



(72) 발명자

**가츠라 다이치**

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

**이소노 나오타**

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

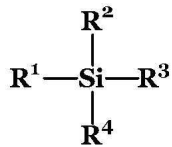
**노나카 가츠유키**

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

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 각각 갖는 토너 입자를 포함하는 토너이며,  
상기 유기 실리콘 중합체는, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 중합성 단량체를 중합시켜 얻어지고,  
[화학식 1]



(화학식 1 중,  $\text{R}^1$ 은 (i)  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  또는 (ii)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{L}-$  (식 (ii) 중, L은 메틸렌기, 에틸렌기 또는 페닐렌기를 나타낸다)를 나타내고,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 나타낸다)

투과형 전자 현미경으로 상기 토너 입자의 단면을 관찰하여 측정되는 상기 표면층의 평균 두께  $\text{Dav}$ 는 5.0nm 이상 150.0nm 이하이고,

집속 이온 빔을 프로브로서 사용하여 비행 시간형 2차 이온 질량 분석을 통해 행한 맵핑 측정에 있어서, 비 ( $\text{A}_{\text{Si}}/\text{A}_{\text{C}}$ )는 20.00 이상이며, 여기서,  $\text{A}_{\text{Si}}$ 는  $\text{I}_{\text{Si}}/\text{I}$ 이고,  $\text{A}_{\text{C}}$ 는  $\text{I}_{\text{C}}/\text{I}$ 이며,  $\text{I}_{\text{Si}}$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 실리콘 이온의 강도를 나타내고,  $\text{I}_{\text{C}}$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 탄소 이온의 강도를 나타내며, I는 조사한 1차 이온 선량을 나타내는, 토너.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 토너 입자의 표면에 수행된 화학 분석용 전자 분광법(electron spectroscopy for chemical analysis)에 의해 결정된 상기 토너 입자의 표면에서의 실리콘 농도는 2.5 atomic% 이상인, 토너.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 토너 입자 중에서, 원 상당 직경이 상기 토너의 중량 평균 입자 직경의  $\pm 10\%$  범위 내에 있는 토너 입자에 대해, 표면층 두께가 5.0nm 이하인 부분(들)의 존재 비율은 20.0% 이하이고,

상기 존재 비율은 하기의 프로세스들, 즉

(i) 원 상당 직경이 상기 토너의 중량 평균 입자 직경의  $\pm 10\%$  범위 내에 있는 10개의 토너 입자를 투과형 전자 현미경으로 관찰하고,

(ii) 각각의 단면에서, 모든 직선이 상기 단면의 최대 직경인 장축 L의 중점에서 교차하고 모든 교차각이 균등하도록, 즉 모든 교차각이  $11.25^\circ$  이도록, 상기 단면을 가로질러 연장되는 16개의 직선을 그리고,

(iii) 상기 중점으로부터 상기 단면의 외주부까지 연장되는 최종의 32개의 선분 상에서, 각각의 선분이 상기 표면층과 중첩하는 길이를 측정하고, 상기 길이(들)이 5.0nm 이하인 선분(들)의 개수를 카운트하고,

(iv) 최종 선분 개수를 32로 나워서, 그 결과에 100을 곱하여 비율값을 얻고,

(v) 각각의 10개의 토너 입자의 각각의 비율값을 사용하여 산술 평균값을 구해서 상기 존재 비율을 얻는, 프로세스들에 의해 결정되는, 토너.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식 1 중의  $R^1$ 은 비닐기 또는 알릴기를 나타내는, 토너.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식 1 중의  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 알콕시기를 나타내는, 토너.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 토너 입자는, 착색제 및 상기 중합성 단량체를 함유하는 중합성 단량체 조성물의 입자를 수계 매체 중에서 형성하고, 상기 중합성 단량체를 중합시킴으로써 제조되는, 토너.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자 사진 방법 및 정전 인쇄 방법 등의 화상 형성 방법에 사용되는 정전 잠상을 현상하기 위한 토너에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 컴퓨터 및 멀티미디어가 보다 발달하게 됨에 따라, 사무실 및 가정에서 고정밀의 풀컬러 화상을 출력하는 수단을 개발하기 위한 요구가 증가되고 있다.

[0003] 또한, 복사 및 프린트를 많이 행하는 사무실에서는, 화상 형성 장치가 다수 개의 복사 및 프린트가 행해질 때에도 화질 저하가 억제되는 고내구성을 갖는 것이 바람직하다.

[0004] 그에 반해, 소형 사무실과 가정에서는, 화상 형성 장치가 고화질의 화상을 생성할 수 있고, 공간 절약, 에너지 절약 및 경량화를 위해 소형화인 것이 바람직하다. 상기 요구를 충족시키기 위하여, 화상 형성 장치에서 사용되는 토너는 환경 안정성, 저온 정착성, 현상 내구성 및 보존 안정성 등의 향상된 성능을 갖는 것이 바람직하다.

[0005] 특히, 풀컬러 화상은 컬러 토너를 중첩함으로써 형성된다. 모든 컬러 토너가 동일하게 현상되지 않으면, 색 재현성이 저하되어, 색 불균일이 발생되어 버린다. 토너의 착색제로서 사용되고 있는 안료 또는 염료가 토너 입자의 표면에 석출되는 경우, 현상성에 영향을 미쳐 색 불균일이 발생될 수 있다.

[0006] 풀컬러 화상의 형성에 있어서는, 정착 시의 정착성 및 혼색성도 중요하다. 예를 들어, 고속의 화상 형성을 달성하기 위해서, 저온 정착에 적합한 결착 수지가 선택된다. 이 결착 수지에 의한 현상성 및 내구성에 대한 영향도 크다.

[0007] 또한, 다양한 온도 및 습도 하에서도, 장기간 사용 가능하고, 또한 고정밀의 풀컬러 화상을 형성할 수 있는 토너가 요망되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위해서는, 작동 환경의 변화에 의해 발생하는 토너의 대전량의 변화와, 토너의 표면 특성의 변화를 억제하고, 또한 현상 롤러, 대전 롤러, 규제 블레이드 및 감광 드럼 등의 부재의 오염을 최소화시키는 등의 몇몇 과제를 해결하는 것이 바람직하다. 이러한 점에 있어서, 다양한 환경에 장기 보존해도 안정된 대전성을 나타내고 부재의 오염이 발생하지 않는 안정된 현상 내구성을 갖는 토너의 개발이 매우 요구되고 있다.

[0008] 온도 및 습도에 의한 토너의 보존 안정성 및 대전량 변동의 원인의 하나로써, 토너의 이형제 및 수지 성분이, 토너 입자의 내부로부터 토너 입자의 표면으로 스며나오는, 블리딩(bleeding)으로 지칭되는 현상이 발생하여, 토너의 표면 특성을 변화시키는 것을 들 수 있다.

[0009] 이와 같은 과제를 해결하는 수단의 하나로써, 토너 입자의 표면을 수지로 덮는 방법이 있다.

[0010] 일본 특허 공개 제2006-146056호 공보는, 양호한 고온 보존 안정성을 갖고 상온 상습 환경 또는 고온 고습 환경 하에서 인쇄가 수행될 때 양호한 인쇄 내구성을 나타내는 토너를 개시하고 있다. 이러한 토너는 토너 입자 표

면에 강하게 고착된 무기 미립자를 포함하고 있다.

- [0011] 그러나, 무기 미립자를 토너 입자에 강하게 고착시켰다 해도, 무기 미립자 사이의 간극으로부터 이형제 및 수지 성분의 블리딩이 발생하고 내구성의 열화에 의해 무기 미립자가 분리될 수 있다. 따라서, 가혹한 환경에 있어서의 내구성을 더욱 개선하는 것이 바람직하고, 부재 오염의 문제를 해결하는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 일본 특허 공개 평03-089361호 공보는, 착색제나 극성 물질이 토너 입자 표면에 노출되는 것을 방지하고, 좁은 대전량 분포를 갖고 대전량의 습도 의존성이 매우 적은 토너를 얻기 위하여, 반응계에 실란 커플링제를 첨가한 중합 토너의 제조 방법을 개시하고 있다.
- [0013] 그러나, 이러한 방법에 따르면, 토너 입자 표면에서의 실란 화합물의 석출량 및 가수 분해 중축합이 불충분하게 된다. 환경 안정성 및 현상 내구성은 더욱 개선되는 것이 바람직하다.
- [0014] 일본 특허 공개 평08-095284호 공보는, 토너의 대전량을 제어하고, 온도 및 습도의 환경에 좌우되지 않고 고품질의 인쇄 화상을 형성하는 수단을 개시하고 있다. 특히, 실란을 사용하여 토너 입자의 표면을 덮고 있는 중합 토너를 개시하고 있다.
- [0015] 그러나, 유기 관능기의 극성이 크고, 토너 입자 표면에서의 실란 화합물의 석출량 및 가수 분해 중축합이 불충분하다. 보존 안정성을 증대시키고, 토너의 용착에 의한 부재의 오염을 억제하며, 고온 고습 하에서의 대전성의 변화에 의해 야기되는 화상 농도의 변화를 감소시키기 위해서는, 추가적인 개선이 바람직하다.
- [0016] 또한, 일본 특허 공개 제2001-75304호 공보는, 유동성, 저온 정착성 및 블로킹 특성을 개선하고, 유동화제의 분리를 억제시킨 토너를 개시하고 있다. 이러한 토너는 실리콘 화합물을 함유하는 입자 덩어리가 서로 고착된 피복층을 포함하는 중합 토너이다.
- [0017] 그러나, 실리콘 화합물을 함유하는 입자 덩어리 사이의 간극을 통해 이형제 및 수지 성분의 블리딩의 발생하게 된다. 토너 입자 표면에서의 실란 화합물의 석출량 및 가수 분해 중축합이 불충분한 것에 의해 발생하는 고온 고습 하에서의 대전성의 변화에 의해 화상 농도가 변화된다. 또한, 토너 용착에 의해 부재가 오염된다. 이들 문제점이 해결되는 것이 바람직하고, 보존 안정성도 더욱 개선되는 것이 바람직하다.

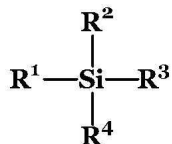
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은, 상술한 과제를 해결하고 양호한 환경 안정성, 저온 정착성, 현상 내구성 및 보존 안정성을 나타내는 토너를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 발명자들은 폭넓은 연구를 수행하여, 그 결과에 기초하여 본 발명에 이르렀다.
- [0020] 본 발명은, 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 각각 갖는 토너 입자를 포함하는 토너를 제공한다.
- [0021] 상기 유기 실리콘 중합체는, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 중합성 단량체를 중합시켜 얻어진다.
- [0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] (화학식 1 중, R<sup>1</sup>은 (i) CH<sub>2</sub>=CH- 또는 (ii) CH<sub>2</sub>=CH-L- (식 (ii) 중, L은 메틸렌기, 에틸렌기 또는 페닐렌기를 나타낸다)를 나타내고, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 나타낸다)
- [0025] 투과형 전자 현미경(TEM)으로 상기 토너 입자의 단면을 관찰하여 측정되는 상기 표면층의 평균 두께 Dav.는 5.0 nm 이상 150.0nm 이하이다.
- [0026] 집속 이온 빔을 프로브로서 사용하여 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(FIB-TOF-SIMS)을 통해 행한 맵핑 측정에

있어서, 비( $A_{Si}/A_C$ )는 20.00 이상이며, 여기서,  $A_{Si}$ 는  $I_{Si}/I$ 이고,  $A_C$ 는  $I_C/I$ 이며,  $I_{Si}$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 실리콘 이온의 강도를 나타내고,  $I_C$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 탄소 이온의 강도를 나타내며,  $I$ 는 조사한 1차 이온 선량을 나타낸다.

[0027] 본 발명의 추가적인 특징은 (첨부된 도면을 참조하여) 이하의 예시적인 실시형태의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 TEM에 의해 관찰된 토너 입자의 단면 화상의 일례를 도시하는 도면이다.

도 2는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된 본 발명의 일 실시형태에 따른 토너의 리버싱 히트 플로우 곡선(reversing heat flow curve)을 도시하는 도면이다.

도 3은 실시예에서 사용되는 화상 형성 장치의 개략도이다.

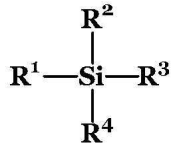
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 일 실시형태에 따른 토너는, 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 각각 갖는 토너 입자를 포함한다.

[0031] 상기 유기 실리콘 중합체는, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 중합성 단량체를 중합시켜 제조되는 중합체이다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] (화학식 1 중,  $R^1$ 은 (i)  $CH_2=CH-$  또는 (ii)  $CH_2=CH-L-$  (식 (ii) 중,  $L$ 은 메틸렌기, 에틸렌기 또는 페닐렌기를 나타낸다)를 나타내고,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 나타낸다)

[0035] 투과형 전자 현미경(TEM)으로 상기 토너 입자의 단면을 관찰하여 측정되는 상기 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ 는 5.0 nm 이상 150.0nm 이하이다.

[0036] 집속 이온 빔을 프로브로서 사용하여 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(FIB-TOF-SIMS)을 통해 행한 맵핑 측정에 있어서, 비( $A_{Si}/A_C$ )는 20.00 이상이며, 여기서,  $A_{Si}$ 는  $I_{Si}/I$ 이고,  $A_C$ 는  $I_C/I$ 이며,  $I_{Si}$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 실리콘 이온의 강도를 나타내고,  $I_C$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 탄소 이온의 강도를 나타내며,  $I$ 는 조사한 1차 이온 선량을 나타낸다.

[0037] <유기 실리콘 중합체를 얻기 위하여 사용되는 화합물>

[0038] 유기 실리콘 중합체는, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 중합성 단량체를 중합시킴으로써 얻어진다.

[0039] 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 갖는 토너 입자는, 토너 입자 표면에서 향상된 소수성을 나타낼 수 있다. 그 결과, 토너의 환경 안정성이 향상된다. 표면층에 유기 실리콘 중합체를 용이하게 포함시키기 위해,  $R^1$ 의 탄소 원자수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 이하인 것이 가장 바람직하다. 토너 입자의 표면층의 피복성, 토너의 대전성 및 내구성의 관점에서,  $R^1$ 은 비닐기 또는 알릴기를 나타내는 것이 바람직하고, 비닐기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 히드록

시기 또는 알콕시기를 나타낸다(이하,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 "반응기"로 지칭될 수도 있다). 이들 반응기는 가수 분해, 부가 중합 또는 축합 중합됨으로써 가교 구조를 형성한다. 이러한 가교 구조가 토너 입자의 표면에 형성되므로, 현상 내구성이 우수한 토너를 얻을 수 있다. 특히, 가수 분해가 실온에서 천천히 진행되어, 유기 실리콘 중합체가 토너 입자의 표면에서 매끄럽게 석출될 수 있고, 토너 입자의 표면에 대한 피복성이 향상되기 때문에,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 알콕시기를 나타내는 것이 바람직하고, 각각 독립적으로 메톡시기 또는 에톡시기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 의 가수 분해, 부가 중합 또는 축합 중합은, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH를 조정함으로써 제어될 수 있다.

[0040]  $\langle A_{Si}/A_C \rangle$

[0041] 본 발명의 목적을 위해, 집속 이온 빔을 프로브로서 사용하여 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(FIB-TOF-SIMS)을 통해 행한 맵핑 측정에 있어서, 비( $A_{Si}/A_C$ )는 20.00 이상인 것이 중요하며, 여기서,  $A_{Si}$ 는  $I_{Si}/I$ 이고,  $A_C$ 는  $I_C/I$ 이며,  $I_{Si}$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 실리콘 이온( $m/z=27.50$  내지  $28.50$ )의 강도(SIMS 검출기로 검출된 전류값)를 나타내고,  $I_C$ 는 상기 토너 입자의 표면에 1차 이온을 조사했을 때에 상기 토너 입자로부터 방출되는 탄소 이온( $m/z=11.50$  내지  $12.50$ )의 강도(SIMS 검출기로 검출된 전류값)를 나타내며,  $I$ 는 조사한 1차 이온 선량(1차 이온의 개수)을 나타낸다.

[0042] 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 갖는 토너 입자가 20.00 이상의  $A_{Si}/A_C$ 를 갖는 것은, 유기 실리콘 중합체가 표면층에 많이 함유되어 있는 것을 의미한다. 그 결과, 토너 입자의 표면의 표면 자유 에너지가 감소되기 때문에, 부재의 오염을 억제할 수 있고, 따라서 현상 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 또한,  $A_{Si}/A_C$ 는 40.00 이상인 것이 바람직하고, 60.00 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한,  $A_{Si}/A_C$ 는 69.10 이하인 것이 바람직하다.

[0044]  $A_{Si}/A_C$ 는, 상기 화학식 1의  $R^1$ 로 표현되는 (i) 또는 (ii)의 구조에서의 탄소 원자수, 가수 분해의 조건, 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH를 조정함으로써 제어될 수 있다. 예를 들어,  $R^1$ 의 탄소 원자수는 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0045] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 반응 온도  $85^\circ\text{C}$  이상 및 반응 시간 5시간 이상 중합시키는 것이 바람직하고, 반응 온도  $100^\circ\text{C}$  이상 및 반응 시간 5시간 이상 중합시키는 것이 보다 바람직하다. 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 반응에 사용되는 반응 용매의 pH는 4.0 내지 7.5인 것이 바람직하고, 8.5 내지 11.0인 것이 보다 바람직하다. 상술한 반응 조건 하에서, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 단량체 조성물을 중합시키면, 유기 실리콘 중합체를 토너 입자의 표면에 제공하기 용이해진다.

[0046] 유기 실리콘 중합체는 토너 입자의 표면에 존재할 뿐만 아니라, 토너 입자의 표면층에 함유된다. 이는, 집속 이온 빔 에칭에 의해 토너 입자의 표면층을 일부 절삭하고 단면에서의  $A_{Si}/A_C$ 를 측정함으로써 확인될 수도 있다.

[0047] 특히, 집속 이온 빔 에칭에 의해 토너 입자에 가해진 1차 이온의 총량을 나타내는 토너 입자의 누적 선량률(dose rate)이  $1.66 \times 10^{19}$  (개/ $\text{m}^2$ )일 때,  $A_{Si}/A_C$ 는 20.00 이상인 것이 바람직하고, 40.00 이상인 것이 보다 바람직하다. 토너 입자가 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 가지면, 수지 성분 및 이형제의 블리딩이 억제될 수 있고, 우수한 현상 내구성, 보존 안정성 및 환경 안정성을 갖는 토너를 얻을 수 있다. 토너 입자의 누적 선량률에 대해, 토너 입자가 에칭되는 정도는 토너 입자 표면의 경도 및 재료의 조성에 따라 상이하다는 점에 유의한다.

[0048] <토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ . 및 표면층의 두께  $FRA_n$  중 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율(존재 비율)>

[0049] 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용한 토너 입자의 단면의 관찰에 의해 결정되는 상기 유기 실리콘 중합체를 함유하는 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ .는 5.0nm 이상 150.0nm 이하이다. 이러한 평균 두께에서, 이형제 및 수지 성분의 블리딩이 억제될 수 있고, 우수한 보존 안정성, 환경 안정성 및 현상 내구성을 갖는 토너를 얻을 수 있다. 보존 안정성의 관점에서, 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ .는, 10.0nm 이상 150.0nm 이하인 것이 바람직하고, 10.0nm 이상 125.0nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15.0nm 이상 100.0nm 이하인 것이 가장 바람직



하다.

- [0050] 유기 실리콘 중합체를 함유하는 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ 는, 상기 화학식 1의  $R^1$ 의 탄소 원자수와, 가수 분해, 부가 중합 및 축합 중합의 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매 및 pH와, 유기 실리콘 중합체의 함유량을 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0051] 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ 를 크게 하기 위해서는,  $R^1$ 의 탄소 원자수가 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 이하인 것이 가장 바람직하다.  $R^1$ 의 탄소 원자수를 5 이하로 하면, 유기 실리콘 중합체를 토너 입자의 표면층측 상에 제공하기가 보다 용이해진다.
- [0052] 유기 실리콘 중합체는, 토너 입자의 최표층에서  $A_{Si}/A_C$ 의 최대값이 관찰되도록 배치될 수 있다. 토너 입자가 이러한 구성을 가지면, 수지 성분 및 이형제의 블리딩이 보다 억제되어, 우수한 보존 안정성, 환경 안정성 및 현상 내구성을 갖는 토너를 얻을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 목적을 위해, "토너 입자의 최표층"은 표면(깊이: 0.00nm)으로부터 깊이 10.0nm까지 입자의 중심을 향하여 연장되는 토너 입자의 부분을 지칭한다.
- [0054] 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 토너 입자의 단면에 있어서, 단면의 최대 직경인 장축 L의 중점을 통과하여 상기 단면을 횡단하여 연장되는 16개의 직선을, 장축 L을 기준으로 하여 상기 중점에 있어서의 직선들 사이의 교차각이 서로 동일(즉,  $11.25^\circ$ )하도록, 또한 중점부터 토너 입자의 표면까지 연장되는 32개의 선분  $A_n$ ( $n=1$  내지 32)이 형성되도록 그린다. 각각의 선분의 길이를  $RA_n$ ( $n=1$  내지 32), 상기 선분  $A_n$ 상의 표면층의 두께를  $FRA_n$ ( $n=1$  내지 32)으로 가정했을 때, 표면층 두께  $FRA_n$  중, 두께가 ( $0.0\mu m$  초과)  $5.0nm$  이하인 표면층 두께의 비율(존재 비율)은 20.0% 이하일 수 있다. 상기 표면층 두께  $FRA_n$ 의 하한값은 0.0%로 된다.
- [0055] 상기 표면층 두께  $FRA_n$  중, 두께가  $5.0nm$  이하인 표면층 두께의 비율이 20.0% 이하인 경우, 광범위한 환경에 있어서 흐려짐이 거의 발생하지 않고 우수한 화상 농도 안정성을 갖는 토너를 얻을 수 있다.
- [0056] 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$  및 표면층 두께가  $5.0nm$  이하인 비율은, 상기 화학식 1의  $R^1$ 의 탄소 원자수, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매, pH, 유기 실리콘 중합체의 함유량을 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0057] <토너 입자의 표면에서의 실리콘 농도>
- [0058] 본 발명의 일 실시형태에 따른 토너에 있어서, 토너 입자의 표면에서 행해진 화학 분석용 전자 분광법(ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis)에 의해 결정된 실리콘 농도 dSi, 산소 농도 dO 및 탄소 농도 dC의 합계( $dSi+dO+dC$ )에 대한 실리콘 농도 dSi는, 2.5atomic% 이상인 것이 바람직하고, 5.0atomic% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10.0atomic% 이상인 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 실리콘 농도 dSi는 15.2atomic% 이하인 것이 바람직하다.
- [0059] ESCA는 수 nm 깊이의 최표면의 원소 분석 기술이다. 토너 입자의 최표층의 실리콘 농도가 2.5atomic% 이상이면, 최표층의 표면 자유 에너지를 작게 할 수 있다. 실리콘 농도를 2.5atomic% 이상으로 조정함으로써, 유동성이 더욱 향상되고, 부재 오염 및 흐려짐이 더욱 억제될 수 있다.
- [0060] 토너 입자의 최표층의 실리콘 농도는, 상기 화학식 1의  $R^1$ 의 구조, 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매, pH, 유기 실리콘 중합체의 함유량을 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0061] <유기 실리콘 중합체의 제조 방법>
- [0062] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 실리콘 중합체의 제조 방법의 대표적인 예는, 졸겔법(sol-gel method)이다.
- [0063] 졸겔법에 있어서는, 금속 알콕시드  $M(OR)_n$ (M: 금속, O: 산소, R: 탄화수소, n: 금속의 산화수)이 개시 원료로서 사용되어, 용매 중에서 가수 분해 및 축합 중합되어 졸을 형성하고, 겔로 형성된다. 졸겔법은 유리, 세라믹스, 유기-무기 하이브리드 재료, 나노 복합체(nano-composites)를 합성하는데 사용된다. 이 방법에 따르면, 표면층, 섬유, 벌크체, 미립자 등의 다양한 형태의 기능성 재료가 저온에서 액상으로부터 합성될 수 있다.
- [0064] 특히, 토너 입자의 표면층은, 알콕시실란 등의 실리콘 화합물의 가수 분해 중축합에 의해 형성된다. 이 표면층을 각각의 토너 입자의 표면에 균일하게 제공함으로써, 종래의 토너로 행해진 무기 미립자의 고착 또는 부착을



행하지 않아도, 환경 안정성이 향상된다. 또한, 장기간 사용 시 토너의 성능 저하가 거의 발생되지 않고, 우수한 보존 안정성을 갖는 토너를 얻을 수 있다.

[0065] 졸겔법에 있어서, 초기 단계에서는 용액이 사용되고, 이 용액은 겔화되어 재료를 형성한다. 따라서, 다양한 미세 구조 및 형상이 제조될 수 있다. 특히, 수계 매체 중에서 형성된 토너 입자에 대해서는, 유기 실리콘 화합물의 실라놀기 등의 친수기에 의해 나타내지는 친수성으로 인해, 토너 입자의 표면에 유기 실리콘 화합물을 제공하기 용이하다.

[0066] 그러나, 유기 실리콘 화합물의 소수성이 지나치게 큰 경우(예를 들어, 유기 실리콘 화합물이 소수성이 높은 관능기를 함유할 때), 토너 입자의 표면층에 유기 실리콘 화합물을 석출시키기 어려워진다. 따라서, 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 갖는 토너 입자를 형성하기 어려워진다.

[0067] 그에 반해, 유기 실리콘 화합물의 소수성이 지나치게 작은 경우, 토너 입자의 표면층에 유기 실리콘 중합체가 포함되어 있다 해도, 토너의 대전 안정성은 나빠지는 경향이 있다. 토너 입자의 미세 구조 및 형상은, 예를 들어 반응 온도, 반응 시간, 반응 용매, pH, 유기 실리콘 화합물의 종류 및 유기 실리콘 화합물의 첨가량을 조정함으로써 제어될 수 있다.

[0068] 상기 유기 실리콘 중합체를 얻기 위해서, 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물(이하, "3관능성 실란"으로 지칭될 수 있음)이 1종 이상 사용된다.

[0069] 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물(이하, "3관능성 실란"으로 지칭될 수 있음)의 예는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐디에톡시메톡시실란, 비닐에톡시디메톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐메톡시디클로로실란, 비닐에톡시디클로로실란, 비닐디메톡시클로로실란, 비닐메톡시에톡시클로로실란, 비닐디에톡시클로로실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐디아세톡시메톡시실란, 비닐디아세톡시에톡시실란, 비닐아세톡시디메톡시실란, 비닐아세톡시메톡시에톡시실란, 비닐아세톡시디에톡시실란, 비닐트리히드록시실란, 비닐메톡시디히드록시실란, 비닐에톡시디히드록시실란, 비닐디메톡시히드록시실란, 비닐에톡시메톡시히드록시실란, 비닐디에톡시히드록시실란 등의 3관능성 비닐실란; 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴디에톡시메톡시실란, 알릴에톡시디메톡시실란, 알릴트리클로로실란, 알릴메톡시디클로로실란, 알릴에톡시디클로로실란, 알릴디메톡시클로로실란, 알릴메톡시에톡시클로로실란, 알릴디에톡시클로로실란, 알릴트리아세톡시실란, 알릴디아세톡시메톡시실란, 알릴디아세톡시에톡시실란, 알릴아세톡시디메톡시실란, 알릴아세톡시메톡시에톡시실란, 알릴아세톡시디에톡시실란, 알릴트리히드록시실란, 알릴메톡시디히드록시실란, 알릴에톡시디히드록시실란, 알릴디메톡시히드록시실란, 알릴에톡시메톡시히드록시실란, 알릴디에톡시히드록시실란 등의 3관능성 알릴실란을 포함한다.

[0070] 이들 유기 실리콘 화합물은 단독 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0071] 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물의 함유량은, 유기 실리콘 중합체 중의 50몰% 이상이 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물의 함유량이 50몰% 이상인 경우, 토너의 환경 안정성이 더욱 향상될 수 있다.

[0072] 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물과 조합하여, 분자 당 3개의 관능기를 갖는 유기 실리콘 화합물(3관능성 실란), 분자 당 2개의 관능기를 갖는 유기 실리콘 화합물(2관능성 실란) 또는 분자 당 1개의 반응기를 갖는 유기 실리콘 화합물(1관능성 실란)을 사용하여 얻어진 유기 실리콘 중합체가 사용될 수도 있다.

[0073] 상기 화학식 1로 표현되는 유기 실리콘 화합물과 조합하여 사용될 수 있는 유기 실리콘 화합물의 예는, 디메틸디에톡시실란, 테트라에톡시실란, 헥사메틸디실라잔, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 트리메틸실릴 클로라이드, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, N,O-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, 트리메틸실릴트리플루오로메탄 설퍼네이트, 트리에틸실릴 클로라이드, t-부틸디메틸실릴 클로라이드, 트리-i-프로필실릴 클로라이드, 1,3-디클로로-1,1,3,3-테트라-트리-i-프로필디실록산, 트리메틸실릴아세틸렌, 헥사메틸디실란, 테트라이소시아네이트실란, 메틸 트리이소시아네이트

실란, 비닐 트리이소시아네이트실란을 포함한다.

- [0074] 일반적으로, 졸겔 반응에서는, 반응 매체의 산성도에 따라, 생성되는 실록산 결합의 결합 상태가 상이한 것이 알려져 있다. 구체적으로는, 반응 매체가 산성인 경우, 수소 이온은 1개인 관능기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))의 산소 원자에 친전자적으로 부가된다. 이어서, 물 분자 중의 산소 원자는 실리콘 원자에 배위되어, 치환 반응에 의해 히드로실릴기를 형성한다. 물이 충분히 존재하는 경우,  $H^+$  1개가 반응기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))의 산소 원자 1개를 공격하기 때문에, 반응 매체 중의  $H^+$ 의 함유율이 적은 경우, 히드로실릴기에의 치환 반응 속도가 느려진다. 그 결과, 실란에 부착된 반응기 모두가 가수 분해되기 전에 중축합 반응이 발생하여, 1차원적 선형 중합체 및 2차원적 중합체가 비교적 용이하게 생성된다.
- [0075] 그에 반해, 반응 매체가 알칼리성인 경우에는, 수산화물 이온이 실리콘 원자에 부가되어, 5배위 중간체가 반응 과정 동안에 생성된다. 따라서, 모든 반응기(예를 들어, 알콕시기(-OR기))가 제거되기 쉬워져, 용이하게 실라 놀기로 치환된다. 특히, 동일 실란에 대해 3개 이상의 반응기를 갖는 실리콘 화합물을 사용한 경우, 가수 분해 및 중축합이 3차원적으로 발생하여, 다수의 3차원 가교 결합을 갖는 유기 실리콘 중합체가 형성된다. 또한, 반응도 단시간에 종료된다.
- [0076] 상기 관점에서, 유기 실리콘 중합체는 알칼리성 반응 매체에서 졸겔 반응에 의해 제조되는 것이 바람직하다. 수계 매체 중에서 중합체를 형성하기 위해, pH는 8.0 이상일 수 있다. 이러한 방식으로, 보다 강도가 높고 내구성이 우수한 유기 실리콘 중합체가 형성될 수 있다. 졸겔 반응은, 85℃ 이상의 반응 온도에서 5시간 이상 행해질 수 있다. 졸겔 반응이 이러한 반응 시간 동안 이러한 반응 온도에서 행해짐으로써, 토너 입자의 표면에서의 졸 상태 또는 겔 상태의 실란 화합물이 서로 결합된 합성 입자의 형성이 억제될 수 있다.
- [0077] 유기 실리콘 화합물은, 유기 티타늄 화합물이나 유기 알루미늄 화합물과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0078] 유기 티타늄 화합물의 예는, 0-알릴옥시(폴리에틸렌옥시드)트리이소프로폭시티타네이트, 티타늄알릴아세토아세테이트트리이소프로폭시드, 티타늄비스(트리에탄올아민)디이소프로폭시드, 티타늄테트라-n-부톡시드, 티타늄테트라-n-프로폭시드, 티타늄클로라이드트리이소프로폭시드, 티타늄클로라이드트리이소프로폭시드, 티타늄디-n-부톡시드(비스-2,4-펜탄디오네이트), 티타늄클로라이드디에톡시드, 티타늄디이소프로폭시드(비스-2,4-펜탄디오네이트), 티타늄디이소프로폭시드비스(테트라메틸헥탄디오네이트), 티타늄디이소프로폭시드비스(에틸아세토아세테이트), 티타늄테트라에톡시드, 티타늄2-에틸헥시옥시드, 티타늄테트라이소부톡시드, 티타늄테트라이소프로폭시드, 티타늄락테이트, 티타늄메타크릴레이트이소프로폭시드, 티타늄메타크릴옥시에틸아세토아세테이트트리이소프로폭시드, (2-메타크릴옥시에톡시)트리이소프로폭시티타네이트, 티타늄테트라 메톡시드, 티타늄메톡시프로폭시드, 티타늄메틸페녹시드, 티타늄n-노닐옥시드, 티타늄옥시드비스(펜탄디오네이트), 티타늄n-프로폭시드, 티타늄스테아릴옥시드, 티타늄테트라키스(비스 2,2-(알릴옥시메틸)부톡시드), 티타늄트리이소스테아로일이소프로폭시드, 티타늄메타크릴레이트메톡시에톡시드, 테트라키스(트리메틸실록시)티타늄, 티타늄트리스(도데실벤젠설폰네이트)이소프로폭시드, 티타노센디페녹시드를 포함한다.
- [0079] 유기 알루미늄 화합물의 예는, 알루미늄(III)트리-n-부톡시드, 알루미늄(III)트리-s-부톡시드, 알루미늄(III)디-s-부톡시드비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄(III)트리-t-부톡시드, 알루미늄(III)디-s-부톡시드에틸아세토아세테이트, 알루미늄(III)디이소프로폭시드에틸아세토아세테이트, 알루미늄(III)트리에톡시드, 알루미늄헥사플루오로펜탄디오네이트, 알루미늄(III) 3-히드록시-2-메틸-4-피코네이트, 알루미늄(III)트리이소프로폭시드, 알루미늄-9-옥타데세닐아세토아세테이트디이소프로폭시드, 알루미늄(III) 2,4-펜탄디오네이트, 알루미늄트리페녹시드, 알루미늄(III) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헥탄디오네이트를 포함한다.
- [0080] 이들 유기 티타늄 화합물의 2종 이상 및 유기 알루미늄 화합물의 2종 이상이 사용될 수 있다. 이들 화합물의 조합을 적절하게 선택하고 첨가량을 조정함으로써, 대전량이 제어될 수 있다.
- [0081] 유기 실리콘 중합체는 상기 화학식 1로 표현되는 화합물과 비닐계 중합성 단량체를 중합함으로써 얻어질 수 있다.
- [0082] <토너 입자의 제조 방법>
- [0083] 이제, 토너 입자의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0084] 이하, 유기 실리콘 중합체가 토너 입자의 표면층에 포함된 특정 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

- [0085] 제1 제조 방법은, 중합성 단량체, 착색제 및 유기 실리콘 화합물을 함유하는 중합성 단량체 조성물로부터 수계 매체 중에서 입자를 형성하는 단계와, 상기 중합성 단량체를 중합시켜 토너 입자를 얻는 단계(이하, 이러한 방법은 "현탁 중합법"으로도 지칭될 수 있다)를 포함한다.
- [0086] 제2 제조 방법은, 우선 토너 모체(base body)를 제조하는 단계와, 상기 토너 모체를 수계 매체 중에 투입하는 단계와, 수계 매체 중에서 상기 토너 모체에 유기 실리콘 중합체의 표면층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0087] 토너 모체는, 결착 수지 및 착색제를 용융 혼련하고, 그 결과물을 분쇄함으로써 얻어질 수 있다. 대안적으로, 토너 모체는, 결착 수지 입자 및 착색제 입자를 수계 매체 중에서 응집하고 회합함으로써 얻어질 수 있거나, 또는 결착 수지, 실란 화합물 및 착색제를 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을 수계 매체 중에 현탁시켜, 입자를 형성하고 중합시킨 후에 유기 용매를 제거함으로써 얻어질 수 있다.
- [0088] 제3 제조 방법은, 결착 수지, 실란 화합물 및 착색제를, 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을 수계 매체 중에 현탁시켜, 입자를 형성하고 중합시킨 후에 유기 용매를 제거하여 토너 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- [0089] 제4 제조 방법은, 결착 수지 입자, 착색제 입자 및 졸 또는 겔 상태의 유기 실리콘 화합물 함유 입자를 수계 매체 중에서 응집시키고 회합시켜 토너 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0090] 제5 제조 방법은, 유기 실리콘 화합물을 함유하는 용매를 스프레이 드라이법에 의해 토너 모체의 표면 상에 분사하는 단계와, 열풍을 불어내거나 또는 냉각시킴으로써 표면을 중합 또는 건조시켜, 유기 실리콘 화합물을 함유하는 표면층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0091] 토너 모체는, 결착 수지 및 착색제를 용융 혼련하고 그 결과물을 분쇄하거나, 또는 결착 수지 입자 및 착색제 입자를 수계 매체 중에서 응집하고 회합하거나, 또는 결착 수지, 실란 화합물 및 착색제를 유기 용매에 용해시켜 제조된 유기상 분산액을 수계 매체 중에 현탁시켜, 입자를 형성하고 중합시킨 후에 유기 용매를 제거함으로써 얻어질 수 있다.
- [0092] 이들 제조 방법에 의해 제조된 토너 입자는 유기 실리콘 중합체를 함유하는 표면층을 포함하므로, 우수한 환경 안정성(특히, 가혹한 환경에서의 대전성)을 나타낸다. 또한, 가혹한 환경 하에서도, 토너 내부의 이형제 및 수지의 블리딩에 의해 야기되는 토너 입자의 표면 상태의 변화가 억제된다.
- [0093] 이들 제조 방법에 의해 얻어진 토너 입자는 열풍을 가함으로써 표면 처리될 수 있다. 열풍을 가함으로써 토너 입자가 표면 처리되는 경우, 토너 입자의 표면 근방의 유기 실리콘 중합체의 축중합이 촉진되어, 환경 안정성과 현상 내구성이 향상될 수 있다.
- [0094] 상기 열풍을 사용한 표면 처리로서, 열풍으로 토너 입자 또는 토너의 표면을 처리하고 처리된 토너 입자를 냉풍을 사용하여 냉각시킬 수 있는 기술이 채용될 수 있다. 열풍을 사용하여 표면 처리를 행하는 기기의 예는, 하이브리드레이저 시스템(나라 머시너리 컴퍼니 리미티드제), 메카노퓨전 시스템(호소카와 마이크로 코포레이션제), 패컬티(호소카와 마이크로 코포레이션제), 메테오레인보우 MR Type(닛폰 뉴매틱 MFG., 컴퍼니 리미티드제)을 포함한다.
- [0095] 상술한 제조 방법에서 사용되는 수계 매체의 예는, 물, 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올류, 및 이들의 혼합 용매를 포함한다.
- [0096] 상술한 제조 방법 중에서, 제1 제조 방법(현탁 중합법)이 토너 입자를 제조하는데 채용될 수 있다. 현탁 중합법에 따르면, 유기 실리콘 중합체가 토너 입자의 표면에 균일하게 석출되기 용이하고, 토너 입자의 표면층과 내부 사이의 접착성이 우수하며, 보존 안정성, 환경 안정성 및 현상 내구성이 증대된다. 이하, 현탁 중합법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0097] 상술한 중합성 단량체 조성물에는, 필요에 따라, 이형제, 극성 수지 및 저분자량 수지가 첨가될 수 있다. 중합 단계 종료시, 생성된 입자는 세정되고 여과에 의해 회수되고 건조되어, 토너 입자가 얻어질 수 있다. 상기 중합 단계의 후반에는 가열이 수행될 수 있다. 미반응된 중합성 단량체 및 부생성물을 제거하기 위하여, 중합 단계 후반 또는 중합 단계 종료 후에 일부 분산 매체를 반응계로부터 증류 제거할 수 있다.
- [0098] <저분자량 수지>
- [0099] 본 발명의 효과에 영향을 주지 않는 한, 상기 저분자량 수지로서 이하의 수지가 사용될 수 있다: 폴리스티렌, 폴리비닐톨루엔 등의 스티렌 또는 그의 치환체의 단독중합체; 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-비닐메틸케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체, 스티렌-말레산에스테르 공중합체 등의 스티렌계 공중합체; 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리아세트산비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐부티랄, 실리콘 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 에폭시 수지, 폴리아크릴 수지, 로진, 변성 로진, 테르펜 수지, 페놀 수지, 지방족 또는 지환족 탄화수소 수지, 방향족계 석유 수지.

- [0100] 이들 수지는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0101] 고온에서의 토너의 점도 변화를 해결하기 위해, 결착 수지가 중합성 관능기를 함유할 수 있다. 중합성 관능기의 예는, 비닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아미노기, 카르복실산기, 히드록시기를 포함한다.
- [0102] GPC에 의해 결정되는 저분자량 수지의 THF 가용성의 중량 평균 분자량(Mw)은 2000 내지 6000일 수 있다.
- [0103] <극성 수지>
- [0104] 극성 수지는, 포화 또는 불포화 폴리에스테르계 수지일 수 있다.
- [0105] 폴리에스테르계 수지의 예는 산 성분 단량체와 알코올 성분 단량체를 축합 중합시킴으로써 얻어진 것을 포함한다.
- [0106] 산 성분 단량체의 예는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 시클로헥산디카르복실산 및 트리멜리트산을 포함한다.
- [0107] 알코올 성분 단량체의 예는, 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀, 비스페놀 A의 에틸렌 옥사이드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌 옥사이드 부가물, 글리세린, 트리메틸올 프로판 및 펜타에리트리톨을 포함한다.
- [0108] <이형제>
- [0109] 이형제의 예는, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 페트로라툼 등의 석유계 왁스 및 그의 유도체, 몬탄 왁스 및 그의 유도체, 피서-트롭쉬 탄화수소 왁스 및 그의 유도체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 왁스 및 그의 유도체, 카르나우바 왁스, 칸텔라 왁스 등의 천연 왁스 및 그의 유도체, 고급 지방족 알코올, 스테아르산, 팔미트산 등의 지방산 및 그의 화합물, 산 아마이드 왁스, 에스테르 왁스, 케톤, 수소화 피마자유 및 그의 유도체, 식물성 왁스, 동물성 왁스, 실리콘 수지를 포함한다. 또한, 유도체는 산화물, 비닐계 단량체와의 블록 공중합체, 그래프트 변성물을 지칭한다.
- [0110] <중합성 단량체>
- [0111] 상기 현탁 중합법에서 사용되는 중합성 단량체로서, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물 이외에, 이하의 비닐계 중합성 단량체가 사용될 수 있다: 스티렌;  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-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-페닐스티렌 등의 스티렌 유도체; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, iso-프로필아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, iso-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, n-노닐아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 디메틸포스페이트에틸아크릴레이트, 디에틸포스페이트에틸아크릴레이트, 디부틸포스페이트에틸아크릴레이트, 2-벤조일옥시에틸아크릴레이트 등의 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, 디부틸포스페이트에틸메타크릴레이트 등의 메타크릴계 중합성 단량체; 메틸렌 지방족 모노카르복실산의 에스테르류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐, 부티르산비닐, 포름산비닐 등의 비닐에스테르류; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 비닐이소부틸에테르 등의 비닐에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 비닐이소프로필케톤.
- [0112] 이들 비닐계 중합체 중에서, 스티렌계 중합체, 스티렌-아크릴계 공중합체, 스티렌-메타크릴계 공중합체가 바람직하다. 유기 실리콘 중합체와의 접착성이 향상되어, 보존 안정성과 현상 내구성이 증대된다.



- [0113] <그 밖의 첨가제>
- [0114] 중합성 단량체의 중합 시에, 중합 개시제가 첨가될 수 있다.
- [0115] 중합 개시제의 예는, 2,2'-아조비스-(2,4-디발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조계 또는 디아조계 중합 개시제; 벤조일퍼옥시드, 메틸에틸케톤퍼옥시드, 디이소프로필옥시카르보네이트, 쿠멘히드로퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드 등의 퍼옥시드계 중합 개시제를 포함한다.
- [0116] 중합 개시제의 첨가량은 중합성 단량체에 대하여 0.5 내지 30.0질량%일 수 있다. 2종 이상의 중합 개시제가 조합되어 사용될 수 있다.
- [0117] 또한, 토너 입자에 함유된 결착 수지의 분자량을 제어하기 위하여, 중합성 단량체의 중합 시에, 연쇄 이동제(chain transfer agent)가 첨가될 수 있다. 연쇄 이동제의 첨가량은 중합성 단량체의 0.001 내지 15.000질량%일 수 있다.
- [0118] 토너 입자에 함유된 결착 수지의 분자량을 제어하기 위하여, 중합성 단량체의 중합 시에, 가교제가 첨가될 수 있다.
- [0119] 가교제의 예는, 디비닐벤젠, 비스(4-아크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜의 #200, #400, #600의 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에스테르형 디아크릴레이트(MANDA, 닛폰 가야쿠 컴퍼니 리미티드제) 및 이상의 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0120] 다관능 가교제의 예는, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 올리고에스테르아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴옥시·폴리에톡시페닐)프로판, 디아크릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 트리알릴트리멜리테이트, 디알릴클로렌테이트를 포함한다.
- [0121] 가교제의 첨가량은 중합성 단량체에 대하여 0.001 내지 15.000질량%일 수 있다.
- [0122] <결착 수지>
- [0123] 토너 입자에 함유된 결착 수지는 비닐계 수지인 것이 바람직하고, 스티렌계 수지, 스티렌-아크릴계 수지 또는 스티렌-메타크릴계 수지가 보다 바람직하다. 비닐계 수지는, 상술한 비닐계 중합성 단량체의 중합의 결과로서 합성된다. 비닐계 수지는 환경 안정성이 우수하다. 또한, 비닐계 수지는, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 중합성 단량체의 중합에 의해 얻어지는 유기 실리콘 중합체를 토너 입자의 표면에 석출시키고 표면 균일성이 우수하기 때문에, 유리하다.
- [0124] <분산 안정제>
- [0125] 상기 중합성 단량체의 중합 시에 사용되는 매체가 수계 매체인 경우, 중합성 단량체 조성물의 입자의 분산 안정제로서 이하의 것을 사용할 수 있다: 히드록시아파타이트, 인산삼칼슘, 인산마그네슘, 인산아연, 인산알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 메타규산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 벤토나이트, 실리카, 알루미늄.
- [0126] 또한, 유기 분산 안정제의 예는, 폴리비닐알코올, 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염, 전분을 포함한다.
- [0127] 또한, 상업적으로 입수 가능한 비이온, 음이온, 양이온의 계면 활성제가 이용될 수 있다.
- [0128] 계면 활성제의 예는, 도데실황산나트륨, 테트라데실황산나트륨, 펜타데실황산나트륨, 옥틸황산나트륨, 올레산나트륨, 라우르산나트륨, 스테아르산칼륨을 포함한다.
- [0129] 난수용성 무기 분산 안정제를 사용하여 수계 매체를 제조하는 경우, 이들 분산 안정제의 첨가량은 중합성 단량체 100질량부에 대하여 0.2 내지 2.0질량부일 수 있다. 중합성 단량체 조성물 100질량부에 대하여 300 내지 3,000질량부의 물을 사용하여 수계 매체가 제조될 수 있다.

- [0130] 난수용성 무기 분산 안정제가 분산된 수계 매체의 제조시, 상업적으로 입수 가능한 분산 안정제를 직접 사용할 수 있다. 미세하고 균일한 입자 크기를 갖는 분산 안정제를 얻기 위해, 물 등의 액체 매체 중에서, 고속 교반 하에서, 난수용성 무기 분산 안정제를 생성할 수 있다. 특히, 인산삼칼슘을 분산 안정제로서 사용되는 경우, 고속 교반 하에서 인산나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여, 인산삼칼슘의 미립자를 형성함으로써, 바람직한 분산 안정제를 얻을 수 있다.
- [0131] <착색제>
- [0132] 토너에 사용되는 착색제의 예는 다음과 같다.
- [0133] 황색 안료의 예는, 황색 산화철, 네이플스 옐로우, 나프톨 옐로우 S, 한사 옐로우 G, 한사 옐로우 10G, 벤지딘 옐로우 G, 벤지딘 옐로우 GR, 레이크 퀴놀린 옐로우, 퍼머넌트 옐로우 NCG, 레이크 타트라진, 이소인돌리논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 금속 착체, 메틴 화합물, 알릴아미드 화합물을 포함한다.
- [0134] 그의 구체적인 예는, C.I. 피그먼트 옐로우 12, C.I. 피그먼트 옐로우 13, C.I. 피그먼트 옐로우 14, C.I. 피그먼트 옐로우 15, C.I. 피그먼트 옐로우 17, C.I. 피그먼트 옐로우 62, C.I. 피그먼트 옐로우 74, C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 93, C.I. 피그먼트 옐로우 94, C.I. 피그먼트 옐로우 95, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 110, C.I. 피그먼트 옐로우 111, C.I. 피그먼트 옐로우 128, C.I. 피그먼트 옐로우 129, C.I. 피그먼트 옐로우 147, C.I. 피그먼트 옐로우 155, C.I. 피그먼트 옐로우 168, C.I. 피그먼트 옐로우 180을 포함한다.
- [0135] 주황색 안료의 예는, 퍼머넌트 오렌지 GTR, 피라졸론 오렌지, 발칸 오렌지, 벤지딘 오렌지 G, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 RK, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 GK를 포함한다.
- [0136] 적색 안료의 예는, 레드 산화철, 퍼머넌트 레드 4R, 리솔 레드, 피라졸론 레드, 워칭 레드 칼슘염, 레이크 레드 C, 레이크 레드 D, 브릴리언트 카민 6B, 브릴리언트 카민 3B, 에오신 레이크, 로다민 B 레이크, 알리자린 레이크, 축합 아조 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물, 페틸렌 화합물을 포함한다.
- [0137] 그의 구체적인 예는, 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 254를 포함한다.
- [0138] 청색 안료의 예는, 알칼리 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 프탈로시아닌 블루, 무금속 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루 부분 염화물, 패스트 스카이 블루, 인단트렌 블루 BG, 다른 구리 프탈로시아닌 화합물 및 그의 유도체, 안트라퀴논 화합물, 염기 염료 레이크 화합물을 포함한다.
- [0139] 그 구체적인 예는, 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 66을 포함한다.
- [0140] 자색 안료의 예는, 패스트 바이올렛 B, 메틸 바이올렛 레이크를 포함한다.
- [0141] 녹색 안료의 예는, 피그먼트 그린 B, 말라카이트 그린 레이크, 파이널 옐로우 그린 G를 포함한다.
- [0142] 백색 안료의 예는, 산화아연, 산화티타늄, 안티몬 백색, 황화아연을 포함한다.
- [0143] 흑색 안료의 예는, 카본 블랙, 아닐린 블랙, 비자성 페라이트, 마그네타이트, 상기 옐로우 착색제, 레드 착색제 및 블루 착색제를 사용하여 흑색으로 조색된 피그먼트를 포함한다.
- [0144] 이들 착색제는, 단독으로, 혼합물로서 조합되거나, 또는 고용체의 상태로 사용될 수 있다.
- [0145] 또한, 토너의 제조 방법에 따라서는, 착색제의 중합 저해성과 착색제의 분산 매체로의 이행성에 주의할 필요가 있다. 필요에 따라, 착색제는 중합을 저해하지 않는 물질에 의해 표면 처리되어 표면 개질을 행할 수 있다. 특히, 염료 및 카본 블랙은 중합 저해성을 나타내는 것이 많으므로, 사용 시에 주의를 필요로 한다.
- [0146] 염료를 처리하는 적절한 방법의 예는, 미리 염료의 존재 하에 중합성 단량체를 중합시키는 단계와, 얻어진 착색

중합체에 중합성 단량체 조성물을 첨가하는 단계를 포함한다. 카본 블랙이 사용되는 경우, 카본 블랙은 상기 염료와 마찬가지로 처리될 수 있거나, 또는 카본 블랙의 표면 관능기와 반응하는 물질(예를 들어, 오가노실록산)로 처리될 수 있다.

[0147] 착색제의 함유량은, 결착 수지 또는 중합성 단량체 100질량부 당 3.0 내지 15.0질량부일 수 있다.

[0148] <하전 제어제>

[0149] 토너는 하전 제어제를 함유할 수 있다. 상기 하전 제어제는 임의의 이용 가능한 하전 제어제일 수 있다. 특히, 대전 속도가 빠르고, 또한 특정 대전량을 안정되게 유지할 수 있는 하전 제어제가 이용될 수 있다. 또한, 토너 입자를 직접 중합법에 의해 제조하는 경우에는, 중합 저해성이 낮고, 수계 매체에 가용성 물질이 실질적으로 없는 하전 제어제가 이용될 수 있다.

[0150] 음전하성으로 토너를 형성할 수 있는 하전 제어제의 예는, 모노아조 금속 화합물 등의 유기 금속 화합물 및 킬레이트 화합물, 아세틸아세톤 금속 화합물, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 옥시카르복실산 및 디카르복실산계의 금속 화합물을 포함한다. 다른 예는, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 모노 및 폴리카르복실산 및 그의 금속염, 무수물, 에스테르류, 비스페놀 등의 페놀 유도체류를 포함한다. 또한, 다른 예는, 우레아 유도체, 금속 함유 살리실산계 화합물, 금속 함유 나프트산계 화합물, 붕소 화합물, 4급 암모늄염, 칼릭스아렌을 포함한다.

[0151] 양전하성 토너를 형성할 수 있는 하전 제어제의 예는, 니그로신 및 지방산 금속염 등의 니그로신 변성물; 구아니딘 화합물; 이미다졸 화합물; 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술포산염, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트 등의 4급 암모늄염 및 이들의 유사체인 포스포늄염 등의 오늄염 및 이들의 레이크 안료; 트리페닐메탄 염료 및 이들의 레이크 안료(레이크제의 예는, 인팅스텐산, 인몰리브텐산, 인팅스텐몰리브텐산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 페리시아화물, 페로시아화물을 포함함); 고급 지방산의 금속염; 수지계 하전 제어제를 포함한다.

[0152] 이들 하전 제어제는, 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

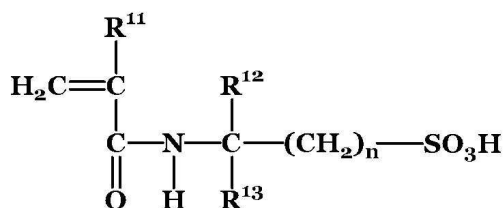
[0153] 이들 하전 제어제 중에서, 금속 함유 살리실산계 화합물이 바람직하고, 그 금속이 알루미늄 또는 지르코늄이 보다 바람직하다. 그 중에서, 하전 제어제로서는, 3,5-디-tert-부틸살리실산알루미늄 화합물이 가장 바람직하다.

[0154] 하전 제어 수지의 예는, 술포산계 관능기를 갖는 중합체일 수 있다. 술포산계 관능기를 갖는 중합체는, 술포산기, 술포산염기 또는 술포산에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체를 지칭한다.

[0155] 술포산기, 술포산염기 또는 술포산에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체의 예는, 측쇄에 술포산기를 갖는 중합체형 화합물을 포함한다. 고습 하에서의 대전 안정성이 향상된다는 점에서, 술포산기 함유 (메트)아크릴아미드계 단량체를 공중합비로 2질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상 함유하고, 또한 유리 전이 온도(Tg)가 40℃ 내지 90℃인 스티렌 및/또는 스티렌(메트)아크릴산에스테르 공중합체인 중합체형 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물에 의하면, 고습에서의 대전 안정성이 향상된다.

[0156] 술포산기 함유 (메트)아크릴아미드계 단량체는, 하기 화학식 X로 표현되는 화합물일 수 있다. 그의 예는, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판산과 2-메타크릴아미드-2-메틸프로판산을 포함한다.

[0157] [화학식 X]



[0158]

[0159] (화학식 X 중, R<sup>11</sup>은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수가 1 내지 10인 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 알콕시기를 나타내고, n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0160] 술포산기를 갖는 중합체는, 토너 입자 중에 결착 수지 100질량부 당 0.1 내지 10.0질량부의 양으로 함유될 수



있어, 수용성 개시제와 조합시켜 사용하면, 토너의 대전 상태를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0161] 하전 제어제의 첨가량은, 결착 수지 또는 중합성 단량체 100질량부 당 0.01 내지 10.00질량부일 수 있다.

[0162] <유기 미립자, 무기 미립자>

[0163] 토너에 각종 특성을 부여하기 위해, 다양한 종류의 유기 미립자 및/또는 무기 미립자를 토너 입자에 외첨할 수 있다. 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자는, 토너 입자에 첨가했을 때 이들 입자의 내구성으로부터, 토너 입자의 중량 평균 입자 크기의 1/10 이하의 입자 직경을 가질 수 있다.

[0164] 유기 미립자 또는 무기 미립자의 예는, 이하와 같다:

[0165] (1) 유동성 부여제: 실리카, 알루미늄, 산화티타늄, 카본 블랙 및 불화 카본;

[0166] (2) 연마제: 티타늄산스트론튬, 산화세륨, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화크롬 등의 금속 산화물; 질화실리콘 등의 질화물; 탄화실리콘 등의 탄화물, 황산칼슘, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 금속염;

[0167] (3) 윤활제: 불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지 분말, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘 등의 지방산 금속염;

[0168] (4) 하전 제어성 입자: 산화주석, 산화티타늄, 산화아연, 실리카, 알루미늄 등의 금속 산화물, 카본 블랙.

[0169] 유기 미립자 또는 무기 미립자는, 토너의 유동성의 향상 및 토너의 대전 균일성을 위해, 토너 입자의 표면을 처리하는 재료로서 사용될 수 있다. 유기 미립자 또는 무기 미립자를 소수화 처리함으로써, 토너의 대전성이 제어될 수 있고, 고습 환경 하에서의 대전 특성이 향상될 수 있으므로, 소수화 처리된 유기 미립자 또는 무기 미립자가 사용될 수 있다. 토너에 첨가된 유기 미립자 또는 무기 미립자가 흡습되면, 토너의 대전성이 저하되고, 현상성 및 전사성의 저하가 발생되기 쉬워진다.

[0170] 유기 미립자 또는 무기 미립자를 소수화 처리하는데 사용되는 처리제의 예는, 미변성의 실리콘 바니시, 각종 변성 실리콘 바니시, 미변성의 실리콘 오일, 각종 변성 실리콘 오일, 실란 화합물, 실란 커플링제, 그 밖의 실리콘 화합물, 유기 티타늄 화합물을 포함한다. 이들 처리제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0171] 특히, 실리콘 오일에 의해 처리된 무기 미립자가 사용되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 무기 미립자를 커플링제로 소수화 처리하고, 동시에 또는 이러한 처리 후에, 실리콘 오일에 의해 처리한다. 실리콘 오일로 처리된 소수화 처리 무기 미립자는 고습 환경 하에서도 토너의 대전량을 높게 유지하는 것을 도와, 선택 현상성을 저감시킨다.

[0172] 유기 미립자 또는 무기 미립자의 첨가량은, 토너 입자 100질량부에 대하여, 0.01 내지 10.00질량부인 것이 바람직하고, 0.02 내지 1.00질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.03 내지 1.00질량부인 것이 가장 바람직하다. 이러한 양에 있어서, 유기 미립자 또는 무기 미립자의 토너 입자 내부로의 매립이 억제되고, 부재 오염이 증가되지 않는다. 유기 미립자 또는 무기 미립자는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0173] 유기 미립자 또는 무기 미립자의 BET 비표면적은, 10m<sup>2</sup>/g 이상 450m<sup>2</sup>/g 이하일 수 있다.

[0174] 유기 미립자 또는 무기 미립자의 BET 비표면적은, BET법(바람직하게는, BET 다점법)에 따라, 동적 유동법 및 저온 가스 흡착법을 통해 구할 수 있다. 예를 들어, BET 비표면적 측정기 "제미니 2375 Ver.5.0"(가부시키가이샤 시마즈 코포레이션제)을 사용하여, 시료 표면 상에 질소 가스를 흡착시키고, BET 다점법에 의해 측정함으로써, BET 비표면적(m<sup>2</sup>/g)을 산출할 수 있다.

[0175] 유기 미립자 또는 무기 미립자는 토너 입자의 표면에 견고하게 고착 또는 부착될 수 있다. 이는, 예를 들어 헨셀 믹서, 메카노퓨전, 사이클로믹스, 터블라이저, 플렉소믹스, 하이브리드이제이션, 메카노하이브리드, 노빌타를 사용함으로써 성취될 수 있다.

[0176] 유기 미립자 또는 무기 미립자는 회전 주속을 빠르게 하거나, 처리 시간을 연장시킴으로써 견고하게 고착 또는 부착될 수 있다.

[0177] <토너의 물리적 특성>

[0178] 이하에, 토너의 물리적 특성에 대하여 설명한다.

[0179] (80℃ 점도)

- [0180] 정하중 압출 시스템의 세관식 레오미터에 의해 측정된 토너의 80℃ 점도는, 1,000Pa·s 이상 40,000Pa·s 이하 일 수 있다. 이 80℃ 점도가 1,000 내지 40,000Pa·s 내에 있으면, 토너는 우수한 저온 정착성을 나타낸다. 80℃ 점도는, 2,000Pa·s 내지 20,000Pa·s 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 80℃ 점도는, 저분자량 수지의 첨가량, 결합 수지 제조 시 사용되는 단량체 종류, 개시제의 양, 반응 온도 및 반응 시간을 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0181] 정하중 압출 시스템의 세관식 레오미터에 의해 측정된 토너의 80℃ 점도는, 이하의 절차에 의해 구할 수 있다.
- [0182] 계측 기기로서는, 예를 들어 플로우 테스트 CFT-500D(가부시키가이샤 시마즈 코포레이션제)를 사용하여, 하기의 조건 하에서 측정을 행한다.
- [0183] · 샘플: 1.0g의 토너를 칭량하고, 이것을 100kg/cm<sup>2</sup>의 하중으로 1분간 가압 성형하여 샘플을 제조한다.
- [0184] · 다이 구멍 직경: 1.0mm
- [0185] · 다이 길이: 1.0mm
- [0186] · 실린더 압력:  $9.807 \times 10^5$  (Pa)
- [0187] · 측정 모드: 승온법
- [0188] · 승온 속도: 4.0℃/min
- [0189] 상술한 절차에 의해, 30℃ 내지 200℃의 온도 범위에 있어서의 토너의 점도(Pa·s)를 측정하여, 80℃의 점도(Pa·s)를 구한다. 결과 값은 토너의 정하중 압출 시스템의 세관식 레오미터에 의해 측정된 80℃ 점도로 가정된다.
- [0190] (중량 평균 입경(D4))
- [0191] 토너의 중량 평균 입자 크기(D4)는, 4.0 내지 9.0 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 5.0 내지 8.0 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하고, 5.0 내지 7.0 $\mu$ m인 것이 가장 바람직하다.
- [0192] (유리 전이 온도(Tg))
- [0193] 토너의 유리 전이 온도(Tg)는 35℃ 내지 100℃인 것이 바람직하고, 40℃ 내지 80℃인 것이 보다 바람직하고, 45℃ 내지 70℃인 것이 가장 바람직하다. 유리 전이 온도가 상기 범위 내에 있으면, 블로킹 저항성, 저온 오프셋 저항성, 오버헤드 프로젝터용 필름의 투과 화상의 투명성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0194] (THF 불용성 함유량)
- [0195] 테트라히드로푸란(THF) 불용성 물질의 함유량은, 착색제 및 무기 미립자 이외의 토너 내의 토너 성분에 대하여 50.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.0질량% 이상 45.0질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 5.0질량% 이상 40.0질량% 미만인 것이 가장 바람직하다. THF 불용성 함유량이 50.0질량% 미만인 경우, 저온 정착성이 향상될 수 있다.
- [0196] 상기 토너의 THF 불용성은, THF 용매에 대하여 불용성이 된 초 고분자량 중합체(실질적으로 가교 중합체)의 질량 비율을 지칭한다. 본 발명의 목적을 위해, THF 불용성 함유량은, 이하의 절차에 의해 측정된 값이다.
- [0197] 토너 1g을 칭량하여(W1g), 원통 필터(예를 들어, 도요 로시 가이샤 리미티드제의 No.86R)에 넣고, 속슬렛 추출기에 로딩시킨다. 용매로서 THF 200mL을 사용하여 20시간 동안 추출을 행하고, 용매에 의해 추출된 가용성 성분을 농축한 후, 40℃에서 수 시간 진공 건조시킨다. 그 후에, THF 가용성 수지 성분량을 칭량한다(W2g). 토너 중의 안료 등의 수지 성분 이외의 성분의 중량을 (W3g)으로 가정한다. THF 불용성 함유량은, 하기 식으로부터 구할 수 있다:
- [0198] THF 불용성 함유량(질량%) =  $\{(W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3)\} \times 100$
- [0199] 토너의 THF 불용성 함유량은, 결합 수지의 중합도, 가교도를 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0200] (중량 평균 분자량(Mw), 중량 평균 분자량(Mw)/개수 평균 분자량(Mn))
- [0201] 테트라히드로푸란(THF) 가용성 성분에 행해진 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 토너의 중량 평균 분자량(Mw)(이하, "토너의 중량 평균 분자량"으로도 지칭됨)은, 5,000 내지 50,000의 범위 내에 있을 수 있다.

토너의 중량 평균 분자량(Mw)이 상기 범위 내에 있는 경우, 블로킹 저항성 및 현상 내구성, 저온 정착성이 향상될 수 있고 고 광택의 화상이 형성될 수 있다. 토너의 중량 평균 분자량(Mw)은, 저분자 수지의 첨가량 및 중량 평균 분자량(Mw), 토너 제조 시의 반응 온도 및 반응 시간, 토너 제조시 사용되는 개시제의 양, 연쇄 이동제의 양 및 가교제의 양을 조정함으로써 제어될 수 있다.

- [0202] 테트라히드로푸란(THF) 가용성 성분에 행해진 GPC에 의해 구해진 토너의 중량 평균 분자량(Mw)과 개수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는 5.0 내지 100.0인 것이 바람직하고, 5 내지 30인 것이 보다 바람직하다. Mw/Mn이 상기 범위 내에 있는 경우, 정착이 가능한 온도 영역을 넓힐 수 있다.
- [0203] <토너 입자 또는 토너의 물리적 특성의 측정 방법 및 평가 방법>
- [0204] 토너 입자 또는 토너의 물리적 특성의 측정 방법 및 평가 방법에 대하여 이하에 설명한다.
- [0205] (집속 이온 빔의 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(FIB-TOF-SIMS)을 통한 맵핑 측정)
- [0206] FIB-TOF-SIMS 측정은, 가부시키가이샤 도야마 컴퍼니 리미티드제 FIB 가공 기능을 구비한 2차 이온 질량 분석 장치 "FIB-TOF-SIMS"(단일 입자 이력 해석 장치의 시판 버전)를 사용하여 행했다.
- [0207] 분석 조건은 이하와 같다.
- [0208] 샘플 제조: 샘플 홀더에 인듐판을 탑재하고, 인듐판 상에 토너 입자를 위치시켰다. 토너 입자가 샘플 홀더 상에서 이동하는 것을 방지하기 위해, 샘플 홀더 상의 인듐판에 카본 페이스트를 도포하여 토너 입자를 고정시킬 수 있다. 카본 페이스트 등의 고정 보조제 또는 실리콘 웨이퍼가 사용되는 경우, 토너 입자가 없는 상태에서 백그라운드를 동일한 조건에서 측정하여 그 결과를 환산에 사용한다.
- [0209] 샘플의 전처리: 행하지 않음
- [0210] 측정 방법: FIB 에칭에 의해 토너 입자의 표면을 스크래핑하고, 이하의 분석 조건 하에서 등비 간격마다 SIMS를 행한다.
- [0211] 분석 조건: 2차 이온 질량 분석(SIMS, 1스텝)
- [0212] 1차 이온원 정보: 이온종(자연 동위 원소)  $\text{Ga}^+$
- [0213] 가속 전압(keV): 30
- [0214] 빔 전류(pA): 180
- [0215] 맵핑 시간(min): 12
- [0216] 픽셀수(pixel): 65536
- [0217] 전하 중화 모드: ON
- [0218] 측정 모드: positive
- [0219] 분석 면적:  $10.0\mu\text{m} \times 14.1\mu\text{m}$
- [0220] 펄스수(sweep/pix): 5
- [0221] 픽셀수(pixel/map): 65536
- [0222] 반복수(/map): 10
- [0223] 이온 조사 횟수(펄스수 $\times$ 반복수=sweep): 50
- [0224] 펄스폭(초):  $2.00 \times 10^{-7}$
- [0225] 조사 이온 선량(개):  $7.37 \times 10^8$
- [0226] 선량률(개/ $\text{m}^2$ ):  $5.2 \times 10^{18}$
- [0227] 주파수(Hz): 16000

- [0228] <1 맵핑으로 시야 전체 면적에 조사되는 1차 이온 선량  $I_a$ 의 계산>
- [0229] 1 맵핑으로 시야 전체 면적에 조사되는 1차 이온 선량을  $I_a$ 로 가정한다.
- [0230]  $I_a = (\text{빔 전류}(A) \times \text{펄스폭}(\text{초}) \times \text{픽셀수} \times \text{이온 조사 횟수}) / \text{기본 전하}(C)$
- [0231] 상기 분석 조건 하에서, 1차 이온 선량  $I_a$ 는 이하와 같이 되며, 기본 전하는  $1.6 \times 10^{-19}(C)$ 로 가정한다.
- [0232]  $(180 \times 1.0 \times 10^{-12} \times 2.00 \times 10^{-7} \times 65536 \times 50) / (1.6 \times 10^{-19}) = 7.37 \times 10^8$
- [0233] <1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량(1차 이온의 개수)  $I_{mp}$ 의 계산>
- [0234]  $A_p$ : 입자 투영 면적( $m^2$ ) 또는 입자 화상의 픽셀수
- [0235] 입자 투영 면적은, SEM에 의해 맵핑이 행해지는 면적 중에 존재하는 입자의 평균 입자 크기  $D_{mp}(\mu m)$ 를 구하여 계산된다.
- [0236]  $A_m$ 은 맵핑의 면적( $m^2$ ) 또는 맵핑 시야의 면적 내의 픽셀수를 나타낸다.
- [0237]  $A_p/A_m$ 은 맵핑 면적에 대한 입자 투영 면적의 비율이다.
- [0238]  $A_p/A_m$ 은 면적 기준으로 계산되거나, 또는 픽셀 환산  $A_p/A_m = (\text{입자 화상이 존재하는 픽셀수} / (\text{맵핑 시야의 면적 내의 픽셀수}))$ 로 구해질 수 있다.
- [0239] 1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량(이온의 개수)  $I_{mp}$ 는, 이하의 식에 의해 계산된다.
- [0240]  $I_{mp} = I_a \times (A_p/A_m)$
- [0241] <1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량  $I_{mp}$ 에 대한 실리콘 원자의 강도  $I_{Si}$ 의 계산>
- [0242] 상술한 조건 하에서 측정된 매스 스펙트럼에 있어서,  $M/Z=27.5$  내지  $28.5$ 의 강도값(Intensity counts)의 합계  $I_{Si}$ 를 1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량( $I_{mp}$ )으로 나눈다.
- [0243]  $A_{Si} = I_{Si} / I_{mp}$
- [0244] 본 발명과 같이 샘플 홀더의 백그라운드를 측정하고, 매스 스펙트럼에 있어서  $M/Z=27.5$  내지  $28.5$ 의 강도값의 합계를  $I_{SiB}$ 로 가정한 경우,  $I_{SiB}$ 를 1 맵핑으로 시야 전체 면적에 조사되는 1차 이온 선량  $I_a$ 로 나누어, 이하와 같이 보정한다.
- [0245]  $A_{Si} = (I_{Si} / I_{mp}) - (I_{SiB} / I_a)$
- [0246] <1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량  $I_{mp}$ 에 대한 탄소 원자의 강도  $A_C$ 의 계산>
- [0247] 상술한 조건 하에서 검출된 매스 스펙트럼에 있어서  $M/Z=11.5$  내지  $12.5$ 의 강도값의 합계  $I_C$ 를 1 맵핑으로 입자에 조사되는 1차 이온 선량( $I_{mp}$ )으로 나눈다.
- [0248]  $A_C = I_C / I_{mp}$
- [0249] 본 발명과 같이 샘플 홀더의 백그라운드를 측정하고, 매스 스펙트럼에 있어서  $M/Z=11.5$  내지  $12.5$ 의 강도값의 합계를  $I_{CB}$ 로 가정한 경우,  $I_{CB}$ 를 1 맵핑으로 시야 전체 면적에 조사되는 1차 이온 선량  $I_a$ 로 나누어, 이하와 같이 보정한다.
- [0250]  $A_C = (I_C / I_{mp}) - (I_{CB} / I_a)$
- [0251] <에칭 시야 면적에 있어서의 입자의 비율>
- [0252]  $A_e$ 는 에칭 면적( $m^2$ )을 나타낸다.

- [0253]  $A_p/A_e$ 는 에칭 면적당 토너 입자 투영 면적의 비율을 나타낸다.
- [0254] <전술한 분석 조건 하에 있어서의 계산예>
- [0255] 상술한 계산으로부터  $I_a=7.37 \times 10^8$  및 분석 결과로부터  $A_p/A_m=0.3$ ,  $I_{Si}=20000$ ,  $I_c=15000$ ,  $I_{SiB}=0$ ,  $I_{CB}=0$ 이 구해진 것으로 가정한다.
- [0256] 그러면,  $I_{mp}=7.37 \times 10^8 \times 0.3=2.21 \times 10^8$
- [0257]  $A_{Si}=(I_{Si}/I_{mp})-(I_{SiB}/I_a)$
- [0258]  $=20000/2.21 \times 10^8=9.04 \times 10^{-5}$
- [0259]  $A_c=(I_c/I_{mp})-(I_{SiB}/I_a)$
- [0260]  $=15000/2.21 \times 10^8=1.05 \times 10^{-6}$
- [0261] 따라서,  $A_{Si}/A_c=86.10$
- [0262] <조사 경과 시간 T에 있어서의 에칭 면적당 누적 선량률 EDRt의 계산>
- [0263] 조사 경과 시간 T(초)에 있어서의 에칭 면적당 누적 선량률 EDRt, 즉 조사 경과 시간 T(초)에 있어서의 에칭 시에 단위 면적당 받은 1차 이온의 총량은, 이하와 같이 구해진다.
- [0264] (에칭 조건)
- [0265] 빔 전류(pA): 180
- [0266] 에칭 면적:  $10.0(\mu m) \times 14.0(\mu m)$
- [0267] 스텝수: 조사 경과 시간 T(초)=0.00, 2.07, 4.13, 8.27, 16.53, 33.07, 66.13, 529.07의 8회
- [0268]  $EDRt=\{\text{빔 전류}(A) \times \text{조사 경과 시간}(\text{초})\} / \{\text{기본 전하}(C)(1.6 \times 10^{-19}) \times \text{에칭 면적}(m^2)\}$
- [0269]  $=180(pA) \times 1.0 \times 10^{-12} \times T(\text{초}) / \{1.6 \times 10^{-19} \times 10.0 \times 1.0 \times 10^{-6} \times 14.0 \times 1.0 \times 10^{-6}\}$
- [0270] 에칭은, 이하의 8단계로 행해진다.
- [0271] T: 조사 경과 시간(초), EDRt: 누적 선량률(개/ $m^2$ )
- [0272] 단계 0: T=0.00(초), EDRt=0.00(개/ $m^2$ )
- [0273] 단계 1: T=2.07(초), EDRt= $1.66 \times 10^{19}$ (개/ $m^2$ )
- [0274] 단계 2: T=4.13(초), EDRt= $3.11 \times 10^{19}$ (개/ $m^2$ )
- [0275] 단계 3: T=8.27(초), EDRt= $6.64 \times 10^{19}$ (개/ $m^2$ )
- [0276] 단계 4: T=16.53(초), EDRt= $1.33 \times 10^{20}$ (개/ $m^2$ )
- [0277] 단계 5: T=33.07(초), EDRt= $2.65 \times 10^{20}$ (개/ $m^2$ )
- [0278] 단계 6: T=66.13(초), EDRt= $5.31 \times 10^{20}$ (개/ $m^2$ )
- [0279] 단계 7: T=529.07(초), EDRt= $4.25 \times 10^{21}$ (개/ $m^2$ )
- [0280] <조사 경과 시간 T에 있어서의 토너 투영 면적당 누적 선량률 PDRt의 계산>
- [0281] 조사 경과 시간 T에 있어서의 토너의 투영 면적당 누적 선량률 PDRt는, 이하와 같이 하여 구해진다.

- [0282]  $PDR_t = (\text{조사 경과 시간 } T(\text{초}) \text{에 있어서의 에칭 면적당 누적 선량률}) \times A_p/A_e$
- [0283] (투과형 전자 현미경(TEM)을 사용한 토너 입자의 단면의 관찰에 의해 측정되는 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ . 및 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율의 결정)
- [0284] 토너 입자의 단면은 이하의 절차에 의해 관찰될 수 있다.
- [0285] 우선, 토너 입자는 상온에서 경화성인 에폭시 수지 중에 분산된다. 그 분산물을 40℃의 분위기 하에서 2일간 두어, 에폭시 수지를 경화시킨다. 이러한 샘플은 다이아몬드 날을 구비한 마이크로톰을 사용하여 얻어진 경화물로부터 절단된다. 각각의 샘플의 단면은 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 x10,000 내지 x100,000의 배율로 관찰된다. 본 발명의 목적을 위해, 원자량이 큰 부분은 밝은 색을 나타내므로, 사용되는 결착 수지와 유기실리콘 중합체 사이의 원자의 원자량의 차이를 이용하여, 관찰을 행한다. 또한, 상이한 재료 간의 콘트라스트를 증대시키기 위해, 루테튬 테트라옥시드 염색법 또는 오스뮴 테트라옥시드 염색법이 사용될 수 있다.
- [0286] FEI 컴퍼니제의 전자 현미경 Tecnai TF20XT를 사용하여 가속 전압 200kV로 TEM 명시야 화상이 취득된다. 다음에, Gatan 인코포레이티드제의 EELS 검출기 및 GIF Tridiem을 사용하여, three window법에 의해 Si-K 에지(99eV)의 EF 맵핑 화상을 취득하여, 표면층에 유기실리콘 중합체가 존재하는 것을 확인했다.
- [0287] TEM을 사용함으로써 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ . 및 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율을 결정하기 위해 측정 대상으로서 사용되는 토너 입자는, 후술하는 절차에 의한 쿨터 카운터(Coulter counter)로 결정된 토너의 중량 평균 입자 직경의  $\pm 10\%$ 의 범위 내인 원 상당 직경  $D_{tem}$ 으로서, TEM 화상에서의 토너 입자의 단면으로부터 결정되는 원 상당 직경  $D_{tem}$ 을 갖는 입자이다.
- [0288] 토너 입자의 단면의 최대 직경인 장축 L은 측정 대상인 각각의 토너 입자에 대하여 그려진다. 그 후, 장축 L의 중점을 통과하고 상기 단면을 횡단하여 연장되는 16개의 직선을, 상기 중점의 교차부에서의 인접한 직선들 사이의 각도가 동일(교차각은 11.25°)해지도록, 그린다(도 1 참조). 그 결과, 중점부터 토너 입자의 표면까지 연장되는 32개의 선분이 그려지고,  $A_n(n=1 \text{ 내지 } 32)$ 으로 가정되며, 각 선분의 길이를  $RA_n$ , 유기실리콘 중합체를 함유하는 토너 입자의 표면층의 두께를  $FRA_n$ 으로 가정한다. 그 후, 32개의 선분 상에서 관찰되는 유기실리콘 중합체를 함유하는 토너 입자의 표면층의 두께는 평균 두께  $D_{av}$ .를 결정하도록 평균 계산된다. 또한, 32개의 두께  $FRA_n$  중, 두께가 5.0nm 이하인 표면층 두께  $FRA_n$ 의 비율이 결정된다.
- [0289] <TEM 화상에서의 단면으로부터 결정된 원 상당 직경  $D_{temav}$ .>
- [0290] 원 상당 직경  $D_{temav}$ .는 TEM 화상에서의 토너의 단면으로부터 이하의 절차를 통해 결정된다.
- [0291] 우선, 1개의 토너 입자의 원 상당 직경  $D_{tem}$ 이 TEM 화상에서 관찰된 토너의 단면으로부터 하기 식에 따라 결정된다.
- [0292] 
$$D_{tem} = (RA_1 + RA_2 + RA_3 + RA_4 + RA_5 + RA_6 + RA_7 + RA_8 + RA_9 + RA_{10} + RA_{11} + RA_{12} + RA_{13} + RA_{14} + RA_{15} + RA_{16} + RA_{17} + RA_{18} + RA_{19} + RA_{20} + RA_{21} + RA_{22} + RA_{23} + RA_{24} + RA_{25} + RA_{26} + RA_{27} + RA_{28} + RA_{29} + RA_{30} + RA_{31} + RA_{32})/16$$
- [0293] 이러한 측정 및 계산은 토너 입자 10개에 대하여 행해진다. 관찰된 원 상당 직경은 평균 계산되고, 그 결과는 토너 입자의 단면으로부터 결정된 원 상당 직경  $D_{temav}$ .인 것으로 가정된다.
- [0294] <토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ .>
- [0295] 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ .는 이하의 절차에 의해 결정된다.
- [0296] 우선, 1개의 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{(n)}$ 을 이하의 식에 의해 결정한다.
- [0297]  $D_{(n)} = (\text{선분 상의 32개 위치에서의 표면층의 두께의 합계})/32$
- [0298] 이러한 계산은 토너 입자 10개에 대해 행해진다. 얻어진 토너 입자의 평균 두께  $D_{(n)}(n=1 \text{ 내지 } 10)$ 은, 하기 식에 따라 평균 계산되어 토너 입자의 표면층의 평균 두께  $D_{av}$ .가 결정된다.
- [0299] 
$$D_{av}. = \{D_{(1)} + D_{(2)} + D_{(3)} + D_{(4)} + D_{(5)} + D_{(6)} + D_{(7)} + D_{(8)} + D_{(9)} + D_{(10)}\}/10$$



- [0300] <토너 입자의 표면층의 두께  $FRA_n$  중, 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율>
- [0301] 표면층의 두께  $FRA_n$  중, 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율은, 이하의 절차에 의해 결정된다.
- [0302] 우선, 1개의 토너 입자에 대하여, 이하의 식을 사용하여 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율이 결정된다.
- [0303] (두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율) = ((표면의 두께  $FRA_n$ 이 5.0nm 이하인 수)/32) × 100
- [0304] 이러한 계산은 토너 입자 10개에 대해 행해진다. 얻어진 결과는 평균 계산되고, 그 결과는 토너 입자의 표면층의 두께  $FRA_n$  중, 두께가 5.0nm 이하인 표면층의 비율로 가정된다.
- [0305] (토너 입자의 표면에 존재하는 실리콘의 농도(atomic%))
- [0306] 토너 입자의 표면에 존재하는 실리콘의 함유량(atomic%)을 결정하기 위해, 화학 분석용 전자 분광법(ESCA)에 의해 표면 조성 분석이 행해진다.
- [0307] ESCA에 사용되는 시스템과 측정 조건은 이하와 같다.
- [0308] 사용 시스템: ULVAC-PHI 인코포레이티드제 Quantum2000
- [0309] ESCA 측정 조건: X선원 AlK  $\alpha$
- [0310] X선: 100 $\mu$ m, 25W, 15kV
- [0311] 래스터: 300 $\mu$ m × 200 $\mu$ m
- [0312] Pass Energy: 58.70eV
- [0313] Step Size: 0.125eV
- [0314] 중화 전자총: 20  $\mu$ A, 1V
- [0315] Ar 이온총: 7mA, 10V
- [0316] Sweep수: Si 15회, C 10회, O 5회
- [0317] 각 원소의 관찰된 피크 강도는, ULVAC-PHI 인코포레이티드제의 상대 감도 인자를 사용하여 표면 원자 농도(atomic%)를 산출하는데 사용된다.
- [0318] (토너 및 각종 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 개수 평균 분자량(Mn) 및 메인 피크 분자량(Mp)의 측정 방법)
- [0319] 토너 및 각종 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 개수 평균 분자량(Mn) 및 메인 피크 분자량(Mp)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 하기 조건 하에서 결정된다.
- [0320] (측정 조건)
- [0321] · 칼럼(쇼와 덴코 가부시기가이샤제): Shodex GPC KF-801, KF-802, KF-803, KF-804, KF-805, KF-806, KF-807(직경 8.0mm, 길이 30cm)를 포함하는 7칼럼 컴비네이션
- [0322] · 용리액: 테트라히드로푸란(THF)
- [0323] · 온도: 40℃
- [0324] · 유속: 0.6mL/min
- [0325] · 검출기: RI
- [0326] · 시료 농도 및 양: 0.1질량%의 시료 10  $\mu$ l
- [0327] (시료 제조)
- [0328] 측정 대상(토너 또는 수지) 0.04g을 테트라히드로푸란 20mL에 분산 및 용해시킨다. 그 혼합물을 24시간 동안 정치하고, 0.2 $\mu$ m 필터(전처리 디스크 H-25-2(도소 코포레이션제))로 여과한다. 그 여과액을 시료로서 사용한다.
- [0329] 단분산 폴리스티렌 표준 시료로부터 작성된 분자량 보정 곡선이 보정 곡선으로서 사용된다. 보정 곡선 작성을



위해 사용되는 표준 폴리스티렌 시료는, 도소 코포레이션체의 TSK 스탠다드 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-500이다. 적어도 10개의 표준 폴리스티렌 시료가 사용된다.

- [0330] GPC의 분자량 분포의 결정에 있어서, 고분자량측에서는 베이스 라인으로부터 크로마토그램이 상승되는 점부터 측정이 개시되고, 저분자량측에서는 약 400의 분자량까지 측정이 행해진다.
- [0331] (토너 및 각종 수지의 유리 전이 온도(Tg)의 측정 방법)
- [0332] 토너 및 각종 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 시차 주사 열량계(DSC) M-DSC(상품명: Q1000, TA-인스트루먼트제)를 사용하여, 이하의 절차로 측정된다. 우선, 측정되는 시료(토너 또는 각종 수지) 6mg을 정확하게 칭량하여, 알루미늄 팬 내에 넣는다. 레퍼런스로서 비어 있는 알루미늄 팬을 사용하여, 측정 온도 범위 20℃ 내지 200℃에서, 승온 속도 1℃/분, 상온 상습 하에서 측정을 행한다. 측정은 모듈레이션 진폭  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  및 주파수 1/분으로 행해진다. 얻어지는 리버싱 히트 플로우 곡선으로부터 유리 전이 온도(Tg:  $^\circ\text{C}$ )를 계산한다. Tg는, 흡열 전후의 베이스 라인과 흡열 곡선의 접선 사이의 교점을 연결하는 선의 중점을 유리 전이 온도(Tg( $^\circ\text{C}$ ))로서 가정한다.
- [0333] DSC에 의해 측정되는 승온 시의 흡열 차트에 있어서, 흡열 메인 피크의 피크 면적으로 표현되는 토너 1g당 열량 적분값(J/g)을 측정한다. 토너의 DSC 측정에 의해 얻어진 리버싱 플로우 곡선의 일례를 도 2에 도시한다.
- [0334] 열량 적분값(J/g)은, 상술한 측정에 의해 얻어진 리버싱 플로우 곡선을 사용하여 결정한다. 계산에는, 해석 소프트웨어 Universal Analysis 2000 for Windows 2000/XP Version 4.3A(TA 인스트루먼트제)를 사용한다. Integral Peak Linear 기능을 사용하여, 35℃와 135℃에서의 측정점을 연결하는 직선과 흡열 곡선으로 한정된 영역으로부터 열량 적분값(J/g)을 결정한다.
- [0335] (토너의 중량 평균 입자 크기(D4) 및 개수 평균 입자 크기(D1)의 측정 방법)
- [0336] 토너의 중량 평균 입자 크기(D4) 및 개수 평균 입자 크기(D1)는, 개구 저항법(aperture resistance method)에 기초하여 100 $\mu\text{m}$ 의 애퍼처 튜브를 구비한 정밀 입자 크기 분포 해석 장치, 즉 "코울터 카운터 멀티사이저 3"(등록 상표, 베크만 코울터 인코포레이티드제)과, 측정 조건 설정 및 관찰 데이터 해석을 위한 부속의 전용 소프트웨어 "베크만 코울터 멀티사이저 3 version 3.51"(베크만 코울터 인코포레이티드제)을 측정된다. 실효 측정 채널수는 25,000이다. 관찰된 데이터가 해석되어 D1 및 D4가 산출된다.
- [0337] 측정에 사용되는 전해 수용액은, 특급 염화나트륨을 이온 교환수에 용해하여 농도가 약 1질량%이도록 제조된다. 상기 용액의 예는 베크만 코울터 인코포레이티드제의 ISOTON II이다.
- [0338] 측정 및 해석을 행하기 전에, 이하와 같이 상기 전용 소프트웨어의 설정을 행한다:
- [0339] 상기 부속 소프트웨어의 "표준 측정 방법(SOM)을 변경"하는 화면에서 나타나는 컨트롤 모드의 총 카운트수를 50,000입자로 설정한다. 측정 횟수를 1회, Kd값은 베크만 코울터 인코포레이티드제의 "표준 입자 10.0 $\mu\text{m}$ "를 사용하여 얻어진 값으로 설정한다. "임계값/노이즈 레벨 측정 버튼"을 누름으로써, 임계값과 노이즈 레벨을 자동 설정한다. 전류를 1600  $\mu\text{A}$ 로, 게인을 2로, 전해액을 ISOTON II로 설정한다. "측정 후의 플러시 애퍼처 튜브" 박스에 체크한다. 부속 소프트웨어의 "필스로부터 크기 설정으로의 변환" 화면에 있어서, 빈 간격(bin spacing)을 대수 wlr경으로, 크기 빈을 256 크기 빈으로, 크기 범위를 2 $\mu\text{m}$  이상 60 $\mu\text{m}$  이하로 설정한다.
- [0340] 구체적인 측정법은, 이하와 같다:
- [0341] (1) 멀티사이저 3전용의 250mL 환저 유리 비이커에, 상기 전해 수용액 약 200mL을 넣고, 비이커를 샘플 스탠드에 세팅하고, 교반기 로드를 사용하여 24회전/초로 반시계 방향의 교반을 행한다. 해석 소프트웨어의 "애퍼처 플러시" 기능에 의해, 애퍼처 튜브 내의 오염과 기포를 미리 제거해 둔다.
- [0342] (2) 100mL 평저 유리 비이커에, 상기 전해 수용액 약 30mL을 넣고, 이 중에 분산제인 "콘타미논 N"(비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 유기 빌더를 함유하는 pH7의 정밀 측정 기기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코 퓨어 케미컬 인더스트리즈제)을 이온 교환수에 의해 약 3질량배로 희석한 희석액을 약 0.3mL 첨가한다.
- [0343] (3) 발진 주파수 50kHz의 발진기 2개를, 위상을 180도 어긋나게 한 상태로 구비하고, 전기적 출력이 120W인 니까키 바이오스 컴퍼니 리미티드제의 초음파 분산기 "Ultrasonic Dispersion System Tetora 150"의 수조 내에 소정량의 이온 교환수를 넣는다. 이 수조에 상기 콘타미논 N을 약 2mL 첨가한다.

- [0344] (4) 상기 (2)에서 준비된 비이커를 상기 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 세팅하고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 비이커 내의 전해 수용액의 액면의 공진 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이 위치를 조정한다.
- [0345] (5) 상기 (4)의 비이커 내의 전해 수용액에 초음파를 조사한 상태에서, 토너 약 10mg을 소량씩 상기 전해 수용액에 첨가하고 분산시킨다. 또한, 60초간 초음파 분산 처리를 계속한다. 초음파 분산 처리 시에는, 수조의 수온이 10℃ 이상 40℃ 이하의 범위 내에 있도록 조절한다.
- [0346] (6) 샘플 스탠드 내에 설치된, 상기 (1)에서 준비된 환저 비이커에, 피펫을 사용하여 상기 (5)에서 준비된, 분산된 토너를 함유하는 초음파 분산된 전해질 수용액을 적하하여, 측정 농도가 약 5%로 되도록 조정한다. 측정은 입자수가 50,000에 도달할 때까지 반복된다.
- [0347] (7) 기기에 설치된 상기 전용 소프트웨어로 측정 데이터를 해석하여, 중량 평균 입자 직경(D4) 및 개수 평균 입자 직경(D1)을 산출한다. 중량 평균 입자 직경(D4)은 그래프/체적% 설정에서 "분석/체적 통계값(산술 평균)" 화면의 "평균 직경"에서의 수이며, 개수 평균 입자 직경(D1)은 그래프/개수% 설정에서 "분석/개수 통계값(산술 평균)" 화면의 "평균 직경"에서의 수이다.
- [0348] (토너의 평균 원형도 및 모드 원형도의 측정 방법)
- [0349] 토너의 평균 원형도는, 동적 유동 입자상 기기인 "FPIA-3000"(시스멕스 코포레이션제)을 사용하여 보정 작업 시 사용되는 측정 및 해석 조건 하에서 측정된다.
- [0350] 이온 교환수 20mL에, 분산제로서 계면 활성제, 바람직하게는 알킬벤젠술포산염을 적당량 첨가한 후, 측정 시료 0.02g을 추가한다. 그 혼합물을 발진 주파수 50kHz 및 전력 출력 150W의 탁상형의 초음파 세정기 분산기(예를 들어, 벨보 클리어사제의 VS-150)를 사용하여 2분간 분산 처리를 행하여, 측정용의 분산액을 제조한다. 이러한 처리 동안, 분산액의 온도가 10℃ 이상 40℃ 이하의 범위 내에 있도록 적절히 냉각을 행한다.
- [0351] 측정시, 표준 대물 렌즈(10배)를 탑재한 상기 동적 유동 입자상 기기를 사용하고, 시스액으로는 입자 시스 PSE-900A(시스멕스 코포레이션제)를 사용한다. 상기 절차에 따라 제조된 분산액을 상기 동적 유동 입자상 기기에 도입하고, 토탈 카운트 모드 및 HPF 측정 모드에서, 3000개의 토너 입자를 측정한다. 입자 해석 시의 2치화 임계값을 85%로 설정하고, 해석 입자 직경을 원 상당 직경 1.98 $\mu$ m 이상 19.92 $\mu$ m 이하로 한정하여, 토너의 평균 원형도를 결정한다.
- [0352] 측정 이전에, 표준 라텍스 입자(예를 들어, 듀크 사이언티픽 코포레이션제의 5100A를 이온 교환수로 희석)를 사용하여 자동 초점 조정을 행한다. 측정 개시 후, 2시간마다 초점 조정을 행할 수 있다.
- [0353] 또한, 토너의 원형도 분포에 있어서, 모드 원형도가 0.98 내지 1.00인 것은, 토너 입자의 대부분이 진구에 가까운 형상을 갖는 것을 의미한다. 이러한 원형도에서, 화상력 및 반데르발스력에 기인할 수 있는 토너의 감광체에의 부착력의 저하가 보다 한층 현저해져, 전자 효율은 크게 증가한다.
- [0354] 원형도는, 0.40 내지 1.00 범위의 원형도를 0.01 간격으로 61개의 원형도 클래스로 나눈다(예를 들면, 첫번째 클래스는 0.40 내지 0.41 미만의 범위, 다음 클래스는 0.41 내지 0.42 미만의 범위, 마지막 클래스는 0.99 내지 1.00 미만의 범위). 측정된 각 입자의 관찰된 원형도를 대응하는 클래스에 할당하고, 이들 클래스 중 원형도 빈도 분포에 최대의 입자수가 할당된 하나의 클래스를 모드 원형도로 가정한다.
- [0355] 본 발명은 이하의 실시예를 통해 더욱 상세하게 설명되지만, 이는 본 발명의 범주를 제한하지 않는다. 이하의 상세한 설명에 있어서의 부수는, 다른 언급이 없는 한, 질량부를 나타낸다.
- [0356] 본 발명의 실시형태에서 사용되는 하전 제어 수지의 제조예에 대하여 설명한다.
- [0357] <하전 제어 수지 1의 제조예>
- [0358] 환류관, 교반기, 온도계, 질소 도입관, 적하 장치 및 감압 장치를 구비한 반응 용기에, 용매로서 메탄올 255질량부, 2-부타논 145질량부 및 2-프로판올 100질량부, 단량체로서 스티렌 88질량부, 아크릴산 2-에틸헥실 6.2질량부, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포산 6.6질량부를 첨가한다. 그 혼합물을 상압의 환류 하에서 가열하면서 교반한다. 그에, 중합 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.8질량부를 2-부타논 20질량부로 희석하여 제조한 용액을 30분 동안 적하하여 첨가하고 5시간 동안 교반을 계속했다. 그에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.2질량부를 2-부타논 20질량부로 희석하여 제조한 용액을 30분 동안 첨가하고, 상압의 환류 하에서 5시간 동안 교반하여 중합을 종료했다.

- [0359] 이어서, 중합 용매를 감압 증류시켜 얻어진 중합체를, 150메쉬의 스크린을 장착한 커터 밀로 100 $\mu$ m 이하로 조분쇄하고, 그 후 제트 밀에 의해 미분쇄하였다. 그 미립자를 250메쉬의 체로 분급하여, 60 $\mu$ m 이하의 크기를 갖는 입자를 분별하여 얻었다. 이들 입자는, 10%의 농도로 되도록 메틸에틸케톤 내에서 용해하고, 얻어진 용액을 메틸에틸케톤의 20배량의 메탄올에 서서히 첨가하여, 재침전을 행하였다. 얻어진 침전물을, 재침전에 사용된 양의 절반의 메탄올로 세정하고, 여과된 입자를 35℃에서 48시간 동안 진공 건조했다.
- [0360] 진공 건조 후의 입자를 10%의 농도로 되도록 메틸에틸케톤에서 재용해하고, 얻어진 용액을 메틸에틸케톤의 20배량의 n-헥산에 서서히 첨가하여, 재침전을 행하였다. 얻어진 침전물을, 재침전에 사용된 양의 절반의 n-헥산으로 세정하고, 여과된 입자를 35℃에서 48시간 진공 건조했다. 얻어진 하전 제어 수지는 Tg가 약 82℃이고, 메인 피크 분자량(Mp)이 19,300, 개수 평균 분자량(Mn)이 12,700, 중량 평균 분자량(Mw)이 21,100이었다. 산가는 20.4mgKOH/g이었다. 얻어진 수지를 "하전 제어 수지 1"로 한다.
- [0361] <폴리에스테르계 수지 (1)의 제조예>
- [0362] 하기의 단량체는 에스테르화 촉매와 함께 오토클레이브에서 대전되었다.
- [0363] · 테레프탈산: 11.1mol
- [0364] · 비스페놀 A-프로필렌옥사이드 2몰 부가물(PO-BPA): 10.8mol
- [0365] 감압 장치, 물 분리 장치, 질소 가스 도입 시스템, 온도 측정 시스템 및 교반기를 오토클레이브에 장착하고, 질소 분위기에서 감압하면서, 통상 절차에 따라 220℃에서 Tg가 70℃로 될 때까지 반응을 행하였다. 그 결과, 폴리에스테르계 수지 (1)을 얻었다. 중량 평균 분자량(Mw)은 8,200, 개수 평균 분자량(Mn)은 3,220이었다.
- [0366] <폴리에스테르계 수지 (2)의 제조예>
- [0367] (이소시아네이트기 함유 예비중합체의 합성)
- [0368] 하기의 재료는 220℃에서 교반하여 7시간 동안 반응되었다.
- [0369] 비스페놀 A 에틸렌옥사이드 2몰 부가물: 720질량부
- [0370] 프탈산: 280질량부
- [0371] 디부틸타타늄옥사이드: 2.5질량부
- [0372] 그 후, 감압 하에서 5시간 동안 반응을 계속했다. 얻어진 결과물을 80℃까지 냉각하고, 아세트산에틸 중에서 이소포론디아소시아네이트 190질량부와 2시간 동안 반응시켰다. 그 결과, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 수지를 얻었다. 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 수지(26질량부)와 이소포론디아민 1질량부를 50℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 그 결과, 우레아기 함유 폴리에스테르를 주성분으로 함유하는 폴리에스테르계 수지 (2)를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르계 수지 (2)의 중량 평균 분자량(Mw)은 25000, 개수 평균 분자량(Mn)은 3200, 피크 분자량은 6200이었다.
- [0373] <토너 입자 1의 제조예>
- [0374] 환류관, 교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 4목 용기(four-necked container)에, 이온 교환수 700질량부, 0.1몰/L의 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 1000질량부, 1.0몰/L의 HCl 수용액 24.0질량부를 첨가하였다. 그 혼합물을, 고속 교반기 TK-호모믹서를 사용하여 12,000rpm으로 교반하면서, 60℃로 유지했다. 그 혼합물에, 1.0몰/L CaCl<sub>2</sub> 수용액 85질량부를 서서히 첨가하여, 미세한 난수용성 분산 안정제 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 함유하는 수계 분산 매체를 제조했다.
- [0375] 하기의 재료를 아트리티(attritor)를 사용하여 3시간 분산시켜 중합성 단량체 조성물 1을 얻었다.
- [0376] 스티렌: 70.0질량부
- [0377] n-부틸 아크릴레이트: 30.0질량부
- [0378] 디비닐벤젠: 0.10질량부
- [0379] 비닐트리에톡시실란: 15.0질량부
- [0380] 구리 프탈로시아닌 안료(피그먼트 블루 15:3(P.B. 15:3)): 6.5질량부

- [0381] 폴리에스테르계 수지 (1): 5.0질량부
- [0382] 하전 제어제 1(3,5-디-tert-부틸살리실산의 알루미늄 화합물): 0.5질량부
- [0383] 하전 제어 수지 1: 0.5질량부
- [0384] 이형제(베헨산 베헤닐, 흡열 메인 피크 온도 72.1℃): 10.0질량부
- [0385] 중합성 단량체 조성물 1을 60℃에서 20분 동안 유지했다. 그 후, 중합성 단량체 조성물 1과 중합 개시제로서 제공되는 t-부틸 퍼옥시퍼발레이트 14.0질량부(톨루엔 용액 50%)를 수계 매체 중에 넣는다. 그 혼합물을, 고속 교반기로 회전수를 12,000rpm으로 유지하면서 10분간 교반하여 입자를 형성하였다. 고속 교반기를 프로펠러식 교반기로 변경하였다. 내부 온도를 70℃로 승온시켜, 천천히 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 이 단계에서 수계 매체의 pH는 5.1이었다. 이어서, 1.0 N-NaOH 8.0질량부를 첨가하여 pH 7.0으로 조정하였다. 반응기 내부의 온도를 85℃로 승온하여 5시간 동안 유지했다. 그 후, 이온 교환수 300질량부를 첨가하고, 환류관을 제거하고, 증류 장치를 설치했다. 반응기 내부의 온도를 100℃로 유지하면서 5시간 동안 증류를 행하여, 그 결과로 중합체 슬러리 1을 얻었다. 증류분의 양은 310질량부이었다. 30℃로 냉각한 후의 중합체 슬러리 1을 함유하는 반응기에 희염산을 첨가하여 분산 안정제를 제거했다. 얻어진 결과물에 여과, 세정, 건조를 행하여, 그 결과로 중량 평균 입자 크기가 5.6 $\mu$ m인 토너 입자가 얻어졌다. 이들 토너 입자를 토너 입자 1로 가정했다. 토너 입자 1의 처방(formulation) 및 조건을 표 1에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 3 및 표 5에 나타냈다.
- [0386] <토너 입자 2의 제조예>
- [0387] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 알릴 트리에톡시실란 15.0질량부를 사용한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 2를 얻었다. 토너 입자 2의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 3 및 표 5에 나타냈다.
- [0388] <토너 입자 3의 제조예>
- [0389] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 비닐트리에톡시실란 23.2질량부를 사용한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 3을 얻었다. 토너 입자 3의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 3 및 표 5에 나타냈다.
- [0390] <토너 입자 4의 제조예>
- [0391] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 비닐트리에톡시실란 22.4질량부를 사용한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 입자 4를 얻었다. 토너 입자 4의 처방 및 조건을 표 1에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 3 및 표 5에 나타냈다.
- [0392] <비교 토너 입자 1의 제조예>
- [0393] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 테트라에톡시실란 15.0질량부를 사용한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 1을 얻었다. 비교 토너 입자 1의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 4 및 표 6에 나타냈다.
- [0394] <비교 토너 입자 2의 제조예>
- [0395] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 비닐트리에톡시실란 6.0질량부를 사용한 것 외에는 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 2를 얻었다. 비교 토너 입자 2의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 4 및 표 6에 나타냈다.
- [0396] <비교 토너 입자 3의 제조예>
- [0397] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부 대신 비닐트리에톡시실란 3.0질량부를 사용한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 3을 얻었다. 또한, 1.0 N-NaOH 7.0질량부를 첨가하여 pH를 7.0로 조정한 후 반응기 내부의 온도를 85℃로 승온하여 5시간 동안 온도를 유지한 것 대신에, 온도를 70℃로 승온하고, 10시간 동안 유지하였다. 또한, 증류는 행하지 않았다. 비교 토너 입자 3의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 4 및 표 6에 나타냈다.
- [0398] <비교 토너 입자 4의 제조예>
- [0399] 토너 입자 1의 제조예에서 사용된 비닐트리에톡시실란 15.0질량부를 0.0질량부로, 사용된 비닐트리에톡시실란의

양을 변경한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 입자 4를 얻었다. 비교 토너 입자 4의 처방 및 조건을 표 2에 나타내고, 그 물리적 특성을 표 4 및 표 6에 나타냈다.

[0400] <토너 1의 제조예>

[0401] 토너 입자 1 100질량부에 대하여, BET 비표면적이  $210\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 헥사메틸디실라잔 4질량% 및 100cps의 실리콘 오일 3질량%로 표면 처리된 소수성 실리카 0.5질량부와, BET 비표면적이  $70\text{m}^2/\text{g}$ 인 산화 알루미늄 0.2질량부를, 헨셀 믹서(닛폰 코크 & 엔지니어링 컴퍼니 리미티드(구 미즈이 마이닝 컴퍼니 리미티드)제)에서 혼합하여 토너를 제조하였다. 이러한 토너가 토너 1로서 사용되었다. 토너 1의 물리적 특성을 표 3에 나타냈다.

[0402] <토너 2 내지 4의 제조예>

[0403] 토너 1의 제조예에서 사용된 토너 입자 1을 토너 입자 2 내지 4로 변경한 것 외에는, 토너 1의 제조예와 마찬가지로 하여 토너 2 내지 4를 얻었다. 토너 2 내지 4의 물리적 특성을 표 3에 나타냈다.

[0404] <비교 토너 1 내지 4의 제조예>

[0405] 토너 1의 제조예에서 사용된 토너 입자 1을 비교 토너 입자 1 내지 4로 각각 변경한 것 외에는, 토너 입자 1의 제조예와 마찬가지로 하여 비교 토너 1 내지 4를 얻었다. 비교 토너 1 내지 4의 물리적 특성을 표 4에 나타냈다.

[0406] <토너 1 내지 4 및 비교 토너 1 내지 4의 세정 후의 물리적 특성 평가>

[0407] 토너 1을 1.0질량부, 이온 교환수 100질량부, 도데실벤젠술포산나트륨 0.01질량부의 혼합액을 5분간 초음파 분산하여, 원심 분리를 행하였다. 여과물의 상부 20%를 채취했다. 여과물을 건조시켜 세정 후의 토너 1의 물리적 특성을 측정하였다. 토너 입자 1의 물리적 특성은 세정 전의 결과(표 3 및 표 5)와 동일했다.

[0408] 토너 2 내지 4 및 비교 토너 1 내지 4에 대해서도 마찬가지로의 조작을 행하고, 세정 후의 토너의 물리적 특성을 측정하였다. 토너 2 내지 4 및 비교 토너 1 내지 4 모두에 대해서 세정 전과 동일한 물리적 특성을 나타내었다.

[0409] (실시에 1)

[0410] 토너 1에 이하의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 7에 나타냈다.

[0411] <보존 안정성의 평가>

[0412] (보존성의 평가)

[0413] 10g의 토너 1을 100ml 유리병에 넣고,  $55^\circ\text{C}$ , 습도 20%에서 15일간 방치하였다. 그 후, 육안으로 토너를 관찰하였다.

[0414] A: 변화가 관찰되지 않음

[0415] B: 응집체가 일부 관찰되었지만, 풀림

[0416] C: 풀리기 어려운 응집체가 발견됨

[0417] D: 유동성이 관찰되지 않음

[0418] E: 명백한 케이킹(caking)이 발생됨

[0419] (장기 보존성의 평가)

[0420] 10g의 토너 1을 100mL 유리병에 넣고,  $45^\circ\text{C}$ , 습도 95%에서 3개월간 방치하였다. 그 후, 육안으로 토너를 관찰하였다.

[0421] A: 변화가 관찰되지 않음

[0422] B: 응집체가 일부 관찰되었지만, 풀림

[0423] C: 풀리기 어려운 응집체가 발견됨

[0424] D: 유동성이 관찰되지 않음

[0425] E: 명백한 케이킹이 발생됨



- [0426] <환경 안정성 및 현상 내구성의 평가>
- [0427] 도 3에 도시된 구조를 갖는 캐논 가부시키가이샤제의 탠덤 방식의 레이저 빔 프린터 LBP7700C의 토너 카트리지에 150g의 토너 1을 각각 장전하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 프린터는, 레이저 빔(7)이 조사되는 감광체(1), 현상 롤러(2), 토너 공급 롤러(3), 토너(4), 규제 블레이드(5), 현상 디바이스(6), 대전 디바이스(8), 클리닝 디바이스(9), 클리닝용 대전 디바이스(10), 교반 블레이드(11), 구동 롤러(12), 전사 롤러(13), 바이어스 전원(14), 텐션 롤러(15), 전사 반송 벨트(16), 종동 롤러(17), 용지 시트(18)를 급지하는 급지 롤러(19), 흡착 롤러(20), 정착 디바이스(21)를 포함한다.
- [0428] 프린터용 토너 카트리지를 저온 저습 L/L(10℃/15% RH) 환경, 상온 상습 N/N(25℃/50% RH) 환경, 고온 고습 H/H(32.5℃/85% RH) 환경에서 24시간 동안 각각 방치했다. 대응하는 환경에서 24시간 동안 방치 후의 각각의 토너 카트리지를 상기 LBP7700C에 설치하고, 초기의 솔리드 화상(토너 적재량 0.40mg/cm<sup>2</sup>)을 인쇄한다. 그 후, 1.0%의 인쇄 비율의 화상을 14,000매까지 인쇄한다. 14,000매 인쇄를 행한 후에 다시 솔리드 화상을 출력하였다. 14,000매 인쇄 전후의 솔리드 화상의 농도와 흐려짐의 정도, 14,000매 인쇄 후의 부재 오염의 평가를 행하였다.
- [0429] 다른 토너 카트리지에 토너 1을 150g 장전했다. 상기 토너 카트리지를 가혹한 환경(40℃/95% RH)에서 168시간 동안 방치한 후, 초고온 고습(32.5℃/90% RH)(이하, "SHH"로도 지칭될 수 있음)에 24시간 동안 방치했다. 초고온 고습 환경에서 24시간 동안 방치 후의 토너 카트리지를 LBP7700C에 설치하고, 초기의 솔리드 화상을 인쇄한다. 그 후, 1.0%의 인쇄 비율의 화상을 14,000매 인쇄한다. 14,000매 인쇄를 행한 후에 다시 솔리드 화상을 출력하였다. 14,000매 인쇄 전후의 솔리드 화상의 농도와 흐려짐의 정도, 14,000매 인쇄 후의 부재 오염의 평가를 행하였다. 또한, 70g/m<sup>2</sup>의 무게를 갖는 A4 크기 용지를 전사지로서 사용하고, A4 크기 용지의 가로 방향으로 인쇄를 행하였다.
- [0430] (화상 농도의 평가)
- [0431] SPI 보조 필터를 장착한, 맥베스 농도계(RD-914; 맥베스사제)를 사용하여, 초기의 솔리드 화상 및 14,000매 인쇄 후의 솔리드 화상의 정착 화상부의 화상 농도를 측정했다. 화상 농도의 평가 기준은 하기와 같다:
- [0432] A: 1.45 이상
- [0433] B: 1.40 이상 1.45 미만
- [0434] C: 1.30 이상 1.40 미만
- [0435] D: 1.25 이상 1.30 미만
- [0436] E: 1.20 이상 1.25 미만
- [0437] F: 1.20 이하
- [0438] (흐려짐의 평가)
- [0439] 0%의 인쇄 비율의 초기 화상 및 14,000매 인쇄 후의 0%의 인쇄 비율의 화상의 백지 부분의 백색도를 리플렉토미터(도쿄 덴쇼쿠 컴퍼니 리미티드제)로 측정하였다. 관찰된 값을 전사지의 백색도와 비교하여, 차이를 산출하고, 차이로부터 흐려짐 농도(%)를 결정하였다. 하기의 기준에 기초하여 흐려짐 농도의 결과로부터 흐려짐을 평가했다.
- [0440] A: 1.0% 미만
- [0441] B: 1.0% 이상 1.5% 미만
- [0442] C: 1.5% 이상 2.0% 미만
- [0443] D: 2.0% 이상 2.5% 미만
- [0444] E: 2.5% 이상 3.0% 미만
- [0445] F: 3.0% 이상
- [0446] (부재 오염의 평가)
- [0447] 14,000매 인쇄한 후에, 전반부가 하프톤 화상(토너 적재량 0.25mg/cm<sup>2</sup>)이고 후반부가 솔리드 화상(토너 적재량

0.40mg/cm<sup>2</sup>인 화상을 인쇄하고, 하기 기준에 따라 평가되었다.

- [0448] A: 현상 롤러, 하프톤 화상부, 솔리드 화상부 상에, 시트 급지 배지 방향으로 연장되는 세로 줄무늬는 발견되지 않음.
- [0449] B: 현상 롤러의 양단에, 원주 방향으로 연장되는 가는 줄무늬가 1 내지 2개 발견되었지만, 하프톤 화상부, 솔리드 화상부 상에, 시트 급지 방향으로 연장되는 세로 줄무늬는 발견되지 않음.
- [0450] C: 현상 롤러의 양단에, 원주 방향으로 연장되는 가는 줄무늬가 3 내지 5개 발견되고, 하프톤 화상부 및 솔리드 화상부 상에, 시트 급지 방향으로 연장되는 몇 개의 세로 줄무늬가 발견됨. 그러나, 이들 줄무늬는 화상 처리에 의해 제거될 수 있음.
- [0451] D: 현상 롤러의 양단에, 원주 방향으로 연장되는 가는 줄무늬가 6 내지 20개 발견되고, 하프톤 화상부 및 솔리드 화상부 상에도 미세한 줄무늬가 몇 개 발견됨. 이들 줄무늬는 화상 처리에 의해 제거될 수 없음.
- [0452] E: 현상 롤러 및 하프톤 화상부 상에 21개 이상의 줄무늬가 발견되고, 이들 줄무늬는 화상 처리에 의해 제거될 수 없음.
- [0453] (토너의 마찰 대전량의 측정)
- [0454] 토너의 마찰 대전량은, 하기의 방법에 의해 결정된다. 우선, 토너와 네거티브 대전가능 토너용 표준 캐리어(상품명: N-01, 일본 이미징 소사이어티제)를 이하의 환경에서 각각 소정 시간 동안 방치하였다.
- [0455] (1) 저온 저습(LL)(10℃/15% RH), 또는 상온 상습(NN)(25℃/50% RH) 및 고온 고습(HH)(32.5℃/85% RH)에서, 토너 및 표준 캐리어를 24시간 동안 방치하였다.
- [0456] (2) 토너 및 표준 캐리어를 가혹한 환경(40℃/95% RH)에서 168시간 동안 방치하고, 그 후 초고온 고습(32.5℃/90% RH)에서 24시간 동안 방치하였다.
- [0457] 상기 방치 후에, 토너와 표준 캐리어를, 토너 함유량이 5질량%로 되도록 동일한 환경에서 터블라 믹서를 사용하여 120초간 서로 혼합하였다. 그 결과, 2성분계 현상제가 얻어진다. 2성분계 현상제의 혼합이 종료된 후 1분 이내에, 2성분계 현상제를, 상온 상습(25℃/50% RH)의 환경에서, 저부에 눈금 20μm의 도전성 스크린을 장착한 금속 용기에 넣는다. 용기를 흡인기로 흡인한다. 흡인 전후의 질량차와, 용기에 접촉된 콘텐서에 축적된 전위를 측정한다. 이때, 흡인압은 4.0kPa이었다. 상기 흡인 전후의 질량차, 축전된 전위 및 콘텐서의 용량에 기초하여, 하기 식을 사용하여 토너의 마찰 대전량을 산출한다.
- [0458] 측정에 사용되는 네거티브 대전가능 토너용 표준 캐리어(상품명: N-01, 일본 이미징 소사이어티제)는 미리 250메쉬로 스크린 처리되고 언더사이즈(undersize)가 사용된다.
- [0459]  $Q=(A \times B)/(W1-W2)$
- [0460] Q(C/kg): 하전 제어 수치 및 토너의 마찰 대전량
- [0461] A(μF): 콘텐서의 용량
- [0462] B(V): 콘텐서에 축적된 전위차
- [0463] W1-W2(g): 흡인 전후의 질량차
- [0464] <저온 정착성의 평가(저온 오프셋 종료 온도)>
- [0465] 캐논 가부시키가이샤제 레이저 빔 프린터 LBP7700C의 정착 유닛은 정착 온도를 조절할 수 있도록 개조되었다. 이 개조된 LBP7700C를 사용하여, 프로세스 스피드 230mm/초에서 토너 적재량이 0.4mg/cm<sup>2</sup>인 미정착 토너 화상을 화상 수용지에 오일레스 방식으로 가열 가압하여, 화상 수용지에 정착 화상을 형성했다.
- [0466] 정착성은, 김와이프(S-200, 닛폰 페이퍼 크레시아 컴퍼니 리미티드제)로 75g/cm<sup>2</sup>의 하중 하에서, 정착 화상을 10회 문지르고, 문지르기 전후의 농도 저하율이 5% 미만인 되는 저온 오프셋 종료 온도에서 평가되었다. 평가는, 상온 상습(25℃/50% RH)에서 실시되었다.
- [0467] (실시에 2 내지 4)
- [0468] 실시예 1에서 사용된 토너 1을 토너 2 내지 4로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 7에 나타냈다.



- [0469] (비교예 1 내지 4)
- [0470] 실시예 1에서 사용된 토너 1을 비교용 토너 1 내지 4로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 8에 나타냈다.
- [0471] (실시예 5)
- [0472] 실시예 1에서 사용된 토너 1을 토너 입자 1로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 7에 나타냈다.
- [0473] 이하의 표들에서, pbm은 질량부를 나타낸다.

표 1

단량체	토너 입자		토너 입자 1	토너 입자 2	토너 입자 3	토너 입자 4
	스타렌	pbm				
실린	n-부틸 아크릴레이트	pbm	70.0	70.0	70.0	70.0
	디비닐벤젠	pbm	30.0	30.0	30.0	30.0
	pbm	pbm	0.10	0.10	0.10	0.10
	실린 1	실린 1	비닐트리아에톡시실린	알릴트리아에톡시실린	비닐트리아에톡시실린	비닐트리아에톡시실린
폴리에스테르계 수지	실린 1의 양 (pbm)	15.0	15.0	15.0	23.2	22.4
	실린 2	-	-	-	-	-
	실린 2의 양 (pbm)	-	-	-	-	-
	종류	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
이형제	pbm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	종류	페렌산 페헤닐	페렌산 페헤닐	페렌산 페헤닐	페렌산 페헤닐	페렌산 페헤닐
	pbm	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	용점 (°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
착색제	총열량 (J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
	착색제 종류	P.B. 15.3	P.B. 15.3	P.B. 15.3	P.B. 15.3	P.B. 15.3
	pbm	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	pbm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
부 하전 제어제	하전 제어 수지 1	pbm	0.5	0.5	0.5	0.5
	하전 제어제 1	pbm	0.5	0.5	0.5	0.5
유용성 개시제	총류		t-부틸	t-부틸	t-부틸	t-부틸
	첨가량	pbm	14.0	14.0	14.0	14.0
	반응 1	온도	70	70	70	70
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1
	반응 2	온도	85	85	85	85
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0
	반응 3	온도	100	100	100	100
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0

[0474]

표 2

단량체	토너 입자		비교 토너 입자 1	비교 토너 입자 2	비교 토너 입자 3	비교 토너 입자 4
	스티렌	pbm	70.0	70.0	70.0	70.0
단량체	n-부틸 아크릴레이트	pbm	30.0	30.0	30.0	30.0
	디비닐벤젠	pbm	0.10	0.10	0.10	0.10
	실란 1	실란 1의 양 (pbm)	페트리에특시실란	비닐트리에특시실란	비닐트리에특시실란	
	실란 2	실란 2의 양 (pbm)	15.0	6.0	3.0	0.0
	실란 2의 양 (pbm)	-	-	-	-	-
폴리에스테르계 수지	종류	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	pbm	5.0	5.0	5.0	5.0	
	종류	페헨산 페헤닐	페헨산 페헤닐	페헨산 페헤닐	페헨산 페헤닐	
이형제	pbm	10.0	10.0	10.0	10.0	
	용점 (°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	
	용열량 (J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	
	착색제 종류	P.B. 15.3	P.B. 15.3	P.B. 15.3	P.B. 15.3	
	pbm	6.5	6.5	6.5	6.5	
부 하전 계어제	하전 계어 수지 1	0.5	0.5	0.5	0.5	
	하전 계어제 1	pbm	0.5	0.5	0.5	
유용성 계시제	중류		t-부틸	t-부틸	t-부틸	t-부틸
	첨가량	pbm	14.0	14.0	14.0	14.0
중합 조건	반응 1	온도	70	70	70	70
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1
	반응 2	온도	85	85	70	85
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0
	반응 3	온도	100	100	70	100
		유지 시간(시간)	5h	5h	5h	5h
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0

표 3

물리적 특성	THF 불용성 함유량 (%)	토너 1	토너 2	토너 3	토너 4
	평균 원형도	37.4	38.9	11.0	32.4
	모드 원형도	0.983	0.983	0.974	0.974
	중량 평균 분자량	1.00	1.00	1.00	1.00
	중량 평균 분자량 / 계수 평균 분자량	36200	36400	33400	34700
	토너 입자의 단면으로부터 측정된 원 상당 직경 D <sub>temav</sub> (μm)	11.4	13.7	11.5	11.5
	중량 평균 입자 크기 (μm)	5.6	5.4	5.5	5.5
	계수 평균 입자 크기 (μm)	5.6	5.4	5.6	5.6
	흡열 메인 피크 온도 (°C)	5.2	5.1	5.2	5.2
	열량 적분값 (J/g)	70.4	70.3	70.1	70.5
	열량 적분값 (J/g)	19.3	19.7	19.1	19.0
	유리 전이 온도 (°C)	47.6	49.6	50.2	50.2
	80°C 점도 (Pa·S)	19000	19000	18800	19600

표 4

물리적 특성		비교 토너 1	비교 토너 2	비교 토너 3	비교 토너 4
	THF 불용성 함유량 (%)	11.6	17.9	14.9	12.1
	평균 원형도	0.982	0.981	0.983	0.984
	모드 원형도	1.00	1.00	1.00	1.00
	중량 평균 분자량	34100	34300	37600	34300
	중량 평균 분자량 / 개수 평균 분자량	10.9	11.4	12.2	12.3
	토너 입자의 단면으로부터 결정된 원 상당 직경 D <sub>mean</sub> ( $\mu\text{m}$ )	5.5	5.6	5.6	5.6
	중량 평균 입자 크기 ( $\mu\text{m}$ )	5.6	5.6	5.6	5.6
	개수 평균 입자 크기 ( $\mu\text{m}$ )	5.3	5.8	5.8	5.8
	흡열 메인 피크 온도 (°C)	70.8	70.4	70.3	70.3
	열량 적분값 (J/g)	19.8	19.2	19.8	19.1
	유리 전이 온도 (°C)	49.9	50.8	50.4	50.7
	80°C 점도 (Pa·s)	19200	19700	19000	19800

표 5

토너 입자 No.	토너 입자 1	토너 입자 2	토너 입자 3	토너 입자 4
화학식 1 중의 R1	비닐기	알릴기	비닐기	비닐기
화학식 1 중의 R1의 탄소원자 수	2	3	2	2
화학식 1 중의 R2, R3, R4	에폭시기	에폭시기	에폭시기	에폭시기
무기 실리온 중합체를 함유하는 표면층의 평균 두께 Dav. (nm)	15.50	10.80	10.20	8.50
ASI/AC	69.10	54.20	41.80	40.40
FIB 에칭 후의 ASI/AC	〈누적 선량률 : $1.66 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	64.26	50.41	38.90
	〈누적 선량률 : $3.11 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	53.98	43.35	32.79
	〈누적 선량률 : $6.64 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	37.57	30.34	22.82
	〈누적 선량률 : $1.33 \times 10^{20}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	22.67	18.71	13.81
	〈누적 선량률 : $5.31 \times 10^{20}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	5.80	4.68	3.52
ASI	〈누적 선량률 : $1.06 \times 10^{21}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	3.77	2.95	2.39
	〈누적 선량률 : $4.25 \times 10^{21}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	2.26	1.77	1.68
FIB 에칭 후의 ASI	〈누적 선량률 : $1.66 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$6.45 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-5}$	$2.45 \times 10^{-5}$
	〈누적 선량률 : $3.11 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$4.52 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$
	〈누적 선량률 : $6.64 \times 10^{19}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$2.71 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$	$2.07 \times 10^{-5}$
	〈누적 선량률 : $1.33 \times 10^{20}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$1.80 \times 10^{-5}$	$1.22 \times 10^{-5}$	$1.44 \times 10^{-5}$
	〈누적 선량률 : $5.31 \times 10^{20}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$1.12 \times 10^{-5}$	$7.46 \times 10^{-6}$	$8.70 \times 10^{-6}$
	〈누적 선량률 : $1.06 \times 10^{21}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$2.86 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-6}$	$2.22 \times 10^{-6}$
	〈누적 선량률 : $4.25 \times 10^{21}$ 게/ $\text{m}^2$ 〉	$1.86 \times 10^{-6}$	$1.17 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-6}$
토너 입자의 표면에서의 BSCA 측정에 있어서의 실리온 농도 (atomic%)	$1.12 \times 10^{-5}$	$7.05 \times 10^{-7}$	$1.01 \times 10^{-6}$	$8.34 \times 10^{-7}$
표면층 두께 FRA <sub>0</sub> 중, 5.0nm 이하인 표면층 두께의 비율	15.2	13.2	14.6	13.2
제조 방법	12.5	20.4	18.8	25.0
제1 방법	제1 방법	제1 방법	제1 방법	제1 방법

제1 방법 : 상술한 제1 제조 방법

표 6

토너 입자 No.	비교 토너 입자 1	비교 토너 입자 2	비교 토너 입자 3	비교 토너 입자 4
화학식 1 중의 R1	없음	비밀기	비밀기	
화학식 1 중의 R1의 탄소 원자 수	0	2	2	
화학식 1 중의 R2, R3, R4	예측하기	예측하기	예측하기	
유기 실리온 중합체를 함유하는 표면층의 평균 두께 Dav. (nm)	4.8	4.7	1.4	0.0
ASI/AC	34.4	18.8	2.6	0.0
〈누적 선량률: $1.66 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	20.30	15.71	2.42	0.00
〈누적 선량률: $3.11 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	9.50	11.83	2.08	0.00
〈누적 선량률: $6.64 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	1.90	6.40	1.43	0.0
〈누적 선량률: $1.33 \times 10^{20}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	0.19	4.50	0.83	0.00
〈누적 선량률: $5.31 \times 10^{20}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	0.11	3.10	0.21	0.00
〈누적 선량률: $1.06 \times 10^{21}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	0.09	1.80	0.13	0.00
〈누적 선량률: $4.25 \times 10^{21}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	0.01	0.90	0.06	0.00
ASI	$1.07 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-5}$	$4.62 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $1.66 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$5.52 \times 10^{-5}$	$4.23 \times 10^{-5}$	$4.20 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $3.11 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$2.59 \times 10^{-5}$	$3.27 \times 10^{-5}$	$3.45 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $6.64 \times 10^{18}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$5.18 \times 10^{-6}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $1.33 \times 10^{20}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$5.44 \times 10^{-7}$	$1.84 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $5.31 \times 10^{20}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$6.07 \times 10^{-8}$	$6.07 \times 10^{-6}$	$6.07 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $1.06 \times 10^{21}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$4.49 \times 10^{-8}$	$4.49 \times 10^{-6}$	$4.49 \times 10^{-6}$	0.00
〈누적 선량률: $4.25 \times 10^{21}$ 게/m <sup>2</sup> 〉	$3.15 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^{-6}$	0.00
토너 입자의 표면에서의 ESCA 측정값에 있어서의 실리온 농도 (atomic%)	25.4	9.8	0.4	0.0
표면층 두께 FRA <sub>1</sub> 중, 5.0nm 이하인 표면층 두께의 비율	50.0	50.0	81.3	100.0
제조 방법	제1 방법	제1 방법	제1 방법	제1 방법

제1 방법 : 상술한 제1 제조 방법

표 7

		실시에 1		실시에 2		실시에 3		실시에 4		실시에 5	
		토너 1		토너 2		토너 3		토너 4		토너 입자 1	
보존 안정성		보존성 (50°C/15 일) 장기 보존성 (45°C/95% 3개월)		A	B	A	C	A	A		
환경 안정성 및 현상 내구성	NN	초기	마찰 대전량 (μC/g)	-40.2	-40.4	-41.4	-42.4	-41.4			
			호러집	0.3(A)	0.4(A)	0.5(A)	0.6(A)	0.2(A)			
			농도	1.50(A)	1.48(A)	1.51(A)	1.53(A)	1.49(A)			
		14,000매 출력 후	호러집	0.4(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.2(A)			
			농도	1.5(A)	1.47(A)	1.51(A)	1.53(A)	1.49(A)			
			부세의 오염	A	A	A	A	A			
	LL	초기	마찰 대전량 (μC/g)	-43.4	-44.2	-43.5	-46.8	-44.2			
			호러집	0.4(A)	0.6(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.3(A)			
			농도	1.51(A)	1.48(A)	1.42(B)	1.40(B)	1.49(A)			
		14,000매 출력 후	호러집	0.4(A)	0.7(A)	0.7(A)	0.8(A)	0.3(A)			
			농도	1.51(A)	1.47(A)	1.42(B)	1.40(B)	1.48(A)			
			부세의 오염	A	A	A	B	A			
HH	초기	마찰 대전량 (μC/g)	-38.6	-36.4	-35.6	-33.8	-39.2				
		호러집	0.5(A)	0.7(A)	0.9(A)	1.2(B)	0.5(A)				
		농도	1.51(A)	1.48(A)	1.46(A)	1.36(C)	1.49(A)				
	14,000매 출력 후	호러집	0.5(A)	0.8(A)	0.9(A)	1.2(B)	0.5(A)				
		농도	1.51(A)	1.47(A)	1.46(A)	1.36(C)	1.49(A)				
		부세의 오염	A	A	A	A	A				
가혹한 환경에서 168시간 동안 방치한 후 SHH	초기	마찰 대전량 (μC/g)	-36.7	-31.0	-34.0	-31.4	-37.5				
		호러집	0.9(A)	1.1(B)	1.4(B)	1.8(C)	0.7(A)				
		농도	1.47(A)	1.47(A)	1.39(C)	1.36(C)	1.48(A)				
	14,000매 출력 후	호러집	0.9(A)	1.2(B)	1.4(B)	1.8(C)	0.8(A)				
		농도	1.49(A)	1.46(A)	1.39(C)	1.36(C)	1.48(A)				
		부세의 오염	A	B	B	C	A				
저온 경직성		저온 오프셋 온도 (°C)									
		115									
		115									
		115									
		115									
		115									



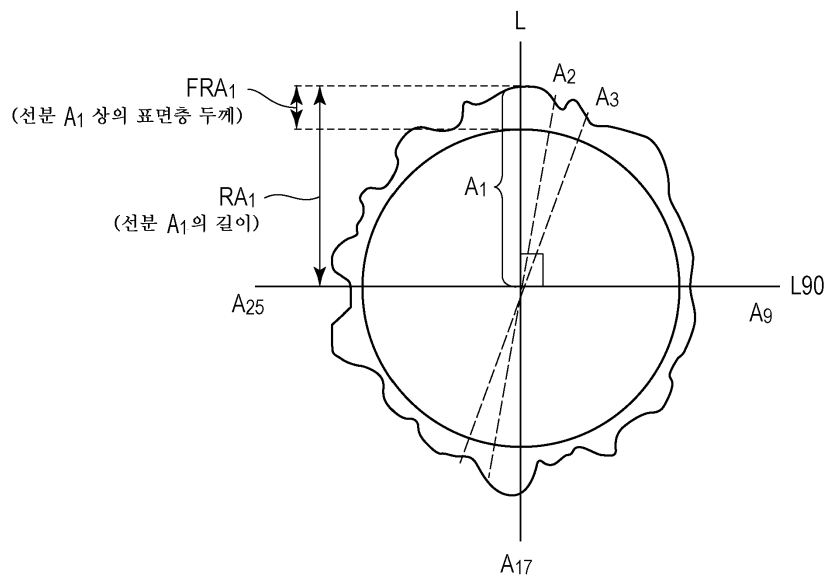
표 8

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
			비교 토너 1	비교 토너 2	비교 토너 3	비교 토너 4
환경 안정성 및 현상 내구성	보존 안정성	보존성 (50°C/15 일) 장기 보존성 (45°C/95% 3개월)	D	B	C	F
			E	D	E	F
		초기	-45.2	-41.2	-40.8	-32.1
		호려점	1.2(B)	0.8(A)	0.9(A)	4.3(F)
	NN	농도	1.38(C)	1.52(A)	1.40(B)	0.67(F)
		호려점	1.4(B)	1.3(B)	1.4(B)	3.8(F)
		농도	1.34(C)	1.49(A)	1.36(C)	0.62(F)
		부세의 오염	A	A	A	F
	LL	미칼 대전량 (μC/g)	-52.1	-44.3	-42.6	-36.4
		호려점	1.6(C)	0.9(A)	1.4(B)	6.5(F)
		농도	1.38(C)	1.39(C)	1.41(B)	0.54(F)
		호려점	1.9(C)	1.0(B)	1.6(C)	7.0(F)
	HH	14,000매 출력 후	1.35(C)	1.38(C)	1.39(C)	0.49(F)
		부세의 오염	B	B	B	F
		초기	-29.4	-31.2	-34.4	-26.4
		호려점	2.1(D)	1.4(B)	1.8(C)	8.6(F)
	가혹한 환경에서 168시간 동안 방지한 후 SHH	14,000매 출력 후	1.29(D)	1.35(C)	1.24(E)	0.55(F)
		호려점	2.4(D)	1.5(C)	2.0(D)	9.1(F)
		농도	1.26(D)	1.34(C)	1.22(E)	0.5(F)
		부세의 오염	B	A	B	F
저온 경작성	저온 오프셋 종료 온도 (°C)	미칼 대전량 (μC/g)	-18.4	-19.8	-16.8	-13.1
		호려점	2.8(E)	2.1(D)	2.1(D)	11.2(F)
		농도	1.28(D)	1.32(C)	1.24(E)	0.48(F)
		호려점	3.1(F)	2.2(D)	2.3(D)	12.5(F)
	저온 오프셋 종료 온도 (°C)	농도	1.25(D)	1.31(C)	1.22(E)	0.40(F)
		부세의 오염	D	D	D	F
		초기	115	115	115	115
		호려점	115	115	115	115
	저온 오프셋 종료 온도 (°C)	농도	115	115	115	115
		호려점	115	115	115	115
		농도	115	115	115	115
		호려점	115	115	115	115

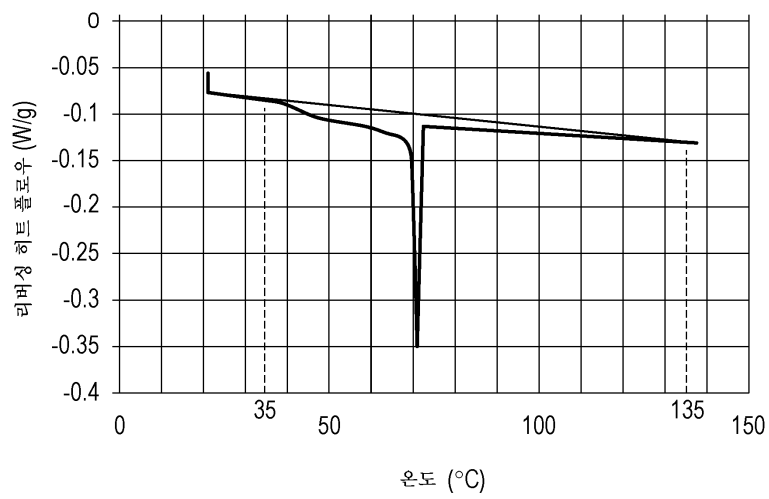
본 발명은 예시적인 실시형태를 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시형태에 한정되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 하기의 특허청구범위는 이러한 모든 변경과 동등한 구조 및 기능을 포괄하도록 최광의의 해석에 따라야 한다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3

