



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월04일
(11) 등록번호 10-1618491
(24) 등록일자 2016년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/083 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7023341
(22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
심사청구일자 2014년08월21일
(85) 번역문제출일자 2014년08월21일
(65) 공개번호 10-2014-0119755
(43) 공개일자 2014년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/052787
(87) 국제공개번호 WO 2013/115413
국제공개일자 2013년08월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-019517 2012년02월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008015248 A
KR1020030053023 A
JP2007033485 A
W02009145866 A1

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
(72) 발명자
오오모리 아츠히코
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 4 항

심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 자성 토너

(57) 요약

본 발명은 결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자 및, 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며, 상기 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 티탄산스트론튬 미립자 및 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% 이상인 자성 토너에 관한 것이다. 게다가, 자성 토너는 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 특징적인 피복 상태를 가지며, 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]는 규정된 범위 내에 포함된다.

(72) 발명자

하세가와 유스케

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

다나카 게이스케

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

명세서

청구범위

청구항 1

결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자 및,

자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며,

자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가, 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 산화물 미립자 및 티탄산스트론튬 미립자를 포함하고, 금속 산화물 미립자의 85 질량% 이상이 실리카 미립자이며,

무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복률 A (%)로 하고, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률을 피복률 B (%)로 할 때, 자성 토너는 45.0% 이상 및 70.0% 이하의 피복률 A 및 0.50 이상 내지 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,

티탄산스트론튬 미립자의 함유량이 자성 토너의 총량에 대하여 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하이고,

티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 이상 내지 300 nm 이하이고,

음의 전압 인가 중의 자력 분리 테스트에서, 티탄산스트론튬 미립자의 유리율이 10% 이상이고,

자성 토너의 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]가 1.30 이하인 자성 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 79.6 kA/m의 자기장에서, 자성 토너의 자화의 강도 (σ_s)에 대한 잔류 자화 (σ_r)의 비 [σ_r/σ_s]가 0.09 이하인 자성 토너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 피복률 A에 대한 변동 계수가 10.0% 이하인 자성 토너.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 주사형 프로브 현미경에 의하여 측정시 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기 (Ra)가 30.0 nm 이상 내지 70.0 nm 이하인 자성 토너.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진법, 정전 기록법 및 자기 기록법 등에 사용하기 위한 자성 토너에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자사진법의 실시에는 다수의 방법이 공지되어 있다. 일반적으로, 정전 잠상 담지체를 대전시키는 대전 단계; 정전된 정전 잠상 담지체에 정전 잠상을 형성시키는 정전 잠상 형성 단계; 정전 잠상 담지체의 위에 자성 토너 상을 형성하기 위하여 자성 토너 담지체의 위에 지지시킨 자성 토너에 의하여 정전 잠상을 현상시키는 단계; 정전 잠상 담지체의 위에 토너 화상을 전사재로 전사시키는 전사 단계; 토너 화상을 열 또는 압력 등에 의하여 기록 매체의 위에 정착시키는 정착 단계; 및 클리닝 블레이드에 의하여 정전 잠상 담지체 위의 자성 토너를 제거하는 클리닝 단계를 갖는 화상 형성 절차에 의하여 복사물을 얻는 방법이 있다. 이와 같은 화상 형성 장치의 예로는 복사기 및 프린터가 있다.

[0003] 복사기 및 프린터 등의 화상 형성 장치는 최근 수년간 그의 의도한 적용에 및 사용 환경에서의 다양화가 증가됨

과 동시에 고속화, 고화질화 및 고안정화에서의 추가의 개선에 대하여 요구되고 있다. 예를 들면, 종래에는 주로 사무실 환경에서 사용된 프린터가 또한 가혹한 환경하에서도 사용되도록 하며, 그와 같은 환경하에서조차 안정한 화상을 생성하는 것이 중요하게 되었다.

- [0004] 복사기 및 프린터는 또한 장치의 소형화 및 에너지 효율 향상이 진행 중이며, 이러한 점에서 바람직한 자성 토너를 사용하는 자성 1성분 현상 방식이 바람직하게 사용된다.
- [0005] 자성 1성분 현상 방식에서, 그의 내부에 자석 롤 등의 자기장을 생성하는 수단을 설치하는 토너 담지체(이하, 현상 슬리브로 지칭함)를 사용하여 현상 영역에 자성 토너를 반송하여 현상을 실시한다. 게다가, 주로 자성 토너와 마찰 대전 부여 부재, 예를 들면 현상 슬리브 사이를 마찰시켜 야기된 마찰 대전에 의하여 자성 토너에 전하를 부여한다. 현상 슬리브를 소형화하는 것은 특히 장치의 소형화의 관점에서 중요한 기술이다.
- [0006] 예를 들면, 외침제에 의한 자성 토너의 피복이 불충분하거나 또는 자성 토너가 가혹한 환경, 예를 들면 고온 고습 환경(이하, 가혹한 환경은 40℃ 및 95% RH의 조건을 지칭함)에서 사용될 경우, 그의 마찰 대전이 균일하게 진행될 수 없어서 자성 토너의 대전은 불균일하게 될 수 있다.
- [0007] 그 결과, 자성 토너의 일부만이 과잉으로 대전되는, 이른바 차지-업(charge-up) 현상이 발생될 수 있으며, 그래서 다양한 화상 결함이 발생될 수 있다.
- [0008] 특히, 현상 슬리브가 상기 언급된 바와 같이 소형화될 경우, 현상 nip 영역의 현상 구역은 좁아지며, 현상 슬리브로부터 자성 토너의 비약이 더 어렵게 된다. 그 결과, 자성 토너의 일부는 현상 슬리브에 잔존되는 경향이 있으며, 보다 대전적으로 불안정하게 되는 경향이 있다.
- [0009] 예를 들면, 차지-업 처리된 토너가 현상 슬리브의 위에 잔존할 경우 화상 농도의 감소가 발생할 수 있으며, 토너 대전이 불균일하게 될 경우 비화상 영역에서의 포깅 등의 화상 결함이 야기될 수 있다. 게다가, 가혹한 환경에서 잠시 방치한 후 사용시, 현상 용기내에서 토너에 대한 압력으로 인하여 토너에 의하여 나타난 응집성이 증가된다. 게다가, 현상 슬리브의 위에서 자성 토너의 일부만이 지나치게 대전되는 현상이 발생하며, 농도 저하 현상이 발생되었다.
- [0010] 이러한 과제에 대하여, 자성 토너에 연마성을 부여하는 외침제로서 티탄산스트론튬을 첨가하여 현상 슬리브에서 토너의 체류를 방지하는 것 또는 현상 및 전사시 대전성 완화제로서 차지-업을 억제함으로써 환경 변동에 따른 현상성 및 전사성의 변화를 안정화시키는 수단이 다수 제안되어 왔다.
- [0011] 예를 들면, 특허 문헌 1에서, 티탄산스트론튬, 탄산스트론튬 또는 티탄산으로 이루어진 복합 산화물의 첨가에 의하여 자성 토너에 연마성이 부여될 수 있으므로 환경 변동성을 수반하는 대전성의 변화를 감소시키고자 시도하였다.
- [0012] 사실상 특정 규정된 조건하에서 클리닝 불량에 의한 대전 롤러 오염 등의 화상 폐해에 대한 일정한 효과를 얻는다. 그러나, 특히 온도 및 습도가 더 높은 가혹한 환경에 방치한 직후 유동성 및 응집성에 대하여서는 충분히 언급되어 있지 않으며, 가혹한 환경에 방치후 감소된 초기 농도에 관한 개선의 여지가 남아 있다. 특히 소직경 현상 슬리브가 탑재된 경우 현상 슬리브의 위에서 자성 토너의 응집이 현상성을 악화시키므로 그러한 폐해에 대한 개선의 여지가 있다.
- [0013] 특허 문헌 2에서, 티탄산스트론튬의 체적 입경 분포가 300 nm 이상의 대입경쪽에서 솔더부를 갖는 티탄산스트론튬의 첨가에 의하여 토너끼리의 접촉 횟수를 감소시켜 차지-업을 억제하는 토너가 개시되어 있다.
- [0014] 이러한 티탄산스트론튬 입경의 제어는 사실상 특정 규정된 조건하에서 대전 결함으로 인한 슬리브 고스트 등의 현상 특징에 특정한 효과를 제공한다. 그러나, 대직경 티탄산스트론튬 입자의 박리로 인하여 발생하는 차지-업의 문제는 충분히 기재되어 있지 않으며, 현상 영역이 좁고, 차지-업된 토너가 현상되기 어려우므로 특히 소직경 현상 슬리브를 장착시 이들 문제점에 관한 개선의 여지가 있다.
- [0015] 다른 한편으로, 외침제와 관련된 문제를 해소하기 위하여, 외침제의 유리에 착안하여 토너가 개시되어 있다(특허 문헌 3 및 4 참조). 이러한 경우에서도 자성 토너의 대전 안정성에 대하여서는 충분히 언급되어 있지 않다.
- [0016] 게다가, 특허 문헌 5는 외침제에 의한 토너 모입자의 총 피복물을 제어하여 현상·전사 단계의 안정화가 교시되어 있으며, 사실상 특정 규정된 토너 모입자에 대하여 계산에 의하여 제공된 피복물 이론치를 제어하여 특정 효과를 얻는다. 그러나, 실제의 외침제의 부착 상태는 토너를 구체(sphere)인 것으로 가정하는 계산치와는 실질적으로 상이할 수 있으며, 특히 자성 토너에 대하여서는 본 발명의 효과를 얻는 것이 실제의 외침제 부착 상태

를 제어하지 않으면 완전히 불충분한 것으로 입증되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 공보 제2007-553008호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 공보 제2005-234257호
- (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

- [0018] 본 발명은 상기 확인된 문제점을 해소할 수 있는 자성 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0019] 구체적으로, 본 발명은 가혹한 환경에서 방치 직후 초기 화상에서 농도 저하 및 포킹의 발생을 억제할 수 있는 자성 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명자들은 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 피복물과, 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 피복물 사이의 관계를 규정함과 동시에, 자성 토너에 대한 티탄산스트론튬 미립자의 함유량을 설정하고, 티탄산스트론튬 미립자의 입경 및 자기장 중에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리량을 규정하고, 자성 토너의 입경 분포를 제어하여 최초로 상기 확인된 문제점을 해결할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.
- [0021] 그래서, 본 발명은 하기와 같이 기재한다:
- [0022] 결정 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자 및,
- [0023] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며,
- [0024] 상기 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 티탄산스트론튬 미립자 및 금속 산화물 미립자를 포함하며,
- [0025] 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,
- [0026] 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복률 A (%)로 하고, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복률 B (%)로 하여 자성 토너는 45.0% 이상 및 70.0% 이하의 피복률 A 및 0.50 이상 내지 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,
- [0027] 티탄산스트론튬 미립자의 함유량이 자성 토너의 총량에 대하여 나타내어 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하이고,
- [0028] 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 이상 내지 300 nm 이하이고,
- [0029] 음의 전압 인가 중에 자력 분리 테스트에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리율이 10% 이상이고,
- [0030] 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]가 1.30 이하인 자성 토너.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서 농도 저하 및 포깅의 발생을 억제할 수 있는 자성 토너를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 실리카 첨가 부수 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 2는 실리카 첨가 부수 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 3은 피복물 및 정지 마찰 계수 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 4는 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 도면이다.

도 5는 무기 미립자의 외침 및 혼합에 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 6은 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 7은 초음파 분산 시간 및 피복물 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 하기에서 구체적으로 기재된다.

[0034] 본 발명의 자성 토너는 결착 수지 및 자성체를 포함하는 자성 토너 입자 및, 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며,

[0035] 상기 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 티탄산스트론튬 미립자 및 금속 산화물 미립자를 포함하며,

[0036] 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,

[0037] 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복물 A (%)로 하고, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복물 B (%)로 하여 자성 토너는 45.0% 이상 및 70.0% 이하의 피복물 A 및 0.50 이상 내지 0.85 이하의 피복물 A에 대한 피복물 B의 비 [피복물 B/피복물 A]를 가지며,

[0038] 티탄산스트론튬 미립자의 함유량이 자성 토너의 총량에 대하여 나타내어 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하이고,

[0039] 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 이상 내지 300 nm 이하이고,

[0040] 음의 전압 인가 중에 자력 분리 테스트에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리율이 10% 이상이고,

[0041] 자성 토너의 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]가 1.30 이하인 자성 토너이다.

[0042] 본 발명에 의한 검토에 의하면, 상기 기재한 자성 토너를 사용하면 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에 대하여서조차 초기 화상에서의 농도 저하 및 포깅 발생을 억제할 수 있다.

[0043] 여기서, 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서의 농도 저하 및 포깅 발생은 하기의 원인으로 발생한다고 추측한다.

[0044] 가혹한 환경에 방치시 자성 토너는 습도 및 온도로 인하여 응집물이 발생되기 쉽다. 이에 의하여, 현상 슬리브의 위에서 그리고 현상 용기내에서 자성 토너의 유동성은 저하되어 버린다. 이러한 상태에서 프린팅을 실시할 경우, 자성 토너 응집물은 현상되기가 어려우며, 그 결과 현상 슬리브 및 현상 블레이드 사이의 넵 구역에서 다수회의 마찰을 받게 된다. 현상 슬리브의 위에서 마찰에 의한 차지-업된 응집물은 현상되기가 어려우므로 농도 저하가 발생하는 원인이 된다. 게다가, 현상 슬리브 위에서의 대전 특성은 현상 슬리브의 위에서 그리고 현상 용기내에서 유동성이 저하되어 현상 슬리브의 위에서의 대전 특성이 불균일하게 될 경우, 정전 잠상 담지체에 증가되는 스파이크에서의 변동이 발생되어 농도 저하가 발생하는 원인이 된다.

[0045] 게다가, 현상 용기내에서 유동성이 감소되어 발생한 응집된 미립자는 비화상 영역으로의 비약이 쉽게 되므로 그

결과 포깅이 발생되기 쉬워진다.

- [0046] 즉, 현상 용기내에서 그리고 현상 슬리브에서 자성 토너의 유동성이 감소될 경우, 현상 슬리브의 위에서 대전성에서 그리고 보풀에서의 커다란 변동이 발생하며, 그 결과 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서 포깅 및 농도 감소가 발생되기 쉽다.
- [0047] 게다가, 장치의 소형화를 위하여 소직경 현상 슬리브를 사용할 경우, 현상 슬리브는 곡률이 커지며, 현상 넓 영역에서의 현상 영역은 좁아지며, 이는 자성 토너가 현상 슬리브로부터 정전 잠상 담지체로 비약되기 어려워져서 농도 저하가 발생하기 쉬워진다.
- [0048] 그래서, 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서의 농도 저하를 억제하기 위하여 자성 토너의 유동성을 향상시키고 그리고 정전 잠상 담지체로 비약되는 자성 토너의 대전성의 변동을 억제하는 것이 유효하다. 유동성을 향상시키는 기법 및 현상 슬리브 위의 대전성에서의 변동을 저감시키는 기법에 관하여 이미 다수의 제안이 이루어졌으나, 이들 기법은 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서의 농도 감소를 억제하는 것에 관하여서는 충분하지 않다. 특히, 가혹한 환경에 방치후 소직경 현상 슬리브가 장착된 장치를 사용하여 화상 출력을 실시할 때, 농도 저하 및 포깅을 충분히 억제할 수 없었다.
- [0049] 본 발명자들의 검토 결과, 입경 분포가 좁은 자성 토너가 특정 외침 상태가 되도록 하여 자성 토너의 유동성을 향상시킬 수 있으며 그리고, 티탄산스트론튬 미립자를 적절하게 외침하여 정전 잠상 담지체로의 자성 토너 비약시 티탄산스트론튬 미립자에 의한 박리 대전을 촉진시킬 수 있는 것으로 밝혀냈다. 결과는 자성 토너의 바이어스-추종성이 향상될 수 있으며, 가혹한 환경에 방치후 초기 화상에서의 농도 감소가 억제될 수 있다는 발견이다.
- [0050] 본 발명의 자성 토너는
- [0051] (1) 티탄산스트론튬 미립자가 자성 토너 입자의 표면에 존재하며 그리고 이들 티탄산스트론튬 미립자의 함유량이 자성 토너의 총량에 대하여 나타내어 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하이며,
- [0052] (2) 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 이상 내지 300 nm 이하이고;
- [0053] (3) 음의 전압 인가 중의 자력 분리 테스트에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리율은 10% 이상이고;
- [0054] (4) 자성 토너의 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]는 1.30 이하인 점이 중요하다.
- [0055] 필자는 티탄산스트론튬 미립자가 예를 들면 티탄산스트론튬 미립자의 함유량 및 자성 토너 입자로의 티탄산스트론튬 미립자에 의한 부착 상태에 기초하여 조절하여 티탄산스트론튬 미립자를 규정된 유리 특성으로 제어할 수 있는 것으로 믿는다.
- [0056] 우선, 자성 토너 전량에 대하여 나타낸 티탄산스트론튬 미립자 함유량이 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하가 되도록 하여 현상 영역에서의 박리 대전에 필요한 양으로 티탄산스트론튬 미립자를 자성 토너 입자에 부착시킬 수 있다. 티탄산스트론튬 미립자 함유량이 0.1 질량% 미만인 경우, 현상 영역에서의 박리 대전은 소량의 티탄산스트론튬 미립자로 인하여 거의 완전히 발생하지 않는다. 다른 한편으로, 티탄산스트론튬 미립자 함유량이 3.0 질량%를 초과할 경우, 자성 토너에 부착된 과잉의 티탄산스트론튬 미립자로 인하여 현상 용기내에서 박리 대전이 발생한다.
- [0057] 그 다음, 음의 전압의 인가시 자력 분리 테스트에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리율은 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상 내지 30% 이하이다.
- [0058] 이어서, 음의 전압의 인가시 자력 분리 테스트에서 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 이상 내지 300 nm 이하인 티탄산스트론튬 미립자의 유리율을 증가시키기 위하여, 티탄산스트론튬 미립자는 특정한 외침 상태로 부착되는 것이 중요하다. 즉, 티탄산스트론튬 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자의 1종 이상의 유형이 존재하는 티탄산스트론튬 미립자는 자성 토너 입자 표면에 느슨한 상태로 약하게 부착되는 것이 중요하다. 입경이 작은 티탄산스트론튬 미립자는 응집성이 강하다. 다른 한편으로, 느슨한 상태가 존재할 때 물리적 힘에 의하여 자성 토너로부터의 유리가 발생하기 어렵다. 이로 인하여, 티탄산스트론튬 미립자가 약한 힘을 사용하여 자성 토너 입자에 외침될 경우, 티탄산스트론튬 미립자의 응집물은 느슨하지 않게 외침된다. 응집된 티탄산스트론튬 미립자는 물리적 힘에 의하여 유리되기 쉬워져서 현상 용기내에서 박리 대전이 발생하게 된다. 다른 한편으로, 티탄산스트론튬 미립자가 강한 힘을 사용하여 자성 토너 입자에 외침될 경우, 티탄산스트론튬 미립자의 응집물은 느슨하게 되지만, 자성 토너 입자 표면에서

의 매립이 발생되어 버린다. 이로 인하여, 박리 대전은 현상 영역내에서 발생되지 않는다. 따라서, 자성 토너 입자 표면이 예를 들면 실리카 미립자로 코팅된 후 강한 힘을 사용하여 티탄산스트론튬 미립자의 외침을 실시하여 티탄산스트론튬 미립자는 자성 토너 입자 표면에 느슨한 상태로 약하게 부착될 수 있다. 티탄산스트론튬 미립자의 낮은 매립도로 티탄산스트론튬 미립자가 느슨한 상태로 부착되어 현상 용기내에서 물리적 힘에 의하여서는 박리 대전이 발생되지 않지만, 현상 영역내에서 전기적 힘에 의하여서는 박리 대전이 발생된다.

[0059] 음의 전압의 인가하에서 자력 분리 테스트에서 티탄산스트론튬 미립자의 유리율이 높을 경우, 티탄산스트론튬 미립자는 또한 현상 영역내에서 유리율이 크다. 그래서, 음의 전압 인가시 자력 분리 테스트에서 유리율이 크며 그리고 본 발명의 범위내에 포함되는 것은, 현상 영역내에서 티탄산스트론튬 미립자가 박리되어 박리 대전을 일으키게 된다는 것을 나타낸다. 이러한 박리 대전이 발생할 경우, 현상 영역에서 자성 토너는 잠상에 따라 비약하므로 화상 농도의 저하를 방지할 수 있다.

[0060] 게다가, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 피복률을 피복률 A (%)로 하고 그리고 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 피복률을 피복률 B (%)로 하면, 본 발명의 자성 토너는 피복률 A가 45.0% 이상 및 70.0% 이하이고, 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A, 또한 단순히 B/A로 지칭함]가 0.50 이상 및 0.85 이하인 것이 중요하다.

[0061] 피복률 A는 45.0% 이상 및 65.0% 이하인 것이 바람직하며, B/A는 0.55 이상 및 0.80 이하이다.

[0062] 피복률 A 및 B/A가 상기 제시된 범위를 충족하는 것은 현상 슬리브의 위에서의 자성 토너 보풀이 그 상태로 현상되는 "스파이크 현상"으로부터 개개의 토너 입자가 개별적으로 현상되는 "클라우드 현상"에 실질적으로 근접할 수 있도록 한다.

[0063] 이에 대한 이유는 하기와 같이 추측한다.

[0064] 자성 토너를 사용한 현상에서, 현상 슬리브에 의하여 반송되는 자성 토너는 현상 블레이드 및 현상 슬리브 사이의 당접부에서 현상 블레이드 및 현상 슬리브와 접촉되며, 이때 마찰에 의하여 대전된다. 그 결과, 자성 토너가 현상되지 않고 현상 슬리브의 위에 잔존할 때, 반복적으로 마찰되며, 결국 대전성에서의 변동이 발생된다.

[0065] 그러나, 본 발명의 자성 토너는 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 피복률 A가 45.0% 이상으로 높은 값을 가지므로, 접촉 부재와의 반 데르 발스 힘 및 정전력이 낮으며, 자성 토너가 현상 블레이드의 위에서 또는 현상 슬리브의 부근에서 잔류하는 능력이 억제된다. 피복률 A를 70.0% 초과가 되도록 하기 위하여 무기 미립자는 다량을 첨가되어야만 하며, 여기서 외침법을 고안하더라도, 유리된 무기 미립자에 의하여 야기되는 화상 결함 (수직 줄무늬)이 쉽게 발생하므로, 이는 바람직하지 않다.

[0066] 이러한 피복률 A, 피복률 B 및, 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [B/A]는 하기 기재된 방법에 의하여 구할 수 있다.

[0067] 본 발명에 사용된 피복률 A는 쉽게 유리 가능한 무기 미립자를 또한 포함하는 피복률이며, 피복률 B는 후술하는 유리 조작에서 유리되지 않는 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 피복률이다. 피복률 B로 나타낸 무기 미립자는 자성 토너 입자 표면에서 반-매립 상태로 고착되며 그리하여 자성 토너가 현상 슬리브의 위에서 또는 정전 잠상 담지체의 위에서 전단 처리되더라도 이동되지 않는 것으로 판단된다.

[0068] 다른 한편으로, 피복률 A로 나타낸 무기 미립자는 상기 기재된 고착된 무기 미립자뿐 아니라, 상부층에 존재하며 그리고 비교적 높은 자유도를 갖는 무기 미립자를 들 수 있다.

[0069] 상기에서 언급한 바와 같이, 반 데르 발스 힘이 감소되고 그리고 정전력이 감소되는 효과는 자성 토너 입자 사이에 그리고 자성 토너와 다양한 부재 사이에 존재할 수 있는 무기 미립자가 영향을 미치며, 피복률 A가 높은 것은 이러한 효과에 대하여 중요한 것으로 판단된다.

[0070] 무엇보다도, 평판 및 입자 사이에 생성된 반 데르 발스 힘 (F)은 하기 수학식에 의하여 나타낸다:

[0071]
$$F = H \times D / (12Z^2)$$

[0072] (상기 수학식에서, H는 하마커(Hamaker) 상수이며, D는 입자의 직경이며, Z는 입자 및 평판 사이의 거리임).

[0073] 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.

[0074] 상기 수학식에 의하면, 반 데르 발스 힘 (F)은 평판과 접촉하는 입자의 직경에 비례한다. 이를 자성 토너 표면

에 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, 반 데르 발스 힘은 자성 토너 입자 및 현상 슬리브 또는 현상 블레이드 사이의 직접 접촉의 경우보다 외침체로서 제공된 무기 미립자를 통한 접촉의 경우가 더 작다.

- [0075] 게다가, 정전 부착력은 또한 반사력으로 간주될 수 있다. 반사력은 일반적으로 입자 전하 (q)의 제공에 직접 비례하며, 거리의 제공에 반비례하는 것으로 공지되어 있다.
- [0076] 자성 토너가 대전되는 경우, 전하를 갖는 무기 미립자가 아니라 자성 토너 입자의 표면에서 이루어진다. 이로 인하여, 자성 토너 입자의 표면 및 평판 (여기서, 현상 슬리브 또는 현상 블레이드) 사이의 거리가 커짐에 따라 경영력(reflection force)이 감소된다.
- [0077] 즉, 자성 토너 표면의 경우에서 자성 토너 입자가 무기 미립자를 통하여 평판과 접촉할 경우, 평판 및 자성 토너 입자의 표면 사이의 거리가 설정되며, 그 결과 경영력이 감소된다.
- [0078] 상기에서 기재된 바와 같이, 자성 토너 입자 표면에 무기 미립자가 존재하며 그리고 무기 미립자가 개재되어 자성 토너가 현상 슬리브 또는 현상 블레이드와 접촉하여 자성 토너 및 현상 슬리브 또는 현상 블레이드 사이에서 발생된 반 데르 발스 힘 및 경영력은 저해된다. 즉, 자성 토너 및 현상 슬리브 또는 현상 블레이드 사이의 부착력이 저해된다.
- [0079] 자성 토너 입자가 현상 슬리브 또는 현상 블레이드와 직접 접촉되거나 또는 무기 미립자를 통하여 이와 접촉하는지의 여부는 자성 토너 입자 표면을 피복하는 무기 미립자의 양, 즉 무기 미립자에 의한 피복률에 의존한다.
- [0080] 무기 미립자에 의한 피복률이 높으면 자성 토너 입자 및 현상 슬리브 또는 현상 블레이드 사이의 직접 접촉의 기회는 감소되며, 이는 자성 토너가 현상 슬리브 또는 현상 블레이드에 점착되기가 더 곤란하게 되는 것으로 판단된다. 다른 한편으로, 자성 토너는 무기 미립자에 의한 낮은 피복률에서 현상 슬리브 또는 현상 블레이드에 쉽게 점착되며 그리고 현상 블레이드의 위에서 또는 현상 슬리브의 부근에서 잔류하는 경향이 있다.
- [0081] 무기 미립자에 의한 피복률에 관하여, 무기 미립자 및 자성 토너가 구체 형상을 갖는다는 가정하에 피복률 이론치는 예를 들면 특허 문헌 5에 기재된 수확식을 사용하여 구할 수 있다. 그러나, 무기 미립자 및/또는 자성 토너가 구체 형상을 갖지 않으며 게다가 무기 미립자가 또한 토너 입자 표면에서 응집된 상태로 존재할 수 있는 경우가 다수 존재한다. 그 결과, 제시된 기법을 사용하여 도출된 피복률 이론치는 본 발명과는 관련이 없다.
- [0082] 그러므로, 본 발명자들은 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 자성 토너 표면을 관찰하고, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 실제 피복에 대한 피복률을 구하였다.
- [0083] 일례로서, 피복률 이론치 및 피복률 실측치는 분쇄법에 의하여 제공되며 그리고 8.0 μm 의 체적-평균 입경 (D_v)을 갖는 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 구하였다(도 1 및 도 2 참조). 15 nm의 체적-평균 입경 (D_v)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 μm 의 입경을 갖는 단분산 입자는 각각 실리카 미립자 및 자성 토너 입자에 대하여 추정하였다.
- [0084] 도 1에 도시한 바와 같이, 실리카 미립자의 첨가량이 증가됨에 따라 피복률 이론치는 100%를 초과한다. 다른 한편으로, 실제의 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.
- [0085] 게다가, 본 발명자의 검토에 의하면, 실리카 미립자의 첨가량이 동일하더라도 외침 기법에 의하여 피복률은 변동되는 것으로 밝혀졌다. 즉, 무기 미립자의 첨가량으로부터 특별하게 피복률을 구하는 것은 불가하다 (도 2 참조). 여기서, 외침 조건 A는 도 5에 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.
- [0086] 상기 제공된 이유로, 본 발명자들은 자성 토너 표면의 SEM 관찰에 의하여 얻은 무기 미립자 피복률을 사용하였다.
- [0087] 게다가, 설명된 바와 같이, 무기 미립자에 의하여 피복률을 증가시켜 부재에 대한 부착력은 감소될 수 있는 것

으로 판단된다. 그러므로, 부재와의 부착력 및 무기 미립자에 의한 피복물에 대하여 테스트를 실시하였다.

- [0088] 실리카 미립자에 의하여 상이한 피복물을 갖는 구형 폴리스티렌 입자 및 알루미늄 기판 사이의 정지 마찰 계수를 측정하여 자성 토너에 대한 피복물 및 부재와의 부착력 사이의 관계를 간접적으로 추측하였다.
- [0089] 구체적으로, 실리카 미립자에 의하여 상이한 피복물 (SEM 관찰에 의하여 구한 피복물)을 갖는 구형 폴리스티렌 입자 (중량 평균 입경 (D4) = 7.5 μm)를 사용하여 피복물 및 정지 마찰 계수 사이의 관계를 구하였다.
- [0090] 보다 구체적으로, 실리카 미립자를 첨가한 구형 폴리스티렌 입자를 알루미늄 기판에 프레스 처리하였다. 프레스 압력을 변경시키면서 기판을 좌우로 이동시키고, 생성된 응력으로부터 정지 마찰 계수를 계산하였다. 이를 각각 상이한 피복물에서 구형 폴리스티렌 입자에 대하여 실시하고, 피복물 및 정지 마찰 계수 사이의 관계를 도 3에 도시한다.
- [0091] 상기 기법에 의하여 구한 정지 마찰 계수는 구형 폴리스티렌 입자 및 기판 사이에 작용하는 반 데르 발스 및 정전기력의 합과 상관관계를 갖는 것으로 판단된다. 도 3으로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 실리카 미립자의 피복물이 높으면 정지 마찰 계수가 작아진다. 이는 무기 미립자에 의한 높은 피복물을 나타내는 자성 토너가 또한 한 부재에 대한 부착력이 낮다는 것을 시사한다.
- [0092] 본 발명자들이 이들 결과에 기초하여 예의 검토를 실시한 바, 무기 미립자에 의하여 피복물을 제어하여 유동성을 증가시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 게다가, 상기 기재된 바와 같이, 차지-업된 토너의 제조를 억제하는 것은 화상 농도의 저하를 억제하는데 있어서 중요하다. 본 발명에 의한 연구의 결과로서, 피복물 A가 높으면, 유동성이 증가될 수 있으며, 차지-업된 토너 발생의 억제가 실질적으로 향상될 수 있는 것으로 발견되었다. 이는 현상 블레이드에 부착될 수 있는 접착성이 높은 토너가 어느 정도로 존재하더라도 자성 토너 및 현상 블레이드 사이의 부착력은 아마도 높은 피복물 A에 의하여 전체로서 자성 토너의 유동성이 증가됨으로 인한 것으로 판단된다.
- [0093] B/A가 0.50 이상 내지 0.85 이하라는 것은 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자가 어느 정도로 존재하며, 그 외에 유리가 용이한 상태 (자성 토너 입자로부터 분리되는 거동이 가능한 상태)로 무기 미립자가 바람직한 양으로 존재한다는 것을 의미한다. 베어링-유사 효과는 아마도 고착된 무기 미립자에 대하여 슬라이딩되는 유리 가능한 무기 미립자에 의하여 생성되며 그리고 자성 토너 사이의 응집력이 실질적으로 감소된 것으로 판단된다.
- [0094] 본 발명에 의한 연구 결과에 의하면, 고착된 무기 미립자 및 유리가 용이한 무기 미립자 모두가 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 약 50 nm 이하인 비교적 작은 무기 미립자인 경우 이와 같은 베어링 효과 및 상기 기재된 부착력 감소 효과를 최대로 얻는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 50 nm 이하인 무기 미립자에 착안하여 피복물 A 및 B를 계산하였다.
- [0095] 본 발명의 자성 토너에 대한 피복물 A 및 B/A에 대한 규정된 범위를 설정함으로써, 자성 토너 및 다양한 부재 사이의 부착력은 감소될 수 있으며, 자성 토너 사이의 응집력은 실질적으로 저감될 수 있다. 그 결과, 자성 토너를 사용하여 정전 잠상을 현상시키는 단계에서, 자성 토너 입자는 개별적으로 풀려서 정전 잠상 담지체의 위에 비약하므로, 상기 기재된 외침체의 상태를 나타내는 자성 토너의 경우 클라우드 현상이 최초로 가능하게 된다. 클라우드 현상은 쉽게 발생될 수 있으며, 특히 소형화를 위하여 현상 슬리브를 소직경으로 할 때 유동성에서의 저하가 실질적으로 감소될 수 있다.
- [0096] 본 발명에서, 피복물 A에 대한 변동 계수는 10.0% 이하인 것이 바람직하며, 피복물 A에 대한 변동 계수는 8.0% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 10.0% 이하의 피복물 A에 대한 변동 계수에 대한 요건은 피복물 A가 자성 토너 입자 사이에서 그리고 자성 토너 입자내에서 매우 균일하다는 것을 의미한다. 변동 계수가 10.0%를 초과할 경우, 자성 토너 표면의 피복 상태는 불균일하며, 이는 자성 토너 사이의 응집력을 감소시키는 능력을 저감시킨다.
- [0097] 변동 계수가 10.0% 또는 이하가 되는 기법에는 특별한 제한이 없지만, 자성 토너 입자 표면의 위에 금속 산화물 미립자, 예를 들면 실리카 미립자를 높은 정도로 확산시킬 수 있는 후술하는 외침 장치 및 기법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, 본 발명의 자성 토너는 개수 평균 입경 (D1)에 대한 중량 평균 입경 (D4)의 비 [D4/D1]가 1.30 이하인 것이 중요하다. 1.26 이하가 바람직하다. 피복물 A, B/A 및 티탄산스트론튬 미립자의 유리율이 상기 제시된 예리한 입경 분포를 갖는 자성 토너 입자에서 규정된 범위를 충족하는 외침 상태를 설정하여 "가혹한 환경에 방지

후 농도 저하"를 최초로 방지할 수 있다.

[0099] 이에 대한 이유와 관련하여 필자는 하기와 같이 추측한다.

[0100] 자성 토너를 가혹한 환경 등의 엄격한 조건에 방지시, 예를 들면 자성 토너의 내부로부터 결착 수지의 저분자량 성분 및 이형제가 점진적으로 염출되므로, 이는 현상 슬리브에서 그리고 현상 용기내에서 자성 토너의 응집 거동을 향상시킨다. 입경 분포가 좁은 자성 토너의 경우, 자성 토너는 현상 슬리브 및 인접하는 자성 토너에 균등하게 접하고, 가혹한 조건에 방지시 생성된 응집물은 작게 된다. 그 결과, 상기 기재한 범위내로 제어된 입경 분포를 갖는 본 발명의 자성 토너를 사용하면 가혹한 환경에서 방지후에도 현상 슬리브 위의 보풀은 모두 균일하고 그리고 낮아지며, 자성 토너가 풀리고 그리고 정전 잠상 담지체로 비약되는 클라우드 현상이 발생된다.

[0101] 더욱이, 입경 분포가 좁은 자성 토너의 경우 티탄산스트론튬 미립자는 자성 토너 입자로의 균일한 부착이 쉬우며, 그 결과 티탄산스트론튬 미립자의 부착량의 입자간 변동이 적다. 그래서, 이는 현상 슬리브로부터 정전 잠상 담지체로 비약되는 자성 토너에서 티탄산스트론튬 미립자의 양이 균일하게 되며, 박리 대전으로 인하여 대전성의 변동을 억제하는 효과가 크게 된다.

[0102] 피복물 A, B/A, 티탄산스트론튬 미립자의 유리율 및 입경 분포를 상기 제시된 범위내로 제어하는 것은 현상 단계에서 클라우드 현상 및 효율적인 박리 대전의 발생을 달성할 수 있도록 하며, 가혹한 환경에 방지후조차 바이어스-추종성을 향상시켜 포깅 및 농도 저하를 억제할 수 있는 것으로 판단된다.

[0103] 본 발명에서 자성 토너 중의 결착 수지는 예를 들면 비닐 수지 또는 폴리에스테르 수지를 들 수 있으나, 특별하게 한정되지는 않으며, 지금까지 공지된 수지를 사용할 수 있다.

[0104] 구체적으로, 예를 들면 폴리스티렌 또는 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 또는 스티렌-말레이트 에스테르 공중합체뿐만 아니라, 폴리아크릴레이트 에스테르; 폴리메타크릴레이트 에스테르; 및 폴리비닐 아세테이트 등을 사용할 수 있으며, 이들 중 단독으로 사용될 수 있거나 또는 이들 중 복수개를 병용하여 사용할 수 있다. 상기 중에서, 예를 들면 현상성 및 정착성의 관점에서 스티렌 공중합체 및 폴리에스테르 수지가 바람직하다.

[0105] 본 발명의 자성 토너의 글래스-전이 온도 (T_g)는 40°C 이상 내지 70°C 이하인 것이 바람직하다. 자성 토너의 글래스-전이 온도가 40°C 이상 내지 70°C 이하인 경우, 양호한 정착성을 유지하면서 보존 안정성 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0106] 하전 제어제를 본 발명의 자성 토너에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0107] 게다가, 음-대전성 토너가 본 발명에 바람직하다.

[0108] 음 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.

[0109] 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.

[0110] 본 발명의 자성 토너는 정착성을 개선시키기 위하여 필요할 경우 이형제를 배합할 수 있다. 임의의 공지의 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 변성물을 들 수 있다. 또한, 에스테르 왁스는 단일작용성 에스테르 왁스 또는 다작용성 에스테르 왁스, 예를 들면 가장 흔하게는 2작용

성 에스테르 왁스뿐 아니라, 4작용성 또는 6작용성 에스테르 왁스일 수 있다.

- [0111] 이형제를 본 발명의 자성 토너에 사용할 경우, 그의 함유량은 결착 수지 100 질량부당 0.5 질량부 이상 내지 10 질량부 이하인 것이 바람직하다. 이형제 함유량이 제시된 범위내에 포함될 경우, 자성 토너의 보존 안정성을 손상시키지 않으면서 정착성이 향상된다.
- [0112] 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.
- [0113] 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 이형제에 대하여 측정한 최대 흡열 피크의 피크 온도 (또한 이하에 용점으로 지칭함)는 바람직하게는 60℃ 이상 내지 140℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이상 내지 130℃ 이하이다. 최대 흡열 피크의 피크 온도 (용점)가 60℃ 이상 내지 140℃ 이하인 경우, 자성 토너는 정착중에 쉽게 가소화되어 정착성이 향상된다. 이는 또한 장기간 보존시조차 이형제에 의한 염출 등의 출현에 대하여 작용되므로 바람직하다.
- [0114] 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 인듐 및 아연의 용점을 사용하여 실시하며, 인듐의 용해열은 열량의 보정에 사용된다.
- [0115] 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 실시한다. 측정의 경우, 온도를 200℃로 승온시킨 후, 10℃/min에서 30℃로 감온시키고, 그후 10℃/min에서 승온시킨다. 이러한 제2의 승온 과정에서 온도 30 내지 200℃의 범위에서 DSC 곡선으로부터 이형제의 최대 흡열 피크의 피크 온도를 구하였다.
- [0116] 본 발명의 자성 토너 중에 존재하는 자성체의 예로는 철 산화물, 예컨대 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등; 금속, 예컨대 철, 코발트 및 니켈; 및 상기 금속과, 알루미늄, 코발트, 구리, 납, 마그네슘, 주석, 아연, 안티몬, 베릴륨, 비스무트, 카드뮴, 갈륨, 망간, 셀레늄, 티타늄, 텅스텐 및 바나듐 등의 금속과의 합금 또는 혼합물을 들 수 있다.
- [0117] 자성체의 1차 입자의 개수 평균 입경은 바람직하게는 2 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.50 μm 이다.
- [0118] 79.6 kA/m의 인가에 대한 자성 특징에 관하여, 항자력 (H_c)은 1.6 내지 12.0 kA/m인 것이 바람직하며, 자화의 강도 (σ_s)는 바람직하게는 30 내지 90 Am²/kg이고, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 Am²/kg이고, 잔류 자화 (σ_r)는 바람직하게는 1 내지 10 Am²/kg, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 8 Am²/kg이다.
- [0119] 본 발명의 자성 토너 중의 자성체의 함유량은 35 질량% 이상 내지 50 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상 내지 50 질량% 이하이다.
- [0120] 자성체 함유량에 대한 범위를 설정하는 것은 본 발명에서 원하는 유전 특성으로의 제어를 돕는다.
- [0121] 자성체의 함유량이 35 질량% 미만인 경우, 유전 특성을 제어하기가 어려울 뿐 아니라, 현상 슬리브내의 자석 롤러에 대한 자기 인력이 감소되며 그리고 고강이 쉽게 발생한다. 다른 한편으로, 50 질량%를 초과할 경우, 유전성을 제어하기 어려울 뿐 아니라, 현상성이 저하되기 쉬운 경향이 있다.
- [0122] 자성 토너에서의 자성체의 함유량은 퍼킨엘머 인코포레이티드(PerkinElmer Inc.)로부터의 TGA7 열 분석 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 측정 방법과 관련하여, 자성 토너를 질소 대기하에서 25℃/분의 승온 속도로 상온으로부터 900℃로 가열하며; 100 내지 750℃의 감량 질량은 자성 토너로부터 자성체를 빼어 제공된 성분의 질량으로 하며, 잔류 질량은 자성체의 양으로 한다.
- [0123] 79.6 kA/m의 자기장에서, 본 발명의 자성 토너는 자화의 강도 (σ_s)에 대한 잔류 자화 (σ_r)의 비 [σ_r/σ_s]가 바람직하게는 0.09 이하, 더욱 바람직하게는 0.06 이하이다. 작은 [σ_r/σ_s]는 자성 토너의 잔류 자화가 작다는 것을 의미한다.
- [0124] 여기서, 자성 1성분 현상을 고려할 경우, 자성 토너는 토너 담지체내에 존재하는 다극 자석의 영향하에서 토너 담지체에 의하여 취입 또는 토출된다. 토출된 자성 토너 (토너 담지체로부터 풀린 자성 토너)는 [σ_r/σ_s]의 값이 작을 경우 자기 응집이 곤란하다. 그러한 자성 토너가 재취입 극에서 토너 담지체에 부착되고, 당접부에 투

입될 때 자기 응집되지 않으므로 토너의 양의 제어는 정확하게 실시될 수 있으며, 토너 담지체의 위의 자성 토너의 양은 안정하다. 이로 인하여, 현상 블레이드 및 현상 슬리브 사이의 당접부내에서 자성 토너의 양은 안정화되며, 당접부에서 자성 토너에 의한 매우 우수한 뒤집힘을 얻으며, 대전량의 분포는 매우 예리하게 된다. 그 결과, 고스트가 개선될 뿐 아니라, 화상 농도도 또한 추가로 증가되며, 포깁이 적은 화상을 얻는다.

[0125] 자성 토너 중에 존재하는 자성체의 입경 및 형상을 조절하고 그리고 자성체의 제조시 첨가되는 첨가제를 조절하여 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 를 상기 제시된 범위내로 조절할 수 있다. 구체적으로, 높은 σ_s 를 유지할 수 있으며, 자성체에 예를 들면 실리카 또는 인을 첨가하여 σ_r 을 감소시킬 수 있다. 더욱이, 자성체의 표면적이 감소됨에 따라 σ_r 은 감소되며, 형상과 관련하여서는 8면체보다는 자기 이방성이 작은 구형 형상에 대하여 σ_r 은 더 작다. 상기의 조합을 통하여 매우 낮은 σ_r 을 달성할 수 있으며, 그리하여 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 는 0.09 이하로 제어될 수 있다.

[0126] 자성 토너 및 자성체의 자화의 강도 (σ_s) 및 잔류 자화 (σ_r)는 본 발명에서 VSM P-1-10 진동형 샘플 자력계 (토에이 인더스트리 컴파니, 리미티드(Toei Industry Co., Ltd.))를 사용하여 25℃의 실온 및 79.6 kA/m의 외부 자기장에서 측정한다. 79.6 kA/m의 외부 자기장에서의 자기 특성을 측정하는 이유는 토너 담지체에 설치된 자석 물리의 현상 극에서 자력이 일반적으로 약 79.6 kA/m (1,000 에르스테드)이기 때문이다. 이로 인하여, 79.6 kA/m의 외부 자기장에서 잔류 자화를 측정하여 현상 영역에서의 토너 거동을 이해할 수 있다.

[0127] 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 입자 표면에서 무기 미립자를 함유한다.

[0128] 자성 토너 입자 표면 위에 존재하는 무기 미립자의 예로는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자를 들 수 있으며, 이들 무기 미립자는 또한 그의 표면에서 소수성 처리를 실시한 후 사용될 수 있는 것이 바람직하다.

[0129] 본 발명의 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중 1종 이상을 함유하며 그리고 금속 산화물 미립자의 85 질량% 이상은 실리카 미립자인 것이 중요하다. 금속 산화물 미립자의 90 질량% 이상이 실리카 미립자인 것이 바람직하다.

[0130] 이에 대한 이유는 실리카 미립자가 대전성 및 유동성을 부여하는 것에 관하여 최선의 균형을 제공할 뿐 아니라, 자성 토너 사이의 응집력을 저하시키는 관점에서 우수하기 때문이다.

[0131] 자성 토너 사이의 응집력을 저하시키는 관점에서 실리카 미립자가 우수한 이유는 완전 명확하지는 않지만, 아마도 실리카 미립자 사이의 슬라이딩 거동에 관하여 전술한 베어링 효과의 실질적인 조작으로 인한 것으로 추측된다.

[0132] 더욱이, 실리카 미립자는 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자의 주요 성분인 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 함유하며, 실리카 미립자는 이들 금속 산화물 미립자의 80 질량% 이상인 것이 바람직하다. 실리카 미립자는 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이는 상기 논의된 바와 동일한 이유인 것으로 추측된다: 대전성 및 유동성을 부여하는 관점에서 실리카 미립자가 최선이며, 그 결과, 자성 토너 대전에서의 신속한 초기 상승이 발생한다. 그 결과, 높은 화상 농도를 얻을 수 있는 것이 매우 바람직하다.

[0133] 여기서, 자성 토너 입자 표면에 존재하는 금속 산화물 미립자의 85 질량% 이상 그리고 자성 토너 입자 표면에 고착된 금속 산화물 입자에 관하여 80 질량% 이상을 각각 실리카 미립자로 하기 위하여 무기 미립자의 첨가 타이밍 및 양을 조절할 수 있다.

[0134] 존재하는 무기 미립자의 양은 무기 미립자의 정량 방법에 대하여 하기 기재된 방법을 사용하여 체크할 수 있다.

[0135] 본 발명에서 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입경 (D1)은 5 nm 이상 내지 50 nm 이하인 것이 바람직하다. 1차 입자의 개수 평균 입경 (D1)은 10 nm 이상 내지 35 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0136] 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입경 (D1)을 제시된 범위내로 하는 것은 피복물 A 및 B/A의 바람직한 제어를 돕는다. 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 5 nm 미만인 경우, 무기 미립자는 서로 응집되는 경향이 있으며, B/A의 값이 큰 것은 문제가 되며, 피복물 A에 대한 변동 계수도 또한 큰 값이 되기 쉽다. 다른 한편으로, 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 50 nm를 초과할 경우, 무기 미립자의 첨가량이 크더라도 피복물 A는 작아지기

쉬우며, 더욱이, 무기 미립자가 자성 토너 입자에 고착되기가 어려워지므로 B/A의 값도 또한 작아지기 쉽다. 즉, 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 50 nm보다 클 경우 상기 기재한 부착력-저감 효과 및 베어링 효과를 얻기가 어렵다.

- [0137] 본 발명에 사용된 무기 미립자에 소수성 처리를 실시하는 것이 바람직하며, 메탄올 적정 테스트에 의하여 측정시 특히 바람직한 무기 미립자는 40% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상의 소수화도로 소수화 처리될 것이다.
- [0138] 소수화 처리를 실시하는 방법의 예로는 유기규소 화합물, 실리콘 오일, 장쇄 지방산 등을 사용하여 처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.
- [0139] 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.
- [0140] 실리콘 오일은 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, α -메틸스티렌-변성 실리콘 오일, 클로로페닐 실리콘 오일 및 불소-변성 실리콘 오일을 들 수 있다.
- [0141] C₁₀₋₂₂ 지방산은 장쇄 지방산에 적절하게 사용되며, 장쇄 지방산은 직쇄 지방산 또는 분지쇄 지방산일 수 있다. 포화 지방산 또는 불포화 지방산을 사용할 수 있다.
- [0142] 상기 중에서, C₁₀₋₂₂ 직쇄 포화 지방산은 무기 미립자의 표면의 균일한 처리를 용이하게 제공하므로 매우 바람직하다.
- [0143] 이들 직쇄 포화 지방산으로는 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 베헨산을 들 수 있다.
- [0144] 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 제어 가능성을 가능하게 한다.
- [0145] 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.
- [0146] 우수한 소수성을 얻기 위하여, 무기 미립자 100 질량부로 나타내어 처리에 사용되는 실리콘 오일의 양은 바람직하게는 1 질량부 이상 내지 40 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 3 질량부 이상 내지 35 질량부 이하이다.
- [0147] 자성 토너에 양호한 유동성을 부여하기 위하여, 본 발명에 사용되는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자는 질소 흡착에 기초한 BET 방법에 의하여 측정시 비표면적 (BET 비표면적)은 바람직하게는 20 m²/g 이상 내지 350 m²/g 이하, 보다 바람직하게는 25 m²/g 이상 내지 300 m²/g 이하이다.
- [0148] 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.
- [0149] 자성 토너 입자 100 질량부로 나타내어 무기 미립자의 첨가량은 1.5 질량부 이상 내지 3.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량부 이상 내지 2.6 질량부 이하, 더욱 보다 바람직하게는 1.8 질량부 이상 내지 2.6 질량부 이하이다.
- [0150] 무기 미립자의 첨가량을 제시된 범위내로 설정하는 것은 피복률 A 및 B/A를 적절히 제어하기가 쉽고, 또한 화상 농도 및 포강의 관점에서 바람직하다.
- [0151] 외첨 장치 및 외첨 방법을 고안하더라도 무기 미립자의 첨가량에 대하여 3.0 질량부를 초과하는 것은 무기 미립자의 유리를 야기하며, 예를 들면 화상의 줄무늬가 발생하기 쉬워진다.
- [0152] 상기 기재한 무기 미립자 이외에, 1차 입자 개수 평균 입경 (D1)이 80 nm 이상 내지 3 μ m 이하인 입자를 본 발명의 자성 토너에 첨가할 수 있다. 예를 들면, 윤활제, 예컨대 플루오로수지 분말, 스테아르산아연 분말 또는 폴리불소화비닐리덴 분말; 연마제, 예를 들면 산화세륨 분말, 탄화규소 분말 또는 스페이서 입자, 예컨대 실리

카를 본 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 소량으로 첨가할 수 있다.

[0153] < 무기 미립자의 정량 방법 >

[0154] (1) 자성 토너 중의 실리카 미립자의 함유량의 정량 (표준 첨가 방법)

[0155] 3 g의 자성 토너를 직경이 30 mm인 알루미늄 고리에 투입하고, 10 톤의 압력을 사용하여 펠릿을 생성한다. 규소 (Si) 강도는 파장-분산형 X선 형광 분석 (XRF)에 의하여 구한다 (Si 강도-1). 측정 조건은 사용한 XRF 기기에 대하여 최적화되는 것이 바람직하며, 일련의 강도 측정은 모두 동일한 조건을 사용하여 실시한다. 1차 입자 개수 평균 입경이 12 nm인 실리카 미립자를 자성 토너에 대하여 1.0 질량%로 첨가하고, 커피 밀을 사용하여 혼합을 실시한다.

[0156] 이때, 혼합된 실리카 미립자의 경우, 1차 입자 개수 평균 입경이 5 nm 이상 내지 50 nm 이하인 실리카 미립자는 이러한 정량에 영향 없이 사용될 수 있다.

[0157] 혼합후, 상기 기재한 바와 같이 펠릿 제조를 실시하고, Si 강도 (Si 강도-2)도 또한 상기 기재한 바와 같이 구한다. 동일한 절차를 사용하여 자성 토너에 대하여 2.0 질량% 및 3.0 질량%의 실리카 미립자에서 실리카 미립자를 첨가 및 혼합하여 생성된 샘플에 대하여 Si 강도 (Si 강도-3, Si 강도-4)를 구한다. 표준 첨가 방법에 기초하여 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%)은 Si 강도-1 내지 -4를 사용하여 계산한다.

[0158] 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%)의 경우, 1차 입자 개수 평균 입경이 5 nm 이상 내지 50 nm 이하인 티타니아 미립자를 첨가 및 혼합하고, 티타늄 (Ti) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다. 알루미늄 함유량 (질량%)의 경우, 1차 입자 개수 평균 입경이 5 nm 내지 50 nm 이하인 알루미늄 미립자를 첨가 및 혼합하고, 알루미늄 (Al) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다.

[0159] (2) 자성 토너 입자로부터 무기 미립자의 분리

[0160] 뚜껑이 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 "콘타미논(Contaminon) N" (비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하는 pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제 10 질량% 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.))을 첨가하고, 가볍게 혼합한 후, 24 시간 동안 정치시킨다. 그후, 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.

[0161] (3) 입자 A 중의 Si 강도의 측정

[0162] 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.

[0163] (4) 자성 토너로부터 자성체의 분리

[0164] 100 ml의 테트라히드로푸란을 5 g의 입자 A에 충분히 혼합하면서 첨가한 후, 10 분 동안 초음파 분산을 실시한다. 자석으로 자성 입자를 유지하고, 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-불용해분이 잔존할 수 있으므로, 이러한 과정에 의하여 제공된 입자 B는 800℃로 가열하여 잔류 유기 성분을 연소시키는 것이 바람직하며, 가열후 얻은 입자 C는 대략 자성 토너 중에 존재하였던 자성체이다.

[0165] 입자 C의 질량의 측정은 자성 토너 중의 자성체 함유량 W (질량%)를 산출한다. 자성체의 산화로 인한 증분을 보정하기 위하여, 입자 C의 질량을 0.9666 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)으로 곱한다.

[0166] (5) 분리된 자성체 중의 Ti 강도 및 Al 강도의 측정

- [0167] 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.
- [0168] 상기 절차에 의하여 얻은 정량값을 하기 수식식에 대입하여 외침 실리카 미립자의 양, 외침 티타니아 미립자의 양 및 외침 알루미늄 미립자의 양을 계산한다:
- [0169] 외침 실리카 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%) - 입자 A 중의 실리카 함유량 (질량%)
- [0170] 외침 티타니아 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 티타니아 함유량 (질량%) - {자성체 중의 티타니아 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}
- [0171] 외침 알루미늄 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 알루미늄 함유량 (질량%) - {자성체 중의 알루미늄 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}
- [0172] (6) 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 대한 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미늄 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율의 계산
- [0173] 하기 기재된 방법에서 피복률 B를 계산하기 위하여 "고착되지 않은 무기 미립자의 제거" 절차를 실시하고, 자성 토너를 건조시킨 후, 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율은 상기 기재된 (1) 내지 (5)의 방법과 동일한 절차를 실시하여 계산할 수 있다.
- [0174] 티탄산스트론튬 미립자는 본 발명의 자성 토너 중의 자성 토너 입자에 외침된다.
- [0175] 이들 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)은 60 nm 이상 내지 300 nm 이하이며, 바람직하게는 70 nm 이상 내지 250 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 80 nm 이상 내지 200 nm 이하이다. 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 60 nm 미만인 경우, 티탄산스트론튬 미립자의 비표면적이 증가되며, 흡습 특성이 악화되며, 현상제의 대전 감소를 야기한다. 본체 부재료의 부착에 의하여 화상의 혼란이 야기되며, 본체 기재의 수명을 단축시키는 원인이 되기 쉽다. 다른 한편으로, 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)이 300 nm보다 클 경우, 티탄산스트론튬 미립자는 현상 용기에서의 물리적 힘에 의하여 자성 토너로부터 쉽게 분리되며, 박리 대전에 의하여 차지-업된 자성 토너는 궁극적으로 현상 슬리브에 보유된다. 이는 농도 저하를 발생시킨다. 게다가, 개수 평균 입경 (D1)이 300 nm 초과인 티탄산스트론튬 미립자가 강한 힘을 사용하여 자성 토너 입자 표면에 매립되는 경우, 현상 용기내에서 분리는 발생하지 않으며, 티탄산스트론튬 미립자는 또한 현상 영역내의 전기적 힘에 의하여서조차 자성 토너로부터 분리되지 않는다. 이로 인하여, 현상 영역내에서는 박리 대전이 발생하지 않으며, 자성 토너는 잠상에 부합하여 현상되지 않는다.
- [0176] 전자 현미경을 사용하여 50000X 배율로 촬영한 사진에서 100개의 입경을 측정하고 그리고 그의 산술 평균을 구하여 티탄산스트론튬 미립자의 개수 평균 입경 (D1)을 구하였다. 구형 입자의 경우, 그의 직경을 입자의 입경으로 하고, 타원형 구형 입자의 경우 긴 직경 및 짧은 직경의 평균값을 입자의 입경으로 사용하였으며; 이들의 평균값을 구하고, 개수 평균 입경 (D1)으로 한다.
- [0177] 외침제를 포함하는 자성 토너의 총량에 대하여 나타내어 티탄산스트론튬 미립자의 함유량은 0.1 질량% 이상 내지 3.0 질량% 이하이며, 바람직하게는 0.2 질량% 이상 내지 2.0 질량% 이하이며, 훨씬 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상 내지 1.0 질량% 이하이다. 첨가를 제시된 범위내에서 실시할 때 그의 첨가로부터 충분한 효과를 얻으며, 그리하여 현상 용기내에서의 차지-업이 억제될 수 있으며, 현상 영역내에서의 박리 대전은 충분하게 야기될 수 있으며, 포깅 및 농도 저하 등의 문제의 발생이 억제될 수 있다.
- [0178] 티탄산스트론튬 미립자의 제조 방법은 특정하여 한정되지 않지만, 제조는 예를 들면 하기 방법에 의하여 실시될 수 있다.
- [0179] 티탄산스트론튬 미립자를 제조하기 위한 일반적인 방법의 예로는 산화티타늄 및 탄산스트론튬 사이의 고체-상 반응후 소결이 실시되는 방법이 있다.
- [0180] 이러한 제조 방법에 사용된 공지의 반응은 하기 반응식에 의하여 나타낼 수 있다:
- [0181]
$$\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2$$
- [0182] 그래서, 산화티타늄 및 탄산스트론튬을 함유하는 혼합물을 세정 및 건조시키고, 소결, 기계적 분쇄 및 분급을

실시하여 제조를 실시한다. 원재료 및 소성 조건을 조정하여 티탄산스트론튬, 탄산스트론튬 및 산화티타늄을 함유하는 복합 무기 미분말을 얻을 수 있다.

[0183] 탄산스트론튬 원재료는 SrCO_3 조성을 갖는 임의의 물질일 수 있으나, 구체적으로 한정되지는 않았으며, 임의의 시판중인 탄산스트론튬도 또한 사용할 수 있다. 원재료로서 사용된 탄산스트론튬의 개수 평균 입경은 바람직하게는 30 nm 이상 내지 200 nm 이하이고, 보다 바람직하게는 50 nm 이상 내지 150 nm 이하이다.

[0184] 더욱이, 산화티타늄 원재료는 TiO_2 조성을 갖는 임의의 물질일 수 있으나, 구체적으로 한정되지는 않았다. 이러한 산화티타늄의 예로는 황산법 (미건조 함수 산화티타늄) 및 산화티타늄 분말에 의하여 얻은 메타-티탄산 슬러리를 들 수 있다. 황산법에 의하여 얻은 메타-티탄산 슬러리가 바람직한 산화티타늄이다. 이는 수계 습식법에서 균일한 분산성이 우수하기 때문이다. 산화티타늄의 개수 평균 입경은 20 nm 이상 내지 50 nm 이하인 것이 바람직하다.

[0185] 이들 필수 원료 사이의 몰비는 구체적으로 한정되지는 않았으나, 바람직하게는 $\text{TiO}_2:\text{SrCO}_3 = 1.00:0.80$ 내지 $1.00:1.10$ 이며, TiO_2 또는 SrCO_3 이 과량으로 존재할 때 얻은 티탄산스트론튬 미립자의 수율은 악화될 수 있다.

[0186] 소결은 바람직하게는 500 내지 1,300℃, 보다 바람직하게는 650 내지 1,100℃의 온도에서 실시된다. 소성 온도가 1,300℃보다 높을 경우, 입자 사이의 소결에 의한 2차 응집화가 발생하기 쉬우며, 분쇄 단계에서의 부하가 크게 된다. 소성 온도가 600℃ 미만인 경우, 다량의 미반응 성분이 잔류하며, 안정한 티탄산스트론튬 미립자의 생성이 문제가 된다.

[0187] 소성 시간은 바람직하게는 0.5 내지 16 시간, 보다 바람직하게는 1 내지 5 시간이다. 소성 시간이 16 시간보다 길면, 탄산스트론튬 및 산화티타늄은 유사하게 완전 반응하며, 얻은 티탄산스트론튬 입자는 2차 응집이 발생되어 버린다. 소성 시간이 0.5 시간보다 짧으면, 다량의 미반응 성분이 잔류하며, 안정한 티탄산스트론튬 미립자의 생성이 문제가 된다.

[0188] 다른 한편으로, 소결 단계를 거치지 않는 티탄산스트론튬 미립자의 제조 방법은 황산티타닐 수용액을 가수분해시켜 함수 산화티타늄 슬러리를 얻고; 이러한 함수 산화티타늄 슬러리의 pH를 조절하여 티타니아 졸의 분산액을 얻고; 수산화스트론튬을 이러한 티타니아 졸 분산액에 첨가하고; 반응 온도로 가열하여 실시된다. 함수 산화티타늄 슬러리의 pH를 0.5 내지 1.0으로 하여 우수한 결정화도 및 입경을 갖는 티타니아 졸을 얻는다.

[0189] 더욱이, 티타니아 졸 입자에 흡착된 이온을 제거하고자 하는 목적으로 수산화나트륨 등의 염기성 물질을 티타니아 졸 분산액에 첨가하는 것이 바람직하다. 이를 실시할 때, 함수 산화티타늄의 표면에 예를 들면 나트륨 이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 슬러리의 pH는 7 이상이 되지 않는 것이 바람직하다. 더욱이, 반응 온도는 60℃ 내지 100℃인 것이 바람직하며; 바람직한 입경 분포를 얻기 위하여 승온 속도는 30℃/시간 이하인 것이 바람직하며; 반응 시간은 3 내지 7 시간인 것이 바람직하다.

[0190] 하기 방법은 상기 기재된 바와 같은 방법에 의하여 생성된 티탄산스트론튬 미립자를 지방산 또는 그의 금속 염을 사용한 표면 처리로 실시한 방법의 예이다. 예를 들면, 티탄산스트론튬 미립자의 슬러리는 Ar 기체 또는 N_2 기체 대기하에서 지방산의 나트륨 염의 수용액에 투입할 수 있으며, 지방산을 페로브스카이트 결정 표면에 침전시킬 수 있다. 더욱이, 예를 들면 티탄산스트론튬 미립자의 슬러리를 Ar 기체 또는 N_2 기체 대기하에서 지방산의 나트륨 염의 수용액에 투입할 수 있으며, 소정의 금속 염의 수용액을 교반하면서 적가하여 페로브스카이트 결정 표면에 지방산 금속 염을 침전 및 흡착시킬 수 있다. 예를 들면 스테아르산나트륨 수용액 및 황산알루미늄을 사용할 경우 스테아르산알루미늄이 흡착될 수 있다.

[0191] 현상성 및 정착성의 균형의 관점에서, 본 발명의 자성 토너는 중량 평균 입경 (D4)이 바람직하게는 6.0 μm 내지 10.0 μm , 보다 바람직하게는 7.0 μm 내지 9.0 μm 이다.

[0192] 더욱이, 자성 토너 입자에 대한 티탄산스트론튬 미립자의 부착성을 개선시키고 그리고 현상 용기내에서 차지-업을 억제하는 점에서 본 발명의 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기 (Ra)는 주사형 프로브 현미경을 사용하여 측정시 바람직하게는 30.0 nm 이상 내지 70.0 nm 이하이다.

[0193] 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기가 30.0 nm 미만인 경우, 자성 토너 입자 표면에는 요철이 적으며, 그 결과 티탄산스트론튬 미립자는 이웃하는 자성 토너와의 마찰력에 의하여 쉽게 유리되며, 박리 대전이 현상 용기내에서 발생한다. 다른 한편으로, 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기가 70.0 nm보다 클 경우, 티탄산스트론튬 미립자의 균일한 분산은 자성 토너 입자 표면의 요철에 의하여 달성될 수 없으며, 티탄산스트론튬 미립자가 응집

된다. 이는 현상 영역내에서의 티탄산스트론튬 미립자의 유리울의 감소를 야기한다. 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기가 30.0 nm 이상 내지 70.0 nm 이하인 경우 자성 토너 입자의 요철이 최적이 되며, 이로 인하여 티탄산스트론튬 미립자는 자성 토너 입자에서 더 균일하게 분산될 수 있다. 게다가, 자성 토너 입자 표면에서의 미소한 요철의 존재는 이웃하는 자성 토너와의 마찰력의 분산이 가능하며, 그리하여 현상 용기내에서의 티탄산스트론튬 미립자의 유리가 억제될 수 있다. 그 결과, 화상 농도가 높으며, 포강이 적은 화상을 얻을 수 있다.

- [0194] 본 발명의 자성 토너의 제조 방법의 예가 하기에 제시되어 있으나, 제조 방법을 이들로 한정하고자 하는 의도는 없다.
- [0195] 본 발명의 자성 토너는 피복물 A 및 B/A 및, 티탄산스트론튬 미립자의 유리울 및 [D4/D1]을 조정할 수 있으며, 바람직하게는 피복물 A의 변동 계수 및 자성 토너 입자의 평균 거칠기를 조정하는 단계를 갖는 제조 방법이라면 임의의 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있으며, 기타 제조 단계는 특별하게 한정되지 않는다.
- [0196] 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, 물, 혼련기 또는 압출기 등의 가열 혼련 장치를 사용하여 용융, 워크(work) 처리하고, 혼련시켜 수지가 서로 상용되도록 한다.
- [0197] 얻은 용융 및 혼련된 물질을 냉각시키고, 고화시킨 후, 조분쇄시키고, 미분쇄시키고, 분급하고, 외첨제, 예를 들면 무기 미립자를 자성 토너 입자에 외첨 및 혼합하여 자성 토너를 얻는다.
- [0198] 여기서 사용한 믹서로는 헨셀 믹서 (미즈이 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.
- [0199] 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 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Inoue Manufacturing Co., Ltd.)); 니렉스(Kneadex) (미즈이 마이닝 컴파니, 리미티드); 모델 MS 가압 혼련기 및 니더-루더(Kneader-Ruder) (모리야마 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Moriyama Mfg. Co., Ltd.)); 및 밴버리(Banbury) 믹서 (고베 스틸, 리미티드(Kobe Steel, Ltd.))를 들 수 있다.
- [0200] 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 뉴매틱 매뉴팩처링 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(Krypton) (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.
- [0201] 상기 중에서, 터보 밀을 사용한 미분쇄시의 배기 가스 온도를 조절하여 자성 토너의 평균 표면 거칠기를 제어할 수 있다. 낮은 배기 가스 온도 (예를 들면, 40℃ 이하)는 더 큰 값의 평균 표면 거칠기를 제공하며, 높은 배기 가스 온도 (예를 들면, 약 50℃)는 낮은 값의 평균 표면 거칠기를 제공한다.
- [0202] 전술한 분급기로는 클라시엘(Classiel), 마이크론 클래시피이어(Micron Classifier) 및 스펙트 클래시피이어(Spedic Classifier) (세이신 엔터프라이즈 컴파니, 리미티드); 터보 클래시피이어(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 뉴매틱 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드); 및 YM 마이크로컷(Microcut) (야스카와 쇼지 컴파니, 리미티드(Yasukawa Shoji Co., Ltd.))을 들 수

있다.

- [0203] 조립자를 스크리닝하는데 사용할 수 있는 스크리닝 장치로는 울트라소닉(Ultrasonic) (고에이 산교 컴파니, 리미티드((Koei Sangyo Co., Ltd.)), 레조나 썬브(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 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Makino Mfg. Co., Ltd.)) 및 원형 진동 체를 들 수 있다.
- [0204] 상기 중에서, [D4/D1]을 조절하기 위하여 미분 및 조분의 양을 조절하는 것이 바람직하며, 엘보 제트(Elbow Jet)를 사용하는 것이 이로울 수 있다. 구체적으로, 미분의 양을 감소시켜 [D4/D1]을 감소시킬 수 있다.
- [0205] 공지된 혼합 처리 장치, 예를 들면 전술한 믹서는 티탄산스트론튬 미립자 및 무기 미립자(또한 이하에서 간단히 무기 미립자로 지칭함)의 외침 및 혼합을 위한 혼합 처리 장치로서 사용될 수 있으나; 도 5에 도시된 바와 같은 장치가 피복물 A, B/A, 티탄산스트론튬에 대한 유리율 및 피복물 A의 변동 계수의 용이한 제어를 가능케 한다는 관점에서 바람직하다.
- [0206] 도 5는 본 발명에 의하여 사용된 무기 미립자의 외침 및 혼합을 실시하는데 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 예를 도시하는 모식도이다.
- [0207] 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.
- [0208] 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, 티탄산스트론튬 미립자의 유리율 및 피복물 A의 변동 계수는 본 발명에 바람직한 범위로 쉽게 제어된다.
- [0209] 다른 한편으로, 도 6은 전술한 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 예를 도시하는 모식도이다.
- [0210] 무기 미립자에 대한 외침 및 혼합 공정은 도 5 및 도 6을 사용하여 하기에 기재한다.
- [0211] 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.
- [0212] 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.
- [0213] 이러한 장치에서 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경은 회전체 (2)의 외주부의 직경의 2배 이하이다. 도 5에서, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 회전체 (2)의 외주부의 직경 (회전체 (2)로부터 교반 부재 (3)를 제외하여 측정된 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.
- [0214] 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 내지 5% 이하가 되도록 하는 것이 중요하다. 구체적으로, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 130 mm인 경우, 클리어런스는 대략 2 mm 이상 내지 5 mm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하며; 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 800 mm인 경우, 클리어런스는 대략 10 mm 이상 내지 30 mm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0215] 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.
- [0216] 도 6에 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.

- [0217] 여기서, 원료 투입구 (5) 및 제품 배출구 (6)가 도 5에서와 같이 본체 케이싱 (1)의 양단부에 배치될 경우, 원료 투입구 (5)로부터 제품 배출구 (6)를 향한 방향 (도 5에서 오른쪽 방향)이 "순방향"이다.
- [0218] 즉, 도 6에 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)으로 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 수송하도록 경사진다.
- [0219] 이와 같이 하여, "순방향" (13)으로의 수송 및 "역방향" (12)으로의 수송을 반복적으로 실시하면서 자성 토너 입자의 표면으로의 무기 미립자의 외침 및 혼합을 실시한다.
- [0220] 또한, 교반 부재 (3a, 3b)와 관련하여, 회전체 (2)의 원주 방향으로 간격을 두어 배치된 복수의 부재는 세트를 형성한다. 도 6에 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.
- [0221] 도 6에 도시한 예에서, 총 12개의 교반 부재 (3a, 3b)가 동일한 간격으로 형성된다.
- [0222] 게다가, 도 6에서 D는 교반 부재의 폭을 나타내며, d는 교반 부재의 중첩부를 나타내는 거리를 나타낸다. 도 6에서, 자성 토너 입자 및 무기 미립자의 순방향 및 역방향으로 효율적인 수송을 실시하는 관점으로부터 고려할 경우, D는 회전체 (2)의 길이의 대략 20% 이상 내지 30% 이하의 폭인 것이 바람직하다. 도 6은 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 내지 30% 이하인 것이 바람직하다.
- [0223] 도 6에 도시된 형상 이외에, 자성 토너 입자가 순방향 및 역방향으로 수송될 수 있으며 그리고 클리어런스가 보유되는 한, 블레이드 형상은 원위 블레이드 부재가 봉 형상의 아암에 의하여 회전체 (2)에 연결되는 곡면 또는 패들 구조를 갖는 형상일 수 있다.
- [0224] 본 발명은 하기에서 도 5 및 도 6에 도시된 장치의 모식도를 참조하여 추가로 구체적으로 기재할 것이다.
- [0225] 도 5에 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.
- [0226] 또한, 도 5에 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)를 갖는다.
- [0227] 도 5에 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.
- [0228] 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. 그후, 무기 미립자를 원료 투입구 (5)로부터 처리 공간 (9)으로 투입하고, 원료 투입구 내부 피스 (16)를 삽입한다. 그후, 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.
- [0229] 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 웬셀 믹서를 사용하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 혼합할 수 있으며, 그후 혼합물을 도 5에 도시된 장치의 원료 투입구 (5)를 통하여 투입할 수 있다.
- [0230] 보다 구체적으로, 외침 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여 구동부 (8)의 전력을 0.2 W/g 이상 내지 2.0 W/g 이하로 제어하는 것은 본 발명에 의하여 규정된 피복물 A, B/A, 티탄산스트론튬 미립자의 유리율 및 피복물 A의 변동 계수를 얻는 점에서 바람직하다. 구동부 (8)의 동력을 0.6 W/g 이상 내지 1.6 W/g 이하로 제어하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0231] 동력이 0.2 W/g 미만인 경우, 높은 피복물 A를 얻는 것이 곤란하며, B/A는 너무 낮은 경향이 있다. 다른 한편

으로, 2.0 W/g를 초과할 경우 B/A는 너무 높은 경향이 있다.

- [0232] 처리 시간은 구체적으로 한정되지는 않았으나, 바람직하게는 3 분 이상 내지 10 분 이하이다. 처리 시간이 3 분보다 짧을 경우, B/A는 낮은 경향이 있으며, 피복물 A의 변동 계수가 커지기 쉬워진다. 다른 한편으로, 처리 시간이 10 분을 초과할 경우, 반대로 B/A는 높은 경향이 있으며, 장치내에서의 온도는 상승되기 쉬워진다.
- [0233] 외침 및 혼합시의 교반 부재의 회전수에 대하여 구체적으로 한정되지는 않았으나, 도 5에 도시된 장치의 경우 장치내의 처리 공간 (9)의 용적이 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이며, 교반 부재 (3)의 형상이 도 6에 도시된 바와 같을 경우 교반 부재의 rpm은 바람직하게는 1,000 rpm 이상 내지 3,000 rpm 이하이다. 본 발명에 대하여 규정된 바와 같은 피복물 A, B/A, 티탄산스트론튬 미립자의 유리율 및 피복물 A의 변동 계수는 1,000 rpm 이상 내지 3,000 rpm 이하에서 용이하게 얻는다.
- [0234] 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 피복물 A를 용이하게 얻으며, 피복물 A의 변동 계수는 감소되기 쉽다.
- [0235] 보다 구체적으로, 예비-혼합 처리 조건은 0.06 W/g 이상 내지 0.20 W/g 이하의 구동부 (8)의 동력 및 0.5 분 이상 내지 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 충분히 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 충분히 균일한 혼합이 달성되기 이전에 자성 토너 입자 표면에 고착될 수 있다.
- [0236] 게다가, 티탄산스트론튬의 유리율을 증가시키기 위한 본 발명에서의 특히 바람직한 처리 방법에서, 무기 미립자 (예를 들면 실리카 미립자)만을 사용하여 외침 및 혼합 처리를 실시한 후, 티탄산스트론튬의 첨가 및 외침 및 혼합 처리를 실시한다. 무기 미립자 (예를 들면 실리카 미립자)로 자성 토너 입자 표면을 피복시키는 것은 티탄산스트론튬을 매립시키지 않으면서 자성 토너 입자 표면의 위에서 티탄산스트론튬을 분산시킬 수 있도록 하며, 티탄산스트론튬의 유리율을 증가시킬 수 있다.
- [0237] 보다 구체적으로, 무기 미립자 (예를 들면 실리카 미립자)만을 위한 외침 처리를 위한 조건에 대하여 헨셀 믹서 (미즈이 마이닝 컴파니, 리미티드)의 사용, 3,000 rpm 이상 내지 4,000 rpm 이하의 교반 부재 회전수 및 0.5 분 내지 1.5 분 이하의 처리 시간이 바람직하다. 실리카 미립자만을 위한 외침 처리 조건에 대하여 3,000 rpm 미만의 회전수 또는 0.5 분 미만의 처리 시간을 사용할 때 실리카 미립자를 자성 토너 입자와 충분히 균일한 혼합을 실시하기는 어렵다. 다른 한편으로, 실리카 미립자만을 위한 외침 처리 조건에 대하여 4,000 rpm 이상 또는 1.5 분보다 긴 처리 시간을 사용할 경우 실리카 미립자는 자성 토너 입자 표면에 매립되어 버릴 수 있다.
- [0238] 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 배출시킨다. 필요할 경우, 스크린 또는 체, 예를 들면 원형 진동 스크린을 사용하여 얻은 자성 토너로부터 조립자 등을 분리하여 자성 토너를 얻을 수 있다.
- [0239] 본 발명의 자성 토너를 이롭게 사용할 수 있는 화상 형성 장치의 예는 도 4을 참조하여 하기에 구체적으로 기재되어 있다. 도 4에서, (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 (전사 롤러) (114), 클리너 (116), 정작 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 정작 유닛 (126)으로 이송시키고, 전사재 위에서 정작을 실시한다. 또한, 정전 잠상-담지체의 위에 일부가 잔존하는 토너를 클리닝 블레이드에 의하여 스크레이프 처리하고, 클리너 (116)에 수납한다.
- [0240] 본 발명에서 언급된 다양한 성질을 측정하는 방법은 하기 기재되어 있다.
- [0241] < 피복물 A의 계산 >
- [0242] 본 발명에서 이미지-프로 플러스(Image-Pro Plus) ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어 (니폰 로퍼 가부시카가이샤 (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 피복률 A를 계산한다. S-4800을 사용한 화상 수집을 위한 조건은 하기와 같다:

[0243] (1) 시료 제조

[0244] 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.

[0245] (2) S-4800을 사용한 관찰에 대한 조건 설정

[0246] S-4800의 역산란 전자 화상 형성에 의하여 얻은 화상을 사용하여 피복률 A를 계산한다. 무기 미립자는 2차 전자 화상의 경우보다 더 적게 대전되므로 역산란 전자 화상을 사용한 우수한 정확도로 피복률 A를 측정할 수 있다.

[0247] 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.

[0248] 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.

[0249] (3) 자성 토너의 개수 평균 입경 (D1)의 계산

[0250] 콘트롤 패널의 배율 표시부 안을 드래그하여 5,000 (5k)로 배율을 설정한다. 작동 패널에서 [조(COARSE)] 포커스 손잡이를 돌리고, 어느 정도의 포커스를 얻은 어퍼처(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, [어퍼처]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임을 중지시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼처 다이얼로그를 닫고, 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 이러한 조작을 추가로 2회 더 반복하여 포커스를 맞춘다.

[0251] 그후, 자성 토너 입자 300개에서 입경을 측정하여 개수 평균 입경 (D1)을 구한다. 개개의 입자의 입경은 자성 토너 입자를 관찰한 때의 최대 직경으로 한다.

[0252] (4) 포커스 조절

[0253] $\pm 0.1 \mu$ m의 (3)에서 얻은 개수 평균 입경 (D1)의 입자에 대하여, 최대 직경의 중심을 측정 스크린의 중앙으로 맞춘 상태로, 콘트롤 패널의 배율 표시부내를 드래그하여 배율을 10000X (10k)로 설정한다. 작동 패널에서의 [조] 포커스 손잡이를 돌리고, 어느 정도의 포커스를 얻은 어퍼처 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, [어퍼처]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임을 중지시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼처 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 피복률 측정의 정확도는 낮아지는 경향이 있으므로, 포커스 조절시 전체 관찰면이 동시에 포커스를 맞추는 것을 선택하여 표면에서 최소의 경사로 선택하여 분석을 실시한다.

[0254] (5) 화상 캡처

- [0255] 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.
- [0256] (6) 화상 분석
- [0257] 본 발명에서는 전술한 절차에 의하여 얻은 화상을 2치화 처리로 실시하여 하기 나타난 분석 소프트웨어를 사용하여 피복률 A를 계산한다. 이를 실시할 때, 전술한 1개의 화상을 12개의 정방형으로 분할하고, 각각 분석한다. 그러나, 50 nm 이상의 입경을 갖는 무기 미립자가 분할 구획내에 존재할 때, 이러한 구획에 대하여서는 피복률 A의 계산은 실시하지 않는다.
- [0258] 이미지-프로 플러스 ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어를 사용한 분석 조건은 하기와 같다.
- [0259] 소프트웨어: 이미지-프로플러스5.1J
- [0260] 툴-바아에서의 "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-바아에서의 "측정"으로부터 "측정 항목"을 선택하고, 면적의 선별 범위에 대하여 2 내지 10^7 로 입력한다.
- [0261] 정방형의 영역을 마킹하여 피복률을 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.
- [0262] 피복률 a는 정방형 구역의 면적 C 및 무-실리카 영역의 총 면적 D로부터 하기 수학적식을 사용하여 계산한다:
- [0263]
$$\text{피복률 } a (\%) = 100 - (D/C \times 100)$$
- [0264] 상기 논의한 바와 같이, 피복률 a의 계산은 자성 토너 입자 30개 이상에 대하여 실시한다. 얻은 데이터 전체의 평균값을 본 발명의 피복률 A로 한다.
- [0265] < 피복률 A의 변동 계수 >
- [0266] 피복률 A의 변동 계수는 하기와 같이 본 발명에서 구한다. 상기 기재한 피복률 A의 계산에 사용된 피복률 데이터 모두에서 표준 편차를 $\sigma(A)$ 로 하여 하기 수학적식을 사용하여 피복률 A의 변동 계수를 얻는다:
- [0267]
$$\text{변동 계수 } (\%) = \{ \sigma(A)/A \} \times 100$$
- [0268] < 피복률 B의 계산 >
- [0269] 피복률 B는 우선 자성 토너 표면에서 고착되지 않은 무기 미립자를 제거한 후, 피복률 A의 계산에 대하여 실시한 바와 동일한 절차를 실시한다.
- [0270] (1) 고착되지 않은 무기 미립자의 제거
- [0271] 고착되지 않은 무기 미립자는 하기 기재한 바와 같이 제거한다. 본 발명자들은 검토하였으며, 이들 제거 조건이 토너 표면에 매립된 것을 제외하고 무기 미립자를 충분히 제거하도록 설정하였다.
- [0272] 예로서, 도 5에 도시된 장치를 3종의 상이한 외침 강도에서 사용하여 피복률 A를 46%가 되도록 한 자성 토너에 대하여, 초음파 분산 시간 및 초음파 분산후 계산한 피복률의 관계를 도 7에 도시한다. 도 7은 하기 기재된 방법에 의하여 초음파 분산에 의한 무기 미립자를 제거한 후 건조시켜 제공된 자성 토너의 피복률을 상기 기재한 바와 같은 피복률 A의 계산과 동일한 방식으로 계산하여 작성하였다.
- [0273] 도 7은 초음파 분산에 의한 무기 미립자의 제거와 함께 피복률이 감소되며, 외침 강도 모두에 대하여 20 분 동안 초음파 분산에 의하여 피복률이 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 간주되고, 얻은 피복률을 피복률 B로 정의하였다.
- [0274] 보다 상세하게는, 16.0 g의 물 및 4.0 g의 콘테미논 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.

- [0275] 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℃ 이하에서 진공 건조를 실시한다.
- [0276] (2) 피복물 B의 계산
- [0277] 상기 기재된 바와 같이 건조시킨 후, 상기 기재된 피복물 A에 대하여서와 같이 토너의 피복물을 계산하여 피복물 B를 얻는다.
- [0278] < 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입경의 측정 방법 >
- [0279] 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입경은 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:
- [0280] "피복물 A의 계산"에서 상기 기재된 바와 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 100,000X가 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.
- [0281] 그후, 자성 토너 표면에서 무기 미립자 300개 이상에서의 입경을 측정하고, 1차 입자 개수 평균 입경 (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 입경 (D1)을 얻는다.
- [0282] < 자성 토너의 중량 평균 입경 (D4) 및 개수 평균 입경 (D1)의 측정 방법 >
- [0283] 자성 토너의 중량 평균 입경 (D4) 및 개수 평균 입경 (D1)은 하기와 같이 계산한다. 사용된 측정기는 100 μ m 어퍼처 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 25,000개로 실시한다.
- [0284] 측정에 사용하고자 하는 전해 수용액은 이온 교환수에 특급 염화나트륨을 용해시켜 약 1 질량%의 농도를 제공하도록 생성된 용액, 예컨대 "이소톤(ISOTON) II"(벡맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)를 사용할 수 있다.
- [0285] 전용 소프트웨어는 측정 및 분석 전 하기 기재된 바와 같이 설정한다.
- [0286] 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 μ m" (벡맨 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 μ A로 설정하고, 게인은 2로 설정하고, 전해액은 이소톤 II로 설정하고, 체크는 "측정후 어퍼처 튜브의 플러쉬"에 넣는다.
- [0287] 전용 소프트웨어의 "펠스로부터 입경으로의 전환을 위한 설정" 스크린에서, 빈(bin) 간격은 대수 입경으로 설정하고, 입경 빈의 수는 256 입경 빈으로 설정하고, 입경 범위는 2 μ m 내지 60 μ m의 범위내로 설정한다.
- [0288] 구체적인 측정 방법은 하기 기재한 바와 같다:
- [0289] (1) 멀티사이저 3으로 사용하고자 하는 250 ml 등근 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.
- [0290] (2) 약 30 ml의 전술한 전해 수용액을 100 ml 평편 바닥 유리 비이커에 넣는다. 그후, 분산제로서 "콘테미논 N"(비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하고, pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10 질량%의 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인터스트리즈, 리미티드 제조)의 이온교환수로 약 3 배 (질량)로 희석하여 생성된 희석액 약 0.3 ml를 가한다.
- [0291] (3) "울트라소닉 디스퍼전 시스템 테토라(Ultrasonic Dispersion System Tetora) 150" (니카키 바이오스, 컴파

니 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 이온교환수를 초음파 분산기의 수조에 넣고, 약 2 ml의 콘테미는 N을 이 수조에 첨가한다.

[0292] (4) 상기 (2)에 기재된 비이커는 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 설치하고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그후, 비이커내의 전해 수용액의 표면의 공명 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이를 조절한다.

[0293] (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℃ 이상 및 40℃ 이하로 대략적으로 조절한다.

[0294] (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.

[0295] (7) 측정 데이터는 장치에 제공된 상기 언급된 소프트웨어로 분석하고, 중량 평균 입경 (D4) 및 수평균 입경 (D1)을 계산한다. 전용 소프트웨어를 그래프/부피%로 설정시 "분석/부피 통계치(산술 평균)" 스크린에서의 "평균 직경"을 중량 평균 입경 (D4)으로 하고, 전용 소프트웨어를 그래프/개수%로 설정할 때 "분석/개수 통계치(산술 평균)" 스크린에서의 "평균 직경"은 개수 평균 입경 (D1)으로 한다.

[0296] < 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기의 측정 방법 >

[0297] 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기는 주사형 프로브 현미경을 사용하여 측정한다. 측정 방법의 일례를 하기에 제시한다.

[0298] 프로브 스테이션: SPI3800N (세이코 인스트루먼트즈 인코포레이티드(Seiko Instruments Inc.))

[0299] 측정 유닛: SPA400

[0300] 측정 모드: DFM (공명 모드) 형상 화상

[0301] 캔틸레버: SI-DF40P

[0302] 해상도: X 데이터의 수 = 256, Y 데이터의 수 = 128

[0303] 본 발명에서 자성 토너 입자 표면 1 μm 정사각형 면적을 측정한다. 측정된 면적은 주사형 프로브 현미경으로 측정한 자성 토너 입자 표면의 중심에서 1 μm 정사각형 면적으로 한다. 측정된 자성 토너 입자의 경우, 쿨터 카운터 방법에 의하여 측정된 중량 평균 입경 (D4)과 동일한 자성 토너 입자를 무작위로 선택하고, 이들 자성 토너 입자를 측정한다. 2차 보정을 측정 데이터에 실시한다. 상이한 자성 토너 입자 5개 이상을 측정하고, 얻은 데이터의 평균값을 계산하고, 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기로 한다.

[0304] 자성 토너 입자에 외첨제를 외첨시켜 제공된 토너의 경우 주사형 프로브 현미경을 사용하여 자성 토너 입자의 표면을 측정하면 외첨제를 제거하여야만 하며, 하기 방법은 이에 대한 특정한 방법의 일례가 된다.

[0305] 1) 45 mg의 자성 토너 입자를 샘플 플라스크에 넣고, 10 ml의 메탄올을 첨가한다.

[0306] 2) 초음파 클리너로 샘플을 1 분 동안 분산시켜 외첨제를 분리한다.

[0307] 3) 샘플 병의 바닥에 자석을 놓아서 자성 토너 입자를 고정시키고, 상청액만을 분리한다.

[0308] 4) 2) 및 3)을 총 3회 실시하고, 진공 건조기를 사용하여 얻은 자성 토너 입자를 실온에서 충분히 건조시킨다.

[0309] 외첨제가 제거된 자성 토너 입자를 주사 전자 현미경으로 관찰하여 외첨제의 부재를 확인한 후, 주사형 프로브 현미경으로 자성 토너 입자의 표면을 관찰한다. 외첨제를 충분히 제거하지 않은 경우, 외첨제가 충분히 제거될 때까지 2) 및 3)을 반복한 후, 주사형 프로브 현미경으로 자성 토너 입자의 표면을 관찰한다.

[0310] 2) 및 3) 대신에 외첨제를 제거하기 위한 방법의 일례로는 알칼리로 외첨제를 용해시키는 것이 있다. 알칼리로서 수산화나트륨 수용액이 바람직하다.

[0311] 평균 표면 거칠기 (Ra)는 하기와 같이 고려한다.

[0312] 본 발명에서 평균 표면 거칠기 (Ra)는 JIS B 0601에서 정의한 중심선 평균 거칠기 Ra를 측정면에 대하여 적용 가능하도록 3차원 확장한 것이다. 기준면으로부터 지정면까지의 편차의 절대값의 평균을 구하여 제공된 값을

하기 수학식에 의하여 나타낸다.

[0313] <수학식 1>

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_b}^{Y_t} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dXdY$$

[0315] < 티탄산스트론튬 미립자의 유리울의 측정 방법 >

[0316] 자성 토너로부터 티탄산스트론튬 미립자를 분리하기 위하여 가부시키가이샤 에트와스(Kabushiki Kaisha Etwas)로부터의 대전량 측정을 위한 정전식 장치를 사용한다. 이러한 측정 장치의 사용은 자성 토너에서 티탄산스트론튬 미립자를 효과적으로 그리고 충분히 분리할 수 있도록 한다. 자성 토너로부터 티탄산스트론튬 미립자를 분리하기 위하여 1회에 5.0 g의 자성 토너를 사용하였다.

[0317] 자성 토너를 장치의 슬리브에 세팅하고, -3 kV의 인가 전압을 부여하면서 1 분간 2,000 rpm으로 슬리브의 내부의 자석(1,000 가우스)을 회전시킨다. 이를 실시하면, 자성 토너만이 슬리브 위에 잔존하면서 티탄산스트론튬 미립자만이 슬리브의 주변에서 5 mm 갭으로 이격 배치된 실린더 (스테인레스)의 내부로 비약된다. 이러한 자성 토너의 샘플을 채취하고, 이 샘플에 형광 X선 측정을 실시한다. 여기서, 샘플 (자성 토너) 중에 존재하는 금속 원소 (본 경우에는 스트론튬)에 대하여 X선 강도를 측정한다. 티탄산스트론튬 미립자의 분리전 자성 토너 및 분리후 자성 토너 모두에 대한 티탄산스트론튬 미립자의 형광 X선 강도 (티탄산스트론튬 미립자의 분리전 형광 X선 강도 $[X_1]$ 및 분리후 형광 X선 강도 $[X_2]$)를 측정한다. 하기 수학식을 사용하여 유리울을 구한다.

[0318] <수학식>

[0319] 티탄산스트론튬 미립자 유리울 (%) = $\{1 - X_2/X_1\} \times 100$

[0320] < 자성 토너의 총량에 대한 티탄산스트론튬 미립자의 함유량의 측정 방법 >

[0321] 자성 토너의 총량에 대하여 티탄산스트론튬 미립자의 함유량을 측정하기 위하여 "악시오스(Axios)" 과장 분산형 형광 X선 분석 장치 (패널리티컬 비.브이.(PANalytical B.V.))를 사용하고, 측정 조건의 설정 및 측정 데이터 해석을 실시하기 위하여 장치에 제공된 "SuperQ ver. 4.0F" (패널리티컬 비.브이.) 전용 소프트웨어를 사용한다. X선 관의 애노드로서 Rh를 사용하며; 측정 대기는 진공이며; 측정 직경 (콜리메이터 마스크 직경)은 27 mm이고; 측정 시간은 10 초이다. 더욱이, 경원소 측정의 경우 프로포셔널 카운터(proportional counter) (PC)를 사용하여 검출을 실시하며, 중원소 검출의 경우 신틸레이션 카운터(scintillation counter) (SC)를 사용하여 검출을 실시한다.

[0322] 측정 샘플의 경우 약 4 g의 샘플을 전용 프레스용 알루미늄 고리에 투입하고, 평편하게 하고, "BRE-32" 정제 성형 압축기 (마에카와 테스트 머신 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Maekawa Testing Machine Mfg. Co., Ltd.))를 사용하여 60 초 동안 20 MPa에서 가압하고, 두께 약 2 mm, 직경 약 39 mm로 성형한 펠릿을 측정 샘플로 사용한다.

[0323] 측정은 상기 제공된 조건을 사용하여 실시하며, 얻은 X선 피크의 위치를 기준으로 하여 원소를 확인하고, 단위 시간당 X선 광자의 수인 계수율(단위: cps)로부터 그의 농도를 계산하고, 자성 토너의 총량에 대한 티탄산스트론튬 미립자의 함유량 (질량%)을 검량선으로부터 계산한다.

[0324] [실시에]

[0325] 본 발명은 하기 제공된 제조예 및 실시예에 의하여 보다 구체적으로 기재하지만, 본 발명은 어떠한 방식으로든 이에 한정되지 않는다. 하기 블렌드에서 부수 및 %수는 반대의 의미로 구체적으로 명시하지 않는다면 모든 경우에서 질량 기준으로 한다.

[0326] < 티탄산스트론튬 미립자 1의 제조예 >

[0327] 황산티타닐 분말을 증류수에 용해시켜 1.5 (mol/l)의 용액 중의 Ti 농도를 제공한다. 그후, 반응 완료시의 황산 농도 2.8 (mol/l)를 제공하도록 황산 및 증류수를 이 용액에 첨가하였다. 36 시간 동안 110℃에서 밀폐된 용기내에서 이 용액을 가열하여 가수분해 반응을 실시하였다. 그후, 황산 및 불순물이 충분히 제거될 때까지 물로 세정하여 메타-티탄산 슬러리를 얻었다. 이 슬러리에 탄산스트론튬 (개수 평균 입경 = 80 nm)을 산화티타늄과 등물량으로 첨가하였다. 수계 매체 중에서 충분히 혼합한 후, 세정 및 건조를 실시한 후 4 시간 동안 1,000℃에서 소결시키고, 기계적 충격에 의한 분쇄 및 분급을 실시하여 개수 평균 입경이 110 nm인 티탄산스트

론톱 미립자 1을 얻었다. 얻은 티탄산스트론튬 미립자 1의 개수 평균 입경을 하기 표 1에 제시한다.

< 티탄산스트론튬 미립자 2 내지 8의 제조예 >

사용된 탄산스트론튬의 입경 및 소성 조건을 하기 표 1에 제시된 바와 같이 변경시키고, 분쇄 및 분급 조건을 적절히 조절한 것을 제외하고, 상기 기재된 메타-티탄산 슬러리를 사용하여 티탄산스트론튬 미립자 1의 제조예에서와 같이 실시하여 티탄산스트론튬 미립자 2 내지 8을 얻었다. 생성된 티탄산스트론튬 미립자 2 내지 8의 개수 평균 입경을 하기 표 1에 제시한다.

< 티탄산스트론튬 미립자 9의 제조예 >

황산티타닐 수용액을 가수분해시켜 얻은 함수 산화티타늄 슬러리를 알칼리 수용액으로 세정하였다. 그후, 염산을 함수 산화티타늄 슬러리에 첨가하여 pH를 0.7로 조절하여 티타니아 졸 분산액을 얻었다. NaOH를 티타니아 졸 분산액에 첨가하여 분산액의 pH를 5.0으로 조절하고, 상청액의 전기 전도도가 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 가 될 때까지 세정을 반복한다.

함수 산화티타늄에 대하여 0.98-배 몰량의 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 후, SUS 반응기에 투입하고, 질소 기체 치환을 실시한다. 그후, 증류수를 첨가하여 SrTiO_3 로서 0.5 mol/l가 되게 하였다. 슬러리를 7℃/h에서 질소 대기 하에서 80℃로 가열하고, 80℃에 도달된 후, 반응을 6 시간 동안 실시하였다. 반응후 실온으로 냉각시키고, 상청액을 제거하고, 순수로 세정을 반복한 후, 누체(Nutsche) 필터에서 여과하였다. 생성된 케이크를 건조시켜 소결 단계를 실시하지 않고 티탄산스트론튬 미립자 9를 얻었다. 티탄산스트론튬 미립자 9의 개수 평균 입경을 하기 표 1에 제시한다.

<표 1>

	원료 SrCO_3 의 입자 직경 (nm)	소성 온도 (℃)	소성 시간 (h)	티탄산스트론튬의 개수 평균 입자 직경 (nm)
티탄산스트론튬 미립자 1	80	900	4	110
티탄산스트론튬 미립자 2	80	850	6	80
티탄산스트론튬 미립자 3	150	800	7	200
티탄산스트론튬 미립자 4	80	800	8	70
티탄산스트론튬 미립자 5	160	850	5	250
티탄산스트론튬 미립자 6	180	900	5	300
티탄산스트론튬 미립자 7	50	900	3	60
티탄산스트론튬 미립자 8	210	800	7	350
티탄산스트론튬 미립자 9	-	-	-	100

< 자성체 1의 제조예 >

황산제1철 수용액 중에 철을 기준으로 하여 1.1 당량의 수산화나트륨 용액, 철을 기준으로 하여 규소로서 0.60 질량%를 제공하는 양의 SiO_2 및 철을 기준으로 하여 인으로서 0.15 질량%를 제공하는 양의 인산나트륨을 혼합하여 수산화제1철을 함유하는 수용액을 제조하였다. 수용액의 pH가 8.0이 되도록 하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 85℃에서 실시하여 씨드 결정을 함유하는 슬러리를 생성하였다.

그후, 슬러리에 출발 알칼리의 양(수산화나트륨 중의 나트륨 성분)에 대하여 1.0 당량을 제공하도록 황산제1철 수용액을 첨가한 후, 슬러리를 pH 7.5로 유지하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 실시하여 자성 산화철을 함유하는 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리를 여과하고, 세정, 건조 및 분쇄시켜 1차 입자 개수 평균 입경이 0.21 μm 이고, 79.6 kA/m (1,000 에르스테드)의 자기장에 대하여 자화의 강도가 66.5 Am^2/kg 이며, 잔류 자화가 4.3 $\text{A m}^2/\text{kg}$ 인 자성체 1을 얻었다.

< 자성체 2의 제조예 >

황산제1철 수용액 중에 철을 기준으로 하여 1.1 당량의 수산화나트륨 용액 및 철을 기준으로 하여 규소로서 0.60 질량%를 제공하는 양의 SiO_2 를 혼합하여 수산화제1철을 함유하는 수용액을 제조하였다. 수용액의 pH가 8.0이 되도록 하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 85℃에서 실시하여 씨드 결정을 함유하는 슬러리를 생성하였다.

그후, 슬러리에 출발 알칼리의 양(수산화나트륨 중의 나트륨 성분)에 대하여 1.0 당량을 제공하도록 황산제1철 수용액을 첨가한 후, 슬러리를 pH 8.5로 유지하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 실시하여 자성 산화철을 함

유하는 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리를 여과하고, 세정, 건조 및 분쇄시켜 1차 입자 개수 평균 입경이 $0.22\ \mu\text{m}$ 이고, $79.6\ \text{kA/m}$ ($1,000\ \text{에르스테드}$)의 자기장에 대하여 자화의 강도가 $66.1\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 이며, 잔류 자화가 $5.9\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 인 자성체 2를 얻었다.

[0341] < 자성체 3의 제조예 >

[0342] 황산제1철 수용액 중에 철을 기준으로 하여 1.1 당량의 수산화나트륨 용액을 혼합하여 수산화제1철을 함유하는 수용액을 제조하였다. 수용액의 pH가 8.0이 되도록 하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 85°C 에서 실시하여 씨드 결정을 함유하는 슬러리를 생성하였다.

[0343] 그후, 슬러리 중의 출발 알칼리의 양(수산화나트륨 중의 나트륨 성분)에 대하여 1.0 당량을 제공하도록 황산제1철 수용액을 첨가한 후, 슬러리를 pH 12.8로 유지하고, 공기를 취입하면서 산화 반응을 실시하여 자성 산화철을 함유하는 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리를 여과하고, 세정, 건조 및 분쇄시켜 1차 입자 개수 평균 입경이 $0.20\ \mu\text{m}$ 이고, $79.6\ \text{kA/m}$ ($1,000\ \text{에르스테드}$)의 자기장에 대하여 자화의 강도가 $65.9\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 이며, 잔류 자화가 $7.3\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 인 자성체 3을 얻었다.

[0344] < 자성 토너 입자 1의 제조 >

[0345] · 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 1 100.0 질량부

[0346] (표 2에서 St/nBA 공중합체 1)

[0347] (스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 몰비 = 78:22,

[0348] 글래스 전이 온도 (T_g) = 58°C , 피크 분자량 = 8,500)

[0349] · 자성체 1 95.0 질량부

[0350] · 폴리에틸렌 왁스 (용점: 102°C) 5.0 질량부

[0351] · 모노아조 염료의 철 착체 2.0 질량부

[0352] (T-77: 호도가야 케미칼 컴파니, 리미티드)

[0353] FM10C 헨셀 믹서 (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)를 사용하여 상기 제시된 원료를 미리 혼합하였다. 회전수 250 rpm으로 설정된 2축 혼련기/압출기 (PCM-30, 이케가이 아이언웍스 코포레이션)에 의하여 혼련물의 출구 부근에서의 직접 온도 145°C 를 제공하도록 설정 온도를 조절하여 혼련시켰다.

[0354] 생성된 용융 혼련물을 냉각시키고, 냉각된 용융 혼련물을 커터 밀로 조분쇄시킨 후, 터보 밀 T-250 (터보 고교 컴파니, 리미티드)을 사용하여 생성된 조분쇄물을 $25.0\ \text{kg/hr}$ 의 공급량으로 하고, 배기 온도가 38°C 가 되도록 에어 온도를 조절하고; 코안다(Coanda) 효과에 기초한 다분할 분급기를 사용하여 분급을 실시하여 중량 평균 입경 (D_4) $8.4\ \mu\text{m}$ 및 평균 표면 거칠기 (R_a) $42.4\ \text{nm}$ 를 갖는 자성 토너 입자 1을 얻었다. 자성 토너 입자 1의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0355] < 자성 토너 입자 2의 제조 >

[0356] 자성 토너 입자 1의 제조에서 자성체 1 대신에 자성체 2를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D_4) $8.5\ \mu\text{m}$ 및 평균 표면 거칠기 (R_a) $42.0\ \text{nm}$ 의 자성 토너 입자 2를 얻었다. 자성 토너 입자 2의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0357] < 자성 토너 입자 3의 제조 >

[0358] 미분쇄 장치를 체트 밀 분쇄기로 변경하고, 공급량 $3.0\ \text{kg/hr}$ 및 분쇄압 $3.0\ \text{kPa}$ 을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 2의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D_4) $8.2\ \mu\text{m}$ 및 평균 표면 거칠기 (R_a) $69.2\ \text{nm}$ 의 자성 토너 입자 3을 얻었다. 자성 토너 입자 3의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0359] < 자성 토너 입자 4의 제조 >

[0360] 자성 토너 입자 2의 제조에서 터보 밀 T-250의 배출 온도를 높은 48°C 로 제어하고, 자성 토너 입자의 평균 표면 거칠기를 작게 하여 조절한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 2의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D_4) $8.3\ \mu\text{m}$ 및 평균 표면 거칠기 (R_a) $31.2\ \text{nm}$ 의 자성 토너 입자 4를 얻었다. 자성 토너 입자 4의 제조 조건은 하기 표 2

에 제시한다.

[0361] < 자성 토너 입자 5의 제조 >

[0362] 자성 토너 입자 3의 제조에서 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 1 (스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 몰비 = 78:22, 글래스 전이 온도 (Tg) = 58℃, 피크 분자량 = 8,500)을 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체 2 (스티렌 및 n-부틸 아크릴레이트 몰비 = 78:22, 글래스 전이 온도 (Tg) = 57℃, 피크 분자량 = 6,500; 표 2에서 St/nBA 공중합체 2)로 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 3의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.1 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 67.3 nm의 자성 토너 입자 5를 얻었다. 자성 토너 입자 5의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0363] < 자성 토너 입자 6의 제조 >

[0364] 자성 토너 입자 5의 제조에서의 분급 조건을 변경하여 미분을 혼입한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 5의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.1 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 65.1 nm의 자성 토너 입자 6을 얻었다. 자성 토너 입자 6의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0365] < 자성 토너 입자 7의 제조 >

[0366] 자성 토너 입자 5의 제조에서 자성체 2 대신에 자성체 3을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 5의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.3 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 68.5 nm의 자성 토너 입자 7을 얻었다. 자성 토너 입자 7의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0367] < 자성 토너 입자 8의 제조 >

[0368] 자성체 1 대신에 자성체 3을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.5 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 42.0 nm의 자성 토너 입자 8을 얻었다. 자성 토너 입자 8의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0369] < 자성 토너 입자 9의 제조 >

[0370] 자성 토너 입자 5의 제조에서 제트 밀 분쇄기에 대한 공급량이 2.0 kg/hr이고, 분쇄압이 1.5 kPa이고, 자성체 2 대신에 자성체 3을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 5의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.1 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 72.1 nm의 자성 토너 입자 9를 얻었다. 자성 토너 입자 9의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0371] < 자성 토너 입자 10의 제조 >

[0372] 자성 토너 입자 8의 제조에서 분급에 의하여 제공된 자성 토너 입자 8을 표면 개질기 팩컬티(Faculty) (호소카와 마이크론 코포레이션)를 사용하고, 표 2에서의 제조 조건에 기초하여 미세분쇄물의 투입량을 사이클당 8.6 kg을 사용하고, 분산 로터의 돌레 회전 속도, 사이클 시간(원료 공급의 종료로부터 배기 밸브의 개방까지의 시간), 배출 온도 및 표면 처리 횟수를 조절하여 표면 개질 및 미분 제거를 실시한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 8의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.0 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 19.8 nm의 자성 토너 입자 10을 얻었다. 자성 토너 입자 10의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0373] < 자성 토너 입자 11의 제조 >

[0374] 자성 토너 입자 5의 제조에서 분급 조건을 변경하여 미분을 혼입하도록 한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 5의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.0 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 67.5 nm의 자성 토너 입자 11을 얻었다. 자성 토너 입자 11의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0375] < 자성 토너 입자 12의 제조 >

[0376] 자성 토너 입자 3의 제조에서 분급 조건을 변경하여 미분을 혼입하도록 한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 3의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.1 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 68.2 nm의 자성 토너 입자 12를 얻었다. 자성 토너 입자 12의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0377] < 자성 토너 입자 13의 제조 >

[0378] FM10C 헬렌 믹서 (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)를 사용하여 100 질량부의 자성 토너 입자 6을 후술하는 자성 토너의 제조에 1의 외첨 및 혼합 처리에 사용된 0.5 질량부의 실리카 미립자와 혼

합하여 열풍 처리전 외침을 실시하였다. 여기서 외침 조건은 회전수 3,000 rpm 및 처리 시간 2 분이였다. 그 후, 열풍 처리전 외침을 실시한 후, 열풍 블래스트(blast)를 사용하여 토너 입자의 표면 개질을 실시하는 장치인 메테오레인보우(Meteorainbow) (니폰 뉴매틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드)를 사용한 표면 개질로 자성 토너 입자를 처리하였다. 표면 개질 조건은 출발 물질 공급 속도 2 kg/hr, 열풍 유량 700 ℓ/min 및 열풍 토출 온도 300℃이였다. 이러한 열풍 처리를 실시하여 중량 평균 입경 (D4) 8.3 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 4.1 nm의 자성 토너 입자 13을 얻었다. 자성 토너 입자 13의 제조 조건을 하기 표 2에 제시한다.

[0379] < 자성 토너 입자 14의 제조 >

[0380] 이 경우에서 자성 토너 입자 13의 제조에서 열풍 처리전 외침에서 실리카 미립자의 첨가량 1.5 질량부를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 13의 제조에서와 같이 중량 평균 입경 (D4) 8.1 μm 및 평균 표면 거칠기 (Ra) 4.3 nm의 자성 토너 입자 14를 얻었다. 자성 토너 입자 14의 제조 조건은 하기 표 2에 제시한다.

[0381] <표 2>

	결착 수지	자성체	약속 첨가량	분쇄 장치	기계식 분쇄기 분쇄 조건		기계식 분쇄기 에어 온도	표면 개질 조건			분급 조건	평균 표면 거칠기 (nm)
					공급량 (kg/hr)	분쇄압 (kPa)		분쇄시 배출 온도	분산 로터 돌래 속도 (m/sec)	사이클 시간 (sec)	배출 온도 (℃)	
자성 토너 입자 1	Si/nBA	자성체 1	5 질량부 폴리메틸렌	티보 밀	25.0	-	38℃	-	-	-	조건 1	42.1
자성 토너 입자 2	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	티보 밀	25.0	-	38℃	-	-	-	조건 1	42.5
자성 토너 입자 3	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 1	69.1
자성 토너 입자 4	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	티보 밀	25.0	-	48℃	-	-	-	조건 1	31.0
자성 토너 입자 5	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 1	67.9
자성 토너 입자 6	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 2	67.2
자성 토너 입자 7	Si/nBA	자성체 3	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 1	68.5
자성 토너 입자 8	Si/nBA	자성체 3	5 질량부 폴리메틸렌	티보 밀	25.0	-	38℃	-	-	-	조건 1	42.8
자성 토너 입자 9	Si/nBA	자성체 3	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	2.0	1.5	-	-	-	-	조건 1	72.1
자성 토너 입자 10	Si/nBA	자성체 3	5 질량부 폴리메틸렌	티보 밀	25.0	-	38℃	130	82	38	조건 1	19.8
자성 토너 입자 11	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 3	67.5
자성 토너 입자 12	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 2	68.2
자성 토너 입자 13	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 2	4.1
자성 토너 입자 14	Si/nBA	자성체 2	5 질량부 폴리메틸렌	제트 밀	3.0	3.0	-	-	-	-	조건 2	4.3

[0382]

[0383] < 자성 토너의 제조에 1 >

[0384] 자성 토너 입자의 제조에 1에 의하여 제공된 자성 토너 입자 1에 대하여 도 5에 도시된 장치를 사용하여 외침 및 혼합 처리를 실시하였다.

[0385] 본 실시예에서, 예비외침에 대하여 헨셀 믹서 (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드, FM-10C)를 사용한 후, 주요 외침에 의하여 도 5에 도시된 장치로 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 130 mm이었으며; 처리 공간 (9)의 용적이 2.0×10^{-3} m³인 장치를 사용하였으며, 구동부 (8)의 정격 동력이 5.5 kW이고; 교반 부재 (3)은 도 6에 제시된 형상을 갖는 것으로 한다. 도 6에서 교반 부재 (3a) 및 교반 부재 (3b) 사이의 중첩 폭 d는 교반 부재 (3)의 최대 폭 D에 대하여 0.25D이고, 본체 케이싱 (1)의 교반 부재 (3) 및 내주부 사이의 클리어런스는 3.0 mm이었다.

[0386] 100 질량부의 자성 토너 입자 1 및 2.00 질량부의 하기 기재된 실리카 미립자 1을 헨셀 믹서에 투입하였다.

[0387] BET 비표면적 130 m²/g 및 1차 입자 개수 평균 입경 (D1) 16 nm의 실리카 100 질량부를 헥사메틸디실라잔 10 질량부로 처리한 후 디메틸실리콘 오일 10 질량부로 처리하여 실리카 미립자 1을 얻었다.

[0388] 자성 토너 입자 및 실리카 미립자를 균일하게 혼합하기 위하여 예비-혼합을 실시하였다. 예비-혼합 조건은 1분의 처리 동안 블레이드 회전수 4,000 rpm이었다.

[0389] 예비-혼합을 종료한 후, 도 5에 도시된 장치를 사용하여 외침 및 혼합 처리를 실시하였다. 외침 및 혼합 처리

에 대한 조건에 대하여, 처리 시간은 5 분이었으며, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하였다. 외침의 제1의 단계 종료후, 자성 토너의 총 질량에 대하여 0.3 질량%를 제공하도록 티탄산스트론튬 미립자 1을 첨가하고, 외침 및 혼합 처리를 실시하였다. 외침 및 혼합 처리에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 1 분이었으며, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하였다. 외침 및 혼합 처리에 대한 조건은 하기 표 3에 제시한다.

[0390] 외침 및 혼합 처리후, 직경 500 mm 및 어퍼처 75 μ m의 스크린이 장착된 원형 진동 스크린을 사용하여 조입자 등을 제거하여 자성 토너 1을 얻었다. 자성 토너 1을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 개수 평균 1차 입경을 측정하여 18 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 1의 외침 조건 및 성질을 각각 하기 표 3 및 표 4에 제시한다.

[0391] < 자성 토너의 제조예 2 >

[0392] 자성 토너의 제조예 1에서 자성 토너 입자 1 대신에 자성 토너 입자 2를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너의 제조예 1과 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 2를 얻었다.

[0393] < 자성 토너의 제조예 3 >

[0394] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 2를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너의 제조예 2와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 3을 얻었다. BET 비표면적 200 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입경 (D1) 12 nm인 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 직경을 측정하여 14 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 3의 외침 조건 및 성질을 각각 하기 표 3 및 표 4에 제시한다.

[0395] < 자성 토너의 제조예 4 >

[0396] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 3을 사용한 것을 제외하고, 자성 토너의 제조예 2와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 4를 얻었다. BET 비표면적 90 m^2/g 및 1차 입자 개수 평균 입경 (D1) 25 nm인 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 직경을 측정하여 28 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 4의 외침 조건 및 성질을 각각 하기 표 3 및 표 4에 제시한다.

[0397] < 자성 토너의 제조예 5 내지 9, 12 내지 38 및 41 내지 43 및 비교 자성 토너의 제조예 1 내지 25 >

[0398] 자성 토너의 제조예 1에서 티탄산스트론튬 미립자 1 대신에 표 3에 제시된 티탄산스트론튬 미립자를 사용하고, 자성 토너의 제조예 1에서 자성 토너 입자 1 대신에 표 3에 제시된 자성 토너 입자를 사용하며, 표 3에 제시된 외침 처방, 외침 장치 및 외침 조건을 사용하여 각각의 외침 처리를 실시하여 자성 토너 5 내지 9, 12 내지 38 및 41 내지 43 및 비교 자성 토너 1 내지 25를 얻었다. 자성 토너 5 내지 9, 12 내지 38 및 41 내지 43 및 비교 자성 토너 1 내지 12 및 16 및 17의 경우에서, 도 5에 도시된 장치를 사용하여 외침 처리후 티탄산스트론튬 미립자를 투입하고, 표 3에 제시된 외침 조건에서 1 분 동안 처리를 실시하였다. 그 외에, 실리카 미립자와 동일하게 티탄산스트론튬 미립자를 투입하였다. 자성 토너 5 내지 9, 12 내지 38 및 41 내지 43 및 비교 자성 토너 1 내지 25의 성질을 하기 표 4에 제시한다.

[0399] 표 3에 언급된 티타니아 미립자에 대하여 아나타제형 산화티타늄 미립자 (BET 비표면적: 80 m^2/g , 1차 입자 개수 평균 입경 (D1): 15 nm, 12 질량% 이소부틸트리메톡시실란으로 처리함)를 사용하였으며, 표 3에 언급된 알루미늄 미립자에 대하여 알루미늄 미립자 (BET 비표면적: 80 m^2/g , 1차 입자 개수 평균 입경 (D1): 17 nm, 10 질량% 이소부틸트리메톡시실란으로 처리함)를 사용하였다.

[0400] 자성 토너 12 내지 38 및 비교 자성 토너 1 내지 12 및 16 및 17의 경우, 헨셀 믹서를 사용한 예비-혼합을 실시하지 않았으며, 외침 및 혼합 처리는 투입 직후 실시하였다. 표 3에 언급된 하이브리다이저는 하이브리다이저 모델(Hybridizer Model) 5 (나라 머시너리 컴파니, 리미티드(Nara Machinery Co., Ltd.))이며, 표 3에 언급된 헨셀 믹서는 FM10C (미즈이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)이다.

[0401] < 자성 토너의 제조예 10 >

[0402] 자성 토너의 제조예 1에서와 동일한, 도 5의 장치와 동일한 장치 구조를 사용하여 하기 절차에 의하여 외침 및 혼합 처리를 실시하였다.

- [0403] 표 3에 제시한 바와 같이, 자성 토너의 제조예 2에서 첨가된 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부) 및 티타니아 미립자 (0.30 질량부)로 변경하였다.
- [0404] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 2, 0.70 질량부의 실리카 미립자 1 및 0.30 질량부의 티타니아 미립자를 투입한 후, 자성 토너의 제조예 2에서와 동일한 예비-혼합을 실시하였다.
- [0405] 예비-혼합을 종료한 후 실시한 외침 및 혼합 처리에서, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 2 분의 처리 시간 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시적으로 중지하였다. 나머지 실리카 미립자 1 (자성 토너 입자 100 질량부에 대하여 1.00 질량부)의 보충 투입을 실시한 후, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공되도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 3 분의 처리 시간 동안 다시 처리하여 5 분의 총 외침 및 혼합 처리 시간을 제공하였다.
- [0406] 외침의 1차 단계의 종료후, 자성 토너 총 질량에 대하여 0.3 질량%로 티탄산스트론튬 미립자 1을 첨가하고, 외침 및 혼합 처리를 실시하였다. 외침 및 혼합 처리에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 1 분이었으며, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하였다. 외침 및 혼합 처리 조건을 표 3에 제시한다.
- [0407] 외침 및 혼합 처리후, 자성 토너의 제조예 2에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 조입자 등을 제거하여 자성 토너 10을 얻었다. 자성 토너 10에 대한 외침 조건을 표 3에 제시하며, 자성 토너 10의 성질을 표 4에 제시한다.
- [0408] < 자성 토너의 제조예 11 >
- [0409] 자성 토너의 제조예 1에서 도 5의 장치와 동일한 장치 구조를 사용하여 하기 절차에 의하여 외침 및 혼합 처리를 실시하였다.
- [0410] 표 3에 제시한 바와 같이, 자성 토너의 제조예 2에서 첨가된 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부) 및 티타니아 미립자 (0.30 질량부)로 변경하였다.
- [0411] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 2 및 1.70 질량부의 실리카 미립자 1을 투입한 후, 자성 토너의 제조예 2에서와 동일한 예비-혼합을 실시하였다.
- [0412] 예비-혼합을 종료한 후 실시한 외침 및 혼합 처리에서, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 2 분의 처리 시간 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시적으로 중지하였다. 나머지 티타니아 미립자 (자성 토너 입자 100 질량부에 대하여 0.30 질량부)의 보충 투입을 실시한 후, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공되도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하면서 3 분의 처리 시간 동안 다시 처리하여 5 분의 총 외침 및 혼합 처리 시간을 제공하였다.
- [0413] 외침의 1차 단계의 종료후, 자성 토너 총 질량에 대하여 0.3 질량%로 티탄산스트론튬 미립자 1을 첨가하고, 외침 및 혼합 처리를 실시하였다. 외침 및 혼합 처리에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 1 분이었으며, 구동부 (8) 동력을 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 2,750 rpm)으로 일정하게 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하였다. 외침 및 혼합 처리 조건을 표 3에 제시한다.
- [0414] 외침 및 혼합 처리후, 자성 토너의 제조예 2에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 조입자 등을 제거하여 자성 토너 11을 얻었다. 자성 토너 11에 대한 외침 조건을 표 3에 제시하며, 자성 토너 11의 성질을 표 4에 제시한다.
- [0415] < 자성 토너의 제조예 39 >
- [0416] 자성 토너 입자 2 대신에 자성 토너 입자 8을 사용하고, 100 질량부 (500 g)의 자성 토너 입자에 대한 2.00 질량부의 실리카 미립자 1의 첨가를 1.80 질량부로 변경시킨 것을 제외하고, 자성 토너의 제조예 2에서와 같이 실시하여 자성 토너 39를 얻었다. 자성 토너 39에 대한 외침 조건을 표 3에 제시하며, 자성 토너 39의 성질을 표 4에 제시한다.
- [0417] < 자성 토너의 제조예 40 >
- [0418] 자성 토너 입자 2 대신에 자성 토너 입자 8을 사용하고, 100 질량부 (500 g)의 자성 토너 입자에 대한 2.00 질

량부의 실리카 미립자 3의 첨가를 1.80 질량부로 변경시킨 것을 제외하고, 자성 토너의 제조에 4에서와 같이 실시하여 자성 토너 40을 얻었다. 자성 토너 40에 대한 외침 조건을 표 3에 제시하며, 자성 토너 40의 성질을 표 4에 제시한다.

[0419] < 비교 자성 토너의 제조에 26 >

[0420] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 4를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너의 제조에 2에서와 동일한 절차를 실시하여 비교 자성 토너 26을 얻었다. BET 비표면적 30 m²/g 및 1차 입자 개수 평균 입경 (D1) 51 nm의 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 4를 얻었다. 비교 자성 토너 26을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 직경을 측정하여 53 nm의 값을 얻었다. 자성 토너 26의 외침 조건을 표 3에 제시하고, 자성 토너 26의 성질을 하기 표 4에 제시한다.

[0421] <표 3-1>

	자성 토너 입자	실리카 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	티타니아 미립자 (질량부)	티탄산스트론튬 미립자	티탄산 스트론튬 미립자 (질량%)	외침 장치	외침 장치 운전 조건	외침 장치 운전 시간
자성 토너 1	자성 토너 입자 1	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 2	자성 토너 입자 2	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 3	자성 토너 입자 2	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 4	자성 토너 입자 2	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 5	자성 토너 입자 3	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 6	자성 토너 입자 4	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 7	자성 토너 입자 2	1.80	-	0.20	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 8	자성 토너 입자 2	1.70	-	0.30	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 9	자성 토너 입자 2	1.70	0.15	0.15	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 10	자성 토너 입자 2	1.70	-	0.30	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 11	자성 토너 입자 2	1.70	-	0.30	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 12	자성 토너 입자 5	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	5min+1min
자성 토너 13	자성 토너 입자 5	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 14	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 15	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	1.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 16	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	1.5	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 17	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	2.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 18	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 2	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 19	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 3	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 20	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 4	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 21	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 5	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 22	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 6	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 23	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 24	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 6	0.1	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 25	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	0.1	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 26	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 6	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 27	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 28	자성 토너 입자 6	2.60	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 29	자성 토너 입자 6	2.25	-	0.35	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 30	자성 토너 입자 6	2.25	0.17	0.18	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 31	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 32	자성 토너 입자 6	1.28	-	0.22	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 33	자성 토너 입자 6	1.28	0.10	0.12	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.9 Wig	3min+1min
자성 토너 34	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음1.5 Wig	3min+1min
자성 토너 35	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.6 Wig	3min+1min
자성 토너 36	자성 토너 입자 6	2.60	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음0.6 Wig	3min+1min
자성 토너 37	자성 토너 입자 6	2.60	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음1.5 Wig	3min+1min
자성 토너 38	자성 토너 입자 7	2.60	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음1.5 Wig	3min+1min
자성 토너 39	자성 토너 입자 8	1.80	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 40	자성 토너 입자 8	1.80	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 41	자성 토너 입자 8	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 9	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 42	자성 토너 입자 9	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min
자성 토너 43	자성 토너 입자 10	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min

[0422]

[0423] <표 3-2>

		실리카 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	티타니아 미립자 (질량부)	티탄산스트론튬 미립자	티탄산 스트론튬 미립자 (질량%)	외형 장치	외형 장치 운전 조건	외형 장치 운전 시간
비교 자성 토너 1	자성 토너 입자 6	1.60	-	0.40	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 2	자성 토너 입자 6	1.60	0.20	0.20	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 3	자성 토너 입자 6	1.20	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.6 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 4	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.6 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 5	자성 토너 입자 6	1.20	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 1.6 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 6	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 2.2 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 7	자성 토너 입자 6	3.10	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 1.6 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 8	자성 토너 입자 6	2.80	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.6 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 9	자성 토너 입자 6	3.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 2.2 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 10	자성 토너 입자 6	2.80	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	도 5의 장치	예비-혼합 없음 2.2 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 11	자성 토너 입자 11	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 12	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 8	0.1	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 13	자성 토너 입자 8	2.60	-	-	티탄산스트론튬 미립자 8	0.3	헨셀 믹서	3000rpm	2min+1min
비교 자성 토너 14	자성 토너 입자 6	2.80	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	5min+1min
비교 자성 토너 15	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	5min+1min
비교 자성 토너 16	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 6	3.1	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 17	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 6	0.05	도 5의 장치	예비-혼합 없음 0.9 Wig	3min+1min
비교 자성 토너 18	자성 토너 입자 6	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	하이브리다이저	6000rpm	5min+1min
비교 자성 토너 19	자성 토너 입자 12	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	하이브리다이저	6000rpm	5min+1min
비교 자성 토너 20	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	하이브리다이저	7000rpm	8min+1min
비교 자성 토너 21	자성 토너 입자 6	1.50	-	-	티탄산스트론튬 미립자 7	3.0	하이브리다이저	7000rpm	8min+1min
비교 자성 토너 22	자성 토너 입자 13	1.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	2min+1min
비교 자성 토너 23	자성 토너 입자 13	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	2min+1min
비교 자성 토너 24	자성 토너 입자 14	1.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	2min+1min
비교 자성 토너 25	자성 토너 입자 14	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	헨셀 믹서	4000rpm	2min+1min
비교 자성 토너 26	자성 토너 입자 2	2.00	-	-	티탄산스트론튬 미립자 1	0.3	도 5의 장치	0.9Wig	5min+1min

[0424]

[0425] <표 4-1>

	자성 토너 입자	피복률 A (%)	B/A (-)	티탄산스트론튬 미립자의 유리율 (%)	D4/D1 (-)	σ/α (-)	피복률 A의 변동 계수 (%)	고착된 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)
자성 토너 1	자성 토너 입자 1	61.3	0.70	29	1.24	0.06	7.5	100
자성 토너 2	자성 토너 입자 2	60.4	0.72	27	1.25	0.09	7.2	100
자성 토너 3	자성 토너 입자 2	62.1	0.73	26	1.24	0.09	6.7	100
자성 토너 4	자성 토너 입자 2	55.3	0.65	25	1.23	0.09	8.1	100
자성 토너 5	자성 토너 입자 3	60.1	0.71	23	1.26	0.09	7.0	100
자성 토너 6	자성 토너 입자 4	60.2	0.72	25	1.26	0.09	6.9	100
자성 토너 7	자성 토너 입자 2	59.9	0.70	24	1.25	0.09	6.9	88
자성 토너 8	자성 토너 입자 2	59.6	0.68	23	1.25	0.09	7.0	84
자성 토너 9	자성 토너 입자 2	59.1	0.69	21	1.25	0.09	6.7	83
자성 토너 10	자성 토너 입자 2	59.2	0.66	22	1.25	0.09	7.0	83
자성 토너 11	자성 토너 입자 2	59.7	0.69	24	1.25	0.09	7.0	84
자성 토너 12	자성 토너 입자 5	53.6	0.69	19	1.28	0.09	9.6	100
자성 토너 13	자성 토너 입자 5	51.5	0.66	17	1.28	0.09	10.7	100
자성 토너 14	자성 토너 입자 6	51.2	0.71	14	1.30	0.09	10.5	100
자성 토너 15	자성 토너 입자 6	51.6	0.73	13	1.30	0.09	10.6	100
자성 토너 16	자성 토너 입자 6	51.8	0.71	12	1.29	0.09	10.5	100
자성 토너 17	자성 토너 입자 6	51.7	0.70	12	1.30	0.09	10.6	100
자성 토너 18	자성 토너 입자 6	51.5	0.68	15	1.28	0.09	10.4	100
자성 토너 19	자성 토너 입자 6	51.1	0.66	17	1.27	0.09	10.6	100
자성 토너 20	자성 토너 입자 6	51.6	0.69	14	1.28	0.09	10.4	100
자성 토너 21	자성 토너 입자 6	50.9	0.70	18	1.30	0.09	10.7	100
자성 토너 22	자성 토너 입자 6	50.8	0.67	20	1.29	0.09	10.5	100
자성 토너 23	자성 토너 입자 6	51.1	0.68	13	1.28	0.09	10.8	100
자성 토너 24	자성 토너 입자 6	51.2	0.68	14	1.30	0.09	10.4	100
자성 토너 25	자성 토너 입자 6	51.4	0.67	10	1.30	0.09	10.6	100
자성 토너 26	자성 토너 입자 6	50.9	0.65	26	1.30	0.09	10.8	100
자성 토너 27	자성 토너 입자 6	51.0	0.66	18	1.29	0.09	10.6	100
자성 토너 28	자성 토너 입자 6	69.2	0.64	17	1.30	0.09	10.5	100
자성 토너 29	자성 토너 입자 6	68.4	0.65	14	1.28	0.09	10.5	83
자성 토너 30	자성 토너 입자 6	68.7	0.66	15	1.30	0.09	10.4	84
자성 토너 31	자성 토너 입자 6	45.4	0.56	16	1.28	0.09	10.6	100
자성 토너 32	자성 토너 입자 6	45.2	0.54	15	1.30	0.09	10.8	83
자성 토너 33	자성 토너 입자 6	46.3	0.58	15	1.30	0.09	10.3	84
자성 토너 34	자성 토너 입자 6	46.1	0.83	14	1.29	0.09	10.4	100
자성 토너 35	자성 토너 입자 6	45.8	0.53	12	1.30	0.09	10.8	100
자성 토너 36	자성 토너 입자 6	69.1	0.54	16	1.28	0.09	10.5	100
자성 토너 37	자성 토너 입자 6	69.1	0.82	17	1.29	0.09	10.5	100
자성 토너 38	자성 토너 입자 7	51.8	0.68	14	1.28	0.11	10.6	100
자성 토너 39	자성 토너 입자 8	55.1	0.71	23	1.25	0.11	6.5	100
자성 토너 40	자성 토너 입자 8	52.3	0.64	21	1.24	0.11	9.2	100
자성 토너 41	자성 토너 입자 8	61.3	0.68	17	1.23	0.11	7.5	100
자성 토너 42	자성 토너 입자 9	59.7	0.70	14	1.28	0.11	7.0	100
자성 토너 43	자성 토너 입자 10	65.1	0.74	15	1.27	0.11	7.1	100

[0426]

[0427] <표 4-2>

	자성 토너 입자	피복률 A (%)	B/A (-)	티탄산스트론튬 미립자의 유리율 (%)	D4/D1 (-)	σ/μ (-)	피복률 A의 변동 계수 (%)	고착된 미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)
비교 자성 토너 1	자성 토너 입자 6	48.9	0.52	14	1.30	0.09	10.6	78
비교 자성 토너 2	자성 토너 입자 6	47.8	0.57	14	1.31	0.09	10.4	77
비교 자성 토너 3	자성 토너 입자 6	42.6	0.53	12	1.33	0.09	10.1	100
비교 자성 토너 4	자성 토너 입자 6	45.5	0.48	14	1.31	0.09	10.4	100
비교 자성 토너 5	자성 토너 입자 6	42.8	0.85	11	1.32	0.09	10.2	100
비교 자성 토너 6	자성 토너 입자 6	45.3	0.88	10	1.30	0.09	10.3	100
비교 자성 토너 7	자성 토너 입자 6	73.1	0.53	14	1.31	0.09	10.1	100
비교 자성 토너 8	자성 토너 입자 6	69.3	0.45	12	1.31	0.09	10.4	100
비교 자성 토너 9	자성 토너 입자 6	71.1	0.81	13	1.32	0.09	10.3	100
비교 자성 토너 10	자성 토너 입자 6	68.9	0.86	12	1.30	0.09	10.2	100
비교 자성 토너 11	자성 토너 입자 11	49.6	0.68	15	1.35	0.09	11.6	100
비교 자성 토너 12	자성 토너 입자 6	50.6	0.65	18	1.30	0.09	11.7	100
비교 자성 토너 13	자성 토너 입자 8	46.8	0.36	21	1.32	0.09	13.4	100
비교 자성 토너 14	자성 토너 입자 6	48.2	0.35	7	1.31	0.09	13.2	100
비교 자성 토너 15	자성 토너 입자 6	37.5	0.41	5	1.30	0.09	18.1	100
비교 자성 토너 16	자성 토너 입자 6	50.5	0.61	35	1.33	0.09	11.5	100
비교 자성 토너 17	자성 토너 입자 6	50.9	0.64	11	1.30	0.09	11.4	100
비교 자성 토너 18	자성 토너 입자 6	54.1	0.53	7	1.31	0.09	12.4	100
비교 자성 토너 19	자성 토너 입자 12	54.3	0.51	9	1.33	0.09	12.2	100
비교 자성 토너 20	자성 토너 입자 6	43.7	0.81	12	1.30	0.09	13.6	100
비교 자성 토너 21	자성 토너 입자 6	44.6	0.87	10	1.30	0.09	13.8	100
비교 자성 토너 22	자성 토너 입자 13	41.8	0.48	3	1.30	0.09	14.9	100
비교 자성 토너 23	자성 토너 입자 13	54.3	0.46	5	1.31	0.09	15.3	100
비교 자성 토너 24	자성 토너 입자 14	63.7	0.86	6	1.30	0.09	13.5	100
비교 자성 토너 25	자성 토너 입자 14	71.8	0.84	8	1.31	0.09	13.2	100
비교 자성 토너 26	자성 토너 입자 2	36.2	0.51	9	1.25	0.09	14.1	100

[0428]

[0429] 실시예 1

[0430] (화상 형성 장치)

[0431] 화상 형성 장치는 직경이 10 mm인 소직경 현상 슬리브가 장착된 LBP-3100 (캐논, 인코포레이티드(Canon, Inc.))이었으며, 인자 매수를 16매/분으로부터 20매/분으로 변경하였다. 소직경 현상 슬리브가 장착된 화상 형성 장치에서, 인자 매수를 20매/분으로 변경시켜 내구성을 엄격하게 평가하였다.

[0432] 이와 같이 변경한 장치 및 자성 토너 1을 사용하여, 상온 상습 환경 (NN 환경하에서, 23℃/50% RH))에서 화상 체크를 실시한 후, 가혹한 환경 (40℃/95% RH)하에서 30 일 동안 방치하고, 솔리드 화상의 1매 간헐 모드로 50 매 화상 출력을 테스트하였다.

[0433] 결과에 의하면, 가혹한 환경에 방치한 직후조차 농도 저하가 억제되며, 비화상 부위에서의 포강이 적은 우수한 화상을 얻을 수 있었다. 평가 결과를 하기 표 5에 제시한다.

[0434] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 실시한 평가에 사용된 평가 방법 및 관련 판단기준은 하기에 기재한다.

[0435] < 화상 농도 >

[0436] 화상 농도의 경우, 솔리드 화상을 형성하고, 그러한 솔리드 화상의 농도를 맥베쓰(MacBeth) 반사 농도계 (맥베쓰 코포레이션(MacBeth Corporation))로 측정하였다. 가혹한 환경에 방치후 (또한, 가혹한 보관후로 지칭함)의 초기 50번째 인쇄까지 50매의 솔리드 화상의 평균 반사 농도를 평가하는데 사용한 판단기준 (평가 1)은 하기와 같다.

[0437] A: 매우 양호 (1.45 이상)

[0438] B: 양호 (1.45 미만 및 1.40 이상)

[0439] C: 평균 (1.40 미만 및 1.30 이상)

[0440] D: 불량 (1.30 미만)

[0441] 가혹 보관 전 및 후의 화상 농도를 평가하는데 사용한 판단기준 (평가 2)은 하기와 같다.

[0442] 가혹 보관전 솔리드 화상의 반사 농도와, 가혹 보관후 솔리드 화상의 반사 농도 사이의 차이가 더 적은 우수한 결과를 나타낸다.

[0443] A: 매우 양호 (0.05 미만)

[0444] B: 양호 (0.10 미만 및 0.05 이상)

[0445] C: 평균 (0.15 미만 및 0.10 이상)

- [0446] D: 불량 (0.15 이상)
- [0447] < 가혹 보관후 포깅 (평가 3) >
- [0448] 가혹 보관후 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 수학식을 사용하여 포깅을 계산하였다.
- [0449] $\text{포깅 (반사율)}(\%) = \text{표준지의 반사율}(\%) - \text{백색 화상 샘플의 반사율}(\%)$
- [0450] 포깅을 평가하기 위한 평가기준은 하기와 같다.
- [0451] A: 매우 양호 (1.2% 미만)
- [0452] B: 양호 (2.0% 미만 및 1.2% 이상)
- [0453] C: 평균 (3.0% 미만 및 2.0% 이상)
- [0454] D: 불량 (3.0% 이상)
- [0455] 실시예 2 내지 42 및 비교예 1 내지 26
- [0456] 자성 토너에 대하여 자성 토너 2 내지 42 및 비교 자성 토너 1 내지 26을 사용하여 실시예 1에서와 동일한 조건 하에서 토너 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 5에 제시한다. 비교 자성 토너 7을 사용하여 현상 슬리브 위의 유리된 실리카 미립자가 매우 실질적인 양으로 존재하며, 수직 줄무늬 형태의 화상 결함이 생성되었다.

[0457] <표 5-1>

		평가 1 (가혹한 보관후 초기 농도)	평가 2 (가혹한 보관후 농도 저하폭)	평가 3 (가혹한 보관후 포깅)
실시예 1	자성 토너 1	A(1.50)	A(0.02)	A(0.3)
실시예 2	자성 토너 2	A(1.48)	A(0.03)	A(0.5)
실시예 3	자성 토너 3	A(1.47)	A(0.03)	A(0.5)
실시예 4	자성 토너 4	A(1.47)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 5	자성 토너 5	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 6	자성 토너 6	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
실시예 7	자성 토너 7	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
실시예 8	자성 토너 8	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 9	자성 토너 9	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 10	자성 토너 10	A(1.45)	A(0.04)	A(0.8)
실시예 11	자성 토너 11	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 12	자성 토너 12	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
실시예 13	자성 토너 13	B(1.41)	B(0.08)	A(0.8)
실시예 14	자성 토너 14	C(1.39)	B(0.09)	A(0.8)
실시예 15	자성 토너 15	C(1.38)	B(0.09)	A(0.7)
실시예 16	자성 토너 16	C(1.36)	B(0.09)	A(0.8)
실시예 17	자성 토너 17	C(1.35)	B(0.08)	A(0.9)
실시예 18	자성 토너 18	C(1.38)	B(0.09)	A(0.9)
실시예 19	자성 토너 19	C(1.37)	B(0.09)	A(0.9)
실시예 20	자성 토너 20	C(1.37)	B(0.09)	A(1.0)
실시예 21	자성 토너 21	C(1.36)	B(0.09)	B(1.2)
실시예 22	자성 토너 22	C(1.36)	B(0.09)	B(1.5)
실시예 23	자성 토너 23	C(1.36)	B(0.09)	B(1.3)
실시예 24	자성 토너 24	C(1.36)	B(0.08)	B(1.7)
실시예 25	자성 토너 25	C(1.35)	B(0.09)	A(0.9)
실시예 26	자성 토너 26	C(1.39)	B(0.08)	B(1.4)
실시예 27	자성 토너 27	C(1.37)	B(0.06)	B(1.1)
실시예 28	자성 토너 28	C(1.38)	C(0.12)	B(1.4)
실시예 29	자성 토너 29	C(1.37)	C(0.14)	B(1.5)
실시예 30	자성 토너 30	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
실시예 31	자성 토너 31	C(1.38)	C(0.11)	B(1.3)
실시예 32	자성 토너 32	C(1.37)	C(0.13)	B(1.4)
실시예 33	자성 토너 33	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
실시예 34	자성 토너 34	C(1.36)	C(0.13)	B(1.6)
실시예 35	자성 토너 35	C(1.35)	C(0.12)	B(1.7)
실시예 36	자성 토너 36	C(1.35)	C(0.12)	B(1.6)
실시예 37	자성 토너 37	C(1.37)	C(0.13)	B(1.5)
실시예 38	자성 토너 38	C(1.31)	B(0.09)	A(0.8)
실시예 39	자성 토너 39	C(1.35)	B(0.05)	A(0.7)
실시예 40	자성 토너 40	C(1.34)	B(0.05)	A(0.9)
실시예 41	자성 토너 41	C(1.33)	B(0.05)	A(0.5)
실시예 42	자성 토너 42	C(1.32)	B(0.07)	A(1.0)
실시예 43	자성 토너 43	C(1.33)	B(0.09)	A(0.5)

[0458]

[0459] <표 5-2>

		평가 1 (가혹한 보관후 초기 농도)	평가 2 (가혹한 보관후 농도 저하폭)	평가 3 (가혹한 보관후 포강)
비교예 1	비교 자성 토너 1	C(1.34)	C(0.14)	C(2.2)
비교예 2	비교 자성 토너 2	C(1.34)	C(0.13)	C(2.1)
비교예 3	비교 자성 토너 3	C(1.31)	D(0.15)	B(1.5)
비교예 4	비교 자성 토너 4	C(1.32)	D(0.16)	B(1.6)
비교예 5	비교 자성 토너 5	C(1.32)	D(0.16)	B(1.5)
비교예 6	비교 자성 토너 6	C(1.31)	D(0.18)	B(1.6)
비교예 7	비교 자성 토너 7	C(1.34)	C(0.12)	C(2.3)
비교예 8	비교 자성 토너 8	C(1.32)	C(0.13)	C(2.1)
비교예 9	비교 자성 토너 9	D(1.29)	D(0.19)	B(1.6)
비교예 10	비교 자성 토너 10	D(1.28)	D(0.18)	B(1.4)
비교예 11	비교 자성 토너 11	D(1.25)	D(0.16)	B(1.4)
비교예 12	비교 자성 토너 12	D(1.12)	D(0.34)	A(0.7)
비교예 13	비교 자성 토너 13	D(1.10)	D(0.19)	A(0.8)
비교예 14	비교 자성 토너 14	D(1.08)	D(0.27)	A(0.6)
비교예 15	비교 자성 토너 15	D(1.10)	D(0.29)	A(0.6)
비교예 16	비교 자성 토너 16	D(1.06)	D(0.38)	A(0.7)
비교예 17	비교 자성 토너 17	D(1.12)	D(0.32)	A(1.0)
비교예 18	비교 자성 토너 18	D(1.28)	C(0.12)	C(2.4)
비교예 19	비교 자성 토너 19	C(1.31)	C(0.13)	C(2.2)
비교예 20	비교 자성 토너 20	C(1.34)	C(0.10)	C(2.1)
비교예 21	비교 자성 토너 21	C(1.31)	C(0.14)	C(2.2)
비교예 22	비교 자성 토너 22	D(1.11)	D(0.31)	A(0.8)
비교예 23	비교 자성 토너 23	D(1.13)	D(0.29)	A(0.7)
비교예 24	비교 자성 토너 24	D(1.13)	D(0.32)	A(0.6)
비교예 25	비교 자성 토너 25	D(1.11)	D(0.28)	A(0.8)
비교예 26	비교 자성 토너 26	C(1.30)	D(0.15)	B(1.5)

[0460]

[0461] 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.

[0462] 본원은 2012년 2월 1일자로 출원된 일본 특허 출원 제2012-019517호를 우선권주장하며, 이 출원은 본원에 그 전 문이 참조로 포함된다.

부호의 설명

[0463]

- 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

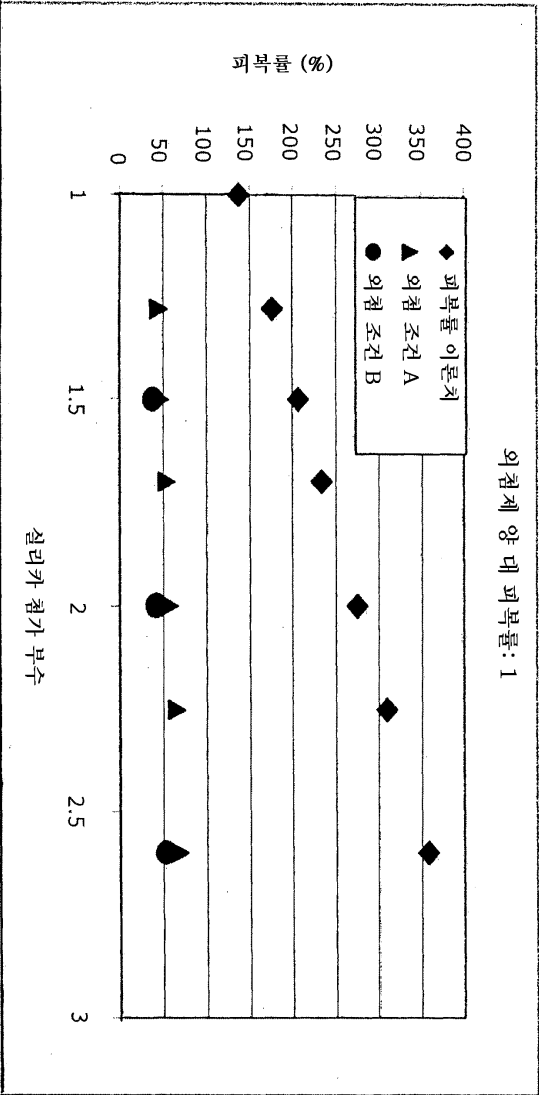
126: 정작 유닛

140: 현상기

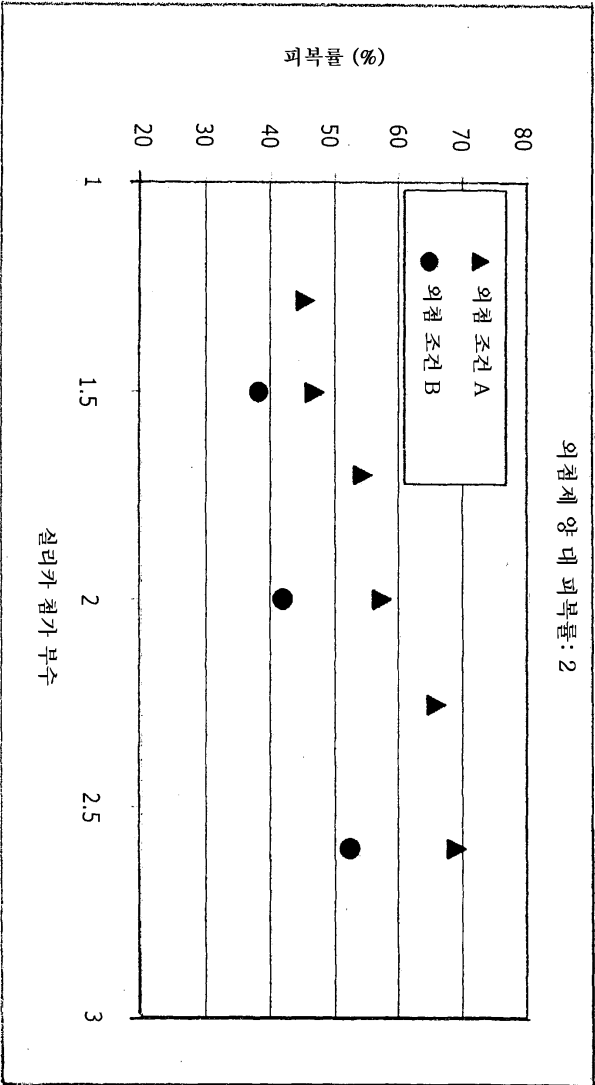
141: 교반 부재

도면

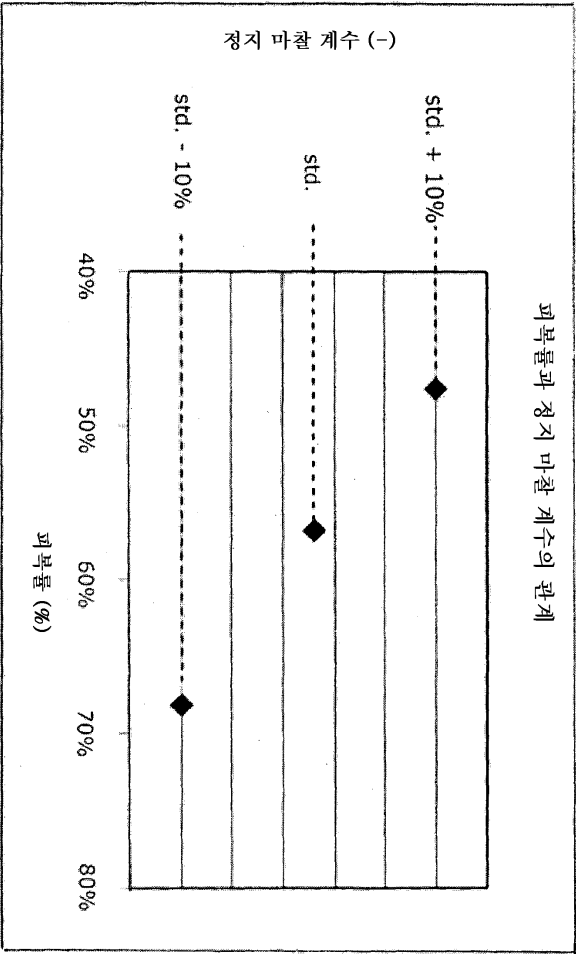
도면1



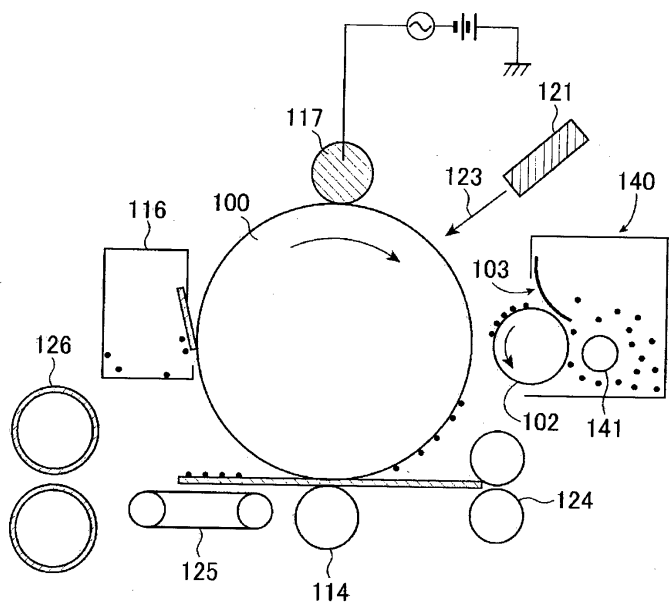
도면2



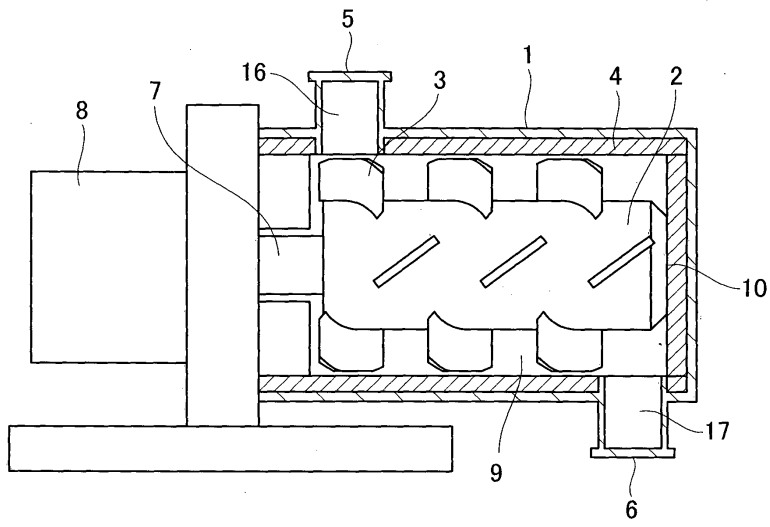
도면3



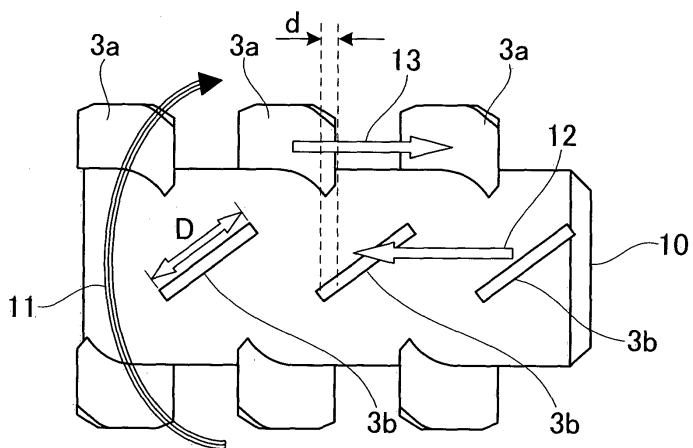
도면4



도면5



도면6



도면7

