



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월06일
 (11) 등록번호 10-1230322
 (24) 등록일자 2013년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/113 (2006.01) **G03G 9/10** (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7021586
 (22) 출원일자(국제) 2009년02월26일
 심사청구일자 2010년09월28일
 (85) 번역문제출일자 2010년09월28일
 (65) 공개번호 10-2010-0122504
 (43) 공개일자 2010년11월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/054101
 (87) 국제공개번호 WO 2009/110522
 국제공개일자 2009년09월11일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-056498 2008년03월06일 일본(JP)
 JP-P-2008-203252 2008년08월06일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007279588 A
 KR1020040098531 A
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 (72) 발명자
바바 요시노부
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
이시가미 쵸오
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장수길, 박충범

심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 자성 캐리어 및 2성분계 현상제

(57) 요약

본 발명은 신규의 코팅 수지 조성물로 코팅한 자성 캐리어를 사용함으로써, 고화질인 화상을 제공한다. 또한, 본 발명은 환경 변동 및 장기간 사용에 영향을 받기 어렵고, 특히 고온 고습 환경 하에 방치했을 때의 대전량의 안정성이 우수한 양호한 화상을 안정적으로 제공한다. 또한, 본 발명은 캐리어 코어 표면이 적어도 특정한 구조를 갖는 아크릴 단량체 및 특정한 구조를 갖는 아크릴 거대단량체를 공중합 성분으로서 함유하는 공중합체에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 자성 캐리어를 제공한다.

(72) 발명자

오카모토 나오끼

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

엔도 도모코

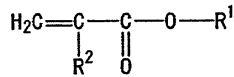
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

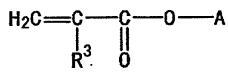
캐리어 코어 표면이, 적어도 하기 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체 및 하기 화학식 2로 나타내어지는 구조를 갖는 거대단량체를 공중합 성분으로서 함유하는 공중합체에 의해 코팅되어 있는 자성 캐리어.

<화학식 1>



(식 중, R¹은 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 나타내고, R²는 H 또는 CH₃을 나타냄)

<화학식 2>



(식 중, A는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 중합 성분으로서 함유하는 중합체를 나타내고, R³은 H 또는 CH₃을 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 공중합 성분으로서 메틸 메타크릴레이트 단량체를 더 함유하고, 상기 메틸 메타크릴레이트 단량체의 공중합 비율이 1 질량% 이상 50 질량% 미만인 자성 캐리어.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자성 캐리어의 진밀도가 2.5g/cm³ 이상 4.2g/cm³ 이하인 자성 캐리어.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 자성 캐리어의 진밀도가 2.5g/cm³ 이상 4.2g/cm³ 이하인 자성 캐리어.

청구항 5

자성 캐리어 및 토너를 포함하는 2성분계 현상제이며,

상기 자성 캐리어는 제1항에 기재된 캐리어이고,

상기 토너는,

- i) 결합 수지 및 착색제를 갖는 토너 입자를 갖고,
- ii) 중량 평균 입경(D4)이 3.0μm 이상 8.0μm 이하이고,
- iii) 평균 원형도가 0.940 이상 1.000 이하인 2성분계 현상제.

청구항 6

자성 캐리어 및 토너를 포함하는 2성분계 현상제이며,

상기 자성 캐리어는 제2항에 기재된 캐리어이고,

상기 토너는,

- i) 결합 수지 및 착색제를 갖는 토너 입자를 갖고,
- ii) 중량 평균 입경(D4)이 3.0μm 이상 8.0μm 이하이고,

iii) 평균 원형도가 0.940 이상 1.000 이하인 2성분계 현상제.

청구항 7

자성 캐리어 및 토너를 포함하는 2성분계 현상제이며,
 상기 자성 캐리어는 제3항에 기재된 캐리어이고,
 상기 토너는,

- i) 결착 수지 및 착색제를 갖는 토너 입자를 갖고,
- ii) 중량 평균 입경(D4)이 3.0 μ m 이상 8.0 μ m 이하이고,
- iii) 평균 원형도가 0.940 이상 1.000 이하인 2성분계 현상제.

청구항 8

자성 캐리어 및 토너를 포함하는 2성분계 현상제이며,
 상기 자성 캐리어는 제4항에 기재된 캐리어이고,
 상기 토너는,

- i) 결착 수지 및 착색제를 갖는 토너 입자를 갖고,
- ii) 중량 평균 입경(D4)이 3.0 μ m 이상 8.0 μ m 이하이고,
- iii) 평균 원형도가 0.940 이상 1.000 이하인 2성분계 현상제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자 사진법 및 정전 기록법에 사용되는 현상제에 함유되는 자성 캐리어, 및 상기 자성 캐리어와 토너를 갖는 2성분계 현상제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 사진법에서 정전하상(electrostatic image)을 현상하는 공정은, 대전된 토너 입자를 정전하상의 정전 상호작용을 이용하여 정전하상 위에 부착시킴으로써 화상을 형성하는 것이다. 정전하상을 현상하기 위한 현상제는, 수지 중에 분산된 자성체를 포함하는 자성 토너를 사용한 1성분계 현상제와, 비자성 토너를 자성 캐리어와 혼합하여 사용하는 2성분계 현상제를 포함한다. 특히 고화질이 요구되는 풀 컬러 복사기 또는 풀 컬러 프린터 등과 같은 풀 컬러 화상 형성 장치에는 후자가 바람직하게 사용된다.

[0003] 2성분계 현상제에 사용되는 자성 캐리어로서, 대전량의 안정화 및 캐리어의 내구성 향상을 목적으로, 페라이트 입자 또는 자성체 분산형 수지 코어의 표면을 수지로 코팅한 코팅된 캐리어가 사용된다.

[0004] 코팅된 캐리어에 대하여 다수의 제안이 이루어지고 있고, 예를 들어 전하 주입을 방지하는 내구성 캐리어로서, 특정한 단량체를 사용하여 얻어진 불소계 수지로 코팅한 캐리어가 제안되어 있다(일본 특허 출원 공개 H10-307430호). 이 경우, 특정한 불소계 수지를 사용함으로써, 균일 코팅성도 향상된다. 그러나, 불소는 네가티브 대전성이 강하고, 네가티브 토너에 대하여 대전량의 상승이 늦을 수 있기 때문에, 특히 저습 하에서의 인자 비율이 작은 화상을 연속해서 프린트할 경우에, 대전량이 증가할 수 있다.

[0005] 또한, 특정한 단량체와 메틸 메타크릴레이트 단량체의 공중합체로 코팅되고, 물에 대한 접촉각이 95° 이상인 캐리어가 제안되어 있다(일본 특허 출원 공개 제2007-279588호). 이러한 코팅 수지를 사용함으로써, 대전 안정성이 도모되고, 이형성을 향상시킬 수 있기 때문에, 캐리어는 우수한 내구 안정성을 갖는다. 그러나, 코어재의 종류에 따라서는 코어와 코팅 수지 사이의 밀착성이 불안정하여, 코팅 수지가 벗겨지는 경우가 있다. 특히 고온 고습 환경 하에 있어서, 장기간 사용 후에 장치를 수일 방치할 경우에, 대전량이 감소될 수 있고 화상을 출력했을 때 흐려짐(fog)이 발생할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 H10-307430호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-279588호 공보

발명의 내용

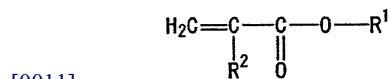
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 상기 과제를 해결한 자성 캐리어 및 2성분계 현상제를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은, 현상성이 우수하고, 고화질인 화상을 형성할 수 있는 자성 캐리어 및 2성분계 현상제를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은, 환경 안정성 및 장기간 사용 후에 방치했을 때의 대전량의 안정성이 우수하고, 장시간 안정된 화상을 제공할 수 있는 자성 캐리어 및 2성분계 현상제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

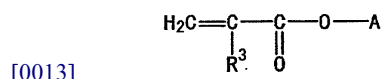
- [0010] 본 발명은, 적어도 하기 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체와 하기 화학식 2로 나타내어지는 구조를 갖는 거대단량체를 공중합 성분으로서 함유하는 공중합체에 의해, 캐리어 코어 표면이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 자성 캐리어에 관한 것이다.

화학식 1



- [0012] (식 중, R¹은 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 나타내고, R²는 H 또는 CH₃을 나타냄)

화학식 2



- [0014] (식 중, A는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 중합 성분으로서 함유하는 중합체를 나타내고, R³은 H 또는 CH₃을 나타냄)
- [0015] 또한, 본 발명은, 상기 자성 캐리어와 토너를 함유하는 2성분계 현상제이며, 상기 토너는 i) 결착 수지 및 착색제를 갖는 토너 입자를 갖고, ii) 중량 평균 입경(D4)이 3.0 μm 이상 8.0 μm 이하이고, iii) 평균 원형도가 0.940 이상 1.000 이하인 것을 특징으로 하는 2성분계 현상제에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 자성 캐리어를 사용함으로써, 고화질인 화상을 얻을 수 있고, 환경 변동 및 장기간 사용에 의한 영향을 받기 어렵고, 특히 고온 고습 환경 하에서 방치될 때의 대전량의 안정성이 우수한 양호한 화상을 안정적으로 얻을 수 있다.

[0017] 본 발명의 추가 특징은 첨부된 도면을 참조하여 하기 예시적인 실시형태에 관한 기재로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a 및 1b는 본 발명에 사용되는 자성 캐리어, 코어 캐리어, 자성체, 카본 블랙 등의 비저항을 측정하기 위한 장치의 개략적인 단면도이다. 도 1a는 샘플을 넣기 전의 블랭크 상태에서의 도면이며, 도 1b는 샘플을 넣었을 때의 상태를 도시하는 도면이다;

도 2a 및 2b는 도 1a 및 1b에 나타난 장치에 의해 측정된 비저항의 측정 결과를 나타내는 그래프의 일례이다. 도 2a는 캐리어 H의 측정 결과를 나타내고, 도 2b는 캐리어 P의 측정 결과를 나타낸다;

도 3은 본 발명의 캐리어의 제조 방법에 사용되는 코팅 장치의 일례를 도시하는 개략적인 단면도이다;

도 4a, 4b, 4c 및 4d는 도 3에 나타난 코팅 장치 중에 교반 블레이드의 구성을 나타내는 모식도이다;

도 5는 페러데이 케이지의 구조의 구성을 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

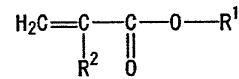
[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] <자성 캐리어>

[0021] 캐리어 코어의 표면을 코팅하는 공중합체에 대해서 설명한다.

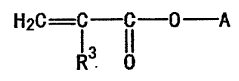
[0022] 본 발명에서 캐리어 코어의 표면을 코팅하는 데 사용되는 공중합체는, 적어도 하기 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체와 하기 화학식 2로 나타내어지는 구조를 갖는 거대단량체를 공중합 성분으로서 함유한다.

[0023] <화학식 1>



[0024] (식 중, R¹은 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 나타내고, R²는 H 또는 CH₃을 나타냄)

[0026] <화학식 2>



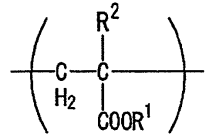
[0028] (식 중, A는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 중합 성분으로서 함유하는 중합체를 나타내고, R³은 H 또는 CH₃을 나타냄)

[0029] 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체를 공중합 성분으로서 사용함으로써, 얻어지는 수지의 결정성이 높아지고, 캐리어 코어 표면을 수지에 의해 코팅할 때에 토너와의 이형성을 높일 수 있다. 그리고, 토너에 마찰 전하를 빠르게 부여할 수 있고, 토너의 부착을 감소시킬 수 있으므로, 고 현상성을 얻을 수 있다. 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체에 있어서, R¹이 탄소수 4 이상인 것이 바람직하고, 탄소수 30 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 또한, R¹이 탄소수 4 이상인 탄화수소기로서는, 쇠상의 탄화수소기 또는 환상의 탄화수소기일 수 있다. R¹이 탄소수 4 이상인 탄화수소기를 갖는 상기 화학식1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체로서는, 예를 들어 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 테트라데실 아크릴레이트, 펜타데실 아크릴레이트, 헥사데실 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 시클로부틸 아크릴레이트, 시클로펜틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헵틸 아크릴레이트, 디시클로펜틸 아크릴레이트, 디시클로펜타닐 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트

이트, 펜타데실 메타크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트, 헵타데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 시클로부틸 메타크릴레이트, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헵틸 메타크릴레이트, 디시클로펜테닐 메타크릴레이트 및 디시클로펜타닐 메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0031] 또한, 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 단량체는 공중합체에서 이하의 유닛으로서 존재한다.



[0032] (식 중, R¹은 탄소수 4 이상의 탄화수소기를 나타내고, R²는 H 또는 CH₃을 나타냄)

[0034] 또한, 본 발명에 따른 공중합체는, 상기 화학식 2로 나타내어지는 구조를 갖는 거대단량체를 공중합 성분으로서 함유한다. 화학식 2로 나타내어지는 단량체를 공중합 성분으로서 사용함으로써, 캐리어 코어와 코팅 수지층과의 밀착성을 높일 수 있어, 코팅 수지층의 인성(toughness) 및 내마모성을 높일 수 있다. 따라서, 자성 캐리어는 장기간 사용 후에 방치했을 때에 대전량의 안정성에 있어 우수하다.

[0035] 또한, 화학식 2에서의 A는, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴로니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 화합물을 중합 성분으로 함유하는 중합체이다. 화학식 2에서 A를 구성하는 단량체로부터 유래되는 유닛의 개수 n은, 20 이상 100 이하가 바람직하다. 유닛의 개수 n이 상기 범위에 있을 경우에, 충분한 코팅층의 인성이 얻어지고, 입체 장애의 영향도 작기 때문에, 주쇄의 공중합이 양호하게 진행된다. 화학식 2에서 A의 중량 평균 분자량은 3000 이상 10000 이하가 바람직하다. 밀착성을 보다 향상시키고 잔류 단량체의 함유량을 더욱 저감시키기 위해서는, A의 중량 평균 분자량은 4000 이상 7000 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0036] 상기 화학식 1로 나타내어지는 단량체와 상기 화학식 2로 나타내어지는 거대단량체 이외에, 메틸 메타크릴레이트 단량체를 공중합체와 함께 공중합시키는 것이 보다 바람직하다. 메틸 메타크릴레이트 단량체를 공중합 성분으로서 첨가함으로써, 토너에의 대전 부여 성능을 높일 수 있고, 고온 고습 환경 하에서의 토너 대전량을 증가시킬 수 있으므로, 토너 대전량의 환경 변동을 억제할 수 있다. 이것은, 메틸 메타크릴레이트 유닛이 양(positive) 대전성을 갖고, 약간의 친수성을 갖기 때문에, 화학식 1로 나타내어지는 단량체의 유닛이 갖는 소수성과의 균형이 유지됨으로써, 환경 변동이 억제되는 것으로 추측된다.

[0037] 화학식 2의 거대단량체에 대한 화학식 1의 단량체의 질량 기준의 공중합 비율(유닛 비율)은, 99.5:0.5 내지 70:30이 바람직하다. 또한, 상기 공중합체에서, 메틸 메타크릴레이트 단량체의 공중합 비율이 1 질량% 이상 50 질량% 미만인 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 공중합체는 종래 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다. 구체적으로는, 유화 중합법, 현탁 중합법, 분산 중합법, 용액 중합법 등을 들 수 있다.

[0039] 또한, 캐리어 코어 표면의 코팅층에는, 대전 부여 성능을 높이고, 현상성을 높이거나 또는 캐리어의 차지 업(charge-up)을 억제할 목적으로 미립자를 함유시킬 수 있다. 코팅 수지층에 포함되는 미립자로서는, 유기 재료 또는 무기 재료 중 어느 미립자일 수 있으나, 코팅할 때에 미립자의 형상을 유지할 수 있는 강도를 갖는 가교 수지 미립자 또는 무기 미립자가 바람직하다. 가교 수지 미립자를 형성하는 가교 수지로서는, 가교 폴리메타크릴레이트 수지, 가교 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 구아나민 수지, 요소 수지, 페놀 수지 및 나일론 수지를 들 수 있다. 또한, 무기 미립자로서는, 마그네사이트, 헤마타이트, 실리카, 알루미늄, 티타니아 등을 들 수 있다. 코팅층에서의 미립자의 함유량은, 코팅 수지 100 질량부에 대하여, 2 질량부 이상 80 질량부 이하인 것이 바람직하다. 미립자는 개수 분포 기준의 피크 입경이 100nm 이상 1200nm 이하인 것이, 토너와의 접촉성을 개선하고 스페이서 효과(spacer effect)를 발휘하기 위해서 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 미립자의 피크 입경은 250nm 이상 600nm 이하이다.

[0040] 또한, 코팅 수지층에는 도전성 미립자를 함유시킬 수 있다. 캐리어 코어를 코팅하는 수지에 함유되는 도전성 미립자는 비저항이 1.0×10⁻²Ω·cm 이상 1.0×10⁸Ω·cm 이하인 것이 바람직하고, 1.0×10²Ω·cm 이상 1.0×10⁶Ω·cm 이하인 것이 보다 바람직하다. 도전성 미립자로서는, 카본 블랙 미립자, 그래파이트 미립자, 산화아

연 미립자 및 산화주석 미립자를 들 수 있고, 특히 카본 블랙 미립자가 바람직하다. 카본 블랙 미립자는 높은 도전성을 갖기 때문에, 전자 사진용 캐리어의 비저항을 임의로 제어할 수 있다. 코팅층에서의 도전성 미립자의 함유량은, 코팅 수지 100 질량부에 대하여 2 질량부 이상 30 질량부 이하인 것이 바람직하다. 도전성 미립자의 개수 분포 기준의 피크 입경은 30nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하다. 도전성 미립자의 피크 입경이 상기 범위 내에 있을 경우, 토너는 현상한 후에 카운터 차지를 제거함으로써 현상성을 높일 수 있고, 방치 후에 토너 대전량의 감쇠를 억제할 수 있다.

[0041] 캐리어 코어 표면 상에 공중합체를 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 자성 캐리어 코어와 코팅 수지 용액을 교반하면서 용체를 휘발시키고, 자성 캐리어 코어 표면에 코팅 수지를 코팅하는 소위 침지법을 들 수 있다. 구체적으로는, 만능 혼합 교반기(후지 파우달사(Fuji Paudal Co., Ltd.)제), 나우타(Nauta) 혼합기(호소카와 마이크론사(Hosokawa Micron Co., Ltd.)제) 등을 들 수 있다. 또한, 유동층을 형성하면서 스프레이 노즐로부터 코팅 수지 용액을 분사하여, 자성 캐리어 코어 표면 상에 코팅 수지를 코팅하는 방법이 있다. 구체적으로는, 스피라(Spira) 코터(오카다 세이코사(Okada Seiko Co., Ltd.)제), 및 스피라플로우(Spiraflo)(후레운드사(Freund Corporation)제)을 들 수 있다. 또한, 코팅 수지 입자의 상태에서 자성 캐리어 코어 상에 건식으로 코팅하는 방법도 있다. 구체적으로는, 하이브리다이저(나라머시너리사(Nara Machinery Co., Ltd.)제), 메카노퓨전 시스템(호소카와 마이크론사제), 하이 플렉스 그라(후카에 포우텍스사(Fukae Powtec Co., Ltd.)제), 테타-컴포저(Theta-Composer)(도꾸쥬사(Tokuju Corporation)제) 등과 같은 장치를 사용하는 처리 방법을 들 수 있다.

[0042] 이 중에서도, 효율적으로 보다 균일하고 더욱 견고한 코팅층을 형성하기 위해서, 도 3에 나타난 장치를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0043] 도 3에 나타내는 건식 코팅 장치의 모식도에 따라서, 건식 코팅 기술을 설명한다. 우선, 투입구(12)에 캐리어 코어 및 코팅용 수지 조성물을 갖는 처리물을 투입한다. 캐리어 코어와 코팅용 수지 조성물은 별도로 투입하거나, 또는 투입 전에 믹서 또는 밀로 혼합할 수 있다. 다음에, 처리물은, 회전체(9) 표면에 배열된 교반 블레이드(10)에 의해 교반 및 혼합되면서, 케이싱(8)과 회전체(9) 표면에 배열된 교반 블레이드(10) 사이의 미소 간극에서 코팅 처리되고, 배출구(13)로부터 배출된다. 이때, 회전축의 축 방향과 직교하는 방향으로부터 보아서, 회전축의 축 방향과 평행한 방향에서의 복수의 교반 부재 각각의 단부 위치는 인접한 다른 교반 부재의 단부 위치보다도 다른 교반 부재의 더욱 내측에 위치하는 것이 바람직하다. 회전체(9) 표면 상의 교반 블레이드(10a)는 회전체(9)의 축 방향(투입구(12)에서 배출구(13))으로 처리물을 보내기 위한 투입 및 교반 기구를 갖고, 교반 블레이드(10b)는 회전체(9)의 축 방향에서 역 방향(배출구(13)에서 투입구(12))으로 처리물을 투입하기 위한 복귀 및 교반 기구를 갖는다. 교반 블레이드의 작용에 의해서, 처리물의 교반력을 균일하고 강력하게 할 수 있고, 캐리어 표면 상의 수지 조성물의 코팅을 균일하고 신속하게 행할 수 있다. 또한, 캐리어 입자 간의 응집(coagulation)을 방지할 수 있다.

[0044] 또한, 회전체(9) 표면에 설치된 교반 블레이드(10)의 위치 관계로서는, 교반 블레이드(10)는 이하의 예와 같이 배치되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 교반 블레이드(10a)는 축 방향의 위치에 있어서, 투입구(12)측의 단부 위치가 투입구(12)측의 인접하는 다른 교반 블레이드(10b)의 배출구(13)측의 단부 위치와 겹쳐지도록 배치하는 것이 바람직하다. 즉, 도 4a에서, 교반 블레이드(10a)의 단부 위치로부터 수직 방향으로 선을 그으면, 인접하는 교반 블레이드(10a)와 교반 블레이드(10b)가 폭 f만큼 겹친다. 다른 교반 블레이드(10b)에서도 위치 관계는 동일하다. 교반 블레이드(10a)와 교반 블레이드(10b) 사이에 상기 위치 관계가 유지되면, 처리물이 교반 블레이드(10a)의 단부 위치로부터 교반 블레이드(10b)의 단부 위치로 이동하기 쉬워지고, 회전체(9)의 회전과 함께 처리물의 투입 및 복귀를 효과적으로 행할 수 있다. f의 폭은, 회전체의 직경에도 좌우되지만, 2mm 이상 10mm 이하인 것이 바람직하다.

[0045] 교반 부재의 위치 관계를 유지하는 경우에, 교반 부재에 의해 교반되는 케이싱 내의 처리물은 교반 부재의 단부 위치로부터 인접하는 다른 교반 부재의 내측에 투입되고, 투입 및 복귀의 작용이 적절하게 행해지므로, 교반 부재의 힘을 강하게 처리물에 전달할 수 있다. 따라서, 회전 블레이드형 장치의 이점을 취하면서, 종래에 없는 힘(nonconventional force)을 캐리어 코어에 부여함으로써 교반 효과를 높일 수 있다.

[0046] 또한, 교반 블레이드(10)의 형상으로서, 도 4a 내지 도 4d에 나타난 것을 사용할 수 있다. 도 4a에 나타난 바와 같이, 교반 블레이드(10a 또는 10b)와 같은 투입 및 복귀 교반 블레이드 이외에, 도 4b 및 4c에 나타난 바와 같은 회전체의 축 방향과 동일한 방향에 교반 블레이드(10c)가 배치될 수 있다. 또한, 교반 블레이드(10)의 형상은 도 4d에 나타난 바와 같이, 패들 형상일 수 있다. 또한, 교반 블레이드의 각도는 처리물의 입경, 진밀도

및 유동성에 따라서 임의로 제어될 수 있다.

- [0047] 또한, 코팅 처리 중에 케이싱(8)과 회전체(9) 간의 간극(16)에서의 처리물의 충전율은 35 체적% 이상 98 체적% 이하인 것이 효율적이고 견고한 코팅층 형성을 위해 바람직하다.
- [0048] 또한, 코팅 처리 중에 케이싱(8)과 회전체(9) 간의 간극(16)에서의 처리물의 온도 T(°C)는, 하기 식을 만족하는 범위로 온도 제어되는 것이 바람직하다.
- [0049] $T \leq T_g + 20$
- [0050] (Tg: 수지 조성물에 함유되는 수지 성분의 유리 전이 온도(°C))
- [0051] 또한, 코팅 처리 중에 처리물의 온도(T)는, 케이싱(8)의 내벽 표면에 열전대를 장착함으로써 열 이력을 측정할 때의 최고 온도이며, 코팅 처리 중에 케이싱 내의 분위기 온도이다.
- [0052] 다음에, 캐리어 코어에 대해서 설명한다.
- [0053] 캐리어 코어로는, 마그네타이트 입자, 페라이트 입자, 자성체 분산형 수지 입자 등과 같은 공지의 자성 입자를 사용할 수 있다. 이들 중에서, 자성체 분산형 수지 입자, 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자, 또는 이러한 형상을 갖는 페라이트 입자의 공극에 수지를 함유시킨 것이, 캐리어의 진밀도를 낮게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 페라이트 입자의 공극에 함유시키는 수지로서는, 코팅 수지로서 사용될 수도 있는 공중합체 수지를 사용할 수 있다. 이것 이외에, 공지의 수지를 사용할 수 있으며, 이들 중에서 열경화성 수지인 것이 바람직하다. 캐리어의 진밀도를 낮게 하는 경우에, 토너에 대한 스트레스를 감소시킬 수 있고, 토너 소모의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 도트 재현성을 개선할 수 있고, 고 정밀한 화상을 얻을 수 있다.
- [0054] 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자는, 충전 겉보기 밀도(packed apparent density)를 $\rho_1(g/cm^3)$, 진밀도를 $\rho_2(g/cm^3)$ 로 했을 때, ρ_1 이 0.80 이상 2.40 이하이고, ρ_1/ρ_2 의 비율이 0.20 이상 0.42 이하인 것이 바람직하다. 진밀도에 대한 겉보기 밀도의 비율이 현저히 작은 입자는, 입자 내부에 공극을 많이 갖고 있는 것으로 생각된다. 이러한 구조를 갖는 입자는, 공극의 존재에 의해 전하의 흐름이 적절하게 제한되기 때문에 우수한 현상성을 제공한다.
- [0055] 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자를 얻기 위해서, 소성 시에 온도를 약간 더 낮게 조정함으로써 결정의 성장 속도를 제어하는 방법 및 발포제 또는 유기 미립자의 구멍 형성제를 첨가함으로써 구멍을 형성시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 소성 시의 분위기를 저 산소 농도로 제어하고, 캐리어 코어의 저항을 제어함으로써, 현상성이 우수한 캐리어를 얻을 수 있다.
- [0056] 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자 내부의 공극에 코팅 수지와 다른 수지 성분을 충전시켜 얻은 생성물을 캐리어 코어로서 사용할 수 있다. 충전시키는 수지 성분으로서, 페라이트 성분에 대한 습윤성이 높은 것이 바람직하고, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 중 어떤 것도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 열경화성 수지를 사용함으로써, 경화시킨 상태에서의 입자에 본 발명의 중합체 수지를 코팅함으로써, 코팅 처리 시의 충전 수지가 표면에 노출되지 않고 코팅을 행할 수 있다. 특히, 습윤성이 높은 수지 성분을 사용한 경우에, 공극의 충전을 용이하게 행할 수 있다.
- [0057] 열가소성 수지로서는, 코팅 수지로서 사용하는 공중합체가 바람직하고, 그 이외에도 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌 부타디엔 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리아세트산 비닐, 폴리불화비닐리덴 수지, 플루오로카본 수지, 퍼플루오로카본 수지, 용제 가용성 퍼플루오로카본 수지, 폴리비닐 피롤리돈, 석유 수지, 노볼락 수지, 포화 알킬폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리아릴레이트와 같은 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에테르 술폰 수지, 폴리술폰 수지, 폴리페닐렌 술폰 수지 및 폴리에테르 케톤 수지를 들 수 있다.
- [0058] 열경화성 수지로서는, 예를 들어 페놀 수지, 변성 페놀 수지, 말레인 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 무수 말레산과 테레프탈산과 다가 알코올과의 중축합에 의해 얻어지는 불포화 폴리에스테르, 요소 수지, 멜라민 수지, 요소-멜라민 수지, 크실렌 수지, 툴루엔 수지, 구아나민 수지, 멜라민-구아나민 수지, 아세토구아나민 수지, 글리프탈 수지, 푸란 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지 및 폴리우레탄 수지를 들 수 있다.
- [0059] 상기 수지 중에서도, 실리콘 수지가 특히 바람직하다. 실리콘 수지로서는, 종래부터 공지된 실리콘 수지가 사

용될 수 있다. 구체적으로는, 오르가노실록산 결합만을 포함하는 스트레이트 실리콘 수지, 및 스트레이트 실리콘 수지를 알키드, 폴리에스테르, 에폭시, 우레탄 등으로 변성하여 얻어지는 실리콘 수지를 들 수 있다.

[0060] 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자의 공극에 수지 성분을 충전하는 방법으로서, 수지 성분을 용제에 희석하고, 희석액 중에 다공성 자성 코어 입자를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 여기에 사용되는 용제는, 각 수지 성분을 용해할 수 있는 것일 수 있다. 유기 용제에 가용성인 수지의 경우에는, 톨루엔, 크실렌, 셀로솔브 부틸 아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 및 메탄올과 같은 유기 용제를 사용할 수 있다. 또한, 수용성의 수지 성분 또는 에멀전 타입의 수지 성분일 경우에는, 물을 사용할 수 있다. 다공성 자성 코어 입자 내부에, 용제로 희석된 수지 성분을 첨가시키는 방법으로서, 침지법, 스프레이법, 브러시 코팅법, 유동상법 및 혼련법(kneading method)과 같은 도포 방법에 의해 수지 성분을 함침시키고, 용제를 휘발시키는 방법을 들 수 있다. 열경화성 수지를 충전할 경우에는, 용제를 휘발시킨 후에, 사용하는 수지가 경화하는 온도까지 온도를 상승시킴으로써 경화 반응을 행한 뒤에, 코팅 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0061] 한편, 자성체 분산형 수지 입자의 구체적인 제조 방법으로서 예를 들어, 철분, 마그네타이트 입자 및 페라이트 입자와 같은 서브마이크로미터 크기의 자성체를 열가소성 수지 중에 분산되도록 혼련한 후에, 얻어진 자성체를 원하는 캐리어 입경까지 분쇄하고, 열적 또는 기계적인 구형화 처리를 실시하여 자성체 분산형 수지 입자를 얻는 방법을 들 수 있다. 또한, 자성체를 단량체 중에 분산시키고, 그 후에 단량체를 중합해서 수지를 형성함으로써 자성체 분산형 수지 입자를 제조할 수 있다. 이 경우의 수지로서는, 비닐 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리이미드 수지, 셀룰로오스 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지 및 폴리에테르 수지와 같은 수지를 들 수 있다. 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 수지의 혼합물일 수 있다. 특히, 페놀 수지는 캐리어 코어의 강도를 높인다는 점에서 바람직하다. 진밀도 및 비저항은 자성체의 양을 조정함으로써 조절할 수 있다. 구체적으로는, 자성체 입자의 경우에, 자성체는 캐리어에 대하여 70 질량% 이상 95 질량% 이하의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0062] 자성 캐리어 코어는, 체적 기준으로 50% 입경(D50)이 18 μ m 이상 98 μ m 이하인 것이 코팅 수지를 균일하게 코팅할 수 있고, 캐리어 부착을 방지하며, 고화질 화상을 얻기 위해 현상제 자기 브러시의 밀도를 적절하게 조정한다는 점에서 바람직하다. 또한, 자성 캐리어는 체적 기준으로 50% 입경(D50)이 20 μ m 이상 100 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0063] 자성 캐리어 코어는 전계 강도 500V/cm에서의 비저항값이 1.0 $\times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상 1.0 $\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다. 현상성을 높인다는 관점에서, 자성 캐리어 코어의 비저항값은 1.0 $\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 내지 5.0 $\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다. 자성 캐리어 코어의 비저항값이 상기 범위에 있을 경우, 수지의 코팅량을 많게 하지 않더라도 누출(leak)을 억제할 수 있다. 또한, 저 전계 강도에서도 양호한 현상성이 얻어질 수 있다.

[0064] 또한, 캐리어 코어의 비저항값은 함유시키는 페라이트 등과 같은 자성체의 비저항을 조정하거나 또는 함유시키는 자성체의 양을 변경함으로써 조절할 수 있다.

[0065] 다음에, 자성 캐리어에 대해서 설명한다.

[0066] 자성 캐리어는 자화의 강도가 1000/4 π (kA/m)의 자계 하에서 40Am²/kg 이상 70Am²/kg 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45Am²/kg 이상 65Am²/kg 이하, 더욱 더 바람직하게는 45Am²/kg 이상 62Am²/kg 이하이다. 자성 캐리어의 자화 강도가 상기 범위 내에 있을 경우에, 현상 슬리브 상의 자기적 구속력이 적당하기 때문에, 캐리어 부착의 발생을 더 양호하게 억제할 수 있다. 또한, 자기 브러시 중에서 토너에 부여되는 스트레스를 저감할 수 있기 때문에, 토너의 열화 또는 다른 부재에 대한 토너 부착을 양호하게 억제할 수 있다. 또한, 자성 캐리어의 자화 강도는 함유되는 수지량에 의해 임의로 조절할 수 있다.

[0067] 또한, 캐리어의 잔류 자화는 20.0Am²/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.0Am²/kg 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 캐리어의 보자력은 20.0kA/m 이하인 것이 바람직하고, 18.0kA/m 이하인 것이 더 바람직하다. 캐리어의 잔류 자화 및 보자력이 상기 범위 내일 경우에는, 현상제로서 특히 양호한 유동성이 얻어지고, 양호한 도트 재현성이 얻어질 수 있다.

[0068] 자성 캐리어는 진밀도가 2.5g/cm³ 이상 4.2g/cm³ 이하인 것이 바람직하고, 3.2g/cm³ 이상 4.0g/cm³ 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위의 진밀도를 갖는 캐리어를 포함하는 2성분계 현상제는, 토너에 인가되는 부하가 적어, 토너의 소모 발생이 억제된다. 또한, 저 전계 강도에서 양호한 현상성을 얻고 캐리어 부착을 방지하기

위해서, 캐리어는 상기 범위의 진밀도를 갖는 것이 바람직하다.

- [0069] 자성 캐리어는 체적 기준의 50% 입경(D50)이 20 μ m 이상 100 μ m 이하인 것이, 토너에의 마찰 대전 부여 성능, 화상 영역에의 캐리어 부착의 억제 및 고화질 화상의 달성이라는 관점에서 바람직하다. 자성 캐리어는 체적 기준의 50% 입경(D50)이 25 μ m 이상 70 μ m인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] <토너>
- [0071] 다음에, 2성분계 현상제에 자성 캐리어와 함께 함유되는 토너에 대해서 설명한다.
- [0072] 토너는 중량 평균 입경(D4)이 3.0 μ m 이상 8.0 μ m 이하인 것이 고화질 화상 및 내구성을 모두 달성하기 위해서 바람직하다. 토너의 중량 평균 입경(D4)이 상기 범위 내인 경우, 토너의 유동성이 양호하고, 충분한 대전량을 얻기 쉽고, 또한 양호한 해상도를 얻기 쉽다.
- [0073] 토너는 평균 원형도가 0.94 이상 1.00 이하인 것이 바람직하다. 토너의 평균 원형도가 상기 범위 내인 경우에는, 캐리어와 토너 간의 이형성이 개선된다. 또한, 양호한 클리닝성(cleaning property)이 얻어지기 쉽다. 또한, 평균 원형도는 플로우식 입자상 측정 장치(flow type particle image analyzer)에 의해 측정된 토너의 원형도를, 원형도 범위 0.20 내지 1.00을 800 분할한 채널에 할당하여 해석한 원형도 분포에 기초하는 것이다. 플로우식 입자상 측정 장치로서는, 시야가 512 화소×512 화소이며, 해상도가 화소당 0.37 μ m×0.37 μ m인 장치를 사용하였다.
- [0074] 중량 평균 입경이 상기 범위이고 평균 원형도가 상기 범위인 토너와, 본 발명의 코팅 수지를 코팅한 캐리어를 조합하여 사용함으로써, 현상제로서의 유동성을 적절하게 제어할 수 있다. 그 결과, 현상제 지지체 상에서의 2 성분계 현상제의 반송 성능이 개선되고, 캐리어로부터 토너가 쉽게 분리되어, 우수한 현상성을 얻을 수 있다. 입경이 크고, 원형도가 높은 토너와 함께 사용한 경우에는, 토너와 캐리어 사이의 이형성이 지나치게 높아지기 때문에, 현상제 지지체 상에서 현상제가 슬립하여, 현상제의 불충분한 반송을 초래할 수 있다. 또한, 입경이 작고, 원형도가 낮은 토너를 사용한 경우에는, 토너와 캐리어 사이의 밀착력이 지나치게 높기 때문에, 본 발명의 중합체가 사용되어도 현상성이 저하할 수 있다.
- [0075] 또한, 토너로서 결착 수지와 착색제를 함유하는 토너 입자를 갖는 것이 사용된다.
- [0076] 토너 입자에 함유되는 결착 수지로서는 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리스티렌; 폴리-p-클로로스티렌 및 폴리비닐톨루엔와 같은 스티렌 유도체의 중합체; 스티렌-p-클로로스티렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌- α -메틸 클로로메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체 및 스티렌-아크릴로니트릴-인덴 공중합체와 같은 스티렌 공중합체; 폴리염화비닐, 페놀 수지, 변성 페놀 수지, 말레인 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리아세트산 비닐, 실리콘 수지; 지방족 다가 알코올, 지방족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산, 방향족 디알코올류 및 디페놀류로부터 선택되는 단량체를 구조 단위로서 갖는 폴리에스테르 수지; 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리비닐 부티랄, 테르펜 수지, 쿠마론-인덴 수지 및 석유 수지를 들 수 있다.
- [0077] 토너는 분쇄법에 의해 제조된 것이거나, 또는 수계 매질 중에서 토너 입자를 제조하는 현탁 중합법이나 유화 응집법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0078] 평균 원형도가 높은 토너를 얻기 위해서는, 수계 매질 중에서 토너 입자를 제조하는 현탁 중합법 또는 유화 응집법과 같은 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0079] 현탁 중합을 행할 때에 사용될 수 있는 중합성 단량체로서는 예를 들어, 스티렌 단량체, 아크릴 단량체, 메타크릴 단량체, 에틸렌 불포화 모노올레핀류의 단량체, 비닐에스테르류의 단량체, 비닐에테르류의 단량체, 비닐케톤류의 단량체, N-비닐 화합물의 단량체 및 그 밖의 비닐 단량체를 들 수 있다.
- [0080] 스티렌 단량체로서는, 예를 들어 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-도데실스티렌을 들 수 있다.
- [0081] 아크릴 단량체로서는, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 페닐 아크릴레이트와 같은 아크릴산 에스테르류; 아크릴산

및 아크릴산 아미드류를 들 수 있다.

- [0082] 또한, 메타크릴 단량체로서는, 예를 들어 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 메타크릴산 에스테르류, 메타크릴산류 및 메타크릴산 아미드류를 들 수 있다.
- [0083] 에틸렌 불포화 모노올레핀류의 단량체로서는 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 이소부틸렌을 들 수 있다.
- [0084] 비닐에스테르류의 단량체로서는 예를 들어, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 벤조산 비닐을 들 수 있다.
- [0085] 비닐에테르류의 단량체로서는 예를 들어, 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르 및 비닐이소부틸에테르를 들 수 있다.
- [0086] 비닐 케톤류의 단량체로서는 예를 들어, 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤 및 메틸이소프로페닐케톤을 들 수 있다.
- [0087] N-비닐 화합물의 단량체로서는 예를 들어, N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌 및 N-비닐피롤리돈을 들 수 있다.
- [0088] 그 밖의 비닐 단량체로서는 예를 들어, 비닐나프탈렌류, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 아크릴아미드와 같은 아크릴산 유도체 또는 메타크릴산 유도체를 들 수 있다.
- [0089] 이들 비닐 단량체는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0090] 비닐 수지를 제조할 때에 사용되는 중합 개시제로서는 예를 들어, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴 및 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조 또는 디아조 중합 개시제; 벤조일 퍼옥시드, 메틸에틸케톤 퍼옥시드, 디이소프로필 퍼옥시카르보네이트, 쿠멘 히드رو퍼옥시드, t-부틸히드록시퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 2,4-디클로로 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 2,2-비스(4,4-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판 및 트리스-(t-부틸퍼옥시)트리아진과 같은 과산화물 중합 개시제나 과산화물을 촉매에 갖는 개시제; 과황산칼륨 및 과황산암모늄과 같은 과황산염 및 과산화수소를 들 수 있다.
- [0091] 또한, 라디칼 중합성이고 3개 이상의 관능기를 갖는 중합 개시제로서는 예를 들어, 트리스(t-부틸퍼옥시)트리아진, 비닐트리스(t-부틸퍼옥시)실란, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4,4-디-t-아밀퍼옥시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4,4-디-t-옥틸퍼옥시시클로헥실)프로판 및 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)부탄과 같은 라디칼 중합성 다관능 중합 개시제를 들 수 있다.
- [0092] 또한, 토너는 이형제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0093] 이형제로서는 예를 들어, 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 폴리올레핀 공중합체, 폴리올레핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스 및 피서 트립시 왁스와 같은 지방족 탄화수소 왁스; 산화폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소 왁스의 산화물 또는 그의 블록 공중합체; 카르나우바 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스 및 베헨산 베헤닐과 같은 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류, 및 탈산화 카르나우바 왁스와 같은 일부 또는 전체 탈산화 지방산 에스테르류를 들 수 있다.
- [0094] 적합한 이형제로서는, 탄화수소 왁스 및 파라핀 왁스를 들 수 있다. 토너는 시차 주사 열량 측정에 의해 얻어지는 토너의 흡열 곡선에 있어서, 30 내지 200℃의 온도 범위에 1개 또는 2개 이상의 흡열 피크를 가지며, 흡열 피크 중의 최대 흡열 피크의 온도가 50 내지 110℃의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이러한 이형제를 사용한 경우에는, 토너와 캐리어 간에 밀착력이 작아서, 현상성, 저온 정착성 및 내구성이 우수한 토너를 얻을 수 있다.
- [0095] 이형제의 함유량은, 결착 수지 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상 15 질량부 이하인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 이형제의 함유량이 상기 범위 내인 경우에, 양호한 이형성을 얻을 수 있다.
- [0096] 또한, 토너는 대전 제어제를 함유할 수 있다. 대전 제어제로서는, 예를 들어 유기금속 착체, 금속염 및 킬레이트 화합물을 들 수 있다. 유기금속 착체로서는 예를 들어, 모노아조 금속 착체, 아세틸아세톤 금속 착체, 히드록시카르복실산 금속 착체, 폴리카르복실산 금속 착체 및 폴리올 금속 착체를 들 수 있다. 이들 외에는, 카르

복실산의 금속염, 카르복실산 무수물 및 에스테르류와 같은 카르복실산 유도체 또는 방향족 화합물의 축합물을 들 수 있다. 또한, 대전 제어제로서 비스페놀류 및 칼릭스아렌류와 같은 페놀 유도체를 사용할 수 있다. 이들 중에서, 토너의 대전 상승을 개선한다는 점에서 방향족 카르복실산의 금속 화합물이 바람직하다.

- [0097] 대전 제어제의 함유량은, 결착 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 10.0 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상 5.0 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 대전 제어제를 상기 범위 내에서 사용한 경우에는, 고온 고습 환경으로부터 저온 저습 환경까지의 다양한 환경에서 마찰 대전을 안정하게 행할 수 있다.
- [0098] 2성분계 현상제에서의 토너의 마찰 대전량은, 절대값이 25mC/kg 이상 65mC/kg 이하인 것이 바람직하다. 여기서 규정하는 마찰 대전량은 토너 농도가 3 질량% 이상 20 질량% 이하로 되도록 제조된 현상제를 플라스틱 병에 넣고, 터블러(Turbler) 믹서 또는 각종 진탕기에 의해 2분간 혼합했을 때의 대전량이다. 토너의 마찰 대전량이 상기 범위이면, 고화질인 화상을 얻기 쉽고, 흐려짐이 없는 화상을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0099] 토너에 함유되는 착색제로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0100] 흑색 착색제로서는, 카본 블랙, 자성체, 및 옐로우 착색제, 마젠타 착색제, 및 시안 착색제를 사용해서 흑색으로 톤링된(toned) 착색제를 들 수 있다.
- [0101] 착색제에는 안료를 단독으로 사용할 수 있지만, 염료와 안료를 조합하여 사용하는 것이 풀 컬러 화상의 화질의 샤프니스(sharpness)가 개선된다는 점에서 바람직하다.
- [0102] 마젠타 토너용 착색 안료로서는, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209 및 238; C.I. 피그먼트 바이올렛 19; 및 C.I. 배트 레드 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29 및 35를 들 수 있다.
- [0103] 마젠타 토너용 염료로서는, C.I. 솔벤트 레드 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109 및 121; C.I. 디스퍼스 레드 9; C.I. 솔벤트 바이올렛 8, 13, 14, 21, 27; C.I. 디스퍼 바이올렛 1과 같은 유용성 염료; C.I. 베이식 레드 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39 및 40; 및 C.I. 베이식 바이올렛 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27 및 28과 같은 염기성 염료를 들 수 있다.
- [0104] 시안 토너용 착색 안료로서는, C.I. 피그먼트 블루 2, 3, 15, 15:3, 15:4, 16 및 17; C.I. 배트 블루 6; C.I. 애시드 블루 45; 및 프탈로시아닌 골격에 프탈이미도메틸기를 1개 내지 5개 치환한 구리 프탈로시아닌 안료를 들 수 있다.
- [0105] 옐로우용 착색 안료로서는, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 151, 154, 155, 168, 174, 175, 176, 180, 181 및 185; 및 C.I. 배트 옐로우 1, 3 및 20을 들 수 있다.
- [0106] 옐로우용 착색 염료로서는, C.I. 솔벤트 옐로우 162를 들 수 있다.
- [0107] 착색제의 사용량은, 결착 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 30 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 질량부이며, 가장 바람직하게는 3 내지 15 질량부이다.
- [0108] 토너에는, 토너와 캐리어 간에 이형성을 높이기 위한 스페이서 입자로서 무기 입자를 외부 첨가하는 것이 바람직하다. 무기 입자는 개수 분포 기준의 입도 분포에서의 80nm 이상 200nm 이하의 범위에 극대값을 적어도 하나 이상 갖는다. 무기 입자를 스페이서 입자로서 기능시키면서, 토너로부터의 무기 입자의 탈리를 양호하게 억제하기 위해서는, 100nm 이상 150nm의 범위에 극대값을 적어도 하나 갖는 무기 입자를 외부 첨가하는 것이 바람직하다. 무기 입자는 실리카, 산화티타늄, 알루미늄, 산화세륨 및 티타늄산스트론튬을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0109] 또한, 유동성 및 전사성의 향상을 목적으로, 토너에 그 밖의 유기 미립자를 첨가할 수 있다. 토너 입자 표면에 외부 첨가되는 무기 미립자는, 산화티타늄, 알루미늄 및 실리카를 포함하는 것이 바람직하다. 개수 분포 기준의 입도 분포에서의 10nm 이상 50nm 이하의 범위에 극대값을 적어도 하나 이상 갖는 무기 미립자를 함유시키는 것이 바람직하고, 무기 미립자를 스페이서 입자와 함께 사용하는 것도 바람직한 형태이다.
- [0110] 외첨제의 총 함유량은, 토너 입자 100 질량부에 대하여 0.3 질량부 이상 5.0 질량부 이하인 것이 바람직하고,

0.8 질량부 이상 4.0 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서, 개수 분포 기준의 입도 분포에서의 80nm 이상 200nm 이하의 범위에서 극대값을 적어도 하나 이상 갖는 무기 입자의 함유량은, 0.1 질량부 이상 2.5 질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상 2.0 질량부 이하이다. 무기 입자의 함유량이 상기 범위 내이면, 스페이서 입자로서 효과가 보다 현저해진다.

- [0111] 또한, 외침체로서 사용되는 실리카 입자 또는 무기 미립자의 표면은, 소수화 처리되는 것이 바람직하다. 소수화 처리는, 각종 티타늄 커플링제 및 실란 커플링제와 같은 커플링제; 지방산 및 그의 금속염, 실리콘 오일 또는 그들의 조합에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0112] 티타늄 커플링제로서는, 예를 들어 테트라부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 이소프로필트리이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필트리데실벤젠술폰일 티타네이트 및 비스(디옥틸피로포스페이트)옥시아세테이트 티타네이트를 들 수 있다.
- [0113] 또한, 실란 커플링제로서는 예를 들어, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란, γ -(2-아미노에틸)아미노프로필 디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필 트리메톡시실란 염산염, 헥사메틸디실라잔, 메틸트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, o-메틸페닐트리메톡시실란 및 p-메틸페닐 트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0114] 지방산으로서의 예를 들어, 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 도데실산, 미리스트산, 팔미트산, 펜타데실산, 스테아르산, 헵타데실산, 아라킨산, 몬탄산, 올레산, 리놀산 및 아라키돈산과 같은 장쇄 지방산을 들 수 있다. 지방산 금속염의 금속으로서의 예를 들어, 아연, 철, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 나트륨 및 리튬을 들 수 있다.
- [0115] 실리콘 오일로서는 예를 들어, 디메틸 실리콘 오일, 메틸페닐 실리콘 및 아미노 변성 실리콘 오일을 들 수 있다.
- [0116] 소수화 처리는, 1 질량% 내지 30 질량% (보다 바람직하게는 3 질량% 이상 7 질량% 이하)의 소수화 처리제를 피처리 입자에 첨가하여, 피처리 입자를 코팅함으로써 행하는 것이 바람직하다.
- [0117] 소수화 처리된 외침체의 소수화도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 소수화 처리 후의 소수화도가 60 이상 92 이하인 것이 바람직하다. 소수화도는 메탄올에 대한 습윤성을 나타내는 것이며, 소수성의 지표이다.
- [0118] 이하, 자성 캐리어 및 토너의 각종 물성의 측정법에 대해서 설명한다.
- [0119] <자성 캐리어로부터 캐리어 코어를 분리하는 방법>
- [0120] 캐리어 10g을 톨루엔 50ml를 포함하는 비이커에 넣고, 얻어진 혼합물을 발진 주파수 50kHz 및 전기적 출력 150W에서 탁상형의 초음파 세정기 분산기 "VS-150"(벨보 클리어사(Velvo-Clear Co., Ltd.)제)를 사용해서 2분간 분산 처리하였다. 그 후, 캐리어 코어가 세정 제거되지 않도록, 캐리어 코어를 자석으로 고정하면서, 상정액을 제거하였다. 이 조작을 5회 반복한 후에, 얻어진 혼합물을 50℃에서 질소 플로우하에 건조기를 사용하여 24시간 건조시켜, 캐리어 코어를 얻었다.
- [0121] <캐리어 및 캐리어 코어의 비저항>
- [0122] 캐리어 및 캐리어 코어의 비저항은, 도 1a 및 도 1b에 개략되는 측정 장치에 의해 측정한다. 또한, 캐리어 코어의 비저항은, 수지로 코팅하기 전의 샘플을 사용해서 측정한다.
- [0123] 저항 측정 셀 A는, 단면적 2.4cm^2 의 구멍을 갖는 원통 형상의 PTFE 수지 용기(1), 하부 전극(스테인리스강제)(2), 지지 시트(PTFE제)(3) 및 상부 전극(스테인리스강제)(4)로 구성된다. 지지 시트(3) 위에 원통 형상의 PTFE 수지 용기(1)를 적재하고, 샘플(캐리어 또는 캐리어 코어)(5)을 약 0.7g 충전하고, 충전된 샘플(5)에 상부 전극(4)을 놓음으로써 샘플의 두께를 측정한다. 샘플이 없을 때의 두께를 d1(블랭크)로, 약 0.7g의 샘플을 충전했을 때의 실제 두께를 d로, 샘플을 충전했을 때의 두께를 d2(샘플)로 하면, 샘플의 두께 d는 하기 식으로 나타내어진다.
- [0124] $d=d2(\text{샘플})-d1(\text{블랭크})$
- [0125] 전극 간에 전압을 인가할 때에 흐르는 전류를 측정함으로써, 자성체 코어의 비저항을 측정할 수 있다. 측정은, 전위계(6)(케슬레이(Keithley) 6517, 케슬레이 인스트루먼트사(Keithley Instruments Inc.)제) 및 제어용 컴퓨터(7)를 사용하여 이루어진다.

- [0126] 측정 조건으로는 자성체 코어와 전극 간의 접촉 면적 S는 2.4cm^2 , 상부 전극의 하중은 120g으로 한다.
- [0127] 전압의 인가 조건에 대해, 전위계의 내부 프로그램을 이용하여, 최대 1000V의 인가가 가능한지 아닌지(전류 리미터를 초과하지 않는 범위)를 전위계 자신이 판단하여서, 인가된 전압의 최대값을 자동적으로 측정한다. 최대 전압값을 5 분할하여 얻어진 전압의 스텝으로서 30초간 유지시킨 후의 전류값을 측정한다. 예를 들어, 최대 인가 전압이 1000V의 경우에는, 1000V, 800V, 600V, 400V, 200V를 인가하고, 각각의 스텝에서 30초 유지 후의 전류값을 측정한다. 전류값을 컴퓨터에 의해 처리함으로써, 전계 강도 및 비저항을 산출한 후에, 그래프에 플롯한다. 또한, 비저항 및 전계 강도는 하기 식으로 구할 수 있다.
- [0128] 비저항($\Omega \cdot \text{cm}$) = (인가 전압(V)/측정 전류(A)) \times S(cm^2)/d(cm)
- [0129] 전계 강도(V/cm) = 인가 전압(V)/d(cm)
- [0130] 도 2a는 실시예에서 제조된 캐리어(H)의 플롯 결과를 나타낸다. 또한, 도 2b는 캐리어(P)의 플롯 결과를 나타낸다.
- [0131] 도 2a 및 도 2b는, 각 캐리어에 관해서 5개의 샘플을 준비한 후에 상기 방법으로 측정한 결과를 나타낸다. 캐리어의 10000V/cm에서의 비저항은, 그래프 상에 10000V/cm에서의 비저항으로부터 판독한다. 10000V/cm에서의 비저항값은 그래프 상에서 10000V/cm의 세로선과 계측된 비저항의 라인의 교점에 의해 결정된다. 또한, 교점이 존재하지 않을 경우에는, 10000V/cm에서의 캐리어의 비저항값은 측정점의 외삽을 행하여 얻은 라인과 10000V/cm의 세로선의 교점에 의해 결정된다. 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에서의 캐리어의 비저항은, 5개의 샘플에 대하여 시험을 행할 때의 10000V/cm에서의 5점의 측정값의 산술 평균값으로 결정된다.
- [0132] 또한, 얻어진 5점의 데이터의 최대값의 상용 대수의 값과 최소값의 상용 대수의 값의 차를 계산한다. 이 값을 "비저항 편차"라고 지칭하고, 실시예에서는 이 값을 사용하여, 캐리어의 코팅 균일성을 평가하였다.
- [0133] 캐리어 코어의 비저항을 측정하는 경우에는, 캐리어와 동일한 방식으로 500V/cm에서의 비저항을 그래프 상에서 판독함으로써 결정할 수 있다. 구체적으로는, 500V/cm에서의 비저항 값은 그래프 상에서 500V/cm의 세로선과 계측한 비저항의 라인의 교점에 의해 결정된다(도시하지 않지만, 캐리어의 비저항에 준함). 또한, 교점이 존재하지 않는 경우에는, 500V/cm에서의 캐리어 코어의 비저항값은 측정점의 외삽을 행하여 얻은 라인과 500V/cm의 세로선의 교점에 의해 결정된다. 또한, 캐리어와 동일한 방식으로, 캐리어 코어의 비저항값은 5개의 샘플에 대하여 시험을 행할 때의 500V/cm에서의 5점의 측정값의 산술 평균값으로서 결정한다.
- [0134] <자성 캐리어의 수지 코팅층에 함유되는 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)의 측정>
- [0135] 자성 캐리어를 THF(테트라히드로푸란)으로 세정하고, 자성 캐리어로부터 분리된 성분을 10mg 칭량하고, 측정 샘플로 사용하였다. 또한, 레퍼런스로서 비어있는 알루미늄 팬을 사용하였다.
- [0136] 측정은 시차 주사 열량 측정 장치(DSC 장치) DSC2920(티에이 인스트루먼트스사(TA Instruments Inc.)제)을 사용하여 ASTM D3418-82에 따라서 행하였다.
- [0137] <자성 캐리어의 수지 코팅층에 함유되는 미립자 및 토너의 외침제의 개수 분포 기준의 피크 입경의 측정>
- [0138] 자성 캐리어의 수지 코팅층에 함유되는 미립자의 개수 분포 기준의 피크 입경은 이하의 절차에 따라 측정하였다.
- [0139] 수지 코팅층을 형성하는 수지를 용해할 수 있는 용제(예를 들어, 톨루엔)로 수지 코팅층을 갖는 캐리어를 세정함으로써, 자성 캐리어로부터 분리된 성분을, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용해서 50000배율로 관찰한다. 그리고, 입경이 5nm 이상의 미립자를 랜덤하게 500개 이상 추출한다. 추출된 입자의 장축과 단축을 디지털라이저(digitizer)에 의해 측정하고, 장축과 단축의 평균값을 미립자의 입경으로 정의한다. 추출된 500개 이상의 미립자의 입경의 분포(칼럼 폭을 5 내지 15nm, 15 내지 25nm, 25 내지 35nm, ... 등과 같이 매 10nm마다 구획한 칼럼의 히스토그램을 사용함)를 조사하여, 칼럼의 중심값의 입경으로 히스토그램을 그린다. 히스토그램으로부터, 극대가 되는 입경이 80nm 이상 200nm 이하의 범위에 있는지를 판단한다. 히스토그램 중에서, 극대가 되는 입경은 단독이거나 또는 복수일 수 있고, 80nm 이상 200nm 이하의 범위에서의 피크가 최대값을 갖는 문제일 수 있거나 또는 문제가 아닐 수도 있다.
- [0140] 또한, 외침제의 입경은 미립자와 동일한 방식으로 측정할 수 있다.

- [0141] <자성 캐리어의 자화의 강도의 측정 방법>
- [0142] 자성 캐리어의 자화의 강도는, 진동 자장형 자기 특성 자동 기록 장치(Vibrating sample magnetometer) 또는 직류 자화 특성의 자동 기록 장치(B-H 트레이서)를 사용하여 측정할 수 있다. 후술의 실시예에서는, 진동 자장형 자기 특성 자동 기록 장치 BHV-30(리켄 덴시사(Riken Denshi. Co., Ltd.)제)을 사용하여 이하의 절차에 따라서 측정하였다.
- [0143] 원통 형상의 플라스틱 용기에 캐리어를 충분히 조밀하게 충전한 것을 샘플로서 사용함으로써, $100/4\pi$ (kA/m)의 외부 자장에서 캐리어의 자화 모멘트를 측정하였다. 또한, 용기에 충전한 캐리어의 실제의 질량을 측정하였다. 이들로부터, 캐리어의 자화의 강도 (Am^2/kg), 잔류 자화 (Am^2/kg) 및 보자력(kA/m)을 측정하였다.
- [0144] <캐리어 및 수지 조성물의 체적 분포 기준 50% 입경(D50)의 측정 방법>
- [0145] 입도 분포는 레이저 회절 산란 방식의 입도 분포 측정 장치 "마이크로트랙 MT3300EX"(닛끼소사(Nikkiso Co., Ltd.)제)를 사용하여 측정하였다. 측정은 건식 측정용의 샘플 공급기 "윈 샷 드라이형 샘플 컨디셔너 터보트랙 (Turbotrac)"(닛끼소사제)를 장착하여 행하였다. 터보트랙의 공급 조건은 진공원으로서 집진기를 사용하여 공기 유량을 약 33l/sec, 압력을 약 17kPa로 설정하였다. 측정의 제어는 소프트웨어 프로그램 상에서 행한다. 입경은 체적 분포 기준의 누적값인 50% 입경(D50)으로서 측정한다. 제어 및 해석은 부속 소프트웨어(버전 10.3.3-202D)를 사용해서 행한다.
- [0146] <자성 캐리어 및 캐리어 코어의 진밀도의 측정 방법>
- [0147] 진밀도는, 건식 자동 밀도계 오토피크노미터(Autopicnometer)(유아사 아이오닉스사(Yuasa Ionics Inc.)제)을 사용해서 측정하였다.
- [0148] <캐리어 코어의 충전 겉보기 밀도의 측정 방법>
- [0149] i) 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자의 경우
- [0150] 샘플로서 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자를 준비할 수 있을 경우에는, 그것을 측정 샘플로서 사용하고, 오직 자성 캐리어만이 가능할 경우에는, 이하의 방법에 의해 페라이트 입자를 추출하여 측정 샘플로 사용한다.
- [0151] 자성 캐리어를 10.0g 준비하고, 도가니 중에 넣었다. 도가니를 N_2 가스 도입구 및 배기 유닛을 장착한 머플로 (FP-310, 야마토 사이언티픽사(Yamato Scientific Co., Ltd.)제)를 사용하여 N_2 가스를 도입하면서, $900^\circ C$ 로 16 시간 가열하였다. 그 후, 자성 캐리어의 온도가 $50^\circ C$ 가 될 때까지 도가니를 방치하였다.
- [0152] 50ml의 폴리병 중에 가열 시간 후의 자성 캐리어를 넣고, 도데실 벤젠술폰산 나트륨 0.2g 및 물 20g을 폴리병에 첨가하여, 자성 캐리어에 부착된 그을름 등을 세정 제거하였다. 이때, 자성 캐리어가 세정 제거되지 않도록 하기 위해서, 자석으로 고정하여 자성 캐리어를 세정하였다. 또한, 알킬벤젠술폰산염이 자성 캐리어에 남지 않도록 자성 캐리어를 물로 5회 이상 세정하였다. 그 후, 자성 캐리어를 $60^\circ C$ 로 24시간 건조시켰다. 상기 언급된 방식으로, 자성 캐리어로부터 페라이트 입자를 추출하였다.
- [0153] 상기 언급된 방식으로 추출한 페라이트 입자를 사용하여, 파우더 테스터 PT-R(호소까와 마이크로론사제)로 충전 겉보기 밀도를 측정하였다.
- [0154] 충전 겉보기 밀도의 측정에 있어서는, 개구(aperture) $500\mu m$ 의 체를 사용하여, 진폭 1mm로 진동시키고, 정확히 10ml가 될 때까지 페라이트 입자를 공급하면서, 금속 캡을 진폭 18mm에서 상하 왕복 180회 태핑을 행하였다. 그 후, 태핑 후의 캐리어 입자의 질량으로부터 페라이트 입자의 충전 겉보기 밀도(g/cm^3)를 계산하였다.
- [0155] ii) 중공 형상 또는 다공성 형상을 갖는 페라이트 입자 이외의 경우
- [0156] 샘플로서 캐리어 코어를 준비할 수 있을 경우에는, 그것을 측정 샘플로서 사용하고, 오직 수지 코팅된 자성 캐리어만 가능할 경우에는, 이하의 방법에 의해 코팅 수지를 제거하고, 캐리어 코어를 추출하여 측정 샘플로서 사용한다.
- [0157] 자성 캐리어를 10g 준비하고, 비이커에 톨루엔 50ml를 넣고, 발진 주파수 50kHz 및 전기적 출력 150W에서 탁상형의 초음파 세정 분산기 "VS-150"(벨보 클리어사제)을 사용해서 2분간 분산 처리를 행하였다. 그 후에, 캐리어 코어가 흘러 제거되지 않도록 자석으로 캐리어 코어를 고정하면서, 용해된 코팅 수지를 포함하는 상청액을

제거하였다. 이 조작을 5회 이상 반복하고, 상청액이 투명해지는 것을 확인하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 50℃에서 질소 플로우 하에 건조기를 사용하여 24시간 건조시켜 캐리어 코어를 얻었다.

- [0158] 상기 언급된 방식으로 추출된 캐리어 코어를 사용함으로써, i)의 경우와 동일한 방식으로 충전 겔보기 밀도 (g/cm^3)를 측정하였다.
- [0159] <캐리어 코어의 성긴 겔보기 밀도(loose Apparent Density)의 측정 방법>
- [0160] 충전 겔보기 밀도의 측정에서와 동일한 방식으로 캐리어 코어를 분리한 후, JIS-Z 2504에 따라서 성긴 겔보기 밀도의 측정을 행하였다.
- [0161] <수지의 중량 평균 분자량의 측정 방법>
- [0162] 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 이하의 절차로 측정하였다. 캐리어 코어에 사용되는 수지 또는 토너의 결착 수지의 중량 평균 분자량은 상기 측정 절차로 측정할 수 있다.
- [0163] 40℃의 히트 챔버 중에서 안정화된 칼럼에, 테트라히드로푸란(THF)을 1ml/min의 유속으로 흘리고, 샘플 수지의 농도가 0.05 내지 0.6 질량%로 조정된 THF 샘플 용액을 50 내지 200 μl 주입함으로써 측정한다. 검출기로서 굴절률(RI) 검출기를 사용한다. 사용하는 칼럼은, 10^3 내지 2×10^6 의 분자량 영역을 정확하게 측정하기 위해서, 복수의 시판되는 폴리스티렌 겔 칼럼의 조합인 것이 바람직하다. 예를 들어, 워터스사(Waters Corporation)제의 μ -스티라겔(styragel) 500, 10^3 , 10^4 및 10^5 의 조합 또는 쇼와 덴코사제의 쇼텍스 KA-801, 802, 803, 804, 805, 806 및 807의 조합이 바람직하다.
- [0164] 분자량 측정에서는, 샘플이 갖는 분자량 분포를 수종의 단분산 폴리스티렌 표준 샘플에 의해 제작된 검량선의 대수값과 카운트수와의 관계로부터 계산한다. 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 샘플로서는, 프레스 케미칼사(Pressure Chemical Co.)제 또는 도소사(Tosoh Corporation)제의 분자량이 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 , 1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 및 4.48×10^6 인 샘플을 사용하고, 적어도 약 10개의 표준 폴리스티렌 샘플을 사용하는 것이 적당하다.
- [0165] <토너의 중량 평균 입경(D4)의 측정 방법>
- [0166] 토너의 중량 평균 입경(D4)은, 100 μm 의 개구 튜브를 구비한 세공 전기 저항법에 의한 정밀 입도 분포 측정 장치 "콜터 카운터 멀티사이저 3"(등록 상표, 베크만 콜터사(Beckman Coulter, Inc.)제) 및 부속의 전용 소프트웨어 "베크만 콜터사이저 3 버전 3.51"(베크만 콜터사제)을 사용하여, 25000 실효 측정 채널에서 측정하고, 측정 데이터의 해석을 행하여 계산하였다.
- [0167] 측정에 사용하는 전해 수용액으로서, 특급 염화나트륨을 이온 교환수에 용해하여 제조된 농도가 약 1 질량%인 염화나트륨 수용액, 예를 들어 "이소톤(ISOTON) II"(베크만 콜터사제)을 사용할 수 있다.
- [0168] 또한, 측정 및 해석 이전에, 이하와 같이 전용 소프트웨어를 설정하였다.
- [0169] 전용 소프트웨어의 "표준 측정 방법(SOM)의 변경 화면"에 있어서, 컨트롤 모드의 총 카운트수를 50000 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회, Kd값은 "표준 입자 10.0 μm "(베크만 콜터사제)를 사용해서 얻어진 값으로 설정한다. 임계값/노즐의 측정 버튼을 누르는 것에 의해, 임계값 및 노즐 레벨을 자동으로 설정한다. 또한, 카운트를 160 μA 에, 계인을 2에, 전해액을 이소톤 II로 설정하여 측정 후의 개구 튜브의 플래시에서 체크를 넣는다.
- [0170] 전용 소프트웨어의 "펄스로부터 입경에의 변환 설정 화면"에 있어서, 빈(bin) 간격을 대수 입경으로, 입경 빈을 256 입도 빈으로, 입도 범위를 2 μm 이상 60 μm 이하로 설정한다.
- [0171] 구체적인 측정법은 이하와 같다.
- [0172] (1) 멀티사이저 3 전용의 250ml 둥근 바닥 유리 비이커에, 전해 수용액 약 200ml를 첨가하고, 샘플 스탠드에 세트하고, 반시계 방향으로 24rpm/초의 속도에서 교반 막대기로 회전시켰다. 그 후에, 해석 소프트웨어의 "개구의 플래시" 기능에 의해, 개구 튜브 내의 오염과 기포를 우선 제거한다.
- [0173] (2) 100ml 평평한 밑바닥 유리 비이커에 전해 수용액 30ml를 첨가하고, 분산제로서 "콘타미논 N"(비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제 및 유기 빌더(builder)를 포함하는 pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 계면활성제의 10 중량% 수용액, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈사(Wako Pure Chemical Industries Ltd.)제)을 이온 교환수로

희석하여 얻은 희석액을 약 0.3ml를 첨가한다.

- [0174] (3) 발진 주파수 50kHz의 발진기 2개를 위상을 180° 시프트한 상태에서 내장하고, 전기적 출력이 120W에서의 초음파 분산기 "울트라소닉 디스퍼전 시스템 테트라 150"(니까키 바이오스사(Nikkaki-Bios Co., Ltd.)제)의 수조 내에 소정량의 이온 교환수를 첨가하고, 콘타미논 N을 약 2ml 첨가한다.
- [0175] (4) 상기 (2)에 기재된 비이커를 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 세팅한 후에, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그 후에, 비이커 내의 전해 수용액의 액면의 진동 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이 위치를 조정한다.
- [0176] (5) 상기 (4)에 기재된 비이커 내의 전해 수용액에 초음파를 조사한 상태에서, 토너 약 10mg을 전해 수용액에 적가하여 분산시킨다. 그 후에, 또한 60초간 초음파 분산 처리를 계속한다. 또한, 초음파 분산을 행할 때에, 수조의 수온이 10℃ 이상 40℃ 이하의 온도가 되도록 임의로 조절한다.
- [0177] (6) 샘플 스탠드 내에 설치한 상기 (1)에 기재된 등근 바닥 비이커에, 피펫을 사용해서 토너를 분산한 상기 (5)에 기재된 전해 수용액을 적가하여, 측정 농도가 약 5%가 되도록 조정한다. 그 후에, 측정 입자수가 50000개가 될 때까지 측정을 행한다.
- [0178] (7) 측정 데이터를 장치 부속의 전용 소프트웨어("베크만 콜터 멀티사이저 3 버전 3.51")로 분석하여, 중량 평균 입경(D4)을 산출한다. 또한, 전용 소프트웨어로 그래프/체적%로 설정했을 때에, 분석/체적 통계값(산술 평균) 화면의 "평균 직경"이 중량 평균 입경(D4)으로 정의된다.
- [0179] <토너의 평균 원형도의 측정 방법>
- [0180] 토너의 평균 원형도는 플로우식 입자상 분석 장치 "FPIA-3000"(시스멕스사(SYSMEX CORPORATION)제)에 의해, 고정 작업시의 측정 및 해석 조건 하에 측정할 수 있다.
- [0181] 플로우식 입자상 분석 장치 "FPIA-3000"(시스멕스사제)의 측정 원리는, 흐르고 있는 입자를 정지 화상으로서 촬상하고, 화상을 해석하는 것이다. 샘플 챔버에 첨가된 샘플은 샘플 흡인 시린지에 의해 플랫폼 시스 플로우 셀에 보내진다. 플랫폼 시스 플로우 셀에 보내진 샘플은, 시스액 사이에 끼워져 편평한 흐름을 형성한다. 플랫폼 시스 플로우 셀 내를 통과하는 샘플에, 1/60초 간격으로 스트로보 광을 조사하고, 흐르고 있는 입자를 정지 화상으로서 촬영할 수 있다. 또한, 입자의 흐름이 편평하기 때문에, 입자는 초점이 맞은 상태에서 촬상된다. 입자상은 CCD 카메라로 촬상되어, 촬상된 화상은 512×512 화소(화소당 0.37×0.37 μ m)의 화상 처리 해상도로 화상 처리된다. 그 후에, 각 입자상의 윤곽 추출을 행하여, 각 입자상의 투영 면적, 주위 길이 등이 계측된다.
- [0182] 다음에, 각 입자상의 투영 면적 S와 주위 길이 L을 구한다. 투영 면적 S와 주위 길이 L을 사용함으로써 원 상당 직경과 원형도를 구한다. 원 상당 직경은 입자상의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경으로서 정의된다. 원형도는 원 상당 직경으로부터 구한 원의 주위 길이를 입자 투영상의 주위 길이로 나눈 값으로 정의되고, 다음 식에 의해 산출된다.
- [0183]
$$C=2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$
- [0184] 입자상이 원 형상인 경우에 원형도는 1.000이다. 입자상의 외주의 요철의 정도가 커지면, 원형도는 작은 값이 된다.
- [0185] 각 입자의 원형도를 산출한 후, 원형도 0.2 내지 1.0의 범위를 800 분할하고, 측정 입자 개수를 사용해서 평균 원형도를 계산한다.
- [0186] 구체적인 측정 방법으로서, 이온 교환수 20ml에 분산제로서 계면활성제 (바람직하게는 알킬벤젠술포산염) 0.1ml를 첨가하고, 측정 샘플 0.5g을 첨가한다. 그 후에, 얻어진 혼합물을 발진 주파수 50kHz 및 전기적 출력 150W에서의 탁상형의 초음파 세정 분산기 ("VS-150", 벨보 클리어사제)를 사용해서 2분간 분산 처리를 행하여, 측정용 분산액을 제조한다. 그 때, 분산액의 온도가 10℃ 이상 40℃ 이하가 되도록 분산액을 적절히 냉각한다.
- [0187] 측정에는, 표준 대물 렌즈(10배율)를 탑재한 플로우식 입자상 분석 장치를 사용하고, 시스액으로서 파티클 시스 "PSE-900A"(시스멕스사제)를 사용한다. 상기 절차에 따라서 제조한 분산액을 플로우식 입자상 분석 장치에 도입하고, HPF 측정 모드에서 토탈 카운트 모드에 따라서 30000개의 입자의 입경을 측정한다. 입자 해석시의 2차화 임계값을 85%로 설정하고 해석될 입경을 원 상당 직경 2.00 μ m 이상 200.00 μ m 이하로 한정하여 토너의 평균 원형도를 결정한다.
- [0188] 측정 개시 전에, 표준 라텍스 입자(듀크 사이언티픽사(Duke Scientific)제 5200A를 이온 교환수로 희석하여 얻

음)를 사용해서 자동 초점 조정을 행한다. 그 후, 측정 개시로부터 2시간 마다 초점 조정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0189] 또한, 본원 실시예에서는 시스멕스사에 의한 교정 작업이 행해지고 시스멕스사가 발행하는 교정 증명서의 발행을 받은 플로우식 입자상 분석 장치를 사용하였다. 그 때, 해석될 입경을 원 상당 직경 2.00 μm 이상 200.00 μm 이하로 한정된 것 이외에는, 교정 증명을 받았을 때의 측정 및 해석 조건 하에서 측정을 행한다.

[0190] <외첨제의 소수화도의 측정 방법>

[0191] 메탄올 50 체적%와 물 50 체적%를 포함하는 메탄올 수용액 70ml를, 직경 5cm 및 두께 1.75mm의 원통 형상 유리 용기 중에 넣은 후에, 기포 등을 제거하기 위해서 초음파 분산기에서 5분간 초음파를 인가하였다. 또한, 소수화도가 높은 샘플을 측정할 때에는, 측정 스타트 시의 메탄올 농도를 임의로 조정한다.

[0192] 계속해서, 샘플 0.06g을 정칭하고, 메탄올 수용액이 넣어진 용기 안에 첨가하여 측정용 샘플 용액을 제조한다.

[0193] 그 후에, 측정용 샘플 용액을 습윤성 시험기 "WET-100P"(레스카사(Rhesca Co., Ltd.)제)에 세팅한다. 측정용 샘플 용액을 자기 교반기를 사용하여 6.7s⁻¹(400rpm)의 속도로 교반한다. 또한, 자기 교반기의 회전자로서, 볼 소 수지 코팅된 길이 25mm 및 최대 본체 직경 8mm의 방추형 회전자를 사용한다.

[0194] 다음에, 측정용 샘플 용액에 상기 장치를 통과시키고, 메탄올을 1.3ml/min의 속도로 적가하면서 파장 780nm의 광의 투과율을 측정하여, 메탄올 적하 투과율 곡선을 작성한다. 얻어진 메탄올 적하 투과율 곡선에서 투과율이 50%일 때의 메탄올 농도(체적%)로서 소수화도를 정의한다.

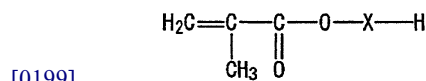
[0195] <실시예>

[0196] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것이 아닌 것으로 이해해야 한다.

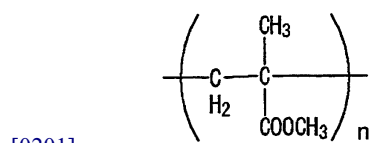
[0197] <공중합체 1의 제조>

[0198] 하기 화학식 4로 나타내어지는 구조를 갖고 말단에 에틸렌성 불포화기 (메타크릴로일기)을 갖는 중량 평균 분자량 5000의 메틸 메타크릴레이트 거대단량체 (평균값 n=5) 25 질량부와, 하기 화학식 5로 나타내어지는 시클로헥실의 유닛으로서 에스테르 부위를 갖는 시클로헥실 메타크릴레이트 단량체 75 질량부를, 환류 냉각기, 온도계, 질소 흡입관 및 마찰 방식 교반기를 갖는 네 가지 달린 플라스크에 첨가하였다. 또한, 플라스크에 톨루엔 90 질량부, 메틸에틸케톤 110 질량부 및 아조비스이소발레로니트릴 2.0 질량부를 충전하였다. 얻어진 혼합물을 질소 흐름 하에 70℃에서 10시간 유지하고, 중합 반응 종료 후, 세정을 반복하여 그래프트 공중합체 용액(고형분 함량 33 질량%)을 얻었다. 이 용액의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량은 56000이고, Tg는 91℃이었다. 이것을 공중합체 1로 사용하였다. 얻어진 공중합체 1의 물성을 표 1에 나타낸다.

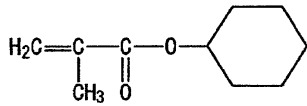
화학식 4



[0200] (식 중, X는 하기 화학식으로 나타내어짐)



화학식 5



[0202]

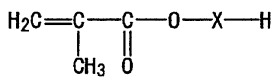
[0203]

<공중합체 2의 제조>

[0204]

공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체 대신에 하기 화학식 6으로 나타내어지는 중량 평균 분자량 5000의 거대단량체 (평균값 n=50)를 사용하는 것 이외는 동일한 방식으로 공중합체 2를 얻었다. 공중합체 2는 고형분 함량이 33 질량%이며, 중량 평균 분자량이 58000이고, Tg가 95℃이었다. 얻어진 공중합체 2의 물성을 표 1에 나타낸다.

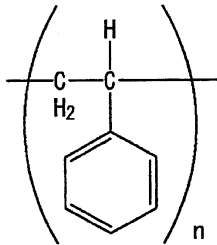
화학식 6



[0205]

[0206]

(식 중, X는 하기 화학식으로 나타내어짐)



[0207]

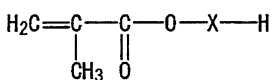
[0208]

<공중합체 3의 제조>

[0209]

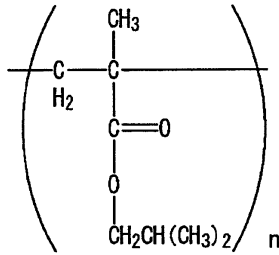
공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체를 사용하는 대신에, 하기 화학식 7로 나타내어지는 구조를 갖는 중량 평균 분자량 3100의 이소부틸 메타크릴레이트 거대단량체 (평균값 n=22) 10 질량부를 사용하고, 화학식 5로 나타내어지는 시클로헥실 메타크릴레이트 단량체의 양을 65 질량부로 변경하고, 또한 메틸 메타크릴레이트 단량체 25 질량부를 더 사용한 것 이외에는 동일한 방식으로 공중합체 3을 얻었다. 공중합체 3은 고형분 함량이 33 질량%이며, 중량 평균 분자량이 52000이고, Tg가 91℃이었다. 얻어진 공중합체 3의 물성을 표 1에 나타낸다.

화학식 7



[0210]

[0211] (식 중, X는 하기 화학식으로 나타내어짐)

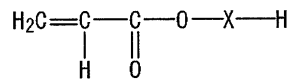


[0212]

[0213] <공중합체 4의 제조>

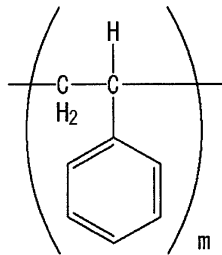
[0214] 공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체를 사용하는 대신에, 하기 화학식 8로 나타내어지는 구조를 갖는 중량 평균 분자량 7000의 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 부위를 갖는 거대단량체 (m:n=50:50, m+n의 평균값=50) 10 질량부를 사용하고, 화학식 5로 나타내어지는 단량체를 사용하는 대신에, 하기 화학식 9로 나타내어지는 구조를 갖는 스테아릴 메타크릴레이트 단량체를 46 질량부 사용하고, 또한 메틸 메타크릴레이트 단량체 44 질량부를 더 사용한 것 이외에는 동일한 방식으로, 공중합체 4를 얻었다. 공중합체 4는 고형분 함량이 33 질량%이며, 중량 평균 분자량이 49000이고, Tg가 82℃이었다. 얻어진 공중합체 4의 물성을 표 1에 나타낸다.

화학식 8

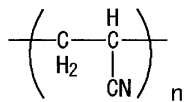


[0215]

[0216] (식 중, X는 하기 화학식으로 이루어지는 공중합체 구조를 나타냄)

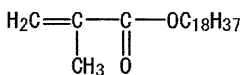


[0217]



[0218]

화학식 9



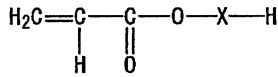
[0219]

[0220] <공중합체 5의 제조>

[0221] 공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체 대신에, 하기 화학식 10으로 나타내어지는 구조를 갖는 중량 평균 분자량 5600의 2-에틸헥실 메타크릴레이트 단량체 (평균값 n=28) 5 질량부를 사용하고, 화학식 5로 나타내어지는 단량체를 사용하는 대신에, 하기 화학식 11로 나타내어지는 구조를 갖는 이소부틸 메타크릴레이트 단량체를 60 질량부 사용하고, 또한 메틸 메타크릴레이트 단량체 35 질량부를 더 사용한 것 이외에는 동일한 방식으로, 공중합체 5를 얻었다. 얻어진 공중합체 5는 고형분 함량이 33 질량%이며, 중량 평균

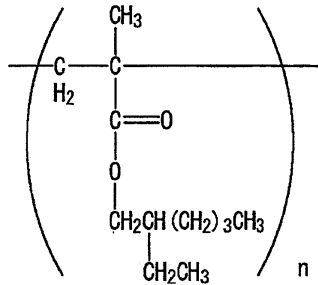
분자량이 57 000이며, Tg가 89℃이었다. 얻어진 공중합체 5의 물성을 표 1에 나타낸다.

화학식 10



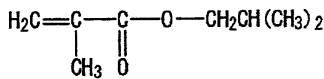
[0222]

(식 중, X는 하기 화학식으로 나타내어짐)



[0224]

화학식 11



[0225]

<공중합체 6의 제조>

공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체를 30 질량부를 사용하고, 화학식 5로 나타내어지는 단량체를 60 질량부 사용하고, 또한 메틸 메타크릴레이트 단량체 10 질량부를 더 사용하는 것 이외에는 동일한 방식으로, 공중합체 6을 얻었다. 얻어진 공중합체 6은 고형분 함량이 33 질량%이며, 중량 평균 분자량이 55000이고, Tg가 95℃이었다. 얻어진 공중합체 6의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0226]

<공중합체 7의 제조>

이온 교환수 700 질량부에, 0.12몰/리터 Na₃PO₄ 수용액 450 질량부를 첨가하여 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 60℃로 가열하고 TK식 호모믹서(프리믹스사(PRIMIX Corporation)제)를 사용해서 15000rpm으로 교반하였다. 얻어진 수용액에 1.2몰/리터 CaCl₂ 수용액 70 질량부를 서서히 첨가하여 Ca₃(PO₄)₂를 포함하는 수계 매체를 얻었다. 화학식 5로 나타내어지는 단량체 75 질량부, 메틸 메타크릴레이트 단량체 23 질량부, 화학식 4로 나타내어지는 거대단량체 2 질량부로 이루어지는 재료에, 중합 개시제 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 4 질량부를 용해시키고, 얻어진 혼합물을 수계 매체 중에 첨가하였다. 얻어진 수계 매체는 60℃로 유지하고, 질소 분위기 하에서, TK식 호모믹서를 사용해서 12000rpm으로 10분간 교반함으로써 조립하였다. 그 후, 조립물은 패들 교반 블레이드로 교반하면서 80℃로 가열하여, 10시간 반응시켰다. 중합 반응 종료 후, 감압 하에서 잔존 단량체를 제거하였다. 냉각 후, 염산을 첨가하여 Ca₃(PO₄)₂를 용해시켰다. 얻어진 입자를 여과 분리하고, 수세 및 건조하여 입자성(particulate) 공중합체 7을 얻었다. 얻어진 공중합체 7의 평균 입경(D50)은 7.7μm이고, 중량 평균 분자량은 135000이며, Tg가 90℃이었다. 얻어진 공중합체 7의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0227]

<공중합체 8의 제조>

공중합체 1의 제조에 있어서, 화학식 5로 나타내어지는 단량체 대신에, 프로필 메타크릴레이트 단량체를 사용하는 것 이외에는 동일한 방식으로 공중합체 8을 얻었다. 얻어진 공중합체 8은 고형분 함량이 33 질량%이고, 중량 평균 분자량이 53000이며, Tg가 100℃이었다. 얻어진 공중합체 8의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0228]

<공중합체 9의 제조>

[0233] 공중합체 1의 제조에 있어서, 사용하는 단량체로서 메틸 메타크릴레이트 단량체 100 질량부만을 사용하는 것 이외에는 동일한 방식으로 공중합체 9를 얻었다. 얻어진 공중합체 9는 고형분 함량이 33 질량%이고, 중량 평균 분자량이 61000이며, Tg가 103℃이었다. 얻어진 공중합체 9의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

공중합체	조성 (질량비)	중량 평균 분자량 Mw	유리 전이 온도 (°C)
1	화학식 4 : 화학식 5 = 25:75	56000	91
2	화학식 6 : 화학식 5 = 25:75	58000	95
3	화학식 7 : 화학식 5 : MMA = 10:65:25	52000	91
4	화학식 8 : 화학식 9 : MMA = 10:46:44	49000	82
5	화학식 10 : 화학식 11 : MMA = 5:60:35	57000	89
6	화학식 4 : 화학식 5 : MMA = 30:60:10	55000	95
7	화학식 4 : 화학식 5 : MMA = 2:75:23	135000	90
8	화학식 4 : 프로필 메타크릴레이트 = 25:75	53000	100
9	MMA = 100	61000	103

[0234]

[0235] [캐리어 코어 (a)의 제조]

[0236] 마그네타이트 미립자(구형, 개수 평균 입경: 250nm, 자화의 강도: 65Am²/kg, 잔류 자화: 4.2Am²/kg, 보자력: 4.4kA/m, 500V/cm에서의 비저항: 3.3×10⁵Ω·cm) 및 실란 커플링제 (3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시 실란) (마그네타이트 미립자의 질량에 대하여 3.0 질량%의 양)를 용기에 도입하였다. 그 후에, 혼합물을 용기 내에서 100℃ 이상으로 고속 혼합 및 교반함으로써 표면 처리하였다. 페놀 10 질량부, 포름알데히드 용액 (포름알데히드 37 질량% 수용액) 16 질량부 및 표면 처리한 마그네타이트 미립자 84 질량부로 이루어지는 재료를 반응부에 도입하고, 온도 40℃에서 잘 혼합하였다.

[0237] 그 후, 얻어진 혼합물을 교반하면서 평균 승온 속도 3℃/분으로 85℃까지 가열하고, 28 질량% 암모니아수 4 질량부 및 물 25 질량부를 반응부에 첨가하였다. 얻어진 혼합물의 온도를 85℃에서 유지하고, 3시간 중합 반응시켜 경화시켰다. 이때의 교반 블레이드의 주속은 1.8m/s로 설정하였다.

[0238] 중합 반응 후, 얻어진 생성물을 30℃까지 냉각하고 물을 첨가하였다. 상청액을 제거해서 얻어진 침전물을 세정하고, 또한 풍건하였다. 얻어진 풍건물을 감압 하(5hPa 이하)에서 온도 60℃로 건조하여, 수지 중에 자성체가 분산된 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)이 35μm이고 성긴 겉보기 밀도가 1.90g/cm³인 캐리어 코어 (a)를 얻었다. 캐리어 코어 (a)의 비저항은 2.2×10⁸Ω·cm이고, 충전 겉보기 밀도는 2.11g/cm³이고, 진밀도는 3.60g/cm³이었다. 또한, 캐리어 코어 (a)는 자화 강도가 55Am²/kg이고, 잔류 자화가 3.5Am²/kg이며, 보자력이 4.3kA/m이었다. 얻어진 캐리어 코어 (a)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0239] [캐리어 코어 (b)의 제조]

[0240] 재료 혼합시의 교반 블레이드의 주속을 2.2m/s로 변경하는 것 이외에는 캐리어 코어 (a)의 제조와 동일한 방식으로 캐리어 코어 (b)를 제조하였다. 얻어진 캐리어 코어 (b)는 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)이 16μm이고, 성긴 겉보기 밀도는 1.72g/cm³이었다. 캐리어 코어 (b)의 비저항은 2.6×10⁸Ω·cm이고, 충전 겉보기 밀도는 2.02g/cm³이며, 진밀도는 3.58g/cm³이었다. 또한, 캐리어 코어 (b)는 자화 강도가 54Am²/kg이고, 잔류 자화는 3.6Am²/kg이며, 보자력은 4.4kA/m이었다. 얻어진 캐리어 코어 (b)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0241] [캐리어 코어 (c)의 제조]

[0242] Fe₂O₃, CuO 및 ZnO의 입자를 Fe₂O₃, CuO 및 ZnO의 몰비가 각각 50몰%, 26몰% 및 24몰%가 되도록 칭량하고, 볼 밀을 사용해서 10시간 혼합하였다. 페라이트 조성물을 습식으로 혼합한 후, 혼합 조성물을 900℃에서 2시간 소

성하고, 소성된 페라이트 조성물을 불 밑에서 분쇄하였다. 얻어진 분쇄물의 개수 평균 입경은 0.4 μ m이었다.

[0243] 얻어진 분쇄물에, 물(분쇄물에 대하여 300 질량%)과 중량 평균 분자량 5 000의 폴리비닐알코올(분쇄물에 대하여 1.5 질량%)을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 스프레이 드라이어에 의해 조립하였다. 조립물은 전기로에서 산소를 도입하면서, 산소 농도 8.9%의 분위기 하에서 1050 $^{\circ}$ C로 15시간 소성하였다. 소성물은 그라인딩하고 분급하여 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)이 99 μ m이고, 성긴 겉보기 밀도가 2.45g/cm³의 캐리어 코어 (c)를 얻었다. 캐리어 코어 (c)의 비저항은 6.4 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 충전 겉보기 밀도는 2.83g/cm³이며, 진밀도는 5.03g/cm³이었다. 또한, 캐리어 코어 (c)의 자화 강도는 60Am²/kg이고, 잔류 자화는 0.4Am²/kg이며, 보자력은 0.3kA/m이었다. 얻어진 캐리어 코어 (c)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0244] [캐리어 코어 (d)의 제조]

[0245] Fe₂O₃, MnCO₃, Mg(OH)₂ 및 SrCO₃의 입자를, Fe₂O₃, MnCO₃, Mg(OH)₂ 및 SrCO₃의 몰비로 각각 66몰%, 28몰%, 5몰% 및 1몰%가 되도록 칭량하고, 불 밑을 사용해서 10시간 혼합하였다. 페라이트 조성물을 습식으로 혼합한 후, 혼합 조성물을 900 $^{\circ}$ C에서 2시간 소성하고, 소성된 페라이트 조성물을 불 밑에서 분쇄하였다. 얻어진 분쇄물의 개수 평균 입경은 0.4 μ m이었다.

[0246] 얻어진 분쇄물에, 물(분쇄물에 대하여 300 질량%)과 중량 평균 분자량 5 000의 폴리비닐알코올(분쇄물에 대하여 2.5 질량%)과 구멍 형성제로서 Na₂CO₃(중량 평균 입경 2 μ m)(분쇄물에 대하여 5 질량%)을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 스프레이 드라이어에 의해 조립하였다. 조립물을 전기로에서 산소 농도 1.0%의 질소 분위기 하에서 1200 $^{\circ}$ C로 12시간 소성하였다. 소성물을 그라인딩하고 분급하여, 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)이 38 μ m이고, 성긴 겉보기 밀도가 1.62g/cm³의 캐리어 코어 (d)를 얻었다. 캐리어 코어 (d)의 비저항은 1.3 $\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 충전 겉보기 밀도는 1.74g/cm³이고, 진밀도는 4.81g/cm³이었다. 또한, 캐리어 코어 (d)의 자화 강도는 71Am²/kg이고, 잔류 자화는 1.8Am²/kg이고, 보자력은 1.2kA/m이었다. 얻어진 캐리어 코어 (d)의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0247] [캐리어 코어 (e)의 제조]

[0248] Fe₂O₃, MnCO₃, Mg(OH)₂ 및 SrCO₃의 입자를, Fe₂O₃, MnCO₃, Mg(OH)₂ 및 SrCO₃의 몰비로 각각 66몰%, 28몰%, 5몰% 및 1몰%가 되도록 칭량하고, 불 밑을 사용해서 10시간 혼합하였다. 페라이트 조성물을 습식으로 혼합한 후, 혼합 조성물을 900 $^{\circ}$ C에서 2시간 소성하고, 소성된 페라이트 조성물을 불 밑에서 분쇄하였다. 얻어진 분쇄물의 개수 평균 입경은 0.5 μ m이었다.

[0249] 얻어진 분쇄물에, 물(분쇄물에 대하여 300 질량%)과 중량 평균 분자량 5 000의 폴리비닐알코올(분쇄물에 대하여 1.5 질량%)과 구멍 형성제로서 Na₂CO₃(중량 평균 입경 2 μ m)(분쇄물에 대하여 2 질량%)을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 스프레이 드라이어에 의해 조립하였다. 이때, 캐리어 코어 (d)의 경우와 비교하여 디스크 회전 속도를 감소시켜 조립을 행하였다. 얻어진 입자를 전기로에서 산소 농도 1.0%의 질소 분위기 하에서 1230 $^{\circ}$ C로 12시간 소성하였다. 소성된 입자를 그라인딩하고 분급하여, 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)이 48 μ m이고, 성긴 겉보기 밀도가 1.79g/cm³의 캐리어 코어(e)를 얻었다. 캐리어 코어(e)의 비저항은 1.1 $\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 충전 겉보기 밀도는 1.99g/cm³이고, 진밀도는 4.82g/cm³이었다. 또한, 캐리어 코어(e)의 자화 강도는 72Am²/kg이고, 잔류 자화는 1.9Am²/kg이며, 보자력은 1.3kA/m이었다. 얻어진 캐리어 코어 (e)의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 2

캐리어 코어	D50 (μ m)	성긴 겉보기 밀도 (g/cm ³)	충전 겉보기 밀도 (g/cm ³)	진밀도 (g/cm ³)	비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	자화 강도 (Am ² /kg)	잔류 자화 (Am ² /kg)	보자력 (kA/m)
a	35	1.90	2.11	3.60	2.2 $\times 10^8$	55	3.5	4.3
b	16	1.72	2.02	3.58	2.6 $\times 10^8$	54	3.6	4.4
c	99	2.45	2.83	5.03	6.4 $\times 10^8$	60	0.4	0.3
d	38	1.62	1.74	4.81	1.3 $\times 10^7$	71	1.8	1.2
e	48	1.79	1.99	4.82	1.1 $\times 10^7$	72	1.9	1.3

[0250]

- [0251] <자성 캐리어 A의 제조예>
- [0252] 공중합체 (1)을, 공중합체 (1)의 고형분 함량이 10 질량%가 되도록 톨루엔에 용해하였다. 톨루엔 용액에 코팅 장치로서 만능 혼합 및 교반기(후지 파우달사(Fuji Paudal Co., Ltd.)제)를 사용하여, 캐리어 코어 (a) 100 질량부에 대하여 코팅량(고형분 함량으로서)이 1.0 질량부가 되도록 코팅 용액을 3회로 나누어서 첨가하였다. 그 때, 혼합기를 감압하고, 여기에 질소를 도입함으로써 혼합기 내의 분위기를 질소로 치환하였다. 얻어진 혼합물을 65℃로 가열하고, 질소 분위기하에서 감압(700MPa)을 유지하면서 교반하고, 캐리어가 성기게 될 때까지 용체를 완전히 제거하였다. 또한, 교반을 계속하고 질소를 도입하면서 캐리어를 100℃로 가열하고, 1시간 유지하였다. 냉각 후, 자성 캐리어 A를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 A의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0253] <자성 캐리어 B의 제조예>
- [0254] 공중합체 (3)의 톨루엔 용액을 사용하는 것 이외에는 자성 캐리어 A의 제조예와 동일한 방식으로 자성 캐리어 B를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 B의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0255] <자성 캐리어 C의 제조예>
- [0256] 공중합체 (4)의 톨루엔 용액을 사용하는 것 이외에는 자성 캐리어 A의 제조예와 동일한 방식으로 자성 캐리어 C를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 C의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0257] <자성 캐리어 D의 제조예>
- [0258] 스트레이트 실리콘(신에쓰 케미칼사(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd)제 KR255) 20.0 질량%, γ -아미노프로필트리에톡시실란 0.5 질량% 및 톨루엔 79.5 질량%로 이루어지는 재료를 혼합하여 수지 용액을 얻었다. 얻어진 수지 용액을 사용하여, 캐리어 코어 (d) 100 질량부에 대하여, 수지 용액 13.5 질량부의 양을 함유하도록 수지 충전을 행하였다. 수지의 충전은 만능 혼합 및 교반기(후지 파우달사제)를 사용하여 진공도 50kPa하에 70℃로 수지 용액을 가열함으로써 행하였다. 수지 용액을 3회에 나누어 첨가하고, 1시간 교반하였다. 그 후, 수지 용액을 진공도 5kPa하에 100℃로 2시간 가열하여 톨루엔을 제거하였다. 또한, 얻어진 수지를 질소를 플로우시키면서 오븐을 사용하여 200℃로 2시간 가열하여 경화시켜, 수지 충전 입자 (d')를 얻었다.
- [0259] 캐리어 코어 (a) 대신에, 수지 충전 입자 (d')를 사용하는 것 이외에는 자성 캐리어 A의 제조예와 동일한 방식으로 자성 캐리어 D를 얻었다. 제조 조건 및 얻어진 자성 캐리어 D의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0260] <자성 캐리어 E의 제조예>
- [0261] 공중합체 (6)의 톨루엔 용액을 사용하는 것 이외에는 자성 캐리어 D의 제조예와 동일한 방식으로 자성 캐리어 E를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 E의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0262] <자성 캐리어 F의 제조예>
- [0263] 수지 충전 입자 (d') 100 질량부 및 공중합체 (7) 1.5 질량부로 이루어지는 재료를 헨셀 믹서에 의해 예비혼합한 후에, 도 3에 나타내는 장치를 사용하여 수지 코팅을 행하여 자성 캐리어 F를 얻었다. 코팅 조건으로는, 충전율을 95 체적%, 최외측 주속을 10m/s, 교반 블레이드와 케이싱의 간극을 3.0mm, 처리 시간을 20분으로 하였다. 또한, 재킷에는 15리터/분으로 냉각수를 도입하고, 코팅 시의 처리물의 온도 (생성물 온도)는 76℃이었다. 얻어진 자성 캐리어 F의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0264] <자성 캐리어 G의 제조예>
- [0265] 공중합체 (2)를, 공중합체 (2)의 고형분 함량이 10 질량%가 되도록 톨루엔에 용해하였다. 수지 충전 입자 (d') 100 질량부에 대하여, 코팅량(고형분 함량으로서)이 2.0 질량부가 되도록, 코팅 장치로서 스피라플로우(후레온드사제)를 사용해서 수지 코팅을 행하여, 자성 캐리어 G를 얻었다. 코팅 조건으로는, 열풍 입구 온도를 70℃, 공기 흐름 속도를 0.8m³/min, 디스크 회전수 1000min⁻¹, 수지 용액의 분무압을 4kg/cm²로 하였다. 또한, 코팅 종료 후에는, 용체를 제거하기 위해서 코팅 수지 용액을 80℃에서 1시간 건조하였다. 얻어진 자성 캐리어 G의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0266] <자성 캐리어 H의 제조예>
- [0267] 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (e)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (e) 100 질량부에 대하여 1.5 질량

부가 되도록 변경하는 것 이외에는, 자성 캐리어 A의 제조예와 동일한 방식으로 자성 캐리어 H를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 H의 물성을 표 3에 나타낸다.

- [0268] <자성 캐리어 I의 제조예>
- [0269] 캐리어 코어 (e) 100 질량부 및 공중합체 (7) 1.5 질량부로 이루어지는 재료를 헨셀 믹서에 의해 예비혼합한 후에, 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 수지 코팅을 행하여, 자성 캐리어 I를 얻었다. 코팅 조건으로는, 충전율을 95 체적%, 최 외측 주속을 10m/s, 교반 블레이드와 케이싱의 간극을 3.0mm, 처리 시간을 20분으로 하였다. 또한, 재킷에는 15 리터/분으로 냉각수를 도입하고, 코팅 시의 처리물의 온도 (생성물 온도)는 78℃이었다. 얻어진 자성 캐리어 I의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0270] <자성 캐리어 J의 제조예>
- [0271] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (8)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (e)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (e) 100 질량부에 대하여 1.5 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 J를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 J의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0272] <자성 캐리어 K의 제조예>
- [0273] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (9)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (e)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (e) 100 질량부에 대하여 1.5 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 K를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 K의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0274] <자성 캐리어 L의 제조예>
- [0275] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (4)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (b)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (b) 100 질량부에 대하여 2.0 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 L을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 L의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0276] <자성 캐리어 M의 제조예>
- [0277] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (5)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (b)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (b) 100 질량부에 대하여 2.0 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 M을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 M의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0278] <자성 캐리어 N의 제조예>
- [0279] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (5)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (c)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (c) 100 질량부에 대하여 0.8 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 N을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 N의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0280] <자성 캐리어 O의 제조예>
- [0281] 자성 캐리어 G의 제조예에 있어서, 수지 충전 입자 (d')를 캐리어 코어 (b)로 변경하는 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 O를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 O의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0282] <자성 캐리어 P의 제조예>
- [0283] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (8)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (c)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (c) 100 질량부에 대하여 0.8 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 P를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 P의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0284] <자성 캐리어 Q의 제조예>
- [0285] 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 공중합체 (9)의 톨루엔 용액을 사용하고, 캐리어 코어 (a) 대신에 캐리어 코어 (c)를 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (c) 100 질량부에 대하여 0.8 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 Q를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 Q의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0286] <자성 캐리어 R의 제조예>
- [0287] 공중합체 (3)(고형분 함량: 33 질량%) 100 질량부, 가교 멜라민 입자(개수 분포 기준의 피크 입경이 250nm) 3.3 질량부 및 카본 블랙(프린텍스 90, 데구사(Degussa Corporation)제) 1.6 질량부로 이루어지는 재료를, 직경

1mm의 유리 비즈 80 질량부와 함께 마요네즈 병에 넣고, 얻어진 재료를 페인트 셰이커에 의해 2시간 분산시켰다. 그 후, 유리 비즈를 나일론 메쉬로 여과 제거하고, 고형분 함량이 10 질량%가 되도록 톨루엔을 첨가하였다. 자성 캐리어 A의 제조예에 있어서, 이 톨루엔 용액을 사용하고, 코팅량을 캐리어 코어 (a) 100 질량부에 대하여 1.15 질량부로 변경한 것 이외에는 동일한 방식으로 자성 캐리어 R을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 R의 물성을 표 3에 나타낸다.

표 3

캐리어 코어	코팅 조제				캐리어 물성			
	중합체	코팅량 (질량부)	첨가 입자	도전체	50%입경 (μm)	진밀도 (g/cm ³)	비저항 (Ω·cm)	비저항 편차
캐리어 A	a	1	1.0	-	36	3.57	5.2 × 10 ⁹	0.11
캐리어 B	a	3	1.0	-	36	3.56	3.9 × 10 ⁹	0.16
캐리어 C	a	4	1.0	-	36	3.55	6.2 × 10 ⁸	0.20
캐리어 D	d'	1	1.0	-	40	3.62	2.2 × 10 ⁸	0.10
캐리어 E	d'	6	1.0	-	40	3.60	1.7 × 10 ⁸	0.13
캐리어 F	d'	7	1.5	-	39	3.58	2.1 × 10 ¹⁰	0.14
캐리어 G	d'	2	2.0	-	40	3.56	9.8 × 10 ¹²	0.16
캐리어 H	e	1	1.5	-	50	4.81	9.9 × 10 ⁷	0.13
캐리어 I	e	7	1.5	-	48	4.77	2.1 × 10 ⁸	0.14
캐리어 J	e	8	1.5	-	50	4.69	8.9 × 10 ⁷	0.26
캐리어 K	e	9	1.5	-	51	4.70	2.3 × 10 ⁸	0.27
캐리어 L	b	4	2.0	-	19	3.50	1.1 × 10 ¹⁰	0.17
캐리어 M	b	5	2.0	-	20	3.51	4.2 × 10 ¹⁰	0.17
캐리어 N	c	5	0.8	-	99	5.00	3.5 × 10 ⁹	0.19
캐리어 O	b	2	2.0	-	20	3.52	1.5 × 10 ¹²	0.14
캐리어 P	c	8	0.8	-	100	5.01	1.5 × 10 ⁸	0.38
캐리어 Q	c	9	0.8	-	101	5.00	5.6 × 10 ⁸	0.42
캐리어 R	a	3	1.0	펠라민 입자	37	3.58	7.8 × 10 ⁷	0.15

* 수치 중첨 입자 d'는 캐리어 코어 d의 구멍에 수지를 충전한 것이다.

[0288]

[0289]

(토너의 제조예 1)

[0290]

비닐 공중합체 유닛을 얻기 위한 재료로서, 스티렌 10 질량부, 2-에틸헥실아크릴레이트 5 질량부, 푸마르산 2 질량부, α-메틸스티렌의 이량체 5 질량부 및 디쿠밀 퍼옥시드 5 질량부를 적하 깔때기에 넣었다. 또한, 폴리 에스테르 중합체 유닛을 얻기 위한 재료로서, 폴리옥시프로필렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 25 질량부, 폴리옥시에틸렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 15 질량부, 테레프탈산 9 질량부, 무수 트리멜리트산 5 질량부, 푸마르산 24 질량부 및 2-에틸헥산산 주석 0.2 질량부를 유리제 4리터의 네 가지 달린 플라스크에 넣었다. 이 네 가지 달린 플라스크에 온도계, 교반 막대, 콘덴서 및 질소 도입관을 장착하고, 맨틀 히터 내에 설치하였다. 다음에, 네 가지 달린 플라스크 내의 공기를 질소 가스로 치환한 후, 플라스크를 교반 하에 서서히 승온하고, 130℃의 온도에서 플라스크 내의 혼합물을 교반하면서, 적하 깔때기로부터 비닐 단량체 및 중합 개시제를 약 4시간에 걸쳐 적가하였다. 그 후에, 얻어진 혼합물의 온도를 200℃까지 승온하고, 4시간 반응시켜 중량 평균 분자량이 78000이고 개수 평균 분자량이 3800인 하이브리드 수지를 얻었다.

[0291]

하이브리드 수지 100 질량부, 정제 노르말 파라핀(최대 흡열 피크 온도: 80℃) 5 질량부, 3,5-디-t-부틸살리실

산의 알루미늄 화합물 0.5 질량부, C.I. 피그먼트 블루 15:3 6 질량부를 포함하는 조제 재료를, 헨셀 믹서(FM-75형, 미쯔이 마이닝사(Mitsui Mining Co., Ltd.)제)로 혼합한 후에, 얻어진 혼합물을 130℃로 설정한 2축 혼련기(모델 PCM-30, 이께가이사(Ikegai Corporation)제)에 의해 혼련하였다. 얻어진 혼련물을 냉각한 후에, 해머 밀에 의해 입경 1mm 이하의 분말로 조분쇄하여, 조분쇄물을 얻었다. 얻어진 토너 조분쇄물을, 고압 기체를 사용한 충돌식 기류 분쇄기를 사용해서 미분쇄하였다. 또한, 얻어진 미분쇄물을 분급하고, 하이브리다이저(나라머시너리사(Nara Machinery Co., Ltd.)제)를 사용하여 5회 구형화 처리를 행하여, 중량 평균 입경(D4)이 5.8 μ m 이고, 평균 원형도가 0.957인 시안 토너 입자를 얻었다.

[0292] 얻어진 시안 토너 입자 100 질량부에, 개수 분포 기준의 피크 입경이 110nm 이며, 헥사메틸디실라잔으로 처리된 소수화도 94의 실리카 입자 1.0 질량부, 개수 분포 기준의 피크 입경이 50nm이며, 소수화도 70의 산화티타늄 입자 0.9 질량부, 및 개수 분포 기준의 피크 입경이 20nm이며, 소수화도 98인 실리콘 오일 처리 실리카 입자 0.5 질량부를 첨가하였다. 그 후에, 얻어진 혼합물을 헨셀 믹서(미쯔이 마이닝사제)에 의해 혼합하여, 중량 평균 입경이 5.9 μ m이고, 평균 원형도가 0.956인 시안 토너 1을 얻었다.

[0293] (토너의 제조예 2)

[0294] 이온 교환수 500 질량부에, 0.12몰/리터 Na₃PO₄ 수용액 600 질량부를 첨가하여 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 60℃로 가열하고, TK식 호모믹서(프리믹스사제)를 사용하여, 11000rpm으로 교반하였다. 얻어진 수용액에 1.2몰/리터 CaCl₂ 수용액 93 질량부를 서서히 첨가하여, Ca₃(PO₄)₂를 포함하는 수계 매체를 얻었다. 하기 재료를 60℃로 가열하고 균일하게 혼합하고 TK식 호모믹서(프리믹스사제)를 사용하여 10000rpm으로 분산시켰다. 재료는 스티렌 162 질량부, n-부틸아크릴레이트 38 질량부, 에스테르 왁스(최대 흡열 피크 온도: 72℃) 20 질량부, 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물 1 질량부, 포화 폴리에스테르(테레프탈산-프로필렌 옥시드 변성 비스페놀 A, 산값: 15mgKOH/g, 피크 분자량: 6000) 10 질량부 및 C.I. 피그먼트 블루 15:3 12 질량부로 이루어진다. 분산물에 중합 개시제인 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8 질량부를 용해하여, 중합성 단량체 조성물을 제조하였다.

[0295] 60℃에서 질소 분위기 하에서, 수계 매체 중에 중합성 단량체 조성물을 첨가하고, TK식 호모믹서를 사용하여 15000rpm으로 10분간 교반하여 조립하였다. 그 후, 조립물을 패들 교반 블레이드로 교반하면서, 80℃로 가열하고 10시간 반응시켰다. 중합 반응 종료 후, 감압 하에서 잔존 단량체를 증류 제거하였다. 냉각 후, 염산을 첨가해서 Ca₃(PO₄)₂을 용해하였다. 얻어진 입자를 여과하고, 물로 세정하고 건조하여, 중량 평균 입경(D4)이 3.4 μ m이고, 평균 원형도가 0.980인 시안 토너 입자를 얻었다.

[0296] 얻어진 시안 토너 입자 100 질량부에, 개수 분포 기준의 피크 입경이 80nm이며, 헥사메틸디실라잔으로 처리된 소수화도 93의 실리카 입자 0.5 질량부, 개수 분포 기준의 피크 입경이 40nm이며, 소수화도가 65인 산화티타늄 입자 0.8 질량부, 및 개수 분포 기준의 피크 입경이 30nm이며, 소수화도가 95인 실리카 입자 1.2 질량부를 첨가하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 헨셀 믹서(미쯔이 마이닝사제)로 혼합하여, 중량 평균 입경(D4)이 3.4 μ m이고, 평균 원형도가 0.979인 시안 토너 2를 얻었다.

[0297] (토너의 제조예 3)

[0298] 토너의 제조예 1에서 얻어진 시안 토너 입자 100 질량부에, 개수 분포 기준의 피크 입경이 200nm이며, 헥사메틸디실라잔으로 처리된 소수화도 95의 실리카 입자 1.0 질량부, 개수 분포 기준의 피크 입경이 50nm이며, 소수화도 70의 산화티타늄 입자 0.9 질량부, 및 개수 분포 기준의 피크 입경이 20nm이며, 소수화도 98의 실리콘 오일 처리 실리카 입자 0.5 질량부를 첨가하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 헨셀 믹서(미쯔이 마이닝사제)에 의해 혼합하여, 중량 평균 입경(D4)이 5.8 μ m이고, 평균 원형도가 0.955인 시안 토너 3을 얻었다.

[0299] (토너의 제조예 4)

[0300] 토너의 제조예 1에 있어서, 하이브리다이저 처리를 1회 행하는 것 이외에는 동일한 방식으로 중량 평균 입경(D4)이 5.8 μ m이고, 평균 원형도가 0.942인 시안 토너 입자를 얻었다. 얻어진 시안 토너 입자 100 질량부에, 개수 분포 기준의 피크 입경이 110nm이며, 헥사메틸디실라잔으로 처리된 소수화도 94의 실리카 입자 1.0 질량부, 개수 분포 기준의 피크 입경이 50nm이며, 소수화도 70의 산화티타늄 입자 0.9 질량부, 및 개수 분포 기준의 피크 입경이 20nm이며, 소수화도 98의 실리콘 오일 처리 실리카 입자 0.5 질량부를 첨가하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 헨셀 믹서(미쯔이 마이닝사제)에 의해 혼합하여, 중량 평균 입경(D4)이 5.8 μ m이고, 평균 원형도가 0.941인 시안 토너 4를 얻었다.

[0301] (토너의 제조예 5)

[0302] 토너의 제조예 4에서 얻어진 시안 토너 입자 100 질량부에, 개수 분포 기준의 피크 입경이 50nm이며, 소수화도 70의 산화티타늄 입자 0.9 질량부 및 개수 분포 기준의 피크 입경이 20nm이며, 소수화도 98의 실리콘 오일 처리 실리카 입자 0.5 질량부를 첨가하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 헨셀 믹서(미쯔이 마이닝사제)에 의해 혼합하여, 중량 평균 입경(D4)이 5.8 μ m이며, 평균 원형도가 0.942인 시안 토너 5를 얻었다.

표 4

토너	중량 평균 입경 D4 (μ m)	평균 원형도	외측된 최대 피크 입경이 80내지 200nm의 실리카 입자의 입경 (nm)
1	5.9	0.956	110
2	3.4	0.979	80
3	5.8	0.955	200
4	5.8	0.941	110
5	5.8	0.942	-

[0303]

[0304] (실시에 1)

[0305] 캐리어 A 92 질량부에 대하여, 토너 1을 8 질량부 첨가하고, 터블러 믹서에 의해 2분간 혼합하여, 2성분계 현상제를 제조하였다. 이 2성분계 현상제를 사용하여 이하의 평가를 하여 얻은 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.

[0306] 화상 형성 장치로서, 캐논제 풀 킬러 복사기 iRC5180 개조기를 사용하여, 시안 위치의 현상기에 상기 현상제를 충전하고, 상온 저습(23 $^{\circ}$ C, 10%RH) 또는 고습 고온(30 $^{\circ}$ C, 80%RH) 환경 하에서 화상 형성을 행하였다. 현상 조건으로서, 복사기를 해상도 600dpi의 화상을 얻기 위해서 레이저 스폿 직경을 변경하고, 현상 슬리브와 감광체를 현상 영역에서 순방향으로 회전시킴으로써, 현상 슬리브와 감광체의 현상 전극 간의 간격(S-D간)을 300 μ m로 하고, 감광체에 대한 현상 슬리브의 주축을 1.5배가 되도록 개조하였다. 그 후, 현상 슬리브에 AC 전압(주파수: 2.0kHz, Vpp: 1.5kV)과 DC 전압 V_{DC}를 인가했다. 이들 조건 하에서, 화상 영역이 5%인 화상을 사용해서 30000장의 화상 출력 시험을 행하고, 이하의 평가를 행하였다.

[0307] (1) 필요 콘트라스트(내구 전 및 내구 후)

[0308] 감광체 위로 현상되는 토너량이 0.55mg/cm²이 되기 위해서 필요한 현상 콘트라스트(직류 전압(V_{DC})과 명부 전위(V_L) 간의 절대값)를 측정하였다.

[0309] 구체적인 측정 방법을 이하에 나타낸다. 우선, 현상 콘트라스트를 180V에 설정하여 솔리드 화상을 현상하였다. 그 후, 전사하기 전에, 복사기로부터 감광체를 제거하고, 감광체 상의 토너를 도 5에 나타내는 구성을 갖는 페러데이(Faraday) 케이지를 사용하여, 흡인 및 수집하였다. 수집된 토너의 전하량 Q를 전위계 (케슬레이 전위계 6517, 케슬레이사제)로 측정하고, 별도로 수집된 토너의 질량 M을 측정하였다. 그 후, 흡인한 면적과 측정된 토너의 질량 M을 사용하여, 토너량을 측정하였다. 토너량이 0.55mg/cm² 미만이면, 토너량이 0.55mg/cm²가 될 때까지, 현상 콘트라스트를 10V씩 높게 재설정하고, 측정을 계속하였다.

[0310] A: 현상 콘트라스트가 300 내지 380V 미만이다.

[0311] B: 현상 콘트라스트가 260 내지 300V 미만, 또는 380 내지 420V 미만이다.

[0312] C: 현상 콘트라스트가 220 내지 260V 미만, 또는 420 내지 450V 미만이다.

[0313] D: 현상 콘트라스트가 180 내지 220V 미만, 또는 450 내지 470V 미만이다.

[0314] E: 현상 콘트라스트가 180V 미만, 또는 470V 초과이다.

[0315] (2) 대전량

[0316] 필요한 콘트라스트의 평가에서 측정된 토너량 0.55mg/cm²의 시점에서의 전하량 Q와 토너의 질량 M을 사용하여, 단위 질량 당의 대전량 Q/M(mC/kg)을 계산하였다.

- [0317] (3) 대전량 변화
- [0318] 토너량이 $0.55\text{mg}/\text{cm}^2$ 이 되는 현상 조건 하에서, 30000장의 화상 출력 시험을 행하고, 시험 전후의 대전량의 차를 측정하였다. 내구 전의 대전량은 2장째 화상 출력 시의 대전량으로 정의하였다. 평가 기준은 이하와 같다:
- [0319] A: 대전량의 차의 절대값이 $1.0\text{mC}/\text{kg}$ 이하이다.
- [0320] B: 대전량의 차의 절대값이 $1.0\text{mC}/\text{kg}$ 초과 $3.0\text{mC}/\text{kg}$ 이하이다.
- [0321] C: 대전량의 차의 절대값이 $3.0\text{mC}/\text{kg}$ 초과 $5.0\text{mC}/\text{kg}$ 이하이다.
- [0322] D: 대전량의 차의 절대값이 $5.0\text{mC}/\text{kg}$ 초과 $7.0\text{mC}/\text{kg}$ 이하이다.
- [0323] E: 대전량의 차의 절대값이 $7.0\text{mC}/\text{kg}$ 초과이다.
- [0324] (4) 도트 재현성(2장째 및 내구 후의 시트)
- [0325] 하프톤 화상(30H 화상)을 형성하여 육안으로 관찰하고, 화상의 도트의 재현성에 대해서 이하의 기준에 기초하여 평가하였다. 또한, 30H 화상은 256 계조를 16진수로 표시한 값이며, OOH는 솔리드 화이트에 상응하고 FFH는 솔리드 블랙에 상응하는 하프톤 화상이다.
- [0326] A: 화상은 거칠기가 느껴지지 않고, 매끈매끈하다.
- [0327] B: 화상은 거칠기가 그다지 느껴지지 않는다.
- [0328] C: 화상은 거칠기가 약간 느껴지지만, 실용상 문제없는 수준이다.
- [0329] D: 화상은 거칠기가 느껴진다.
- [0330] E: 화상은 심한 거칠기가 느껴진다.
- [0331] (5) 리크(leak) (화이트 스팟 평가 (내구 전 및 내구 후))
- [0332] 내구에 사용하는 현상제와 별도로 유사한 토너를 준비하고, 토너 보급을 중단함으로써 토너 농도가 초기값의 절반이 될 때까지 솔리드 화상(토너 적재량 $0.55\text{mg}/\text{cm}^2$)을 출력한 후, 초기 리크 시험을 이하의 방법으로 행한다. 또한, 내구 후의 평가를 종료한 현상제를 사용하고, 토너 보급을 중단함으로써, 토너 농도가 초기값의 절반이 되도록 조정하였다. 그 후, 내구 후의 시험을 이하의 방법으로 행한다.
- [0333] A4 보통지 상에 솔리드 블랙 화상을 5장 연속해서 출력하고, 화상에 직경이 1mm 이상인 화이트 스팟을 갖는 점의 개수를 카운팅한다. 그 후, 5장에서의 합계 개수로부터 평가를 행하였다.
- [0334] A: 0개
- [0335] B: 1개 이상 10개 미만
- [0336] C: 10개 이상 20개 미만
- [0337] D: 20개 이상 100개 미만
- [0338] E: 100개 이상
- [0339] (6) 방치시의 대전량 저하
- [0340] 고온 고습(30°C , $80\%RH$) 환경 하에서 30000장 내구 후에, 머신의 전원 플러그를 뺀 상태에서 토너를 72시간 방치한 후, 장치에 전원을 넣고, 초기 평가와 동일한 방식으로 현상을 행한다. 그때, 감광체 상의 토너의 대전량을 측정하고, 내구 종료 시점에서의 토너 대전량과 72시간 방치 후의 토너 대전량의 차이를 방치시 대전량 변화로 정의하였다.
- [0341] A: $2.0\text{mC}/\text{kg}$ 미만
- [0342] B: $2.0\text{mC}/\text{kg}$ 이상 $4.0\text{mC}/\text{kg}$ 미만
- [0343] C: $4.0\text{mC}/\text{kg}$ 이상 $6.0\text{mC}/\text{kg}$ 미만
- [0344] D: $6.0\text{mC}/\text{kg}$ 이상 $8.0\text{mC}/\text{kg}$ 미만

- [0345] E: 8.0mC/kg 이상
- [0346] (실시예 2 내지 7)
- [0347] 캐리어 B 내지 G 92 질량부에 대하여 토너 1을 8 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0348] (실시예 8 및 9)
- [0349] 캐리어 H 내지 I 94 질량부에 대하여 토너 1을 6 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0350] (실시예 10)
- [0351] 캐리어 O 89 질량부에 대하여 토너 1을 11 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0352] (실시예 11)
- [0353] 캐리어 A 대신에 캐리어 R을 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0354] (실시예 12)
- [0355] 캐리어 A 94 질량부에 대하여 토너 2를 6 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0356] (실시예 13)
- [0357] 토너 2 대신에 토너 4를 사용하는 것 이외에는 실시예 12에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0358] (실시예 14)
- [0359] 토너 2 대신에 토너 5를 사용하는 것 이외에는 실시예 12에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0360] (실시예 15)
- [0361] 캐리어 H 94 질량부에 대하여 토너 5를 6 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0362] (실시예 16)
- [0363] 캐리어 L 89 질량부에 대하여 토너 5를 11 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0364] (실시예 17)
- [0365] 캐리어 L 대신에 캐리어 M을 사용하는 것 이외에는 실시예 16에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0366] (실시예 18)

- [0367] 캐리어 N 96 질량부에 대하여 토너 5를 4 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0368] (비교예 1)
- [0369] 캐리어 J 94 질량부에 대하여 토너 5를 6 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0370] (비교예 2)
- [0371] 캐리어 J 대신에 캐리어 K를 사용하는 것 이외에는 비교예 1에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0372] (비교예 3)
- [0373] 캐리어 P 96 질량부에 대하여 토너 5를 4 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0374] (비교예 4)
- [0375] 캐리어 P 대신에 캐리어 Q를 사용하는 것 이외에는 비교예 3에서와 동일한 방식으로 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.
- [0376] (비교예 5)
- [0377] 캐리어 Q 96 질량부에 대하여 토너 6을 4 질량부 첨가하고, 터블러 믹서를 사용하여 2분간 혼합하여 현상제를 제조하였다. 얻어진 현상제를 사용하는 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 6에 나타낸다.

표 5

시험시점	자정 캐리어	토너	토너 농도 (질량%)	상온 저습 (N/L) 환경 하에서의 평가								
				내구 전			내구 후 (30000장 후)					
				필요 몬트랴스트	대전량 (mC/Kg)	도트 개형성	링크	필요 몬트랴스트	대전량 (mC/Kg)	대전량 변화	도트 개형성	링크
시험시점 1	A	1	8	A(340)	-41.2	A	A(0)	A(350)	-42.9	A(0.9)	A	A(0)
시험시점 2	B	1	8	A(370)	-41.8	A	B(1)	B(400)	-43.6	B(1.8)	A	B(1)
시험시점 3	C	1	8	A(370)	-40.1	A	B(2)	B(410)	-42.1	B(2.0)	B	B(0)
시험시점 4	D	1	8	A(350)	-40.9	A	A(0)	A(350)	-41.5	A(0.6)	A	A(0)
시험시점 5	E	1	8	A(330)	-38.3	A	B(1)	A(370)	-40.3	B(2.0)	A	B(2)
시험시점 6	F	1	8	A(370)	-42.6	A	A(0)	B(380)	-43.6	B(1.0)	A	A(0)
시험시점 7	G	1	8	B(400)	-43.7	A	A(0)	C(440)	-46.9	B(3.2)	A	A(0)
시험시점 8	H	1	6	A(340)	-35.3	A	B(1)	A(350)	-36.9	B(1.6)	A	B(0)
시험시점 9	I	1	6	A(360)	-40.1	A	B(1)	B(380)	-42.7	B(2.5)	A	B(2)
시험시점 10	O	1	11	B(380)	-43.0	A	A(0)	B(380)	-43.7	A(0.7)	A	B(1)
시험시점 11	R	1	8	A(340)	-40.8	A	B(1)	A(350)	-41.6	A(0.8)	A	B(2)
시험시점 12	A	2	6	B(410)	-47.8	A	A(0)	C(440)	-49.5	B(1.7)	A	A(0)
시험시점 13	A	3	8	A(350)	-41.0	A	A(0)	B(390)	-43.9	B(2.9)	B	A(0)
시험시점 14	A	4	8	B(380)	-40.5	B	A(0)	B(400)	-42.9	B(2.4)	C	B(1)
시험시점 15	H	4	6	A(330)	-33.9	B	B(2)	A(360)	-36.5	B(2.6)	B	C(11)
시험시점 16	L	4	11	B(380)	-36.9	A	B(5)	B(400)	-38.9	B(2.0)	B	B(2)
시험시점 17	M	4	11	B(380)	-40.5	A	B(1)	B(400)	-42.3	B(1.8)	A	B(1)
시험시점 18	N	4	4	B(390)	-40.1	B	B(5)	C(430)	-44.6	C(4.5)	C	C(13)

	자성 캐리어	토너	토너 농도 (질량%)	상온 저습 (N/D) 환경 하에서의 평가				내구 후 (30000장 후)				
				내구 전		내구 후		내구 전		내구 후		
				필요 콘트라스트	대전량 (mC/kg)	도트 재현성	리크	필요 콘트라스트	대전량 (mC/kg)	대전량 변화	도트 재현성	리크
비표에 1	J	4	6	A(350)	-35.7	A	B(5)	B(40)	-41.3	D(5.6)	C	D(25)
비표에 2	K	4	6	A(370)	-37.9	A	B(9)	C(42)	-44.1	D(6.3)	C	D(33)
비표에 3	P	4	4	A(350)	-35.9	A	B(1)	B(80)	-39.7	C(3.8)	B	D(20)
비표에 4	Q	4	4	A(370)	-38.6	A	B(1)	B(41)	-42.9	C(4.3)	B	D(23)
비표에 5	Q	5	4	C(420)	-41.6	C	C(13)	E(47)	-47.3	D(5.7)	E	E(13)

[0379]

표 6

구분	자성 캐리어	토너	고온 고습 (H/H) 환경하에서의 평가				내구 후 (30000차 후)			
			내구 전		내구 후		내구 전		내구 후	
			필요 몬트라스트	대전량 (mC/kg)	도트 개현성	필요 몬트라스트	대전량 (mC/kg)	대전량 변화	도트 개현성	방치시 대전량 변화
실시에 1	A	1	A(310)	-35.6	A	B(290)	-32.9	B(2.7)	B	A(1.9)
실시에 2	B	1	A(320)	-35.0	A	B(290)	-31.8	C(3.2)	B	B(2.2)
실시에 3	C	1	A(320)	-33.8	A	B(290)	-30.3	C(3.5)	C	C(5.0)
실시에 4	D	1	A(310)	-34.7	A	A(300)	-32.9	B(1.8)	A	A(1.8)
실시에 5	E	1	B(280)	-31.3	A	B(280)	-26.9	C(4.4)	C	B(3.2)
실시에 6	F	1	A(320)	-35.9	A	A(300)	-33.2	B(2.7)	A	A(1.9)
실시에 7	G	1	A(330)	-35.8	A	B(280)	-31.1	C(4.7)	B	B(2.1)
실시에 8	H	1	A(320)	-32.0	B	A(300)	-29.7	B(2.3)	B	B(3.9)
실시에 9	I	1	A(310)	-35.0	A	B(260)	-32.1	B(2.9)	B	B(2.5)
실시에 10	O	1	A(310)	-33.3	A	A(300)	-32.0	B(1.3)	A	B(2.8)
실시에 11	R	1	A(320)	-36.3	A	A(300)	-33.7	B(2.6)	A	B(2.0)
실시에 12	A	2	A(370)	-37.4	A	A(340)	-34.1	C(3.3)	B	B(2.0)
실시에 13	A	3	A(300)	-35.0	B	B(270)	-31.7	C(3.3)	C	B(2.2)
실시에 14	A	4	A(320)	-34.6	B	B(290)	-29.8	C(4.8)	C	B(2.1)
실시에 15	H	4	A(300)	-29.5	B	B(270)	-26.4	C(3.1)	C	C(4.9)
실시에 16	L	4	A(330)	-31.7	A	A(310)	-26.7	C(5.0)	C	C(5.3)
실시에 17	M	4	A(300)	-32.2	A	B(280)	-29.2	C(3.0)	C	B(3.3)
실시에 18	N	4	A(300)	-32.5	B	B(260)	-27.9	C(4.6)	C	B(3.7)

비교예	차성 케리어	도너	고온 고습 (H/H) 환경하에서의 평가									
			내구 전					내구 후 (30000장 후)				
			필요 콘트라스트	대전량 (mC/kg)	도트 재현성	필요 콘트라스트	대전량 (mC/kg)	대전량 변화	도트 재현성	방적시 대전량 변화		
비교예 1	J	4	A(300)	-31.8	B	C(250)	-26.3	D(5.5)	D	C(5.8)		
비교예 2	K	4	A(300)	-33.0	B	B(250)	-27.2	D(5.8)	D	D(6.2)		
비교예 3	P	4	E(280)	-29.9	B	C(250)	-26.0	C(3.9)	C	D(6.4)		
비교예 4	Q	4	B(290)	-31.2	B	B(250)	-27.2	C(5.0)	D	D(7.9)		
비교예 5	Q	5	A(300)	-32.5	C	B(250)	-27.9	C(4.6)	E	E(6.5)		

[0381]

[0382] 본 발명은 예시적인 실시형태를 참조로 하여 기재되었지만, 발명이 개시된 예시적인 실시형태에 한정되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조 및 기능을 포함하도록 최대한 넓게 해석되어야 한다.

[0383] 본 출원은 본원에 그 전문이 참조로 포함되는 2008년 3월 6일자 출원된 일본특허출원 제2008-056498호 및 2008년 8월 6일자 출원된 일본특허출원 제2008-203252호의 이익을 주장한다.

부호의 설명

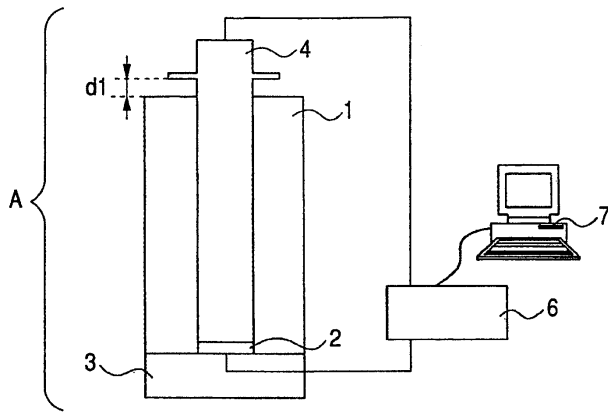
[0384]

- 1: 수지 용기
- 2: 하부 전극
- 3: 지지 시트
- 4: 상부 전극
- 5: 샘플
- 7: 컴퓨터

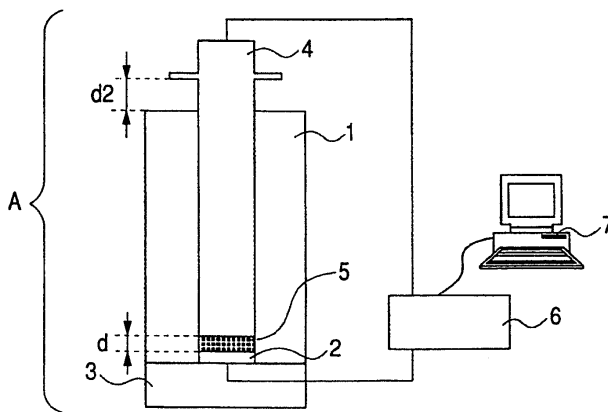
- A: 저항 측정 셀
- 8: 케이싱
- 9: 회전체
- 10: 교반 블레이드
- 12: 투입구
- 13: 배출구

도면

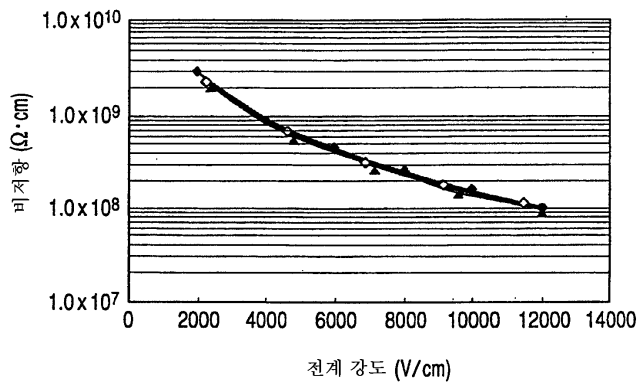
도면1a



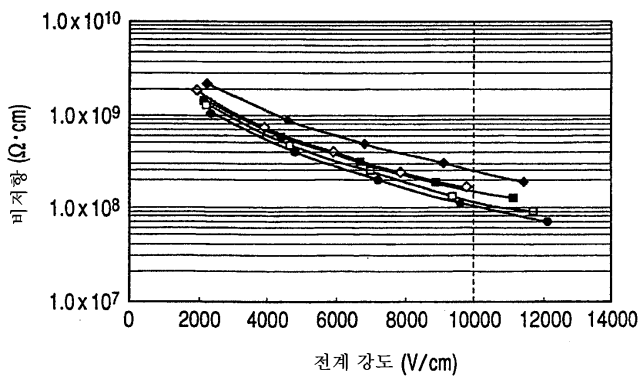
도면1b



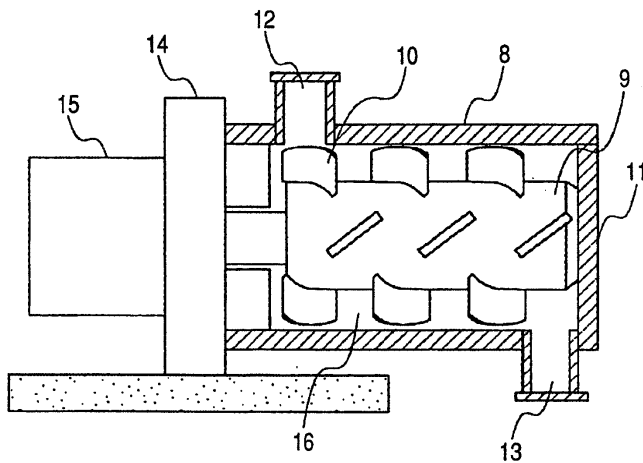
도면2a



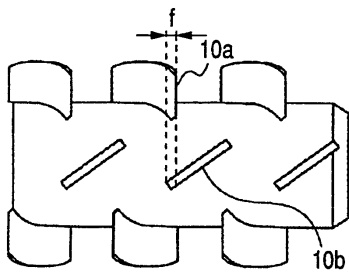
도면2b



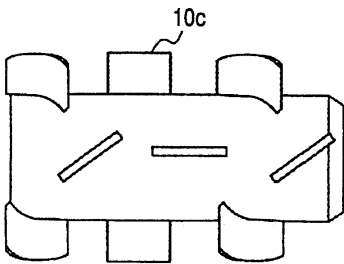
도면3



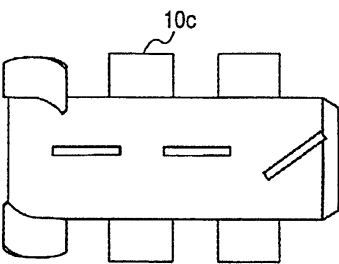
도면4a



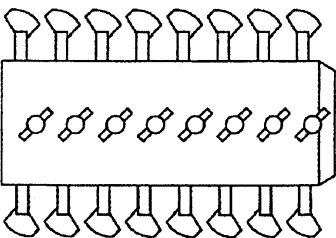
도면4b



도면4c



도면4d



도면5

