



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월06일
(11) 등록번호 10-1304922
(24) 등록일자 2013년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03G 9/083 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0034556

(22) 출원일자 2010년04월15일

심사청구일자 2011년04월15일

(65) 공개번호 10-2010-0114479

(43) 공개일자 2010년10월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-099253 2009년04월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP10239897 A

US6447968 B1

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

(72) 발명자

사노 도모히사

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

마고메 미찌히사

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박충범, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

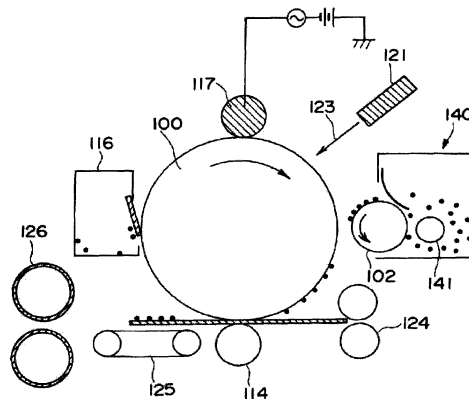
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 자성 토너

(57) 요약

저온 정착성, 이형성, 및 고온 고습 환경 하에서의 장기 사용에서 현상 안정성이 우수한 토너를 제공하기 위해서, 결착 수지 및 자성체를 적어도 포함하는 자성 토너 입자와 무기 미분체를 포함하는 자성 토너이며, 상기 자성체는 실란 화합물에 의해 처리되는 처리된 자성체이고, 상기 처리된 자성체는 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 0.300mg/m^2 이하이고, 상기 처리된 자성체에서의 실란 화합물 중 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 비율이 25질량% 이하이며, 상기 처리된 자성체를 처리한 실란 화합물은, 탄소수 2 이상 4 이하의 탄화수소기를 갖는 화합물을 주성분으로서 함유하는 자성 토너를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

마쯔이 다카시

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

사카끼바라 아끼라

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

히로쵸 슈이찌

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

스즈무라 요시타카

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

노무라 쇼타로

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

특허청구의 범위

청구항 1

결착 수지 및 처리된 자성체를 포함하는 자성 토너 입자와,

무기 미분체

를 포함하는 자성 토너이며,

상기 처리된 자성체는 실란 화합물에 의해 표면 처리되어 있고,

상기 실란 화합물은 탄소수 2 내지 4의 탄화수소기를 갖고,

상기 처리된 자성체는 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 0.300mg/m^2 이하이며,

상기 처리된 자성체에 함유되는 상기 실란 화합물의 총량 중 상기 실란 화합물에서 스티렌에 의해 용출가능한 성분(extractable)의 양이 25질량% 이하인 자성 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실란 화합물은 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물을 포함하는 자성 토너.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물의 가수분해율이 50% 이상인 자성 토너.

청구항 4

제2항에 있어서, 실록산으로서 존재하는 가수분해물이, 상기 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물의 35% 이하인 자성 토너.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 처리된 자성체는 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 카본량이 0.050g/m^2 이상 0.100g/m^2 이하인 자성 토너.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 자성 토너 입자는 수계 매체 중에서 제조되는 자성 토너.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 자성 토너 입자는 현탁 중합법에 의해 제조되는 자성 토너.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 처리된 자성체가 기상(vapor phase)에서 표면 처리된 것인 자성 토너.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 알콕시실란이 알킬알콕시실란인 자성 토너.

명세서

기술분야

본 발명은 전자 사진법 등을 이용하는 기록 방법에 사용하기 위한 자성 토너에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 자성 토너를 사용하는 점핑법에 기초한 화상 형성 방법의 프로세스 속도가 증가될 때, 안정적인 화상 농도 또는 화질을 유지하기 곤란해진다. 이것은, 프로세스 속도가 높아지는 것에 의해 장치 내부가 승온하기 쉬워지는 것과 불충분한 정착 시간 때문에 초래된다. 또한, 불안정성은 하기 상황에 의해서도 초래된다. 즉, 클리닝 부재와 정전 잠상 담지체 표면과의 마찰이 심해져서, 클리닝 기구의 안정성이 저하하고, 클리닝 불량 발생하기 쉬워지는 것이다.
- [0003] 이러한 문제점에 대하여, 승온을 상정한 환경 하에서의 현상성을 향상시키기 위해서, 자성 토너의 재료 및 자성 토너 내의 자성체의 분산 상태를 제어하는 것에 대한 검토가 이루어지고 있다. 그 중에서 자성체의 표면에 소수화 처리를 실시하여 자성체를 토너 입자 내부에 분산시키는 방법이 검토되고 있다. 자성체의 소수화 처리 방법으로서 두 가지 대표적인 방법이 이용가능하다. 상기 두 가지 방법은 수 중에서 행하는 습식 처리 및 기상 중에서 행하는 건식 처리이다. 습식 처리는 자성체 표면이 거의 균일하게 소수화될 수 있다는 장점을 갖고, 건식 처리는 처리가 매우 용이하다고 하는 장점이 있다. 건식 처리는 용이함 때문에 종래부터 검토되고 있었고, 다양한 처리제에 관한 기술이 개시되어 있다(일본 특허 출원 공개 제2004-294480호 공보 참조).
- [0004] 또한, 기화된 플루오로알킬실란 및/또는 기화된 알콕시실란을 이용한 처리를 통해서, 자성체 상에 수증기 흡착을 억제하는 기술도 개시되어 있다(일본 특허 출원 공개 제2000-327948호 공보 참조).
- [0005] 그러나, 일본 특허 출원 공개 제2004-294480호 공보 및 일본 특허 출원 공개 제2000-327948호 공보 각각에 기재되어 있는 자성체의 경우에, 미처리된 자성체와 처리제와의 친화성이 불충분하여, 처리 후의 자성체 표면에 미처리된 부분이 잔류할 수 있다. 미처리된 부분은 친수성이기 때문에 수분 흡착이 일어나 쉽다. 이러한 자성체를 사용하여 토너를 제조하면, 토너는 고온 고습 환경 하에서 장기 사용에 있어서의 불충분한 현상 안정성을 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2004-294480호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2000-327948호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 과제는 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 것이다. 즉, 본 발명은 고온 고습 환경 하에서 장기 사용에 있어서의 현상 안정성이 우수한 자성 토너를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 결착 수지 및 처리된 자성체를 포함하는 자성 토너 입자와 무기 미분체를 포함하는 자성 토너이며, 상기 처리된 자성체는 실란 화합물에 의해 표면 처리되어 있고, 상기 실란 화합물은 탄소수 2 내지 4의 탄화수소기를 갖고, 상기 처리된 자성체는 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 0.300mg/m^2 이하이며, 상기 처리된 자성체에 함유되는 상기 실란 화합물의 총량 중 상기 실란 화합물에서 스티렌에 의해 용출가능한 성분(extractable)의 양이 25질량% 이하인, 자성 토너에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0009] 즉, 본 발명은 고온 고습 환경하에서 장기 사용에 있어서의 현상 안정성이 우수한 토너를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 토너를 적절하게 사용할 수 있는 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 모식적 단면도.

도 2 및 도 3은 알콕시실란 화합물의 모식적 GPC 차트 및 ^1H -NMR 차트를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명의 추가 특징은 첨부된 도면을 참조로 하는 하기 예시적인 실시형태의 기재로부터 명백해질 것이다.
- [0012] 본 발명에서 사용된 용어 "처리된 자성체"는, 미처리된 자성체를 표면 처리하여 얻어지는 자성체를 의미한다. 이하, 본 명세서에 있어서, 미처리된 자성체를 단순히 "자성체"라고 지칭할 수 있다.
- [0013] 본 발명자들은, 자성 토너의 고온 고습하에서의 현상성이 자성 토너의 흡습성과 깊게 관계되고 있는 것을 발견하였다. 자성 토너의 흡습성을 개선하기 위해서는, 자성 토너 중 처리된 자성체 자체는 낮은 흡습성을 가져야 한다.
- [0014] 그러므로, 자성 토너의 흡습성을 감소시키기 위해서 낮은 흡습성을 갖는 처리된 자성체가 검토되어 왔다. 그러나, 종래의 표면 처리에 의한 처리된 자성체는 미반응 OH기 또는 미반응 알콕시기를 가질 수 있어서, 이러한 기로부터 유래되는 흡습이 일어난다. 흡습을 억제하기 위해서 단지 자성체의 실란 화합물의 처리량을 증가시키거나, 또는 미반응 OH기의 수를 저감하기 위해서 고온에서 자성체에 열 처리를 실시하면, 실란 화합물의 축합물의 양이 증가하여, 처리된 자성체 표면을 균일하게 소수화하는 것이 어려워진다.
- [0015] 이러한 상기 기재된 이유로부터, 자성 토너의 흡습성을 감소시키기 위해서는, 자성 토너를 제조할 때 처리된 자성체의 수분 흡착량을 낮게 할 필요가 있다. 구체적으로는, 처리된 자성체는 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 $0.300\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이어야 한다.
- [0016] 또한, 토너 제조시에 처리된 자성체의 처리제가 박리되면, 박리된 처리제가 토너 중에 잔류하여, 토너의 흡습성을 초래할 수 있다. 따라서, 자성체와 처리제와의 밀착성을 높이는 것도 중요하다. 본 발명자들이 검토한 결과, 처리된 자성체에서의 실란 화합물의 총량 중 실란 화합물의 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 양이 25질량% 이하이면, 자성체와 처리제(실란 화합물)와의 밀착성이 높아지고, 따라서 처리된 자성체로부터 처리제가 박리되는 것을 방지할 수 있음을 확인하였다. 실란 화합물의 스티렌에 의해 용출가능한 성분은, 처리된 자성체 표면에 약하게 결합한 처리제 또는 결합하지 않은 처리제로부터 유래할 수 있다.
- [0017] 상기 기재된 바와 같이, 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 $0.300\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이며, 실란 화합물의 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 양이 처리된 자성체의 실란 화합물의 총량의 25질량% 이하이면, 자성 토너의 흡습성은 현저히 저감된다. 그 결과, 고온 고습 하에서의 토너의 현상성이 비약적으로 향상된다. BET 비표면적에 기초한 자성 토너의 수분 흡착량은 바람직하게는 $0.200\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이고, 더 바람직하게는 $0.180\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이다.
- [0018] 상기 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량이 $0.300\text{mg}/\text{m}^2$ 초과이면, 처리된 자성체의 흡습에 의해 토너의 흡습성이 높아진다. 그 결과, 고온 고습 환경하에서 토너의 현상성이 악화된다. 상기 처리된 자성체의 실란 화합물의 총량 중 실란 화합물에서 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 양이 25질량%를 초과하면, 자성체와 처리제(실란 화합물)와의 밀착성이 불충분하다. 그 결과, 토너 제조시에 처리된 자성체에 함유되는 처리제가 박리 제거되어, 토너의 흡습성이 높아지고, 토너는 고온 고습 환경하에서 불량한 현상성을 나타낸다.
- [0019] 본 발명에 사용되는 실란 화합물은, 탄소수 2 내지 4의 탄화수소기를 갖는다. 실란 화합물의 탄화수소기의 탄소수가 상기 범위 내이면, 처리된 자성체의 표면이 거의 균일하게 개질되고, 처리된 자성체의 소수성이 높아진다. 실란 화합물의 탄소수가 2보다 작으면, 처리된 자성체의 소수화를 충분히 행하는 것이 어려워진다. 실란 화합물의 탄소수가 4보다 크면, 실란 화합물이 부피가 커지므로, 실란 화합물과 자성체 표면과의 밀착성이 불충분해진다.
- [0020] 자성체의 표면을 처리하기 위한 방법으로는, 습식법과 건식법의 2종류가 있다.
- [0021] 습식법은 물 또는 수계 매체 중에 자성체를 분산시켜서 슬러리화하고, 이 슬러리에 실란 화합물을 첨가하고, 이 혼합물을 교반하면서 자성체 표면에 존재하는 OH기와 실란 화합물을 함께 반응시키고, 반응 후에 자성체를 물 밖으로 추출하고, 이 자성체를 고온에서 건조시키면서 실란 화합물을 축합시킴으로써, 자성체의 표면을 처리하는 것을 포함한다. 그러나, 습식법에서는, 물 또는 수계 매체 중에서 처리가 행해지므로, 자성체 표면에 존재

하는 OH기 중 임의의 하나에 부분적으로 물이 배위하기 쉽다. 또한, 자성체 표면에 존재하는 OH기 중 물이 배위하는 부분에서는, 실란 화합물과의 반응이 발생하기 어려워진다. 그 결과, 건조 단계 후에 이러한 처리된 자성체에는 자성체 표면의 OH기가 미반응인 채로 잔류하고, 또한 실란 화합물로부터 유래된 OH기의 존재량이 증가한다. 그 결과, 처리된 자성체의 흡습성이 높아지고, 본 발명에서 규정하는 범위 내로 수분 흡착량을 제어하는 것이 어려워진다. 또한, 자성체와 처리제와의 밀착성이 불충분해지므로, 자성체 표면으로부터 처리제가 쉽게 박리 제거된다.

[0022] 한편, 건식법은 자성체를 헨셀 믹서와 같은 고속 교반기 중에서 교반하면서 실란 화합물, 또는 물 또는 수계 매체 중에 실란 화합물의 분산물을 분무하고, 자성체를 고온에서 건조시키면서 실란 화합물을 축합시킴으로써, 자성체의 표면을 처리하는 것을 포함한다. 건식법에서는, 자성체가 소량의 물만이 존재하는 기상 중에서 처리되므로, 자성체 표면에 존재하는 OH기 중 임의의 하나에 물이 배위하기 어렵고, 자성체 표면에 존재하는 각각의 OH기와 실란 화합물이 서로 쉽게 반응한다. 그 결과, 건조 후의 처리된 자성체에서, 실란 화합물로부터 유래하는 OH기의 양이 감소하므로, 처리된 자성체의 수분 흡착량이 감소될 수 있다. 상기 이외에, 자성체와 처리제와의 밀착성이 증가하므로, 상기 자성체에 함유되는 실란 화합물 중 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 비율을 낮은 수준으로 억제할 수 있다.

[0023] 그러나, 건식법을 채용한 경우에서도, 실란 화합물과 자성체 표면과의 친화성이 낮으면 자성체 표면이 균일하게 피복되지 않을 수 있다. 따라서, 수분 흡착량 및 처리된 자성체에 함유되는 실란 화합물 중 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 비율이 증가한다. 이러한 점을 고려하여, 자성체의 처리에 있어서, 실란 화합물로서 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 알콕시실란을 미리 충분히 가수분해 처리하고, 이러한 가수분해물을 사용해서 자성체의 표면을 처리하는 것이 바람직하다. 사용 전에 알콕시실란을 충분히 가수분해 처리하는 경우에, 가수분해물은 자성체 표면의 OH기와의 반응성이 높아지므로, 자성체 표면은 거의 균일하게 그리고 충분히 개질될 수 있다. 가수분해 처리 이후에 알콕시실란 중 알콕시기가 여전히 잔류하면, 알콕시실란 중 알콕시기와 자성체 표면의 OH기가 함께 충분히 반응하지 않는다. 그로 인해, 자성체와 실란 화합물과의 밀착성이 불량해진다.

[0024] 상기 기재된 바와 같이, 충분히 가수분해 처리된 알콕시실란을 사용하여 건식법으로 자성체를 처리하면, 자성체와 알콕시실란과의 밀착성이 높아지고, 또한 본 발명에서 처리된 자성체 중 알콕시실란의 스티렌에 의해 용출가능한 성분의 비율을 저감할 수 있다. 이러한 처리된 자성체를 토너에 사용하면, 얻어지는 토너는 습도 및 온도의 영향을 거의 받지 않는다. 따라서, 고온 고습 환경 하에서 프린터를 장기 사용해도 화상 농도가 높은 상태로 유지될 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 알콕시실란을 충분히 가수분해하기 위해서는, 예를 들어 수용액의 온도 및 pH를 제어함으로써, 완전하게 가수분해를 행해야 함을 유의해야 한다.

[0026] 가수분해 처리는 가수분해율이 50% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상이 얻어지도록 행해져야 한다.

[0027] 가수분해율의 구체적인 측정 방법은 후술한다.

[0028] 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물의 가수분해율이 50% 이상이면, 자성체 표면과 처리제와의 친화성이 높아지므로, 자성체를 거의 균일하게 처리할 수 있다. 가수분해율의 상한에 제한은 없고, 가수분해율이 100%이어도 좋다. 가수분해율은 알콕시실란을 용액 중에 투입했을 때의 수용액의 pH 및 온도를 조정하고, 가수분해가 행해지는 시간을 조정함으로써, 상기 범위 내로 설정할 수 있다.

[0029] 또한, 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물에 대한 실록산으로서 존재하는 가수분해물의 비율(이하, "실록산율"이라고 지칭함)이 35% 이하인 것이 바람직하다. 용어 "실록산"은 규소-산소-규소 결합을 갖는 화합물을 나타낸다. 실록산율의 구체적인 측정 방법은 후술한다.

[0030] 실록산은 가수분해된 알콕시실란의 분자끼리의 축합 반응에 의해 생성되고, 알콕시실란보다 더 부피가 크다. 실록산율이 증가하면, 알콕시실란과 자성체 표면과의 반응성이 감소한다. 자성체 표면을 거의 균일하게 처리하기 위해서는, 실록산율을 낮게 억제하는 것이 중요하다. 실록산율이 35% 이하이면, 실록산이 존재하는 것에 의해 초래되는 알콕시실란의 반응성의 저하를 억제할 수 있고, 자성체 표면을 거의 균일하게 그리고 충분한 정도로 처리할 수 있다. 실록산율은 알콕시실란이 가수분해되는 조건을 적절히 조정함으로써, 상기의 범위 내로 설정될 수 있다.

[0031] 처리된 자성체의 표면은 적정량의 실란 화합물에 의해 피복되어 있는 것이 바람직하다. 표면의 실란 화합물량의 간단한 측정 방법은, 예를 들어 실란 화합물의 탄화수소기로부터 유래하는 카본량을 측정하는 것이다. 처리

된 자성체의 카본량은, 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 0.050g/m^2 이상 0.100g/m^2 이하인 것이 바람직하다. 처리된 자성체의 카본량이 상기의 범위 내이면, 처리된 자성체의 표면의 소수성이 높아지므로, 하기 경향이 관찰된다. 즉, 고온 고습하에서의 화학 농도가 높게 유지될 수 있다.

[0032] 상기 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 카본량은, 0.055g/m^2 이상 0.100g/m^2 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.055g/m^2 이상 0.09g/m^2 이하인 것이 더욱 더 바람직하다. 처리된 자성체의 단위 면적당 카본량은, 처리된 자성체 제조시에 사용되는 실란 화합물의 첨가량의 조정 및 실란 화합물의 종류 선택에 의해, 상기의 범위 내로 설정될 수 있다.

[0033] 본 발명의 자성 토너는 수계 매체 중에서 제조되는 것이 바람직하다. 또한, 토너는 중합성 단량체와 자성체를 함유하는 중합성 단량체 조성물을 수계 매체 중에 분산시키고, 중합 개시제로 상기 중합성 단량체를 중합시키는 현탁 중합법에 의해 제조되는 것이 더욱 바람직하다. 자성 토너 입자가 현탁 중합법에 의해 제조되는 경우, 처리된 자성체는 토너 입자의 표면에 노출되지 않으면서 각 자성 토너 입자 내에 그리고 표면 근방에 존재시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 자성 토너는 극성 물질을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 자성 토너가 현탁 중합법에 의해 제조되면, 토너 입자의 표면에 극성 물질이 편재될 수 있다. 극성 물질이 각 토너 입자 표면에 존재하면, 극성 물질과 처리된 자성체와의 사이의 전기적인 상호 작용에 의해 대전 안정성이 더욱 개선된다.

[0034] 본 발명의 자성 토너에 사용되는 결착 수지의 예로는, 폴리스티렌 및 폴리비닐톨루엔과 같은 스티렌 및 그의 치환체의 단독중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐 톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐 나프탈렌 공중합체, 스티렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-디메틸아미노에틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-비닐메틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐에틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐 메틸케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 및 스티렌-말레아이트 공중합체와 같은 스티렌계 공중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트, 실리콘 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 에폭시 수지 및 폴리아크릴 수지를 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 사용하거나 또는 이들 중 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 스티렌과 아크릴 단량체와의 공중합체로부터 형성된 스티렌-아크릴 수지가 현상성의 관점에서 특히 바람직하다.

[0035] 본 발명의 자성 토너는, 극성 물질로서 하전 제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 하전 제어제로서는 공지된 하전 제어제를 이용할 수 있다. 토너를 고속으로 대전할 수 있고 일정한 대전량을 안정하게 유지할 수 있는 하전 제어제가 특히 바람직하다.

[0036] 또한, 토너를 후술하는 바와 같은 중합법을 사용하여 제조할 경우에는, 중합 저해성이 낮고, 수계 분산 매체 중 임의의 가용화물이 실질적으로 없고, 비교적 높은 극성을 갖는 하전 제어제가 특히 바람직하다. 네거티브계 하전 제어제의 구체예로는, 살리실산, 알킬 살리실산, 디알킬 살리실산, 나프토산 및 디카르복실산과 같은 방향족 카르복실산의 금속 화합물, 아조 염료 또는 아조 안료의 금속염 또는 금속 착체, 술폰산기, 술포네이트기 또는 술폰산에스테르 기를 갖는 중합체 또는 공중합체, 붕소 화합물, 요소 화합물, 규소 화합물 및 칼릭스아렌을 들 수 있다. 포지티브계 하전 제어제의 구체예로는, 4급 암모늄염, 상기 4급 암모늄염을 측쇄에 갖는 고분자형 화합물, 구아니딘 화합물 및 이미다졸 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 술폰산기, 술포네이트기 또는 술폰산에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체는 현탁 중합법과 조합했을 경우에 자성 토너 표면에 편재시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0037] 하전 제어제를 자성 토너에 도입하는 일반적인 방법은, 각 자성 토너 입자 내부에 하전 제어제를 첨가하는 것이다. 현탁 중합에 의해 자성 토너가 제조되는 경우에, 조립(granulation) 이전에 중합성 단량체 조성물에 하전 제어제를 첨가하는 방법이 사용된다. 또한, 하전 제어제로서 유기 금속 화합물이 사용되는 경우는, 각 자성 토너 입자에 이러한 화합물을 첨가하고, 전단을 인가하면서 입자를 혼합 및 교반함으로써 하전 제어제를 도입할 수 있다.

[0038] 자성체는 산산화철 또는 γ -산화철과 같은 자성 산화철을 주성분으로 하는 것이며, 인, 코발트, 니켈, 구리, 마그네슘, 망간, 알루미늄 또는 규소와 같은 원소를 포함할 수 있다. 이들 자성체는 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적이 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하고, $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $28.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 자성체의 형상의 예로는, 다면체, 8면체, 6면체, 구형, 침 형상 및 편(flaky)상을 들 수 있다. 이들 중,

다면체, 8면체, 6면체 또는 구형과 같은 이방성이 낮은 형상이 화상 농도를 높이는데 바람직하다.

[0039] 자성체는, 예를 들어 이하의 방법에서 제조될 수 있다. 제1 철염 수용액의 철 성분비에 대하여 당량 또는 당량 이상의 수산화나트륨과 같은 알칼리를 수용액에 첨가하여, 수산화 제1 철을 포함하는 수용액을 제조한다. 제조한 수용액의 pH를 7.0 이상으로 유지하면서 공기를 불어넣고, 수용액을 70℃ 이상으로 가온하면서 수산화 제1 철의 산화 반응을 행한다. 따라서, 자성 산화철 입자의 중심이 되는 시드 결정(seed crystal)이 우선 생성된다.

[0040] 다음에, 시드 결정을 포함하는 슬러리상 액에 이전에 가한 알칼리의 첨가량을 기준으로 해서 약 1 당량의 황산 제1 철을 포함하는 수용액을 가한다. 액의 pH를 5.0 이상 10.0 이하로 유지하면서 공기를 불어넣고, 수산화 제1 철의 반응을 진행시켜 시드 결정을 중심으로 해서 자성 산화철 입자를 성장시킨다. 이때, 임의로 pH, 반응 온도 및 교반 조건을 선택함으로써, 자성체의 형상 및 자기 특성을 제어하는 것이 가능하다. 산화 반응이 진행함에 따라서, 액의 pH는 더 낮은 값으로 시프트된다. 그러나, 액의 pH는 5.0 미만으로 하지 않는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어진 자성체를 통상법에 의해 여과, 세정 및 건조함으로써 자성체를 얻을 수 있다.

[0041] 알콕시실란의 가수분해 처리는, 예를 들어 하기 방법에 의해 행할 수 있다. 가수분해 처리는 pH를 4 이상 6 이하로 조정한 수용액에 알콕시실란을 서서히 투입하고, 디스퍼 블레이드 등을 사용하여 이 혼합물을 교반해서 알콕시실란을 균일하게 분산시키고, 원하는 가수분해율이 얻어지도록 분산 시간을 조정함으로써 행해진다. 고 전단을 부여할 수 있는 분산 장치를 사용한 경우, 알콕시실란은 에멀전을 형성한다. 따라서, 알콕시실란과 물의 접촉 면적이 비약적으로 증가하고, 실록산율을 낮게 유지한 상태에서 가수분해율은 증가될 수 있다. 또한, 이 경우에 가수분해시의 pH를 적절히 조정하는 것도 중요하다. pH가 지나치게 높거나 또는 지나치게 낮을 경우, 실란 화합물 분자끼리의 축합 반응이 진행되거나, 또는 가수분해가 거의 진행되지 않는다. 사용되는 알콕시실란의 종류에 따라서 가수분해율 및 실록산율이 가변적이기 때문에, 원하는 가수분해율 및 실록산율을 달성하기 위해서는 pH 영역이 조정되어야 한다. 따라서, 가수분해율 및 실록산율을 측정하는 동안, 적절히 pH를 조정해야 한다. 따라서, 알콕시실란을 가수분해한 수용액을 얻는다.

[0042] 다음에, 건식 처리의 구체적인 방법에 대해서 예시한다. 건식 처리법으로는, 처리제를 휘발시켜서 처리하는 방법, 스프레이 드라이어와 같은 장치를 사용해서 분무하는 방법, 헨셀 믹서와 같은 장치를 사용해서 전단을 가하면서 교반하는 방법을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 헨셀 믹서와 같은 교반 장치를 사용해서 처리를 행하는 방법이, 간편하고 처리된 자성체의 물성을 본 발명에서 요구되는 수준으로 제어하기 쉽기 때문에 바람직하다. 이러한 처리 방법을 사용하는 경우, 미처리된 자성체를 분산시키면서 상기 수용액을 적하하고, 적하한 후에 자성체를 더욱 분산시킴으로써, 실란 화합물의 가수분해물이 표면에 흡착한 자성체가 얻어진다. 그 후, 가열에 의해 축합 반응을 진행시킨다. 따라서, 소수화 처리가 실시된 처리된 자성체가 얻어진다.

[0043] 자성체의 표면 처리에 사용될 수 있는 실란 화합물로서는, 하기 화학식 1에서 나타내어지는 알킬알콕시실란이 바람직하다.

[0044] [화학식 1]

[0045] $C_pH_{2p+1}-Si-(OC_qH_{2q+1})_3$

[0046] (식 중, p는 2 내지 4의 정수를 나타내고, q는 1 내지 3의 정수를 나타냄)

[0047] 화학식 1로 나타내어지는 알킬알콕시실란의 예로는, 디에틸디메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 및 트리에틸메톡시실란을 들 수 있다.

[0048] 상기 식 중 p가 2보다 작으면, 처리된 자성체에 소수성을 충분히 부여하지 못할 수 있다. 또한, p가 4보다 크면 소수성은 충분해지지만, 자성 토너 중의 처리된 자성체의 존재 상태가 제어될 수 없다. q가 3보다 크면, 알킬알콕시실란의 반응성이 저하하고, 자성체의 소수화가 충분히 행해지기 어려워진다. 따라서, q가 1 내지 3의 정수를 나타내는 알킬트리알콕시실란을 사용하는 것이 바람직하고, q가 1 또는 2의 정수를 나타내는 알킬트리알콕시실란을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0049] 상기 알콕시실란을 사용하는 경우, 단일 종류의 알콕시실란을 단독으로 사용하여 처리를 행하거나, 또는 복수 종류의 알콕시실란을 조합해서 행할 수 있다. 복수의 종류의 알콕시실란을 조합하여 사용하는 경우, 각각 알콕

시실란으로 개별로 처리를 행하거나, 또는 동시에 처리를 행할 수 있다.

- [0050] 본 발명의 자성 토너에는, 처리된 자성체 이외에 임의의 다른 착색제를 조합하여 사용할 수 있다. 조합하여 사용될 수 있는 착색제의 예로는, 상기 공지된 염료 및 안료, 및 자성 또는 비자성의 무기 화합물을 들 수 있다. 착색제의 구체예로는, 코발트 및 니켈과 같은 강자성 금속 입자, 이들 금속에 크롬, 망간, 구리, 아연, 알루미늄, 희토류 원소 등을 첨가하여 얻어지는 합금, 헤마타이트 등의 입자, 티타늄 블랙, 카본 블랙 및 프탈로시아닌을 들 수 있다. 이들 각각은 또한, 표면을 처리한 후에 사용하는 것이 바람직하다. 처리된 자성체를 포함하는 임의의 이러한 착색제는, 결착 수지 100 질량부에 대하여 30 질량부 이상 120 질량부 이하의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 자성 토너의 유리 전이 온도(T_g)는 40.0℃ 이상 70.0℃ 이하인 것이 바람직하다. 자성 토너의 유리 전이 온도가 상기의 범위 내이면, 토너의 정착성, 보존 안정성 및 현상성의 양호한 밸런스가 확립된다.
- [0052] 본 발명의 자성 토너는, 내구 현상성을 더욱 향상하기 위해서 코어-셸 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 셸 층의 존재가 토너에 균일한 표면성을 제공하여 그의 유동성이 향상됨과 함께 토너의 대전성을 균일하게 하기 때문이다. 또한, 표면층이 고분자량체의 셸로 균일하게 피복되므로, 장기 보존에 있어서도 저융점 물질의 스며나옴 등이 발생하기 어렵고 보존 안정성이 향상된다.
- [0053] 상기의 셸 층에는 비결정질의 고분자량체를 사용하는 것이 바람직하고, 대전 안정성의 관점에서 셸 층에 사용되는 고분자의 산값은 5.0mgKOH/g 이상 20.0mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0054] 셸을 형성시키는 구체적인 방법은, 코어 입자에 셸용의 미립자를 매립하는 방법, 또는 수계 매체 중에서 자성 토너를 제조하는 경우에는 코어 입자에 셸용의 미립자를 부착시키고, 그 생성물을 건조시켜 셸 층을 형성시키는 것을 수반하는 방법이 있다. 또한, 용액 현탁법 또는 현탁 중합법에서, 고분자량체의 친수성에 의해 물과의 계면, 즉 자성 토너 표면 근방에 셸용 고분자량체를 편재시킴으로써, 셸이 형성될 수 있다. 또한, 각 코어 입자 표면에 단량체를 팽윤시키고 그 단량체를 중합하는 것을 포함하는 소위 시드 중합법에 의해 셸이 형성될 수 있다. 셸 형성 수지로서는 특히 비결정질 폴리에스테르가, 상기 우선적인 용매화의 효과가 효과적으로 달성되기 때문에 바람직하게 사용된다.
- [0055] 본 발명에 사용될 수 있는 비결정질 폴리에스테르 수지로서, 포화 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 이들 양자의 혼합물로부터 적절히 선택된 수지가 사용될 수 있다. 비결정질 폴리에스테르 수지로서, 알코올 성분과 산 성분으로 구성되는 통상의 수지가 사용될 수 있다.
- [0056] 알코올 성분의 예로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 부텐디올, 옥텐디올, 시클로헥센디메탄올, 수소화 비스페놀 A 및 비스페놀 유도체를 들 수 있다.
- [0057] 2가의 카르복실산의 예로는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 무수 프탈산과 같은 벤젠 디카르복실산 또는 그의 무수물, 숙신산, 아디프산, 세박산 및 아젤라산과 같은 알킬디카르복실산 또는 그의 무수물, 또한 탄소수 6 내지 18의 치환된 알킬 또는 알케닐기를 갖는 숙신산 또는 그의 무수물, 및 푸마르산, 말레산, 시트라콘산 및 이타콘산과 같은 불포화 디카르복실산 또는 그의 무수물을 들 수 있다.
- [0058] 또한, 다가 알코올 성분의 예로는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비트, 소르비탄 및 노볼락형 페놀 수지의 옥시알킬렌에테르와 같은 다가 알코올을 들 수 있고, 다가 산 성분의 예로는 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 및 벤조페논 테트라카르복실산 또는 그의 무수물과 같은 다가 카르복실산을 들 수 있다.
- [0059] 상기 비결정질 폴리에스테르 수지 중에서는, 대전 특성 및 환경 안정성이 우수하고 그 밖의 전자 사진 특성이 균형이 잡힌 상기 기재된 비스페놀 A의 알킬렌 옥시드 부가물이 바람직하게 사용된다. 이 화합물의 경우에는, 토너의 정착성 및 내구성의 관점에 있어서, 알킬렌 옥시드의 평균 부가 몰수는 2.0몰 이상 10.0몰 이하인 것이 바람직하다. 또한, 셸을 형성하는 고분자량체의 개수 평균 분자량(M_n)은 2,500 이상 20,000 이하가 바람직하다.
- [0060] 수계 매체 중에서의 제조 방법으로서, 예를 들어 분산 중합법, 회합 응집법, 용해 현탁법 또는 현탁 중합법에 의해 수계 매체 중에서 자성 토너 입자를 제조하는 것이 바람직하다. 특히 현탁 중합법은 본 발명에서 사용되는 처리된 자성체의 효과가 쉽게 달성되기 때문에 바람직하다.
- [0061] 현탁 중합법은 중합성 단량체 및 착색제 (및 필요에 따라 중합 개시제, 가교제, 하전 제어제 및 임의의 다른 첨가제)를 균일하게 용해 또는 분산시켜 중합성 단량체 조성물을 얻고, 이 중합성 단량체 조성물을, 분산 안정제

를 함유하는 수상 중에 적당한 교반기를 사용해서 분산시키고 분산과 동시에 중합 반응을 행하여, 원하는 입경을 갖는 자성 토너 입자를 얻는 단계를 포함한다. 상기 현탁 중합법에 의해 얻어지는 자성 토너 입자는, 개개의 자성 토너 입자의 형상이 거의 구형으로 정렬되어 있기 때문에, 대전량의 분포도 비교적 균일해지므로 내구현상성의 향상을 기대할 수 있다.

[0062] 중합성 단량체 조성물을 구성하는 중합성 단량체의 예로는 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0063] 중합성 단량체의 예로는 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌 및 p-에틸스티렌과 같은 스티렌계 단량체, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-클로로에틸아크릴레이트 및 페닐아크릴레이트와 같은 아크릴레이트류의 단량체, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트류의 단량체, 및 아크릴아미드의 단량체를 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로, 또는 혼합해서 사용할 수 있다. 상술한 단량체 중에서도, 자성 토너의 현상 특성 및 내구성의 관점으로부터 스티렌 또는 스티렌 유도체를 단독으로, 또는 다른 단량체와 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 자성 토너 입자를 수계 매체 중에서 중합성 단량체를 중합하는 것을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 경우, 사용할 수 있는 중합 개시제로는 중합 반응 시에 있어서의 반감기가 0.5시간 이상 30.0시간 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중합 개시제의 첨가량은 중합성 단량체 100 질량부에 대하여 0.5 질량부 이상 20.0 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0065] 중합 개시제의 구체예로서는, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴 및 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조계 또는 디아조계 중합 개시제, 벤조일 퍼옥시드, 메틸에틸케톤퍼옥시드, 디이소프로필 퍼옥시카르보네이트, 쿠멘히드로퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시2-에틸헥사노에이트 및 t-부틸퍼옥시피발레이트와 같은 과산화물계 중합 개시제를 들 수 있다.

[0066] 자성 토너 입자의 제조에 있어서는 필요에 따라서 가교제를 첨가할 수 있다. 바람직한 첨가량으로서는, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상 10.00 질량부 이하이다.

[0067] 가교제로서는 2개 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 화합물이 사용된다. 그의 구체예로는, 디비닐벤젠 및 디비닐나프탈렌과 같은 방향족 디비닐 화합물, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 및 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트와 같은 이중 결합을 2개 갖는 카르복실레이트, 디비닐아닐린, 디비닐에테르, 디비닐술폰 및 디비닐술폰과 같은 디비닐 화합물 및 3개 이상의 비닐기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물을 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 자성 토너 입자를 현탁 중합법에 의해 제조할 경우, 상기 토너 조성물 등을 적절히 첨가하고, 호모게나이저, 볼 밀 또는 초음파 분산기와 같은 분산기에 의해 균일하게 용해 또는 분산시켜 얻어지는 중합성 단량체 조성물을, 분산 안정제를 함유하는 수계 매체 중에 현탁한다. 이 경우에, 고속 교반기 또는 초음파 분산기와 같은 고속 분산기를 사용하여 단숨에 원하는 토너 입자의 크기로 할 때, 얻어지는 토너 입자의 입경 분포가 사프해진다. 중합 개시제가 첨가되는 첨가 시기로서, 상기 개시제는 중합성 단량체에 임의의 다른 첨가제를 첨가할 때 동시에 첨가될 수 있고, 또는 수계 매체 중에 현탁하기 직전에 혼합될 수 있다. 다르게는, 현탁 직후 및 중합 반응을 개시하기 전에 중합성 단량체 또는 용매 중에 용해된 중합 개시제가 첨가될 수도 있다. 현탁 이후에는, 통상의 교반기를 사용하여 현탁된 입자 크기가 유지되고 입자의 부유 및 침강이 방지되는 정도의 교반이 실시되어야 한다.

[0069] 분산 안정제로서는, 공지의 계면 활성제, 유기 분산제 및 무기 분산제 중 임의의 하나가 사용될 수 있다. 이들 중에서, 무기 분산제는 하기 이유로 인해 바람직하게 사용될 수 있다. 무기 분산제는 각각 유해한 초미분을 거의 발생시키지 않는다. 또한, 각각의 무기 분산제는 입체 장해성에 의해 분산 안정성을 얻으므로, 반응 온도를 변화시켜도 안정성이 거의 손실되지 않는다. 또한, 각각의 무기 분산제는 세정도 용이하고 토너에 악영향을 거의 주지 않는다. 이러한 무기 분산제의 예로서는, 인산삼칼슘, 인산마그네슘, 인산알루미늄, 인산아연 및 히드록시아파타이트와 같은 다가 금속 포스페이트, 탄산칼슘 및 탄산마그네슘과 같은 카보네이트, 메타규산칼슘, 황산칼슘 및 황산바륨과 같은 무기염, 및 수산화칼슘, 수산화마그네슘 및 수산화알루미늄과 같은 무기 화합물을

들 수 있다.

- [0070] 이러한 임의의 무기 분산제는, 중합성 단량체 100 질량부에 대하여 0.20 질량부 이상 20.00 질량부 이하의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 분산 안정제는 단독으로 사용될 수 있고, 또는 복수 종류를 조합하여 사용될 수 있다. 또한, 계면 활성제는 중합성 단량체 100 질량부에 대하여 0.0001 질량부 이상 0.1000 질량부 이하의 양으로 조합하여 사용될 수 있다.
- [0071] 이러한 임의의 무기 분산제가 사용되는 경우에, 분산제는 그대로 사용될 수 있다. 보다 미세한 입자를 얻기 위해서, 수계 매체 중에서 생성된 무기 분산제 입자가 사용될 수 있다. 예를 들어, 인산삼칼슘의 경우, 고속 교반 하에 인산나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여 물 불용성의 인산칼슘이 생성될 수 있고, 보다 균일하고 더 미세한 분산을 가능하게 한다. 이 경우에, 동시에 수용성 염화나트륨염이 부생성물로서 생성된다. 수계 매체 중에 수용성 염이 존재하면, 중합성 단량체의 물에의 용해가 억제되어, 유화 중합에 의해 초미립 토너가 발생하기 어려워지므로, 보다 편리하다.
- [0072] 상기 계면 활성제의 예로는, 도데실벤젠 황산나트륨, 테트라데실 황산나트륨, 펜타데실황산나트륨, 옥틸황산나트륨, 올레산나트륨, 라우르산나트륨, 스테아르산나트륨 및 스테아르산칼륨을 들 수 있다.
- [0073] 상기 중합성 단량체를 중합하는 공정에 있어서, 중합 온도는 일반적으로는 40℃ 이상, 더 바람직하게는 50℃ 이상 90℃ 이하의 온도로 설정된다.
- [0074] 상기 공정 종료 후에, 얻어진 중합체 입자를 공지의 방법에 의해 여과, 세정, 건조시킨다. 따라서, 자성 토너 입자가 얻어진다. 이 자성 토너 입자에, 후술하는 바와 같은 무기 미분체를 필요에 따라서 혼합하여 상기 자성 토너 입자의 표면에 무기 미분체가 부착될 수 있다. 따라서, 본 발명의 자성 토너가 얻어질 수 있다. 또한, 제조 공정(무기 미분체의 혼합 이전)에 분급 공정을 도입하여, 자성 토너 입자 중에 조분 또는 미분의 부분을 제거할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 자성 토너는 무기 미분체를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 무기 미분체의 예로는, 실리카, 산화티타늄 및 알루미늄을 들 수 있다.
- [0076] 무기 미분체는 소수화 처리되는 것이, 자성 토너의 환경 안정성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 무기 미분체는 자성 토너 입자 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 3.0 질량부 이하의 양으로 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0077] 자성 토너에서, 실질적으로 임의의 악영향을 주지 않는 한 임의의 다른 첨가제가 추가로 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리플루오로에틸렌 분말, 스테아르산 아연 분말 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 분말과 같은 활제 분말, 산화세륨 분말, 탄화규소 분말 및 티타늄산 스트론튬 분말과 같은 연마제, 산화티타늄 분말 및 산화알루미늄 분말과 같은 유동성 부여제, 및 케이킹 방지제가 사용될 수 있다. 또한, 역극성의 유기 미립자 및 역극성의 무기 미립자는 현상성 향상제로서 소량 사용될 수도 있다. 또한, 이들 첨가제도 표면을 소수화 처리한 후에 사용될 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 자성 토너는, 필요에 따라서 임의의 다른 외첨제(예를 들어, 하전 제어제)와 더 혼합하여 1성분 현상제로서 사용될 수 있거나, 또는 캐리어와 조합하여 2성분 현상제로서 사용될 수 있다.
- [0079] 다음에, 본 발명의 자성 토너를 적절하게 사용할 수 있는 화상 형성 장치의 일례를 도 1을 참조하여 구체적으로 설명한다. 도 1에 있어서, 정전 잠상 담지체(이하, "감광체"라고도 지칭함)(100) 주위에, 대전 롤러(117), 토너 담지체(102)를 갖는 현상기(140), 전사 부재(전사 롤러)(114), 클리너(116), 레지스터 롤러(124)등이 설치된다. 정전 잠상 담지체(100)는 대전 롤러(117)에 의해 예를 들어 -600V로 대전된다(인가 전압은 예를 들어, 교류 전압 1.85kVpp 또는 직류 전압 -620Vdc). 또한, 레이저 발생 장치(121)로부터 레이저광(123)을 정전 잠상 담지체(100)에 조사함으로써 노광이 행해질 수 있다. 따라서, 타겟 화상에 대응하는 정전 잠상이 형성된다. 정전 잠상 담지체(100) 상의 정전 잠상은 현상기(140)에 의해 1성분 토너로 현상되어서 토너 화상이 얻어질 수 있다. 토너 화상은 전사재를 통해서 정전 잠상 담지체에 접촉하는 전사 롤러(114)에 의해 전사재 상에 전사된다. 토너 화상을 담지하는 전사재는 반송 벨트(125) 등에 의해 정작 유닛(126)으로 운반되어 전사재 상에 화상이 정착될 수 있다. 또한, 정전 잠상 담지체 상에 잔류하는 일부 토너는 클리너(116)에 의해 클리닝된다.
- [0080] 다음에, 본 발명의 자성 토너의 물성을 측정하는 방법에 관해서 기재한다.
- [0081] (1) 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량의 측정 방법

- [0082] 본 발명에서 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 수분 흡착량은, 사용된 처리된 자성체의 BET 비표면적 및 수분 흡착량에 대해 측정된 수치값을 사용하여 산출된다. 구체적으로는, 이하의 [2]에서 얻어지는 단위 중량당 수분 흡착량을 이하의 [1]에서 얻어진 BET 비표면적으로 나누어서 산출된다.
- [0083] [1] 처리된 자성체의 BET 측정
- [0084] BET 비표면적은 탈가스 장치 바큐프레프(VacuPrep) 061(마이크로메소틱스사제), BET 측정 장치 제미니(Gemini) 2375(마이크로메소틱스사제)를 사용해서 측정한다. 본 발명에서 BET 비표면적은, 다점법에 의한 BET 비표면적의 값이다. 구체적으로는, 이하와 같은 수순으로 측정이 행해진다.
- [0085] 빈 샘플 셀의 질량을 측정한 후, 처리된 자성체 2.0g을 칭량하고 샘플 셀에 충전한다. 또한, 탈가스 장치 내에, 샘플이 충전된 샘플 셀을 세트하고, 실온에서 12시간 동안 탈가스를 행한다. 탈가스 종료 후, 샘플 셀 전체의 질량을 측정하고, 빈 샘플 셀의 질량과의 차로부터 샘플의 정확한 질량을 산출한다. 다음에, BET 측정 장치의 밸런스 포트 및 분석 포트 각각에 빈 샘플 셀을 세트한다. 소정의 위치에 액체 질소를 포함하는 듀와(Dewar) 플라스크를 세트하고, 포화 증기압(P0)을 P0 측정 코멘드에 의해 측정한다. P0 측정 종료 후, 분석 포트 내에 탈가스 처리된 샘플 셀을 세트하고, 샘플 질량 및 P0를 입력한다. 그 후에, BET 측정 코멘드에 의해 측정을 개시한다. 그 후에, BET 비표면적은 자동적으로 산출된다.
- [0086] [2] 처리된 자성체의 수분 흡착량 측정
- [0087] 처리된 자성체를 온도 30℃ 및 습도 80%의 환경 하에서 72시간 방치한다. 그 후에, 히라누마 산교사제의 수분 측정 장치를 사용해서 처리된 자성체의 수분 흡착량을 측정한다. 구체적으로는, 미량 수분 측정 장치 AQ-2100, 자동 가열 기화 수분 측정 시스템 AQS-2320 및 자동 수분 기화 장치 SE320을 조합해서 사용하고, 칼 피셔(Karl Fischer) 전기량 적정법에 의해 측정을 행한다. 측정 조건을 이하에 설명한다. 측정 시스템으로 인터벌(interval) 제어 시스템을 채용한다. 설정 시간을 40초로 하고, 가열 온도는 120℃로 하고, 처리된 자성체의 투입량은 2.0g으로 한다. 이 측정에 의해 단위 중량당 수분 흡착량이 얻어진다는 점을 유의해야 한다.
- [0088] (2) 처리된 자성체 중 실란 화합물의 스티렌에 의해 용출되는 성분량의 측정 방법
- [0089] 우선, 50ml 용량의 유리병에 스티렌 20g 및 처리된 자성체 1.0g을 투입한다. 그 후에, 이 유리병을 이와키 인더스트리즈사제 "KM 셰이커(Shaker)"(모델: V.SX) 내에 세트한다. 스피드를 50으로 설정하고, 유리병을 1시간 동안 진탕하여 처리된 자성체 중의 처리제를 스티렌에 의해 용출시킬 수 있다. 그 후, 처리된 자성체와 스티렌을 서로 분리하고, 진공 건조기에서 처리된 자성체를 충분히 건조시킨다.
- [0090] 건조한 처리된 자성체 및 스티렌에 의한 용출을 행하기 전의 처리된 자성체 각각에 대해서, 호리바사제 탄소/황 분석 장치 EMIA-320V로 단위 중량당 카본량을 측정한다. 스티렌에 의한 용출 전후의 카본량을 사용하여, 처리된 자성체에서 실란 화합물의 스티렌에 의한 용출물을 산출한다. EMIA-320V 측정시의 샘플의 투입량은 0.20g이고, 조연제(firework fuel)로서는 텅스텐과 주석을 각각 사용한다.
- [0091] (3) 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 카본량 측정 방법
- [0092] 처리된 자성체의 BET 비표면적에 기초한 단위 면적당 카본량은, (2)에서 얻어진 처리된 자성체의 카본량을 (1) [1]에서 얻어지는 BET 비표면적으로 나누어 산출한다.
- [0093] (4) 실란 화합물의 가수분해율 측정 방법
- [0094] 실란 화합물의 가수분해율에 대해서 설명한다. 알콕시실란에 가수분해 처리를 실시하면, 가수분해물과 미가수분해물 및 축합물로 구성되는 혼합물이 얻어진다. 하기에 설명하는 것은, 얻어지는 혼합물 중 가수분해물의 비율이다. 이 혼합물은 상기 실란 화합물에 대응한다.
- [0095] 알콕시실란의 가수분해 반응을 메톡시실란을 예로 들어 설명한다. 메톡시 실란이 가수분해 반응하면, 메톡시기는 히드록실기로 변경되고 메탄올을 생성한다. 따라서, 메톡시기의 양과 메탄올의 양의 비율을 측정함으로써, 가수분해 정도를 측정할 수 있다. 본 발명에서는, ¹H-NMR(핵자기 공명)에 의해서 상기 비율을 측정한다. 상기 구체적인 측정 방법 및 계산 방법은 메톡시실란을 예로 들어 다시 설명한다.
- [0096] 우선, 가수분해 처리 이전에 메톡시실란의 ¹H-NMR 데이터를 중클로로포름을 사용하여 측정한다.
- [0097] 따라서, 메톡시기로부터 유래하는 피크의 위치를 확인한다. 자성체를 처리하는데 사용하기 직전에 메톡시실란의 수용액을 pH 7.0 및 온도 10℃로 조정하여 가수분해를 정지시켰다. 수용액을 건조시켜, 건조된 실란 화합물

의 샘플을 얻었다. 계속해서 상기 건조된 실란 화합물에 소량의 중클로로포름을 첨가하고 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 얻었다.

- [0098] 상기 언급된 메톡시실란 자체의 메톡시기의 피크 위치를 참조하여, 가수분해된 메톡시실란 중 메톡시기로부터 유래하는 피크를 확인한다. 따라서 메톡시기로부터 유래하는 피크 면적(A) 및 메탄올의 메틸기로부터 유래하는 피크 면적(B)를 확인한다. 계속해서 하기 식에서와 같이 가수분해율을 얻는다.
- [0099] 가수분해율(%) = $B / (A + B) \times 100$
- [0100] $^1\text{H-NMR}$ 은 이하 조건에 따라 측정하였다.
- [0101] 장치: FT NMR 장치 JNM-EX400(제올사제)
- [0102] 주파수: 400MHz
- [0103] 펄스: 5.0 μs
- [0104] 주파수 범위: 10500Hz
- [0105] 적산 회수: 1024회
- [0106] 온도: 40℃
- [0107] (5) 알콕시실란을 가수분해하여 얻어지는 가수분해물 중 실록산량의 측정 방법
- [0108] (실록산율의 측정 방법)
- [0109] 본 발명에서 정의된 실록산율은, 알콕시실란을 가수분해 처리하여 얻어지는 처리물에 대한 실록산으로서 존재하는 가수분해물 성분의 비율이다. 이 측정물의 비율이 높으면, 자성체를 표면 처리할 때에 전술한 바와 같이 균일한 처리가 저해된다.
- [0110] 실란 화합물 중 구성성분의 양은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 하기에 기재된 바와 같이 측정한다.
- [0111] 아직 가수분해되지 않은 알콕시실란에 대한 GPC 차트를 얻었다. 알콕시실란에 대응하는 유지 시간을 확인한다. 이어서 자성체의 처리에 사용될 알콕시실란의 수용액을 pH 7.0 및 온도 10℃로 조정하여 가수분해 반응을 정지시킨다. pH 값을 조정하는데 아세트산, 트리에틸아민 및 이온 교환수를 이용한다. 그 후, 용액 중 실란 화합물의 농도가 약 10체적%가 되도록, 용액에 다량의 아세트니트릴을 첨가하고 혼합한다.
- [0112] 이 용액에 대한 GPC 차트를 하기 측정 조건에 따라 얻는다.
- [0113] 장치: HLC8120 GPC (검출기: RI)(도소사제)
- [0114] 컬럼: GF-310-HQ (쇼와덴코 가부시끼가이샤제)
- [0115] 유속: 1.0ml/분
- [0116] 오븐 온도: 40.0℃
- [0117] 샘플 주입량: 25 μL
- [0118] 계속해서, 실록산율의 계산 방법을 후술한다. 알콕시실란을 GPC에 의해 측정하는 경우, 도 2에 모식적으로 나타낸 차트가 얻어진다. 도 2에서, 알콕시실란을 가수분해 처리하기 전의 차트 및 알콕시실란을 가수분해 처리한 후의 차트를 각각 나타내고 있다. 도 2의 하단의 차트는 가수분해 처리 후의 알콕시실란의 차트이며, 알콕시실란, 알콕시실란의 가수분해물 및 실록산에 대응하는 피크를 나타낸다. 상기 차트를 기초로 하여, 하기 식에 의해 실록산율을 정의하고 계산한다.
- [0119] 실록산율(%) = $\gamma / \beta \times 100$
- [0120] 여기서, β 는 알콕시실란, 알콕시실란의 가수분해물 및 실록산의 피크의 전체 면적을 나타내고, γ 는 실록산의 피크 면적을 나타낸다.
- [0121] (6) 토너의 중량 평균 입경 및 입도 분포
- [0122] 토너의 중량 평균 입경(D4)은, 100 μm 의 애퍼처 튜브를 구비하는 세공 전기 저항법에 기초한 정밀 입도 분포 측

정 장치 "쿨터 카운터 멀티사이저(Coulter Counter Multisizer) 3"(등록 상표, 벡크만 쿨터사제)를 사용하고, 측정 조건 설정 및 측정 데이터 해석을 하기 위한 장치에 부속된 전용 소프트웨어 "벡크만 쿨터 멀티사이저 3 버전 3.51"(벡크만 쿨터사제)을 사용하여 측정한다. 중량 평균 입경(D4)은 실효 측정 채널수를 25,000으로 하여 측정을 행하고, 측정 데이터를 해석한다.

[0123] 측정에는 특급 염화나트륨을 이온 교환수 중에 용해하여 제조된 농도가 약 1 질량%인 전해액, 예를 들어 "이소톤(ISOTON) II"(벡크만 쿨터사제)를 사용할 수 있다.

[0124] 측정 및 해석을 실시하기 전에, 이하와 같이 전용 소프트웨어의 설정을 행해야함을 유의해야 한다.

[0125] 전용 소프트웨어의 "표준 측정 방법(SOM)의 변경 화면"에 있어서, 컨트롤 모드의 총 카운트수를 50,000 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회로 설정하고, Kd 값으로서 "입경이 10.0 μm 인 표준 입자"(벡크만 쿨터사제)를 사용해서 얻어진 값으로 설정한다. 임계치 및 노이즈 레벨은 "임계치/노이즈 레벨 측정" 버튼을 누름으로써 자동 설정한다. 또한, 커런트를 1,600 μA 로, 계인을 2로, 전해액을 이소톤 II로 설정하고, 측정 후의 애퍼처 튜브의 플래시 여부에 대해서 체크 박스에 체크 마크를 넣는다.

[0126] 전용 소프트웨어의 "펄스로부터 입경으로의 변환 설정 화면"에 있어서, 빈(bin) 간격을 대수 입경으로, 입경 bin의 개수를 256으로, 입경 범위를 2 μm 내지 60 μm 의 범위로 설정한다.

[0127] 구체적인 측정법은 이하와 같다.

[0128] [1] 멀티사이저 3 전용의 유리제 250ml 둥근 바닥 비이커에 상기 전해액 약 200ml를 충전한다. 비커를 샘플 스탠드에 세트하고, 비커 내의 전해액을 교반기 로드예에 의해 반시계 방향으로 24회전/초로 교반한다. 그 후에, 해석 소프트웨어의 "애퍼처의 플래시" 기능에 의해 애퍼처 튜브 내의 오염 및 기포를 제거한다.

[0129] [2] 유리로 만든 100ml 편평한 바닥 비이커에 상기 전해액 약 30ml를 넣는다. 이 전해액에 분산제로서 "콘타미논(Contaminon) N"(비이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제 및 유기 빌더로부터 형성되는 pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈사제)을 이온 교환수로 3 질량배로 희석한 희석액 약 0.3ml를 첨가한다.

[0130] [3] 발진 주파수 50kHz의 발진기 2개를 위상을 180°로 늦춘 상태로, 전기적 출력 120W의 초음파 분산기 "초음파 분산 시스템 테토라(Tetora) 150"(니까끼 바이오스사제)를 내장한다. 상기 초음파 분산기의 수조 내로 소정량의 이온 교환수를 충전한다. 이 수조에 상기 콘타미논 N 약 2ml를 첨가한다.

[0131] [4] 상기 [2]의 비이커를 상기 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 세트하고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그 후에, 비이커 내의 전해액의 액 수준이 초음파 분산기로부터 가능한 최대 정도의 초음파로 공진되도록 비이커의 높이 위치를 조정한다.

[0132] [5] 상기 [4]의 비이커 내의 전해액에 초음파를 조사한 상태에서, 토너 약 10mg을 비이커 내의 상기 전해액에 소량씩 첨가하고 분산시킨다. 그 후에, 추가로 60초 동안 초음파 분산 처리를 계속한다. 초음파 분산시에, 수조의 수온이 10℃ 이상 40℃ 이하가 되도록 적절히 조절해야 함을 유의해야 한다.

[0133] [6] 샘플 스탠드 내에 설치한 상기 [1]의 둥근 바닥 비이커에, 피펫을 사용해서 토너를 분산한 상기 [5]의 전해액을 적하하고, 토너의 측정 농도가 약 5%가 되게 조정한다. 그 후에, 측정되는 입자수가 50,000개가 될 때까지 측정을 실시한다.

[0134] [7] 측정 데이터를 장치 부속의 상기 전용 소프트웨어에서 분석하고, 토너의 중량 평균 입경(D4)을 산출한다. 전용 소프트웨어를 체적% 단위의 그래프를 나타내도록 설정했을 때, 전용 소프트웨어의 "분석/체적 통계값(산술 평균)" 화면의 "평균 직경"이 중량 평균 입경(D4)임을 유의해야 한다.

[0135] [실시예]

[0136] 이하, 본 발명을 제조예 및 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 실시예에서 용어 "부"는 모두 "질량부"를 나타냄을 유의해야 한다.

[0137] <미처리된 자성체의 제조>

[0138] 황산 제1 철 수용액을, 철 원소에 대하여 1.0당량의 가성 소다 용액 및 철 원소에 대하여 규소 원소 환산으로 1.5질량%의 규산 소다와 혼합했다. 따라서, 수산화 제1 철을 포함하는 수용액을 제조했다. 수용액의 pH를 9.0으로 유지하면서, 이 용액에 공기를 불어 넣어, 80℃ 이상 90℃ 이하에서 산화 반응을 행했다. 따라서, 시

드 결정을 생성시키는 슬러리 액을 제조했다. 다음에, 이 슬러리 액에 알칼리량 (가성소다의 나트륨 성분)에 대하여 1.0당량으로 황산 제1 철 수용액을 첨가했다. 그 후, 슬러리 액의 pH를 8.0으로 유지하고, 이 액에 공기를 불어 넣으면서 산화 반응을 진행시켰다. 따라서, 자성 산화철을 포함하는 슬러리 액을 얻었다. 이 슬러리를 여과 및 세정했다. 그 후, 생성물을 다시 여과했다. 그 후, 생성물을 해쇄 및 건조했다. 따라서, 미처리된 자성체를 얻었다.

[0139] <실란 화합물 1의 제조>

[0140] 이소부틸트리메톡시실란 20 질량부를 이온 교환수 80 질량부에 대하여 교반하면서 적하했다. 그 후, 이 수용액의 pH 및 온도를 각각 5.5 및 40℃로 유지하고, 이 용액을 디스퍼 블레이드를 사용해서 0.46m/s로 2시간 동안 분산시켜서 가수분해를 행했다. 따라서, 가수분해물을 함유하는 수용액인 실란 화합물 1을 얻었다. 이 실란 화합물 1의 물성을 측정했다. 그 결과, 가수분해율은 90%, 실록산율은 4%이었다. 이렇게 얻어진 실란 화합물 1의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0141] <실란 화합물 2 내지 8의 제조>

[0142] 표 1에 나타난 알콕시실란을 사용하고, 가수분해율과 실록산율이 원하는 값이 되도록, 가수분해 시간 및 수용액의 pH를 표 1에 나타난 바대로 조정한 것 이외에는, 실란 화합물 1의 제조와 동일한 방식으로, 실란 화합물 2 내지 8을 각각 얻었다. 이렇게 얻어진 실란 화합물 2 내지 8의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0143] <실란 화합물 9 내지 11의 제조>

[0144] 표 1에 나타난 바대로 가수분해 처리를 행하지 않은 알콕시실란을 실란 화합물 9 내지 11로 하였다. 실란 화합물 9 내지 11의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0145] <실란 화합물 12 내지 17의 제조>

[0146] 표 1에 나타난 알콕시실란을 사용하고, 가수분해율과 실록산율이 원하는 값이 되도록, 가수분해 시간 및 수용액의 pH를 조정한 것 이외에는, 실란 화합물 1의 제조와 동일한 방식으로, 실란 화합물 12 내지 17을 각각 얻었다. 이렇게 얻어진 실란 화합물 12 내지 17의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

실란 화합물의 물성

실란 화합물명	알콕시실란	실란 화합물 수용액의 물성		가수분해 조건		
		가수분해율 (%)	실록산율 (%)	반응 시간 (분)	온도 (°C)	pH
실란 화합물 1	이소부틸트리메톡시실란	90	4	120	40	5.5
실란 화합물 2	n-프로필트리메톡시실란	90	4	60	25	4.2
실란 화합물 3	이소부틸트리메톡시실란	90	34	120	48	5.5
실란 화합물 4	이소부틸트리메톡시실란	82	40	110	52	5.5
실란 화합물 5	이소부틸트리메톡시실란	52	28	60	52	5.5
실란 화합물 6	이소부틸트리메톡시실란	48	26	55	52	5.5
실란 화합물 7	에틸트리메톡시실란	48	26	8	20	3.3
실란 화합물 8	에틸트리메톡시실란	30	15	6	20	3.3
실란 화합물 9	에틸트리메톡시실란	0	0	-	-	-
실란 화합물 10	메틸트리메톡시실란	0	0	-	-	-
실란 화합물 11	이소부틸트리메톡시실란	0	0	-	-	-
실란 화합물 12	n-헥실트리메톡시실란	90	5	180	45	5.7
실란 화합물 13	n-헥실트리메톡시실란	90	36	180	55	5.7
실란 화합물 14	n-헥실트리메톡시실란	48	20	95	57	5.7
실란 화합물 15	n-옥틸트리메톡시실란	90	11	240	50	5.9
실란 화합물 16	n-데실트리메톡시실란	90	18	360	59	6.1
실란 화합물 17	n-데실트리메톡시실란	90	38	360	67	6.1

[0147]

[0148]

<처리된 자성체 1의 제조>

[0149]

미처리된 자성체를 헨셀 믹서 (미쯔이 미이게 머시너리(주)제)에 넣는다. 이 자성체를 34.5m/s로 분산하면서, 실란 화합물 1을 분무해서 첨가했다. 10분간 분산을 계속한 후에, 실란 화합물 1이 흡착한 자성체를 취출했다. 그 후에, 처리된 자성체를 160℃에서 2시간 정지하여 처리된 자성체를 건조하고, 실란 화합물의 축합 반응을 진행시켰다. 그 후, 이 자성체를 애퍼쳐 100 μm의 체에 통과시켰다. 따라서, 처리된 자성체 1의 샘플을 얻었다. 이 처리된 자성체 1의 물성을 측정했다. 그 결과, 수분 흡착량이 0.21mg/m²이었다. 이렇게 얻어진 처리된 자성체 1의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0150]

<처리된 자성체 2 내지 13의 제조>

[0151]

처리된 자성체 1의 제조에 있어서, 실란 화합물의 종류 및 그의 첨가량을 표 2에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는 처리된 자성체 1의 제조와 동일한 방식으로, 처리된 자성체 2 내지 13을 각각 얻었다. 이렇게 얻어진 처리된 자성체 2 내지 13의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0152]

<비교용 처리된 자성체 1의 제조>

[0153]

처리된 자성체 1의 제조에 있어서, 실란 화합물의 종류 및 그의 첨가량을 표 2에 나타난 바와 같이 변경하고, 건조 온도 및 건조 시간을 각각 180℃ 및 6시간으로 한 것 이외는 처리된 자성체 1의 제조와 동일한 방식으로

비교용 처리된 자성체 1을 얻었다. 이렇게 얻어진 비교용 처리된 자성체 1의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0154] <비교용 처리된 자성체 2의 제조>

[0155] 처리된 자성체 1의 제조에 있어서, 실란 화합물의 종류 및 그의 첨가량을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외에는 처리된 자성체 1의 제조와 동일한 방식으로 비교용 처리된 자성체 2를 얻었다. 이렇게 얻어진 비교용 처리된 자성체 2의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0156] <비교용 처리된 자성체 3의 제조>

[0157] 처리된 자성체 1의 제조에 있어서, 실란 화합물의 종류 및 그의 첨가량을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경하고, 건조 온도를 120℃로 설정한 것 이외에는 처리된 자성체 1의 제조와 동일한 방식으로 비교용 처리된 자성체 3을 얻었다. 이렇게 얻어진 비교용 처리된 자성체 3의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0158] <비교용 처리된 자성체 4 내지 11의 제조>

[0159] 처리된 자성체 1의 제조에 있어서, 실란 화합물의 종류 및 그의 첨가량을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외에는 처리된 자성체 1의 제조와 동일한 방식으로 비교용 처리된 자성체 4 내지 11을 각각 얻었다. 이렇게 얻어진 비교용 처리된 자성체 4 내지 11의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0160] <비교용 처리된 자성체 12의 제조>

[0161] 미처리된 자성체의 제조에 있어서, 자성체의 슬러리를 얻어 여과 및 세정하였다. 이 샘플의 일부를 채취하고, 이 슬러리의 함수량을 측정하였다. 계속해서, 건조시키지 않고, 이 슬러리를 물 중에 분산시켰다. 분산액의 pH를 6으로 조정하였다. 이 분산액에 자성체 100 질량부를 기준으로 0.1 질량부의 실란 화합물 11을 첨가하였다. 여기서 자성체의 질량은 건조된 샘플의 질량이다. 따라서, 자성체에 실란 커플링 처리를 행하였다. 이렇게 얻어진 소수성 자성체의 샘플을 세정, 여과 및 건조시켰다. 샘플을 다시 그라인딩하여 샘플 중에 약간 응집된 입자를 분쇄시켰다. 이렇게 비교용 처리된 자성체 12의 샘플을 얻었다. 비교용 처리된 자성체 12의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 2

자성 토너 No.	처리된 자성체 No.	실란 화합물 No.	실란 화합물 첨가량 (질량부)	수분 흡착량 (mg/m ²)	스티렌 용출률 (%)	카본 부착량 (g/m ²)
자성 토너 1	처리된 자성체 1	실란 화합물 1	3.8	0.140	15	0.08
자성 토너 2	처리된 자성체 2	실란 화합물 2	4.5	0.142	12	0.08
자성 토너 3	처리된 자성체 3	실란 화합물 1	2.5	0.141	11	0.052
자성 토너 4	처리된 자성체 4	실란 화합물 1	4.4	0.130	14	0.094
자성 토너 5	처리된 자성체 5	실란 화합물 1	5.0	0.130	15	0.105
자성 토너 6	처리된 자성체 6	실란 화합물 1	2.3	0.148	10	0.048
자성 토너 7	처리된 자성체 7	실란 화합물 3	5.0	0.172	16	0.106
자성 토너 8	처리된 자성체 8	실란 화합물 4	5.0	0.179	17	0.106
자성 토너 9	처리된 자성체 9	실란 화합물 5	5.0	0.195	20	0.104
자성 토너 10	처리된 자성체 10	실란 화합물 6	5.0	0.221	22	0.103
자성 토너 11	처리된 자성체 11	실란 화합물 7	8.0	0.231	22	0.107
자성 토너 12	처리된 자성체 12	실란 화합물 8	12.0	0.289	25	0.105
자성 토너 13	처리된 자성체 13	실란 화합물 7	3.0	0.295	22	0.04

[0162]

자성 토너 No.	처리된 자성체 No.	실란 화합물 No.	실란 화합물 첨가량 (질량부)	수분 흡착량 (mg/m ²)	스티렌 용출률 (%)	카본 부착량 (g/m ²)
비교용 자성 토너 1	비교용 처리된 자성체 1	실란 화합물 10	3.8	0.297	24	0.078
비교용 자성 토너 2	비교용 처리된 자성체 2	실란 화합물 9	11.3	0.298	26	0.2
비교용 자성 토너 3	비교용 처리된 자성체 3	실란 화합물 9	7.4	0.310	24	0.1
비교용 자성 토너 4	비교용 처리된 자성체 4	실란 화합물 11	5.7	0.315	28	0.13
비교용 자성 토너 5	비교용 처리된 자성체 5	실란 화합물 11	4.3	0.320	28	0.098
비교용 자성 토너 6	비교용 처리된 자성체 6	실란 화합물 12	1.0	0.230	25	0.026
비교용 자성 토너 7	비교용 처리된 자성체 7	실란 화합물 13	1.0	0.232	28	0.025
비교용 자성 토너 8	비교용 처리된 자성체 8	실란 화합물 14	3.2	0.260	31	0.09
비교용 자성 토너 9	비교용 처리된 자성체 9	실란 화합물 15	0.9	0.230	23	0.027
비교용 자성 토너 10	비교용 처리된 자성체 10	실란 화합물 16	0.8	0.220	23	0.026
비교용 자성 토너 11	비교용 처리된 자성체 11	실란 화합물 17	0.5	0.254	28	0.016
비교용 자성 토너 12	비교용 처리된 자성체 12	실란 화합물 11	1.0	0.320	28	0.02

[0163]

[0164]

<자성 토너 1의 제조>

[0165]

이온 교환수 720 질량부에 0.1M-Na₃PO₄ 수용액 450 질량부를 투입하고, 60℃로 가온한 후, 1.0M-CaCl₂ 수용액 67.7 질량부를 첨가하여, 분산 안정제를 포함하는 수계 매체를 얻었다.

[0166]

스티렌: 76.00 질량부

[0167]

n-부틸 아크릴레이트: 24.00 질량부

[0168]

디비닐벤젠: 0.52 질량부

[0169]

모노아조 염료 철 착체 (T-77: 호도가야 케미칼사제): 1.00 질량부

[0170]

처리된 자성체 1: 90.00 질량부

[0171]

비결정질 폴리에스테르: 3.00 질량부(비스페놀 A의 에틸렌옥시드 부가물과 테레프탈산과의 축합 반응에 의해 얻어지는 포화 폴리에스테르 수지: Mn=5,000, 산값=12mgKOH/g, Tg=68℃)

[0172]

상기 성분을 아트라이터(Attritor)(미쓰이 미이게 머시너리(주))를 사용해서 균일하게 분산 및 혼합하였다. 따라서, 단량체 조성물을 얻었다. 이 단량체 조성물을 60℃로 가온하고, 이 조성물에 파라핀 왁스(흡열 피크 톱 온도: 77.2℃) 15.0 질량부를 혼합 및 용해시켰다. 그 후, 이 혼합물에 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 4.5 질량부를 용해시켰다.

[0173]

상기 수계 매체 중에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 이 혼합물을 60℃에서 N₂ 분위기 하에서 TK 호모믹서(도

꾸슈 기가 고교제)를 사용하여 18.8m/s로 10분간 교반하여, 조립체(suspended droplet)를 형성했다. 그 후, 이 혼합물을 패들 교반 블레이드로 교반하면서 혼합물의 온도를 0.5℃/분의 속도로 70℃까지 승온하였다. 혼합물의 온도를 70℃로 유지하면서 5시간 동안 반응시켰다. 계속해서, 90℃로 승온하고, 2시간 동안 유지하였다. 그 후, 온도를 0.5℃/분의 속도로 30℃까지 서서히 냉각했다. 냉각 후, 염산을 첨가해서 생성물을 세정하였다. 최종적으로, 세정물을 여과 및 건조시켰다. 따라서, 자성 토너 입자 1의 샘플을 얻었다.

[0174] 그 후, 100 질량부의 자성 토너 입자 1과, 개수 평균 1차 입경 12nm의 소수성 실리카 미분체 1.0 질량부를 헨셀 믹서(미쯔이 미이께 머시너리(주)제)로 혼합하였다. 따라서, 중량 평균 입경(D4)이 7.0 μm의 자성 토너 1을 얻었다. 얻어진 자성 토너를 분석하였다. 그 결과, 토너는 결착 수지 100 질량부를 함유하고 있었다.

[0175] <자성 토너 2 내지 13의 제조>

[0176] 자성 토너 1의 제조에 있어서, 처리된 자성체 1 대신에 처리된 자성체 2 내지 13 중 임의의 하나를 사용한 것 이외에는 자성 토너 1의 제조와 동일한 방식으로 자성 토너 2 내지 13을 각각 얻었다. 이들 자성 토너를 분석했다. 그 결과, 토너는 결착 수지 100 질량부를 함유하고 있었다.

[0177] <비교용 자성 토너 1 내지 12의 제조>

[0178] 자성 토너 1의 제조에 있어서, 처리된 자성체 1 대신에 비교용 처리된 자성체 1 내지 12 중 임의의 하나를 사용한 것 이외에는 자성 토너 1의 제조와 동일한 방식으로 비교용 자성 토너 1 내지 12를 각각 얻었다. 이들 자성 토너를 분석하였다. 그 결과, 토너는 결착 수지 100 질량부를 함유하고 있었다.

[0179] <실시예 1>

[0180] 1. 내구 현상성 시험

[0181] 화상 형성 장치로서 LBP3000(캐논제)을 사용하고, 토너로서 자성 토너 1을 사용했다. 상온 상습 환경 하(23℃/60% RH) 및 고온 고습 환경 하(32.5℃/80% RH)에 있어서, 인자율이 4%인 가로줄 화상을 연속 모드에서 2,000장 프린트함으로써, 내구 시험을 행했다. 기록 매체로서, 기본 중량이 75g/m²의 A4 종이를 사용했음을 유의해야 한다. 내구 시험을 행하기 전과 행한 후에, 인자 용지 전체면에 솔리드 화상부를 형성한 차트를 1장 출력했다. 이 솔리드 화상을 SPI 필터를 사용하는 반사 농도계, 즉 맥베스 농도계(맥베스사제)로 측정을 행했다. 원고로서 화상 비율 5%의 차트를 사용했다. 내구 초기의 반사 농도와, 내구 시험 전후의 농도차의 2가지 관점에서 평가를 행했다.

[0182] [초기 농도의 평가 기준]

[0183] 랭크 A: 내구 시험 전의 반사 농도가 1.55 이상이다.

[0184] 랭크 B: 내구 시험 전의 반사 농도가 1.50 이상 1.55 미만이다.

[0185] 랭크 C: 내구 시험 전의 반사 농도가 1.45 이상 1.50 미만이다.

[0186] 랭크 D: 내구 시험 전의 반사 농도가 1.35 이상 1.45 미만이다.

[0187] 랭크 E: 내구 시험 전의 반사 농도가 1.35 미만이다.

[0188] [내구 시험 전후의 농도차의 평가 기준]

[0189] 랭크 A: 내구 시험 전후의 농도차가 0.03 미만이다.

[0190] 랭크 B: 내구 시험 전후의 농도차가 0.03 이상 0.10 미만이다.

[0191] 랭크 C: 내구 시험 전후의 농도차가 0.10 이상 0.25 미만이다.

[0192] 랭크 D: 내구 시험 전후의 농도차가 0.25 이상이다.

[0193] 내구 시험을 행하기 전과 행한 후에, 각각 백색 화상을 출력하고, 그 반사율을 도표 텐쇼꾸사제의 반사계 모델 TC-6DS를 사용해서 측정했다. 한편, 백색 화상 형성 전의 전사지(표준지)에 대해서도 마찬가지로 반사율을 측정했다. 필터로서 그린 필터를 사용하고, 하기 식으로부터 흐려짐(fogging)을 산출했다.

[0194] 흐려짐(반사율)(%) = 표준지의 반사율(%) - 백색 화상 샘플의 반사율(%)

[0195] 흐려짐은 얻어진 흐려짐 값의 최대치를 사용해서 이하의 판단 기준에 따라서 평가했다.

- [0196] [호려짐의 평가 기준]
- [0197] 랭크 A: 호려짐이 0.5% 미만이다.
- [0198] 랭크 B: 호려짐이 0.5% 이상 1.5% 미만이다.
- [0199] 랭크 C: 호려짐이 1.5% 이상 3.0% 미만이다.
- [0200] 랭크 D: 호려짐이 3.0% 이상이다.
- [0201] 2. 클리닝성 시험
- [0202] 클리닝성 시험은 저온 환경 하(0℃/약 15% RH)에서 행했다. 저온 환경 하에서, 클리닝 블레이드가 단단해지고, 잠상 담지체의 표면을 안정되게 긁어 취하기 어려운 상황이 된다. 저온 환경은 클리닝 블레이드를 충분히 식힌 후에 간헐 모드에 따라서 화상 출력이 행해지는 경우, 블레이드에 큰 토크가 걸리기 때문에, 특히 엄격한 평가 환경이 된다.
- [0203] 자성 토너 1을 저온 환경 하에 24시간 방치한 후에, LBP3000(캐논제)을 사용해서 인자율이 4%인 가로줄을 7초/매의 간헐 모드에 따라서 100장 프린트했다. 얻어진 가로줄 화상을 육안으로 평가하고, 하기 기준에 의해 클리닝성을 판단했다. 클리닝 불량 발생하면 빠져나간 토너가 화상 담지체에 잔류하여, 토너가 잔류하는 부분이 대전되지 않기 때문에, 프린트 화상에 흑색 줄무늬가 관찰된다.
- [0204] 랭크 A: 프린트에 흑색 줄무늬가 발생한 것은 보이지 않는다.
- [0205] 랭크 B: 프린트 중, 경미한 흑색 줄무늬가 발생한 것이 10장 이하이다.
- [0206] 랭크 C: 프린트 중, 경미한 흑색 줄무늬가 발생한 것이 11장 이상이다.
- [0207] 랭크 D: 프린트 중, 경미한 흑색 줄무늬가 발생한 것이 11장 이상이고, 더 길은 흑색 줄무늬가 발생한 출력물이 일부 있다.
- [0208] 자성 토너 1에 대해서 상기와 같은 평가를 행했다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0209] <실시에 2 내지 13>
- [0210] 자성 토너 1 대신에 자성 토너 2 내지 13 중 어느 하나를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 내구 현상성 시험 및 클리닝성 시험을 행했다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0211] <비교예 1 내지 12>
- [0212] 자성 토너 1 대신에 비교용 자성 토너 1 내지 12 중 어느 하나를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 내구 현상성 시험 및 클리닝성 시험을 행했다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

실시에 No.	내구 현상성					클리어성
	상온 상습		고온 고습			
	초기 화상 농도	내구 전후의 농도차	초기 화상 농도	내구 전후의 농도차	흐려짐	
실시에 1	A(1.57)	A(0.01)	A(1.57)	A(0.02)	A(0.2)	A
실시에 2	A(1.57)	A(0.01)	A(1.57)	A(0.02)	B(1.0)	A
실시에 3	A(1.56)	A(0.01)	B(1.54)	A(0.02)	A(0.2)	A
실시에 4	A(1.57)	A(0.01)	A(1.56)	A(0.02)	A(0.2)	A
실시에 5	A(1.57)	A(0.01)	A(1.56)	B(0.03)	A(0.2)	B
실시에 6	A(1.55)	A(0.01)	C(1.48)	B(0.04)	A(0.2)	A
실시에 7	A(1.56)	A(0.01)	B(1.53)	B(0.05)	A(0.3)	B
실시에 8	B(1.53)	A(0.01)	C(1.48)	B(0.06)	B(1.1)	B
실시에 9	A(1.55)	A(0.02)	C(1.47)	B(0.05)	B(1.1)	B
실시에 10	B(1.51)	B(0.04)	C(1.46)	C(0.15)	B(1.1)	B
실시에 11	B(1.51)	B(0.05)	C(1.45)	C(0.15)	C(2.1)	C
실시에 12	B(1.50)	B(0.05)	D(1.42)	C(0.17)	C(2.1)	C
실시에 13	D(1.38)	B(0.05)	D(1.40)	C(0.19)	C(2.5)	C

[0213]

실시예 No.	내구 현상성					클리닝성
	상온 상습		고온 고습			
	초기 화상 농도	내구 전후의 농도차	초기 화상 농도	내구 전후의 농도차	흐려짐	
비교예 1	D(1.35)	B(0.08)	E(1.3)	C(0.24)	C(2.9)	D
비교예 2	D(1.35)	C(0.23)	E(1.31)	D(0.32)	B(1.3)	C
비교예 3	D(1.35)	C(0.22)	E(1.30)	D(0.33)	B(1.3)	C
비교예 4	E(1.30)	C(0.22)	E(1.31)	D(0.35)	B(1.4)	C
비교예 5	E(1.33)	C(0.23)	E(1.30)	D(0.35)	B(1.4)	D
비교예 6	C(1.47)	B(0.05)	D(1.38)	C(0.23)	C(2.2)	D
비교예 7	D(1.35)	B(0.06)	E(1.34)	C(0.23)	C(2.5)	D
비교예 8	D(1.36)	C(0.15)	E(1.30)	D(0.30)	D(3.7)	D
비교예 9	D(1.36)	B(0.08)	D(1.36)	C(0.15)	C(2.2)	D
비교예 10	D(1.36)	B(0.09)	D(1.36)	C(0.2)	C(2.3)	D
비교예 11	D(1.35)	C(0.24)	E(1.32)	D(0.33)	D(3.9)	D
비교예 12	E(1.28)	C(0.22)	E(1.30)	D(0.31)	B(1.4)	C

[0214]

[0215] 본 발명은 예시적인 실시형태를 참조로 하여 기재되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시형태에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조물 및 기능을 포함하도록 최대한 넓은 범위로 해석되어야 한다.

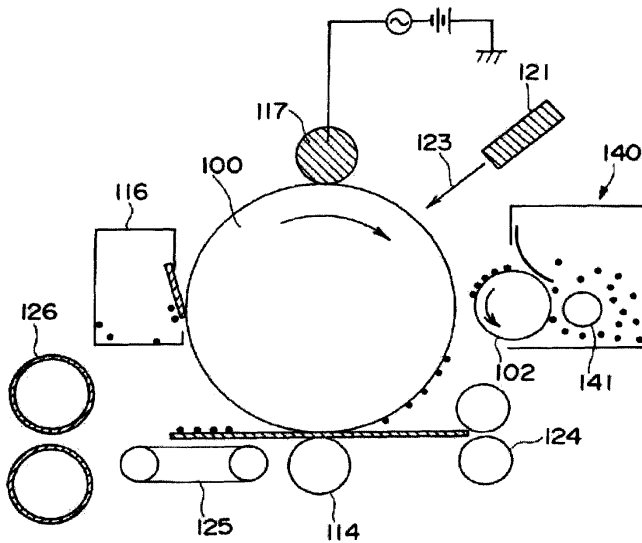
[0216] 본 출원은 그 전문이 본원에 참조문헌으로 포함되는 2009년 4월 15일자 출원된 일본 특허 출원 제2009-99253호의 이익을 청구한다.

부호의 설명

[0217] 100: 정전 잠상 담지체(감광체)
102: 토너 담지체
114: 전사 부재(전사 롤러)
116: 클리너
117: 접촉 대전 부재(대전 롤러)
126: 정착 유닛
140: 현상기

도면

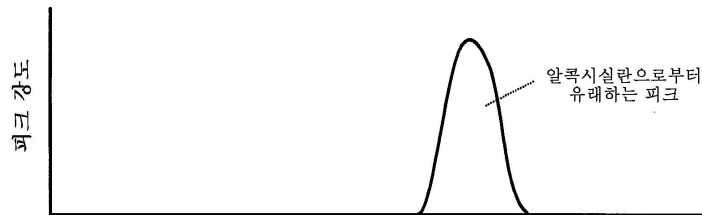
도면1



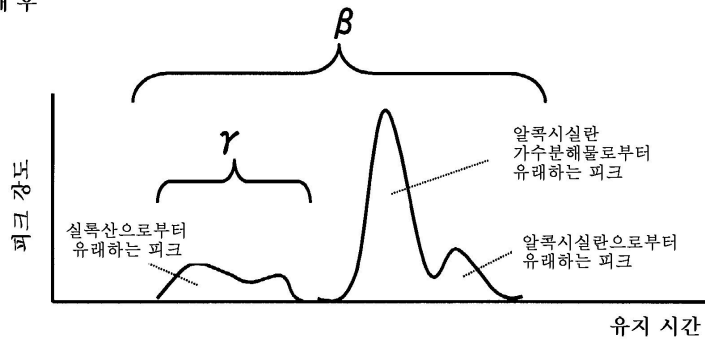
도면2

알콕시실란의 모식적 GPC 차트

(1) 가수분해 전



(2) 가수분해 후

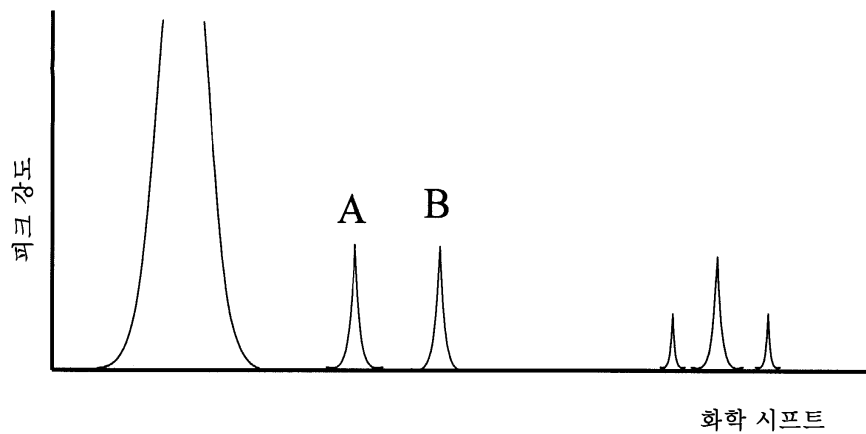


β: 알콕시실란, 알콕시실란 가수분해물 및 실록산으로부터 유래하는 전체 피크 면적

γ: 실록산으로부터 유래하는 피크 면적

도면3

알콕시실란의 $^1\text{H-NMR}$ 의 모식적 차트



A: 알콕시기로부터 유래하는 피크

B: 알킬알코올로부터 유래하는 피크