

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G03G 9/08	(45) 공고일자 1999년04월 15일
	(11) 등록번호 특0185246
	(24) 등록일자 1998년12월23일
(21) 출원번호 특1996-002416	(65) 공개번호 특1996-032105
(22) 출원일자 1996년02월01일	(43) 공개일자 1996년09월 17일
(30) 우선권 주장 95-15061 1995년02월01일 일본(JP) 95-264624 1995년09월20일 일본(JP)	
(73) 특허권자 캐논 가부시끼가이샤 미따라이 후지오	
(72) 발명자 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 유사 히로시 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤내 고보리 다카꾸니 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤내 가따다 마사이찌로 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤내 가스야 다카시게 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤내 다무라 오사무 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쵸메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤내	
(74) 대리인 구영창, 장수길, 주성민	

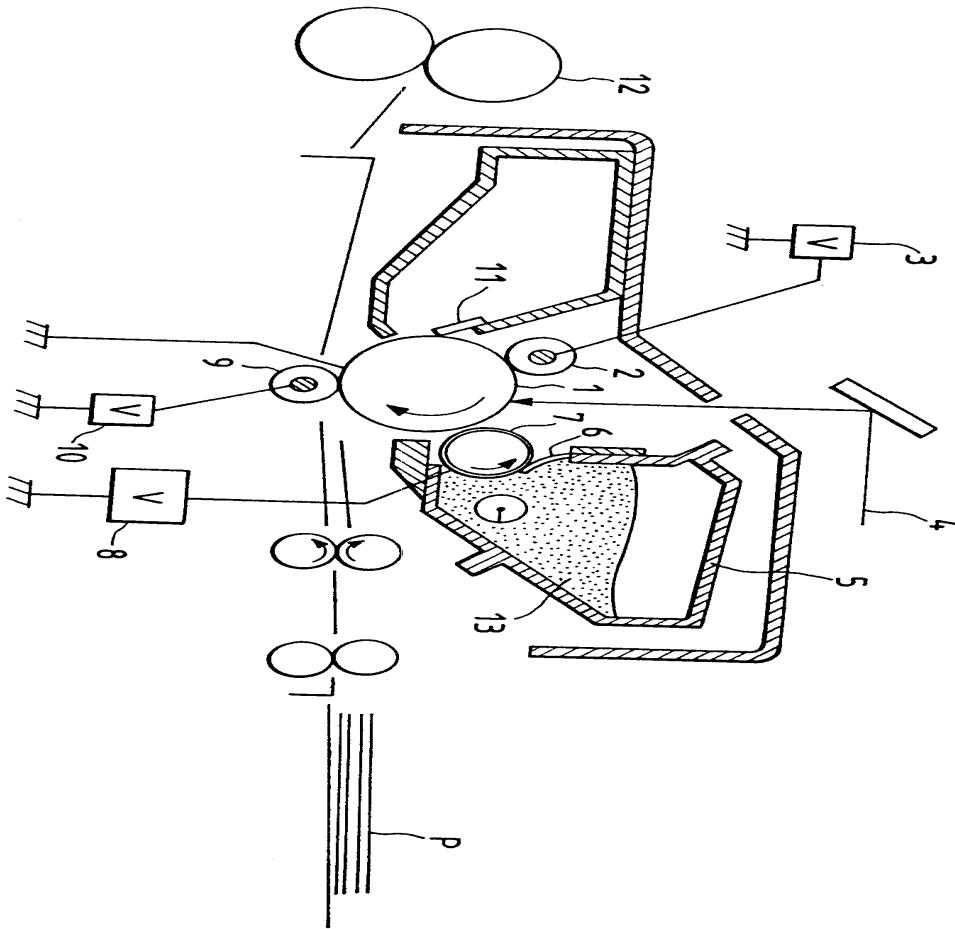
심사관 : **허상무**

**(54) 정전하상 현상용 현상제 및 화상 형성 방법**

**요약**

본 발명은 토너 입자, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 갖는 토너로 이루어진 정전하상 현상용 현상제에 관한 것이다. 그 토너의 중량 평균 입도는 12.0 $\mu\text{m}$ 이하이고, 입자 수 분포에 있어서 입도가 4.0  $\mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고 입도가 10.08  $\mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 각각의 토너 입자는 적어도 총합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 토너 조성물로 구성되어 있다. 실리카 입자 A는 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도는 0.1 $\mu\text{m}$  이하이고, 실리카 입자 B는 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도는 0.5 내지 50  $\mu\text{m}$ 이다. 실리카 입자 B는 그 입자수 분포에 있어서 입도가 1.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고 입도가 100  $\mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이다. 또한, 본 발명은 이러한 현상제를 사용한 화상 형성 방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

정전하상 현상용 현상제 및 화상 형성 방법.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 화상 형성 방법을 수행하기 위한 장치의 바람직한 형태를 설명하는 개략도.

제2도는 접촉형 대전 단계의 바람직한 태양의 개략도.

제3도는 전사 단계의 바람직한 태양의 개략도.

제4도는 본 발명의 방법을 실행하는데 사용되는 장치의 또 다른 바람직한 형태를 설명하는 도식도.

제5도는 제4도에 예시된 기구의 정착 장치의 중요한 부분을 보여주는 분해 사시도.

제6도는 작동되지 않는 상태에서 막이 나타나는, 제4도에 예시된 기구의 정착 장치의 다른 중요한 부분을 보여주는 확대 단면도.

제7도는 정착 장치의 또 다른 바람직한 형태의 도식도.

제8도는 본 발명에 따른 현상체의 현상 특성을 관찰하기 위한 검사기의 도식적 설명도.

\* 도면의 주?부분에 대한 부호의 설명

- |                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| 1 : 감광체               | 2 : 대전 수단       |
| 3, 8, 10 : 바이어스 인가 수단 | 4 : 노광          |
| 5 : 현상 수단             | 6 : 토너 블레이드     |
| 7 : 현상 슬리브            | 9 : 전사 수단       |
| 11 : 클리닝 수단           | 12 : 가열 및 가압 수단 |
| 13 : 현상제              | 14 : 프로세스 카트리지  |

15 :노광 수단

P : 전사 재료

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 전자 사진 또는 정전 인쇄와 같은 화상 형성 방법에 의한 정전하상의 현상에 사용하기 위한 현상제에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 현상제를 사용하는 화상 형성 방법에 관한 것이다.

전자사진법으로는 예를 들어 미합중국 특허 제2,297,691호 및 일본 특허 출원 공고 제42-23910호 및 43-24748호에 기재된 바와 같이 다수의 전자사진법이 공지되어 있다. 일반적으로, 정전하상은 감광체 상에 광도전 물질에 의해 여러 가지 방법으로 형성되며, 이어서 토너에 의해 필요시에 종이와 같은 전사 재료에 전사될 수 있는 토너 상으로 현상된 후, 가열과 가압 중 하나, 또는 이들 모두에 의해 또는 용매 증기에 의해 토너 상이 정착된다. 이와 같이, 이들의 복사물 또는 인쇄물이 얻어진다. 상기 공정 단계는 전사되지 않고 잔류하는 감광체 상의 토너가 다양한 방법에 의해 클리닝되고 난 후 반복적으로 수행된다.

최근, 전자 사진에 사용하기 위한 복사기 또는 프린터는 보다 소형화되고, 경량화되어야 하며, 고속화 및 고신뢰성이 요구된다. 토너는 또한 고정밀화 및 고화질이 요구되고 있고, 그 결과 토너의 성능도 더욱 고도로 요구된다.

정착 단계를 고려할 때, 토너 시스템은 대기 시간을 단축시키고 전력 소모를 감소시키는 정착 방법을 얻기 위해, 저온에서 정착될 필요가 있다.

최근, 직류 및 교류를 중첩시켜 유도한 전압을 대전 부재(예를 들어, 전자 사진감광체)와 접촉시킴으로써 대전을 수행하는 다수의 접촉 대전 방법(롤러, 브러쉬, 블레이드 등)이 제안되어 왔다. 이와 같은 방법은 통상의 코로나 대전 방법에 비해 낮은 전압이 사용될 수 있고, 오존의 발생이 적다는 잇점이 있다. 예를 들어, 상기 접촉 대전 방법에서는, 첨부된 제2도에 나타난 바와 같이, 대전 부재인 대전 롤러 (2)를 전자 사진 감광 드럼 (1)과 접촉되도록 회전시켜 교류 전압  $V_{ac}$ 와 직류 전압  $V_{dc}$ 를 중첩시킴으로써 유도된 전압 ( $V_{ac} + V_{dc}$ )을 상기 드럼에 인가하여 감광 드럼을 균일하게 대전시킬 수 있다.

그러나, 대전 부재가 전자 사진 감광 드럼과 접촉되는 이와 같은 시스템은 클리너를 통과한 토너의 응착으로 인한 드럼 상의 침착 및 토너로부터 유리된 외부 첨가제의 핵화(nucleation)로 인한 드럼 상의 필름화(filming) 등의 문제가 있다. 이들 문제점은 복사 과정이 고속화될수록 더욱 심각해지며, 이는 높은 정착 성능을 요구하는 토너 시스템을 사용한 경우 불리하다는 것을 의미한다.

전사 단계에 있어서, 일본 특허 공개 제59-46664호는 정전하상 담지체에 형성된 토너 상을 시이트와 같은 전사 재료(주로 종이) 상에 정전기적으로 전사하는 단계를 포함하는 화상 영성 장치를 보여주기 위해 인용되었다. 이 문헌에서는 회전 실린더형 또는 무한 벨트 형태의 무한 정전하상 담지체를 사용하여 바이어스 인가한 전사장치를 이에 압축-접촉시켜 이들 사(,1)에 전사 재료를 통과시켜 담지체 상의 토너 상을 전사 재료에 전사시키는 방법을 기술하였다.

상기 언급한 장치는 널리 실용화 되어 있는 코로나 방전을 이용한 전사 수단과는 전혀 다르다. 더욱 특별히, 전사 롤러의 담지체로의 압축-접촉력을 조절함으로써 전사 재료의 정전하상 담지체로의 흡착 영역을 확대시킬 수 있으므로 전사 재료를 전사부위에서 적극적으로 압축 지지한다. 이는 전사 재료의 운송 수단에 의한 동기 불량 및 전사 재료의 루핑(looping) 또는 컬링(curling)으로 인한 전사 차이를 경감시킨다.

따라서 최근에 문제가 되는 화상 형성 장치의 소형화에 맞추어 전사 재료의 운송 경로가 단축되며, 화상 담지체의 소형화 등의 요청에도 대응하기 쉽다.

그러나, 반면 접촉-전사 장치에서는 전사 전류가 접촉 부위에 인가되기 때문에 전사 장치에 어느 정도의 압력을 가할 필요가 있다. 이러한 경우, 정전하상 담지체상의 토너 상에도 또한 압력이 가해져서 토너 응집이 일어난다. 정전하상 담지체 표면이 수지로 구성될 때, 토너 응집물과 담지체 사이에도 밀착이 발생하고, 그 결과 토너는 담지체의 전면부 또는 전사 장치의 접촉 부재 후면부에 고착하는 현상이 일어난다. 이러한 토너 고착 현상으로 인해 담지체 상의 정전하상에 공간이 형성되며 화상의 전사 불량 및 화상 복사 결여가 일어난다.

일반적으로, 토너는 고온 롤러 또는 방사 열을 사용하는 고온 용융 정착 또는 가압 롤러를 사용하는 압축 정착 수단에 의하여 전사 재료에 정착된다. 사용될 장치의 안정성 및 설계 용이성은 물론 경제적인 관점에서, 공급될 열 및 압력의 양은 다소 작은 면이 바람직하다. 이점에서 일반적으로 토너는 용융 정도, 응집 및 압축 수득점이 낮고 또한 원래부터 연질인 성분을 함유한다. 그러나 토너는 내구 강도 및 정착 오프셋 면에서 경질 성분을 함유해야 하는 것도 중요하다.

상기 상반되는 요소를 만족시키기 위해, 많은 경우에 있어서, 토너-구성 결합제 수지가 그 분자량 분포에 있어서 연질 및 경질의 이성분으로 이루어지는 것이 유리하다. 그러나, 이렇게 구성된 토너는 접촉형 전사 장치에서의 상기한 단점을 보다 현저하게 할 가능성이 커진다. 이것은 토너 시스템과 접촉 장치와의 적용성을 고려할때, 설계하기 어려워지는 문제점을 남겨 놓게 된다.

최근에는 고전사성을 나타냄으로서 고속화, 고화질화 또는 장치의 간단화에 의한 클리닝 단계의 생략등의 요건을 만족시키고, 양호한 정착성을 제공함으로써 응착 및 필름화와 같은 상기 문제점을 해결하는 토너 시스템이 요구되고 있다.

고화질을 얻기 위해, 토너의 유동성, 대전 특성, 내환경성 및 다양한 미립자 형태의 무기 산화물의 처리에 대한 연구가 되어오고 있다.

예를 들어, 일본 특허 공개 제,49-42354호 및 55-26518호는 각각 특허 실리카 등과 같은 분발 물질을 실리콘 오일로 처리함으로써 유동성이 향상된 토너를 개시한다.

일본 특허 공개 제58-60754호는 실리콘 오일 처리된 습식 실리카를 함유하는 토너를, 일본 특허 공개 제 61-277964호는 실리콘 오일 처리되고 소수화도가 90%를 넘는실리카를 함유하는 토너를 개시하고 있다.

후자의 두 가지 토너 중 하나는 그 유동성이 향상되었으며 다른 하나는 대전 특성이 향상되었다.

여기에 사용되는 토너의 첨가제는 최근에 요구되고 있는 고화질, 고전사성, 고내구성 및 내환경 특성에 대해서는 불충분하다.

특히, 이들 공지된 첨가제는 화질 면에서의 흐림 현상(fogging)을 감소시키거나 또는 전사능을 향상시키거나, 또는 접촉 대전 방법 또는 접촉 전사 방법을 도입할 때의 상기 문제점을 해결하지 못한다.

일본 특허 공개 제61-249059호에는, 흐림 현상을 감소시키기 위해 토너 표면에 친수성 실리카 및 실리콘 오일로 처리된 소수성 실리카를 갖는 자성 토너가 개시되어있다. 유사한 목적을 위해, 일본 특허 공개 제 4-264453호에서는 실리콘 오일로 표면 처리된, BET 비표면적이 10 내지  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 무기 산화물 입자와 BET 비표면적이  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 무기 산화물 입자를 갖는 토너를 AC 인가 현상 방식으로 사용하고 있다.

이와 같은 선행 기술의 토너는 상술한 토너에서와 같이 높은 전사능을 주지 못하며 접촉 대전 방법 또는 접촉 전사 방법과 관련된 상기 문제점을 해결하지 못하였다.

이들 토너는 또한 고속 인쇄에서의 대전 안정성 및 환경 안정성에 문제가 있다.

선행 기술의 상기 문제점을 고려한 때, 본 발명의 목적은 고화질(적은 흐림 현상 및 충분한 대전 안정성), 고전사성, 고내구성 및 환경 안정성을 나타내는 정전하상의 현상을 위한 개선된 현상제를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 접촉 대전 방법 또는 접촉 전사 방법을 사용함으로써 발생하는 문제점(응착 및 필름화)을 해결할 수 있는 현상제를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 장치의 고속화에 있어서의 토너의 저온 정착성, 고내구성 및 대전 안정성을 만족시키는 현상제를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 대전을 일찍 개시하는 현상제를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 대전 화상 방지제 상의 필름화를 방지하는 상기 현상제를 사용한 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상승된 온도 및 습도 조건하에서도 안정한 현상 특성을 나타내는 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 정전기적 오프셋을 방지하는 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 한 중요한 면에 따라서, 토너 입자, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 갖는 토너로 이루어진 정전하상 현상용 현상제에 있어서, 그 토너의 중량 평균 입도가  $12.0 \mu\text{m}$  이하이고, 입자 수 분포에 있어서 입도가  $4.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고, 입도가  $10.08 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 각각의 토너 입자가 적어도 중합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 토너 조성물로 형성되어 있으며, 실리카 입자 A가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가  $0.1 \mu\text{m}$  이하이고, 실리카 입자 B가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가 0.5 내지  $50 \mu\text{m}$ 이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고, 입도가  $100 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B가 다음 요건, 즉

(a) 실리카 입자 B의 평균 입도  $D_B$ 가 실리카 입자 A의 평균 입도  $D_A$  보다도 10배 이상 크고,

(b) 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량  $W_B$ 가 실리카 입자 A의 실리콘 오일 처리량  $W_A$  보다도 2배 이상 크고,

(c) 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량(중량 기준)이 실리카 입자 B의 첨가량 보다 3배 이상 큰 것을 충족시키는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 현상제가 제공된다.

본 발명의 또 다른 중요한 면에 따라서, 정전하상 담지체를 대전시키고, 대전된 담지체를 노광시켜 그위에 정전하상을 형성시키고, 형성된 화상을 현상제로 현상시켜 토너 상을 형성하고, 임의로 중간 전사 재료를 통해 전사 재료에 토너 상을 전사하고, 이어서 가열 및 가압하여 전사 재료 위에 화상을 정착시키는 것으로 이루어지는 화상 형성 방법에 있어서, 현상제가 토너 입자, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 갖는 토너로 이루어지며, 그 토너의 중량 평균 입도가  $12.0 \mu\text{m}$  이하이고, 입자 수 분포에 있어서 입도가  $4.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고, 입도가  $10.08 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 각각의 토너 입자가 적어도 중합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 조성물로 형성되어 있으며, 실리카 입자 A가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가  $0.1 \mu\text{m}$  이하이고, 실리카 입자 B가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가 0.5~ $50 \mu\text{m}$ 이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고,  $100 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B가 다음 요건, 즉

(a) 실리카 입자 B의 평균 입도  $D_B$ 가 실리카 입자 A의 평균 입도  $D_A$  보다도 10배 이상 크고,

(b) 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량  $W_B$ 가 실리카 입자 A의 실리콘 오일 처리량  $W_A$  보다도 2배 이상 크고,

(c) 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량(중량 기준)이 실리카 입자 B의 첨가량 보다 3배 이상 큰 것을 충족시키는 것을 특성으로 하는 화상 형성 방법이 제공된다.

본 발명자들은 이상에서 밝힌 본 발명의 목적, 즉, 양호한 대전성, 고화질, 고전사성 및 특히 고내구성은 하기 특성 토너를 사용함으로써 성취될 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명에 따른 토너에서 각각의 토너 입자는 적어도 중합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 토너

조성물로 구성되어 있다. 그 토너의 중량 평균 입도는  $12.0 \mu\text{m}$  이하, 바람직하게는  $10.0 \mu\text{m}$  이하이고, 입자 수 분포에 있어서 입도가  $4.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하, 바람직하게는 30% 이하이고 입도가  $10 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하이다. 토너는 적어도 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자 A 및 적어도 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자 B를 포함하며, 실리카 입자 A의 평균 입도는  $0.1 \mu\text{m}$  이하이고, 실리카 입자 B의 평균 입도는  $0.5$  내지  $50 \mu\text{m}$ 이며, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하, 바람직하게는 30% 이하이고 입도가  $100 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하이다. 실리카 입자 B의 평균 입도  $D_B$ 는 실리카 입자 A의 평균 입도  $D_A$  보다도 10배 이상 크고, 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량  $W_B$ 는 실리카 입자 A의 실리콘 오일처리량  $W_A$  보다도 2배 이상 크고, 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량(중량기준)이 실리카 입자 B의 첨가량 보다 3배 이상 크다.

토너의 입도 분포는 쿨터 멀티사이저 테스터(Coulter Multisizer tester : Coulter Inc.)에 의해 측정되었으며, 상세한 것은 하기되어 있다.

쿨터 멀티사이저 테스터(쿨터 일렉트로닉스 인크.사 제품)는 입자 수 및 체적 분포를 출력시키는 인터페이스 장치(니까이(Nikkai Co.) 제품) 및 PC 9801 개인컴퓨터(NEC Corp. 제품)와 연결되어 있다. 1급 염화나트륨을 사용하여 전해질로서 1% NaCl 수용액을 제조하였다. 예를 들어, 이소톤(ISOTON) R-11(Coulter Scientific Japan, Co. 제품)이 시판되는 제품으로서 이용될 수 있다. 측정액은  $0.5$  내지  $5 \text{ ml}$ 의 계면활성제, 바람직하게는 알킬벤젠 술포네이트 염을 분산제로서, 및 상기 전해질용액  $100$  내지  $150 \text{ ml}$  중의  $2$  내지  $20 \text{ mg}$ 의 시험 토너를 주입시킴으로써 측정된다. 시험 토너가 현탁된 용액을 초음파 분산 장치에서  $1$  내지  $3$ 분 동안 분산시켰다.

간극이  $100 \mu\text{m}$ , 토너 입자의 체적 및 수가  $2 \mu\text{m}$  이상으로 측정된 쿨터 멀티사이저 테스터를 이용하여, 이로부터 체적 및 입자 분포가 제공되고, 이어서 토너의 중량 평균입도를 측정하였다.

실리카 A의 평균 입도는 진비중 및 비표면적을 파라미터로 사용하는 다음 방정식으로부터 계산된다.

$$d = 6000 / \rho \times S_{\text{BET}}$$

상기식 중,  $d$ 는 평균 입도( $\times 10^3 \mu\text{m}$ )이고,  $\rho$ 는 진비중( $\text{g/cm}^3$ )이고,  $S_{\text{BET}}$ 는 BET비표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )을 의미한다.

BET 비표면적으로부터 계산된 평균 입도는 다공성 물질에 대해서는 적합하지 않지만 실리카가 오일로 표면 처리되기 때문에 본 발명에 따른 실리카 입자에게는 허용가능하게 적용할 수 있다. 실리카 A의 입도는 전자 현미경 조사에 의해 얻은 결과와 완전히 일치한다.

BET 방법은 실리카 A의 비표면적을 결정하는데 사용된다. 비표면적 테스터 오토소프 1(Autosope 1, Yuasa Ionics Co. 제품)을 사용하여 시험 표본의 표면 상에 질소 가스가 흡착하게 하고, 비표면적은 BET 다중-플롯팅 방식에 의해 계산한다.

실리카 입자 A를 토너 입자와 혼합할 경우, 상기 실리카의 평균 입도는 주사형 전자 현미경(SEM) 및 루프형 전자 현미경(TEM) 상에서 입도가  $0.05 \mu\text{m}$  이상인 입자를 측정하여 정의할 수 있다.

실리카 입자 B의 입도 분포를 정의하기 위하여, 입도 범위가  $0.05$  내지  $200 \mu\text{m}$ 인 실리카 입자는 건조형의 레이저 회절형 입도 테스터 헤로스(HEROS, Nippon Denshi Co. 제품)를 사용하여 로그값 제법으로 측정한다[즉,  $(\log 200 - \log 0.05)/32$ ]. 이러한 방식으로, 50%의 평균 입도를 계산하고, 실리카 B의 평균 입도로 정의한다.

본 발명을 실시하기 위하여, 토너의 입도 분포 및 각각 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자 A와 B의 입도 분포를 구체화하는 것이 중요하다. 이것은 토너의 대전 안정성을 상당히 개선시키므로, 화질을 개선시키고, 토너의 높은 내구성을 제공한다. 또한, 토너의 평균 입도, 실리콘 오일로 처리된 실리카 A와 B의 평균 입도, 상기 두가지 실리카에 사용된 오일의 양 및 토너 입자에 첨가되는 오일의 양은 대전 안정성을 더욱 향상시키고, 고전사성을 획득하기 위하여 구체화하는 것도 중요하다.

오일 처리된 실리카 A와 B의 입도에 있어서, 더 큰 입자와 더 작은 입자 사이의 차이가 10배 이상이 되게 설정하는 것이 바람직하다.

오일 처리된 실리카 입자 A의 평균 입도는  $0.1 \mu\text{m}$  이하, 바람직하게는  $0.002$  내지  $0.05 \mu\text{m}$ 인 반면, 오일 처리된 실리카 입자 B의 평균 입도는  $0.5$  내지  $50 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $3$  내지  $20 \mu\text{m}$ 이다. 평균 입도는  $10A \geq B$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 실리카 A와 B의 입도 사이의 차이가 10배 미만일 경우, 토너의 유동성 및 고전사성이 저하된다.

입도가 작은, 오일 처리된 실리카 입자 A는 토너의 높은 유동성 및 토너 그 자체의 전자사진 감광체로부터의 양호한 이형성을 제공하게 한다. 입도가 큰, 오일 처리된 실리카 입자 B는 실리카 A가 첨가될 때 오일을 감광체의 표면 상에 공급하게 하고, 또한 토너의 부착력을 입체적으로 저감시키는 기능을 한다. 따라서, 실리카 A와 B를 함께 사용함으로써 고전사성을 보증한다.

또한, 전자사진 감광체 및 상응하는 접촉 부재의 표면은 연속적으로 오일 처리될 수 있으며, 토너의 감광체로의 용착 뿐만 아니라 외부 첨가제 등에 의해 유발되는 필름화를 방지한다. 이러한 목적을 위하여, 입도가 큰 실리카 B는 입도가 작은 실리카 A보다 2배 이상 더 많은 양의 실리콘 오일을 함유하는 것이 바람직하다.

실리카 A를 처리하는데 사용되는 오일의 양은 오일 처리된 실리카 입자의 중량을 기준으로  $1$  내지  $30$  중량%의 범위이고, 실리카 B를 처리하는데 사용되는 오일의 양은 오일 처리된 실리카 입자의 중량을 기준으로  $30$  내지  $90$  중량%, 바람직하게는  $40$  내지  $65$  중량%이다. 상기한 두가지 실리카에 대한 오일 양의 차이를 벗어날 경우 동시에 얻어지는 양호한 전사성 및 양호한 유동성이 억제될 것이다.

입도가 작은, 오일 처리된 실리카 A는 입도가 큰, 오일 처리된 실리카 B보다 3배 이상 더 많은 양의 토너

를 첨가하는 것이 바람직하며, 여기서 첨가량은 중량비이다.

A≥B의 관계를 만족시키지 못하면 토너의 유동성을 저하시킬 것이다.

실리카 A는 토너에 0.3 내지 3.0 중량%의 양으로 혼입시키고, 실리카 B는 0.005 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.3 중량%의 양으로 혼입시킨다.

본 발명의 다른 바람직한 실시 태양에서, 입도가 큰 실리카 B는 입도가 작은 실리카 A보다 10배 이상 큰 정도를 갖는다. 이외에, 실리카 A에 사용된 오일의 점도는 1 내지 1,000 cSt이고, 실리카 B에 사용된 오일의 점도는 3,000 내지 100,000 cSt이다.

이러한 오일 점도를 준수함으로써 토너의 유동성 및 전사성을 개선시킨다.

본 발명의 보다 바람직한 실시태양에서, 실리콘 오일 처리된 실리카 B의 표면상에서 매트릭스 실리카에 의한 Si 원자에 대한 실리콘 오일에 의한 Si 원자의 원자비(Wo/Ws)는 바람직하게는  $1 \leq Wo/Ws \leq 10$ 이다.

표면 분석은 X선 전자 스펙트로스코피(XPS)로 수행할 수 있다.

본 발명에 따른 원자비(Wo/Ws)는 다음에 주어진 조건하에 XPS에 의해 측정한다.

XPS 장치 : ESCALAB, 200-X, X-선 전자 분광계(VG Co. 제품)

X-선 공급원 : Mg, Ka(300W)

분석 영역 :  $2 \times 3$  mm

측정의 결과로서, 실리카 성분(SiO<sub>2</sub>)으로부터 유도된 Si 원자수(103.7 eV) 및 리콘 오일로부터 유도된 상이한 화학 이동을 갖는 Si 원자수와 관련하여 조사한다.

상기 정의된 원자비는 오일 처리된 실리카 B의 표면 상에서의 실리콘 오일의 양을 정의한다. 이러한 비율은 전자사진 감광체에 전자적으로 공급되는 오일의 양과 매우 관련이 있음이 밝혀졌다.

원자비(Wo/Ws)가 1 미만일 경우 오일이 감광체 및 그와 관련된 접촉 부재에 불충분하게 공급되며, 10 이상일 경우 유동성을 손상시킬 것이다.

대전하고자 하는 현상제의 양을 안정화하기 위하여, 토너 입자 및 또한 실리카 A와 B가 동일한 극성의 마찰전기 특성을 갖고 사용시 동일한 극성의 마찰 전하를 제공하는 것이 바람직하다. 토너 입자 및 실리카 A와 B 모두는 마찰 전하 특성이 본래 음전하인 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 목적에 바람직한 적합한 실리카는 소위 규소 할로겐화물의 증기상산화에 의해 유도되는 건조 실리카, 혼증된 실리카라 불리는 건조 실리카 및 물 유리로부터 얻어지는 습윤 실리카 등을 포함한다. 더 많은 오일로 처리된 실리카 B로서는 표면 다공성 및 오일 흡수성이 매우 큰 습윤 실리카가 바람직하다. 입도가 작은, 오일 처리된 실리카 A와 관련하여서는 실리카 표면 상 또는 규산 입자 중에 존재하는 실라 놀기가 적고, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등과 같은 부산물이 없는 건조 실리카가 바람직하다.

건조 실리카와 관련하여, 실리카 및 다른 금속 산화물의 복한 미분체는 실리카 형성 과정 중, 염화알루미늄 또는 염화티탄과 같은 다른 할로겐 화합물을 할로겐화규소에 첨가함으로써 얻어질 수 있다. 이러한 복합체 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다.

본 발명에 사용된 실리카, 특히 오일 처리된 실리카 A에 대한 매트릭스 실리카는 다음 일반식의 실란 커플링제 또는 (실릴기를 부여하기 위한) 실릴화제로부터 선택된 유기 표면 처리제로 전처리하는 것이 바람직하다.

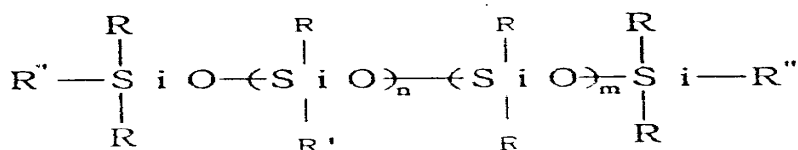
상기 식 중, R은 알콕시기 또는 염소 원자이고, m은 1 내지 3의 정수이고, Y는 알킬, 비닐, 글리시독시 또는 메타크릴기를 갖는 탄화수소이고, n은 3 내지 1의 정수이다.

대표적인 예로는 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 알릴디메틸클로로실란, 알릴페닐디클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 감마-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디비닐클로로실란, 디메틸비닐클로로실란 등이 있다.

적합한 실릴화제로는 헥사메틸디실라잔(HMDS), n-트리메틸실릴이 미다졸, 비스(트리메틸실릴)우레아, 트리메틸실릴아미드 및 비스-트리메틸실릴아세트아미드 로부터 선택된, 질소-규소 결합을 갖는 것이 있다. HMDS는 특히 실리카 입자 A가 나중에 소수성이 되도록 전처리하는데 바람직하다.

실리카 입자의 실란 커플링제로의 전처리는 종래 방법, 예를 들면 교반에 의해 구름화된 실리카 입자를 가스상 실란 커플링제와 반응시키는 건식 방법 또는 용매에 분산된 실란 커플링제를 적가하여 실리카와 반응시키는 습식 방법에 의해 수행할 수 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 실리콘 오일은 다음 일반식으로 표현된다.



상기 식 중, R은 탄소 원자수 1 내지 3의 알킬기이고, R,는 알킬, 할로겐 변형된 알킬 또는 페닐기, 또는 변형된 페닐 실리콘 오일의 변형기이고, R,는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지

3의 알콕시기이다.

예로는 디메틸 실리콘 오일, 알킬 변형된 실리콘 오일, 알파-메틸스티렌 변형된 실리콘 오일, 클로로페닐 실리콘 오일, 불소 변형된 실리콘 오일 등이 있다.

실리카를 실리콘 오일로 처리하는 당업계에 통상적으로 알려진 바와 같이 수행할 수 있는데, 예를 들면 헥셀 믹서에 의해 실리카 입자를 실리콘 오일과 접촉 혼합시킴으로써 또는 실리콘 오일을 기재 실리카 상에 분사시킴으로써 수행할 수 있다. 방법으로, 용매에 용해되거나 분산된 실리콘 오일은 기재 실리카와 혼합한후, 용매를 제거할 수 있다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시태양에서, 토너용 중합체 성분은 산가가 1 이상, 바람직하게는 2 이상이다.

토너 조성물로서 소정의 산가를 갖는 중합체 성분과 합해진 오일 처리된 실리카를 사용함으로써 더 일찍 개시된 토너의 대전화에 효과적이고, 또한 고속 인쇄에서 개선된 대전 안정성에 효과적이다. 토너 대전은 또한 상승된 온도 및 습도 조건하와 같은 환경에서 조차 개선됨이 밝혀졌다.

본 발명에 따른 토너 조성물은 THF 불용성 물질이 실질적으로 존재하지 않는것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 불용성 물질의 양은 토너 조성물의 총중량을 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

THF 불용성 물질이라 함은 토너 조성물 중 THF 용매에 용해되지 않는 중합체, 실질적으로 가교된 중합체의 중량비를 의미한다. 불용성 물질은 가교된 성분을 함유하는 수지 조성물의 가교된 정도를 측정하는데 유용하다. THF 불용성 물질은 다음과 같이 측정된 값에 의해 정의된다.

0.5 내지 1.0 g( $w_1$ g)으로 칭량된 토너 시료를 원통형 여과지(예, No. 86R, Toyo Filter Paper Co. 제품)에 가하고, 속슬레 추출기에 놓았다. THF 용매 중에서 6시간 동안 추출시킨다. 생성된 수지 가용성 물질을 증발시킨 후, 진공 중에서 수시간 동안 건조시키고 나서 THF 가용성 물질의 양( $w_2$ g)을 잰다. 수지 이외의 성분, 예를 들면 자성 물질 또는 안료의 중량은  $w_3$ g라 한다. THF 불용성 물질은 다음 방정식으로부터 계산한다.

$$\text{THF 불용성 물질(\%)} = \frac{[w_1 - (w_3 + w_2)]}{(w_1 - w_3)} \times 100$$

THF 불용성 물질이 5 중량%를 초과하면 토너 정착성을 열화시킨다.

겔 투과 크로마토그래미(GPC)에 의해 얻은 THF 가용성 물질의 크로마토그램은 주요 피크가 분자량  $3 \times 10^3$  내지  $3 \times 10^4$ , 바람직하게는  $5 \times 10^3$  내지  $2 \times 10^4$ 의 영역에 존재하며, 서브 피크 또는 쇼울더는 분자량  $1 \times 10^5$  내지  $3 \times 10^5$ , 바람직하게는  $5 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^6$ 의 영역에 존재하는 것을 나타낸다.

GPC 크로마토그램에서, 분자량이  $100 \times 10^4$  이상인 중합체 성분은 면적이 3 내지 10%이어야만 한다. 분자량이  $100 \times 10^4$  이상인 THF 가용성 성분이 3 내지 10% 존재함으로써 저온 정착성을 저하시키지 않고 오프셋에 대한 내성을 향상시키며, 동시에 고온에서의 토너의 저장 안정성을 증가시킨다.

본 발명에 있어서, 중합체 성분의 분자량 분포는 다음에 지시된 조건하에서 GPC에 의해 결정된다.

토너 조성물 및 중합체 성분의 GPC 측정 조건장치 : GPC-150C(Waters Co. 제품)

컬럼 : XF810-7, 7 계열(Showdex Co. 제품)

온도 : 40°C

용매 : THF(테트라히드로푸란)

유속 : 1.0 ml/분

시료 : 농도 0.05 내지 0.6 중량%의 시료 0.1 ml 주입.

중합체 성분은  $A_{VL}$   $A_{VH}$ [여기서,  $A_{VL}$ 은 저분자량 중합체(GPC 크로마토그램중 분자량  $5 \times 10^4$  미만의 영역)의 산가이고,  $A_{VH}$ 는 고분자량 중합체(GPC 크로마토그램중 분자량  $5 \times 10^4$  이상의 영역)의 산가임]의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

보다 바람직하게는, 상기한 바와 같이 정의된 저분자량 중합체의 산가( $A_{VL}$ )는 21내지 35 mgKOH/g인 반면, 고분자량 중합체의 산가( $A_{VH}$ )는 0.5 내지 11 mgKOH/g이고, 상기한 산가 사이의 차이는 다음 식  $10 \leq (A_{VL} - A_{VH}) \leq 27$ 로 설정된다.

토너 입자의 중합체 성분은 상기한 바와 같이 특성화되고 오일 처리된 실리카와 함께 사용되기 때문에, 토너 대전 특성은 더욱 향상될 수 있다. 또한, 토너의 수지 조성물은 상기한 바와 같이 특성화된 개별 산가를 갖는 저분자량 및 고분자량 중합체로 이루어질 경우 저온 정착, 오프셋 내성을 개선시키고 성능을 향상시키는데 있어서 가장 효과적이라는 것을 발견하였다.

저온 정착성은 저분자량 중합체의 Tg 및 분자량 분포에 의해 지배된다. 이러한 저분자량 중합체가 2가지 산성분을 함유하고, 고분자량 중합체보다 10 mgKOH/g이상 더 높은 산가를 가질 경우, 동일한 중합체의 Tg 및 동일한 분자량 분포에 의해 정의되는 산가는 상기한 Tg 및 산가 범위 외의 수지 조성물보다 더 낮은 점도의 수지 조성물을 제공함을 발견하였다. 그 이유는 고분자량 중합체의 산가는 저분자량 중합체보다 10 mgKOH/g(0.5 내지 11 mgKOH/g) 이상 작게 설정되기 때문에, 상기한 두가지의 중합체 분자쇄가 서로 얽혀지는 것이 어느 정도 방지되므로, 저온에서의 점도와 고온에서의 탄성율이 유지될 수 있다. 이것은

고속 장치 상에서 저온 정착성 및 현상 특성을 충분히 개선시킨다.

저분자량 중합체와 고분자량 중합체 사이의 산가 차이가 27을 초과한 경우 두가지 중합체의 혼화성이 감소되므로, 충분하지 못한 오프셋 내성 및 현상 특성을 나타낸다.

저분자량 중합체의 산가가 21 mgKOH/g 이상일 경우, 토너 대전이 더 일찍 개시되지만, 35 mgKOH/g을 초과한 경우 환경 특성, 특히 고온에서의 현상 특성을 저하시킬 것이다.

고분자량 중합체의 산가가 0.5 미만일 경우 저분자량 중합체(산가가 21 내지 35 mgKOH/g 임)와의 혼화성이 불충분하여 현상 특성을 악화시키고, 특히 흐림 현상에 대한 바람직하지 못한 민감성을 악화시킨다.

토너의 수지 조성물에 있어서, 저분자량 중합체와 고분자량 중합체는 다음 식  $W_L : W_H = 50:50$  내지  $90:10$  을 만족하도록 혼합시켜야만 한다.

본 명세서에 구체화된 혼합의 범위를 엄격히 준수하여 정착성 및 오프셋 내성을 향상시켜야만 한다. 저분자량 중합체의 50% 미만은 정착성이 저하된다. 한편, 고분자량 중합체의 10% 미만은 고온에서 오프셋 내성을 감소시킨다.

저분자량 중합체와 고분자량 중합체 사이의 관계에서, 다음 식은 후술되는 이유 때문에 만족시키는 것이 바람직하다.

$$A_{VL} \times W_L / (W_L + W_H) \geq A_{VH} \times W_H / (W_L + W_H) \times 4$$

$$11 \leq 1 / (W_L + W_H) (A_{VL} W_L + A_{VH} W_H) \leq 30$$

저분자량 중합체와 고분자량 중합체의 양 및 각각의 산가가 상기한 식에 부합하지 못한다면, 즉 전체 수지 중 저분자량 중합체로 인한 산가가 전체 수지 중 고분자량 중합체로 인한 산가보다 4배가 작지 못한 경우, 저분자량 중합체와 고분자량 중합체는 서로 지나치게 혼화하게 되므로, 저온에서의 저점도 및 고온에서의 고탄성율을 향상시키지 못한다.

$$1 / (W_L + W_H) (A_{VL} W_L + A_{VH} W_H)$$

값이 11 미만일 경우, 토너 대전의 빌드업 특성이 열화되며, 30을 초과할 경우 고습에서의 현상성을 저하시킬 것이다.

토너의 중합체 성분 중의 저분자량 중합체 및 고분자량 중합체의 산가(JIS 산가)는 다음 방법에 의해 측정할 수 있다.

각 성분의 분취

[장치]

LC-908(Nippon Bunseki Kogyo K.K. 제품)

JRS-86(동사 제품 : 리피트 인젝터)

JAR-2(동사 제품 : 오토 샘플러)

FC-201(Gilson Co. 제품 ; 분획 콜렉터)

[컬럼 구성]

JAIGEL-1H-5H(20 mm 직경 × 600 mm ; 분취 컬럼)

[측정 조건]

온도 : 40℃

용매 : THF

유량 : 5 ml/분

검출기 : RI

시료를 예비 처리하여 중합체 성분 이외의 성분을 제거한다. 분자량  $5 \times 10^4$ 에 해당하는 용출 시간을 미리 측정하고, 그 전후에 저분자량 및 고분자량 중합체들을 분별한다. 분획물로부터 용매를 제거한 후 산가를 측정하기 위한 표본으로서 사용한다.

산가의 측정 (JIS 산가)

- 1) 입자 표본을 0.1 내지 0.2 g의 양으로 정확히 칭량하고, 그 무게를 W (g)으로 한다.
- 2) 표본을 20 cc 삼각 플라스크에 넣고, 톨루엔-에탄올 (2:1)의 혼합 용매 10 cc를 가하여 용해시킨다.
- 3) 생성된 용액에 지시약으로서 페놀프탈레인의 알콜 용액을 몇 방울 가한다.
- 4) 0.1 N KOH의 알콜 용액을 사용하여 플라스크내의 용액을 뷰렛을 사용하여 적정한다. 이 때 사용되는 KOH 용액의 양을 S (ml)로 한다. 동시에 블랭크 시험을 행하여 이 때 사용되는 KOH 용액의 양을 B (ml)

로 한다.

5) 산가는 다음 식으로부터 계산한다.

$$\text{산가} = (S - B) \times f \times 5.61/W \quad (f : \text{KOH 용액의 계수})$$

본 발명에 있어서 전체 산가는 하기와 같이 측정한다.

1) 시료를 예비 처리하여 중합체 성분 이외의 성분을 제거한다. 미립 표본을 약 0.2 g의 양으로 정확히 칭량하고, 그 무게를 W' (g)으로 한다.

2) 표본을 20 cc 삼각 플라스크에 넣고, 1,4-디옥산 9 cc, 피리딘 3 cc 및 4-디메틸아미노미리딘 6 mg을 가한다. 전체 혼합물을 1 시간 동안 용해시킨다.

3) 이온교환수 1.1 cc를 가하고 4 시간 동안 환류시킨 후 냉각시킨다.

4) 지시약으로서 페놀프탈레인의 알콜 용액을 몇 방울 가한다.

5) 0.1 N KOH의 THF 용액을 사용하여 플라스크내의 용액을 적정한다. 이 때 사용되는 KOH 용액의 양을 S' (ml)로 한다. 동시에 블랭크 시험을 행하여 이 때 사용되는 KOH 용액의 양을 B' (ml)로 한다.

6) 전체 산가는 다음 식으로부터 계산한다.

$$\text{산가} = (S' - B') \times f' \times 5.61/W' \quad (f' : \text{KOH 용액의 계수})$$

THF 중 KOH의 용액은 이온교환수 20 cc에 KOH 6.6 g을 용해시킨 후, THF 720cc 및 이온교환수 100 cc를 첨가하여 제조한다. 교반하면서 이 용액이 투명하게 될 때까지 메탄올을 가한다.

중합체 성분의 산가를 조정하는데 사용하기 위한 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 알파-에틸아크릴산 및 크로톤산과 같은 아크릴계 산 및 그의 알파- 또는 베타-알킬 유도체, 및 푸마르산, 말레산 및 시트라콘산과 같은 불포화 디카르복실산 및 그의 모노에스테르 유도체 또는 말레산 무수물이 있다. 이들 단량체는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있고 임의의 다른 적합한 단량체와 공중합시킴으로써 목적하는 산가의 중합체를 얻을 수 있다. 이러한 단량체 중 특히 바람직한 것은 불포화 디카르복실산의 모노에스테르이다.

구체적인 예로는 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노부틸 말레에이트, 모노옥틸 말레에이트, 모노알킬 말레에이트, 모노페닐 말레에이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노부틸 푸마레이트 및 모노페닐 푸마레이트와 같은 알파, 베타-불포화 디카르복실산의 모노에스테르류, n-부테닐모노부틸 숙시네이트, n-옥테닐모노메틸 숙시네이트, n-부테닐모노에틸 말로네이트, n-도데세닐 모노메틸 글루타레이트 및 n-부테닐모노부틸 아디페이트와 같은 알케닐디카르복실산의 모노에스테르류, 및 모노메틸 프탈레이트 에스테르, 모노에틸 프탈레이트에스테르 및 모노부틸 프탈레이트 에스테르와 같은 방향족 디카르복실산의 모노에스테르류가 있다.

카르복실기를 갖는 이들 단량체는 결합제 수지 (수지 조성물)의 고분자축의 단량체의 종량을 기준으로 하여 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량%의 양으로 가한다.

디카르복실산의 상기 모노에스테르 단량체는 보다 높은 용해도의 산 단량체가 현탁 중합에 있어서 수현탁액에 대해 적합하지는 않지만, 에스테르 형태가 그의 보다 낮은 용해도 때문에 유용하다는 점에서 유리하다.

본 발명을 행하는데 있어서, 상술한 바와 같이 얻은 공중합체는 알칼리 처리하여 그의 카르복실산기 및 카르복실레이트 에스테르기를 비누화시킬 수 있다. 이 경우에는, 카르복실산기 또는 카르복실레이트 에스테르기는 알칼리 중에 함유된 양이온 성분과 반응하여 극성 관능기로 전환된다. 결합제 수지의 고분자량 성분이 금속 함유 화합물과 반응하는 카르복실기를 함유하는 경우에도, 이러한 기가 무수물 또는 폐관되어 있을 때는 가교 효율은 감소된다.

알칼리 처리는, 결합제 수지의 제조 후에 결합제 수지의 중합에 사용되는 용매 중에 알칼리의 수용액으로서 공중합체를 넣고 이 계를 교반함으로써 행할 수 있다.

본 발명에 사용되는 알칼리 수산화물로는 Na, K, Ca, Li, Mg 및 Ba과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 수산화물, Zn, Ag, Pb 및 Ni과 같은 전이 금속의 수산화물, 및 암모늄염, 알킬암모늄염 및 피리듐염과 같은 4급 암모늄염의 수산화물이 포함되며, 이 중에서 NaOH 및 KOH가 특히 바람직하다.

비누화 반응이 완결될 필요는 없고, 부분적으로 결합제 수지 중에 함유된 카르복실산기 및 카르복실레이트 에스테르기가 극성 관능기로 전환되기만 하면 된다.

비누화에 사용되는 알칼리의 양은 결합제 수지내에 존재하는 극성기의 종류, 분산법 및 사용되는 단량체의 종류에 따라 크게 변하기 때문에 결정하기가 어렵다.

결합제 수지의 산가의 0.02 내지 5배 당량이 일반적으로 적합하다. 0.02배 미만인 경우에는 비누화가 충분히 진행되지 못하고, 형성되는 극성 관능기의 수가 감소되어 결국 후속 가교가 감소된다. 5배를 넘는 경우에는 카르복실레이트 에스테르기와 같은 관능기에 악영향을 미친다.

수지 조성물은 저장 안정성의 관점에서 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>)가 50 내지 70°C, 바람직하게는 55 내지 65°C이어야 한다. T<sub>g</sub>가 50°C 보다 낮은 경우에는 고온에서 토너가 열화되고, 또한 정착 동안 오프셋의 원인이 된다. T<sub>g</sub>가 70°C 보다 높은 경우에는 정착이 불충분하게 된다.

수지 조성물 중 저분자량 중합체의 T<sub>gL</sub> 및 고분자량 중합체의 T<sub>gH</sub>는 다음 식을 충족시켜야 한다.

$$T_{gL} \geq T_{gH} - 5 \quad (^\circ\text{C})$$

$T_g$ 이  $T_{g1} - 5$  보다 작은 경우에는 현상성이 저하될 것이다.  $T_g \geq T_{g1}$ 인 가 보다 바람직하다.

결합제 수지 조성물은 독립적으로 저분자량 중합체 및 고분자량 중합체를 용액 중합에 의해 형성한 후 용액 상태를 혼합하고, 이어서 용매를 제거하는 용액 배합법, 압출기와 같은 혼련기를 사용하여 용융 혼련을 행하는 건식 배합법, 또는 용액 중합에 의해 얻은 저분자량 중합체를 사용하는 단량체에 용해시켜서 고분자량 중합체를 형성하고, 이어서 현탁 중합, 클리닝 및 건조하는 2 단계 중합법에 의해 제조할 수 있다. 건식 배합법은 중합체의 균일 분산성 및 상용성 면에서 만족스럽지가 못하다. 2 단계 중합법은 균일 분산성 면에서는 사용할 만 하지만, 저분자량 중합체의 양을 고분자량 중합체의 양 이상으로 증가시키는 것이 곤란하며, 저분자량 중합체의 존재하에서는 본 발명에서 목적하는 고분자량 중합체를 형성하기가 곤란한 반면에, 불필요한 저분자량 중합체가 생성될 수 있다는 점에서 불리하다. 따라서, 용액 배합법이 본 발명의 목적에 가장 적합하다.

수지 조성물의 고분자량 중합체의 합성 방법으로는 용액 중합법, 유화 중합법 및 현탁 중합법과 같은 중합법을 사용할 수 있다.

유화 중합에서는, 거의 수불용성인 단량체가 유화제의 도움하에 수상에 액적으로서 분산되는 것이 가능하다. 이 반응은 수용성 중합 개시제의 존재하에 행한다. 반응 열은 용이하게 조절할 수 있다. 반응이 행해지는 상 (중합체 및 단량체가 포함된 유상)이 수상과 분리되기 때문에, 종결 반응 속도가 작으므로, 중합 속도가 커지고 고분자량의 중합체가 제조될 수 있다. 반응 단계는 비교적 간단하고, 생성된 중합체는 미립자로 얻어진다. 중합체는 착색제, 전하 제어제 및 토너 제조시 요구되는 다른 첨가제들과 용이하게 혼합될 수 있다. 이러한 중합 방법은 몇몇 측면에서 토너에 사용하기 위한 결합제 수지의 제조에 유리하다.

그러나, 유화제를 사용함으로써 생성된 중합체는 순도가 떨어진다. 생성된 중합체를 회수하기 위해서는 염 침전 및 다른 처리 방법을 행하는 것이 필요하다.

이러한 점에서는 현탁 중합이 더욱 편리하다.

현탁 중합은 단량체를 수성 용매 100 중량부를 기준으로 하여 100 중량부 이하 (바람직하게는 10 내지 90 중량부)의 양으로 사용한다. 바람직한 분산제는 폴리비닐 알콜, 부분적으로 비누화된 폴리비닐 알콜, 인산칼슘 등이 있고, 수성 용매 100 중량부를 기준으로 하여 0.05 내지 1 중량부의 범위로 사용한다. 반응 온도는 50 내지 95 °C의 범위이지만, 사용되는 개시제의 종류 및 형성되는 중합체의 특성에 따라 변할 수 있다.

본 발명에 따른 수지 조성물 중 고분자량 중합체를 얻기 위해서는, 다음의 다관능성 및 판관능성 중합 개시제를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 이들 개시제를 사용함으로써 분자량이 100 x 10<sup>4</sup> 이상이고 THF 가용 성분이 3% 이상인 중합체가 제공되며, 정착성 및 내오프셋성이 개선될 수 있다.

다관능성 중합 개시제로는 1개 분자내에 2개 이상의 과산화물기가 함유된 다관능성 중합 개시제, 예를 들면 1,1-디-*t*-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸-시클로hex산, 1,3-비스-(*t*-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-(*t*-부틸퍼옥시)hex산, 2,5-디메틸-2,5-디-(*t*-부틸퍼옥시)hex산-3, 트리스-(*t*-부틸퍼옥시)-트리아진, 1,1-디-*t*-부틸퍼옥시시클로hex산, 2, 2-디-*t*-부틸퍼옥시부탄, 4, 4-디-*t*-부틸퍼옥시발레르산-*n*-부틸 에스테르, 디-*t*-부틸퍼옥시hex사히드로테레프탈레이트, 디-*t*-부틸퍼옥시아젤레이트, 디-*t*-부틸퍼옥시트리메틸아디페이트, 2, 2-비스-(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시시클로hex실)프로판 및 2,2-*t*-부틸퍼옥시옥탄, 및 1개의 분자내에 1개의 과산화물기 및 1개의 중합체 불포화기가 함유된 다관능성 중합 개시제, 예를 들면 디알릴퍼옥시 디카르보네이트, *t*-부틸퍼옥시 말레에이트, *t*-부틸퍼옥시알릴 카르보네이트 및 *t*-부틸퍼옥시 이소프로필 푸마레이트가 포함된다.

이들 화합물 중에서, 특히 바람직한 것으로는 1,1-디-*t*-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-디-*t*-부틸퍼옥시시클로hex산, 디-*t*-부틸퍼옥시hex사히드로 테레프탈레이트, 디-*t*-부틸퍼옥시 아젤레이트, 2,2-비스-(4,4-디-*t*-부틸퍼옥시시클로hex실)프로판 및 *t*-부틸퍼옥시알릴 카르보네이트가 있다.

상기 다관능성 개시제는 바람직하게는 토너 결합제에 대해 요구되는 여러 특성을 만족시키기 위해 다관능성 중합 개시제와 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 다관능성 개시제로는 다관능성 중합 개시제에 대한 10 시간의 반감기를 얻는데 요구되는 것 보다 낮은 분해 온도를 갖는 다관능성 개시제가 있다.

다관능성 중합 개시제로는 유기 과산화물, 예를 들면 벤조일 퍼옥시드, 1,1-디(*t*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, *n*-부틸-4,4-디(*t*-부틸퍼옥시)-발레레이트, 디쿠릴 퍼옥시드,  $\alpha - \alpha'$ -비스(*t*-부틸퍼옥시)디이소프로필 벤젠, *t*-부틸퍼옥시큐멘, 디-*t*-부틸 퍼옥시드: 및 아조 및 디아조 화합물, 예를 들면 아조비스이소부틸로니트릴 및 디아조아미노아조벤젠이 포함된다.

단관능성 중합개시제를 전기 다관능성 대응물의 첨가와 동시에 주어진 단량체에 첨가할 수 있다. 그러나, 적합한 수준에서 다관능성 개시제의 개시 효율을 유지하기 위하여 단관능성 개시제를 바람직하게는 광중합 조건 하에서 다관능성 개시제에 의하여 발생한 반감기와 동일한 반응 시간 경과 후 첨가시켜야 한다.

중합 개시제인 다관능성 또는 단관능성 개시제는 개시 효율 관점에서 단량체의 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 2 중량부의 양으로 첨가한다.

본 발명에 따른 수지 조성물의 고분자량 중합체 조성물은 바람직하게는 가교결합 가능한 단량체와 가교결합될 수 있고, 그의 예를 하기에 수록한다.

본 명세서에서 사용한 가교 결합 가능한 단량체는 주로 그에 함유된 2 이상의 중합 가능한 이중 결합을 갖는 것들이다. 이들은 전형적으로 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌 등과 같은 방향족 디비닐 화합물; 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디아크릴레이트-1,6-hex산디올디아크릴레이트 및 니오펜틸글리콜 디아크릴레이트와 같은 알킬 사슬에 의하여 결합된 디아크릴레이트 및 아크릴레이트에 대하여 치환된 메타크릴레이트를 갖는 그러한 화합물; 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트폴리에틸렌글리콜#400디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 #600 디아크릴레이트 및 디프로필렌글리콜 디아크릴레이

트와 같은 결합-함유 알킬 사슬 중의 하나에 의하여 결합된 디아크릴레이트 및 아크릴레이트에 대하여 치환된 메타크릴레이트를 갖는 그러한 화합물: 폴리옥시에틸렌

(2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트 및 폴리옥시에틸렌(4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트와 같은 에테르 결합 함유 사슬 및 방향족기에 의하여 결합된 디아크릴레이트 및 아크릴레이트에 대하여 치환된 메타크릴레이트를 갖는 그러한 화합물; 및 예를 들어 MANDA(상품명: Nippon Kayaku Co.)와 같은 폴리에스테르계 디아크릴레이트이다. 다관능적 가교제는 펜타에리트리톨 아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올에탄 테트라아크릴 레이트 및 올리고에스테르 아크릴레이트 및 아크릴레이트에 대하여 치환된 메타크릴레이트를 갖는 그러한 화합물; 및 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 트리멜리테이트 등을 들 수 있다.

첨가될 가교제의 양은 다른 관련된 단량체의 총량 100%를 기준으로 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 중량%의 범위이다.

토너의 정착 및 오프셋 저항 특성에 관하여, 특히 바람직한 가교 결합할 수 있는 단량체들은 방향족 디비닐 화합물, 특히 디비닐벤젠, 및 방향족 기 및 결합 함유사슬에 결합된 디아크릴레이트 화합물이다.

수지 조성물의 고분자량 중합체는 저분자량의 왁스와 미리 혼합될 수 있고, 그에 의하여 미세한 지역에서 상 분리 및 고분자량 중합체의 재응집을 방지하며, 그래서 상대적으로 저분자량 중합체에 대하여 고분자량 중합체의 양호한 분산을 얻을 수 있다.

저분자량의 적합한 왁스는 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 미세결정질왁스, 카르나우바 왁스, 사졸 왁스, 파라핀 왁스, 고가 알콜형 왁스, 에스테르 왁스등과 그의 산화물 및 그의 그라프트-변성체로부터 선택된 것들이다. 이들은 실온에서 고체이고 30,000 이하, 바람직하게는 10,000 이하의 평균 분자량을 갖는다.

첨가될 왁스의 양은 결합제 중합체 성분 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 20 중량부의 범위이다.

토너 제조를 위하여, 상기 왁스를 미리 결합제 중합체 성분과 혼합할 수 있다. 특히, 중합체 성분을 제조할 때 왁스 및 고분자량 중합체를 먼저 용매 중에 예비-용해시킨 후, 얻어지는 용액을 저분자량 중합체의 용액과 혼합시킨다. 분산 효율 측면에서, 교반하는 동안 수지가 변질되는 것을 방지하고 처리의 편의상, 중합체 용액의 고형분은 5 내지 70 중량%인 반면, 고분자량 중합체 및 폴리올레핀 왁스의 예비용액의 고형분은 5 내지 60 중량%이고 저분자량 중합체 용액의 고형분은 5 내지 70중량%이다.

고분자량 중합체 및 저분자량 왁스를 용해 및 분산시키는 것은 회분식 또는 연속식 방법으로 교반 혼합시켜 수행한다. 저분자량 중합체 용액을 고분자량 중합체 및 왁스의 예비 용액과 혼합하기 위해서는, 저분자량 중합체 용액을 예비 용액의 고형분 100 중량부를 기준으로 10 내지 1000 중량부의 양으로 첨가한다. 이 경우에, 회분식 또는 연속식 방법으로 교반 혼합을 한다.

수지 조성물의 용액을 혼합용 유기 용매는 벤젠, 톨루올, 크실올, 용매 나프타 No.1, 용매 나프타 No.2, 용매 나프타 No.3, 시클로hex산, 에틸벤젠, 솔베소 100, 솔베소 150 및 미네랄 스피리트 등의 탄화수소 용매; 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, sec-부틸 알콜, 이소-부틸 알콜, 아밀 알콜 및 시클로hex산올 등의 알콜 용매; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 시클로hex산올 등의 케톤 용매; 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 셀로솔브 아세테이트 등의 에스테르 용매; 및 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 및 메틸 카르비톨 등의 에테르 용매를 들 수 있으나, 그 중에서도 방향족, 케톤 및 에스테르 용매가 특히 바람직하다. 상기 용매들을 조합하여 사용할 수 있다.

중합체를 용해시키기 위하여 사용된 유기 용매를 제거하는 데 있어서, 대응하는 중합체의 용액을 대기압 하에서 가열하여 용매를 10 내지 80 중량% 정도 증발시킬 수 있다. 잔류 용매는 진공하에서 제거할 수 있다. 상기 단계 동안에, 유기 용매를 바람직하게는 200°C 이하이지만 유기 용매의 비점 이상의 온도로 유지하는 것이 바람직하다.

상기 용매의 비점 이하의 온도에서는 용매 제거의 효율이 감소될 수 있고 또한 유기 용매 중에 존재하는 중합체에 주목할 만한 전단 응력을 주게 되므로, 그래서 중합체의 재분산을 용이하게 하고 미세한 상태에서 상분리를 일으킨다. 200°C 이상의 온도에서는 중합체의 해중합이 용이하게 되고 중합체의 분자 절단으로 인하여 올리고머의 생성을 초래하여, 단량체를 형성시킨다. 이는 생성물수지 중에 잔류 단량체를 생성시켜, 전자사진용 토너로서 부적합한 수지로 되게 한다.

결합제 수지의 저분자량 중합체는 공지의 방법으로 합성 할 수 있다. 과상 중합법에 있어서, 저분자량 중합체는 고온에서 중합시키고 반응 종말 속도를 보다 빠르게 함으로써 얻을 수 있지만, 반응을 조절하는데 어려움이 있다. 용액 중합법에서는, 저분자량 중합체를 사용한 용매로 인한 라디칼의 연쇄 이동의 차이를 이용하고 중합 개시제의 양 및 반응 온도를 조절함으로써 온화한 조건하에 얻는다. 따라서, 용액 중합법이 본 발명에 따른 저분자량 중합체의 제조에 적합하게 이용한 수 있다. 이 중합법을 가압 조건하에서 실행하여 사용되는 개시제의 양을 최소화하고 잔류 개시제의 역효과를 최소로 유지할 수 있다.

본 발명에 따른 고분자량 및 저분자량 중합체용 단량체는 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌 및 p-n-도데실스티렌등의 스티렌 유도체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 이소부틸렌 등의 에틸렌 불포화 모노올레핀; 부타디엔 및 이소프렌 등의 불포화 폴리렌; 염화비닐, 염화비닐리덴, 브롬화비닐 및 플루오르화 비닐 등의 할로겐화 비닐; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 렌조에이트 등의 비닐 에스테르; 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메라크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-옥틸 부틸레이트, 도데시 메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트등 알파-메틸렌의 지방족 모노카르복실레이트 에스테르; 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 도데

실아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트 및 페닐 아크릴레이트 등의 아크릴레이트 에스테르; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 이소부틸 에테르 등의 비닐 에스테르; 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤 및 메틸 이소프로페닐 케톤 등의 비닐 케톤; N-비닐프로필, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌 및 N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물; 비닐 나프탈렌; 및 아크릴로니릴, 메타크릴로니트릴 및 아크릴아미드 등의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 유도체를 들 수 있다. 이들 비닐 단량체들은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 것은 스티렌계 공중합체 및 스티렌-아크릴 공중합체를 형성할 수 있는 단량체의 조합이다.

본 발명에 따른 저분자량 및 고분자량 중합체는 바람직하게는 그들의 대표적인 중합체 조성물 중에 적어도 스티렌 중합체 또는 스티렌계 중합체를 각 중합체 성분 100 중량부를 기준으로 65 중량부 이상의 양을 함유해야 한다. 이는 저분자량 및 고분자량 중합체의 혼합성을 향상시킨다.

본 발명에 따른 토너는 특성 자성 산화철을 함유한 자성 토너일 수 있다. 적합한 특성 자성 산화철은 그들의 우수한 토너 유동성을 위한 실리콘 원자를 함유하는 것들이다. 본 발명에 따른 오일 처리한 실리카와 조합하여 사용될 경우, 상기 자성 토너는 보다 높은 토너 특성(토너 대전의 보다 빠른 시작)을 제공한다.

자성 토너에 대하여 사용되는 특성 자성 산화철의 양은 결합제 수지 100 중량부를 기준으로 20 내지 200 중량부, 바람직하게는 30 내지 150 중량부의 범위이다.

특성 자성 산화철은 원하는 경우 실란 커플링제, 티타늄 커플링제, 티타네이트 아미노실란 또는 유기 실리콘 화합물로 처리할 수 있다.

특성 자성 산화철의 표면 처리를 위하여 사용된 적합한 실란 커플링제는 헥사메틸실라진, 트리메틸실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디 클로로실란, 메틸트리클로로실란, 알리디메틸클로로실란, 알리페닐디클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 브로모메틸 디메틸클로로실란, 알파-클로로에틸 -트리클로로실란, 베타-클로로에틸 트리클로로실란, 클로로-메틸디메틸클로로실란, 트리오르가노실란메르캅탄, 트리-메틸실릴메르캅탄, 트리오르가노실릴 아크릴레이트, 비닐디메틸아세트옥시 실란, 디메틸에톡시 실란, 디메틸디에톡시 실란, 디페닐디에톡시 실란, 헥사메틸디 실록산, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 및 1,3-디페닐-테트라메틸디실록산을 들 수 있다.

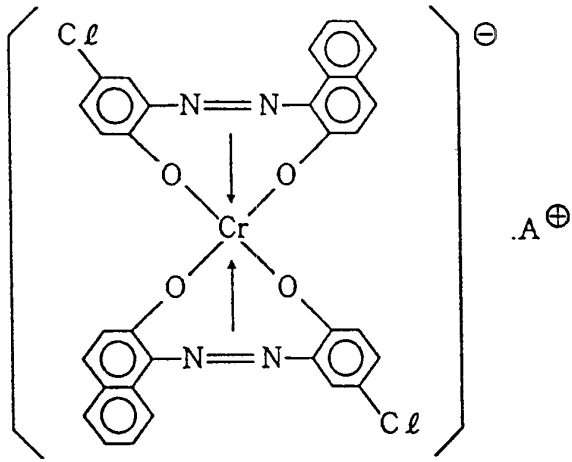
적절한 티탄 결합제는 이소프로폭시티탄 트리이소스테아레이트, 이소프로폭시티탄 디메트아크릴 레이트 이소스테아레이트, 이소프로폭시티탄 트리도데실 벤젠 술포네이트, 이소프로폭시티탄트리스도덱틸포스페이트, 이소프로폭시티탄트리-N-에틸아미노-에틸 아미네이트, 티탄 비스도덱틸피로포스페이트옥시 아세테이트, 비스도덱틸 포스페이트 에틸렌도덱틸 포스파이트 및 디-n-부톡시 비스트리에탄을 아미네이트티탄으로부터 선택할 수 있다.

적절한 규소 화합물은 25 °C 에서 점도가 30 내지 1,000 cSt 인 실리콘 오일로서, 예를 들면, 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, 알파-메틸-변형 실리콘오일, 클로로페닐실리콘 오일 및 불소-변형 실리콘 오일이 있다.

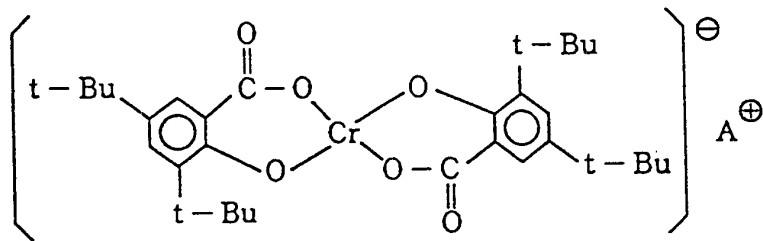
본 발명에 따른 정전 화상 현상 토너는 비자기 착색제로서 카본 블랙 및 구리프탈로시아닌 등의 통상 사용하는 안료 또는 염료를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 정전 화상 현상 토너가 음 전하 토너일 때, 모노아조 염료의 퀴레이트 및 살리실산, 알킬-살리실산, 디알킬 살리실산 또는 나프토산의 퀴레이트 또는 금속염은 전하 제어제로서 적절히 사용될 수 있다.

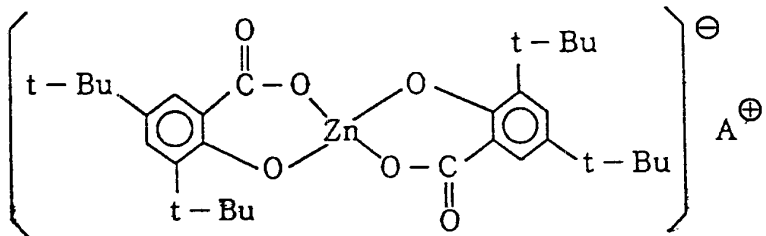
바람직한 음 전하 제어제는 하기와 같다.



상기 식에서, A'는 H', Na', K' 또는 NH' 또는 그의 혼합 이온이다.

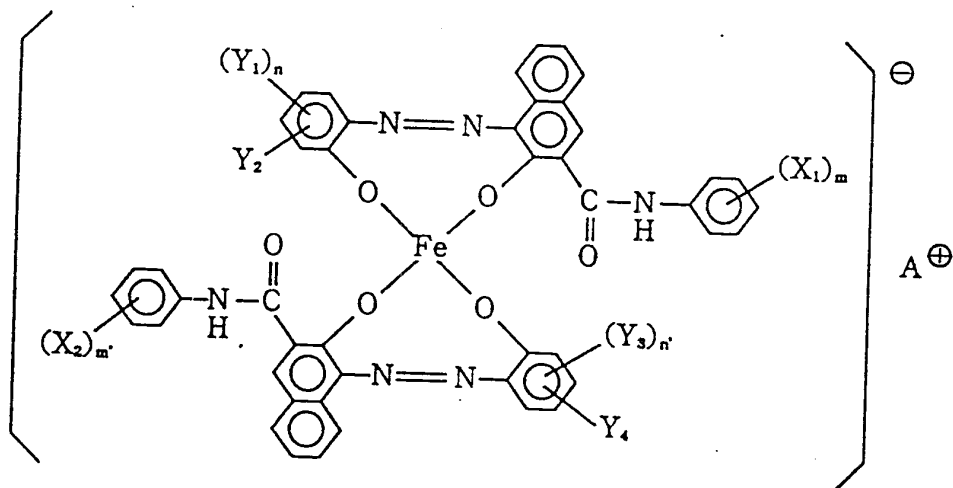


상기 식에서, t-Bu는 t-부틸기이다.



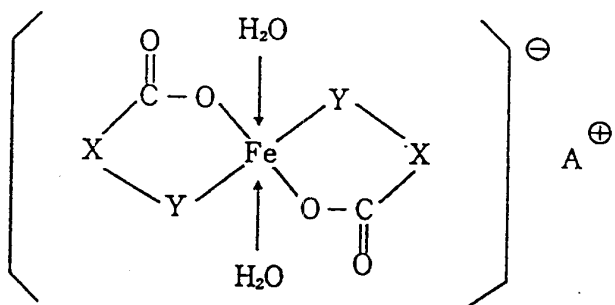
하기 3가지 화합물들은 상술한 자기 칠 산화물과 배합하여 음 전하 제어제에 보다 효과적이다.

1) 하기 일반식의 모노아조계 철 킬레이트:

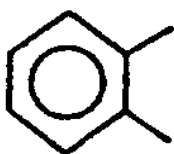


상기 식에서,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로기 또는 할로겐 원자이고,  $m$  및  $m'$ 은 각각 1 내지 3의 정수이며,  $Y_1$  및  $Y_3$ 은 각각 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 18인 알킬기, 탄소 원자수 2 내지 18인 알케닐기, 술폰아미드, 메실, 술폰산, 카르복실 에스테르, 히드록실기, 탄소 원자수 1 내지 18인 알콕시기, 아세틸아미노기, 벤조일기, 아미노기 또는 할로겐 원자이고,  $n$  및  $n'$ 은 각각 1 내지 3의 정수이며,  $Y_2$  및  $Y_4$ 는 각각 수소 원자 또는 니트로기이고,  $X_1$  및  $X_2$ ,  $m$  및  $m'$ ,  $Y_1$  및  $Y_3$ ,  $n$  및  $n'$ , 및  $Y_2$  및  $Y_4$ 는 각각 동일 또는 상이하며,  $A^+$ 는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  또는  $NH_4^+$ , 또는 그의 혼합 이온이다.

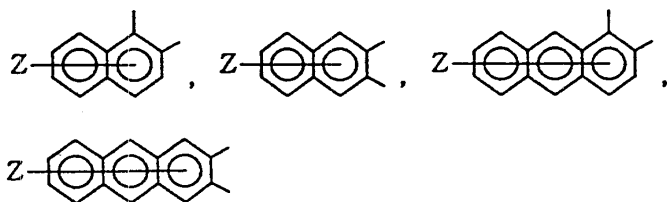
2) 하기 일반식의 방향족 히드록시-카르복실산, 방향족 디올 또는 방향족 디카르복실레이트 유도체의 철 원자와의 화합물들:



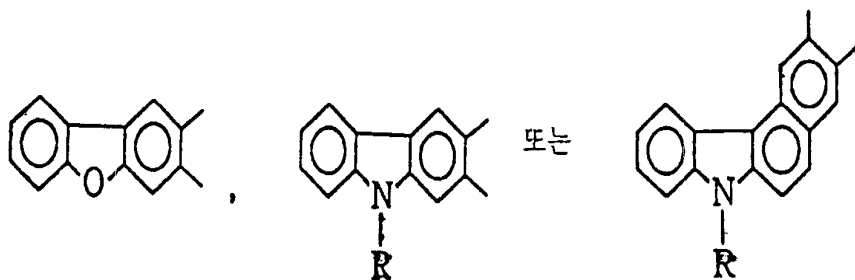
상기 식에서, X는



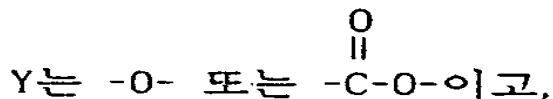
(알킬기 등의 치환체를 가질 수 있음),



(여기서, Z는 수소 또는 할로겐 원자, 또는 니트로기임),

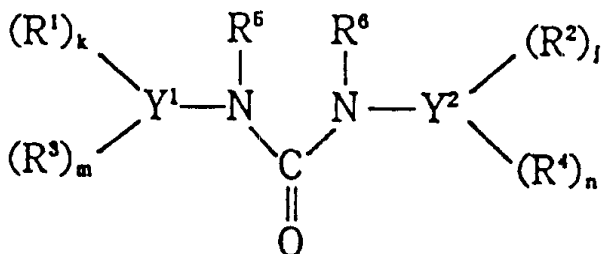


(여기서, R은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 18인 알킬기 또는 탄소 원자수 2 내지 18인 알케닐기임)이고,



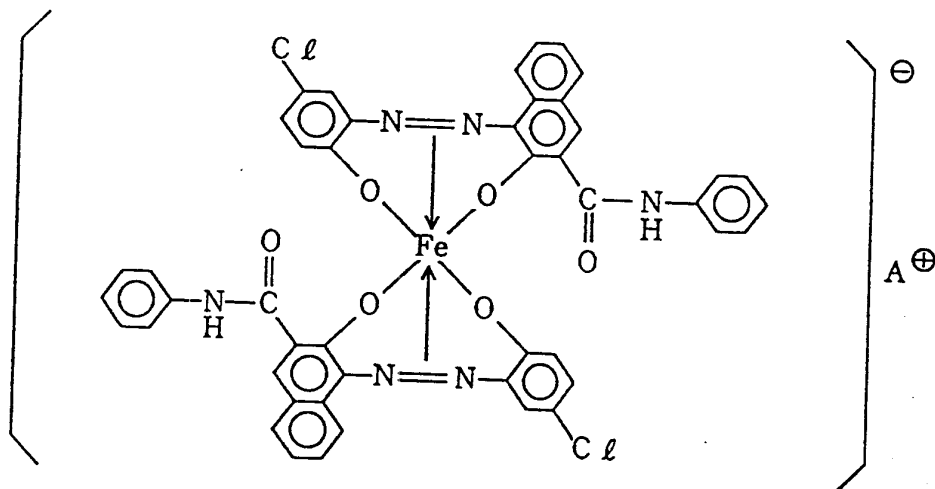
$A^+$ 는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH^+$ , 지방족 암모늄 또는 그의 혼합 이온이다.

3) 하기 일반식의 N,N'-비스아릴우레아 유도체:



상기 식에서,  $Y_1$  및  $Y_2$ 는 각각 페닐, 나프틸 또는 안트릴기이고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 할로겐 원자, 니트로, 술포네이트, 카르복실, 카르복실레이트 에스테르, 시아노, 카르보닐, 알킬, 알콕시 또는 아미노기이고,  $R_3$  및  $R_4$ 는 각각 수소 원자, 알킬, 알콕시, 치환 가능한 페닐, 치환 가능한 아르알킬, 또는 아미노기이며,  $R_5$  및  $R_6$ 는 각각 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 8인 탄화수소기이고,  $k$  및  $j$ 는 각각 0 또는 1 내지 3의 정수로서, 동시에 0이 되어서는 안되고,  $m$  및  $n$ 은 각각 1 또는 2의 정수이며,  $Y_1$  및  $Y_2$ ,  $R_1$  및  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ ,  $k$  및  $j$ , 및  $m$  및  $n$ 은 각각 동일 또는 상이하다.

특히 하기 일반식의 모노아조계 철 킬레이트가 바람직하다.



상기 식에서,  $A^+$ 는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH^+$  또는 그의 혼합 이온이다.

메카니즘이 정확하게 알려지지는 않았지만, 상술한 음 전하 제어제를 그의 산가로 조정한 중합체 성분과 배합하여 사용될 때, 생성된 토너 상의 화질(특히 제거되거나 경감된 흐림 현상)은 개선될 수 있음이 발

견되었다.

또한 여기에서 사용된 양 전하 제어제는 니그로신과 그의 지방족 금속염의 변형 니그로신: 트리부틸-벤질 암모늄-1-히드록시-4-나프토술폰네이트염과 테트라-부틸암모늄 테트라플루오로 붕산염 등의 사차 암모늄 염 및, 그들의 포스포늄염 및 그 화합물들의 킬레이트 등의 오늄염; 트리페닐에판 염료와 이들의 레이크 안료(레이크재는 인 텅스텐산, 인 몰리브덴산, 인 텅스텐 몰리브덴산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 페리시안화물, 페로시안화물 등임); 디부틸틴 산화물, 디옥틸틴 산화물 및 디시클로 헥실틴 산화물 등의 디오르가노 붕산염을 포함한다. 이들 화합물들은 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다.

전하 제어제의 첨가량은 토너의 전하량 환경에서 결합제 수지를 기본으로 100 중량부 당 0.1 내지 5.0 중량부이다.

본 발명에 따른 정전 화상 현상 토너를 제조하기 위해서는, 볼 밀 등의 혼합기에서 주어진 중합체 성분을 착색제로서 염료, 안료, 자기 물질 기타 첨가물과 함께 완전 혼합한다. 그후 생성된 혼합물을 용융 반죽하고, 롤, 반죽기 또는 사출 성형기 등의 가열 반죽 장치로 반죽함으로써 중합체를 각각 혼합시킨후, 착색제 및 전하 제어제로서 안료 또는 염료의 분산 또는 용융을 행한다. 그후 냉각, 고화, 분쇄 및 엄격한 분류를 통해 목적하는 토너 입자들을 제공한다.

또한 본 발명의 정전 현상 토너는 중합화 방법에 의해 제조할 수 있다. 예컨대, 선택된 중합화 단위체, 착색제, 전하 제어제 및 중합 개시제(필요하다면, 고차 결합제 및 다른 적절한 첨가제)를 균일하게 용해 시키거나 분산시켜 단위체 조성물을 형성한다.

이러한 조성물은 적절한 교반기로 분산 안정화제를 포함하는 수성 매체로 분산시키고 중합하여 목적하는 입도를 가진 토너 입자들을 제조한다. 토너 입자들이 중합화 방법에 의해 자기 철 산화물을 포함하도록 제조된 때, 철 산화물은 미리 소수성으로 만드는 것이 바람직하다.

도면을 통해 본 발명의 화상 형성 방법을 후술하려고 한다.

제1도는 전자 사진촬영 장치, 예컨대, 본 발명에 의한 화상 형성 방법을 수행하기 위한 복사기 또는 프린터를 도시한 것이다. 현상 수단(5)에는 자성 또는 비자성인 본 발명의 현상제(13)이 포함되어 있다. 제1도에 도시된 것 이외의 화상 형성 장치를 사용하는 경우에, 현상 수단은 토너 및 담체를 갖는 이성분계 현상제를 수용하도록 구성될 수 있다. 바이어스 인가 수단(3)에 의해 전압 인가된 대전 수단(2) 및 노광(4)로 감광체(1)이 그의 정면에 대전되어 감광체(1) 상에 정전 화상이 형성된다. 여기에서 사용된 이러한 감광체(1)은 OPC 감광 드럼 및 무정형 실리콘 또는 다결정형 물질의 감광 드럼의 예를 들 수 있는 반면, 대전 수단(2)는 접촉-대전형의 대전 롤러, 대전 브러쉬, 대전 블레이드 등의 예를 들 수 있다. 레이저광 또는 할로겐 램프로부터 방출된 광을 노광(4)로서 사용할 수 있다.

정전 화상은 여기에 정착된 현상 슬리브(7) 및 단성 또는 자기 블레이드 등의 토너 블레이드(6)을 갖는 현상 수단(5)에 제공된 현상제(13)를 사용하여 현상된다. 현상 슬리브(7)에는 자석 등의 자기장 발생 수단이 제공된다. 현상은 정 또는 부 현상계에 의해 수행된다. 교류 바이어스, 펄스 바이어스 및(또는) 직류 바이어스는 현상 슬리브(7)에 대한 필요성에 따라 바이어스 인가 수단(8)을 통해 적용된다. 전사 재료 P가 대전되기 쉬운 전사부에 전사되는 동안, 전사 롤러 또는 전사 벨트 등의 바이어스 인가 수단(10)에 의해 전압 인가된 전사 수단에 의해 감광체(1)의 반대면인 우면으로부터 가압된다. 따라서 감광체(1) 상에서 토너 상은 전사 재료 P로 정전 전사된다. 감광체(1) 상에서의 토너 상은 목적인 때에는 중간 전사 드럼, 중간 전사 벨트 등(보이지 않음)의 중간 전사 재료로 전사된 후, 중간 전사 재료로부터 전사 재료 P로 토너 상의 전사가 일어날 수 있다.

감광체(1)로부터 분리된 전사 재료 P 상에서의 토너 상은 고온 가압 롤 수단 등의 가열 및 가압 수단(12)에 의해 정착된다. 전사 단계의 종결후 감광체(1)의 표면에 잔존하는 토너부는 필요에 따라 클리닝 블레이드, 클리닝 롤, 클리닝 브러쉬 등의 클리닝 수단(11)에 의해 제거할 수 있다. 따라서 클리닝된 감광체(1)은 대전 수단(2)에 의해 대전 단계에서 사용하기 위하여 재순환된다.

감광체(1)은 통상 감광층과 도전성 기관으로 구성된다. 사용시 물질 1은 도 1의 화살표로 표시된 방향으로 회전한다. 토너 담지체로서 작용하는 비자기 실린더 구조가 제공된 현상 슬리브(7)는 현상부에서 감광체(1)에서와 동일한 방향으로 회전한다. 현상 슬리브(7)에서 자기장 발생 수단으로서 다극 영구 자석(자석 롤)이 확고하게 지지된다. 현상 수단(5)에 포함된 자기 현상 토너(13)는 코팅 블레이드(6) 및(또는) 현상 슬리브(7)의 표면과의 마찰에 의하여 토너에 대전이 부여되도록 코팅 블레이드(6)를 사용하여 현상 슬리브(7)의 표면에 적용된다. 코팅 블레이드(6)의 사용에 의해, 예컨대, 두께가 10 내지 300  $\mu\text{m}$  인 현상층이 현상 슬리브(7)의 표면에 균일하게 형성된다. 현상부에서 현상 슬리브(7)에는 예컨대, 주파수가 200 내지 4,000 Hz의 범위이고, Vpp가 500 내지 3,000 V의 범위인 교류 바이어스가 인가된다.

현상부에서의 토너 전사시, 토너는 감광체 표면 상의 정전기력과 교류 또는 펄스 바이어스 두 가지의 작용에 의해 정전하상으로 이동한다.

또한, 상기 현상 슬리브로 예시되는 현상제 담지체는 바람직하게는 하기한 바와 같이 구성될 수 있다.

현상제 담지체는 적어도 기관과 코팅층을 가지며, 기관이 이 코팅층으로 코팅된 것이다. 코팅층은 (1) 고상 윤활제 또는 도전성 부여제, 또는 이들의 혼합물 및 (2) 결합제 수지를 함유하는 코팅 재료로 만들어진 것이 바람직하다.

현상제 담지체 상의 코팅층에 사용되는 결합제 수지로는 예를 들어 페놀 수지, 에폭시 수지 또는 폴리카르보네이트 수지가 있다. 일반적으로 토너에 양극성의 마찰전하를 부여할 수 있는 수지가 바람직하다.

열경화성 수지가 생산성 및 내구성 면에서 바람직하다. 토너의 대전 안정성을 고려하면, 페놀 수지가 가장 바람직하다. 페놀 수지에는 페놀과 포름알데히드로만 이루어진 순수 페놀 수지, 및 에스테르 검과 순수 페놀 수지로 이루어진 개질 페놀 수지 등이 있다. 페놀 수지는 열경화 반응을 통해 치밀하고 3차원적으로 가교된 구조를 형성하고, 그에 따라 폴리우레판, 폴리아미드 등의 다른 열경화성 수지에 비해 현저

하게 단단한 코팅을 형성하기 때문에 바람직하게 사용된다.

현상제 담지체에 사용되는 기판은 금속 및 합금 화합물이 바람직하다. 비금속 재료로 사용할 수 있다. 현상제 담지체, 예를 들면 현상 슬리브는 전극으로 사용되므로 비금속 물질, 예를 들어 플라스틱 금형이 기판으로 사용되는 경우에는 이것이 도전성일 것이 요구된다. 예를 들면, 도금에 의해 비금속 물질 상에 금속막을 형성 시킴으로써 비금속 재료를 도전성으로 만들 수 있다.

고상 윤활제는 흑연이 바람직하다. 천연 및 인조 흑연 모두 유용하다. 전술한 바와 같이, 흑연의 입도는 이 물질의 박편성 형태로 인해 정의하기 어렵다. 흑연은 후술한 바와 같이 샌드 밀과 같은 교반 수단에 의한 분산시 형태가 가변적이므로, 입도의 범위를 용이하게 결정할 수 없다. 그러나, 본 발명에 사용되는 흑연은 그의 벽개면을 따라 종축으로 측정했을 때 폭이  $100\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다.

폭 측정법으로 가장 바람직한 것은 흑연 시판을 현미경 하에서 직접 조사하는 것이다. 더 간단한 측정법은 전기 저항, 침전, 원심 또는 레이저 비산 등에 기초한 통상적인 입도 분포 시험기를 사용하여 최대 분포치를 측정하는 것이다.

흑연의 흑연화도는 60% 이상인 것이 바람직하다. 이 성질은 흑연의 벽개성에 영향을 미치며, 초기 및 내구 단계에서의 코팅 특성의 차이에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 흑연의 결정도는 각종 방법으로 측정할 수 있으나, X선 회절법이 재현성이 좋은 평가 방법으로 보편적이다.

도전성 부여제는 카본 블랙이 바람직하다. 로식 및 재널식 카본 블랙 모두 사용할 수 있다. 코팅성 면에서 배저항이 낮은 카본 블랙이 바람직하며, 특히  $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 비저항이  $0.5\ \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 바람직하다.

결합제 수지 100 중량부에 첨가되는 카본 블랙의 양 W는 하기 식을 만족해야 한다.

$$W = \{100 / (\text{카본 블랙의 오일 흡수도})\} \times 100 \times a$$

식 중, 카본 블랙의 오일 흡수도는 카본 블랙 시편 100 g이 디부틸 프탈레이트를 흡수하는 양 (cc/100g) (ASTM D-2414-79)이며, 계수 a는 0.3 내지 3이다. 수종의 카본 블랙을 병용할 수 있으며, 이러한 경우에 오일 흡수도는 혼합물을 측정하여 결정한다.

현상제 담지체의 제조 방법을 하기에 설명한다.

고형분 함량이 5 내지 50 중량%인 출발 코팅 물질을 결합제 수지를 가용화시킬 수 있는 용매에, 예를 들면 페놀 수지의 경우에는 메탄올 또는 프로필 알코올과 같은 알코올 용매에 첨가하여 코팅제를 제조한다. 생성된 용액을 샌드 밀, 볼 밀 또는 마모기로 교반하여 안료 성분을 분산시킴으로써 모코팅액을 제조한다. 용매를 첨가함으로써 모코팅액의 고형분 함량을 소정 수준으로 조절하면 코팅액이 얻어진다. 이 코팅액을 현상제 담지체의 기판 상에 도포하고 핑거 프레성에 의해 건조시킨 다음 코팅층을 가열 또는 노광으로 경화시켜 목적하는 현상제 담지체를 제조한다. 코팅은 분무, 침액, 롤러 코팅, 바 코팅 또는 정전 코팅에 의해 행한다.

현상제 담지체에 사용되는 성분들의 조성비를 하기에 나타내었다. 이들 비율이 특히 바람직한 것으로 여겨진다.

즉, 흑연/결합제 수지의 중량비가 2/1 내지 1/3일 때 특히 우수한 결과가 얻어진다.

구형의 수지 입자를 필요에 따라 코팅층에 배합할 수 있다.

제4도 내지 제6도에 나타낸 장치의 부품을 설명한다.

이들 도면에서, 1은 정전하상 담지체 또는 감광 드럼을, 2는 대전 부재 또는 대전 롤러를, 14는 프로세스 카트리지를, 11은 클리닝 수단을, 15는 노광 수단을, 16은 현상제 용기를, 5는 현상 슬리브를, 17은 자기장 발생 수단을, 6은 층 두께를 제어하기 위한 탄성 부재를, 9는 전사 수단 또는 전사 롤을, 20은 스테이틀, 21a는 히터 기판을, 21b는 열 발생기를, 21c는 표면 보호층을, 21d는 온도 검출 요소를, 22는 정착 필름을, 23은 압착 롤을, 24는 코일 스프링을, 25는 필름 단부를 제어하는 플렌지를, 26은 전기 인가 커넥터를, 27은 전기 차단기를, 28은 입구 가이드를, 그리고 29는 출구 가이드 또는 분리 가이드를 표시한다.

제4도에 나타낸 레이저 빔 프린터는 다음과 같이 사용할 수 있다.

직경 24 mm인 OPC 감광 드럼 (1)은 화살표 방향으로 회전하여 대전 롤 (2)에

의해 암부 포텐셜 ( $V_d$ )이  $-600\text{ V}$ 가 되도록 균일하게 대전된다. 그 다음 노광 수단 (15)에 의해 화상부가 노광되어 명부 포텐셜이  $-150\text{ V}$ 인 정전하상을 형성한다.

감광 드럼(1)과 현상 슬리브(5) (자석 (17)을 내장) 상의 현상제층 사이에  $300\ \mu\text{m}$ 의 간격을 설정하여 접촉하지 않는 상태에서, 바이어스 인가 수단 (V)에 의해 교류 바이어스 ( $f = 1.800\text{ Hz}$ ,  $V_{pp} = 1,200\text{ V}$ ) 및 직류 바이어스 ( $V_{dc} = 400\text{ V}$ )를 인가하면 화상 영역이 네가티브 토너로 한정되어 감광 드럼 (1) 상에 토너상이 형성된다.

생성된 토너 상은 전사 롤 (9)에 의해 전사 재료 (P) 상으로 전사되는데, 감광 드럼(1) 상에 잔류된 일부 토너는 클리닝 플레이트 (11)에 의해 소거된다. 감광 드럼(1)에서 분리된 전사 재료 (P)는 가열 정착 수단 (H)에 의해 열로 정착 처리되어 토너상이 전사 재료 상에 정착된다. 화상 형성을 위해 상기한 공정 단계가 반복된다. 예를 들면, 가열 정착 수단 (H) 내부의 열 발생기 (21)의 온도 검출 요소(21d)의 표면 온도는  $130^\circ\text{C}$ 로 설정되고, 열 발생기 (21)과 압착 롤 (23) 사이의 총 압력은  $6\text{ kg}$ 으로, 그리고 압착 롤 (23)과 정착 필름 (22) 사이의 너비는  $3\text{ mm}$ 로 설정된다. 정착 필름 (22)로는 두께  $60\ \mu\text{m}$ 의 내열성 폴리이미드 필름이 사용된다. 정착 필름의 전사 재료와 접촉하는 표면에는 도전성 물질 함유 PTEP로 형성된 비

저항이 낮은 이행층이 배설된다.

제7도에는 열 및 압력 인가 정착 장치의 또다른 바람직한 형태를 개략적으로 나타내었다.

(71)은 장치에 견고하게 부착된 저열용량의 선형 열 발생기를 나타낸다. 예를 들면, 이것은 두께 1.0 mm, 폭 10mm 및 길이 240 mm의 알루미늄 기판 (72)와 그 위에 부가된 폭 1.0 mm의 저항 재료 (73)로 이루어지고, 그의 양쪽 장축 단부로부터 전력을 인가받는 구조로 될 수 있다. 전기 전도는 온도 검출 요소 (74)에 의해 주파수 20 m초 및 DC 100V인 펄스형 파동 형태로 조절되어, 펄스의 폭을 변화시켜 목적하는 온도 및 에너지 방출량을 달성한다. 펄스 폭은 실질적으로 0.5 내지 5 m초이다.

정착 필름 (75)는 에너지 및 온도가 조절되는 열 발생기 (71)과 접촉한 상태에서 화살표 방향으로 회전한다. 이러한 정착 필름의 예에는 적어도 화상과 접촉하는 표면에 두께 10  $\mu$ m로 형성된 이행층이 있는, 폴리이미드, 폴리에테리미드 또는 PES와 같이 내열성이고 이음매가 없는 두께 20  $\mu$ m의 필름이며, 상기 이행층은 PTFE 또는 PES와 같은 도전성 부유제 함유 플로린 수지로 형성된다. 전체 두께는 일반적으로 100  $\mu$ m 이하이고, 40  $\mu$ m 이하가 바람직하다. 정착 필름은 구동 롤러 (76) 및 피구동 롤러 (77)에 의해, 주름이 없이 장력을 받는 상태에서 화살표로 표시된 방향으로 동작된다.

참조 번호 (78)은 예를 들어 실리콘 고무로 된 고도 이형성, 탄성층을 가진 압착 롤을 나타낸다. 이 롤은 필름과 접촉 상태에서 회전하면서 이 필름을 통해 열 발생기를 4 내지 20 kg의 총압력으로 압착한다. 전사 재료 (79) 상의 미정착 토너상 (80)은 입구 가이드 (81)에 의해 토너 상이 정착되는 정착부로 유도된다.

이하, 제2도를 참조하여 접촉 대전을 설명한다.

제2도에 나타낸 바와 같이, 대전 롤러 (2)는 감광 드럼 (1)과 접촉 구동되면서 회전한다. 교류 전압  $V_{ac}$ 를 직류 전압  $V_{dc}$ 에 중첩하여 얻어지는 전압 ( $V_{ac} + V_{dc}$ )을 대전 롤러 (2)에 인가함으로써 감광 드럼을 균일하게 대전시킬 수 있다.

대전 롤러 (2)는 그의 도전성을 유지해야 한다. 이를 위해, 금속성 코어 둘레에 EPDM 또는 NBR 같은 탄성 고무와 그 중에 분산된 카본 블랙으로 이루어진 도전성 물질이 제공된 대전 롤러가 사용된다.

접촉 대전 수단은 통상의 코로나 대전 소자에 비해 오존의 발생이 감소된다.

그러나, 접촉 대전 수단이 감광 드럼에 압착되고 토너가 드럼의 표면에 부착되기 쉽기 때문에 필름화가 일어난다. 이 문제를 해결하기 위해서, 본 발명자는 현상제에 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 첨가시키는 것을 생각해 냈다.

이하, 전사 롤러 수단을 이용하는 전사 단계를 제3도를 참조로 하여 설명하겠다.

본 발명에 유용한 전사 장치는 제3도에 도시된 전사 롤러 또는 바이어스 인가된 전사 벨트이다. 제3도는 이 형태를 갖는 전형적인 화상 형성 장치를 도시한 것으로, 주요 부분의 단면도를 개략적으로 나타낸 것이다. 예시된 장치는 화살표 방향으로 회전하는 원통형 감광 드럼(1), 및 드럼(1)과 접촉하여 위치하는 전사 롤러(9)로 구성된다.

전사 롤러(9)는 금속 코어(9a) 및 도전성 탄성층(9b)을 갖는다. 층(9b)는 폴리우레탄 수지 또는 부미 저항  $10^8$  내지  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 EPDM과 같은 탄성 재료로 형성되며, 탄성 재료는 카본 블랙과 같은 도전성 물질을 함유한다. 금속 코어(9a)는 정상 전압 전원(10)에 의해 바이어스 인가된다. 바이어스 조건은 전류 0.1 내지 50  $\mu$ A, 및 전압 100 내지 5,000 V, 바람직하게는 500 내지 4,000 V(절대치)이다.

전사 롤러 또는 벨트를 사용함으로써 코로나 전사 장치에 비해 오존 발생이 훨씬 감소될 수 있다. 그러나, 토너 부착으로 인한 필름화, 및 토너 상의 전사 결함이 발생하는 경향이 있다. 본 발명은 특성 실리카 입자 A 및 B를 도입시킴으로써 필름화 및 전사 결함을 방지한다.

실시에

하기 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것이다. 이 실시예들은 예시를 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

오일 처리된 실리카 (A-1)의 제조

건식법으로 합성한 실리카 미분 (BET-비표면적: 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 100 중량부를 헥사 메틸디실라진 10 중량부로 미리 처리한 후, 디메틸실리콘 오일 (100 cst) 10 중량부의 헥산 용액으로 처리하였다. 실온으로부터 약 260  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 승온시켜서 가열 처리를 수행하여, 평균 입도 0.02  $\mu\text{m}$ 의 오일 처리된 실리카 (A-1)를 얻었다. 이 실리카는 철 입자에 대해 강한 음 마찰 대전을 나타내었다.

오일 처리된 실리카 (B-1)의 제조

습식법으로 합성한 실리카 미분 (BET-비표면적 : 110  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 40 중량부를 디메틸실리콘 오일 (12000 cst) 60 중량부로 처리하여 오일 처리된 실리카 (B-1)을 얻었다. 이 실리카는 철 입자에 대해 강한 음 마찰 대전을 나타내었다. 실리카 (B-1)의 평균 입도는 약 8 $\mu\text{m}$ 이었다.

오일 처리된 실리카 (A-2) 내지 (A-4)의 제조

실리카 (A-1)에서와 동일한 방법으로 표 1에 기재된 배합비 및 특성을 갖는 실

리카 (A-2) 내지 (A-4)를 얻었다.

오일 처리된 실리카 (B-2) 내지 (B-6)의 제조

실리카 (B-1)에서와 동일한 방법으로 표 1에 기재된 배합비 및 특성을 갖는 실리카 (B-2) 내지 (B-6)를

얻었다.

수지 조성물의 제조에 1

저분자량 중합체(L-1)의 합성

크실렌 300 중량부를 4목 플라스크에 넣고, 교반하에 질소로 충분히 치환시킨후, 승온에서 환류시켰다. 스티렌 75 중량부, n-부틸 아크릴레이트 18 중량부, 모노부틸 말레이트 7 중량부 및 Di-tert-부틸 퍼옥사이드 2 중량부의 혼합물을 4 시간에 걸쳐 환류계에 적가한 후, 2 시간 동안 중합화시켜서 저분자량 중합체 (L-1)의 용액을 얻었다.

얻어진 중합체 용액의 일부를 샘플링하여 진공 중에서 건조시켜서 저분자량 중합체 (L-1)을 얻었다. GPC 및 유리 전이 온도(Tg)를 측정된 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 9,600, 수 평균 분자량(Mn)은 6,000, 피이크 분자량(PMw)은 8,500, Tg는 62 °C, 및 산가는 25 mg KOH/g이었다. 중합체 전환율은 97 %이었다.

고분자량 (H-1)의 합성

4목 플라스크에 탈기수 180 중량부, 및 폴리비닐 알코올 2 중량% 수용액 20 중량부를 넣은 후, 스티렌 70 중량부, n-부틸 아크릴레이트 25 중량부, 모노부틸 말레이트 5 중량부, 디비닐벤젠 0.005 중량부 및 2,2-비스(4,4-디-tert-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판 (반감기:10 시간, 온도·92°C) 0.1 중량부의 용액을 넣고, 교반시켜서 현탁액을 제조하였다.

플라스크 내부를 질소 기체로 충분히 치환시킨 후, 85°C에서 중합을 개시하였다. 반응을 24 시간 동안 동일한 온도로 유지시킨 후, 과산화벤조일 (반감기: 10시간, 온도: 72 °C) 0.1 중량부를 추가로 첨가하였다. 추가로 12 시간 동안 계속 중합시킨 후 여과하고, 물로 클리닝하고, 얻어진 고분자량 중합체 (H-1)을 건조시켰다. 분석 결과, 중합체는 THF 증에서 5 중량%가 불용성이었으며, Mw는  $180 \times 10^4$ , PMw는  $120 \times 10^4$ , Tg는 62 °C, 및 산가는 6 (mg KOH/g)이었다.

결합계의 제조

4목 플라스크에 크실렌 100 중량부, 고분자량 중합체 (H-1) 25 중량부 및 저분자량 폴리프로필렌(Mw : 6,000) 4 중량부를 넣었다. 혼합물을 승온에서 교반하에 환류시켜서 예비 용해시켰다. 12 시간 동안 계속 환류시켜서 고분자량 중합체 (H-1)과 저분자량 폴리프로필렌의 예비 균질 용액(Y-1)을 얻었다.

예비 용액을 샘플링하고 진공 중에서 건조시켜서 Tg가 61 °C로 측정된 고상 물질을 얻었다.

상기에서 얻은 저분자량 중합체 (L-1)의 용액 300 중량부를 또다른 반응기에 넣고 환류시켰다.

고분자량 중합체의 용액 (Y-1)과 저분자량 중합체 (L-1)의 용액을 환류하에 혼합시킨 후, 유기 용매를 제거하였다. 얻어진 수지를 냉각시키고, 고화시키고 분쇄 시켜서, 토너로 사용되는 수지 조성물 I을 얻었다.

수지 조성물 I을 분석 및 측정된 바, PMw는  $110 \times 10^4$ , GPC에 의해 측정된 수지의 분자량 분포가  $100 \times 10^4$  이상인 수지의 면적비는 9.2%, Tg는 62.5 °C, 수지조성물 중 저분자량 폴리프로필렌 이외의 THF 불용 성분은 2.1 중량%이었다.

수지 조성물의 제조에 2 내지 4 및 6

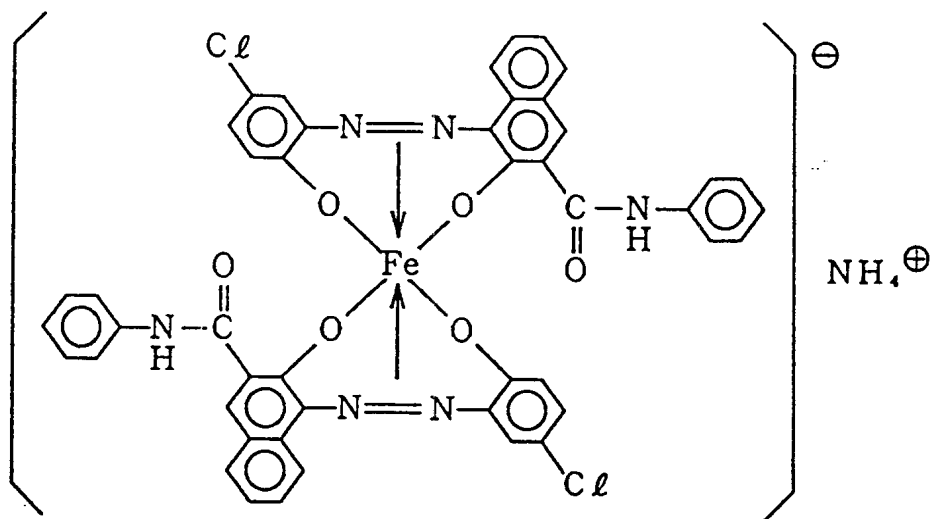
제조에 1과 동일한 방법으로, 모노부틸 말레이트, 스티렌, n-부틸 아크릴레이트 및 중합 개시제를 이들의 양을 변화시키면서 사용하여 저분자량 중합체 (L-2) 및 (L-4)를 제조하였다. 고분자량 중합체를 각각의 중합체 (L-2) 내지 (L-4)와 주어진 양으로 블렌딩시켜서 수지 조성물 II 내지 IV 및 VI를 얻었다. 이들 수지의 분자량 분포 및 다른 물성들을 표 1에 기재하였다.

수지 조성물의 제조에 5 및 7

단량체로서 스티렌과 n-부틸 아크릴레이트만을 사용한 것을 제외하고는 제조에 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 저분자량 중합체 (L-5) 및 고분자량 중합체(H-2)를 얻은 후, 이들을 예정된 양으로 블렌딩하여 수지 조성물 V 및 VII를 얻었다. 이들의 분자량 분포 및 물성을 표 2에 기재하였다.

실시예 1

수지 조성물 I	100 중량부
자성 산화철	100 중량부



상기 성분들의 혼합물을 140 °C로 가열된 2축 압출기를 사용하여 용융 혼련시키고, 얻어진 혼합물을 냉각시키고, 햄머 밀을 사용하여 조대하게 파쇄시킨 후, 제트 밀을 사용하여 분쇄시켰다. 분쇄물을 고정 격벽형의 공기 분급기를 사용하여 분급시킨 후, 분급된 입자들을 코안다 효과를 이용하는 다분할 분급 장치 [엘보제트(elbojet) 분급기, 니테쯔 고교사(Nittetsu Kogyo Co.)]를 사용하여 추가로 분급시켜서, 초미립자와 조립자를 우수한 정밀도로 동시에 제거시켰다. 이렇게 하여, 평균 입도가 6.5  $\mu\text{m}$  인 음으로 대전된 자성 토너를 얻었다. 토너는 입자 수 분포에서 직경 4.0  $\mu\text{m}$  미만의 입자를 22 수%로 함유하고, 입자 부피 분포에서 직경이 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자를 0.5 부피%로 함유하였다. 이렇게 하여 얻은 토너 입자를 표3에 기재된 실리카 입자 A 및 B와 혼합시킴으로써, 음으로 대전된 1 성분계 자성 현상제를 제조하였다.

실시에 2 내지 10 및 비교예 1 내지 7

실시에 1에서와 같이, 표 3 및 4에 기재된 토너 B 내지 이를 사용하여 1 성분계 자성 현상제를 제조하였다. 이들 현상제의 입자 분포는 실시예 1의 것과 실질적으로 동일하였다.

오일 처리된 실리카	오일	점도 (cst)	오일의 양 (중량%)	평균 입도 ( $\mu\text{m}$ )	SI 원자비*	매트릭스 실리카 결합제	실리카의 비표면적 BET( $\text{m}^2/\text{g}$ )	실리카의 진비중 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	입도 $\leq 1.00 \mu\text{m}$ (%)	입도 $\geq 100 \mu\text{m}$ (%)
A-1	디메틸 실리콘 오일	100	9	0.020	-	헥사메틸 디실라잔	135	2.1	-	-
A-2	동일	500	20	0.012	-	동일	250	2.0	-	-
A-3	동일	10	10	0.08	-	동일	24	2.1	-	-
A-4	동일	1000	10	0.020	-	동일	140	2.1	-	-
B-1	디메틸 실리콘 오일	12500	60	8	4.5	-	0.5	1.4	1	1
B-2	동일	5000	32	1	2.0	-	3.5	1.7	40	0
B-3	동일	60000	65	40	7.5	-	0.2	1.3	0	7
B-4 (비교예)	동일	60000	67	46	7.6	-	0.15	1.3	0	15
B-5 (비교예)	동일	5000	30	0.8	1.9	-	4.2	1.7	57	0

\* 오일 처리된 실리카 B 중에서 실리콘 오일의 SI 원자 대 매트릭스 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 SI 원자의 XPS-원자비

[ 卍 ]

## 수지 조성물의 물리적 특성

수지 조성물	저분자량 중합체 (M <sub>n</sub> )					고분자량 중합체 (M <sub>w</sub> )					조성			
	M <sub>w</sub>	P <sub>Mw</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	A <sub>11</sub> ' (mgKOH/g)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	M <sub>w</sub>	P <sub>Mw</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	A <sub>11</sub> ' (mgKOH/g)	M <sub>w</sub> > 100 x 10 <sup>4</sup> GPC 면적 (%)	THF 불용 성분 (%)			
제조예 1	I	L-1	9600	8500	62	25	75/25	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	9.2	2.1
제조예 2	II	L-2	5000	3700	64	26.3	50/50	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	16.4	3.5
제조예 3	III	L-3	30000	28000	63.2	33.8	90/10	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	4.0	1.0
제조예 4	IV	L-4	9700	8500	62	25	75/25	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	9.0	2.0
제조예 5	V	L-5	9800	8600	62	0	75/25	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	9.2	2.2
제조예 6	VI	L-6	9700	8500	62	41.2	75/25	H-1	180 x 10 <sup>4</sup>	120 x 10 <sup>4</sup>	62	6	9.1	2.1
제조예 7	VII	L-5	9800	8600	62	0	75/25	H-2	120 x 10 <sup>4</sup>	83 x 10 <sup>4</sup>	61	6	2.5	1.0



[표 4]

토너 번호	$A_{UV}$	$A_{IR}$	$A_{UV} - A_{IR}$	$A_{UV} \times \frac{W_L}{W_L + W_H}$	$A_{IR} \times \frac{W_H}{W_L + W_H}$	$\frac{1}{W_L + W_H} (A_{UV}W_L + A_{IR}W_H)$
A	23	7	16	17.25	1.75	19
E	21	7	14	10.5	3.5	14
F	32.5	7	25.5	29.25	0.7	29.95
G	16	7	9	12	1.75	13.75
H	0.7	7	-6.3	5.2	1.75	2.27
I	40	7	33	30	1.75	31.75
J	0	0	0	0	0	0
B	23	7	16	17.25	1.75	19
C	23	7	16	17.25	1.75	19
D	23	7	16	17.25	1.75	19
K	0	0	0	0	0	0
L	0	0	0	0	0	0
M	0	0	0	0	0	0
N	0	0	0	0	0	0
O	0	0	0	0	0	0
P	0	0	0	0	0	0
Q	0	0	0	0	0	0

저분자량 및 고분자량 중합체의 선가

실시에11 내지 20 및 비교예 8 내지 14

실시에 1 내지 10 및 비교예 1 내지 7에서 제조한 1 성분계 자성 현상제(토너A 내지 Q)를 사용하고, 16 장/분 내지 28 장/분으로 작동하도록 개조시킨 OPC 감광드럼이 장착된 레이저 비임 프린터 LBP-209GII [캐논사(Canon Inc.) 제]를 사용하여화상 형성 시험을 수행하였다.

개조시킨 프린터에서, 직류 및 교류 바이어스가 인가된 대전 롤러는 OPC 감광드럼에 대해 48 g/cm (개조 전 37 g/cm)의 점선 압력으로 압착시켰다. 본 발명에 사용된 현상 장치의 현상 슬리브는 페놀 수지층이 주위에 제공된 알루미늄 실린더를 갖는다.

이 층에는 카본 블랙이 분산된 흑연이 함유되며, 알루미늄 실린더에는 자석이 장착되어 있다. 현상 슬리브를 탄성 코팅 블레이드를 사용하여 음 마찰 전기의 1 성분계 자성 현상제로 도포하였다. OPC 감광 드럼 위에 형성된 디지털 잠상(정전하상)을 역전 현상계로 현상하였다. 토너 상을 직류 바이어스 인가된 전사 롤러를 사용하여 전사지(백지)에 전사하였다. 전사 롤러는 OPC 감광 드럼에 43 g/cm의 점선 압력으로 압착되도록 배치시켰다. 전사지 위의 토너 상을 가열 및 가압 정착 수단에 의해 정착시켰다.

상기와 같은 설정 조건하에, 저온 저습 환경(15 °C, 10 % RH) 및 고온 고습 환경(30°C 80 % RH)에서 28 장/분의 인쇄 방식으로 8,000 장에 인쇄하였다.

다음과 같은 항목으로 성능 평가를 하였다.

#### (1) 화상밀도

이것은 10,000 장의 인쇄 후 백지 복사지 (75 g/m<sup>2</sup>) 위의 화상 밀도로 평가하였다. 맥베쓰(Macbeth) 반사 밀도계(맥베쓰사 제)를 사용하여 원래의 백색 바탕을 0.00으로 하여 출력 화상의 상대적 밀도를 측정하였다.

#### (2) 흐림 현상

흐림 현상은 반사계[도교 덴스꾸사(Tokyo Denshoku Co.)제]를 사용하여 사용전에 측정된 전사지의 백색도(%)와, 인쇄된 블랭크 화상의 백색도(%)를 비교하여 산출하였다. 시험은 저온 및 저습 환경(15 °C, 10 % RH)에서 2 장/20 초의 인쇄 방식 으로 수행하였다.

### (3) 화질 (도트 재현성)

도트 재현성은 제8도에 도시한 바둑판 무늬 패턴을 인쇄하여 측정하였다.

◎: 우수 (결함 2개/100 피이스 이하)

○: 양호 (결함 3 내지 5개/100 피이스)

△: 실용 가능 (결함 6 내지 10개/100 피이스)

×: 불량 (결함 11개/100 피이스 이상)

### (4) 감광 드럼 표면 및 대전 롤러 표면의 토너 부착 방지

◎ : 우수 (발생하지 않음)

○ : 양호 (약간 손상되나 화상에 영향을 주지 않음)

△: 실용 가능 (부착 및 손상되고, 화상에 약간 영향을 미침)

×: 불량 (다량 부착되고, 줄무늬 화상 결함이 발생함)

### (5) 전사율

저온 및 저습 환경하에 8,000 장의 인쇄 초기 및 최종 단계에서, 토너 상을

OPC 감광 드럼으로 부터 전사지 시이트 위에 전사시키는 비율을 다음과 같이 측정하였다.

OPC 감광 드럼 위에 형성된 토너상(화상 밀도: 약 1.3)을 접착 테이프를 사용하여 모았다. 테이프 위의 화상 밀도를 맥베쓰 밀도계 또는 칼라 반사 밀도계[엑스 -라이트(X-RITE) 404A: 엑스-라이트사 제]를 사용하여 측정하였다. 상기 화상에 대응하는 토너 상을 그 드럼 위에 다시 형성하고, 전사지 위에 전사시키고, 전사지 위의 토너 상을 투명 접착 테이프로 모았다. 화상 밀도를 동일한 방법으로 측정하였다. 전사 속도는 하기 식으로 계수하였다.

## (전사지로부터 모아진 토너 상의 밀도)

전사율(%) ----- X100

(OPC 감광 드럼으로부터 모아진 토너 상의 화상 밀도)

### (6) 환경 안정성

현상 장치만을 고온 및 고습 환경(35 °C, 85 % RH)에 노출시키고, 현상 슬리브를 150 mm/초의 주속으로 회전시켰다. 슬리브 위의 토너의 마찰 전기의 양을 초기 단계, 3 분 후, 10 시간 후, 방치 후(5일간), 및 방치 후 추가로 3 분 후에 측정하였다.

흡기법으로 측정된 현상 슬리브 위의 마찰 전기값에 대하여, 500 메쉬 스크린대신에 원통형 여과지가 제공된 측정 용기를 사용한다. 슬리브 표면의 형상에 정합시킨 금속 흡기구를 금속 커버 대신에 용기에 부착시킨다. 화상 형성 직후(바람직하게는 5 분내에) 슬리브 표면 위의 토너층을 모두 흡기시키도록 흡기 압력을 조절할 수 있다. 이렇게 하여 흡기된 토너의 중량을 M(kg) 값으로 하여 하기 식으로부터 산출하였다.

$$Q_m = CV/M$$

### (7) 현상 슬리브에의 토너 부착 방지

내구성 시험 후 현상 슬리브 표면의 토너 부착을 하기 기준으로 평가하여 그 결과를 표 5에 기재하였다.

@: 우수 (발생하지 않음)

○: 양호 (기의 발생하지 않음)

△: 실용 가능 (부착되나 화상에 영향을 미치지 않음)

× : 불량 (다량 부착되고 화상 결함이 발생함)

[표 5]

	토너	호린 방지 양면 (양면) L/L	대전 불린의 오염 방지 L/L	OPC 드럼의 오염 방지		토너 대전 안정성 (H/H) (mc/kg)					도트 재현성 H/H	슬리브 표면의 토너 부착 방지	전사율(%)	
				L/L	H/H	초기	3분 후	5시간 후	5일간 방치 후	방치한 후 3분 후			초기	후기
실시에 11	A	1.8%	◎	◎	◎	-8.5	-8.7	-8.7	-8.5	-8.7	◎	◎	96	94
실시에 12	B	2.0%	◎	○	◎	-8.2	-8.4	-8.6	-8.3	-8.3	◎	◎	96	93
실시에 13	C	2.3%	○	○	○	-8.1	-8.5	-8.0	-7.9	-8.1	△	△	93	90
실시에 14	D	2.0%	○	○	○	-8.1	-8.3	-8.4	-8.0	-8.1	○	○	96	92
실시에 15	E	2.3%	◎	◎	◎	-8.5	-8.6	-8.7	-8.5	-8.7	◎	◎	96	92
실시에 16	F	2.4%	◎	◎	◎	-8.1	-8.3	-8.7	-8.1	-8.3	△	◎	96	91
실시에 17	G	2.4%	◎	○	○	-8.2	-8.4	-8.7	-8.1	-8.2	△	◎	96	91
실시에 18	H	2.7%	◎	◎	◎	-7.9	-8.3	-8.9	-8.0	-8.2	△	◎	94	91
실시에 19	I	2.6%	◎	◎	◎	-7.9	-8.5	-9.0	-8.0	-8.5	△	◎	94	91
실시에 20	J	2.6%	◎	◎	◎	-7.9	-8.1	-8.8	-7.9	-8.0	△	◎	93	90
비교예 8	K	3.2%	△	△	△	-7.9	-8.1	-8.7	-7.8	-7.8	△	△	93	88
비교예 9	L	3.7%	○	○	○	-7.8	-8.1	-8.7	-7.8	-8.0	○	○	93	89
비교예 10	M	3.0%	○	○	○	-7.9	-8.0	-8.8	-7.8	-8.1	△	△	96	89
비교예 11	N	2.5%	△	△	△	-7.9	-8.0	-8.8	-7.8	-8.0	◎	◎	93	86
비교예 12	O	5.0%				-7.0	-7.1	-6.8	-5.0	-5.1			80	72
비교예 13	P	3.4%	○	○	△	-7.8	-8.1	-8.9	-8.2	-8.4	△	○	96	90
비교예 14	Q	3.0%	△	△	△	-7.9	-8.3	-8.7	-7.8	-8.1	△	○	93	85

## 평가 결과

## 실시에 21

다음과 같이 제조한 현상 슬리브를 사용한 것을 제외하고는 실시에 1의 방법에 따라 인쇄 시험을 수행하고, 그 결과를 표 6에 기재하였다.

흑연: 100 중량부

[쇼와 덴코사(Showa Denko Co.) 제;

UFG-10; 흑연화도 100%; 세로 직경 5  $\mu\text{m}$ ; 두께 0.5  $\mu\text{m}$  이하]

레졸형 페놀 수지: 100 중량부

구형 폴리에틸렌 입자: 4 중량부

(양으로 대전, 평균 입도 2  $\mu\text{m}$ )

상기 코팅 재료들을 부틸 알코올 76 중량부와 혼합하고, 혼합물을 매질 입자로서 직경 20  $\mu\text{m}$ 의 볼을 함유하는 볼 밀 중에서 10 시간 동안 분산시켰다. 이어서, 볼을 64 메쉬 체로 제거하여 모액(고형분 함량: 24 중량%)을 얻었다.

모액에 부틸 알코올 20 중량부를 첨가하여 코팅액(고형분 함량: 20 중량%)을 얻었다. 이 코팅액을 직경 20 mm의 알루미늄 실린더 외부 표면에 침지법을 이용하여 두께 10  $\mu\text{m}$ 로 도포하였다. 도포된 실린더를 고온 공기 건조로 중에 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 고화시킨 후, 현상 슬리브를 얻었다. 코팅의 표면 조도(Ra)는 2.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

## 비교예 15

토너 K를 사용한 것을 제외하고는 실시에 21의 방법에 따라 수행하였다. 인쇄를 수행하여 그 결과를 표 6에 기재하였다.

[표 6]

	토너 번호	도트 재현성	환산 방지	토너 대전 (mC/kg)					슬리브 상의 토너 도포 (mg/cm <sup>2</sup> )
				초기	3분 후	5시간 후	방치후	방치한 후 3분 후	
실시에 21	A	◎	◎	-8.5	-8.7	-8.7	-8.5	-8.7	1.75
비교예 15	K	△		-7.7	-8.1	-8.6	-7.7	-7.7	1.80

## 실시에 22

레이저 비임 프린터(LBP-A308 : 캐논사 제)를 사용하고, 전사지 위의 토너 상을 제7도에 도시된 가열 및 가압 수단에 의해 정착시킨 것을 제외하고는 실시에 11의 방법에 따라 수행하였다. 인쇄를 수행하여 그 결과를 표 7에 기재하였다.

레이저광을 사용하여 -600 V의 1차 대전으로 정전하상을 형성하였다. 교류 바이어스( $f = 1,800 \text{ Hz}$ ,  $V_{pp} = 1,600 \text{ V}$ ) 및 직류 바이어스( $V_{CD} = -500 \text{ V}$ )를 현상 슬리브에 인가하였다. OPC 감광 드럼, 및 자석을 갖는 슬리브 위의 토너중 사이의 간격( $300 \mu\text{m}$ )을 설정하였다. 정전하상을 역전 현상계로 현상하여 토너 상을 형성하였다.

제 7도의 가열 정착 수단에서, 각각의 열 발생기(71) 및 온도 감지 부재(74)의 표면 온도를  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 로, 열 발생기(71) 및 압축 롤러(78) 사이의 전체 압력을  $6 \text{ kg}$ 으로, 압축 롤러(78) 및 피막(75) 사이의 넓을  $3 \text{ mm}$ 로, 및 압축 롤러(78)의 공전을  $38\text{mm}/\text{초}$ 로 설정하였다.

내열성 시이트(75)로는, 저항이 낮은 방출층을 갖는  $50 \mu\text{m}$  두께의 폴리이미드피막을 사용하였고, 상기 방출층은 도전성 재료가 분산되어 있는 PTP에 구성되며, 전사지(79)와 접촉되어 위치한다.

상기 조건하에서, 정상 온도 및 습도 환경( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ \% RH}$ )에서 역전 현상계에의해 8 장(A4, 가로로 금지함)/분의 인쇄 속도로 6,000 장에 연속 인쇄 시험을 수행하였다. 얻어진 화상을 하기 항목에 대해 평가하였다. 내구성을 평가하기 위해 정착 피막의 표면에 대해서도 관찰하였다.

## [A] 출력 화상 평가

## (1) 오프셋 방지성

이 특성은 약 5 % 화상 면적의 시료 화상을 사용하여 6,000 장 인쇄 후 화상 얼룩의 빈도수로 측정하였다.

◎: 우수 (발생하지 않음)

○: 양호 (거의 발생하지 않음)

△: 준수

×: 불량

## (2) 화상 밀도

이 특성은 6,000 인쇄 후 백지 복사지( $75 \text{ g}/\text{m}^2$ ) 위의 화상 밀도로 측정하였다.

밀도에 있어서는 복사된 백색 화상의 밀도를 0.0로 하여 출력 화상의 상대적 밀도를 맥베스 반사 밀도계(맥베스사 제)로 측정하였다.

◎: 우수 (1.40 초과)

○: 양호 (1.40 내지 1.35)

△: 준수 (1.35 내지 1.00)

×: 불량 (1.00 미만)

## (3) 화질

화상 주위의 토너 산란 흑점 및 화상 조도를 육안으로 검사하였다.

◎: 우수

○: 양호

△: 준수

×: 불량

## [B] 정착 피막의 내구성 평가

## (1) 표면

정착 피막 위의 흠 또는 마멸을 육안으로 검사하였다.

◎: 우수 (발생하지 않음)

○: 양호 (거의 발생하지 않음)

△: 준수

×: 불량

## (2) 잔류 토너의 부착

출력 후 정착 피막 위의 잔류 토너의 부착을 육안으로 검사하였다.

◎: 우수 (발생하지 않음)

○: 양호 (거의 발생하지 않음)

△: 준수

×: 불량

비교예 16 및 17

토너 K 및 L을 사용한 것을 제외하고는 실시예 21의 방법을 수행하였다. 인쇄 시험을 수행하고 그 결과를 표 7에 기재하였다.

[표 7]

	토너 번호	인쇄 화상			정착 필름 내구성	
		오프셋 저항	화상 밀도	화질	표면 상태	잔류 토너 부착
실시예 21	A	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 16	K	△	△	△	△	△
비교예 17	L	○	×	×	△	△

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

토너 입자, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 갖는 토너로 이루어진 정전하상 현상용 현상제에 있어서, 그 토너의 중량 평균 입도가  $12. \mu\text{m}$  이하이고, 입자 수분포에 있어서 입도가  $4.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고 입도가  $10.08 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 각각의 토너 입자가 적어도 중합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 토너 조성물로 형성되어 있으며, 실리카 입자 A가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가  $0.1 \mu\text{m}$  이하이고, 실리카 입자 B가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균 입도가 0.5 내지  $50 \mu\text{m}$ 이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0 \mu\text{m}$  이하인 것이 50% 이하이고 입도가  $100 \mu\text{m}$  이상인 것이 10% 이하이고, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B가 다음 요건, 즉

(a) 실리카 입자 B의 평균 입도  $D_B$ 가 실리카 입자 A의 평균 입도  $D_A$  보다도 10

배 이상 크고,

(b) 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량  $W_B$ 가 실리카 입자 A의 실리콘 오일 처리량  $W_A$  보다도 2배 이상 크고,

(c) 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량(중량 기준)이 실리카 입자 B의 첨가량 보다 3배 이상 큰 것을 충족시키는 것을 특성으로 하는 정전하상 현상용 현상제.

## 청구항 2

제 1항에 있어서, 실리카 입자 A의 실리콘 오일 처리량  $W_A$ 가 오일 처리된 실리카 입자의 중량 기준으로 1 내지 30 중량%이고, 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량  $W_B$ 가 오일 처리된 실리카 입자의 중량 기준으로 30 내지 90 중량%인 현상제.

## 청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량이 0.3 내지 3.0 중량%이고, 토너 입자에 대한 실리카 입자 B의 첨가량이 0.005 내지 0.5 중량%인 현상제.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 실리카 입자 B를 처리하는데 사용된 실리콘 오일의 점도가 실리카 입자 A를 처리하는데 사용된 실리콘 오일의 점도 보다 10배 이상 높은 현상제.

**청구항 5**

제 1항에 있어서 실리카 입자 B는, 실리콘 오일에 의한 si 원자의 양  $W_0$ 와 실리콘 오일로 처리하기 전 매트릭스 실리카 입자에 존재하는 Si 원자의 양  $W_s$ 와의 원자비  $W_s/W_0$ 의 값이 1 내지 10인 현상제.

**청구항 6**

제 1항에 있어서 중합체 성분은 1 mgKOH/g 이상의 산가를 갖는 것인 현상제.

**청구항 7**

제 1항에 있어서 중합체가 분자량 범위가 50,000 미만인 저분자량 중합체 성분과 분자량 범위가 50,000 이상인 고분자량 중합체 성분을 가지며, 저분자량 중합체성분의 산가  $A_{VL}$ 과 고분자량 중합체 성분의 산가  $A_{VH}$ 는 하기 관계식

$$A_{VL} > A_{VH}$$

를 만족시키는 것인 현상제.

**청구항 8**

제 7항에 있어서 중합체가 실질적으로 THF에 불용성인 성분을 함유하지 않고, 중합체의 THF 가용성 성분의 GPC의 크로마토그램에 있어서, 중합체가 분자량  $3 \times 10^3$  내지  $3 \times 10^4$ 의 영역에 메인 피크를 가지며, 분자량  $1 \times 10^5$  내지  $3 \times 10^6$ 의 영역에 서브 피크 또는 Schulter를 가지며, 저분자량 중합체 성분의 산가  $A_{VL}$ 이 21 내지 35 mgKOH/g이고, 또한 고분자량 중합체 성분의 산가  $A_{VH}$ 가 0.5 내지 11 mgKOH/g이고, 또한 그 산가의 차이의 관계가 다음 식

$$10 \leq (A_{VL} - A_{VH}) \leq 27$$

으로 표시되는 것인 현상제.

**청구항 9**

제 7항에 있어서 유리 전이 온도  $T_g$ 가 50 내지 70℃이고, 그 토너 조성물의 저분자량 중합체 성분의  $T_{gL}$ 과 고분자량 중합체 성분의  $T_{gH}$ 의 관계가

$$T_{gL} \geq T_{gH-5}$$

의 범위에 있는 것인 현상제.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 토너 조성물의 유리 전이 온도  $T_g$ 가 55 내지 60℃이고, 그 토너 조성물의 저분자량 중합체 성분의  $T_{gL}$ 과 고분자량 중합체 성분의  $T_{gH}$ 의 관계가

$$T_{gL} \geq T_{gH}$$

의 범위에 있는 것인 현상제.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 토너 조성물이 하기식을 만족시키는 것인 현상제.

$$W_L : W_H = 50 : 50 \text{ 내지 } 90 : 10$$

$$A_{VL} \times (W_L / (W_L + W_H)) \geq A_{VH} \times (W_H / (W_L + W_H)) \times 4$$

$$11 \leq (1 / (W_L + W_H)) (A_{VL}W_L + A_{VH}W_H) \leq 30$$

여기서,  $W_L$ 은 저분자량 중합체 성분의 양(중량%)이고,  $W_H$ 는 고분자량 중합체 성분의 양(중량%)이고,  $A_{VL}$ 은 저분자량 중합체 성분의 산가(mgKOH/g)이고,  $A_{VH}$ 는 고분자량 중합체 성분의 산가(mgKOH/g)이다.

**청구항 12**

제7항에 있어서, 저분자량 및 고분자량 중합체 성분 각각이 적어도 하나의 스티렌계 단량체 성분을 65 중량% 이상 함유하는 것인 현상제.

**청구항 13**

제7항에 있어서, 고분자량 중합체 성분이 다관능성 중합 개시제로 중합된 중합체인 현상제.

**청구항 14**

제7항에 있어서, 고분자량 중합체 성분이 다관능성 중합 개시제와 다관능성 중합 개시제로 중합된 중합체인 현상제.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 실리카 입자 A가 실리콘 오일로 처리되기 전에 유기 표면 처리제로 처리된 것인 현상제.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 토너의 중량 평균 입도가  $10\ \mu\text{m}$  이하이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $4.0\ \mu\text{m}$  이하인 것이 30% 이하이고 입도가  $10\ \mu\text{m}$  이상인 것이 5% 이하인 현상제.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 실리카 입자 B가 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0\ \mu\text{m}$  이하인 것이 30% 이하이고 입도가  $100\ \mu\text{m}$  이상인 것이 5% 이하인 현상제.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 토너의 중량 평균 입도가  $10\ \mu\text{m}$  이하이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $4.0\ \mu\text{m}$  이하인 것이 30% 이하이고 입도가  $10\ \mu\text{m}$  이상인 것이 5% 이하이며, 실리카 입자 B가 그 입자 수 분포에 있어서 입도가  $1.0\ \mu\text{m}$  이하인 것이 30% 이하이고 입도가  $100\ \mu\text{m}$  이상인 것이 5% 이하인 현상제.

**청구항 19**

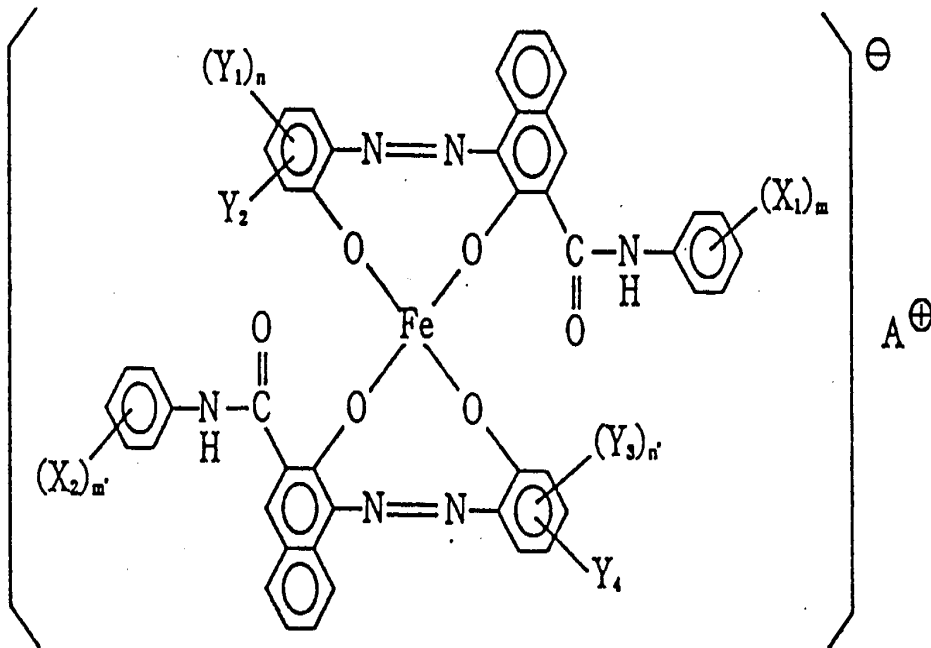
제1항에 있어서, 실리카 입자 A 및 B가 토너 입자의 마찰 전기 특성과 동일한 극성을 갖는 현상제.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 실리카 입자, A 및 B가 음 마찰 전기 특성을 가지며, 토너 입자가 음 마찰 전기 특성을 갖는 현상제.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 토너 입자가 음전하 제어제로서 하기 일반식의 화합물을 함유 하는 것인 현상제.



상기 식에서

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로기 또는 할로겐 원자이고,  $m$  및  $m'$ 은 각각 1 내지 3의 정수이며,  $Y_1$  및  $Y_3$ 은 각각 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 18인 알킬기, 탄소 원자수 2 내지 18인 알케닐기, 술폰아미드, 메실, 술폰산, 카르복실 에스테르, 히드록실기, 탄소 원자수 1 내지 18인 알콕시기, 아세틸아미노기, 렌조일기, 아미노기 또는 할로겐 원자이고,

$n$  및  $n'$ 은 각각 1 내지 3의 정수이며,

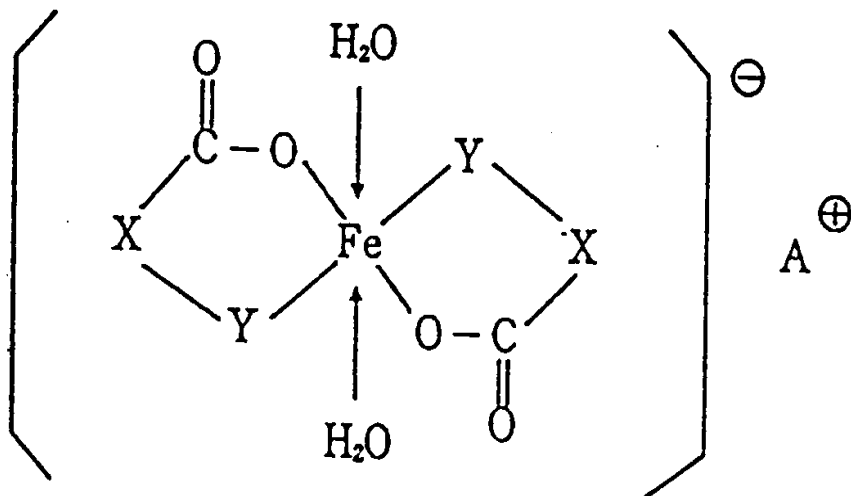
$Y_2$  및  $Y_4$ 는 각각 수소 원자 또는 니트로기이고,

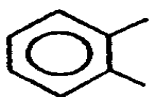
$X_1$  및  $X_2$ ,  $m$  및  $m'$ ,  $Y_1$  및  $Y_3$ ,  $n$  및  $n'$ , 및  $Y_2$  및  $Y_4$ 는 각각 동일 또는 상이 하며,

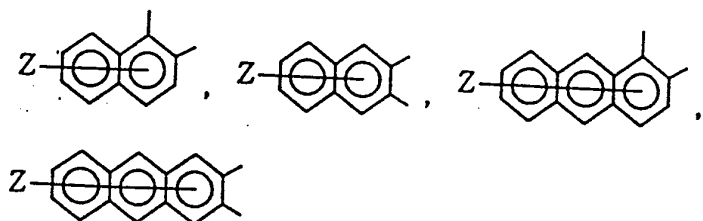
A<sup>+</sup>는 H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 또는 NH<sup>+</sup>, 또는 그의 혼합 이온이다.

청구항 22

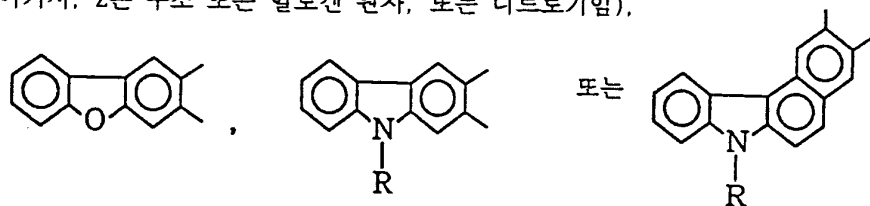
제 20항에 있어서, 토너 입자가 음전하 제어기로서 하기 일반식의 화합물을 함유하는 것인 현상제.



상기 식에서, X는  (알킬기 등의 치환체를 가질 수 있음),



(여기서, Z는 수소 또는 할로겐 원자, 또는 니트로기임),



(여기서, R은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 18인 알킬기 또는 탄소 원자수 2 내지 18인 알케닐기임)이고,

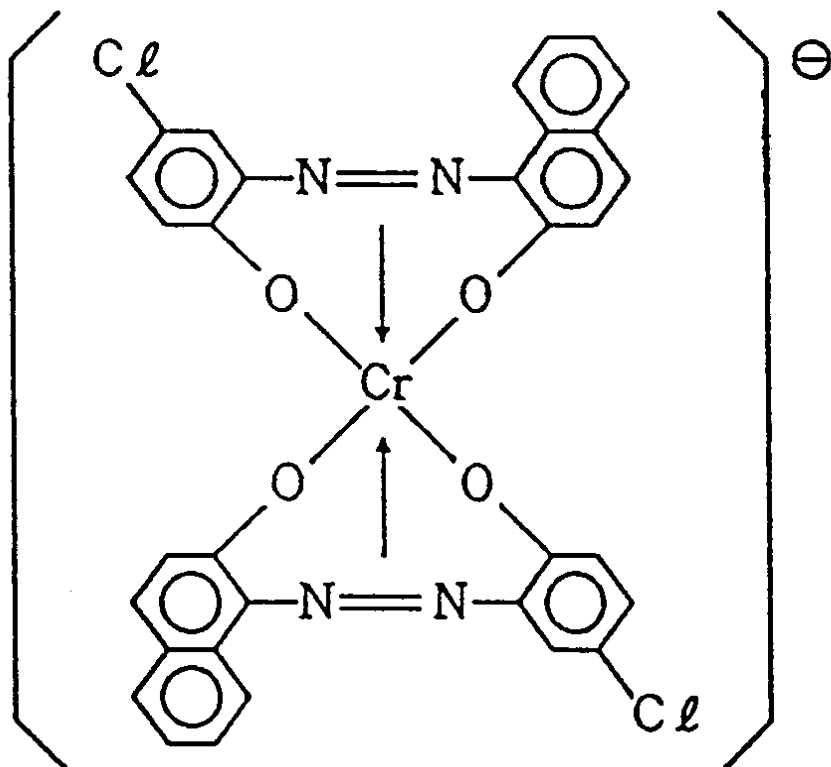


A<sup>+</sup>는 H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, 또는 NH<sup>+</sup>, 지방족 암모늄 또는 그의 혼합 이온이다

청구항 23



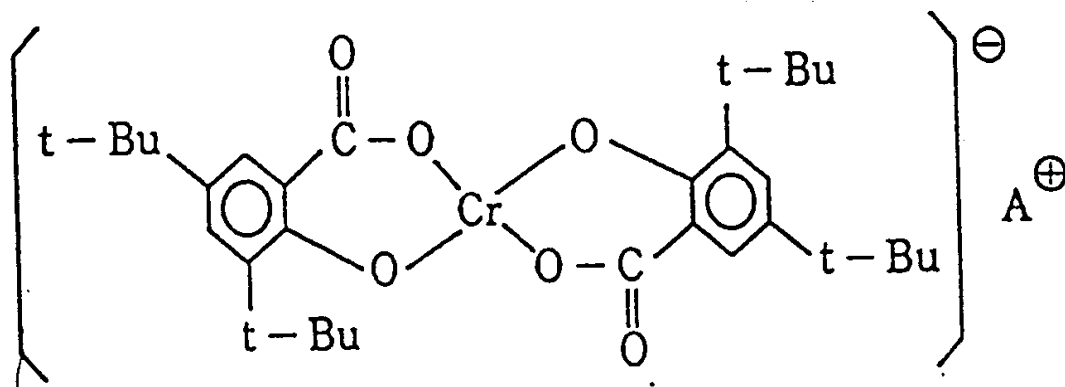
제 20항에 있어서 토너 입자가 음전하 제어제로서 하기 일반식의 화합물을 함유하는 것인 현상제.



상기 식에서,  $A^+$ 는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  또는  $NH_4^+$ , 또는 그의 혼합 이온이다

청구항 26

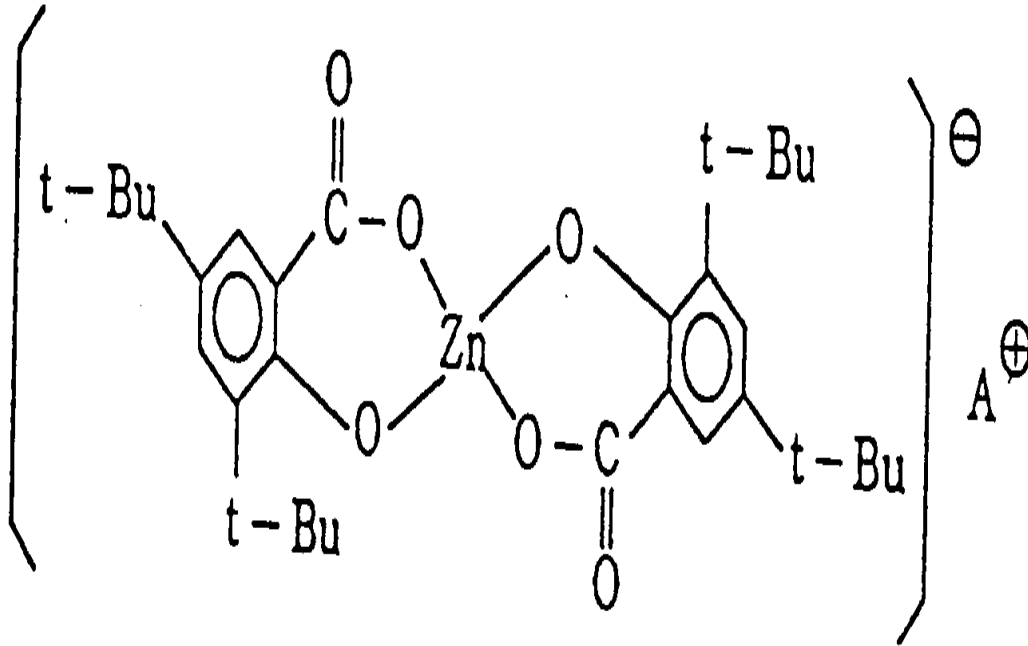
제 20항에 있어서 토너 입자가 음전하 제어제로서 하기 일반식의 화합물을 함유하는 것인 현상제.



상기 식에서, t-Bu는 t-부틸기이고,  $A^+$ 는  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  또는  $NH_4^+$ , 또는 그의 혼합 이온이다.

청구항 27

제 20항에 있어서 토너 입자가 음전하 제어제로서 하기 일반식의 화합물을 함유하는 것인 현상제.



상기 식에서, t-Bu는 t-부틸기이고, A<sup>+</sup>는 H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 또는 그의 혼합 이온이다.

#### 청구항 28

정전하상 담지체를 대전시키고, 대전된 담지체를 노광시켜 그위에 정전하상을 형성시키고, 형성된 화상을 현상제로 현상시켜 토너 상을 형성하고, 임의로 중간 전사 재료를 통해 전사 재료에 토너 상을 전사하고, 이어서 가열 및 가압하여 전사 재료 위에 화상을 정착시키는 것으로 이루어지는 화상 형성 방법에 있어서, 현상제가 토너 입자, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B를 갖는 토너로 이루어지며, 그 토너의 중량 평균 입도가 12.0 μm 이하이고, 입자 수 분포에 있어서 입도가 4.0 μm 이하인 것이 50% 이하이고 입도가 10.08 μm 이상인 것이 10% 이하이고, 각각의 토너 입자가 적어도 중합체 성분 및 대전 제어제를 함유하고 있는 조성물로 형성되어 있으며, 실리카 입자 A가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로 구성되며, 그의 평균입도가 0.1 μm 이하이고, 실리카 입자 B가 실리콘 오일로 처리된 실리카 입자들로구성되며, 그의 평균 입도가 0.5~50 μm이고, 그 입자 수 분포에 있어서 입도가 1.0 μm 이하인 것이 50% 이하이고 100 μm 이상인 것이 10% 이하이고, 실리카 입자 A 및 실리카 입자 B가 다음 요건, 즉

(a) 실리카 입자 B의 평균 입도 D<sub>B</sub>가 실리카 입자 A의 평균 입도 D<sub>A</sub> 보다도 10

배 이상 크고,

(b) 실리카 입자 B의 실리콘 오일 처리량 W<sub>B</sub>가 실리카 입자 A의 실리콘 오일 처리량 W<sub>A</sub> 보다도 2배 이상 크고,

(c) 토너 입자에 대한 실리카 입자 A의 첨가량(중량 기준)이 실리카 입자 B의첨가량 보다 3배 이상 큰 것을 충족시키는 것을 특성으로 하는 화상 형성 방법.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 상기 현상제가 제2항 내지 27항 중 어느 한 항에 기재된 현상제인 방법.

#### 청구항 30

제28항에 있어서, 상기 정전하상 담지체가 바이어스된 접촉형 대전 수단으로 대전되는 것인 방법.

#### 청구항 31

제30항에 있어서, 상기접촉형 대전 수단이 대전 롤러로 이루어진 것인 방법.

#### 청구항 32

제30항에 있어서, 상기 접촉형 대전 수단이 대전 브러쉬로 이루어진 것인 방법.

#### 청구항 33

제30항에 있어서, 상기 접촉형 대전 수단이 대전 블레이드로 이루어진 것인 방법.

#### 청구항 34

제28항에 있어서, 상기 현상제가 현상제 담지체에 의해 담지되고, 상기 현상제 담지체는 적어도 기판과 이 기판의 표면을 코팅하는 코팅층으로 이루어지며, 상기 코팅층은 (i) 고상 윤활제, 도전성 부여제 또는 고상 윤활제 및 도전성 부여제의 혼합물 및 (ii) 결합제 수지로 이루어지는 코팅제로 형성되는 것인 방법.

#### 청구항 35

35. 제28항에 있어서, 상기 토너 상이 바이어스된 전사 롤러에 의해 상기 전사 재료에 전사되는 방법.

#### 청구항 36

제28항에 있어서, 상기 토너 상이 바이어스된 전사 벨트에 의해 상기 전사 재료에 전사되는 방법.

#### 청구항 37

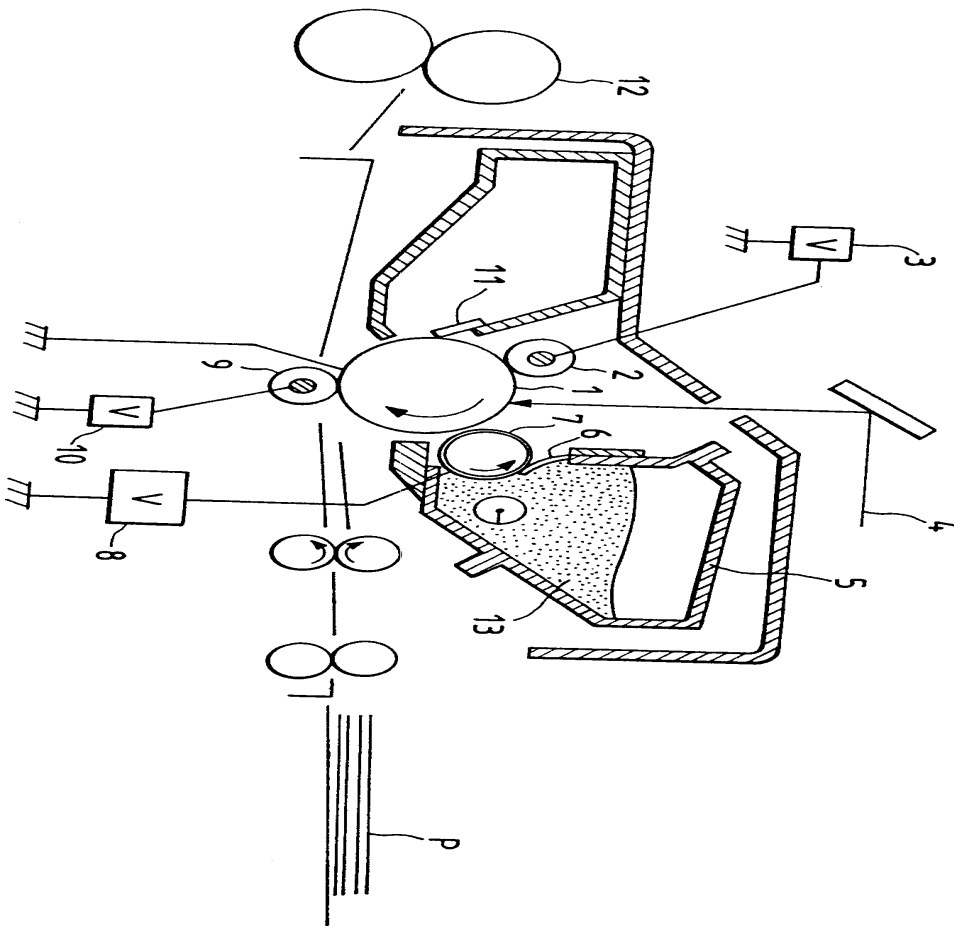
제28항에 있어서, 상기 전사 재료 상의 토너 상이 가열 롤러 및 가압 롤러로 이루어진 가열-가압 정착 수단에 의해 정착되는 방법.

#### 청구항 38

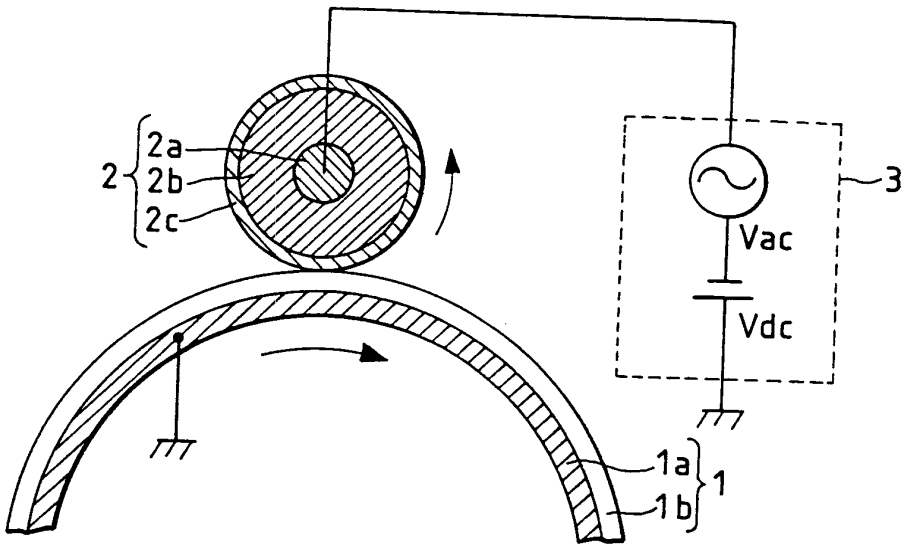
제28항에 있어서, 상기 전사 재료 상의 토너 상은 필름을 통해 정착되고 지지되는 선형 가열 부재에 의해 정착되는 방법.

### 도면

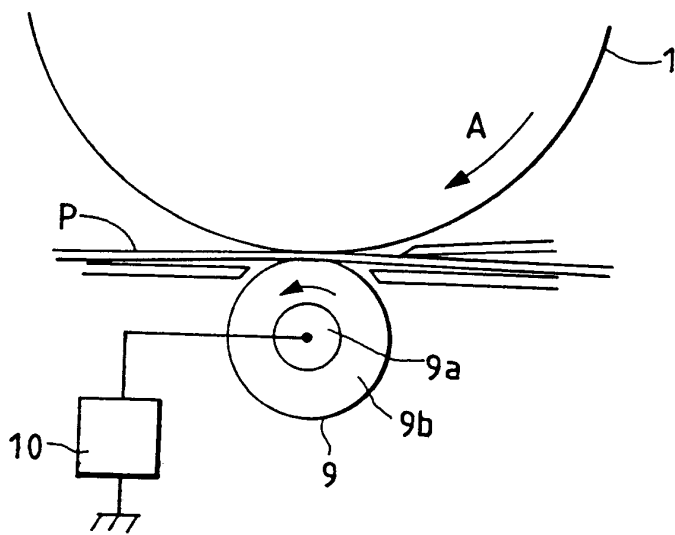
#### 도면1



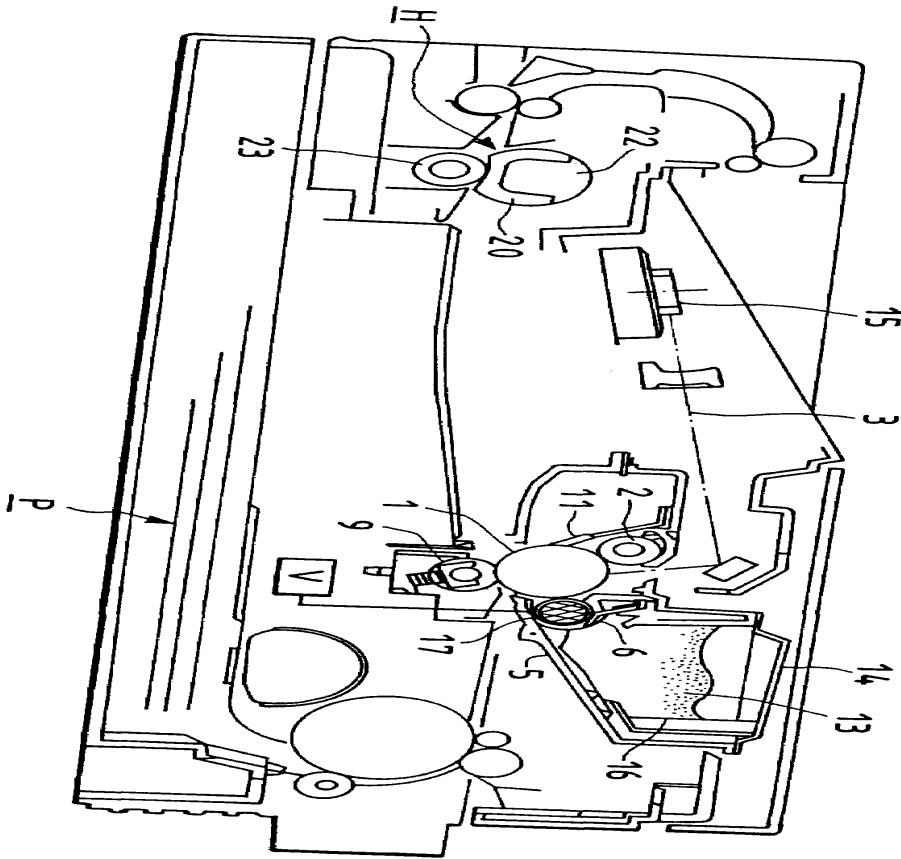
도면2



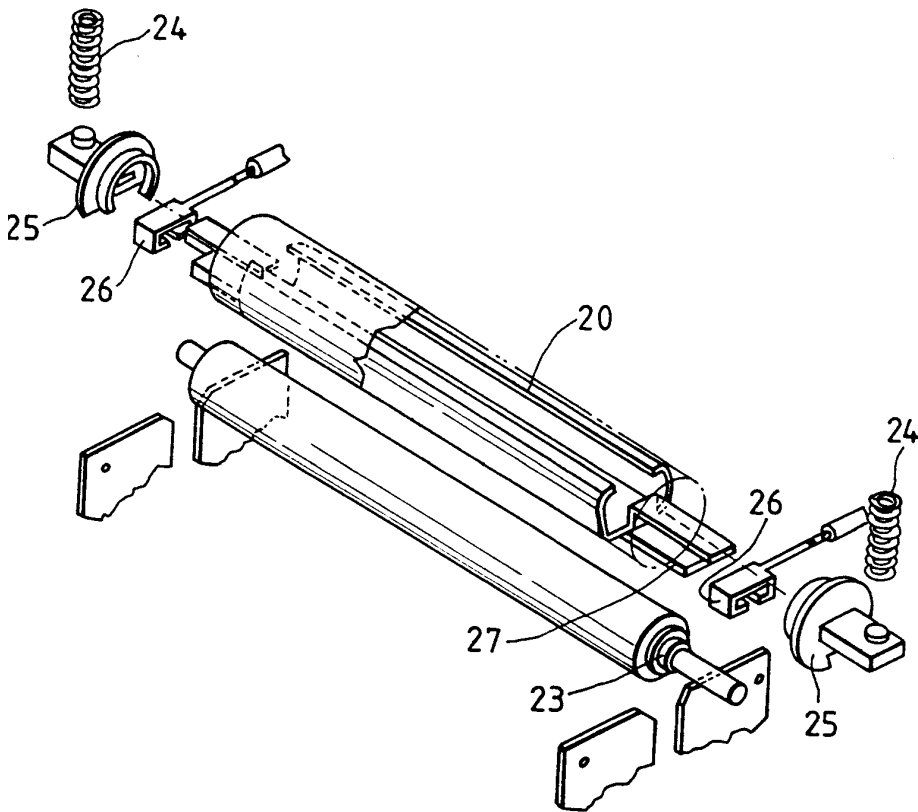
도면3



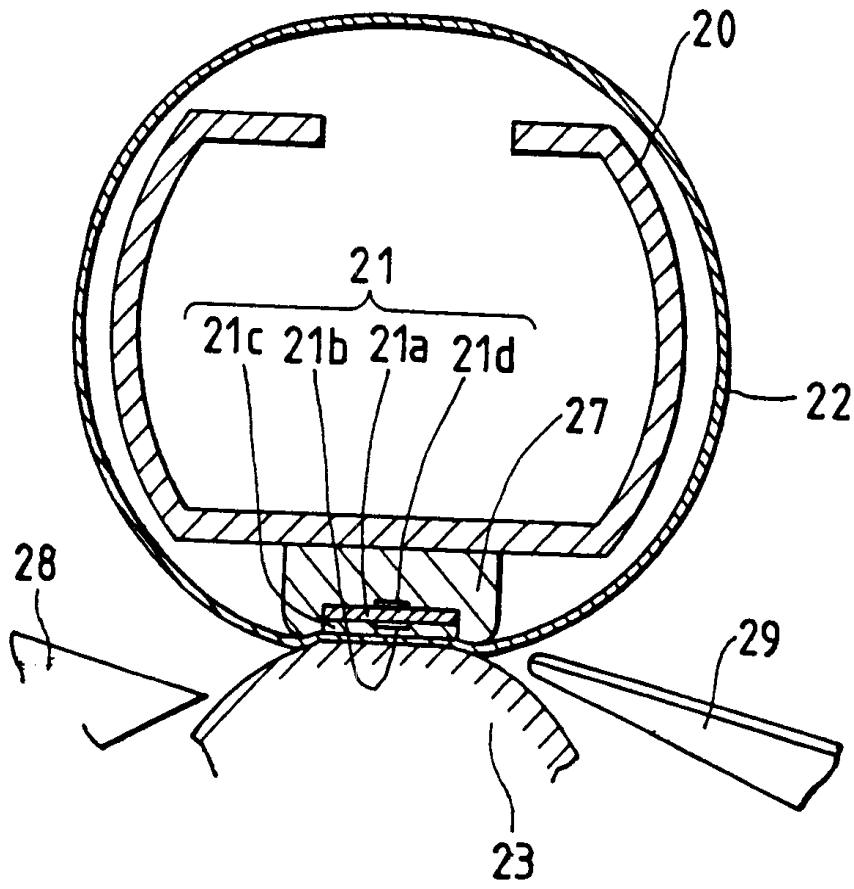
도면4



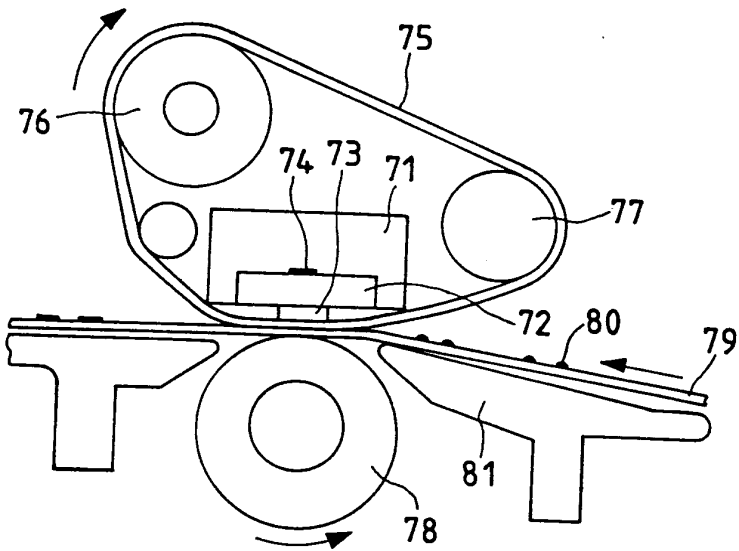
도면5



도면6



도면7



도면8

