



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월08일  
(11) 등록번호 10-1262011  
(24) 등록일자 2013년05월02일

- (51) 국제특허분류(Int. C1..)  
G03G 9/113 (2006.01) G03G 9/10 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7015568
- (22) 출원일자(국제) 2008년12월18일  
심사청구일자 2010년07월14일
- (85) 번역문제출일자 2010년07월14일
- (65) 공개번호 10-2010-0092060
- (43) 공개일자 2010년08월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/073674
- (87) 국제공개번호 WO 2009/081999  
국제공개일자 2009년07월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2007-328708 2007년12월20일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현  
JP2005270955 A\*  
JP2006163373 A\*
- \*는 심사관에 의하여 인용된 문현
- (73) 특허권자  
캐논 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
- (72) 발명자  
오까모도 나오끼  
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
바바 요시노부  
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 3 항

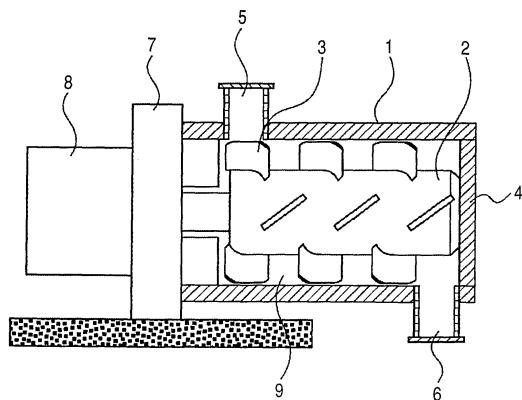
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 전자사진 캐리어의 제조 방법 및 그 방법을 이용하여 제조된 전자사진 캐리어

### (57) 요 약

케이싱의 표면 상의 복수의 교반 블레이드를 갖는 회전체를 회전시킴으로써 수지 조성물의 전자사진 캐리어 코어 표면들을 코팅하는 방법에서, 회전체와 케이싱 사이에 한정된 공간에 코팅 처리물이 50% 내지 98%의 충전률로 도입되고; 코팅 처리 시, 보내지고 되돌려보내지면서, 전자사진 캐리어 코어 표면들이 수지 조성물로 코팅 처리되고, 전자 캐리어 코어들과 수지 조성물들은, 코팅 처리시에, 특정 온도 T(C) 이하로 온도제어된다. 이 방법은 전자사진 캐리어 코어 표면들이 더욱 균일하게 코팅 수지로 코팅되는 것을 가능하게 한다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이시가미 고

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

엔도 도모꼬

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 수지 조성물로 캐리어 코어들이 코팅 처리된 전자사진 캐리어의 제조 방법이며,

상기 제조 방법은, 복수의 교반 블레이드를 표면에 갖는 회전체와, 상기 교반 블레이드 각각과 내벽 사이에 간극을 두고 제공된 케이싱을 갖는 장치를 사용하여, 상기 회전체를 회전시켜, 상기 전자사진 캐리어 코어들과 상기 수지 조성물로 구성된 코팅 처리물을 혼합하면서, 상기 전자사진 캐리어 코어 표면에 상기 수지 조성물의 코팅층을 형성하는 방법이고,

상기 회전체와 상기 케이싱 사이에 한정된 공간에 도입되는 상기 코팅 처리물은 충전율이 50체적% 이상, 98체적% 이하이고;

코팅 처리 시에, 상기 전자사진 캐리어 코어들과 상기 수지 조성물은, 상기 복수의 교반 블레이드 중 일부의 교반 블레이드에 의해, 상기 회전체의 축 방향의 한쪽 방향으로 보내지고, 상기 복수의 교반 블레이드의 나머지 교반 블레이드 중 적어도 일부에 의해, 상기 회전체의 축 방향의 반대쪽 방향으로 되돌려보내지고, 보내지고 되돌려보내지면서 상기 전자사진 캐리어 코어 표면들이 상기 수지 조성물로 코팅 처리되고,

상기 전자사진 캐리어 코어들과 상기 수지 조성물은 코팅 처리 시에, 하기 수학식 1을 만족하는 범위 내의 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 로 온도가 조절되고,

<수학식 1>

$$T \leq T_g + 20$$

$T_g$ 는 상기 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이 온도( $^{\circ}\text{C}$ )인, 전자사진 캐리어의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 분체 형상으로 상기 장치에 공급되고, 코팅 처리되기 전의 상기 수지 조성물의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Db(\mu\text{m})$ 로 표현하고, 상기 전자사진 캐리어 코어들의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Dc(\mu\text{m})$ 로 표현할 경우,  $Db/Dc$ 의 값이 하기 수학식 2를 만족하는, 전자사진 캐리어의 제조 방법.

<수학식 2>

$$0.10 \leq Db/Dc \leq 50$$

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 적어도 수지 성분과, 개수 평균 입경(D1)이  $0.01\mu\text{m}$  이상  $3.00\mu\text{m}$  이하인 미립자들을 갖는, 전자사진 캐리어의 제조 방법.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

## 명세서

## 기술분야

- [0001] 본 발명은, 정전 잡상 담지체 상에 형성된 정전 잡상을 2성분계 현상제로 현상하여, 정전 잡상 담지체 상에 토너상을 형성하기 위한 현상 방법에 사용되는 전자사진 캐리어(전자사진을 위한 캐리어)의 제조 방법 및 상기 제조 방법을 사용하여 제조된 전자사진 캐리어에 관한 것이다.

## 배경기술

- [0002] 최근, 전자사진법에 사용되는 2성분계 현상제는, 오피스 용도의 컬러 화상 형성으로의 시프트의 가속화, 그래픽 시장에 적합한 화상의 고선명화, 경인쇄(light-duty printing)에 적합한 고속화 등의 상업적 니즈를 만족하기 위해서, 전자사진에서 사용되는 2성분계 현상제가 성능면으로부터의 보다 향상된 고화질 및 보다 향상된 고안정성을 획득하기 위해 요구된다.

- [0003] 현재 상태의 상황에서, 그러한 2성분계 현상제를 구성하는 전자사진 캐리어는, 폐라이트 입자 표면이나 자성체 분산형 수지 코어 표면을 코팅 수지로 코팅하여 얹어진 코팅된 캐리어가 주류이다. 코트층은, 예를 들어, 토너가 안정한 대전량 분포를 갖게 하고, 전자사진 캐리어로부터 감광체로 전하가 주입되는 것을 막는 역할을 한다. 그러나, 전자사진 캐리어 코어 표면을 코팅 수지로 코팅하는 것에 관해서는 아직 연구가 충분하게 이루어지지 않아서, 코팅을 균일하게 행하는 방법에 관련되는 문제나 과제는 아직 많이 남아있다.

- [0004] 종래의 전자사진 캐리어의 제조 방법은, 전자사진 캐리어 코어와 코팅 수지 용액을 교반시키고 코팅 수지 용액의 용매를 교반시키면서 휘발시켜, 전자사진 캐리어 코어 표면에 코팅 수지를 코팅하는 소위 침지법을 포함한다. 전자사진 캐리어 코어에 의해 유동층을 형성하면서 스프레이 노즐에 의해 전자사진 캐리어 코어 상에 코팅 수지 용액을 분사하여, 전자사진 캐리어 코어 표면을 코팅 수지로 코팅하는 방법도 이용가능하다. 그러한 습식 코팅법이 널리 행해진다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 습식 코팅법에는, 용매가 휘발할 때에 전자사진 캐리어 입자가 합일되는 경향이 있다는 문제가 있었다. 한번 합일된 전자사진 캐리어 입자들이 교반의 결과로 해체되면, 전자사진 캐리어 코어 표면이 그러한 해체된 입자들의 면에 노출되어, 전술한 바와 같이 전하가 전자사진 캐리어로부터 감광체로 주입되는 현상인, 소위 리크가 발생하기 쉽다. 그러한 리크가 발생하면, 감광체의 표면 전위는 현상 바이어스에 수렴하여 현상 콘트라스트를 확보하지 못하여 화상에 빈 영역이 생길 수 있다. 또한, 전자사진 캐리어 코어 표면이 노출된다는 사실은, 토너가 특히 고온 다습한 환경에서 전하를 유지할 수 없게 하여, 토너가 장시간 경과 후에 대전성이 낮아지기 때문에 불량 화상 등이 초래되는 경향이 있다.

- [0006] 또, 습식 코팅법에서는, 전자사진 캐리어 입자들이 합일되면, 수율도 낮아지는 경향이 있다. 통상 전자사진 캐리어 제법의 최종 단계에서 분급을 행한다. 이것은 합일되고, 또한 해체되지 않은 전자사진 캐리어 입자들이 제거되는 것으로 되기 때문이다. 또한 용매를 완전하게 제거하기 위한 건조 단계도 필요하고, 이것은 택트 타임의 연장의 요인이 될 수 있다. 그리하여, 생산면에서도 습식 코팅법에 관해서는 아직 많은 과제가 남아있다.

- [0007] 따라서, 상기 습식 코팅법이 갖는 과제를 해결할 수 있는 방법으로서, 건식 코팅법이 제안되어 있다. 예를 들어, 고속 교반 혼합기에 의해, 분체 형상의 코팅 처리물을 혼합 및 교반하면서, 코팅 처리물에 함유되는 코팅 수지의 유리 전이점(Tg) 이상으로 열적으로 처리해서 캐리어를 얹는 방법이 개시되어 있다(일본 공개 특허 평 09-160307호). 그러나, 이 방법에서는, 장치 내부 전체를 재킷으로 가열하여, 코팅 처리물 전체의 온도가 코팅 처리물에 함유된 코팅 수지의 Tg 이상이 될 수 있어서, 상술한 바와 같이 전자사진 캐리어 입자들이 합일되는 경향이 있다. 그리하여, 이 방법은 입자들이 균일하게 코팅되어야 한다는 점에서 아직 불충분하다.

- [0008] 기계적 충격력에 의해 건식 코트를 행하는 방법도 제안되어 있다(일본 공개 특허 소63-235959). 예를 들어, 로터와 라이너를 갖는 표면 처리 장치를 사용하여, 자성체 입자의 표면에 자성체 입자의 입경의 1/10 이하의 입경을 갖는 수지 입자를 코팅시키는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는, 코팅 처리용의 장치와는 다른 장치를 사용해서 캐리어 표면 상에 수지 입자를 분산시키고 있어, 분산용의 장치가 추가로 필요하게 된다는 단점이 있다. 분산용의 장치를 사용하지 않을 경우에는, 수지 입자가 캐리어 코어로부터 유리된 상태로 유지되어, 수지 입자로 캐리어 코어 표면에의 처리를 양호하게 행하는 것은 곤란하다. 또한, 코팅 처리용의 장치와는 다른 장치를 사용해서 수지 입자를 캐리어 코어 표면에 부착시켜도, 수지 입자가 캐리어 코어 표면에 완전히 부착될 수 없을 만큼 많은 양이 공급되었을 때에는, 초과되는 수지 입자는 유리된 상태로 남겨질 수 있기 때문에, 코팅 처

리를 균일하게 행하는 것은 어렵다. 따라서, 이 방법에서는 공급 시 코팅량이 제한되어, 토너의 대전량 제어나, 전자사진 캐리어로부터 감광체로의 전하의 주입을 억제하는 것은 어려워질 수 있다.

[0009] 또한, 기계적 충격력을 사용한 분체 처리 방법으로서, 회전 블레이드형의 장치가 갖는 이점을 대부분 살리면서, 종래에 얻을 수 없었던 강력한 충격력을 인가하는 분체 처리 방법이 제안되어 있다(일본 공개 특허 제2005-270955호). 이 방법에 따르면, 입자들을 혼합하고 건조하는 처리뿐만 아니라, 입자들을 복합화(융합화), 입자 표면 개질, 입자 표면 평활화, 입자 형상 제어(입자 구형화) 등을 위한 처리를 다양하게 행할 수 있다. 그러나, 이 방법을, 전자사진 캐리어 코어 표면에 수지 조성물을 건식 코팅법으로 코팅하기 위한 처리를 실행하는 데 사용할 수 있도록 하기 위해서는, 처리 조건 등에 관한 검토가 여전히 불충분했다.

[0010] 본 발명의 목적은, 전자사진 캐리어 코어 표면을 코팅 수지로 더욱 균일하게 코팅하는 것이다. 그리하여, 전자사진 캐리어 코어로부터 감광체로의 전하의 주입 현상인 리크를 방지할 수 있는 전자사진 캐리어, 및 고온다습한 환경에 방치된 후에도 대전성이 저하되는 것을 억제할 수 있는 토너를 얻는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 목표는 하기에 기술된 것과 같이 구성된 본 발명에 의해 달성된다.

[0012] 즉, 본 발명은 (1) 적어도 수지 조성물로 캐리어 코어들이 코팅 처리된 전자사진 캐리어의 제조 방법에 관련되고,

[0013] 제조 방법은, 복수의 교반 블레이드를 표면에 갖는 회전체와, 교반 블레이드 각각과 내벽 사이에 간극을 두고 제공된 케이싱을 갖는 장치를 사용하여, 회전체를 회전시켜, 전자사진 캐리어 코어들과 수지 조성물로 구성된 코팅 처리물을 혼합하면서, 수지 조성물로 전자사진 캐리어 코어 표면들을 코팅 처리하는 방법이고,

[0014] 회전체와 케이싱 사이에 한정된 공간에 도입되는 코팅 처리물은 충전율이 50체적% 이상, 98체적% 이하이고;

[0015] 코팅 처리 시에, 전자사진 캐리어 코어들과 수지 조성물은, 복수의 교반 블레이드 중 일부의 교반 블레이드에 의해, 회전체의 축 방향의 한쪽 방향으로 보내지고, 복수의 교반 블레이드의 나머지 교반 블레이드 중 적어도 일부에 의해, 회전체의 축 방향의 반대쪽 방향으로 되돌려보내지고, 보내지고 되돌려보내지면서 전자사진 캐리어 코어 표면들이 수지 조성물로 코팅 처리되고,

[0016] 전자사진 캐리어 코어들과 수지 조성물은 코팅 처리 시에, 하기 수학식 1을 만족하는 범위 내의 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 로 온도가 조절되고,

[0017] <수학식 1>

$$T \leq T_g + 20$$

[0018]  $T_g$ 는 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이 온도( $^{\circ}\text{C}$ )이다.

[0019] 본 발명은 (2) 상기 (1)에 기술된 것과 같은 전자사진 캐리어의 제조 방법에 관련되고, 수지 조성물은 분체 형상으로 장치에 공급되고, 코팅 처리되기 전의 수지 조성물의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Db(\mu\text{m})$ 로 표현하고, 전자사진 캐리어 코어들의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Dc(\mu\text{m})$ 로 표현할 경우,  $Db/Dc$ 의 값이 하기 수학식 2를 만족한다.

[0020] <수학식 2>

$$0.10 \leq Db/Dc \leq 50$$

[0021] 본 발명은 (3) 상기 (1) 또는 (2)에 기술된 것과 같은 전자사진 캐리어의 제조 방법에 관련되고, 수지 조성물은 적어도 수지 성분과, 개수 평균 입경(D1)이  $0.01 \mu\text{m}$  이상  $3.00 \mu\text{m}$  이하인 미립자들을 갖는다.

[0022] 본 발명은(4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기술된 것과 같은 전자사진 캐리어의 제조 방법에 의해 제조된 전자사진 캐리어에 관련된다.

[0023] 본 발명은 (5) 상기 (4)에 기술된 것과 같은 전자사진 캐리어에 관련되고, 체적 기준의 50% 입경(D50)이  $15.0 \mu\text{m}$  이상  $100 \mu\text{m}$  이하이고, 진비중이  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  이상  $5.2\text{g}/\text{cm}^3$  이하이다.

## 발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 전자사진 캐리어 코어 표면이 코팅 수지로 더욱 균일에 가까운 상태로 코팅될 수 있다. 또한, 이것은, 전자사진 캐리어 코어로부터 감광체로의 전하의 주입 현상인 리크의 방지를 가능하게 할 수 있고, 고온 다습한 환경에 방치된 후 토너 대전량 저하를 억제하는 것을 가능하게 한다.

[0027] 본 발명의 다른 특징은 첨부 도면을 참조하여 예시적인 실시예의 하기의 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 전자사진 캐리어의 제조 방법에 사용할 수 있는 코팅 장치의 일례를 도시하는 도면이다.

도 2a, 도 2b, 도 2c, 및 도 2d는 본 발명의 전자사진 캐리어의 제조 방법에 사용될 수 있는 코팅 장치에 사용되는 교반 블레이드가 어떻게 구성되는지를 도시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 전자사진 캐리어의 비저항을 측정하는 측정 장치의 일례를 도시하는 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명을 실시하기 위한 형태를 하기에서 상세하게 설명한다.

[0030] 우선, 본 발명의 전자사진 캐리어의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명의 전자사진 캐리어의 제조 방법은, 소위 건식 코팅법이다. 도 1 및 도 2a에 도시된 건식 코팅 장치를 참조하여 본 발명을 하기에서 설명한다.

[0032] 우선, 투입구(5)를 통하여, 전자사진 캐리어 코어 및 수지 조성물을 갖는 코팅 처리물을 장치에 공급한다. 케이싱(1)과 회전체(2) 사이에 한정된 공간(9)에 도입되는 코팅 처리물의 충전율은 50체적% 이상, 98체적% 이하이다. 이것은, 전자사진 캐리어 코어 표면이 수지 조성물로 균일하고 신속하게 코팅될 수 있다는 이점의 관점에서 바람직하다. 충전율이 70체적% 내지 96체적%인 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[0033] 여기서 충전율이라는 것은, 케이싱(1)과 회전체(2) 사이에 한정된 공간(9)의 용적에 대한 코팅 처리물의 체적의 비율을 일컫는다.

[0034] 코팅 처리물의 충전율이 50체적% 이상일 경우에는, 회전체(2) 표면에 제공된 교반 블레이드(3)로 코팅 처리물에 충격을 가하고, 그에 더하여 코팅 처리물 성분들이 서로 차례로 충격을 가하게 된다. 그리하여, 코팅 처리물의 캐리어 코어의 표면이 적절하게 가열되어 처리되기 쉬운 상태가 되고, 그리하여, 케이싱(1)과 교반 블레이드(3) 사이의 미소 간극에서 코팅 처리가 효율 좋고, 균일하게 행해질 수 있다. 또한, 그러한 코팅 처리물의 높은 충전율 때문에, 처리량이 많아 바람직할 수 있다. 코팅 처리물의 충전율이 50체적% 미만일 경우에는, 코팅 처리물 성분들이 서로 불충분하게 충격을 가하여 균일한 코팅 처리를 행하는 것을 어렵게 할 수 있다. 또한, 코팅 처리물의 충전율이 50체적% 이상이란 조건은, 기계식 충격력을 이용하는 코팅 처리에 대하여 일반적으로 설정되는 조건에서보다 높은 충전율이다. 통상은 이러한 높은 충전율에서 코팅 처리가 행해지지 않는다. 한편 코팅 처리물의 충전율이 98체적%를 초과하면, 코팅 처리물의 혼합이 어려워질 수 있거나, 장치의 구동에 큰 토크가 필요한 경향이 있다.

[0035] 코팅 처리물을 장치에 공급하는 방법으로서, 전자사진 캐리어 코어와 코팅용의 수지 조성물은 따로따로 공급되거나, 공급되기 전에 혼합될 수 있다. 본 발명의 건식 코팅법에서는, 코팅 처리물의 성분들이 서로 충분히 충돌할 수 있어서, 코팅 처리물 성분들을 장치에 따로따로 투입할 때에도 양호한 코팅 처리가 행해질 수 있다는 장점이 있다.

[0036] 다음에, 코팅 처리물은, 케이싱(1)과 교반 블레이드(3)의 미소 간극에서 코팅 처리되는 동안, 회전체(2)의 표면 상에 복수개 제공된 교반 블레이드(3)에 의해 교반 및 혼합되어, 토출구(6)를 통하여 장치로부터 배출된다. 또한, 도 1에 있어서는, 회전체(2)는, 하방에 위치하는 교반 블레이드가 도면 상에서 보여지는 전방면을 통해서 상방으로 이동하는 방향으로 회전한다. 여기서, 회전체(2) 표면 상의 교반 블레이드(3a)(도 2a 참조)는, 회전체(2)의 축 방향(투입구(5)측으로부터 토출구(6)측으로)으로 코팅 처리물을 보내기 위한 보내기 교반기(forward agitation)로서 작용하고, 교반 블레이드(3b)는, 회전체(2)의 축 방향의 역방향(토출구(6)측으로부터 투입구(5)측으로)으로 코팅 처리물을 되돌려보내기 위한 복귀 교반 기구(return agitation mechanism)로서 작용한다.

[0037] 이러한 기구에 의해, 코팅 처리물은 반복적으로 보내지고 되돌려보내져, 케이싱(1) 내에서의 코팅 처리물의 이

동 경로가 복잡해질 수 있고 또한 길어질 수 있다. 이러한 방식으로 보내지고 되돌려보내짐으로써, 코팅 처리물이 교반 블레이드(3)와 충돌하고, 또한 코팅 처리물의 성분들이 서로 충분히 충돌하고, 둘 다 더욱 충분하게 충돌하고, 이것은 케이싱(1)과 교반 블레이드들 사이의 미소 간극에서 더욱 효율적인 코팅 처리를 가능하게 한다. 그 결과, 전자사진 캐리어 코어 표면이 수지 조성물로 균일하고 신속하게 코팅될 수 있게 된다.

[0038] 또한, 코팅 처리 동안, 코팅 처리물은 케이싱(1)과 회전체(2) 사이에 한정된 공간(9)에서, 하기 식 1을 만족하는 범위 내의 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 에서, 온도가 제어된다.

[0039] <수학식 1>

$$T \leq T_g + 20$$

[0040]  $(T_g$ 는 상기 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이 온도( $^{\circ}\text{C}$ )임)

[0042] 여기서, 코팅 처리 동안의 코팅 처리물의 온도(즉, 재료 온도(material temperature))는, 코팅 처리 동안의 케이싱 내부의 분위기 온도를 나타낸다. 구체적으로 말하자면, 코팅 처리 시의 열이력을 검사하기 위해 케이싱(1)의 내벽 표면에 열전대(thermocouple)를 부착했을 때 측정된 최고 온도이다.

[0043] 종래의 열적인 건식 코팅법의 경우, 코팅 처리 시의 재료 온도는, 수지 성분의  $T_g$ 보다 어느 정도 높을 필요가 있고, 그 때문에 장치 전체가 가열된다. 그러나, 재료 온도를 높게 할수록, 코팅 처리물의 편재나 체류가 발생하기 쉬워져, 전자사진 캐리어 코어들의 합일이 촉진된다. 한편, 재료 온도를 낮게 하면, 코어 입자가 수지 조성물로 불충분하게 코팅될 수 있다. 그리하여, 합일의 억제와 균일한 코팅 처리를 달성하는 것은 매우 어려웠다.

[0044] 이와는 대조적으로, 본 발명에서는, 재료 온도(케이싱 내부의 분위기 온도)를 수지 성분의  $T_g$ 보다 낮게 해도 균일한 코팅 처리를 가능하게 하였다. 이 이유로서는, 본 발명의 코팅 처리물의 충전율(%)과 보내기/되돌려보내기 기구에 의해, 케이싱(1) 및 교반 블레이드(3)와 코팅 처리물을 충돌시키고, 또한 코팅 처리물의 성분들이 효과적으로 빈번히 서로 충돌하여, 코팅 처리물의 온도가 국소적으로만 수지 성분의  $T_g$ 보다 높게 되기 때문이라고 생각된다. 그 후, 코팅 처리물의 성분들이 서로 효과적으로 빈번히 충돌되어, 재료 온도(케이싱 내부의 분위기 온도)를 수지 성분의  $T_g$ 보다 그다지 높게 하지 않고도, 양호한 코팅 처리를 가능하게 하고, 입자들의 합일을 억제하는 것을 가능하게 하였다.

[0045] 그리하여 본 발명에서는, 재료 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 를  $T_g+20(^{\circ}\text{C})$  이하로 제어함으로써, 전자사진 캐리어 입자의 합일을 방지하는 것과 균일하고 신속한 코팅 처리를 행하는 것을 높은 수준에서 달성하는 것이 가능하게 되었다. 그렇지만, 재료 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 를  $T_g+20(^{\circ}\text{C})$ 보다 높게 하면, 종래의 열적 건식 코팅법과 마찬가지로, 전자사진 캐리어 입자들이 합일되기 쉬워질 수 있다. 또, 케이싱(1)의 내벽이나 교반 블레이드(3)의 표면에의 수지 성분의 융착이나 고착이 발생할 수도 있다. 재료 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 는 수지 성분의  $T_g$  이하인 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 재료 온도  $T(^{\circ}\text{C})$ 의 하한값은, 특별히 엄밀하게 한정될 수는 없지만, 온도 제어의 용이성을 고려하면  $-20^{\circ}\text{C}$  일 수 있다.

[0046] 코팅 처리물의 재료 온도를 제어하기 위해서는, 열 제어 매체를 흘려 보낼 수 있는 재킷(4)을 갖는 회전체나 케이싱을 사용하는 것이 바람직하다. 열 제어 매체로서는, 냉각수, 열수, 스텀 또는 오일 등의 유체를 사용할 수 있다.

[0047] 또, 회전체(2)의 표면 상에 제공된 교반 블레이드(3)의 위치 관계로서는, 하기의 방식으로 배치되는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 각 교반 블레이드(3a)는, 투입구(5)측의 예지부 위치에서, 투입구(5)측의 인접하는 다른 교반 블레이드(3b)의 배출구(6)측의 단부 위치와, 축 방향의 위치에서, 겹치는 것이 바람직하다. 즉, 도2a에서, 교반 블레이드(3a)의 예지부 위치로부터 수직 방향으로 선을 그으면, 인접하는 교반 블레이드(3a)와 교반 블레이드(3b)가 서로 폭  $d$ 만큼 겹치는 위치 관계를 교반 블레이드들이 갖는 것이 바람직하다. 다른 교반 블레이드들에도 동일한 위치 관계가 적용된다. 교반 블레이드(3a)와 교반 블레이드(3b)가 이 위치 관계에 있으면, 코팅 처리물이 교반 블레이드(3a)의 예지로부터 교반 블레이드(3b)의 예지로 쉽게 이동할 수 있어, 회전체(2)가 회전될 때, 코팅 처리를 더욱 효과적으로 보내고 되돌려보낼 수 있다.

[0048] 본 발명의 전자사진 캐리어의 제조 방법에 사용되는 교반 블레이드(3)의 형상으로서, 도 2a, 도 2b, 도 2c 및 도 2d에 도시된 것과 같은 것을 채택할 수 있다. 도 2a에 도시된 바와 같은, 교반 블레이드들(3a 및 3b)과 같은 보내기 및 복귀 교반 블레이드들 이외에, 도 2b 및 도 2c에 도시된 바와 같은 회전체의 축 방향과 동일 방향

으로 배치된 교반 블레이드(3c)가 제공될 수 있다. 또한, 교반 블레이드(3)는 그 형상으로서, 도 2d에 도시된 바와 같은 패들 형상을 가질 수도 있다. 또, 교반 블레이드의 각도에 관해서는, 코팅 처리물의 입경, 진비중, 및 유동성에 따라서 적절히 조정 가능하다.

[0049] 전자사진 캐리어의 제조에 있어서, 수지 조성물은 분체 형상으로 장치에 공급되는 것이 바람직할 수 있다. 종래의 전식 코팅법의 경우, 코팅 처리에 제공되며 전의 수지 조성물의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Db(\mu\text{m})$ 로 표현하고, 전자사진 캐리어 코어의 체적 기준의 50% 입경(D50)을  $Dc(\mu\text{m})$ 로 표현했을 때,  $Db/Dc$ 의 값은 0.10 미만인 것이 일반적이었다. 이것은, 수지 조성물의 입경을 전자사진 캐리어 코어의 입경에 비교해서 많이 작게 하여 전자사진 캐리어 코어와 수지 조성물 사이의 부착력을 향상시키지 않으면, 기계식 충격력을 사용할 때, 양호한 코팅 처리가 행해질 수 없고, 필연적으로 코어로부터 유리된 상태의 수지 조성물이 많은 양 남아버릴 수 있기 때문이다. 또한, 열 코팅 처리를 행할 때에도, 상대적으로 큰 입경을 갖는 수지 조성물의 편재나 체류가 일어나, 그것을 기점으로 해서 그러한 입자들 주위의 전자사진 캐리어 코어들의 합일이 촉진될 수 있다. 즉, 종래의 방법에서는, 전자사진 캐리어 코어 표면에 부착할 수 있는 입자 크기에는 한계가 있었다.

[0050] 그러나, 본 발명에 따른 장치를 사용하는 경우에는,  $Db/Dc$ 의 값이 하기 수학식 2를 만족하는 경우에도 양호한 코팅 처리를 행할 수 있다.

[0051] <수학식 2>

$$0.10 \leq Db/Dc \leq 50$$

[0052] [0053] 종래의 전식 코팅법에서와 같이 수지 조성물의 입자 크기에 제한 요인이 가해지면, 수지 입자의 제조 시에 단점이 발생될 수 있다. 예를 들어,  $Dc$ 가  $40\mu\text{m}$ 일 때,  $Db$ 는  $4.0\mu\text{m}$  이하이어야 한다. 입자 크기가  $4.0\mu\text{m}$  이하인 수지 조성물을 준비하는 방법으로서는, 종합법으로 수지 입자를 준비하거나, 분쇄에 의해 입자 크기가  $4.0\mu\text{m}$  이하인 수지 입자를 얻는 방법이 사용될 수 있다. 종합법에 의해 수지 입자를 준비할 경우, 유화 종합이나 혼탁 종합법이 이용 가능하지만, 이들은 수지 조성의 제한을 필요로 한다. 분쇄에 의해 수지 입자를 준비하는 경우에는,  $Db$ 가 작아짐에 따라, 입자를 미세화하기 위한 에너지가 더 필요해지고, 비용 증가 및  $\text{CO}_2$  배출량의 증가의 원인이 된다.

[0054] 이와는 대조적으로, 본 발명에서는 코팅 처리물의 충전율이 높을 수 있고, 보내기 및 돌려보내기 기구가 있는 것에 의해, 코팅 처리물의 성분들이 서로 효과적으로 충돌한다. 그리하여, 이것은 미리 수지 조성물을 코어에 고착시킬 필요성을 낮게 할 수 있고, 또한 수지 조성물에 대한 선택성을 넓게 한다.

[0055] 전술한 바와 같이,  $Db/Dc$ 의 값은 0.10 이상일 수 있다. 그러나,  $Db/Dc$ 의 값이 50을 초과하면, 전자사진 캐리어 코어 입자들은 수지 조성물 입자들 내로 받아들여지기 쉬워질 수 있어, 코팅 처리의 효율이 감소된다. 본 발명에서,  $Db/Dc$ 의 값은, 0.10 이상, 10 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[0056] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 수지 조성물이 전자사진 캐리어에 부착하게 하는 것에 있어서, 전자사진 캐리어 코어 입자가 더 많은 코팅량으로 수지 조성물에 의해 코팅되는 것이 가능해졌다. 코팅량(즉, 공급 코팅량)으로서는, 전자사진 캐리어 코어 100 질량부에 대하여, 수지 조성물 0.1 내지 20 질량부의 양이 바람직할 수 있다. 수지 조성물이 20 질량부의 양을 초과하면, 코어로부터 유리한 채로 많은 양의 수지 조성물이 남는 경향이 있다. 그 코팅량은 0.3으로부터 15 질량부까지의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.5로부터 10 질량부까지의 범위 내인 것이 더욱더 바람직하다. 이 범위의 코팅량으로 코팅 처리가 실행될 수 있다는 사실의 관점에서, 본 발명의 제조 방법은, 토너의 대전량 제어나 전자사진 캐리어로부터 감광체로의 전하 주입의 방지를 위한 재료 설계의 폭을 확장할 수 있는 제조 방법이라고 말할 수 있다.

[0057] 또한, 전자사진 캐리어 코어의 진비중을  $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 표현하고, 코팅용의 수지 조성물의 진비중을  $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 표현했을 때,  $2.5 \leq A \leq 5.2$ 이고  $1.0 \leq B \leq 2.0$ 이면  $B/A$ 의 값이 하기 수학식 3을 만족하는 것이 바람직하다.

[0058] <수학식 3>

$$0.20 \leq B/A \leq 0.80$$

[0059]

[0060] 상기 진비중의 비( $B/A$ )가 0.80 이하인 한, 코팅 제거 동안, 모입자와 코팅 입자 사이의 입자간 충돌 때문에 인가되는 과도한 부하로부터 자유로워질 수 있어서, 전자사진 캐리어 코어의 깨짐 또는 절결을 방지할 수 있다. 한편,  $B/A$ 의 비가 0.20 이상인 한, 모입자와 코팅 입자 간의 비중차의 영향이 작아질 수 있어서, 코팅 처리물이

양호하게 교반 및 혼합될 수 있다.

- [0061] 다음에, 상기 건식 코팅 방법에 관련된 제조 조건에 대해서 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0062] 교반 블레이드(3)의 바람직한 주속은, 블레이드의 최외측 예지에서 5m/sec 이상, 50m/sec 이하일 수 있다. 전자사진 캐리어 코어 표면이 수지 조성물로 균일하고 신속하게 코팅될 수 있다는 이점에서 바람직하다. 10m/sec 이상, 20m/sec 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0063] 교반 블레이드(3)의 주속이 상기의 범위 내인 한, 코팅 처리에 참가하지 않는 수지 조성물의 잔존이 저감될 수 있고, 또한, 캐리어 코어의 깨짐이나 절결이 방지될 수 있어서, 보다 안정되게 양호한 코팅 처리를 행할 수 있다.
- [0064] 케이싱(1)과 각 교반 블레이드(3) 사이의 간극으로서는 0.5mm 이상, 30.0mm 이하일 수 있다. 이것은 전자사진 캐리어 코어 표면이 균일하고 신속하게 수지 조성물로 코팅될 수 있다는 이점의 관점에서 바람직하다. 1.0mm 이상, 10mm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 케이싱(1)과 각 교반 블레이드(3) 사이의 간극이 상기의 범위 내인 한, 교반 블레이드의 주속이 상기 범위 내일 경우와 같이, 안정되게 양호한 코팅 처리를 행할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 제법에 의해 얻어지는 전자사진 캐리어는, 체적 기준의 50% 입경(D50)이  $15.0 \mu\text{m}$  이상,  $100.0 \mu\text{m}$  이하이고 진비중이  $2.5 \text{g/cm}^3$  이상,  $5.2 \text{g/cm}^3$  이하인 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 전자사진 캐리어는  $15.0 \mu\text{m}$  이상,  $100 \mu\text{m}$  이하의 D50을 가지므로, 현상극들에서의 자기 브러시가 최적화될 수 있고 또한 토너가 날카로운 전하량 분포를 가질 수 있어서, 양호한 화질을 달성할 수 있다. D50이  $20.0 \mu\text{m}$  이상,  $80.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0067] 전자사진 캐리어는 또한  $2.5 \text{g/cm}^3$  이상,  $5.2 \text{g/cm}^3$  이하까지의 진비중을 가지므로, 토너와 캐리어 사이의 비중차는 바람직한 범위 내일 수 있어서, 캐리어는 토너에 대한 더 양호한 전하 제공 성능을 가질 수 있다. 진비중이  $2.5 \text{g/cm}^3$  이상,  $4.2 \text{g/cm}^3$  이하인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 즉, 토너 및 전자사진 캐리어는 최적의 조건에서 현상 컨테이너에서 교반될 수 있고, 그리하여 토너는 신속하게 정전기적으로 대전될 수 있다. 또한, 캐리어는 토너의 열화를 억제할 수 있고, 또한, 캐리어를 보급용 현상제용의 캐리어로서 사용한 경우, 보급용 현상제로 현상제가 보급되는 경우에도, 장기간에 걸쳐 양호한 화상을 얻을 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명의 전자사진 캐리어는,  $5000\text{V/cm}$ 의 전계 강도에서 비저항이  $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  이상,  $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 바람직할 수 있다. 비저항이  $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  이상,  $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 비저항이  $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  미만이면, 리크가 발생할 가능성이 매우 높을 수 있다. 비저항이  $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 초과하면, 저 전계 강도에서 현상제가 낮은 화상 성능을 가질 수 있다. 본 발명의 제조 방법을 채택하면, 캐리어 코어가 균일하게 코팅될 수 있고 쉽게 합일될 수 없기 때문에, 상기 범위 내의 비저항을 갖는 전자사진 캐리어의 사용은 만족스러운 현상 성능 및 양호한 화질의 달성을 가능하게 한다.
- [0069] 전자사진 캐리어 코어로서는, 페라이트 입자, 마그네타이트 입자, 및 자성체 분산형 수지 캐리어 코어 등의 공지의 자성 캐리어 코어를 사용할 수 있다.
- [0070] 전자사진 캐리어 코어는, 예를 들어, 하기에 기재한 방식으로 제조된다.
- [0071] 전자사진 캐리어 코어는, 자성체를 사용해서 제조된다. 자성체는, 철, 리튬, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 루비듐, 스트론튬, 니켈, 구리, 아연, 코발트, 망간, 크롬 및 티타늄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 자성 페라이트 입자, 또는 마그네타이트 입자를 포함할 수 있다. 마그네타이트 입자, 또는, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 리튬 및 마그네슘으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 자성 페라이트 입자를, 자성체가 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0072] 페라이트 자성체로서는 다음의 Ca-Mg-Fe계 페라이트, Li-Fe계 페라이트, Mn-Mg-Fe계 페라이트, Ca-Be-Fe계 페라이트, Mn-Mg-Sr-Fe계 페라이트, Li-Mg-Fe계 페라이트 및 Li-Rb-Fe계 페라이트 등의 철계 산화물의 페라이트 자성체를 포함할 수 있다.
- [0073] 철계 산화물의 페라이트는, 각각 금속의 산화물, 탄산염, 및 질산염을 습식 또는 건식으로 혼합하고, 얻어진 혼합물을 원하는 페라이트 조성이 되도록 소성(calculating)함으로써 얻어질 수 있다. 다음에, 그렇게 얻어진 철

계 산화물의 페라이트는, 각각 서브마이크로미터 크기까지 분쇄될 수 있다. 그렇게 분쇄된 페라이트에, 입경을 조정하기 위한 물을 20 내지 50질량%만큼 첨가할 수 있고, 결착 수지로서 예를 들어 폴리비닐 알코올(분자량: 500 내지 10000)을 0.1 내지 10질량% 첨가해서, 슬러리를 준비한다. 이 슬러리를, 분무 건조기에 의해서 조립을 행하고(granulate), 소성하여 페라이트 코어를 얻을 수 있다.

[0074] 또한, 다공질 페라이트 코어는, 조립 시에, 공극률을 제어하기 위한 탄산나트륨이나 탄산칼슘 및 다양한 유형의 유기물과 같은 기공 조정제를 첨가해서 슬러리를 형성하고, 분무 건조기에 의해 조립을 행하고, 또한 소성하여 얻을 수 있다. 페라이트화 반응 동안 입자 성장을 저해할 수 있는 재료를 첨가하여, 페라이트 내부에 복잡한 공극을 형성할 수도 있다. 이러한 재료는, 산화탄탈 및 산화지르코늄을 포함할 수 있다.

[0075] 또한, 자성체 분산형 수지 캐리어 코어를 제조하기 위해서, 예를 들어 비닐계 또는 비비닐계의 열가소성 수지, 자성체 및 그 밖의 첨가제를, 혼합기에 의해 충분히 혼합할 수 있다. 얻어진 혼합물은, 가열 롤, 니더(kneader) 또는 압출기와 같은 혼련기를 사용해서 용융-혼련될 수 있다. 얻어진 용융-혼련물은 냉각되어 분쇄될 수 있고, 분쇄물을 또한 분급함으로써, 자성체 분산형 수지 캐리어 코어들을 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 자성체 분산형 수지 캐리어 코어는, 또한 열적 또는 기계적 수단에 의해 구형화될 수 있다.

[0076] 또 다른 방법으로서, 자성체 분산형 수지 캐리어 코어들의 결착 수지를 형성하기 위한 단량체(들)을 자성체 존재 하에서 중합해서 캐리어 코어들을 얻을 수 있다. 여기서 결착 수지를 형성하기 위한 단량체(들)는 다음의 비닐계 단량체, 에폭시 수지를 형성하기 위한 페놀류와 에피클로로히드린; 페놀 수지를 형성하기 위한 페놀류와 알데히드류; 요소 수지를 형성하기 위한 요소와 알데히드류; 및 멜라민과 알데히드류를 포함할 수 있다.

[0077] 페놀류와 알데히드류로부터 페놀 수지를 합성하는 방법이 특히 바람직하다. 이 경우는, 수성 매체 중의 페놀과 알데히드를 염기성 촉매의 존재 하에서 중합시킴으로써, 자성체 분산형 수지 캐리어 코어들을 제조할 수 있다.

[0078] 페놀 수지를 형성하기 위한 페놀류는, 페놀 자체(히드록시 벤젠) 이외에, 페놀성 수산기를 갖는 화합물일 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 화합물은, m-크레졸, p-tert-부틸페놀, o-프로필페놀, 레조르시놀 및 비스페놀 A와 같은 알킬페놀류; 방향환(예를 들어, 벤젠환) 또는 알킬기 중 일부 또는 전부가, 염소 원자(들) 또는 브롬 원자(들)로 치환된 할로겐화 페놀류를 포함할 수 있다.

[0079] 페놀 수지를 형성하기 위한 알데히드류는 다음의 것, 예를 들어, 포르말린과 파라포름알데히드 중 어느 하나의 형태의 포름알데히드, 및 푸르푸랄을 포함할 수 있다. 포름알데히드가 더욱 바람직하다.

[0080] 알데히드의 페놀에 대한 몰비는 바람직하게는 1:1 내지 1:4일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1:1.2 내지 1:3일 수 있다. 알데히드의 페놀에 대한 몰비가 1보다 작으면, 입자가 형성되기 어렵거나, 또는 형성되더라도 수지의 경화가 진행하기 어렵기 때문에, 형성된 입자의 강도가 저하되는 경향이 있다. 한편, 알데히드의 페놀에 대한 몰비가 4보다 크면, 반응 후에 수성 매체 중에 잔류하는 반응하지 않은 알데히드류의 양이 증가하는 경향이 있다.

[0081] 페놀류와 알데히드류와의 축합중합은, 염기성 촉매를 사용해서 행할 수 있다. 염기성 촉매는 통상의 헤졸형 수지의 제조에 사용되는 임의의 촉매일 수 있다. 그러한 염기성 촉매는 예를 들어, 암모니아수, 헥사메틸렌테트라민 및 디메틸아민, 또한 디에틸트리아민 및 폴리에틸렌이민과 같은 알킬아민이 포함될 수 있다. 이들 염기성 촉매들 중 임의의 것의 페놀에 대한 몰비는 1:0.02 내지 1:0.30인 것이 바람직할 수 있다.

[0082] 다음에 전자사진 캐리어 코어 표면을 코팅하는 수지 조성물에 관해서 설명한다.

[0083] 본 발명에서 사용하는 수지 조성물은 적어도 수지 성분을 갖는다. 코팅용 수지 성분으로서는, 열가소성 수지가 사용되는 것이 바람직할 수 있다. 수지 성분으로서는, 1종의 수지일 수 있고, 2종 이상의 수지의 조합일 수 있다.

[0084] 코팅용 수지 성분으로서의 열가소성 수지는, 예를 들어, 폴리스티렌; 폴리메틸 메타크릴레이트 및 스티렌-아크릴산 공중합체 등의 아크릴 수지; 스티렌부타디엔 공중합체; 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체; 폴리염화비닐; 폴리비닐 아세테이트; 폴리불화비닐리덴 수지; 탄화불소 수지; 퍼플루오로카본 수지; 용매 가용성(solvent-soluble) 퍼플루오로카본 수지; 폴리비닐 알코올; 폴리비닐 아세탈; 폴리비닐 피롤리돈; 석유 수지; 셀룰로오스; 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 니트라이트, 메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 및 히드록시프로필 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체; 노불락 수지; 저분자량 폴리에틸렌; 포화 알킬 폴리에스테르 수지; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리아릴레이트와 같은 폴리에스테르 수지; 폴리아미드 수지; 폴리아세탈 수지; 폴리카르보네이트 수지; 폴리에테르 숀폰 수지; 폴리술폰 수지; 폴리페닐렌 설파이드 수지; 및 폴리에테르 캐톤 수지를 포함할 수 있다.

- [0085] 수지 조성물에 함유되는 수지 성분은, 중량 평균 분자량  $M_w$ 가 15000 내지 300000인 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)-가용물질(soluble matter)을 함유할 수 있다. 이것은 전자사진 캐리어 코어들에의 부착성 및 코팅에 사용될 때에 특히 균일하게 전자사진 캐리어 코어 표면들을 코팅할 수 있다는 이점의 관점에서 바람직하다.
- [0086] 또, 전자사진 캐리어 코어 입자의 코팅 처리에 사용되는 수지 조성물은, 적어도 수지 성분과 개수 평균 입경 (D1)이  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  이상,  $3.00\text{ }\mu\text{m}$  이하인 미립자를 갖고 있는 것이 바람직할 수 있다. 이것은, 수지 성분을 갖는 수지 조성물이 전자사진 캐리어 코어 표면에 코팅될 때, 미립자가 전자사진 캐리어 코어 입자들 사이에 개재해서 스페이서 효과를 발휘함으로써, 전자사진 캐리어 코어 입자들이 합일되는 것을 양호하게 억제하는 것 및 코팅 균일성을 더욱 향상시키는 것을 가능하게 할 수 있기 때문이다. 미립자가  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  미만의 개수 평균 입경을 가지면, 스페이서 효과가 충분히 얻어지지 않고, 코팅 균일성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 없다. 한편, 미립자가  $3.00\text{ }\mu\text{m}$ 를 초과하는 개수 평균 입경을 갖는 경우에는, 스페이서 효과는 얻어지지만, 미립자들이 불균일하게 분산될 수 있어서, 토너가 정전기적으로 고르지 않게 대전될 수 있다.
- [0087] 또한, 미립자는, 수지 성분 100질량부에 기초하여, 2 내지 100질량부의 비율로 함유되는 것이 바람직할 수 있다. 미립자들이 상기 범위 내에 함유되는 한, 미립자의 첨가 효과인 스페이서 효과가 충분히 발휘될 수 있다. 또한, 수지 조성물과 코어 입자들이 서로 충돌 및 마찰하여, 수지 조성물이 코어 입자 표면들에 부분적으로 코팅된 후에, 잉여의 수지 조성물과 코팅된 코어 입자들이 서로 양호하게 분리가능하게 될 수 있다. 이들의 효과를 고려하면, 수지 코팅을 더욱 양호하게 행할 수 있다. 한편, 코팅층의 내구성이 결코 손상되지 않는다.
- [0088] 수지 조성물에 함유되는 미립자는, 유기 재료 및 무기 재료 중 어느 것의 미립자일 수도 있다. 코팅 할 때에 미립자의 형상을 유지하기에 충분히 높은 강도를 갖는 가교 수지 미립자, 또는 무기 미립자가 바람직하다. 가교 수지 미립자를 형성하는 가교 수지로서는, 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 수지, 가교 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 구아나민 수지, 요소 수지류, 페놀 수지류 및 나일론 수지류가 포함될 수 있다. 무기 미립자들은, 마그네타이트, 헤마타이트, 실리카, 알루미나 및 티타니아의 미립자들을 포함할 수 있다. 특히, 이러한 무기 미립자들은, 토너에 대한 대전 부여 촉진 성능, 차지 업(charge-up)의 저감, 및 토너와의 이형성의 향상의 관점에서 바람직하다. 미립자의 형상으로서는, 코팅 처리 시의 스페이서 효과를 얻기 위해서, 구형의 미립자가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0089] 수지 조성물에 함유되는 미립자들은, 수지 조성물로 코팅된 전자사진 캐리어의 표면들에 요철을 형성하므로, 토너에 대한 대전 부여 성능을 개선하는 작용도 한다. 이러한 관점으로부터, 미립자들은  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 체적 저항을 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0090] 코팅용의 수지 조성물은, 또한 도전성 미립자들을 더 함유할 수 있다. 도전성 미립자는,  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  이하의 체적 저항을 갖는 것이 바람직할 수 있고,  $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  이상,  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  미만의 체적 저항을 갖는 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0091] 도전성 미립자는, 카본 블랙 미립자, 그라파이트 미립자, 산화아연 미립자, 및 산화주석 미립자를 포함할 수 있다. 특히, 도전성 미립자로서 카본 블랙 미립자가 바람직하다. 이를 도전성 미립자는, 그들의 양호한 도전성 때문에, 적은 첨가량으로 전자사진 캐리어의 비저항을 적절히 컨트롤하는 데 기여할 수 있다.
- [0092] 코팅용 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 제법의 예로서는, 용액 중합법이나 유화 중합법 및 혼탁 중합법과 같은 임의의 중합법이 채택될 수 있다. 수지 조성물은, 상술된 바와 같이, 수지 조성물의 D50을  $\text{Db}(\mu\text{m})$ 로, 전자사진 캐리어 코어의 D50을  $\text{Dc}(\mu\text{m})$ 로 표현했을 때,  $\text{Db}/\text{Dc}$ 의 값이 0.10 이상, 50 이하를 만족하는 미립자 상태에서 장치에 공급되는 것이 바람직할 수 있다. 이 범위 내의 입경을 갖는 수지 조성물은, 중합 반응 시의 적절한 조건 변경이나, 또는 중합 반응 후, 얻어진 수지를 건조시키고 건조된 수지를 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0093] 또, 수지 조성물에 미립자를 첨가하는 경우, 중합 반응 시에 첨가할 수 있거나, 또는 분쇄 후에 혼합기로 혼합할 수도 있다. 그 대신에, 수지 성분을 용매에 용해시켜 준비된 수지 용액을 분무 건조법(spray drying)에 의해 바싹 건조시키고, 얻어진 것을 수지 조성물로서 사용할 수 있다. 그러한 분무 건조법에 의해 수지 조성물을 얻을 때에, 미립자를 첨가하는 경우에는, 매질(media)을 사용하는 비드밀(bead mill)로 수지 용액중에 미립자를 분산시킨 후에 얻어진 분산액을 분무 건조법으로 바싹 말리거나, 또는 바싹 말린 후에 혼합기로 미립자가 혼합될 수 있다. 또한, 수지 조성물에 사용된 수지 성분이 큰 입경을 갖는 고형물인 경우에는, 수지 성분과 미립자

가 혼합될 수 있고, 수지 성분과 미립자의 혼합물은 2축식 압출기에 의해 혼련될 수 있고, 분쇄기에 의해 분쇄됨으로써 수지 조성물을 얻을 수 있다. 그러한 방법이 사용되는 것이 바람직할 수도 있다.

[0094] 본 발명의 전자사진 캐리어와 함께 사용되는 토너로서는, 공지의 토너를 사용할 수 있고, 분쇄법, 종합법, 유화 응집법 또는 용해 혼탁법 등의 임의의 방법에 의해 얻어진 것일 수 있다. 그리하여, 결착 수지의 주성분으로서, 폴리에스테르 수지, 비닐 수지 또는 하이브리드 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0095] 하기에, 본 발명에 관련된 측정 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0096] <충전율의 계산 방법>

[0097] 우선, 파우더 테스터 PT-R (호소카와 마이크론사제)을 사용하여, 코팅 처리물(전자사진 캐리어 코어와 수지 조성물의 혼합물)의 텁핑(tapping) 후의 겉보기 밀도( $g/cm^3$ )의 측정을 행했다. 측정은, 23°C/50%RH 환경에서 행했다. 우선, 눈열기(mesh opening) 150  $\mu m$ 의 체를 사용하여, 1mm의 진폭으로 진동시키면서 용적 100ml의 금속제 컵에 코팅 처리물을 공급한다. 그리고, 금속제 컵을 18mm의 진폭으로 진동시키면서, 텁핑에 의해 감소한 수준에 따라서 코팅 처리물을 공급하면서, 상하 왕복 180회의 텁핑을 행했다. 텁핑 후, 금속성 컵의 코팅 처리물을 평평하게 하여, 컵 안에 남아있는 코팅 처리물의 질량으로부터, 텁핑 후의 겉보기 밀도  $P(g/cm^3)$ 를 계산한다.

[0098] 다음에, 장치의 코팅 처리 공간(케이싱과 회전체 사이에 한정된 공간)에 물을 채워서 그 체적을 측정한다.

[0099] 코팅 처리물의 텁핑 후의 겉보기 밀도를 케이싱과 회전체 사이에서 한정된 공간의 공간 체적을 곱했을 때 얻어지는 질량에 상당하는 코팅 처리물을 충전시킨 상태를 충전율 100%라고 하고, 장치에 공급된 재료의 충전율에 따라서 혼합물의 질량을 조정한다.

[0100] <코팅용 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이점(Tg) 측정>

[0101] 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이점(Tg)은, 시차 주사 열량 분석기 "Q1000" (TA Instruments 뉴튼사제)를 사용하여, ASTM D3418-82에 따라서 측정한다.

[0102] 장치 검출부의 온도는 인듐과 아연의 용점에 기초하여 보정되고, 열량은 인듐의 용해열에 기초하여 보정된다.

[0103] 구체적으로는, 수지 조성물 약 10mg을 정밀하게 계량하여 알루미늄제 팬에 넣고, 기준으로서 빈 알루미늄제 팬을 사용하였다. 측정 범위 30°C 내지 200°C 내에서, 가열 속도 10°C/min으로 측정을 행한다. 이 가열 과정에서, 40°C 내지 100°C의 온도 범위 내에서 비열 변화가 발견된다. 이 때 발견된 비열 변화가 나타나기 전과 후의 시차 열곡선의 기준선들 사이의 중간점의 선과 시차 열곡선이 교차하는 점을, 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이 온도(Tg)라고 한다.

[0104] <코팅용 수지 조성물에 함유되는 미립자의 개수 평균 입경(D1)의 측정>

[0105] 미립자의 입자 크기 분포는, 수지 조성물에 함유되는 수지 성분이 녹을 수 있는 유기 용매 중에 용해되고, 미립자가 용매에 분산된 상태에서 측정된다. 측정 장치로서, 레이저 회절 입자 크기 분포계 LS-230(벡크만 쿨터사제)을 사용해서 소량 모듈을 부착해서 측정했다. 측정 시에 사용한 광학 모델은, 실수부가 1.5이고 허수부가 0.3이 되도록 설정되고, 굴절률로서는, 사용한 유기 용매의 굴절률을 입력했다.

[0106] <코팅용 수지 조성물, 전자사진 캐리어 코어 및 전자사진 캐리어 각각의 체적 기준의 50% 입경(D50)의 측정>

[0107] 입도 크기 분포는, 마이크로트랙 입도 크기 분석기 MT3300EX(니끼소사제)로 측정된다. 측정에서, 건식 측정용의 터보트랙(Turbotrac) 시료 공급기가 부착된다.

[0108] <전자사진 캐리어 코어, 코팅용 수지 조성물 및 전자사진 캐리어 각각의 진비중 측정>

[0109] 시료의 준비로서, 전자사진 캐리어는 그대로 사용할 수 있지만, 전자사진 캐리어 코어 및 수지 조성물은 전자사진 캐리어로부터의 분리가 필요하다. 이들은 하기의 방식으로 분리된다. 우선, 전자사진 캐리어 100질량부를 덮개를 구비한 유리병에 계량하여 넣고, 거기에 톨루엔 200질량부를 첨가하고, 진탕기(YS-8D형: 야요이사제)에서 진탕한다. 진폭 조건으로서, 200rpm에서 2분 동안 진탕기를 동작시킨다(shaking). 진탕 후에, 병의 외측으로부터 전자사진 캐리어 코어들을 자석으로 끌어당겨 포집하면서, 톨루엔 용액을 분리한다. 이것을 5회 반복한 후, 진공 건조기에 의해 50°C에서 8시간 동안 건조시키고, 상온으로 냉각하여, 전자사진 캐리어 코어를 얻는다. 한편, 톨루엔 용액으로부터, 톨루엔을 제거하여 수지 조성물을 얻는다. 이것들이 측정 시료로서 사용된다.

- [0110] 진비중의 측정법으로서는, 헬륨에 의한 가스 치환식의 측정법을 사용한다. 측정 장치로서 ACCUPYC 1330(시마즈사제)을 사용한다. 측정 조건으로서, 각 시료 4g이 내경 18.5mm, 길이 39.5mm, 및 용량 10cm<sup>3</sup>의 스테인리스 스틸제 셀에 넣어진다. 그 후, 시료셀 내의 샘플의 체적을 헬륨의 압력 변화에 의해 측정하고, 구해진 체적과 샘플의 질량으로부터 진비중을 결정한다.
- [0111] <코팅 용 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 분자량 측정>
- [0112] 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 THF-가용물질의 분자량 분포는, 겔 퍼미션 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)에 의해, 하기의 방식으로 측정할 수 있다.
- [0113] 우선, 실온에서 24시간의 시간에 걸쳐, 수지 조성물을 테트라히드로퓨란(THF)에 용해한다. 그리고, 얻어진 용액을, 기공 직경이 0.2 μm인 내 용매성 멤브레인 필터 "MAISHORIDISK"(도소사제)로 여과해서 시료 용액을 만든다. 여기서, 시료 용액은, THF에 용해가능한 성분이 약 0.8질량%의 농도가 되게 조정한다. 이 시료 용액을 사용하여, 하기의 조건에서 측정한다.
- [0114] 장치: HLC8120 GPC(검출기: RI)(도소사제).
- [0115] 컬럼: 쇼덱스 KF-801, KF-802, KF-803, KF-804, KF-805, KF-806, 및 KF-807(쇼와 텐꼬사제)의 7개 컬럼의 조합.
- [0116] 용리액: 테트라히드로퓨란(THF).
- [0117] 유속: 1.0ml/min.
- [0118] 오븐 온도: 40.0°C.
- [0119] 시료 주입량: 0.10ml.
- [0120] 시료의 분자량을 계산하기 위하여, 표준 폴리스티렌 수지(예를 들어, 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-500; 도소사제)를 사용해서 준비한 분자량 교정 곡선을 사용한다.
- [0121] <전자사진 캐리어 및 캐리어 코어들의 비저항 측정>
- [0122] 전자사진 캐리어의 비저항은, 도 3에 개략적으로 도시된 측정 장치로 측정된다. 저항 측정 셀 A는, 단면적 2.4cm<sup>2</sup>가 되도록 구멍이 뚫린 원통 형상의 PTFE 수지 용기(15), 하부 전극(스테인리스 스틸제, 11), 지지 받침대(PTFE 수지제, 14), 및 상부 전극(스테인리스 스틸제, 12)로 구성된다. 지지 받침대(14) 상에 원통 형상의 PTFE 수지 용기(15)를 놓고, 시료(예를 들어, 캐리어)(13)를 약 0.7g 넣고, 넣어진 시료(13)에 상부 전극(12)을 놓고, 시료의 두께를 측정한다. 이전에 시료가 없을 때 얻어지는 두께를 d'(블랭크)로 표현하고, 시료 약 0.7g을 넣었을 때 얻어지는 시료의 두께를 d라고 표현하며, 시료를 충전했을 때의 두께를 d'(시료)로 표현하면, 시료의 두께는 하기 수학식으로 표현할 수 있다.
- [0123] <수학식 4>
- [0124] 
$$d = d'(\text{시료}) - d'(\text{블랭크})$$
- [0125] 전극들 사이에 전압을 인가하고, 거기에 흐르는 전류를 측정하여 캐리어 및 캐리어 코어 각각의 비저항을 측정할 수 있다. 측정에는, 전위계(16)(케슬리 6517, 케슬리 인스트루먼츠사제)가 사용되고, 제어에 컴퓨터(17)를 사용한다.
- [0126] 측정 조건으로서, 자성 성분과 전극 사이의 접촉 면적 S가 2.4cm<sup>2</sup>가 되도록 설정되고, 상부 전극의 하중은 240g 이 되도록 설정된다.
- [0127] 전압의 인가 조건으로서, 전위계의 내부 프로그램을 이용하여, 우선 최대로 1000V가 인가 가능한지의 여부(전류의 리미터(limiter)를 초과하지 않는 범위)를 전위계 자신이 판단하여, 인가 전압의 최대값을 자동적으로 정한다. 최대 전압치를 5 분할하여 얻어진 전압값들을 스텝으로서 30초간 유지시킨 후에 얻어진 전류값들을 측정한다. 예를 들어, 최대 전압값이 1000V인 경우에는, 1000V, 800V, 600V, 400V 및 200V를 인가하고, 각각의 스텝에서 30초 동안 유지 후에 얻어진 전류값을 측정한다. 얻어진 값을 컴퓨터에 의해 처리함으로써, 전계 강도 및 비저항을 계산하고, 그래프 상에 플롯한다. 비저항 및 전계 강도는, 하기 수학식에서 따라 얻어진다.

[0128] &lt;수학식 5&gt;

$$[0129] \text{비저항} (\Omega \cdot \text{cm}) = [\text{인가 전압(V)} / \text{측정 전류(A)}] \times S(\text{cm}^2) / d(\text{cm})$$

[0130] &lt;수학식 6&gt;

$$[0131] \text{전계 강도} (\text{V/cm}) = \text{인가 전압(V)} / d(\text{cm})$$

[0132] 전자사진 캐리어의 5000V/cm에서의 비저항은, 그래프 상의 5000V/cm에서의 비저항으로서 그래프로부터 판독한다. 그래프 상의 5000V/cm의 세로선과 실측된 비저항의 선이 교차하는 점을, 5000V/cm에서의 비저항으로 한다. 이러한 교점이 존재하지 않을 경우에는, 측정점들이 외삽되고, 5000V/cm의 세로선의 교점을 5000V/cm에서의 비저항으로 한다.

[0133] &lt;예들&gt;

[0134] 하기에서, 본 발명은 구체적 제조예 및 실시예에 의해 본 발명을 훨씬 상세하게 설명한다. 본 발명은 결코 이 것들로 한정되지 않는다.

&lt;전자사진 캐리어 코어 제조예 1 내지 4&gt;

[0136] 하기의 재료를 사용하여, 페라이트 캐리어 코어들을 준비했다.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.5 질량%
MnCO <sub>3</sub>	28.1 질량%
Mg(OH) <sub>2</sub>	4.8 질량%
SrCO <sub>3</sub>	0.6 질량%

[0137]

[0138] 상기에 나타낸 것과 같이 조제된 페라이트 조성물을 습식 혼합한 후, 900°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성된 페라이트 조성물을 볼 밀(ball mill)로 분쇄했다. 얻어진 분쇄물은 0.4 μm의 개수 평균 입경을 가졌다.

[0139] 얻어진 분쇄물에, 물(분쇄물에 기초하여 300질량%)과 중량 평균 분자량 5000을 갖는 폴리비닐알코올(분쇄물에 기초하여 3질량%)을 첨가하고, 이들을 분무 건조기에 의해 조립했다. 전기로에서, 얻어진 조립물을 산소 농도 1.0%의 질소 분위기에서, 1300°C로 6시간 동안 소성한 후에 분쇄하고, 또한 분급하여 Mn-Mg-Sr-Fe 페라이트 조성의 전자사진 캐리어 코어(a-1)를 얻었다. 전자사진 캐리어 코어(a-1)의 물성을 표 1에 나타낸다. 또한, 분급 조건을 바꿈으로써, 입경들이 상이한 전자사진 캐리어 코어들 (a-2) 내지 (a-4)를 얻었다. 전자사진 캐리어 코어들 (a-2) 내지 (a-4)의 물성들을 표 1에 나타낸다.

&lt;전자사진 캐리어 코어 제조예 5&gt;

[0141] 하기의 재료들을 사용하여, 페라이트 캐리어 코어를 준비했다.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.5 질량%
MnCO <sub>3</sub>	28.1 질량%
Mg(OH) <sub>2</sub>	4.8 질량%
SrCO <sub>3</sub>	0.6 질량%

[0142]

[0143] 상기에 나타낸 것과 같이 조제된 페라이트 조성물을 습식 혼합한 후, 900°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성된 페라이트 조성물을 볼 밀로 분쇄했다. 얻어진 분쇄물은 0.4 μm의 개수 평균 입경을 가졌다.

[0144] 얻어진 분쇄물에, 물(분쇄물에 기초하여 300질량%), 중량 평균 분자량 5000을 갖는 폴리비닐알코올(분쇄물에 기초하여 2질량%), 및 기공 생성제로서 5질량%의 탄산나트륨(개수 평균 입경: 2 μm)을 첨가하고, 이들을 분무 건조기에 의해 조립했다. 전기로에서, 얻어진 조립물을 산소 농도 1.0%의 질소 분위기에서, 1200°C로 4시간 동안 소성하였다. 이것을 또한 750°C에서 30분 동안 소결한 후에 분쇄하고, 또한 분급하여 Mn-Mg-Sr-Fe 페라이트 조성의 다공성 전자사진 캐리어 코어 (a-5)를 얻었다. 전자사진 캐리어 코어 (a-5)의 물성을 표 1에 나타낸다.

&lt;전자사진 캐리어 코어 제조예 6&gt;

[0146] 마그네타이트 입자들(개수 평균 입경: 0.3 μm)에, 물(마그네타이트 입자 100질량%에 기초하여 300질량%)과 중량

평균 분자량 5000을 갖는 폴리비닐알코올(마그네타이트 입자 100질량%에 기초하여 3질량%)을 첨가하고, 이들을 분무 건조기에 의해 조립했다. 전기로에서, 얻어진 조립물을 산소 농도 1.0%의 질소 분위기에서, 1300°C로 6시간 동안 소결한 후에 분쇄하고, 또한 분급하여 마그네타이트 조성의 전자사진 캐리어 코어 (a-6)를 얻었다. 전자사진 캐리어 코어 (a-6)의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0147] <전자사진 캐리어 코어 제조예 7>

[0148] 하기의 재료들을 사용해서 전자사진 캐리어 코어 (a-7)을 제조했다.

[0149] 가교성 아크릴 수지 30질량부

[0150] 마그네타이트 입자들(개수 평균 입경: 0.3  $\mu\text{m}$ ) 70질량부

[0151] 상기 재료들을 헨셀 혼합기에 의해 혼합한 후, 혼합물을 2축식 압출기에 의해 용융 혼련했다. 얻어진 혼련물을 냉각하고, 해머 밀에 의해 크기가 1mm 이하가 되도록 조분쇄하고, 기계식 분쇄기에 의해 미분쇄했다. 다음에, 이 미분쇄물을 풍력식 분급기에 의해 분급한 후, 하이브리다이저(나라 기계사제)를 사용해서 표면 개질 처리를 행함으로써 전자사진 캐리어 코어 (a-7)을 얻었다. 전자사진 캐리어 코어 (a-7)의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0152] <전자사진 캐리어 코어 제조예 8>

[0153] 하기의 재료를 사용해서 전자사진 캐리어 코어 (a-8)를 제조하였다.

[0154] 폐놀 10질량부

[0155] 포름알데히드 용액(37질량% 수용액) 6질량부

[0156] 마그네타이트 입자(개수 평균 입경 0.3  $\mu\text{m}$ ) 84질량부

[0157] 상기 재료들과, 28질량% 암모니아수 5 질량부 및 물 20질량부를 플라스크에 넣고, 혼합하면서 30분의 시간 동안 85°C까지 가열시켜 유지하고, 3시간 동안 중합 반응시켜서 경화시켰다. 그 후, 생성물을 30°C까지 냉각하였고, 또한 물을 첨가하였다. 그 후, 상청액을 제거하고, 침전물을 물로 씻고, 풍건했다. 그 후, 이것을 감압하(5hPa 이하)에서, 60°C의 온도로 건조시켜, 세워진 마그네타이트 입자가 폐놀 수지중에 분산된 자성 미립자 분산형의 전자사진 캐리어 코어 (a-8)을 얻었다. 전자사진 캐리어 코어 (a-8)의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

캐리어 코어	진비중 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	체적 기준의 50% 입경 ( $\mu\text{m}$ )
a-1	4.8	40
a-2	4.8	15
a-3	4.8	80
a-4	4.8	100
a-5	4.8	40
a-6	5.2	35
a-7	2.5	32
a-8	3.6	36

[0158]

[0159] <수지 조성물의 제조예 1>

[0160] 메틸 메타크릴레이트 단량체 75질량부와 스티렌 단량체 25질량부를, 환류 냉각기, 온도계, 질소 흡입관 및 그라인딩 기능 합체 교반기(stirrer of a grinding-in system)를 갖는 4구 플라스크에 넣었다. 또한, 톨루엔 90질량부, 메틸 에틸 케톤 110질량부 및 아조비스이소발래로니트릴 2.0질량부를 상기 플라스크 안의 것들에 가했다. 얻어진 혼합물을, 질소 기류에서 70°C로 10시간 동안 유지하여, St-MMA 중합체 용액을 얻었다. 이 용액으로부터 용매를 제거하고, 얻어진 고형물을 해머 밀에 의해 조분쇄함으로써 수지 성분만으로 구성된 수지 조성물 (b-1)을 얻었다. 얻어진 수지 조성물은 72000의 중량 평균 분자량  $M_w$  및 90°C의  $T_g$ 를 가졌다.

[0161] <수지 조성물의 제조예 2 내지 5>

[0162] 메틸 메타크릴레이트 단량체 100질량부를, 환류 냉각기, 온도계, 질소 흡입관 및 그라인딩 기능 합체 교반기를 갖는 4구 플라스크에 넣었다. 또한, 톨루엔 90질량부, 메틸 에틸 케톤 110질량부 및 아조비스이소발래로니트릴 2.0질량부를 거기에 첨가했다. 얻어진 혼합물을, 질소 기류에서 70°C로 10시간 동안 유지하여, MMA 중합체 용액을 얻었다. 이 용액으로부터 용매를 제거하고, 얻어진 고형물을 해머 밀에 의해 조분쇄함으로써 상이한 입경

들을 갖는 수지 조성물들 (b-2) 및 (b-3)를 얻었다. 또한, 수지 조성물 (b-2)에 대하여 기계식 분쇄기를 사용해서 미분쇄를 행함으로써 수지 조성물들 (b-4) 및 (b-5)를 얻었다. 얻어진 수지 조성물들 (b-2) 내지 (b-5)는 모두 수지 성분만으로 구성되었다. 그들의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0163] <수지 조성물의 제조예 6>

[0164] 수지 조성물 (b-4): 100질량부

[0165] 카본 블랙(c-1) (평균 1차 입경: 20nm; 채적 저항값:  $9.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ): 10질량부

[0166] 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 수지 미립자 (d-1)(개수 평균 입경 0.3  $\mu\text{m}$ ): 15질량부

[0167] 이상의 재료들을 헨셀 혼합기에 의해 2분 동안 교반 및 혼합하여, 수지 성분과 미립자의 혼합물인 수지 조성물 (b-6)을 얻었다. 그렇게 얻어진 수지 조성물 (b-6)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0168] <수지 조성물의 제조예 7>

[0169] 수지 조성물 (b-4): 100질량부

[0170] 카본 블랙 (c-1): 10질량부

[0171] 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 수지 미립자 (d-1): 15질량부

[0172] 틀루엔: 900질량부

[0173] 상기의 재료를 페인트 세이커에 의해 매질 분산(media dispersion)해 수지 용액을 얻었다. 매질로서는 직경 2mm의 유리 비즈를 사용하였고, 2시간 동안 혼합했다. 얻어진 수지 용액을 분무 건조기(CL-8i형: Y.K. 오카와 세이사쿠쇼제)를 사용해서 미립자화해 분무 건조물인 수지 조성물 (b-7)을 얻었다. 분무 건조법은, 90°C의 급기 온도, 이류체 노즐(binary nozzle)을 사용하여, 질소 분무 압력 0.25MPa, 원액 처리량 0.8kg/h, 및 68°C의 출구 온도 조건 하에서 행해졌다. 그렇게 얻어진 수지 조성물 (b-7)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0174] <수지 조성물의 제조예 8>

[0175] 수지 조성물 (b-4): 100질량부

[0176] 카본 블랙 (c-1): 10질량부

[0177] 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 수지 미립자 (d-1): 15질량부

[0178] 상기의 재료를 2축식 압출기(PCM-30: 이케가이사제)에 의해, 160°C의 혼련 온도에서 혼련하고, 얻어진 혼련물을 해머 밀에 의해 조분쇄했다. 그 후, 얻어진 조분쇄물을 기계식 분쇄기(터보 밀 250형, 터보 고교사제)를 사용해서 회전수 8000rpm으로 미분쇄해서 혼련 분쇄물인 수지 조성물 (b-8)을 얻었다. 그렇게 얻어진 수지 조성물 (b-8)의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 2

수지 조성	수지 성분			재탕			디립자			수지 조성물의 전비중 (g/cm <sup>3</sup> )	수지 조성물의 기준의 50% 압축 (μm)
	유형	Mw	Tg (°C)	유형	수지 조성을 100중량부에 대한 양 (분)	유형	수지 조성을 100중량부에 대한 양 (분)				
b-1	ST-MMA	72,000	90	—	—	—	—	—	1.1	351	
b-2	MMA	80,000	100	—	—	—	—	—	1.2	444	
b-3	MMA	80,000	100	—	—	—	—	—	1.2	2,080	
b-4	MMA	80,000	100	—	—	—	—	—	1.2	30	
b-5	MMA	80,000	100	—	—	—	—	—	1.2	3	
b-6	MMA	80,000	100	c-1	10	d-1	15	1.2	28		
b-7	MMA	80,000	100	c-1	10	d-1	15	1.2	11		
b-8	MMA	80,000	100	c-1	10	d-1	15	1.2	7		

[0179]

[0180] &lt;토너 제조예&gt;

[0181] 폴리옥시프로필렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 30질량부, 폴리옥시에틸렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 20질량부, 테레프탈산 20질량부, 트리멜리틱 안하드라이드 3질량부, 푸마르산 27질량부 및 디부틸틴옥사이드 0.1질량부를 유리제 4리터의 4구 플라스크에 넣었다. 그 후, 온도계, 교반봉, 콘덴서 및 질소 공급관을 4구 플라스크에 부착하고, 이 4구 플라스크를 맨틀 히터 내에 놓았다. 질소 분위기에서, 210°C에서 3시간 동안 반응을 진행하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르 수지는 6500의 피크 분자량 Mp 및 65°C의 Tg를 가졌다.

[0182] 다음에 하기에 나타내는 재료 및 방법을 사용해서 평가용 토너를 제작했다.

[0183] 상기 폴리에스테르 수지 100질량부

[0184] C.I. 피그먼트 블루 15:3 5질량부

[0185] 파라핀 왁스(융점:75°C) 5질량부

[0186] 3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물 0.5질량부

- [0187] 상기의 재료를 헨셀 혼합기(FM-75형, 미쓰이 미이께 엔지니어링사제)로 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 2 축식 압출기(PCM-30형, 이케가이사제)에 의해 용융-혼련했다. 얻어진 혼련물을 냉각하고, 해머 밀에 의해 1mm 이하의 크기로 조분쇄하여, 토너 조쇄물을 얻었다. 얻어진 토너 조쇄물을, 기계식 분쇄기를 사용해서 미분쇄하였다. 그 후, 얻어진 분쇄물을 풍력 분급기에 의해 분급하여, 토너 분급품을 얻었다. 얻어진 토너 분급품 100 질량부에, BET 비표면적  $100\text{m}^2/\text{g}$ 의 아나타제형의 산화티타늄 1.0 질량부 및 BET 비표면적  $130\text{m}^2/\text{g}$ 의 소수성 실리카 1.0 질량부를 첨가하고, 이들을 헨셀 혼합기(FM-75형, 미쓰이 미이께 엔지니어링사제)에 의해 혼합하여, 평가용 토너를 얻었다. 얻어진 토너는  $6.8\text{ }\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입경(D4)을 가졌다.
- [0188] <예 1>
- [0189] 하기에 나타낸 바와 같은 재료 및 방법을 사용해서 전자사진 캐리어를 제조했다.
- [0190] 캐리어 코어 (a-1) 100질량부
- [0191] 수지 조성물 (b-1) 2질량부
- [0192] 상기 재료들이 도 1에 도시된 코팅 장치에 공급되었고 전자사진 캐리어 코어 표면을 수지 조성물로 코팅했다. 코팅 조건으로서는, 교반 블레이드의 최외측 에지에서의 주속이  $10\text{m/sec}$ 로 설정되고, 교반 블레이드와 케이싱 사이의 간극을  $3.0\text{mm}$ 로 설정하고, 코팅 처리 시간을 20분으로 설정했을 때, 95체적%의 충전율로 재료가 공급되었다. 여기서, 재킷을 통해 온도  $15^\circ\text{C}$ 의 냉각수를 흘렸다. 코팅 처리 동안의 재료 온도는  $76^\circ\text{C}$ 였다. 코팅 조건을 표 3에 나타내고, 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다. 전자사진 캐리어의 물성 및 현상 성능은 하기에 나타낸 방식으로 평가되었다.
- [0193] -평가 항목-
- [0194] <합일 정도의 평가>
- [0195] 얻어진 전자사진 캐리어를 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)에서 관찰하였다. 시야에 약 100개의 입자가 들어가도록, 배율로서는 약 250배에서 관찰했다. 이 관찰을 10회 행하여, 하기 기준에 따라 판단했다.
- [0196] A: 합일 입자가 3개수% 미만.
- [0197] B: 합일 입자가 3개수% 이상, 6개수% 미만.
- [0198] C: 합일 입자가 6개수% 이상, 10개수% 미만.
- [0199] D: 합일 입자가 10개수% 이상, 15개수% 미만.
- [0200] E: 합일 입자가 15개수% 이상.
- [0201] <실효 코팅량(Effective coat level)>
- [0202] 얻어진 전자사진 캐리어 10g을 덮개를 구비한 유리병에 계량하여 넣고, 거기에 톨루엔 20g을 첨가하고, 진탕기(YS-8D형, 야요이사제)에 의해 진탕했다. 진폭 조건으로서, 진탕기를 200rpm으로 2분 동안 동작시켰다. 진탕 후에, 병의 외측으로부터 전자사진 캐리어 입자를 자석으로 끌어당겨 포집하면서, 톨루엔 및 수지 조성물을 제거했다. 이것을 5회 반복한 후, 진공 건조기에 의해  $50^\circ\text{C}$ 에서 8시간 동안 건조시키고, 상온으로 냉각하였다. 그 후, 나머지의 질량 M2를 측정하였고, 하기 수학식으로부터 실효 코팅량(%)을 계산했다.
- [0203] <수학식 >
- [0204] 실효 코팅량(%) =  $(10 - M2) / (공급된 수지 조성물의 비율/10) \times 100$
- [0205] 실효 코팅량이 100%에 가까울수록, 코팅 성능이 양호한 것으로 판단된다. 100%가 되지 않는 이유로서는, 코팅 처리에 완전히 참여하지 않은 일부 수지 조성물이 편재할 수 있고, 합일 입자가 편재할 수 있고, 또는 일부 수지 조성물이 장치 내부에 용착하여 부착할 수 있다는 것이 생각된다.
- [0206] <화상 농도>
- [0207] 전자사진 캐리어 90질량부와 상기 평가용 토너 10질량부를 V형 혼합기에 의해 섞어서 2성분 현상제를 준비했다. 얻어진 2성분 현상제를 캐논 가부시끼가이샤제 풀컬러 복사기 iRC3220N을 사용해서, 통상의 화상 농도가 얻어질 수 있는지의 여부를 평가했다. 평가는, 고온 다습한 환경(H/H;  $30^\circ\text{C}$ , 80%RH)에서 행했고, 감광체 상에 토너가

실리는 양이  $0.6\text{g/cm}^2$ 이 되도록 현상 바이어스를 조정하고, 솔리드 화상(solid images)을 복사했다. 얻어진 화상에 대하여, 농도계 X-Rite 500형(X-Rite사제)에 의해 그 농도를 측정하였다. 6점의 평균값을 취해서 화상 농도로 했다.

[0208] <감광체상 Q/M (mC/kg)>

[0209] 상기 화상 농도 평가 시, 감광체 상에 토너의 실리는 양이  $0.6\text{g/cm}^2$ 가 된 시각에, 감광체 상의 토너를, 금속 원통관과 원통형 필터에 의해 흡인하여 포집했다. 여기서, 금속 원통관을 통해서 콘텐서에 저장된 전하량  $Q$ , 이렇게 포집된 토너의 질량  $M$ 을 측정하였다. 측정된 값들로부터, 단위 질량 당의 전하량  $Q/M$  (mC/kg)을 계산하여, 감광체 상의  $Q/M$ (mC/kg)을 얻었다.

[0210] <리크성(Anti-leaking)>

[0211] 상기 화상 농도 평가 시, 감광체 상에 토너가 실리는 양이  $0.6\text{g/cm}^2$ 이 된 시각의 감광체 상의 토너층과, 복사된 솔리드 화상을 육안에 의해 평가하고, 하기의 기준에 따라서 판단했다. 또한, 리크는 캐리어로부터 감광체 표면에 전하가 이동하는 현상이다. 일단 리크가 발생하면, 잠상의 전위가 현상 바이어스에 수렴하여, 현상이 행해질 수 없게 된다. 그 결과, 감광체 상의 토너층에 리크 자국(화상이 비는 영역)이 발생한다. 리크가 크게 발생할 경우에는 솔리드 화상에도 리크 자국이 나타날 수 있다.

[0212] A: 감광체 상의 토너층에 리크 자국이 보이지 않는다.

[0213] B: 감광체 상의 토너층에 리크 자국이 약간 보인다.

[0214] C: 감광체 상의 토너층에는 리크 자국이 보이지만, 솔리드 화상에는 보이지 않는다.

[0215] D: 솔리드 화상에도 리크 자국이 약간 보인다.

[0216] E: 솔리드 화상 전체 면에 걸쳐 다수의 리크 자국이 보인다.

[0217] <방치 후  $\Delta Q/M$ >

[0218] 상기 현상 성능 평가의 종료 후, 현상기를 복사기 외부로 탈착하고, 고온 다습한 환경(H/H; 30°C, 80%RH)에 72시간 동안 방치하였다. 그 후, 현상기를 다시 복사기 내에 장착하고, 감광체 상의 단위 질량 당의 전하량  $Q/M$ (mC/kg)을 측정했다. 초기와 72시간 동안 방치한 후의 감광체 상의  $Q/M$ 의 값들로부터 하기 기준에 따라서 판단했다.

[0219] A: 방치 후  $Q/M$ 이, 초기  $Q/M$ 의 90% 이상.

[0220] B: 방치 후  $Q/M$ 이, 초기  $Q/M$ 의 80% 이상, 90% 미만.

[0221] C: 방치 후  $Q/M$ 이, 초기  $Q/M$ 의 70% 이상, 80% 미만.

[0222] D: 방치 후  $Q/M$ 이, 초기  $Q/M$ 의 60% 이상, 70% 미만.

[0223] E: 방치 후  $Q/M$ 이, 초기  $Q/M$ 의 50% 이상, 60% 미만.

[0224] <예 2 및 예 3>

[0225] 예 1에서, 수지 조성물을 표 3에 나타낸 바와 같이 바꾼 이외는, 예 1과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0226] <예 4 및 예 5>

[0227] 예 3에서, 충전율을 표 3에 나타낸 것 같이 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0228] <예 6>

[0229] 예 3에서, 냉각수를 흘리지 않은 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에

나타낸다.

[0230] <예 7>

[0231] 예 3에서, 냉각수를 온도 70°C의 온수로 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0232] <예 8 및 예 9>

[0233] 예 3에서, 수지 조성물을 표 3에 나타낸 바와 같이 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0234] <예 10 내지 예 12>

[0235] 예 3에서, 전자사진 캐리어 코어를 표 3에 나타낸 것 같이 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0236] <예 13>

[0237] 예 3에 있어서, 수지 조성물 (b-4)와 함께 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 수지 미립자 (d-1) 0.3 질량부를 장치에 공급한 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제작하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0238] <예 14>

[0239] 예 13에서, 수지 조성물 (b-4) 및 가교 폴리메틸 메타크릴레이트 미립자 (d-1)과 함께 카본 블랙 0.2질량부를 장치에 공급한 이외는, 예 13과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0240] <예 15 내지 예 17>

[0241] 예 3에서, 수지 조성물을 표 3에 나타낸 바와 같이 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0242] <예 18>

[0243] 예 15에서, 전자사진 캐리어 코어를 (a-5)로 변경하고, 수지 조성물의 양을 8질량부로 변경하여 첨가한 이외는, 예 15와 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0244] <예 19 내지 예 22>

[0245] 예 15에서, 전자사진 캐리어 코어를 표 3에 나타낸 바와 같이 바꾼 이외는, 예 15와 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0246] <비교예 1>

[0247] 예 3에서, 열적으로 코팅 처리를 행하는 고속 교반 혼합기인 스텀 재킷을 구비한 하이플렉스 그랄 LFS-GS-2J형 (후카에 포우텍사제)으로 코팅 장치를 변경했다. 코팅 조건으로서는, 30체적%의 충전율, 105°C의 재료 온도, 620rpm의 교반기 회전수, 1000rpm의 초퍼 회전수에서, 10분의 처리 시간 동안 코팅 처리가 행해졌다. 이를 외에는, 예 3의 절차가 반복되어 전자사진 캐리어를 제조하였고, 그 후 동일한 방식으로 평가를 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0248] <비교예 2>

[0249] 예 3에서, 기계적 충격력에 의해 코팅 처리를 행하는 표면 개질 장치인 하이브리다이제이션 시스템(NHS-3형, 나라 기계사제)로 코팅 장치를 변경했다. 코팅 조건으로서는, 10체적%의 충전율, 70°C의 재료 온도, 2000rpm의

로터 회전수에서, 3분 동안의 처리 시간 동안 코팅 처리를 행했다. 이들 외에는, 예 3의 절차가 반복되어 전자사진 캐리어를 제조하였고, 그 후 동일한 방식으로 평가를 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0250] <비교예 3>

[0251] 예 3에서, 수지 조성물 (b-4)에 톨루엔 900질량부를 첨가해서 수지 용액을 준비하고 코팅 장치를 습식 코팅 장치인 만능 혼합 교반기 (5DM형, 후지 파우더사제)로 변경했다. 코팅 조건으로서, 60°C의 처리 온도에서, 수지 용액을 5회로 나누어서 공급하고, 3시간의 처리 시간 동안 코팅 처리를 행했다. 이들 외에는, 예 3의 절차가 반복되어 전자사진 캐리어를 제조하였고, 그 후 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0252] <비교예 4>

[0253] 예 3에서, 충전율을 40체적%로 변경한 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0254] <비교예 5>

[0255] 예 3에서, 냉각수를 온도 90°C의 온수로 바꾼 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0256] <비교예 6>

[0257] 예 3에서, 충전율을 99체적%로 변경한 이외는, 예 3과 동일한 방식으로 전자사진 캐리어를 제조하였다. 각 평가도 동일한 방식으로 행했다. 얻어진 전자사진 캐리어의 물성을 표 4에 나타내고, 현상 성능의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

## 표 3

캐리어 코어	수지 조성물	공급 고열량 (질량부)	총전율 (체적%)	계로 온도 (°C)	Db/Dc	진짜[증비] B/A (수지 조성물/코어)
<b>예:</b>						
1 a-1	b-1	2.0	95	76	8.80	0.23
2 a-1	b-2	2.0	95	78	11.1	0.25
3 a-1	b-4	2.0	95	82	0.80	0.25
4 a-1	b-4	2.0	70	80	0.80	0.25
5 a-1	b-4	2.0	50	77	0.80	0.25
6 a-1	b-4	2.0	95	99	0.80	0.25
7 a-1	b-4	2.0	95	120	0.80	0.25
8 a-1	b-5	2.0	95	81	0.08	0.25
9 a-1	b-3	2.0	95	84	52.0	0.25
10 a-2	b-4	2.0	95	80	2.00	0.25
11 a-3	b-4	2.0	95	83	0.40	0.25
12 a-4	b-4	2.0	95	84	0.30	0.25
13 a-1	(b-4)+(d-1)	2.0	95	82	0.80	0.25
14 a-1	(b-4)+(c-1)+(d-1)	2.0	95	83	0.80	0.25
15 a-1	b-6	2.0	95	80	0.70	0.25
16 a-1	b-7	2.0	95	79	0.30	0.25
17 a-1	b-8	2.0	95	78	0.20	0.25
18 a-5	b-6	8.0	95	81	0.70	0.25
19 a-6	b-6	2.0	95	82	0.80	0.23
20 a-7	b-6	2.0	95	78	0.90	0.48
<b>예:</b>						
21 a-8	b-6	2.0	95	79	0.80	0.33
22 a-1	b-4	2.0	98	89	0.80	0.25
<b>비교 예:</b>						
1 a-1	b-4	2.0	30	105	0.80	0.25
2 a-1	b-4	2.0	10	70	0.80	0.25
3 a-1	b-4의 풀루 엣 용액	2.0	-	60	-	0.25
4 a-1	b-4	2.0	40	74	0.80	0.25
5 a-1	b-4	2.0	95	125	0.80	0.25
6 a-1	b-4	2.0	99	93	0.80	0.25

표 4

	체적 기준 50% 입경 ( $\mu\text{m}$ )	진비중 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	합일 정도	유효 코팅량 (%)	비저항 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
예:					
1	40	4.5	B	93	$1.2 \times 10^{12}$
2	40	4.5	B	94	$2.1 \times 10^{12}$
3	40	4.5	A	96	$5.6 \times 10^{12}$
4	40	4.6	A	92	$7.3 \times 10^{11}$
5	40	4.6	B	85	$3.3 \times 10^{10}$
6	40	4.6	A	93	$1.8 \times 10^{12}$
7	40	4.6	B	86	$4.8 \times 10^{10}$
8	40	4.5	A	98	$8.6 \times 10^{12}$
9	40	4.6	C	81	$9.7 \times 10^8$
10	15	4.6	B	89	$5.9 \times 10^{11}$
11	80	4.5	B	95	$3.4 \times 10^{12}$
12	100	4.6	B	88	$2.9 \times 10^{10}$
13	40	4.5	A	97	$7.7 \times 10^{12}$
14	40	4.5	A	97	$8.8 \times 10^9$
15	40	4.5	A	98	$1.1 \times 10^{10}$
16	40	4.5	A	97	$9.3 \times 10^9$
17	40	4.5	A	98	$2.6 \times 10^{10}$
18	41	4.0	A	96	$6.6 \times 10^{13}$
19	35	5.2	A	97	$7.2 \times 10^7$
20	32	2.5	A	96	$4.2 \times 10^{15}$
21	36	3.5	A	98	$5.5 \times 10^{15}$
22	40	4.5	B	89	$1.2 \times 10^{12}$
비교예:					
1	40	4.6	D	61	$6.3 \times 10^7$
2	40	4.6	C	69	$1.6 \times 10^8$
3	40	4.7	E	53	$2.3 \times 10^7$
4	40	4.6	C	75	$4.5 \times 10^8$
5	40	4.6	C	79	$9.3 \times 10^9$
6	40	4.5	C	78	$7.6 \times 10^9$

[0259]

표 5

	화상 밀도	감광체 상의 Q/M ( $\text{mC}/\text{kg}$ )	리크성	방치 후 $\Delta Q/M$
예:				
1	1.57	24.5	B	B
2	1.58	24.8	B	B
3	1.60	25.6	A	B
4	1.59	25.3	A	B
5	1.57	23.5	B	B
6	1.58	25.1	A	B
7	1.57	23.2	B	C
8	1.62	26.1	A	B
9	1.54	22.7	C	C
10	1.56	23.4	B	B
11	1.57	23.6	B	B
12	1.55	22.8	B	C
13	1.62	28.7	A	A
14	1.62	31.2	A	A
15	1.62	31.5	A	A
16	1.61	31.3	A	A
17	1.62	31.6	A	A
18	1.63	33.5	A	A
19	1.57	27.6	B	B
20	1.58	29.2	B	B
21	1.62	32.4	A	A
22	1.56	23.6	B	B
비교예:				
1	1.33	18.6	D	E
2	1.38	18.3	D	D
3	1.26	15.9	E	E
4	1.49	20.7	C	D
5	1.48	20.1	C	D
6	1.47	21.2	C	D

[0260]

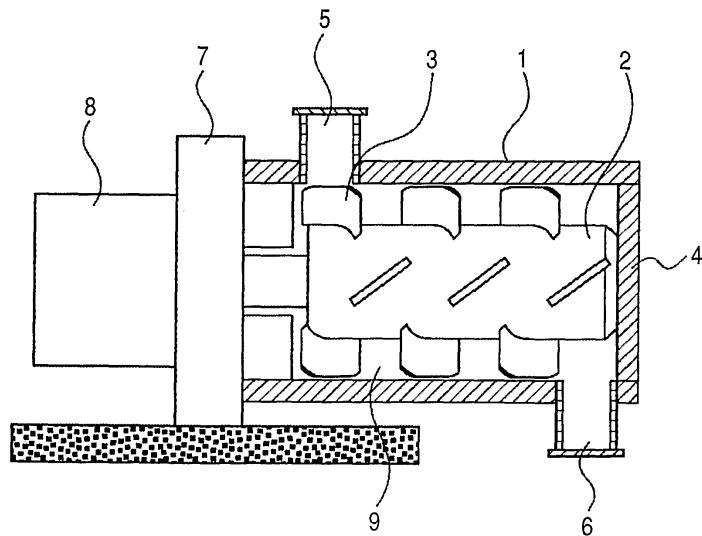
[0261] 본 발명이 예시적인 실시예들을 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시예들로 한정되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 이하의 청구항들의 범위는 그러한 변경들과, 등가의 구조 및 기능을 모두 포함하

도록 최광의의 해석에 따라야 한다.

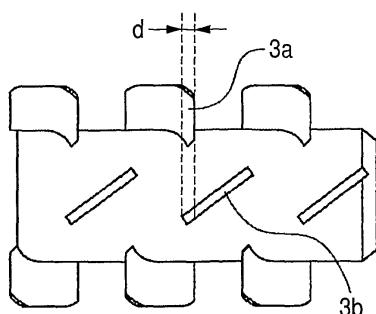
[0262] 본 출원은 2007년 12월 20일에 출원된 일본 특허 출원 제2007-328708호의 이익을 주장하며, 그 내용은 전체가 본원에 참조로써 포함된다.

## 도면

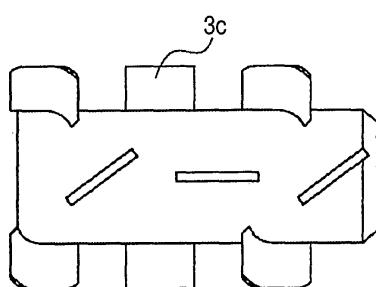
### 도면1



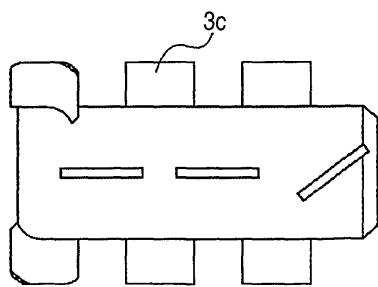
### 도면2a



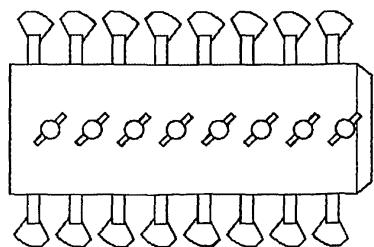
### 도면2b



도면2c



도면2d



도면3

