



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월25일

(11) 등록번호 10-1588546

(24) 등록일자 2016년01월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/083 (2006.01) **G03G 9/08** (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 출원번호 **10-2014-7023467**
- (22) 출원일자(국제) **2013년01월31일**
 심사청구일자 **2014년08월22일**
- (85) 번역문제출일자 **2014년08월22일**
- (65) 공개번호 **10-2014-0119759**
- (43) 공개일자 **2014년10월10일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/JP2013/052786**
- (87) 국제공개번호 **WO 2013/115412**
 국제공개일자 **2013년08월08일**
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-019518 2012년02월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008015248 A
 JP평성08328291 A
 JP2007108675 A

- (73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
- (72) 발명자
사노 도모히사
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
- 마고메 미치히사**
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **자성 토너**

(57) 요약

본 발명은 결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자; 및 자성 토너 입자의 표면 위에는 존재하나, 자성 산화철은 아닌 무기 미립자 및 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자를 포함하며, 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며, 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며; 피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며 그리고 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 피복률 A 및 B/A가 규정된 범위를 충족하며; 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자가 자성 토너의 총량에 대하여 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하인 자성 토너에 관한 것이다.

(72) 발명자

하세가와 유스케

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

오모리 아츠히코

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자; 및
 자성 토너 입자의 표면 위에는 존재하나, 자성 산화철은 아닌 무기 미립자 및
 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자를 포함하며,
 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며,
 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며;
 피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며, 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 자성 토너가 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복률 A 및 0.50 이상 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,
 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자가 자성 토너의 총량에 대하여 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하인, 자성 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 피복률 A의 변동 계수가 10.0% 이하인, 자성 토너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 자성 토너가 100 kHz의 주파수 및 40℃의 온도에서 40.0 pF/m 이상의 유전율 ϵ' 를 갖는, 자성 토너.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진법 등을 사용하는 기록 방법에 사용하기 위한 자성 토너에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자사진법의 실시에는 다수의 방법이 공지되어 있다. 일반적으로는 광 전도성 물질을 사용하여 다양한 수단에 의하여 정전 잠상 담지체 (또한 하기에서 "감광체"로도 지칭함)의 위에 정전 잠상을 형성한다. 그후, 이러한 정전 잠상을 토너로 현상시켜 가시 화상을 생성하고; 필요할 경우 토너 화상을 종이 등의 기록 매체에 전자시키고; 열 또는 압력의 적용 등에 의하여 기록 매체의 위에 토너 화상을 정착시켜 복사물을 얻는다. 예를 들면, 그와 같은 전자사진법을 사용하는 화상 형성 장치로는 복사기 및 프린터가 있다.

[0003] 종래에, 프린터 및 복사기는 네트워크에 연결되며, 그러한 프린터는 종종 다수의 사람들로부터의 인쇄 작업을 수행하였다. 그러나, 최근 수년간 사용 방법이 다양화되었으며, 예를 들면 오피스 이외의 고온 다습 환경 또는 저온 저습 환경 등의 통상의 환경 이외에 퍼스널 컴퓨터 (PC) 및 프린터는 로컬 설치되며, 화상을 인쇄하여 업무 또는 활동을 수행하는 상황도 또한 증가되고 있다. 그 결과, 소형화, 높은 내구성 및 넓은 범위의 환경에 대한 적응성이 프린터에서 강하게 요구되고 있다.

[0004] 소형화 및 높은 내구성과 관련하여 자성 토너 (또한, 이하 토너로 간단히 지칭함)를 사용한 자성 1성분 현상 방식이 바람직하게 사용된다. 환경에 대한 적응력에 대하여 보다 면밀히 고려할 경우, 환경 인자 중에서 전자사진 기술로의 영향이 큰 인자로서 습도를 들 수 있다. 습도는 토너의 대전량 및 분포에 영향을 끼치므로 현상 단계에서의 품질에 대한 편차를 조장하며, 한편 전사 단계에 대한 영향이 크다.

[0005] 전사 단계에 관한 문제에 대하여 보다 면밀하게 고려하면, 전사시 문제가 있는 경우 인식되는 화상 결함의 일례

로서 전사 결함을 들 수 있다. 전사 단계에서, 정전 잠상 담지체 위의 토너는 전사 바이어스로 처리되며, 정전 인력에 의하여 기록 매체의 위에 전사된다. 이때, 전사되지 않은 정전 잠상-담지체의 위에 토너가 잔존할 수 있으며, 토너층은 전사시 혼란을 겪을 수 있으며, 그 결과 화상 위의 결함 및 불균일성이 생성될 수 있다. 이를 전사 결함으로 지칭한다. 정전 잠상-담지체 및 전사재 사이에 적용된 커다란 바이어스로 인한 정전 잠상-담지체 및 전사재 사이에 발생할 수 있는 방전 현상은 전사 결함의 원인이 된다. 방전이 발생할 경우, 토너는 본래의 대전량을 유지하지 않아서 방전 성분이 되며, 정전 잠상-담지체로의 재전사가 발생한다. 이로 인하여, 정전 잠상-담지체의 위에 잔존하는 토너가 증가되며, 화상은 혼란이 발생하며, 백색 공극이 형성될 수 있다.

[0006] 전사성을 개선시키기 위하여, 유동성을 유지하면서 자성체의 외침을 통하여 지금까지 대책이 추구되어 왔다(특허 문헌 1, 특허 문헌 2). 그러나, 방전이 쉽게 발생하는 고습 환경에서는 효과가 충분하지 않다.

[0007] 다른 한편으로, 외침체의 유리에 초점을 맞춰 문제를 해결한 토너가 개시되어 있으나 (특허 문헌 3 및 4 참조), 토너 전사성은 또한 이들 경우에서 충분한 것으로 간주되지 않는다.

[0008] 게다가, 특허 문헌 5에는 외침체에 의한 토너 모입자의 총 피복률의 제어에 의한 현상·전사 단계의 안정화가 개시되어 있으며, 사실상, 특정되어 있는 토너 모입자의 경우 계산으로 제공된 피복률 이론치를 제어하여 특정 효과를 얻는다. 그러나, 외침체에 의한 실제의 접촉 상태는 토너를 구체로 가정한 경우의 계산치와는 실질적으로 상이하며, 그러한 피복률 이론치는 고습 환경에서의 전사성과 관련하여서는 영향이 적으며, 이는 상기에서 확인된 문제점이 되어 개선이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 공보 제2000-214625호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 공보 제2005-37744호
- (특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 공보 제2001-117267호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공보 제3,812,890호
- (특허문헌 0005) 일본 특허 출원 공개 공보 제2007-293043호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래 기술의 상기 기재된 문제점에 관한 것이며, 화상 농도가 높고 그리고 우수한 전사성을 나타내는 자성 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은
- [0012] 결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자; 및
- [0013] 자성 토너 입자의 표면 위에는 존재하나, 자성 산화철은 아닌 무기 미립자 및
- [0014] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자를 포함하며,
- [0015] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며,
- [0016] 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며;
- [0017] 피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며 그리고 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 자성 토너가 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복률 A 및 0.50 이상 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지

며,

[0018] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자가 자성 토너의 총량에 대하여 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하인 자성 토너에 관한 것이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 환경과는 상관 없이 화상 농도가 높고 그리고 전사성이 우수한 자성 토너를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이에서 자성 토너의 상태를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 캐패시터의 모델을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 실리카 첨가 부수 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 실리카 첨가 부수 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 피복물 및 공극 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 무기 미립자의 외침 및 혼합에 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 일례를 나타내는 모식도이다.
- 도 7은 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 일례를 나타내는 모식도이다.
- 도 8은 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 초음파 분산 시간 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 10은 자성 산화철 입자의 양 및 흡광도 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 자성 토너는 결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자; 및 자성 토너 입자의 표면에는 존재하나, 자성 산화철은 아닌 무기 미립자 및, 자성 토너 입자의 표면에 존재하는 자성 산화철 입자를 포함하는 자성 토너이며,
- [0022] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자는 금속 산화물 미립자를 포함하며, 금속 산화물 미립자는 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량은 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며,
- [0023] 피복물 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복물이며 그리고 피복물 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복물인 경우, 자성 토너는 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복물 A 및, 0.50 이상 0.85 이하의 피복물 A에 대한 피복물 B의 비 [피복물 B/피복물 A]를 가지며,
- [0024] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자는 자성 토너의 총량에 대하여 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하이다.
- [0025] 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이의 자성 토너의 상태는 도 1에 도시한다. 도 1에서, 자성 토너는 음으로 대전되며, 전사재에는 양의 바이어스가 적용된다. 자성 토너 층의 상태가 도 1에 도시한 바와 같은 경우, 다수의 공극으로 인하여 전사시 방전이 쉽게 발생한다. 게다가, 자성 토너 층의 표면을 따라 이동하는 연면 방전도 또한 고려한다. 방전이 발생하며 그리고 자성 토너가 커다란 전류를 받을 경우, 자성 토너는 자성 토너에 대한 대전의 혼란으로 인하여 반전 성분이 되기 쉬우며, 기록 매체 상의 자성 토너가 정전 잠상-담지체로 되돌아가는 "재전사"가 발생되어 버린다. 예를 들면, 솔리드 흑색 화상의 출력시 재전사가 종종 발생될 경우, 전사 결함은 현저해지며, 불균일 화상이 생성되어 버린다.
- [0026] 이로 인하여, 전사 결함을 방지하기 위하여 공극에서 발생하는 방전 및 자성 토너 층의 표면을 따라 이동하는 연면 방전 모두가 억제되어야만 한다.
- [0027] 공극에서 발생하는 방전에 대하여, 자성 토너 층에서 공극 자체는 감소되어야만 한다. 공극을 고려할 경우, 자성 토너가 조밀하게 패킹되어 있으면 공극이 자연적으로 감소될 것이다. 이러한 것이 발생되도록 하기 위하여,

자성 토너 사이에 작용하는 힘을 가능한 많이 제거하여 응집-유래 편차를 감소시켜야만 한다. 여기서, 자성 토너를 응집시키는 힘으로는 [1] 비정전 힘, 즉 반 데르 발스 힘 및 [2] 정전력인 것으로 판단된다.

[0028] 무엇보다도, [1] 반 데르 발스 힘에 관하여, 평판 및 입자 사이에 생성된 반 데르 발스 힘 (F)은 하기 수학적식에 의하여 나타낸다.

[0029]
$$F = H \times D/12Z^2$$

[0030] (상기 수학적식에서, H는 하마커(Hamaker) 상수이며, D는 입자의 직경이며, Z는 입자 및 평판 사이의 거리임).

[0031] Z에 관하여, 일반적으로 거리가 먼 경우에는 인력이 작용하며, 거리가 매우 짧은 경우에는 반발력이 작용하는 것으로 알려져 있으며, Z는 자성 토너 입자 표면의 상태와 무관하므로 상수로 취급된다.

[0032] 상기 수학적식에 의하면, 반 데르 발스 힘 (F)은 평판과 접촉하는 입자의 직경에 비례한다. 이를 자성 토너 표면에 적용하면, 자성 토너 입자가 평판과 접촉되는 것보다 입자 크기가 더 작은 무기 미립자가 평판과 접촉되는 것이 반 데르 발스 힘 (F)이 더 작다. 즉, 입자-및-평판 모델에 기초한 입자-대-입자 경우를 고려할 때, 입자 사이에 작용하는 반 데르 발스 힘은 자성 토너 입자 사이의 직접 접촉보다는 무기 미립자를 통한 접촉의 경우 더 작다.

[0033] 게다가, 정전 부착력에 관하여 [2], 정전 부착력은 또한 반사력으로 간주될 수 있다. 반사력은 일반적으로 입자 전하 (q)의 제곱에 직접 비례하며, 거리의 제곱에 반비례하는 것으로 공지되어 있다.

[0034] 자성 토너의 대전을 고려할 경우, 자성 토너 입자 표면이 갖는 전하는 자성 토너의 총 전하량의 대다수에 관한 것으로 판단된다. 환언하면, 전하를 갖는 것은 무기 미립자가 아니라, 자성 토너 입자의 표면이다. 이로 인하여, 자성 토너 입자 표면으로부터의 거리가 증가함에 따라 반사력이 감소되며, 반 데르 발스 힘과 같이, 자성 토너 입자 사이의 직접 접촉에 대하여서보다는 무기 미립자를 개재하여 접촉하는 것이 반사력이 더 작다.

[0035] 자성 토너 입자가 서로 직접 접촉하거나 또는 무기 미립자를 개재하여 서로 접촉되는지의 여부는 자성 토너 입자 표면을 피복하는 무기 미립자의 양, 즉 무기 미립자에 의한 피복률에 의존한다. 그 후, 자성 토너 입자의 표면에서의 무기 미립자의 피복률을 고려하여야 할 필요성이 있다. 무기 미립자에 의한 높은 피복률에서 자성 토너 입자 사이의 직접 접촉에 대한 기회는 감소되며, 자성 토너는 서로 응집되는 것이 곤란한 것으로 판단된다. 다른 한편으로, 무기 미립자가 낮은 피복률을 나타낼 경우, 자성 토너 입자 사이의 접촉에 의하여 그리고, 자성 토너층에서의 편차의 발생으로 인하여 응집이 쉽게 발생하며, 공극이 발생하며, 방전이 억제될 수 없다.

[0036] 다른 한편으로, 무기 미립자에 의한 피복률에 관하여, 피복률 이론치는 -무기 미립자 및 자성 토너가 구체 형상을 갖는다는 가정하에- 예를 들면 특허 문헌 5에 기재된 수학적식을 사용하여 계산될 수 있다. 그러나, 무기 미립자 및/또는 자성 토너가 구체 형상을 갖지 않으며 그리고 또한 무기 미립자가 일반적으로 자성 토너 입자 표면에서 응집된 상태로 존재할 수 있는 경우가 다수 존재한다. 그 결과, 제시된 기법을 사용하여 유래되는 피복률 이론치는 전사성과 관련이 없다.

[0037] 하기에 상세하게 기재된 바와 같이, 본 발명자들은 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 자성 토너 표면의 관찰을 실시하며, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 실제 피복에 대한 비율, 즉 피복률을 구하였다.

[0038] 일례로서, 피복률 이론치 및 피복률 실측치는 분쇄법에 의하여 자성 토너 입자 (자성체 함유량 43.5 질량%)에 실리카 미립자의 상이한 양 (자성 토너 입자 100 질량부에 대한 실리카 첨가 부수)을 첨가하여 생성된 혼합물에 대하여 구하였으며, 체적-평균 입자 직경 (Dv)은 8.0 μm이었다(도 3 및 도 4 참조). 15 nm의 체적-평균 입자 직경 (Dv)을 갖는 실리카 미립자를 실리카 미립자에 사용하였다. 피복률 이론치의 계산의 경우, 2.2 g/cm³은 실리카 미립자의 진비중에 사용하였으며; 1.65 g/cm³은 자성 토너의 진비중에 사용하였으며; 15 nm 및 8.0 μm의 입자 직경을 갖는 단분산 입자는 각각 실리카 미립자 및 자성 토너 입자에 대하여 추정하였다.

[0039] 도 3에 도시한 바와 같이, 실리카 미립자의 첨가량이 증가됨에 따라 피복률 이론치는 100%를 초과한다. 다른 한편으로, 실제 관찰에 의하여 얻은 피복률은 실리카 미립자의 첨가량과 함께 변동되지만, 100%를 초과하지 않는다. 이는 실리카 미립자가 자성 토너 표면에서 일부 응집체로서 존재하거나 또는 실리카 미립자가 구체가 아닌 영향이 크기 때문이다.

[0040] 게다가, 본 발명자의 검토에 의하면, 실리카 미립자의 첨가량이 동일하더라도 외침 기법에 의하여 피복률은 변동되는 것으로 밝혀졌다. 즉, 실리카 미립자의 첨가량으로부터 특별하게 피복률을 구하는 것은 불가능하다(도 4 참조). 여기서, 외침 조건 A는 도 6에 도시된 장치를 사용하여 5 분의 처리 시간 동안 1.0 W/g에서의 혼합을

지칭한다. 외침 조건 B는 4,000 rpm에서 2 분의 처리 시간 동안 FM10C 헨셀(Henschel) 믹서 (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.))를 사용한 혼합을 지칭한다.

- [0041] 상기 제공된 이유로, 본 발명자들은 자성 토너 표면의 SEM 관찰에 의하여 얻은 무기 미립자 피복률을 사용하였다.
- [0042] 이제까지 기재한 바와 같이, 무기 미립자에 의하여 피복률을 증가시켜 자성 토너 입자 사이의 응집을 억제하여 자성 토너 층에서의 공극을 감소시킬 수 있는 것으로 판단한다. 그러므로, 무기 미립자에 의한 피복률 및 자성 토너에서의 공극률을 검토하였다.
- [0043] 공극률을 구하기 위하여, 우선 용적 및 질량을 알고 있는 컵에 용적 이상의 자성 토너를 투입하고, 규정된 횟수로 탭핑하여 자성 토너를 압밀 상태로 만든다. 그후, 용적을 초과하는 자성 토너를 제거하고, 압밀된 자성 토너에 대하여 단위 체적당 밀도를 측정한다. 자성 토너 층의 공극률은 이로부터 계산할 수 있다.
- [0044] 이러한 측정은 상이한 피복률을 갖는 개개의 자성 토너에 실시하였다. 피복률 및 공극률 사이의 관계를 도 5에 도시한다. 이와 같은 절차에 의하여 구한 공극률은 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이에 있는 자성 토너 층의 상태와 상관 관계를 갖는 것으로 판단되며, 도 5로부터 명백한 바와 같이, 무기 미립자에 의한 더 높은 피복률에서는 공극률이 더 작은 것으로 나타난다.
- [0045] 이들 공극이 존재하지 않게 되더라도, 자성 토너 층의 표면을 따라 이동하는 연면 방전을 방지하지 않으며, 특히 방전이 발생하기 쉬운 환경에서 전사 결함을 방지하는 것이 꽤 어렵다.
- [0046] 이러한 방전을 추가로 고려할 경우, 도 2에서 캐패시터 모델에서의 전극 사이의 유전체의 정전용량을 C로 하면 C는 하기 수학적식에 의하여 제시된다.
- [0047] $C = \epsilon S/d$
- [0048] (상기 수학적식에서, S는 1개의 전극판의 면적을 나타내며, d는 전극판 사이의 거리를 나타내며, ϵ 는 전극판 사이의 유전체의 유전율을 나타냄).
- [0049] 전극 사이에 인가된 전계가 크며 그리고 도 2에서의 유전체의 정전용량이 작은 경우 전극 사이에 방전이 생성된다. 상기 제시된 수학적식에 의하면, 정전용량은 물질의 유전율에 비례한다. 따라서, 정전용량이 높은 물질의 경우 방전의 빈도는 감소될 것으로 예상할 수 있다. 이에 기초하여, 본 발명자들은 고 정전용량 물질에 관하여 예의 검토한 결과, 자성 산화철 입자가 표면위에 존재할 경우 상당한 효과가 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이는 자성 토너 층의 표면을 따라 이동하는 연면 방전이 표면 위의 고 정전용량 자성 산화철 입자의 존재에 의하여 억제되기 때문에 발생하는 것으로 판단된다.
- [0050] 본 발명자들이 상기 결과에 기초하여 예의 검토한 바, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률에 관하여 피복률 A가 45.0% 이상이며, 전술한 B/A를 제어하고, 자성 토너 입자의 표면에 존재하는 자성 산화철 입자가 자성 토너의 총량에 대하여 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하가 되도록 하여 전사성이 개선될 수 있다. 그 이유는 아래와 같다고 할 수 있다.
- [0051] 우선, 피복률 A에 관하여, 상기에서 논한 바와 같이, 더 높은 피복률은 자성 토너 층에 대한 더 낮은 공극률을 초래한다. 이로 인하여, 피복률 A가 45% 이상인 경우, 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이에 존재하는 자성 토너 층내의 공극은 감소되며, 그리하여 공극에서 발생하는 방전은 억제된다. 다른 한편으로, 무기 미립자는 피복률 A가 70.0%보다 높게 되도록 다량으로 첨가되어야만 하지만, 여기서 외침 방법이 고려될 수 있더라도, 유리된 무기 미립자에 의하여 야기된 화상 결함, 예를 들면 수직 줄무늬가 쉽게 생성되므로, 이는 바람직하지 않다.
- [0052] 다른 한편으로, 무기 미립자에 의한 피복률 A가 45.0%보다 작을 경우, 공극률이 커져 버리며, 전사성은 개선되지 않는다. 피복률 A는 45.0% 이상 65.0% 이하인 것이 바람직하다.
- [0053] 또한, B/A는 0.50 이상 0.85 이하이다. 그러한 B/A는 0.50 이상 0.85 이하인 경우 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자는 어느 정도 존재하며 그리고, 그 외에 무기 미립자는 또한 자성 토너로부터 분리된 양상이 가능한 상태로 존재한다는 것을 의미한다. 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이에 존재하는 자성 토너 층을 고려하면, 이러한 자성 토너 층은 어느 정도로 압력이 가해지는 상태가 된다. 여기서, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자의 존재 및, 자성 토너 입자로부터 분리된 거동이 가능한 무기 미립자의 존재로 인하여, 압

력이 어느 정도로 가해지는 경우라도 자성 토너는 자유로이 회전할 수 있는 것으로 판단된다. 이는 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 대하여 슬라이딩하는 유리 가능한 무기 미립자에 의한 베어링과 같은 효과의 발생으로 인한 것으로 여겨진다. 이러한 이유로, 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 층의 공극률이 작은 값이 되기 쉬우며 그리고 압력이 가해지는 경우에도 자성 토너의 자유 회전이 가능한 상태에 있으므로, 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이의 자성 토너 층에서의 공극은 추가로 조밀한 패키징을 통하여 최대 감소될 수 있다. B/A는 0.55 이상 0.80 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자는 본 발명의 자성 토너 층에서 자성 토너의 총량에 대하여 나타내어 0.10 질량% 이상 5.00 질량% 이하이다. 상기 기재된 바와 같이 피복물 A 및 B/A를 제어하기 위한 것 이외에 0.10 질량% 이상의 자성 산화철 입자가 자성 토너 입자의 표면의 위에 존재할 경우, 자성 토너 층의 표면을 따른 연면 방전은 실질적으로 억제되며, 전사성은 크게 개선된다. 다른 한편으로, 자성 산화철 입자 함유량이 5.00 질량%를 초과할 경우, 자성 산화철 입자는 과잉으로 존재하며, 유리된 자성 산화철 입자에 의하여 부재가 마모되고, 예를 들면 백색 줄무늬의 생성으로 인하여 솔리드 흑색 화상의 화상 농도는 실질적으로 감소하게 된다. 자성 산화철 입자 함유량이 0.10 질량% 미만인 경우, 연면 방전은 억제되지 않으며, 전사 결함의 실질적인 악화가 존재한다. 이러한 자성 산화철 입자 함유량은 0.30 질량% 이상 5.00 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 이제까지 기재한 바와 같이, 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이에 존재하는 자성 토너 층에서의 공극의 배제 및 자성 토너 입자의 표면에 규정된 양의 자성 산화철 입자를 배치함으로써 본 발명의 자성 토너는 전사시의 공극에서의 방전 및 연면 방전의 효과적인 억제를 제공할 수 있으며, 그리하여 전사성에서의 실질적인 개선을 제공할 수 있다.

[0056] 게다가, 피복물 A의 변동 계수는 본 발명에서 10.0% 이하인 것이 바람직하다. 이제까지 기재한 바와 같이, 피복물 A는 자성 토너 층의 공극률과 상관관계를 갖는다. 10.0% 이하의 피복물 A의 변동 계수는 피복물 A가 자성 토너 입자 사이에서 그리고 자성 토너 입자내에서 모두 매우 균일하다는 것을 의미한다. 더 균일한 피복물 A는 더 적은 입자-대-입자 변동으로 전술한 베어링 효과를 생성할 수 있다. 이로 인하여, 정전 잠상-담지체 및 기록 매체 사이의 자성 토너 층은 일정하게 조밀하게 패키징될 것이며, 그 결과 공극은 감소되는 것이 바람직할 것이다. 피복물 A의 변동 계수는 8.0% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 또한, 피복물 A의 변동 계수를 10.0% 이하로 하기 위한 기법에는 특별한 제한이 없지만, 자성 토너 입자의 표면에 금속 산화물 미립자, 예를 들면 실리카 미립자의 높은 정도의 확산을 야기할 수 있다.

[0058] 본 발명의 자성 토너는 주파수 100 kHz 및 온도 40°C에서의 유전율 ϵ' 가 40.0 pF/m 이상인 것이 바람직하다. 주파수 100 kHz는 본원에서 유전율 ϵ' 를 측정하기 위한 기준으로서 명시되어 있는데, 이는 자성 토너의 유전율 ϵ' 의 안정한 측정을 실시하기 위한 바람직한 주파수가 되기 때문이다. 또한, 40°C의 온도는 프린터의 연속 사용시 프린터 내부가 가열될 때의 온도인 것으로 추정된다.

[0059] 유전율 ϵ' 가 40.0 pF/m 이상인 경우 전사성에서의 추가의 개선에 대한 이유는 하기와 같은 것으로 판단된다. 상기 기재한 바와 같이, 전사성을 증가시키기 위하여서는 전사시 방전을 억제하여야만 한다. 캐패시터 모델에서, 전극을 정전 잠상 담지체 및 기록 매체로 하고, 자성 토너 층을 유전체로 가정할 때, 유전체의 정전용량이 증가되면 방전 발생이 지연된다. 정전용량에 대한 수학적 기초하여, 유전체의 유전율이 높을수록, 더 높은 정전용량을 제공한다. 따라서, 자성 토너 층의 유전율 ϵ' 가 증가될 경우, 정전용량도 또한 증가되며, 방전 발생의 장애로 인하여 전사성이 개선되는 것으로 판단된다. 이로 인하여, 자성 토너의 유전율 ϵ' 는 본 발명에서 40.0 pF/m 이상인 것이 바람직하다. 이러한 유전율 ϵ' 는 43.0 pF/m 이상 50.0 pF/m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 이러한 유전율 ϵ' 는 자성체의 첨가량을 조절하여 상기 제시된 범위내에 포함될 수 있다.

[0061] 본 발명의 자성 토너는 평균 원형도가 0.935 이상 0.955 이하인 것이 바람직하다. 0.935 이상 0.955 이하의 평균 원형도는 자성 토너가 부정형이며 그리고 요철이 존재한다는 것을 의미한다. 일반적으로, 평균 원형도가 높은 것은 자성 토너에 대한 유동성이 높게 된다. 여기서 반 테르 발스 힘을 다시 고려할 경우, D가 자성 토너의 입자 직경이며, 또한 평판과 접촉하는 부분의 곡률 반경인 것으로 고려된다. 이로 인하여, 곡률 반경이 작게 되는 부정형 토너는 반 테르 발스 힘이 작아지게 되며, 본 발명자들은 본 발명의 효과가 더 양호하게 발휘될 수 있을 것으로 여긴다. 이러한 평균 원형도는 자성 토너의 제조 방법을 조절하고 그리고 제조 조건을 조절하여 제시된 범위내로 조절할 수 있다.

- [0062] 본 발명에서 자성 토너에 대한 결착 수지는 비닐 수지, 폴리에스테르 수지 등에 의하여 예시될 수 있으나, 이에 대한 특정한 한정은 존재하지 않으므로, 종래 공지 수지를 사용할 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 예를 들면 폴리스티렌; 스티렌 공중합체, 예컨대 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 및 스티렌-말레이트 에스테르 공중합체; 폴리 아크릴레이트 에스테르; 폴리메타크릴레이트 에스테르; 및 폴리비닐 아세테이트를 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 병용하여 복수개를 사용할 수 있다. 상기 중에서, 현상 특징 및 정착성의 관점에서 스티렌 공중합체 및 폴리에스테르 수지가 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 자성 토너의 글래스-전이 온도 (Tg)는 40℃ 이상 70℃ 이하인 것이 바람직하다. 자성 토너의 글래스-전이 온도가 40℃ 이상 70℃ 이하인 경우, 양호한 정착성을 유지하면서 보존 안정성 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 하전 제어제를 본 발명의 자성 토너에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0066] 음의 대전용 대전제로서 유기금속 착체 화합물 및 킬레이트 화합물이 유효하며, 그의 예로는 모노아조-금속 착체 화합물; 아세틸아세톤-금속 착체 화합물; 및 방향족 히드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산의 금속 착체 화합물을 들 수 있다. 시판중인 제품의 구체적인 예로는 스피론 블랙(Spilon Black) TRH, T-77 및 T-95 (호도가야 케미칼 컴파니, 리미티드(Hodogaya Chemical Co., Ltd.)) 및 본트론(BONTRON) (등록상표명) S-34, S-44, S-54, E-84, E-88 및 E-89 (오리엔트 케미칼 인더스트리즈 컴파니, 리미티드(Orient Chemical Industries Co., Ltd.))를 들 수 있다.
- [0067] 이들 하전 제어제 중 단 하나를 사용할 수 있거나 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 자성 토너의 대전량의 관점에서 고려하면, 이들 하전 제어제를 결착 수지 100 질량부로 나타내어 바람직하게는 0.1 내지 10.0 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5.0 질량부를 사용한다.
- [0068] 본 발명의 자성 토너는 정착성을 개선시키기 위하여 필요할 경우 이형제를 배합할 수 있다. 임의의 공지 이형제를 이러한 이형제에 대하여 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 석유 왁스, 예를 들면 파라핀 왁스, 미정질 왁스 및 페트로라툼 및 그의 유도체; 몬탄 왁스 및 그의 유도체; 피셔-트롭세(Fischer-Tropsch) 방법에 의하여 제공된 탄화수소 왁스 및 그의 유도체; 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀 왁스 및 그의 유도체; 천연 왁스, 예를 들면 카르나우바 왁스 및 칸델릴라 왁스 및 그의 유도체; 및 에스테르 왁스를 들 수 있다. 여기서, 유도체로는 산화 생성물, 비닐 단량체와의 블록 공중합체 및 그래프트 생성물을 들 수 있다. 또한, 에스테르 왁스는 단일작용성 에스테르 왁스 또는 다작용성 에스테르 왁스, 예를 들면 가장 흔하게는 2작용성 에스테르 왁스뿐 아니라, 4작용성 또는 6작용성 에스테르 왁스일 수 있다.
- [0069] 이형제를 본 발명의 자성 토너에 사용할 경우, 그의 함유량은 결착 수지 100 질량부당 0.5 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 바람직하다. 이형제 함유량이 제시된 범위내에 포함될 경우, 자성 토너의 보존 안정성을 손상시키지 않으면서 정착성이 향상된다.
- [0070] 이형제는 예를 들면 수지 제조시 수지를 용매에 용해시키고, 수지 용액의 온도를 상승시키고, 교반하면서 첨가 및 혼합을 실시하는 방법 또는, 자성 토너의 제조 중에 용융 혼련시 첨가를 실시하는 방법에 의하여 결착 수지에 배합될 수 있다.
- [0071] 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 이형제에 대하여 측정된 최대 흡열 피크의 피크 온도 (또한 이하에 용점으로 지칭함)는 바람직하게는 60℃ 이상 140℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이상 130℃ 이하이다. 최대 흡열 피크의 피크 온도 (용점)가 60℃ 이상 140℃ 이하인 경우, 자성 토너는 정착중에 쉽게 가스화되어 정착성이 향상된다. 이는 또한 장기간 보존시조차 이형제에 의한 염출 등의 출현에 대하여 작용되므로 바람직하다.
- [0072] 이형제의 최대 흡열 피크의 피크 온도는 본 발명에서 ASTM D3418-82에 기초하여 "Q1000" 시차 주사 열량계 (티에이 인스트루먼트즈, 인코포레이티드(TA Instruments, Inc.))를 사용하여 측정한다. 장치 검출부의 온도 보정은 인덱스 및 아연의 용점을 사용하여 실시하며, 인덱스의 용해열은 열량의 보정에 사용된다.
- [0073] 구체적으로, 측정 시료 약 10 mg을 정확하게 칭량하고, 이를 알루미늄 팬에 넣었다. 기준으로서 비어 있는 알루미늄 팬을 사용하여 측정을 30 내지 200℃의 측정 온도 범위내에서 10℃/min의 승온 속도에서 측정을 실시한

다. 측정의 경우, 온도를 200℃로 승온시킨 후, 10℃/min에서 30℃로 감온시키고, 그후 다시 10℃/min에서 승온시킨다. 이러한 제2의 승온 과정에서 온도 30 내지 200℃의 범위에서 DSC 곡선으로부터 이형제의 최대 흡열 피크의 피크 온도를 구하였다.

- [0074] 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 입자의 내부에 자성체를 함유하며 그리고 자성 토너 입자의 표면에 자성 산화철 입자를 추가로 함유한다. 여기서, 자성 산화철 입자는 자성 토너 입자에 외침에 의하여 자성 토너 입자의 표면에 배치된다.
- [0075] 자성 토너 입자의 내부에 존재하는 자성체의 예로는 철 산화물, 예컨대 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등; 금속, 예컨대 철, 코발트 및 니켈; 및 상기 금속과, 알루미늄, 구리, 마그네슘, 주석, 아연, 베릴륨, 칼슘, 망간, 셀레늄, 티타늄, 텅스텐 및 바나듐 등의 금속과의 합금 또는 혼합물을 들 수 있다.
- [0076] 상기 자성체의 79.6 kA/m의 인가에 대한 자성 특징에 관하여, 항자력 (Hc)은 1.6 내지 12.0 kA/m인 것이 바람직하다. 자화의 강도 (σ_s)는 바람직하게는 30 내지 90 Am²/kg이고, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 Am²/kg이다. 잔류 자화 (σ_r)는 바람직하게는 1.0 내지 10.0 Am²/kg, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 8.0 Am²/kg이다.
- [0077] 자성체의 형상으로는 임의의 형상을 사용할 수 있으나, 적어도 4면체 이상의 다면체가 바람직하며, 8면체가 더욱 바람직하다.
- [0078] 다른 한편으로, 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자는 예를 들면 자성 토너 입자의 내부에 존재하는 자성체와 유사한 물질로 이루어질 수 있다. 자성 산화철 입자의 형상으로는 8면체, 6면체, 구형, 침상형 및 인편 형상 등을 들 수 있으며, 임의의 형상을 사용할 수 있으나, 4면체 이상의 다면체가 바람직하며, 8면체가 더욱 바람직하다.
- [0079] 이러한 자성체의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)은 바람직하게는 0.50 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 μm 내지 0.30 μm 이다.
- [0080] 자성 산화철 입자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)은 0.05 μm 이상 0.30 μm 이하인 것이 바람직한데, 이는 외침 단계에서 자성 토너 입자의 표면에 1차 입자 상태로 균일한 부착을 도우며 그리고 포깅을 감소시키는 경향이 있기 때문이다. 0.10 μm 이상 0.30 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0081] 게다가, 79.6 kA/m의 인가에 대한 자성 산화철 입자의 자성 특징에 관하여, 1.6 내지 25.0 kA/m의 항자력 (Hc)이 바람직하는데, 이는 현상 성능을 증가시키는 경향이 있기 때문이다. 15.0 내지 25.0 kA/m가 더욱 바람직하다. 자화 강도 (σ_s)는 30 내지 90 Am²/kg이 바람직하며, 40 내지 80 Am²/kg이 더욱 바람직하며; 잔류 자화 (σ_r)는 1.0 내지 10.0 Am²/kg이 바람직하며, 1.5 내지 8.0 Am²/kg이 더욱 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 입자의 내부에서 자성체를 바람직하게는 35 질량% 이상 50 질량% 이하를 함유하며, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상 50 질량% 이하를 함유한다.
- [0083] 자성체의 함유량이 35 질량% 미만인 경우, 현상 슬리브내의 자석 롤에 대한 자기 인력이 감소되며 그리고 포깅은 악화될 수 있다. 다른 한편으로, 자성체 함유량이 50 질량%를 초과할 경우, 현상 성능의 저하로 인하여 농도는 감소될 수 있다.
- [0084] 자성 토너 입자의 내부에서의 자성체의 함유량은 예를 들면 표면 위에 존재하는 자성체를 행구어 제거한 후 퍼킨엘머 인코포레이티드(PerkinElmer Inc.)로부터의 Q5000IR TGA 열 분석 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 측정 방법과 관련하여, 자성 토너를 질소 대기하에서 25℃/분의 승온 속도로 상온으로부터 900℃까지 가열하며; 100 내지 750℃의 감량 질량은 자성 토너로부터 자성체를 빼어 제공된 성분의 질량으로 하며, 잔류 질량은 자성체의 양으로 한다.
- [0085] 다른 한편으로, 자성 토너 입자의 표면에 존재하는 자성 산화철 입자의 양을 측정하는 방법은 하기에 기재되어 있다.
- [0086] 자성체 및 자성 산화철 입자의 전술한 자기 특성은 본 발명에서 25℃의 실온에서 그리고 79.6 kA/m의 외부 자장에서 VSM P-1-10 진동형 샘플 자력계 (토에이 인더스트리 컴파니, 리미티드(Toei Industry Co., Ltd.))를 사용하여 측정한다.
- [0087] 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 입자의 표면에 자성 산화철이 아닌 무기 미립자를 함유한다. 자성 토너 입자의 표면에 존재하는 무기 미립자로는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 들 수 있으며, 이들 무기 미립자는 또한 그의 표면에서 소수성 처리의 실시후 사용될 수 있는 것이 바람직하다.

- [0088] 본 발명에서 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중 1종 이상의 유형을 함유하며 그리고, 금속 산화물 미립자 중 85 질량% 이상은 실리카 미립자인 것이 중요하다. 바람직하게는 금속 산화물 미립자의 90 질량% 이상은 실리카 미립자이다.
- [0089] 이에 대한 이유는 실리카 미립자가 대전성 및 유동성을 부여하는 점에서 최선의 균형을 제공할 뿐 아니라, 자성 토너 사이의 응집력을 감소시키는 관점에서 우수하다.
- [0090] 토너간 응집력 감소의 관점에서 실리카 미립자가 우수한 이유는 완전하게 명백하지는 않지만, 이는 아마도 실리카 미립자 사이의 슬라이딩 거동에 관하여 상기 기재된 베어링 효과의 실질적인 작용으로 인한 것으로 추측된다.
- [0091] 또한, 실리카 미립자는 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자의 주성분인 것이 바람직하다. 구체적으로, 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하며, 여기서 실리카 미립자는 이들 금속 산화물 미립자 중 80 질량% 이상이다. 실리카 미립자는 90 질량% 이상이 보다 바람직하다. 이는 상기 논의된 바와 동일한 이유로 가설을 세운다. 실리카 미립자는 대전성 및 유동성을 부여하는 관점에서 가장 우수하며, 그 결과 자성 토너에서의 신속한 초기 증가가 발생한다. 결과는 포킹의 감소 및 높은 화상 농도를 얻을 수 있어서 매우 바람직하다.
- [0092] 여기서, 실리카 미립자가 자성 토너 입자 표면에 존재하는 금속 산화물 미립자의 85 질량% 이상 그리고 자성 토너 입자 표면에 고착된 금속 산화물 입자에 대하여 80 질량% 이상이 되도록 하기 위하여 무기 미립자의 첨가 타이밍 및 양을 조절할 수 있다.
- [0093] 존재하는 무기 미립자의 양은 하기 기재된 무기 미립자의 정량 방법을 사용하여 체크할 수 있다.
- [0094] 본 발명에서 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)은 바람직하게는 5 nm 이상 50 nm 이하, 보다 바람직하게는 10 nm 이상 35 nm 이하이다.
- [0095] 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)이 제시된 범위내에 포함되도록 하여 피복물 A 및 B/A의 제어가 용이하게 되며 그리고 전술한 베어링 효과 및 부착력 감소 효과의 생성을 돕는다. 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 5 nm 미만인 경우, 무기 미립자는 서로 응집되는 경향이 있으며, B/A에 대한 커다란 값을 얻는 것은 문제가 될 수 있으며, 피복물 A의 변동 계수는 또한 큰 값이 되기 쉽다. 다른 한편으로, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 50 nm를 초과할 경우, 피복물 A는 무기 미립자의 다량의 첨가에도 작아지기 쉬우며; 또한, 무기 미립자가 자성 토너 입자에 고착되기가 곤란하기 때문에, B/A는 작은 값이 되는 경향이 있다. 즉, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 50 nm보다 클 경우 상기 기재된 공극률 감소 효과 및 베어링 효과를 얻기가 어렵다.
- [0096] 소수화 처리는 본 발명에 사용된 무기 미립자에 실시되는 것이 바람직하며, 메탄올 적정 테스트에 의하여 측정 시 특히 바람직한 무기 미립자는 40% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상의 소수화도로 소수화 처리될 것이다.
- [0097] 소수화 처리를 실시하는 방법의 예로는 유기규소 화합물, 실리콘 오일, 장쇄 지방산 등을 사용하여 처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.
- [0098] 유기규소 화합물로는 헥사메틸디실라잔, 트리메틸실란, 트리메틸에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 디메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 헥사메틸디실록산을 들 수 있다. 이들 중 1종을 사용할 수 있거나 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0099] 실리콘 오일은 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, α -메틸스티렌-변성 실리콘 오일, 클로로페닐 실리콘 오일 및 불소-변성 실리콘 오일을 들 수 있다.
- [0100] C₁₀₋₂₂ 지방산은 장쇄 지방산에 적절하게 사용되며, 장쇄 지방산은 직쇄 지방산 또는 분지쇄 지방산일 수 있다. 포화 지방산 또는 불포화 지방산을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 중에서, C₁₀₋₂₂ 직쇄 포화 지방산은 무기 미립자의 표면의 균일한 처리를 용이하게 제공하므로 매우 바람직하다.

- [0102] 이들 직쇄 포화 지방산으로는 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 베헨산을 들 수 있다.
- [0103] 본 발명에 사용된 무기 미립자에 대하여서는 실리콘 오일로 처리된 무기 미립자가 바람직하며, 유기규소 화합물 및 실리콘 오일로 처리한 무기 미립자가 보다 바람직하다. 이는 소수화도의 바람직한 제어를 가능케 한다.
- [0104] 무기 미립자를 실리콘 오일로 처리하는 방법으로는 헨셀 믹서 등의 믹서를 사용하여 유기규소 화합물로 처리한 무기 미립자와 실리콘 오일을 직접 혼합하는 방법 및, 실리콘 오일을 무기 미립자에 분무하는 방법을 들 수 있다. 또다른 예로는 실리콘 오일을 적절한 용매 중에 용해 또는 분산시키고; 그후, 무기 미립자를 첨가 및 혼합하고; 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0105] 우수한 소수성을 얻기 위하여, 무기 미립자 100 질량부로 나타내어 처리에 사용되는 실리콘 오일의 양은 바람직하게는 1 질량부 이상 40 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 3 질량부 이상 35 질량부 이하이다.
- [0106] 자성 토너에 양호한 유동성을 부여하기 위하여, 본 발명에 사용된 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자는 질소 흡착에 기초한 BET 방법에 의하여 측정시 비표면적 (BET 비표면적)은 바람직하게는 20 m²/g 이상 350 m²/g 이하, 보다 바람직하게는 25 m²/g 이상 300 m²/g 이하이다.
- [0107] 질소 흡착에 기초한 BET 방법에 의한 비표면적 (BET 비표면적)의 측정은 문헌[JIS Z8830 (2001)]에 기초하여 실시한다. 측정 장치로서 정용법에 의한 기체 흡착법을 그의 측정 방식으로서 사용하는 "TriStar300 (시마즈 코포레이션(Shimadzu Corporation)) 자동 비표면적·세공 분포 측정 장치"를 사용한다.
- [0108] 무기 미립자의 첨가량은 자성 토너 입자 100 질량부로 나타내어 무기 미립자 바람직하게는 1.5 질량부 이상 3.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량부 이상 2.6 질량부 이하, 더욱 보다 바람직하게는 1.8 질량부 이상 2.6 질량부 이하이다.
- [0109] 무기 미립자의 첨가량을 제시된 범위내로 설정하는 것은 또한 피복률 A 및 B/A의 적절한 제어를 촉진하는 관점에서 그리고 화상 농도 및 포깅의 관점에서 바람직하다. 무기 미립자의 첨가량이 3.0 질량부를 초과하는 경우, 외침 장치 및 외침 방법을 고안하더라도 무기 미립자의 유리를 초래하며, 예를 들면 화상에서의 줄무늬의 발생을 촉진한다.
- [0110] 전술한 무기 미립자 이외에, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 80 nm 이상 3 μm 이하인 입자를 본 발명의 자성 토너에 첨가할 수 있다. 예를 들면, 윤활제, 예를 들면 플루오로수지 분말, 스테아르산아연 분말 또는 폴리불소화비닐리덴 분말; 연마제, 예컨대 산화세륨 분말, 탄화규소 분말 또는 티탄산스트론튬 분말; 또는 스페이서 입자, 예컨대 실리카 및 수지 입자도 또한 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 소량으로 첨가될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 자성 토너의 제조 방법의 예가 하기에 제시되어 있으나, 제조 방법을 이들로 한정하고자 하는 의도는 없다.
- [0112] 본 발명의 자성 토너는 피복률 A 및 B/A의 조절이 가능하며, 바람직하게는 기타 제조 단계가 특별하게 한정되지 않으면서 평균 원형도를 조절할 수 있는 단계를 갖는 입자의 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있다.
- [0113] 하기 방법은 그러한 제조 방법의 바람직한 예가 된다. 우선, 결착 수지 및 자성체 및 필요에 따라 기타 원료 물질, 예를 들면 이형제 및 하전 제어제를 헨셀 믹서 또는 볼 밀 등의 믹서를 사용하여 충분히 혼합한 후, 롤, 혼련기 또는 압출기 등의 가열 혼련 장치를 사용하여 용융, 워크(work) 처리하고, 혼련시켜 수지가 서로 상용되도록 한다.
- [0114] 얻은 용융 및 혼련된 물질을 냉각시키고, 고화시킨 후, 조분쇄시키고, 미분쇄시키고, 분급하고, 외침제, 예를 들면 무기 미립자 및 자성 산화철 입자를 자성 토너 입자에 외침 및 혼합하여 자성 토너를 얻는다.
- [0115] 여기서 사용한 믹서로는 헨셀 믹서 (미츠이 마이닝 컴파니, 리미티드)(Mitsui Mining Co., Ltd.); 슈퍼믹서 (Supermixer) (가와타 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드)(Kawata Mfg. Co., Ltd.); 리보콘(Ribocone) (오카와라 코포레이션(Okawara Corporation)); 나우타(Nauta) 믹서, 터블라이저(Turbulizer) 및 사이클로믹스(Cyclomix) (호소카와 마이크론 코포레이션(Hosokawa Micron Corporation)); 스파이럴 핀(Spiral Pin) 믹서 (퍼시픽 머시너리 엔지니어링 컴파니, 리미티드)(Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.); 로디게(Loedige) 믹서 (마츠보 코포레이션(Matsubo Corporation)); 및 노빌타(Nobilta) (호소카와 마이크론 코포레이션)를 들 수 있다.
- [0116] 전술한 혼련 장치로는 KRC 니더(Kneader) (구리모토, 리미티드)(Kurimoto, Ltd.); 부스 코-니더(Buss Ko-

Kneader) (부스 코포레이션(Buss Corp.)); TEM 압출기 (도시바 머신 컴파니, 리미티드(Toshiba Machine Co., Ltd.)); TEX 2축 혼련기 (더 재팬 스틸 워크스, 리미티드(The Japan Steel Works, Ltd.)); PCM 니더 (이케가이 아이언웍스 코포레이션(Ikegai Ironworks Corporation)); 3-롤 밀, 혼합 롤 밀, 혼련기 (이노우에 마뉴팩춰링 컴파니, 리미티드((Inoue Manufacturing Co., Ltd.)); 니텍스(Kneadex) (미즈이 마이닝 컴파니, 리미티드); 모델 MS 가압 혼련기 및 니더-루더(Kneader-Ruder) (모리야마 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Moriyama Mfg. Co., Ltd.)); 및 밴버리(Banbury) 믹서 (고베 스틸, 리미티드(Kobe Steel, Ltd.))를 들 수 있다.

[0117] 전술한 분쇄기로는 카운터 제트 밀(Counter Jet Mill), 마이크론 제트(Micron Jet) 및 이노마이저(Inomizer) (호소카와 마이크론 코포레이션); IDS 밀 및 PJM 제트 밀(Jet Mill) (니폰 뉴메틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.)); 크로스 제트 밀(Cross Jet Mill) (구리모토, 리미티드); 울맥스(Ulmax) (니쑈 엔지니어링 컴파니, 리미티드(Nisso Engineering Co., Ltd.)); SK 제트-오-밀(Jet-O-Mill) (세이신 엔터프라이즈 컴파니, 리미티드(Seishin Enterprise Co., Ltd.)); 크립톤(Kryptron) (가와사키 헤비 인더스트리즈, 리미티드(Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)); 터보 밀(Turbo Mill) (터보 고교 컴파니, 리미티드(Turbo Kogyo Co., Ltd.)); 및 슈퍼 로터(Super Rotor) (니신 엔지니어링 인코포레이티드(Nisshin Engineering Inc.))를 들 수 있다.

[0118] 상기 중에서, 터보 밀을 사용한 미분쇄시의 배기 가스 온도를 조절하여 평균 원형도를 제어할 수 있다. 낮은 배기 가스 온도 (예를 들면, 40℃ 이하)는 더 낮은 값의 평균 원형도를 제공하며, 높은 배기 가스 온도 (예를 들면, 약 50℃)는 더 높은 평균 원형도를 제공한다.

[0119] 전술한 분급기로는 클라시엘(Classiel), 마이크론 클래시피라이어(Micron Classifier) 및 스펙티드 클래시피라이어(Spedic Classifier) (세이신 엔터프라이즈 컴파니, 리미티드); 터보 클래시피라이어(Turbo Classifier) (니신 엔지니어링 인코포레이티드); 마이크론 세퍼레이터(Micron Separator), 터보플렉스(Turboplex) (ATP) 및 TSP 세퍼레이터 (호소카와 마이크론 코포레이션); 엘보 제트(Elbow Jet) (니테츠 마이닝 컴파니, 리미티드(Nittetsu Mining Co., Ltd.)); 디스퍼전 세퍼레이터(Dispersion Separator) (니폰 뉴메틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드); 및 YM 마이크로컷(Microcut) (야스카와 쇼지 컴파니, 리미티드(Yasukawa Shoji Co., Ltd.))을 들 수 있다.

[0120] 조립자를 스크리닝하는 데 사용할 수 있는 스크리닝 장치로는 울트라소닉(Ultrasonic) (고에이 산교 컴파니, 리미티드((Koei Sangyo Co., Ltd.)), 레조나 씨브(Rezona Sieve) 및 자이로-시프터(Gyro-Sifter) (도쿠주 코포레이션(Tokuju Corporation)), 바이브라소닉 시스템(Vibrasonic System) (달톤 컴파니, 리미티드(Dalton Co., Ltd.)), 소니클린(Soniclean) (신토코기오, 리미티드(Sintokogio, Ltd.)), 터보 스크리너(Turbo Screener) (터보 고교 컴파니, 리미티드), 마이크로시프터(Microsifter) (마키노 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Makino Mfg. Co., Ltd.)) 및 원형 진동 체를 들 수 있다.

[0121] 공지된 혼합 처리 장치, 예를 들면 전술한 믹서는 무기 미립자의 외침 및 혼합에 사용될 수 있으나, 도 6에 도시된 바와 같은 장치가 피복물 A, B/A 및 피복물 A의 변동 계수의 용이한 제어를 가능케 한다는 관점에서 바람직하다. 게다가, 자성 산화철 입자의 외침 및 혼합을 실시하는 혼합 처리 장치가 또한 바람직하다.

[0122] 도 6은 본 발명에 의하여 사용된 무기 미립자의 외침 및 혼합을 실시하는 데 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 예를 도시하는 모식도이다.

[0123] 이러한 혼합 처리 장치는 자성 토너 입자 및 무기 미립자에 대하여 좁은 클리어런스부에서 전단을 적용하는 구조이므로 자성 토너 입자 표면에 무기 미립자를 고착시키는 것이 용이하게 된다.

[0124] 게다가, 하기 기재한 바와 같이, 회전체의 축상 방향에서 자성 토너 입자 및 무기 미립자의 순환이 쉬워지며 그리고 고착의 진행 이전에 충분하며 그리고 균일한 혼합이 쉬워지므로, 피복물 A, B/A 및 피복물 A의 변동 계수는 본 발명에 바람직한 범위로 쉽게 제어된다.

[0125] 다른 한편으로, 도 7은 전술한 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 예를 도시하는 모식도이다.

[0126] 무기 미립자에 대한 외침 및 혼합 공정은 도 6 및 도 7을 사용하여 하기에 기재한다.

[0127] 무기 미립자의 외침 및 혼합을 실시하는 이러한 혼합 처리 장치는 적어도 복수의 교반 부재 (3)가 표면에 배치된 회전체 (2); 회전체의 회전을 구동시키는 구동부 (8); 및 교반 부재 (3)와의 간극을 갖도록 배치된 본체 케이싱 (1)을 갖는다.

[0128] 자성 토너 입자에 균일한 전단을 적용하고 그리고 무기 미립자를 자성 토너 입자 표면에 고착시키는 것을 쉽게

하기 위하여 본체 케이싱 (1)의 내주부 및 교반 부재 (3) 사이의 간극 (클리어런스)은 일정하게 그리고 매우 작게 유지하는 것이 중요하다.

- [0129] 이러한 장치에서 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경은 회전체 (2)의 외주부의 직경의 2배 이하이다. 도 6에서, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 회전체 (2)의 외주부의 직경 (회전체 (2)로부터 교반 부재 (3)를 제외하여 제공된 동체부 직경)의 1.7배인 예를 도시한다. 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 회전체 (2)의 외주부의 직경의 2배 이하인 경우, 자성 토너 입자에 힘이 작용되는 처리 공간이 적절하게 한정되므로 충격력은 자성 토너 입자에 만족스럽게 적용된다.
- [0130] 또한, 전술한 클리어런스는 본체 케이싱의 크기에 부합하도록 조절되는 것이 중요하다. 자성 토너 입자에 적절한 전단을 적용하는 관점으로부터 보았을 때, 클리어런스는 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경의 약 1% 이상 5% 이하가 되도록 하는 것이 중요하다. 구체적으로, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 130 mm인 경우, 클리어런스는 대략 2 mm 이상 5 mm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하며; 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 800 mm인 경우, 클리어런스는 대략 10 mm 이상 30 mm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0131] 본 발명에서 무기 미립자의 외침 및 혼합의 공정에서, 혼합 처리 장치를 사용하여 회전체 (2)를 구동부 (8)에 의하여 회전시키고 그리고 혼합 처리 장치에 투입된 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 교반 및 혼합하여 자성 토너 입자 표면에 무기 미립자를 혼합 및 외침한다.
- [0132] 도 7에 도시한 바와 같이, 복수의 교반 부재 (3)의 적어도 일부가 회전체 (2)의 회전에 수반하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 회전체의 축방향을 따른 한 방향으로 수송하는 순방향 수송 교반 부재 (3a)로서 형성된다. 또한, 복수의 교반 부재 (3)의 적어도 일부는 회전체 (2)의 회전에 수반하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 회전체의 축상 방향을 따른 다른 방향으로 돌려보내는 역방향 수송 교반 부재 (3b)로서 형성된다.
- [0133] 여기서, 원료 투입구 (5) 및 제품 배출구 (6)가 도 6에서와 같이 본체 케이싱 (1)의 양단부에 배치될 경우, 원료 투입구 (5)로부터 제품 배출구 (6)를 향한 방향 (도 6에서 오른쪽 방향)이 "순방향"이다.
- [0134] 즉, 도 7에 도시한 바와 같이, 순방향 수송 교반 부재 (3a)의 면은 순방향 (13)에서 자성 토너 입자를 수송하도록 경사진다. 다른 한편으로, 역방향 수송 교반 부재 (3b)의 면은 역방향 (12)에서 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 수송하도록 경사진다.
- [0135] 이와 같이 하여, "순방향" (13)으로의 수송 및 "역방향" (12)으로의 수송을 반복적으로 실시하면서 자성 토너 입자의 표면으로의 무기 미립자의 외침 및 혼합을 실시한다.
- [0136] 또한, 교반 부재 (3a, 3b)와 관련하여, 회전체 (2)의 원주 방향으로 간격을 두어 배치된 복수의 부재는 세트를 형성한다. 도 7에 도시된 예에서, 서로 180°의 간격에서 2개의 부재는 회전체 (2)에서 교반 부재 (3a, 3b)의 세트를 형성하지만, 더 큰 수의 부재는 120°의 간격으로 3개 또는 90°의 간격으로 4개 등의 세트를 형성할 수 있다.
- [0137] 도 7에 도시한 예에서, 총 12개의 교반 부재 (3a, 3b)가 동일한 간격으로 형성된다.
- [0138] 게다가, 도 7에서 D는 교반 부재의 폭을 나타내며, d는 교반 부재의 중첩부를 나타내는 거리를 나타낸다. 도 7에서, 자성 토너 입자 및 무기 미립자의 순방향 및 역방향으로 효율적인 수송을 실시하는 관점으로부터 고려할 경우, D는 회전체 (2)의 길이의 대략 20% 이상 30% 이하의 폭인 것이 바람직하다. 도 7은 D가 23%인 예를 도시한다. 게다가, 교반 부재 (3a 및 3b)와 관련하여, 교반 부재 (3a)의 단부의 위치로부터 수직 방향으로 연장선을 그릴 경우, 교반 부재 (3b)와 교반 부재의 특정 중첩부 d가 존재하는 것이 바람직하다. 이는 자성 토너 입자에 전단을 효율적으로 적용하도록 작용한다. 이러한 d는 전단 인가의 관점으로부터 D의 10% 이상 30% 이하인 것이 바람직하다.
- [0139] 도 7에 도시된 형상 이외에, 자성 토너 입자가 순방향 및 역방향으로 수송될 수 있으며 그리고 클리어런스가 보유되는 한, 블레이드 형상은 디지털 블레이드 부재가 봉 형상의 아암에 의하여 회전체 (2)에 연결되는 곡면 또는 패들 구조를 갖는 형상일 수 있다.
- [0140] 본 발명은 하기에서 도 6 및 도 7에 도시된 장치의 모식도를 참조하여 추가로 구체적으로 기재할 것이다.
- [0141] 도 6에 도시된 장치는 그의 표면에 배치된 적어도 복수의 교반 부재 (3)를 갖는 회전체 (2); 회전체 (2)의 회전을 구동하는 구동부 (8); 교반 부재 (3)와의 간극을 형성하도록 배치된 본체 케이싱 (1); 및 본체 케이싱 (1)의 내측에서 그리고 회전체의 단부 표면(10)에서 열 전달 매체가 흐를 수 있도록 하는 자켓 (4)을 갖는다.

- [0142] 또한, 도 6에 도시된 장치는 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 도입하기 위하여 본체 케이싱 (1)의 상부에 형성된 원료 투입구 (5) 및, 외침 및 혼합 공정으로 처리한 자성 토너를 본체 케이싱 (1)으로부터 외부로 배출시키기 위하여 본체 케이싱 (1)의 하부에 형성된 제품 배출구 (6)을 갖는다.
- [0143] 도 6에 도시된 장치는 또한 원료 투입구 (5)에 삽입된 원료 투입구 내부 피스 (16) 및 제품 배출구 (6)에 삽입된 제품 배출구 내부 피스 (17)를 갖는다.
- [0144] 본 발명에서, 원료 투입구 내부 피스 (16)는 우선 원료 투입구 (5)로부터 제거되고, 자성 토너 입자는 원료 투입구 (5)로부터 처리 공간 (9)으로 투입된다. 그 후, 무기 미립자를 원료 투입구 (5)로부터 처리 공간 (9)으로 투입하고, 원료 투입구 내부 피스 (16)를 삽입한다. 그 후, 회전체 (2)를 구동부 (8)에 의하여 회전시켜 ((11)은 회전 방향을 나타냄) 회전체 (2)의 표면에 배치된 복수의 교반 부재 (3)에 의하여 교반 및 혼합하면서 처리하고자 하는 투입된 물질을 외침 및 혼합한다.
- [0145] 투입 순서는 또한 우선 무기 미립자를 원료 투입구 (5)를 통하여 투입한 후, 자성 토너 입자를 원료 투입구 (5)를 통하여 투입할 수 있다. 또한, 믹서, 예컨대 헬렉 믹서를 사용하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 혼합할 수 있으며, 그 후 혼합물을 도 6에 도시된 장치의 원료 투입구 (5)를 통하여 투입할 수 있다.
- [0146] 보다 구체적으로, 외침 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여 구동부 (8)의 전력을 0.2 W/g 이상 2.0 W/g 이하로 제어하는 것은 본 발명에 의하여 규정된 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수를 얻는 점에서 바람직하다. 구동부 (8)의 동력을 0.6 W/g 이상 1.6 W/g 이하로 제어하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0147] 동력이 0.2 W/g 미만인 경우, 높은 피복률 A를 얻는 것이 곤란하며, B/A는 너무 낮은 경향이 있다. 다른 한편으로, 2.0 W/g를 초과할 경우 B/A는 너무 높은 경향이 있다.
- [0148] 처리 시간은 구체적으로 한정되지는 않았으나, 바람직하게는 3 분 이상 10 분 이하이다. 처리 시간이 3 분보다 짧을 경우, B/A는 낮은 경향이 있으며, 피복률 A의 변동 계수가 커지기 쉬워진다. 다른 한편으로, 처리 시간이 10 분을 초과할 경우, 반대로 B/A는 높은 경향이 있으며, 장치내에서의 온도는 상승되기 쉬워진다.
- [0149] 외침 및 혼합시의 교반 부재의 회전수에 대하여 구체적으로 한정되지는 않았으나, 도 6에 도시된 장치의 경우 장치내의 처리 공간 (9)의 용적이 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이며, 교반 부재 (3)의 형상이 도 7에 도시된 바와 같을 경우 교반 부재의 rpm은 바람직하게는 1,000 rpm 이상 3,000 rpm 이하이다. 본 발명에 대하여 규정된 바와 같은 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수는 1,000 rpm 이상 3,000 rpm 이하에서 용이하게 얻는다.
- [0150] 본 발명에 대한 특히 바람직한 처리 방법은 외침 및 혼합 공정 단계 이전에 예비-혼합단계를 갖는다. 예비-혼합 단계를 삽입하는 것은 자성 토너 입자 표면에서 무기 미립자의 매우 균일한 분산을 달성하며, 그 결과, 높은 피복률 A는 용이하게 얻으며, 피복률 A의 변동 계수는 용이하게 감소된다.
- [0151] 보다 구체적으로, 예비-혼합 처리 조건은 0.06 W/g 이상 0.20 W/g 이하의 구동부 (8)의 동력 및 0.5 분 이상 1.5 분 이하의 처리 시간이 바람직하다. 예비-혼합 처리 조건에 대하여 부하 동력이 0.06 W/g 미만이거나 또는 처리 시간이 0.5 분보다 짧을 경우 예비-혼합에서 만족스럽게 균일한 혼합을 얻는 것이 곤란하다. 다른 한편으로, 예비-혼합 처리 조건의 경우 부하 동력이 0.20 W/g보다 높거나 또는 처리 시간이 1.5 분보다 길 경우, 무기 미립자는 만족스럽게 균일한 혼합이 달성되기 이전에 자성 토너 입자 표면에 고착될 수 있다.
- [0152] 외침 및 혼합 공정을 완료한 후, 제품 배출구 (6)에서의 제품 배출구 내부 피스 (17)를 제거하고, 회전체 (2)를 구동부 (8)에 의하여 회전시켜 자성 토너를 제품 배출구 (6)로부터 배출한다. 필요할 경우, 스크린 또는 체, 예를 들면 원형 진동 스크린을 사용하여 얻은 자성 토너로부터 조립자 등을 분리하여 자성 토너를 얻을 수 있다.
- [0153] 본 발명의 자성 토너를 이롭게 사용할 수 있는 화상 형성 장치의 예는 도 8을 참조하여 하기에 구체적으로 기재되어 있다. 도 8에서, (100)은 정전 잠상-담지체 (또한, 이하 감광체로 지칭함)이며, 특히 그의 주위에 대전 부재 (또한, 이하 대전 롤러로 지칭) (117), 토너 담지체 (102)를 갖는 현상기 (140), 전사 부재 (또한, 이하 전사 롤러로 지칭함) (114), 클리너 (116), 정착 유닛 (126) 및 레지스터 롤러 (124)를 배치한다. 정전 잠상-담지체 (100)는 대전 부재 (117)에 의하여 대전된다. 레이저 발생 장치 (121)로부터의 레이저 광을 정전 잠상-담지체 (100)에 조사하여 노광을 실시하여 의도하는 화상에 해당하는 정전 잠상을 형성한다. 정전 잠상-담지체 (100) 위의 정전 잠상은 현상기 (140)에 의하여 1성분 토너로 현상하여 토너 화상을 제공하고, 토너 화상은 전사재를 개재시킨 정전 잠상-담지체와 당접되는 전사 부재 (114)에 의하여 전사재에 전사된다. 토너 화상-담지 전사재를 정착 유닛 (126)으로 이송시키고, 전사재 위에서 정착시킨다. 또한, 정전 잠상-담지체의 위에 일부가

잔존하는 토너를 클리닝 블레이드에 의하여 스크레이프 처리하고, 클리너 (116)에 수납한다.

[0154] 본 발명에 의한 토너에 관한 다양한 성질을 측정하는 방법은 하기 기재되어 있다.

[0155] < 피복물 A의 계산 >

[0156] 본 발명에서 이미지-프로 플러스(Image-Pro Plus) ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어 (니폰 로퍼 가부시기가이샤 (Nippon Roper Kabushiki Kaisha))를 사용하여 히타치(Hitachi)의 S-4800 초고 분해능 전계 방출형 주사 전자 현미경 (히타치 하이-테크놀로지즈 코퍼레이션)으로 촬영한 자성 토너 표면의 화상을 분석하여 피복물 A를 계산한다. S-4800을 사용한 화상 수집을 위한 조건은 하기와 같다.

[0157] (1) 시료 제조

[0158] 시료대 (15 mm × 6 mm 알루미늄 시료대) 위에서 전도성 페이스트를 얇게 바르고, 자성 토너를 이에 분무한다. 공기의 추가의 취입을 실시하여 과잉의 자성 토너를 시료대로부터 제거하고, 충분한 건조를 실시한다. 시료대를 시료 홀더에 세팅하고, 시료 높이 게이지에 의하여 시료대 높이를 36 mm로 조절한다.

[0159] (2) S-4800을 사용한 관찰에 대한 조건 설정

[0160] S-4800의 역산란 전자 화상 형성에 의하여 얻은 화상을 사용하여 피복물 A를 계산한다. 무기 미립자는 2차 전자 화상의 경우보다 더 적게 대전되므로 역산란 전자 화상을 사용한 우수한 정확도로 피복물 A를 측정할 수 있다.

[0161] S-4800 하우징에 위치하는 오염 방지 트랩의 끝부분에 액체 질소를 투입하고, 30 분 동안 방치한다. S-4800의 "PC-SEM"을 작동시키고, 플래쉬 처리(전자원인 FE 팁의 세정)를 실시한다. 스크린에서 콘트롤 패널에서의 가속 전압 표시 부분을 클릭하고, [플래쉬 처리] 버튼을 눌러서 플래쉬 처리 실시 다이얼로그를 연다. 플래쉬 처리 강도 2를 확인하고, 실행한다. 플래쉬 처리로 인한 방출 전류가 20 내지 40 μ A인 것을 확인한다. S-4800 하우징의 시료 챔버내에 시료 홀더를 삽입한다. 콘트롤 패널에서 [홈]을 눌러서 시료 홀더를 관찰 위치로 이동시킨다.

[0162] 가속 전압 표시부를 클릭하여 HV 설정 다이얼로그를 열고, 가속 전압을 [0.8 kV]로 그리고 방출 전류를 [20 μ A]로 설정한다. 작동 패널의 [기본] 탭에서, 신호 선택을 [SE]로 설정하고; SE 검출기에 대하여 [상(U)] 및 [+BSE]를 선택하고; [+BSE]의 우측의 선택 박스에서 [L.A. 100]을 선택하여 역산란 전자 화상을 사용하여 관찰 모드로 한다. 유사하게, 작동 패널의 [기본] 탭에서, 전자 광학계 조건 블록의 프로브 전류를 [노말]로 설정하고; 포커스 모드를 [UHR]로 설정하고; WD를 [3.0 mm]로 설정한다. 콘트롤 패널의 가속 전압 표시부에서 [ON] 버튼을 누르고, 가속 전압을 인가한다.

[0163] (3) 자성 토너의 개수 평균 입자 직경 (D1)의 계산

[0164] 콘트롤 패널의 배율 표시부안을 드래그하여 5,000X(5k)로 배율을 설정한다. 작동 패널에서 [조(COARSE)] 포커스 손잡이를 돌리고, 어느 정도의 포커스를 얻은 어퍼쳐(aperture) 정렬의 조절을 실시한다. 콘트롤 패널에서 [정렬]을 클릭하고, 정렬 다이얼로그를 표시하고, [비임]을 선택한다. 조작 패널에서 스티그마/얼라인먼트 (STIGMA/ALIGNMENT) 손잡이 (X, Y)를 돌려서 표시되는 비임을 동심원의 중심으로 이동시킨다. 그후, [어퍼쳐]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임 중지를 시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼쳐 다이얼로그를 닫고, 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 이러한 조작을 추가로 2회 더 반복하여 포커스를 맞춘다.

[0165] 그후, 자성 토너 입자 300개에서 입자 직경을 측정하여 개수 평균 입자 직경 (D1)을 구한다. 개개의 입자의 입자 직경은 자성 토너 입자를 관찰한 때의 최대 직경으로 한다.

[0166] (4) 포커스 조절

[0167] $\pm 0.1 \mu$ m의 (3)에서 얻은 개수 평균 입자 직경 (D1)의 입자에 대하여, 최대 직경의 중심을 측정 스크린의 중앙으로 맞춘 상태로, 콘트롤 패널의 배율 표시부안을 드래그하여 배율을 10000X (10k)로 설정한다. 작동 패널에서의 [조] 포커스 손잡이를 돌리고, 어느 정도의 포커스를 얻은 어퍼쳐 정렬의 조절을 실시한다. 콘트롤 패널에서 [정렬]을 클릭하고, 정렬 다이얼로그를 표시하고, [비임]을 선택한다. 조작 패널에서 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 돌려서 표시되는 비임을 동심원의 중심으로 이동시킨다. 그후, [어퍼쳐]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임을 중지시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼쳐 다이얼로그를 닫고, 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 그후, 50000X (50k)로 배율을

설정하고; 포커스 손잡이 및 스티그마/얼라인먼트 손잡이를 사용하여 상기와 같이 포커스 조절을 실시하고; 오토포커스로 포커스를 다시 맞춘다. 이러한 조작을 반복하여 포커스를 맞춘다. 여기서, 관찰면의 경사 각도가 커질 때 피복물 측정의 정확도는 낮아지는 경향이 있으므로, 포커스 조절시 전체 관찰면이 동시에 포커스를 맞추는 것을 선택하여 표면에서 최소의 경사로 선택하여 분석을 실시한다.

- [0168] (5) 화상 캡처
- [0169] ABC 모드를 사용한 밝기 조절을 실시하고, 640 × 480 픽셀의 크기로 사진을 촬영하고, 저장한다. 이러한 화상 파일을 사용하여 하기 기재한 분석을 실시한다. 각각의 자성 토너 입자에 대하여 하나의 사진을 촬영하고, 자성 토너 입자 30개 이상에 대한 화상을 얻는다.
- [0170] (6) 화상 분석
- [0171] 본 발명에서는 전술한 절차에 의하여 얻은 화상을 2치화 처리로 실시하여 하기 나타난 분석 소프트웨어를 사용하여 피복물 A를 계산한다. 이를 실시할 때, 전술한 1개의 화상을 12개의 정방형으로 분할하고, 각각 분석한다. 그러나, 50 nm 이상의 입자 직경을 갖는 무기 미립자가 분할 구획내에 존재할 때, 이러한 구획에 대하여서는 피복물 A의 계산은 실시하지 않는다.
- [0172] 이미지-프로 플러스 ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어를 사용한 분석 조건은 하기와 같다.
- [0173] 소프트웨어: 이미지-프로플러스5.1J
- [0174] 툴-바에서의 "측정"으로부터, "카운트/사이즈"에 이어서 "옵션"을 선택한 후, 2치화 조건을 설정한다. 오브젝트 추출 옵션에서 8개의 링크를 선택하고, 평활화를 0으로 설정한다. 또한, 예비 선별, 빈곳을 채우고, 포락선을 선택하지 않고, "경계선 제외"를 "없음"으로 설정한다. 툴-바에서의 "측정"으로부터 "측정 항목"을 선택하고, 면적의 선별 범위에 대하여 2 내지 10⁷로 입력한다.
- [0175] 정방형의 영역을 마킹하여 피복물을 계산한다. 여기서, 영역의 면적 (C)은 24,000 내지 26,000 픽셀로 생성된다. "처리"-2치화로 자동 2치화를 실시하고, 무-실리카 영역의 총 면적 (D)을 계산한다.
- [0176] 피복물 a는 정방형 구역의 면적 C 및 무-실리카 영역의 총 면적 D로부터 하기 수학식을 사용하여 계산한다.
- [0177] 피복물 a (%) = 100 - (D/C × 100)
- [0178] 상기 논의한 바와 같이, 피복물 a의 계산은 자성 토너 입자 30개 이상에 대하여 실시한다. 얻은 데이터 전체의 평균값을 본 발명의 피복물 A로 한다.
- [0179] < 피복물 A의 변동 계수 >
- [0180] 피복물 A의 변동 계수는 하기와 같이 본 발명에서 구한다. 상기 기재한 피복물 A의 계산에 사용된 피복물 데이터 모두에서 표준 편차를 σ(A)로 하여 하기 수학식을 사용하여 피복물 A의 변동 계수를 얻는다.
- [0181] 변동 계수 (%) = {σ(A)/A} × 100
- [0182] < 피복물 B의 계산 >
- [0183] 피복물 B는 우선 자성 토너 표면에 고착되지 않은 무기 미립자를 제거한 후, 피복물 A의 계산에 대하여 실시한 바와 동일한 절차를 실시한다.
- [0184] (1) 고착되지 않은 무기 미립자의 제거
- [0185] 고착되지 않은 무기 미립자는 하기 기재한 바와 같이 제거한다. 본 발명자들은 검토하였으며, 이들 제거 조건이 토너 표면에 매립된 것을 제외하고 무기 미립자를 충분히 제거되도록 설정하였다.
- [0186] 예로서, 도 6에 도시된 장치를 3종의 상이한 외침 강도에서 사용하여 피복물 A를 46%가 되도록 한 자성 토너에 대하여, 초음파 분산 시간 및 초음파 분산후 계산한 피복물의 관계를 도 9에 도시한다. 도 9는 하기 기재된 방법에 의하여 초음파 분산에 의한 무기 미립자를 제거한 후 건조시킨 자성 토너의 피복물을 상기 기재한 바와 같은 피복물 A의 계산과 동일한 방식으로 계산하여 작성하였다.
- [0187] 도 9는 초음파 분산에 의한 무기 미립자의 제거와 함께 피복물이 감소되며, 외침 강도 모두에 대하여 20 분 동안 초음파 분산에 의하여 피복물이 거의 일정한 값이 되었다는 것을 예시한다. 이에 기초하여, 30 분 동안의 초음파 분산은 토너 표면에 매립된 무기 미립자를 제외한 무기 미립자의 충분한 제거를 제공한 것으로

간주하고, 얻은 피복물을 피복물 B로 정의하였다.

- [0188] 보다 상세하게는, 16.0 g의 물 및 4.0 g의 콘타미논(Contaminon) N (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터의 중성 세제, 제품 번호 037-10361)을 30 ml 유리 바이알에 넣고, 충분히 혼합한다. 1.50 g의 자성 토너를 생성된 용액에 넣고, 바닥에 자석을 두어 자성 토너를 완전히 가라앉게 한다. 그후, 자석을 이동시켜 자성 토너를 용액으로 컨디셔닝 처리하고, 기포를 제거한다.
- [0189] UH-50 초음파 진동기 (에스엠티 컴파니, 리미티드(SMT Co., Ltd.)), 사용된 선단은 선단 직경 ϕ 6 mm의 티타늄 합금 선단임)의 선단이 바이알의 중앙부에 있고 그리고 바이알의 바닥으로부터 5 mm 높이에 있도록 삽입하고, 무기 미립자를 초음파 분산에 의하여 제거한다. 30 분 동안 초음파를 적용한 후, 자성 토너 전량을 제거하고, 건조시킨다. 이때, 가능한한 적은 열을 가하면서, 30°C 이하에서 진공 건조를 실시한다.
- [0190] (2) 피복물 B의 계산
- [0191] 상기 기재된 바와 같이 건조시킨 후, 상기 기재된 피복물 A에 대하여서와 같이 토너의 피복물을 계산하여 피복물 B를 얻는다.
- [0192] < 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경의 측정 방법 >
- [0193] 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경은 히타치의 S-4800 초고 분해능 전계 방출형 주사 전자 현미경 (히타치 하이-테크놀로지즈 코퍼레이션)으로 촬영한 자성 토너 표면에서의 무기 미립자 화상으로부터 계산한다. S-4800을 사용한 화상 수집을 위한 조건은 하기와 같다.
- [0194] 상기 기재된 "피복물 A의 계산"과 동일한 절차 (1) 내지 (3)을 실시하고; (4)에서와 같은 자성 토너 표면의 50,000배 배율에서 포커스 조절을 실시하여 포커싱을 실시한 후; ABC 모드를 사용하여 밝기를 조절한다. 그후, 배율을 100,000배가 되게 하고; (4)에서와 같이 포커스 손잡이 및 스티그마/얼라인먼트 손잡이를 사용하여 포커스 조절을 실시하고; 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 포커스 조절 과정을 반복하여 100,000배에서의 포커스를 얻는다.
- [0195] 그후, 자성 토너 표면에서 무기 미립자 300개 이상에서의 입자 직경을 측정하고, 개수 평균 입자 직경 (D1)을 구한다. 여기서, 무기 미립자는 또한 응집물로서 존재하므로, 1차 입자로서 확인할 수 있는 최대 직경을 구하고, 얻은 최대 직경의 산술 평균을 구하여 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)을 얻는다.
- [0196] < 무기 미립자의 정량 방법 >
- [0197] (1) 자성 토너 중의 실리카 미립자의 함유량의 정량 (표준 첨가 방법)
- [0198] 3 g의 자성 토너를 직경 30 mm의 알루미늄 링에 넣고, 펠릿을 10 톤의 압력을 사용하여 펠릿을 생성한다. 과장-분산형 X선 형광 분석 (XRF)에 의하여 규소 (Si) 강도를 구한다 (Si 강도-1). 측정 조건은 사용한 XRF 기기에 대하여 최적화시키는 것이 바람직하며, 일련의 강도 측정 모두 동일한 조건을 사용하여 실시한다. 12 nm의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 실리카 미립자를 자성 토너에 대하여 1.0 질량%로 첨가하고, 커피 밀을 사용하여 혼합을 실시한다.
- [0199] 이때 혼합된 실리카 미립자의 경우, 5 nm 이상 50 nm 이하의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 실리카 미립자는 본 정량에 영향을 미치지 않으면서 사용할 수 있다.
- [0200] 혼합후, 펠릿 제조는 상기 기재된 바와 같이 실시하고, Si 강도 (Si 강도-2)도 또한 상기 기재된 바와 같이 구한다. 동일한 절차를 사용하여, 실리카 미립자를 자성 토너에 대하여 2.0 질량% 및 3.0 질량%의 실리카 미립자로 첨가 및 혼합하여 생성된 샘플에 대하여 Si 강도 (Si 강도-3, Si 강도-4)를 구한다. 표준 첨가 방법에 기초한 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%)은 Si 강도-1 내지 -4를 사용하여 계산한다.
- [0201] 자성 토너 중의 티타니아 함유량 (질량%) 및 자성 토너 중의 알루미늄 함유량 (질량%)은 실리카 함유량의 정량에 대하여 상기 기재된 바와 동일한 절차 및 표준 첨가 방법을 사용하여 구한다. 즉, 티타니아 함유량 (질량%)에 대하여, 5 nm 이상 50 nm 이하의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 티타니아 미립자를 첨가 및 혼합하고, 티타늄 (Ti) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다. 알루미늄 함유량 (질량%)의 경우, 5 nm 이상 50 nm 이하인 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 알루미늄 미립자를 첨가 및 혼합하고, 알루미늄 (Al) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다.
- [0202] (2) 자성 토너 입자로부터 무기 미립자의 분리

- [0203] 투경이 있는 200 ml 플라스틱 컵에 정밀 저울을 사용하여 5 g의 자성 토너를 칭량하고; 100 ml 메탄올을 첨가하고; 초음파 분산기를 사용하여 5 분 동안 분산을 실시한다. 네오디뮴 자석을 사용하여 자성 토너를 유지하고, 상청액을 버린다. 메탄올을 사용한 분산 및 상청액을 버리는 과정을 3회 실시한 후, 추가의 100 ml의 10% NaOH 및 여러 방울의 "콘테미는 N" (비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하는 pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제 10 질량% 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드)을 첨가하고, 가볍게 혼합한 후, 24 시간 동안 정치시킨다. 그 후, 네오디뮴 자석을 사용하여 다시 분리를 실시한다. NaOH가 잔류하지 않을 때까지 증류수를 사용한 세정을 반복 실시한다. 진공 건조기를 사용하여 회수한 입자를 충분히 건조시켜 입자 A를 얻는다. 외첨된 실리카 미립자를 이러한 과정에 의하여 용해 및 제거한다. 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자는 10% NaOH 중에 난용성이므로 입자 A 중에 잔존한다.
- [0204] (3) 입자 A 중의 Si 강도의 측정
- [0205] 3 g의 입자 A를 직경 30 mm의 알루미늄 고리에 투입하고; 10 톤의 가압을 사용하여 펠릿을 제조하고; Si 강도 (Si 강도-5)는 파장-분산 XRF에 의하여 구한다. 자성 토너 중의 실리카 함유량의 정량에 사용된 Si 강도-5 및 Si 강도-1 내지 -4를 사용하여 입자 A 중의 실리카 함유량 (질량%)을 계산한다.
- [0206] (4) 자성 토너로부터 자성체의 분리
- [0207] 100 ml의 테트라히드로푸란을 5 g의 입자 A에 충분히 혼합하면서 첨가한 후, 10 분 동안 초음파 분산을 실시한다. 자석에 의하여 자성체를 끌어당기고, 상청액을 버린다. 이러한 과정을 5회 실시하여 입자 B를 얻는다. 이러한 과정은 자성체를 제외한 수지 등의 유기 성분을 거의 완전 제거할 수 있다. 그러나, 수지 중의 테트라히드로푸란-불용해분은 잔존할 수 있으므로, 이러한 과정에 의하여 제공된 입자 B는 800°C로 가열하여 잔류 유기 성분을 연소시키는 것이 바람직하며, 가열 후 얻은 입자 C는 대략 자성 토너 중에 존재하였던 자성체이다.
- [0208] 입자 C의 질량의 측정은 자성 토너 중의 자성체 함유량 W (질량%)을 산출한다. 자성체의 산화로 인한 증분을 보정하기 위하여, 입자 C의 질량을 0.9666 ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$)으로 곱한다.
- [0209] (5) 분리된 자성체 중의 Ti 강도 및 Al 강도의 측정
- [0210] Ti 및 Al은 자성체 중의 불순물 또는 첨가제로서 존재할 수 있다. 자성체에 기인할 수 있는 Ti 및 Al의 양은 파장-분산 XRF에서 FP 정량법에 의하여 검출할 수 있다. Ti 및 Al의 검출된 양을 티타니아 및 알루미늄으로 환산한 후, 자성체 중의 티타니아 함유량 및 알루미늄 함유량을 계산한다.
- [0211] 상기 절차에 의하여 얻은 정량값을 하기 수학적식에 대입하여 외첨 실리카 미립자의 양, 외첨 티타니아 미립자의 양 및 외첨 알루미늄 미립자의 양을 계산한다.
- [0212] 외첨 실리카 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%) - 입자 A 중의 실리카 함유량 (질량%)
- [0213] 외첨 티타니아 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 티타니아 함유량 (질량%) - {자성체 중의 티타니아 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}
- [0214] 외첨 알루미늄 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 알루미늄 함유량 (질량%) - {자성체 중의 알루미늄 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}
- [0215] (6) 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 대한 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 균으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율의 계산
- [0216] 피복물 B의 계산 방법에서 절차 "고착되지 않은 무기 미립자의 제거"를 실시한 후, 토너를 건조시키고, 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율은 상기 기재된 (1) 내지 (5)의 방법에서와 동일한 절차를 실시하여 계산할 수 있다.
- [0217] < 자성 토너의 중량 평균 입자 직경 (D4) 및 개수 평균 입자 직경 (D1)의 측정 방법 >
- [0218] 자성 토너의 중량 평균 입자 직경 (D4) 및 개수 평균 입자 직경 (D1)은 하기와 같이 계산한다. 사용된 측정기는 100 μm 어퍼쳐 튜브가 구비된 세공 전기 저항법에 의한 정밀 입도 분포 측정 장치인 "쿨터 카운터 멀티사이저(Coulter Counter Multisizer) 3" (등록상표명, 벡맨 쿨터, 인코포레이티드(Beckman Coulter, Inc.))이다. 부속 전용 소프트웨어, 즉 "벡맨 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter Multisizer) 3 버전 3.51"(벡맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)을 측정 조건의 설정 및 측정 데이터의 분석에 사용한다. 측정은 유효 측정 채널수 25,000개

로 실시한다.

- [0219] 측정에 사용하고자 하는 전해 수용액은 이온 교환수에 특급 염화나트륨을 용해시켜 약 1 질량%의 농도를 제공하도록 생성된 용액, 예컨대 "이소톤(ISOTON) II"(백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)를 사용할 수 있다.
- [0220] 전용 소프트웨어는 측정 및 분석 전 하기 기재된 바와 같이 설정한다.
- [0221] 전용 소프트웨어의 "표준 작동 방법 (SOM)의 변경" 스크린에서, 제어 모드의 총 카운트 수를 50,000개의 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회로 설정하고, Kd값을 "표준 입자 10.0 μm " (백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)를 사용하여 얻은 값으로 설정한다. 역치 및 노이즈 레벨은 "역치/노이즈 레벨 측정 버튼"을 눌러서 자동 설정한다. 또한, 전류는 1,600 μA 로 설정하고, 게인은 2로 설정하고, 전해액은 이소톤 II로 설정하고, 체크는 "측정후 어퍼처 튜브의 플러쉬"에 넣는다.
- [0222] 전용 소프트웨어의 "펄스로부터 입자 직경으로의 전환을 위한 설정" 스크린에서, 빈(bin) 간격은 대수 입자 직경으로 설정하고, 입자 직경 빈의 수는 256 입자 직경 빈으로 설정하고, 입자 직경 범위는 2 μm 내지 60 μm 의 범위내로 설정한다.
- [0223] 구체적인 측정 방법은 하기 기재한 바와 같다.
- [0224] (1) 멀티사이저 3으로 사용하고자 하는 250 ml 둥근 바닥 유리 비이커에 약 200 ml의 전술한 전해 수용액을 투입하고, 이를 샘플 스탠드에 넣고, 교반 막대로 24회 회전/초로 시계반대 방향으로 교반한다. 그후, 어퍼처 튜브내의 오염 및 기포는 전용 소프트웨어의 "어퍼처 플러쉬" 기능에 의하여 미리 제거하였다.
- [0225] (2) 약 30 ml의 전술한 전해 수용액을 100 ml 평편 바닥 유리 비이커에 넣는다. 그후, 분산제로서 "콘테미논 N"(비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하고, 정밀 측정기 세정용 중성 pH 7 세제의 10 질량%의 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인터스트리즈, 리미티드 제조)의 이온교환수로 약 3배(질량)로 희석하여 생성된 희석액 약 0.3ml를 가한다.
- [0226] (3) "울트라소닉 디스퍼전 시스템 테토라(Ultrasonic Dispersion System Tetora) 150" (니카키 바이오스, 컴파니 리미티드(Nikkaki Bios, Co. Ltd.) 제조)을 준비하고, 이는 120 W의 전기 출력을 갖고 그리고 진동기 (진동 주파수 = 50 kHz) 2개가 180° 위상으로 이동되도록 설치된 초음파 분산기이다. 약 3.3 l의 탈이온수를 초음파 분산기의 수조에 넣고, 약 2 ml의 콘테미논 N을 이 수조에 첨가한다.
- [0227] (4) 상기 (2)의 비이커는 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 설치하고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그후, 비이커내의 전해 수용액의 표면의 공명 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이를 조절한다.
- [0228] (5) (4)에 의하여 설치된 비이커내의 전해 수용액을 초음파로 조사하면서, 약 10 mg의 토너를 조금씩 전해 수용액에 가하고, 분산을 실시한다. 초음파 분산 처리를 추가의 60 초 동안 지속시킨다. 초음파 분산시, 수조내의 물의 온도는 10°C 이상 40°C 이하로 대략적으로 조절한다.
- [0229] (6) (5)에서 생성된 분산된 토너-함유 전해 수용액을 상기 (1)에 기재된 바와 같은 샘플 스탠드내에 설치된 둥근 바닥 비이커에서 피펫을 사용하여 적하하고, 측정 농도는 약 5%가 되도록 조절한다. 그후, 측정된 입자수가 50,000개가 될 때까지 측정을 실시한다.
- [0230] (7) 측정 데이터는 장치에 제공된 상기 언급된 소프트웨어로 분석하고, 중량 평균 입자 직경 (D4) 및 수평균 입자 직경 (D1)을 계산한다. 전용 소프트웨어를 그래프/부피%로 설정시 "분석/부피 통계치(산술 평균)" 스크린에서의 "평균 직경"을 중량 평균 입자 직경 (D4)으로 하고, 전용 소프트웨어를 그래프/개수%로 설정할 때 "분석/개수 통계치(산술 평균)" 스크린에서의 "평균 직경"은 개수 평균 입자 직경 (D1)으로 한다.
- [0231] < 자성 토너의 평균 원형도의 측정 방법 >
- [0232] 자성 토너의 평균 원형도는 보정 작업으로부터 측정 및 분석 조건을 사용하여 플로우-타입 입자 화상 분석기인 "FPIA-3000"(시스멕스 코포레이션(Sysmex Corporation) 제조)을 사용하여 측정한다.
- [0233] 구체적인 측정 방법은 하기와 같다. 우선, 고체 불순물 등을 미리 제거한 약 20 ml의 이온교환수를 유리 용기에 넣었다. "콘테미논 N"(비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하는, 정밀 측정기 세정용 중성 pH 7 세제의 10 질량% 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인터스트리즈, 리미티드 제조)을 이온 교환수로 약 3 배 (질량)로 희석하여 생성된 희석액 약 0.2 ml를 분산제로서 이에 첨가한다. 또한, 약 0.02 g의 측정 시료를 첨가하고, 초음파 분산 장치를 사용하여 2 분 동안 분산 처리를 실시하여 측정용 분산액을 얻는다. 이러

한 처리 중에, 10℃ 이상 40℃ 이하 범위내의 분산액 온도를 제공하도록 적절하게 냉각을 실시한다. 여기서 사용한 초음파 분산 장치는 50 kHz의 진동 주파수 및 150 W의 전기 출력의 벤치탑 초음파 클리너/분산 장치(예컨대 "VS-150"(벨보-클리어 컴파니, 리미티드(Velvo-Clear Co., Ltd.) 제조)이며, 소정량의 이온교환수를 수조에 채우고, 또한 상기 기재한 약 2 ml의 콘타미는 N을 수조에 첨가한다.

[0234] 상기 기재된 플로우-타입 입자 화상 분석기 (표준 대물 렌즈 (10배) 장착)를 측정에 사용하며, 입자 시스(Sheath) "PSE-900A"(시스멕스 코포레이션 제조)를 시스 액체로 사용한다. 상기 기재된 절차에 의하여 생성된 분산액을 플로우-타입 입자 화상 분석기에 투입하고, 3,000개의 자성 토너를 HPF 측정 모드로 총 계수 모드에 의하여 측정한다. 그 후, 입자 분석시 85%로 설정된 이진화 역치값 그리고 1.985 μm 이상 39.69 μm 미만 범위내인 원-상당 직경으로 한정된 분석된 입자 직경으로 토너의 평균 원형도를 구한다.

[0235] 이러한 측정에서, 측정 개시 전, 표준 라텍스 입자 (예를 들면 듀크 사이언티픽(Duke Scientific)이 제조한 "RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A를 이온교환수로 희석함)를 사용하여 자동 초점 조절을 실시한다. 그 후, 초점 조절은 측정 개시로부터 2 시간마다 실시하는 것이 바람직하다.

[0236] 본 발명에서, 사용한 플로우-타입 입자 화상 분석기를 시스멕스 코포레이션에 의하여 보정 작업을 실시하며 그리고 시스멕스 코포레이션에 의한 보정 증명서를 발행하였다. 분석한 입자 직경을 1.985 μm 이상 39.69 μm 미만의 원-상당 직경으로 한정된 것을 제외하고 보정 증명서를 수령한 때와 동일한 측정 및 분석 조건하에서 측정을 실시한다.

[0237] 플로우-타입 입자 상 분석기 "FPIA-3000"(시스멕스 코포레이션 제조)은 유동 중인 입자의 정지 화상을 촬영하고, 화상 분석을 실시하는 것에 기초한 측정 원리를 사용한다. 샘플 챔버에 첨가된 샘플을 샘플 흡인 주사기에 의하여 플랫폼-시스 플로우 셀로 옮긴다. 플랫폼-시스 플로우 셀에 전달된 샘플은 시스 액체 사이에 개재되어 플랫폼 흐름을 형성한다. 플랫폼-시스 플로우 셀을 통과하는 샘플을 1/60초 간격으로 스트로보스코프 광에 노출시키며, 그리하여 유동중인 입자의 정지 화상을 촬영할 수 있다. 게다가, 평평한 흐름이 발생된 후, 인-포커스 조건하에서 사진을 촬영한다. 입자 화상을 CCD 카메라로 촬영하고, 촬영된 화상을 512×512 픽셀의 화상 처리 해상도(픽셀 1개당 0.37 × 0.37 μm)에서 화상 처리를 실시하고; 각각의 입자 화상의 윤곽 추출을 실시하고; 그 중에서 입자 화상의 투영 면적 S 및 둘레 길이 L을 측정한다.

[0238] 그 후, 원-상당 직경 및 원형도는 이러한 면적 S 및 둘레 길이 L을 사용하여 구한다. 원-상당 직경은 입자 화상의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경이다. 원형도는 원-상당 직경으로부터 구한 원의 둘레 길이를 입자의 투영 화상의 둘레 길이로 나누어 제공된 값으로서 정의되며, 하기 수학적식에 기초하여 계산한다.

[0239] 원형도 $C = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$

[0240] 입자 화상이 원인 경우 원형도는 1.000이며, 입자 화상의 외주의 요철의 정도가 증가될수록 원형도 값이 감소된다. 각각의 입자의 원형도의 계산후, 0.200 내지 1.000인 원형도 범위를 800으로 분할하고, 얻은 원형도의 산술 평균값을 계산하고; 이 값을 평균 원형도로서 사용한다.

[0241] < 자성 토너 입자 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자의 양의 측정 방법 >

[0242] 자성 토너 입자 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자의 양은 하기 방법을 사용하여 측정한다.

[0243] 19.0 g 물 및 1.0 g 콘타미는 N (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드)로부터의 중성 세제, 제품 번호 037-10361)을 30 ml 유리 바이알에 투입하고, 충분히 혼합한다. 1.00 g의 자성 토너를 생성된 용액에 투입하고, 자석이 바닥 표면 부근에 있게 하고, 자성 토너를 완전히 침강시킨다. 그 후, 자석을 이동시켜 기포를 제거하고, 자성 토너가 용액과 친밀하게 접촉되도록 한다.

[0244] UH-50 초음파 진동기 (에스앤티 컴파니, 리미티드, 사용한 선단은 선단 직경 φ 6 mm의 티타늄 합금 선단임)의 선단이 바이알의 중앙에 있게 하고 그리고 바이알 바닥으로부터 5 mm의 높이가 되도록 삽입하고, 자성 산화철 입자를 초음파 분산에 의하여 자성 토너 입자 표면으로부터 유리시킨다.

[0245] 30 분 동안 초음파를 적용한 후, 애드반텍(Advantec)로부터의 여과지 No. 5C를 사용하여 전체 용액을 여과한다. 그 후, 여과지 위의 자성 토너를 30 ml 물로 3회 세정하고, 세정수를 포함하는 여과액 전량을 확보한다. 이때, 여과액 중에 존재하는 입자 중에서 자력에 반응하는 성분만을 자석으로 제거하고, 건조시킨다. 얻은 성분은 자성 토너 입자 표면에 존재하는 자성 산화철 입자이다.

[0246] 30.0 g 10% 염산을 건조된 성분에 첨가한 후, 3 일 동안 정치시켜 건조된 성분을 완전 용해시킨다. 이러한 염

산 용액을 10배로 희석하고, 희석액이 채워진 석영 셀을 "MPS2000" 분광광도계 (시마즈 코포레이션)에 넣고, 이 상태로 10 분 동안 정치시켜 투과율의 변동이 떨어지도록 기다린다. 10 분 경과후, 측정 파장 338 nm에서의 투과율을 측정한다.

[0247] 본 발명자들이 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 0.20 내지 0.30 μm 의 자성 산화철 입자의 상이한 첨가량으로 상기 기재한 실험을 실시할 경우 도 10에 도시된 상관관계를 얻었다. 자성 토너 입자 표면 위에 존재하는 자성 산화철 입자의 양은 이러한 데이터에 기초하여 구하였다.

[0248] < 자성 토너의 유전율 ϵ' 의 측정 방법 >

[0249] 자성 토너의 유전 특성은 하기 방법에 의하여 측정한다.

[0250] 1 g의 자성 토너를 칭량하고, 20 kPa 하중을 1 분 동안 가하여 직경 25 mm 및 두께 1.5 ± 0.5 mm를 갖는 디스크형상의 측정 시험체를 성형한다.

[0251] 이러한 측정 시험체를 직경 25 mm의 유전율 측정 도구 (전극)이 장착된 ARES (티에이 인스트루먼트, 인코포레이티드)에 장착한다. 250 g/cm²의 하중을 40°C의 측정 온도에서 적용하면서, 100 kHz 및 40°C의 온도에서의 복소 유전율은 4284A 프리시전(Precision) LCR 계측기 (휴렛-패커드 컴파니(Hewlett-Packard Company))를 사용하여 측정하며, 유전율 ϵ' 는 복소 유전율의 측정치로부터 계산한다.

[0252] [실시예]

[0253] 본 발명은 하기 제공된 실시예 및 비교예를 통하여 추가로 상세하게 기재되지만, 본 발명은 어떠한 방식으로도 이에 한정되지 않는다. 다른 의미로 구체적으로 명시되지 않는다면 실시예 및 비교예에서의 % 및 부수는 모든 경우에서 질량을 기준으로 한다.

[0254] < 자성 산화철 입자 1 제조예 >

[0255] 황산제1철 수용액 중에 철을 기준으로 하여 1.1 당량의 수산화나트륨 용액을 혼합하여 수산화제1철을 함유하는 수용액을 생성하였다. 수용액의 pH를 8.0으로 만들고, 공기를 취입시키면서 산화 반응을 85°C에서 실시하여 씨드 결정을 함유하는 슬러리를 생성하였다.

[0256] 그후, 슬러리 중에서 출발 알칼리 (수산화나트륨 중의 나트륨 성분)의 양에 대하여 1.0 당량을 제공하도록 황산제1철 수용액을 첨가하고, 공기를 취입하고 그리고 pH 12.8에서 슬러리를 유지하면서 산화 반응을 실시하여 자성 산화철을 함유하는 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 여과하고, 세정, 건조 및 분쇄하여 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 0.20 μm 및 자장 79.6 kA/m (1,000 에르스토프)에 대하여 자화 강도 65.9 Am²/kg 및 잔류 자화 7.3 Am²/kg로 8면체 구조를 갖는 자성 산화철 입자 1를 얻었다. 자성 산화철 입자 1의 성질은 하기 표 1에 제시한다.

[0257] < 자성 산화철 입자 2 제조예 >

[0258] 황산제1철 수용액 중에서 철에 대하여 1.1 당량의 수산화나트륨 용액 및 철에 대하여 규소로서 1.20 질량%를 제공하는 양의 SiO₂를 혼합하여 수산화제1철을 함유하는 수용액을 생성하였다. 수용액의 pH는 8.0으로 만들고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 85°C에서 실시하여 씨드 결정을 함유하는 슬러리를 생성하였다.

[0259] 그후, 이 슬러리 중에 출발 알칼리 (수산화나트륨 중의 나트륨 성분)의 양에 대하여 1.0 당량을 제공하도록 황산제1철 수용액을 첨가하고, 공기를 취입하고 그리고 슬러리를 pH 8.5에서 유지하면서 산화 반응을 실시하여 자성 산화철을 함유하는 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 여과하고, 세정, 건조 및 분쇄하여 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 0.22 μm 및 자장 79.6 kA/m (1,000 에르스토프)에 대하여 자화 강도 66.1 Am²/kg 및 잔류 자화 5.9 Am²/kg로 구체 구조를 갖는 자성 산화철 입자 2를 얻었다. 자성 산화철 입자 2의 성질은 하기 표 1에 제시한다.

[0260] < 자성 산화철 입자 3 내지 6 제조예 >

[0261] 자성 산화철 입자 2의 제조에서 공기의 취입량, 반응 온도 및 반응 시간을 변경하여 제조를 실시하여 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 0.14 μm , 0.30 μm , 0.07 μm 및 0.35 μm 의 자성 산화철 입자 3, 4, 5 및 6을 얻었다. 자성 산화철 입자 3 내지 6의 성질은 하기 표 1에 제시한다.

[0262] <표 1>

	형상	1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (μm)	자화 강도 (Am^2/kg)	잔류 자화 (Am^2/kg)	항자력 (kA/m)
자성 산화철 입자 1	판면체	0.20	65.9	7.3	20.0
자성 산화철 입자 2	구형	0.22	66.1	5.9	10.1
자성 산화철 입자 3	구형	0.14	64.2	7.9	11.5
자성 산화철 입자 4	구형	0.30	66.5	4.0	9.5
자성 산화철 입자 5	구형	0.07	62.0	10.0	15.3
자성 산화철 입자 6	구형	0.35	67.0	4.0	9.0

[0263]

[0264]

< 자성 토너 입자 1의 제조 >

[0265]

· 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 1 100.0 질량부

[0266]

(표 1에서 St/nBA 공중합체 1)

[0267]

(스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 질량비 = 78:22,

[0268]

글래스 전이 온도 (T_g) = 58℃,

[0269]

피크 분자량 = 8,500)

[0270]

· 자성체 95.0 질량부

[0271]

(자성 산화철 입자 1)

[0272]

· 폴리에틸렌 왁스 5.0 질량부

[0273]

(융점: 102℃)

[0274]

· 모노아조 염료의 철 착물 2.0 질량부

[0275]

(T-77: 호도가야 케미칼 컴파니, 리미티드)

[0276]

상기 제시된 출발 물질은 FM10C 헨셀 믹서 (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)를 사용하여 예비혼합한 후, 회전수 250 rpm으로 설정된 2축 혼련기/압출기 (PCM-30, 이케가이 아이언웍스 코포레이션)로 혼련물 출구 부근에서의 직접 온도가 145℃가 되도록 설정 온도를 조절하여 혼련하였다.

[0277]

생성된 용융-혼련물을 냉각시키고; 냉각된 용융-혼련물을 커터 밀로 조분쇄하고; 생성된 조분쇄물을 터보 밀 T-250 (터보 고교 컴파니, 리미티드)로 25 kg/hr의 공급 속도에서 배기 온도 38℃가 되도록 공기 온도를 조절하여 미분쇄하고; 코안다(Coanda) 효과에 기초한 다분할 분급기를 사용하여 분급을 실시하여 중량 평균 입자 직경 (D4) 8.4 μm 를 갖는 자성 토너 입자 1을 얻었다. 토너 입자 1에 대한 제조 조건 및 물성은 하기 표 2에 제시한다.

[0278]

< 자성 토너 입자 2의 제조 >

[0279]

미분쇄에 사용된 장치를 제트 밀 분쇄기로 변경시킨 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1의 제조에서와 동일한 방식으로 진행하여 자성 토너 입자 2를 얻었다. 자성 토너 입자 2에 대한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.

[0280]

< 자성 토너 입자 3의 제조 >

[0281]

자성 토너 입자 1의 제조에 사용된 터보 밀 T-250의 배출 온도를 다소 높은 44℃로 조절하여 자성 토너 입자의 평균 원형도를 높게 조정된 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1의 제조에서와 동일한 방식으로 자성 토너 입자 3을 얻었다. 자성 토너 입자 3의 제조 조건 및 물성은 하기 표 2에 제시한다.

[0282]

< 자성 토너 입자 4의 제조 >

[0283]

자성 토너 입자 1의 제조에서 자성 산화철 입자 1의 첨가량을 75 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 4를 얻었다. 자성 토너 입자 4에 대한 제조 조건 및 물성은 하기 표 2에 제시한다.

[0284]

< 자성 토너 입자 5의 제조 >

- [0285] 자성 토너 입자 2의 제조에 사용된 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 1 (스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 질량비 = 78:22, 글래스 전이 온도 (Tg) = 58℃, 피크 분자량 = 8,500)을 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 2 (스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 질량비 = 78 : 22, 글래스 전이 온도 (Tg) = 57℃, 피크 분자량 = 6,500)로 변경하고 그리고 자성 산화철 입자 1의 첨가량을 75 질량부로 변경시킨 것을 제외하고, 자성 토너 입자 2의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 5를 얻었다. 자성 토너 입자 5에 관한 제조 조건 및 물성은 하기 표 2에 제시한다.
- [0286] < 자성 토너 입자 6의 제조 >
- [0287] 자성 토너 입자 3의 제조에서 자성 산화철 입자 1의 첨가량을 75 질량부로 변경하고, 터보 밀 T-250의 배기 온도를 훨씬 더 높은 48℃로 제어하여 자성 토너 입자의 평균 원형도를 높게 조절하여 실시한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 3의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 6을 얻었다. 자성 토너 입자 6에 대한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.
- [0288] < 자성 토너 입자 7의 제조 >
- [0289] 자성 토너 입자 2의 제조에서 자성 산화철 입자 1의 첨가량을 60 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 2의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 7을 얻었다. 자성 토너 입자 7에 관한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.
- [0290] < 자성 토너 입자 8의 제조 >
- [0291] 자성 토너 1의 제조예의 외침 및 혼합 공정에 사용된 100 질량부의 자성 토너 입자 1 및 0.5 질량부의 실리카 미립자 1을 FM10C 헨셀 믹서 (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)에 투입하고, 혼합 및 교반을 2 분 동안 3,000 rpm에서 실시하였다.
- [0292] 그후, 열풍 블래스트(blast)를 사용하여 자성 토너 입자의 표면 개질을 실시하는 장치인 메테오레인보우 (Meteorainbow) (니폰 뉴매틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드)를 사용한 표면 개질로 상기 혼합 및 교반된 물질을 처리하였다. 표면 개질 조건은 출발 물질 공급 속도 2 kg/hr, 열풍 유량 700 ℓ/min 및 열풍 토출 온도 300℃ 이었다. 이러한 열풍 처리를 실시하여 자성 토너 입자 8을 얻었다. 자성 토너 입자 8에 관한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.
- [0293] < 자성 토너 입자 9의 제조 >
- [0294] 자성 토너 입자 8의 제조에서 첨가된 실리카 미립자 1의 첨가량을 1.5 질량부로 한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 8의 제조에서와 동일한 방식으로 진행하여 자성 토너 입자 9를 얻었다. 자성 토너 입자 9에 관한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.
- [0295] < 자성 토너 입자 10의 제조 >
- [0296] 자성 토너 입자 9의 제조에서 첨가한 실리카 미립자 1의 첨가량을 2.0 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 9의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 10을 얻었다. 자성 토너 입자 10에 관한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.
- [0297] < 자성 토너 입자 11의 제조 >
- [0298] 자성 토너 입자 2의 제조에서 자성 산화철 입자 1의 첨가량을 80 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 2의 제조에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 11을 얻었다. 자성 토너 입자 11에 관한 제조 조건 및 물성을 하기 표 2에 제시한다.

[0299] <표 2>

	수지	자성체	자성 산화철 입자 첨가량 (질량부)	분쇄 장치	분쇄시 배출 온도	표면 개질	평균 원형도	유전율 (pF/m)
자성 토너 입자 1	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	터보 밀	38°C	없음	0.946	46
자성 토너 입자 2	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	제트 밀	-	없음	0.935	46
자성 토너 입자 3	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	터보 밀	44°C	없음	0.955	46
자성 토너 입자 4	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	75	터보 밀	38°C	없음	0.946	40
자성 토너 입자 5	St/nBA 공중합체 2	자성 산화철 입자 1	75	제트 밀	-	없음	0.932	40
자성 토너 입자 6	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	75	터보 밀	48°C	없음	0.957	40
자성 토너 입자 7	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	60	제트 밀	-	없음	0.932	39
자성 토너 입자 8	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	터보 밀	38°C	있음	0.971	46
자성 토너 입자 9	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	터보 밀	38°C	있음	0.971	46
자성 토너 입자 10	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	95	터보 밀	38°C	있음	0.970	46
자성 토너 입자 11	St/nBA 공중합체 1	자성 산화철 입자 1	80	제트 밀	-	없음	0.931	43

[0300]

< 자성 토너 1의 제조예 >

[0301]

외침 및 혼합 공정은 자성 토너 입자 1에 도 6에 제시된 장치를 사용하여 실시하였다.

[0302]

본 실시예에서, 도 6에 도시된 장치의 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경은 130 mm이었으며; 사용된 장치는 처리 공간 (9)에 대한 용적이 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이었으며; 구동부 (8)의 정격 동력이 5.5 kW이었으며; 교반 부재 (3)는 도 7에 제시된 형상을 가졌다. 도 7에서 교반 부재 (3a) 및 교반 부재 (3b) 사이에서의 중첩 폭 d는 교반 부재 (3)의 최대 폭 D에 대하여 0.25D이었으며, 교반 부재 (3) 및 본체 케이싱 (1)의 내부와의 클리어런스는 3.0 mm이었다.

[0303]

[0304]

100 질량부의 자성 토너 입자 1, 2.00 질량부의 실리카 미립자 1 및 0.50 질량부의 자성 산화철 입자 1을 상기 기재된 장치 구조를 갖는 도 6에 도시된 장치에 투입하였다. BET 130 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 16 nm를 갖는 실리카 100 질량부를 핵사메틸디실라잔 10 질량부로 처리한 후, 디메틸실리콘 오일 10 질량부로 처리하여 실리카 미립자 1을 얻었다.

[0305]

투입후, 외침 처리 전 자성 토너 입자 및 실리카 미립자를 균일하게 혼합하기 위하여 예비혼합을 실시하였다. 예비혼합 조건은 하기와 같다. 구동부 (8) 동력을 0.1 W/g (구동부 (8)의 회전수 150 rpm)로 하고, 처리 시간을 1 분으로 하였다.

[0306]

예비혼합을 종료한 후 외침 및 혼합 공정을 실시하였다. 외침 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 5 분이었으며, 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하여 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (구동부 (8) 회전수 1,800 rpm)을 제공하였다. 외침 및 혼합 공정에 대한 조건을 하기 표 3에 제시한다.

[0307]

외침 및 혼합 공정후, 직경 500 mm 및 어퍼쳐 75 μm 를 갖는 스크린이 장착된 원형 진동 스크린을 사용하여 조립자 등을 제거하여 자성 토너 1을 얻었다. 자성 토너 1을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 18 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 1의 외침 조건 및 성질은 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.

[0308]

< 자성 토너 2의 제조예 >

[0309]

100 질량부의 자성 토너 입자 1 및 2.00 질량부의 실리카 미립자 2를 자성 토너 1의 제조예에 사용된 외침 장치 구조를 갖는 도 6에 도시된 장치에 투입하였다. BET 200 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 12 nm의 실리카 100 질량부를 핵사메틸디실라잔 10 질량부에 이어서 디메틸실리콘 오일 10 질량부로 처리하여 실리카 미립자 2를 얻었다.

[0310]

투입후, 외침 처리 전 자성 토너 입자 및 실리카 미립자를 균일하게 혼합하기 위하여 예비혼합을 실시하였다. 예비혼합 조건은 하기와 같다. 구동부 (8) 동력을 0.1 W/g (구동부 (8)의 회전수 150 rpm)로 하고, 처리 시간

을 1 분으로 하였다.

- [0311] 예비혼합을 종료한 후 외침 및 혼합 공정을 실시하였다. 외침 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 5 분이었으며, 교반 부재 (3)의 최외 단부의 돌레 속도를 조절하여 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (구동부 (8) 회전수 1,800 rpm)을 제공하였다. 외침 및 혼합 공정에 대한 조건을 하기 표 3에 제시한다.
- [0312] 외침 및 혼합 공정후, 0.50 질량부의 자성 산화철 입자 1을 첨가하고, 혼합을 3 분 동안 3,000 rpm에서 FM10C 헨셀 믹서 (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)를 사용하여 실시하였다.
- [0313] 그후, 직경 500 mm 및 어퍼쳐 75 μ m를 갖는 스크린이 장착된 원형 진동 스크린을 사용하여 조립자 등을 제거하여 자성 토너 2를 얻었다. 자성 토너 2에 대한 외침 조건을 하기 표 3에 제시하고, 자성 토너 2의 성질을 하기 표 4에 제시한다.
- [0314] < 자성 토너 3 제조예 >
- [0315] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 2를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 3을 얻었다. BET 비표면적 200 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 12 nm를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 2를 얻었다. 자성 토너 3을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 14 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 3의 외침 조건 및 성질은 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.
- [0316] < 자성 토너 4의 제조예 >
- [0317] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 3을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 4를 얻었다. BET 비표면적 90 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 25 nm를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 3을 얻었다. 자성 토너 4를 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 28 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 4의 외침 조건 및 성질은 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.
- [0318] < 자성 토너 5 내지 9 및 14 내지 46 제조예 및 비교 자성 토너 1 내지 19 및 21 내지 40의 제조예 >
- [0319] 자성 토너 1의 제조예에서 자성 토너 입자 1 대신에 표 3에 제시된 자성 토너 입자를 사용하고, 표 3에 제시된 외침 처방, 외침 장치 및 외침 조건을 사용하여 각각의 외침 처리를 실시하여 자성 토너 5 내지 9 및 14 내지 46 및 비교 자성 토너 1 내지 19 및 21 내지 40을 얻었다. 이들 자성 토너의 성질을 하기 표 4에 제시한다.
- [0320] 아나타제 산화티탄 (BET 비표면적: 80 m^2/g , 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1): 15 nm, 12 질량% 이소부틸트리메톡시실란으로 처리함)을 표 3에 언급된 티타니아 미립자에 사용하고, 알루미늄 미립자 (BET 비표면적: 70 m^2/g , 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1): 17 nm, 10 질량% 이소부틸트리메톡시실란으로 처리함)를 하기 표 3에 언급된 알루미늄 미립자에 사용하였다.
- [0321] 하기 표 3은 실리카 미립자 이외에 티타니아 미립자 및/또는 알루미늄 미립자의 첨가에 대한 실리카 미립자의 비율 (질량%)을 나타낸다. 비교 자성 토너 15 내지 19의 경우, 예비-혼합은 실시하지 않았으며, 외침 및 혼합 공정은 투입 직후 실시하였다. 하기 표 3에 언급된 하이브리다이저는 하이브리다이저 모델(Hybridizer Model) 1 (나라 머시너리 컴파니, 리미티드(Nara Machinery Co., Ltd.))이며, 하기 표 3에 언급된 헨셀 믹서는 FM10C (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)이다.
- [0322] < 자성 토너 10 제조예 >
- [0323] 자성 토너 1의 제조예와 동일한 장치 구조 (도 6에서의 장치)를 사용하여 하기 절차에 의하여 외침 및 혼합 처리를 실시하였다.
- [0324] 자성 토너 1의 제조예에서 첨가된 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부) 및 티타니아 미립자 (0.30 질량부)로 변경하였다.
- [0325] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 1, 0.70 질량부의 실리카 미립자 1, 0.30 질량부의 티타니아 미립자 및 0.50 질량부의 자성 산화철 입자 1을 투입한 후, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 예비 혼합을 실시하였다.
- [0326] 예비혼합을 종료한 후 실시한 외침 및 혼합 공정에서, 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (1,800 rpm의 구동부 (8) 회전수)를 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 돌레 속도를 조절하면서 2 분의 처리 시간 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시적으로 중지하였다. 그후, 잔존하는 실리카 미립자 1 (자성 토너 입자 100 질량부

에 대하여 1.00 질량부)의 추가 투입을 실시한 후, 다시 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (구동부 (8) 회전수 1,800 rpm)를 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 3 분의 처리 시간 동안 처리를 실시하여 5 분의 총 외침 및 혼합 공정을 제공한다.

- [0327] 외침 및 혼합 공정후, 자성 토너 1의 제조예에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 조립자 등을 제거하여 자성 토너 10을 얻었다. 자성 토너 10의 외침 조건 및 물성을 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.
- [0328] < 자성 토너 11의 제조예 >
- [0329] 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 장치 구조 (도 6에서의 장치)를 사용하여 하기 절차에 의하여 외침 및 혼합 공정을 실시하였다.
- [0330] 자성 토너 1의 제조예에서 첨가한 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부) 및 티타니아 미립자 (0.30 질량부)로 변경하였다.
- [0331] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 1, 1.70 질량부의 실리카 미립자 1 및 0.50 질량부의 자성 산화철 입자 1을 투입한 후, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 예비혼합을 실시하였다.
- [0332] 예비혼합을 종료한 후 실시한 외침 및 혼합 공정에서, 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (1,800 rpm의 구동부 (8) 회전수)를 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 2 분의 처리 시간 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시적으로 중지하였다. 그후, 잔존하는 티타니아 미립자 (자성 토너 입자 100 질량부에 대하여 0.30 질량부)의 추가 투입을 실시한 후, 다시 일정한 구동부 (8) 동력 1.0 W/g (구동부 (8) 회전수 1,800 rpm)를 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 3 분의 처리 시간 동안 처리를 실시하여 5 분의 총 외침 및 혼합 공정을 제공한다.
- [0333] 외침 및 혼합 공정후, 자성 토너 1의 제조예에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 조립자 등을 제거하여 자성 토너 11을 얻었다. 자성 토너 11의 외침 조건 및 물성을 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.
- [0334] < 자성 토너 12의 제조예 >
- [0335] 실리카 미립자 1의 첨가량을 1.80 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 1의 제조예에서와 같이 처리하여 자성 토너 12를 얻었다. 자성 토너 12를 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 18 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 12의 외침 조건 및 성질은 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.
- [0336] < 자성 토너 13의 제조예 >
- [0337] 실리카 미립자 3의 첨가량을 1.80 질량부로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 4의 제조예에서와 같이 처리하여 자성 토너 13을 얻었다. 자성 토너 13을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 28 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 13의 외침 조건은 하기 표 3에 제시하고, 자성 토너 13의 성질은 하기 4에 제시한다.
- [0338] < 비교 자성 토너 20의 제조예 >
- [0339] 실리카 미립자 1 (3.10 질량부) 대신에 실리카 미립자 4 (2.00 질량부)를 사용한 것을 제외하고, 비교 자성 토너 17의 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 비교 자성 토너 20을 얻었다. BET 비표면적 30 m²/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 51 nm를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 4를 얻었다. 비교 자성 토너 20을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 53 nm의 값을 얻었다. 비교 자성 토너 20의 외침 조건 및 성질은 하기 표 3 및 4에 각각 제시한다.

[0340]

<표 3-1>

자성 토너 번호	자성 토너 입자	외 침체					실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 외침 조건			자성 산화철 입자 외침 조건
		무기 미립자 (질량부)			자성 산화철 입자				외침 경치	혼합 조건	혼합 시간	
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자	종류	첨가량 (질량부)						
1	자성 토너 입자 1	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
2	자성 토너 입자 1	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	B
3	자성 토너 입자 1	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
4	자성 토너 입자 1	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
5	자성 토너 입자 2	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
6	자성 토너 입자 3	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
7	자성 토너 입자 4	2.18			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
8	자성 토너 입자 1	1.70	0.30		자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
9	자성 토너 입자 1	1.70	0.16	0.14	자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
10	자성 토너 입자 1	1.70	0.30		자성 산화철 입자 1	0.50	85	80	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
11	자성 토너 입자 1	1.70	0.30		자성 산화철 입자 1	0.50	85	90	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
12	자성 토너 입자 1	1.80			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
13	자성 토너 입자 1	1.80			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
14	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
15	자성 토너 입자 1	1.28	0.22		자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
16	자성 토너 입자 1	1.28	0.12	0.10	자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
17	자성 토너 입자 1	2.60			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 외침

B: 무기 미립자 외침후 첨가하여 랜셀 믹서로 외침

[0341]

[0342]

<표 3-2>

자성 토너 번호	자성 토너 입자	외 침체					실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 외침 조건			자성 산화철 입자 외침 조건
		무기 미립자 (질량부)			자성 산화철 입자				외침 경치	혼합 조건	혼합 시간	
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자	종류	첨가량 (질량부)						
18	자성 토너 입자 1	2.21	0.39		자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
19	자성 토너 입자 1	2.21	0.21	0.18	자성 산화철 입자 1	0.50	85	85	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
20	자성 토너 입자 2	1.50			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
21	자성 토너 입자 3	1.50			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
22	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
23	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
24	자성 토너 입자 2	1.50			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
25	자성 토너 입자 3	1.50			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
26	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
27	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
28	자성 토너 입자 2	2.60			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
29	자성 토너 입자 3	2.60			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
30	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
31	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A
32	자성 토너 입자 2	2.60			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
33	자성 토너 입자 3	2.60			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
34	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	0.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
35	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	5.00	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 외침

B: 무기 미립자 외침후 첨가하여 랜셀 믹서로 외침

[0343]

[0344] <표 3-3>

자성 토너 번호	자성 토너 입자	외접제					실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 외접 조건			자성 산화철 입자 외접 조건
		무기 미립자 (질량부)			자성 산화철 입자				외접 장치	혼합 조건	혼합 시간	
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자	종류	첨가량 (질량부)						
36	자성 토너 입자 2	2.60			자성 산화철 입자 2	0.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
37	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 3	0.50	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
38	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 4	0.50	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
39	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 5	0.50	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
40	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A
41	자성 토너 입자 5	2.18			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
42	자성 토너 입자 6	2.18			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
43	자성 토너 입자 11	2.09			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
44	자성 토너 입자 7	2.23			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
45	자성 토너 입자 7	2.31			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	하이브리드이어	6000rpm	5min	A
46	자성 토너 입자 7	2.31			자성 산화철 입자 6	0.50	100	100	하이브리드이어	7000rpm	5min	A

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 외접

B: 무기 미립자 외접후 첨가하여 랜셀 믹서로 외접

[0345]

[0346]

<표 3-4>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자	외접제					실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 외접 조건			자성 산화철 입자 외접 조건
		무기 미립자 (질량부)			자성 산화철 입자				외접 장치	혼합 조건	혼합 시간	
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자	종류	첨가량 (질량부)						
1	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	3000rpm	2min	A
2	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	5min	A
3	자성 토너 입자 1	2.60			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	3000rpm	2min	A
4	자성 토너 입자 1	2.60			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	5min	A
5	자성 토너 입자 1	3.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	3000rpm	2min	A
6	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	하이브리드이어	6000rpm	5min	A
7	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	하이브리드이어	7000rpm	8min	A
8	자성 토너 입자 8	1.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	2min	A
9	자성 토너 입자 8	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	2min	A
10	자성 토너 입자 9	1.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	2min	A
11	자성 토너 입자 9	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	2min	A
12	자성 토너 입자 10	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	랜셀 믹서	4000rpm	2min	A
13	자성 토너 입자 1	1.60	0.40		자성 산화철 입자 1	0.50	80	80	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
14	자성 토너 입자 1	1.60	0.20	0.20	자성 산화철 입자 1	0.50	80	80	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 외접

B: 무기 미립자 외접후 첨가하여 랜셀 믹서로 외접

[0347]

[0348]

<표 3-5>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자	외접제					실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 외접 조건			자성 산화철 입자 외접 조건
		무기 미립자 (질량부)			자성 산화철 입자				외접 장치	혼합 조건	혼합 시간	
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자	종류	첨가량 (질량부)						
15	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	예비혼합 없음 0.6Wg(1300rpm)	3min	A
16	자성 토너 입자 1	1.20			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	예비혼합 없음 0.6Wg(1300rpm)	3min	A
17	자성 토너 입자 1	3.10			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	예비혼합 없음 1.6Wg(2560rpm)	3min	A
18	자성 토너 입자 1	2.60			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	예비혼합 없음 0.6Wg(1300rpm)	3min	A
19	자성 토너 입자 1	1.50			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	예비혼합 없음 2.2Wg(3300rpm)	5min	A
20	자성 토너 입자 1	2.00			자성 산화철 입자 1	0.50	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
21	자성 토너 입자 2	2.00			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
22	자성 토너 입자 3	2.00			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
23	자성 토너 입자 4	2.18			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A
24	자성 토너 입자 4	2.18			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.0Wg(1800rpm)	5min	A

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 외접

B: 무기 미립자 외접후 첨가하여 랜셀 믹서로 외접

[0349]

[0350]

<표 3-6>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자	의첩제				자성 산화철 입자 종류	첨가량 (질량부)	실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	무기 미립자 등의 의첩 조건			자성 산화철 입자 의첩 조건
		무기 미립자 (질량부)			의첩 장치					혼합 조건	혼합 시간		
		실리카 미립자	티타니아 미립자	알루미나 미립자									
25	자성 토너 입자 2	1.50			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
26	자성 토너 입자 3	1.50			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
27	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
28	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
29	자성 토너 입자 2	1.50			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
30	자성 토너 입자 3	1.50			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
31	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
32	자성 토너 입자 4	1.63			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
33	자성 토너 입자 2	2.60			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
34	자성 토너 입자 3	2.60			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
35	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
36	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	1.6Wg(2560rpm)	5min	A	
37	자성 토너 입자 2	2.60			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
38	자성 토너 입자 3	2.60			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
39	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	0.08	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	
40	자성 토너 입자 4	2.83			자성 산화철 입자 1	5.10	100	100	도 6	0.6Wg(1300rpm)	5min	A	

A: 무기 미립자와 동시에 첨가하여 의첩

B: 무기 미립자 의첩후 첨가하여 랜셀 믹서로 의첩

[0351]

[0352]

<표 4-1>

자성 토너 번호	자성 토너 입자 표면에 존재하는 자성 산화철 입자 (질량%)	피복물 A (%)	B/A	피복물 A의 변동 계수 (%)	유전율 ε' (pF/m)	평균 원형도
1	0.50	55.1	0.69	6.4	46.0	0.946
2	0.51	54.8	0.69	6.5	45.8	0.946
3	0.51	58.1	0.72	6.2	45.9	0.946
4	0.49	50.2	0.63	9.2	45.8	0.946
5	0.51	54.9	0.69	6.7	46.0	0.935
6	0.50	55.6	0.67	6.8	45.9	0.955
7	0.51	55.1	0.69	6.5	40.0	0.946
8	0.51	54.7	0.68	6.6	46.1	0.946
9	0.51	55.3	0.69	6.7	46.0	0.946
10	0.49	54.1	0.67	6.5	45.9	0.946
11	0.48	55.1	0.69	6.6	46.0	0.946
12	0.49	50.3	0.69	6.5	46.0	0.946
13	0.50	48.9	0.64	9.8	46.1	0.946
14	0.51	45.5	0.72	6.7	46.1	0.946
15	0.50	45.6	0.72	6.8	46.0	0.946
16	0.49	45.4	0.71	6.8	45.9	0.946
17	0.49	68.4	0.67	6.4	45.9	0.946
18	0.50	68.8	0.69	6.6	46.0	0.946
19	0.50	67.8	0.68	6.5	46.1	0.946
20	0.10	45.3	0.84	6.6	45.8	0.935
21	5.00	46.0	0.83	6.5	45.9	0.955
22	0.10	45.2	0.84	6.6	39.9	0.946
23	4.90	45.1	0.84	6.6	40.0	0.946
24	0.10	45.9	0.52	7.1	46.0	0.935
25	5.00	46.0	0.53	6.9	45.8	0.955
26	0.10	45.2	0.52	7.1	40.0	0.946
27	4.80	45.1	0.52	7.1	40.1	0.946
28	0.10	69.1	0.84	6.1	46.0	0.935
29	4.90	68.8	0.83	6.5	46.0	0.955
30	0.10	69.1	0.84	6.1	40.0	0.946
31	5.00	69.0	0.84	6.1	40.1	0.946
32	0.10	69.0	0.52	6.6	46.0	0.935
33	5.00	68.9	0.53	6.7	45.8	0.955
34	0.10	69.0	0.52	6.5	40.0	0.946
35	4.90	68.9	0.52	6.6	39.9	0.946
36	0.11	69.0	0.52	6.7	46.0	0.935
37	0.50	69.0	0.52	6.6	39.9	0.946
38	0.49	68.8	0.52	6.7	40.0	0.946
39	0.49	68.9	0.52	6.6	40.1	0.946
40	0.50	69.0	0.52	6.6	40.0	0.946
41	0.50	54.6	0.69	6.2	40.2	0.932
42	0.49	55.1	0.70	6.4	40.0	0.957
43	0.48	55.1	0.70	6.4	43.0	0.931
44	0.49	54.7	0.69	6.4	39.0	0.932
45	0.50	55.5	0.69	12.4	39.1	0.932
46	0.51	55.0	0.70	11.2	39.0	0.932

[0353]

[0354] <표 4-2>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자 표면에 존재하는 자성 산화철 입자 (질량%)	피복률 A (%)	B/A	피복률 A의 변동 계수 (%)	유전율 ε'	평균 원형도
1	0.51	36.0	0.41	17.8	46.1	0.946
2	0.49	38.1	0.42	18.1	46.2	0.946
3	0.50	50.1	0.35	13.1	46.0	0.946
4	0.50	52.3	0.36	12.0	45.9	0.946
5	0.50	72.0	0.45	14.0	45.9	0.946
6	0.50	43.4	0.83	13.3	45.8	0.946
7	0.51	44.6	0.85	12.6	46.0	0.946
8	0.52	42.5	0.47	15.1	46.0	0.971
9	0.49	55.2	0.48	14.7	45.7	0.970
10	0.48	63.0	0.88	13.1	46.0	0.971
11	0.50	71.4	0.82	12.9	45.8	0.970
12	0.50	72.0	0.88	12.9	45.9	0.970
13	0.49	54.0	0.68	7.9	46.0	0.946
14	0.50	53.3	0.65	8.8	46.1	0.946
15	0.50	46.1	0.47	12.3	46.0	0.946
16	0.52	43.0	0.53	13.4	46.0	0.946
17	0.50	73.1	0.53	12.3	45.8	0.946
18	0.51	68.1	0.47	11.9	45.9	0.946
19	0.50	46.9	0.88	12.5	46.0	0.946
20	0.50	35.8	0.48	10.2	46.0	0.946
21	0.08	55.1	0.70	6.6	46.1	0.935
22	5.10	55.5	0.69	6.5	46.0	0.955
23	0.08	55.1	0.70	6.6	40.0	0.946
24	5.20	55.5	0.69	6.5	39.9	0.946
25	0.07	45.9	0.84	6.5	46.0	0.935
26	5.10	46.2	0.83	6.2	46.1	0.955
27	0.07	45.9	0.84	6.5	40.0	0.946
28	5.10	46.2	0.83	6.2	40.1	0.946
29	0.08	45.5	0.52	6.5	46.0	0.935
30	5.20	46.0	0.52	6.6	45.9	0.955
31	0.08	45.5	0.52	6.5	40.0	0.946
32	5.10	46.0	0.52	6.6	39.9	0.946
33	0.08	69.1	0.82	6.1	46.0	0.935
34	5.20	68.5	0.84	6.9	46.1	0.955
35	0.08	69.1	0.82	6.1	40.0	0.946
36	5.10	68.5	0.84	6.9	39.8	0.946
37	0.08	69.3	0.52	6.4	45.9	0.935
38	5.20	69.0	0.51	6.6	46.0	0.955
39	0.07	69.3	0.52	6.4	40.0	0.946
40	5.10	69.0	0.51	6.6	39.8	0.946

[0355]

< 실시예 1 >

[0356]

(화상 형성 장치)

[0357]

[0358]

화상 형성 장치는 직경 10 mm의 직경을 갖는 토너 담지체가 탑재된 LBP-3100 (캐논, 인코포레이티드(Canon, Inc.))이었으며; 외부 전원을 접속하여 전사 바이어스를 변경시켜 개조하였다. 높은 전사 바이어스에 의하여 방전을 촉진하여 전사 결함의 엄격한 평가가 가능하다. 또한, 전사성은 일반적으로 고습 환경하에서 엄격하게 수행하였다. 이러한 개조된 장치 및 자성 토너 1을 사용하여, 통상의 전사 바이어스 (0.5 kV)에서 고온 고습 환경 (32.5°C/80% RH)에서 인자율이 2%인 황선을 1매 간헐 모드로 1,500매 화상 인쇄 테스트를 실시하였다. 1,500매를 인쇄한 후, 솔리드 블랙 화상을 1매 출력하였다. 그 후, 전사 바이어스를 1.5 kV로 설정하고, 솔리드 블랙 화상을 출력하였다.

[0359]

다른 한편으로, 이러한 개조된 장치 및 자성 토너 1을 사용하여 통상의 전사 바이어스 (1 kV)에서 상온 상습 환경 (23.0°C/50% RH)에서 인자율이 2%인 황선을 1매 간헐 모드로 1,500매 화상 인쇄 테스트를 실시하였다. 1,500매를 인쇄한 후, 솔리드 블랙 화상을 1매 출력하였다. 그 후, 전사 바이어스를 1.5 kV로 설정하고, 솔리드 블랙 화상을 출력하였다.

[0360]

결과에 의하면, 내구성 테스트 전 및 후 모두에서 화상 농도가 높고, 전사 결함이 없으며, 비화상 부위로의 포깅이 적은 화상을 얻을 수 있었다. 평가 결과를 하기 표 5에 제시한다.

[0361]

본 발명의 실시예 및 비교예에서 실시한 평가에 사용된 평가 방법 및 관련 판단기준을 하기에 기재한다.

[0362]

< 화상 농도 >

[0363]

화상 농도의 경우, 통상 전사 바이어스로 출력한 솔리드 흑색 화상부의 화상 농도를 맥베쓰(MacBeth) 반사 농도계 (맥베쓰 코포레이션(MacBeth Corporation))로 측정하였다. 화상 농도로서 1.45 이상은 매우 양호한 것으로

평가하며; 1.35 이상의 화상 농도는 우수한 것으로 평가하며, 1.30 이상의 화상 밀도는 실용 가능한 레벨인 것으로 평가하였다.

[0364] < 포깅 >

[0365] 백색 화상을 출력하고, 도쿄 덴쇼쿠 컴파니, 리미티드(Tokyo Denshoku Co., Ltd.)로부터의 리플렉트미터 모델 (REFLECTMETER MODEL) TC-6DS를 사용하여 그의 반사율을 측정하였다. 다른 한편으로, 백색 화상 형성전 전사지 (표준지)에 대하여 유사하게 반사율을 측정하였다. 필터로서 그린 필터를 사용하였다. 백색 화상의 출력전의 반사율 및 백색 화상의 출력후의 반사율로부터 하기 수학적식을 사용하여 포깅을 계산하였다.

[0366] 포깅 (반사율)(%) = 표준지의 반사율 (%) - 백색 화상 샘플의 반사율 (%)

[0367] 포깅을 평가하기 위한 기준은 하기와 같다.

[0368] A : 매우 양호 (0.5% 미만)

[0369] B : 양호 (1.0% 미만 및 0.5% 이상)

[0370] C : 보통 (1.5% 미만 및 1.0% 이상)

[0371] D : 불량 (1.5% 이상)

[0372] < 전사 결함 >

[0373] 전술한 전사 바이어스를 1.5 kV로 변경하여 출력한 솔리드 흑색 화상을 시각적으로 평가하였다. 전술한 방전의 발생은 높은 전사 바이어스에서 촉진되므로, 전사성은 엄격하게 평가될 수 있다.

[0374] A : 매우 양호 (전사 결함이 발생하지 않음).

[0375] B : 일부 화상 농도 불균일이 존재하지만, 실용적으로는 화상은 문제가 없음.

[0376] C : 화상 농도 불균일이 전체 표면에 나타났으나, 실용적으로는 화상은 문제가 없음.

[0377] D : 명확한 화상 농도 불균일이 나타남. 실용적으로는 화상은 바람직하지 않음.

[0378] E : 백색 공극 부위가 솔리드 흑색 화상에 나타남. 실용적으로는 화상은 바람직하지 않음.

[0379] < 실시예 2 내지 46 >

[0380] 자성 토너 2 내지 46을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1에서와 같이 화상 출력 테스트를 실시하였다. 결과에 의하면, 모든 자성 토너는 전-내구성 및 후-내구성 테스트에서 실용상 문제가 되지 않는 레벨 이상에서 화상을 제공하였다. 평가 결과는 하기 표 5에 제시한다.

[0381] < 비교예 1 내지 40 >

[0382] 비교 자성 토너 1 내지 40을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1에서와 같이 화상 출력 테스트를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 5에 제시한다.

[0383]

<표 5-1>

	자성 토너 번호	상온 상습 환경			고온 고습 환경		
		농도	포깅	전사 결함	농도	포깅	전사 결함
실시예 1	1	1.50	0.4	A	1.51	0.4	A
실시예 2	2	1.51	0.4	A	1.49	0.5	A
실시예 3	3	1.49	0.4	A	1.48	0.6	A
실시예 4	4	1.49	0.5	A	1.48	0.6	A
실시예 5	5	1.48	0.4	A	1.46	0.6	A
실시예 6	6	1.47	0.3	A	1.46	0.5	A
실시예 7	7	1.50	0.6	A	1.49	0.6	B
실시예 8	8	1.46	0.4	A	1.44	0.6	A
실시예 9	9	1.45	0.4	A	1.43	0.6	A
실시예 10	10	1.43	0.4	A	1.42	0.6	A
실시예 11	11	1.42	0.5	A	1.43	0.6	A
실시예 12	12	1.50	0.4	A	1.51	0.6	A
실시예 13	13	1.49	0.4	A	1.51	0.6	A
실시예 14	14	1.39	0.8	A	1.35	0.7	A
실시예 15	15	1.37	0.7	A	1.35	0.8	A
실시예 16	16	1.37	0.8	A	1.36	0.8	A
실시예 17	17	1.43	0.5	A	1.44	0.6	A
실시예 18	18	1.40	0.6	A	1.39	0.7	A
실시예 19	19	1.39	0.6	A	1.38	0.6	A
실시예 20	20	1.39	0.8	A	1.35	0.7	A
실시예 21	21	1.38	0.8	A	1.35	0.7	A
실시예 22	22	1.37	0.8	A	1.35	0.6	B
실시예 23	23	1.39	0.7	A	1.35	0.6	B
실시예 24	24	1.38	0.8	A	1.35	0.7	A
실시예 25	25	1.38	0.8	A	1.34	0.7	A
실시예 26	26	1.37	0.8	A	1.35	0.7	B
실시예 27	27	1.38	0.7	A	1.35	0.7	B
실시예 28	28	1.50	0.4	A	1.51	0.6	A
실시예 29	29	1.49	0.4	A	1.50	0.6	A
실시예 30	30	1.49	0.4	A	1.50	0.6	B
실시예 31	31	1.48	0.4	A	1.49	0.6	B
실시예 32	32	1.50	0.4	A	1.50	0.6	A
실시예 33	33	1.51	0.4	A	1.50	0.6	A
실시예 34	34	1.50	0.4	A	1.49	0.6	B
실시예 35	35	1.49	0.4	A	1.48	0.6	B
실시예 36	36	1.32	0.5	A	1.31	0.6	A
실시예 37	37	1.31	0.4	A	1.31	0.6	B
실시예 38	38	1.31	0.4	A	1.30	0.6	B
실시예 39	39	1.32	1.1	A	1.31	0.9	B
실시예 40	40	1.31	1.1	A	1.31	0.8	B
실시예 41	41	1.31	1.2	B	1.30	0.8	B
실시예 42	42	1.32	1.2	B	1.31	0.7	B
실시예 43	43	1.31	1.1	A	1.30	0.7	B
실시예 44	44	1.32	1.1	B	1.30	0.8	C
실시예 45	45	1.32	1.2	C	1.31	0.8	C
실시예 46	46	1.32	1.3	C	1.31	0.9	C

[0384]

[0385] <표 5-2>

	비교 자성 토너 번호	상온 상습 환경			고온 고습 환경		
		농도	포강	전사 결함	농도	포강	전사 결함
비교예 1	1	1.35	0.7	D	1.35	0.6	D
비교예 2	2	1.33	0.8	D	1.35	0.7	D
비교예 3	3	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
비교예 4	4	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
비교예 5	5	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
비교예 6	6	1.35	0.7	C	1.35	0.7	D
비교예 7	7	1.36	0.6	C	1.35	0.6	D
비교예 8	8	1.35	0.6	D	1.34	0.6	E
비교예 9	9	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
비교예 10	10	1.36	0.6	D	1.34	0.7	D
비교예 11	11	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
비교예 12	12	1.50	0.4	D	1.51	0.6	E
비교예 13	13	1.33	0.8	C	1.35	0.9	D
비교예 14	14	1.32	0.8	C	1.35	0.8	D
비교예 15	15	1.34	0.7	C	1.35	0.8	D
비교예 16	16	1.34	0.6	C	1.34	0.7	D
비교예 17	17	1.22	0.4	C	1.30	0.6	D
비교예 18	18	1.50	0.4	C	1.51	0.6	D
비교예 19	19	1.35	0.7	C	1.35	0.6	D
비교예 20	20	1.40	0.4	D	1.39	0.6	D
비교예 21	21	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 22	22	1.25	0.2	C	1.32	0.3	A
비교예 23	23	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 24	24	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 25	25	1.35	0.6	E	1.36	0.6	E
비교예 26	26	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 27	27	1.35	0.6	E	1.36	0.7	E
비교예 28	28	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 29	29	1.35	0.7	E	1.36	0.7	E
비교예 30	30	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 31	31	1.34	0.6	E	1.36	0.6	E
비교예 32	32	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 33	33	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 34	34	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 35	35	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 36	36	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 37	37	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 38	38	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
비교예 39	39	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
비교예 40	40	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A

[0386]

[0387]

본 발명을 예시의 실시양태를 참조하여 기재하지만, 본 발명은 개시된 예시의 실시양태에 한정되지 않는 것으로 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 그러한 변형 및 등가의 구조 및 기능 모두를 포괄하도록 하는 광의의 해석을 따라야 한다.

[0388]

본원은 2012년 2월 1일자로 출원된 일본 특허 출원 제2012-019518호를 우선권주장하며, 이 출원은 본원에 그 전문이 참조로 인용된다.

부호의 설명

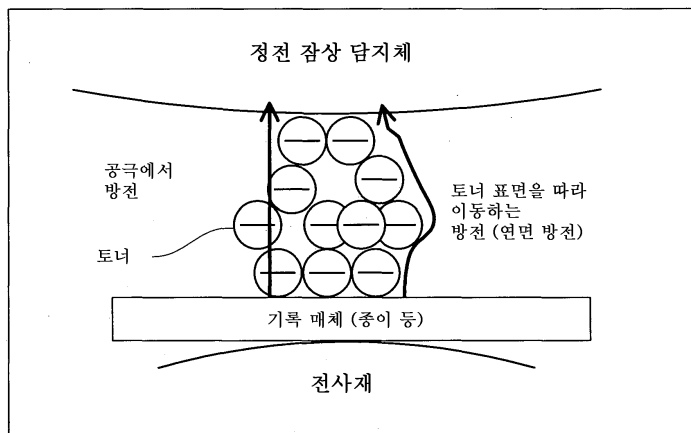
[0389]

- 1: 본체 케이싱
- 2: 회전체
- 3, 3a, 3b: 교반 부재
- 4: 자켓
- 5: 원료 투입구
- 6: 제품 배출구
- 7: 중심축
- 8: 구동부
- 9: 처리 공간

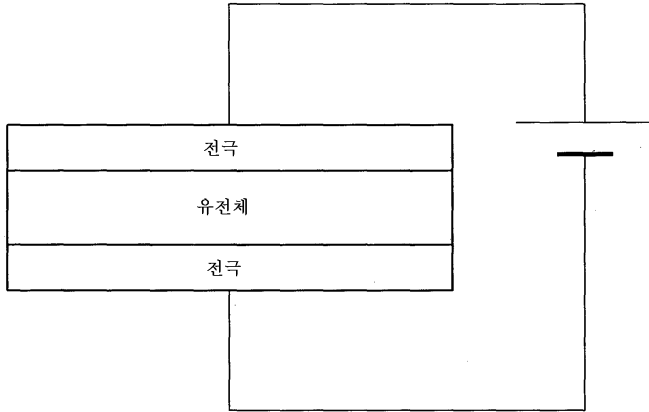
- 10: 회전체 단부 표면
- 11: 회전 방향
- 12: 역방향
- 13: 순방향
- 16: 원료 투입구 내부 피스
- 17: 제품 배출구 내부 피스
- d: 교반 부재의 중첩 부분을 나타내는 거리
- D: 교반 부재 폭
- 100: 정전 잠상-담지체 (감광체)
- 102: 토너 담지체 (현상 슬리브)
- 103: 현상 블레이드
- 114: 전사 부재 (전사 롤러)
- 116: 클리너
- 117: 대전 부재 (대전 롤러)
- 121: 레이저 발생 장치 (잠상-형성 수단, 노광 장치)
- 123: 레이저
- 124: 레지스터 롤러
- 125: 반송 벨트
- 126: 정착 유닛
- 140: 현상기
- 141: 교반 부재

도면

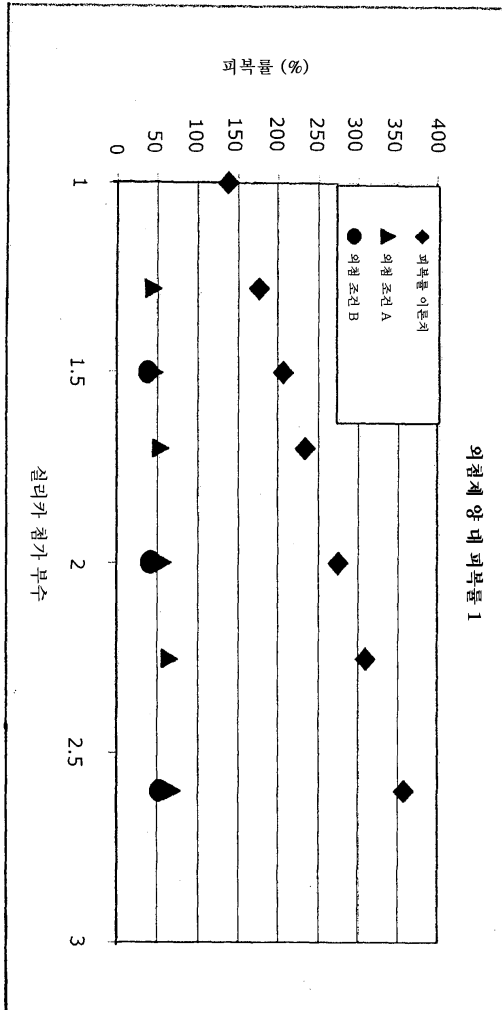
도면1



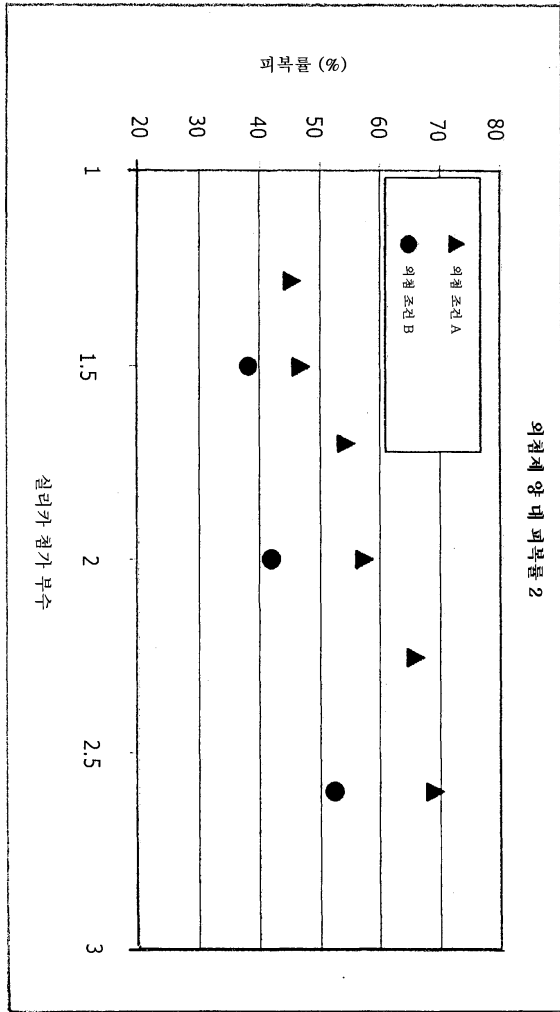
도면2



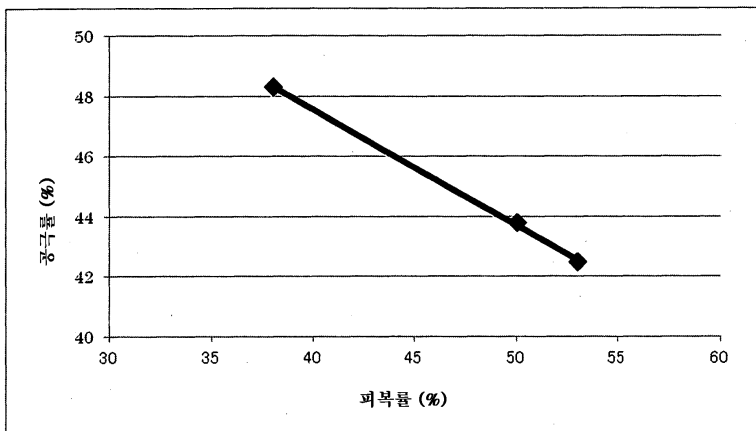
도면3



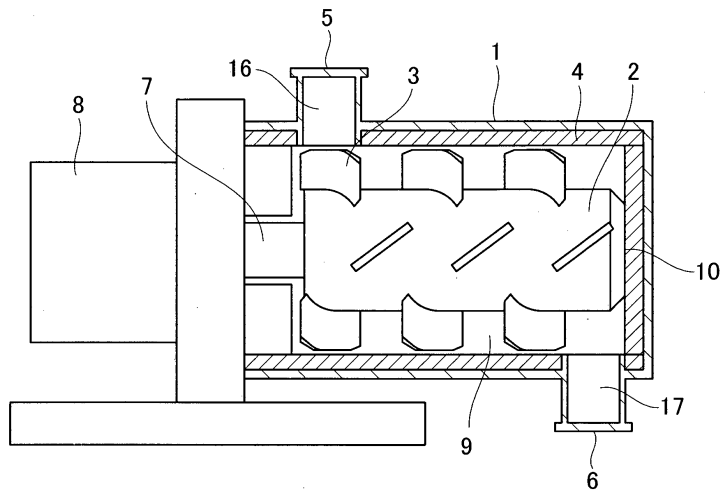
도면4



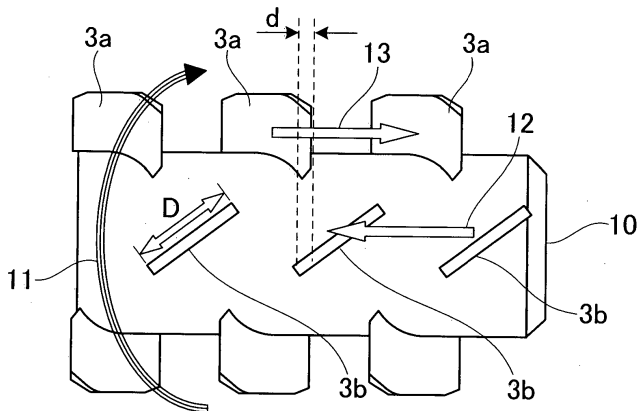
도면5



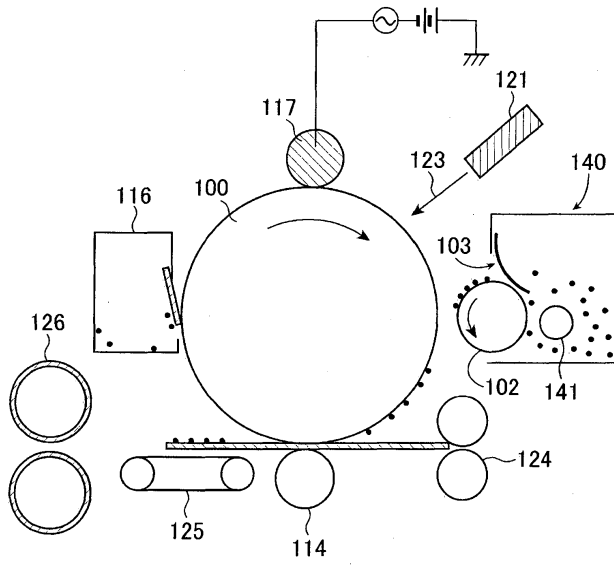
도면6



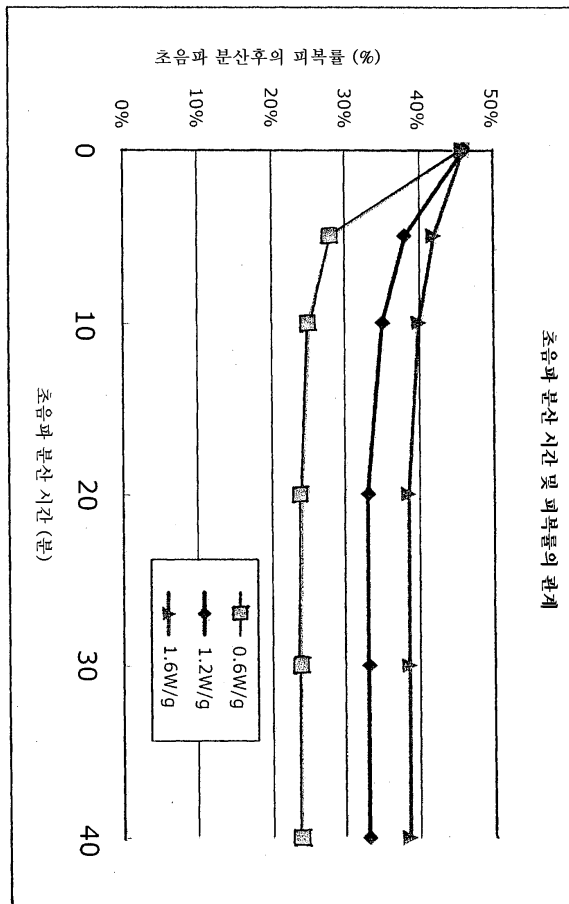
도면7



도면8



도면9



도면10

