(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
G03G 9/083

(45) 공고일자 2003년10월11일
(11) 등록번호 10-0376179
(24) 등록일자 2003년03월04일

(21) 출원번호 10-1997-0007638
(22) 출원일자 1997년03월07일

(65) 공개번호 특1997-0066732
(43) 공개일자 1997년10월13일

(30) 우선권주장 96-81006 1996년03월07일 일본(JP)

(73) 특허권자
토다 고교 가부시끼가이샤
일본국 히로시마켄 히로시마시 니시쿠 요코가와 신마치 7-1

(72) 발명자
고자와 미노루
일본국 히로시마켄 히로시마시 아사미나미쿠 니시하라1-10-5-6 에이-201

아오키 고소
일본국 히로시마켄 히로시마시 니시쿠 이노쿠치다이 1-13-36-305

미사와 히로미쓰
일본국 히로시마켄 하쓰카이치시 헤라 1-초메 17-31 에이 101

미야자키 시게노리
일본국 히로시마켄 히로시마시 아사키타쿠 카베초 이마이다 746

우치다 나오키
일본국 히로시마켄 오타케시 미소노다이 5-10

후지오카 카즈오
일본국 히로시마켄 히로시마시 아사미나미쿠 비샤몬다이 3-14-14

(74) 대리인
백덕열
이태희

심사관 : 이수형

(54) 마그네타이트입자,자성산화철입자,그의제조방법및이를이용한자성토너

요약

본 발명은 평균 입경이 0.05 내지 0.50㎛이고, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상으로 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자; 마그네타이트입자의 갯수로 60% 이상을 포함하는 자성 토너용 자성 산화철 입자; 및 상기 자성 산화철 입자와 결착수지를 포함하는 자성 토너에 관한 것이다. 본 발명의 마그네타이트 입자는 토너 입자로 부터 탈락이 없다. 본 발명의 토너 입자는 유동성이 양호하고 정전 잠상 현상시 고해상도의 화질을 나타낸다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1는 본 발명에 따른 마그네타이트 입자의 형상을 설명하기 위한 개략도,
도 2는 실시예 1에서 얻어진 마그네타이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 50,000),
도 3은 비교예 1에서 얻어진 마그네타이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 50,000),
도 4는 비교예 2에서 얻어진 마그네타이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 50,000),
도 5는 비교예 5에서 얻어진 마그네타이트 입자의 전자 현미경 사진(배율 50,000).

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마그네타이트 입자, 자성 토너용 자성 산화철 입자, 그의 제조방법 및 그를 이용한 자성 토너에 관한 것이고, 특히 토너로 부터 분리(탈락)되지 않는 마그네타이트 입자, 자성 토너용 자성 산화철 입자, 자성 산화철 입자의 제조방 법, 및 자성 산화철 입자를 이용한 자성 토너에 관한 것이며, 이는 유동성이 좋고 정전 잠상현상시 고해상도의 화질을 나타낸다.
정전 잠상 현상법중 하나로서는, 캐리어를 사용하지 않고 결착 수지에 자성 입자를 혼합 및 분산시킴으로써 얻어진 복합체 입자가 현상제로서 사용되는 현상법, 소위 일성분 자성 토너 현상법이 공지되어 있고 널리 이용되고 있다.
최근, 정전 복사기 및 인쇄기의 소형화와 고속 작동과 같은 고성능화 요구에 따라 현상제로서 자성 토너의 특성, 즉 가혹한 사용 조건하에서도 안정한 형상 성능을 발휘하기에 우수한 내구성을 증진시키고자 하는 요구가 강하게 일고 있다. 또한, 이러한 자성 토너는 고해상도의 영상을 형성하고 높은 유동성을 가져야 한다.
일반적으로, 자성 토너는 자성 입자와 결착 수지를 포함한다. 자성 입자는 각각의 토너 입자에 균일하게 분산된다. 각 토너 입자의 표면에 노출되는 자성 입자는 다른 토너 입자 등과의 마찰 접촉으로 인해 토너 입자로 부터 탈락되기 쉽다. 특히, 토너의 입자 크기가 작을 때, 수많은 자성 입자가 토너 입자의 표면에 노출되어 자성 입자가 토너 입자의 표면으로 부터 미소 분말 형태로 쉽게 탈락된다. 미소 분말 형태로 탈락된 상기 자성 입자는 복사기나 인쇄기내의 환경 상태 악화, 토너의 불균일한 대전, 정전 잠상 현상시 자성 입자의 비산으로 인해 토너의 열화된 형상성과 같은 여러 가지 문제를 야기시킨다. 이러한 이유때문에, 자성 입자가 토너 표면에 노출될 때라라도 각 토너 입자의 표면으로부터 탈락되지 않고 내구성이 우수한 자성 입자를 제공하는 것이 강하게 요구되고 있다.
정전 잠상 현상시 영상의 해상도와 관련하여, 일본 특허출원 공개 제63- 139367(1988)호에서는 '건식 현상제를 사용하는 방법에서, 고품위 가시 화상을 얻기 위해서 현상제가 고유동도와 균일한 대전 특성을 나타내는 것이 요구된다'라고 기재하고 있다. 이와 같이, 현상제로서 토너 입자의 유동성과 균일한 대전성은 가시화상의 화질에 큰 영향을 미친다. 이러한 이유 때문에, 고유동성과 균일한 대전성을 갖는 토너는 더 좋은 고화질의 가시화상을 얻는 데 매우 필요하다.
자성 토너의 특성은 자성 토너에 혼합 및 분산되는 자성 입자의 특성과 밀접한 관계를 갖는다. 자성 토너의 유동성은 자성 토너 표면에 노출된 자성 입자 각각의 표면 상태에 좌우된다. 이와 관련하여, 일본 특허출원 공개 제5-72801(1993)호, 동 제5-213620(1993)호 및 동 제7-101731(1995)호 등에 기재된 바와같이 표면에 Si를 갖는 자성 입자가 자성 토너의 유동성을 촉진시키는 것은 공지되어 있다.
경우에 따라, 자성 토너는 사용시 150℃이상의 높은 온도에 노출된다. 이러한 경우에도, 자성 토너는 안정한 색조를 가질 필요가 있다.
이러한 사실은 일본 특허출원 공개 제55-65406(1980)호에서 다음과 같이 기재된 바와 같다: '일반적으로, 일성분 자성 토너용 자성 입자는 다음과 같은 특성을 가질 필요가 있다:...iv)실제적으로 사용가능한 흑색도를 가질 것. 착색제가 자성 토너에 함유될 수 있을지라도, 입자 자체는 어떠한 착색제도 사용하지 않고 흑색을 갖는 것이 바람직하다. v) 고내열성을 가질 것. 색조, 특히 흑색 및 그의 전자기 특성은 0 내지 150℃에서 안정성이 충분해야 할 것이 요구된다.'
본 기술에서 공지된 바와같이, 자성 토너의 색조가 흑색에서 갈색으로 변하 는 바람직하지 못한 현상은 마그네타이트 입자의 흑색도가 Fe^{2+} 의 함량에 따라 변하기 때문에 야기된다. 그러므로, Fe^{2+} 의 함량이 많으면 많을수록 마그네타이트 입자의 흑색도는 더 우수해지는 경향이 있다. 그러나, 150℃ 정도의 승온에 노출될 때, 마그네타이트 입자 내의 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 로 산화되어 마그네타이트는 마그헤마이트로 전환된다.
또한, 자성 입자의 표면은 일반적으로 친수성이기 때문에 자성 입자를 수지에 분산시키기 어려워서 각각의 자성 토너 입자들 사이에 자성 입자의 함량 차를 가져온다. 그 결과, 자성 토너 입자는 다량의 자성 입자를 갖는 입자와 서로 자성적으로 응집되기 쉽다. 이러한 친수성 표면을 갖는 자성 입자는 오일 흡수량이 크다. 결론적으로, 고해상도의 가시화상을 형성할 수 있는 자성 토너를 얻기 위해서는, 수지내의 자성 입자의 분산성을 향상시키도록 자성 입자의 표면이

소수성이고 자성 입자의 오일 흡수량이 작아야 한다.
자성 토너용 자성 입자로 사용된 마그네타이트 입자로서, 팔면체 자성 입자(일본 특허 출원 공고 제44-668(1969)호), 구형 마그네타이트 입자(일본 특허 출원 공고 제62-51208(1987)호), 육면체 마그네타이트 입자(일본 특허 출원 공개 제3-201509(1991)호)가 공지되어 있다.
또한, 특수 형태의 마그네타이트 입자, 이를테면 표면에 입상(grain) 돌기를 갖는 마그네타이트 입자(일본 특허 출원 공개 제5-345616(1993)호), 표면에 적어도 10면을 갖는 다면체 마그네타이트 입자(일본 특허 출원 공개 제5-43253(1993)호) 등이 공지되어 있다.
종래, 마그네타이트 입자의 특성 개선을 위해 마그네타이트 생성 반응중에 Si를 첨가하는 마그네타이트 입자의 제조법이 검토되었다. 예를 들면, 제일철염 용액에 규소 성분을 첨가하고, 철에 대해서 1.0 내지 1.1당량의 알칼리와 혼합한 후, pH를 7 내지 10으로 유지하여 산화반응을 시키고, 반응 도중에 당초의 알칼리에 대해 0.9 내지 1.2당량의 Fe를 용액에 첨가하여 부족량의 Fe를 보충하고, pH6 내지 10으로 유지하여 산화반응을 실시함으로써 마그네타이트 입자를 제조하는 방법(일본 특허출원 공개 제5-213620(1993)호), Fe^{2+} 에 대해 0.80 내지 0.99당량의 수산화 알칼리를 반응시켜 얻어진 수산화제일철 콜로이드를 포함하는 제일철염 반응 수용액에 산소 함유 가스를 통기시킴으로씨 마그네타이트 입자를 생성시킴과 동시에 수용성 규산염을 Fe 에 대한 Si환산으로 0.1 내지 5.0원자% 첨가함으로써 구형의 마그네타이트 입자를 제조하는 방법(일본 특허출원 공고 제3-9045(1991)호), 제일철염 용액에 1당량 이상의 알칼리 수용액을 첨가하고, 수산화제일철 생성후의 마그네타이트 입자의 산화반응 중에 히드록시규산 염 용액을 반응용액중의 Fe^{2+}/Fe^{3} 의비가 10 내지 1.0인 시점에서 Si/Fe_3O_4 비로 0.5 내지 3.0중량%의 비율로 첨가하는 마그네타이트 안료의 제조법(일본 특허출원 공고 제1-36864(1991)호) 등이 있다.
[발명이해결할과제]
또한, 내열성을 개선하기 위해서 Si, Al, Ti 등의 수산화물 또는 함수 산화물을 포함하는 코팅층을 형성시키는 방법(특개소 8-133745(1996)), 입자의 오일 흡 수량을 감소시키기 위해서 커플링제, 실리콘 또는 고급 지방산과 같은 소수성 처리제로 처리하는 방법(특개소 7-27773(1995)호) 등이 있다.
토너 입자로 부터의 탈락이 없는 자성 토너와 정전 잠상 현상시 유동성이 양호하고, 고해상도의 가시 화상이 얻어지는 자성 토너를 제조하기 위한 자성 입자의 수요가 최근 크게 일고 있다. 그러나, 상기 공지된 방법은 이러한 자성 입자와 자성 토너를 제공하지 못한다.
즉, 일본 특허출원 공개 제 5-345616(1993)호에 기재된 마그네타이트 입자는 입자 표면에 입상의 돌기를 갖지만, 개개의 돌기가 미세하여 토너 입자로 부터 마그네타이트 입자가 탈락되는 것을 충분히 방지할 수 없다.
일본 특허출원 공개 제 5-43253(1993)호에 기재된 마그네타이트 입자는 10이상의 면을 갖는 입자이지만, 각 면은 요철을 갖고 있지 않기 때문에 토너 입자로 부터마그네타이트 입자의 탈락을 방지할 수 없다.
일본 특허출원 공개 제 5-213620(1993)호에 기재된 마그네타이트 입자는 1차 반응에서 제일철에 대해 1.0 내지 1.1당량의 알칼리를 첨가함으로써 제조된다. 그러나, 얻어진 마그네타이트 입자는 구형에 가깝고, 입도분포가 크고 균일한 입자경의 것이 얻어지지 않는다.
일본 특허출원 공고 제 3-9045(1991)호에 기재된 마그네타이트 입자는 일차 반응시에 pH조정이 없이 pH가 8.0미만으로 낮고, 형상이 구형인 것이다.
마지막으로, 일본 특허출원 공고 제 1-9045(1989)호에 기재된 마그네타이트 입자는 팔면체이지만, 그 면이 요철이 없고 편평하여 토너 입자로 부터 마그네타이 트 입자가 탈락되는 것을 방비할 수 없다.
따라서, 본 발명은 토너 입자로 부터의 탈락이 없는 자성 토너와 유동성이 양호하고 균일한 대전성을 나타내기 때문에 정전 잠상 현상시 고해상도의 화질이 얻어지는 자성 토너용 자성 산화철 입자를 이용하는 자성 토너용 자성 산화철 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
[과제를해결하기위한수단]
본 발명자들의 연구 결과, 하기 2단계 반응을 실시함으로써 제조된 마그네타이트 입자에 있어서, 둥근 정상부를 갖는 돌기가 각 입자의 표면에 존재하는 과립형, 특히 콘페이토스(confeitos)형의 평균직경 0.05 내지 0.50㎛를 갖고(즉, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 포함하는 복수개의 산 모양 돌기를 갖는 마그네타이트 입자), 투영도 상으로 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 날카롭지 않은 정상부를 갖는 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자는 이 마그네타이트 입자를 사용하여 제조된 토너 입자로 부터 탈락을 야기시키지 않고 유동성이 우수한 토너 입자를 제공할 수 있다는 사실을 발견하였다:
제 1단계: 제일철 염 수용액 증의 제일철 염에 대해 수성 수산화 알칼리 0.80 내지 0.99 당량과 제일철염 수용액을 반응시켜 제조된 수산화 제일철 콜로이드 함유 제일철 염 반응 수용액에 산소 함유 가스를 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열하고, 반응시에 Fe에 대한 Si환산으로 1.0 내지 8.0 원자%의 수용성 규산염의 수용액을 적어도 2번 나누어 반응 용액에 첨가하거나, 또는 Si 총량에 대해 0.5 내지 5.0중량%/분의 속도로 수용성 규산염의 수용액을 반응 용액에 연 속적으로 적가하고, 반응시 Fe^{2+} 의 산화도(Fe^{3+}/전체 Fe)가 20% 이상일 때 상기 제일철 염 반응 수용액의 pH를 7.5 내지 9.5로 조정함으로써 마그네타이트 코어 입자를 제조하는 단계, 및
제 2단계: 제 1단계 종료후 반응 용액 중에 존재하는 잔류 Fe^{2+} 에 대해 수산화 알칼리 수용액 1.00당량 이상을 첨가한 후 산소 함유 가스를 반응 용액에 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열함으로써 마그네타이트 코어 입자를 성장시키는 단계.
본 발명은 위의 발견을 근거로 달성되었다.
본 발명의 목적은 마그네타이트 입자, 토너 입자로 부터의 탈락이 없고, 유동성이 양호한 자성 토너를 제공할 수 있어 정전 잠상 현상시 고해상도의 화질이 얻어지는 자성 토너용 자성 산화철 입자, 그의 제조방법, 및 자성 산화철 입자를 이용하는 자성 토너를 제공하는 데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제 1요지는 평균 입경이 0.05 내지 0.50㎛이고, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상으로 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 2요지는 평균 입경이 0.05 내지 0.50㎛이고, Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 부터 선택된 하나 이상의 원소에 대한 퇴적된 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또는 이들의 혼합물을 상기 표면에 갖고, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상에서 볼때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 3요지는 평균 입경이 0.05 내지 0.50㎛이고, 입자의 표면 상에 퇴적된 소수성 처리제를 가지며, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상에서 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 4요지는 평균 입경이 0.05 내지 0.50㎛이고, 입자의 표면 위에 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 부터 선택된 하나 이상의 원소에 대한 퇴적된 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또는 이들의 혼합물을 갖고, 그리고 산화물, 수산화물, 함수 산화물 또는 이들 혼합물의 퇴적 표면에 퇴적된 소수성 처리제를 차례로 갖고, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상에서 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양의 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 5요지는 상기 제 1 내지 제 4요지중 어느 하나에 기재된 마그네타이트입자의 수로 60% 이상을 포함하고, 0.05 내지 0.50㎛의 평균 입경을 갖고, 그리고 Fe에 대한 Si환산으로 규소 0.9 내지 6.5 원자%를 함유하는 자성 토너용 자성 산화철 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 6요지는 상기 제 5요지에 기재된 자성 산화철 입자와 결착 수지를 포함하는 자성 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 제 7요지는, 하기 2단계를 포함하는 자성 토너용 자성 산화철 입자의 제조방법을 제공하는 것이다:

제 1단계: 제일철 염 수용액 증의 제일철 염을 기준으로 수산화 알칼리 수용액 0.80 내지 0.99 당량과 제일철염 수용액을 반응시켜 제조된 수산화 제일철 콜로이드 함유 제일철 염 반응 수용액에 산소 함유 가스를 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열하고, Fe에 대한 Si환산으로 총 1.0 내지 8.0 원자%의 양으로 수용성 규산염의 수용액을 적어도 2번 나누어 반응 용액에 첨가하거나, 또는 첨가할 Si 총량에 대해 0.5 내지 5.0중량%/분의 속도로 수용성 규산염의 수용액을 반응 용액에 적가하고, 반응시 Fe^{2+} 의 산화도(Fe^{3+} /전체 Fe)가 20% 이상일 때 반응 용액의 pH를 7.5 내지 9.5로 조정함으로써 마그네타이트 코어 입자를 제조하는 단계; 및

제 2단계: 제 1단계 종료후 반응 용액 중에 존재하는 잔류 Fe^{2+} 기준으로 수산화 알칼리 수용액 1.00당량 이상을 반응 용액에 첨가한 후 산소 함유 가스를 반응 용액에 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열함으로써 마그네타이트 코어 입자를 성장시키는 단계.

이하, 본 발명에 따른 마그네타이트 입자를 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 마그네타이트 입자는 일반식 $(FeO)_x Fe_2O_3$ ($0< x \leq 1$)으로 나타내지며, Mn, Zn, Ni, Cu, Al 및 Ti로 부터 선택된 철 이외의 금속 원소 하나 이상을 Fe 기준으로 총 10원자%이하를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 마그네타이트 입자는 Fe에 대한 Si의 환산으로 규소 0.9 내 지 6.5 원자%, 바람직하기로는 1.3 내지 5.3 원자%를 함유한다.

본 발명에 따른 마그네타이트 입자는 평균 입경(장축경) 0.05 내지 0.50㎛, 바람직하기로는 0.10 내지 0.30㎛를 갖는다.

더우기, 본 발명에 따른 마그네타이트 입자의 각각은 실질적으로 과립상이고 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 산 모양의 돌기를 다수 개 갖고 있다. 각 마그네타이트 입자의 표면상의 산 모양 돌기의 갯수는 투영도상으로 볼 때 2 내지 30, 바람직하기로는 5 내지 20이다.

산 모양의 돌기의 갯수가 2미만일 때, 토너 입자의 표면으로 부터 마그네타이트 입자의 탈락을 방지하는 효과가 충분히 나타날 수 없다. 한편, 산 모양 돌기의 갯수가 30을 초과하면, 토너 입자의 표면상에서 마그네타이트 입자와 결착 수지 간의 접촉면적이 증가하지만, 각 돌기의 크기가 줄어들어 토너 입자의 표면으로 부터 탈락을 방지하는 효과를 충분히 얻을 수 없다.

본 발명에 따른 각 마그네타이트 입자의 표면에 형성된 '산 모양의 돌기'는 다음 요건(1) 내지 (3)을 만족하는 것이 바람직하다. 즉, 각각의 마그네타이트 입자가 투과형 전자 현미경으로 얻어진 현미경 사진에서 투영도 상에 다음과 같이 나타내진다.

(1) 돌기의 저부가 볼록형일 것(즉, 산 모양의 정상면에 대해 계곡형상).

(2) 2개 이상의 돌출부가 계단 형으로 중첩된 경우는 최고 돌출부만을 산 모양 돌기라 부른다.

(3) 다음 일반식(I)과 (II)를 만족할 것:

$$0.10 \leq x/z \leq 0.40 \qquad (I)$$

$$0.05 \leq y/z \leq 0.30 \qquad (II)$$

상기 식에서, x 및 y는 각 산 모양 돌기의 저부 길이 및 높이를 각각 나타내고, z는 마그네타이트 입자의 평균 입경(장축경)을 나타낸다.

상기 요건(1) 및 (2)가 만족되는 지의 여부는 투영도 상에 육안으로 결정된다(예를들면, 투과형 전자현미경 사진).

상기 요건(3)의 일반식(I) 및 (II)가 만족되는 지의 여부는 각각의 마그네타이트 입자의 표면에 각 돌기의 저부의 길이(x)와 높이(y), 그리고 마그네타이트 입자의 입경(z)을 측정한 다음, x/z 및 y/z의 값을 계산함으로써 판단된다.

부가적으로, 도 1은 본 발명 마그네타이트 입자에 관한 개념을 설명하기 위하여 상기 요건(1) 내지 (3)을 만족시키는 마그네타이트의 형상을 보여주는 개략적인 확대도이다. 상기 요건(1)에 기술되어 있는 각 돌출부의 저부 주위에 형성된 '볼록형'이란 용어는 화살표 A에 의해 지적된 부분을 의미하고, 상기 요건(2)에서 기술된 '최고 돌출부 만'이란 용어는 화살표 B에 지적된 부분을 의미한다. 상기 요건(3)에 기술된 저부길이 (x),높이 (y),입자 직경 (z)은 도 1에서 각각 대응하는 칫수 x, y 및 z에 의해 지적된다. 더우기 도 1에서 완곡부 (C)는 정상부가 날카롭지 않은 산 모양 돌기를 나타낸다.

본 발명의 제 2 요지에 따른 마그네타이트 입자는 그 표면에 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소(이하 '특정 원소'라 함)의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또는 그의 혼합물이 퇴적되어 있다. 마그네타이트 입자의 표면에 퇴적되어 있는 적어도 하나의 특정 원소(즉, Al,Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 또는 Zr)의 양은 마그네타이트 입자의 중량기준으로 바람직하게는 (특정 원소의 중량으로 계산할 때) 0.02 내지 10 중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5.0 중량 %이다.

본 발명의 제 3 요지에 따른 마그네타이트 입자는 그 표면에 커플링제,실리콘 및 적어도 탄소원자수가 15이상인 고급 지방산으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 소수성 처리제가 퇴적되어 있다.

적당한 커플링제로서 실란계 커플링제,티타네이트계 커플링제 또는 알루미네이트계 커플링제등이 사용될 수 있다.

실리콘의 특정예로는 실리콘유가 포함된다.

적당한 고급지방산으로는 스테아르산, 이소스테아르산, 팔미트산, 이소팔미트산 또는 올레산등이 사용될 수 있다.

퇴적되는 하나 이상의 소수성 처리제의 양은 마그네타이트입자의 중량당 바람직하게는 0.1 내지 10.0중량%이고 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5.0 중량%이다.

본 발명의 제 4 요지에 따른 자성 산화철 입자는 그 표면에 상기 특정 원소의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또는 이들의 혼합물과 소수성 처리제가 차례로 퇴적되어 있다. 퇴적된 특정 원소의 양은 마그네타이트 입자의 중량당 바람직하게는 0.02 내지 10중량%이고 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5.0중량%이며,퇴적된 소수성 처리제의 양은 마그네타이트 입자의 중량당 바람직하게는 0.1 내지 10.0중 량%이고 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5.0중량%이다.

다음에는 본발명의 제 5 요지에 따라 기술된 자성 토너용 자성 산화철 입자를 아래에 자세히 기술한다.

본 발명에 따른 자성 토너용 자성 산화철 입자는 $(FeO)_X Fe_2O_3$ ($0<X\leq1$)의 화학식으로 표현되는 마그네타이트 입자로 구성된다. 도 2에 도시되어 있는 전자현미경 사진에 대하여 이하에서 기술하는 바와같이,본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철은 실질적으로 과립이고, 본 발명의 제 1 요지 내지 제 4 요지중 어느 하나에서 설명한 바와 같이, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부의 산 모양 돌기를 2 내지 30개 가지고 있고 그것의 갯수 백분율은 입자 전체 갯수에 대해 60% 이상, 바람직하게는 70%이상이다. 전체 입자 갯수에 대해 40% 이하, 바람직하기로는 30% 이하의 갯수 백분율의 나머지 입자는 과립상의 입자로 구성될 수 있다. 상기 백분율이 60%이하이면, 토너용으로 사용할 때 토너 입자로 부터 자성 산화철 입자의 탈락을 막을 수 있는 효과가 충분히 얻어질 수 없다.

입자의 전체 갯수에 관련한 특정 입자의 갯수에 대한 백분율은 아래에서와 같이 결정된다. 즉, 상기 요건 (1) 내지 (3)을 만족시키는 마그네타이트 입자의 갯수와 입자의 전체수는 투과형 전자현미경으로 얻은 현미경사진상에서 갯수를 세어 백분율을 계산하게 된다. 측정된 입자의 전체 갯수는 적어도 30 이상이고 바람직하게는 50 이상이다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 평균 0.05 내지 0.50㎛의 입경을 갖고 바람직하게는 0.10 내지 0.30㎛의 입경을 갖는다. 평균입경이 0.05㎛ 보다 작을때 단위부피당 입자수가 너무 크게 되어 입자들 사이의 접촉점의 수가 증가하게 된다. 결과적으로 입자들 사이의 응집력이 증가되어 자성 토너를 만들 때 결착 수지내에서의 분산성이 악화된다. 반면 평균입경이 0.50㎛보다 클 때는 각 토너입자에 함유된 자성 산화철의 갯수가 작게 되어 각 토너 입자내의 자성 산화철 입자의 분포가 불균일하게 되고 토너의 대전 특성의 균일성에 손상을 초래하게 된다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자의 BET 비표면적은 3 내지 30 ㎡/g, 바람직하게는 5 내지 20 ㎡/g의 범위내에 있다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철의 포화 자화도는 80 내지 92 emu/g, 바람직하게는 82 내지 90 emu/g의 범위내에 있다. '92 emu/g'의 값은 마그네타이트의 이론적 포화 자화도를 나타내므로 포화자화도는 이 값을 초과할 수 없다. 포화 자화도가 80 emu/g보다 작으면 상기 자성 산화철 입자는 자성 산화철 입자내의 Fe^{2+} 의 낮은 함량으로 인해 붉은색을 갖는 경향이 있은 바 이는 자성 토너용으로 자성 산화철 입자를 응용함에 부적절하다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 자성 산화철 입자의 중량당 12 내지 24 중량%, 바람직하게는 17 내지 24 중량%의 Fe^{2+} 을 함유한다. Fe^{2+} 의 함량이 12중량%보다 적을때는 자성 산화철 입자가 충분한 흑색을 가질 수 없다. 반면에 Fe^{2+} 의 함량이 24중량%보다 많을 때는 자성 산화철은 쉽게 산화되는 경향이 있어서 주위 환경에 불안정하게 된다.

더우기 본 발명에 의한 자성 산화철 입자는 Fe당(Si원소로 계산할 때) 0.9 내지 6.5원자%, 바람직하게는 1.3 내지 5.3원자%의 실리콘을 함유한다. Si의 함량이 0.9원자%보다 적을 때는 각 입자의 표면상의 Si의 함량이 줄어들어 자성 산화철 입자의 유동성이 악화된다. 반면에 Si의 함량이 6.5원자%보다 클 때 자성 산화철 입자내에 함유된 Si의 양이 증가되어 그것의 습윤성이 커진다. 이러한 이유 때문에 그와같은 자성 산화철 입자가 토너의 개시물로 사용될 때 주위환경에 대한 안정성이 나쁘게 영향을 받는 경향이 있다. 자성 산화철 입자로부터 독립적으로 주어지는 Si에 의해, 자성 산화철 입자는 정전기적으로 균일하게 충전되는 것을 방해받아 그 대전성이 악화된다.

더우기 자성 산화철 입자의 표면에 퇴적되는 Si의 함량범위는 Fe원자당 (Si원소로 계산할 때) 0.05 내지 1.0원자%,바람직하게는 0.08 내지 0.80원자%이다. Si의 함량이 0.05원자%보다 적을 때, 그러한 자성 산화철 입자를 토너의 자성 물질로 사용함에 있어서 충분한 유동성을 얻을 수 없다. 반면에 Si의 함량이 1.0원자%보다 클 때 자성 산화철 입자의 습윤성이 크게 되어 그러한 자성 산화철을 토너의 자성 물질로 사용함에 있어서 주위환경에 대한 토너의 안정성이 나쁘게 영향을 받는 경향이 있다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 그 표면에 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 특정 원소의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물이나 이들의 혼합물이 퇴적되어 있고, 자성 산화철 입자 의 표면에 퇴적된 하나 이상의 특정 원소의 양은 자성 산화철 입자의 중량당 바람직하게는 0.02 내지 10중량%,더욱 바람직하게는 0.05 내지 5.0중량% 이다. 퇴적된 특정 원소의 양이 0.02%보다 적을 때 입자는 충분한 내열성을 발휘하지 못할 수 있다. 반면에 퇴적된 특정 원소의 함량이 10중량%보다 클 때 각 입자 표면의 Si는 특정 원소로 완전히 뒤덮혀 그 유동성이 악화될 수 있다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 그 표면에, 커플링제, 실리콘 및 적어도 탄소수 15이상의 고급 지방산으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 소수성 처리제가 퇴적되어 있고, 퇴적되어 있는 적어도 하나 이상의 소수성 처리제의 양은 자성 산화철 입자당 바람직하게는 0.1 내지 10.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5.0중량%이다. 퇴적된 처리제의 양이 0.1중량%보다 적을 때 입자들은 충분한 습윤성을 나타내지 못한다. 반면에 퇴적된 소수성 처리제의 양이 10.0중량%보다 많을 때,각 입자의 표면은 퇴적된 소수성 처리제로 덮혀 그 유동성이 나빠질 수 있다.

본 발명에 의한 자성 산화철 입자는 그 표면에 하나 이상의 특정 원소의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물이나 이들의 혼합물 및 하나 이상의 소수성 처리제가 퇴적되어 있고, 자성 산화철 입자의 표면에 퇴적되어 있는 특정 원소의 양은 자성 산화철 입자의 중량당 바람직하게는 0.02 내지 10.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5.0중량%이고, 특정 원소에 더 퇴적되어 있는 소수성 처리제의 양은 자성 산화철 입자의 중량당 바람직하게는 0.1 내지 10.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5.0중량%이다. 퇴적된 특정 원소의 양이 0.02중량%보다 적을 때는 최종 입자가 충분한 내열성을 갖지 못한다. 반면에 퇴적된 특정 원소의 양이 10.0중량% 보다 많으면 각 입자 표면의 Si는 퇴적되어 있는 특정 원소로 완전히 뒤덮혀 그 유동성이 악화될 수 있다. 더우기 특정 원소상에 퇴적되어 있는 소수성 처리제의 양이 0.1중량%보다 적을 때는 최종 입자가 충분한 소수성은 갖지 못할 수 있다. 반면에 특정 원소상에 퇴적되어있는 소수성 처리제의 양이 10.0중량%보다 많으면 각 입자 표면상의 Si는 소수성 처리제로 완전히 뒤덮혀 그 유동성이 나빠질 수 있다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 유동지수로 표시할때 바람직하게는 50, 더욱 바람직하게는 45의 압축도를 초과하지 않아서 우수한 유동성을 발휘할 수 있다.

본 발명에 위한 자성 토너용 비퇴적 자성 산화철 입자는 0 내지 -60μC/g, 바람직하게는 -2 내지 -50μC/g의 대전전하를 가지고 있다. 반면 본 발명에 의한 자성 토너용 퇴적 자성 산화철은 -20 내지 -60μC/g, 바람직하게는 +10 내지 -50μC/g의 대전전하를 가지고 있다.

본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 그 표면에 소수성 처리제가 퇴적되어 있고(도포되어 있고), 우수한 분산성을 나타내며, 바람직하게는 20ml/100g, 더욱 바람직하게는 18ml/100g 이하의 오일 흡수량을 갖는다.

반면 본 발명에 의한 자성 토너용 자성 산화철 입자는 그 표면에 하나 이상의 특정 원소의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물이나 이들의 혼합물이 퇴적되어 있고, 우수한 내열성을 나타내며, 바람직하게는 150℃ 이상의 발열온도 임계 온도를 갖는다.

다음은 본 발명에 의한 자성 산화철 입자의 생성방법에 대하여 이하에서 자세히 기술한다.

본 발명에 의한 공정의 1단계반응에서 사용되는 제일철염 용액으로서 황산 제일철 용액, 염화제일철 용액등을 예로 들 수 있다.

본 발명에 의한 공정의 1단계반응에서 사용되는 알칼리 수산화물 용액으로서 수산화나트륨 용액 또는 수산화칼슘 용액과 같은 알칼리 금속 수산화물의 용액,수산화마그네슘 용액 또는 수산화칼슘 용액과 같은 알칼리토금속 수산화물의 용액등을 예로 들 수 있다.

1단계반응에서 반응 혼합물의 pH를 조절하기에 앞서 사용된 알칼리 수산화물의 양은 제일철염 용액내의 Fe^{2+} 당 0.80 내지 0.99가,바람직하게는 0.90 내지 0.99 가의 범위내에 있다. 알칼리 수산화물의 양이 0.80가 보다 적을 때는 고에타이트가 불안정하게 함유되게 되어 목적하는 마그네타이트가 얻어질 수 없다. 반면에 알칼리 수산화물의 양이 0.99가 보다 많으면 결과적으로 얻어지는 입자의 크기 분포가 너무 커져 일정한 입경 분포의 마그네타이트가 얻어질 수 없다.

본 발명에 의한 공정의 1단계반응에서 사용되는 반응온도는 70 내지 100℃의 범위에 있다. 반응온도가 70℃ 보다 낮으면 침상의 고에타이트 입자가 반응생성물내에 불안정하게 함유되게 된다. 반면에 반응온도가 100℃ 보다 높으면 마그네타이트입자를 생성하는 반응을 실행하기 위하여 항온기와 같은 특수한 장치가 요구되는데 이것은 산업적 견지에서 볼 때 불이익이다.

본 발명에 의한 공정의 1단계반응에서 산화시키는 수단으로서 규산나트륨,규산칼륨등을 예로 들 수 있다.

첨가되는 수용성 규산염의 양은 Fe당 (Si원소로 계산할 때) 1.0 내지 8.0원자%,바람직하게는 1.5 내지 6.5원자%의 범위내이다. 첨가된 수용성 규산염의 양이 1.0원자% 보다 적으면 육면체 모양의 입자가 얻어져서,그것이 토너 입자 표면으로 부터 탈락되는 것을 막아주는 효과를 충분히 발현하지 못한다. 반면에 첨가되는 수용성 실리케이트의 양이 8.0원자% 보다 많으면 침상의 고에타이트 입자가 불안정하게 포함되게 된다. 또한 실리콘의 함량이 커지기 때문에 입자에 흡수되는 물의 양이 많아져서, 그러한 입자가 토너의 자성물질로 사용될 때, 주위 환경에 대한 토너의 안정성이 나쁜 영향을 받을 수 있다. 더우기 Si가 자성 산화철로부터 단독으로 석출되기 때문에 입자의 균일한 대전이 방해를 받아서 입자의 대전 안정성이 악화된다.

본 발명에 의하면, 1단계반응에서 제일철 수산화물의 콜로이드를 함유하고 있는 제일철 염용액에 산소함유 가스를 불어넣어 마그네타이트 핵입자를 생성하는 과정에서,수용성 규산염의 부가가 필요할 수 있다.

수용성 규산염을 분할하거나 연속적으로 반응용액에 부가할 수 있는데,적어도 두부분 이상으로 나누거나 바람직하게는 다섯부분 이상으로 나누어 부가하거나 반응용액에 연속적으로 적하시킬 수 있다. 수용성 규산염을 연속적으로 적

하시킬 경우에는 수용성 규산염의 적하속도는 부가할 수용성 규산염의 전체량에 대해 0.5 내지 5.0중량%/분, 바람직하게는 1.0 내지 3.0중량%/분의 범위내로 한다.
수용성 규산염의 전체량을 한번에 부가하면 Si가 입자내에 포함되게 하는 것이 어렵게 되어 Si가 단독으로 입자로부터 석출되게 된다.
본 발명에 의한 공정의 1단계반응에서,(전체 Fe당 Fe^{3+} 의 백분율로 나타낼 때) 제일철 Fe^{2+} 의 산화도가 20%보다 클 때는 현탁액의 pH가 7.5 내지 9.5의 범위내에 있을 것이 요구된다. 현탁액의 pH가 상기 범위를 벗어나면 황산과 같은 산이나 수산화 나트륨과 같은 알칼리를 부가하여 현탁액의 pH를 7.5 내지 9.5로 조정하여야 한다. 현탁액의 pH가 7.5보다 작으면 입자 표면의 불균일성이 작아져 입자는 거의 구형으로 되고, 상기 입자는 토너의 표면상으로부터 자성 산화철 입자가 탈락되는 것을 막아주는 효과를 충분히 발휘하지 못한다. 반면에 현탁액의 pH가 9.5보다 크면 Si가 입자의 표면상에 퇴적되기가 어려워져 상기 입자가 토너의 자성입자로 사용될 때 토너는 유동성이 나빠진다.
본 발명에 의한 공정의 2단계반응에서 사용된 알칼리 수산화물의 양은 2단계 반응의 개시단계에서 남아있는 Fe^{2+} 당 1.00 당량 이상이다. 2단계반응에서 사용된 알칼리 수산화물의 양이 1.00 당량 보다 작으면 잔유하는 Fe^{2+} 의 전체량이 석출될 수 없다. 2단계반응에서 부가되는 알칼리 수산화물의 양에 관하여 실제로는 산업적인 측면에서 1.00 당량 이상의 적절한 양이 선택될 수 있다.
본 발명에 의한 공정의 2단계반응의 온도는 1단계반응에서의 온도와 거의 유사한 조건으로부터 선택될 수 있다. 또한 산화시키는 수단은 1단계반응에서 사용된 것과 유사한 조건에서 선택될 수 있다.
부연하면, 원료물질을 넣고 1단계반응을 실행하는 적절한 시간 동안 현탁액을 충분히 교반시키고 및/또는 필요하다면 1단계반응과 2단계반응 사이에 교반을 행할 수 있다.
각 자성 산화철의 표면에 하나 이상의 특정 원소(즉, Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소)의 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물이나 이들의 혼합물을 퇴적하는 단계는 특정 원소의 무기 화합물이나 그것의 수용액을 자성 산화철 입자의 수성 현탁액이나 상기 2단계반응의 완료 후 얻어진 수성 현탁액에 부가하고, 생성한 현탁액의 pH를 특정 원소가 산화물, 수산화물 또는 그것의 함수 산화물의 형태로 퇴적될 수 있도록 조절함으로써 실행할 수 있다.
건조시킨 자성 산화철의 입자가 상술한 그의 현탁액을 제조하기 위해 사용되는 경우에는,입자상에 균일한 퇴적층을 얻기 위하여 상기 입자를 충분히 분산시키는 것이 요구된다. 반면 2단계반응의 완료 후 얻어진 자성 산화철 입자의 현탁액이 요구될 때는 상기 현탁액이 산업적인 견지에서 더 잇점이 있게 된다. 이유는 상기 액상 현탁액이 분산과정을 필요로 하지 않기 때문이다.
상기 특정 원소의 무기 화합물은 그것이 수용성인 한 퇴적을 목적으로 사용될 수 있다.
알루미늄 화합물의 예에는 황산알루미늄,염화알루미늄,질산알루미늄,알루미산나트륨등이 포함될 수 있다.
티타늄 화합물에는 티타닐술페이트,염화 티타늄등이 포함될 수 있다.
마그네슘 화합물에는 황산마그네슘,염화마그네슘등이 포함될 수 있다.
실리콘 화합물에는 3호 물유리, 규산나트륨, 규산칼륨등이 포함될 수 있다.
코발트 화합물에는 황산 코발트,염화 코발트등이 포함될 수 있다.
지르코늄 화합물에는 황산지르코늄, 염화 지르코늄 등이 포함될 수 있다.
망간 화합물에는 황산망간, 염화망간등이 포함될 수 있다.
아연 화합물에는 황산아연, 염화아연등이 포함될 수 있다.
특정 원소의 상기 무기 화합물의 부가량은 (특정 원소로 계산할 때) 바람직하게는 0.02 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5.0중량%이다. 무기 화합물의 첨가량이 0.02중량% 보다 적으면 결과적으로 얻어지는 자성 산화철 입자는 충분한 내열성을 발휘할 수 없다. 반면에 무기 화합물의 첨가량이 10중량% 보다 크면 무기 화합물이 입자 표면상에 단독으로 석출되는 불이익이 발생한다.
특정 원소의 무기 화합물을 부가한 후, 현탁액의 pH를, 알루미늄 화합물의 경우에는 4 내지 12로, 티타늄 화합물의 경우에는 3이상으로, 마그네슘 화합물의 경우에는 9.5이상으로, 실리콘 화합물의 경우에는 9.5이하로, 코발트 화합물의 경우에는 7.5이상으로, 지르코늄 화합물의 경우에는 2이상으로, 망간 화합물의 경우에는 8.5 이상으로, 아연화합물의 경우에는 6.5 내지 14로 현탁액의 pH를 조절한다.
본 발명에 의하면, 각 입자의 표면에 소수성 처리제를 퇴적시키는 과정은 건식 또는 습식법으로 행해질 수 있다. 건식법으로 행하는 것이 유리하다. 이 경우에 건식법은 휠-타입 반죽기, 마쇄기, 헨셀 믹서등의 수단으로 실행될 수 있다.
상기에서 언급한 적어도 하나 이상의 소수성 처리제의 첨가량은 자성 산화철 입자의 중량당 바람직하기로는 0.1 내지 10.0중량%,더욱 바람직하기로는 0.2 내지 5.0중량%이다. 퇴적되는 적어도 하나 이상의 소수성 처리제의 양이 0.1중량% 보다 적으면 입자는 충분한 소수성을 가질 수 없다. 반면에 퇴적되는 적어도 하나 이상의 소수성 처리제의 양이 10.0중량%이상이면,소수성 처리제 전체가 입자 표면상에 모두 붙어있지는 못하게 되어,소수성 처리제의 과도한 양이 입자의 표면 바깥쪽에 독단적으로 나타나는 불이익이 발생한다.
다음에는, 본 발명에 의한 자성 토너를 이하에서 상세히 설명한다.
본 발명에 의한 자성 토너는 3 내지 20㎛, 바람직하기로는 5 내지 15㎛의 부피-평균 입경을 갖는다.
본 발명에 의한 자성 토너는 상기 언급한 자성 토너용 자성 산화철 입자와 결착 수지으로 구성되며,필요하다면 이형제, 착색제, 전하 제어제 또는 기타 첨가제가 더 포함될 수 있다.
자성 토너에 있어서 자성 산화철 입자의 양은 결착 수지의 중량당 20 내지 150중량부, 바람직하기로는 30 내지 120중량부이다.
본 발명에 의한 자성 토너는 각 토너 입자의 표면으로부터 자성 산화철의 탈락이 거의 없다.
더우기 본 발명에 의한 자성 토너는 우수한 유동성을 가지기 때문에 높은 해상도의 화상을 만들어 낼 수 있다.

본 발명에 의한 자성 토너의 결착 수지로서, 스티렌계 화합물, 알킬아크릴레이트, 알킬메타아크릴레이트등의 비닐계 단량체의 중합에 의한 중합체 또는 공중합에 의한 공증합체가 사용될 수 있다. 비닐계 단량체로서 적당한 스티렌계 단량체의 예에는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 파라-클로로스티렌이나 이들 스티렌계 단량체의 치환된 화합물이 포함될 수 있다. 비닐계 단량체로서의 알킬아크릴레이트와 알킬메타아크릴레이트의 예에는 이중결합을 가지고 있는 모노카르복실산, 모노카르복실산의 에스테르 또는 그것의 치환된 화합물이 포함될 수 있다. 적당한 알킬아크릴레이트의 특정 예로는 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트등이 있다.
비닐계 공중합체는 스티렌계 성분을 50 내지 95중량%로 함유하는 것이 바람직하다.
비닐계 중합체나 공중합체는 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 유화중합등과 같은 공지의 방법으로 생산할 수 있다.
필요하다면 폴리에스테르계 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지등이 상기 비닐계 중합체나 공중합체에 첨가될 수 있다.
적당한 이형제의 예에는 적어도 탄소수 8 이상의 파라핀, 폴리올레핀등이 포함될 수 있다. 파라핀과 폴리올레핀의 특정예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 파라핀왁스, 파라핀 라텍스, 미세결정 왁스, 카나우바 왁스등이 포함될 수 있다.
결착 수지내에 있어서 이들 파라핀이나 폴리올레핀의 양은 통상 1 내지 10 중량%이다.
착색제로서,적당한 안료나 염료가 응용 여하에 따라서 선택적으로 사용될 수 있다. 적당한 착색제의 예에는 카본 블랙, 크롬 옐로, 아닐린 블루, 프탈로시아닌 블루, 울트라마린 블루, 퀴나크리돈, 벤지딘 옐로등이 포함될 수 있다.
전하제어제로서, 불소계 표면활성제, 아조계 금속착체, 살리실산-크롬착체, 디알킬살리실레이트, 나프탈렌카르복시산-금속 착체가 사용될 수 있고 니그로신, 3차 암모늄염, 카본블랙등도 사용될 수 있다.
더우기 목적하는 용도에 따라서는 다른 첨가제가 결착 수지에 포함될 수 있다. 예를들면 산화 주석, 스트론튬 티타네이트, 바륨 티타네이트, 텅스텐 카바이드 등이 연마제로 사용될 수 있다. 필요하다면 대전 보조제, 전도성 부여제, 응집방지제, 유동성 부여제등으로 작용하는 수지 입자나 무기물 입자가 결착 수지에 첨가될 수 있다.
본 발명에 의한 자성 토너는 혼합, 반죽, 분쇄 등 공지의 방법에 의해 제작될 수 있다. 특히 앞서 언급한 자성 토너용 자성 산화철 입자와 필요하다면 착색제, 이형제, 전하제어제 또는 다른 첨가제와 함께 믹서에 의해 초기에 혼합될 수 있다. 그런다음, 결착 수지과 다른 것들을 서로 혼화되게 하기 위해, 상기 과정을 통해 얻어진 혼합물을 가열 반죽기내에서 용융시키고 반죽하여 자성 산화철 입자를 분산시킨다. 반죽한 혼합물을 냉각시킨 후 분쇄하고 분류하여 자성 토너를 생성한다.
자성 토너를 만들기 위해 사용하는 믹서로는 헨셀 믹서,볼 믹서등을 예로 들 수 있다. 가열 반죽기로서는 롤밀,통상의 반죽기, 이축 스크류 압출기등이 사용될 수 있다. 반죽된 혼합물의 분쇄는 커터밀,제트밀 또는 다른 밀에 의해 실행될 수 있다. 또한 분쇄된 혼합물의 분류는 공지된 방법에 의해 실행될 수 있다.
본 발명에 의한 자성 토너는 현탁중합법과 유화증합법에 의해서도 만들어질 수 있다. 현탁중합법의 경우에는, 중합이 가능한 단량체,자성 토너용 자성 산화철 입자 및 착색제, 필요하다면 중합개시제,가교제,전하제어제나 다른 첨가제를 용해 또는 분산시켜 우선 단량체 성분을 만든다. 이와같이 준비한 단량체 성분을 현탁 안정제가 함유된 수성 용액에 교반하면서 부가하여 중합시키고 과립화함으로써 토너 입자를 수득한다. 유화중합법의 경우에는, 중합가능한 단량체, 자성 토너용 자성 산화철 입자, 착색제, 중합개시제등을 물에 분산시키고 여기에 유화제를 첨가하면서 중합반응을 용이하게 하여 적당한 입경을 갖는 토너 입자를 만들 수 있다.
평균입경이 0.05 내지 0.50㎛이고 정상부가 날카롭지 않은 산 모양의 돌기 다수가 투영도 상으로 보았을 때 상기 산 모양의 돌기의 갯수 2 내지 30 범위로 각 입자의 표면상에 형성된 형상의 마그네타이트 입자를 60 갯수% 이상 포함하는 본 발명에 따른 자성 토너용 자성 산화철 입자는 상기 자성 산화철 입자가 토너 입자의 표면으로부터 탈락할 염려가 없고 우수한 유동성과 균일한 대전 특성을 제공하여 정전 잠상 현상시 고화질의 화상이 만들어질 수 있기 때문에 자성 토너의 제조에 적합하다. 더우기 자성 산화철 입자가 150℃ 이상의 발열반응 임계 온도를 가지고 있다면, 상기 자성 산화철 입자는 승온상태에서 조차도 안정하게 사용될 수 있다. 아울러 자성 산화철 입자가 충분한 소수성과 낮은 오일 흡수량성을 갖는 경우에는 자성 산화철 입자는 수지상에서 우수한 분산성을 나타낼 수 있다.

실시예:

이하 실시예로써 본 발명을 자세하게 설명하지만 이들 실시예는 예시하기 위한 것이지 이에 의해 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.
본 발명에 따른 마그네타이트 입자, 자성 산화철 입자 및 자성 토너의 다양한 특성은 이하의 방법으로 측정하였다.

입경 및 평균 입경:

각 입자의 입경은 현미경사진으로 측정하였고 또 평균 입경은 100개 이상의 자성 산화철 입자 및 20개 이상의 마그네타이트 입자의 입경으로 부터 각기 산출하였다.

비표면적:

비표면적은 BET법으로 측정하였다.

자기 특성:

자기 특성은 샘플 진동형 마그네토미터 'VSM-3S-15' (토에이 고교 컴패니 리미티드 제조)에 의해 10 kOe 이하의 외부 자계를 인가함으로써 측정하였다.

입자의 형상:

입자는 주사 전자현미경 'S-800'(히타치 리미티드 제조)으로 관찰하였다. 이하의 요건(1) 내지 (3)을 만족하는 돌기가 각 마그네타이트 입자의 표면에 존재하는지 여부에 대하여 또한 관찰하였다.
즉, 각 마그네타이트 입자를 투영도(즉, 투과형 전자현미경으로 수득한 현미경사진상에서)상으로 관찰하면:
(1) 돌기의 저부가 볼록형(즉, 산 모양의 정상부에 대하여 골짜기형)이었다.

(2) 2개 이상의 돌출부가 계단형으로 중첩된 경우, 최고 돌출부만을 산 모양 돌기로 칭하였다.
(3) 하기 식(I) 및 (II)를 만족하였다:

$$0.10 \leq x/z \leq 0.40 \quad (I)$$

$$0.05 \leq y/z \leq 0.30 \quad (II)$$

식중에서, x 및 y는 각 산 모양 돌기의 저부 길이 및 높이를 나타내고 또 z는 각 마그네타이트 입자의 평균 입경을 나타낸다.
상술한 요건 (1) 및 (2)를 만족하는지의 여부는 투영도 상(즉, 투과형 전자 현미경의 현미경사진상에서) 에서 목측함으로써 결정하였다.
상술한 요건(3)의 식(I) 및 (II)를 만족하는지의 여부는 각 마그네타이트 입자의 표면상에서 각 산 모양 돌기의 저부 길이(x) 및 높이 (y) 그리고 디지타이저 'HP-85B'(휴렛 팩커드 코포레이숀 제조)에 의해 마그네타이트 입자의 입경(z)을 측정한 다음 x/z 및 y/z값을 산출함으로써 결정하였다.
각 입자의 표면상에 형성된 것으로 상술한 요건(1) 내지 (3)을 만족하는 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30 범위인지에 대하여 투영도 상에서 마그네타이트 입자를 관찰하였다. 결과가 긍정적이라면, 이러한 입자는 본 발명에 따른 마그네타이트 입자로 볼 수 있었다. 또한 2 내지 30개 돌기를 갖는 마그네타이트 입자의 갯수를 투영도상에서 결정하여 30개 이상의 돌기를 갖는 입자에 대한 %를 산출하였다. 이 %가 60% 미만이 아니면, 이러한 입자는 본 발명에 따른 자성 산화철 입자로서 확인되었다.

표면 처리하기 전의 자성 산화철 입자의 표면상에서 Si의 양

Si의 양은 JIS K-0119 '형광 X-선 분석을 위한 일반적 방법'에 따라 형광 X-선 분석기 '3063 M-모델'(리가꾸 덴끼 고교 컴패니 리미티드 제조)을 이용하여 측정하였다.
이어, 표면 처리 전의 입자를 혼합하고 이온 교환된 물에 분산시켜 현탁액을 제조하였다. 이후, 현탁액을 수성 알칼리 수산화물 용액과 교반하에 30분 이상 동안 혼합한 다음 생성한 혼합물을 여과하고 건조시켜 입자를 수득하였다. 이렇게 하여 수득한 입자의 Si양은 형광 X-선 분석기 '3063 M-모델' (리가꾸 덴끼 고교 컴패니 리미티드 제조)을 이용하여 JIS K-0119 '형광 X-선 분석을 위한 일반적 방법'에 따라서 측정하였다. 상술한 알칼리 처리 전후의 자성 산화철 입자의 표면상에서 Si의 양의 차이를 표면 처리 전의 자성 산화철 입자의 표면상에서 Si의 양으로서 결정하였다.

Fe^{2+} 의 함량:

자성 산화철 입자에서 Fe^{2+} 의 함량은 하기에 나타낸 화학적 분석법으로 측정 하였다.
자성 산화철 입자 0.5g을 불활성 가스 분위기에서 인산과 황산의 2:1 비율 혼합 용액 25cc에 부가하여 용해시켰다. 생성한 용액을 희석시킨 후 디페닐 아민-술폰산 몇방울을 지시약으로 부가한 다음 생성한 용액을 디크롬산 칼륨 수용액을 사용하여 산화-환원 적정처리시켰다. 희석 용액이 적색으로 변하면, 적정이 완료되었다. 적정을 종결시키기 위하여 적하된 수성 이크롬산 칼륨 용액의 양을 측정하고 이 측정 양으로 부터 자성 산화철 입자중의 Fe^{2+} 함량을 산출하였다.

퇴적된 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 또는 Zn의 양

입자 표면상에 퇴적된 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 또는 Zn의 양은 형광 X-선 분석기 '3063 M-모델'(리가꾸 덴끼 고교 컴패니 리미티드 제조)를 이용하여 JIS K-0119 '형광 X-선 분석을 위한 일반적 방법'에 따라서 측정하였다. 표면 처리후에 측정된 특정 원소의 양으로 부터 특정 원소가 퇴적되기 전에 측정된 특정 원소의 양을 빼고 이 측정 양으로 부터 표면 처리에 의해 퇴적된 특정 원소의 양을 산출하였다. 퇴적된 특정 원자의 양이 상당히 적으면, 인덕션-커플링 플라즈마 발광 분광분석기 'SPS-4000'(세이코 덴시 고교 컴패니 리미티드 제조)를 이용하여 측정 하였다.

퇴적된 소수성 처리제의 양

자성 산화철 입자의 표면상에 퇴적된 소수성 처리제의 양은 '호리바 금속 함유 탄소 및 황 분석기 EMIA-2200'(호리바 세이사쿠쇼 컴패니 리미티드 제조)에 의해 탄소 함유 양을 측정하고 자성 산화철 입자의 표면상에서 소수성 처리제의 구조 또는 분포를 측정된 탄소 양의 관점에서 평가함으로써 얻은 계산치로 나타내었다.

자성 산화철 입자의 대전 전하

자성 산화철 입자를 캐리어 'TFV-200/300'(파우더테크 컴패니 리미티드 제 조)와 함께 혼합하여 자성 산화철 입자를 5% 농도로 함유하는 입자 혼합물을 제조한 다음 이 입자 혼합물을 30분간 교반하였다. 그후 자성 사화철 입자의 표면상에서 정전하의 양을 블로우 오프 대전양 측정장치 TB-200 (토시바 케미컬 컴패니 리미티드 제조)로 측정하였다. 부수적으로 자성 산화철 입자의 실질적으로 유용한 대전양은 -3 내지 -30 μC/g 범위였다.

자성 산화철 입자의 압축도

자성 산화철 입자의 겉보기 밀도(ρa) 및 탭 밀도(ρt)를 각각 측정하였다. 자성 산화철 입자의 압축도는 이하의 식으로 산출하였다.

$$\text{압축도} = [(\rho t - \rho a)/\rho t] \times 100$$

압축도가 작을 수록 자성 산화철 입자는 보다 더 우수한 유동성을 나타내었다. 실질적으로 유용한 자성 산화철 입자의 압축도는 55 이하이었다.
부수적으로, 겉보기 밀도(ρa)는 JIS-K-5101에 따라서 안료에 대한 시험 방법에 의해 측정하였다. 반면에, 탭 밀도(ρt)는 다음과 같이 측정하였다. 즉, 겉보기 밀도를 측정한 후 자성 산화철 입자 10g을 깔때기를 통하여 20 cc 계량 실린더에 서서히 충전시켰다. 자성 산화철 입자로 충전된 계량 실린더는 25 cm 높이로 부터 중력만큼 감소되었다. 적하 작업을 600회 반복한 후, 계량 실린더상의 눈금을 읽음으로써 충전된 입자의 부피(cc)를 측정하였다. 자성 산화철 입자의 탭 밀도를 산출하기 위하여 측정된 부피를 이하의 식에서 치환시켰다.

탭 밀도 (g/cc) = 10 (g)/적하후의 부피(cc)

자성 산화철 입자의 오일 흡수량:

자성 산화철 입자의 오일 흡수량은 JIS-K-5101에 따른 안료 시험법에 의해 측정하였다. 자성 산화철 입자의 실질적으로 유용한 오일 흡수량은 25 ml/100g 이 하였다.

자성 산화철 입자의 내열성:

자성 산화철 입자의 내열성은 시차 주사 열량계 'DSC-200'(세이코 덴시 고교 컴패니 리미티드 제조)에 의해 시차 열적 분석법에 따라서 측정한 발열 반응 개시온도(℃)로서 표시하였다. 자성 산화철 입자의 실질적으로 유용한 내열성은 110℃이상이었다.

토너의 부피 평균 입경:

자성 토너의 부피 평균 입경은 '쿨터 카운터 TA-II'(쿨터 엘렉트로닉스 컴패니 제조)로 측정하였다.

토너 입자의 표면으로 부터 입자의 탈락 비율:

자성 토너 입자의 표면으로 부터 자성 산화철 입자의 탈락은 이하의 방식으로 평가하였다.

즉, 자성 산화철 입자 80 중량부 및 스티렌-아크릴 수지 100 중량부를 혼합하고 반죽하여 혼합물을 수득하였다. 수득한 혼합물을 분쇄시켜 10 ± 2㎛의 평균 입경을 갖는 반죽된 혼합물 입자를 수득하였다. 반죽된 혼합물 입자 1 g을 30 cc 유리병에 넣고 페인트 교반기에 의해 60분간 교반하였다. 탈락한 자성 입자의 갯수는 전자 현미경으로 측정하며 이 측정된 값(갯수)을 평균 입경 0.2 ㎛이고 구형도(단축경/장축경)가 0.8 이상인 탈락된 구형 마그네타이트 입자의 갯수와 비 교함으로써 평가하였다. 자성 산화철 입자의 탈락 입자 갯수 %는 주사 전자 현미경 'S-800'(히타치 리미티드 제조)으로 측정할 때, 교반한 후 상술한 구형의 마그네타이트 입자를 함유하는 반죽된 혼합물 입자로 부터 탈락한 상술한 구형의 마그네타이트 입자의 갯수를 기준하여 50 입자갯수 % 이하이었다.

<자성 산화철 입자의 제조>

실시예 1:

pH 6.7 이고 90℃ 온도의 반응기에 미리 장입된 3.1N 수산화 나트륨 수용액(Fe^{2+} 기준하여 0.95 당량에 상당) 20.7 리터에 1.6 몰/리터의 Fe^{2+} 를 함유하는 황산제일철 수용액 21.0 리터를 부가하여 수산화제일철 콜로이드를 함유하는 수성 제일철염 현탁액을 제조하였다. 이후, 공기를 80 리터/분의 유량으로 현탁액을 통과시켜 제 1 단계 반응을 개시하였다. 동시에, 196.3 g의 3호 물유리를 함유하는 물 희석된 용액 0.3 리터를 실리콘 성분(SiO_2 : 28.8 중량%: 4.5 원자%에 상응, Fe를 기준하여 원소 Si로서 계산)으로 상기 현탁액에 5 ml/분(1.67 중량%/분에 상응)의 속도로 적하하였다. 물 유리 용액의 적하를 완료한 후, 산화 반응을 30분간 더 교반하면서 계속한 다음 제 1 단계 반응을 완료하여 마그네타이트 코어 입자를 함유하는 제일철 현탁액을 수득하였다.

제 1 단계 반응에서 산화 반응을 개시한 후, 현탁액의 pH는 Fe^{2+} 의 산화도가 20% 이상일 때 7.5 내지 9.5 범위이고, 특히 Fe^{2+} 의 산화도가 30% 이상일 때에는 현 탁액의 pH는 8.0 내지 9.5 범위이었다.

제 1 단계 반응을 완료한 후, 0.4 리터의 9N 수산화 나트륨 수용액을 마그네타이트 코어 입자를 함유하는 제일철 현탁액에 부가하여 현탁액의 pH를 9.5로 조정하였다. 그후 공기를 90℃ 및 100 리터/분의 유량으로 30분간 생성한 현탁액을 통과시켜 제 2단계 반응을 실시함으로써 마그네타이트 입자를 제조하였다.

이렇게 하여 제조된 마그네타이트 입자를 통상의 방법에 의해 다시 물로 세척하고, 여과하며 건조시키며 또 분쇄하였다.

도 1에 도시한 바와 같이 투과형 전자현미경으로 수득한 현미경사진(x 50,000)으로 부터 분명히 알 수 있듯이, 생성한 마그네타이트 입자는 각 입자의 표면상에서 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수의 산 모양 돌기를 갖는 실질적으로 과립형상이었고 또 균일한 입경을 갖고 있었다. 이 마그네타이트 입자의 평균 입경은 0.20 ㎛ 이었다.

각 마그네타이트 입자의 표면상에 형성된 돌기를 상기 요건(1) 내지 (3)을 만족하는가에 대해 조사하였다. 그 결과, 마그네타이트 입자의 전체 갯수에 대한 각 입자의 표면상에서 요건(1) 내지 (3)을 만족하는 2 내지 30개 돌기를 갖는 마그네타이트 입자 갯수의 %는 76%로 밝혀졌다. 자성 산화철 입자의 평균 입경은 0.20㎛이었고 BET 비표면적은 10.4 ㎡/g이었다.

또한 형광 X-선 분광기의 분석결과로서, 마그네타이트 입자는 Fe를 기준하여 3.7 원자%의 Si를 함유하고 있었고 또 그의 표면상에 존재하는 Si의 양은 0.19 원 자% 이었다. 또한, 산화-환원 적정 분석의 결과로서, Fe^{2+} 의 양은 18.4 중량% 이므로 마그네타이트 입자는 충분한 흑색도를 갖고 있었다. 마그네타이트 입자의 포화 자화도는 88.7 emu/g 이었다. 또한 압축도의 측정 결과로서, 마그네타이트 입자는 탁월한 유동성을 갖고 있었다. 마그네타이트 입자는 18.0 ㎌/g의 대전양, 20 ml/100 g의 오일 흡수량도 및 131℃의 발열반응 개시 온도를 나타내었다.

이어, 상기 제조한 마그네타이트 입자를 상기와 동일하게 스티렌-아크릴 수지와 혼합 및 반죽하였다. 반죽된 혼합물을 분쇄시켜 반죽된 혼합물 입자를 수득하였다. 이렇게 수득한 반죽된 혼합물 입자를 반죽된 혼합물 입자의 표면으로 부터 자성 입자의 탈락 특성에 대하여 평가하였다. 그 결과, 자성 입자는 반죽된 혼합물 입자의 표면으로 부터 탈락을 충분히 방지하는 효과를 나타내었다. 이들의 탈락 %는 30 입자갯수%이었다.

실시예 2:

pH 6.7 이고 90℃ 온도의 반응기에 미리 장입된 3.1N 수산화 나트륨 수용액(Fe^{2+} 기준하여 0.95 당량에 상당) 20.7 리터에 1.6 몰/리터의 Fe^{2+} 를 함유하는 황산제일철 수용액 21.0 리터를 부가하여 수산화제일철 콜로이드를 함유하는 수성 제일철염 현탁액을 제조하였다. 이후, 공기를 80 리터/분의 유량으로 현탁액을 통과시켜 제 1 단계 반응을 개시하였다. 동시에, 196.3 g의 3호 물유리를 함유하는 물 희석된 용액 0.3 리터를 실리콘 성분(SiO_2 : 28.8 중량%: 4.5원자%에 상응, Fe를 기준하여 원소 Si로서 계산)으로 상기 현탁액에 5 ml/분(1.67 중량%/분에 상응)의 속도로 적하하였다. 물 유리 용액의 적하를 완료한 후, 더 교반하면서 산화 반응을 30분간 계속하여 제 1 단계 반응을 완료한 다음 제 1 단계 반응을 종료하여 마그네타이트 코어 입자를 함유하는 제일철 현탁액을 수득하였다.

제 1 단계 반응에서 산화 반응을 개시한 후, 현탁액의 pH는 Fe^{2+} 의 산화도가 20% 이상일 때 7.5 내지 9.5 범위이고, 특히 Fe^{2+} 의 산화도가 30% 이상일 때에는 현탁액의 pH는 8.0 내지 9.5 범위이었다.
제 1 단계 반응을 완료한 후, 0.4 리터의 9N 수산화 나트륨 수용액을 마그네타이트 코어 입자를 함유하는 제일철 현탁액에 부가하여 현탁액의 pH를 9.5로 조정하였다. 그후 공기를 90℃ 및 100 리터/분의 유량으로 30분간 생성한 현탁액을 통과시켜 제 2 단계 반응을 실시함으로써 마그네타이트 입자를 제조하였다.
이렇게 하여 제조된 마그네타이트 입자를 통상의 방법에 의해 다시 물로 세척하고, 여과하며 건조시키며 또 분쇄하였다.
생성한 마그네타이트 입자는 각 입자의 표면상에서 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수의 산 모양 돌기를 갖는 실질적으로 과립형상이었고 또 균일한 입경을 갖고 있었다. 이 마그네타이트 입자의 평균 입경은 0.19 μm 이었다.
각 마그네타이트 입자의 표면상에 형성된 돌기가 상기 요건(1) 내지 (3)을 만족하는가에 대해 조사하였다. 그 결과, 마그네타이트 입자의 전체 갯수에 대한 각 입자의 표면상에서 요건(1) 내지 (3)을 만족하는 2 내지 30개 돌기를 갖는 마그네타이트 입자갯수의 %는 81%로 밝혀졌다. 자성 산화철 입자의 평균 입경은 0.19 μm이었고 BET 비표면적은 10.9 ㎡/g이었다.
또한 형광 X-선 분광기의 분석결과로서, 마그네타이트 입자는 Fe를 기준하여 3.7 원자%의 Si를 함유하고 있었고 또 그의 표면상에 존재하는 Si의 양은 0.21 원자% 이었다. 또한, 산화-환원 적정 분석의 결과로서, Fe^{2+} 의 양은 18.2 중량% 이므로 마그네타이트 입자는 충분한 흑색도를 갖고 있었다. 마그네타이트 입자의 포화 자화도는 88.0 emu/g 이었다. 또한 압축도의 측정 결과로서, 마그네타이트 입자는 탁월한 유동성을 갖고 있었다. 마그네타이트 입자는 -20.0 μC/g의 대전양, 21 ml/100 g의 오일 흡수량 및 134℃의 발열반응 개시 온도를 나타내었다.
이어, 상기 제조한 마그네타이트 입자를 상기와 동일하게 스티렌-아크릴 수지와 혼합 및 반죽하였다. 반죽된 혼합물을 분쇄시켜 반죽된 혼합물 입자를 수득 하였다. 이렇게 수득한 반죽된 혼합물 입자를 반죽된 혼합물 입자의 표면으로부터 자성 입자의 탈락 특성에 대하여 평가하였다. 그 결과, 자성 입자는 반죽된 혼합물 입자의 표면으로 부터 탈락을 충분히 방지하는 효과를 나타내었다. 이들의 탈락 %는 25 입자갯수%이었다.

실시예 3 내지 4 및 비교예 1 내지 7:

제 1 단계 반응에서 사용된 수성 제일철염 용액의 종류, 농도 및 양, 수성 알칼리 수산화물 용액의 종류와 농도, 물유리를 부가하는 방법과 부가량, 및 조정할 pH값 그리고 제 2 반응 단계에서 사용된 알칼리 수산화물 수용액의 종류 및 반응 온도를 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 다양하게 변경한 이외에는 실시예 2에 기 재된 바와 같은 동일한 과정을 실시하였다.
표 1에 도시된 주요 생산 조건 및 생성한 마그네타이트 입자의 다양한 특성 또는 특징은 하기 표 2에 나타낸다.

[표 1]

실시예 및 비교예	자성 산화철 입자의 제조 조건		
	제 1 단계 반응		
	제일철염 용액	알칼리 수산화물	당량비 (2OH/Fe)
실시예 2	황산제일철	수산화나트륨	0.95
실시예 3	황산제일철	수산화나트륨	0.95
실시예 4	황산제일철	수산화나트륨	0.95
비교예 1	황산제일철	수산화나트륨	0.99
비교예 2	황산제일철	수산화나트륨	0.90
비교예 3	황산제일철	수산화나트륨	0.95
비교예 4	황산제일철	수산화나트륨	0.95
비교예 5	황산제일철	수산화나트륨	0.95
비교예 6	황산제일철	수산화나트륨	0.95
비교예 7	황산제일철	수산화나트륨	0.95

[표 1a]

실시예 및 비교예	자성 산화철 입자의 제조 조건				
	제 1 단계 반응				
	Si의 부가				
	수용성 실리케이트	부가된 Si의 양: Si/Fe (원자%)	Si의 부가 시기	부가 비율 (중량%/분)	부가방법
실시예 2	3호 물유리	4.5	반응개시시 및 이어 매 10분 마다	-	배치식으로 5부
실시예 3	3호 물유리	3.0	반응 개시로부터 5%/분	2.0	연속해서 적하
실시예 4	3호 물유리	6.0	반응 개시로부터 5%/분	1.33	연속해서 적하
비교예 1	3호 물유리	0.3	반응 개시로부터 5%/분	1.67	연속해서 적하
비교예 2	3호 물유리	9.0	반응 개시로부터 5%/분	1.67	연속해서 적하
비교예 3	3호 물유리	4.5	반응 개시로부터 5%/분	-	한꺼번에 장입
비교예 4	3호 물유리	4.5	반응 개시로부터 5%/분	1.67	연속해서 적하
비교예 5	3호 물유리	4.5	반응 개시로부터 5%/분	1.67	연속해서 적하
비교예 6	3호 물유리	4.5	반응 개시로부터 5%/분	1.67	연속해서 적하
비교예 7	3호 물유리	4.5	장입과 동시에	-	한꺼번에 장입

[표 1b]

실시예 및 비교예	자성 산화철 입자의 제조 조건					
	제 1 단계 반응			제 2 단계 반응		
	pH 조정		반응 온도 (℃)	알칼리 수산화물	잔존 Fe^{2+}를 기본한 당량비	반응 온도 (℃)
	pH 범위	산화도에 의한 pH 조정 시기				
실시예 2	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
실시예 3	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	95	수산화 나트륨	1 05	95
실시예 4	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	85	수산화 나트륨	1.2	85
비교예 1	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 2	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 3	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 4	6.7-7.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 5	9.5-10.0	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 6	8.0-9.5	5%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90
비교예 7	8.0-9.5	30%에 도달할 때와 도달후	90	수산화 나트륨	1.1	90

[표 2]

실시예 및 비교예	자성 산화철 입자의 특성				
	평균 입경 (㎛)	BET 비표면적 (m^2/g)	입자의 형상	2 내지 30개의 돌기를 갖는 입자의 비율 (%)	Fe^{2+}의 함량 (중량%)
실시예 2	0.19	11.3	날카롭지 않은 꼭대기를 갖는 산 모양을 갖는 과립 형상	81	18.2
실시예 3	0.20	9.8	날카롭지 않은 꼭대기를 갖는 산 모양을 갖는 과립 형상	78	18.9
실시예 4	0.18	16.0	날카롭지 않은 꼭대기를 갖는 산 모양을 갖는 과립 형상	64	17.5
비교예 1	0.19	7.1	육면체	15	19.2
비교예 2	0.20	27.5	구형	46	16.8
비교예 3	0.18	20.4	구형	41	17.7
비교예 4	0.19	15.7	구형	18	18.0
비교예 5	0.20	10.6	팔면체	54	18.6
비교예 6	0.20	11.1	팔면체	47	18.3
비교예 7	0.19	18.9	구형	36	17.4

[표 2a]

실시예 및 비교예	자성 산화철 입자의 특성						
	Si의 함량 (Si/Fe: 원자 %)	입자의 표면상에서 Si의 함량 (Si/Fe: 원자%)	포화 자화도 (emu/g)	대전양 (μC/g)	유동성 (*)	수지 혼합물 입자로부터 탈락한 분말의 양	탈락율 (입자 갯수 %)
실시예 2	3.7	0.21	88.0	-20	○	미량	25
실시예 3	1.2	0.12	89.1	-12	○	미량	30
실시예 4	5.3	0.46	85.8	-31	○	미량	35
비교예 1	0.5	0.0	89.6	-8	△	소량	60
비교예 2	9.0	1.37	83.5	-43	○	다량	65
비교예 3	3.6	0.50	85.7	-30	○	다량	75
비교예 4	3.7	0.36	87.4	-24	○	다량	85
비교예 5	3.8	0.03	88.7	-10	×	소량	65
비교예 6	3.8	0.01	88.5	-9	×	소량	75
비교예 7	3.6	0.46	86.6	-26	○	다량	80

주: (*) 유동 비율:
(압축도의 측정치로 평가)
○: 40 미만;
△: 40 내지 50 사이; 및
×: 50 이상.

도 3에 도시된 현미경사진(x 50,000)으로 부터 분명한 바와 같이, 비교예 1에서 수득한 마그네타이트 입자는 육면체 형상을 하고 있었고 실시예 2에서 수득한 마그네타이트 입자와 비교하여 반죽된 혼합물 입자의 표면으로 부터 마그네타이트 입자의 탈락을 방지하는 효과를 열화시켰다. 또한 비교예 1의 마그네타이트 입자는 표면상에서 Si의 양이

감소되었고 따라서 열화된 유동성을 나타내었다.

<퇴적처리>

실시예 5:

실시예 1에서 수득한 마그네타이트 입자 1 kg을 물에 분산시켜 80°C로 유지시켰다. 그후, 수산화 나트륨 수용액을 상기 수득한 현탁액에 교반하면서 적하하여 현탁액의 pH를 11로 조정하였다. 이어 12.7 g의 황산 알루미늄(0.20 중량%, 입자의 중량을 기준하여 원소 Al로서 산출)을 함유하는 수용액을 상기 현탁액에 적하하고 3.6N 황산을 부가하여 현탁액의 pH를 5로 조정한 다음 이 현탁액을 5분간 교반하였다. 이어서, 수산화나트륨 수용액을 pH 7로 조정한 다음 분산액을 30분간 교반하였다. 그후, 제조한 입자를 여과하고 물로 세척한 다음 60°C에서 건조시켜 수산화 알루미늄이 퇴적된 표면상에서 마그네타이트 입자를 수득하였다.

이렇게 제조된 수산화 알루미늄이 퇴적된 표면상의 마그네타이트 입자는 10.6 m^2/g의 BET 비표면적, 88.2 emu/g의 포화 자화도, 0.18 중량%의 표면상에서 알루미늄 함량, 20 ml/100g의 오일 흡수량 및 158°C의 발열 반응 개시 온도를 나타내었다.

또한 이렇게 제조된 수산화 알루미늄이 퇴적된 표면상의 마그네타이트 입자는 각 입자 표면상에서 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수의 산 모양 돌기를 갖는 실질적으로 과립 형태이었다. 반죽된 혼합물 입자의 표면으로 부터 마그네타이트 입자의 탈락 특성은 상기 정의된 바와 같이 조사하였고 마그네타이트 입자는 반죽된 혼합물 입자의 표면으로부터 탈락을 충분히 방지하는 효과를 나타냄이 확인되었다. 또한, 마그네타이트 입자는 탁월한 유동성을 갖는 것이 확인되었다. 이들의 탈락 비율은 35 입자갯수 %이었다.

실시예 6:

실시예 2에서 수득한 마그네타이트 입자 1 kg을 물에 분산시킨 다음 80°C에서 유지시켰다. 이어, 수산화 나트륨 수용액을 교반하에 상기 현탁액에 적하하여 현탁액의 pH를 11로 조정하였다. 이어, 63.4 g의 황산 알루미늄(1.00 중량%, 입자의 중량을 기준하여 원소 Al로서 계산)을 함유하는 수용액을 상기 현탁액에 적하하고 3.6 N 황산을 적하하여 현탁액의 pH를 7로 조정한 다음 현탁액을 30분간 교반하였다. 이후, 이렇게 제조된 입자를 여과하고 물로 세척한 다음 60°C에서 건조시켜 수산화알루미늄이 퇴적된 표면상에서 마그네타이트 입자를 수득하였다. 생성한 마그네타이트 입자의 다양한 특성을 하기 표 3에 나타내었다.

실시예 7 내지 10 및 비교예 8 내지 9:

처리될 입자의 종류 및 양 그리고 입자상에 퇴적될 물질의 종류 및 양을 다양하게 변경한 이외에는 실시예 6에 정의된 동일한 과정을 실시하였다. 퇴적 처리 조건 및 생성한 마그네타이트 입자의 다양한 특성을 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예 및 비교예	금속 산화물 또는 금속 함수 산화물에 의한 퇴적 처리			
	처리될 입자		퇴적될 물질	
	종류	발열반응 개시온도 (℃)	종류	부가량 (중량%)
실시예 6	표면 처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	134	황산 알루미늄	Al: 1.0
실시예 7	표면 처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	134	황산 알루미늄	Al: 2.5
실시예 8	표면 처리전의 실시예 3의 마그네타이트 입자	127	황산 티타닐	Ti: 1.5
실시예 9	표면 처리전의 실시예 4의 마그네타이트 입자	158	황산 티타닐	Ti: 1.0
실시예 10	표면 처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	134	황산 마그네슘	Mg: 0.20
비교예 8	표면 처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	134	황산 알루미늄	Al: 0.02
비교예 9	표면 처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	134	황산 알루미늄	Al: 20.0

[표 3a]

실시예 및 비교예	퇴적 처리후 마그네타이트 입자의 특성			
	평균입경(㎛)	BET비표면적 (m^2/g)	Si의 함량 (Si/Fe: 원자%)	포화 자화도 (emu/g)
실시예 6	0.19	12.0	3.7	87.0
실시예 7	0.20	12.4	3.6	85.4
실시예 8	0.20	10.5	1.2	87.5
실시예 9	0.18	16.8	5.3	86.3
실시예 10	0.19	11.6	3.7	86.9
비교예 8	0.19	11.2	3.7	87.8
비교예 9	0.22	25.6	3.2	72.6

[표 3b]

실시예 및 비교예	퇴적 처리후의 마그네타이트 입자의 특성		
	퇴적될 물질의 종류 및 양 (중량%)	오일 흡수량 (ml/100g)	발열반응의 임계 온도 (℃)
실시예 6	Al: 0.89	21	221
실시예 7	Al: 2.1	22	287
실시예 8	Ti: 1.37	20	245
실시예 9	Ti: 0.92	23	252
실시예 10	Mg: 0.17	21	154
비교예 8	Al. 0.01	21	138
비교예 9	Al: 18.2	25	312

<소수성 처리>

실시예 11:

실시예 1에서 수득한 마그네타이트 입자 10kg 및 실란 기제 커플링제 'A-143' (니뽕 유니카 컴패니 리미티드 제조) 15 g을 휠형 반죽기(상표명: 'SANDMILL' 마쓰모토 주조 테코쇼 컴패니 리미티드 제조)에 장입하고, 이 휠형 반죽기를 1시간 동안 동작시켜 실란 기제 커플링제가 퇴적된 표면상에 마그네타이트 입자를 수득하였다. 소수성 처리 조건 및 생성한 마그네타이트 입자의 다양한 특성을 하기 표 4에 수록한다.

실시예 12 내지 17 및 비교예 10 내지 11:

처리될 입자의 종류와 양 및 입자위에 퇴적될 소수성 처리제의 종류와 양을 다양하게 변경한 이외에는 실시예 11에 기재된 바와 같은 동일한 과정을 실시하였다. 소수성 처리조건 및 생성한 자성 산화철 입자의 다양한 특성을 하기 표 4에 수록한다.

[표 4]

실시예 및 비교예	소수성 처리			
	처리될 입자		소수성 처리제	
	종류	오일 흡수량 (㎖/100g)	종류	부가량 (중량%)
실시예 11	표면처리전의 실시예 1의 마그네타이트 입자	20	실란 기제 커플링제 A-143	0.20
실시예 12	표면처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	21	실란 기제 커플링제 A-143	2.5
실시예 13	표면처리전의 실시예 3의 마그네타이트 입자	18	실란 기제 커플링제 A-143	4.0
실시예 14	표면처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	21	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	2.0
실시예 15	표면처리전의 실시예 3의 마그네타이트 입자	18	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	4.5
실시예 16	표면처리전의 실시예 4의 마그네타이트 입자	22	이소팔미트산 (닛산 가가꾸 컴패니 리미티드)	0.15
실시예 17	표면처리전의 실시예 1의 마그네타이트 입자	20	이소팔미트산 (닛산 가가꾸 컴패니 리미티드)	2.5
비교예 10	표면처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	21	실란 기제 커플링제 A-143	0.05
비교예 11	표면처리전의 실시예 2의 마그네타이트 입자	21	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	15.0

[표 4a]

실시예 및 비교예	소수성 처리후의 마그네타이트 입자의 특성			
	평균 입경 (㎛)	BET 비표면적 (m^2/g)	Si의 함량 (Si/Fe: 원자%)	포화 자화도 (emu/g)
실시예 11	0.20	10.2	3.7	88.3
실시예 12	0.19	10.0	4.0	86.4
실시예 13	0.20	7.9	1.7	86.8
실시예 14	0.19	9.2	3.6	85.9
실시예 15	0.20	7.2	1.2	84.8
실시예 16	0.18	15.6	5.3	85.1
실시예 17	0.20	7.8	3.6	86.2
비교예 10	0.19	11.4	3.7	87.8
비교예 11	0.19	6.3	3.3	76.2

[표 4b]

실시예 및 비교예	소수성 처리후 자성 입자의 특성		
	퇴적된 소수성 처리제의 양		오일 흡수량 (ml/100g)
	탄소의 양(%)	C양으로 부터 계산된 퇴적 양(중량%)	
실시예 11	0.04	0.12	18
실시예 12	0.45	1.32	17
실시예 13	0.72	2.11	14
실시예 14	1.36	1.88	17
실시예 15	3.05	4.22	14
실시예 16	0.11	0.14	20
실시예 17	1.88	2.34	16
비교예 10	0.01	0.03	21
비교예 11	10.17	14.08	13

<퇴적 처리 및 소수성 처리>

실시예 18:

표면에 수산화알루미늄이 퇴적된 실시예 5에서 수득한 마그네타이트 입자 10kg 및 실란 기제 커플링제 'A-143' (니뽕 유니카 컴패니 리미티드 제조) 20 g을 휠형 반죽기(상표명: 'SANDMILL' 마쓰모토 추조 테코쇼 컴패니 리미티드 제조)에 장입하고 1시간 동안 혼합하여 표면이 수산화알루미늄과 실란 기제 커플링제가 퇴적된 마그네타이트 입자를 수득하였다. 퇴적 및 소수성 처리를 위한 조건 및 생성한 마그네타이트 입자의 다양한 특성을 하기 표 5에 나타낸다.

실시예 19 내지 24:

특정 원소의 산화물등이 퇴적된 표면상의 입자의 종류 및 소수성 처리제의 종류와 양을 다양하게 변경한 이외에는 실시예 18에서 정의한 바와 같은 동일한 과정으로 퇴적 및 소수성 처리를 실시하였다. 퇴적 및 소수성 처리에 대한 조건 및 생성한 자성 산화철 입자의 다양한 특성은 하기 표 5에 나타낸다.

[표 5]

실시예 및 비교예	소수성 처리				
	처리될 입자			소수성 처리제	
	종류	오일 흡수량 (ml/100g)	발열반응 개시 온도 (℃)	종류	부가량 (중량%)
실시예 18	퇴적 처리후 실시예 5의 마그네타이트 입자	20	158	실란 기제 커플링제 A-143	0.2
실시예 19	퇴적 처리후 실시예 5의 마그네타이트 입자	20	158	실란 기제 커플링제 A-143	3.5
실시예 20	퇴적 처리후 실시예 6의 마그네타이트 입자	21	221	실란 기제 커플링제 A-143	3.0
실시예 21	퇴적 처리후 실시예 5의 마그네타이트 입자	20	158	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	2.0
실시예 22	퇴적 처리후 실시예 6의 마그네타이트 입자	21	221	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	2.5
실시예 23	퇴적 처리후 실시예 8의 마그네타이트 입자	20	245	실란 기제 커플링제 A-143	1.5
실시예 24	퇴적 처리후 실시예 8의 마그네타이트 입자	20	245	티타네이트 기제 커플링제 BRENACT-TTS	3.0

[표 5a]

실시예 및 비교예	소수성 처리후의 마그네타이트 입자의 특성			
	평균 입경 (㎛)	BET 비표면적 (m^2/g)	Si의 함량 (Si/Fe: 원자%)	포화 자화도 (emu/g)
실시예 18	0.20	10.4	3.7	87.8
실시예 19	0.20	9.2	4.1	86.3
실시예 20	0.19	10.2	4.0	85.2
실시예 21	0.20	8.6	3.6	86.3
실시예 22	0.19	9.8	3.6	84.2
실시예 23	0.20	9.3	1.4	86.5
실시예 24	0.20	7.7	1.2	84.5

[표 5b]

실시예 및 비교예	소수성 처리 후의 마그네타이트 입자의 특성			
	퇴적된 소수성 처리제의 양		오일 흡수량 (ml/100g)	발열반응의 임계 온도 (℃)
	탄소의 양 (중량%)	C의 양으로 부터 산출된 퇴적양 (중량%)		
실시예 18	0.04	0.12	18	170
실시예 19	0.63	1.85	15	211
실시예 20	0.54	1.58	16	258
실시예 21	1.36	1.88	16	203
실시예 22	1.70	2.35	17	286
실시예 23	0.27	0.79	17	288
실시예 24	2.03	2.81	16	294

<자성 토너의 제조>

실시예 25 내지 26:

(토너 조성)

스티렌-n-부틸 아크릴레이트 공중합체

(공중합체 비율 = 85: 15,
Mw = 250,000, Tg = 62℃) 100 중량부

실시예 1 또는 5에서 수득한

자성 산화철 입자 80 중량부

정전하 제어제 1.5중량부

저분자량 에틸렌-프로필렌 공중합체 2중량부

상술한 조성을 갖는 혼합물을 140℃로 가열된, 한쌍의 롤을 갖는 롤밀에 의해 15분간 반죽하였다. 냉각시킨 후, 상기 혼합물을 조대 분쇄시킨 다음 분말화하여 입자를 수득하였다. 수득한 입자를 분류하여 미세 입자 및 거친 입자 분획을 제거하였다. 그 결과, 부피 평균 입경이 10.4 μm인 2종류의 자성 토너를 제조하였다[실시예 1에서 수득한 자성 산화철 입자를 함유하는 자성 토너(실시예 25) 및 실시예 5에서 수득한 자성 산화철 입자를 함유하는 다른 자성 토너(실시예 26)].

이렇게 제조한 자성 토너를 사용하여 2종류의 1성분계 발색제를 제조하였다. 각 1성분계 발색제를 제조된 상 밀도, 기록지의 배경영역에 형성된 포그 등에 대하여 시험하였다. 자성 토너를 페인트 교반기에 의해 교반시험하는 것을 비롯한 내구성 시험처리하여 자성 산화철 입자의 분말이 자성 토너로 부터 탈락되는지 여부에 대해 시험하였다. 그 결과, 실시예 25 및 26에서 수득한 자성 토너는 통상의 구형 자성 산화철 입자를 사용한 자성 토너에 비하여 높은 해상도를 갖는 상을 생성하였고 또 자성 산화철 입자의 탈락없는 높은 내구성을 나타내었다. 자성 입자의 탈락비율은 30 입자갯수% (실시예 25) 및 35 입자갯수% (실시예 26)이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
Fe에 대한 Si 환산으로 규소 0.9 내지 6.5 원자%를 함유하고, 평균 입경이 0.05 내지 0.50 μm이고, 각 입자의 표면에 날카롭지 않은 정상부를 갖는 다수 개의 산 모양 돌기를 갖고, 투영도 상으로 볼 때 각 입자의 표면에 형성된 산 모양 돌기의 갯수가 2 내지 30인 마그네타이트 입자.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 다음 일반식(I)과 (II)를 만족하는 마그네타이트 입자:

$0.10 \leq x/z \leq 0.40$ (I)

$0.05 \leq y/z \leq 0.30$ (II)

상기 식에서, x는 산 모양 돌기의 저부 길이를 나타내고, y는 산 모양 돌기의 높이를 나타내고, 그리고 z는 산 모양 돌기가 존재하는 마그네타이트 입자의 평균 입경을 나타낸다.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 각 입자의 표면 퇴적된 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 부터 선택된 하나 이상의 원소에 대한 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또는 이들의 혼합물을 갖는 마그네타이트 입자.

청구항 4.
제 3 항에 있어서, 퇴적된 하나 이상의 원소의 양이 마그네타이트 입자의 중량을 기준으로 각 원소로 환산하여 0.02 내지 10중량%인 마그네타이트 입자.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 각 입자의 표면에 커플링제, 규소 및 탄소수 15 이상의 지방산으로 부터 선택된 소수성 처리제 하나 이상이 퇴적된 마그네타이트 입자.

청구항 6.
제 5 항에 있어서, 퇴적된 적어도 하나의 소수성 처리제의 양이 마그네타이트 입자의 중량 기준으로 0.1 내지 10.0중량%인 마그네타이트 입자.

청구항 7.
제 3 항에 있어서, 퇴적된 각 입자의 표면에 커플링제, 규소 및 탄소수 15 이상의 지방산으로 부터 선택된 소수성 처리제 하나 이상이 퇴적된 마그네타이트 입자.

청구항 8.
제 7 항에 있어서, 퇴적된 적어도 하나의 소수성 처리제의 양이 마그네타이트 입자의 중량 기준으로 0.1 내지 10.0 중량%인 마그네타이트 입자.

청구항 9.
Fe에 대한 Si환산으로 규소 0.9 내지 6.5 원자%를 함유하고 평균 입경 0.05 내지 0.50μm를 갖는 제 1항에 따른 마그네타이트 입자의 갯수로 60% 이상을 포함하는 자성 토너용 자성 산화철 입자.

청구항 10.
제 9항에 있어서, 각 입자의 표면 퇴적된 Al, Ti, Mg, Si, Co, Zr, Mn 및 Zn으로 부터 선택된 하나 이상의 원소에 대한 산화물, 수산화물 또는 함수 산화물 또 는 이들의 혼합물을 갖는 자성 산화철 입자.

청구항 11.
제 10항에 있어서, 퇴적된 하나 이상의 원소의 양이 마그네타이트 입자의 중량을 기준으로 각 원소로 환산하여 0.02 내지 10중량%인 자성 산화철 입자.

청구항 12.
제 9항에 있어서, 각 입자의 표면에 커플링제, 규소 및 탄소수 15 이상의 지방산으로 부터 선택된 소수성 처리제 하나 이상이 퇴적된 자성 산화철 입자.

청구항 13.
제 12항에 있어서, 퇴적된 하나 이상의 소수성 처리제의 양이 마그네타이트 입자의 중량 기준으로 0.1 내지 10.0중량%인 자성 산화철 입자.

청구항 14.
제 10항에 있어서, 퇴적된 각 입자의 표면에 커플링제, 규소 및 탄소수 15 이상의 지방산으로 부터 선택된 소수성 처리제 하나 이상이 퇴적된 자성 산화철 입자.

청구항 15.
제 14항에 있어서, 퇴적된 하나 이상의 소수성 처리제의 양이 마그네타이트 입자의 중량 기준으로 0.1 내지 10.0중량%인 자성 산화철 입자.

청구항 16.
제 9항에 있어서, BET 비표면적이 3 내지 30 ㎡/g이고 포화 자화도가 80 내지 92 emu/g인 자성 산화철 입자.

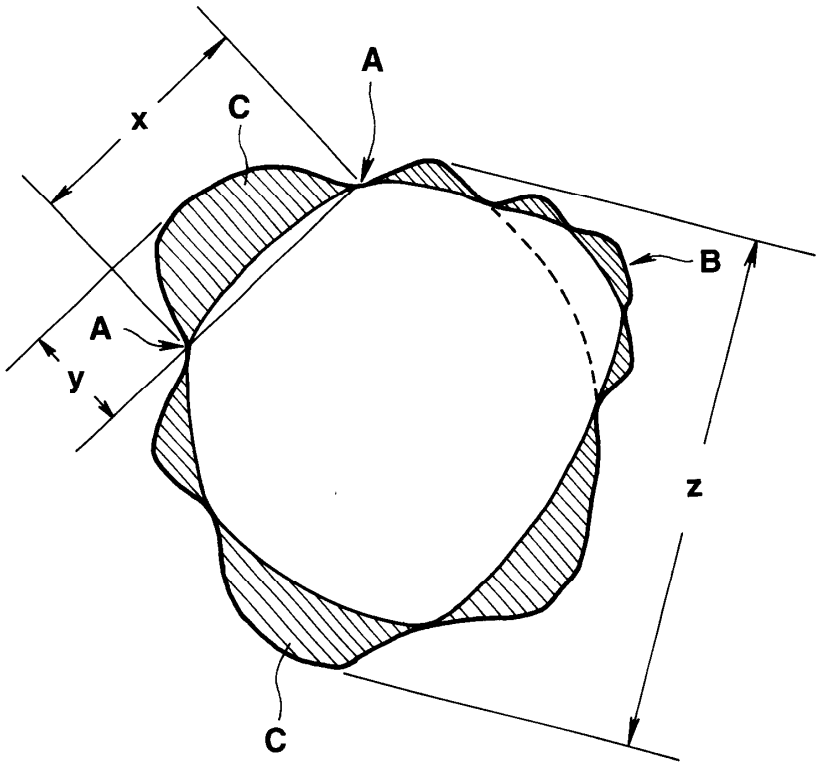
청구항 17.
제 9항에 있어서, Fe^{2+} 의 함량이 12 내지 24 중량%이고, 밀집도가 50이하이고, 대전 전하량이 +20 내지 -60μC/g인 자성 산화철 입자.

청구항 18.
제 12항에 있어서, 오일 흡수량이 20 ml/100g 이하인 자성 산화철 입자.

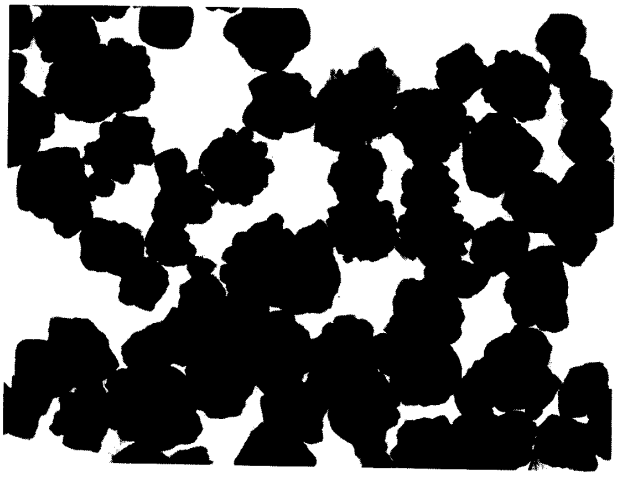
청구항 19.
제 9항의 자성 산화철 입자와 결착 수지를 포함하는 자성 토너,
청구항 20.
제 19항에 있어서, 자성 산화철 입자의 양이 상기 결착 수지 100중량부를 기준으로 20 내지 150중량부인 자성 토너.
청구항 21.
제 19항에 있어서, 부피 평균 입경이 3 내지 20㎛인 자성 토너.
청구항 22.
하기 2단계를 포함하는 자성 토너용 자성 산화철 입자의 제조방법:
제 1단계: 제일철 염 수용액 중의 제일철 염을 기준으로 수산화 알칼리 수용액 0.80 내지 0.99 당량과 제일철염 수용액을 반응시켜 제조된 수산화 제일철 콜로이드 함유 제일철 염 반응 수용액에 산소 함유 가스를 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열하고, Fe에 대한 Si환산으로 총 1.0 내지 8.0 원자%의 양으로 수용성 규산염의 수용액을 적어도 2번 나누어 반응 용액에 첨가하거나, 또는 첨가 할 Si 총량에 대해 0.5 내지 5.0중량%/분의 속도로 수용성 규산염의 수용액을 반응 용액에 적가하고, 반응시 Fe^{2+} 의 산화도(Fe^{3+} /전체 Fe)가 20% 이상일 때 반응 용액의 pH를 7.5 내지 9.5로 조정함으로써 마그네타이트 코어 입자를 제조하는 단계; 및
제 2단계: 제 1단계 종료후 반응 용액 중에 존재하는 잔류 Fe^{2+} 기준으로 수산화 알칼리 수용액 1.00당량 이상을 반응 용액에 첨가한 후 산소 함유 가스를 반응 용액에 통기시키면서 반응 용액을 70 내지 100℃로 가열함으로써 마그네타이트 코어 입자를 성장시키는 단계.

도면

도면1

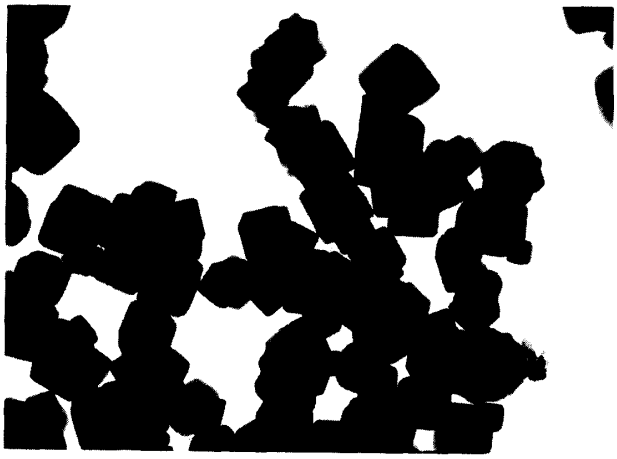


도면2



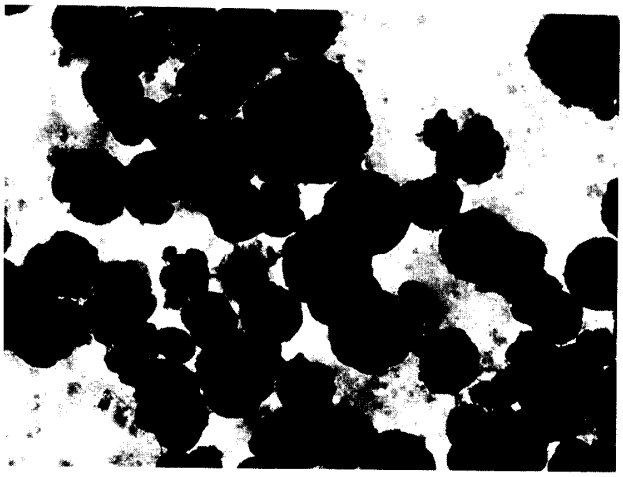
(×50000)

도면3



(×50000)

도면4



(×50000)

도면5



(×50000)