



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월06일
(11) 등록번호 10-1171033
(24) 등록일자 2012년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/083 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7011030
(22) 출원일자(국제) 2008년10월29일
심사청구일자 2010년05월20일
(85) 번역문제출일자 2010년05월20일
(65) 공개번호 10-2010-0070373
(43) 공개일자 2010년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/070147
(87) 국제공개번호 WO 2009/057807
국제공개일자 2009년05월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-283188 2007년10월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002148902 A
KR1020060041298 A
JP2003195560 A
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
(72) 발명자
히로코 슈이찌
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
도조 다다시
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박충범

심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 **자성 토너**

(57) 요약

결착 수지, 자성체를 적어도 함유하는 자성 토너 입자를 함유하는 자성 토너이며, 상기 자성 토너는 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시켜 자성체를 용해시키는 시험에 있어서, 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율을 S_3 (질량%), 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율을 S_{15} (질량%), 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분부터 30분까지의 자성체의 용해량($V_{15 \rightarrow 30}$)에 대한 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분부터 15분까지의 자성체의 용해량($V_{3 \rightarrow 15}$)의 비율을 $S_c(=V_{3 \rightarrow 15}/V_{15 \rightarrow 30})$ 로 하였을 때, 하기 식을 만족하고,

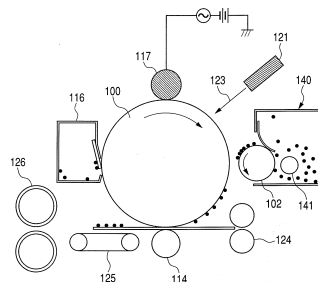
$$0.5 \leq S_3 \leq 1.0$$

$$4.0 \leq S_{15} \leq 8.0$$

$$1.2 \leq S_c [= (S_{15} - S_3) / (S_{30} - S_{15})] \leq 1.0$$

상기 자성 토너의 25℃, 주파수 1.0×10^4 Hz에 있어서의 유전 정접($\tan \delta$)이 2.0×10^{-3} 이상 1.5×10^{-2} 이하의 범위인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

마고메 미찌히사

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

야나세 에리쵸

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

마쯔이 다카시

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

사노 도모히사

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

사카기바라 아끼라

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

스즈무라 요시따카

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

결착 수지, 자성 산화철을 적어도 함유하는 자성 토너 입자를 함유하는 자성 토너이며, 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시켜 자성 산화철을 용해시키는 시험에 있어서, 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분 시점에서의 자성 산화철 총 함유량에 대한 자성 산화철의 용해율을 S_3 (질량%), 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분 시점에서의 자성 산화철 총 함유량에 대한 자성 산화철의 용해율을 S_{15} (질량%)로 하였을 때, S_3 및 S_{15} 가 하기 식을 만족하고,

$$0.5 \leq S_3 \leq 10$$

$$40 \leq S_{15} \leq 80$$

염산에 자성 토너를 분산시킨 후 30분 시점에서의 자성 산화철 총 함유량에 대한 자성 산화철의 용해율을 S_{30} (질량%)으로 하였을 때, $(S_{15}-S_3)/(S_{30}-S_{15})$ 로 나타내어지는, 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분부터 30분까지의 자성 산화철의 용해량에 대한 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분부터 15분까지의 자성 산화철의 용해량의 비율 S_c 가 하기 식을 만족하고,

$$1.2 \leq S_c [= (S_{15}-S_3) / (S_{30}-S_{15})] \leq 10$$

상기 자성 토너의 25℃, 주파수 1.0×10^4 Hz에 있어서의 유전 정접($\tan \delta$)이 2.0×10^{-3} 이상 1.5×10^{-2} 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 5mol/l 염산에 상기 자성 토너를 분산시킨 후 30분 시점에서의 자성 산화철 총 함유량에 대한 자성 산화철의 용해율 S_{30} 이 80질량% 이상인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자성 토너의 평균 원형도가 0.960 이상인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 자성 토너에 함유되는 자성 산화철이 소수화 처리되어 있는 자성 산화철인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 자성 토너의 자장 79.6kA/m(1000에르스텝)로 착자하였을 때의 잔류 자화가 $2.5 \text{Am}^2/\text{kg}$ 이하인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 자성 토너의 자장 79.6kA/m(1000에르스텝)로 착자하였을 때의 자화 강도가 $23.0 \text{Am}^2/\text{kg}$ 이상 $33.0 \text{Am}^2/\text{kg}$ 이하인 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 자성 토너 입자가 수계 매체 중에서 제조된 것을 특징으로 하는 자성 토너.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 토너 입자가 현탁 중합법으로 제조된 것을 특징으로 하는 자성 토너.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 전자 사진법, 정전 기록법, 정전 인쇄법 또는 토너 제트 방식 기록법을 이용한 기록 방법에 사용되는 토너에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 사진법으로서는 다수의 방법이 알려져 있지만, 일반적으로는 광 도전성 물질을 이용하여, 다양한 수단에 의해 정전하 상 담지체(이하, 「감광체」라고도 함) 상에 정전 잠상을 형성하고, 계속해서 상기 잠상을 토너에 의해 현상을 행하여 가시상으로 한다. 또한 필요에 따라서 종이 등의 기록 매체에 토너상을 전사한 후, 열 혹은 압력 등에 의해 기록 매체 상에 토너 화상을 정착하여 복사물을 얻는 것이다. 이와 같은 화상 형성 장치로서는, 복사기, 프린터 등이 있다.

[0003] 이들 프린터나 복사기는 최근 아날로그로부터 디지털로의 이행이 진행되고, 콤팩트화, 에너지 절약화가 진행되고 있다. 또한 최근 프린터의 콤팩트화가 진행됨으로써, 설치 장소에 관한 제한도 적어지고, 사용 환경도 다양해졌다. 그로 인해 여러 가지 환경에 있어서도 시간 경과에 따라 화상 결함이 적고, 고화질을 유지할 것이 요구되고 있다.

[0004] 토너를 현상하는 방법에 있어서는, 캐리어를 필요로 하지 않고, 장치의 소형화에 유리한 점에서 자성 토너를 사용한 자성 1성분 현상 방식이 바람직하게 사용된다. 자성 1성분 현상 방식에 사용하는 자성 토너 중에는 미분말 현상의 자성 분체나, 왁스 등이 상당량 혼합 분산되어 있으므로, 상기 자성체 및 왁스, 결합 수지의 존재 상태가 토너의 정착성, 유동성, 환경 안정성 및 마찰 대전성 등의 특성에 크게 영향을 미친다.

[0005] 1성분 현상 방식에 있어서는, 현상 슬리브와 규제 부재와의 간극에 토너를 통과시킴으로써 대전을 부여시키고 있다. 이때 토너에는 큰 응력이 가해지므로, 토너 모체로 이후에 첨가된 처리제가 토너에 매몰 또는 탈리되거나, 토너 모체가 부서지거나, 표면에 존재하는 자성체 미분말이 유리하는 등의 소위 토너 열화라는 문제가 발생한다.

[0006] 이러한 열화가 진행되면, 반복해서 사용된 경우에, 대전량이 저하되거나, 발생한 미분말이나 자성체 미분말이 현상 슬리브나 규제 부재에 고착함으로써 대전 불량에 수반하는 화상 결함이 일어나기 쉬워진다.

[0007] 특허문헌 1에서는, 이러한 현상을 방지하기 위해 토너를 구형화하여 표면 평활성을 높임으로써, 자성 토너의 내구성을 향상시키는 시도도 이루어지고 있다. 그러나 이 방법에 있어서는, 환경 변동 등에 의한 대전 특성의 안정화에는 아직 과제를 남기고 있다.

[0008] 또한 이러한 토너 표면에 존재하는 자성체의 존재에 수반하는 화상 특성의 열화에 관해서는, 토너 구조의 면에서도 몇 가지의 제안이 이루어지고 있다.

[0009] 예를 들어, 특허문헌 2나 특허문헌 3에서는, 입자 내부의 특정 부분에만 자성체 입자가 함유되어 있는 특수한 토너에 대한 보고가 있다. 구체적으로는, 코어 입자 제조 후 자성체를 건식 부착시키고, 그 후 셀층을 형성하는 몇 단계의 공정에 의해 제조되는 압력 정착용 토너이며, 토너 중간층에만 자성체가 존재하는 것이다. 또한, 특허문헌 4에서는 토너 입자 표면 부근에 자성체 입자가 존재하지 않는 수지층이 일정량 이상의 두께로 형성되어 있는 구조의 토너에 대한 보고도 있다.

[0010] 그러나, 이와 같은 형태의 토너에서는, 예를 들어 평균 입경이 9 μ m 이하로 작은 경우, 고화질화를 달성하는 면에서 몇 가지 과제가 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 토너 표면의 자성체의 노출량이 거의 없는 토너는 높은 대전량을 갖지만 고속기에 의한 다수매의 화상 형성, 특히 저습 환경 하에서의 다수매의 화상 형성에 의해 차지 업이 발생하고, 그 결과 화상 농도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 이러한 토너에서는, 높은 대전량을 갖는 토너를 얻을 수 있지만, 화상 상의 토너층이 보다 조밀하게 되어 도트 재현성이 저하된다. 즉, 토너가 비산하거나, 꼬리끝기(trailing edge)가 발생하거나, 선 폭이 지나치게 두꺼워지는 화질의 저하를 초래하게 된다.

[0011] 또한 토너 중에 존재하는 자성체의 층에 의해 이형체 등의 스며나오미가 저해되게 되고, 저온 정착성을 악화시키거나, 이형체의 저하에 수반하는 정착 부재의 오염이 발생하는 등의 문제도 초래하기 쉬워진다.

[0012] 또한, 특허문헌 5나 특허문헌 6에서는, 자성체의 분산성을 제어함으로써 유전 정접이나 유전율 등의 토너 물성을 일정 범위로 제어함으로써, 대전 특성을 제어하여, 화상 농도나 토너 소비량, 화상 열화를 억제하려고 시도

하고 있다. 그러나, 토너 중의 자성체의 존재 상태를 토너 전체에 분산시키는 경향이 있어, 토너 표면의 노출 억제에는 불리한 방향이며, 특히 엄격한 환경에 있어서의 화상 불량 억제에는 아직 개량의 여지가 남아 있다.

[0013] 또한, 특허문헌 7에서는 토너에 사용하는 자성체의 표면성과 형상을 제어하여, 고속 시스템에 있어서의 현상성, 내구성 향상을 도모하고 있다. 그러나, 토너 중의 자성체 존재 상태를 토너 전체에 분산시키는 경향이 있어, 토너 표면의 노출 억제에는 불리한 방향이며, 특히 엄격한 환경에 있어서의 화상 불량의 억제에는 아직 개량의 여지가 남아 있다.

[0014] 또한, 특허문헌 8에서는, 토너 입자의 표면에 있어서의 자성체의 노출을 억제하면서, 많은 자성체가 표면 근방에 편재하고 있는 토너 입자를 소정량 이상 함유하는 토너가 제안되어 있다. 그러나, 개개의 자성체 입자의 분산 상태에 대해 검토한 결과, 편재하는 자성체에 의해 형성되는 자성체 고농도 영역에 있어서의 자성체의 분산 상태에 관해서는 충분하다고는 할 수 없는 것이었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평11-295925호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 소60-003647호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 소63-089867호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평7-209904호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2005-157318호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2005-265958호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2003-195560호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2005-107520호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은, 상술한 바와 같은 문제점을 해결한 토너를 제공하는 것에 있다.

[0017] 구체적으로는, 환경 변동의 영향을 받기 어렵고, 안정된 화상 농도를 얻을 수 있고, 화상 결함의 발생을 억제할 수 있는 자성 토너를 제공하는 것에 있다.

[0018] 또한 본 발명의 또 다른 목적은, 저온 환경과 같은 대전성의 제어에 상당히 불리한 환경 하에 있어서도 화상 불량 발생을 억제할 수 있는 자성 토너를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은, 결착 수지, 자성체를 적어도 함유하는 자성 토너 입자를 함유하는 자성 토너이며,

[0020] 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시켜 자성체를 용해시키는 시험에 있어서, 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율을 S_3 (질량%), 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율을 S_{15} (질량%)로 하였을 때, S_3 및 S_{15} 가 하기 식을 만족하고,

$$0.5 \leq S_3 \leq 10$$

[0021] $40 \leq S_{15} \leq 80$

[0022] 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 30분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율을 S_{30} (질량%)으로

하였을 때, $(S_{15}-S_3)/(S_{30}-S_{15})$ 로 나타내어지는 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분부터 30분까지의 자성체의 용해량에 대한 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분부터 15분까지의 자성체의 용해량의 비율 S_c 가 하기 식을 만족하고,

$$1. 2 \leq S_c [= (S_{15}-S_3) / (S_{30}-S_{15})] \leq 10$$

상기 자성 토너의 25℃, 주파수 1.0×10^4 Hz에 있어서의 유전 정접($\tan \delta$)이 2.0×10^{-3} 이상 1.5×10^{-2} 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 자성 토너에 관한 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 사용 환경에 따르지 않고 저온 정착성이 우수하며, 안정된 화상 농도를 얻을 수 있고, 화상 결함의 발생을 억제할 수 있는 자성 토너를 얻을 수 있다. 특히 저온 환경과 같은 가혹한 환경 하에 있어서도 화상 결함의 발생을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 사용한 화상 형성 장치의 일례를 도시하는 도면이다.

도 2는 현상부의 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 있어서의 토너의 염산 용출에 대해 상세하게 설명한다.

5mol/l 염산에 자성 토너를 분산한 경우, 토너 중의 염산에 용해되는 성분이 염산 중에 추출된다. 자성체로서 자성 산화철을 함유하는 자성 토너에 있어서는, 추출되는 주성분은 자성 산화철이다. 그 밖에 사용되고 있는 하전 제어제 및 착색제가 염산에 가용인 경우에는 이들도 추출되지만, 통상 자성 산화철의 함유량이 다른 성분과 비교하여 매우 많기 때문에, 추출 성분은 대부분이 자성 산화철에 유래하는 것이 된다.

본 발명에 있어서는 염산으로 추출하는 시간을 변경함으로써, 토너의 최표면으로부터 내부로의 자성체의 존재 상태를 추정할 수 있다. 즉, 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분 시점까지 추출되는 것은 토너의 최표면 부분에 존재하는 자성체이다. 그리고, 15분 시점까지 추출되는 자성체량은 표면 근방으로부터 토너 중심을 향해 존재하는 자성체이며, 30분 시점까지 추출되는 자성체량은 또한 토너 중심을 향해 존재하는 자성체이다.

본 발명에 있어서, 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율(S_3)은 0.5질량% 이상 10질량% 이하이다. 그리고, 바람직하게는 5질량% 이하이다. 이와 같이 최표면 부분에 존재하는 자성체량이 적기 때문에, 자성체에 의한 흡습의 영향을 거의 받지 않게 되므로, 토너로서 환경 안정성이 우수한 대전 특성을 얻을 수 있다. 또한, 자성 1성분 현상 방식에 있어서 현상 슬리브와 규제 부재간의 응력을 받은 경우라도, 유리 자성체의 발생을 저감시킬 수 있어, 유리 자성체에 의한 토너 담지체체의 오염을 억제하는 것이 가능해진다. S_3 이 0.5질량% 미만이면, 누출 부위로서 작용하는 저저항 성분인 자성체가 토너 입자의 최표면에 거의 존재하지 않기 때문에, 저습 환경 하에서의 차지 업이 발생하기 쉬워지고, 안정된 대전 특성을 얻을 수 없게 된다. 또한 S_3 이 10질량%보다 커지면, 고습 환경 하에서 대전량이 저하되기 쉬워, 환경 안정성이 저하되어 버린다. 또한, 유리 자성체량의 증가를 억제하는 것이 어려워지므로, 도트 재현성 등 화질의 저하를 초래하기 쉬워진다.

본 발명에 있어서, 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율(S_{15})은 40질량% 이상 80질량% 이하이다. 그리고, 바람직하게는 45질량% 이상 75질량% 이하이다. S_{15} 는 토너 표면 근방에 존재하는 자성체량에 대응한다. 본 발명에 있어서는, S_{15} 가 상기 범위 내로 될 정도로 토너 표면 근방에 자성체를 편재시킴으로써, 내용력성을 비약적으로 향상시키는 것이 가능해진다.

또한, 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 15분부터 30분까지의 자성체의 용해량에 대한 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 3분부터 15분까지의 자성체의 용해량의 비율 $S_c [= (S_{15}-S_3)/(S_{30}-S_{15})]$ 는 1.2 이상 10 이하이며, 바람직하게는 1.5 이상 8 이하이다. 용해량의 비율 S_c 는 표면 근방에 존재하는 자성체의 양과, 표면층 근방으로부터 보

다 내측에 존재하는 자성체의 양과의 비율을 나타내고 있다. S_c 가 작은 경우, 특히 1에 가까워지는 경우에는, 자성체가 표면 근방으로부터 내부에 걸쳐서 균일하게 분포하고 있는 것을 의미한다. 한편, S_c 가 큰 경우는, 보다 표면 부분에 자성체가 국재화하고 있는 상태에 대응하고 있다. 본 발명에 있어서는, 이 표면 근방에서의 자성체의 존재 상태를 나타내는 S_c 를 제어하는 것이 중요하여, 이 값을 적정화함으로써, 토너의 내응력성과 고화질 안정화, 나아가 정착성의 양립을 달성하는 것이다.

[0033] S_{15} 가 40질량% 미만 및 S_c 가 1.2 미만이 되면, 표면 근방에 존재하는 자성체량이 적거나, 또는 표면 근방에서의 존재 상태가 균일화됨으로써, 토너의 내응력성이 저하되어, 장기 사용에 의해 토너 열화를 일으키기 쉬워진다. 또한 S_{15} 가 80질량% 초과 및 S_c 가 10 초과로 되면, 표면 근방에 자성체가 집중하므로, 이형제 등의 토너 표면으로의 스며나옴이 저해되게 되어, 저온 정착성의 악화나 이형성의 악화에 수반하는 정착 부재의 오염을 발생하기 쉬워진다.

[0034] 또한, 5mol/l 염산에 자성 토너를 분산시킨 후 30분 시점에서의 자성체 총 함유량에 대한 자성체의 용해율 S_{30} 은 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 이 경우에는, 자성체의 표면층으로의 치우침이 적당하고, 고온 환경 하에서의 내응력성이 보다 양호해진다.

[0035] 본 발명에서는, 상술한 염산 용출에서 나타낸 바와 같이 자성체를 토너 표면으로부터 어느 일정 거리에 편재시킴으로써 대전 균일성을 고도로 제어하고 있다. 또한 자성체의 토너 표면에서의 노출 억제와 왁스 등을 자성체가 형성하는 셸의 내측에 내포화하고, 환경 안정성도 높이는 것을 가능하게 하고 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 있어서는, 염산으로 자성체를 용해하였을 때의 용출 비율을 제어한 다음에, 25℃, 주파수 1.0×10^4 Hz에서 측정된 토너의 유전 정점($\tan \delta$)을 2.0×10^{-3} 이상 1.5×10^{-2} 이하의 범위로 제어하고 있다. 유전 정점을 상기 범위로 함으로써, 환경에 의존하지 않는 대전의 안정성 및 균일성을 얻을 수 있다. 유전 정점의 값은 3.0×10^{-3} 이상 1.0×10^{-2} 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0037] 자성체와 같은 도전 물질과 절착 수지와 같은 비도전 물질에서는, 인가된 교류 전기장에 대한 추종성이 상이하 다. 그로 인해, 본 발명과 같이 자성체가 토너 중의 일정한 영역에 편재하고 있는 경우, 자성체가 전체에 분산 되어 있는 경우에 비해 토너가 유전 분극되기 어려워져, 유전 정점의 값은 커진다고 생각된다.

[0038] 그러나, 본 발명의 자성 토너는 자성체가 편재하고 있음에도 불구하고, 비교적으로 작은 유전 정점을 갖는 것이다. 이 이유는 자성체의 각 입자가 가능한 한 1차 입자까지 미세 분산한 후에, 자성체가 토너 중에 편재하고 있고, 또한 토너 입자간에 있어서도 자성체의 분산 상태의 편차가 작다는 특수한 분산 상태를 갖고 있기 때문이라고 발명자들은 생각하고 있다.

[0039] 이와 같이 자성체가 셸 구조를 갖도록 편재하고, 또한 개개의 자성체 입자에 착안하면, 각각의 자성체가 1차 입자로서 분산되어 있고, 또한 각 토너 입자간의 자성체의 분포 상태에 차가 없이 분산시킴으로써 토너의 자기적 구속력, 및 대전성의 균일 안정화가 도모된다. 또한, 저온 저습 환경과 같은 대전성의 제어에 불리한 조건에 있어서도 흐려짐과 같은 화상 폐해의 발생이 억제되고, 또한 고온 고습 하에 있어서도 양호한 도트 재현성을 유지할 수 있다.

[0040] 토너의 유전 정점이 2.0×10^{-3} 미만인 경우, 자성체가 토너 중의 전체에 균일 분산되어 있는 상태에 있는 것이라 생각되고, 자성체의 편재화에 의해 얻어지는 내응력성이 저하된다. 이로 인해, 환경 변동에 따르지 않는 대전의 균일 안정성이나 내응력성이 떨어져, 흐려짐 등의 화상 폐해가 일어나기 쉽고, 도트 재현성도 저하된다.

[0041] 또한, 토너 중에서 자성체가 편재하고 있지 않기 때문에, 환경 변동의 영향을 받기 쉬워져, 보존성 등의 시간의 경과에 따른 안정성이 떨어진다.

[0042] 토너의 유전 정점이 1.5×10^{-2} 를 초과하는 경우, 자성체가 과도하게 편재하고 있거나, 혹은 토너 중에서의 자성체가 1차 입자로 분산되어 있지 않거나, 혹은 토너 입자간에 있어서의 분산 상태가 불균일하다고 생각된다. 이 경우, 과도하게 대전되기 쉬워져 흐려짐 등에 폐해를 미치기 쉽다. 또한, 정착시의 왁스의 스며나옴을 저해하므로, 저온 정착성이 떨어진다. 또한, 토너 사이에서의 자기적 구속력이나 대전성 편차가 많아져 대전의 균일성이 떨어진다. 그 결과, 가혹한 환경 하에 있어서의 화상에 폐해를 일으키기 쉽다.

[0043] 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 자성체를 미세 분산한 상태에서 함유시키는 것이 중요하고, 이를 위해서는,

토너의 제조 과정에 있어서 가능한 한 자성체의 분산성을 높여 두는 것이 중요하다.

- [0044] 또한 본 발명에 있어서는, 토너의 형상을 제어함으로써 더욱 안정된 대전 특성을 갖는 토너가 될 수 있다. 토너가 진구(眞球) 형상에 가까워지는, 즉 원형도를 높임으로써 몇 가지의 효과를 얻을 수 있다. 첫번째 효과는, 균일한 대전량 분포를 얻기 쉬워짐으로써, 환경 변동 및 반복 사용에 수반하여 특정한 대전량을 갖는 입자만이 소비되는, 소위 선택 현상을 저감시킬 수 있는 것이며, 대전량 변화를 억제하는 것이 가능해진다. 두번째 효과는, 자성 1성분 현상 방식에 있어서 현상 슬리브와 규제 부재간의 응력을 받은 경우라도, 분쇄되어 발생하는 미분말 및 유리 자성체의 양을 경감시킴으로써, 이 미분말에 의한 토너 담지체에의 오염을 억제하는 것이 가능해진다. 이러한 현상 제어를 행함으로써, 상기의 자성체의 존재 상태를 적정화하는 것과 함께, 더욱 안정된 대전 특성을 갖는 토너를 얻는 것이 가능해진다.
- [0045] 본 발명에서는, 토너의 평균 원형도가 0.960 이상인 것이 바람직하다. 평균 원형도가 0.960 이상인 경우에는 상기한 효과를 충분히 얻을 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명의 토너는 중량 평균 입경이 4 내지 10 μm 인 것이 바람직하고, 6 내지 9 μm 인 것이 바람직하다. 이 정도의 입경을 갖는 토너에 있어서, 토너 입자 내에 자성체가 편재함으로써 형성되는 자성체층의 존재 상태가 특히 안정되게 되어, 자성체의 존재량이 조밀한 부분과 성긴 부분의 밸런스가 특히 양호해진다.
- [0047] 본 발명의 토너에서 사용되는 자성체로서는, 종래 공지의 자성 재료가 사용된다. 자성 토너에 포함되는 자성 재료로서는, 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등의 산화철, 및 다른 금속 산화물을 포함하는 산화철; Fe, Co, Ni와 같은 금속 혹은 이들 금속과 Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, V와 같은 금속과의 합금; 및 이들의 혼합물 등을 예로 들 수 있다.
- [0048] 구체적으로는, 사삼산화철(Fe_3O_4), 삼산화철($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 산화철아연(ZnFe_2O_4), 산화철이트륨($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), 산화철 카드뮴(CdFe_2O_4), 산화철가돌리늄($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), 산화철구리(CuFe_2O_4), 산화철납($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$), 산화철니켈(NiFe_2O_4), 산화철네오디뮴(NdFe_2O_3), 산화철바륨($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), 산화철마그네슘(MgFe_2O_4), 산화철망간(MnFe_2O_4), 산화철란탄(LaFeO_3), 철 분말(Fe), 코발트 분말(Co), 니켈 분말(Ni) 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 자성 재료로서, 적어도 자성 산화철을 함유하고, 필요에 따라서 1종 또는 2종 이상의 다른 금속을 임의로 선택하여 사용하는 것이 가능하다.
- [0049] 이러한 자성 산화철은 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적이 2 m^2/g 이상 30 m^2/g 이하인 것이 바람직하고, 특히 3 m^2/g 이상 28 m^2/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, 모스 경도가 5 이상 7 이하인 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 자성 산화철의 형상으로서, 8면체, 6면체, 구 형상, 침 형상, 비늘 조각 형상 등이 있지만, 8면체, 6면체, 구 형상, 부정형과 같은 이방성이 적은 것이 화상 농도를 높이는 면에서 바람직하다. 이러한 형상은 SEM 등에 의해 확인할 수 있다.
- [0051] 자성 산화철의 입도로서는, 0.03 μm 이상의 입경을 갖는 입자를 대상으로 한 입도의 측정에 있어서, 개수 평균 입경이 0.10 μm 이상 0.30 μm 이하이며, 또한 0.10 μm 이하의 입자가 40개수% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30개수% 이하이다.
- [0052] 개수 평균 입경이 상기 범위 내에 있는 자성 산화철에서는, 화상의 색미가 적색미로 시프트하는 것을 억제할 수 있어, 화상으로서 충분한 흑색도를 얻을 수 있다. 또한, 자성 산화철의 표면적이 적당하므로 양호한 분산성이 얻어지기 쉽다.
- [0053] 또한 토너 중에 있어서, 상기 자성 산화철의 0.10 μm 이하의 입자가 40개수% 이하이면, 자성 산화철 미립자의 표면적이 적당해져, 양호한 분산성을 얻을 수 있고, 토너 중에 있어서 응집하는 것이 억제된다. 그 결과, 보다 양호한 토너의 대전성을 얻을 수 있고, 또한 보다 높은 착색력을 얻을 수 있게 된다. 또한 30개수% 이하로 하면, 그 경향은 보다 높아지므로 바람직하다.
- [0054] 또한, 0.03 μm 미만의 자성 산화철은 입자 직경이 작은 것에 기인하여 토너 제조시에 받는 응력이 작기 때문에, 토너 입자의 표면으로 나올 확률이 낮아진다. 또한, 가령 입자 표면에 노출되어도 누출 부위로서 작용하는 일은 거의 없어 실질상 문제가 되지 않는다. 그로 인해, 본 발명에서는, 0.03 μm 이상의 입자에 주목하여, 그것의 개수%를 규정하는 것이다.
- [0055] 또한, 본 발명에 있어서는, 자성 산화철 미립자 중의 0.30 μm 이상의 입자가 40개수% 이하인 것이 바람직하고, 10개수% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 자성 산화철의 0.30 μm 이상의 입자가 10개수% 이하이면, 양호한

착색력을 얻을 수 있어, 보다 높은 화상 농도를 얻기 쉬워진다. 또한, 토너 입자의 표면 근방까지 자성체를 존재시키는 것이나, 각 토너 입자에 균일하게 자성체를 분산시키는 것이 보다 용이해진다. 보다 바람직하게는 5 개수% 이하이다.

- [0056] 본 발명에 있어서는, 전술한 입도 분포의 조건을 만족하도록, 자성 산화철의 제조 조건을 설정하거나, 미리 분쇄 및 분급과 같은 입도 분포의 조정을 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 분급 방법으로는, 예를 들어 원심 분리나 시크너와 같은 침강 분리를 이용한 것이나, 예를 들어 사이클론을 이용한 습식 분급 장치 등의 수단이 적합하다.
- [0057] 이들 자성 산화철의 79.6kA/m(1000에르스텝) 인가에서의 자기 특성은 항자력이 1.5kA/m 이상 12kA/m 이하, 자화강도가 30Am²/kg 이상 120Am²/kg 이하(바람직하게는 40Am²/kg 이상 80Am²/kg 이하), 잔류 자화가 1Am²/kg 이상 10Am²/kg 이하인 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 있어서는 잔류 자화를 5Am²/kg 이하로 함으로써, 자성 산화철의 자기 응집성이 저감되고, 토너 제조시에 자성체의 분산 상태를 제어하기 쉬워지므로 더욱 바람직하다.
- [0059] 또한, 토너의 79.6kA/m(1000에르스텝) 인가에서의 자화 강도는 23.0Am²/kg 이상 33.0Am²/kg 이하인 것이 대전의 균일성을 얻는 면에서 바람직하다. 토너의 자화 강도가 상기의 범위 내이면, 현상 공정에 있어서 상 담지체에의 규제력이 적당하여, 균일한 대전을 얻기 쉽다. 또한, 토너의 자기 응집을 억제할 수 있어 상 담지체 상에서 양호한 유동성을 확보할 수 있고, 토너의 열화를 억제할 수 있다.
- [0060] 또한, 토너의 자장 79.6kA/m(1000에르스텝)로 착자하였을 때의 잔류 자화가 2.5Am²/kg 이하인 것이 양호한 화상을 얻는 면에서 바람직하다.
- [0061] 또한, 자성체 및 토너의 자기 특성은 25℃, 외부 자장 79.6kA/m의 조건 하에 있어서 진동형 자력계, 예를 들어 VSM P-1-10(도에이 고교사제)을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0062] 다음에 본 발명에 있어서의 토너의 제조 방법을 설명한다.
- [0063] 본 발명의 토너는 분쇄법에 의해 제조하는 것도 가능하지만, 분쇄법으로는 본 발명의 자성체의 존재 상태를 만족시키기 위해서는 다단계의 공정을 거칠 필요가 있기 때문에, 수율이나 비용의 면에서 불리하다.
- [0064] 이에 대해, 수계 매체 중에서 중합성 단량체 조성물을 직접 중합하여 얻어지는 토너의 제조 방법(이하, 중합법이라 표기)에 있어서는, 수계 매체와의 친화성의 관점에서 극성-비극성 성분과의 사이에 국제/분리가 발생하기 쉽다. 따라서, 본 발명의 자성체 구조를 1단계로 얻는 것이 가능해지고, 바람직하다.
- [0065] 수계 매체에서의 직접 중합법에 의해 제조하는 경우, 자성체로서, 균일하고 또한 고도의 소수화 처리를 실시한 것을 사용하는 것이 중요하고, 토너 중에 있어서의 자성체의 원하는 존재 상태로 용이하게 제어하는 것이 가능하다.
- [0066] 또한 제조 과정에 있어서의 자성체와 중합성 단량체의 혼합 분산 공정에 있어서, 진공공정으로서 자성체를 해쇄 처리함으로써 응집물을 줄이고, 또한 자성체 투입 속도를 제어함으로써 중합성 단량체에서의 자성체의 응집을 억제하여, 1차 입자 형태로의 분산을 촉진할 수 있다.
- [0067] 해쇄 처리하는 방법으로는, 제트 밀, 충격식 분쇄기, 핀 밀, 해머 밀, 미디어를 사용한 샌드 밀, 글렌 밀, 바스켓 밀, 볼 밀, 샌드 그라인더, 비스코 밀 등의 해쇄기가 있다.
- [0068] 구체적으로는 중합성 단량체량에 대해, 단위 시간당 자성체 투입량을 면밀하게 제어하는 것이 중요해진다. 단위 시간당 자성체 투입량을 과도하게 적게 하면 자성체의 분산성은 향상되지만, 생산성은 저하된다. 반대로 과도하게 다량으로 투입하면, 생산면에서는 유리해지지만, 자성체끼리의 응집을 억제하는 것이 어려워 분산성에서 불리해진다.
- [0069] 또한, 투입량은 중합성 단량체의 질량을 E(kg)로 하고, 자성체 투입 속도를 C(kg/s)로 하였을 때의 C/E를 지표로서 제어하는 것이 적합하다.
- [0070] 본 발명에서 규정되는 자성체의 분산 상태를 얻기 위해서는, C/E가 2.0×10⁻⁴ 이상, 3.0×10⁻³ 이하의 범위로 하는 것이 바람직하고, 2.0×10⁻⁴ 이상, 2.0×10⁻³ 이하가 더욱 바람직하고, 2.0×10⁻⁴ 이상, 1.0×10⁻³ 이하가 더욱 바람직하다.

- [0071] 이와 같이 자성체 투입 속도를 제어함으로써, 생산성을 유지하면서도, 본 발명에서 추구하는 토너 중에 편재시킨 자성체 중에서의 미세 분산 상태를 유지하는 것이 가능해진다.
- [0072] 본 발명에 있어서, 자성체는 소수화 처리된 것인 것이 바람직하다. 소수화 처리를 조정함으로써, 토너 중에 있어서의 자성체의 존재 상태를 엄밀하게 컨트롤할 수 있게 되고, 본 발명에서 규정되는 특이한 분산 상태를 얻기 위해 효과가 있다.
- [0073] 자성체 표면을 커플링제 등으로 처리하는 방법으로서, 건식 처리와 습식 처리의 두 가지가 있다. 본 발명에서는 어떠한 방법으로 행해도 되지만, 수계 매체 중에서의 습식 처리 방법은 기상 중에서의 건식 처리에 비해, 자성체 입자끼리의 합일이 발생하기 어렵다. 또한 소수화 처리에 의한 자성체간의 대전 반발 작용이 일어나, 자성체는 거의 1차 입자의 상태에서 커플링제에 의한 표면 처리되게 되므로 바람직하다.
- [0074] 본 발명에 있어서 자성체의 표면 처리에 사용할 수 있는 커플링제로서는, 예를 들어 실란 커플링제, 티타늄 커플링제를 들 수 있다. 보다 바람직하게 사용되는 것은 실란 커플링제이며, 화학식 A로 나타내어지는 것이다. 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 히드록시프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0075] <화학식 A>
- [0076] $R_m Si Y_n$
- [0077] 식 중, R은 알콕시기를 나타내고, m은 1 이상 3 이하의 정수를 나타내고, Y는 알킬기, 비닐기, 메타크릴기, 페닐기, 아미노기, 에폭시기, 머캡토기 또는 이들의 유도체를 나타내고, n은 1 이상 3 이하의 정수를 나타내고, m+n은 4이다.
- [0078] 특히, 화학식 B로 나타내어지는 알킬트리알콕시실란 커플링제를 사용하여 자성체 표면을 소수화 처리하는 것이 좋다.
- [0079] <화학식 B>
- [0080] $C_p H_{2p+1} - Si - (OC_q H_{2q+1})_3$
- [0081] 식 중, p는 2 이상 20 이하의 정수를 나타내고, q는 1 이상 3 이하의 정수를 나타낸다.
- [0082] 상기 식에 있어서의 p가 2보다 작으면, 소수화 처리는 용이해지지만, 소수성을 충분히 부여하는 것은 곤란해지는 경우가 있다. 또한 p가 20보다 크면, 소수성은 충분해지지만, 자성체끼리의 합일이 발생하기 쉬워진다. 또한, q가 3보다 크면, 실란 커플링제의 반응성이 저하되어 소수화가 충분히 행해지기 어려워지는 경우가 있다.
- [0083] 따라서, 식 중의 p가 2 이상 20 이하의 정수(보다 바람직하게는, 3 이상 15 이하의 정수)를 나타내고, q가 1 이상 3 이하의 정수(보다 바람직하게는, 1 또는 2)를 나타내는 알킬트리알콕시실란 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다. 그 처리량은 처리 전의 자성체 100질량부에 대해, 0.05질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 나아가 0.1질량부 이상 10질량부 이하로 하는 것이 좋다.
- [0084] 본 발명에 있어서, 자성체의 소수성을 제어하는 방법으로서, 상기의 커플링제의 p가 다른 2종류 이상의 실란 커플링제로 처리하는 방법을 들 수 있다. 이 커플링제의 종류 및 처리량의 비율을 적절하게 조정함으로써, 소수화 처리의 정도에 분포를 갖는 자성체를 얻는 것이 가능해진다.
- [0085] 수계 매체 중에서 커플링제를 사용하여 소수화 처리하는 방법으로서, 수계 매체 중에서 적당한량의 자성체 및 커플링제를 교반하는 방법을 들 수 있다.
- [0086] 수계 매체라 함은, 물을 주요 성분으로 하고 있는 매체이다. 구체적으로는, 수계 매체로서 물 바로 그 자체, 물에 소량의 계면활성제를 첨가한 것, 물에 pH 조정제를 첨가한 것, 물에 유기 용제를 첨가한 것을 들 수 있다. 계면활성제로서는, 폴리비닐 알코올과 같은 비이온계 계면활성제가 바람직하다. 계면활성제는 물에 대해 0.1질량% 이상 5질량% 이하 첨가하는 것이 좋다. pH 조정제로서는, 염산과 같은 무기산을 들 수 있다.
- [0087] 교반은, 예를 들어 교반 날개를 갖는 혼합기(구체적으로는, 아트라이터, TK호모믹서와 같은 고전단력 혼합장치)를 사용하고, 수계 매체 중에서 자성체 입자가 1차 입자로 되도록 충분히 행하는 것이 좋다.

- [0088] 이렇게 하여 얻어지는 자성체는 표면이 균일하게 소수화 처리되어 있으므로, 종합성 단량체 조성물 중에 있어서의 분산성이 매우 양호하며, 자성체의 함유율이 정렬된 토너 입자를 얻을 수 있게 된다.
- [0089] 자성체로서 사용되는 자성 산화철은, 예를 들어 하기 방법으로 제조된다.
- [0090] 황산제일철 수용액 등의 제일철염 수용액에, 철 성분에 대해 당량 또는 당량 이상의 수산화나트륨과 같은 알칼리를 첨가하여, 수산화제일철을 포함하는 수용액을 제조한다. 제조한 수용액의 pH를 7 이상(바람직하게는 pH8 이상 10 이하)으로 유지하면서 공기를 불어넣고, 수용액을 70℃ 이상으로 가온하면서 수산화제일철의 산화 반응을 행하여, 자성 산화철 입자의 코어가 되는 시드 결정(seed crystal)을 우선 생성한다.
- [0091] 다음에, 시드 결정을 포함하는 슬러리상의 액에, 앞에서 첨가한 알칼리의 첨가량을 기준으로 하여 약 1당량의 황산제일철을 포함하는 수용액을 첨가한다. 액의 pH를 6 이상 10 이하로 유지하면서 공기를 불어넣으면서 수산화제일철의 반응을 진행시켜, 시드 결정을 코어로 하여 자성 산화철 입자를 성장시킨다. 산화 반응이 진행됨에 따라 액의 pH는 산성측으로 이행해 가지만, 액의 pH는 6 미만으로 하지 않는 쪽이 바람직하다. 산화 반응의 말기에 액의 pH를 조정하고, 자성 산화철이 1차 입자가 되도록 충분히 교반한다. 커플링제를 첨가하여 충분히 혼합 교반하고, 교반 후에 여과하고, 건조하고, 가볍게 해쇄함으로써 소수화 처리 자성 산화철을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 산화 반응 종료 후, 세정, 여과하여 얻어진 산화철을 건조시키지 않고 다른 수계 매체 중에 재분산시킨 후, 재분산액의 pH를 조정하고, 충분히 교반하면서 실란 커플링제를 첨가하여, 소수화 처리를 행한다.
- [0092] 어쨌든, 수용액 중에서 생성된 미처리의 자성 산화철을, 건조 공정을 거치기 전의 함수 슬러리의 상태로 소수화하는 것이 바람직하다. 이는 미처리의 자성 산화철을 그대로 건조시켜 버리면 입자끼리의 응집에 의한 합일을 피할 수 없고, 이러한 응집 상태의 자성 산화철에 습식 소수화 처리를 행해도 균일한 소수화 처리가 어렵기 때문이다.
- [0093] 자성 산화철의 제조시에 제일철염 수용액으로서 사용할 수 있는 제일철염으로서는, 일반적으로 황산법 티타늄 제조에 부생하는 황산철, 강관의 표면 세정에 수반하여 부생하는 황산철의 이용이 가능하고, 황산제일철 이외에는 또한 염화철 등이 가능하다.
- [0094] 수용액법에 의한 자성 산화철의 제조 방법에서는 일반적으로 반응시의 점도의 상승을 방지하는 것, 및 황산철의 용해도를 고려하여, 철 농도 0.5mol/리터 이상 2mol/리터 이하의 황산제일철 수용액이 사용된다. 황산철의 농도는 일반적으로 낮을수록 제품의 입도가 미세해지는 경향을 갖는다. 또한, 반응시에는, 공기량이 많을수록, 그리고 반응 온도가 낮을수록 미립화되기 쉽다.
- [0095] 본 발명에 있어서는, 이와 같이 하여 제조된 소수성 자성 산화철을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 토너에 사용하는 자성 산화철은 결착 수지 100질량부에 대해, 10질량부 이상 200질량부 이하 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20질량부 이상 180질량부 이하, 더욱 바람직하게는 40질량부 이상 160질량부 이하의 범위에서 사용한다. 자성 산화철의 배합량이 상기의 범위 내이면, 양호한 착색력이나 현상성, 정착성을 얻을 수 있다. 또한, 토너 입자 중에 있어서의 자성체의 분산 상태를 제어하기 쉬워진다.
- [0097] 토너 입자 중의 자성체의 평균 입경 및 입도 분포를 결정하는 경우에는, 이하의 측정 방법에 의해 행한다.
- [0098] 예폭시 수지 중에 관찰해야 할 토너 입자를 충분히 분산시킨 후, 온도 40℃의 분위기 중에서 2일간 경화시켜 경화물을 얻는다. 또한, 마이크로톰에 의해 박편 형상의 샘플을 작성하고, 투과형 전자 현미경(TEM)에 있어서 배율 1만 이상 4만배 이하로 확대하여 관찰을 행하여, 시야 중의 100개의 자성체 입자의 투영 면적을 측정하였다. 측정된 각 입자의 투영 면적과 동일한 원의 상당 직경을 자성 산화철의 입자 직경으로서 구하였다. 또한, 그 결과를 기초로, 0.03 μ m 이상 0.10 μ m 이하의 입자와, 0.30 μ m 이상의 입자의 개수%를 계산하였다.
- [0099] 또한, 본 발명에 사용되는 종합성 단량체계를 구성하는 종합성 단량체로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0100] 종합성 단량체로서는, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-에틸스티렌과 같은 스티렌계 단량체; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산 도데실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 2-클로로에틸, 아크릴산 페닐과 같은 아크릴산 에스테르류; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산 도데실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디에틸아미노에틸과 같은 메타크릴산 에스테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드를 들 수 있다. 이들 종합성 단량체는 단독 또는 혼합

하여 사용할 수 있다.

- [0101] 본 발명에서는 상술한 중합성 단량체 중에서도, 스티렌 또는 스티렌 유도체를 단독, 혹은 다른 중합성 단량체와 혼합하여 사용하는 것이 토너의 현상 특성 및 내구성의 점에서 바람직하다.
- [0102] 또한, 본 발명의 자성 토너는 정착성 향상을 위해 이형제를 함유하는 것이 바람직하다. 이형제의 함유량은 걸착 수치 100질량부에 대해 1질량부 이상 30질량부 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 3질량부 이상 25질량부 이하이다. 이형제의 함유량이 1질량부 미만에서는 이형제의 첨가 효과가 저하되고, 또한 오프셋 억제 효과도 저하된다. 한편, 30질량부를 초과하게 되면 장기간의 보존성이 저하되고, 자성 토너의 유동성의 악화나 화상 특성의 저하로 이어진다. 또한, 이형제 성분의 스며나옴도 발생하기 쉬워지고, 특히 고온 고습 하에서의 내구성이 저하된다. 또한, 다량의 이형제로서의 왁스를 내포하므로 토너 형상이 왜곡되기 쉬워진다.
- [0103] 본 발명의 토너에 사용 가능한 이형제로서는, 예를 들어 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스 등의 지방족 탄화수소계 왁스; 산화폴리에틸렌 왁스 등의 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물 또는 그들의 블록 공중합물; 카르나우바 왁스, 사솔 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스 등의 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류; 탈산 카르나우바 왁스 등의 지방산 에스테르류를 일부 또는 전부를 탈산화한 것; 팔미트산, 스테아르산, 몬탄산 등의 포화 직쇄 지방산류; 브라시드산, 엘레오스테아르산, 파리나르산 등의 불포화 지방산류; 스테아릴 알코올, 아르알킬 알코올, 베헤닐 알코올, 카르나우빌 알코올, 세틸 알코올, 펠리실 알코올 등의 포화 알코올류; 소르비톨 등의 다가 알코올류; 리놀산 아미드, 올레산 아미드, 라우르산 아미드 등의 지방산 아미드류; 메틸렌비스 스테아르산 아미드, 에틸렌비스카프르산 아미드, 에틸렌비스라우르산 아미드, 헥사메틸렌비스스테아르산 아미드 등의 포화 지방산 비스아미드류; 에틸렌비스올레산 아미드, 헥사메틸렌비스올레산 아미드, N,N'-디올레일아디프산 아미드, N,N'-디올레일세바스산 아미드 등의 불포화 지방산 아미드류; m-크실렌비스스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴이소프탈산 아미드 등의 방향족계 비스아미드류; 스테아르산 칼슘, 라우르산 칼슘, 스테아르산 아연, 스테아르산 마그네슘 등의 지방족 금속염(일반적으로 금속 비누라 불리고 있는 것); 지방족 탄화수소계 왁스에 스티렌이나 아크릴산 등의 비닐계 단량체를 사용하여 그래프트화시킨 왁스류; 베헨산 모노글리세라이드 등의, 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르화물; 식물성 유지의 수소 첨가 등에 의해 얻어지는, 히드록실기를 갖는 메틸에스테르 화합물; 탄소수 12 이상의 장쇄 알킬 알코올 또는 장쇄 알킬 카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0104] 본 발명에 있어서 특히 바람직하게 사용되는 이형제로서는, 지방족 탄화수소계 왁스를 들 수 있다. 이러한 지방족 탄화수소계 왁스로서는, 예를 들어 알킬렌을 고압화로 라디칼 중합하거나, 또는 저압화로 지글러 촉매를 사용하여 중합한 저분자량의 알킬렌 중합체; 고분자량의 알킬렌 중합체를 열분해하여 얻어지는 알킬렌 중합체; 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성 가스로부터 아게법에 의해 얻어지는 탄화수소의 증류 잔량분으로부터 얻어지는 합성 탄화수소 왁스 및 그것을 수소 첨가하여 얻어지는 합성 탄화수소 왁스; 이들의 지방족 탄화수소계 왁스를 프레스 발한법, 용제법, 진공 증류의 이용이나 분별 결정 방식에 의해 분별한 것을 들 수 있다.
- [0105] 상기 지방족 탄화수소계 왁스의 모체로서의 탄화수소로서는, 예를 들어 금속 산화물계 촉매(대부분은 2종 이상의 다원계)를 사용한 일산화탄소와 수소의 반응에 의해 합성되는 것[예를 들어 신틸법, 히드로콜법(유동 촉매층을 사용)에 의해 합성된 탄화수소 화합물]; 왁스상 탄화수소를 많이 얻을 수 있는 아게법(동정 촉매층을 사용)에 의해 얻어지는 탄소수 수백 정도까지의 탄화수소; 에틸렌 등의 알킬렌을 지글러 촉매에 의해 중합한 탄화수소를 들 수 있다. 이러한 탄화수소 중에서도, 본 발명에서는, 분지가 적어서 작고, 포화된 긴 직쇄상 탄화수소인 것이 바람직하고, 특히 알킬렌의 중합에 의하지 않는 방법에 의해 합성된 탄화수소가 바람직하다.
- [0106] 본 발명에 있어서 이형제로서 사용할 수 있는 왁스의 구체적인 예로서는, 비스콜(등록 상표) 330-P, 550-P, 660-P, TS-200(산요 가세이 고교사), 하이왁스 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P, 110P(미쯔이 가가꾸사), 사솔H1, H2, C80, C105, C77(슈만 사솔사), HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11, HNP-12(닛본 세이로 가부시끼가이샤), 유니린(등록 상표) 350, 425, 550, 700, 유니시드(등록 상표), 유니시드(등록 상표) 350, 425, 550, 700(도요 페트롤라이트사), 목랍, 밀랍, 라이스 왁스, 칸텔릴라 왁스, 카르나우바 왁스(가부시끼가이샤 세라리카 NODA에서 입수 가능) 등을 들 수 있다.
- [0107] 본 발명에서는, 중합성 단량체계에 수지를 첨가하여 중합해도 된다. 예를 들어, 단량체에서는 수용성을 위해 수성 현탁액 중에서는 용해하여 유화 중합을 일으키기 때문에 사용할 수 없는 아미노기, 카르복실산기, 수산기, 술폰산기, 글리시딜기, 니트릴기와 같은 친수성 관능기 함유의 단량체 성분을 토너 중에 도입하고 싶을 때에는, 이들과 스티렌 혹은 에틸렌 등 비닐 화합물과의 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 혹은 그래프트 공중합체와 같은 공중합체의 형태로 하거나, 혹은 폴리에스테르, 폴리아미드와 같은 중축합체, 폴리에테르, 폴리이민과 같은 중

부가 중합체의 형태로 사용이 가능해진다. 이렇게 한 극성 관능기를 포함하는 고분자 중합체를 토너 중에 공존 시키면, 전술한 왁스 성분을 상 분리시켜 보다 내포화가 강력해져, 내오프셋성, 내블로킹성, 저온 정착성이 양호한 토너를 얻을 수 있다. 그 사용량으로서는, 결착 수지(혹은 중합성 단량체) 100질량부에 대해 1질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하다. 또한 이들 극성 관능기를 포함하는 고분자 중합체로서는, 메인 피크 분자량이 3000 이상인 것이 바람직하게 사용된다. 분자량 3000 미만, 특히 2000 이하에서는, 중합체가 표면 부근에 집중되기 쉬우므로, 현상성, 내블로킹성 등에 나쁜 영향이 일어나기 쉬워져 바람직하지 않다. 또한, 단량체를 중합하여 얻게 되는 토너의 분자량 범위와는 다른 분자량의 중합체를 단량체 중에 용해하여 중합하면, 분자량 분포가 넓고, 내오프셋성이 높은 토너를 얻을 수 있다.

[0108] 본 발명의 토너에는, 대전 특성을 안정화하기 위해 하전 제어제를 배합해도 된다. 하전 제어제로서는, 공지의 것을 이용할 수 있지만, 특히 대전 속도가 빠르고, 또한 일정한 대전량을 안정되게 유지할 수 있는 하전 제어제가 바람직하다.

[0109] 또한, 직접 중합법을 사용하여 토너를 제조하는 경우에는 중합 저해성이 낮고, 수계 분산 매체에의 가용화물이 실질적으로 없는 하전 제어제가 특히 바람직하다. 구체적인 화합물로서는, 네가티브계 하전 제어제로서 살리실산, 알킬살리실산, 디알킬살리실산, 나프토산, 디카르복실산과 같은 방향족 카르복실산의 금속 화합물, 아조 염료 혹은 아조 안료의 금속염 또는 금속 착체, 술폰산 또는 카르복실산기를 측쇄에 갖는 고분자형 화합물, 붕소 화합물, 우레아 화합물, 규소 화합물, 칼릭시아렌을 들 수 있다. 포지티브계 하전 제어제로서 4급 암모늄염, 그 4급 암모늄염을 측쇄에 갖는 고분자형 화합물, 구아니딘 화합물, 니그로신계 화합물, 이미다졸 화합물을 들 수 있다. 이들 하전 제어제는, 결착 수지(혹은 중합성 단량체) 100질량부에 대해 0.5질량부 이상 10질량부 이하 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명의 토너에 있어서는, 하전 제어제의 첨가는 필수가 아니라, 현상제의 층압 규제 부재나 현상제 담지체와의 마찰 대전을 적극적으로 이용하여 토너의 대전을 행할 수도 있다.

[0110] 보다 구체적으로는, 음대전용으로서, 예를 들어 스피론 블랙(Spilon Black) TRH, T-77, T-95(호도가야 가가꾸사), 본트론(BONTRON)(등록 상표) S-34, S-44, S-54, E-84, E-88, E-89(오리엔트 가가꾸사)가 보다 바람직한 것으로서 들 수 있고, 양대전용으로서, 예를 들어 TP-302, TP-415(호도가야 가가꾸사), 본트론(등록 상표) N-01, N-04, N-07, P-51(오리엔트 가가꾸사), 카피 블루 PR(클라리언트사)을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0111] 본 발명에 있어서는, 자성체 입자에 착색제로서의 기능을 겸하게 해도 좋지만, 자성 산화철 미립자 이외의 다른 착색제를 병용해도 된다. 병용할 수 있는 착색 재료로서는, 자성 혹은 비자성 무기 화합물, 공지의 염료 및 안료를 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 코발트, 니켈과 같은 강자성 금속 입자, 또는 이들에 크롬, 망간, 구리, 아연, 알루미늄, 희토류 원소를 첨가한 합금, 헤마타이트, 티타늄 블랙, 니그로신 염료/안료, 카본 블랙, 프탈로시아닌을 들 수 있다. 이들도 또한 표면을 처리하여 사용해도 된다.

[0112] 본 발명의 토너를 중합법으로 제조할 때는, 중합 반응시에 반감기 0.5시간 이상 30시간 이하인 중합 개시제를 중합성 단량체 100질량부에 대해 0.5질량부 이상 20질량부 이하의 첨가량으로 이용하여 중합 반응을 행하면, 분자량 1만 이상 10만 이하의 사이에 극대값을 갖는 중합체를 얻어, 토너에 바람직한 강도와 적당한 용융 특성을 부여할 수 있다. 중합 개시제의 예로서는, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로hex산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조계 또는 디아조계 중합 개시제; 벤조일퍼옥시드, 메틸에틸케톤퍼옥시드, 디소프로필퍼옥시카르보네이트, 쿠멘히드로퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드와 같은 과산화물계 중합 개시제를 들 수 있다.

[0113] 본 발명에서는, 가교제를 첨가하여도 되고, 바람직한 첨가량으로서는, 중합성 단량체 100질량부에 대해 0.001질량부 이상 15질량부 이하이다.

[0114] 다음에, 직접 중합법의 하나인 현탁 중합법에 의한 토너의 제조에 대해 설명한다. 현탁 중합법에서는 중합성 단량체 중에, 자성체, 필요에 따라서 착색제, 이형제, 중합제, 가소제, 하전 제어제, 가교제 등의 토너로서 필요한 성분 및 그 밖의 첨가제, 예를 들어 중합 반응에서 생성되는 중합체의 점도를 저하시키기 위해 넣는 유기 용매, 분산제 등을 적절하게 첨가한다. 그 후, 호모게나이저, 볼 밀, 콜로이드 밀, 초음파 분산기 등의 분산기에 의해 균일하게 용해 또는 분산시킨다. 이렇게 하여 얻어진 중합성 단량체 조성물을, 분산 안정제를 함유하는 수계 매체 중에 현탁한다. 이때, 고속 교반기 혹은 초음파 분산기와 같은 고속 분산기를 사용하여 한번에 원하는 토너 입자의 크기로 하는 쪽이, 얻어지는 토너 입자의 입경이 샤프해진다. 중합 개시제의 첨가 시기로서는, 중합성 단량체에 다른 첨가제를 첨가할 때에 동시에 첨가해도 되고, 수계 매체 중에 현탁하기 직전에 혼합해도 된다. 또한, 조립 직후, 중합 반응을 개시하기 전에 중합성 단량체 혹은 용매에 용해한 중합 개시제를

첨가할 수도 있다.

- [0115] 조립 후에는 통상의 교반기를 사용하여, 입자 상태가 유지되고 또한 입자의 부유, 침강이 방지되는 정도의 교반을 행하면 된다.
- [0116] 현탁 중합법에 있어서는, 분산 안정제로서 공지의 계면활성제나 유기 분산제, 무기 분산제를 사용할 수 있다. 그중에서도 무기 분산제가 초미분말을 발생시키기 어렵고, 또한 그 입체 장해성에 의해 분산 안정성을 얻고 있으므로 반응 온도를 변화시켜도 안정성이 무너지기 어렵고, 세정도 용이하므로, 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 무기 분산제의 예로서는, 인산칼슘, 인산마그네슘, 인산알루미늄, 인산아연과 같은 인산 다가 금속염; 탄산칼슘, 탄산마그네슘과 같은 탄산염; 메타규산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨과 같은 무기염; 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 실리카, 벤토나이트, 알루미늄과 같은 무기 산화물을 들 수 있다.
- [0117] 이들 무기 분산제를 사용하는 경우에는, 그대로 사용해도 되지만, 보다 미세한 입자를 얻기 위해, 수계 매체 중에서 상기 무기 분산제 입자를 생성시킬 수 있다. 예를 들어 인산 칼슘의 경우, 고속 교반 하, 인산 나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여, 수불용성의 인산 칼슘을 생성시킬 수 있어, 보다 균일하고 미세한 분산이 가능해진다. 이때, 동시에 수용성의 염화나트륨염이 부생하지만, 수계 매체 중에 수용성 염이 존재하면, 중합성 단량체의 물에의 용해가 억제되어, 유화 중합에 의한 초미립 토너가 발생하기 어려워지므로, 보다 형편이 좋다. 단, 이 염화나트륨염은 중합 반응 말기에 잔존 중합성 단량체를 제거할 때에는 장해가 되므로, 수계 매체를 교환하거나, 이온 교환 수지로 탈염하는 편이 낫다. 무기 분산제는 중합 종료 후, 산 혹은 알칼리로 용해하여, 거의 완전히 제거할 수 있다.
- [0118] 이들 분산 안정제는 중합성 단량체 100질량부에 대해 0.2질량부 이상 20질량부 이하를 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 평균 입경이 5 μ m 이하인, 보다 미립화된 토너를 목적으로 하는 경우에는, 0.001질량부 이상 0.1질량부 이하의 계면활성제를 병용해도 된다.
- [0119] 계면활성제로서는, 예를 들어 도데실벤젠황산 나트륨, 테트라데실황산 나트륨, 펜타데실황산 나트륨, 옥틸황산 나트륨, 올레산 나트륨, 라우르산 나트륨, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨을 들 수 있다.
- [0120] 상기 중합 공정에 있어서는, 중합 온도는 40℃ 이상, 일반적으로는 50℃ 이상 90℃ 이하의 온도로 설정하여 중합을 행하는 것이 바람직하다. 이 온도 범위에서 중합을 행하면, 이형체의 내포화가 보다 양호해진다. 중합 반응 말기에, 잔존하는 중합성 단량체를 소비하기 위해, 반응 온도를 90℃ 이상 150℃ 이하까지 높이는 것도 적합한 방법이다.
- [0121] 또한, 본 발명의 토너를 분쇄법에 의해 제조하는 경우에는, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어 걸착 수지, 자성체, 및 필요에 따라서 다른 첨가제를 헨셀 믹서, 볼 밀과 같은 혼합기에 의해 충분히 혼합하고, 혼련기, 익스트루더와 같은 열 혼련기를 사용하여 용융, 날화(捏和) 및 연육(練肉)하여 수지류를 서로 상용시켜 용융 혼련물을 냉각 고화한다. 그 후, 고화물을 분쇄하고, 분쇄물을 분급함으로써 토너 입자를 얻는 방법이 바람직하다. 이 토너 입자와 후술하는 유동성 향상제 등의 외첨제를 헨셀 믹서와 같은 혼합기에 의해 필요에 따라서 혼합함으로써, 토너를 얻을 수 있다.
- [0122] 이하에, 분쇄법으로 토너를 제조할 때에 일반적으로 사용할 수 있는 장치의 예를 든다. 단, 이들에 한정되는 것은 아니다. 표 1에는 토너 제조용 분쇄 장치의 예를, 표 2에는 토너 제조용 분급 장치의 예를, 표 3에는 토너 제조용 체 장치의 예를, 표 4에는 토너 제조용 혼합 장치의 예를, 표 5에는 토너 제조용 혼련 장치의 예를 각각 제시한다.

표 1

토너 제조용 분쇄 장치에

장치 명칭	제조 메이커
카운터 제트 밀	호소카와 마이크론
마이크론 제트	호소카와 마이크론
IDS형 밀	닛본 뉴마텍 고교
PJM 제트 분쇄기	닛본 뉴마텍 고교
크로스 제트 밀	구리모토 멧코조
올맥스	닛쑈 엔지니어링
SK 제트 O밀	세이신 기교
크립톤	가와사키 주코교
터보 밀	터보 고교
이노마이저	호소카와 마이크론

[0123]

표 2

토너 제조용 분급 장치에

장치 명칭	제조 메이커
클라실	세이신 기교
마이크론 클라시파이어	세이신 기교
스페덕 클라시파이어	세이신 기교
터보 클라시파이버	닛쑈 엔지니어링
마이크론 세퍼레이터	호소카와 마이크론
터보프렉스(ATP)	호소카와 마이크론
TSP 세퍼레이터	호소카와 마이크론
엘보 제트	닛페츠 고교
디스퍼전 세퍼레이터	닛본 뉴마텍 고교
YM 마이크로컷	야스카와 쇼지

[0124]

표 3

토너 제조용 체 장치에

장치 명칭	제조 메이커
울트라소닉	고에이 산교
레조나 시브	도꾸주 교사꾸쇼
바이브라소닉 시프터	덜튼
소니크린	신토 고교
자이로 시스템	도꾸주 교사꾸쇼
원형 진동 체	메이커 다수
터보 스크리너	터보 고교
마이크로시프터	마끼노 산교

[0125]

표 4

토너 제조용 혼합 장치

장치 명칭	제조 메이커
헨헬 믹서	미쯔이 교잔
수퍼 믹서	가와타
리보콘	오카와라 세이사꾸쇼
나우타 믹서	호소카와 마이크론
스파이럴 핀 믹서	다이헤요 기교
레디게 믹서	마쯔보
터블라이저	호소카와 마이크론
사이클로믹스	호소카와 마이크론

[0126]

표 5

토너 제조용 혼련 장치에

장치 명칭	제조 메이커
KRC 니더	구리모토 멧꼬조
부스 코 니더	부스
TEM형 압출기	도시바 기카이
TEX2축 혼련기	닛본 세모쇼
PCM 혼련기	이케가이 멧꼬조
3축 롤 밀	이노우에 세이사쿠쇼
믹싱 롤 밀	이노우에 세이사쿠쇼
니더	이노우에 세이사쿠쇼
니덱스	미쯔이 교잔
MS식 가압형 니더	모리야마 세이사쿠쇼
니더-루더	모리야마 세이사쿠쇼
팬버리 믹서	교베 세모조

[0127]

[0128]

본 발명에 있어서, 토너의 원형도를 제어하기 위해서는, 기계적 충격력을 가하는 방법으로 분쇄하는 것이 바람직하다. 기계적 충격력을 부여하는 처리로서는, 예를 들어 가와사키 주코교(주)제 분쇄기 KTM, 터보 고교(주)제 터보 밀과 같은 기계식 분쇄기를 사용하는 방법, 및 호소카와 마이크론사제의 메카노퓨전 시스템이나, 나라기카이 세이사쿠쇼제의 하이브리드제이션 시스템 등의 장치에 의해 처리하는 방법을 들 수 있다. 이들 장치를 그대로, 혹은 적절하게 개량하여 사용하는 것이 가능하다. 이러한 기계적 충격을 부여할 때의 조건을 제어함으로써, 토너의 원형도를 제어하는 것이 가능해진다.

[0129]

또한, 본 발명의 토너를 제조하는 데 있어서, 분급은 토너 입자 생성 후의 입자의 시기에 행할 수 있고, 예를 들어 외첨제와의 혼합 후에 분급을 행해도 된다.

[0130]

본 발명의 토너는 토너 입자에 토너의 종류에 따른 다양한 재료를 외첨하여 사용된다. 외첨되는 재료(외첨제)로서는, 예를 들어 무기 미분체 등과 같이 토너의 유동성을 향상시키는 유동성 향상제나, 금속 산화물 미립자 등과 같이 토너의 대전성을 조정하기 위한 도전성 미분체 등을 들 수 있다.

[0131]

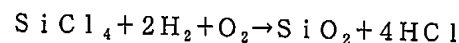
상기 유동성 향상제로서는, 토너 입자에 외첨함으로써 토너의 유동성을 향상시킬 수 있는 것을 예로 들 수 있다. 이러한 유동성 향상제로서는, 예를 들어 습식 제법 실리카, 건식 제법 실리카와 같은 미분말 실리카, 미분말 산화티타늄, 미분말 알루미늄; 이들을 실란 커플링제, 티타늄 커플링제, 실리콘 오일 등에 의해 표면 처리를 실시한 처리 실리카, 처리 산화티타늄, 처리 알루미늄 등을 들 수 있다.

[0132]

유동성 향상제는, BET법으로 측정된 질소 흡착에 의한 비표면적이 30m²/g 이상인 것이 바람직하고, 50m²/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 유동성 향상제는, 유동성 향상제의 종류에 따라 다르지만, 예를 들어 토너 입자 100 질량부에 대해 0.01질량부 이상 8질량부 이하 사용하는 것이 바람직하고, 0.1질량부 이상 4질량부 이하 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0133]

바람직한 유동성 향상제로서는, 규소 할로젠 화합물의 증기상 산화에 의해 생성된 미분체이며, 건식법 실리카 또는 폼드 실리카라 칭해지는 것이다. 이러한 실리카는, 예를 들어 사업화규소 가스의 산소, 수소 중에 있어서의 열분해 산화 반응을 이용하는 것으로, 기초가 되는 반응식은 다음과 같은 식으로 나타내어지는 것이다.



[0134]

이 제조 공정에 있어서, 예를 들어 염화알루미늄 또는 염화티타늄과 같은 다른 금속 할로젠 화합물을 규소 할로젠 화합물과 함께 사용함으로써 실리카와 다른 금속 산화물의 복합 미분체를 얻는 것도 가능하고, 본 발명에서 유동성 향상제로서 이용되는 실리카 미분체는 그것들도 포함한다. 그 입경은, 평균 1차 입경으로서 0.001μm 이상 2μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 0.002μm 이상 0.2μm 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

[0136]

규소 할로젠 화합물의 증기상 산화에 의해 생성된 시판되고 있는 실리카 미분체로서는, 예를 들어 이하와 같은 상품명으로 시판되고 있는 것, 즉 아에로질(AEROSIL)(닛본 아에로질사) 130, 200, 300, 380, TT600, MOX170, MOX80, COK84; Ca-O-SiL(CABOT Co.사) M-5, MS-7, MS-75, HS-5, EH-5; 바커(Wacker) HDK N 20(바커-케미(WACKER-CHEMIE GMBH)사) V15, N20E, T30, T40; D-C 파인 실리카(Fine Silica)(다우코닝사); 프란솔(Fransol)(프란실(Fransil)사) 등을 들 수 있다.

- [0137] 본 발명에서는, 상기 실리카 미분체는 소수화 처리되어 있는 것이 바람직하다. 또한 상기 실리카 미분체는 메탄올 적정 시험에 의해 측정되는 소수화도가 30도 이상 80도 이하의 범위의 값을 나타내는 바와 같이 실리카 미분체를 처리한 것이, 환경 변동에 대해서도 안정된 토너 물성을 발현시키는 면에서 특히 바람직하다. 또한 상기 소수화도는 수중에서 교반되고 있는 소정량의 실리카 미분체에 메탄올을 적하하고, 실리카 미분체의 침강 종료시에 있어서의 메탄올 및 물의 액상 혼합물 중에 있어서의 메탄올의 백분율로서 나타내어진다. 실리카 미분체의 소수화 방법으로서, 예를 들어 실리카 미분체와 반응하거나, 또는 실리카 미립자에 물리 흡착하는 유기 규소 화합물이나 실리콘 오일로 실리카 미립자를 화학적으로 처리하는 방법을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 유기 규소 화합물에 의한 소수화 처리이다. 여기서, 상기 유기 규소 화합물로서는, 헥사메틸디실라잔, 트리메틸실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 알릴디메틸클로로실란, 알릴페닐디클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 브로모메틸디메틸클로로실란, α -클로로에틸트리클로로실란, β -클로로에틸트리클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란, 트리오르가노실릴머캡탄, 트리메틸실릴머캡탄, 트리오르가노실릴아크릴레이트, 비닐디메틸아세톡시실란, 디메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 헥사메틸디실록산, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산, 1,3-디페닐테트라메틸디실록산, 및 1 분자당 2개 내지 12개의 실록산 단위를 갖고 말단에 위치하는 단위에 있어서 Si에 결합하는 수산기를 갖는 디메틸폴리실록산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 혹은 2종 이상의 혼합물로 사용된다.
- [0138] 실리카 미분체의 소수화 처리에 있어서는, 상기 유기 규소 화합물 중에서도 질소 원자를 더 갖는 실란 커플링제의 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 질소 함유 실란 커플링제로서는, 예를 들어 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 디에틸아미노프로필트리메톡시실란, 디프로필아미노프로필트리메톡시실란, 디부틸아미노프로필트리메톡시실란, 모노부틸아미노프로필트리메톡시실란, 디옥틸아미노프로필디메톡시실란, 디부틸아미노프로필디메톡시실란, 디부틸아미노프로필모노메톡시실란, 디메틸아미노페닐트리에톡시실란, 트리메톡시실릴- γ -프로필페닐아민, 트리메톡시실릴- γ -프로필벤질아민 등을 들 수 있다.
- [0139] 본 발명에 있어서, 바람직한 실란 커플링제로서는 헥사메틸디실라잔(HMDS)을 들 수 있다.
- [0140] 또한, 실리카 미분체의 소수화 처리에서 바람직하게 사용되는 실리콘 오일로서는, 25℃에 있어서의 점도가 0.5 mm²/s 이상 10000mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 1mm²/s 이상 1000mm²/s 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10mm²/s 이상 200mm²/s 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 또한, 특히 바람직한 실리콘 오일로서는, 예를 들어 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, α -메틸스티렌 변성 실리콘 오일, 클로로페닐실리콘 오일, 불소 변성 실리콘 오일을 들 수 있다.
- [0141] 실리콘 오일을 사용하는 실리카 미분체의 표면 소수화 처리의 방법으로서, 예를 들어 실란 커플링제로 처리된 실리카 미분체와 실리콘 오일을 헨셀 믹서와 같은 혼합기를 사용하여 직접 혼합하는 방법; 베이스로 되는 실리카 미분체에 실리콘 오일을 분무하는 방법; 적당한 용제에 실리콘 오일을 용해 또는 분산시킨 후, 실리카 미분체를 첨가하고 혼합하여 용제를 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0142] 실리콘 오일에 의해 실리카 미분체의 표면 소수화 처리를 행하는 경우에는, 실리콘 오일의 처리 후에 실리카 미분체를 불활성 가스 중에서 200℃ 이상(보다 바람직하게는 250℃ 이상)으로 가열하여, 표면의 코트를 안정화시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0143] 본 발명에 있어서는, 실리카 미분체의 표면 소수화 처리에, 전술한 실란 커플링제 및 실리콘 오일의 양쪽을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 표면 소수화 처리 방법으로서, 실리카 미분체를 미리 실란 커플링제로 처리한 후에 실리콘 오일로 처리하는 방법, 또는 실리카 미분체를 실란 커플링제와 실리콘 오일로 동시에 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0144] 또한, 본 발명 중의 토너에는, 필요에 따라서 유동성 향상제 이외의 외첨제를 첨가해도 된다.
- [0145] 예를 들어, 클리닝성을 향상시키는 등의 목적에서, 1차 입경이 30nm를 초과하는 미립자, 보다 바람직하게는 1차 입경이 50nm 이상이고 구 형상에 가까운 무기 미립자가 바람직하다. 이들 무기 미립자는 BET 비표면적이 50m²/g 미만인 것이 바람직하고, 30m²/g 미만인 것이 보다 바람직하다. 또는 유기 미립자를 토너 모입자에 더 첨가하는 것도 바람직한 형태의 하나이다. 예를 들어 구 형상의 실리카 입자, 구 형상의 폴리메틸실세스퀴옥산 입자, 구 형상의 수지 입자를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0146] 또한, 다른 첨가제, 예를 들어 폴리불화에틸렌 분말, 스테아르산 아연 분말, 폴리불화비닐리덴 분말과 같은 활제 분말; 또는 산화세륨 분말, 탄화규소 분말, 티타늄산 스트론튬 분말과 같은 연마제; 케이킹 방지제; 또는 예

를 들어 카본 블랙 분말, 산화아연 분말, 산화주석 분말과 같은 도전성 부여제; 또한, 역극성의 유기 미립자, 및 무기 미립자를 현상성 향상제로서 소량 첨가할 수도 있다. 이들 첨가제도 그 표면을 소수화 처리하여 사용하는 것도 가능하다.

[0147] 상술한 바와 같이 유동성 향상제 이외의 외첨제는 토너 입자 100질량부에 대해 0.1질량부 이상 5질량부 이하 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상 3질량부 이하이다.

[0148] 다음에, 본 발명의 토너를 사용할 수 있는 화상 형성 장치에 대해 설명한다. 도 1은 화상 형성 장치의 구성을 도시하는 모식적 단면도이며, 도 2는 도 1의 현상 장치 부분의 구성을 도시하는 모식적 단면도이다. 도면의 화상 형성 장치는 1성분 자성 토너를 사용한 현상 방식을 채용한 전자 사진 장치이며, 100은 정전하상 담지체(감광 드럼)이고, 그 주위에 1차 대전 롤러(117), 현상기(140), 전사 대전 롤러(114), 클리너(116), 레지스터 롤러(124) 등이 설치되어 있다. 감광 드럼(100)은 1차 대전 롤러(117)에 의해, 예를 들어 -700V로 대전된다[인가 전압은 교류 전압(Vpp) 2.0kV, 직류 전압(Vdc) -700V]. 그리고, 레이저 발생 장치(121)에 의해 레이저광(123)을 감광 드럼(100)에 조사함으로써 노광되고, 형성되어야 할 화상에 따른 정전 잠상이 감광 드럼(100) 상에 형성된다. 감광 드럼(100) 상에 형성된 정전 잠상은 현상기(140)에 의해 1성분 자성 현상제로 현상되어, 전사재를 통해 감광체에 접촉된 전사 롤러(114)에 의해 전사재 상에 전사된다. 토너 화상을 보유한 전사재는 반송벨트(125)에 의해 정착기(126)로 운반되어 전사재 상에 정착된다. 또한, 일부 감광체 상에 남겨진 토너는 클리닝 수단(116)에 의해 클리닝된다. 현상기(140)는, 도 2에서 도시된 바와 같이 감광 드럼(100)에 근접하여 알루미늄, 스테인리스와 같은 비자성 금속으로 만들어진 원통 형상의 토너 담지체(102)(이하 현상 슬리브라 칭함)를 갖는다. 감광 드럼(100)과 현상 슬리브(102)의 간극은 도시되지 않는 슬리브/감광 드럼 간극 유지 부재 등에 의해 소정 거리(예를 들어 약 300 μ m)로 유지되어 있다. 현상 슬리브 내에는 마그네트 롤러(104)가 현상 슬리브(102)와 동심적으로 고정, 배치되어 있다. 단, 현상 슬리브(102)는 회전 가능하다. 마그네트 롤러(104)에는 도시와 같이 복수의 자극이 구비되어 있고, S1은 현상, N1은 토너 코트량 규제, S2는 토너의 도입/반송, N2는 토너의 분출 방지에 영향을 미치고 있다. 토너는 토너 도포 롤러(141)에 의해 현상 슬리브(102)에 도포되고, 부착되어 반송된다. 반송되는 토너량을 규제하는 부재로서, 탄성 블레이드(103)가 배치되어 있다. 현상 영역에 반송되는 토너량은 탄성 블레이드(103)의 현상 슬리브(102)에 대한 접촉압에 의해 제어된다. 현상 영역에서는, 감광 드럼(100)과 현상 슬리브(102) 사이에 직류 및 교류의 현상 바이어스가 인가되고, 현상 슬리브 상의 현상제는 정전 잠상에 따라서 감광 드럼(100) 상에 비상하여 가시상이 된다.

[0149] 본 발명에 있어서의 각 물성의 측정법을 이하에 상세하게 설명한다.

[0150] (1) 토너의 중량 평균 입경(D4)의 측정 방법

[0151] 입도 분포에 대해서는, 다양한 방법에 의해 측정할 수 있지만, 본 발명에 있어서는 코울터 카운터의 멀티사이저를 사용하여 행한다.

[0152] 측정 장치로서는 코울터 카운터의 멀티사이저 II형(코울터사제)을 사용하고, 개수 분포, 체적 분포를 출력하는 인터페이스(니까끼제) 및 해석용 컴퓨터를 접속하고, 전해액은 특급 또는 1급 염화나트륨을 사용하여 1% NaCl 수용액을 제조한다. 측정법으로서는 상기 전해 수용액 150ml 중에 분산제로서 계면활성제(바람직하게는 알킬벤젠술포산염)를 5ml 첨가하고, 측정 시료를 20mg 더 첨가한다. 시료를 현탁한 전해액은 초음파 분산기로 3분간 분산 처리를 행하고, 상기 코울터 카운터의 멀티사이저 II형에 의해 애퍼처로서 토너 입경을 측정할 때는 100 μ m 애퍼처를 사용하여 측정한다. 얻어진 측정 결과에 기초하여 중량 평균 입경(D4)을 계산한다.

[0153] (2) 토너 평균 원형도의 측정

[0154] 토너의 평균 원형도는 플로우식 입자상 측정 장치「FPIA-2100」(시스멕스사제)을 사용하여 측정한다. 상세한 것은 이하와 같다.

[0155] 우선, 원형도를 다음 식으로부터 산출한다.

[0156] 원형도=(입자 투영 면적과 동일한 면적의 원의 주위 길이)/(입자 투영상의 주위 길이)

[0157] 여기서, 「입자 투영 면적」이라 함은 2차화된 입자상의 면적이며, 「입자 투영상의 주위 길이」라 함은 상기 입자상의 에지점을 연결하여 얻게 되는 윤곽선의 길이이다. 측정은 512 \times 512의 화상 처리 해상도(0.3 μ m \times 0.3 μ m의 화소)로 화상 처리하였을 때의 입자상의 주위 길이를 사용한다.

[0158] 본 발명에 있어서의 원형도는 입자의 요철의 정도를 나타내는 지표이며, 입자가 완전한 구형인 경우에 1.00을

나타내고, 표면 형상이 복잡해질수록 원형도는 작은 값이 된다.

[0159] 또한, 원형도 빈도 분포의 평균값을 의미하는 평균 원형도 C는 입도 분포의 분할점 i에서의 원형도를 ci, 측정 입자수를 m으로 하면, 하기 식으로부터 산출된다.

[0160]
$$\text{평균원형도 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

[0161] 구체적인 측정 방법으로서, 용기 내에 미리 불순 고형물 등을 제거한 이온 교환수 10ml를 준비하고, 그 안에 분산제로서 계면활성제, 바람직하게는 도데실벤젠술포산 나트륨염을 첨가한 후, 측정 시료를 0.02g 더 첨가하고, 분산시킨다. 분산시키는 수단으로서, 발전 주파수 50kHz의 발전기 2개를 위상을 180도 어긋나게 한 상태에서 내장하고, 전기적 출력 120W의 초음파 분산기 「초음파 분산 시스템 테토라(Ultrasonic Dispersion System Tetora) 150형」(니까끼 바이오스사제)을 사용하여 2분간 분산 처리를 행하여, 측정용 분산액으로 한다. 그때, 상기 분산액의 온도가 40℃ 이상으로 되지 않도록 적절하게 냉각한다. 또한, 원형도의 편차를 억제하기 위해, 플로우식 입자상 분석 장치 FPIA-2100의 기내 온도가 26℃ 이상 27℃ 이하로 되도록 장치의 설치 환경을 23℃±0.5℃로 컨트롤한다. 또한, 일정 시간 간격으로, 바람직하게는 2시간 간격으로 2μm 라텍스 입자를 사용하여 자동 초점 조정을 행한다.

[0162] 토너 입자의 원형도 측정에는, 상기 플로우식 입자상 측정 장치를 사용하여, 측정시의 토너 입자 농도가 약 5000개/μl로 되도록 상기 분산액 농도를 재조정하여 측정한다. 측정 후, 이 데이터를 사용하여, 원 상당 직경 2μm 미만의 데이터를 컷트하여, 토너의 평균 원형도를 구한다. 또한, 원 상당 직경은 이하와 같이 하여 산출되는 값이다.

[0163]
$$\text{원 상당 직경} = (\text{입자 투영 면적} / \pi)^{1/2} \times 2$$

[0164] 본 발명에서 사용하고 있는 측정 장치인 「FPIA-2100」은 종래 토너의 형상을 관찰하기 위해 사용되고 있던 「FPIA-1000」과 비교하여, 쉬쓰 플로우의 박층화(7μm→4μm) 및 처리 입자 화상의 배열의 향상을 실현하고 있다. 또한 도입한 화상의 처리 해상도를 향상(256×256→512×512)시킨 장치이며, 토너의 형상 측정의 정밀도가 향상된 장치이다.

[0165] (3) 자성체 용해량의 측정 방법

[0166] 본 발명에 있어서, 5mol/l 염산에 토너를 분산시켰을 때의 자성체 용해량은 하기와 같이 하여 측정한다.

[0167] 1) 토너 25mg을 4샘플분 정칭한다.

[0168] 2) 샘플병에 시료를 넣고, 5mol/l 염산 100ml를 첨가한 것을 4샘플 준비한다. 각각을 교반기로 교반하면서, 각각 3분간, 15분간, 30분간, 및 하룻밤(24시간) 시료를 분산시키고, 자성체를 용해하여 추출을 행한다.

[0169] 3) 소정 시간 경과 후, 빠르게 용해한 후의 용액을 샘플 처리 필터[포어 크기 0.2μm 이상 0.5μm 이하, 예를 들어 마이쇼리디스크 H-25-2(도소사제)를 사용할 수 있음]로 여과한다. 그 후, 여과액에 대해, 분광 광도계(예를 들어, 시마즈 세이사쿠쇼 UV-3100PC)에 의해 파장 338nm에 있어서의 흡광도를 측정한다. 또한, 이때 대조셀에는 토너가 용해되지 않은 10mol/l 염산을 넣어 둔다. 또한 흡광도는 시료셀에 광을 입사시켰을 때의 입사광의 강도 I₀과, 투과광의 강도 I의 비인 투과율 I/I₀의 역수의 상용 로그, 즉 log(I₀/I)로 나타내어진다.

[0170] · 측정 조건

[0171] 스캔 속도: 중속

[0172] 슬릿 폭: 0.5nm

[0173] 샘플링 피치: 2nm

[0174] 측정 범위: 600nm 내지 250nm

[0175] 자성체 총 함유량에 대한 3분 시점, 15분 시점, 30분 시점에서의 자성체의 용해율은 하룻밤 방치 후(자성체가 완전히 용해되어 있음)의 샘플의 여과액의 파장 338nm에 있어서의 흡광도에 대한 3분간, 15분간, 30분간 추출을 행한 샘플의 여과액의 파장 338nm에 있어서의 흡광도의 비율에 의해 산출된다.

[0176] (4) 자성체의 입경 측정

- [0177] 자성체의 개수 평균 입경은 레이저 회절식 입도 분포계(호리바 세이사꾸쇼 가부시끼가이샤제)를 사용하여 측정한다.
- [0178] (5) 토너의 유전 정점의 측정 방법
- [0179] 자성 토너를 1g 칭량하고, 20kPa의 하중을 1분 동안에 걸쳐서 직경 25mm, 두께 $1.5 \pm 0.5\text{mm}$ 의 원반 형상의 측정 시료로 성형한다.
- [0180] 이 측정 시료를 직경 25mm의 유전율 측정 지그(전극)를 장착한 ARES(TA 인스트루먼트(Instruments)사제)에 장착하고, 25°C에서 250g/cm²의 하중을 가한 상태에서, 4284A 프레스존 LCR 미터(휴렛 팩커드사제)를 사용하여 주파수 1.0×10^4 Hz에 있어서의 복소 유전율을 측정한다. 그 측정치로부터 유전 정점($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$)을 산출한다.
- [0181] <실시예>
- [0182] 이하, 본 발명을 제조에 및 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 이는 본 발명을 전혀 한정하는 것이 아니다. 또한, 이하의 배합에 있어서의 부수는 모두 질량부이다.
- [0183] <자성 산화철의 제조예 1>
- [0184] 황산제일철 수용액 중에 철 이온에 대해 1.0당량 이상 1.1당량 이하의 가성 소다 용액(Fe에 대해 P 환산으로 1 질량%의 헥사메타인산 나트륨을 함유)을 혼합하여, 수산화제일철을 포함하는 수용액을 제조하였다. 수용액을 pH9로 유지하면서 공기를 불어넣고, 80°C 이상 90°C 이하에서 산화 반응을 행하여, 시드 결정을 생성시키는 슬러리액을 제조하였다.
- [0185] 계속해서, 이 슬러리액에 당초의 알칼리량(가성 소다의 나트륨 성분)에 대해 0.9당량 이상 1.2당량 이하로 되도록 황산제일철 수용액을 첨가한 후, 슬러리액을 pH8로 유지하고, 공기를 불어넣으면서 산화 반응을 진행시킨다. 산화 반응의 말기에 pH를 약 6으로 조정하고, 실란 커플링제로서, n-C₄H₉Si(OCH₃)₃ 및 n-C₈H₁₇Si(OC₂H₅)₃을 자성 산화철 100부에 대해 각각 0.6부, 0.9부 첨가하여 충분히 교반하였다. 생성된 소수성 산화철 입자를 통상의 방법에 의해 세정, 여과, 건조하고, 계속해서 응집하고 있는 입자를 해쇄 처리하여, 자성 산화철 1을 얻었다. 자성 산화철 1의 개수 평균 입경은 0.25 μm , 자기장 79.6kA/m(1000에르스텝)로 착자하였을 때의 자화 강도 및 잔류 자화가 68.6Am²/kg, 3.7Am²/kg이었다.
- [0186] <자성 산화철의 제조예 2 내지 9>
- [0187] 표 6에 나타난 바와 같이 처리제의 종류 및 첨가량을 변경한 것 이외는 마찬가지로 행하여, 자성 산화철 2 내지 9를 얻었다. 얻어진 자성 산화철의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0188] <자성 산화철의 제조예 10>
- [0189] 자성 산화철의 제조예 1에 있어서, 실란 커플링제를 첨가하지 않는 것 이외는 마찬가지로 행하여, 표 6에 나타내는 자성 산화철 10을 얻었다.
- [0190] <자성 토너 1의 제조>
- [0191] 이온 교환수 709부에 0.1mol/리터-Na₃PO₄ 수용액 451부를 투입하여 60°C로 가온한 후, 1.0mol/리터-CaCl₂ 수용액 67.7부를 서서히 첨가하여 Ca₃(PO₄)₂를 포함하는 수계 매체를 얻었다.
- [0192] 한편, 하기의 처방을 아트라이터[미쯔이 미이게 가꼬끼(주)]를 사용하여 균일하게 분산 혼합하였다.
- [0193] · 스티렌 74부
- [0194] · n-부틸아크릴레이트 26부
- [0195] · 포화 폴리에스테르 수지 3부
- [0196] (단량체 구성: 비스페놀 A 프로필렌옥시드 부가물/테레프탈산/이소프탈산, 산가: 12mgKOH/g, Tg: 69°C, Mn: 4200, Mw: 11000)
- [0197] · 음하전성 제어제 2부
- [0198] [T-77: 모노아조 염료계의 Fe 화합물(호도가야 가가꾸 고교사제)]

[0199] · 자성 산화철 1 90부

[0200] 또한, 자성 산화철에 관해서는, 다른 재료와 혼합하기 전에 전처리로서 볼 밀에 의한 해쇄를 행하였다. 또한, 분산 혼합시에는, 중합 단량체 질량 E(kg)에 대한 자성 산화철 1의 평균 투입 속도 C(kg/s)의 비율 C/E의 값을 평균 2.7×10^{-4} 로 제어하였다.

[0201] 이들의 혼합물을 60℃로 가온하고, 거기에 탄화수소 왁스[C105(사술사제), DSC 흡열 메인 피크 온도: 105℃] 10부를 혼합 용해하고, 이에 중합 개시제로서 부틸퍼옥시드 2질량부를 용해하여 중합성 단량체 조성물을 얻었다.

[0202] 상기 수계 매체 중에 상기 중합성 단량체 조성물을 투입하고, 60℃, N₂ 분위기 하에 있어서 클레어믹스(엠 테크 닉사제)로 12,000rpm으로 15분간 교반하여 조립하였다. 그 후 패들 교반 날개로 교반하면서, 80℃에서 1시간 반응시켰다. 그 후 액운을 80℃로 하고 또한 10시간 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 현탁액을 냉각하고, 염산을 첨가하여 Ca₃(PO₄)₂를 용해하고, 여과, 물 세정, 건조하여 토너 입자를 얻었다.

[0203] 이 토너 입자 100부와, 핵사메틸디실라잔으로 처리한 후, 또한 실리콘 오일로 처리한 처리 후의 BET 비표면적이 140m²/g인 소수성 실리카 미분체 1.2부를 헨셀 믹서[미쯔이 미이께 가꾸끼(주)]로 혼합하여, 자성 토너 1(중량 평균 입경 6.5μm)을 얻었다. 자성 토너 1의 물성을 표 8에 나타낸다.

[0204] <자성 토너 2 내지 9의 제조>

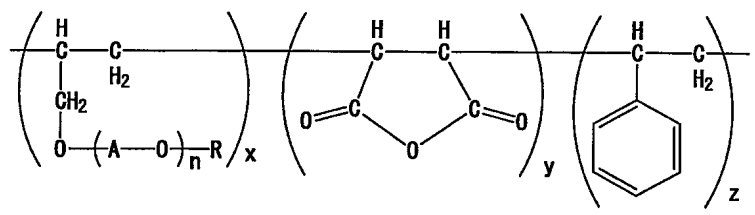
[0205] 자성 토너 1의 제조예에 있어서, 자성 산화철의 종류 및 자성체 투입 속도를 나타내는 C/E를 변경한 것 이외는 상기 자성 토너 1 제조와 마찬가지로 하여, 자성 토너 2 내지 9를 얻었다. 자성 토너 2 내지 9의 제조 조건을 표 7에 나타낸다. 또한, 자성 토너 2 내지 9의 물성을 표 8에 나타낸다.

[0206] <비교용 자성 토너 1 내지 3, 6 내지 9의 제조예>

[0207] 자성 토너 1의 제조예에 있어서, 자성 산화철의 종류 및 자성체의 해쇄 공정의 유무, 또한 자성체 투입 속도를 나타내는 C/E를 변경한 것 이외는 상기 자성 토너 1의 제조와 마찬가지로 하여, 비교용 자성 토너 1 내지 3, 및 6 내지 9를 얻었다. 비교용 자성 토너 1 내지 3, 및 6 내지 9의 제조 조건을 표 7에 나타낸다. 또한, 비교용 자성 토너 1 내지 3, 및 6 내지 9의 물성을 표 8에 나타낸다.

[0208] <비교용 자성 토너 4의 제조예>

[0209] 자성 토너 1의 제조예에 있어서, 하기 극성 화합물을 0.1부 첨가한 이외는 상기 자성 토너 1의 제조와 마찬가지로 하여, 비교용 자성 토너 4를 얻었다. 비교용 자성 토너 4의 물성을 표 8에 나타낸다.



[0210] (n=9, x:y:z=50:40:10, A=-CH₂CH₂-, R=메틸기, 피크 분자량(Mp)=3000의 화합물)

[0212] <비교용 자성 토너 5의 제조예>

[0213] · 결착 수지 100부

[0214] (스티렌과 2-에틸헥실아크릴레이트를 포함하는 중합체, Mw: 26만, Mn: 1.5만)

[0215] · 자성 산화철 10 90부

[0216] · 음하전성 제어제 2부

[0217] [T-77: 모노아조 염료계의 Fe 화합물(호도가야 가가꾸 고교사제)]

[0218] · 탄화수소 왁스 3부

[0219] [C105(사술사제), DSC 흡열 메인 피크 온도: 105℃]

- [0220] 상기의 원재료를 헨셀 믹서로 3분간 혼합한 후, 160℃로 가열된 2축 익스트루더 PCM-30으로 용융 혼련하고, 냉각 벨트(냉각수 15℃)에 의해 냉각 후, 혼합물을 해머 밀로 조분쇄하였다. 이 조분쇄물을 터보 밀(터보 고교사제)로 미분쇄하고, 얻어진 미분쇄물을 풍력 분급기로 분급하여 중량 평균 입경 6.3 μ m의 비교용 자성 토너 5를 얻었다.
- [0221] <실시에 1>
- [0222] 자성 토너 1을 사용하여 이하의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0223] 화상 형성 장치로서, 프로세스 속도를 240mm/s로 개조한 LBP3000(14매/분, 케논사제)을 사용하였다. 고온 고습 환경 하(32.5℃, 80%RH)에 있어서, 인쇄율을 3%로 한 횡선 화상을 간헐 모드로 2000매 화상 형성함으로써 내구 시험을 행하였다. 또한, 기록 매체로서 제록스사제 레터지(75g/m²)를 사용하였다.
- [0224] [화상 농도]
- [0225] 2000매 화상 형성 후에 솔리드 화상을 형성하고, 이 솔리드 화상의 농도를 맥베스 반사 농도계(맥베스사제)로 측정하였다.
- [0226] A: 1.40 이상
- [0227] B: 1.35 이상 1.40 미만
- [0228] C: 1.30 이상 1.35 미만
- [0229] D: 1.30 미만
- [0230] [도트 재현성]
- [0231] 2000매 화상 형성 후에, 고립한 1도트의 하프톤 패턴을 프린트하고, 도트의 재현성을 광학 현미경을 사용하여, 육안에 의한 관능 평가를 가지고 하기 판단 기준에 의해 판정하였다.
- [0232] A: 도트의 에지부가 샤프하고, 도트 주변에 토너의 비산이 거의 없다.
- [0233] B: 도트의 에지부는 샤프하지만, 도트 주변의 토너의 비산이 약간 보인다.
- [0234] C: 비산이 조금 많고, 에지가 샤프하지 않다.
- [0235] D: C의 레벨에 못 미친다.
- [0236] [저온 판지 흐려짐]
- [0237] 저온 판지 흐려짐이라 함은, 저온 환경(10℃, 10%RH)에 있어서, 또한 판지(제록스사제 레터지: 105g/m²)를 사용하여 시험을 행하는 흐려짐이 발생하기 쉬운 조건에서의 흐려짐의 평가이다.
- [0238] 상기 화상 형성 장치를 사용하여, 저온 저습 환경 하(10℃, 10%RH)에 있어서, 인쇄율을 3%로 한 횡선 화상에서 간헐 모드로 50매 출력하였다. 다음에, 백색 화상을 2매 출력하고, 2번째 매만 양면 모드로 출력하고, 그 2번째 매의 이면의 백색 화상에 대해, 그 반사율을 도교 덴쇼꾸사제의 리플렉트미터 모델(REFLECTMETER MODEL) TC-6DS를 사용하여 5점 측정하여 평균하였다.
- [0239] 한편, 백색 화상 형성 전의 전사지에 대해서도 마찬가지로 반사율을 측정하였다. 필터는 그린 필터를 사용하였다. 백색 화상 출력 전후의 반사율로부터, 하기 식을 사용하여 흐려짐을 산출하였다.
- [0240] 흐려짐(%)=전사지의 반사율(%) - 백색 화상 샘플의 반사율(%)
- [0241] [흐려짐]
- [0242] 내구 시험 종료 후, 백색 화상을 출력하여 그 반사율을 도교 덴쇼꾸사제의 리플렉트미터 모델 TC-6DS를 사용하여 측정하였다. 한편, 백색 화상 형성 전의 전사지에 대해서도 마찬가지로 반사율을 측정하였다. 필터는 그린 필터를 사용하였다. 백색 화상 출력 전후의 반사율로부터, 하기 식을 이용하여 흐려짐을 산출하였다.
- [0243] 흐려짐(%)=전사지의 반사율(%) - 백색 화상 샘플의 반사율(%)
- [0244] [정착 시험]
- [0245] 또한, 상기 설정의 LBP-3000 개조기를 사용하여 상온 상습(23℃, 60RH) 환경 하에 있어서 정착 시험을

행하였다.

[0246] 우선, 폭스 리버 본드(FOX RIVER BOND)지에 화상 농도가 0.75 이상 0.80 이하로 되도록 하프톤 화상을 형성하고, 정착기의 온도를 150℃부터 5℃씩 상승시켜 정착을 행하였다. 그 후, 55g/cm²의 하중을 가한 실본지로 정착 화상을 10회 마찰하고, 마찰 후의 정착 화상의 농도 저하율이 10% 이하로 되는 온도를 정착 개시 온도로 하였다.

[0247] 그 결과, 자성 토너 1의 정착 개시 온도는 160℃였다.

[0248] [보존성]

[0249] 토너 10g을 50ml의 폴리 컵에 넣고, 50℃의 항온조에 3일간 정치하고, 정치 후의 토너의 블로킹 정도를 평가하였다.

[0250] A: 토너의 유동성은 변함없다.

[0251] B: 유동성은 악화되어 있지만 바로 회복한다.

[0252] C: 응집 덩어리가 있어, 약간 풀리기 어렵다.

[0253] D: 유동성이 없거나, 또는 케이킹을 발생시켜, 실용상 바람직하지 않은 레벨.

[0254] <실시에 2 내지 9, 비교예 1 내지 9>

[0255] 자성 토너 2 내지 9, 비교용 자성 토너 1 내지 9에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로의 평가를 행하였다. 결과를 표 9에 나타낸다.

표 6

종류	자성제 처리제		개수 평균 입경 (μm)	자기 특성	
	종류	첨가부수		자화의 강도 (Am^2/kg)	잔류 자화 (Am^2/kg)
자성 산화철 1	처리제 2 / 처리제 3	0.6/0.9	0.25	68.6	3.7
자성 산화철 2	처리제 1 / 처리제 3	0.4/0.6	0.23	66.5	3.4
자성 산화철 3	처리제 1 / 처리제 2	0.2/1.3	0.21	69.3	4.2
자성 산화철 4	처리제 1 / 처리제 3	0.6/0.9	0.27	68.0	3.6
자성 산화철 5	처리제 2 / 처리제 4	0.2/1.0	0.22	68.6	3.7
자성 산화철 6	처리제 2 / 처리제 3	0.6/0.9	0.18	67.2	6.1
자성 산화철 7	처리제 1 / 처리제 3	0.3/0.2	0.23	68.6	3.7
자성 산화철 8	처리제 1 / 처리제 2 / 처리제 3	0.5/0.5/0.5	0.21	68.6	4.2
자성 산화철 9	처리제 2	1.0	0.25	68.6	3.4
자성 산화철 10	-	-	0.25	68.6	3.6

처리제 1: $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 처리제 2: $n\text{-C}_8\text{H}_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 처리제 3: $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 처리제 4: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0256]

표 7

번호	자성체 투입 속도	전처리 해체 공정	자성 산화철 종류	제조 방법
	C/E		종류	
자성 토너 1	5.3×10^4	있음	자성 산화철 1	현탁 중합법
자성 토너 2	5.3×10^4	있음	자성 산화철 2	현탁 중합법
자성 토너 3	2.7×10^3	있음	자성 산화철 3	현탁 중합법
자성 토너 4	1.8×10^3	있음	자성 산화철 4	현탁 중합법
자성 토너 5	2.7×10^4	있음	자성 산화철 5	현탁 중합법
자성 토너 6	1.6×10^3	있음	자성 산화철 3	현탁 중합법
자성 토너 7	2.7×10^4	있음	자성 산화철 2	현탁 중합법
자성 토너 8	2.1×10^3	있음	자성 산화철 8	현탁 중합법
자성 토너 9	2.7×10^3	있음	자성 산화철 1	현탁 중합법
비교용 자성 토너 1	1.6×10^3	있음	자성 산화철 7	현탁 중합법
비교용 자성 토너 2	2.7×10^4	있음	자성 산화철 8	현탁 중합법
비교용 자성 토너 3	2.7×10^3	있음	자성 산화철 9	현탁 중합법
비교용 자성 토너 4	1.8×10^3	있음	자성 산화철 5	현탁 중합법
비교용 자성 토너 5	-	있음	자성 산화철 10	분쇄법
비교용 자성 토너 6	4.2×10^3	있음	자성 산화철 3	현탁 중합법
비교용 자성 토너 7	3.2×10^3	있음	자성 산화철 4	현탁 중합법
비교용 자성 토너 8	4.2×10^3	없음	자성 산화철 4	현탁 중합법
비교용 자성 토너 9	2.7×10^3	없음	자성 산화철 3	현탁 중합법

[0257]

표 8

번호	중량 평균 입경 D4 (μm)	염산 용출				유전 정계 $\tan \delta$	자기적 특성		평균 원형도
		S ₀	S ₁₅	S ₃₀	S ₆		자화의 강도 (Am^2/kg)	간류 자화 (Am^2/kg)	
자성 토너 1	7.8	4	64	86	2.7	4.8×10^{-3}	29.4	1.6	0.965
자성 토너 2	7.7	9	70	97	2.3	4.3×10^{-3}	28.5	1.5	0.969
자성 토너 3	8.0	3	77	85	9.3	1.4×10^{-2}	29.7	1.8	0.961
자성 토너 4	7.5	7	68	84	3.8	8.0×10^{-3}	29.1	1.5	0.963
자성 토너 5	7.6	0.5	44	80	1.2	2.2×10^{-3}	29.4	1.8	0.956
자성 토너 6	7.4	1.2	65	96	2.1	3.9×10^{-3}	29.7	1.8	0.960
자성 토너 7	8.2	6	54	82	1.7	2.9×10^{-3}	28.5	1.5	0.970
자성 토너 8	8.4	3	76	90	5.2	9.1×10^{-3}	28.1	2.6	0.958
자성 토너 9	8.1	4	66	84	3.4	1.4×10^{-2}	29.4	1.8	0.951
비교용 자성 토너 1	8.6	14	60	90	1.5	2.6×10^{-3}	29.4	1.8	0.961
비교용 자성 토너 2	8.5	1	42	83	1.0	1.4×10^{-3}	29.4	1.8	0.955
비교용 자성 토너 3	8.2	2	82	95	6.2	9.8×10^{-3}	29.4	1.5	0.959
비교용 자성 토너 4	8.3	1	92	98	15.2	1.7×10^{-2}	29.4	1.6	0.952
비교용 자성 토너 5	8.4	18	46	75	1.0	1.2×10^{-3}	29.4	1.5	0.921
비교용 자성 토너 6	7.6	9	79	90	6.4	1.9×10^{-2}	29.5	1.8	0.961
비교용 자성 토너 7	7.8	7	88	91	15.8	1.6×10^{-2}	29.1	1.5	0.955
비교용 자성 토너 8	7.9	12	92	95	26.7	2.1×10^{-2}	29.1	1.5	0.948
비교용 자성 토너 9	8.2	6	81	88	10.7	1.8×10^{-2}	29.7	1.8	0.954

[0258]

표 9

번호	토너 번호	저온 환경	고온 고습 환경 내구			저온 정착	보존성
		팝지 호려짐	도트 재현성	농도	호려짐		
실시예 1	자성 토너 1	0.9%	A	A	0.4%	160°C	A
실시예 2	자성 토너 2	1.0%	A	A	0.5%	170°C	A
실시예 3	자성 토너 3	0.8%	B	B	0.6%	180°C	B
실시예 4	자성 토너 4	1.0%	A	A	0.6%	170°C	B
실시예 5	자성 토너 5	1.1%	A	C	0.3%	170°C	A
실시예 6	자성 토너 6	0.9%	A	B	0.4%	160°C	A
실시예 7	자성 토너 7	1.1%	B	B	0.8%	170°C	B
실시예 8	자성 토너 8	0.8%	C	B	0.7%	170°C	A
실시예 9	자성 토너 9	1.1%	B	C	0.3%	160°C	B
비교예 1	비교용 자성 토너 1	1.7%	D	D	0.7%	170°C	D
비교예 2	비교용 자성 토너 2	2.2%	C	C	0.9%	170°C	B
비교예 3	비교용 자성 토너 3	1.8%	B	C	0.8%	180°C	C
비교예 4	비교용 자성 토너 4	1.9%	C	C	0.4%	190°C	D
비교예 5	비교용 자성 토너 5	1.4%	D	D	0.7%	180°C	D
비교예 6	비교용 자성 토너 6	2.3%	D	C	0.9%	170°C	C
비교예 7	비교용 자성 토너 7	2.2%	C	C	0.8%	180°C	C
비교예 8	비교용 자성 토너 8	2.7%	C	D	0.9%	190°C	D
비교예 9	비교용 자성 토너 9	1.7%	C	D	0.7%	180°C	B

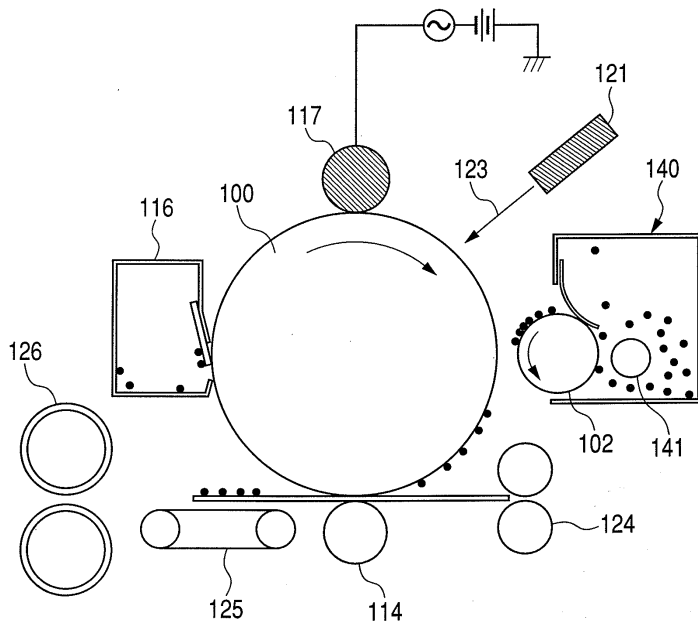
[0259]

[0260]

본 출원은 2007년 10월 31일에 출원된 일본 특허 출원 번호 제2007-283188로부터의 우선권을 주장하는 것이며, 그 내용을 인용하여 본 출원의 일부로 하는 것이다.

도면

도면1



도면2

