



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0041750  
(43) 공개일자 2015년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G03G 9/08* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0135714  
(22) 출원일자 2014년10월08일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-212262 2013년10월09일 일본(JP)  
JP-P-2014-127242 2014년06월20일 일본(JP)

(71) 출원인  
캐논 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 오오따구 시모마루코 3초메 30방 2고  
(72) 발명자  
아베 고오지  
일본 도쿄도 오오따구 시모마루코 3초메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내  
데루이 유우헤이  
일본 도쿄도 오오따구 시모마루코 3초메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 이중희

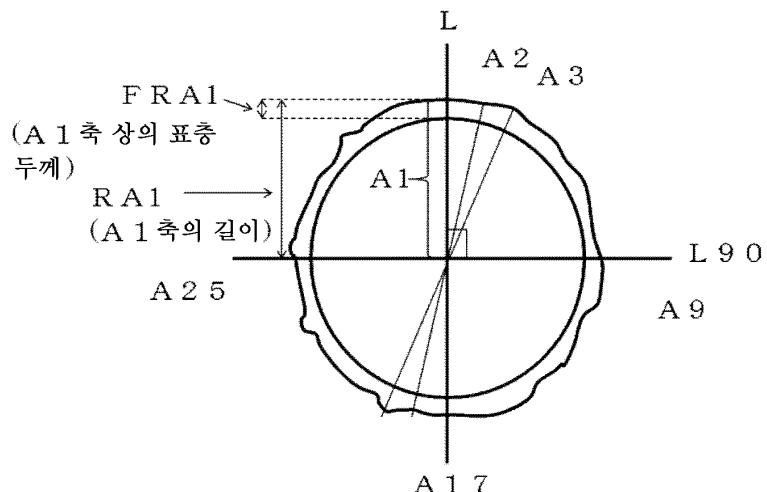
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 토너

### (57) 요 약

본 발명은 유기 규소 중합체를 함유하는 표층을 갖는 토너 입자를 갖는 토너이며, 상기 유기 규소 중합체는, 특정한 부분 구조를 갖고, 상기 토너 입자의 테트라히드로푸란 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 당해 부분 구조의 피크 면적의 비율[ST3]이,  $ST3 \geq 0.40$ 의 관계를 만족하는 토너이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

**가츠라 다이지**

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

**노나카 가츠유키**

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

---

## 명세서

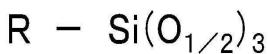
### 청구범위

#### 청구항 1

유기 규소 중합체를 함유하는 표층을 갖는 토너 입자를 갖는 토너이며, 상기 유기 규소 중합체는, 화학식 T3으로 표현되는 부분 구조를 갖고,

상기 토너 입자의 테트라히드로프란 불용분의  $^{29}\text{Si}$ -NMR의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 화학식 T3으로 표현되는 부분 구조의 피크 면적의 비율[ST3]이,  $\text{ST3} \geq 0.40$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 토너.

<화학식 T3>



(화학식 T3 중, R은 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 페닐기를 나타냄)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

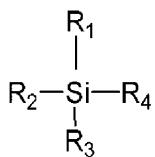
상기 토너 입자의 테트라히드로프란 불용분의  $^{29}\text{Si}$ -NMR의 측정에 있어서, 상기 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 규소에 결합하는  $\text{O}_{1/2}$ 의 수가 2.0인 구조의 피크 면적의 비율[SX2]과 상기 ST3이,  $\text{ST3/SX2} \geq 1.00$ 인 관계를 만족하는, 토너.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 규소 중합체는, 화학식 Z로 표현되는 구조를 갖는 유기 규소 화합물을 중합시켜 얻어지는 유기 규소 중합체인, 토너.

<화학식 Z>



(화학식 Z 중,  $\text{R}_1$ 은 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 히드록시기, 아세톡시기, 또는, 알콕시기를 나타냄)

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

화학식 Z 중의  $\text{R}_1$ 이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는, 페닐기인, 토너.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기  $\text{R}_1$ 은, 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기인, 토너

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기인, 토너.

**청구항 7**

제3항에 있어서,

화학식 Z 중의  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는, 각각 독립적으로 알콕시기인, 토너.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 토너 입자가, 수계 매체 중에서,

상기 유기 규소 중합체를 형성하기 위한 유기 규소 화합물 및  
중합성 단량체

를 함유하는 중합성 단량체 조성물의 입자를 형성하여, 상기 중합성 단량체를 중합시킴으로써 제조된 것인 것을  
특징으로 하는, 토너.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 전자 사진 및 정전 인쇄와 같은 화상 형성 방법에 사용되는 정전하상(정전 잠상)을 현상하기 위한 토너에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 컴퓨터 및 멀티미디어의 발달에 의해, 사무실부터 가정까지 폭넓은 분야에서, 고정밀의 풀컬러 화상을 출력하는 수단이 요망되고 있다.

[0003] 또한, 복사 또는 프린트를 많이 행하는 사무실에서의 사용에 있어서는, 다수 장의 복사 또는 프린트에 의해서도 화질 저하가 없는 고내구성이 요구되고 있다. 한편, 작은 사무실이나 가정에서의 사용에 있어서는, 고화질의 화상을 얻음과 함께, 공간 절약, 에너지 절약, 경량화의 관점에서, 화상 형성 장치의 소형화가 요구되고 있다. 상기 요구에 대응하기 위해서, 환경 안정성, 부재 오염, 저온 정착성, 현상 내구성 및 보존 안정성과 같은 토너의 성능의 기밀층의 향상이 필요해진다.

[0004] 특히 풀컬러 화상의 경우에는, 컬러 토너를 중첩하여 화상을 형성하고 있는데, 각각의 색의 컬러 토너가 동일하게 현상되지 않으면, 색 재현성이 저하되어, 색 얼룩이 발생해버린다. 토너의 착색제로서 사용되고 있는 안료나 염료가 토너 입자의 표면에 석출된 경우, 현상성에 영향을 미치게 되어, 색 얼룩이 발생해버리는 경우가 있다.

[0005] 또한, 풀컬러 화상의 형성에 있어서는, 정착 시의 정착성 및 흔색성이 중요하다. 예를 들어, 요청되고 있는 고속화를 달성하기 위해서는, 저온 정착성에 알맞는 결착 수지가 선택되는데, 이 결착 수지가 컬러 토너의 현상성 및 내구성에 끼치는 영향도 크다.

[0006] 또한, 온도 및 습도가 상이한 다양한 환경에서, 장기 사용 가능한 고정밀의 풀컬러 화상을 출력하는 수단이 요망되고 있다. 이러한 요망에 대응하기 위해서는, 온도 및 습도의 사용 환경의 차이에 따라 발생하는 토너의 대전량의 변화나, 토너의 표면성의 변화와 같은 과제를 해결할 필요가 있다. 또한, 현상 롤러, 대전 롤러, 규제 블레이드 및 감광 드럼과 같은 부재에 대한 오염과 같은 과제를 해결할 필요가 있다. 따라서, 다양한 환경에 장기 보존해도 안정된 대전성이거나, 부재 오염이 발생하지 않는 안정된 현상 내구성을 갖는 토너의 개발이 요구되고 있다.

[0007] 온도 및 습도에 의한 토너의 보존 안정성이나 대전량의 변동의 원인의 하나로서, 토너의 이형제나 수지 성분이, 토너 입자의 내부로부터 표면에 스며나오는 현상(이하, 「블리드(bleed)」라고도 함)이 발생하여, 토너의 표면

성을 변화시키는 것을 들 수 있다.

[0008] 이와 같은 과제를 해결하는 방법의 하나로서, 토너 입자의 표면을 수지로 덮는 방법이 있다.

[0009] 일본 특허 공개 제2006-146056호 공보에서는, 고온 보존성 및 화상 출력 시의 상온 상습 환경 하나 고온 고습 환경 하에서의 인자 내구성이 우수한 토너로서, 무기 미립자를 표면에 강하게 고착시킨 토너가 개시되어 있다.

[0010] 그러나, 무기 미립자를 토너 입자에 강하게 고착시켰다고 해도, 무기 미립자끼리의 간극으로부터 이형제나 수지 성분에 의한 블리드의 발생이나 내구 열화에 의한 무기 미립자의 유리에 의해, 가혹한 환경에서의 내구성 및 부재 오염에 대해서는 한층 더 개선이 필요해지고 있다.

[0011] 또한, 일본 특허 공개 평03-089361호 공보에서는, 착색제나 극성 물질이 토너 입자의 표면에 노출되지 않고, 좁은 대전량 분포를 갖고, 대전량의 습도 의존성이 적은 토너를 얻기 위해서, 반응계에 실란 커플링제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 중합 토너의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0012] 그러나, 이러한 방법에서는, 토너 입자의 표면에 대한 실란 화합물의 석출량이나 실란 화합물의 가수분해 및 축중합이 불충분해서, 환경 안정성 및 현상 내구성에 대해서는 한층 더 개선이 필요해지고 있다.

[0013] 또한, 일본 특허 공개 평09-179341호 공보에서는, 토너의 대전량 제어를 행하여, 온도, 습도의 환경에 좌우되지 않고 양질의 출력 화상을 형성하는 방법으로서, 표면부에 연속된 박막의 형태로 실시된 규소 화합물을 포함하고 있는 중합 토너를 사용하는 방법이 개시되어 있다.

[0014] 그러나, 유기 관능기의 극성이 크고, 토너 입자의 표면에 대한 실란 화합물의 석출량이나 실란 화합물의 가수분해 및 축중합이 불충분하며, 가교도가 약하고, 고온 고습 하에서의 대전성의 변화에 의한 화상 농도 변화나 내구 열화에 의한 부재 오염에 대해서는 한층 더 개선이 필요해지고 있다.

[0015] 또한, 일본 특허 공개 제2001-75304호 공보에서는, 유동성, 유동화제의 유리, 저온 정착성, 블로킹성을 개선하는 토너로서, 규소 화합물을 포함하는 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층을 갖는 중합 토너가 개시되어 있다.

[0016] 그러나, 규소 화합물을 포함하는 입자 덩어리의 간극으로부터 이형제나 수지 성분이 스며나오는 블리드의 발생, 토너 입자의 표면에 대한 실란 화합물의 석출량이나 실란 화합물의 가수분해 및 축중합이 불충분함으로써 발생하는 고온 고습 하에서의 대전성의 변화에 의한 화상 농도 변화, 토너의 용착에 의한 부재 오염의 발생이나 보존 안정성에 대하여 한층 더 개선이 필요해지고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

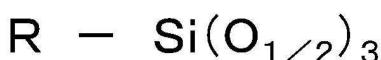
[0017] 본 발명의 목적은, 현상 내구성, 보존 안정성, 환경 안정성, 내부재 오염 및 저온 정착성이 우수한 토너를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 유기 규소 중합체를 함유하는 표층을 갖는 토너 입자를 갖는 토너이며, 상기 유기 규소 중합체는, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조를 갖고,

[0019] 상기 토너 입자의 테트라히드로푸란(THF) 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조의 피크 면적의 비율[ST3]이,  $\text{ST3} \geq 0.40$ 인 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 토너에 관한 것이다.

[0020] <화학식 T3>



[0021] (화학식 T3 중, R은, 탄소수가 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 폐닐기를 나타냄)

## 발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 현상 내구성, 보존 안정성, 환경 안정성, 내부재 오염 및 저온 정착성이 우수한 토너를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 TEM 관찰로 얻어진 토너 입자 단면의 설명도이다.

도 2는 본 발명의 토너 입자의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정 차트이다.

도 3은 본 발명의 토너 DSC 측정에서 얻어진 리버싱 히트 플로우 곡선을 도시하는 도면이다.

도 4는 본 발명에서 사용하는 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

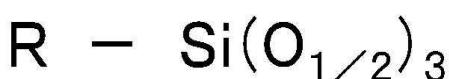
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하지만, 이들 설명에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 본 발명의 토너는, 유기 규소 중합체를 함유하는 표층을 갖는 토너 입자를 갖는 토너이며, 상기 유기 규소 중합체는, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조를 갖고,

[0027] 상기 토너 입자의 테트라히드로푸란(THF) 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조의 피크 면적의 비율[ST3]이,  $ST3 \geq 0.40$ 인 관계를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0028] <화학식 T3>



[0029]

[0030] (화학식 T3 중, R은 탄소수가 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 폐닐기를 나타냄)

[0031] 본 발명에서, 유기 규소 중합체를 함유하는 표층을 갖는 토너 입자를 갖는 토너이며, 상기 유기 규소 중합체는, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조를 가짐으로써, 유기 구조에 의한 소수성을 향상시킬 수 있고, 환경 안정성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0032] 토너 입자의 THF 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 화학식 T3로 표현되는 부분 구조(이하, T3 구조라고도 함)의 피크 면적의 비율[ST3]이,  $ST3 \geq 0.40$ 의 관계를 만족함으로써, 토너 입자의 표면의 표면 자유 에너지를 낮게 할 수 있기 때문에, 환경 안정성 및 내부재 오염이 우수한 효과가 있다.

[0033] 또한, 유기 규소 중합체의 T3 구조에 의한 내구성과, 화학식 T3 중의 R의 소수성 및 대전성에 의해, 표층보다 내부에 존재하는, 스며나오기 쉬운 저분자량(Mw 1000 이하) 수지 및 저 Tg(40°C 이하) 수지, 및 경우에 따라서는 이형제의 블리드가 억제된다. 그 결과, 토너의 교반성이 양호해져, 보존 안정성, 및 인자율이 30% 이상인 고인자율 화상 출력 내구 시의 환경 안정성 및 현상 내구성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0034] ST3에 관하여,  $1.00 \geq ST3 \geq 0.40$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하고,  $0.80 \geq ST3 \geq 0.50$ 의 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다. 대전성, 내구성의 관점에서 ST3은, 1.00 이하인 것이 바람직하고, 0.90 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.80 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0035] ST3은, 유기 규소 중합체 형성에 사용하는 유기 규소 화합물의 종류 및 양, 및 유기 규소 중합체 형성 시의 가수분해, 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다.

[0036] 본 발명에서, 토너 입자의 테트라히드로푸란(THF) 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정에 있어서, 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적에 대한, 규소에 결합하는  $O_{1/2}$ 의 수가 2.0인 구조(이하, X2 구조라고도 함)의 피크 면적의 비율[SX2]과 상기 ST3이,  $ST3/SX2 \geq 1.00$ 인 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 ST3이 SX2에 비해 동등 또는 그 이상임으로써, 실록산 구조의 가교 구조에 의한 내구성과 대전성의 밸런스가 양호해진다. 그로 인해, 환경 안정성, 보존 안정성이나 현상 내구성이 보다 우수하고, 다양한 환경에서도

흐려짐이나 화상 농도 안정성이 우수하다. 보다 바람직하게는,  $ST3/SX2 \geq 1.50$ 의 관계를 만족하는 것이며, 더욱 바람직하게는  $ST3/SX2 \geq 2.00$ 의 관계를 만족하는 것이다.

[0038]  $ST3/SX2$ 의 값은, 유기 규소 중합체 형성에 사용하는 유기 규소 화합물의 종류 및 양, 및 유기 규소 중합체 형성 시의 가수분해, 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다.

[0039] 상기 화학식 T3로 표현되는 부분 구조에 있어서, R은 탄소수가 1 이상 6 이하인 알킬기 또는 페닐기이다. R의 소수성이 크면 다양한 환경에서 대전량 변동이 커지는 경향이 있다. 특히 환경 안정성이 우수한, 탄소수가 1 이상 5 이하인 알킬기가 바람직하다.

[0040] 본 발명에서, 상기 R은 탄소수가 1 이상 3 이하인 알킬기인 것이, 대전성 및 흐려짐 방지의 가일충의 향상을 위해 보다 바람직한 형태이다. 대전성이 양호하면, 전사성이 좋고 전사 잔류 토너가 적기 때문에, 드럼, 대전 부재 및 전사 부재의 오염이 양호해진다.

[0041] 탄소수가 1 이상 3 이하인 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기를 바람직하게 예시할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 환경 안정성과 보존 안정성의 관점에서, R은 메틸기이다.

[0042] 본 발명에 사용되는 유기 규소 중합체의 대표적인 제조예로서는, 졸겔법이라고 불리는 방법을 들 수 있다.

[0043] 졸겔법은, 금속 알콕시드  $M(OR)n$  (M: 금속, 0: 산소, R: 탄화수소, n: 금속의 산화수)을 출발 원료로 사용하고, 용매 중에서 가수분해 및 축합 중합시켜, 졸 상태를 거쳐 겔화하는 방법이며, 유리, 세라믹스, 유기-무기 하이브리드, 나노콤피짓을 합성하는 방법에 사용된다. 이 제조 방법을 사용하면, 표충, 섬유, 벌크체, 미립자 등의 다양한 형상의 기능성 재료를 액상으로부터 저온에서 제작할 수 있다.

[0044] 토너 입자의 표충에 존재하는 유기 규소 중합체는, 구체적으로는, 알콕시실란으로 대표되는 규소 화합물의 가수분해 및 축중합에 의해 생성되는 것이 바람직하다.

[0045] 이 유기 규소 중합체를 함유하는 표충을 토너 입자에 균일하게 설치함으로써, 종래의 토너와 같이, 무기 미립자의 고착이나 부착을 행하지 않아도, 환경 안정성이 향상되고, 또한, 장기 사용시에 있어서의 토너의 성능 저하가 발생하기 어려워, 보존 안정성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.

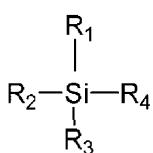
[0046] 또한, 졸겔법은, 용액으로부터 출발하여, 그 용액을 겔화함으로써 재료를 형성하고 있기 때문에, 다양한 미세구조 및 형상을 만들 수 있다. 특히, 토너 입자가 수계 매체 중에서 제조되는 경우에는, 유기 규소 화합물의 실라놀기와 같은 친수기에 의한 친수성에 의해 토너 입자의 표면에 석출시키기 쉬워진다.

[0047] 그러나, 유기 규소 화합물의 소수성이 큰 경우(예를 들어, 유기 규소 화합물의 탄화수소기의 탄소수가 6을 초과하는 탄화수소기인 경우), 토너 입자의 표면 위에, 토너 입자의 중량 평균 입경( $\mu m$ )의 1/10 이하인 응집체를 형성하기 쉬운 경향이 있다. 한편, 유기 규소 화합물의 탄화수소기의 탄소수가 0인 경우에는 소수성이 약해지기 때문에, 토너의 대전 안정성이 악화된다. 상기 미세 구조 및 형상은, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매, pH나 유기 금속 화합물의 종류 및 양 등에 따라 조정할 수 있다.

[0048] 본 발명에서, 토너 입자는, 화학식 T3으로 표현되는 부분 구조를 갖는 유기 규소 중합체를 함유하는 표충을 갖는다.

[0049] 상기 유기 규소 중합체는, 화학식 Z로 표현되는 구조를 갖는 유기 규소 화합물을 중합시켜 얻어지는 유기 규소 중합체인 것이 바람직하다.

[0050] <화학식 Z>



[0051]

[0052] (화학식 Z 중,  $R_1$ 은, 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 히드록시기, 아세톡시기, 또는, 알콕시기를 나타냄)

[0053]  $R_1$ 의 알킬기 또는 페닐기에 의해 소수성을 향상시킬 수 있어, 환경 안정성이 우수한 토너 입자를 얻을 수 있다.

$R_1$ 로서는, 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하다.  $R_1$ 의 소수성이 큰 경우, 다양한 환경에서 대전량 변동이 커지는 경향을 나타내므로, 환경 안정성을 감안하여,  $R_1$ 은 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0054] 탄소수가 1 이상 3 이하인 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기를 바람직하게 예시할 수 있다. 또한,  $R_1$ 로서 페닐기도 바람직하게 예시할 수 있다. 이 경우, 대전성 및 흐려짐 방지가 양호해진다. 더욱 바람직하게는, 환경 안정성과 보존 안정성의 관점에서,  $R_1$ 은 메틸기이다.

[0055]  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 히드록시기, 아세톡시기, 또는, 알콕시기다(이하, 반응기라고도 함). 이 반응기가 가수분해, 부가 중합 및 축합 중합시켜서 가교 구조를 형성하여, 내부재 오염 및 현상 내구성이 우수한 토너를 얻을 수 있다. 가수분해성이 실온에서 완만하고, 토너 입자의 표면에 대한 석출성과 피복성의 관점에서, 알콕시기인 것이 바람직하고, 메톡시기나 에톡시기인 것이 보다 바람직하다. 또한,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 의 가수분해, 부가 중합 및 축합 중합은, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다.

[0056] 본 발명에 사용되는 유기 규소 중합체를 얻기 위해서는, 상기에 나타내는 화학식 Z 중의  $R_1$ 을 제외한 1 분자 중에 3개의 반응기( $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ )를 갖는 유기 규소 화합물(이하, 3관능성 실란이라고도 함)을 1종 또는 복수 총을 조합하여 사용하면 된다.

[0057] 또한, 본 발명에서, 유기 규소 중합체의 함유량은, 토너 입자 중에 0.50질량% 이상 50.00질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.75질량% 이상 40.00질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0058] 화학식 Z로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0059] 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸디에톡시메톡시실란, 메틸에톡시디메톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸메톡시디클로로실란, 메틸에톡시디클로로실란, 메틸디메톡시클로로실란, 메틸디에톡시클로로실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸디아세톡시메톡시실란, 메틸디아세톡시에톡시실란, 메틸아세톡시디메톡시실란, 메틸아세톡시메톡시에톡시실란, 메틸아세톡시디에톡시실란, 메틸트리히드록시실란, 메틸메톡시디히드록시실란, 메틸에톡시디히드록시실란, 메틸디메톡시히드록시실란, 메틸에톡시메톡시히드록시실란, 메틸디에톡시히드록시실란과 같은 3관능성의 메틸실란.

[0060] 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리클로로실란, 에틸트리아세톡시실란, 에틸트리히드록시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리클로로실란, 프로필트리아세톡시실란, 프로필트리히드록시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 부틸트리클로로실란, 부틸트리아세톡시실란, 부틸트리히드록시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 헥실트리클로로실란, 헥실트리아세톡시실란, 헥실트리히드록시실란과 같은 3관능성의 실란.

[0061] 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리아세톡시실란, 페닐트리히드록시실란과 같은 3관능성의 페닐실란.

[0062] 본 발명에 사용되는 유기 규소 중합체에 있어서, 화학식 T3으로 표현되는 T 단위 구조는, 유기 규소 중합체 중에 50몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이다. 화학식 T3으로 표현되는 T 단위 구조의 함유량을 50몰% 이상으로 함으로써, 더욱 토너의 환경 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에서, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 화학식 T3으로 표현되는 T 단위 구조를 갖는 유기 규소 화합물과 함께, 1 분자 중에 4개의 반응기를 갖는 유기 규소 화합물(4관능성 실란), 1 분자 중에 2개의 반응기를 갖는 유기 규소 화합물(2관능성 실란) 또는 하나의 반응기를 갖는 유기 규소 화합물(1관능성 실란)을 병용하여 얻어진 유기 규소 중합체를 사용해도 된다. 병용해도 되는 유기 규소 화합물로서는 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0064] 디메틸디에톡시실란, 테트라에톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-아닐리노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트

리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 핵사메틸디실란, 테트라이소시아네이트실란, 메틸트리이소시아네트실란; 비닐트리이소시아네트실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐디에톡시메톡시실란, 비닐에톡시디메톡시실란, 비닐트리를로로실란, 비닐메톡시디클로로실란, 비닐에톡시디클로로실란, 비닐디메톡시클로로실란, 비닐메톡시에톡시클로로실란, 비닐디에톡시클로로실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐디아세톡시메톡시실란, 비닐디아세톡시에톡시실란, 비닐아세톡시디메톡시실란, 비닐아세톡시메톡시에톡시실란, 비닐아세톡시디에톡시실란, 비닐트리히드록시실란, 비닐메톡시디히드록시실란, 비닐에톡시디히드록시실란, 비닐디메톡시히드록시실란, 비닐에톡시메톡시히드록시실란, 비닐디에톡시히드록시실란과 같은 3관능성의 비닐실란.

[0065] 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리클로로실란, 알릴트리아세톡시실란, 알릴트리히드록시실란과 같은 3관능성의 알릴실란.

[0066] t-부틸디메틸클로로실란, t-부틸디메틸메톡시실란, t-부틸디메틸에톡시실란, t-부틸디페닐클로로실란, t-부틸디페닐메톡시실란, t-부틸디페닐에톡시실란, 클로로(데실)디메틸실란, 메톡시(데실)디메틸실란, 에톡시(데실)디메틸실란, 클로로디메틸페닐실란, 메톡시디메틸페닐실란, 에톡시디메틸페닐실란, 클로로트리메틸실란, 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 트리페닐클로로실란, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 클로로메틸(디클로로)메틸실란, 클로로메틸(디에톡시)메틸실란, 클로로메틸(디에톡시)메틸실란, 디-tert-부틸디클로로실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디에톡시실란, 디부틸디클로로실란, 디부틸디메톡시실란, 디부틸디에톡시실란, 디클로로데실메틸실란, 디메톡시데실메틸실란, 디에톡시데실메틸실란, 디클로로디메틸실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디클로로(메틸)-n-옥틸실란, 디메톡시(메틸)-n-옥틸실란, 디에톡시(메틸)-n-옥틸실란.

[0067] 일반적으로, 졸겔 반응에서는, 반응 매체의 산성도에 따라 생성되는 실록산 결합의 결합 상태가 상이한 것으로 알려져 있다. 구체적으로는, 반응 매체가 산성인 경우에는, 수소 이온이 하나의 반응기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))의 산소에 친전자적으로 부가된다. 이어서, 물분자 중의 산소 원자가 규소 원자에 배위하고, 치환 반응에 의해 히드로실릴기가 된다. 물이 충분히 존재하고 있는 경우에는,  $H^+$  하나로 반응기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))의 산소를 하나 공격하기 때문에, 반응 매체 중의  $H^+$ 의 함유율이 적을 때에는, 히드록시기로의 치환 반응이 느려진다. 따라서, 규소 원자에 붙어 있는 반응기 모두가 가수분해하기 전에 축중합 반응이 발생하여, 비교적 용이하게, 1차원적인 선상 고분자나 2차원적인 고분자가 생성되기 쉽다.

[0068] 한편, 반응 매체가 알칼리성인 경우에는, 수산화물 이온이 규소에 부가하여 5배위 중간체를 경유한다. 그로 인해 모든 반응기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))가 탈리하기 쉬워져, 용이하게 실라놀기로 치환된다. 특히, 동일 규소 원자에 3개 이상의 반응기를 갖는 규소 화합물을 사용한 경우에는, 가수분해 및 축중합이 3차원적으로 발생하여, 3차원의 가교 결합이 많은 유기 규소 중합체가 형성된다. 또한, 반응도 단시간에 종료된다.

[0069] 따라서, 유기 규소 중합체를 형성하기 위해서는, 반응 매체가 알칼리성인 상태로 졸겔 반응을 진행시키는 것이 바람직하고, 수계 매체 중에서 제조하는 경우에는, 구체적으로는, pH8.0 이상인 것이 바람직하다. 이에 의해, 보다 강도가 높은, 내구성이 우수한 유기 규소 중합체를 형성할 수 있다. 또한, 졸겔 반응은, 반응 온도 90°C 이상, 또한, 반응 시간 5시간 이상으로 행하는 것이 바람직하다.

[0070] 이 졸겔 반응을 상기 반응 온도 및 반응 시간으로 행함으로써, 토너 임자의 표면의 졸이나 겔의 상태의 실란 화합물끼리가 결합한 합일 입자의 형성을 억제할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 상기 유기 규소 화합물과 함께, 유기 티타늄 화합물이나 유기 알루미늄 화합물을 사용해도 된다.

[0072] 유기 티타늄 화합물로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0073] 티타늄메톡시드, 티타늄에톡시드, 티타늄n-프로폭시드, 테트라-i-프로폭시 티타늄, 테트라-n-부톡시티타늄, 티타늄이소부톡시드, 티타늄부톡시드 이량체, 티타늄테트라-2-에틸헥속시드, 티타늄디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트), 티타늄테트라아세틸아세토네이트, 티타늄디-2-에틸헥속시비스(2-에틸-3-히드록시헥속시드), 티타늄디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트), 테트라카리스(2-에틸헥실옥시)티타늄, 디-i-프로폭시 · 비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 티타늄락테이트 티타늄메타크릴레이트이소프로폭시드, 트리이소프로폭시티타네이트, 티타늄메톡시프로폭시드, 티타늄스테아릴옥시드.

[0074] 유기 알루미늄 화합물로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0075] 알루미늄(III)n-부톡시드, 알루미늄(III)s-부톡시드, 알루미늄(III)s-부톡시드비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄(III)t-부톡시드, 알루미늄(III)디-s-부톡시에틸아세토아세테이트, 알루미늄(III)디이소프로록시드에틸아세토아세테이트, 알루미늄(III)에톡시드, 알루미늄(III)에톡시에톡시에톡시드, 알루미늄헥사플루오로펜탄디오네이트, 알루미늄(III)3-히드록시-2-메틸-4-피로네이트, 알루미늄(III)이소프로록시드, 알루미늄-9-옥타데세닐아세토아세테이트디이소프로록시드, 알루미늄(III)2,4-펜탄디오네이트, 알루미늄페녹시드, 알루미늄(III)2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트.

[0076] 또한, 이들 화합물은 단독으로 사용하거나, 복수 종 사용해도 된다. 이들을 적절하게 조합하거나, 첨가량을 바꾸거나 함으로써, 대전량을 조절할 수 있다.

[0077] 본 발명의 토너는, 토너 입자의 표층(표면층, 최표층)의 X선 광전자 분광 분석(ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)을 사용한 측정에 있어서, 토너 입자의 표층에서의, 규소 원자의 농도(dSi)와 산소 원자의 농도(dO)와 탄소 원자의 농도(dC)의 합계(dSi+dO+dC)에 대한 규소 원자의 농도(dSi)(dSi/[dSi+dO+dC])가 2.5원자% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0원자% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10.0원자% 이상이다.

[0078] 상기 ESCA는, 토너 입자의 표면으로부터 토너 입자의 중심(장축의 중점)에 수 nm의 두께로 존재하는 표층의 원소 분석을 행하는 것이다. 이 토너 입자의 표층에서의 규소 원자의 농도(dSi/[dSi+dO+dC])가 2.5원자% 이상임으로써, 표층의 표면 자유 에너지를 작게 할 수 있다. 상기 규소 원자의 농도를 2.5원자% 이상으로 조정함으로써, 유동성이 더욱 향상되어, 부재 오염이나 흐려짐의 발생을 보다 억제할 수 있다.

[0079] 한편, 상기 토너 입자의 표층에서의 규소 원자의 농도(dSi/[dSi+dO+dC])는, 대전성의 관점에서, 33.3원자% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 28.6원자% 이하이다.

[0080] 상기 토너 입자의 표층에서의 규소 원자의 농도는, 화학식 T3 중의 R의 구조, 유기 규소 중합체 형성 시의 토너 입자의 제조 방법, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 따라 제어할 수 있다. 또한, 유기 규소 중합체의 함유량에 의해서도 제어할 수 있다. 또한, 본 발명에서 토너 입자의 표층이란, 토너 입자의 표면으로부터 토너 입자 중심(장축의 중점)을 향해 0.0nm 이상 10.0nm 이하의 두께로 존재하는 층을 의미한다.

[0081] 본 발명의 토너는, 토너 입자의 표층의 X선 광전자 분광 분석(ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)을 사용한 측정에 있어서, 규소 원자의 농도(dSi)(원자%)의 탄소 원자의 농도(dC)(원자%)에 대한 비[dSi/dC]가, 0.15 이상 5.00 이하인 것이 바람직하다. [dSi/dC]를 상기 범위로 함으로써, 표면 자유 에너지를 작게 할 수 있어, 보존 안정성 및 내부재 오염에 효과가 있다. 보존 안정성 및 내부재 오염을 보다 양호하게 하기 위해서, [dSi/dC]는 0.20 이상 4.00 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.30 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0082] 또한, 규소 원자의 농도(dSi)(원자%)의 탄소 원자의 농도(dC)(원자%)에 대한 비[dSi/dC]가 0.15 미만인 경우, 토너 입자의 표층의 탄소량이 상대적으로 많아져서, 표면 자유 에너지가 커지기 때문에 입자끼리의 응집이나 부재와의 친화성이 강해져 부재 오염이 악화되는 경향이 있다. 한편, [dSi/dC]가 5.00을 초과하는 경우에는, 탄소 원자에 기인하는 소수성이 너무 적어져 환경 안정성이 나빠지는 경향이 있다. 또한, [dSi/dC]는, 화학식 T3 중의 R의 구조, 유기 규소 중합체 형성 시의 토너 입자의 제조 방법, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다.

[0083] 본 발명에서, 토너 입자의 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용한 단면 관찰에 있어서, 토너 입자 단면의 장축(L)과, 장축(L)의 중심을 지나고 또한 수직인 축(L90)의 교점을 중심으로 해서, 토너 입자 단면을 균등하게 16 분할하고, 상기 중심으로부터 토너 입자의 표면을 향하는 분할 축을 각각 An(n=1 내지 32)이라 했을 때에, 상기 분할 축 상의 32군데의 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)가, 5.0nm 이상 150.0nm 이하인 것이 바람직하다. 본 발명에서, 유기 규소 중합체를 함유하는 표층과 토너 입자 표층 이외의 부분(소위 코어 부분)은, 간극 없이 접하고 있는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 일본 특허 공개 제2001-75304호 공보에 개시되어 있는 바와 같은 입상 덩어리의 피복층이 아닌 것이 바람직하다. 이에 의해, 토너 입자의 표층보다 내부의 수지 성분이나 이형제 등에 의한 블리드의 발생이 억제되어, 보존 안정성, 환경 안정성 및 현상 내구성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0084] 보존 안정성의 관점에서, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)는 7.5nm 이상 125.0nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10.0nm 이상 100.0nm 이하이다. 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)가 5.0nm 미만이면 토너 입자 중의 수지 성분이나 이형제 등에 의한 블리드가 발생하기 쉽다. 그로 인해, 토너 입자의 표면성이 변화하여 환경 안정성, 현상 내구성이 나빠지

는 경향이 있다. 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)가 150.0nm를 초과하는 경우라면 저온 정착성이 나빠지는 경향이 있다.

[0085] 상기 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)는, 유기 규소 중합체 형성 시에 있어서의 토너 입자의 제조 방법, 화학식 T3 중의 탄화수소기의 탄소수, 친수성 기의 수, 유기 규소 중합체 형성 시의 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다. 또한, 유기 규소 중합체의 함유량으로 제어할 수도 있다.

[0086] 본 발명에서, 토너 입자의 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용한 단면 관찰에 있어서, 토너 입자 단면의 장축(L)과, 장축(L)의 중심을 통과하고 또한 수직인 축(L90)의 교점을 중심으로 해서, 토너 입자 단면을 균등하게 16 분할하고, 상기 중심으로부터 토너 입자의 표면을 향하는 분할 축을 각각 An(n=1 내지 32)이라 했을 때에, 32개 존재하는 각 분할 축 상에서의 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께가 5.0nm 이하인 분할 축의 수 비율(이하, 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께 5.0nm 이하의 비율이라고도 함)이 20.0% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10.0% 이하, 더욱 바람직하게는 5.0% 이하다(도 1 참조).

[0087] 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께 5.0nm 이하의 비율이 상기 범위 내인 경우, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층보다 내부의 수지 성분이나 이형체 등에 의한 블리드의 발생을 저감할 수 있기 때문에, 환경 안정성, 보존 안정성이나 현상 내구성이 양호해진다. 또한, 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께 5.0nm 이하의 비율이 20.0% 이하임으로써, 다양한 환경에서도 흐려짐이나 화상 농도 안정성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0088] 상기 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께 5.0nm 이하의 비율은, 유기 규소 중합체 형성 시에 있어서의 토너 입자의 제조 방법, 화학식 T3 중의 탄화수소기의 탄소수, 친수성 기의 수, 유기 규소 중합체 형성 시의 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH에 의해 제어할 수 있다. 또한, 유기 규소 중합체의 함유량으로 제어할 수도 있다.

[0089] 이어서, 토너 입자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0090] 이하, 유기 규소 중합체를 토너 입자의 표층에 함유시키는 구체적 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0091] 제1 제법으로서는, 유기 규소 중합체를 형성하기 위한 유기 규소 화합물 및 결착 수지를 형성하기 위한 중합성 단량체를 함유하는 중합성 단량체 조성물의 입자를 수계 매체 중에서 형성하고, 중합성 단량체를 중합시킴으로써 토너 입자를 얻는 형태(이하, 혼탁 중합법이라고도 함)를 들 수 있다.

[0092] 제2 제법으로서는, 먼저 토너 입자 모체를 얻은 후, 토너 입자 모체를 수계 매체 중에 투입하고, 수계 매체 중에서 토너 입자 모체에 유기 규소 중합체의 표층을 형성하는 형태를 들 수 있다. 토너 입자의 모체는, 결착 수지를 용융 혼련하고, 분쇄함으로써 얻어지는 것이어도 되고, 결착 수지 입자를 수계 매체 중에서 응집시켜, 회합시킴으로써 얻어지는 것이어도 되고, 또한, 결착 수지를 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을, 수계 매체 중에 혼탁시켜, 입자를 형성(조립)하고, 중합시킨 후에 유기 용매를 제거함으로써 얻어지는 것이어도 된다.

[0093] 제3 제법으로서는, 결착 수지, 및 유기 규소 중합체를 형성하기 위한 유기 규소 화합물을, 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을, 수계 매체 중에 혼탁시켜, 입자를 형성(조립)하고, 중합시킨 후에 유기 용매를 제거하여 토너 입자를 얻는 형태를 들 수 있다.

[0094] 제4 제법으로서는, 결착 수지 입자, 및 콜 또는 젤 상태의 유기 규소 중합체를 형성하기 위한 유기 규소 화합물 함유 입자를, 수계 매체 중에서 응집시켜, 회합시켜 토너 입자를 형성하는 형태를 들 수 있다.

[0095] 제5 제법으로서는, 토너 입자 모체의 표면에, 유기 규소 중합체를 형성하기 위한 유기 규소 화합물을 함유하는 용매를 스프레이 드라이법에 의해 토너 입자 모체의 표면에 분사하고, 열풍 및 냉각에 의해 표면을 중합 또는 건조시켜서, 유기 규소 중합체를 토너 입자의 표층에 형성하는 형태를 들 수 있다. 토너 입자 모체는, 결착 수지를 용융 혼련하고, 분쇄하여 얻어도 되고, 결착 수지 입자를, 수계 매체 중에서 응집시켜, 회합시켜 얻어도 되고, 결착 수지를 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을, 수계 매체 중에 혼탁시켜, 입자를 형성(조립)하고, 중합시킨 후에 유기 용매를 제거하여 얻어도 된다.

[0096] 이들 제조 방법에 의해 제조된 토너 입자는, 유기 규소 중합체가 토너 입자의 표면 근방에서 형성되기 때문에, 환경 안정성(특히, 가혹 환경 하에서의 대전성)이 양호해진다. 또한, 가혹 환경 하에서도 토너 내부에 존재하

는 수지나, 필요에 따라서 첨가되는 이형제의 블리드에 의한 토너 입자의 표면 상태의 변화가 억제된다.

[0097] 본 발명에서는, 얻어진 토너 입자 또는 토너를, 열풍을 사용하여 표면 처리해도 된다. 열풍을 사용하여 토너 입자 또는 토너의 표면 처리를 행함으로써, 토너 입자의 표면 근방의 유기 규소 중합체의 축중합을 촉진하여, 환경 안정성과 현상 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0098] 상기 열풍을 사용한 표면 처리로서는, 열풍으로 토너 입자 또는 토너의 표면을 처리할 수 있으며, 또한, 열풍으로 처리된 토너 입자 또는 토너를 냉풍으로 냉각할 수 있는 방식을 채용할 수 있는 수단이라면 어떤 것이어도 된다.

[0099] 열풍을 사용한 표면 처리를 행하는 장치로서는, 하이브리다이제이션 시스템(나라 기끼이 세사꾸쇼 제조), 메카 노퓨전 시스템(호소까와 마이크론(주) 제조), 패컬티(호소까와 마이크론(주) 제조), 메테오레인보우 MR Type(니 혼 뉴마틱 고교(주) 제조)을 들 수 있다.

[0100] 상기 제조 방법에서 수계 매체란, 이하의 것을 들 수 있다.

물; 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같은 알코올류, 및 이들의 혼합 용매이다.

[0102] 본 발명의 토너 입자의 제조 방법으로서, 상술한 제조 방법 중에서도, 제1 제법인 혼탁 중합법이 바람직하다. 혼탁 중합법에서는 유기 규소 중합체가 토너 입자의 표면에 균일하게 석출되기 쉬워, 표층과 내부의 접착성이 우수하고, 보존 안정성, 환경 안정성 및 현상 내구성이 양호해진다. 이하, 혼탁 중합법에 대하여 다시 설명한다.

[0103] 상기 중합성 단량체 조성물에는, 필요에 따라 착색제, 이형제, 극성 수지 및 저분자량 수지를 첨가해도 된다. 또한, 중합 공정 종료 후에는, 생성된 입자를 세정, 여과에 의해 회수하고, 건조시켜서 토너 입자를 얻는다. 또한, 상기 중합 공정의 후반에 승온시켜도 된다. 또한, 미반응된 중합성 단량체 또는 부생성물을 제거하기 위해서, 중합 공정 후반 또는 중합 공정 종료 후에 일부 분산 매체를 반응계로부터 증류 제거하는 것도 가능하다.

[0104] 또한, 이하에 기재되는 재료는, 혼탁 중합법에만 적용되는 것이 아니고, 상기 다른 제법에도 적용할 수 있는 것이다.

[0105] 상기 혼탁 중합법에서의 중합성 단량체로서, 이하에 나타내는 비닐계 중합성 단량체를 적절하게 예시할 수 있다. 스티렌;  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌,  $p$ -n-부틸스티렌,  $p$ -tert-부틸스티렌,  $p$ -n-헥실스티렌,  $p$ -n-옥틸스티렌,  $p$ -n-노닐스티렌,  $p$ -n-데실스티렌,  $p$ -n-도데실스티렌,  $p$ -메톡시스티렌,  $p$ -페닐스티렌과 같은 스티렌 유도체; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트,  $n$ -프로필아크릴레이트, iso-프로필아크릴레이트,  $n$ -부틸아크릴레이트, iso-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트,  $n$ -아밀아크릴레이트,  $n$ -헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트,  $n$ -옥틸아크릴레이트,  $n$ -노닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 디메틸포스페이트에틸아크릴레이트, 디에틸포스페이트에틸아크릴레이트, 디부틸포스페이트에틸아크릴레이트, 2-벤조일옥시에틸아크릴레이트와 같은 아크릴계 중합성 단량체; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트,  $n$ -프로필메타크릴레이트, iso-프로필메타크릴레이트,  $n$ -부틸메타크릴레이트, iso-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트,  $n$ -아밀메타크릴레이트,  $n$ -헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트,  $n$ -옥틸메타크릴레이트,  $n$ -노닐메타크릴레이트, 디에틸포스페이트에틸메타크릴레이트, 디부틸포스페이트에틸메타크릴레이트와 같은 메타크릴계 중합성 단량체; 메틸렌 지방족 모노카르복실산에스테르류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐, 부티르산비닐, 포름산비닐과 같은 비닐에스테르; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 비닐이소부틸에테르와 같은 비닐에테르; 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 비닐이소프로필케톤.

[0106] 상기 중합성 단량체의 중합 시에, 중합 개시제를 첨가해도 된다. 중합 개시제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0107] 2,2'-아조비스-(2,4-디발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조계, 또는 디아조계 중합 개시제; 벤조일페옥시드, 메틸에틸케톤페옥시드, 디이소프로필페옥시카르보네이트, 쿠멘히드로페옥시드, 2,4-디클로로벤조일페옥시드, 라우로일페옥시드와 같은 과산화물계 중합 개시제. 이들 중합 개시제는, 중합성 단량체에 대하여 0.5질량% 이상 30.0질량% 이하의 첨가가 바람직하고, 단독으로나 또는 병용해도 된다.

[0108] 토너 입자를 구성하는 결착 수지의 분자량을 컨트롤하기 위해서, 중합성 단량체의 중합 시에, 연쇄 이동제를 첨가해도 된다. 연쇄 이동제의 첨가량으로서는, 중합성 단량체의 0.001질량% 이상 15.000질량% 이하인 것이 바

람직하다.

[0109] 한편, 토너 입자를 구성하는 결착 수지의 분자량을 컨트롤하기 위해서, 중합성 단량체의 중합 시에, 가교제를 첨가해도 된다. 가교제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0110] 디비닐벤젠, 비스(4-아크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 #200, #400, #600의 각 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에스테르형 디아크릴레이트(MANDA 니혼 가야꾸) 및 이상의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 바꾼 것.

[0111] 또한, 다관능의 가교제로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0112] 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 올리고에스테르아크릴레이트 및 그 메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴록시·폴리에톡시페닐)프로판, 디아크릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트, 디아릴클로렌레이트. 가교제의 첨가량으로서는, 중합성 단량체에 대하여 0.001질량% 이상 15.000질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0113] 상기 중합성 단량체의 중합 시에 사용할 수 있는 매체가 수계 매체인 경우에는, 중합성 단량체 조성물의 입자의 수계 매체 중에서의 분산 안정제로서 이하의 것을 사용할 수 있다.

[0114] 무기 분산 안정제로서, 인산삼칼슘, 인산마그네슘, 인산아연, 인산알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 메타규산 칼슘, 황산칼슘, 황산비름, 벤토나이트, 실리카, 알루미나를 들 수 있다.

[0115] 또한, 유기계 분산 안정제로서는, 폴리비닐알코올, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염, 전분을 들 수 있다.

[0116] 또한, 시판하고 있는 비이온, 음이온, 양이온형의 계면 활성제의 이용도 가능하다. 이러한 계면 활성제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0117] 도데실황산나트륨, 테트라데실황산나트륨, 펜타데실황산나트륨, 옥틸황산나트륨, 올레산나트륨, 라우르산나트륨, 스테아르산칼륨.

[0118] 본 발명에서, 난수용성 무기 분산 안정제를 사용하여 수계 매체를 제조하는 경우에, 이 분산 안정제의 첨가량은 중합성 단량체 100.0질량부에 대하여 0.2질량부 이상 2.0질량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중합성 단량체 조성물 100질량부에 대하여 300질량부 이상 3,000질량부 이하의 물을 사용하여 수계 매체를 제조하는 것이 바람직하다.

[0119] 본 발명에서, 상기와 같은 난수용성 무기 분산제가 분산된 수계 매체를 제조하는 경우에는, 시판하고 있는 분산 안정제를 그대로 사용해도 된다. 또한, 미세한 균일한 입도를 갖는 분산 안정제를 얻기 위해서는, 물과 같은 액 매체 중에서, 고속 교반 하에, 난수용성 무기 분산제를 생성시켜도 된다. 구체적으로는, 인산삼칼슘을 분산 안정제로서 사용하는 경우, 고속 교반 하에서 인산나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여 인산삼칼슘의 미립자를 형성함으로써, 바람직한 분산 안정제를 얻을 수 있다.

[0120] 본 발명에서, 토너 입자에 사용되는 결착 수지는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 토너 입자에 사용되는 결착 수지는 비닐계 수지, 폴리에스테르 수지 등을 바람직하게 예시할 수 있다. 비닐계 수지는 상술한 비닐계 중합성 단량체의 중합에 의해 생성하면 된다. 예를 들어, 비닐계 수지는, 환경 안정성이 우수하다. 또한, 비닐계 수지는, 화학식 Z로 표현되는 구조를 갖는 유기 규소 화합물을 중합시켜 얻어지는 유기 규소 중합체의 토너 입자의 표면에 대한 석출성, 표면 균일성, 장기 보존 안정성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0121] 한편, 폴리에스테르 수지로서는, 하기에 예로 드는 카르복실산 성분과 알코올 성분을 축중합시킨 것을 사용할 수 있다.

[0122] 카르복실산 성분으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 푸마르산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산 및 트리멜리트산을 들 수 있다.

- [0123] 알코올 성분으로서는, 비스페놀 A, 수소 침가 비스페놀, 비스페놀 A의 에틸렌옥시드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌옥시드 부가물, 글리세린, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0124] 또한, 폴리에스테르 수지는, 우레아기를 함유한 폴리에스테르 수지이어도 된다.
- [0125] 한편, 상기 비닐계 수지, 폴리에스테르 수지 및 그 밖의 결착 수지로서, 이하의 수지 또는 중합체를 예시할 수 있다.
- [0126] 폴리스티렌, 폴리비닐톨루엔과 같은 스티렌 및 그 치환체의 단독 중합체; 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-아크릴산메틸 공중합체, 스티렌-아크릴산에틸 공중합체, 스티렌-아크릴산부틸 공중합체, 스티렌-아크릴산옥틸 공중합체, 스티렌-아크릴산디메틸아미노에틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산에틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산부틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산디메틸아미노에틸 공중합체, 스티렌-비닐메틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐에틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐메틸캐톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체, 스티렌-말레산에스테르 공중합체와 같은 스티렌계 공중합체; 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리아세트산비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐부티랄, 실리콘 수지, 폴리아미드 수지, 에폭시 수지, 폴리아크릴 수지, 로진, 변성 로진, 테르펜 수지, 폐놀 수지, 지방족 또는 지환족 탄화수소 수지, 방향족계 석유 수지. 이를 결착 수지는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 토너에서는, 고온 시에 있어서의 토너의 점도 변화의 개량을 목적으로 수지가 중합성 관능기를 가져도 된다. 중합성 관능기로서는, 비닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아미노기, 카르복실산기, 히드록시기를 들 수 있다.
- [0128] 본 발명에서, 토너 입자는, 극성 수지를 함유해도 된다. 상기 극성 수지로서는, 포화 또는 불포화의 폴리에스테르 수지를 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0129] 당해 폴리에스테르 수지로서는, 하기에 예를 든 카르복실산 성분과 알코올 성분을 축중합시킨 것을 사용할 수 있다.
- [0130] 카르복실산 성분으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 푸마르산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산 및 트리멜리트산을 들 수 있다.
- [0131] 알코올 성분으로서는, 비스페놀 A, 수소 침가 비스페놀, 비스페놀 A의 에틸렌옥시드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌옥시드 부가물, 글리세린, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0132] 또한, 상기 폴리에스테르 수지는, 우레아기를 함유한 폴리에스테르 수지이어도 된다.
- [0133] 본 발명에서, 극성 수지의 중량 평균 문자량은, 4,000 이상 100,000 미만인 것이 바람직하다. 또한, 극성 수지의 함유량은, 토너 입자에 함유되는 결착 수지 성분을 기준으로 하여, 3.0질량% 이상 70.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이상 50.0질량% 이하고, 더욱 바람직하게는 5.0질량% 이상 30.0질량% 이하이다.
- [0134] 본 발명에서, 토너 입자를 구성하는 재료의 하나로서, 이형제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 토너 입자에 사용 가능한 이형제로서는, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 페트롤레이텀과 같은 석유계 왁스 및 그의 유도체; 몬탄 왁스 및 그의 유도체; 피셔-트롭쉬법에 의한 탄화수소 왁스 및 그의 유도체; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀 왁스 및 그의 유도체; 카르나우바 왁스, 칸델릴라 왁스와 같은 천연 왁스 및 그의 유도체; 고급 지방족 알코올; 스테아르산, 팔미트산과 같은 지방산, 또는 그 산 아미드, 에스테르, 또는 케톤; 경화 피마자유 및 그의 유도체; 식물계 왁스; 동물성 왁스; 실리콘 수지를 들 수 있다.
- [0135] 또한, 유도체에는 산화물이나, 비닐계 단량체와의 블록 공중합물, 그레프트 변성물을 포함한다.
- [0136] 또한, 이형제의 함유량은, 결착 수지 또는 중합성 단량체 100.0질량부에 대하여 5.0질량부 이상 20.0질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0137] 본 발명에서, 토너 입자는 착색제를 함유해도 된다. 상기 착색제로서는, 특별히 한정되지 않고 이하에 나타내는 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0138] 황색 안료로서는, 황색 산화철, 네이플스 엘로우, 나프톨 엘로우 S, 한자 엘로 G, 한자 엘로우 10G, 벤지딘 엘로우 G, 벤지딘 엘로우 GR, 퀴놀린 엘로우 레이크, 퍼미넌트 엘로우 NCG, 타트라진 레이크 등의 축합 아조 화합

물, 이소인돌리는 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 금속 치체, 메틴 화합물, 알릴아미드 화합물이 사용된다. 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0139] C.I.피그먼트 엘로우 12, C.I.피그먼트 엘로우 13, C.I.피그먼트 엘로우 14, C.I.피그먼트 엘로우 15, C.I.피그먼트 엘로우 17, C.I.피그먼트 엘로우 62, C.I.피그먼트 엘로우 74, C.I.피그먼트 엘로우 83, C.I.피그먼트 엘로우 93, C.I.피그먼트 엘로우 94, C.I.피그먼트 엘로우 95, C.I.피그먼트 엘로우 109, C.I.피그먼트 엘로우 110, C.I.피그먼트 엘로우 111, C.I.피그먼트 엘로우 128, C.I.피그먼트 엘로우 129, C.I.피그먼트 엘로우 147, C.I.피그먼트 엘로우 155, C.I.피그먼트 엘로우 168, C.I.피그먼트 엘로우 180.

[0140] 주황색 안료로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0141] 퍼머넌트 오렌지 GTR, 퍼라졸론 오렌지, 발칸 오렌지, 벤자린 오렌지 G, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 RK, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 GK.

[0142] 적색 안료로서는, 철단, 퍼머넌트 레드 4R, 리솔 레드, 퍼라졸론 레드, 워칭 레드 칼슘염, 레이크 레드 C, 레이크 레드 D, 브릴리언트 카민 6B, 브릴리언트 카민 3B, 에옥신 레이크, 로다민 레이크 B, 알리자린 레이크 등의 축합 아조 화합물, 디케토페롤로페롤 화합물, 안트라퀴논, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물, 페릴렌 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0143] C.I.피그먼트 레드 2, C.I.피그먼트 레드 3, C.I.피그먼트 레드 5, C.I.피그먼트 레드 6, C.I.피그먼트 레드 7, C.I.피그먼트 레드 23, C.I.피그먼트 레드 48:2, C.I.피그먼트 레드 48:3, C.I.피그먼트 레드 48:4, C.I.피그먼트 레드 57:1, C.I.피그먼트 레드 81:1, C.I.피그먼트 레드 122, C.I.피그먼트 레드 144, C.I.피그먼트 레드 146, C.I.피그먼트 레드 166, C.I.피그먼트 레드 169, C.I.피그먼트 레드 177, C.I.피그먼트 레드 184, C.I.피그먼트 레드 185, C.I.피그먼트 레드 202, C.I.피그먼트 레드 206, C.I.피그먼트 레드 220, C.I.피그먼트 레드 221, C.I.피그먼트 레드 254.

[0144] 청색 안료로서는, 알칼리 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 프탈로시아닌 블루, 무금속 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루 부분 염화물, 퍼스트 스카이블루, 인단트렌 블루 BG 등의 구리 프탈로시아닌 화합물 및 그의 유도체, 안트라퀴논 화합물, 염기 염료 레이크 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0145] C.I.피그먼트 블루 1, C.I.피그먼트 블루 7, C.I.피그먼트 블루 15, C.I.피그먼트 블루 15:1, C.I.피그먼트 블루 15:2, C.I.피그먼트 블루 15:3, C.I.피그먼트 블루 15:4, C.I.피그먼트 블루 60, C.I.피그먼트 블루 62, C.I.피그먼트 블루 66.

[0146] 자색 안료로서는, 퍼스트 바이올렛 B, 메틸바이올렛 레이크를 들 수 있다.

[0147] 녹색 안료로서는, 피그먼트 그린 B, 말라카이트그린 레이크, 파이널 엘로우 그린 G를 들 수 있다. 백색 안료로서는, 산화아연, 산화티타늄, 안티몬 백색, 황화아연을 들 수 있다.

[0148] 흑색 안료로서는, 카본 블랙, 아닐린 블랙, 비자성 페라이트, 마그네타이트, 상기 황색계 치색제, 적색계 치색제 및 청색계 치색제를 사용해서 흑색으로 조색된 것을 들 수 있다. 이 치색제는, 단독 또는 혼합해서, 나아가 고용체의 상태로 사용할 수 있다.

[0149] 또한, 토너의 제조 방법에 따라서는, 치색제가 갖는 중합 저해성이나 분산 매체 이행성에 주의하는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 중합 저해가 없는 물질에 의한 치색제의 표면 처리를 실시하여 표면 개질을 행해도 된다. 특히, 염료나 카본 블랙은, 중합 저해성을 갖고 있는 것이 많으므로 사용 시에 주의를 필요로 한다.

[0150] 또한, 염료를 처리하는 바람직한 방법으로서, 미리 염료의 존재 하에 중합성 단량체를 중합시켜, 얻어진 치색 중합체를 중합성 단량체 조성물에 첨가하는 방법을 들 수 있다. 한편, 카본 블랙에 대해서는, 상기 염료와 마찬가지의 처리 외에, 카본 블랙의 표면 관능기와 반응하는 물질(예를 들어, 오르가노실록산 등)로 처리를 행해도 된다.

[0151] 또한, 치색제의 함유량은, 결착 수지 또는 중합성 단량체 100.0질량부에 대하여 3.0질량부 이상 15.0질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0152] 본 발명에서, 토너 입자는 하전 제어제를 함유해도 된다. 하전 제어제로서는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 특히 대전 스피드가 빠르고, 또한, 일정한 대전량을 안정적으로 유지할 수 있는 하전 제어제가 바람직하다. 또

한, 토너 입자를 직접 중합법에 의해 제조하는 경우에는, 중합 저해성이 낮고, 수계 매체에 대한 가용화물이 실질적으로 없는 하전 제어제가 특히 바람직하다.

[0153] 하전 제어제로서, 토너 입자를 음전하성으로 제어하는 것으로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0154] 유기 금속 화합물 및 퀼레이트 화합물로서, 모노아조 금속 화합물, 아세틸아세톤 금속 화합물, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 옥시카르복실산 및 디카르복실산계의 금속 화합물. 그 밖에는, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 모노 및 폴리카르복실산 및 그의 금속염, 무수물, 또는 에스테르류, 비스페놀과 같은 폐놀 유도체류 등도 포함된다. 또한, 요소 유도체, 금속 함유 살리실산계 화합물, 금속 함유 나프토산계 화합물, 봉소화합물, 4급 암모늄염, 칼릭스아렌을 들 수 있다.

[0155] 한편, 토너 입자를 양하전성으로 제어하는 하전 제어제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0156] 니그로신 및 지방산 금속염과 같은 화합물에 의한 니그로신 변성물; 구아니딘 화합물; 이미다졸 화합물; 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술폰산염, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트와 같은 4급 암모늄염 및 이들의 유사체인 포스포늄염과 같은 오늄염 및 이 레이크 안료; 트리페닐메탄 염료 및 이 레이크 안료(레이크화제로서는, 인팅스텐산, 인몰리브덴산, 인팅스텐몰리브덴산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 폐리시안화물, 폐로시안화물 등); 고급 지방산의 금속염; 수지계 하전 제어제.

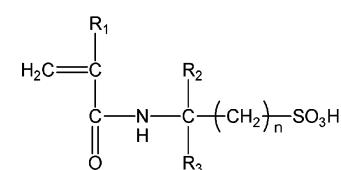
[0157] 이들 하전 제어제는 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 함유할 수 있다. 이들 하전 제어제 중에서도, 금속 함유 살리실산계 화합물이 바람직하고, 특히 그 금속이 알루미늄 또는 지르코늄이 바람직하다. 가장 바람직한 하전 제어제로서는, 3,5-디-tert-부틸살리실산알루미늄 화합물이다.

[0158] 또한, 수지계 하전 제어제로서는, 술폰산계 관능기를 갖는 중합체가 바람직하다. 술폰산계 관능기를 갖는 중합체란, 술포기(술폰산기), 술폰산 염기 또는 술폰산에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체이다.

[0159] 술포기, 술폰산염기 또는 술폰산에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체로서는, 측쇄에 술포기를 갖는 고분자형 화합물 등을 들 수 있다. 특히 술포기 함유 (메트)아크릴아미드계 단량체를 공중합비로 2질량% 이상, 바람직하게는 5질량% 이상 함유하고, 또한 유리 전이 온도(Tg)가 40°C 이상 90°C 이하의 스티렌 및/또는 스티렌(메트)아크릴산에스테르 공중합체인 고분자형 화합물이 바람직하다. 고습 하에서의 대진 안정성이 양호해진다.

[0160] 상기 술포기 함유 (메트)아크릴아미드계 단량체로서는, 화학식 X로 나타낼 수 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산이나 2-메타크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등을 들 수 있다.

[0161] <화학식 X>



[0162]

[0163] (화학식 X 중, R<sub>1</sub>은, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타내고, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는, 알콕시기를 나타내고, n은, 1 이상 10 이하의 정수를 나타냄)

[0164] 상기 술포기를 갖는 중합체는, 토너 입자에 있어서, 결착 수지 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 10.0질량부 이하 함유시킴으로써, 토너 입자의 대전 상태를 한층 양호한 것으로 할 수 있다.

[0165] 이들 하전 제어제의 첨가량으로서는, 결착 수지 또는 중합성 단량체 100.00질량부에 대하여 0.01질량부 이상 10.00질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0166] 본 발명의 토너는, 각종 특성 부여를 목적으로, 각종 유기 미립자 또는 무기 미립자로 토너 입자의 표면을 처리하여, 토너로 할 수 있다. 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자는, 토너 입자에 첨가했을 때의 내구성 면에서, 토너 입자의 중량 평균 입경의 1/10 이하의 입경인 것이 바람직하다.

[0167] 유기 미립자 또는 무기 미립자로서는, 이하와 같은 것이 사용된다.

[0168] (1) 유동성 부여제: 실리카, 알루미나, 산화티타늄, 카본 블랙 및 불화 카본.

[0169] (2) 연마제: 티타늄산스트론튬, 산화세륨, 알루미나, 산화마그네슘, 산화크롬과 같은 금속 산화물, 질화규소와

같은 질화물, 탄화규소와 같은 탄화물, 황산칼슘, 황산바륨, 탄산칼슘과 같은 금속염.

[0170] (3) 활제: 불화비닐리렌, 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소계 수지 분말, 스테아르산아연, 칼슘스테아레이트와 같은 지방산 금속염.

[0171] (4) 하전 제어성 입자: 산화주석, 산화티타늄, 산화아연, 실리카, 알루미나와 같은 금속 산화물, 카본 블랙.

[0172] 유기 미립자 또는 무기 미립자는, 토너의 유동성 개량 및 토너의 대전 균일화를 위하여 토너 입자의 표면을 처리한다. 유기 미립자 또는 무기 미립자를 소수화 처리함으로써, 토너의 대전성의 조정, 고습 환경 하에서의 대전 특성의 향상을 달성할 수 있으므로, 소수화 처리된 유기 미립자 또는 무기 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 미립자 또는 무기 미립자의 소수화 처리의 처리제로서는, 미변성의 실리콘 바니시, 각종 변성 실리콘 바니시, 미변성의 실리콘 오일, 각종 변성 실리콘 오일, 실란 화합물, 실란 커플링제, 기타 유기 규소 화합물, 유기 티타늄 화합물을 들 수 있다. 이 처리제는 단독으로 또는 병용하여 사용되어도 된다.

[0173] 그 중에서도, 실리콘 오일에 의해 처리된 무기 미립자가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 무기 미립자를 커플링제로 소수화 처리하는 동시에 또는 처리한 후에, 실리콘 오일로 처리한 것이다. 실리콘 오일로 처리된 소수화 처리 무기 미립자가 고습 환경 하에서도 토너의 대전량을 높게 유지하여, 선택 현상성을 저감하는 데 있어서 바람직하다.

[0174] 이들 유기 미립자 또는 무기 미립자의 첨가량은, 토너 입자 100.00질량부에 대하여 0.01질량부 이상 10.00질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02질량부 이상 5.00질량부 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.03질량부 이상 1.00질량부 이하이다. 첨가량의 적정화에 의해, 유기 미립자 또는 무기 미립자의 토너 입자에 대한 매립이나 유리에 의한 부재 오염이 양호해진다. 이들 유기 미립자 또는 무기 미립자는, 단독으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0175] 본 발명에서, 유기 미립자 또는 무기 미립자의 BET 비표면적은,  $10\text{m}^2/\text{g}$  이상  $450\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 바람직하다.

[0176] 유기 미립자 또는 무기 미립자의 비표면적 BET는, BET법(바람직하게는 BET 다점법)에 따라, 동적 정압법에 의한 저온 가스 흡착법에 의해 구할 수 있다. 예를 들어, 비표면적 측정 장치(상품명: 제미니 2375 Ver.5.0, (주)시마즈 세이사꾸쇼 제조)를 사용하여, 시료 표면에 질소 가스를 흡착시켜, BET 다점법을 사용하여 측정함으로써, BET 비표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )을 산출할 수 있다.

[0177] 유기 미립자 또는 무기 미립자는 토너 입자의 표면에 견고하게 고착이나 부착시켜도 된다. 토너 입자의 표면에 유기 미립자 또는 무기 미립자를 견고하게 고착 또는 부착시키기 위한 외첨 혼합기로서는, 헨델 믹서, 메카노퓨전, 사이클로믹스, 터블라이저, 플렉소 믹스, 하이브리다이제이션, 메카노하이브리드, 노빌타를 들 수 있다. 또한, 회전 주속을 빠르게 하거나, 처리 시간을 길게 하거나 함으로써 유기 미립자 또는 무기 미립자를 강하게 고착이나 부착시킬 수 있다.

[0178] 이하, 토너의 물성에 대하여 설명한다.

[0179] 본 발명의 토너에 있어서, 정 하중 압출 방식의 세관식 레오미터에 의해 측정된 80°C에서의 점도는,  $1,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이상  $40,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이하인 것이 바람직하다. 이 80°C 점도가  $1,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이상  $40,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이하임으로써, 토너는 저온 정착성이 우수하다. 80°C 점도는, 보다 바람직하게는  $2,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이상  $20,000\text{Pa} \cdot \text{s}$  이하이다. 또한, 본 발명에서, 상기 80°C 점도는, 저분자량 수지의 첨가량이나 결착 수지 제조 시의 단량체 종, 개시제량, 반응온도 및 반응 시간에 따라 조정할 수 있다.

[0180] 토너의 정 하중 압출 방식의 세관식 레오미터에 의해 측정된 80°C에서의 점도의 값은 이하의 방법에 의해 구할 수 있다.

[0181] 장치로서는, 플로우 테스터 CFT-500D((주)시마즈 세이사꾸쇼 제조)를 사용하여, 다음의 조건에서 측정을 행한다.

[0182] · 샘플: 약 1.0g의 토너를 청량하고, 이것을  $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 하중으로 1분간 가압 성형기를 사용해서 성형하여 샘플로 한다.

[0183] · 다이 구멍 직경: 1.0mm

[0184] · 다이 길이: 1.0mm

- [0185] · 실린더 압력:  $9.807 \times 10^5$  (Pa)
- [0186] · 측정 모드: 승온법
- [0187] · 승온 속도: 4.0°C/분
- [0188] 상기의 방법에 의해, 30°C 이상 200°C 이하에서의 토너의 점도(Pa · s)를 측정하고, 80°C의 점도(Pa · s)를 구한다. 당해 값을 토너의 정 하중 압출 방식의 세관식 레오미터에 의해 측정된 80°C 점도로 한다.
- [0189] 본 발명의 토너의 중량 평균 입경(D4)은, 4.0 $\mu\text{m}$  이상 9.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0 $\mu\text{m}$  이상 8.0 $\mu\text{m}$  이하고, 더욱 바람직하게는 5.0 $\mu\text{m}$  이상 7.0 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0190] 본 발명의 토너의 유리 전이 온도(Tg)는, 35°C 이상 100°C 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40°C 이상 80°C 이하고, 더욱 바람직하게는 45°C 이상 70°C 이하이다. 유리 전이 온도가 상기 범위임으로써, 내블로킹 성, 저온 오프셋성, 오버 헤드 프로젝터용 필름의 투과 화상의 투명성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0191] 본 발명의 토너의 테트라히드로푸란 불용분의 함유량은, 토너의 착색제 및 무기 미립자 이외의 토너 성분에 대하여 50.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0질량% 이상 45.0질량% 미만이고, 더욱 바람직하게는 5.0질량% 이상 40.0질량% 미만이다. THF 불용분의 함유량을 50.0질량% 미만으로 함으로써, 저온 정착성을 향상시킬 수 있다.
- [0192] 상기 토너의 THF 불용분의 함유량이란, THF 용매에 대하여 불용성이 된 초 고분자 중합체 성분(실질적으로 가교 중합체)의 질량 비율을 의미한다. 본 발명에서, 토너의 THF 불용분의 함유량이란, 이하와 같이 측정된 값이다.
- [0193] 토너 1.0g을 칭량하여(W1g), 원통 여과지(예를 들어, 도요로시 제조 No.86R)에 넣어 속슬랫 추출기에 걸고, 용매로서 THF 200mL를 사용하여 20시간 추출하고, 용매에 의해 추출된 가용 성분을 농축한 후, 40°C에서 수시간 진공 건조를 행하고, THF 가용 수지 성분량을 칭량한다(W2g). 토너 중의 착색제와 같은 수지 성분 이외의 성분의 질량을 (W3g)라 한다. THF 불용분의 함유량은, 하기 식으로부터 구해진다.
- $$\text{THF 불용분의 함유량(질량\%)} = \{(W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3)\} \times 100$$
- [0194] 토너의 THF 불용분의 함유량은, 결착 수지의 중합도, 가교도에 따라 조정하는 것이 가능하다.
- [0195] 본 발명에서, 토너의 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량( $M_w$ )(이하, 토너의 중량 평균 분자량이라고도 함)은, 5,000 이상 50,000 이하인 것이 바람직하다. 토너의 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 상기 범위 내임으로써, 내블로킹 및 현상 내구성과, 저온 정착성 및 화상의 고 그로스를 성립시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서, 토너의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은, 저분자 수지의 첨가량 및 중량 평균 분자량( $M_w$ )이나 토너 입자 제조 시의 반응 온도, 반응 시간, 중합 개시제량, 연쇄 이동제량 및 가교제량에 따라 조정할 수 있다.
- [0196] 본 발명에서, 토너의 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포에 있어서, 중량 평균 분자량( $M_w$ )의 수 평균 분자량( $M_n$ )에 대한 비 [ $M_w/M_n$ ]는, 5.0 이상 100.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0 이상 30.0 이하이다. [ $M_w/M_n$ ]이 상기 범위 내임으로써, 정착 가능 온도 영역을 넓게 할 수 있다.
- [0197] (토너 입자 또는 토너의 물성 측정 방법)
- [0198] (토너 입자의 테트라히드로푸란(THF) 불용분의 제조법)
- [0199] 토너 입자의 테트라히드로푸란(THF) 불용분은, 이하와 같이 제조하였다.
- [0200] 토너 입자 10.0g을 칭량하고, 원통 여과지(도요로시 제조 No.86R)에 넣어서 속슬랫 추출기에 걸고, 용매로서 THF 200mL를 사용하여 20시간 추출하고, 원통 여과지 중의 여과물을 40°C에서 수시간 진공 건조를 행하여 얻어진 것을 NMR 측정용의 토너 입자의 THF 불용분으로 하였다.
- [0201] 또한, 본 발명에서, 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자로 토너 입자의 표면이 처리되어 있는 경우에는, 하기 방법에 의해, 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자를 제거하여 토너 입자를 얻는다.
- [0202] 이온 교환수 100mL에 수크로오스(기시다 가가꾸(주) 제조) 160g을 가하고, 중탕을 하면서 용해시켜, 자당 농후액을 제조한다. 원심 분리용 튜브에 상기 자당 농후액을 31.0g과, 콘타미논 N(상품명)(비이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제, 유기 빌더를 포함하는 pH7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코 준야꾸

고교(주) 제조)을 6mL 넣어 분산액을 제작한다. 이 분산액에 토너 1.0g을 첨가하여, 스파츌러 등으로 토너의 덩어리를 둔다.

[0204] 원심 분리용 투브를 세이커로 350spm(strokes per min), 20분으로 진탕한다. 진탕 후, 용액을 스윙 로터용 유리 투브(50mL)에 바꿔 담고, 원심 분리기로 3500rpm, 30분의 조건에서 분리한다. 토너와 수용액이 충분히 분리된 것을 육안으로 확인하고, 최상층으로 분리된 토너를 스파츌러 등으로 채취한다. 채취한 토너를 감압 여과기로 여과한 후, 건조기에서 1시간 이상 건조시킨다. 건조품을 스파츌러로 해쇄하여 토너 입자를 얻는다.

[0205] (식 (T3)으로 표현되는 부분 구조의 확인 방법)

[0206] 토너 입자에 함유되는 유기 규소 중합체에서의, 화학식 T3으로 표현되는 부분 구조의 확인에는 이하의 방법을 사용한다.

[0207] 화학식 T3의 R로 표현되는 알킬기 또는 페닐기의 유무는,  $^{13}\text{C}$ -NMR에 의해 확인하였다. 또한, 화학식 T3의 상세한 구조는,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR 및  $^{29}\text{Si}$ -NMR에 의해 확인하였다. 사용한 장치 및 측정 조건을 이하에 나타내었다.

[0208] (측정 조건)

[0209] 장치: 브루커(BRUKER) 제조 AVANCE III 500

[0210] 프로브: 4mm MAS BB/1H

[0211] 측정 온도: 실온

[0212] 시료 회전 수: 6kHz

[0213] 시료: 측정 시료(NMR 측정용의 토너 입자의 THF 불용분) 150mg을 직경 4mm의 샘플 투브에 넣었다.

[0214] 당해 방법으로, 화학식 T3의 R로 표현되는 일킬기 또는 페닐기의 유무를 확인하였다. 시그널을 확인할 수 있으면, 화학식 T3의 구조는 "있음"으로 하였다.

[0215] ( $^{13}\text{C}$ -NMR(고체)의 측정 조건)

[0216] 측정 핵 주파수: 125.77MHz

[0217] 기준 물질: Glycine(외부 표준: 176.03ppm)

[0218] 관측 폭: 37.88kHz

[0219] 측정법: CP/MAS

[0220] 콘택트 시간: 1.75ms

[0221] 반복 시간: 4s

[0222] 적산 횟수: 2048회

[0223] LB값: 50Hz

[0224] ( $^{29}\text{Si}$ -NMR(고체)의 측정 방법)

[0225] (측정 조건)

[0226] 장치: 브루커(BRUKER) 제조 AVANCE III 500

[0227] 프로브: 4mm MAS BB/1H

[0228] 측정 온도: 실온

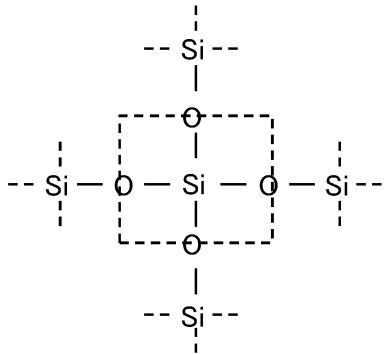
[0229] 시료 회전 수: 6kHz

[0230] 시료: 측정 시료(NMR 측정용의 토너 입자의 THF 불용분) 150mg을 직경 4mm의 샘플 투브에 넣는다.

[0231] 측정 핵 주파수: 99.36MHz

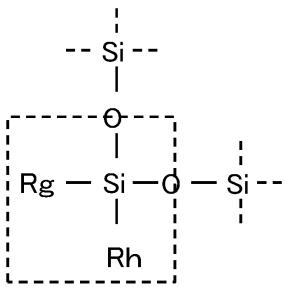
[0232] 기준 물질: DSS(외부 표준: 1.534ppm)

- [0233] 관측 폭: 29.76kHz
- [0234] 측정법: DD/MAS, CP/MAS
- [0235]  $^{29}\text{Si}$  90° 펄스폭: 4.00 $\mu\text{s}$ @-1dB
- [0236] 콘택트 시간: 1.75ms 내지 10ms
- [0237] 반복 시간: 30s(DD/MAS), 10s(CP/MAS)
- [0238] 적산 횟수: 2048회
- [0239] LB값: 50Hz
- [0240] (토너 입자에 함유되는 유기 규소 중합체에서의, 화학식 T3으로 표현되는 부분 구조(T3 구조) 및 규소에 결합하는  $0_{1/2}$ 의 수가 2.0인 구조(X2 구조)의 비율의 산출 방법)
- [0241] (T3 구조, X1 구조, X2 구조, X3 구조, X4 구조의 확인 및 정량 방법)
- [0242] T3, X1, X2, X3 및 X4의 부분 구조는,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  및  $^{29}\text{Si-NMR}$ 에 의해 확인할 수 있다.
- [0243] 토너 입자의 THF 불용분의  $^{29}\text{Si-NMR}$  측정 후에, 토너 입자에서의 치환기 및 결합기가 상이한 복수의 실란 성분을 커브 피팅으로, 화학식 X4로 나타내는 규소에 결합하는  $0_{1/2}$ 의 수가 4.0인 X4 구조, 화학식 X3으로 나타내는 규소에 결합하는  $0_{1/2}$ 의 수가 3.0인 X3 구조, 화학식 X2로 나타내는 규소에 결합하는  $0_{1/2}$ 의 수가 2.0인 X2 구조, 화학식 X1으로 나타내는 규소에 결합하는  $0_{1/2}$ 의 수가 1.0인 X1 구조, 화학식 T3으로 표현되는 T 단위 구조로 피크 분리하여, 각 피크의 면적비로부터 각 성분의 몰%를 산출한다.
- [0244] <화학식 X4>



- [0245] <화학식 X3>
- [0246] <화학식 X3>
- 
- [0247] (화학식 X3 중의 Rf는 규소에 결합하고 있는 유기기, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 알콕시기)

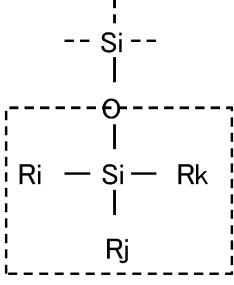
[0249] &lt;화학식 X2&gt;



[0250]

[0251] (화학식 X2 중의 Rg, Rh는 규소에 결합하고 있는 유기기, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 알콕시기)

[0252] &lt;화학식 X1&gt;



[0253]

[0254] (화학식 X1 중의 Ri, Rj, Rk는 규소에 결합하고 있는 유기기, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 알콕시기)

[0255] 커브 피팅은, 니혼 덴시(주) 제조의 JNM-EX400용 소프트웨어인 EXcalibur for Windows(상품명) version 4.2(EX series)를 사용한다. 메뉴 아이콘으로부터 「1D Pro」를 클릭하여 측정 데이터를 판독한다. 이어서, 메뉴 바의 「Command」로부터 「Curve fitting function」을 선택하여, 커브 피팅을 행한다. 그 일례를 도 2에 도시한다. 합성 피크(b)와 측정 결과(d)의 차분인 합성 피크 차분(a)의 피크가 가장 작아지도록 피크 분할을 행한다.

[0256]

X1 구조의 면적, X2 구조의 면적, X3 구조의 면적, X4 구조의 면적을 구하여 이하의 식에 의해 SX1, SX2, SX3, SX4를 구한다.

[0257] 본 발명에서는 화학 시프트 값으로 실란 단량체를 특정하여, 토너 입자의  $^{29}\text{Si}$ -NMR의 측정에 있어서 전체 피크 면적으로부터 단량체 성분을 제거한 X1 구조의 면적과 X2 구조의 면적과 X3 구조의 면적과 X4 구조의 면적의 합계를 유기 규소 중합체의 전체 피크 면적으로 하였다.[0258]  $\text{SX1}+\text{SX2}+\text{SX3}+\text{SX4}=1.00$ [0259]  $\text{SX1}=\{\text{X1 구조의 면적}/(\text{X1 구조의 면적}+\text{X2 구조의 면적}+\text{X3 구조의 면적}+\text{X4 구조의 면적})\}$ [0260]  $\text{SX2}=\{\text{X2 구조의 면적}/(\text{X1 구조의 면적}+\text{X2 구조의 면적}+\text{X3 구조의 면적}+\text{X4 구조의 면적})\}$ [0261]  $\text{SX3}=\{\text{X3 구조의 면적}/(\text{X1 구조의 면적}+\text{X2 구조의 면적}+\text{X3 구조의 면적}+\text{X4 구조의 면적})\}$ [0262]  $\text{SX4}=\{\text{X4 구조의 면적}/(\text{X1 구조의 면적}+\text{X2 구조의 면적}+\text{X3 구조의 면적}+\text{X4 구조의 면적})\}$ [0263]  $\text{ST3}=\{\text{T3 구조의 면적}/(\text{X1 구조의 면적}+\text{X2 구조의 면적}+\text{X3 구조의 면적}+\text{X4 구조의 면적})\}$ 

[0264] X1 구조, X2 구조, X3 구조 및 X4 구조에서의 규소의 화학 시프트 값을 이하에 나타내었다.

[0265] X1 구조의 일례( $\text{Ri}=\text{Rj}=-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Rk}=-\text{CH}_3$ ): -47ppm[0266] X2 구조의 일례( $\text{Rg}=-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Rh}=-\text{CH}_3$ ): -56ppm[0267] X3 구조의 일례( $\text{Rf}=-\text{CH}_3$ ): -65ppm

- [0268] 또한, X4 구조가 있는 경우의 규소의 화학 시프트 값을 이하에 나타내었다.
- [0269] X4 구조: -108ppm
- [0270] (투과형 전자 현미경(TEM)을 사용한 토너 입자의 단면 관찰에 의해 측정되는, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.) 및 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께가 5.0nm 이하의 비율 측정)
- [0271] 본 발명에서, 토너 입자의 단면 관찰은 이하의 방법에 의해 행한다.
- [0272] 토너 입자의 단면을 관찰하는 구체적인 방법으로서는, 상온 경화성의 에폭시 수지 중에 토너 입자를 분산시킨 후, 40°C의 분위기 하에서 2일간 경화시킨다. 얻어진 경화물로부터 다이아몬드 날을 구비한 마이크로톱을 사용하여, 박편 형상의 샘플을 잘라낸다. 이 샘플을 투과형 전자 현미경(상품명: 전자 현미경 Tecnai TF20XT, FEI사 제조)(TEM)으로 1만 내지 10만배의 배율로 확대하여, 토너 입자의 단면을 관찰한다.
- [0273] 본 발명에서는, 사용하는 수지와 유기 규소 화합물 중의 원자의 원자량의 차이를 이용하여, 원자량이 크면 콘트라스트가 밝아지는 것을 이용하여 확인을 행하고 있다. 또한, 재료간의 콘트라스트를 불이기 위해서는 43 산화루테늄 염색법 및 43 산화오스뮴 염색법을 사용한다. 토너 입자 중의 각종 원소의 존재 상태는, 투과형 전자 현미경을 사용하여 각종 원소의 맵핑에 의해 확인할 수 있다.
- [0274] 당해 측정에 사용한 입자는, 상기 TEM의 현미경 사진으로부터 얻어진 토너 입자의 단면으로부터 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>)을 구하고, 그 값이 후술하는 방법에 의해 구한 토너 입자의 중량 평균 입경의 ±10%의 폭에 포함되는 것으로 하였다.
- [0275] 상술한 바와 같이, 투과형 전자 현미경(상품명: 전자 현미경 Tecnai TF20XT, FEI사 제조)을 사용하여, 가속 전 압 200kV로 토너 입자 단면의 명시야상을 취득한다. 다음으로 EELS 검출기(상품명: GIF Tridiem, Gatan사 제조)를 사용하여, Three Window법에 의해 Si-K단(99eV)의 EF 맵핑상을 취득하여 표층에 유기 규소 중합체가 존재하는 것을 확인한다. 계속해서, 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>)이 토너 입자의 중량 평균 입경의 ±10%의 폭에 포함되는 토너 입자 1개에 대해서, 토너 입자 단면의 장축(L)과, 장축(L)의 중심을 통과하고 또한 수직인 축(L<sub>90</sub>)의 교점을 중심으로 해서, 토너 입자 단면을 균등하게 16 분할한다(도 1 참조). 이어서, 상기 중심으로부터 토너 입자의 표층을 향하는 분할 축을 각각 A<sub>n</sub>(n=1 내지 32), 분할 축의 길이를 R<sub>An</sub>, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께를 F<sub>An</sub>으로 한다.
- [0276] 그리고, 상기 분할 축 상의 32군데의 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)를 구한다. 또한, 32개 존재하는 각 분할 축 상에서의 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께가 5.0nm 이하인 분할 축의 수의 비율을 구한다.
- [0277] 본 발명에서는, 평균화하기 위해서, 토너 입자 10개의 측정을 행하여, 토너 입자 1개당의 평균값을 계산하였다.
- [0278] (투과형 전자 현미경(TEM) 사진으로부터 얻어진 토너 입자의 단면으로부터 구한 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>))
- [0279] TEM 사진으로부터 얻어진 토너 입자의 단면으로부터 구한 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>)은 이하의 방법으로 구한다. 먼저, 1개의 토너 입자에 대하여 TEM 사진으로부터 얻어지는 토너 입자의 단면으로부터 구한 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>)을 하기 식에 따라서 구한다.
- [0280] (TEM 사진으로부터 얻어진 토너 입자의 단면으로부터 구한 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>))=(RA<sub>1</sub>+RA<sub>2</sub>+RA<sub>3</sub>+RA<sub>4</sub>+RA<sub>5</sub>+RA<sub>6</sub>+RA<sub>7</sub>+RA<sub>8</sub>+RA<sub>9</sub>+RA<sub>10</sub>+RA<sub>11</sub>+RA<sub>12</sub>+RA<sub>13</sub>+RA<sub>14</sub>+RA<sub>15</sub>+RA<sub>16</sub>+RA<sub>17</sub>+RA<sub>18</sub>+RA<sub>19</sub>+RA<sub>20</sub>+RA<sub>21</sub>+RA<sub>22</sub>+RA<sub>23</sub>+RA<sub>24</sub>+RA<sub>25</sub>+RA<sub>26</sub>+RA<sub>27</sub>+RA<sub>28</sub>+RA<sub>29</sub>+RA<sub>30</sub>+RA<sub>31</sub>+RA<sub>32</sub>)/16
- [0281] 토너 입자 10개의 원 상당 직경을 구하고, 입자 1개당의 평균값을 계산하여 토너 입자의 단면으로부터 구한 원 상당 직경(D<sub>tem</sub>)이라 한다.
- [0282] (토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.))
- [0283] 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(Dav.)는 이하의 방법으로 구하였다.
- [0284] 먼저, 1개의 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께(D<sup>(n)</sup>)를 이하의 방법으로 구하였다.
- [0285] D<sup>(n)</sup>=(축 상의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께 32군데의 합계)/32
- [0286] 이 계산을 토너 입자 10개에 대해 행하였다. 얻어진 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께

$(D^{(n)})$  ( $n$ 은 1 내지 10의 정수)로부터, 토너 입자 1개당의 평균값을 하기 식에 따라서 계산하여, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 평균 두께( $Dav.$ )를 구하였다.

$$Dav. = \{D^{(1)} + D^{(2)} + D^{(3)} + D^{(4)} + D^{(5)} + D^{(6)} + D^{(7)} + D^{(8)} + D^{(9)} + D^{(10)}\} / 10$$

[0288] (유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율)

[0289] 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율은, 이하의 방법으로 구하였다.

[0290] 먼저, 1개의 토너 입자에 대하여 이하의 식에 기초하여 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율을 구하였다.

[0291] (유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율) = ((유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 수) / 32) × 100

[0292] 이 계산을 토너 입자 10개에 대해 행하였다. 얻어진 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율로부터 평균값을 구하고, 토너 입자의 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 두께( $FRAn$ )가 5.0nm 이하인 유기 규소 중합체를 함유하는 표층의 비율로 하였다.

[0293] (토너 입자의 표층에 존재하는 규소 원소의 농도(원자%))

[0294] 토너 입자의 표층에 존재하는 규소 원자의 농도[ $dSi$ ](원자%), 탄소 원자의 농도[ $dC$ ](원자%), 및 산소 원자의 농도[ $dO$ ](원자%)는, X선 광전자 분광 분석(ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)을 사용한 표면 조성 분석을 행하여 산출하였다. 본 발명에서는, ESCA의 장치 및 측정 조건은, 하기와 같다.

[0295] 사용 장치: ULVAC-PHI사 제조 Quantum2000

[0296] X선 광전자 분광 장치 측정 조건: X선원 Al K $\alpha$

[0297] X선: 100 $\mu$ m 25W 15kV

[0298] 래스터: 300 $\mu$ m × 200 $\mu$ m

[0299] PassEnergy: 58.70eV StepSize: 0.125eV

[0300] 중화 전자총: 20 $\mu$ A, 1V Ar 이온 총: 7mA, 10V

[0301] Sweep수: Si 15회, C 10회, O 5회

[0302] 본 발명에서는, 측정된 각 원소의 피크 강도로부터, ULVAC-PHI사 제공의 상대 감도 인자를 사용하여, 토너 입자의 표층에 존재하는, 규소 원자의 농도[ $dSi$ ], 탄소 원자의 농도[ $dC$ ] 및 산소 원자의 농도[ $dO$ ](모두, 원자% (atomic%와 동일))를 산출하였다.

[0303] (토너(입자) 및 각종 수지의 중량 평균 분자량( $M_w$ ), 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 메인 피크 분자량( $M_p$ )의 측정)

[0304] 토너(입자) 및 각종 수지의 중량 평균 분자량( $M_w$ ), 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 메인 피크 분자량( $M_p$ )은, 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여, 하기 조건에 의해 측정한다.

[0305] (측정 조건)

[0306] · 칼럼(쇼와 텐꼬(주) 제조: Shodex GPC KF-801, KF-802, KF-803, KF-804, KF-805, KF-806, KF-807(직경 8.0mm, 길이 30cm)의 7연

[0307] · 용리액: 테트라하이드로푸란(THF)

[0308] · 온도: 40°C

[0309] · 유속: 0.6mL/분

[0310] · 검출기: RI

[0311] · 시료 농도 및 양: 0.1질량%의 시료를 10 $\mu$ L

[0312] (시료 조제)

- [0313] 측정 대상(토너(입자), 각종 수지) 0.04g을 테트라히드로프란 20mL에 분산, 용해한 후, 24시간 정지하고,  $0.2\mu\text{m}$  필터(상품명: 마이소리 디스크 H-25-2, 도소(주) 제조)로 여과하여, 그 여과액을 시료로서 사용한다.
- [0314] 검량선은, 단분산 폴리스티렌 표준 시료에 의해 작성한 분자량 교정 곡선을 사용한다. 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 시료로서, 도소(주) 제조의 TSK 스텐다드 폴리스티렌 F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000, A-500을 사용한다. 이때, 적어도 10점 정도의 표준 폴리스티렌 시료를 사용한다.
- [0315] GPC의 분자량 분포의 작성에 있어서, 고분자량측은 베이스 라인으로부터 크로마토그램이 상승되는 개시점부터 측정을 시작하고, 저분자량측은 분자량 약 400까지 측정한다.
- [0316] (토너(입자), 각종 수지의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 및 열량 적분값의 측정)
- [0317] 토너(입자) 및 각종 수지의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 및 열량 적분값은, 시차 주사 열량계(DSC) M-DSC(상품명: Q2000, TA-인스트루먼츠 제조)를 사용하여, 하기 수순으로 측정한다. 측정하는 시료(토너(입자), 각종 수지) 3mg을 정정한다. 이것을 알루미늄 웨이퍼에 넣고, 래퍼런스로서 빈 알루미늄 웨이퍼를 사용하여, 측정 온도 범위 20°C 이상 200°C 이하의 사이에서, 승온 속도 1°C/분, 상온 상습 하에서 측정을 행한다. 이때의 모듈레이션 진폭  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 주파수 1/분으로 측정한다. 얻어지는 리버싱 히트 플로우 곡선으로부터 유리 전이 온도( $T_g$ : °C)를 계산한다.  $T_g$ 는, 흡열 전후의 베이스 라인과 흡열에 의한 곡선의 접선과의 교점의 중심 값을  $T_g$ (°C)로서 구한 것이다. DSC에 의해 측정되는 승온시의 흡열 차트에 있어서, 흡열 메인 피크의 피크 면적으로 표현되는 토너(입자) 1g당의 열량 적분값(J/g)을 측정한다. 토너의 DSC 측정에 의해 얻어진 리버싱 플로우 곡선의 일례를 도 3에 도시한다.
- [0318] 열량 적분값(J/g)은, 상기의 측정으로부터 얻어진 리버싱 플로우 곡선을 사용하여 구한다. 계산에는 해석 소프트웨어 Universal Analysis 2000 for Windows(상품명) 2000/XP Version 4.3A(TA 인스트루먼트사 제조)를 사용하고, Integral Peak Linear의 기능을 사용하여, 35°C와 135°C에서의 측정점을 연결하는 직선과 흡열 곡선으로 둘러싸인 영역으로부터 열량 적분값(J/g)을 구한다.
- [0319] (토너(입자)의 중량 평균 입경(D4) 및 개수 평균 입경(D1)의 측정)
- [0320] 토너(입자)의 중량 평균 입경(D4) 및 개수 평균 입경(D1)은,  $100\mu\text{m}$ 의 애퍼처 튜브를 구비한 가는 구멍 전기 저항법에 의한 정밀 입도 분포 측정 장치(상품명: 코울터 · 카운터 멀티사이저(Multisizer) 3, 베크만 · 코울터사 제조)와, 측정 조건 설정 및 측정 데이터 해석을 하기 위한 부속 전용 소프트웨어(상품명: 베크만 · 코울터 멀티사이저(Multisizer) 3 Version 3.51, 베크만 · 코울터사 제조)를 사용하여, 실효 측정 채널수 2만 5000채널로 측정하고, 측정 데이터의 해석을 행하여 산출한다.
- [0321] 측정에 사용하는 전해 수용액은, 특급 염화나트륨을 이온 교환수에 용해시켜서 농도가 약 1질량%가 되도록 한 것, 예를 들어 베크만 · 코울터사 제조의 ISOTON II(상품명)를 사용할 수 있다.
- [0322] 또한, 측정, 해석을 행하기 전에, 이하와 같이 상기 전용 소프트웨어의 설정을 행한다.
- [0323] 상기 전용 소프트웨어의 「표준 측정 방법(SOM)의 변경 화면」에 있어서, 컨트롤 모드의 총 카운트수를 50000 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회,  $K_d$ 값은 「표준 입자  $10.0\mu\text{m}$ 」(베크만 · 코울터사 제조)를 사용하여 얻어진 값을 설정한다. 임계값/노이즈 레벨의 측정 버튼을 누름으로써, 임계값과 노이즈 레벨을 자동 설정한다. 또한, 커런트를  $1600\mu\text{A}$ 로, 계인을 2로, 전해액을 ISOTON II(상품명)로 설정하고, 측정 후의 애퍼처 튜브의 플래시에 체크를 한다.
- [0324] 전용 소프트웨어의 「필스로부터 입경으로의 변환 설정 화면」에 있어서, 빈 간격을 대수 입경으로, 입경 빈을 256 입경 빈으로, 입경 범위를  $2\mu\text{m}$  이상  $60\mu\text{m}$  이하로 설정한다.
- [0325] 구체적인 측정법은 이하와 같다.
- [0326] (1) 멀티사이저(Multisizer) 3 전용의 유리제 250mL 둥근 바닥 비이커에 상기 전해 수용액 약 200mL를 넣고, 샘플 스텐드에 세팅하여, 교반기 로드의 교반을 반시계 방향으로 24회전/초로 행한다. 그리고, 전용 소프트웨어의 「애퍼처의 플러시」 기능에 의해, 애퍼처 튜브 내의 오염과 기포를 제거해 둔다.
- [0327] (2) 유리제의 100mL 평평한 바닥 비이커에 상기 전해 수용액 약 30mL를 넣고, 이 중에 분산제로서 콘타미논 N(상품명)(비이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제, 유기 빌더를 포함하는 pH7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코 쿠야꾸 고교(주) 제조)을 이온 교환수로 3 질량배로 희석한 희석액을 약 0.3mL 첨가

한다.

[0328] (3) 발진 주파수 50kHz의 발진기 2개를, 위상을  $180^\circ$  비켜놓은 상태에서 내장하고, 전기적 출력 120W의 초음파 분산기(상품명: Ultrasonic Dispersion System Tetora 150, 니까끼 바이오스(주) 제조)의 수조 내에 소정량의 이온 교환수를 넣고, 이 수조 중에 콘타미논 N(상품명)을 약 2mL 첨가한다.

[0329] (4) 상기 (2)의 바이커를 상기 초음파 분산기의 바이커 고정 구멍에 세팅하여, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그리고, 바이커 내의 전해 수용액의 액면의 공진 상태가 최대가 되도록 바이커의 높이 위치를 조정한다.

[0330] (5) 상기 (4)의 바이커 내의 전해 수용액에 초음파를 조사한 상태에서, 토너(입자) 약 10mg을 소량씩 상기 전해 수용액에 첨가하여 분산시킨다. 그리고, 또한 60초간 초음파 분산 처리를 계속한다. 또한, 초음파 분산시에 있어서는, 수조의 수온이  $10^\circ\text{C}$  이상  $40^\circ\text{C}$  이하가 되도록 적절히 조절한다.

[0331] (6) 샘플 스탠드 내에 설치한 상기 (1)의 등근 바닥 바이커에, 피펫을 사용하여 토너(입자)를 분산시킨 상기 (5)의 전해 수용액을 적하하고, 측정 농도가 약 5%가 되도록 조정한다. 그리고, 측정 입자수가 50000개가 될 때까지 측정을 행한다.

[0332] (7) 측정 데이터를 장치 부속의 상기 전용 소프트웨어로 해석을 행하여, 중량 평균 입경(D4)을 산출한다. 또한, 전용 소프트웨어로 그래프/체적%로 설정했을 때의, 분석/체적 통계값(산술 평균) 화면의 「평균 직경」이 중량 평균 입경(D4)이며, 전용 소프트웨어로 그래프/개수%로 설정했을 때의, 「분석/개수 통계값(산술 평균)」 화면의 「평균 직경」이 개수 평균 입경(D1)이다.

[0333] (토너(입자)의 평균 원형도의 측정)

[0334] 토너(입자)의 평균 원형도의 측정에는, 플로우식 입자상 분석 장치인 「FPIA-3000형」(시스멕스(주) 제조)을 사용하여, 고정 작업시의 측정 · 해석 조건에서 측정한다.

[0335] 이온 교환수 20mL에, 분산제로서 계면 활성제, 알킬벤젠솔론산염을 적당량 가한 후, 측정 시료 0.02g을 가하여, 발진 주파수 50kHz, 전기적 출력 150와트의 탁상형의 초음파 세정기 분산기(상품명: VS-150, (주)엘보 클리어 제조)를 사용하여 2분간 분산 처리를 행하여, 측정용의 분산액으로 한다. 그때, 분산액의 온도가  $10^\circ\text{C}$  이상  $40^\circ\text{C}$  이하가 되도록 적절히 냉각한다.

[0336] 측정에는, 표준 대물 렌즈(10배)를 탑재한 상기 플로우식 입자상 분석 장치를 사용하고, 시스액에는 파티클 시스 「PSE-900A」(시스멕스(주) 제조)를 사용한다. 상기 수순에 따라 조정한 분산액을 상기 플로우식 입자상 분석 장치에 도입하고, HPF 측정 모드에서, 토탈 카운트 모드로 3000개의 토너(입자)를 계측하고, 입자 해석시의 2치화 임계값을 85%로 하고, 해석 입자 직경을 원 상당 직경  $1.98\mu\text{m}$  이상,  $19.92\mu\text{m}$  이하로 한정하여, 토너(입자)의 평균 원형도를 구한다.

[0337] 측정에 있어서는, 측정 개시 전에 표준 라텍스 입자(예를 들어, Duke Scientific사 제조의 5100A(상품명)를 이온 교환수로 희석)를 사용하여 자동 초점 조정을 행한다. 그 후, 측정 개시부터 2시간마다 초점 조정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0338] 또한, 토너(입자)의 원형도 분포에 있어서, 모드 원형도가 0.98 이상 1.00 이하이면, 토너(입자)의 대부분이 진구에 가까운 형상을 갖는 것을 의미하고 있다. 경상력(mirror image force)이나 반데밸스힘 등에 기인하는 토너(입자)의 감광체에 대한 부착력의 저하가 보다 한층 현저해지고, 전사 효율이 높아져 바람직하다.

[0339] 여기서, 모드 원형도란, 0.40부터 1.00까지의 원형도를, 0.40 이상 0.41 미만, 0.41 이상 0.42 미만, … 0.99 이상 1.00 미만 및 1.00과 같이 0.01마다 61 분할하여, 측정한 각 입자의 원형도를 각각 각 분할 범위에 할당하여, 원형도 빈도 분포에 있어서 빈도 값이 최대가 되는 분할 범위의 원형도를 말한다.

[0340] [실시예]

[0341] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이를 실시예에 의해 제한되는 것이 아니다. 또한, 이하의 배합에서의 부수는, 특별히 설명이 없는 한, 질량부를 나타낸다.

[0342] 본 발명에서 사용하는 하전 제어 수지의 제조예에 대하여 설명한다.

[0343] (하전 제어 수지 1의 제조예)

[0344] 환류관, 교반기, 온도계, 질소 도입관, 적하 장치 및 감압 장치를 구비한 반응 용기에, 용매로서 메탄올 250질량부, 2-부타논 150질량부 및 2-프로판올 100질량부, 단량체로서 스티렌 88질량부, 아크릴산2-에틸헥실 6.0질량부,

부, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 6.0질량부를 첨가하여 교반하면서 상압의 환류 하에서 가열하였다. 중합 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.2질량부를 2-부타논 20질량부로 희석한 용액을 30분에 걸쳐 적하고 5시간 교반을 계속하였다. 또한, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.0질량부를 2-부타논 20질량부로 희석한 용액을 30분에 걸쳐 적하하고, 또한 상압의 환류 하에서 5시간 교반하여 중합을 종료하였다.

[0345] 이어서, 중합 용매를 감압 중류 제거한 후에 얻어진 중합체를 150매쉬의 스크린을 장착한 커터 밀로  $100\mu\text{m}$  이하로 조분쇄하고, 또한 제트 밀에 의해 미분쇄하였다. 그 미립자를 250매쉬의 체에 의해 분급하여,  $60\mu\text{m}$  이하의 입자를 분별해서 얻었다. 다음으로 상기 입자를 10%의 농도가 되도록 메틸에틸케톤을 첨가해서 용해하고, 얻어진 용액을 메틸에틸케톤의 20배량의 메탄올 중에 서서히 투입하여 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 재침전에 사용한 양의 2분의 1의 메탄올로 세정하고, 여과한 입자를  $35^\circ\text{C}$ 에서 48시간 진공 건조를 행하였다.

[0346] 또한 상술한 진공 건조 후의 입자를 10%의 농도가 되도록 메틸에틸케톤을 첨가해서 재용해하고, 얻어진 용액을 메틸에틸케톤의 20배량의 n-헥산 중에 서서히 투입하여 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 재침전에 사용한 양의 2분의 1의 n-헥산으로 세정하고, 여과한 입자를  $35^\circ\text{C}$ 에서 48시간 진공 건조를 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 하전 제어 수지는  $T_g$ 가 약  $82^\circ\text{C}$ 이고, 메인 피크 분자량( $M_p$ )이 19,600, 수 평균 분자량( $M_n$ )이 11,700, 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 20,600이며, 산가는 17.4mgKOH/g이었다. 얻어진 수지를 하전 제어 수지 1이라 한다.

[0347] (폴리에스테르 수지(1)의 제조예)

[0348] · 테레프탈산: 11.1mol

[0349] · 비스페놀 A-프로필렌옥시드 2몰 부가물: 11.0mol(PO-BPA)

[0350] 상기 단량체를 에스테르화 촉매와 함께 오토클레이브에 투입하고, 감압 장치, 물 분리 장치, 질소 가스 도입 장치, 온도 측정 장치 및 교반 장치를 오토클레이브에 장착하여, 질소 분위기 하에서 감압하면서, 통상법에 따라서  $210^\circ\text{C}$ 에서  $T_g$ 가  $66^\circ\text{C}$ 가 될 때까지 반응을 행하여, 폴리에스테르 수지(1)를 얻었다. 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 7,100, 수 평균 분자량( $M_n$ )은 3,030이었다.

[0351] (폴리에스테르 수지(2)의 제조예)

[0352] (이소시아네이트기 함유 예비 중합체의 합성)

[0353] · 비스페놀 A 에틸렌옥시드 2몰 부가물 730질량부

[0354] · 프탈산 295질량부

[0355] · 디부틸틴옥시드 3.0질량부

[0356]  $220^\circ\text{C}$ 에서 교반하여 7시간 반응시키고, 또한 감압 하에서 5시간 반응시킨 후,  $80^\circ\text{C}$ 까지 냉각하고, 아세트산에틸 중에서 이소포론디이소시아네이트 190질량부와 2시간 반응하여, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 수지를 얻었다. 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 수지를 25질량부와 이소포론디아민 1질량부를  $50^\circ\text{C}$ 에서 2시간 반응시켜, 우레아기를 함유하는 폴리에스테르를 주성분으로 하는 폴리에스테르 수지(2)를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르 수지(2)의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 23300, 수 평균 분자량( $M_n$ )은 3010, 피크 분자량은 7300이었다.

[0357] (토너 입자 1의 제조예)

[0358] 환류관, 교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 4구 용기 중에 이온 교환수 700질량부와  $0.1\text{mol/L}$ 의  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  수용액 1000질량부와  $1.0\text{mol/L}$ 의  $\text{HCl}$  수용액 24.0질량부를 첨가하고, 고속 교반 장치 TK-호모믹서를 사용해서 12,000rpm으로 교반하면서  $60^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 여기에  $1.0\text{mol/L}$ 의  $\text{CaCl}_2$  수용액 85질량부를 서서히 첨가하여, 미세한 난수용성 분산 안정제  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 포함하는 수계 분산 매체를 제조하였다.

[0359] · 스티렌 70.0질량부

[0360] · n-부틸아크릴레이트 30.0질량부

[0361] · 메틸트리에톡시실란 10.0질량부

[0362] · 구리 프탈로시아닌 안료 6.5질량부

[0363] (파그먼트 블루 15:3(P.B.15:3)

[0364] · 폴리에스테르 수지(1) 4.0질량부

[0365] · 하전 제어제 1 0.5질량부

[0366] (3,5-디-tert-부틸살리실산의 알루미늄 화합물)

[0367] · 하전 제어 수지 1 0.4질량부

[0368] · 이형제 10.0질량부

[0369] (베렌산베헤닐, 용점: 72.1°C)

[0370] 상기 재료를 아트라이터로 3시간 분산시켜서 얻어진 중합성 단량체 조성물 1을 60°C에서 20분 유지하였다. 그 후, 중합성 단량체 조성물 1에 중합 개시제인 t-부틸페옥시피발레이트 16.0질량부(톨루엔 용액 50%)를 첨가한 중합성 단량체 조성물 1을 수계 매체 중에 투입하고, 고속 교반 장치의 회전 수를 12,000rpm으로 유지하면서 10분간 조립하였다. 그 후, 고속 교반 장치를 프로펠러식 교반기로 바꾸고, 내온을 70°C로 승온시켜, 천천히 교반하면서 5시간 반응시켰다. 이때 수계 매체의 pH는 5.1이었다. 이어서, 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액을 10.0질량부 가해서 pH8.0으로 하고, 용기 내를 온도 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지하였다. 그 후, 10% 염분 4.0질량부와 이온 교환수 50질량부를 가하여 pH를 5.1로 하였다. 이어서, 이온 교환수를 300질량부 첨가하고, 환류관을 제거하고, 중류 장치를 설치하였다. 용기 내의 온도가 100°C인 중류를 5시간 행하여, 중합체 슬러리 1을 얻었다. 중류 유분은 300질량부이었다. 30°C로 냉각 후의 중합체 슬러리 1을 포함하는 용기 내에 희염산을 첨가하여 분산 안정제를 제거하였다. 또한, 여과 분리, 세정, 건조를 하여 중량 평균 입경이 5.6㎛인 토너 입자가 얻어졌다. 이 토너 입자를 토너 입자 1이라 하였다. 토너 입자 1의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 2의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다. 이하의 실시예 및 비교예에서도, 마찬가지로 유기 규소 중합체를 함유하는 표층은 규소 맵핑에서도 확인을 행하였다.

[0371] (토너 입자 2의 제조예)

[0372] 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 페닐트리메톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 2를 얻었다. 토너 입자 2의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 2의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0373] (토너 입자 3의 제조예)

[0374] 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 에틸트리메톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 3을 얻었다. 토너 입자 3의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 3의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0375] (토너 입자 4의 제조예)

[0376] 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 n-프로필트리에톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 4를 얻었다. 토너 입자 4의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 4의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0377] (토너 입자 5의 제조예)

[0378] 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 n-부틸트리에톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 5를 얻었다. 토너 입자 5의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 5의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0379] (토너 입자 6의 제조예)

[0380] 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 7.0질량부, 비닐트리클로로실란 3.0질량부로 변경하였다. 중합 개시제인 t-부틸페옥시피발레이트 16.0질량부(톨루엔 용액 50%)를 첨가한 중합성 단량체 조성물 1을 수계 매체 중에 투입한 직후에 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액을

2.0질량부 가해서, 고속 교반 장치의 회전 수를 12,000rpm으로 유지하면서 10분간 조립하고, pH를 5.1로 조정한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 6을 얻었다. 토너 입자 6의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 6의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0381] (토너 입자 7의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리메톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 7을 얻었다. 토너 입자 7의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 7의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0383] (토너 입자 8의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리이소프로록시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 8을 얻었다. 토너 입자 8의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 8의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0385] (토너 입자 9의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸디에톡시클로로실란 7.5질량부로 변경하고, 1.0N-NaOH 수용액을 1.5질량부로 pH를 5.1로 조정한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 9를 얻었다. 토너 입자 9의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 9의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0387] (토너 입자 10의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 30.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 10을 얻었다. 토너 입자 10의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 물성을 표 5에 나타냈다. 토너 입자 10의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0389] (토너 입자 11의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 5.4질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 11을 얻었다. 토너 입자 11의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 11의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0391] (토너 입자 12의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 4.5질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 12를 얻었다. 토너 입자 12의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 12의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0393] (토너 입자 13의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 4.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 13을 얻었다. 토너 입자 13의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 13의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0395] (토너 입자 14의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 3.5질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 14를 얻었다. 토너 입자 14의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 14의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에

균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0397] (토너 입자 15의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서, 수계 분산 매체의 제조에서 1.0mol/L의 HCl 수용액 24.0질량부를 첨가한 것의 24.0질량부를 30.0질량부 첨가로 변경함으로써 수계 매체의 pH를 4.1로 변경하고, 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액을 10.0질량부 가해서 pH8.0로 한 것의 10.0질량부를 0.0질량부로, 10% 염산 4.0질량부를 이온 교환수 50질량부에 가하여 pH를 5.1로 한 것의 10% 염산 4.0질량부를 0.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 15를 얻었다. 토너 입자 15의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 15의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0399] (토너 입자 16의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서, 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 가해서 pH8.0으로 한 것의 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 20.0질량부로, pH8.0을 pH10.2로 변경하고, 반응 2 종료 후에 염산을 첨가해서 pH를 5.1로 조정한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 16을 얻었다. 토너 입자 16의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 16의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0401] (토너 입자 17 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서, 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 가해서 pH8.0으로 한 것의 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 15.0질량부로, pH8.0을 pH9.0으로 변경하고, 반응 2 종료 후에 염산을 첨가해서 pH를 5.1로 조정한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 17을 얻었다. 토너 입자 17의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 17의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0403] (토너 입자 18의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 5.0질량부, 에틸트리에톡시실란 5.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 18을 얻었다. 토너 입자 18의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 18의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0405] (토너 입자 19의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 7.5질량부, 테트라에톡시실란 2.5질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 19를 얻었다. 토너 입자 19의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 19의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0407] (토너 입자 20의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 5.0질량부, 메틸트리메톡시실란 5.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 20을 얻었다. 토너 입자 20의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 물성을 표 6에 나타냈다. 토너 입자 20의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0409] (토너 입자 21의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서, 온도 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지한 것을 온도 95°C로 승온시켜 10시간 유지한 것으로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 21을 얻었다. 토너 입자 21의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 21의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여,

표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0411] (토너 입자 22의 제조예)

토너 입자 1의 제조예에서, 온도 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지한 것을 온도 100°C로 승온시켜 10시간 유지한 것으로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 22를 얻었다. 토너 입자 22의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 22의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0413] (토너 입자 23의 제조예)

[0414] (토너 모체 23의 제조)

· 폴리에스테르 수지(1) 60.0질량부

· 폴리에스테르 수지(2) 40.0질량부

· 구리 프탈로시아닌 안료(피그먼트 블루 15:3) 6.5질량부

· 하전성 제어제 1 0.5질량부

(3,5-디-tert-부틸살리실산의 알루미늄 화합물)

· 하전 제어 수지 1 0.6질량부

· 이형제 10.0질량부

(베렌산베헤닐, 용점: 72.1°C)

상기 재료를 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련 압출기에 의해 135°C에서 용융 혼련을 행하고, 혼련물을 냉각한 후, 커터 밀로 조분쇄, 제트기류를 사용한 미분쇄기를 사용해서 분쇄하고, 또한 풍력 분급기를 사용하여 분급함으로써, 중량 평균 입경 5.6 $\mu$ m의 토너 모체 23을 얻었다.

[0424] (토너 입자 23의 제조)

리벳히 환류관을 구비한 4구 용기 중에 이온 교환수 700질량부와 0.1mol/L의 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 1000질량부와 1.0mol/L의 HCl 수용액 24.0질량부를 첨가하고, 고속 교반 장치 TK-호모 믹서를 사용하여 12,000rpm으로 교반하면서, 60°C로 유지하였다. 여기에 1.0mol/L의 CaCl<sub>2</sub> 수용액 85질량부를 서서히 첨가하여, 미세한 난수용성 분산 안정제 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 포함하는 수계 분산 매체를 제조하였다.

[0426] 다음으로 토너 모체 23 100.0질량부, 메틸트리에톡시실란 10.0질량부를 헨셀 믹서로 혼합한 후, TK-호모 믹서로 5,000rpm으로 교반하면서, 토너 재료를 투입해서 5분간 교반하였다.

[0427] 계속해서 이 혼합액을 70°C에서 5시간 유지하였다. pH는 5.1이었다. 다음으로 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 첨가해서 pH를 8.0으로 하고 나서, 90°C까지 승온시켜 7.5시간 유지하였다. 그 후, 10% 염산 4.0질량부와 이온 교환수 50질량부를 첨가해서 pH를 5.1로 하였다. 이온 교환수를 300질량부 첨가하고, 환류관을 제거하고, 중류 장치를 설치하였다. 이어서, 용기 내의 온도가 100°C인 중류를 5시간 행하여 중합체 슬러리 23을 얻었다. 중류 유분은 320질량부이었다. 중합체 슬러리 23을 포함하는 용기 내에 희염산을 첨가하여 분산 안정제를 제거하였다. 여과 분리, 세정, 건조를 하여 중량 평균 입경이 5.6 $\mu$ m인 토너 입자가 얻어졌다. 이 토너 입자를 토너 입자 23으로 하였다. 토너 입자 23의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 23의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0428] (토너 입자 24의 제조예)

· 폴리에스테르 수지(1) 60.0질량부

· 폴리에스테르 수지(2) 40.0질량부

· 구리 프탈로시아닌 안료(피그먼트 블루 15:3) 6.5질량부

- [0432] · 하전성 제어제 1 0.5질량부
- [0433] (3,5-디-tert-부틸살리실산의 알루미늄 화합물)
- [0434] · 하전 제어 수지 1 0.4질량부
- [0435] · 메틸트리에톡시실란 10.0질량부
- [0436] · 이형제 10.0질량부
- [0437] (베렌산베헤닐, 용점: 72.1°C)
- [0438] 상기 재료를, 톨루엔 400질량부에 용해하여 용해액을 얻었다.
- [0439] 리벳히 환류관을 구비한 4구 용기 중에 이온 교환수 700질량부와 0.1mol/L의  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  수용액 1000질량부와 1.0mol/L의 HCl 수용액 24.0질량부를 첨가하고, 고속 교반 장치 TK-호모 믹서를 사용하여 12,000rpm으로 교반하면서, 60°C로 유지하였다. 여기에 1.0mol/L의  $\text{CaCl}_2$  수용액 85질량부를 서서히 첨가하여, 미세한 난수용성 분산 안정제  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 포함하는 수계 분산 매체를 제조하였다.
- [0440] 다음으로 상기 용해액 100질량부를 TK-호모 믹서로 12,000rpm으로 교반하면서 투입해서 5분간 교반하였다. 계속해서 이 혼합액을 70°C 5시간 유지하였다. pH는 5.1이었다. 1.0mol/L의 수산화나트륨 수용액 10.0질량부를 가해서 pH 8.0으로 하였다. 계속해서, 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지하였다. 그 후, 10% 염산 4.0질량부와 이온 교환수 50질량부를 가하여 pH를 5.1로 하였다. 이온 교환수를 300질량부 첨가하고, 환류관을 제거하고, 종류 장치를 설치하였다. 이어서, 용기 내의 온도가 100°C인 증류를 5시간 행하여 종합체 슬러리 24를 얻었다. 증류 유분은 320질량부이었다. 종합체 슬러리 24를 포함하는 용기 내에 희염산을 첨가하여 분산 안정제를 제거하였다. 또한, 여과 분리, 세정, 건조를 하여 중량 평균 입경이 5.6 $\mu\text{m}$ 인 토너 입자가 얻어졌다. 이 토너 입자를 토너 입자 24로 하였다. 토너 입자 24의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 24의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.
- [0441] (토너 입자 25의 제조예)
- [0442] (비정질성 폴리에스테르 수지(1)의 합성)
- [0443] · 비스페놀 A 에틸렌옥시드 2몰 부가물: 9몰부
- [0444] · 비스페놀 A 프로필렌옥시드 2몰 부가물: 95몰부
- [0445] · 태레프탈산: 50몰부
- [0446] · 푸마르산: 30몰부
- [0447] · 도데세닐숙신산: 25몰부
- [0448] 교반 장치, 질소 도입관, 온도 센서, 정류탑을 구비한 플라스크에 상기 단량체를 투입하고, 1시간 동안 195°C까지 올려서, 반응계 내가 균일하게 교반되어 있는 것을 확인하였다. 이들 단량체의 총 질량에 대하여 디스테아르산주석을 1.0질량% 투입하였다. 또한 생성되는 물을 증류 제거하면서 195°C에서부터 5시간에 걸쳐 250°C까지 온도를 올리고, 250°C에서 또한 2시간 탈수 축합 반응을 행하였다. 그 결과, 유리 전이 온도가 60.2°C, 산가가 13.8mgKOH/g, 수산기값이 28.2mgKOH/g, 중량 평균 분자량이 14,200, 수 평균 분자량이 4,100, 연화점 111°C의 비정질성 폴리에스테르 수지(1)를 얻었다.
- [0449] (비정질성 폴리에스테르 수지(2)의 합성)
- [0450] · 비스페놀 A 에틸렌옥시드 2몰 부가물: 48몰부
- [0451] (양쪽 말단 환산 2몰 부가물)
- [0452] · 비스페놀 A 프로필렌옥시드 2몰 부가물: 48몰부
- [0453] (양쪽 말단 환산 2몰 부가물)
- [0454] · 태레프탈산: 65몰부

[0455] · 도데세닐숙신산: 30몰부

[0456] 교반 장치, 질소 도입관, 온도 센서, 정류탑을 구비한 플라스크에 상기의 단량체를 투입하고, 1시간에 195°C까지 올려서, 반응계 내가 균일하게 교반되어 있는 것을 확인하였다. 이들 단량체의 총 질량에 대하여 디스테아르산주석을 0.7질량% 투입하였다. 또한 생성되는 물을 중류 제거하면서 195°C에서부터 5시간에 걸쳐 240°C까지 온도를 올리고, 240°C에서 또한 2시간 탈수 축합 반응을 행하였다. 계속해서, 온도를 190°C까지 내리고, 무수 트리멜리트산의 5몰부를 서서히 투입하여, 190°C에서 1시간 반응을 계속하였다. 그 결과, 유리 전이 온도가 55.2°C, 산가가 14.3mgKOH/g, 수산기값이 24.1mgKOH/g, 중량 평균 분자량이 53,600, 수 평균 분자량이 6,000, 연화점 108°C의 비정질성 폴리에스테르 수지(2)를 얻었다.

[0457] (수지 입자 분산액(1)의 제조)

[0458] · 비정질성 폴리에스테르 수지(1): 100질량부

[0459] · 메틸에틸케톤: 50질량부

[0460] · 이소프로필알코올: 20질량부

[0461] 용기에 메틸에틸케톤, 이소프로필알코올을 투입하였다. 그 후, 상기 수지를 서서히 투입하고, 교반을 행하여, 완전히 용해시켜서 비정질성 폴리에스테르 수지(1) 용해액을 얻었다. 이 비정질성 폴리에스테르 용해액이 들어 있는 용기를 65°C로 설정하고, 교반하면서 10% 암모니아 수용액을 합계 5질량부가 되도록 서서히 적하하고, 또한 이온 교환수 230질량부를 10mL/분의 속도로 서서히 적하하여 전상 유화시켰다. 또한 증발기로 감압하여 탈용제를 행하여, 비정질성 폴리에스테르 수지(1)의 수지 입자 분산액(1)을 얻었다. 이 수지 입자의 체적 평균 입경은, 135nm이었다. 또한, 수지 입자 고형분량은 이온 교환수로 조정해서 20%로 하였다.

[0462] (수지 입자 분산액(2)의 제조)

[0463] · 비정질성 폴리에스테르 수지(2): 100질량부

[0464] · 메틸에틸케톤: 50질량부

[0465] · 이소프로필알코올: 20질량부

[0466] 용기에 메틸에틸케톤, 이소프로필알코올을 투입하였다. 그 후, 상기 재료를 서서히 투입하고, 교반을 행하여, 완전히 용해시켜서 비정질성 폴리에스테르 수지(2) 용해액을 얻었다. 이 비정질성 폴리에스테르 수지(2) 용해액이 들어 있는 용기를 40°C로 설정하고, 교반하면서 10% 암모니아 수용액을 합계 3.5질량부가 되도록 서서히 적하하고, 또한 이온 교환수 230질량부를 10mL/분의 속도로 서서히 적하하여 전상 유화시켰다. 더 감압하여 탈용제를 행하여, 비정질성 폴리에스테르 수지(2)의 수지 입자 분산액(2)을 얻었다. 수지 입자의 체적 평균 입경은, 155nm이었다. 또한, 수지 입자 고형분량은 이온 교환수로 조정해서 20%로 하였다.

[0467] (수지 입자 분산액(1)의 졸겔 용액의 제조)

[0468] 수지 입자 분산액(1) 100질량부(고형분 20.0질량부)에 메틸트리에톡시실란 20.0질량부를 첨가하여 교반하면서 70°C에서 1시간 유지한 후, 승온 속도 20°C/1h로 승온하여, 95°C에서 3시간 유지를 하였다. 그 후 냉각하여 수지 미립자가 졸겔로 피복된 수지 입자 분산액(1)의 졸겔 용액을 얻었다. 이 수지 입자의 체적 평균 입경은, 210nm이었다. 또한, 수지 입자 고형분량은 이온 교환수로 조정해서 20%로 하였다. 수지 입자 분산액(1)의 졸겔 용액은 교반하면서 10°C 이하에서 보존하고, 제조 후 48시간 이내에 사용하였다. 입자의 표면은 점성이 높은 졸 또는 겔 상태인 것이 입자끼리의 접착성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0469] (착색제 입자 분산액(1)의 제조)

[0470] · 구리 프탈로시아닌(피그먼트 블루 15:3): 45질량부

[0471] · 이온성 계면 활성제 네오겐 RK(다이이찌 고교 세야꾸(주) 제조): 5질량부

[0472] · 이온 교환수: 190질량부

[0473] 상기 성분을 혼합하고, 호모계나이저(IKA 제조 울트라터랙스)에 의해 10분간 분산시킨 후에, 알티마이저(대향 충돌형 습식 분쇄기: (주)스기노 머신 제조)를 사용해서 압력 250MPa로 20분간 분산 처리를 행하여, 착색제 입자의 체적 평균 입경이 120nm이고, 고형분량이 20%인 착색제 입자 분산액(1)을 얻었다.

[0474] (이형제 입자 분산액의 제조)

[0475] · 올레핀 왁스(융점: 84°C): 60질량부

[0476] · 이온성 계면 활성제 네오겐 RK(다이이찌 고고 세아무(주) 제조): 2.0질량부

[0477] · 이온 교환수: 240질량부

[0478] 이상을 100°C로 가열하고, IKA 제조 울트라터랙스 T50으로 충분히 분산시킨 후, 압력 토출형 골린 호모지나이저로 115°C로 가온하여 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경 160nm, 고형분량 20%인 이형제 입자 분산액을 얻었다.

[0479] (토너 입자 25의 제작)

[0480] · 수지 입자 분산액(1): 100질량부

[0481] · 수지 입자 분산액(2): 300질량부

[0482] · 수지 입자 분산액(1)의 졸겔 용액: 300질량부

[0483] · 착색제 입자 분산액 1: 50질량부

[0484] · 이형제 입자 분산액: 50질량부

[0485] 플라스크 중에 이온성 계면 활성제 네오겐 RK를 2.2질량부 첨가한 후, 이상의 재료를 교반하였다. 계속해서, 1mol/L의 질산 수용액을 적하해서 pH3.7로 한 후, 이것에 폴리황산알루미늄 0.35질량부를 첨가하고, IKA 제조 울트라터랙스로 분산을 행하였다. 가열용 오일 배스에서 플라스크를 교반하면서 50°C까지 가열하였다. 50°C에서 40분 유지한 후, 여기에 수지 입자 분산액(1)의 졸겔 용액 300질량부의 혼합액을 완만하게 추가하였다. 그 후, 1mol/L의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 계 내의 pH를 7.0으로 한 후, 스테인리스제 플라스크를 밀폐하고, 교반을 계속하면서 서서히 90°C까지 가열하고, 90°C에서 5시간 유지하였다. 또한 95°C에서 7.5시간 유지하였다. 그 후, 이온성 계면 활성제 네오겐 RK를 2.0질량부 첨가하고, 100°C에서 5시간 반응을 행하였다. 반응 종료 후, 감압 중류에 의해 85°C에서 320질량부의 유분을 회수하였다. 그 후, 냉각, 여과, 건조를 행하였다. 40°C의 이온 교환수 5L에 재분산시켜, 15분간 교반 날개(300rpm)로 교반하고, 여과를 행하였다.

[0486] 이 재분산과 여과의 세정을 반복하고, 전기 전도도  $6.0 \mu S/cm$  이하가 된 시점에서 세정을 종료하여, 토너 입자 25를 얻었다. 토너 입자 25의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 25의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0487] (토너 입자 26의 제조예)

[0488] 토너 모체 23 100.0질량부를 헨셀 막서 중에서 교반하면서, 틀루엔 10.0질량부와 에탄올 5.0질량부와 물 5.0질량부와 메틸트리에톡시실란 10.0질량부를 90°C에서 5시간 반응시킨 유기 규소 중합체 용해액을 3.5질량부 분무하여 균일하게 혼합하였다.

[0489] 그리고, 입자를 입구 온도 90°C, 출구 온도 45°C의 조건에서 유동층 건조기 내를 30분 순환시켜, 건조 및 중합을 행하였다. 얻어진 처리 토너를 마찬가지로 하여, 처리 토너 100질량부에 대하여 상기 유기 규소 중합체 용해액 3.5질량부를 헨셀 막서 내에서 분무하여, 입구 온도 90°C, 출구 온도 45°C의 조건에서 유동층 건조기 내를 30분 순환시켰다.

[0490] 마찬가지로 유기 규소 중합체 용해액의 분무와 건조를 총 10회 반복하여 토너 입자 26을 얻었다. 토너 입자 26의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0491] (토너 입자 27의 제조예)

[0492] 토너 입자 1의 제조예에서, 구리 프탈로시아닌 6.5질량부를 카본 블랙 10.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 27을 얻었다. 토너 입자 27의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 27의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0493]

(토너 입자 28의 제조예)

[0494]

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 스티렌 70.0질량부를 60.0질량부로, n-부틸아크릴레이트 30.0질량부를 40.0질량부로 변경하고, 티타늄테트라노르말프로포시드 1.0질량부를 첨가한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 28을 얻었다. 토너 입자 28의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 28의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0495]

(토너 입자 29의 제조예)

[0496]

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 구리 프탈로시아닌(피그먼트 블루 15:3) 6.5질량부를 피그먼트 레드 122(P.R.122) 8.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 29를 얻었다. 토너 입자 29의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 29의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0497]

(토너 입자 30의 제조예)

[0498]

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 구리 프탈로시아닌(피그먼트 블루 15:3) 6.5질량부를 피그먼트 엘로우 155(P.Y.155) 6.0질량부로 변경한 것 이외는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 30을 얻었다. 토너 입자 30의 처방 및 조건을 표 3에 나타내고, 물성을 표 7에 나타냈다. 토너 입자 30의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일한 규소 원자가 존재하고, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층이 아닌 것을 확인하였다.

[0499]

(비교 토너 입자 1의 제조예)

[0500]

토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 10.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 1.0질량부로 변경한 것 이외는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 1을 얻었다. 비교 토너 입자 1의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 1의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0501]

(비교 토너 입자 2의 제조예)

[0502]

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 테트라에톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 2를 얻었다. 비교 토너 입자 2의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 2의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 균일하지 않지만 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0503]

(비교 토너 입자 3의 제조예)

[0504]

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 10.0질량부로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 3을 얻었다. 비교 토너 입자 3의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 3의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0505]

(비교 토너 입자 4의 제조예)

[0506]

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 10.0질량부로 변경하고, 용기 내를 온도 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지한 것의 온도 90°C를 70°C로 변경하고, 내온을 100°C로 승온시킨 것의 내온을 70°C로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 4를 얻었다. 비교 토너 입자 4의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 4의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0507]

(비교 토너 입자 5의 제조예)

[0508]

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 10.0질량부로 변경하고, 용기 내를 70°C로 승온시킨 것의 내온을 80°C로 변경하고, 용기 내를 온도 90°C로 승온시켜 7.5시간 유지한 것의 온도를 80°C로 변경하고, 내온을 100°C로 승온시킨 것의 내온을 80°C로 변경한

것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 5를 얻었다. 비교 토너 입자 5의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 5의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0509] (비교 토너 입자 6의 제조예)

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 3.1질량부로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 6을 얻었다. 비교 토너 입자 6의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 6의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0511] (비교 토너 입자 7의 제조예)

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 2.0질량부로 변경하고, 용기 내를 온도 90°C로 승온시킨 것의 내온을 70°C로 변경하고, 용기 내를 온도 100°C로 승온시킨 것의 내온을 70°C로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 7을 얻었다. 비교 토너 입자 7의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 7의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 규소 원자가 약간 존재하는 것을 확인하였다.

[0513] (비교 토너 입자 8의 제조예)

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 메틸트리에톡시실란 2.0질량부로 변경하고, 용기 내를 온도 70°C로 승온시킨 것의 내온을 55°C로 변경하고, 용기 내를 온도 90°C로 승온시킨 것의 내온을 70°C 변경하고, 용기 내를 온도 100°C로 승온시킨 것의 온도를 70°C로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 8을 얻었다. 비교 토너 입자 8의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 8의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 규소 원자가 약간 존재하는 것을 확인하였다.

[0515] (비교 토너 입자 9의 제조예)

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부 대신에 아미노프로필트리메톡시실란 11.0질량부로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 9를 얻었다. 비교 토너 입자 9의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 9의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행하여, 표층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

[0517] (비교 토너 입자 10의 제조예)

비교 토너 입자 1의 제조예에서 사용한 메틸트리에톡시실란 1.0질량부를 0.0질량부로 변경한 것 이외는 비교 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 10을 얻었다. 비교 토너 입자 10의 처방 및 조건을 표 4에 나타내고, 물성을 표 8에 나타냈다. 비교 토너 입자 10의 TEM 관찰에 있어서 규소 맵핑을 행했지만, 표층에 규소 원자는 존재하지 않았다.

[0519] (비교 토너 입자 11의 제조예)

고속 교반 장치 TK-호모 믹서를 구비한 4구 플라스크 중에, 이온 교환수 900질량부와 폴리비닐알코올 95질량부를 첨가하고, 회전 수 1300rpm으로 교반하면서, 55°C로 가열하여 수계 분산매로 하였다.

[0521] (단량체 분산액의 조성)

[0522] · 스티렌 70.0질량부

[0523] · n-부틸아크릴레이트 30.0질량부

[0524] · 카본 블랙 10.0질량부

[0525] · 이형체(베헨산베헤닐, 융점: 72.1°C) 10.0질량부

[0526] 상기 재료를 아트라이터로 3시간 분산시킨 후, 종합 개시제인 t-부틸퍼옥시피발레이트 14.0질량부를 첨가하여 단량체 분산액을 제조하였다.

[0527] 이어서, 얻어진 단량체 분산액을, 상기의 4구 플라스크 내의 분산매 중에 투입하고, 상기의 회전 수를 유지하면서 10분간의 조립을 행하였다. 계속해서, 50rpm의 교반 하에서, 55°C에서 1시간, 이어서, 65°C에서 4시간, 또

한, 80°C에서 5시간의 중합을 행하였다. 상기 중합의 종료 후, 슬러리를 냉각하고, 정제수로 세정을 반복함으로써 분산제를 제거하였다. 또한, 세정, 건조를 행함으로써, 모체가 되는 블랙 토너 입자를 얻었다. 중량 평균 입자 직경은 5.7 $\mu\text{m}$ 이었다.

[0528] 아세트산 이소아밀 2질량부와 규소 화합물로서 테트라에톡시실란 4.0질량부, 메틸트리에톡시실란 0.5질량부를 혼합한 용액에 0.3질량부% 도데실벤젠솔폰산나트륨 용액을 3질량부 투입하고, 초음파 호모게나이저를 사용하여 고반함으로써, 아세트산이소아밀, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란의 실란 혼합 용액 A를 조정하였다.

[0529] 0.3질량%의 도데실벤젠솔폰산나트륨 수용액 30질량부에 모체의 블랙 토너 입자 1.0질량부를 첨가하여 블랙 토너 입자 분산액 A를 조정하였다. 다음으로 블랙 토너 입자 분산액 A에, 상기 실란 혼합 용액 A를 투입하고, 계속해서 30질량% NH<sub>4</sub>OH 수용액 5질량부를 투입하여 실온(25°C)에서 15시간 교반하여 반응을 행하였다. 얻어진 반응물을 에탄올로 세정한 후, 정제수로 세정하고, 입자를 여과 분별하여 건조시킴으로써, 비교 토너 입자 11을 얻었다. 얻어진 토너 입자의 중량 평균 입자 직경은 5.6 $\mu\text{m}$ 이었다. 비교 토너 입자 11의 TEM 관찰에 있어서 규소 맴핑을 행하여, 입상 덩어리끼리가 고착됨으로써 형성된 피복층에 약간 규소 원자가 존재하는 것을 확인하였다.

(토너 1의 제조예)

[0531] 토너 입자 1 100질량부에 대하여, BET법에 의한 비표면적이 200 $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 헥사메틸디실라잔 3.0질량%, 100cps의 실리콘 오일 3질량%로 표면이 소수화 처리된 소수성 실리카 0.3질량부와 BET법에 의한 비표면적이 50 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 산화알루미늄 0.1질량부를, 헨델 믹서(미쓰이 고잔(주)(현·니혼 코크스 고교(주)) 제조)로 혼합하여 얻어진 토너를 토너 1이라 한다.

(토너 2 내지 30의 제조예)

[0533] 토너 1의 제조예에서 토너 입자 1을 토너 입자 2 내지 30으로 변경한 것 이외는 토너 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 2 내지 30을 얻었다.

(비교 토너 1 내지 11의 제조예)

[0535] 토너 1의 제조예에서 토너 입자 1을 비교 토너 입자 1 내지 11로 변경한 것 이외는 토너 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 1 내지 11을 얻었다.

(토너 1의 세정 후의 물성 평가)

[0537] 이온 교환수 100mL에 수크로오스(기시다 가가꾸(주) 제조) 160g을 가하고, 중탕을 하면서 용해시켜 자당 농후액을 제조하였다. 원심 분리용 튜브에 상기 자당 농후액을 31.0g과, 콘타미논 N(상품명)(비이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제, 유기 빌더를 포함하는 pH7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코 준야꾸고교(주) 제조)을 6mL 넣어 분산액을 제작하였다. 이 분산액에 토너 1.0g을 첨가하고, 스파츌러 등으로 토너의 덩어리를 풀었다.

[0538] 원심 분리용 튜브를 세이커로 350spm(strokes per min), 20분으로 진탕하였다. 진탕 후, 용액을 스윙 로터용 유리 튜브(50mL)에 바꿔 담아, 원심 분리기로 3500rpm, 30분의 조건에서 분리하였다. 토너와 수용액이 충분히 분리된 것을 육안으로 확인하고, 최상층으로 분리된 토너를 스파츌러 등으로 채취하였다. 채취한 토너를 감압 여과기로 여과한 후, 건조기에서 1시간 이상 건조시켰다. 건조품을 스파츌러로 해쇄하여 세정 토너 입자 1을 얻었다.

[0539] 얻어진 세정 토너 입자 1을 건조시켜서 물성을 측정한 결과, 세정 토너 입자 1은 토너 입자 1의 토너 물성의 결과와 거의 동일하였다.

[0540] (토너 2 내지 30의 세정 후의 물성 평가 및 비교 토너 1 내지 11의 세정 후의 물성 평가)

[0541] 토너 1의 세정 후의 물성 평가에 있어서, 토너 1을 토너(N)(N=2 내지 30) 및 비교 토너(M)(M=1 내지 11)로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여 세정 후의 물성 평가를 실시한 결과, 세정 토너 입자(N) 및 세정 비교 토너 입자(M)는, 각각 토너 입자(N) 및 비교 토너 입자(M)의 토너 물성의 결과(표 5 내지 표 8)와 거의 동일해졌다.

[0542] (실시예 1)

[0543] 토너 1을 사용하여 이하의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 13에 나타냈다.

[0544] (환경 안정성 및 현상 내구성의 평가)

[0545] 도 4와 같은 구성을 갖는 텐덤 방식의 캐논 제조 레이저 범 프린터 LBP9600C의 토너 카트리지에 토너 1 220g을 장전하였다.

[0546] 도 4 중, 도면 부호 "1"은 감광체이며, 도면 부호 "2"는 현상 롤러이며, 도면 부호 "3"은 토너 공급 롤러이며, 도면 부호 "4"는 토너이며, 도면 부호 "5" 규제 블레이드이며, 도면 부호 "6"은 현상 장치이며, 도면 부호 "7"은 레이저 광이며, 도면 부호 "8"은 대전 장치이며, 도면 부호 "9"는 클리닝 장치이며, 도면 부호 "10"은 클리닝용 대전 장치이며, 도면 부호 "11"은 교반 날개축이며, 도면 부호 "12"는 구동 롤러이며, 도면 부호 "13"은 전사 롤러이며, 도면 부호 "14"는 바이어스 전원이며, 도면 부호 "15"는 텐션 롤러이며, 도면 부호 "16"은 전사 반송 벨트이며, 도면 부호 "17"은 종동 롤러이며, 도면 부호 "18"은 종이이며, 도면 부호 "19"는 급지 롤러이며, 도면 부호 "20"은 흡착 롤러이며, 도면 부호 "21"은 정착 장치이다.

[0547] 그리고, 그 토너 카트리지를 저온 저습(L/L)(온도 10°C/습도 15%RH), 상온 상습(N/N)(25°C/50%RH), 고온 고습(H/H)(32.5°C/85%RH)의 각 환경 하에서 24시간 방치하였다. 각 환경 하에서 24시간 방치한 후의 토너 카트리지를 상기 LBP9600C에 설치하고, 35.0%의 인자 비율의 화상을 A4용지 가로 방향으로 1,000장까지 프린트 아웃하여, 초기와 1,000장 출력 시의 솔리드 화상 농도(토너 적재량 0.40mg/cm<sup>2</sup>)와 흐려짐, 1,000장 출력 시의 부재 오염(필르밍, 현상 줄무늬, 드럼 용착)의 평가를 행하였다.

[0548] 또한, 도 4와 같은 구성을 갖는 텐덤 방식의 캐논 제조 레이저 범 프린터 LBP9600C의 토너 카트리지에 토너 1 220g을 장전하고, 그 토너 카트리지를 가혹 환경(40°C/90%RH)에서 168시간 방치하였다. 그 후, 초고온 고습(SHH)(35.0°C/85%RH)에 24시간 방치하고 나서, 35.0%의 인자 비율의 화상을 1,000장까지 프린트 아웃하여, 초기의 상기 솔리드 화상 농도(토너 적재량 0.40mg/cm<sup>2</sup>)와 흐려짐, 1,000장 출력 시의 부재 오염(필르밍, 현상 줄무늬, 드럼 용착)의 평가를 행하였다.

[0549] (토너 입자 및 토너의 마찰 대전량의 측정)

[0550] 토너 입자 및 토너의 마찰 대전량은, 이하에 나타내는 방법에 의해 구하였다.

[0551] 먼저, 토너 입자 또는 토너와 마이너스 대전 극성 토너용 표준 캐리어(상품명: N-01, 일본 화상 학회 제조)를 이하의 환경 하에서 각각 소정 시간 방치하였다.

[0552] 저온 저습(10°C/15%RH)에서는 24시간, 상온 상습(25°C/50%RH)에서는 24시간, 고온 고습(32.5°C/85%RH)에서는 24시간, 가혹 환경(40°C/90%RH)에서는 168시간 후에 초고온 고습(35.0°C/85%RH)에 24시간 방치하였다. 상기 방치 후에, 토너 입자 또는 토너와 표준 캐리어를, 토너 입자 또는 토너의 질량이 5질량%가 되도록 각 환경 하에서 터블러 믹서를 사용해서 120초간 혼합하여, 2 성분 현상제를 얻었다.

[0553] 이어서, 이 혼합 후의 2 성분 현상제를 혼합 후 1분 이내에 상온 상습(25°C/50%RH)의 환경 하에서, 저부에 눈금 20μm의 도전성 스크린을 장착한 금속제의 용기에 넣고, 흡인기로 흡인하여, 흡인 전후의 질량차와, 용기에 접속된 콘덴서에 축적된 전위를 측정하였다. 이때, 흡인압을 4.0kPa로 하였다. 상기 흡인 전후의 질량차, 축전된 전위 및 콘덴서의 용량으로부터, 하기 식을 사용하여 토너 입자 또는 토너의 마찰 대전량을 산출하였다.

[0554] 또한, 측정에 사용한 마이너스 대전 극성 토너용 표준 캐리어(상품명: N-01, 일본 화상 학회 제조)는 250매쉬를 통과한 것을 사용하였다.

$$Q = (A \times B) / (W1 - W2)$$

[0556] Q(mC/kg): 토너 입자 또는 토너의 마찰 대전량

[0557] A(μF): 콘덴서의 용량

[0558] B(V): 콘덴서에 축적된 전위차

[0559] W1-W2(kg): 흡인 전후의 질량차

[0560] (화상 농도의 평가)

[0561] 화상 농도에 대해서는, SPI 보조 필터를 장착한, 맥베스 농도계(상품명: RD-914, 맥베스사 제조)를 사용하여, 상기 저온 저습(L/L)(10°C/15%RH), 상온 상습(N/N)(25°C/50%RH), 고온 고습(H/H)(32.5°C/85%RH) 및 가혹 환경(40°C/90%RH)에서는 168시간 후에 초고온 고습(35.0°C/85%RH) 24시간 방치 후의 환경 하에서 출력한, 초기

와 1,000장 내구 출력 후의 솔리드 화상의 정착 화상부의 화상 농도를 측정하였다.

[0562] 또한, 화상 농도의 평가 기준은 하기와 같다. 전사지는  $70\text{g}/\text{m}^2$ 의 A4 사이즈를 사용하여, A4 가로 방향으로 인자하였다.

[0563] A: 1.45 이상

[0564] B: 1.40 이상 1.45 미만

[0565] C: 1.30 이상 1.40 미만

[0566] D: 1.25 이상 1.30 미만

[0567] E: 1.20 이상 1.25 미만

[0568] F: 1.20 미만

[0569] (흐려짐의 평가)

[0570] 초기의 0%의 인자 비율의 화상 및 1,000장 내구 출력 후의 0%의 인자 비율의 화상에 있어서, 「리플렉토 미터」((유)도쿄 덴쇼꾸 제조)에 의해 측정한 출력 화상의 백지 부분의 백색도와 전사지의 백색도의 차로부터, 흐려짐 농도(%)를 산출하였다. 또한, 그 흐려짐 농도를 다음의 기준에서 화상 흐려짐으로서 평가하였다. 전사지는  $70\text{g}/\text{m}^2$ 의 A4 사이즈를 사용하여, A4 가로 방향으로 인자하였다.

[0571] A: 1.0% 미만

[0572] B: 1.0% 이상 1.5% 미만

[0573] C: 1.5% 이상 2.0% 미만

[0574] D: 2.0% 이상 2.5% 미만

[0575] E: 2.5% 이상 3.0% 미만

[0576] F: 3.0% 이상

[0577] (부재 오염 평가)

[0578] 부재 오염은 1,000장 내구 출력 후에, 전반 부분을 하프톤 화상(토너 적재량  $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ )으로 출력하고, 후반 부분을 솔리드 화상(토너 적재량  $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$ )인 믹스 화상을 출력하여, 하기 기준에 따라 평가하였다. 또한, 전사지는  $70\text{g}/\text{m}^2$ 의 A4 사이즈를 사용하여, A4 가로 방향으로 인자하였다.

[0579] A: 현상 롤러 위에서, 하프톤부, 솔리드부의 화상 위에도 배지 방향의 세로 줄무늬나 농도가 다른 점은 보이지 않는다.

[0580] B: 현상 롤러의 양단에 둘레 방향의 가는 줄무늬가 1개 이상 2개 이하 또는 감광 드럼 위에 1개 이상 3개 이하의 용착물이 있기는 하지만, 하프톤부, 솔리드부의 화상 위에 배지 방향의 세로 줄무늬나 농도가 다른 점은 보이지 않는다.

[0581] C: 현상 롤러의 양단에 둘레 방향의 가는 줄무늬가 3개 이상 5개 이하 또는 감광 드럼 위에 3개 이상 5개 이하의 용착물이 있기는 하지만, 하프톤부, 솔리드부의 화상 위에 배지 방향의 세로 줄무늬나 농도가 다른 점이 약간 보인다. 그러나, 화상 처리로 지울 수 있는 수준.

[0582] D: 현상 롤러의 양단에 둘레 방향의 가는 줄무늬가 6개 이상 20개 이하 또는 감광 드럼 위에 6개 이상 20개 이하의 용착물이 있고, 하프톤부, 솔리드부의 화상 위에도 미세한 줄무늬 몇 개 또는 농도가 다른 점이 보인다. 화상 처리로도 지울 수 없다.

[0583] E: 현상 롤러 위과 하프톤부의 화상 위에 21개 이상의 줄무늬나 농도가 다른 점이 보이고, 화상 처리로도 지울 수 없다.

[0584] (저온 정착성의 평가(저온 오프셋 종료 온도))

[0585] 캐논 제조 레이저 범 프린터 LBP9600C의 정착 유닛을 정착 온도를 조정할 수 있도록 개조하였다. 이 개조 후의

LBP9600C를 사용하여, 프로세스 스피드 230mm/sec으로, 토너 적재량이 0.40mg/cm<sup>2</sup>인 미정착 토너 화상을 수상지에 오일레스로 가열 가압하여, 수상지에 정착 화상을 형성하였다.

[0586] 정착성은, 킵와이프(상품명: S-200, (주)크레시아)를 사용하여, 75g/cm<sup>2</sup>의 하중을 가해서 정착 화상을 10회 문질러, 문지름 전후의 농도 저하율이 5% 미만이 되는 온도를 저온 오프셋 종료 온도로 하였다. 평가는, 상온 상습(25°C/50%RH)에서 실시하였다.

[0587] (보존 안정성의 평가)

[0588] (보존성의 평가)

[0589] 10g의 토너 1을 100mL 유리병에 넣고, 온도 50°C, 습도 20%에서 15일간 방치한 후에 육안으로 판정하였다.

[0590] A: 변화 없음

[0591] B: 응집체가 있지만, 바로 풀린다

[0592] C: 풀리기 어려운 응집체가 발생

[0593] D: 유동성 없음

[0594] E: 명백한 케이킹이 발생

[0595] (장기 보존성의 평가)

[0596] 10g의 토너 1을 100mL 유리병에 넣고, 온도 45°C, 습도 95%에서 3개월간 방치한 후에 육안으로 판정하였다.

[0597] A: 변화 없음

[0598] B: 응집체가 있지만, 바로 풀린다

[0599] C: 풀리기 어려운 응집체가 발생

[0600] D: 유동성 없음

[0601] E: 명백한 케이킹이 발생

[0602] (실시예 2 내지 30)

[0603] 실시예 1의 토너 1을 토너 2 내지 30으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 13, 표 14 및 표 15에 나타냈다.

[0604] (비교예 1 내지 11)

[0605] 실시예 1의 토너 1을 비교 토너 1 내지 11로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 16에 나타냈다.

[0606] (실시예 31)

[0607] 실시예 1의 토너 1을 토너 입자 1로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 15에 나타냈다. 토너 1과 토너 입자 1의 평가 결과는 손색없는 결과이었다.

[0608] (실시예 32)

[0609] 도 4와 같은 구성을 갖는 텐덤 방식의 캐논 제조 레이저 빔 프린터 LBP9600C의 토너 카트리지를 사용하여, 토너 1(시안) 240g을 장전하였다. 마찬가지로 토너 27(블랙), 토너 29(마젠타), 토너 30(옐로우)을 각각 LBP9600C의 토너 카트리지에 240g씩 충전하였다. 상기 4색의 카트리지 세트를 각각 저온 저습(L/L)(10°C/15%RH), 상온 상습(N/N)(25°C/50%RH), 고온 고습(H/H)(32.5°C/85%RH)의 각 환경 하에서 24시간 방치하였다. 각 환경 하에서 24시간 방치 후에 시안, 블랙, 마젠타, 옐로우의 카트리지를 LBP9600C에 세팅하고, 35.0%의 인자 비율의 화상을 A4 용지 가로 방향으로 1,000장까지 프린트 아웃하여, 초기와 1,000장 출력 시의 솔리드 화상 농도와 흐려짐, 1,000장 출력 시의 부재 오염(필르밍, 현상 줄무늬, 감광 드럼에 대한 토너의 융착)의 평가를 행하였다. 그 결과, 실용상 문제가 없어, 양호한 결과가 얻어졌다.

[0610] 또한, 도 4와 같은 구성을 갖는 텐덤 방식의 캐논 제조 레이저 빔 프린터 LBP9600C의 토너 카트리지를 사용하여, 토너 1(시안) 240g을 장전하였다. 마찬가지로 토너 27(블랙), 토너 29(마젠타), 토너 30(옐로우)을

각각 LBP9600C의 토너 카트리지에 240g씩 충전하였다. 상기 4색의 카트리지 세트를 가혹 환경(40°C/90%RH)에서 168시간 방치하였다. 그 후, 초고온 고습(SHH)(35.0°C/85%RH)에 24시간 방치하고 나서, 시안, 블랙, 마젠타, 옐로우의 카트리지를 LBP9600C에 세팅하고, 35.0%의 인자 비율의 화상을 1,000장까지 프린트 아웃하여, 초기의 상기 솔리드 화상 농도와 흐려짐, 1,000장 출력 시의 부재 오염(필링, 현상 줄무늬, 감광 드럼에 대한 토너의 융착)의 평가를 행하였다. 그 결과, 실용상 문제가 없어, 양호한 결과가 얻어졌다.

표 1

		실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8	실시 예 9	실시 예 10	
토너 입자		토너 입자 1	토너 입자 2	토너 입자 3	토너 입자 4	토너 입자 5	토너 입자 6	토너 입자 7	토너 입자 8	토너 입자 9	토너 입자 10	
단 양 체	스티렌	질량부	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
	n-부틸 아크릴 레이트	질량부	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
	디비닐 벤젠	질량부	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	실관	실관 1	에틸 트리 에톡시 실관	페닐 트리 에톡시 실관	에틸 트리 에톡시 실관	n- 프로필 트리 에톡시 실관	n- 부틸 트리 에톡시 실관	에틸 트리 에톡시 실관	에틸 트리 이소프로 록시 실관	에틸 트리 에톡시 클로로 실관	에틸 트리 에톡시 실관	
		실관 1 질량부	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	7.0	10.0	10.0	7.5	30.0
		실관 2	-	-	-	-	-	비닐 트리 클로로 실관	-	-	-	
		실관 2 질량부	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	
	폴리에스테르 수지	종	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
		질량부	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
이형체	종류	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	비 렌 산 베 헤 닐	
		질량부	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
		용점(°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	
	흡열량(J /g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	
착색제	착색제 종 류	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	구리 프탈로시 아닌	
		질량부	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	하전 제어 수지 1	질량부	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
중 합 조 건	하전 제어 제 1	질량부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	유 용 성 개 시 제	첨가량	질량부	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	
		온도	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	반 응 1	유지 시간 (시간)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
	반 응 2	온도	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
		유지 시간 (시간)	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	
	반 응 3	pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
		온도	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		유지 시간 (시간)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	

표 2

		실시 예 1	실시 예 2								
토너 입자		토너 입자 1	토너 입자 12	토너 입자 13	토너 입자 14	토너 입자 15	토너 입자 16	토너 입자 17	토너 입자 18	토너 입자 19	토너 입자 20
스티펜	질량부	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
나-부틸 아크릴 레이트	질량부	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
디비닐 펜젠	질량부	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
단 양 체	실란 1	에틸 트리 에폭시 실란									
	실란 1 질량부	5.4	4.5	4.0	3.5	10.0	10.0	10.0	5.0	7.5	5.0
	실란 2	-	-	-			-		에틸 트리 에폭시 실란	테트라 에폭시 실란	에틸 트리 에폭시 실란
	실란 2 질량부	-	-	-			-		5.0	2.5	5.0
폴리에스테르 수지	종	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	질량부	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
이형체	종류	메렌산 비해닐									
	질량부	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	용점 (°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	증기량 (J g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
착색제	착색제 종	구리 프탈로 시아닌									
	질량부	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
하전 제어 수지 1	질량부	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	하전 제어제 1	질량부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
유용 성 개시 제	종류	t-부틸 페녹시 페발 레이트									
	첨가량	질량부	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
반응 1	온도	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	유지 시간 (시간)	5h									
반응 2	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	4.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	온도	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
반응 3	유지 시간 (시간)	7.5h									
	pH	8.0	8.0	8.0	8.0	4.1	10.2	9.0	8.0	8.0	8.0
반응 3	온도	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	유지 시간 (시간)	5h									
반응 3	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	4.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	온도	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
종합 조건	온도	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	유지 시간 (시간)	5h									

표 3

		실시 예 2 1	실시 예 2 2	실시 예 2 3	실시 예 2 4	실시 예 2 5	실시 예 2 6	실시 예 2 7	실시 예 2 8	실시 예 2 9	실시 예 3 0
토너 입자		토너 입자 21	토너 입자 22	토너 입자 23	토너 입자 24	토너 입자 25	토너 입자 26	토너 입자 27	토너 입자 28	토너 입자 29	토너 입자 30
단 량 체	스티펜 걸량부	70.0	70.0	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	명세서 중에 기재	70.0
	n-부틸 아크릴 레이트	30.0	30.0								30.0
	디비닐 벤젠	0.0	0.0								0.0
	실란	실란 1	에필 트리 에폭시 실란								에필 트리 에폭시 실란
		실란 1 걸량부	10.0								10.0
		실란 2	-								티타늄 테트라 노르발 프로 포시드
	폴리 에스테르 수지	실란 2 걸량부	-								1.0
		종류	(1) 4.0								(1) 4.0
이형체	종류	베렌산 베해닐	베렌산 베해닐								베렌산 베해닐
		걸량부	10.0								10.0
	유체 (°C)	72.1	72.1								72.1
	흡열량 (J /g)	210.3	210.3								210.3
착색체	착색제종	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	카본 블랙	P.R.122	P.Y.155	카본 블랙	구리 프탈로 시아닌	P.R.122	P.Y.155	카본 블랙
	걸량부	6.5	6.5								6.5
	하전 제어 수지 1	걸량부	0.4								0.4
유- 성 개시 제	하전 제어제 1	걸량부	0.5								0.5
	종류	t-부틸 페우시 페발 레이트	t-부틸 페우시 페발 레이트								t-부틸 페우시 페발 레이트
중 합 조 건	첨가량	걸량부	16.0	16.0	70	70	5h	5h	5.1	5.1	16.0
	온도	70	70	70							
	유지 시간 (시간)	5h	5h	5h							
	pH	5.1	5.1	5.1							
	온도	95	100	90							
	유지 시간 (시간)	10h	10h	7.5h							
	pH	8.0	8.0	8.0							
	온도	100	100	100							
	유지 시간 (시간)	5h	5h	5h							
	pH	5.1	5.1	5.1							

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
토너 입자		비교 토너 입자 1	비교 토너 입자 2	비교 토너 입자 3	비교 토너 입자 4	비교 토너 입자 5	비교 토너 입자 6	비교 토너 입자 7	비교 토너 입자 8	비교 토너 입자 9	비교 토너 입자 10	비교 토너 입자 11
단 량 체	스티.TableName	질량부	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	n-부틸 아크릴 레이트	질량부	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	디비닐 벤젠	질량부	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	설 판	설판 1 설판 2	메릴 트리 에폭시 설판	3-메타 크릴 옥시 프로필 트리 에폭시 설판	3-메타 크릴 옥시 프로필 트리 에폭시 설판	3-메타 크릴 옥시 프로필 트리 에폭시 설판	메릴 트리 에폭시 설판	메릴 트리 에폭시 설판	아미노 프로필 트리 에폭시 설판	-		
		설판 1 설판 2	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0	3.1	2.0	2.0	11.0	0.0
		설판 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		설판 2 설량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지	종 종류	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
		설량부	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	이형체	질량부	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		온도(°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
		흡열량(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
	작 색 체	작색제종 종류	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌	구리 프탈로 시아닌
		질량부	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	하 전 제 어 수 지 1	설량부	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	하 전 제 어 제 1	설량부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
유 용 성 개 시 제	종류	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트	l-부틸 페 옥 시 페 발 레이 트
		첨가량 온도	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
중 합 조 건	반 응 1	온도	70	70	70	70	80	70	70	55	70	70
		유지 시간 (시간)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	반 응 2	온도	90	90	90	70	80	90	70	70	90	90
		유지 시간 (시간)	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h
		pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	반 응 3	온도	100	100	100	70	80	100	70	70	100	100
		유지 시간 (시간)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

명세서  
중에  
기재

[0614]

표 5

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
토너 입자		토너 입자 1	토너 입자 2	토너 입자 3	토너 입자 4	토너 입자 5	토너 입자 6	토너 입자 7	토너 입자 8	토너 입자 9	토너 입자 10
토 너 물 성	THF 불용분(%)	0.8	9.4	1.2	1.2	1.3	29.7	1.3	1.3	1.4	1.2
	평균 유행도	0.981	0.976	0.983	0.982	0.982	0.981	0.983	0.982	0.982	0.982
	모드 유행도	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	토너 입자의 중량 평균 분자량	24200	24100	24300	24300	24500	27800	23900	26100	25100	22100
	토너 입자의 중량 평균 분자량/수 평균 분자량	8.4	8.6	8.4	8.6	8.1	12.1	8.2	8.1	8.3	8.1
	토너의 단면적으로 부터 구한 원 상당 직경 Dterm(μm)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	증량 평균 입경(μ m)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6
	개수 평균 입경(μ m)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	흡열 예인 피크 온도 (°C)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.3	70.4	70.3	70.4
	열량 적분값(J/g)	22.3	22.1	22.1	22.1	22.1	22.3	22.2	22.1	22.3	22.2
	유리 전이점(°C)	49.6	50.4	51.2	52.0	52.1	48.6	51.7	49.6	49.9	50.2
	플로우 테스터 80°C 점도 (Pa·S)	14100	17400	15200	15100	14100	16400	14300	14200	14200	12200

[0615]

표 6

		설시 예 1 1	설시 예 1 2	설시 예 1 3	설시 예 1 4	설시 예 1 5	설시 예 1 6	설시 예 1 7	설시 예 1 8	설시 예 1 9	설시 예 1 0
토너 입자		토너 입자 11	토너 입자 12	토너 입자 13	토너 입자 14	토너 입자 15	토너 입자 16	토너 입자 17	토너 입자 18	토너 입자 19	토너 입자 20
THF 불용분 (%)		1.3	1.3	1.2	1.2	1.4	1.5	1.2	1.2	1.3	1.1
평균 원형도		0.981	0.982	0.981	0.981	0.982	0.982	0.982	0.981	0.981	0.982
모드 원형도		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
토너 입자의 중량 평균 분자량		24700	24500	23200	24100	23100	22600	22800	23100	24000	23900
토너 입자의 중량 평균 분자량/수 평균 분자량		8.4	8.6	8.4	8.0	8.2	8.1	8.1	8.2	8.3	8.4
토너의 단면적으로 부터 구한 원 상당 직경 Ditem (μm)		5.8	5.7	5.7	5.7	5.7	5.6	5.7	5.7	5.7	5.7
중량 평균 입경 (μ m)		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6
개수 평균 입경 (μ m)		5.3	5.3	5.3	5.3	5.4	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3
흡열 예인 피크 온도 (°C)		70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3
열량 적분값 (J/g)		22.1	22.3	22.3	22.4	22.3	22.1	22.3	22.1	22.3	22.4
유리 전이점 (°C)		45.2	54.1	52.0	49.2	49.9	49.9	49.8	49.9	50.1	50.8
플로우 데스터	80°C 점도 (Pa·S)	12400	12800	15000	15200	14000	14200	14300	14500	12700	14100

[0616]

표 7

		설시 예 2 1	설시 예 2 2	설시 예 2 3	설시 예 2 4	설시 예 2 5	설시 예 2 6	설시 예 2 7	설시 예 2 8	설시 예 2 9	설시 예 3 0
토너 입자		토너 입자 21	토너 입자 22	토너 입자 23	토너 입자 24	토너 입자 25	토너 입자 26	토너 입자 27	토너 입자 28	토너 입자 29	토너 입자 30
THF 불용분 (%)		1.6	1.2	1.1	1.2	0.8	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0
평균 원형도		0.983	0.981	0.973	0.971	0.964	0.981	0.980	0.980	0.980	0.980
모드 원형도		1.00	1.00	0.98	0.98	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
토너 입자의 중량 평균 분자량		20000	18700	13100	13200	52200	34000	19300	29800	28200	22300
토너 입자의 중량 평균 분자량/수 평균 분자량		8.2	8.0	8.6	8.1	8.0	8.3	8.1	8.1	8.2	8.3
토너의 단면적으로 부터 구한 원 상당 직경 Ditem (μm)		5.7	5.6	5.6	5.6	5.7	5.7	5.6	5.6	5.7	5.7
중량 평균 입경 (μ m)		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
개수 평균 입경 (μ m)		5.3	5.4	5.3	5.3	5.3	5.4	5.3	5.4	5.4	5.3
흡열 예인 피크 온도 (°C)		70.3	70.3	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.4	70.5	70.6
열량 적분값 (J/g)		22.1	22.4	22.5	22.1	22.4	22.3	22.5	22.2	22.6	22.1
유리 전이점 (°C)		48.4	48.6	49.7	49.3	49.3	49.7	48.9	40.1	50.6	49.4
플로우 데스터	80°C 점도 (Pa·S)	12200	11800	11200	21900	14200	14200	14500	14300	16200	13900

[0617]

표 8

		비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7	비교 예 8	비교 예 9	비교 예 10	비교 예 11
토너 입자		비교 토너 입자 1	비교 토너 입자 2	비교 토너 입자 3	비교 토너 입자 4	비교 토너 입자 5	비교 토너 입자 6	비교 토너 입자 7	비교 토너 입자 8	비교 토너 입자 9	비교 토너 입자 10	비교 토너 입자 11
THF 불용분(%)		1.2	1.2	11.0	10.4	11.2	11.0	11.3	10.1	1.1	1.2	1.1
평균 원형도	0.923	0.982	0.982	0.984	0.983	0.982	0.983	0.983	0.981	0.981	0.981	0.981
모드 원형도	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
토너 입자의 중량	24300	24200	25200	25000	25000	25100	25200	28100	23100	25100	25200	
평균 분자량												
토너 입자의 중량 평균 분자량/수 평균 분자량	8.1	8.2	11.0	11.8	11.2	11.0	10.8	11.4	8.4	8.1	8.0	
토너의 단면적으로 부터 구한 월 상당 직경 Ditem (μm)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
중량 평균 입경(μ m)	5.7	5.6	5.7	5.6	5.6	5.7	5.6	5.7	5.6	5.7	5.6	5.6
개수 평균 입경(μ m)	5.3	5.3	5.4	5.3	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
흡열 메인 퍼크 온도 (°C)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.3	70.4	70.3	70.4	70.3	70.3
열량 적분값(J/g)	22.6	22.6	22.5	22.6	22.6	22.6	22.5	22.6	22.6	22.7	22.3	
유리 전이점 (°C)	50.2	50.3	48.7	48.6	48.3	48.6	48.8	47.6	46.1	50.2	47.9	
플로우 테스터 (Pa·S)	15200	15400	16100	16200	16100	16000	16000	15700	15200	14900	14900	

[0618]

표 9

토너 입자 No.	토너 입자 1	토너 입자 2	토너 입자 3	토너 입자 4	토너 입자 5	토너 입자 6	토너 입자 7	토너 입자 8	토너 입자 9	토너 입자 10
식(T3)의 구조	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
식(Z) 중의 R1	매립기	폐립기	에립기	n-프로 필기	n- 부립기	매립기, 비립기	매립기	매립기	매립기	매립기
식(Z) 중의 R1의 탄소수	1	6	2	3	4	1과 2	1	1	1	1
식(Z) 중의 R2, R3, R4	에폭시기	에폭시기	에폭시기	에폭시기	에폭시기	에폭시기	에폭시기	이소 프로 폴 시기	클로 로기, 에폭시기	에폭시기
ST3	0.70	0.42	0.60	0.51	0.42	0.44	0.70	0.71	0.72	0.70
ST3/SX 2	2.34	2.36	2.10	1.82	1.45	2.14	2.34	2.36	2.34	2.36
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomi c%)	23.40	7.60	16.80	16.40	11.40	15.80	16.80	16.70	16.30	24.20
[dSi/dC]	0.54	0.52	0.51	0.51	0.51	0.51	0.52	0.53	0.52	0.67
표면층의 평균 두께 D av. (nm)	30.2	5.4	8.2	7.1	6.1	28.6	31.2	32.0	28.1	84.3
표면층의 두께 5.0nm 이하의 비율 (%)	4.5	79.7	8.2	21.2	73.2	7.8	4.3	4.6	20.8	0.0
제조 방법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법

[0619]

표 10

토너 입자 No.	토너 입자 11	토너 입자 12	토너 입자 13	토너 입자 14	토너 입자 15	토너 입자 16	토너 입자 17	토너 입자 18	토너 입자 19	토너 입자 20
식(T3)의 구조	있음	있음	있음							
식(Z) 중의 R1	메틸기	메틸기, 에틸기	메틸기	메틸기						
식(Z) 중의 R1의 탄소수	1	1	1	1	1	1	1	1과 2	1	1
식(Z)의 중의 R2, R3, R4	에폭시기	에폭 시기, 에폭시기	에폭 시기, 에폭시기	에폭 시기, 에폭시기						
ST3	0.70	0.71	0.69	0.70	0.69	0.70	0.69	0.65	0.42	0.70
ST3/SX 2	2.34	2.30	2.20	2.20	0.95	2.64	2.43	2.04	3.21	2.27
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomi c%)	22.10	22.40	20.40	21.20	23.40	23.20	23.60	18.20	16.80	23.40
[dSi/dC]	0.40	0.32	0.28	0.21	0.51	0.51	0.50	0.57	0.46	0.52
표면층의 평균 두께 D av. (nm)	20.4	19.8	10.5	8.4	23.2	35.4	31.6	23.1	19.5	33.4
표면층의 두께 5.0nm 이하의 비율 (%)	15.6	13.4	18.6	20.8	18.6	0.0	3.4	22.5	8.6	4.6
제조 방법	제1 제법	제1 제법	제1 제법							

[0620]

## 표 11

토너 입자 No.	토너 입자 21	토너 입자 22	토너 입자 23	토너 입자 24	토너 입자 25	토너 입자 26	토너 입자 27	토너 입자 28	토너 입자 29	토너 입자 30
식(T3)의 구조	있음									
식(Z) 증의 R1	매립기									
식(Z) 증의 R1의 탄소수	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
식(Z)의 증의 R2, R3, R4	예복시기									
ST3	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.70	0.70
ST3/SX 2	3.42	3.76	2.31	2.36	2.15	2.23	2.26	2.33	2.35	2.35
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomi c%)	23.20	22.80	19.80	19.40	19.30	19.70	23.10	22.40	22.90	22.60
[dSi/dC]	0.52	0.52	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.52	0.54	0.54
표면층의 평균 두께 D av. (nm)	30.1	30.3	34.2	34.2	34.1	34.2	29.8	33.4	30.2	30.1
표면층의 두께 5.0nm 이하의 비율 (%)	0.0	0.0	22.4	4.6	4.8	29.2	4.7	4.6	4.8	4.7
제조 방법	제1 제법	제2 제법	제3 제법	제4 제법	제5 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법

[0621]

표 12

토너 입자 No.	비교용 토너 입자 1	비교용 토너 입자 2	비교용 토너 입자 3	비교용 토너 입자 4	비교용 토너 입자 5	비교용 토너 입자 6	비교용 토너 입자 7	비교용 토너 입자 8	비교용 토너 입자 9	비교용 토너 입자 10	비교용 토너 입자 11
식(T3)의 구조	있음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	없음	없음	있음
식(Z) 증의 R1	메틸기	없음	3-메타 크릴 옥시 프로필기	3-메타 크릴 옥시 프로필기	3-메타 크릴 옥시 프로필기	3-메타 크릴 옥시 프로필기	메틸기	메틸기	아미노 프로필 트리 메톡시기	-	메틸기
식(Z) 증의 R1의 탄소수	1	0	7	7	7	7	1	1	3	-	1
식(Z)의 증의 R2, R3, R4	예톡시기	예톡시기	메톡시기	메톡시기	예톡시기	예톡시기	예톡시기	예톡시기	예톡시기	-	예톡시기
ST3	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.21	0.00	0.00	0.30
ST3/SX 2	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.10	2.10	0.00	0.00	2.10
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomi c%)	4.90	4.70	8.70	4.20	8.20	3.80	2.30	2.00	22.40	0.00	2.60
[dSi/dC]	0.13	0.34	0.03	0.02	0.02	0.01	0.09	0.08	0.01	0.00	0.09
표면층의 평균 두께 D av. (nm)	4.5	4.7	3.4	2.3	3.5	2.2	4.7	1.3	24.0	0.0	2.4
표면층의 두께 5.0nm 이하의 비율 (%)	74.2	50.0	94.4	100.0	96.7	100.0	96.7	81.4	24.0	0.0	96.8
제조 방법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	제1 제법	-

[0622]

표 13

		설시 예 1	설시 예 2	설시 예 3	설시 예 4	설시 예 5	설시 예 6	설시 예 7	설시 예 8	설시 예 9	설시 예 10	
		토너 1	토너 2	토너 3	토너 4	토너 5	토너 6	토너 7	토너 8	토너 9	토너 10	
내열 성	보존성 (50°C/15d ay)	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	
	장기 보존성 (45°C/ 95% 3개월)	A	B	B	B	C	A	A	A	B	A	
환경 안정 성	NN 1,000 장 내구 후	초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-44.2	-43.2	-43.1	-41.0	-39.4	-40.8	-44.2	-44.1	-41.0	-46.2
		NN 흐려짐	0.1 A	0.1 A								
		농도	1.55 A	1.54 A	1.55 A	1.54 A	1.53 A	1.55 A	1.54 A	1.54 A	1.52 A	1.55 A
		NN 흐려짐	0.1 A	0.2 A	0.1 A	0.2 A	0.2 A	0.1 A	0.2 A	0.2 A	0.5 A	0.1 A
		농도	1.55 A	1.53 A	1.53 A	1.52 A	1.50 A	1.54 A	1.53 A	1.52 A	1.48 A	1.54 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	LL 1,000 장 내구 후	초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-45.5	-45.5	-45.4	-41.8	-41.8	-44.9	-46.1	-46.0	-47.1	-48.9
		LL 흐려짐	0.1 A	0.2 A	0.4 A	0.1 A						
		농도	1.54 A	1.53 A	1.54 A	1.53 A	1.52 A	1.52 A	1.53 A	1.52 A	1.50 A	1.53 A
		LL 흐려짐	0.1 A	0.2 A	0.3 A	0.5 A	0.1 A					
		농도	1.53 A	1.52 A	1.52 A	1.49 A	1.48 A	1.50 A	1.51 A	1.50 A	1.47 A	1.51 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
가혹 환경 168 시간 방지 방지 1,000 장 내구 후 S HH	HH 1,000 장 내구 후	초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-42.1	-41.2	-41.1	-40.1	-37.8	-38.4	-41.1	-39.6	-37.2	-45.2
		HH 흐려짐	0.2 A	0.3 A	0.3 A	0.4 A	0.5 A	0.3 A	0.3 A	0.3 A	0.5 A	0.2 A
		농도	1.54 A	1.47 A	1.53 A	1.52 A	1.50 A	1.48 A	1.53 A	1.52 A	1.49 A	1.54 A
		HH 흐려짐	0.2 A	0.4 A	0.3 A	0.5 A	0.6 A	0.5 A	0.4 A	0.4 A	0.7 A	0.2 A
		농도	1.52 A	1.46 A	1.52 A	1.50 A	1.48 A	1.46 A	1.49 A	1.48 A	1.46 A	1.53 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	가혹 환경 168 시간 방지 방지 1,000 장 내구 후 S HH	초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-41.1	-40.2	-40.3	-39.5	-36.9	-36.2	-40.5	-40.2	-35.4	-44.1
		SHH 흐려짐	0.2 A	0.5 A	0.6 A	0.8 A	1.4 B	0.4 A	0.5 A	0.5 A	0.7 A	0.2 A
		농도	1.52 A	1.46 A	1.44 B	1.42 B	1.38 C	1.47 A	1.51 A	1.50 A	1.44 A	1.53 A
		SHH 흐려짐	0.3 A	0.6 A	0.9 A	1.1 B	1.6 C	0.5 A	0.6 A	0.6 A	0.9 A	0.3 A
		농도	1.50 A	1.45 A	1.39 C	1.36 C	1.34 C	1.45 A	1.50 A	1.48 A	1.43 B	1.52 A
		부재 오염	A	B	A	B	B	A	A	B	A	A
저온 오프셋 종료 온도 °C		105	105	105	105	105	105	105	105	105	115	

[0623]

표 14

		실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 2
		토너 1 1	토너 1 2	토너 1 3	토너 1 4	토너 1 5	토너 1 6	토너 1 7	토너 1 8	토너 1 9	토너 1 0	
내열 성	보존성 (50°C/15d ay)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
	장기 보존성 (45°C/ 95% 3개월)	A	A	B	C	B	A	A	A	A	A	A
환경 안정 성	NN	초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-43.4	-42.3	-42.6	-40.1	-41.1	-44.3	-44.1	-43.5	-41.0	-43.4
		NN 흐려짐	0.2 A	0.3 A	0.4 A	0.5 A	0.1 A	0.1 A	0.1 A	0.1 A	0.2 A	0.1 A
		농도	1.53 A	1.53 A	1.52 A	1.52 A	1.55 A	1.55 A	1.57 A	1.56 A	1.54 A	1.55 A
		NN 흐려짐	0.3 A	0.4 A	0.5 A	0.7 A	0.1 A	0.1 A	0.2 A	0.2 A	0.3 A	0.2 A
		농도	1.50 A	1.50 A	1.47 A	1.46 A	1.53 A	1.55 A	1.56 A	1.55 A	1.52 A	1.53 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-44.9	-45.3	-46.3	-47.2	-47.3	-44.3	-44.8	-46.7	-45.6	-44.9
		LL 흐려짐	0.2 A	0.2 A	0.3 A	0.6 A	0.1 A	0.2 A	0.1 A	0.1 A	0.3 A	0.2 A
	LL	농도	1.53 A	1.52 A	1.52 A	1.50 A	1.51 A	1.54 A	1.55 A	1.55 A	1.52 A	1.54 A
		LL 흐려짐	0.4 A	0.4 A	0.4 A	0.9 A	0.2 A	0.2 A	0.1 A	0.2 A	0.4 A	0.2 A
		농도	1.51 A	1.50 A	1.50 A	1.45 B	1.50 A	1.52 A	1.54 A	1.54 A	1.50 A	1.51 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-39.2	-38.6	-38.5	-36.4	-41.0	-43.8	-43.2	-41.0	-40.0	-42.1
		HH 흐려짐	0.4 A	0.5 A	0.5 A	0.7 A	0.3 A	0.2 A	0.2 A	0.2 A	0.4 A	0.3 A
		농도	1.50 A	1.51 A	1.50 A	1.47 A	1.52 A	1.54 A	1.54 A	1.54 A	1.50 A	1.52 A
		HH 흐려짐	0.5 A	0.6 A	0.6 A	0.9 A	0.3 A	0.2 A	0.2 A	0.3 A	0.5 A	0.4 A
가혹 환경 168 시간 방지 후 S HH	1,000 장 내구 후	농도	1.48 A	1.47 A	1.47 A	1.44 A	1.51 A	1.53 A	1.53 A	1.52 A	1.47 A	1.51 A
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		초기 마찰 ( $\mu$ C/g)	-37.4	-36.4	-36.2	-33.1	-38.2	-42.7	-42.0	-40.5	-37.4	-40.1
		SHH 흐려짐	0.4 A	0.5 A	0.6 A	0.8 A	0.4 A	0.2 A	0.2 A	0.2 A	0.6 A	0.4 A
	1,000 장 내구 후	농도	1.53 A	1.46 A	1.44 A	1.42 B	1.51 A	1.53 A	1.53 A	1.53 A	1.48 A	1.50 A
		SHH 흐려짐	0.5 A	0.7 A	0.8 A	1.1 B	0.3 A	0.2 A	0.3 A	0.3 A	0.7 A	0.5 A
		농도	1.48 A	1.44 B	1.41 B	1.38 C	1.50 A	1.52 A	1.52 A	1.51 A	1.46 A	1.47 A
		부재 오염	A	B	B	C	A	A	A	A	A	A
저온 오프셋 종료 온도 °C		105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105

[0624]

표 15

		실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 3	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
		토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 2	토너 3	토너 1	
내열 성	보존성(50°C/15d 95% 3개월)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
장기 보존성(45°C/ 95% 3개월)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
환경 안정 성	NN	마찰(μ C/g)	-44.8	-45.8	-40.1	-40.3	-40.2	-42.8	-42.3	-42.2	-42.3	-42.1	-43.8
		NN 흐려짐	0.1	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.1	A	0.1
		농도	1.55	A	1.56	A	1.54	A	1.53	A	1.54	A	1.55
		NN 흐려짐	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.2	A	0.1
		농도	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.50	A	1.52	A	1.53
	LL	부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		마찰(μ C/g)	-45.9	-46.2	-42.3	-42.3	-42.2	-43.2	-44.1	-44.2	-44.1	-42.8	-44.8
		LL 흐려짐	0.2	A	0.1	A	0.2	A	0.3	A	0.3	A	0.1
		농도	1.53	A	1.55	A	1.53	A	1.53	A	1.54	A	1.54
		LL 흐려짐	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.5	A	0.4	A	0.2
	HH	농도	1.52	A	1.52	A	1.51	A	1.49	A	1.51	A	1.52
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		마찰(μ C/g)	-42.8	-43.3	-38.8	-39.8	-39.4	-40.2	-42.0	-40.3	-41.2	-40.8	-41.8
		HH 흐려짐	0.3	A	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.2	A	0.2
		농도	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.52	A	1.51	A	1.52
가혹 환경 168 시간 방지 방지 후 S HH	1,000 장 내구 후	HH 흐려짐	0.4	A	0.3	A	0.4	A	0.4	A	0.3	A	0.3
		농도	1.52	A	1.52	A	1.51	A	1.50	A	1.50	A	1.51
		부재 오염	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		마찰(μ C/g)	-41.5	-41.9	-35.4	-36.8	-36.8	-37.4	-40.2	-41.0	-40.7	-40.3	-40.8
	1,000 장 내구 후	SHH 흐려짐	0.4	A	0.3	A	0.4	A	0.5	A	0.3	A	0.2
		농도	1.51	A	1.53	A	1.50	A	1.49	A	1.48	A	1.52
		SHH 흐려짐	0.5	A	0.4	A	0.6	A	0.6	A	0.4	A	0.5
		농도	1.50	A	1.52	A	1.48	A	1.48	A	1.47	A	1.50
저온 오프셋 종료 온도 °C		105	105	105	105	105	105	105	105	105	110	105	105

[0625]

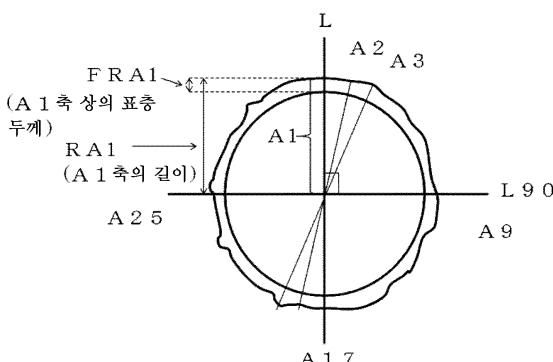
표 16

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10	비교예11	
		비교 토너 1	비교 토너 2	비교 토너 3	비교 토너 4	비교 토너 5	비교 토너 6	비교 토너 7	비교 토너 8	비교 토너 9	비교 토너 10	비교 토너 11	
내열 성	보존성(50°C/15 day)	C	D	C	C	B	C	B	C	C	F	B	
	장기 보존성(45°C /95% 3개월)	E	E	D	D	D	E	D	E	C	F	E	
환경 안정 성	NN 초기	마찰 ( $\mu$ C/ g)	-37.0	-36.2	-35.2	-34.6	-36.7	-37.0	-36.8	-33.4	-8.2	-24.6	-37.8
		NN 호려점	0.8	A	1.3	B	0.9	A	1.3	B	0.7	A	1.6
		농도	1.42	B	1.38	C	1.38	C	1.36	C	1.41	B	1.37
		NN 호려점	1.0	B	1.6	C	1.1	B	1.5	C	1.1	B	1.9
		농도	1.36	C	1.30	C	1.34	C	1.32	C	1.38	C	1.33
	LL 초기	마찰 ( $\mu$ C/ g)	-46.4	-46.3	-37.9	-38.6	-37.7	-40.2	-42.6	-39.4	-10.3	-32.1	-43.2
		LL 호려점	1.1	B	1.5	C	1.1	B	1.7	C	0.8	A	1.8
		농도	1.38	C	1.36	C	1.32	C	1.32	C	1.38	C	1.36
		LL 호려점	1.3	B	1.6	C	1.3	B	1.9	C	1.0	B	1.5
		농도	1.36	C	1.28	D	1.28	D	1.30	C	1.34	C	1.33
	HH 초기	마찰 ( $\mu$ C/ g)	-24.4	-27.4	-29.2	-27.1	-32.2	-27.9	-29.8	-27.4	-5.9	-22.5	-25.4
		HH 호려점	1.5	C	2.0	D	1.8	C	1.9	C	0.9	A	2.2
		농도	1.28	D	1.34	C	1.30	C	1.30	C	1.36	C	1.22
		HH 호려점	1.7	C	2.3	D	2.0	D	2.1	D	1.1	B	2.5
		농도	1.22	E	1.29	D	1.26	D	1.27	D	1.32	C	1.20
	가혹 환경 168 시간 방지 S HH 초기	마찰 ( $\mu$ C/ g)	-16.2	-17.2	-16.1	-15.1	-17.1	-11.0	-17.4	-13.9	-4.2	-12.5	-16.2
		SHH 호려점	2.8	E	2.6	E	3.2	F	2.5	E	2.1	D	2.6
		농도	1.25	D	1.23	E	1.27	D	1.22	E	1.30	C	1.20
		SHH 호려점	3.4	F	2.9	E	3.6	F	2.6	E	2.4	D	2.9
		농도	1.18	F	1.20	E	1.23	E	1.20	E	1.26	D	1.24
저온 오프셋 종료 온도°C		105	105	115	115	115	115	115	105	105	105	105	105

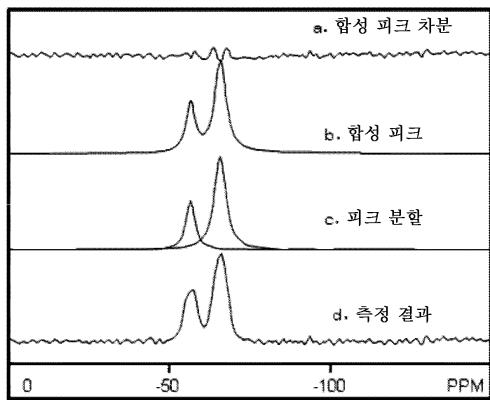
[0626]

## 도면

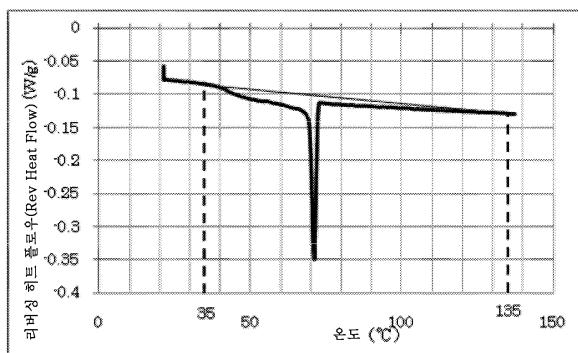
## 도면1



## 도면2



## 도면3



## 도면4

