(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월18일
(11) 등록번호 10-1640699
(24) 등록일자 2016년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/083 (2006.01) *G03G 9/08* (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7023466
(22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
심사청구일자 2014년08월22일
(85) 번역문제출일자 2014년08월22일
(65) 공개번호 10-2014-0119758
(43) 공개일자 2014년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/052785
(87) 국제공개번호 WO 2013/115411
국제공개일자 2013년08월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-019519 2012년02월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP02167561 A*
JP2005107519 A*
JP2004061934 A*
JP2007065435 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고
(72) 발명자
우라타니 고즈에
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
마고메 미치히사
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **자성 토너**

(57) 요 약

본 발명은 결착 수지, 자성체 및 이형제를 포함하는 자성 토너 입자; 및 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며, 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며, 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상인 자성 토너에 관한 것이며, 자성 토너는 규정된 수치 범위내에 포함되는 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률 A 그리고 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률 B를 가지며, 결착 수지는 스티렌 수지를 함유하며, 이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유하며, 자성 토너의 연화 온도 및 연화점은 규정된 수치 범위내에 포함된다.

(72) 발명자

하세가와 유스케

일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

히로코 슈이치

일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

결착 수지, 자성체 및 이형제를 포함하는 자성 토너 입자; 및

자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자를 포함하며,

자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며,

금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며;

피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며 그리고 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 자성 토너가 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복률 A 및, 0.50 이상 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,

결착 수지는 스티렌 수지를 포함하며,

이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유하며,

자성 토너의 일정 하중 압출형 모세관 유량계를 사용하여 측정시 연화 온도 (Ts)는 60.0℃ 이상 75.0℃ 이하이고, 연화점 (Tm)은 120.0℃ 이상 150.0℃ 이하인 자성 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 자성 토너를 시차 주사 열량계로 측정시 흡열 피크가 60℃ 이상 90℃ 이하에 존재하는 자성 토너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 피복률 A의 변동 계수가 10.0 이하인 자성 토너.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 자성 토너의 글래스 전이 온도가 45℃ 이상 55℃ 이하인 자성 토너.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 테트라히드로푸란 (THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의하여 측정한 분자량 분포에서 5×10^{3} 이상 1×10^{4} 이하의 분자량 영역에 주요 피크 (M_A)가 존재하며, 1×10^{5} 이상 5×10^{5} 이하의 분자량 영역에 서브 피크(M_B)가 존재하며, 주요 피크 면적 (S_A) 및 서브 피크 면적 (S_B)의 총 면적합에 대한 주요 피크 면적의 비 [$S_A/(S_A+S_B)$]가 70% 이상인 자성 토너.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 프린터 및 복사기는 최근 수년간 아날로그로부터 디지탈로 이행이 진행되며, 잠상 재현성이 우수한 고 해상도에 대한 강한 수요가 있으면서 동시에, 특히 프린터에 관하여 에너지 절감 및 소형화에 대한 강한 수요가 존재한다.

[0003] 더 큰 에너지 절감과 소형화가 양립하기 위해서는 정착 유닛 및 현상 장치 (카트리지)의 간이화가 유효하다. 정착 필름은 열원 및 구성의 간이화를 용이하게 하는 정착 유닛의 일례이다. 이러한 정착 방법에서, 정착 필름을 개재하여 발열체에 기록 매체를 밀착시켜 정착을 실시하며, 그 결과 기록 매체 위에 토너의 융착시 우수한 열 효율을 얻는다.

[0004] 그러나, 훨씬 더 큰 실질적인 에너지 절감을 달성하기 위하여, 발열체의 열량 감소 및 저온에서의 정착이 가능한 시스템 및 재료의 개발이 요구된다. 필름 정착법에서의 정착시, 당접하는 가압 부재에 의하여 필름 및 기록 매체가 밀착되지만, 강한 압력이 가해지지 않으므로, 특히 토너의 정착 특성을 실질적으로 개선시켜야만 한다. 즉, 토너의 저온 정착성이 개선되어야만 한다.

[0005] 일반적으로, 저온 정착성을 개선시키고자 하는 노력은 종종 고온 환경에서 토너의 보존 안정성의 저하를 초래한다. 예를 들면, 저온에서 연화되는 토너 조성물을 사용할 경우, 토너는 고온 환경에서 블로킹될 수 있으며, 안정한 화상 농도를 얻을 수 없다. 그래서, 저온 정착성과 보존 안정성이 양립하도록 하는 것은 매우 곤란하였다.

[0006] 저온 정착성을 개선시키기 위한 기법으로서 토너 입자 모체의 결착 수지의 특성을 제어하는 것은 저온 정착성을 개선시키기 위한 기법으로서 공지되어 있다. 특허 문헌 1에서, 토너 중의 고 분자량 성분 및 저 분자량 성분 사이의 비를 제어하며, 토너의 유량계에 의하여 측정한 연화 온도 및 결착 수지의 연화 온도를 제어한다. 그러나, 고 분자량 성분의 양을 15 질량% 이상 50 질량% 이하의 넓은 범위내에서 제어하고 그리고 토너의 연화 온도가 150℃ 이하인 경우, 제어되는 온도 범위가 고온 영역내에 있으므로 저온·경압하에서 정착이 강하게 손상되는 것으로 판단된다. 그렇지 않으면, 특허 문헌 2에서 결착 수지의 분자량, 토너의 연화 온도, 1/2 법에 의한 토너의 융착 온도 (이하, "연화점"으로 지칭함) 및 토너의 글래스 전이 온도는 제어된다. 그러나, 이형제로서 고 융점의 탄화수소 왁스를 사용한 고속 정착 염려가 남아 있으며, 또한 연화 온도가 낮으므로, 토너의 보존 안정성과의 양립의 관점에서 개선의 여지가 있다.

[0007] 다른 한편으로, 보존 안정성을 개선시키기 위한 기법으로서 블로킹을 억제하기 위한 외첨제의 사용은 공지되어 있다. 토너 입자 모체의 노출을 억제할 수 있으며, 내블로킹성은 토너 입자를 외첨제로 피복시켜 개선될 수 있다. 그러나, 외첨제는 토너 입자로의 열 전도를 방해하므로 정착을 저해하며, 그 결과 외첨제만으로의 피복에 의하여서만 저온 정착성 및 보존 안정성 사이의 고도의 양립을 얻는 것은 매우 곤란하다.

[0008] 특허 문헌 3은 외첨제로서 입자 직경이 상이한 2종의 실리카 미립자 (개수 평균 1차 입자 직경은 25 ㎚ 이상 45 ㎚ 이상임)를 사용함으로써 실리카 미립자에 의한 토너 입자의 피복률이 낮더라도 보존 안정성이 유지될 수 있으며, 정착 저해도 억제될 수 있는 것으로 명시되어 있다. 그러나, 구체적인 정착성 평가에 대하여서는 언급되어 있지 않으며, 정착성에 대한 효과가 명확하지 않으며; 게다가, 피복률이 낮아서 연화되기 쉬운 토너 입자 모체를 사용할 경우 보존 안정성이 유지될 수 있는지의 여부에 대한 우려가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 공보 제07-199529호

(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 공보 제05-297630호

(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 공보 제2011-133675호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 언급한 문제를 해소할 수 있는 자성 토너를 제공한다. 즉, 본 발명은 높은 정도의 저온 정착성 및 보존 안정성을 동시에 달성하는 자성 토너를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률 A 및, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무

기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률 B 사이의 관계를 규정하며 그리고, 자성 토너 입자를 구성하는 이형제 및 결착 수지 및 자성 토너의 연화 온도 및 연화점을 규정함으로써 문제점을 해소할 수 있다는 점을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 달성되었다.

[0012] 그래서, 본 발명은

[0013] 결착 수지, 자성체 및 이형제를 포함하는 자성 토너 입자; 및 자성 토너 입자의 표면 위에는 존재하는 무기 미립자를 포함하며,

[0014] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며,

[0015] 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자의 총 질량에 대하여 85 질량% 이상이며;

[0016] 피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며 그리고 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 자성 토너가 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복률 A 및 0.50 이상 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,

[0017] 결착 수지는 스티렌 수지를 함유하며,

[0018] 이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유하며,

[0019] 자성 토너의 일정 하중 압출형 모세관 유량계를 사용하여 측정시 연화 온도 (Ts)는 60.0℃ 이상 75.0℃ 이하이고, 연화점 (Tm)은 120.0℃ 이상 150.0℃ 이하이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 저온, 경압 정착 유닛 구성에서의 우수한 정착성을 나타내며 그리고 고온 환경에서 보관하더라도 안정한 화상 밀도를 제공하는 자성 토너를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 정착 유닛의 일례를 나타내는 도면이다.

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

도 3은 실리카 첨가 부수 및 피복률 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 4는 외첨제에 의한 피복률 및 정지 마찰 계수의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 5는 자성 토너의 분자량 분포 곡선이다.

도 6은 무기 미립자의 외첨 및 혼합에 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 7은 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 8은 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 도면이다.

도 9는 초음파 분산 시간 및 피복률 사이의 관계의 일례를 나타내는 도면이다.

도 10은 일정 하중 압출형 모세관 유량계를 사용하여 측정한 자성 토너의 유동 곡선의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 자성 토너 (또한 이하 토너로 약칭함)는,

[0023] 결착 수지, 자성체 및 이형제를 포함하는 자성 토너 입자; 및 자성 토너 입자의 표면 위에는 존재하는 무기 미립자를 포함하는 자성 토너이며;

[0024] 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자가 금속 산화물 미립자를 포함하며,

[0025] 금속 산화물 미립자가 실리카 미립자를 함유하며 그리고 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자를 임의로 함유하며, 실리카 미립자의 함유량이 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자의 총 질량에 대하여 85 질

량% 이상이며;

[0026] 피복률 A (%)가 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률이며 그리고 피복률 B (%)가 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률인 경우, 자성 토너가 45.0% 이상 70.0% 이하의 피복률 A 및, 0.50 이상 0.85 이하의 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A]를 가지며,

[0027] 결착 수지는 스티렌 수지를 함유하며,

[0028] 이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유하며,

[0029] 자성 토너의 일정 하중 압출형 모세관 유량계를 사용하여 측정시 연화 온도 (Ts)는 60.0℃ 이상 75.0℃ 이하이고, 연화점 (Tm)은 120.0℃ 이상 150.0℃ 이하이다.

[0030] 우선, 본 발명에 관한 정착 유닛의 모식도가 도 1에 도시되어 있다. 그러나, 본 발명의 자성 토너는 도 1의 정착 유닛 구성에 사용하는 것에 한정되지 않는다.

[0031] 정착 단계에서, 발열체 (53)에 의하여 생성된 열은 내열 필름 (55)을 통하여 전달되며, 용융·변형을 촉진시킨다. 게다가, 지지 롤러 (58)에 의하여 압력을 가하며, 용융된 토너는 종이 등의 기록 매체에 정착된다. 에너지 절감을 위하여 발열체로부터의 열량이 감소될 경우 토너를 기록 매체에 안정하게 정착시키기 위하여, 열을 하층(기록 매체측)에서의 토너로 효율적으로 전달하고, 토너 그 자체는 신속하게 용융되어야만 하며, 기록 매체에 대한 그의 접착력은 증가되어야만 한다.

[0032] 본 발명의 자성 토너 중의 결착 수지는 스티렌 수지를 함유하며, 본 발명의 자성 토너 중의 이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유한다. 모노에스테르 화합물 및 디에스테르 화합물은 스티렌 수지와 바람직하게 상용되어 결착 수지를 연화시키며, 이들은 또한 그 자체의 샤프 멜트성이 높으므로 상용되지 않은채 존재하는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물은 정착 영역에서 신속하게 용융된다. 이때, 용융된 이형제는 결착 수지를 가소화시키고, 입자-대-입자 접착력을 증가시키며, 입자간 간극 (공기층)을 제거할 수 있다. 결과는 열 전도성이 우수하며, 저온 정착에 매우 유리하다. 바람직한 이형제의 구체적인 예는 하기에 제공되어 있으나, 예를 들면 샤프 멜트성이 불량하므로 탄화수소형 이형제는 저온 정착성에서의 개선을 제공하지 못한다.

[0033] 게다가, 일정 하중 압출형 모세관 유량계를 사용하여 측정시 자성 토너의 연화 온도 (Ts)는 60.0℃ 이상 75.0℃ 이하이고, 연화점 (Tm)은 120℃ 이상 150℃ 이하인 것이 중요하다. 바람직하게는, 연화 온도 (Ts)는 65.0℃ 이상 75.0℃ 이하이고, 연화점 (Tm)은 125.0℃ 이상 140.0℃ 이하이다. 연화 온도 (Ts) 및 연화점 (Tm) 모두는 자성 토너의 용융을 쉽게하는 지표이며, 정착 유닛의 가열에 불리한 저온 환경에서 발열체로부터의 열량도 또한 낮게 되는 경우 특히 자성 토너의 연화 온도 (Ts)는 상기 제시된 범위내로 제어되는 것이 중요하다. 낮은 정착 온도의 경우, 내열 필름 및 지지 롤러에 의하여 형성되는 정착 영역내의 기록 매체의 온도는 종이의 경우 100℃ 이하일 수 있다. 그러한 온도에서도 자성 토너를 연화시켜 압력에 의하여 입자를 신속하게 밀착되도록 제어를 실시함으로써, 토너 입자간 공극이 제거되며, 열 전도는 효율적으로 실시될 수 있으므로 정착에 유리하다.

[0034] 상기 낮은 온도에서 자성 토너를 연화시키는 용이성은 연화 온도 (Ts)에 의하여 고도로 제어될 수 있다. 연화 온도 (Ts)가 75.0℃ 이하인 경우, 상기 기재된 바와 같은 정착에 엄격한 조건하에서조차 자성 토너는 용이하게 용융되며, 정착이 우수하게 실시된다. 그러나, 60.0℃ 미만의 연화 온도 (Ts)가 저온 정착에 바람직한 반면, 보존 안정성의 관점에서는 바람직하지 않다.

[0035] 연화 온도 (Ts)는 이형제의 조성 및 결착 수지 중의 저 분자량 중합체의 함유량을 사용하여 상기 제시된 범위내로 조절될 수 있다. 예를 들면, 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 이형제에 사용할 경우, 이형제의 일부는 본 발명에 사용된 스티렌 수지와 상용화되고, 수지의 연화를 촉진시키며, 그 결과 연화 온도 (Ts)가 저하될 수 있다. 게다가, 결착 수지 중 저 분자량 중합체가 차지하는 비율이 크고 그리고 저 분자량 중합체의 피크 분자량을 감소시킴으로써 연화 온도 (Ts)를 낮게 조절할 수 있으나, 상기 언급한 바와 같이, 60.0℃ 미만의 연화 온도 (Ts)는 보존 안정성의 열화로 인하여 바람직하지 않다.

[0036] 본 발명의 자성 토너는 고 분자량 중합체를 함유할 수 있으나, 고 분자량 중합체는 용융 온도가 높기 때문에 정착 조건에 의존하여 용융되지 않으면서 기록 매체에 대한 접착력은 발생하지 않을 수 있으며, 입자 응집물이 형성 및 잔존할 수 있어서 열 전도를 저해할 수 있다. 그 결과, 결착 수지 중의 고 분자량 중합체의 함유량을 조절하여 자성 토너의 연화점 (Tm)을 120.0℃ 이상 150.0℃ 이하로 제어하여야만 한다. 연화점 (Tm)이 150.0℃를

초과할 경우, 자성 토너의 용융이 저해되며, 양호한 품질의 정착이 실시되지 않는다. 다른 한편으로, 연화점(Tm)이 120.0℃ 미만인 경우, 고온 영역에서의 탄성은 저하되며, 고온 오프셋이 발생한다.

[0037] 무기 미립자의 부착 상태에 관하여 그리고, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복율을 피복율 A로 하면, 본 발명의 자성 토너는 피복률 A가 45.0% 이상 70.0% 이하인 것이 중요하다. 이러한 피복률 A는 45.0% 이상 65.0% 이하인 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 자성 토너 입자는 저온 정착성이 우수하지만, 고온 환경하에서 내블로킹성인 보존 안정성 및 저온 정착성을 고도로 양립하도록 하기 위하여, 무기 미립자의 부착 상태를 제어하는 것이 중요하다. 피복률 A를 45.0% 이상으로 함으로써, 자성 토너 입자 모체의 노출을 억제하고, 고온 환경에서의 보존 안정성을 개선시킬 수 있다. 다른 한편으로, 무기 미립자는 피복률 A가 70.0%보다 높게 하기 위하여 다량으로 외첨하여야만 한다. 그러한 경우에서 외첨 방법을 고안하더라도, 자성 토너 입자로부터 유리된 무기 미립자에 의하여 정착시 열 전달 효율이 악화될 것이며, 저온 정착성이 악화될 것이다.

[0039] 게다가, 피복률 A를 45.0% 이상 70.0% 이하가 되도록 함으로써 상기 논의한 바와 같이 보존 안정성을 개선시킬 수 있는 것 이외에 저온 정착성에 대한 효과를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이는 무기 미립자에 의한 베어링 효과의 발생 및 반 데르 발스힘의 저하로 인한 자성 토너 사이의 응집력과 장치 부재에 대한 부착력의 저하로 인한 것이다. 이로 인하여, 현상 장치내에서 정전 잠상 담지체로 현상되는 자성 토너는 응집되지 않고 느슨한 상태로 있으며, 최밀 충전 구조에 근접한 상태에 있는 것으로 가정한다. 게다가, 정전 잠상 담지체로부터 종이 등의 기록 매체로 자성 토너가 전사될 경우에도 정전 잠상 담지체로의 부착력은 또한 감소되며, 양호한 전사성이 나타난다. 그 결과, 미정착 화상의 표면이 평활하며 그리고 자성 토너가 최밀 충전 구조에 근접하는 상태로 존재하므로 정착 영역에서는 양호한 열 전도성을 나타낸다. 이는 저온 정착성을 개선시키는데 크게 기여하는 것으로 판단된다.

[0040] 피복률 A에 의하여 나타난 무기 미립자는 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자 및 또한 그의 상층에 존재하는 비교적 높은 자유도를 갖는 무기 미립자를 포함한다. 여기서, 자성 토너 사이의 응집력의 감소 및 장치 부재와의 부착력의 감소에 대한 이유로는 자성 토너 입자 사이에 그리고 자성 토너와 각종 장치 부재 사이에 존재할 수 있는 무기 미립자의 영향인 것으로 판단된다.

[0041] 무엇보다도, 평판 및 입자 사이에 생성된 반 데르 발스 힘 (F)은 하기 수학식에 의하여 나타난다.

[0042] $F = H \times D/12Z^2$

[0043] 상기 수학식에서, H는 하마커(Hamaker) 상수이며, D는 입자의 직경이며, Z는 입자 및 평판 사이의 거리임.

[0044] 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 취급한다.

[0045] 상기 수학식에 의하면, 반 데르 발스 힘 (F)은 평판과 접촉하는 입자의 직경에 비례한다. 이를 자성 토너 표면에 적용하면, 자성 토너 입자가 평판과 접촉되는 것보다 입자 크기가 더 작은 무기 미립자가 평판과 접촉되는 것이 반 데르 발스 힘 (F)이 더 작다. 즉, 자성 토너 입자 및 정착 필름 사이의 직접 접촉의 경우보다는 외첨제로서 제공된 무기 미립자를 통한 접촉의 경우 반 데르 발스 힘이 더 작다.

[0046] 게다가, 정전 부착력은 경영력(reflection force)으로 간주될 수 있다. 경영력은 입자 전하 (q)의 제곱에 직접 비례하며, 거리의 제곱에 반비례하는 것으로 공지되어 있다.

[0047] 자성 토너의 대전을 고려할 경우, 이는 전하를 갖는 것은 무기 미립자가 아니라, 자성 토너 입자의 표면이다. 이로 인하여, 자성 토너 입자 표면 및 평판 (여기서는 정착 필름) 사이의 거리가 증가함에 따라 경영력이 감소된다.

[0048] 즉, 자성 토너 표면이 경우 자성 토너 입자가 무기 미립자의 개재를 통하여 평판과 접하게 되는 경우, 자성 토너 입자 표면과 평판 사이의 거리를 설정하며, 그 결과 경영력이 저하된다.

[0049] 상기 기재된 바와 같이, 자성 토너 입자 표면에 무기 미립자가 존재하며 그리고 무기 미립자가 개재되어 자성 토너가 정착 필름과 접하게 됨으로써 자성 토너 및 정착 필름 사이에 발생하는 반 데르 발스 힘 및 경영력이 감소된다. 즉, 자성 토너 및 정착 필름 사이의 부착력이 저하된다.

[0050] 자성 토너 입자가 정착 필름과 직접 접촉하거나 또는 무기 미립자를 개재하여 접촉되는지의 여부는 자성 토너

입자 표면을 피복하는 무기 미립자의 양, 즉 무기 미립자에 의한 피복률에 의존한다.

[0051] 무기 미립자에 의한 높은 피복률에서 자성 토너 입자 및 정착 필름 사이의 직접 접촉에 대한 기회는 감소되며, 자성 토너는 정착 필름으로 점착되는 것이 곤란한 것으로 판단된다. 다른 한편으로, 무기 미립자의 낮은 피복률에서 자성 토너는 정착 필름에 쉽게 점착되며 정착 필름으로부터 낮은 이형성을 나타내는 경향이 있다.

[0052] 무기 미립자에 의한 피복률은 -무기 미립자 및 자성 토너가 구체 형상을 갖는다는 가정하에- 수학식을 사용하여 계산할 수 있다. 그러나, 무기 미립자 및/또는 자성 토너가 구체 형상을 갖지 않으며 그리고 또한 무기 미립자가 토너 입자 표면에서 응집된 상태로 존재할 수 있는 경우가 다수 존재한다. 그 결과, 제시된 기법을 사용하여 유래되는 피복률은 본 발명과 관련이 없다.

[0053] 본 발명자들은 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 자성 토너 표면의 관찰을 실시하며, 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자 표면의 실제 피복에 대한 피복률을 구하였다.

[0054] 일례로서, 피복률 이론치 및 피복률 실측치는 분쇄법에 의하여 제공된 자성 토너 입자 (자성체 함유량 = 43.5 질량%)에 실리카 미립자의 상이한 양 (자성 토너 입자 100 질량부에 대한 실리카 첨가 부수)을 첨가하여 생성된 혼합물에 대하여 구하였으며, 체적-평균 입자 직경 (Dv)은 8.0 ㎛이었다(도 2 및 도 3 참조). 15 ㎚의 체적-평균 입자 직경 (Dv)을 갖는 실리카 미립자를 실리카 미립자에 사용하였다. 피복률 이론치의 계산의 경우, 2.2 g/㎤은 실리카 미립자의 진비중에 사용하였으며; 1.65 g/㎤은 자성 토너의 진비중에 사용하였으며; 15 ㎚ 및 8.0 ㎛의 입자 직경을 갖는 단분산 입자는 각각 실리카 미립자 및 자성 토너 입자에 대하여 추정하였다.

[0055] 도 2에 도시한 바와 같이, 실리카 미립자의 첨가 부수가 증가됨에 따라 피복률 이론치는 100%를 초과한다. 다른 한편으로, 관찰에 의하여 얻은 실제 피복률은 실리카 미립자의 첨가 부수와 함께 변동되지만, 100%를 초과하지 않는다. 이는 실리카 미립자가 자성 토너 표면에서 일부 응집체로서 존재하거나 또는 실리카 미립자가 구체가 아닌 영향이 크기 때문이다.

[0056] 게다가, 본 발명자의 검토에 의하면, 실리카 미립자의 첨가량이 동일하더라도 외첨 기법에 의하여 피복률은 변동되는 것으로 밝혀졌다. 즉, 무기 미립자의 첨가량으로부터 특별하게 피복률을 구하는 것은 불가하다 (도 3 참조). 여기서, 외첨 조건 A는 도 6에 도시된 장치를 사용하여 5 분의 처리 시간 동안 1.0 W/g에서의 혼합을 지칭한다. 외첨 조건 B는 4,000 rpm에서 2 분의 처리 시간 동안 FM10C 헨셀(Henschel) 믹서 (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.))를 사용한 혼합을 지칭한다.

[0057] 상기 제공된 이유로, 본 발명자들은 자성 토너 표면의 SEM 관찰에 의하여 얻은 무기 미립자 피복률을 사용하였다.

[0058] 게다가, 상기 설명한 바와 같이, 무기 미립자에 의하여 피복률을 상승시켜 부재에 대한 부착력을 저하시킬 수 있는 것으로 판단된다. 그러므로, 무기 미립자에 의한 피복률과 부재와의 부착력에 대하여 테스트를 실시하였다.

[0059] 자성 토너의 피복률 및 부재와의 부착력 사이의 관계는 실리카 미립자에 의한 피복률이 상이한 구형 폴리스티렌 입자 및 알루미늄 기판 사이의 정지 마찰 계수를 측정하여 간접적으로 추측하였다.

[0060] 구체적으로, 실리카 미립자에 의한 피복률 (SEM 관찰에 의하여 구한 피복률)을 변경시킨 구형 구형 폴리스티렌 입자 (중량 평균 입자 직경 (D4) = 7.5 ㎛)를 사용하여 피복률 및 정지 마찰 계수 사이의 관계를 구하였다.

[0061] 보다 구체적으로, 실리카 미립자를 첨가한 구형 폴리스티렌 입자를 알루미늄 기판에 가압한다. 가압을 변경시키면서 기판을 좌우로 이동시키고, 발생한 응력으로부터 정지 마찰 계수를 계산하였다. 이를 각각 상이한 피복률에서 구형 폴리스티렌 입자에 대하여 실시하였으며, 피복률 및 정지 마찰 계수 사이에서 얻은 관계를 도 4에 도시한다.

[0062] 상기 기법에 의하여 구한 정지 마찰 계수는 구형 폴리스티렌 입자 및 기판 사이에 작용하는 반 데르 발스 힘 및 경영력의 합과 상관관계를 갖는 것으로 판단된다. 도 4에 도시한 바와 같이, 실리카 미립자에 의한 더 높은 피복률은 더 낮은 정지 마찰 계수를 발생하는 경향을 나타낸다. 보다 구체적으로, 무기 미립자에 의한 높은 피복률을 나타내는 자성 토너는 부재와의 낮은 부착력을 갖는 것으로 추측된다.

[0063] 다른 한편으로, 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 표면의 피복률을 피복률 B (%)로 하면, 피복률 A에 대한 피복률 B의 비 [피복률 B/피복률 A, 또한 이하에서 B/A로 약칭함]는 0.50 이상

0.85 이하이다.

[0064] 피복률 B는 후술하는 유리 공정에서 유리되지 않는 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자에 의한 피복률을 나타낸다. 피복률 B로 나타낸 무기 미립자는 자성 토너 입자의 표면에 반매립된 상태로 고착되어 현상 장치 내에서 마찰 대전 등에 의하여 토너가 전단 처리될 때조차 이동되지 않는 것으로 판단된다.

[0065] 본 발명에서는 B/A가 0.50 이상 0.85 이하인 것이 중요하며, B/A는 0.55 이상 0.80 이하인 것이 바람직하다.

[0066] B/A가 0.50 이상 0.85 이하라는 것은 자성 토너 입자의 표면에 고착된 무기 미립자가 임의의 정도로 존재하며, 그 외에 무기 미립자가 용이하게 유리될 수 있는 상태 (자성 토너 입자로부터 분리된 거동이 가능한 상태)로 바람직한 양으로 존재한다는 것을 의미한다.

[0067] 본 발명자들은 무기 미립자의 동일한 총량에서 0.50 미만의 B/A에 비하여, B/A가 0.50 이상이 되며 그리고 무기 미립자가 자성 토너 입자에 특정한 정도로 매립되어 자성 토너의 정착성이 개선된다는 것을 발견하였다. 이에 대한 이유는 하기와 같이 판단한다.

[0068] 유리된 무기 미립자는 서로 쉽게 응집되어 응집체를 형성하며, 이는 열 전도를 저해하고 그리고 자성 토너 입자의 용융을 방해한다. B/A를 증가시킴으로써, 이들 무기 미립자는 감소될 수 있으며, 열은 효율적으로 전달될 수 있다.

[0069] 게다가, 본 발명자들은 자성 토너의 연화 온도 (Ts) 및 B/A를 상기 제시된 범위내에 있게 함으로써, 정착성의 개선에 대하여 상승작용을 나타내는다는 것을 발견하였다. 이에 대한 이유는 하기와 같은 것으로 판단된다. 유리 가능한 무기 미립자가 본래 적게 되며, 그 외에 정착 영역에서 이러한 무기 미립자가 순간적으로 자성 토너 입자에 매립되며, 그로 인하여 자성 토너 입자는 서로 밀접하게 되어 열 전도가 증가된다. 이로 인하여 무기 미립자에 의한 자성 토너 입자의 높은 피복률의 경우 우수한 저온 정착성이 나타나는 것으로 판단된다.

[0070] 다른 한편으로, 유리 가능한 무기 미립자는 자성 토너 표면에서의 슬라이딩에 의하여 베어링과 같은 효과를 제공하며, 자성 토너가 응집되는 것을 억제하며, 또한 장치 부재와 그리고 자성 토너 사이의 부착력의 감소가 쉬워진다. 이로 인하여, 현상기내에서 정전 잠상 담지체의 위에 현상된 자성 토너가 응집되지 않고 느슨한 상태로 있으며, 최밀 충전에 가까운 상태인 것으로 추측한다. 게다가, 장치 부재와의 부착력의 감소가 쉬워지므로, 자성 토너가 기록 매체에 정전 잠상 담지체로부터 전사될 때 전사성이 개선되며, 미정착 화상의 표면이 평편하고 그리고 평활하게 되는 것으로 판단된다. 그래서, 자성 토너가 최밀 충전에 가까운 상태로 기록 매체에 적재될 수 있으며, 발열체로부터의 열은 자성 토너에 균일하게 그리고 효율적으로 부여될 수 있다. 이로 인하여, B/A는 0.85 이하로 제어되는 것이 바람직하다. B/A를 0.50 이상 0.85 이하로 함으로써, 유리 가능한 무기 미립자가 적절하게 존재하며, 그 결과 상기 제공된 이유로 인하여 우수한 정착성을 얻는 것으로 판단된다.

[0071] 게다가, 저온 정착의 관점에서 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 본 발명의 자성 토너를 측정할 때 흡열 피크는 60℃ 이상 90℃ 이하에 존재하는 것이 바람직하다. 60℃ 이상 80℃ 이하가 더욱 바람직하다. 60℃ 이상 90℃ 이하에서의 흡열 피크의 존재는 자성 토너내의 이형제가 이러한 온도 범위에서 용융되고, 결착 수지를 가소화시킨다는 것을 나타낸다. 90℃ 이하에서 흡열 피크의 존재는 저온 정착에 유리하므로 바람직하다. 다른 한편으로, 흡열 피크가 60℃ 미만에 있을 경우, 자성 토너의 보존 안정성은 저하되는 경향이 있다. 이러한 흡열 피크는 이형제의 조성을 사용하여 상기 제시한 범위로 조절될 수 있다. 구체적으로, 이형제의 분자량을 감소시켜 흡열 피크를 저하시킬 수 있다.

[0072] 본 발명에서 피복률 A의 변동 계수는 10.0% 이하인 것이 바람직하다. 8.0% 이하가 더욱 바람직하다. 10.0% 이하의 피복률 A의 변동 계수의 요건은 무기 미립자가 자성 토너 입자의 표면을 균일하게 피복한다는 것을 나타낸다. 게다가, 자성 토너 입자 사이의 피복률 A의 변동이 적은 것으로 나타난다. 이로 인하여, 자성 토너 입자 모체의 작은 비율만이 노출되며, 노출된 영역 사이의 접촉 빈도는 낮으며, 그 결과 보존 안정성이 추가로 개선된다. 게다가, 토너-대-토너 응집력도 또한 감소되며 그리고 기록 매체에 최밀 충전 구성이 용이하게 가정되므로, 이는 저온 정착에 이롭다. 변동 계수를 10.0% 이하로 하는 기법에는 특별한 한정은 없지만, 자성 토너 입자의 표면에 걸쳐 고도로 실리카 미립자 등의 금속 산화물 미립자를 확산시킬 수 있는, 후술하는 외첨 장치 및 기법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0073] 자성 토너의 글래스 전이 온도 (Tg)는 본 발명에서 45℃ 이상 55℃ 이하인 것이 바람직하다. 50℃ 이상 55℃ 이하가 더욱 바람직하다. 자성 토너의 글래스 전이 온도는 보존 안정성에 영향을 미친다. 지금까지 기재한 바와 같이, 본 발명에서 보존 안정성은 무기 미립자를 자성 토너 입자의 표면에 부착된 상태를 제어하여 실질적으로 개선되지만; 글래스 전이 온도가 45℃ 미만인 경우, 자성 토너 사이의 블로킹은 고온 환경에서 쉽게 발생하

는 경향이 있다. 다른 한편으로, 글래스 전이 온도가 55℃를 초과할 경우, 연화 온도 (Ts)는 높으며, 저온 정착성은 저하되는 경향이 있다. 이러한 자성 토너의 글래스 전이 온도는 예를 들면 결착 수지의 조성, 이형제의 종류 및 결착 수지의 분자량을 사용하여 제어할 수 있다.

[0074] 본 발명의 자성 토너 중의 테트라히드로푸란 (THF)-가용분의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의하여 측정시 5×10^3 이상 1×10^4 이하의 분자량 영역에서 주요 피크 (M_A) 및, 1×10^5 이상 5×10^5 이하의 분자량 영역에서 서브 피크 (M_B) 및, 70% 이상의 주요 피크 면적 (S_A) 및 서브 피크 면적 (S_B)의 총 면적합에 대한 주요 피크 면적의 비 $[S_A/(S_A + S_B)]$를 갖는 것이 바람직하다.

[0075] 여기서, 도 5에 도시한 바와 같이, 주요 피크 (M_A) 및 서브 피크 (M_B) 사이에는 최소값 (M_{Min})이 존재하며, 분자량 400으로부터 최소값 (M_{Min})으로의 분자량 분포 곡선의 면적을 S_A로 지정하고, 최소값 (M_{Min})으로부터 분자량 5×10^6으로의 분자량 분포 곡선의 면적을 S_B로 지정한다.

[0076] 주요 피크 분자량 (M_A)을 5×10^3 이상 1×10^4 이하의 낮은 영역으로 제어하여 저온 정착을 훨씬 더 큰 정도로 달성할 수 있다. 주요 피크 분자량 (M_A)이 1×10^4를 초과할 경우 저온 정착성이 저하되는 경향이 있는 한편, 5×10^3 미만은 보존 안정성의 측면에서 유리하지 않을 수 있다. 게다가, 1×10^5 이상 5×10^5 이하의 서브 피크 분자량 (M_B)을 가져서 우수한 내오프셋성을 유지할 수 있다. 고온 오프셋은 1×10^5 미만에서 쉽게 생성될 수 있는 한편, 5×10^5 초과는 정착 문제 발생으로 인하여 유리하지 않을 수 있다. 여기서, 주요 피크 면적 (S_A) 및 서브 피크 면적 (S_B)의 총 면적합에 대한 주요 피크 면적의 비 $[S_A/(S_A + S_B)]$가 70% 이상인 경우 저온 정착은 내오프셋성과 양립할 수 있어서 바람직하다. 70% 미만은 저온 정착성에 기여하는 5×10^3 이상 1×10^4 이하의 분자량의 성분이 적으므로 유리하지 않을 수 있다.

[0077] 저 분자량 수지 및 고 분자량 수지의 조합을 사용하여 고려 중인 분자량 분포를 조절할 수 있다. 여기서, "저 분자량 수지"는 피크 분자량이 약 4,000 내지 20,000인 하기 기재된 스티렌 수지가 주성분인 수지를 지칭한다. 다른 한편으로, "고 분자량 수지"는 피크 분자량이 약 100,000 내지 600,000인 하기 기재된 스티렌 수지가 주성분인 수지를 지칭한다.

[0078] 본 발명의 자성 토너 중의 결착 수지는 스티렌 수지를 함유하는 한편, 이형제는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유한다. 상기 기재한 바와 같이, 이는 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물이 스티렌 수지와 적절하게 상용되어 수지에 대한 우수한 저온 정착성 및 보존 안정성을 제공하기 때문이다.

[0079] 스티렌 공중합체, 예를 들면 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 에테르 공중합체, 스티렌-비닐 에틸 에테르 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 및 스티렌-말레에이트 공중합체는 극성을 가지며 그리고 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물과의 상용성이 높아서 특히 바람직하다. 이들 중 단 1종을 사용할 수 있거나 또는 복수종을 병용하여 사용할 수 있다.

[0080] 다른 한편으로, 이형제는 상기 기재한 바와 같은 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물을 함유한다. 이들 둘 중에서, 에스테르 화합물은 직쇄 형태를 취하기가 쉬우며 그리고 결착 수지와의 상용성이 높으므로 모노에스테르 화합물은 우수한 저온 정착성을 제공한다. 모노에스테르 화합물의 바람직한 구체예는 지방산 에스테르, 예컨대 카르나우바 왁스 및 몬탄산 에스테르 왁스를 주성분으로 하는 왁스; 탈산 처리한 카르나우바 왁스 등의 지방산 에스테르로부터의 산 성분의 부분 또는 완전 탈산에 의하여 제공된 모노에스테르 화합물; 예를 들면 식물성 오일 또는 지방의 수소화에 의하여 얻은 모노에스테르 화합물; 히드록실 기를 함유하는 메틸 에스테르 화합물; 및 스테아릴 스테아레이트 및 베헤닐 베헤네이트 등의 포화 지방산 모노에스테르를 들 수 있다. 게다가, 디에스테르 화합물의 바람직한 구체예로는 디베헤닐 세바케이트, 노난디올 디베헤네이트, 디베헤닐 테레

프탈레이트 및 디스테아릴 테레프탈레이트를 들 수 있다. 게다가 전술한 모노에스테르 화합물 또는 디에스테르 화합물 이외에, 본 발명에 사용된 이형제는 또한 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내의 또다른 공지의 왁스를 함유할 수 있다.

[0081] 결착 수지 총량에 대하여 나타낸 이형제 함유량은 바람직하게는 1.0 질량% 이상 30.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 질량% 이상 25.0 질량% 이하이다.

[0082] 이형제 함유량이 1.0 질량% 미만인 경우 저온 오프셋에 대한 억제 효과는 저하되는 경향이 있는 한편, 30.0 질량%를 초과할 경우 장시간 보존 안정성은 저하되는 경향이 있으며, 전사 효율에서의 저하는 예를 들면 자성 토너 표면으로의 삼출로 인하여 자성 토너 대전의 균일성 저하에 의하여 전사 효율의 저하가 유발될 수 있다.

[0083] 본 발명의 자성 토너 중에 존재하는 자성체로는 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등의 철 산화물; 철, 코발트 및 니켈 등의 금속; 및 알루미늄, 구리, 마그네슘, 주석, 아연, 베릴륨, 칼슘, 망간, 셀레늄, 티탄, 텅스텐 및 바나듐 등의 금속과 상기 금속의 합금 및 혼합물을 들 수 있다.

[0084] 자성체의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)은 바람직하게는 0.50 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 ㎛ 내지 0.30 ㎛이다.

[0085] 795.8 kA/m의 자기장 인가에 대한 자성 특성에 관하여, 항자력 (Hc)은 1.6 내지 12.0 kA/m이 바람직하며; 자화 강도 (σs)는 바람직하게는 50 내지 200 Am²/kg, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 Am²/kg이고; 잔류 자화 (σr)는 바람직하게는 2 내지 20 Am²/kg이다.

[0086] 본 발명의 자성 토너 중의 자성체의 함유량은 바람직하게는 35 질량% 이상 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상 50 질량% 이하이다.

[0087] 자성 토너 중의 자성체의 함유량이 35 질량% 미만인 경우, 현상 슬리브내의 자석 롤러의 자기 인력이 저하되며, 포깅은 악화되는 경향이 있다.

[0088] 다른 한편으로, 자성체의 함유량이 50 질량%를 초과할 경우, 현상성은 저하되는 경향이 있으며, 화상 농도는 저하될 수 있다.

[0089] 자성 토너 중의 자성체의 함유량은 퍼킨엘머 인코포레이티드(PerkinElmer Inc.)로부터의 TGA Q5000IR 열 분석기를 사용하여 측정할 수 있다. 측정 방법에 관하여, 자성 토너는 상온으로부터 900℃로 질소 대기하에서 25℃/분의 승온 속도로 가열하고; 100 내지 750℃의 감량 질량은 자성 토너로부터 자성체를 제하여 제공된 성분으로 하고, 잔류 질량은 자성체의 양으로 한다.

[0090] 하전 제어제를 본 발명의 자성 토너에 첨가하는 것이 바람직하다. 게다가, 음의 대전성 토너는 본 발명의 토너에 바람직하다.

[0091] 음의 대전용 대전제로서 유기금속 착체 화합물 및 킬레이트 화합물이 유효하며, 그의 예로는 모노아조-금속 착체 화합물; 아세틸아세톤-금속 착체 화합물; 및 방향족 히드록시카르복실산 및 방향족 디카르복실산의 금속 착체 화합물을 들 수 있다. 시판중인 제품의 구체적인 예로는 스필론 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.

[0092] 이들 하전 제어제 중 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.

[0093] 본 발명의 자성 토너는 자성 토너 입자의 표면에서 무기 미립자를 함유한다.

[0094] 자성 토너 입자의 표면에 존재하는 무기 미립자로는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자를 들 수 있으며, 이들 무기 미립자는 또한 그의 표면에서 소수성 처리의 실시후 사용될 수 있는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명에서 자성 토너 입자의 표면 위에 존재하는 무기 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중 1종 이상을 함유하며 그리고, 금속 산화물 미립자 중 85 질량% 이상은 실리카 미립자인 것이 중요하다. 바람직하게는 금속 산화물 미립자의 90 질량% 이상은 실리카 미립자이다. 이에 대한 이유는 실리카 미립자가 대전성 및 유동성을 부여하는 점에서 최선의 균형을 제공

할 뿐 아니라, 자성 토너내의 응집력을 감소시키는 관점에서 우수하다.

[0096] 자성 토너간 응집력 감소의 관점에서 실리카 미립자가 우수한 이유는 완전하게 명백하지는 않지만, 이는 아마도 실리카 미립자 사이의 슬라이딩 거동에 관하여 상기 기재된 베어링 효과의 실질적인 작용으로 인한 것으로 추측된다.

[0097] 또한, 실리카 미립자는 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자의 주성분인 것이 바람직하다. 구체적으로, 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자는 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하며, 여기서 실리카 미립자는 이들 금속 산화물 미립자 중 80 질량% 이상이다. 실리카 미립자는 90 질량% 이상이 보다 바람직하다. 이는 상기 논의된 바와 동일한 이유로 가설을 세운다. 실리카 미립자는 대전성 및 유동성을 부여하는 관점에서 가장 우수하며, 그 결과 자성 토너에서의 신속한 초기 증가가 발생한다. 결과는 높은 화상 농도를 얻을 수 있어서 매우 바람직하다.

[0098] 여기서, 실리카 미립자가 자성 토너 입자 표면에 존재하는 금속 산화물 미립자의 85 질량% 이상 그리고 자성 토너 입자 표면에 고착된 금속 산화물 입자에 대하여 80 질량% 이상이 되도록 하기 위하여 무기 미립자의 첨가 타이밍 및 양을 조절할 수 있다.

[0099] 존재하는 무기 미립자의 양은 하기 기재된 무기 미립자의 정량 방법을 사용하여 체크할 수 있다.

[0100] 본 발명에서 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)은 바람직하게는 5 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하, 보다 바람직하게는 10 ㎚ 이상 35 ㎚ 이하이다.

[0101] 무기 미립자 중의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 (D1)이 제시된 범위내에 포함되도록 하여 피복률 A 및 B/A의 제어가 용이하게 된다. 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 5 ㎚ 미만인 경우, 무기 미립자는 서로 응집되는 경향이 있으며, B/A에 대한 커다란 값을 얻는 것은 문제가 될 수 있으며, 피복률 A의 변동 계수는 또한 큰 값이 되기 쉽다. 다른 한편으로, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 50 ㎚를 초과할 경우, 피복률 A는 무기 미립자의 다량의 첨가에도 작아지기 쉬우며; 또한, 무기 미립자가 자성 토너 입자에 고착되기가 곤란하기 때문에, B/A는 작은 값이 되는 경향이 있다. 즉, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 50 ㎚보다 클 경우 상기 기재된 부착력 감소 효과 및 베어링 효과를 얻기가 어렵다.

[0102] 소수화 처리는 본 발명에 사용된 무기 미립자에 실시되는 것이 바람직하며, 메탄올 적정 테스트에 의하여 측정시 특히 바람직한 무기 미립자는 40% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상의 소수화도로 소수화 처리될 것이다.

[0103] 소수화 처리를 실시하는 방법의 예로는 유기규소 화합물, 실리콘 오일, 장쇄 지방산 등을 사용하여 처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0104] 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.

[0105] 실리콘 오일은 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, α-메틸스티렌-변성 실리콘 오일, 클로로페닐 실리콘 오일 및 불소-변성 실리콘 오일을 들 수 있다.

[0106] C_{10-22} 지방산은 장쇄 지방산에 적절하게 사용되며, 장쇄 지방산은 직쇄 지방산 또는 분지쇄 지방산일 수 있다. 포화 지방산 또는 불포화 지방산을 사용할 수 있다.

[0107] 상기 중에서, C_{10-22} 직쇄 포화 지방산은 무기 미립자의 표면의 균일한 처리를 용이하게 제공하므로 매우 바람직하다.

[0108] 이들 직쇄 포화 지방산으로는 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 베헨산을 들 수 있다.

[0109] 본 발명에 사용된 무기 미립자에 대하여서는 실리콘 오일로 처리된 무기 미립자가 바람직하며, 유기규소 화합물 및 실리콘 오일로 처리한 무기 미립자가 보다 바람직하다. 이는 소수화도의 바람직한 제어를 가능케 한다.

[0110] 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 있

다. 또다른 예로는 실리콘 오일을 적절한 용매 중에 용해 또는 분산시키고; 그후, 무기 미립자를 첨가 및 혼합하고; 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다.

[0111] 우수한 소수성을 얻기 위하여, 무기 미립자 100 질량부로 나타내어 처리에 사용되는 실리콘 오일의 양은 바람직하게는 1 질량부 이상 40 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 3 질량부 이상 35 질량부 이하이다.

[0112] 자성 토너에 양호한 유동성을 부여하기 위하여, 본 발명에 사용된 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자는 질소 흡착에 기초한 BET 방법에 의하여 측정시 비표면적 (BET 비표면적)은 바람직하게는 20 ㎡/g 이상 350 ㎡/g 이하, 보다 바람직하게는 25 ㎡/g 이상 300 ㎡/g 이하이다.

[0113] 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.

[0114] 무기 미립자의 첨가량은 자성 토너 입자 100 질량부로 나타내어 무기 미립자 바람직하게는 1.5 질량부 이상 3.0 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량부 이상 2.6 질량부 이하, 더욱 보다 바람직하게는 1.8 질량부 이상 2.6 질량부 이하이다.

[0115] 무기 미립자의 첨가량을 제시된 범위내로 설정하는 것은 또한 피복률 A 및 B/A의 적절한 제어를 촉진하는 관점에서 그리고 화상 농도 및 포깅의 관점에서 바람직하다.

[0116] 무기 미립자의 첨가량이 3.0 질량부를 초과하는 경우, 외첨 장치 및 외첨 방법을 고안하더라도 무기 미립자의 유리를 초래하며, 예를 들면 화상에서의 줄무늬의 발생을 촉진한다.

[0117] 전술한 무기 미립자 이외에, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)이 80 ㎚ 이상 3 ㎛ 이하인 입자를 본 발명의 자성 토너에 첨가할 수 있다. 예를 들면, 윤활제, 예를 들면 플루오로수지 분말, 스테아르산아연 분말 또는 폴리불소화비닐리덴 분말; 연마제, 예컨대 산화세륨 분말, 탄화규소 분말 또는 티탄산스트론튬 분말; 또는 스페이서 입자, 예컨대 실리카도 또한 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 소량으로 첨가될 수 있다.

[0118] < 무기 미립자의 정량 방법 >

[0119] (1) 자성 토너 중의 실리카 미립자의 함유량의 정량 (표준 첨가 방법)

[0120] 3 g의 자성 토너를 직경 30 ㎜의 알루미늄 링에 넣고, 펠릿을 10 톤의 압력을 사용하여 펠릿을 생성한다. 파장-분산형 X선 형광 분석 (XRF)에 의하여 규소 (Si) 강도를 구한다 (Si 강도-1). 측정 조건은 사용한 XRF 기기에 대하여 최적화시키는 것이 바람직하며, 일련의 강도 측정 모두 동일한 조건을 사용하여 실시한다. 12 ㎚의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 실리카 미립자를 자성 토너에 대하여 1.0 질량%로 첨가하고, 커피 밀을 사용하여 혼합을 실시한다.

[0121] 이때 혼합된 실리카 미립자의 경우, 5 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 실리카 미립자는 본 정량에 영향을 미치지 않으면서 사용할 수 있다.

[0122] 혼합후, 펠릿 제조는 상기 기재된 바와 같이 실시하고, Si 강도 (Si 강도-2)도 또한 상기 기재된 바와 같이 구한다. 동일한 절차를 사용하여, 실리카 미립자를 자성 토너에 대하여 2.0 질량% 및 3.0 질량%의 실리카 미립자로 첨가 및 혼합하여 생성된 샘플에 대하여 Si 강도 (Si 강도-3, Si 강도-4)를 구한다. 표준 첨가 방법에 기초한 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%)은 Si 강도-1 내지 -4를 사용하여 계산한다.

[0123] 자성 토너 중의 티타니아 함유량 (질량%) 및 자성 토너 중의 알루미나 함유량 (질량%)은 실리카 함유량의 정량에 대하여 상기 기재된 바와 동일한 절차 및 표준 첨가 방법을 사용하여 구한다. 즉, 티타니아 함유량 (질량%)에 대하여, 5 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하의 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 티타니아 미립자를 첨가 및 혼합하고, 티타늄 (Ti) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다. 알루미나 함유량 (질량%)의 경우, 5 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하인 1차 입자 개수 평균 입자 직경을 갖는 알루미나 미립자를 첨가 및 혼합하고, 알루미늄 (Al) 강도를 구하여 정량을 실시할 수 있다.

[0124] (2) 자성 토너 입자로부터 무기 미립자의 분리

[0125] 뚜껑이 있는 200 ㎖ 플라스틱 컵에 정밀 저울을 사용하여 5 g의 자성 토너를 칭량하고; 100 ㎖ 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, 100 ㎖의 10% NaOH 및 여

러 방울의 "콘태미논(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)을 첨가하고, 가볍게 혼합한 후, 24 시간 동안 정치시킨다. 그후, 네오디뮴 자석을 사용하여 - 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 알루미나 미립자는 10% NaOH 중에 난용성이므로 입자 A 중에 잔존한다.

[0126] (3) 입자 A 중의 Si 강도의 측정

[0127] 3 g의 입자 A를 직경 30 ㎜의 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.

[0128] (4) 자성 토너로부터 자성체의 분리

[0129] 100 ㎖의 테트라히드로푸란을 5 g의 입자 A에 충분히 혼합하면서 첨가한 후, 10 분 동안 초음파 분산을 실시한다. 자석에 의하여 자성 입자를 끌어당기고, 상청액을 버린다. 이러한 과정을 5회 실시하여 입자 B를 얻는다. 이러한 과정은 자성체를 제외한 수지 등의 유기 성분을 거의 완전 제거할 수 있다. 그러나, 수지 중의 테트라히드로푸란-불용해분은 잔존할 수 있으므로, 이러한 과정에 의하여 제공된 입자 B는 800℃로 가열하여 잔류 유기 성분을 연소시키는 것이 바람직하며, 가열후 얻은 입자 C는 대략 자성 토너 중에 존재하는 자성체이다.

[0130] 입자 C의 질량의 측정은 자성 토너 중의 자성체 함유량 W (질량%)를 산출한다. 자성체의 산화로 인한 증분을 보정하기 위하여, 입자 C의 질량을 0.9666 (Fe_2O_3 → Fe_3O_4)으로 곱한다.

[0131] (5) 분리된 자성체 중의 Ti 강도 및 Al 강도의 측정

[0132] 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 알루미나로 환산한 후, 자성체 중의 티타니아 함유량 및 알루미나 함유량을 계산한다.

[0133] 상기 절차에 의하여 얻은 정량값을 하기 수학식에 대입하여 외첨 실리카 미립자의 양, 외첨 티타니아 미립자의 양 및 외첨 알루미나 미립자의 양을 계산한다.

[0134] 외첨 실리카 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 실리카 함유량 (질량%) - 입자 A 중의 실리카 함유량 (질량%)

[0135] 외첨 티타니아 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 티타니아 함유량 (질량%) - {자성체 중의 티타니아 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}

[0136] 외첨 알루미나 미립자의 양 (질량%) = 자성 토너 중의 알루미나 함유량 (질량%) - {자성체 중의 알루미나 함유량 (질량%) × 자성체 함유량 W/100}

[0137] (6) 자성 토너 입자 표면에 고착된 무기 미립자에 대한 실리카 미립자, 티타니아 미립자 및 알루미나 미립자로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율의 계산

[0138] 피복률 B의 계산 방법에서 절차 "고착되지 않은 무기 미립자의 제거"를 실시한 후, 자성 토너를 건조시키고, 금속 산화물 미립자 중의 실리카 미립자의 비율은 상기 기재된 (1) 내지 (5)의 방법과 동일한 절차를 실시하여 계산할 수 있다.

[0139] 본 발명의 자성 토너의 제조 방법의 예가 하기에 제시되어 있으나, 제조 방법을 이들로 한정하고자 하는 의도는 없다.

[0140] 본 발명의 자성 토너는 피복률 A 및 B/A의 조절 단계를 갖는, 특별하게 한정되지 않은 임의의 공지의 방법에 의하여 생성될 수 있다.

[0141] 하기 방법은 그러한 제조 방법의 바람직한 예가 된다. 우선, 결착 수지 및 자성체 및 이형제, 및 필요에 따라 기타 원료 물질, 예를 들면 하전 제어제를 헨셀 믹서 또는 볼 밀 등의 믹서를 사용하여 충분히 혼합한 후, 롤, 혼련기 또는 압출기 등의 가열 혼련 장치를 사용하여 용융, 워크(work) 처리하고, 혼련시켜 수지가 서로 상용되도록 한다.

[0142] 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.

[0143] 여기서 사용한 믹서로는 헨셀 믹서 (미츠이 마이닝 컴파니, 리미티드)(Mitsui Mining Co., Ltd.)); 슈퍼믹서 (Supermixer) (가와타 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Kawata Mfg. Co., Ltd.)); 리보콘(Ribocone) (오카와라 코포레이션(Okawara Corporation)); 나우타(Nauta) 믹서, 터뷸라이저(Turbulizer) 및 사이클로믹스(Cyclomix) (호소카와 마이크론 코포레이션(Hosokawa Micron Corporation)); 스파이럴 핀(Spiral Pin) 믹서 (퍼시픽 머시너리 앤 엔지니어링 컴파니, 리미티드(Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.)); 뢰디게(Loedige) 믹서 (마츠보 코포레이션(Matsubo Corporation)); 및 노빌타(Nobilta) (호소카와 마이크론 코포레이션)를 들 수 있다.

[0144] 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 웍스, 리미티드(The Japan Steel Works, Ltd.)); PCM 니더 (이케가이 아이언웍스 코포레이션(Ikegai Ironworks Corporation)); 3-롤 밀, 혼합 롤 밀, 혼련기 (이노우에 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드((Inoue Manufacturing Co., Ltd.)); 니덱스(Kneadex) (미츠이 마이닝 컴파니, 리미티드); 모델 MS 가압 혼련기 및 니더-루더(Kneader-Ruder) (모리야마 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Moriyama Mfg. Co., Ltd.)); 및 밴버리(Banbury) 믹서 (고베 스틸, 리미티드(Kobe Steel, Ltd.))를 들 수 있다.

[0145] 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 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.)); 크로스 제트 밀(Cross Jet Mill) (구리모토, 리미티드); 울맥스(Ulmax) (니쏘 엔지니어링 컴파니, 리미티드(Nisso Engineering Co., Ltd.); SK 제트-오-밀(Jet-O-Mill) (세이신 엔터프라이즈 컴파니, 리미티드(Seishin Enterprise Co., Ltd.)); 크립톤(Kryptron) (가와사키 헤비 인더스트리즈, 리미티드(Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)); 터보 밀(Turbo Mill) (터보 고교 컴파니, 리미티드(Turbo Kogyo Co., Ltd.); 및 슈퍼 로터(Super Rotor) (니신 엔지니어링 인코포레이티드(Nisshin Engineering Inc.))를 들 수 있다.

[0146] 전술한 분급기로는 클라시엘(Classiel), 마이크론 클래시파이어(Micron Classifier) 및 스페딕 클래시파이어어(Spedic Classifier) (세이신 엔터프라이즈 컴파니, 리미티드); 터보 클래시파이어(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.)); 디스퍼젼 세퍼레이터(Dispersion Separator) (니폰 뉴매틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드); 및 YM 마이크로컷(Microcut) (야스카와 쇼지 컴파니, 리미티드(Yasukawa Shoji Co., Ltd.))을 들 수 있다.

[0147] 조립자를 스크리닝하는데 사용할 수 있는 스크리닝 장치로는 울트라소닉(Ultrasonic) (고에이 산교 컴파니, 리미티드((Koei Sangyo Co., Ltd.)), 레조나 씨브(Rezona Sieve) 및 자이로-시프터(Gyro-Sifter) (도쿠주 코포레이션(Tokuju Corporation)), 바이브라소닉 시스템(Vibrasonic System) (달톤 컴파니, 리미티드(Dalton Co., Ltd.)), 소니클린(Soniclean) (신토코기오, 리미티드(Sintokogio, Ltd.)), 터보 스크리너(Turbo Screener) (터보 고교 컴파니, 리미티드), 마이크로시프터(Microsifter) (마키노 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드(Makino Mfg. Co., Ltd.)) 및 원형 진동 체를 들 수 있다.

[0148] 공지된 혼합 처리 장치, 예를 들면 전술한 믹서는 무기 미립자의 외첨 및 혼합을 위한 혼합 처리 장치에 사용될 수 있으나, 도 6에 도시된 바와 같은 장치가 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수의 용이한 제어를 가능케 한다는 관점에서 바람직하다.

[0149] 도 6은 본 발명에 의하여 사용된 무기 미립자의 외첨 및 혼합을 실시하는데 사용될 수 있는 혼합 처리 장치의 예를 도시하는 모식도이다.

[0150] 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.

[0151] 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, 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수는 본 발명에 바람직한 범위로 쉽게 제어된다.

[0152] 다른 한편으로, 도 7은 전술한 혼합 처리 장치에 사용된 교반 부재의 구조의 예를 도시하는 모식도이다.

[0153] 무기 미립자에 대한 외첨 및 혼합 공정은 도 6 및 도 7을 사용하여 하기에 기재한다.

[0154] 무기 미립자의 외첨 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.

[0155] 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.

[0156] 이러한 장치에서 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경은 회전체 (2)의 외주부의 직경의 2배 이하이다. 도 6에서, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 회전체 (2)의 외주부의 직경 (회전체 (2)로부터 교반 부재 (3)를 제하여 제공된 동체부 직경)의 1.7배인 예를 도시한다. 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 회전체 (2)의 외주부의 직경의 2배 이하인 경우, 자성 토너 입자에 힘이 작용되는 처리 공간이 적절하게 한정되므로 충격력은 자성 토너 입자에 만족스럽게 적용된다.

[0157] 또한, 전술한 클리어런스는 본체 케이싱의 크기에 부합하도록 조절되는 것이 중요하다. 자성 토너 입자에 적절한 전단을 적용하는 관점으로부터 보았을 때, 클리어런스는 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경의 약 1% 이상 5% 이하가 되도록 하는 것이 중요하다. 구체적으로, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 130 ㎜인 경우, 클리어런스는 대략 2 ㎜ 이상 5 ㎜ 이하가 되도록 하는 것이 바람직하며; 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경이 약 800 ㎜인 경우, 클리어런스는 대략 10 ㎜ 이상 30 ㎜ 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0158] 본 발명에서 무기 미립자의 외첨 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 외첨한다.

[0159] 도 7에 도시한 바와 같이, 복수의 교반 부재 (3)의 적어도 일부가 회전체 (2)의 회전에 수반하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 회전체의 축방향을 따른 한 방향으로 수송하는 순방향 수송 교반 부재 (3a)로서 형성된다. 또한, 복수의 교반 부재 (3)의 적어도 일부는 회전체 (2)의 회전에 수반하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 회전체의 축상 방향을 따른 다른 방향으로 돌려보내는 역방향 수송 교반 부재 (3b)로서 형성된다.

[0160] 여기서, 원료 투입구 (5) 및 제품 배출구 (6)가 도 6에서와 같이 본체 케이싱 (1)의 양단부에 배치될 경우, 원료 투입구 (5)로부터 제품 배출구 (6)를 향한 방향 (도 6에서 오른쪽 방향)이 "순방향"이다.

[0161] 즉, 도 7에 도시한 바와 같이, 순방향 수송 교반 부재 (3a)의 면은 순방향 (13)에서 자성 토너 입자를 수송하도록 경사진다. 다른 한편으로, 역방향 수송 교반 부재 (3b)의 면은 역방향 (12)에서 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 수송하도록 경사진다.

[0162] 이와 같이 하여, "순방향" (13)으로의 수송 및 "역방향" (12)으로의 수송을 반복적으로 실시하면서 자성 토너 입자의 표면으로의 무기 미립자의 외첨 및 혼합을 실시한다.

[0163] 또한, 교반 부재 (3a, 3b)와 관련하여, 회전체 (2)의 원주 방향으로 간격을 두어 배치된 복수의 부재는 세트를 형성한다. 도 7에 도시된 예에서, 서로 180° 의 간격에서 2개의 부재는 회전체 (2)에서 교반 부재 (3a, 3b)의 세트를 형성하지만, 더 큰 수의 부재는 120° 의 간격으로 3개 또는 90° 의 간격으로 4개 등의 세트를 형성할 수 있다.

[0164] 도 7에 도시한 예에서, 총 12개의 교반 부재 (3a, 3b)가 동일한 간격으로 형성된다.

[0165] 게다가, 도 7에서 D는 교반 부재의 폭을 나타내며, d는 교반 부재의 중첩부를 나타내는 거리를 나타낸다. 도 7에서, 자성 토너 입자 및 무기 미립자의 순방향 및 역방향으로 효율적인 수송을 실시하는 관점으로부터 고려할 경우, D는 회전체 (2)의 길이의 대략 20% 이상 30% 이하의 폭인 것이 바람직하다. 도 7은 D가 23%인 예를 도시한다. 게다가, 교반 부재 (3a 및 3b)와 관련하여, 교반 부재 (3a)의 단부의 위치로부터 수직 방향으로 연장선을 그릴 경우, 교반 부재 (3b)와 교반 부재의 특정 중첩부 d가 존재하는 것이 바람직하다. 이는 자성 토너 입자에 전단을 효율적으로 적용하도록 작용한다. 이러한 d는 전단 인가의 관점으로부터 D의 10% 이상 30% 이하인 것이 바람직하다.

[0166] 도 7에 도시된 형상 이외에, 자성 토너 입자가 순방향 및 역방향으로 수송될 수 있으며 그리고 클리어런스가 보

유되는 한, 블레이드 형상은 원위 블레이드 부재가 봉 형상의 아암에 의하여 회전체 (2)에 연결되는 곡면 또는 패들 구조를 갖는 형상일 수 있다.

[0167] 본 발명은 하기에서 도 6 및 도 7에 도시된 장치의 모식도를 참조하여 추가로 구체적으로 기재할 것이다.

[0168] 도 6에 도시된 장치는 그의 표면에 배치된 적어도 복수의 교반 부재 (3)를 갖는 회전체 (2); 회전체 (2)의 회전을 구동하는 구동부 (8); 교반 부재 (3)와의 간극을 형성하도록 배치된 본체 케이싱 (1); 및 본체 케이싱 (1)의 내측에서 그리고 회전체의 단부 표면(10)에서 열 전달 매체가 흐를 수 있도록 하는 자켓 (4)을 갖는다.

[0169] 또한, 도 6에 도시된 장치는 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 도입하기 위하여 본체 케이싱 (1)의 상부에 형성된 원료 투입구 (5) 및, 외첨 및 혼합 공정으로 처리한 자성 토너를 본체 케이싱 (1)으로부터 외부로 배출시키기 위하여 본체 케이싱 (1)의 하부에 형성된 제품 배출구 (6)을 갖는다.

[0170] 도 6에 도시된 장치는 또한 원료 투입구 (5)에 삽입된 원료 투입구 내부 피스 (16) 및 제품 배출구 (6)에 삽입된 제품 배출구 내부 피스 (17)를 갖는다.

[0171] 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 외첨 및 혼합한다.

[0172] 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 헨셀 믹서를 사용하여 자성 토너 입자 및 무기 미립자를 혼합할 수 있으며, 그후 혼합물을 도 6에 도시된 장치의 원료 투입구 (5)를 통하여 투입할 수 있다.

[0173] 보다 구체적으로, 외첨 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여 구동부 (8)의 전력을 0.2 W/g 이상 2.0 W/g 이하로 제어하는 것은 본 발명에 의하여 규정된 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수를 얻는 점에서 바람직하다. 구동부 (8)의 동력을 0.6 W/g 이상 1.6 W/g 이하로 제어하는 것이 더욱 바람직하다.

[0174] 동력이 0.2 W/g 미만인 경우, 높은 피복률 A를 얻는 것이 곤란하며, B/A는 너무 낮은 경향이 있다. 다른 한편으로, 2.0 W/g를 초과할 경우 B/A는 너무 높은 경향이 있다.

[0175] 처리 시간은 구체적으로 한정되지는 않았으나, 바람직하게는 3 분 이상 10 분 이하이다. 처리 시간이 3 분보다 짧을 경우, B/A는 낮은 경향이 있으며, 피복률 A의 변동 계수가 커지기 쉬워진다. 다른 한편으로, 처리 시간이 10 분을 초과할 경우, 반대로 B/A는 높은 경향이 있으며, 장치내에서의 온도는 상승되기 쉬워진다.

[0176] 외첨 및 혼합시의 교반 부재의 회전수에 대하여 구체적으로 한정되지는 않았으나, 도 6에 도시된 장치의 경우 장치내의 처리 공간 (9)의 용적이 2.0×10^{-3} m^3이며, 교반 부재 (3)의 형상이 도 7에 도시된 바와 같을 경우 교반 부재의 rpm은 바람직하게는 1,000 rpm 이상 3,000 rpm 이하이다. 본 발명에 대하여 규정된 피복률 A, B/A 및 피복률 A의 변동 계수는 1,000 rpm 이상 3,000 rpm 이하에서 용이하게 얻는다.

[0177] 본 발명에 대한 특히 바람직한 처리 방법은 외첨 및 혼합 공정 단계 이전에 예비-혼합 단계를 갖는다. 예비-혼합 단계를 삽입하는 것은 자성 토너 입자 표면에서 무기 미립자의 매우 균일한 분산을 달성하며, 그 결과, 높은 피복률 A는 용이하게 얻으며, 피복률 A의 변동 계수는 용이하게 감소된다.

[0178] 보다 구체적으로, 예비-혼합 처리 조건은 0.06 W/g 이상 0.20 W/g 이하의 구동부 (8)의 동력 및 0.5 분 이상 1.5 분 이하의 처리 시간이 바람직하다. 예비-혼합 처리 조건에 대하여 부하 동력이 0.06 W/g 미만이거나 또는 처리 시간이 0.5 분보다 짧을 경우 예비-혼합에서 만족스럽게 균일한 혼합을 얻는 것이 곤란하다. 다른 한편으로, 예비-혼합 처리 조건의 경우 부하 동력이 0.20 W/g보다 높거나 또는 처리 시간이 1.5 분보다 길 경우, 무기 미립자는 만족스럽게 균일한 혼합이 달성되기 이전에 자성 토너 입자 표면에 고착될 수 있다.

[0179] 외첨 및 혼합 공정을 완료한 후, 제품 배출구 (6)에서의 제품 배출구 내부 피스 (17)를 제거하고, 회전체 (2)를 구동부 (8)에 의하여 회전시켜 자성 토너를 제품 배출구 (6)로부터 배출한다. 필요할 경우, 스크린 또는 체, 예를 들면 원형 진동 스크린을 사용하여 얻은 자성 토너로부터 조립자 등을 분리하여 자성 토너를 얻을 수 있다.

[0180] 본 발명의 자성 토너를 이롭게 사용할 수 있는 화상 형성 장치의 예는 도 8을 참조하여 하기에 구체적으로 기재되어 있다. 도 8에서, (100)은 정전 잠상-담지체 (또한, 이하 감광체로 지칭함)이며, 특히 그의 주위에 대전

부재 (117) (또한, 이하 대전 롤러로 지칭), 토너 담지체 (102)를 갖는 현상기 (140), 전사 부재 (114) (전사 롤러), 클리너 컨테이너 (116), 정착 유닛 (126) 및 레지스터 롤러 (124)를 배치한다. 정전 잠상-담지체 (100)는 대전 부재 (117)에 의하여 대전된다. 레이저 발생 장치 (121)로부터의 레이저 광을 정전 잠상-담지체 (100)에 조사하여 노광을 실시하여 의도하는 화상에 해당하는 정전 잠상을 형성한다. 정전 잠상-담지체 (100) 위의 정전 잠상은 현상기 (140)에 의하여 1성분 토너로 현상하여 토너 화상을 제공하고, 토너 화상은 전사재를 개재시킨 정전 잠상-담지체와 당접되는 전사 부재 (114)에 의하여 전사재에 전사된다. 토너 화상-담지 전사재를 정착 유닛 (126)으로 이송시키고, 전사재 위에서 정착시킨다. 또한, 정전 잠상-담지체의 위에 일부가 잔존하는 토너를 클리닝 블레이드에 의하여 스크레이프 처리하고, 클리너 컨테이너 (116)에 수납한다.

[0181] 본 발명에 관한 다양한 성질을 측정하는 방법은 하기 기재되어 있다.

[0182] < 피복률 A의 계산 >

[0183] 본 발명에서 이미지-프로 플러스(Image-Pro Plus) ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어 (니폰 로퍼 가부시키가이샤 (Nippon Roper Kabushiki Kaisha))를 사용하여 히타치(Hitachi)의 S-4800 초고 분해능 전계 방출형 주사 전자 현미경 (히타치 하이-테크놀로지즈 코포레이션)으로 촬영한 자성 토너 표면의 화상을 분석하여 피복률 A를 계산한다. S-4800을 사용한 화상 수집을 위한 조건은 하기와 같다.

[0184] (1) 시료 제조

[0185] 시료대 (15 ㎜ × 6 ㎜ 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 ㎜로 조절한다.

[0186] (2) S-4800을 사용한 관찰에 대한 조건 설정

[0187] 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.

[0188] 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 다이알로그를 연다. 플래쉬 처리 강도 2를 확인하고, 실행한다. 플래쉬 처리로 인한 방출 전류가 20 내지 40 ㎂인 것을 확인한다. S-4800 하우징의 시료 챔버내에 시료 홀더를 삽입한다. 콘트롤 패널에서 [홈]을 눌러서 시료 홀더를 관찰 위치로 이동시킨다.

[0189] 가속 전압 표시부를 클릭하여 HV 설정 다이알로그를 열고, 가속 전압을 [0.8 kV]로 그리고 방출 전류를 [20 ㎂]으로 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 ㎜]로 설정한다. 콘트롤 패널의 가속 전압 표시부에서 [ON] 버튼을 누르고, 가속 전압을 인가한다.

[0190] (3) 자성 토너의 개수 평균 입자 직경 (D1)의 계산

[0191] 콘트롤 패널의 배율 표시부안을 드래그하여 5,000X (5k)로 배율을 설정한다. 작동 패널에서 [조(COARSE)] 포커스 손잡이를 돌리고, 어느 정도의 포커스를 얻은 어퍼쳐(aperture) 정렬의 조절을 실시한다. 콘트롤 패널에서 [정렬]을 클릭하고, 정렬 다이알로그를 표시하고, [비임]을 선택한다. 조작 패널에서 스티그마/얼라인먼트 (STIGMA/ALIGNMENT) 손잡이 (X, Y)를 돌려서 표시되는 비임을 동심원의 중심으로 이동시킨다. 그후, [어퍼쳐]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임을 중지시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼쳐 다이알로그를 닫고, 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 이러한 조작을 추가로 2회 더 반복하여 포커스를 맞춘다.

[0192] 그후, 자성 토너 입자 300개에서 입자 직경을 측정하여 개수 평균 입자 직경 (D1)을 구한다. 개개의 입자의 입자 직경은 자성 토너 입자를 관찰한 때의 최대 직경으로 한다.

[0193] (4) 포커스 조절

[0194] ± 0.1 ㎛의 (3)에서 얻은 개수 평균 입자 직경 (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 어퍼쳐 정렬의 조절을 실시한다. 콘트롤 패널에서 [정렬]을 클릭하고, 정렬 다이알로그를 표시하고, [비임]을 선택한다. 조작 패널에서 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 돌려서 표시되는 비임을 동심원의 중심으로 이동시킨다. 그후, [어퍼쳐]를 선택하고, 스티그마/얼라인먼트 손잡이 (X, Y)를 하나씩 돌리고, 화상의 움직임을 중지시키거나 또는 움직임을 최소로 하도록 조절한다. 어퍼쳐 다이알로그를 닫고, 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 그후, 50000X (50k)로 배율을 설정하고; 포커스 손잡이 및 스티그마/얼라인먼트 손잡이를 사용하여 상기와 같이 포커스 조절을 실시하고; 오토포커스로 포커스를 - 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.

[0195] (5) 화상 캡쳐

[0196] 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.

[0197] (6) 화상 분석

[0198] 본 발명에서는 전술한 절차에 의하여 얻은 화상을 2치화 처리로 실시하여 하기 나타낸 분석 소프트웨어를 사용하여 피복률 A를 계산한다. 이를 실시할 때, 전술한 1개의 화상을 12개의 정방형으로 분할하고, 각각 분석한다. 그러나, 50 ㎚ 이상의 입자 직경을 갖는 무기 미립자가 분할 구획내에 존재할 때, 이러한 구획에 대하여서는 피복률 A의 계산은 실시하지 않는다.

[0199] 이미지-프로 플러스 ver. 5.0 화상 분석 소프트웨어를 사용한 분석 조건은 하기와 같다.

[0200] 소프트웨어: 이미지-프로플러스5.1J

[0201] 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 선별하고, 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 10^7로 입력한다.

[0202] 정방형의 영역을 마킹하여 피복률을 계산한다. 여기서, 영역의 면적 (C)는 24,000 내지 26,000 픽셀로 생성된다. "처리"-2치화로 자동 2치화를 실시하고, 무-실리카 영역의 총 면적 (D)을 계산한다.

[0203] 피복률 a는 정방형 구역의 면적 C 및 무-실리카 영역의 총 면적 D로부터 하기 수학식을 사용하여 계산한다.

[0204] 피복률 a (%) = 100 - (D/C × 100)

[0205] 상기 논의한 바와 같이, 피복률 a의 계산은 자성 토너 입자 30개 이상에 대하여 실시한다. 얻은 데이타 전체의 평균값을 본 발명의 피복률 A로 한다.

[0206] < 피복률 A의 변동 계수 >

[0207] 피복률 A의 변동 계수는 하기와 같이 본 발명에서 구한다. 상기 기재한 피복률 A의 계산에 사용된 피복률 데이타 모두에서 표준 편차를 σ(A)로 하여 하기 수학식을 사용하여 피복률 A의 변동 계수를 얻는다.

[0208] 변동 계수 (%) = {σ(A)/A} × 100

[0209] < 피복률 B의 계산 >

[0210] 피복률 B는 우선 자성 토너 표면에서 고착되지 않은 무기 미립자를 제거한 후, 피복률 A의 계산에 대하여 실시한 바와 동일한 절차를 실시한다.

[0211] (1) 고착되지 않은 무기 미립자의 제거

[0212] 고착되지 않은 무기 미립자는 하기 기재한 바와 같이 제거한다. 본 발명자들은 검토하였으며, 이들 제거 조건이 토너 표면에 매립된 것을 제외하고 무기 미립자를 충분히 제거되도록 설정하였다.

[0213] 예로서, 3종의 상이한 외첨 강도에서 도 6에 도시된 장치를 사용하여 피복률 A를 46%가 되도록 한 자성 토너에 대하여, 초음파 분산 시간 및 초음파 분산후 계산한 피복률의 관계를 도 9에 도시한다. 도 9는 하기 기재된 방법에 의하여 초음파 분산에 의한 무기 미립자를 제거한 후 건조시킨 자성 토너의 피복률을 상기 기재한 바와 같은 피복률 A의 계산과 동일한 방식으로 계산하여 작성하였다.

[0214] 도 9는 초음파 분산에 의한 무기 미립자의 제거와 함께 피복률이 감소되며, 외첨 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 간주하고, 얻은 피복률을 피복률 B로 정의하였다.

[0215] 보다 상세하게는, 16.0 g의 물 및 4.0 g의 콘태미논 N (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터의 중성 세제, 제품 번호 037-10361)을 30 ㎖ 유리 바이알에 넣고, 충분히 혼합한다. 1.50 g의 자성 토너를 생성된 용액에 투입하고, 바닥에 자석을 두어 자성 토너를 완전히 가라앉게 한다. 그후, 자석을 이동시켜 자성 토너를 용액으로 컨디셔닝 처리하고, 기포를 제거한다.

[0216] UH-50 초음파 진동기 (에스엠티 컴파니, 리미티드(SMT Co., Ltd.), 사용된 선단은 선단 직경 Φ 6 ㎜의 티타늄 합금 선단임)의 선단이 바이알의 중앙부에 있고 그리고 바이알의 바닥으로부터 5 ㎜ 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.

[0217] (2) 피복률 B의 계산

[0218] 상기 기재된 바와 같이 건조시킨 후, 상기 기재된 피복률 A에 대하여서와 같이 토너의 피복률을 계산하여 피복률 B를 얻는다.

[0219] < 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경의 측정 방법 >

[0220] 무기 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경은 히타치의 S-4800 초고 분해능 전계 방출형 주사 전자 현미경 (히타치 하이-테크놀로지즈 코포레이션)으로 촬영한 자성 토너 표면에서의 무기 미립자 화상으로부터 계산한다. S-4800을 사용한 화상 수집을 위한 조건은 하기와 같다.

[0221] 상기 기재된 "피복률 A의 계산"과 동일한 단계 (1) 내지 (3)을 실시하고; (4)에서와 같은 자성 토너 표면의 50,000배 배율에서 포커스 조절을 실시하여 포커싱을 실시한 후; ABC 모드를 사용하여 밝기를 조절한다. 그후, 배율을 100,000배가 되게 하고; (4)에서와 같이 포커스 손잡이 및 스티그마/얼라인먼트 손잡이를 사용하여 포커스 조절을 실시하고; 오토포커스로 포커스를 맞춘다. 포커스 조절 과정을 반복하여 100,000배에서의 포커스를 얻는다.

[0222] 그후, 자성 토너 표면에서 무기 미립자 300개 이상에서의 입자 직경을 측정하고, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)을 구한다. 여기서, 무기 미립자는 또한 응집물로서 존재하므로, 1차 입자로서 확인할 수 있는 최대 직경을 구하고, 얻은 최대 직경의 산술 평균을 구하여 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1)을 얻는다.

[0223] < 자성 토너의 중량 평균 입자 직경 (D4)의 측정 방법 >

[0224] 자성 토너의 중량 평균 입자 직경 (D4)은 하기와 같이 계산한다. 사용된 측정기는 100 ㎛ 어퍼쳐 튜브가 구비된 세공 전기 저항법에 의한 정밀 입도 분포 측정 장치인 "쿨터 카운터 멀티사이저(Coulter Counter Multisizer) 3" (등록상표명, 벡맨 쿨터, 인코포레이티드(Beckman Coulter, Inc.))이다. 측정 조건을 설정하고, 부속 전용 소프트웨어, 즉 "벡맨 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter Multisizer) 3 버젼 3.51"(벡맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)을 사용하여 측정 데이타를 분석한다. 측정은 유효 측정 채널수 25,000개로 실시한다.

[0225] 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.

[0226] 전용 소프트웨어는 측정 및 분석 전 하기 기재된 바와 같이 설정한다.

[0227] 전용 소프트웨어에서 "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 ㎛" (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 ㎂로 설정하고, 게인은 2로 설정하고, 전해액은 이소톤 II로 설정하고, 체크는 "측정

후 어퍼처 튜브의 플러쉬"에 넣는다.

[0228] 전용 소프트웨어의 "펄스로부터 입자 직경으로의 전환을 위한 설정" 스크린에서, 빈(bin) 간격은 대수 입자 직경으로 설정하고, 입자 직경 빈의 수는 256 입자 직경 빈으로 설정하고, 입자 직경 범위는 2 ㎛ 내지 60 ㎛의 범위내로 설정한다.

[0229] 구체적인 측정 방법은 하기 기재한 바와 같다.

[0230] (1) 멀티사이저 3으로 사용하고자 하는 250 ㎖ 둥근 바닥 유리 비이커에 약 200 ㎖의 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.

[0231] (2) 약 30 ㎖의 전술한 전해 수용액을 100 ㎖ 평편 바닥 유리 비이커에 넣는다. 그후, 분산제로서 "콘태미논 N"(비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하고, 정밀 측정기 세정용 중성 pH 7 세제의 10 질량%의 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드 제조)의 이온교환수로 약 3배 (질량)로 희석하여 생성된 희석액 약 0.3㎖를 가한다.

[0232] (3) "울트라소닉 디스퍼젼 시스템 테토라(Ultrasonic Dispersion System Tetora) 150" (니카키 바이오스, 컴파니 리미티드(Nikkaki Bios, Co. Ltd.) 제조)을 준비하고, 이는 120 W의 전기 출력을 갖고 그리고 진동기 (진동 주파수 = 50 ㎑) 2개가 180° 위상으로 이동되도록 설치된 초음파 분산기이다. 약 3.3 ℓ의 탈이온수를 초음파 분산기의 수조에 넣고, 약 2 ㎖의 콘태미논 N을 이 수조에 첨가한다.

[0233] (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.

[0234] (5) (4)에 의하여 설치된 비이커내의 전해 수용액을 초음파로 조사하면서, 약 10 ㎎의 토너를 조금씩 전해 수용액에 가하고, 분산을 실시한다. 초음파 분산 처리를 추가의 60 초 동안 지속시킨다. 초음파 분산시, 수조내의 물의 온도는 10℃ 이상 40℃ 이하로 대략적으로 조절한다.

[0235] (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.

[0236] (7) 측정 데이타는 장치에 제공된 상기 언급된 소프트웨어로 분석하고, 중량 평균 입자 직경(D4)을 계산한다. 전용 소프트웨어를 그래프/부피%로 설정시 "분석/부피 통계치(산술 평균)" 스크린에서의 "평균 직경"을 중량 평균 입자 직경(D4)으로 한다.

[0237] < 자성 토너의 연화 온도 (Ts) 및 자성 토너의 연화점 (Tm)의 측정 방법 >

[0238] 자성 토너의 연화 온도 (Ts) 및 연화점 (Tm)의 측정은 시마즈 코포레이션으로부터의 일정 하중 압출형 모세관 유량계인 "유동 특성 평가 장치 플로우테스터(Flowtester) CFT-500D"를 사용하여 장치에 제공된 매뉴얼에 따라 실시한다. 이러한 장치를 사용하면, 측정 샘플의 상부로부터 피스톤에 의하여 일정 하중을 가하면서 실린더에 충전된 측정 샘플을 가열 및 용융시키고, 용융된 측정 샘플을 실린더의 바닥에서 다이로부터 압출시키고; 피스톤 이동량과 온도 사이의 관계를 나타내는 유동 곡선을 이로부터 얻을 수 있다 (유동 곡선의 모식도는 도 10에 도시함).

[0239] 본 발명에서, 연화 온도 (Ts)는 피스톤 이동량 S가 감소되는 방향으로 이동되는 시점의 온도이다. 피스톤 이동량의 감소는 측정 샘플인 자성 토너의 용융으로 인해 체적이 팽창하기 때문이다.

[0240] 다른 한편으로, 연화점 (Tm)의 경우, "유동 특성 평가 장치 플로우테스터 CFT-500D"에 제공된 매뉴얼에 기재된 바와 같은 "1/2 법에 의한 용융 온도"는 연화점 (Tm)으로서 사용한다. 1/2 법에 의한 용융 온도는 하기와 같이 구한다. 우선, 유출이 종료된 시점에서 피스톤의 이동량 S_{max}와 유출이 개시된 시점에서 피스톤의 이동량 S_{min}과의 차이의 1/2을 구한다 (이를 X로 지정함. $X = (S_{max} - S_{min})/2$). 이어서 유동 곡선에서의 피스톤의 이동량이 X와 S_{min}의 합에 도달할 때 유동 곡선의 온도가 1/2 법에 의한 용융 온도가 된다.

[0241] 측정 샘플은 약 1.5 g의 토너를 25℃ 환경에서 정제 성형 압축기 (NT-100H, 엔피에이 시스템즈 컴파니, 리미티드(NPa System Co., Ltd.))를 사용하여 약 10 MPa에서 약 60 초간 압축 성형하여 약 8 ㎜ 직경을 갖는 원주형 형상을 제공하여 생성된다.

[0242] 플로우테스터 CFT-500D의 측정 조건은 하기와 같다.

[0243] 테스트 모드: 승온법

[0244] 개시 온도: 35℃

[0245] 도달 온도: 200℃

[0246] 측정 간격: 1.0℃

[0247] 승온 속도: 4.0℃/min

[0248] 피스톤 단면적: 1.000 ㎠

[0249] 시험 하중 (피스톤 하중): 10.0 kgf (0.9807 MPa)

[0250] 예열 시간: 300 초

[0251] 다이 오리피스의 직경: 1.0 ㎜

[0252] 다이 길이: 1.0 ㎜

[0253] < 자성 토너의 글래스 전이 온도 (Tg) 및 자성 토너에 대한 흡열 피크의 피크 온도의 측정 방법 >

[0254] 자성 토너의 글래스 전이 온도 (Tg) 및 자성 토너에 대한 흡열 피크의 피크 온도는 시차 주사 열량계 "Q1000" (티에이 인스트루먼츠, 인코포레이티드(TA Instruments, Inc.))를 사용하여 ASTM D3418-82에 기초하여 측정한다.

[0255] 장치 검출부에서의 온도 보정은 인듐 및 아연의 융점을 사용하고, 열량의 보정에는 인듐의 융해열을 사용한다.

[0256] 10 ㎎의 자성 토너를 측정 샘플로 정확하게 칭량한다.

[0257] 이를 알루미늄 팬에 투입한다. 비어 있는 알루미늄 팬을 기준으로 사용하여 상온 및 상습에서 10℃/min의 승온 속도에서 30℃로부터 200℃까지의 측정 온도 범위로 측정을 실시한다.

[0258] 이러한 승온 과정에서 40℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 비열 변화를 얻는다. 여기서, 비열 변화가 나타나기 전의 기준선 및, 비열 변화가 나타난 후의 기준선 사이의 중간점의 선과 시차 열 곡선 사이의 교점을 자성 토너의 글래스 전이 온도 (Tg)로 한다.

[0259] 다른 한편으로, 이러한 측정에서, 10℃/min의 승온 속도에서 200℃로 온도를 승온시킨 후, 10℃/min로 30℃로 감온시킨 후, 다시 10℃/min의 승온 속도로 승온시킨다. 최대 흡열 피크는 이러한 제2의 승온 단계에서 40℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 얻는다.

[0260] 이러한 최대 흡열 피크는 자성 토너에 대한 흡열 피크로 한다. 게다가, 최대 흡열 피크의 피크 온도는 자성 토너에 대한 흡열 피크의 피크 온도로 한다.

[0261] < 이형제의 융점의 측정 방법 >

[0262] 이형제의 "융점"은 DSC-7 (퍼킨엘머 인코포레이티드) 시차 주사 열량계 (DSC 측정 장치)를 사용하여 ASTM D3418-82에 기초하여 측정한다.

[0263] 구체적으로, 10 ㎎의 측정 샘플을 정확하게 칭량하고, 알루미늄 팬에 넣고, 상온 및 상습에서 10℃/min의 승온 속도에서 30℃ 내지 200℃의 측정 범위에서 비어있는 알루미늄 팬을 기준으로 하여 측정을 실시한다. 측정은 10℃/min의 승온 속도로 온도를 200℃로 승온시킨 후, 온도를 10℃/min으로 30℃로 감온시킨 후, 10℃/min의 승온 속도로 온도를 다시 승온시킨다. 이와 같은 제2의 승온 단계에서 얻은 최대 흡열 피크의 피크 온도는 이형제의 융점으로 한다.

[0264] < 자성 토너의 테트라히드로푸란 (THF)-가용분의 분자량 분포의 측정 방법 >

[0265] 자성 토너의 테트라히드로푸란 (THF)-가용분의 분자량 분포는 하기 조건하에서 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정한다.

[0266] 컬럼을 가열실내에서 40℃에서 안정화시키고, 테트라히드로푸란 (THF)을 용매로서 분당 1 ㎖의 유속으로 컬럼에 상기 온도에서 투입한다. 컬럼의 경우, 복수의 시판중인 폴리스티렌 겔 컬럼의 조합을 사용하여 1×10^{3} 내지 2

$\times 10^6$의 분자량 범위를 정확하게 측정하는 것이 유리하다. 여기서 예로는 쇼와 덴코 가부시키가이샤(Showa Denko Kabushiki Kaisha)로부터의 쇼덱스(Shodex) GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 및 800P의 조합 및, 도소 코포레이션(Tosoh Corporation)으로부터의 TSKgel G1000H(HXL), G2000H(HXL), G3000H(HXL), G4000H(HXL), G5000H(HXL), G6000H(HXL), G7000H(HXL) 및 TSKguard 컬럼의 조합을 들 수 있다. 쇼와 덴코 가부시키가이샤로부터의 쇼덱스 KF-801, 802, 803, 804, 805, 806 및 807의 7-컬럼 트레인을 본 발명에 사용한다.

[0267] 다른 한편으로, 자성 토너를 분산시키고, THF 중에 용해시키고, 밤새 방치한 후, 샘플 처리 필터 (공극 크기가 0.2 내지 0.5 ㎛인 마이쇼리디스크(MyShoriDisk) H-25-2 (도소 코포레이션))로 여과하고, 여과액을 샘플로서 사용한다. 샘플 농도에 대하여 수지 성분을 0.5 내지 5 mg/mℓ가 되도록 조절한 자성 토너의 THF 용액 50 내지 200 ㎕를 주입하여 측정을 실시한다. 검출기로는 RI (굴절율) 검출기를 사용한다.

[0268] 샘플의 분자량을 측정하기 위하여, 수종의 각종 단분산 폴리스티렌 표준 샘플을 사용하여 작성한 검량선의 대수값 및 계수값 사이의 관계로부터 샘플이 갖는 분자량 분포를 계산한다. 검량선 작성에 사용된 표준 폴리스티렌 샘플은 프레셔 케미칼 컴파니(Pressure Chemical Company) 또는 도소 코포레이션로부터의 6×10^2, 2.1×10^3, 4×10^3, 1.75×10^4, 5.1×10^4, 1.1×10^5, 3.9×10^5, 8.6×10^5, 2×10^6 및 4.48×10^6의 분자량을 갖는 샘플이며, 약 10 점 이상의 표준 폴리스티렌 샘플을 사용한다.

[0269] 여기서, 주요 피크는 얻은 분자량 분포에서 5×10^3 이상 1×10^4 이하의 분자량으로부터의 범위에서 얻은 최고 피크이며, 이때의 분자량의 값은 주요 피크 분자량 (M_A)으로 정의한다. 게다가, 서브 피크는 1×10^5 이상 5×10^5 이하의 분자량으로부터의 범위에서 얻은 최고 피크이며, 이때의 분자량의 값은 서브 피크 분자량 (M_B)으로 한다. 주요 피크 (M_A) 및 서브 피크 (M_B) 사이에 존재하는 최소값 (M_{Min})을 사용하여 S_A는 400의 분자량으로부터 최소값 (M_{Min})까지의 분자량 분포 곡선의 면적으로 하고, S_B는 최소값 (M_{Min})으로부터 5×10^6의 분자량까지의 분자량 분포 곡선의 면적으로 한다. S_A 및 S_B를 구하기 위하여, GPC 크로마토그램을 커트하고, 중량비를 계산하고, THF-불용분의 질량%를 제하고, 면적비를 계산하였다. 얻은 S_A 및 S_B의 총 면적합에 대한 S_A의 비율(%)도 또한 구한다.

[0270] [실시예]

[0271] 본 발명은 하기 제공된 실시예 및 비교예를 통하여 추가로 상세하게 기재되지만, 본 발명은 어떠한 방식으로도 이에 한정되지 않는다. 다른 의미로 구체적으로 명시되지 않는다면 실시예 및 비교예에서의 % 및 부수는 모든 경우에서 질량을 기준으로 한다.

[0272] < 저 분자량 중합체 A-1 제조예 >

[0273] 300 질량부의 크실렌을 4-목 플라스크에 투입하여 저 분자량 중합체 A-1의 용액을 얻고; 환류하에 가열하고; 중합 개시제로서 85 질량부의 스티렌, 15 질량부의 n-부틸 아크릴레이트 및 5.0 질량부의 디(sec-부틸) 퍼옥시디카보네이트의 혼합물을 5 시간에 걸쳐 적가하여 실시하였다.

[0274] < 저 분자량 중합체 A-2 내지 A-10 제조예 >

[0275] 중합성 단량체 비 및 중합 개시제의 양을 표 1에 제시된 것으로 변경한 것을 제외하고, 저 분자량 중합체 A-1의 제조에서와 같이 진행하여 저 분자량 중합체 A-2 내지 A-10의 용액을 얻었다.

[0276] < 고 분자량 중합체 B-1 제조예 >

[0277] 탈기수 180 질량부 및 폴리비닐 알콜의 2 질량% 수용액 20 질량부를 4-목 플라스크에 투입한 후, 75 질량부의 스티렌, 25 질량부의 n-부틸 아크릴레이트, 0.1 질량부의 디비닐벤젠의 혼합물을 가교제로서 그리고 3.0 질량부의 벤조일 퍼옥시드를 중합 개시제로서 첨가하고, 교반하여 현탁액을 생성하였다. 플라스크의 내부를 질소로 충분히 교체한 후, 85℃로 가열 및 중합시키고; 24 시간 동안 유지하여 고 분자량 중합체 (B-1)의 중합을 완료하였다.

[0278] < 고 분자량 중합체 B-2 및 B-3 제조예 >

[0279] 중합 개시제의 종류 및 양을 표 2에 제시된 것으로 변경시키고, 24 시간 동안 85℃에서 유지한 후 1.0 질량부의 벤조일 퍼옥시드를 보충 첨가하고, 추가의 12 시간 동안 유지한 것을 제외하고, 고 분자량 중합체 B-1에 대하여

서와 같이 진행하여 고 분자량 중합체 B-2 및 B-3을 얻었다.

[0280] < 결착 수지 1 제조예 >

[0281] 20 질량부의 고 분자량 중합체 B-1을 저 분자량 중합체 A-1 (80 질량부의 저 분자량 중합체 A-1 함유)의 용액 323 질량부에 투입하고, 환류하에서 충분한 혼합을 실시하였다. 그후, 유기 용매를 증류시켜 결착 수지 1을 얻었다. 결착 수지 1의 성질을 하기 표 3에 제시한다.

[0282] < 결착 수지 2 내지 19 제조예 >

[0283] 하기 표 3에 제시된 저 분자량 중합체 및 고 분자량 중합체의 종류 및 양을 사용한 것을 제외하고, 결착 수지 1 제조예에서와 같이 실시하여 결착 수지 2 내지 19를 얻었다. 결착 수지 2 내지 19의 성질을 하기 표 3에 제시한다.

[0284] < 자성 토너 입자 1의 제조예>

[0285] · 표 3에 제시된 결착 수지 1 100 질량부

[0286] (결착 수지 1의 조성에 대하여 표 1 및 표 2를 참고함)

[0287] · 자성체 95 질량부

[0288] (조성: Fe_3O_4, 형상: 구형, 1차 입자 개수 평균 입자 직경: 0.21 ㎛, 795.8 kA/m에서의 자성 특성: H_c = 5.5 kA/m, σ_s = 84.0 Am^2/kg 및 σ_r = 6.4 Am^2/kg)

[0289] · 하기 표 4에 제시된 이형제 1 5 질량부

[0290] · 모노아조 염료의 철 착물 2 질량부

[0291] (T-77: 호도가야 케미칼 컴파니, 리미티드)

[0292] 상기 제시된 출발 물질은 FM10C 헨셀 믹서 (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)를 사용하여 예비혼합하였다. 회전수 250 rpm으로 설정된 2축 혼련기/압출기 (PCM-30, 이케가이 아이언웍스 코포레이션)로 혼련물 출구 부근에서의 직접 온도가 145℃가 되도록 설정 온도를 조절하여 혼련하였다. 생성된 용융-혼련물을 냉각시키고; 냉각된 용융-혼련물을 커터 밀로 조분쇄하고; 생성된 조분쇄물을 터보 밀 T-250 (터보 고교 컴파니, 리미티드)으로 25 kg/hr의 공급 속도에서 배기 온도 38℃가 되도록 공기 온도를 조절하여 미분쇄하고; 코안다(Coanda) 효과에 기초한 다분할 분급기를 사용하여 분급을 실시하여 중량 평균 입자 직경 (D4) 7.8 ㎛를 갖는 자성 토너 입자 1을 얻었다.

[0293] <표 1>

저분자량 중합체	중합성 단량체		개시제
	스티렌 (질량부)	n-부틸 아크릴레이트 (질량부)	디(2차-부틸) 퍼옥시 디카르보네이트 (질량부)
A-1	85	15	5.0
A-2	80	20	4.0
A-3	78	22	3.5
A-4	82	18	3.5
A-5	84	16	3.5
A-6	87	13	3.5
A-7	65	35	3.5
A-8	63	37	3.5
A-9	70	30	6.0
A-10	87	13	3.0

[0294]

[0295] <표 2>

고분자량 중합체	중합성 단량체		개시제		가교제
	스티렌 (질량부)	n-부틸 아크릴레이트 (질량부)	종류	(질량부)	디비닐 벤젠
B-1	75	25	벤조일 퍼옥시드	3.0	0.1
B-2	75	25	2,2-비스(4,4-디-tert-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판	3.0	0.1
B-3	75	25	2,2-비스(4,4-디-tert-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판	2.5	0.1

[0296]

[0297] <표 3>

결착 수지	저분자량 중합체		고분자량 중합체		피크 분자량	글래스 전이 온도 (℃)
	종류	(질량부)	종류	(질량부)		
결착 수지 1	A-1	80	B-1	20	6.2×10^3	52.5
결착 수지 2	A-1	72	B-1	28	6.0×10^3	52.0
결착 수지 3	A-1	70	B-1	30	6.0×10^3	52.0
결착 수지 4	A-1	68	B-1	32	5.8×10^3	51.9
결착 수지 5	A-1	68	B-2	32	5.8×10^3	52.0
결착 수지 6	A-1	68	B-3	32	5.8×10^3	52.1
결착 수지 7	A-2	68	B-3	32	1.0×10^4	53.0
결착 수지 8	A-3	68	B-3	32	1.2×10^4	53.3
결착 수지 9	A-4	68	B-3	32	1.2×10^4	54.9
결착 수지 10	A-5	68	B-3	32	1.2×10^4	56.0
결착 수지 11	A-7	68	B-3	32	1.2×10^4	45.2
결착 수지 12	A-8	68	B-3	32	1.2×10^4	44.3
결착 수지 13	A-8	60	B-3	40	1.2×10^4	44.4
결착 수지 14	A-3	100	-	-	1.2×10^4	53.0
결착 수지 15	A-6	68	B-3	32	1.2×10^4	58.7
결착 수지 16	A-10	80	B-1	20	1.4×10^4	59.5
결착 수지 17	A-9	80	B-1	20	5.1×10^3	44.0
결착 수지 18	A-1	55	B-3	45	6.3×10^3	52.5
결착 수지 19	A-2	100	-	-	9.8×10^3	52.8

[0298]

[0299] <표 4>

이형제	종류	물질	융점 (℃)
이형제 1	모노에스테르 왁스	베헤닐 베헤네이트	68.0
이형제 2	모노에스테르 왁스	스테아릴 스테아레이트	61.0
이형제 3	모노에스테르 왁스	팔미틸 팔미테이트	55.3
이형제 4	모노에스테르 왁스	미리스틸 미리스테이트	43.2
이형제 5	디에스테르 왁스	노난디올 디베헤테이트	76.2
이형제 6	디에스테르 왁스	디베헤닐 세바케이트	73.4
이형제 7	디에스테르 왁스	디스테아릴 테레프탈레이트	85.1
이형제 8	디에스테르 왁스	디베헤닐 테레프탈레이트	92.0
이형제 9	트리에스테르 왁스	글리세린 트리베헤네이트	70.6
이형제 10	파라핀 왁스	폴리프로필렌	64.0

[0300]

[0301] < 자성 토너 입자 2 내지 28의 제조 >

[0302] 결착 수지 및 이형제를 하기 표 5에서와 같이 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 1 제조예에서와 같이 처리하여 자성 토너 입자 2 내지 28을 얻었다.

[0303] <표 5>

자성 토너 입자 번호	결착 수지	이형제	중량 평균 입자 직경 D4 (μm)
1	결착 수지 1	이형제 1	7.8
2	결착 수지 2	이형제 1	7.8
3	결착 수지 3	이형제 1	7.7
4	결착 수지 4	이형제 1	7.8
5	결착 수지 5	이형제 1	7.6
6	결착 수지 6	이형제 1	7.9
7	결착 수지 7	이형제 1	7.8
8	결착 수지 8	이형제 1	7.8
9	결착 수지 9	이형제 1	7.7
10	결착 수지 10	이형제 1	7.8
11	결착 수지 11	이형제 1	7.6
12	결착 수지 12	이형제 1	7.8
13	결착 수지 10	이형제 5	8.0
14	결착 수지 10	이형제 6	7.7
15	결착 수지 10	이형제 7	7.8
16	결착 수지 10	이형제 2	7.8
17	결착 수지 10	이형제 8	7.8
18	결착 수지 10	이형제 3	7.9
19	결착 수지 13	이형제 1	7.8
20	결착 수지 14	이형제 1	7.8
21	결착 수지 17	이형제 3	7.7
22	결착 수지 15	이형제 8	7.9
23	결착 수지 1	이형제 9	7.7
24	결착 수지 1	이형제 10	7.7
25	결착 수지 16	이형제 8	7.9
26	결착 수지 17	이형제 4	7.8
27	결착 수지 18	이형제 1	7.9
28	결착 수지 19	이형제 1	7.8

[0304]

[0305] < 자성 토너 입자 29의 제조예 >

[0306] 100 질량부의 자성 토너 입자 1 및 0.5 질량부의 실리카 미립자 1을 FM10C 헨셀 믹서 (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)에 투입하고, 혼합 및 교반을 2 분 동안 3,000 rpm에서 실시하였다. BET 비표면적 130 ㎡/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 16 ㎚의 실리카 100 질량부를 헥사메틸디실라잔 10 질량부에 이어서 디메틸실리콘 오일 10 질량부로 처리하여 실리카 미립자 1을 얻었다.

[0307] 그후, 열풍 블래스트(blast)를 사용하여 자성 토너 입자의 표면 개질을 실시하는 장치인 메테오레인보우 (Meteorainbow) (니폰 뉴매틱 매뉴팩춰링 컴파니, 리미티드)를 사용한 표면 개질로 상기 혼합 및 교반된 물질을 처리하였다. 표면 개질 조건은 출발 물질 공급 속도 2 kg/hr, 열풍 유량 700 ℓ/min 및 열풍 토출 온도 300℃ 이었다. 이러한 열풍 처리를 실시하여 자성 토너 입자 29를 얻었다. 자성 토너 입자 29는 7.9 ㎛의 중량 평균 입자 직경 (D4)을 가졌다.

[0308] < 자성 토너 입자 30 제조예 >

[0309] 자성 토너 입자 29 제조예에서 첨가한 실리카 미립자 1에 대하여 1.5 질량부를 사용한 것을 제외하고, 자성 토너 입자 29 제조예에서와 같이 진행하여 자성 토너 입자 30을 얻었다. 자성 토너 입자 30은 7.9 ㎛의 중량 평균 입자 직경 (D4)을 가졌다.

[0310] < 자성 토너 1의 제조예 >

[0311] 외첨 및 혼합 공정은 자성 토너 입자 1 제조예에 의하여 제공된 자성 토너 입자 1에 도 6에 제시된 장치를 사용하여 실시하였다.

[0312] 본 실시예에서, 도 6에 도시된 장치를 사용하여 주요 외첨을 실시한 후, 본체 케이싱 (1)의 내주부의 직경은 130 ㎜이었으며; 사용된 장치는 처리 공간 (9)에 대한 용적이 2.0×10^{-3} ㎥이었으며; 구동부 (8)의 정격 동력

이 5.5 kW이었으며; 교반 부재 (3)는 도 7에 제시된 형상을 가졌다. 도 7에서 교반 부재 (3a) 및 교반 부재 (3b) 사이에서의 중첩 폭 d는 교반 부재 (3)의 최대 폭 D에 대하여 0.25D이었으며, 교반 부재 (3) 및 본체 케이싱 (1)의 내부와의 클리어런스는 3.0 ㎜이었다.

[0313] 100 질량부 (500 g)의 자성 토너 입자 1 및 2.00 질량부의 실리카 미립자 1을 도 6에 도시된 장치에 투입하였다.

[0314] BET 비표면적 130 ㎡/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 16 ㎚를 갖는 실리카 100 질량부를 헥사메틸디실라잔 10 질량부로 처리한 후, 디메틸실리콘 오일 10 질량부로 처리하여 실리카 미립자 1을 얻었다.

[0315] 자성 토너 입자 및 실리카 미립자 1의 투입후, 자성 토너 입자 및 실리카 미립자를 균일하게 혼합하기 위하여 예비혼합을 실시하였다. 예비혼합 조건은 하기와 같다. 구동부 (8) 동력을 0.1 W/g (구동부 (8)의 회전수 150 rpm)으로 하고, 처리 시간을 1 분으로 하였다.

[0316] 예비혼합을 종료한 후 외첨 및 혼합 공정을 실시하였다. 외첨 및 혼합 공정에 대한 조건에 관하여, 처리 시간은 5 분이었으며, 교반 부재 (3)의 최외 단부의 둘레 속도를 조절하여 일정한 구동부 (8) 동력 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 1,650 rpm)을 제공하였다. 외첨 및 혼합 공정에 대한 조건을 하기 표 6에 제시한다.

[0317] 외첨 및 혼합 공정후, 직경 500 ㎜ 및 어퍼쳐 75 ㎛를 갖는 스크린이 장착된 원형 진동 스크린을 사용하여 조립자 등을 제거하여 자성 토너 1을 얻었다. 자성 토너 1을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 18 ㎚의 값을 얻었다. 자성 토너 1의 외첨 조건 및 성질은 하기 표 6 및 7에 각각 제시한다.

[0318] < 자성 토너 2 내지 25, 자성 토너 28 및 29 및 자성 토너 32 내지 46 제조예 >

[0319] 자성 토너 입자 1 대신에 자성 토너 1 제조예에서 표 6에 제시된 자성 토너 입자를 사용하고 그리고 표 6에 제시된 외첨 처방, 외첨 장치 및 외첨 조건을 사용하여 각각의 외첨 처리를 실시하여 자성 토너 2 내지 25 및 자성 토너 28 및 29 및 32 내지 46을 얻었다. 표 6에 언급된 하이브리다이저는 하이브리다이저 모델(Hybridizer Model) 5)(나라 머시너리 컴파니, 리미티드(Nara Machinery Co., Ltd.))이다. 자성 토너 16 내지 25 및 자성 토너 28 및 29 및 32 내지 46의 경우, 예비-혼합은 실시하지 않았으며, 투입 직후 외첨 및 혼합 공정을 실시하였다 (표 6에서 "예비-혼합 없음"으로 표시함). 게다가, 아나타제 산화티타늄 미립자 (BET 비표면적: 80 ㎡/g, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1): 15 ㎚, 12 질량% 이소부틸트리메톡시실란)으로 처리함)를 표 6에 언급한 티타니아 미립자에 사용하였으며, 알루미나 미립자 (BET 비표면적: 80 ㎡/g, 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1): 17 ㎚, 10 질량% 이소부틸트리메톡시실란으로 처리함)를 표 6에 언급된 알루미나 미립자에 사용하였다. 또한, 표 6은 실리카 미립자 이외에 티타니아 미립자 및/또는 알루미나 미립자의 첨가에 대한 실리카 미립자의 비율 (질량%)을 나타낸다. 각각의 자성 토너의 성질을 표 7에 제시한다.

[0320] < 자성 토너 26 제조예 >

[0321] 자성 토너 1 제조예에서 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 2를 사용하고, 자성 토너 입자 1 대신에 자성 토너 입자 22를 사용하고, 하기 표 6에 제시된 외첨 처방, 외첨 장치 및 외첨 조건을 사용하여 외첨 첨가 공정을 실시한 것을 제외하고, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 26을 얻었다. BET 비표면적 200 ㎡/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 12 ㎚를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 2를 얻었다. 자성 토너 26을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 14 ㎚의 값을 얻었다. 자성 토너 26의 외첨 조건은 하기 표 6에 제시하고, 그의 성질은 하기 표 7에 제시한다.

[0322] < 자성 토너 27의 제조예 >

[0323] 자성 토너 1 제조예에서 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 3을 사용하고, 자성 토너 입자 1 대신에 자성 토너 입자 22를 사용하고, 하기 표 6에 제시된 외첨 처방, 외첨 장치 및 외첨 조건을 사용하여 외첨 공정을 실시한 것을 제외하고, 자성 토너 1의 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 자성 토너 27을 얻었다. BET 비표면적 90 ㎡/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 25 ㎚를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 3을 얻었다. 자성 토너 27을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 28 ㎚의 값을 얻었다. 자성 토너 27의 외첨 조건은 하기 표 6에 제시하고, 그의 성질은 하기 표 7에 제시한다.

[0324] < 자성 토너 30 제조예 >

[0325] 자성 토너 1의 제조예와 동일한 장치 구조 (도 6에서의 장치)를 사용하여 하기 절차에 의하여 외첨 및 혼합 처리를 실시하였다.

[0326] 하기 표 6에 제시한 바와 같이, 자성 토너 1의 제조예에서 첨가된 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부) 및 티타니아 미립자 (0.30 질량부)로 변경하고, 자성 토너 입자 1 대신에 자성 토너 입자 22를 사용하였다.

[0327] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 22 및 1.70 질량부의 실리카 미립자 1을 투입하였다. 그후, 예비-혼합을 실시하지 않고, 일정한 구동부 (8)의 동력 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 1,650 rpm)을 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부 둘레 속도를 조절하면서 처리 시간 2 분 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시 중지하였다. 그후, 나머지 티타니아 미립자 (100 질량부의 자성 토너 입자에 대하여 0.30 질량부)를 보충 투입한 후, 다시 일정한 구동부 (8)의 동력 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 1,650 rpm)을 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부 둘레 속도를 조절하면서 처리 시간 3 분 동안 처리를 실시하여 5 분의 총 외첨 및 혼합 공정을 제공하였다. 외첨 및 혼합 공정후, 조입자 등을 자성 토너 1 제조예에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 제거하여 자성 토너 30을 얻었다. 자성 토너 30에 대한 외첨 조건을 하기 표 6에 제시하고, 그의 성질을 하기 표 7에 제시한다.

[0328] < 자성 토너 31 제조예 >

[0329] 자성 토너 1 제조예에서와 동일한 장치 구성 (도 6에서의 장치)을 사용하여 하기 절차에 의하여 외첨 및 혼합 공정을 실시하였다.

[0330] 표 6에 제시한 바와 같이, 자성 토너 1 제조예에서 첨가된 실리카 미립자 1 (2.00 질량부)을 실리카 미립자 1 (1.70 질량부)로 변경시키고, 자성 토너 입자 1 대신에 티타니아 미립자 (0.30 질량부) 및 자성 토너 입자 22를 사용하였다.

[0331] 우선, 100 질량부의 자성 토너 입자 22, 0.70 질량부의 실리카 미립자 1 및 0.30 질량부의 티타니아 미립자를 투입하였다. 그후, 예비-혼합을 실시하지 않고, 일정한 구동부 (8)의 동력 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 1,650 rpm)을 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부 둘레 속도를 조절하면서 처리 시간 2 분 동안 처리를 실시한 후, 혼합 처리를 일시 중지하였다. 그후, 나머지 실리카 미립자 1 (100 질량부의 자성 토너 입자에 대하여 1.00 질량부)을 보충 투입한 후, 다시 일정한 구동부 (8)의 동력 0.9 W/g (구동부 (8) 회전수 1,650 rpm)을 제공하도록 교반 부재 (3)의 최외 단부 둘레 속도를 조절하면서 처리 시간 3 분 동안 처리를 실시하여 5 분의 총 외첨 및 혼합 공정을 제공하였다. 외첨 및 혼합 공정후, 조입자 등을 자성 토너 1 제조예에서와 같이 원형 진동 스크린을 사용하여 제거하여 자성 토너 31을 얻었다. 자성 토너 31에 대한 외첨 조건을 하기 표 6에 제시하고, 그의 성질을 하기 표 7에 제시한다.

[0332] < 비교 자성 토너 1 내지 17 및 비교 자성 토너 19 내지 24의 제조 >

[0333] 자성 토너 입자 1 대신에 표 6에 제시된 자성 토너 입자를 사용하고 그리고 표 6에 제시된 외첨 처방, 외첨 장치 및 외첨 조건을 사용하여 각각의 외첨 처리를 실시한 것을 제외하고, 자성 토너 1 제조예에서와 같이 진행하여 비교 자성 토너 1 내지 17 및 비교 자성 토너 19 내지 24를 얻었다. 표 6에 언급된 헨셀 믹서는 FM10C (미츠이 미이케 케미칼 엔지니어링 머시너리 컴파니, 리미티드)이다. 각각의 비교 자성 토너의 성질을 하기 표 7에 제시한다.

[0334] < 비교 자성 토너 18의 제조예 >

[0335] 실리카 미립자 1 대신에 실리카 미립자 4를 사용하고 그리고 첨가 조건을 하기 표 6에서와 같이 변경한 것을 제외하고, 자성 토너 1 제조예에서와 동일한 절차를 실시하여 비교 자성 토너 18을 얻었다. BET 비표면적 30 ㎡/g 및 1차 입자 개수 평균 입자 직경 (D1) 51 ㎚를 갖는 실리카인 것을 제외하고, 실리카 미립자 1과 동일한 표면 처리를 실시하여 실리카 미립자 4를 얻었다. 비교 자성 토너 18을 주사 전자 현미경으로 확대 관찰하고, 자성 토너 표면의 실리카 미립자의 1차 입자의 개수 평균 입자 직경을 측정하여 53 ㎚의 값을 얻었다. 비교 자성 토너 18의 외첨 조건은 하기 표 6에 제시하고, 그의 성질은 하기 표 7에 제시한다.

[0336] <표 6-1>

자성 토너 입자 번호	실리카 미립자 (질량부)		티타니아 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	외첨 장치	외첨 장치 작동 조건	외첨 장치 작동 시간
1	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
2	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
3	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
4	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
5	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
6	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
7	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
8	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
9	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
10	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
11	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
12	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
13	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	4min
14	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	하이브리다이저	6000rpm	5min
15	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	하이브리다이저	7000rpm	5min
16	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
17	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
18	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
19	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
20	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min

[0337]

[0338] <표 6-2>

자성 토너 입자 번호	실리카 미립자 (질량부)		티타니아 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	외첨 장치	외첨 장치 작동 조건	외첨 장치 작동 시간
21	18	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
22	19	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
23	20	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
24	21	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
25	22	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
26	22	실리카 미립자 2	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
27	22	실리카 미립자 3	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
28	22	실리카 미립자 1	1.80	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
29	22	실리카 미립자 1	1.70	0.30	-	85	85	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
30	22	실리카 미립자 1	1.70	0.30	-	85	90	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
31	22	실리카 미립자 1	1.70	0.30	-	85	80	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
32	22	실리카 미립자 1	1.70	0.15	0.15	85	85	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
33	22	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min

[0339]

[0340] <표 6-3>

자성 토너 번호	자성 토너 입자 번호	실리카 미립자 (질량부)		티타니아 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	외첨 장치	외첨 장치 작동 조건	외첨 장치 작동 시간
34	22	실리카 미립자 1	1.28	0.22	-	85	85	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
35	22	실리카 미립자 1	1.28	0.12	0.10	85	85	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
36	22	실리카 미립자 1	2.60	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
37	22	실리카 미립자 1	2.25	0.35	-	87	87	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
38	22	실리카 미립자 1	2.25	0.20	0.15	87	87	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
39	22	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 1.5W/g(2450rpm)	5min
40	22	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	5min
41	22	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 1.5W/g(2450rpm)	5min
42	21	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 1.5W/g(2450rpm)	5min
43	22	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	5min
44	21	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	5min
45	22	실리카 미립자 1	2.60	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 1.5W/g(2450rpm)	5min
46	22	실리카 미립자 1	2.60	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	5min

[0341]

[0342] <표 6-4>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자 번호	실리카 미립자 (질량부)		티타니아 미립자 (질량부)	알루미나 미립자 (질량부)	실리카 미립자의 함유량 (질량%)	고착된 무기미립자 중의 실리카 미립자 함유량 (질량%)	외첨 장치	외첨 장치 작동 조건	외첨 장치 작동 시간
1	1	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	헨셀 믹서	3000rpm	2min
2	1	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	5min
3	1	실리카 미립자 1	2.60	-	-	100	100	헨셀 믹서	3000rpm	2min
4	1	실리카 미립자 1	2.60	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	5min
5	1	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	하이브리다이저	6000rpm	8min
6	1	실리카 미립자 1	1.50	-	-	100	100	하이브리다이저	7000rpm	8min
7	29	실리카 미립자 1	1.00	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	2min
8	29	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	2min
9	30	실리카 미립자 1	1.00	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	2min
10	30	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	헨셀 믹서	4000rpm	2min
11	1	실리카 미립자 1	1.60	0.40	-	80	80	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
12	1	실리카 미립자 1	1.60	0.20	0.20	80	80	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
13	1	실리카 미립자1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	3min
14	1	실리카 미립자1	1.20	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	3min
15	1	실리카 미립자1	3.10	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.9W/g(1650rpm)	5min
16	1	실리카 미립자1	2.60	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 0.6W/g(1250rpm)	3min
17	1	실리카 미립자1	1.50	-	-	100	100	도 6	예비-혼합 없음 1.5W/g(2450rpm)	5min
18	1	실리카 미립자 4	2.00			100	100	도 6	1.5W/g (2450rpm)	5min
19	23	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
20	24	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
21	25	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
22	26	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
23	27	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min
24	28	실리카 미립자 1	2.00	-	-	100	100	도 6	0.9W/g (1650rpm)	5min

[0343]

[0344] <표 7-1>

자성 토너 번호	자성 토너 입자 번호	유량계		DSC		GPC			피복율 A (%)	피복율 B (%)	B/A	피복율 A의 변동 계수 (%)
		연화 온도 Ts (℃)	연화점 Tm (℃)	흡열 피크 (℃)	글래스 전이 온도 Tg (℃)	주요 피크 분자량 (M_A)	서브 피크 분자량 (M_B)	서브피크 면적(S_B) 비(%) / 주요 피크 면적(S_A) 비(%)				
1	1	71.3	129.5	68.0	52.0	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	56.2	38.8	0.69	6.5
2	2	71.8	130.5	68.2	51.4	5.8×10^3	2.9×10^5	28/72	55.4	37.7	0.68	6.1
3	3	71.4	131.1	67.9	52.2	5.6×10^3	2.9×10^5	30/70	54.6	37.1	0.68	6.8
4	4	71.5	133.5	68.3	52.1	5.9×10^3	2.9×10^5	32/68	55.5	36.6	0.66	6.3
5	5	71.9	134.8	68.3	53.4	6.0×10^3	4.8×10^5	32/68	57.6	38.0	0.66	5.7
6	6	72.1	136.3	68.2	53.2	5.8×10^3	5.2×10^5	32/68	56.1	37.6	0.67	6.1
7	7	72.4	136.5	68.1	52.6	9.9×10^3	5.3×10^5	32/68	55.4	37.1	0.67	6.2
8	8	73.2	136.7	68.0	53.0	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	53.8	36.0	0.67	5.9
9	9	73.3	137.0	68.0	54.8	1.1×10^4	5.3×10^5	32/68	53.9	35.6	0.66	6.6
10	10	73.8	136.5	68.2	55.6	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	54.4	37.0	0.68	5.7
11	11	65.1	126.2	68.0	45.6	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	57.2	37.8	0.66	6.2
12	12	64.2	125.0	68.1	44.8	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	55.1	37.5	0.68	6.4
13	10	73.8	136.5	68.2	55.6	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	56.3	37.7	0.67	9.7
14	10	73.7	136.1	68.0	55.5	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	53.5	35.8	0.67	10.6
15	10	73.9	137.2	68.1	55.6	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	51.5	35.0	0.68	15.5
16	13	73.6	138.5	75.0	56.1	1.2×10^4	5.1×10^5	32/68	56.6	37.9	0.67	12.1
17	14	73.2	135.6	73.4	55.7	1.1×10^4	5.2×10^5	32/68	56.2	37.7	0.67	11.5
18	15	73.5	140.0	86.0	55.2	1.2×10^4	5.3×10^5	32/68	56.4	38.4	0.68	10.4
19	16	67.6	128.4	62.8	50.5	1.2×10^4	5.2×10^5	32/68	56.0	38.6	0.69	10.2
20	17	73.8	142.8	92.4	55.4	1.2×10^4	5.3×10^5	32/68	55.1	35.8	0.65	12.2
21	18	63.1	128.1	55.0	49.8	1.3×10^4	5.3×10^5	32/68	55.6	38.4	0.69	11.4
22	19	73.5	149.7	68.0	56.7	1.1×10^4	5.1×10^5	40/60	55.2	37.5	0.68	11.8
23	20	72.6	120.1	68.3	55.4	9.7×10^3	-	0/100	52.3	36.1	0.69	10.7

[0345]

[0346] <표 7-2>

자성 토너 번호	자성 토너 입자 번호	유량계		DSC		GPC			피복율 A (%)	피복율 B (%)	B/A	피복율 A의 변동 계수 (%)
		연화 온도 Ts (℃)	연화점 Tm (℃)	흡열 피크 (℃)	글래스 전이 온도 Tg (℃)	주요 피크 분자량 (M_A)	서브 피크 분자량 (M_B)	서브피크 면적(S_B) 비(%) / 주요 피크 면적(S_A) 비(%)				
24	21	60.4	125.5	55.0	44.6	4.6×10^3	2.8×10^5	20/80	54.3	38.0	0.70	11.2
25	22	74.8	143.1	92.4	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	56.2	37.1	0.66	10.8
26	22	74.9	143.9	92.8	57.5	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	59.3	43.3	0.73	8.7
27	22	74.6	142.8	92.4	57.0	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	47.2	29.7	0.63	12.3
28	22	74.8	143.0	92.6	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	50.8	35.1	0.69	10.8
29	22	74.7	143.2	92.6	57.4	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	55.0	36.3	0.66	11.0
30	22	74.8	143.6	92.3	57.2	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	54.5	34.9	0.64	11.2
31	22	74.9	143.1	92.5	57.6	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	54.3	34.2	0.63	11.1
32	22	74.6	142.5	92.6	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	55.0	34.7	0.63	11.0
33	22	74.8	143.3	92.4	57.4	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	45.7	32.0	0.70	12.2
34	22	74.7	142.9	92.5	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	47.0	31.5	0.67	11.4
35	22	74.6	143.4	92.3	57.0	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	45.1	30.7	0.68	11.0
36	22	74.8	143.5	92.6	57.6	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	68.9	46.9	0.68	7.7
37	22	74.8	143.7	92.4	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	69.5	43.1	0.62	8.3
38	22	74.7	143.0	92.5	57.4	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	69.4	43.7	0.63	8.2
39	22	74.9	144.0	92.6	57.6	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	62.3	52.3	0.84	11.8
40	22	74.6	143.1	92.4	57.0	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	64.5	35.5	0.55	12.4
41	22	74.8	143.6	92.3	57.1	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	45.6	38.8	0.85	11.9
42	21	60.4	125.5	55.0	44.6	4.6×10^3	2.8×10^5	20/80	45.2	36.2	0.80	12.3
43	22	74.8	143.2	92.4	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	45.4	24.1	0.53	11.7
44	21	60.1	124.9	54.7	44.5	4.6×10^3	2.8×10^5	20/80	45.5	22.8	0.50	12.5
45	22	74.9	143.5	92.4	57.5	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	69.0	56.6	0.82	7.8
46	22	74.7	143.0	92.2	57.3	1.3×10^4	5.2×10^5	32/68	68.7	35.7	0.52	7.6

[0347]

[0348] <표 7-3>

비교 자성 토너 번호	자성 토너 입자 번호	유량계		DSC		GPC			피복율 A (%)	피복율 B (%)	B/A	피복율 A의 변동 계수 (%)
		연화 온도 Ts (℃)	연화점 Tm (℃)	흡열 피크 (℃)	글래스 전이 온도 Tg (℃)	주요 피크 분자량 (M_A)	서브 피크 분자량 (M_B)	서브피크 면적(S_B) 비(%) / 주요 피크 면적(S_A) 비(%)				
1	1	71.2	129.3	67.9	52.1	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	38.7	16.3	0.42	16.2
2	1	71.0	129.1	67.8	52.0	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	39.5	17.0	0.43	18.2
3	1	71.2	129.0	68.0	52.2	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	49.7	17.4	0.35	13.5
4	1	71.1	129.5	68.1	52.1	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	50.3	18.1	0.36	11.9
5	1	71.3	129.2	68.2	52.2	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	42.0	34.4	0.82	14.6
6	1	71.5	129.6	68.1	52.4	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	44.3	37.7	0.85	13.9
7	29	70.3	130.1	68.0	51.2	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	41.6	18.3	0.44	15.6
8	29	70.5	131.0	68.1	51.8	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	56.8	27.3	0.48	14.3
9	30	70.8	130.5	68.0	51.6	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	64.1	57.0	0.89	13.1
10	30	70.7	129.3	68.2	51.4	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	72.7	61.1	0.84	13.2
11	1	71.4	129.4	68.0	52.2	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	56.8	34.1	0.60	7.1
12	1	71.3	129.0	67.7	52.0	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	53.4	33.6	0.63	8.2
13	1	71.2	128.9	67.9	52.1	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	46.2	22.2	0.48	13.4
14	1	71.0	129.2	68.2	51.9	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	42.2	21.9	0.52	14.0
15	1	71.6	129.8	68.1	52.4	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	73.4	41.1	0.56	6.5
16	1	71.4	129.7	68.0	52.2	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	65.9	31.0	0.47	12.4
17	1	71.5	129.5	68.1	52.3	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	48.0	42.2	0.88	13.3
18	1	71.2	129.3	68.0	52.0	5.8×10^3	2.9×10^5	20/80	35.0	17.9	0.51	15.2
19	23	72.4	132.1	80.3	52.4	5.9×10^3	2.9×10^5	20/80	60.1	37.9	0.63	6.8
20	24	75.1	126.6	69.1	61.1	1.3×10^4	2.9×10^5	20/80	57.1	32.0	0.56	6.7
21	25	75.3	131.8	92.6	60.0	1.4×10^4	2.8×10^5	20/80	60.3	38.6	0.64	7.6
22	26	59.1	125.5	43.5	43.3	4.6×10^3	2.9×10^5	20/80	55.6	29.5	0.53	6.4
23	27	72.1	157.5	68.1	54.1	5.7×10^3	5.3×10^5	45/55	57.9	35.3	0.61	7.2
24	28	69.8	118.6	68.2	52.1	6.0×10^3	-	0/100	62.1	42.2	0.68	8.0

[0349]

[0350] < 실시예 1 >

[0351] 하기 기재된 평가는 자성 토너 1을 사용하여 실시하였다.

[0352] 화장 형성 장치는 정착 부재가 필름으로 이루어진 필름 정착 유닛이 장착된 LBP-3100 (캐논 인코포레이티드(Canon, Inc.))이었으며; 필름 정착 유닛의 온도는 변경될 수 있으며, 인쇄 속도는 16매/분으로부터 20매/분까지 변경되었다.

[0353] 저온 정착성의 테스트에서, 평가는 저온, 저습 환경 (7.5℃, 10%RH)에서 실시하였으며, 폭스 리버 본드(FOX RIVER BOND) 종이 (75 g/㎡)를 정착 매체에 사용하였다.

[0354] 이와 같은 정착시 주변 환경의 온도를 낮추어 매체의 종이 온도를 낮춰서 정착시 열 전달에 불리한 조건을 설정함과 동시에, 매체 자체가 비교적 표면 요철을 갖는 큰 매체를 사용하여 마찰 조건을 설정하여 정착성을 엄격하게 평가할 수 있다.

[0355] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 실시한 평가에 사용된 평가 방법 및 관련 판단 기준을 하기에 기재한다. 평가 결과를 하기 표 8에 제시한다.

[0356] < 저온 정착성 >

[0357] 저온 정착성의 경우, 200℃의 설정 온도에서 폭스 리버 본드지에 맥베쓰(MacBeth) 반사 농도계(맥베쓰 코포레이션(MacBeth Corporation))로 측정한 화상 농도가 0.75 이상 0.80 이하가 되도록 하프톤 화상 농도를 조절하면서 화상을 출력하였다.

[0358] 그후, 정착 유닛의 설정 온도를 210℃로부터 5℃씩 저하시켜 인쇄를 실시하였다. 그후, 55 g/㎠의 하중하에 둔 렌즈 클리닝 종이로 정착된 상을 10회 마찰시키고, 마찰후 정착 화상의 농도 저하율이 10%를 초과하는 온도를 정착 하한 온도로 하였다. 이러한 온도에 대한 낮은 값은 더 우수한 저온 정착성을 갖는 토너를 나타낸다. 이러한 평가 기준에 따라 평가를 실시한다.

[0359] A: 160℃ 미만

[0360] B: 160℃ 이상 170℃ 미만

[0361] C: 170℃ 이상 185℃ 미만

[0362] D: 185℃ 이상 200℃ 미만

[0363] E: 200℃ 이상

[0364] < 고온 오프셋 >

[0365] 고온 오프셋 평가에서, 상온 및 상습 (25℃, 50% RH)에서 90 g/㎡ A4 지에서 높이 2.0 ㎝ 및 폭 15.0 ㎝의 하프톤 화상을 종이 이동 방향에 대하여 상단부로부터 2.0 ㎝의 부분과 하단부로부터 2.0 ㎝의 부분에 형성되었다. 맥베쓰 반사 농도계(맥베쓰 코포레이션)로 측정시 화상 농도가 0.75 이상 0.80 이하가 되도록 조절을 실시하면서 화상 출력을 실시하였다. 정착 유닛의 설정 온도를 180℃로부터 5℃씩 상승시켜 화상 출력을 실시하였다. 평가는 시각적 검사로 실시하였으며, 하기 판단 기준에 따라 등급을 매겼다.

[0366] A: 210℃까지 고온 오프셋이 발생하지 않음

[0367] B: 200℃ 이상 210℃ 미만에서 고온 오프셋이 발생함

[0368] C: 190℃ 이상 200℃ 미만에서 고온 오프셋이 발생함

[0369] D: 190℃ 미만에서 고온 오프셋이 발생함

[0370] < 보존 안정성 >

[0371] 보존 안정성 테스트의 경우, 고온 고습 환경(32.5℃, 80% RH)에서 솔리드 화상을 출력한 후, 가혹한 환경(45℃, 90% RH)에서 30 일 동안 현상기를 보관하였다. 이러한 보관후, 고온 고습 환경 (32.5℃, 80% RH)에서 솔리드 화상을 출력하고, 보관 전 및 후의 화상 농도의 비교 평가를 실시하였다. 솔리드 화상의 농도는 맥베쓰 반사 농도계(맥베쓰 코포레이션)로 측정하였다.

[0372] A: 보관 전-대-후 농도차가 0.05 미만

[0373] B: 보관 전-대-후 농도차가 0.05 이상 0.10 미만

[0374] C: 보관 전-대-후 농도차가 0.10 이상 0.20 미만

[0375] D: 보관 전-대-후 농도차가 0.20 이상 0.30 미만

[0376] E: 보관 전-대-후 농도차가 0.30 이상

[0377] < 실시예 2 내지 46 >

[0378] 자성 토너 2 내지 46을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 화상 출력 테스트를 실시하였다. 결과에 의하면, 모든 자성 토너는 내구성 테스트 전 및 후 모두에서 적어도 실제적으로 문제가 되지 않는 화상을 얻었다. 평가 결과를 하기 표 8에 제시한다.

[0379] < 비교예 1 내지 24 >

[0380] 비교 자성 토너 1 내지 24를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 화상 출력 테스트를 실시하였다. 결과에 의하면, 이들 토너 모두는 저온 정착성 또는 보존 안정성 또는, 저온 정착성 및 보존 안정성 둘다 불량하였다. 평가 결과를 하기 표 8에 제시한다.

[0381] <표 8-1>

비교 자성 토너 번호	저온 정착성	고온 오프셋	보관전 농도	보관후 농도	농도차
1	A(150℃)	A(210℃)	1.51	1.50	A(0.01)
2	A(150℃)	A(210℃)	1.51	1.48	A(0.03)
3	A(150℃)	A(210℃)	1.50	1.47	A(0.03)
4	A(155℃)	A(210℃)	1.52	1.48	A(0.04)
5	A(155℃)	A(210℃)	1.50	1.48	A(0.02)
6	B(160℃)	A(210℃)	1.49	1.47	A(0.02)
7	B(160℃)	A(210℃)	1.51	1.48	A(0.03)
8	B(160℃)	A(210℃)	1.51	1.47	A(0.04)
9	B(165℃)	A(210℃)	1.50	1.48	A(0.02)
10	B(165℃)	A(210℃)	1.50	1.48	A(0.02)
11	A(155℃)	B(205℃)	1.49	1.44	B(0.05)
12	A(150℃)	B(200℃)	1.48	1.34	C(0.14)
13	B(165℃)	A(210℃)	1.50	1.46	A(0.04)
14	C(170℃)	A(210℃)	1.50	1.44	B(0.06)
15	C(175℃)	A(210℃)	1.47	1.35	C(0.12)
16	C(170℃)	A(210℃)	1.48	1.41	B(0.07)
17	C(170℃)	A(210℃)	1.48	1.41	B(0.07)
18	C(170℃)	A(210℃)	1.49	1.43	B(0.05)
19	B(165℃)	A(215℃)	1.47	1.38	B(0.09)
20	C(175℃)	A(215℃)	1.51	1.46	B(0.05)
21	B(160℃)	B(205℃)	1.47	1.33	C(0.14)
22	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.44	B(0.05)
23	B(165℃)	C(195℃)	1.49	1.40	B(0.09)
24	B(160℃)	B(200℃)	1.48	1.36	C(0.15)
25	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.42	B(0.07)
26	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.43	B(0.06)
27	C(175℃)	A(215℃)	1.48	1.36	C(0.12)
28	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.43	B(0.06)
29	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.42	B(0.07)
30	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.43	B(0.06)
31	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.43	B(0.06)
32	C(175℃)	A(215℃)	1.48	1.42	B(0.06)
33	C(175℃)	B(205℃)	1.48	1.38	C(0.10)
34	C(175℃)	B(205℃)	1.48	1.36	C(0.12)
35	C(175℃)	B(205℃)	1.47	1.35	C(0.12)
36	C(175℃)	A(215℃)	1.49	1.44	B(0.05)
37	C(180℃)	A(215℃)	1.48	1.43	B(0.05)
38	C(180℃)	A(215℃)	1.47	1.41	B(0.06)
39	C(175℃)	A(215℃)	1.50	1.44	B(0.06)
40	C(175℃)	A(215℃)	1.50	1.43	B(0.07)
41	C(180℃)	A(210℃)	1.48	1.36	C(0.12)
42	B(165℃)	C(190℃)	1.47	1.30	C(0.17)
43	C(180℃)	A(210℃)	1.49	1.36	C(0.13)
44	B(165℃)	C(190℃)	1.48	1.30	C(0.18)
45	C(180℃)	A(210℃)	1.48	1.42	B(0.06)
46	C(180℃)	A(210℃)	1.48	1.43	B(0.05)

[0382]

[0383] <표 8-2>

비교 자성 토너 번호	저온 정착성	고온 오프셋	보관전 농도	보관후 농도	농도차
1	D(185℃)	C(195℃)	1.46	1.22	D(0.24)
2	D(185℃)	C(195℃)	1.46	1.21	D(0.25)
3	D(185℃)	B(200℃)	1.47	1.25	D(0.22)
4	D(185℃)	B(200℃)	1.47	1.28	C(0.19)
5	C(180℃)	B(200℃)	1.48	1.27	D(0.21)
6	C(180℃)	B(200℃)	1.46	1.22	D(0.24)
7	D(195℃)	C(195℃)	1.46	1.26	D(0.20)
8	D(190℃)	B(200℃)	1.45	1.26	C(0.19)
9	D(195℃)	B(200℃)	1.46	1.39	B(0.07)
10	E(200℃)	B(200℃)	1.43	1.37	B(0.06)
11	D(185℃)	B(200℃)	1.47	1.35	C(0.12)
12	D(185℃)	B(200℃)	1.47	1.38	B(0.09)
13	D(185℃)	C(195℃)	1.46	1.26	C(0.16)
14	D(185℃)	C(195℃)	1.47	1.26	D(0.21)
15	E(200℃)	B(200℃)	1.46	1.42	A(0.04)
16	D(185℃)	B(200℃)	1.48	1.36	C(0.12)
17	D(185℃)	B(200℃)	1.48	1.31	C(0.17)
18	E(200℃)	B(205℃)	1.48	1.26	D(0.22)
19	D(185℃)	B(200℃)	1.49	1.46	A(0.03)
20	D(185℃)	C(195℃)	1.47	1.43	A(0.04)
21	E(200℃)	B(205℃)	1.50	1.47	A(0.03)
22	C(170℃)	C(190℃)	1.48	1.16	E(0.32)
23	E(205℃)	A(210℃)	1.48	1.46	A(0.02)
24	C(170℃)	D(185℃)	1.47	1.42	B(0.05)

[0384]

[0385] 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.

[0386] 본원은 2012년 2월 1일자로 출원된 일본 특허 출원 제2012-019519호를 우선권주장하며, 이 출원은 본원에 그 전문이 참조로 포함된다.

부호의 설명

[0387] 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

51, 54: 가열체

52: 히터 기판

53: 발열체

55: 내열 필름

56, 57: 벨트 지지 롤러

58: 지지 롤러

100: 정전 잠상-담지체 (감광체)

102: 토너 담지체 (현상 슬리브)

103: 현상 블레이드

114: 전사 부재 (전사 롤러)

116: 클리너

117: 대전 부재 (대전 롤러)

121: 레이저 발생 장치 (잠상-형성 수단, 노광 장치)

123: 레이저

124: 레지스터 롤러

125: 반송 벨트

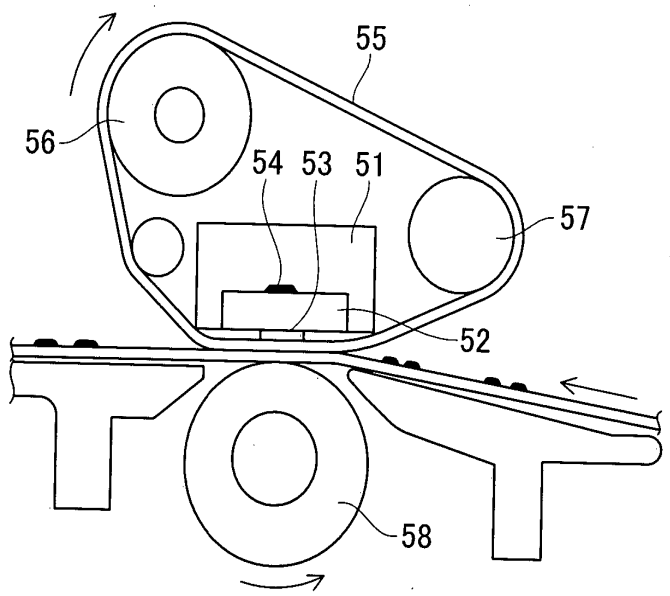
126: 정착 유닛

140: 현상기

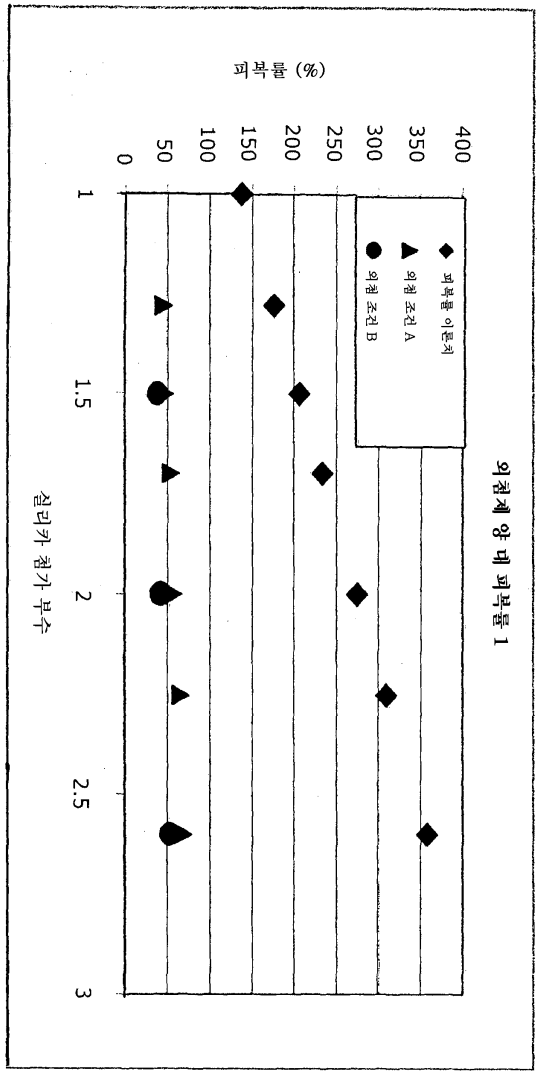
141: 교반 부재

도면

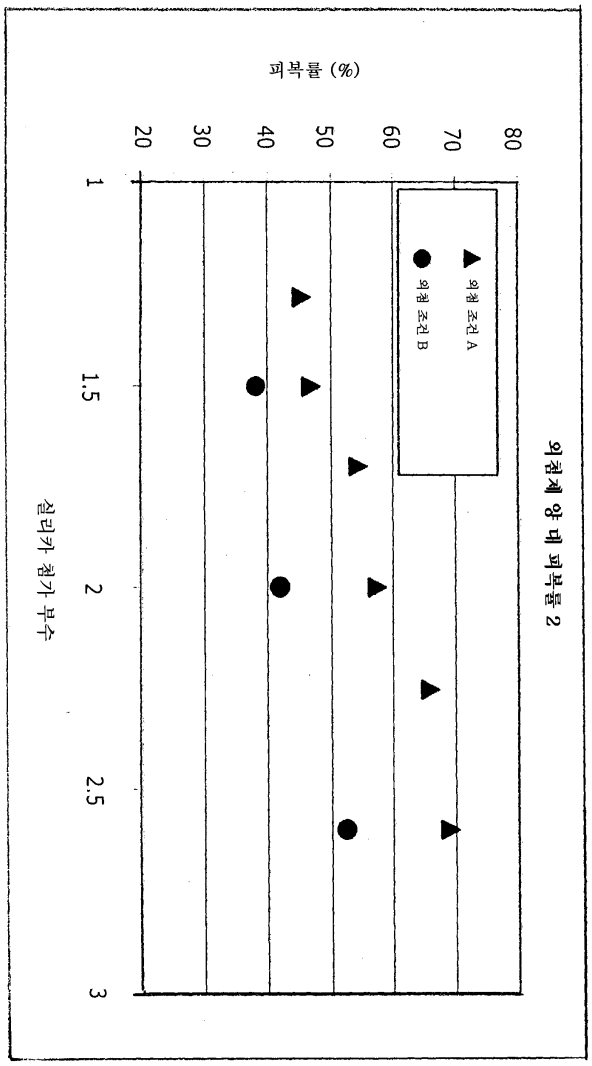
도면1



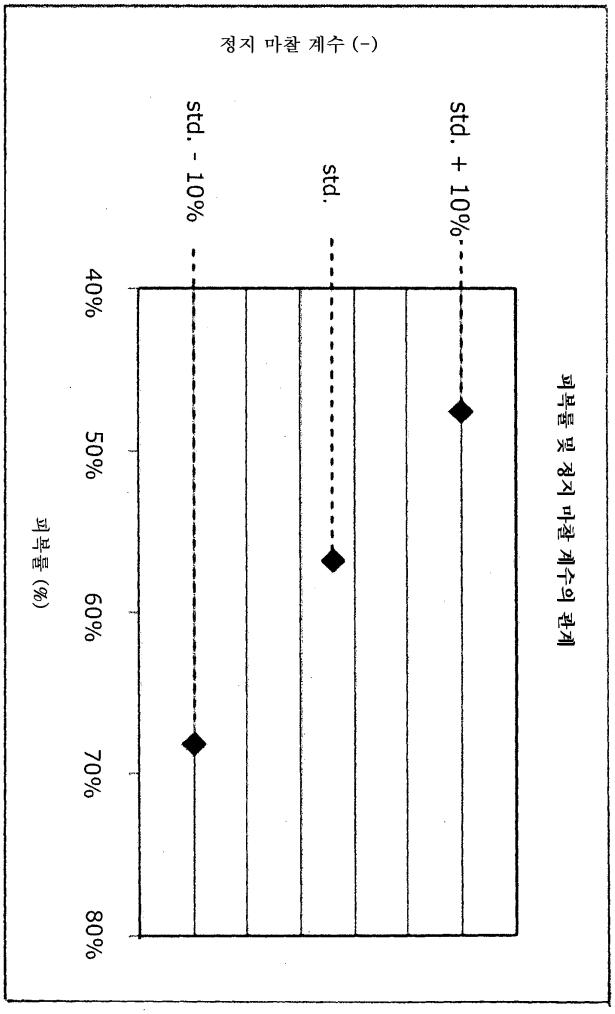
도면2


외첨제 양 대 피복률 1
피복률 (%)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
1
1.5
2
2.5
3
실리카 첨가 부수
피복률 이론치
외첨 조건 A
외첨 조건 B

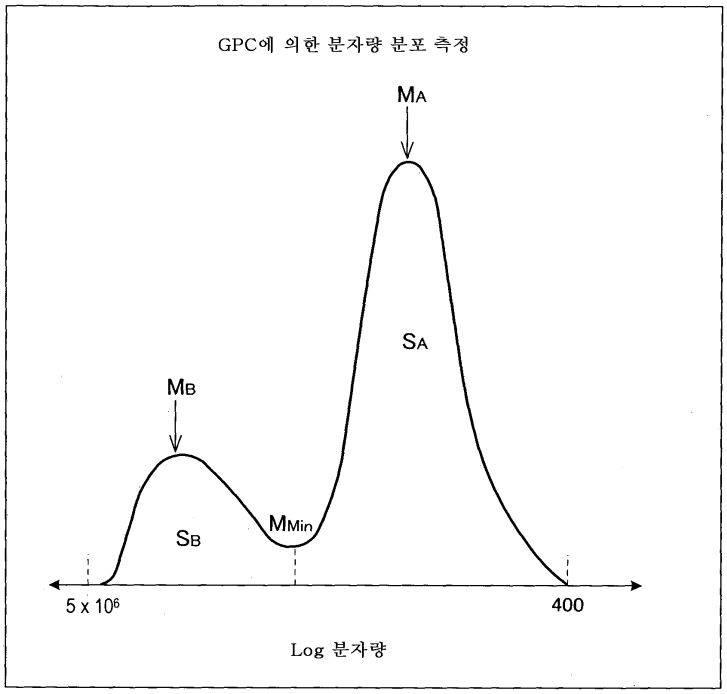
도면3


피복률 (%)
80
70
60
50
40
30
20
1
1.5
2
2.5
3
실리카 첨가 부수
의첨 조건 A
의첨 조건 B
의첨제 양 대 피복률 2

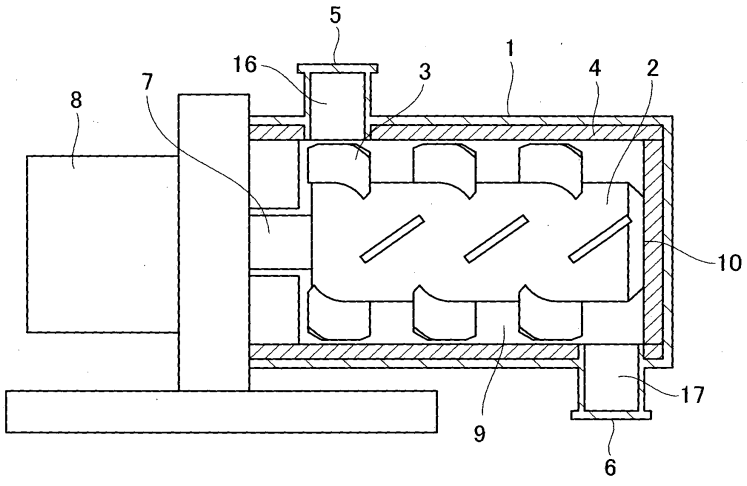
도면4



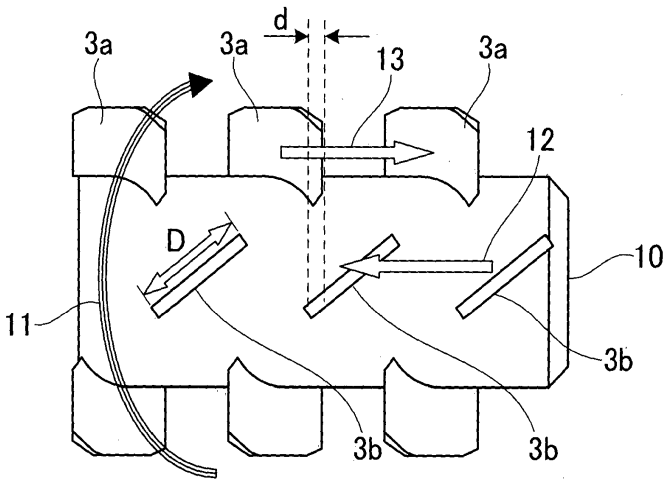
도면5


GPC에 의한 분자량 분포 측정
MA
SA
MB
SB
MMin
5 x 10⁶
400
Log 분자량

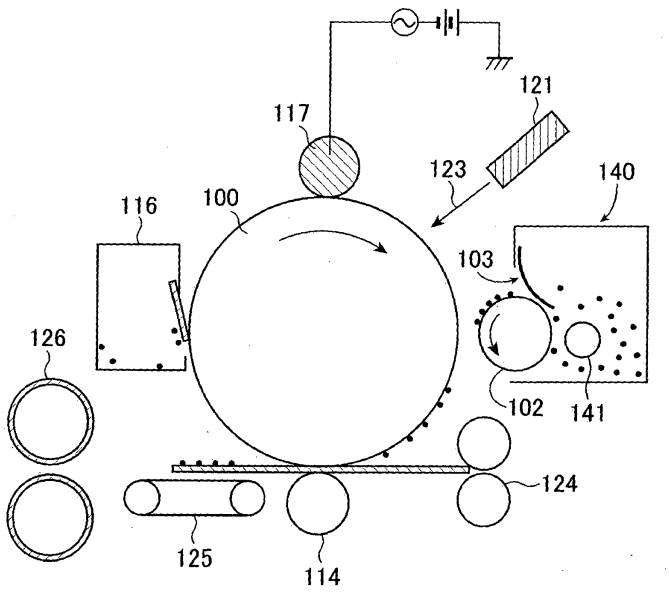
도면6


5
16
3
1
4
2
8
7
10
17
9
6

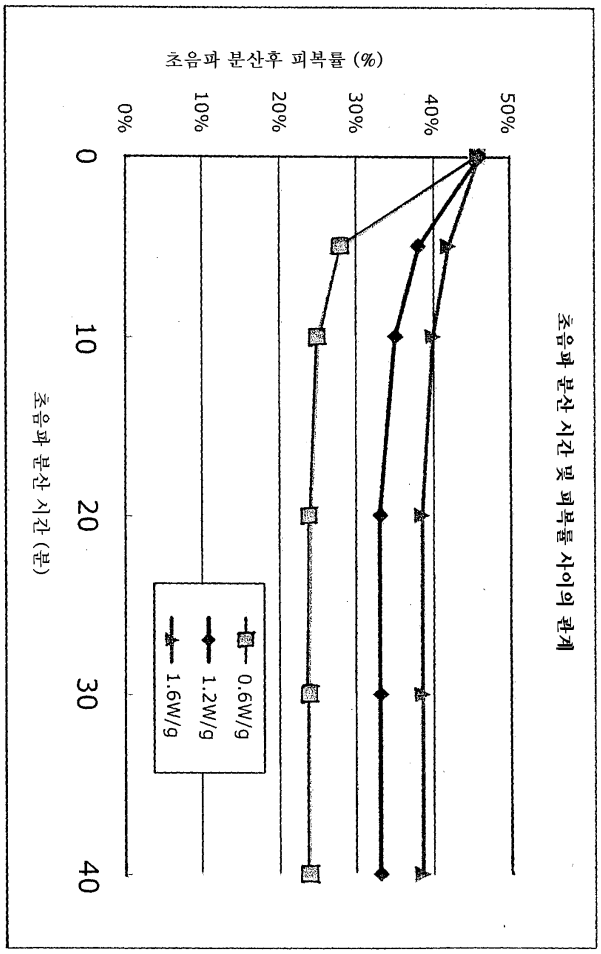
도면7


d
3a
3a
13
3a
12
D
10
11
3b
3b
3b

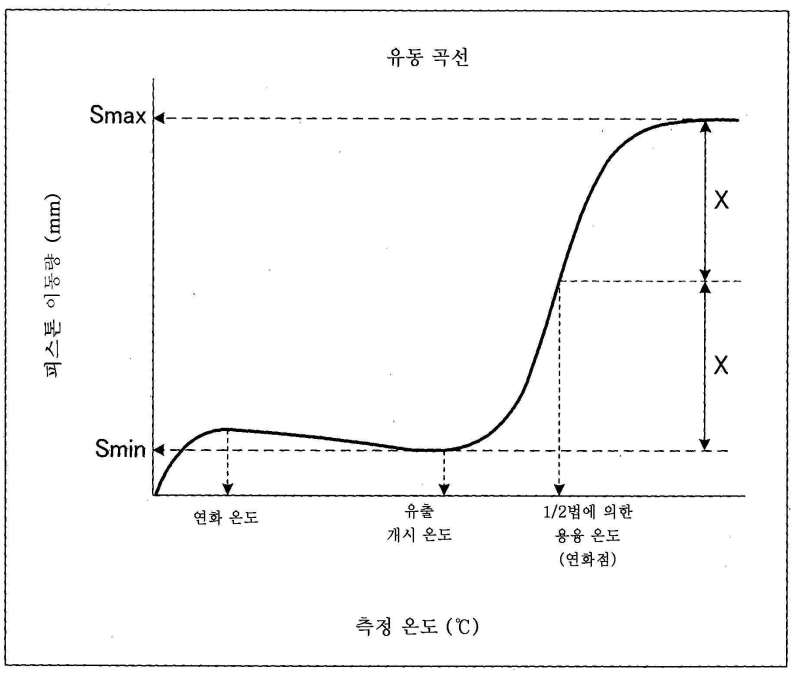
도면8


121
117
123
140
116
100
103
126
102
141
124
125
114

도면9


초음파 분산후 피복률 (%)
0%
10%
20%
30%
40%
50%
0
10
20
30
40
초음파 분산 시간 (분)
초음파 분산 시간 및 피복률 사이의 관계
0.6W/g
1.2W/g
1.6W/g

도면10


유동 곡선
Smax
Smin
X
X
피스톤 이동량 (mm)
연화 온도
유출
개시 온도
1/2법에 의한
용융 온도
(연화점)
측정 온도 (℃)