

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

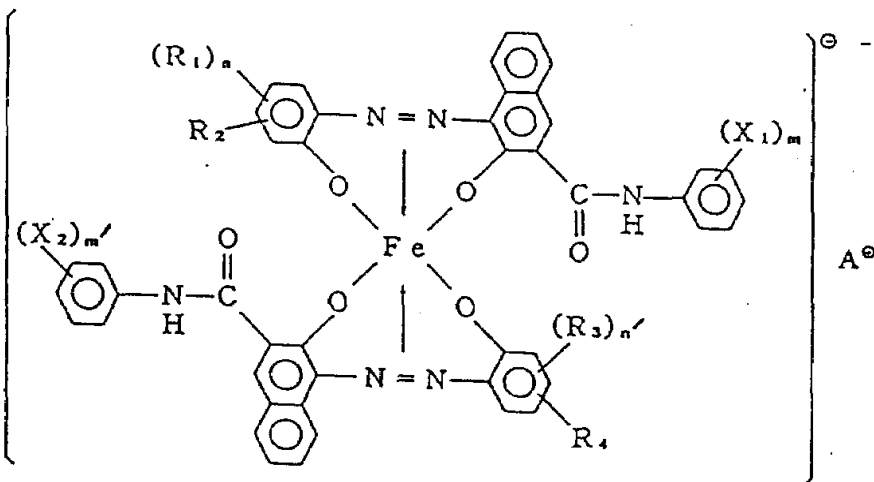
(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G03G 9/08 G03G 15/20	(45) 공고일자 1999년03월20일	(11) 등록번호 특0160537	(24) 등록일자 1998년08월19일
(21) 출원번호 특1994-008179	(65) 공개번호 특1994-024538	(43) 공개일자 1994년11월18일	
(22) 출원일자 1994년04월19일	(43) 공개일자 1994년11월18일		
(30) 우선권주장 93-93181 1993년04월20일 일본(JP)			
(73) 특허권자	캐논 가부시끼가이샤 미따라이 하지메 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고		
(72) 발명자	다야 마사야끼 일본국 가나가와켄 가와사끼시 사이와이꾸 오구라 817-76-108 고오따끼 다까야끼 일본국 가나가와켄 요코하마시 쓰루미꾸 히가시테라오 6-26-14-701 운노 마코토 일본국 도쿄도 이따바시꾸 도오신쵸 2-19-12 도우조 다다시 일본국 가나가와켄 에비나시 모우찌 393-1-1-202		
(74) 대리인	장수길, 구영창, 주성민		

심사관 : 최준호

(54) 정전하상 현상용 토너, 화상 형성 장치 및 프로세스 카트리지

요약

본 발명은 하나 이상의 결합제 수지와 전하 제어제로 이루어진 정전하상 상용 토너에 관한 것이다. 결합제 수지는 5내지 50의 산가를 가진다. 전하 조절제는 하기의 식으로 나타낸 철 착체로 이루어진다.



상기 식중,

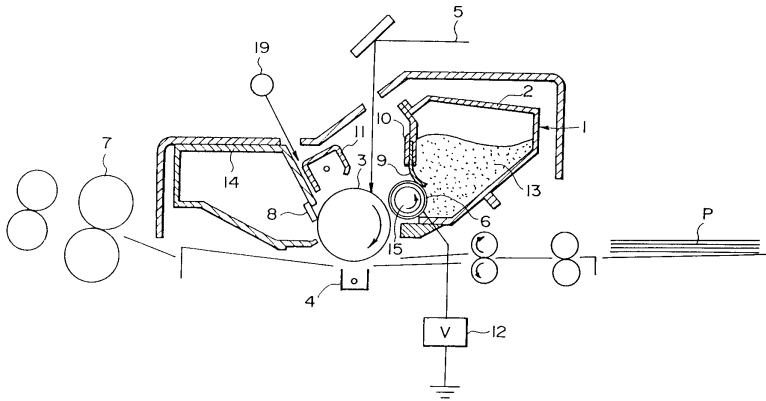
$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰아미드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아세틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기를 나타내고,  $A^{\oplus}$ 는 수소 원자, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타낸다.

5  $\mu m$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 3-90 수량%이고, 6.35-10.08  $\mu m$ 의 입도를 갖는 토너 입자가 1-80 수량%이며, 12.7  $\mu m$  이상의 입도를 갖는 토너 입자가 2.0 용적% 이하이고, 5  $\mu m$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 관계식

$$N/V = -0.05 N + K$$

(식 중  $K$ 는 3.0-7.5 범위의 양수임)를 만족시키는  $N$  수량% 및  $V$  용적%로 존재한다.

## 대표도



## 명세서

## [발명의 명칭]

정전하상 현상용 토너, 화상 형성 장치 및 프로세스 카트리지(Process cartridge)

## [도면의 간단한 설명]

제1도는 탄성 블레이드를 장치한 본 발명에 따른 화상 형성 장치의 실시태양을 설명한 도면.

제2도는 자성 블레이드를 장치한 본 발명에 따른 화상 형성 장치의 다른 실시태양을 설명한 도면.

제3도는 본 발명에 따른 프로세스 카트리지의 실시태양을 설명한 도면.

## \* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 현상 장치	2 : 현상제 용기
3 : 감광성 드럼	4 : 정전 전사 수단
6 : 현상 슬리브	7 : 가열 압축 고정 장치
8 : 클리닝 블레이드	9 : 탄성 블레이드
10 : 블레이드 지지 부재	11 : 제1충전기
12 : 바이어스 전압 공급 수단	13 : 1성분계 현상제
14 : 클리닝 장치	15 : 영구 자석
16 : 자성 독터 블레이드	19 : 이레쥬어(erasure) 노출 수단

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 화상 형성 방법, 예를 들어 전자사진 및 정전 프린팅에 있어서, 정전화상을 현상하기 위한 토너, 구체적으로 음전하로 대전된 토너에 관한 것이다.

본 발명은 또한 토너를 포함한 프로세스 카트리지 및 화상 형성 장치에 관한 것이다.

종래 전자사진법으로는 미합중국 특허 제2,297,691호, 동 제3,666,363호, 동 제 4,071,361호 등에 기재되어 있는 바와 같이 다수의 방법이 공지되어 있다. 이러한 수단에서는 다양한 방법에 의해서 광전도성 재료로 이루어진 감광성 부재 상에 전기적 잠상이 형성되고 이 잠상은 현상되어 토너로 가시화 되고 생성된 토너 화상은 종이 등의 전사-수용 재료상에 전사된 후 의도한 대로 가열, 압착, 가열 및 압착등에 의해 고정되어 복사 및 프린트를 얻는다. 토너 화상의 전사 단계를 포함하는 경우에 있어서, 감광성 부재 상에 잔존하는 잔류 토너를 제거하는 단계가 또한 통상적으로 포함된다.

토너로 전기성 잠상을 가시화시키기 위한 공지된 현상 방법, 예를 들어 자성 브러쉬법이 미합중국 특허 제2,874,063호에 개시되어 있고, 직렬 현상법이 동 제2,618,552호에 개시되어 있고 동력 클라우드(cloud)법이 동 제2,221,776호에 개시되어 있고, 전기전도성 자성 토너를 사용한 방법이 동 제3,909,258호에 개시되어 있다.

상기 현상 방법에 사용되는 토너는 일반적으로 천연 또는 합성 수지중에 분산된 염료 또는 안료를 함유하는 미분말로 이루어져 있다. 이러한 토너의 예는 각각 결합제 수지, 예를 들어 폴리스티렌 및 여기에 분산된 착색제를 함유한 1 내지 30  $\mu\text{m}$  정도의 분쇄한 미립자 형태의 토너 입자로 이루어진다. 자성 입자, 예를 들어 마그네타이트 분말을 함유한 자성 토너가 또한 사용된다. 2성분계 현상제를 사용하는 시스템에 있어서, 토너는 캐리어 입자, 예를 들어 유리 비이드, 철 분말 또는 페라이트(ferrite) 분말 등과의 혼합물의 형태로 사용된다.

상기 토너는 일반적으로 토너의 대전성을 조절하기 위한 전하 제어제를 함유할 수 있다. 토너에게 음전하 대전성을 제공하기 위해 크롬 착체 화합물이 주로 사용된다.

일본국 특허 공개 제60-170864호에 개시된 바와 같이 크롬 착체 화합물은 결합제 수지 중에 낮은 분산성을 갖는다. 그 결과, 토너 생산을 위한 분쇄 단계 이후에 조 입자 및 더 미세한 입자가 상이한 중량 기준 함량의 전하 제어제(크롬 착체)를 함유하는 경향이 있다. 토너 입자가 상이한 함량의 전하 제어제를 가질 경우, 토너 입자는 상이한 전하를 띠게 되어 화상이 흐리거나 화상 밀도의 저하를 초래한다. 분급 단계로부터 회수한 미분말 분획 및 조 분말 분획을 토너 생산용 재료로 사용할 경우 상기 언급한 전하 제어제의 편재 경향은 현저하여 저습 환경에서 불충분한 토너 대전에 기인한 화상 밀도의 저하 및 포그(fog) 등의 단점을 유발한다.

상기의 이유로 인하여 종래에는 토너 생산을 위한 분급 단계에서 파생한 조 분말 및 미분말의 재사용이 어려웠고 조 분말은 단독으로 일본국 특허 제3-209266호에서 제안한 바와 같이 사용되었다. 일본국 특허 공개 제61-155464호 및 동 제62-177561호는 결합제 수지 중에 양호한 분산성을 나타내는 전하 제어제로서 아조계 철 착체를 제안하였다. 그러나 아조계 철 착체를 함유한 토너는 단점, 예를 들어 느린 대전 속도 및 장기간의 방치 또는 고습환경에서 화상 밀도의 저하 등을 일으킨다. 근년에 이르러, 더 작은 입도(9 $\mu$ m 이하의 중량 평균 입도(직경))가 고품질의 화상을 제공하기 위해 제안되었다. 작은 입도 토너는 저습 조건 하에서 현저하게 높은 전하를 가지며 단점, 예를 들어 가는 선 화상, 화상 밀도의 감소 및 현상-캐리어 부재 상의 대전 부전, 예를 들어 과도하게 대전된 토너의 공존에 기인한 현상 슬리브로 인한 반대 극성으로 대전된 토너에 의해 유발된 가역성 잠재적 포그(fog)의 발생 등을 유발하는 경향이 있다.

아조계 철 착체 등을 함유하는 토너의 대전성을 개선하기 위해서 일본국 특허 공개 제1-306862호는 고도한 대전성 부여 효과를 가지는 실리콘 수지 피복 당체를 제안하였고, 동 제2-153362호는 개선된 토너 층 두께 조절 부재 및 개선된 토너 재보충 부재를 포함하는 현상 장치를 제안하였다. 상기의 제안에 있어서, 토너의 현상 이행은 전하 부여 또는 보조 부재에 의해서 유지되고 전하 부여 또는 보조 부재의 변질 또는 오염으로 인하여 장기간 동안 양호한 화상 질을 유지하는 것이 어렵다.

본 발명의 목적은 상기 언급한 문제들을 해결하고 장기간 동안 고 품질의 화상 형성능을 유지할 수 있는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 장기간 동안 고 화상 밀도를 유지할 수 있고 포그가 없고 해상도가 높은 화상을 제공할 수 있는 균일한 대전성을 가진 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 신속하게 대전될 수 있고, 장기간의 방치 또는 고습도 환경하에서도 이전과 유사한 양호한 토너 화상을 제공할 수 있는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 대전 보조 부재를 사용하지 않고 고 품질의 화상을 제공할 수 있는 토너를 제공하는 것이다.

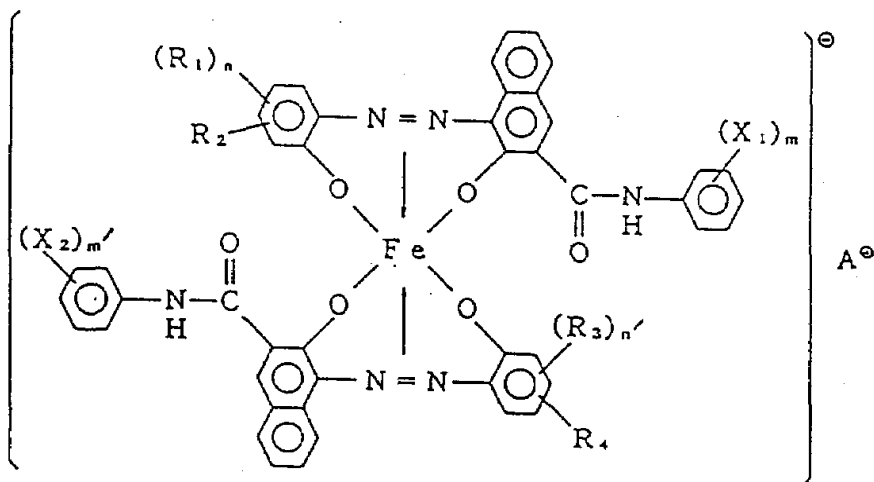
본 발명의 또 다른 목적은 고 해상도 현상 화상을 제공하는 경우에 있어서도, 다양한 환경 조건하에서 장기간 동안 만족스러운 현상 화상을 제공할 수 있는 미세한 입도의 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 토너 생산의 분류 단계에서 파생한 미분말 및 조분말의 재사용을 가능하게 하는 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 상기 언급한 토너를 포함한 프로세스 카트리지와 화상 형성 장치를 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 5 - 50의 산가를 갖는 하나 이상의 결합제 수지; 및 일반식

### 화학식 1



(상기 식중, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타

내고,  $m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰 아마이드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아세틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기를 나타내고, 및 A는 수소 원자, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타냄)으로 나타낸 철 착체로 이루어진 전하 제어제로 이루어지고, 중량 평균 입도( $D_4$ )가 4 - 9  $\mu\text{m}$ 이고, 3 - 90 수량%가 5  $\mu\text{m}$  이하이고, 1 - 80 수량%가 6.35 - 10.08  $\mu\text{m}$ 이고, 2.0 용적%이하가 12.7  $\mu\text{m}$  이상인 토너 입자를 가지고, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 입자가 N 수량% 및 V 용적% 함유될 때 관계식

$$N/V = -0.05N + k$$

(식 중,  $k$ 는 3.0 - 7.5 범위의 양수임)를 만족시키는 정전하상 현상용 토너가 제공된다.

한편 본 발명에 따르면, 정전하상을 수용하는 정전하상-담지 부재, 및 정전하상 현상을 위한 상기 언급한 토너를 포함한 현상제를 저장하는 현상제 용기 및 상기 현상제를 현상제 용기로 수송하고 현상제 용기로부터 현상제를 정전하상-담지 부재에 면한 현상 영역으로 전사시키는 현상제-수송 부재를 포함하고 정전하상을 현상하는 현상 장치로 이루어진 화상 형성 장치가 제공된다.

한편 본 발명에 따르면 화상 형성 장치의 주 어셈블리(assembly)에 분리식으로 탑재시킬 수 있고 정전하상 담지 부재 및 정전하상 현상을 위한 상기 언급한 토너를 함유하는 현상제를 사용하여 정전하상 담지 부재 상에 형성된 정전하상을 현상하기 위한 현상 수단으로 이루어진 프로세스 카트리지가 제공된다.

본 발명의 이러한 특징, 목적 및 장점은 각 부 또는 부재를 숫자로 표시한 하기에 설명한 바람직한 실시태양을 고려하면 더 명백할 것이다.

본 발명에 따른 토너를 하기에 더 설명하였다.

아조계 철 착체는 전기사진 토너를 위한 전하 제어제를 사용하였을 때, 결합제 수지 중에 양호한 분산성을 나타내나 고습 조건에서 불충분한 대전 속도를 나타내고 고습 조건에서 초기 단계 또는 장기간 방치할 경우 충분한 화상 밀도를 제공하지 않는 토너를 제공한다. 저습 조건하에서 장기간 계속하여 사용하였을 때, 토너는 과도한 트리보(tribo)전기 전하의 축적을 유발하여(charge-up) 화상에 저 화상 밀도 및 주목할만한 포그를 일으킨다.

이와 반대로, 아조계 크롬 착체는 수지 결합제 내에 다소 미흡한 분산성을 나타내나 결합제 수지 중에 1 차 입자의 응결을 형성함으로써(micro-domain) 양호한 전하 조절성을 나타내어 상기의 문제들을 해결한다. 그러나 상기 언급한 바와 같이 결합제 수지중의 다소 미흡한 분산성으로 인하여 상기 아조계 크롬 착체는 토너 제조 중의 분급 단계 이후에 미분말 분획, 중간 분말 분획 조분말 분획 반응물 내에 함량의 변동 정도가 커진다. 그 결과 전하 제어제로서 아조계 크롬 착체를 사용하여 토너를 제조하고 토너 생산에 미분말 분획 및 조분말 분획을 재사용할 경우 생성된 토너는 토너 입자 중에 아조계 크롬 착체의 함량이 대단히 상이하게 되어 저습 환경에서 장기간 계속하여 사용할 경우 화상 밀도의 현저한 감소 및 주목할만한 포그를 유발한다.

본 발명자들은 아조계 철 착체 및 임의의 산가를 갖는 결합제 수지를 배합물 중에 사용할 경우 아조계 철 착체의 제1입자의 응결(macrodmain)이 결합제 수지 중에 형성되어 대전 조절력이 증진되고 산가를 갖는 결합제 수지의 전하 조절력과 상승 작용으로 토너의 현상 성능이 현저하게 상승하여 고 화상 밀도를 가지고 포그가 거의 없는 탁월한 화상이 제공됨을 발견하였다. 아조계 철 착체는 산가를 갖는 수지 중에 마이크로도메인(microdomain)을 형성하면서 토너 생산의 분급 단계 이후에 미분말, 중간 분말 및 조분말 중의 함량 변동이 거의 없게된다. 본 발명자들은 따라서 토너 생산 중에 파생된 미분말 및 조 분말을 새로운 토너 생산에 재사용하여도 아무런 문제가 없음을 발견하였다.

아조계 금속 착체를 사용한 토너 생산의 분급 단계 이후에 분급된 미세 분말, 분급된 중간 분말(토너로 사용) 및 분급된 조분말 반응물의 아조계 금속 착체의 편재는 하기의 방법으로 측정하였다. 각 분말 분획을 1.0-3.0g 범위의 상기 언급한 양으로 칭량하여 48 시간 동안 교반하면서 에틸 알콜 200ml 중에 분산시키고 여과하여 여과물을 회수한다. 이어서 여과물의 가시영역 내의 흡수 스펙트럼을 구하여 금속 착체로 여겨지는 흡수, 예를 들어  $\lambda = 480 \text{ nm}$ 를 나타내는 파장에서 상대 흡수를 측정한다. 금속 착체의 편재 성질을 하기의 계수(비)로 평가한다.

$$OD_F/OD_M \text{ 및 } OD_C/OD_M$$

상기 식 중,

$OD_F$ 는 분급된 미립자로부터 얻은 여과물의 흡수를 나타내고,

$OD_M$ 은 분급된 중간 크기 입자로부터 얻은 여과물의 흡수를 나타내고,

$OD_C$ 는 분급된 조 입자로부터 얻은 여과물의 흡수를 나타낸다.

산가를 갖는 결합제 수지 중의 아조계 철 착체 및 아조계 크롬 착체의 편재 성질은 상기 언급한 방법으로 평가된다. 그 결과 아조계 철 착체의 경우  $OD_F/OD_M$  및  $OD_C/OD_M$ 가 0.95 내지 1.05 범위로서 거의 편재가 없음을 나타낸다. 아조계 크롬 착체의 경우  $OD_F/OD_M$ 는 1.20을 초과하고,  $OD_C/OD_M$ 는 0.85 이하로서 큰 폭의 편재가 일어났음을 나타낸다. 산 기를 갖지 않는 결합제 수지와 아조계 철 착체의 배합물을 사용한 경우 철 착체는 상기 언급한 산가를 갖는 결합제 수지를 사용한 경우와 유사한 정도의 편재를 나타낸다.

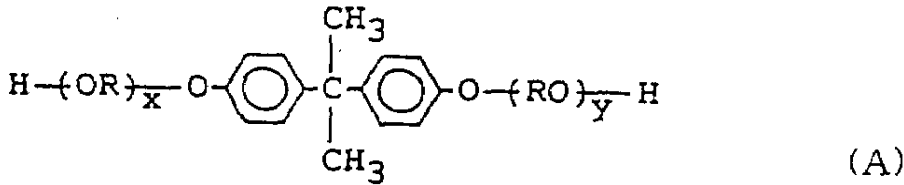
동일한 정도의 편재가 일어남에도 불구하고 현상 성능의 현저한 차이는 아조계 철 착체가 산가를 갖는 수지와 배합하여 마이크로도메인을 형성함을 추측케한다.

결합제 수지로 이루어지고 5 내지 50의 산가를 갖는 수지는 예로서 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다.

본 발명에 사용되는 폴리에스테르 수지는 바람직하게는 45-55 몰%의 알콜 성분 및 45-55 몰%의 산 성분으로 이루어진 조성물을 가질 수 있다.

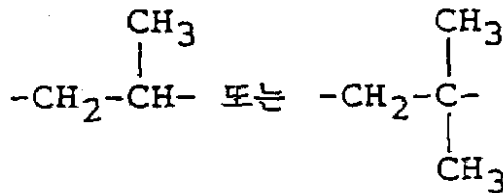
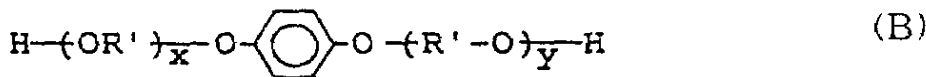
알콜 성분의 예는 디올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 및 하기 일반식(A)로 나타낸 유도체

### 화학식 2



(상기 식 중, R을 에틸렌 또는 프로필렌기를 나타내고, x 및 y는 각각 0 또는 양의 정수를 나타내되 x+y의 평균값은 0 내지 10의 범위임); 하기 일반식(B)로 나타낸 디올

### 화학식 3



(상기 식 중, R'는  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 를 나타내고, x' 및 y'는 각각 0 또는 양의 정수를 나타내되 x'+y'의 평균값은 0 내지 10의 범위임); 및 다가 알콜, 예를 들어 글리세린, 소르비톨 및 소르비탄 등을 포함할 수 있다.

산의 총량 중 50 몰% 이상을 이루는 이가산의 예는 벤젠디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 테레프탈산 및 이소프탈산 및 그의 무수물; 알킬디카르복실산, 예를 들어 숙신산 및 아디프산, 세바신산 및 아젤라산 및 그의 무수물;  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  알킬 또는 알케닐 치환 숙신산 및 그의 무수물; 및 불포화 디카르복실산, 예를 들어 푸마르산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산 및 그의 무수물을 포함할 수 있다.

3개 이상의 관능기를 갖는 다가 카르복실산의 예는 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조펜테트라카르복실산 및 그의 무수물을 포함할 수 있다.

폴리에스테르 수지를 구성하는 특히 바람직한 알콜 성분의 종류는 상기 일반식 (A)로 나타낸 비스페놀 유도체이고, 산 성분의 바람직한 예는 디카르복실산에 포함되는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 그의 무수물; 숙신산, n-도데실숙신산 및 그의 무수물, 푸마르산, 말레산 및 말레산 무수물; 및 트리카르복실산, 예를 들어 트리멜리트산 및 그의 무수물 등을 포함할 수 있다.

폴리에스테르 수지는 40-90°C, 바람직하게는 44-85°C의 유리전이 온도, 1,500 내지 50,000, 특히 2,000 내지 20,000의 수 평균 분자량(Mn) 및  $10^4$  내지  $5 \times 10^6$ , 특히  $1.5 \times 10^4$  내지  $3 \times 10^6$ 의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다.

비닐형 공중합체는 5-50의 산가를 갖는 수지의 또다른 예로서 사용될 수 있다.

산가를 제공하는 비닐 단량체의 예는  $\alpha$ ,  $\beta$ - 불포화 디카르복실산 및 그의 무수물 또는 반 에스테르, 예를 들어 말레산, 모노부틸 말레이트, 모노옥틸 말레이트, 말레산 무수물, 푸마르산, 및 모노부틸 푸마레이트; 알케닐-디카르복실산 및 그의 무수물 또는 반 에스테르, 예를 들어 n-부테닐숙신산, n-옥테닐숙신산, n-부테닐숙신산 무수물, 모노부틸 n-부테닐숙시네이트, n-부테닐말론산, n-도데케닐글루타르산 및 n-부테닐아디프산; 및  $\alpha$ ,  $\beta$ - 불포화 디카르복실산, 예를 들어 아크릴산 및 메타크릴산 등을 포함할 수 있다.

산가를 갖는 비닐 공중합체를 제공하기 위한 상기 언급한 산성 비닐 단량체와 함께 사용되는 비닐 단량체의 예는 스티렌; 스티렌 유도체, 예를 들어 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-도데실스

티렌; 불포화 모노올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 이소부틸렌; 불포화 폴리엔, 예를 들어, 부타디엔; 할로겐화 비닐, 예를 들어, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 브롬화 비닐 및 불화 비닐; 비닐 에스테르, 예를 들어, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 벤조에이트; 메타크릴레이트, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 디에틸아미노에틸, 메타크릴레이트; 아크릴레이트, 예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트 및 페닐 아크릴레이트, 비닐 에테르, 예를 들어, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 케톤, 예를 들어, 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤 및 메틸 이소프로페닐 케톤; N-비닐 화합물, 예를 들어, N-비닐피롤, N-비닐 카르바졸, N-비닐인돌 및 N-비닐 피롤리돈; 비닐나프탈렌; 아크릴산 유도체 또는 메타크릴산 유도체, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 아크릴아미드; 상기  $\alpha, \beta$ -불포화산의 에스테르 및 상기 이염기산의 디에스테르를 포함할 수 있다. 이러한 비닐 단량체는 단독으로 또는 2 가지 이상의 성분과 배합하여 사용할 수 있다.

상기 중에서 스티렌형 공중합체 및 스티렌-아크릴형 공중합체를 제공하는 단량체의 배합물이 특히 바람직할 수 있다.

본 발명에 사용되는 비닐 공중합체는 가교 단량체를 사용하여 얻은 가교 구조를 포함할 수 있으며 그의 예가 하기에 열거되어 있다.

방향성 디비닐 화합물, 예를 들어 디비닐나프탈렌; 알킬사슬과 연결한 디아크릴레이트 화합물, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4- 부탄디올 디아크릴레이트, 1,5-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 및 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 및 상기 언급한 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환시킴으로써 얻은 화합물; 알킬 사슬과 연결한 디아크릴레이트 화합물, 이에 속하는 것으로서 에테르 결합물, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #600 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 상기 언급한 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환시킴으로써 얻은 화합물; 방향성 기 및 에테르 결합을 포함한 사슬과 연결된 디아크릴레이트 화합물, 예를 들어 폴리옥시프로필렌(2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디아크릴레이트, 폴리옥시프로필렌(4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디아크릴레이트, 및 상기 언급한 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환시킴으로써 얻은 화합물; 폴리에스테르형 디아크릴레이트 화합물, 예를 들어 상표명 만다(MANDA)(Nihon Kayaku사로부터 입수 가능함)로 공지된 화합물. 다가 가교제, 예를 들어 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메티롤에탄 트리아크릴레이트, 테트라메틸에탄 트리아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트, 및 상기 언급한 화합물의 아크릴레이트기를 메타크릴레이트기로 치환시킴으로써 얻은 화합물; 트리알릴 시아누레이트 및 트리알릴 트리멜리테이트.

비닐 공중합체는 바람직하게는, 40-90°C, 바람직하게는 45-85°C의 유리전이 온도, 1,500 내지 50,000, 특히 2,000 내지 20,000의 수 평균 분자량(Mn) 및 10,000 내지 5,000,000, 더 바람직하게는 15,000 내지 3,000,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다.

본 발명의 토너를 구성하는 결합제 수지는 5 내지 50, 바람직하게는 6 내지 45, 더 바람직하게는 7 내지 40의 산가를 가질 수 있다.

산가가 5 미만일 경우 전하 제어제로서 아조계 철 착체는 충분한 마이크로도메인을 형성할 수 없고, 따라서 생성된 토너는 저습 환경에서 연속적인 화상 형성 중에 상 밀도를 저하시키거나 흐린 화상을 제공하는 경향이 있다.

산가가 50을 초과할 경우 생성된 토너는 고습 환경에서 낮은 화상 밀도를 제공하는 경향이 있으며 그 원인은 주로 산 기에서 기인한 과도한 대전 완화 효과 때문이다.

폴리에스테르 수지 및 비닐 공중합체를 함유한 본 발명에 사용되는 수지는 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 30 이하의 의 애가를 가질 수 있다. 애가가 50을 초과할 경우 생성된 토너는 고습 환경에서 화상에 낮은 화상 밀도를 제공하는 경향이 있다.

산가를 갖는 수지에 추가하여 다른 수지, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체 수지, 폴리우레탄, 폴리아미드, 에폭시 수지, 또는 폴리비닐 부티랄 수지 등을 사용할 수 있다.

산가를 갖는 수지는 바람직하게는 결합제 수지 중에 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 60 중량% 이상의 비율로 함유될 수 있다.

수지의 산가(mgKOH/g) 및 애가(mgKOH/g)는 하기의 방법으로 측정될 수 있다.

산가의 측정을 위해서 시료 수지 2-10g을 칭량하여 200 내지 300 ml 삼각 플라스크에 투입하고 메탄올/톨루엔(=30/70) 혼합 용액 약 50 ml를 가하여 수지를 용해시켰다. 용해가 미흡할 경우에 소량의 아세톤을 가할 수 있다. 브로모티몰 블루 및 페놀 혼합물의 0.1% 지시제 혼합물을 사용하여 표준화시킨 N/10 KOH/알콜용액으로 적정한다. 산가를 하기 식에 의거하여 KOH/알콜 용액의 소비량으로부터 계산한다.

산가 = KOH의 용적(ml)/알콜 × N × 56.1/시료 중량

상기 식 중,

N은 N/10 KOH/알콜 용액의 농도 계수를 나타낸다.

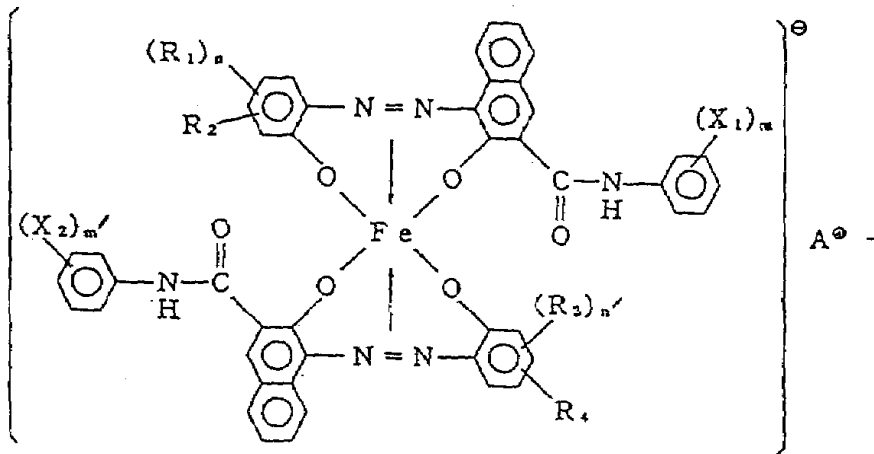
애가(히드록실가)의 측정을 위해서 시료 수지를 과량의 아세틸화제, 예를 들어 무수 아세트산을 가하여 아세틸화시키고 아세틸화 생성물의 검화가(A)를 측정한다. 시료 수지의 애가를 하기의 식(2)에 따라서 아

세틸화 생성물의 측정값(A) 및 아세틸화 이전의 시료 수지의 검화가(B)에 의거하여 계산한다.

$$A가 = A / (1 - 0.00075A) - B$$

본 발명에 사용된 아조계 철 착체는 하기의 구조를 갖는다.

#### 화학식 4



상기 식 중,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타내고,

$m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,

$R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰아미드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아세틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,

$n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,

$R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기를 나타내고,

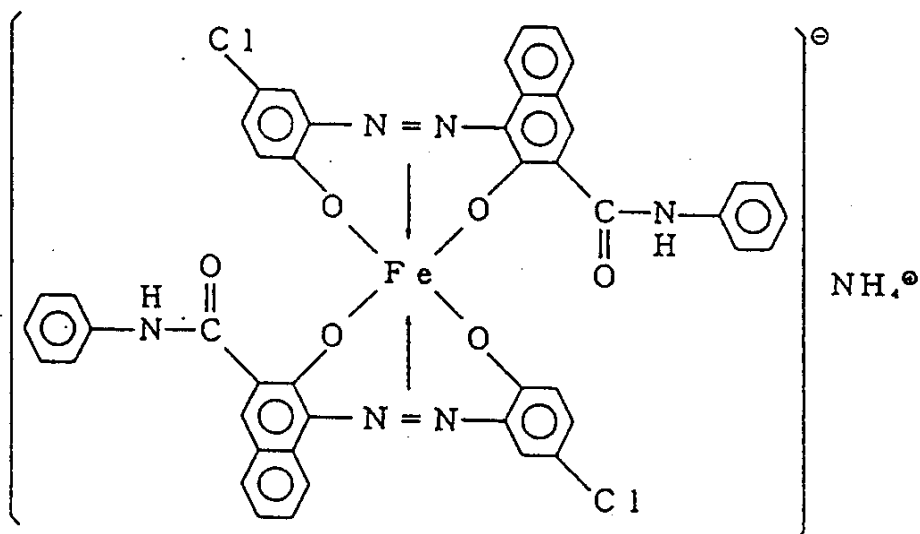
$A^+$ 는 수소 원자, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타낸다.

음전하 제어제로서 적합하게 사용되는 상기 아조계 철 착체는 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

상기 식으로 나타낸 아조계 철 착체의 대표적인 예는 하기의 구조를 가진 화합물이다.

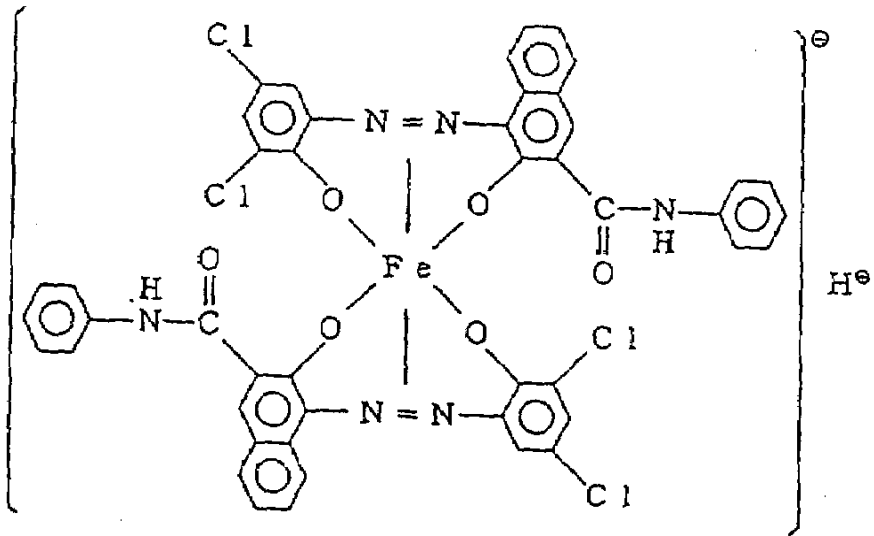
철 착체(1)

#### 화학식 5



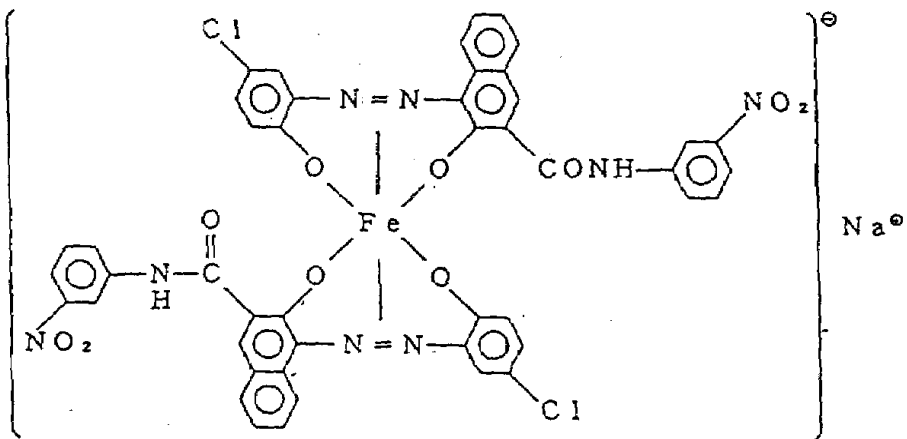
철 착체(2)

화학식 6



철 착체(3)

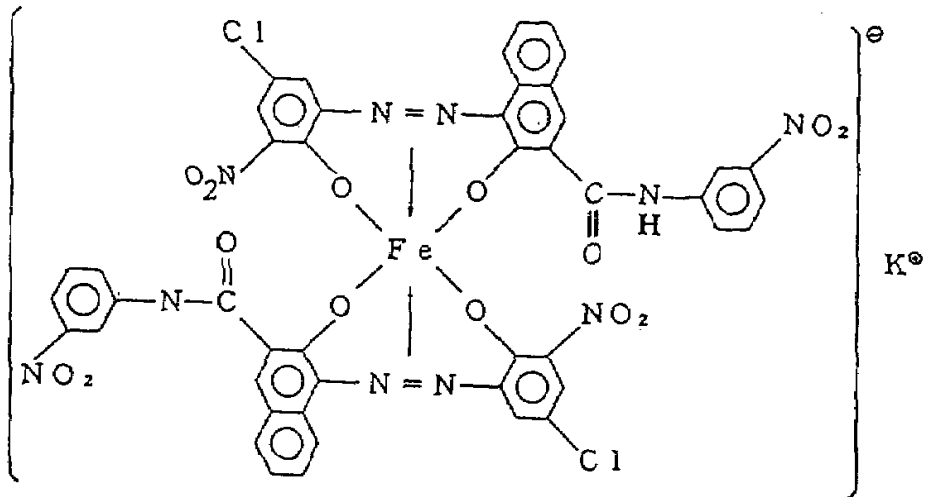
화학식 7



철 착체(4)

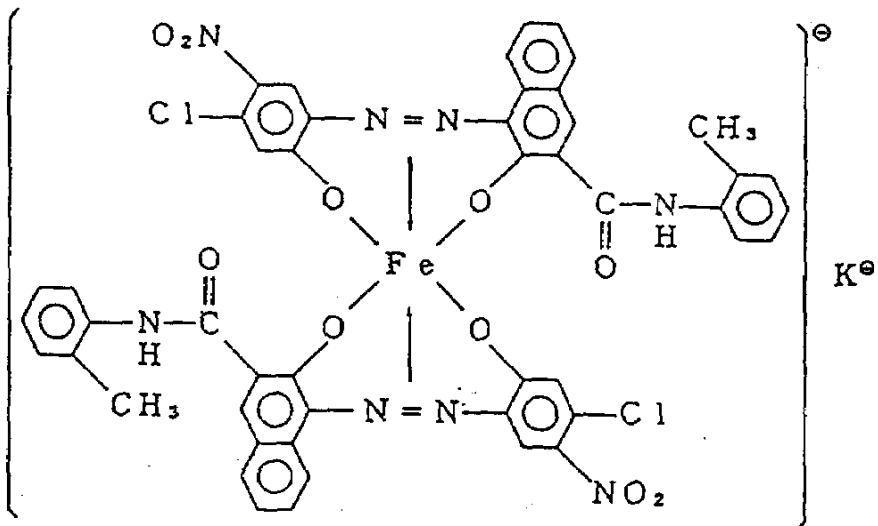


## 화학식 8



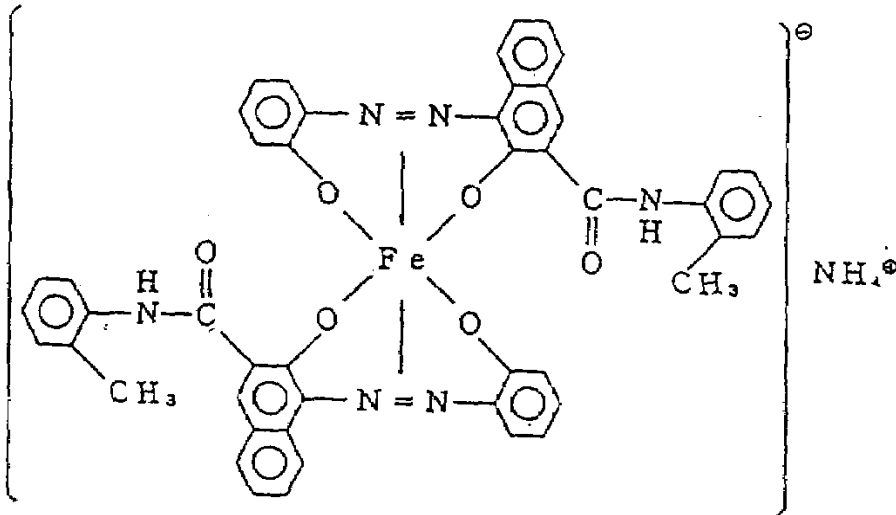
철 착제(5)

## 화학식 9



철 착제(6)

## 화학식 10



본 발명에 따른 자성 토너의 성질은  $5\ \mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 토너 입자 3-90 수량%를 함유한다는 것이다. 종래에는  $5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자에게 부여된 전하를 조절하는 것은 어려울 것으로 여겨졌다. 더 우기 상기 토너 미립자는 토너의 유동성을 해치고, 캐리어를 오염시키고, 슬리브를 일으키고, 클리닝 불이행을 유발하고 드럼 상에 막을 형성하고 화상 형성 장치의 내부를 오염시키는 것으로 여겨졌다. 따라서,  $5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자를 감소시키거나 제거하는 것이 필요한 것으로 여겨졌다.

그러나 본 발명자들의 연구 결과, 5-50의 산가를 갖는 폴리에스테르 수지 또는 비닐 공중합체와 상기 언급한 아조계 철 착체로 이루어진 토너의 경우에,  $5\ \mu\text{m}$  이하의 입자는 고순도의 선명도와 고 해상도를 제공하는데 매우 효과적임을 발견하였다.

본 발명에 사용된 토너의 다른 성질은  $6.35-10.09\ \mu\text{m}$  크기의 토너 입자가 1-80 수량%를 구성한다는 것이다.  $5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자는 완전히 회수되어 정전하상을 재생산 할 수 있으나 정전하상 그 자체는 중간 또는 중심 부분 보다 말단 가장자리 부분에서 더 높은 전기장 강도를 가진다. 그 결과 토너 입자는 말단 부분 보다 더 작은 두께로 중심 부분에 부착하여 안쪽의 부분은 밀도가 떨어지는 경향이 있다. 본 발명자들은 1-80 수량% 비율이  $6.35-10.09\ \mu\text{m}$ 인 토너 입자를 사용함으로써 상기 문제를 해결할 수 있음을 발견하였다. 그 이유는  $6.35-10.09\ \mu\text{m}$ 의 토너 입자는  $5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자와 비교하여 전하를 알맞게 조절하므로 잠상의 가장자리 보다 더 작은 강도를 갖는 안쪽의 부분에 제공됨으로써 토너 입자의 미진한 커버력을 보강함으로써 균일한 현상 화상을 생성한다는 사실에 기인한다. 그 결과 고 밀도, 탁월한 해상도 및 계조(gradation) 성질을 갖는 선명한 화상을 얻을 수 있다.

다른 특징은  $5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자의 수량(N%) 및 용적(V%) 함량은 관계식  $N/V = -0.05N + k$  (식 중, k는 3.0 이상, 7.5 이하이고, N은 1 이상, 80이하임)을 만족시킨다는 것이다. 본 발명에 따른 다른 특성과 연계한 관계식을 만족시키는 입도 분포를 갖는 토너는 즉석 반점으로 이루어진 디지털 잠상에 관하여 양호한 현상 성능을 달성한다.

본 발명자들은  $5\ \mu\text{m}$  이하의 입자에 관한 입도 분포 연구중에 목적인 성능을 달성하는 미분의 임의의 존재 상태가 상기 식을 만족시킨다는 것을 발견하였다.

임의의 N 값에 있어서, 큰 N/V 값은  $5\ \mu\text{m}$  이하의 입자의 대부분의 비율이 넓은 입도 분포로 존재함을 의미하고 작은 N/V 값은  $5\ \mu\text{m}$  주변의 입도를 갖는 입자가 큰 비율로 존재하고 그보다 작은 입자는 작은 비율로 존재한다는 것으로 이해된다. N이 1-80인 범위내에서 다량의 복사 및 프린트에 있어서 더 양호한 가는 선 재현 및 고 해상도가 달성되고, N/V가 1.0-7.45 범위일 때 상기 관계식을 만족시킨다.

$12.7\ \mu\text{m}$ 이상의 토너 입자는 2.0 용적% 이하로 억제된다. 상기 크기의 입자는 더 적을수록 더 좋다.

본 발명에 사용되는 토너의 입도 분포는 하기에 구체적으로 설명한다.

$5\ \mu\text{m}$  이하의 토너 입자는 입자의 총 수량중, 3-90 수량%, 바람직하게는 5-80 수량%, 9-75 수량%로 함유될 수 있다.  $5\ \mu\text{m}$  이하의 자성 토너 입자의 함량이 3 수량% 이하일 경우 고 화상 품질을 제공하는데 유효한 자성 토너 입자의 비율은 거의 없고, 특히 복사 또는 프린트를 계속하는 과정에 토너를 소비함에 따라 유효 성분은 우선적으로 소비되어 토너의 불리한 입도 분포를 이루고 점차 화상 품질을 감퇴시킨다. 함량이 상기 90 수량% 이상일 경우, 자성 토너 입자의 상호 응집 및 전하의 축적이 일어나는 경향이 있고 따라서 예를 들어 클리닝 불이행, 저 화상 밀도, 및 화상의 윤곽과 내부 사이에 큰 밀도차를 일으켜 임의의 공동 화상을 제공하는 등의 단점이 있다.

6.35 - 10.08 범위의 입자의 함량이 1-80 수량%인 것이 바람직하고 5-70 수량%인 것이 더 바람직하다. 80 수량% 이상에서는 화상의 품질이 악화되고 과도한 토너 커버력이 발생하는 경향이 있고 따라서 가는 선 재현성이 낮아지고 토너 소비가 증가한다. 5 수량% 이하에서는 임의의 경우에서 고 화상 밀도를 얻는 것

이 어려워진다. 5  $\mu\text{m}$  이하의 토너 입자 함량 수량%(N%) 및 중량%(V%)는 바람직하게는 관계식  $NV = -0.05N + k$  (식 중, k는 3.0 이상, 7.5 이하, 바람직하게는 3.1 이상, 7.4 이하, 더 바람직하게는 3.2 이상, 7.3 이하를 만족시키는 양수를 나타내고, N은 5 이상 80 이하, 더 바람직하게는 9 이상 75 이하를 만족시키는 정수임)를 만족시킬 수 있다.

k가 30 미만인 경우 5.0  $\mu\text{m}$  이하의 자성 토너 입자는 불충분하며 그 결과 화상 밀도, 해상도 및 선명도가 감소된다. 자성 토너 내의 토너 미립자는 통상적으로 무용한 것으로 여겨지나 적합한 양으로 존재할 때, 상기는 현상에서 최대한 조밀한 패킹을 이루는데 유효하고, 균일한 화상을 형성하는데 기여한다. 특히 상기 입자는 화상의 가는 선 부분 및 윤곽 부분을 충전함으로써 가시적으로 선명성을 개선시킨다. 한편, k가 7.5를 초과할 경우, 과량의 미분말이 존재함으로써 연속 복사 또는 프린트 동안 입도 분포의 균형이 저해되어 저 화상 밀도 및 막 형성 등의 단점이 생길 수 있다.

12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 갖는 토너 입자의 양은 2.0 용적% 이하, 바람직하게는 1.0 용적% 이하, 더 바람직하게는 0.5 용적% 이하이다. 상기 양이 2.0 용적% 이상인 경우, 상기 입자는 가는 선 재현성을 저해시키는 경향이 있다.

본 발명에 사용된 토너는 4 내지 9  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도를 가질 수 있다.

이 수치는 상기 인자들과 별개로 생각될 수 없다. 중량 평균 입도가 4  $\mu\text{m}$  미만이면, 토너는 장치 내부를 흠뻑러진 토너로 오염시키기 쉽고, 저습 환경에서 상 밀도를 저하시키며, 감광 부재의 클리닝의 실패를 초래하기 쉬워진다. 중량 평균 입도가 9  $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 100  $\mu\text{m}$  이하의 작은 반점이 충분한 해상도로 현상될 수 없으며, 비화상부에 감지할 만한 흠뻑러짐이 관찰되므로, 열등한 화상을 제공하기가 쉬워진다.

토너의 입도 분포는 여러가지 방법으로 측정할 수 있지만, 본 발명에 있어서는 쿨터 카운터(Coulter counter)에 의해 측정하였다.

쿨터 카운터 모델 TA-II 또는 쿨터 멀티사이저 II(Coulter Electronics Inc. 제품)를 측정 장치로서 사용하고, 이 장치에 수량 기준 분포, 및 용적 기준 분포를 제공하기 위한 인터페이스(Nikkaki K.K. 제품) 및 소형 컴퓨터 PC 9801(NEC K.K. 제품)를 접속시켰다.

측정을 위해, 시약용 염화나트륨을 사용하여 전해질 용액으로서 1% NaCl 수용액을 제조하였다. 전해질 용액 100 내지 150 ml에 계면활성제, 바람직하게는 알킬벤젠술포산염 0.1 내지 5 ml를 분산제로서 첨가하고, 여기에 시료 2 내지 20 mg을 첨가하였다. 생성된 전해질 액체 중의 시료의 분산액은 초음파 분산기에 의해 약 1 내지 3분 동안 분산 처리시킨 후, 100  $\mu$  어퍼처(aperture)를 갖는 상기 쿨터 카운터 모델 TA-II 또는 쿨터 멀티사이저 II를 사용함으로써 2 내지 40  $\mu\text{m}$  범위의 입도 분포를 측정하여 용적 기준 분포 및 수량 기준 분포를 얻었다. 2 내지 40  $\mu\text{m}$  범위의 용적 기준 분포 및 수량 기준 분포 결과로부터, 중량 평균 입도(D4)를 채널의 대표치로서 구해진 각 채널의 중간치를 사용하여 산출하였다.

본 발명의 정전하상을 현상하기 위한 토너는 상기 아조계 철 착체를 결합제 수지 100 중량부당 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 비율로 함유할 수 있다.

본 발명에 의한 토너는 자성 토너 또는 비자성 토너일 수 있다. 자성 토너를 구성하기 위해, 대전성, 유동성, 생성된 화상 밀도의 균일성 등의 면에서 후술하는 자성 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 절연성 자성 토너에 포함되는 자성 물질의 예로는 마그네타이트, 헤마타이트, 및 페라이트 등의 철 산화물; 다른 금속 산화물 함유 철 산화물; Fe, Co 및 Ni 등의 금속 및 이들 금속과 다른 금속, 예를 들면 Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W 및 V와의 합금; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

자성 물질의 특정 예로는 사산화삼철( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 삼산화이철( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 산화철아연( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철이트륨( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), 산화철카드뮴( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철갈륨( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), 산화철구리( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철납( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), 산화철니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철네오디뮴( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ ), 산화철바륨( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), 산화철마그네슘( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철란타넘( $\text{LaFeO}_3$ ), 철 분말(Fe), 코발트 분말(Co), 및 니켈 분말(Ni)을 들 수 있다. 상기 자성 물질은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 본 발명에 특히 적절한 자성 물질은 사산화삼철 또는  $\gamma$ -삼산화이철의 미분말이다.

이 자성 물질은 0.1 내지 2  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.1 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 평균 입도(Dav.)를 가질 수 있다. 이 자성 물질은 10 킬로-에르스테트로 도포하여 측정할 때, 20 내지 150 에르스테트의 보자력(Hc), 50 내지 200 emu/g, 특히 50 내지 100 emu/g의 포화 자화( $\sigma_s$ ), 및 2 내지 20 emu/g의 잔류 자화( $\sigma_r$ )를 포함한 자성을 나타내는 것이 바람직하다.

이 자성 물질은 토너 중에 결합제 수지 100 중량부당 10 내지 200 중량부, 바람직하게는 20 내지 150 중량부의 비율로 함유될 수 있다.

본 발명에 의한 토너는 임의의 안료 또는 염료를 포함한 착색제를 임의로 함유할 수 있다.

안료의 예로는 카본 블랙, 아닐린 블랙, 아세틸렌 블랙, 나프톨 옐로우, 한사 옐로우, 로다민 레이크, 알리자린 레이크, 적색 산화철, 프탈로시아닌 블루 및 인단트렌 블루를 들 수 있다. 안료는 결합제 수지 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부, 특히 1 내지 10 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 목적으로, 아조 염료, 안트라퀴논 염료, 크산텐 염료, 및 메틴 염료 등의 염료를 사용할 수 있으며, 이들 염료는 수지 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.3 내지 10 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 필요하다면, 토너 중에 1종 또는 2종 이상의 이형제를 혼입시킬 수도 있다.

이형제의 예로는 저 분자량 폴리에틸렌, 저 분자량 폴리프로필렌, 미세결정질 왁스, 및 파라핀 왁스 등의 지방족 탄화수소 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스 등의 지방족 탄화수소 왁스의 산화 생성물, 및 이들의 공

중합체; 주성분으로서 지방족 에스테르 함유 왁스, 예를 들면, 카노바 왁스, 메탄산 에스테르 왁스, 및 부분적으로 또는 완전히 탈산화된 지방족 에스테르, 예를 들면 탈산화 카노바 왁스를 들 수 있다.

이형제의 다른 예로는 팔미트산, 스테아르산, 및 몬탄산 등의 포화 직쇄 지방족 산; 브라시드산, 엘레오 스테아르산 및 파리나르산 등의 불포화 지방족 산; 스테아릴 알콜, 베헤닐 알콜, 세릴 알콜 및 멜리실 알콜 등의 포화 알콜; 소르비톨 등의 다가 알콜; 리놀레닐아미드, 올레일아미드, 및 라우릴아미드 등의 지방족 산 아미드; 포화 지방족 산 비스아미드, 메틸렌-비스스테아릴아미드, 에틸렌-비스카프릴아미드, 및 에틸렌-비스카프릴아미드; 에틸렌-비스올레일아미드, 헥사메틸렌-비스올레일아미드, N,N'-디올레일아디포일아미드, 및 N,N'-디올레일세바코일아미드 등의 불포화 지방족 산 아미드, m-크실렌-비스스테아로일아미드, 및 N,N'-디스테아릴이소프탈릴아미드 등의 방향족 비스아미드; 스테아르산칼슘, 칼슘 라우레이트, 스테아르산 아연, 및 스테아르산 마그네슘 등의 지방족 산 금속염 (일반적으로 금속성 비누라 칭함); 지방족 탄화수소 왁스를 스티렌 및 아크릴산 등의 비닐 단량체로 그래프트시켜 얻은 그래프트된 왁스; 지방산과 다가 알콜의 부분 에스테르화된 생성물, 예를 들면 베헨산 모노글리세리드; 및 식물 지방 및 오일을 수소 첨가 반응시켜 얻어지는 히드록실기를 갖는 메틸 에스테르 화합물을 들 수 있다.

본 발명에 사용되는 특히 바람직한 이형제의 군은 산가가 5 내지 50인 수치 내에 양호하게 분산될 수 있기 때문에, 생성되는 토너에 있어서 양호한 고정성 뿐만 아니라, 유기 광전도체가 본 발명에 따른 토너와 혼합 사용될 때 최소의 마모율을 제공하기 때문에 지방족 탄화수소 왁스를 함유할 수 있다.

본 발명에 바람직하게 사용되는 이형제의 특정 예로는 고압하에, 또는 저압하에 지글러(Zigler) 촉매의 존재하에 알킬렌을 라디칼 중합에 의해 중합시켜 얻은 저 분자량 알킬렌 중합체; 고 분자량의 알킬렌 중합체를 열 분해시켜 얻은 알킬렌 중합체; 및 일산화탄소 및 수소를 함유하는 혼합 기체를 아지(Arge) 반응시켜 탄화 수소 혼합물을 형성하고 이 탄화수소 혼합물을 증류시켜 잔류물을 회수하여 얻은 탄화수소 왁스를 들 수 있다. 왁스의 분획화는 압축 스웨칭법, 용매법, 진공증류 또는 분별 결정에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 탄화수소 왁스 제공원으로서, 일산화탄소와 수소의 혼합물로부터 금속 산화물 촉매(일반적으로 2종 이상의 혼합물)의 존재하에 신틸(Synthol) 공정, 히드로콜(Hydrocol) 공정(유동화 촉매층 사용) 및 아지 공정(고정 촉매층 사용)에 의해 왁스상 탄화수소가 풍부한 생성물을 제공하는 수백개 이하의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 및 에틸렌 등의 알킬렌을 지글러 촉매의 존재하에 중합시켜 얻은, 포화된 직쇄 탄화수소에 소수의 분지가 수반되는 탄화수소가 풍부한 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 용이한 분획을 위해 적절한 이들의 구조 및 분자량 분포 때문에 중합 없이 합성된 탄화수소 왁스를 사용하는 것이 바람직하다.

왁스의 분자량 분포에 관해서, 이 왁스는 400 내지 2400, 또는 450 내지 2000, 바람직하게는 500 내지 1600의 분자량 영역에서 피크를 나타내는 것이 바람직하다.

이러한 분자량 분포를 만족시킴으로써, 생성되는 토너는 바람직한 열적 특성을 제공한다.

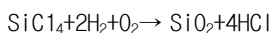
이형제는 결합제 수치 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.5 내지 10 중량부의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

이형제는 이 이형제를 승온에서 수치 용액중에 교반하면서 혼합시키는 방법 또는 결합제 수치와 이형제를 용융 혼합시키는 방법에 의해 결합제 수치 중에 균일하게 분산시킬 수 있다.

유동성 개선제를 토너와 혼합하여 토너의 유동성을 개선시킬 수 있다. 그의 예로는 폴리비닐리덴 플루오로라이드 미분말 및 폴리테트라플루오로에틸렌 미분말 등의 불소 함유 수치 분말; 산화티탄 미분말, 소수성 산화티탄 미분말; 습윤 가공 실리카 및 건조 가공 실리카 등의 실리카 미분말, 및 이러한 실리카 미분말을 실란 커플링제, 티탄 커플링제, 실리콘 오일 등으로 표면 처리하여 얻은 처리 실리카를 들 수 있다.

유동성 개선제의 바람직한 군으로는 건조 가공 실리카 또는 실리콘 할라이드를 기상 산화시켜 얻은 흠드(fumed) 실리카를 들 수 있다. 예를 들면, 실리카 분말은 가스상 사염화규소를 산소-수소 플레임 중에서 열분해 산화시키는 방법에 따라 제조할 수 있으며, 기본적인 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

### 반응식 1



상기 제조 단계에 있어서, 염화알루미늄 또는 염화티탄 등의 다른 금속 할라이드 화합물을 할로겐화규소 화합물과 함께 사용함으로써 실리카와 기타 금속 산화물의 착체 미분말을 얻을 수도 있다. 또한, 이들은 본 발명에 사용되는 실리카 미분말에 포함될 수도 있다.

평균 초기 입도가 0.001 내지 2  $\mu\text{m}$ , 특히 0.002 내지 0.2  $\mu\text{m}$ 인 실리카 미분말을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 할로겐화규소를 기상 산화시킴으로써 형성되는 시판 미분 실리카는 하기 상표명으로 시판되는 것들을 포함한다.

에어로실(AEROSIL)	130
(Nippon Aerosil사)	200
	300
	380
	OX 50
	TT 600
	MOX 80
	COK 84
Cab-O-Sil	M-5
(Cabot 사)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
엑커 HDK	N 20
(WACKER-CHEMIE GMBH)	V 15
	T 20E
	T 30
	T 40
D-C 미분 실리카	
(Dow Corning 사)	
프랜솔	
(Fransil 사)	

할로겐화규소를 기상 산화시켜 소수성을 부여하는 처리를 행하여 얻은 처리된 미분 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 메탄올 적정 시험으로 측정된 소수도가 30 내지 80인 미분 실리카를 사용하는 것이 특히

바람직하다.

미분 실리카를 이 미분 실리카와 반응성이거나 또는 이 미분 실리카에 의해 물리적으로 흡착되는 오르가노실리콘 화합물 등으로 화학적으로 처리함으로써 미분 실리카에 소수성을 부여할 수 있다.

이러한 오르가노실리콘 화합물의 예로는 헥사메틸디실라잔, 트리메틸실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 알릴시메틸클로로실란, 알릴페닐디클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 브로모메틸디메틸클로로실란,  $\alpha$ -클로로에틸트리클로로실란,  $\beta$ -클로로에틸트리클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란, 트리메틸실릴메르캅탄 등의 트리오르가노실릴메르캅탄, 트리오르가노실릴 아크릴레이트, 비닐디메틸아세톡시실란, 디메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 헥사메틸디실록산, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산, 1,3-디페닐테트라메틸디실록산 및 1 분자당 2 내지 12 개의 실록산 단위를 갖고 말단 단위의 Si에 결합된 각각 1개의 히드록실기를 함유하는 디메틸폴리실록산을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로서 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 유동성 개선제는 질소 흡착에 의한 BET 법에 의해 측정된 비표면적이 약  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 유동성 개선제는 토너 100 중량부당 0.01 내지 8 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명에 의한 토너가 2성분계 현상제용으로 사용되는 경우, 이 토너는 담체와 혼합된다. 본 발명에 사용되는 담체의 예로는 표면 산화된 또는 비산화된 금속 분말, 예를 들면 철, 니켈, 구리, 아연, 코발트, 망간, 크롬 및 희토류 금속, 이들 금속의 합금 입자, 산화물 입자, 및 페라이트 입자를 들 수 있다.

상기 담체 입자들로 수지를 코팅시켜 얻은 코팅된 담체는 현상용 바이어스에 AC 바이어스 전압을 공급하는 현상 방법에 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 이 코팅은 수지와 같은 코팅 물질을 용매에 용해 또는 현탁시킴으로써 얻어진 코팅액을 담체 코어 입자에 도포하는 방법 및 담체 코어 입자 및 코팅 물질을 분말 혼합하는 방법을 포함한 공지된 방법에 따라 수행할 수 있다.

코어 입자 상으로 굳게 도포되는 코팅 물질의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 모노클로로트리플루오로에틸렌 혼합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 실리콘 수지, 폴리에스테르 수지, 스티렌 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드, 폴리비닐 부티랄, 아미노아크릴레이트 수지, 염기성 염료 및 그의 레이크 염료, 미분 실리카 및 미분 알루미나를 들 수 있다. 이들 코팅 물질은 단독으로 또는 수 종의 혼합물로서 사용할 수 있다.

이 코팅 물질은 코어 입자상에 담체 코어 입자를 기준으로 0.1 내지 30 중량 %, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%의 비율로 도포될 수 있다. 이 담체는 바람직하게는 10 내지  $100 \mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 20 내지  $70 \mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있다.

특정한 바람직한 종류의 담체는 불소 함유 수지 또는 스티렌 기재 수지로 표면 코팅된 Cu-Zn-Fe 삼성분 페라이트 등의 자성 페라이트의 입자들로 이루어질 수 있다. 바람직한 코팅 물질은 불소 함유 수지 및 스티렌 공중합체의 혼합물, 예를 들면 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 스티렌-메틸 메타크릴레이트 수지의 혼합물, 및 폴리테트라플루오로에틸렌 및 스티렌-메틸 메타크릴레이트의 혼합물을 들 수 있다. 불소 함유 수지는 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌(10/90 -90/10) 공중합체 등의 공중합체일 수 있다. 스티렌 기재 수지의 다른 예로는 스티렌/2-에틸헥실 아크릴레이트(20/80 - 80/20) 공중합체 및 스티렌/2-에틸헥실 아크릴레이트/메틸 메타크릴레이트(20-60/5-30/10-50) 공중합체를 들 수 있다.

불소 함유 수지와 스티렌 기재 수지는 90 : 10 내지 20 : 80, 바람직하게는 70 : 30 내지 30 : 70의 중량 비로 혼합할 수 있다. 코팅량은 담체 코어의 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%일 수 있다.

코팅된 자성 페라이트 담체는 250 메쉬는 통과시키고, 400 메쉬는 통과시키지 않는, 평균 입도가 10 내지  $100 \mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 20 내지  $70 \mu\text{m}$ 인 입자 70 중량% 이상을 함유하는 것이 바람직하다. 치밀한 입도 분포가 바람직하다. 상기 코팅된 자성 페라이트 담체는 본 발명에 의한 토너용으로 바람직한 마찰 대전성을 제공하며, 개선된 전자사진 성능을 갖는 2성분계 현상제를 제공한다.

본 발명에 의한 토너 및 담체는 2 내지 15 중량%, 바람직하게는 4 내지 13 중량%의 토너 농도를 제공할 수 있는 비율로 혼합됨으로써 양호한 결과가 통상적으로 얻어진다.

본 발명에 의한 정전하상을 현상시키기 위한 토너는 결합제 수지, 자성 물질, 이형제 및 임의의 부형제, 예를 들면 착색제, 전하 제어제 등을 현셀 혼합기 또는 볼 밀 등의 혼합기에 의해 충분히 혼합한 후, 용융시키고, 이 혼합물을 고온 로울러, 혼련기 및 압출기 등의 고온 혼련 수단에 의해 혼련시켜 수지 등을 분산 또는 용해시키고, 냉각시키고, 혼합물을 분쇄시키고, 분쇄된 생성물을 분급시켜 본 발명의 토너를 회수함으로써 제조할 수 있다.

또한, 이 토너는 현셀 혼합기 등의 혼합기에 의해 유동성 개선제와 충분히 혼합시켜 첨가제를 토너 입자에 부착시킴으로써 본 발명에 의한 토너를 제조할 수 있다.

유리 전이 온도 및 분자량은 하기 방법에 따라 측정할 수 있다.

#### (1) 유리 전이 온도 $T_g$

측정은 시차 주사 열량계(DSC-7, Perkin-Elmer사로부터 입수)를 사용하여 하기 방법으로 수행하였다.

시료를 5 내지 20 mg, 바람직하게는 10 mg의 양으로 정확히 칭량하였다.

시료를 알루미늄 팬에 넣고, 30 내지  $200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서  $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 온도 상승율로, 정상 온도-정상 습도 환경에서 대조로서 빈 알루미늄 팬(blank aluminum pan)과 병치로 측정하였다.

온도가 증가하는 과정에서 주요 흡수 피크는 40 내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서 나타났다.

이 경우, 유리 전이 온도는 DSC 곡선과 흡수 피크가 나타나기 전후에 얻어지는 베이스 라인 사이의 중간 라인 프레스싱(pressing)의 교점의 온도로서 측정하였다.

## (2) 분자량 분포

결합제 수지의 분자량(분포)은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 얻어지는 크로마토그램을 기준으로 측정할 수 있다.

GPC 장치에서 칼럼은 40°C의 열 챔버 중에서 안정화시키고, 테트라히드로푸란(THF) 용매는 동일 온도에서 칼럼을 통해 1 ml/분의 속도로 유동시키고, 0.05 내지 0.6 중량%의 농도로 조정된 GPC 시료 50 내지 200  $\mu$ 를 주입하였다. 시료의 분자량 및 그의 분자량 분포의 동정은 여러개의 단일 분산 폴리스티렌 시료를 사용하고, 분자량 대 계수의 로그자를 사용하여 얻은 검정선을 기준으로 수행하였다. 검정선을 제조하기 위한 표준 폴리스티렌 시료는 예를 들면 프레스 케미칼사(Pressure Chemical) 또는 토소사(Toso)로부터 입수할 수 있다. 분자량이  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ , 및  $4.48 \times 10^6$ 의 분자량을 갖는 것들을 포함하여 10개 이상의 표준 스티렌 시료를 사용하는 것이 적절하다. 검출기는 RI(굴절지수) 검출기일 수 있다. 정확히 측정하기 위해, 여러개의 시판중인 폴리스티렌 겔 칼럼을 조합하여 컬럼을 구성함으로써  $10^3$  내지  $2 \times 10^6$ 의 분자량 범위를 정확히 측정하는 것이 바람직하다. 그의 바람직한 예로는 워터스사(Waters)로부터 입수한  $\mu$ -스티라겔 500,  $10^3$ ,  $10^4$  및  $10^5$ 의 조합, 쇼다 덴코사(Shoda Denko)로부터 입수한 쇼텍스 KF-801, 802, 803, 804 및 805의 조합, 토소사로부터 입수한 TSK 겔 G1000H, G2000H, G2500H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, 및 GMH의 조합일 수 있다.

본 발명에 의한 화상 형성 장치의 바람직한 실시 태양의 시행은 제1도와 같이 설명할 수 있다.

감광성 드럼(3)의 표면은 제1충전기(11)에 의해 음으로 대전되고, 레이저 빔으로 화상 주사하여 그 위에 디지털 잠상을 형성한다. 이 잠상은 현상 슬리브(6)을 갖고, 이 현상 슬리브와 반대 방향으로 배치된 우레탄 고무로 제조된 탄성 블레이드(9)가 장착되고, 내부에 자석(15)을 포함하는 현상 장치(1) 중의 음으로 대전가능한 자성 토너로 이루어진 1 성분계 현상제(13)를 사용하여 역 현상함으로써 현상된다. 별법으로, 무정형 규소 감광성 부재를 형성하는 양으로 대전된 정전하상을 정상 현상시킬 수 있다. 현상 슬리브(6)은 교류 바이어스, 펄스 바이어스 및(또는) DC 바이어스를 공급한다. 전사-수용기 P를 전사 위치로 수송하고, 여기서 P지의 후면(감광성 드럼(3)에 반대 면)을 정전 전사 수단(4)로 대전시킴으로써, 감광성 드럼 표면 상에 현상된 화상(토너 화상)이 전사-수용기 P에 정전기적으로 전사된다. 감광성 드럼(3)으로부터 분리된 P지는 고열 압축 고정 장치(7)에 의해 고정 처리되어 토너 화상을 P지 상에 고정시킨다.

전사 단계후, 감광성 드럼(3) 상에 남아 있는 1 성분계 현상제는 클리닝 블레이드(8)을 갖는 클리닝 장치(14)에 의해 제거된다. 클리닝된 후 감광성 드럼(3)은 삭제 노출 수단(19)에 의해 전하-제거된다. 이후, 1급 충전기(11)에 의해 대전 단계로부터 출발하는 상기 주기가 반복된다.

감광성 드럼(정전하상 담지 부재)(3)은 전기 전도성 기관 및 그 위의 감광성 층으로 이루어지며, 지정된 화살표 방향으로 회전한다. 현상제 수송 부재로서 비자성 실린더의 현상 슬리브(6)은 현상 위치에서 감광성 드럼(3)과 동일한 방향으로 전사하도록 회전된다. 비자성 실린더의 현상 슬리브(6)의 내부에는 자장 생성 수단으로서 회전되지 않는 다극성 영구 자석(자석 롤)(15)을 배치한다.

현상 장치(1) 중의 1 성분계 절연 현상제(13)를 현상 슬리브(6) 표면 상으로 도포하고, 현상 슬리브(6) 표면과 자성 토너 입자들 사이의 마모로 인한 음의 마찰 대전성 전하가 공급된다. 또한, 탄성 독터 블레이드(9)를 배치함으로써, 현상층의 두께는 슬리브(6) 상의 현상층이 현상 위치에서 감광성 드럼(3)과 접촉하지 않도록 감광성 드럼(3)과 현상 슬리브(6) 사이의 공간보다 작은 두께(30  $\mu$  내지 300  $\mu$ )로 균일하게 조절된다. 슬리브(6)의 회전 속도는 슬리브 표면 속도가 정전하상 담지 표면의 속도와 실질적으로 일치하거나 또는 거의 근접한다.

현상 슬리브(6)에는 바이어스 전압 공급 수단(12)에 의해 AC 바이어스 또는 펄스 바이어스를 공급할 수 있다. AC 바이어스는 200 내지 4000 Hz의 주파수(f) 및 500 내지 3000 볼트의  $V_{pp}$ 를 갖는 것이 바람직하다.

현상 위치에서, 현상 슬리브(6) 상의 자성 토너 입자들은 정전하상의 정전력 및 AC 바이어스 또는 펄스 바이어스의 작용하에 감광성 드럼(3)의 표면상의 정전하상으로 전사된다.

본 발명의 화상 형성 장치의 다른 실시태양을 제2도와 관련시켜 설명한다.

제2도에 나타난 장치는 현상 슬리브(6) 상의 자성 현상층 두께를 조절하기 위한 자성 독터 블레이드(16)으로 이루어졌다는 면에서 제1도에 나타난 장치와는 상이하다. 다른 특징은 제1도와 관련시켜 설명한 것과 마찬가지로이다. 제1도 및 제2도에서, 동일한 숫자는 동일한 부재를 나타낸다.

철 독터 블레이드로 이루어진 자성 독터 블레이드(16)은 다극 영구 자석의 1차극과 반대의 현상 슬리브(6) 표면과 근접하게(50 내지 500  $\mu$  공간으로) 배치됨으로써, 현상층을 감광성 드럼(3)과 현상 슬리브(6) 사이의 공간보다 더 작은 두께인 작고 균일한 두께(30 내지 300  $\mu$ )로 조절함으로써 슬리브(6) 상의 현상층은 현상 위치에서 감광성 드럼(3)과 접촉하지 않는다. 현상 슬리브(6)의 회전 속도는 슬리브 표면 속도가 정전하상 담지 표면의 속도와 실질적으로 동일하거나 또는 거의 근접한다.

감광성 드럼, 현상 장치 및 화상 형성 장치의 클리닝 수단 등의 정전 잠상 담지 부재를 포함한 상기 구조 부재 중의 다수는 전체적으로 조합되어 화상 형성 장치의 주 어셈블리에 분리식으로 탑재될 수 있는 프로세스 카트리지(장치 단위)를 형성할 수 있다. 예를 들면, 충전 수단, 현상 장치 및 클리닝 수단 중의 적어도 하나는 감광성 드럼과 함께 전체적으로 지지되어, 제공되는 주 어셈블리에 레일 등의 가이드 수단을 사용함으로써 주 어셈블리에 분리 가능하게 설치되는 단일 단위의 프로세스 카트리지를 형성할 수 있다. 이 경우, 프로세스 카트리지에 충전 수단 및(또는) 현상 장치를 혼입시킬 수도 있다.

제3도는 본 발명에 의한 일 실시태양을 설명한다. 이 실시태양에서, 프로세스 카트리지는 전체적으로 현상 장치(1), 드럼형 정전하상 담지 부재(감광성 드럼)(3), 클리너(14) 및 제1 충전기(11)를 포함한다.

프로세스 카트리지는 현상 장치(1) 중의 현상제(13)이 고갈되었을 때, 새로운 카트리지와 교환한다.

이 실시태양에서, 현상 장치(1)은 1성분계 자성 현상제(13)를 포함한다. 현상시에, 적절한 현상이 수행되도록 규정된 전 계가 감광성 드럼(3)과 현상 슬리브(6) 사이에 형성되어야 한다. 이러한 목적으로, 감광성 드럼(3)과 현상 슬리브(6)사이의 공간이 정확히 조절되고  $\pm 30 \mu\text{m}$ 의 허용치를 갖는 중간치로서 약 300  $\mu\text{m}$ 로 조정된다.

이 프로세스 카트리지에 있어서, 현상 장치(1)은 자성 현상제(13)를 함유하기 위한 현상제 용기(2), 슬리브(6)이 정전하상 담지 부재(3)과 정면으로 위치하는 현상 영역으로 현상제 용기(2) 중의 자성 현상제(13)을 운반 및 수송하기 위한 현상 슬리브(6), 및 현상 슬리브(6) 상으로 운반되고, 현상 영역으로 수송되는 자성 현상제를 규정된 두께로 조절하여 현상 슬리브 상에 균일한 현상제의 박층을 형성하기 위한 정전 블레이드(9)로 이루어져 있다.

현상제 운반 부재는 임의의 구조일 수 있지만, 통상적으로 내부에 자석을 함유하는 것으로 보이는 원통형 회전 부재의 비자성 현상 슬리브(6)으로 이루어져 있다. 이와 달리 현상제 운반 부재는 회전 벨트의 형태일 수도 있다. 이 물질은 알루미늄 또는 SUS(스테인레스강)으로 이루어지는 것이 바람직하다.

탄성 블레이드(9)는 탄성 물질, 예를 들면, 우레탄 고무, 규소 고무 및 NBR등의 탄성체, 포스포 브론즈 및 스테인레스강 등의 탄성 금속, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 고밀도 폴리에틸렌 등의 탄성 수지로 이루어진 탄성 블레이드로 형성될 수 있다. 탄성 블레이드(9)는 그의 자체 탄성에 의해 현상 슬리브(6)에 접촉하여 철 등의 강성 물질로 이루어진 블레이드 지지 부재(10)에 의해 현상제 용기(2)에 고정된다. 탄성 블레이드(9)는 5 내지 80 g/cm의 선형 압력하에서 현상 슬리브의 회전 방향과 반대 방향으로 현상 슬리브(6)에 접촉하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 수지 제조에 및 실시예와 관련시켜 설명하며, 이들 실시예로서 본 발명을 제한시키고자 함이 아니다.

[수지 제조예 1]

폴리옥시프로필렌(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐) 150 중량부

프로판

폴리옥시에틸렌(2)-2,2-비스(4-히드록시페닐) 100 중량부

프로판

테레프탈산 50 중량부

숙신산 40 중량부

1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물 50 중량부

상기 성분들을 환류 냉각기, 수층 분리기, N<sub>2</sub> 기체 공급관, 온도계 및 교반기가 장착된 5 리터 들이 4목 플라스크에 넣고, 플라스크에 N<sub>2</sub> 기체를 도입하면서 230°C에서 축합 중합시킴으로써 Mn이 5800이고, Mw가 28,000이며, T<sub>g</sub>가 62°C이고, 산가가 18이며, 애가가 24인 폴리에스테르 수지 A를 얻었다.

[수지 제조예 2]

숙신산의 양을 50 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 수지 제조예 1을 반복함으로써 산가가 36이고, 애가가 22이며, T<sub>g</sub>가 63°C이고, Mn이 6000이며, Mw가 24000인 폴리에스테르 수지 B를 얻었다.

[수지 제조예 3]

숙신산의 양을 30 중량부로 변경하고, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물의 양을 20 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 수지 제조예 1을 반복함으로써 산가가 11이고, 애가가 30인 폴리에스테르 수지 C를 얻었다.



[수지 제조에 4]

폴리옥시프로필렌(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐) 150 중량부

프로판

폴리옥시에틸렌(2)-2,2-비스(4-히드록시페닐) 70 중량부

프로판

이소프탈산 50 중량부

n-도데실숙신산 30 중량부

테레프탈산 30 중량부

1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물 50 중량부

상기 성분들을 수지 제조에 1과 동일한 방법으로 촉합 중합시킴으로써 Mn이 4500이고, Mw가 24,000이며, Tg가 58℃이고, 산가가 43이며, 애가가 15인 폴리에스테르 수지 D를 얻었다.

[수지 제조에 5]

테레프탈산의 양을 60 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 수지 제조에 4를 반복함으로써 산가가 52이고, 애가가 10이며, Tg가 67℃이고, Mn이 1000이며, Mw가 30000인 폴리에스테르 수지 E를 얻었다.

[수지 제조에 6]

테레프탈산의 양을 10 중량부로 변경하고, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물의 양을 10 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 수지 제조에 4를 반복함으로써 산가가 40이고, 애가가 43이며, Tg가 50℃이고, Mn이 3000이며, Mw가 17,000인 폴리에스테르 수지 F를 얻었다.

[수지 제조에 7]

스티렌 70 중량부

n-부틸 아크릴레이트 24.5 중량부

모노부틸 말레에이트 5 중량부

디비닐벤젠 0.5 중량부

벤조일 퍼옥사이드 1.3 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 180,000이고, Mn이 9000이며, 산가가 19 mgKOH/g이고, 애가가 0이며, Tg가 59℃인 비닐 수지 G를 얻었다.

## [수지 제조예 8]

스티렌	70 중량부
n-부틸 아크릴레이트	25 중량부
모노부틸 말레에이트	15 중량부
디비닐벤젠	0.5 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.2 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 130,000이고, Mn이 8000이며, 산가가 40 mgKOH/g이고, A가 0이며, Tg가 57℃인 비닐 수지 H를 얻었다.

## [수지 제조예 9]

스티렌	72 중량부
n-부틸 아크릴레이트	22 중량부
모노부틸 말레에이트	10 중량부
디비닐벤젠	0.3 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.2 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 115,000이고, Mn이 8500이며, 산가가 33 mgKOH/g이고, A가 0이며, Tg가 62℃인 비닐 수지 I를 얻었다.

## [수지 제조예 10]

스티렌	70 중량부
n-부틸 아크릴레이트	24.5 중량부
모노부틸 말레에이트	2 중량부
디비닐벤젠	0.4 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.2 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 183,000이고, Mn이 10500이며, 산가가 6 mgKOH/g이고, A가 0이며, Tg가 61℃인 비닐 수지 J를 얻었다.

[수지 제조예 11]

스티렌	80 중량부
n-부틸 아크릴레이트	20 중량부
모노부틸 말레에이트	15 중량부
디비닐벤젠	0.5 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.2 중량부
아크릴산	5 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 210,000이고, Mn이 12000이며, 산가가 5.5 mgKOH/g이고, 애가가 0인 비닐 수지 K를 얻었다.

[수지 제조예 12]

스티렌	75 중량부
n-부틸 아크릴레이트	25 중량부
디비닐벤젠	0.5 중량부
벤조일 퍼옥사이드	1.2 중량부

상기 성분들로 이루어진 액체 혼합물에 부분 검화된 폴리비닐 알콜 0.12 중량부를 함유하는 물 170 중량부를 첨가하고, 이 계를 격렬하게 교반시켜 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액을 물 300 중량부를 함유하는 반응 용기에 첨가하고, 질소로 통기시키고, 80℃에서 8 시간 동안 현탁 중합시켰다.

반응 후, 생성물을 물로 세척하고 탈수시키고 건조시켜 Mw가 170,000이고, Mn이 10000이며, 산가가 0.5 mgKOH/g이고, 애가가 0인 비닐 수지 L을 얻었다.

[실시에 1]

폴리에스테르 수지 A	100 중량부
자성 산화철	90 중량부
(Dav. = 0.2 $\mu$ m, Hc = 120 Oe)	
$\sigma_s = 65$ emu/g, $\sigma_r = 7$ emu/g)	
철 착체(1)	2 중량부
저분자량 폴리프로필렌	3 중량부

상기 혼합물을 130℃로 설정한 2축 압출기로 용융 혼련하였다. 얻은 혼련물을 냉각시킨 후, 해머밀을 사용하여 조분쇄하고, 젯트 기류를 이용하는 미분쇄기를 사용하여 조분쇄물을 미분쇄하고, 고정벽 공기 분급 장치를 사용하여 분급시켜 분급 분말을 얻은 후, 이것을 코안다 효과를 이용한 다분할 분급 장치(닛데

쯔 고교사(Nittetsu Kogyo Co.) 제품인 엘보 젯트(Elbow Jet) 분급기로 분급시켜, 입도(지름) 4  $\mu\text{m}$  이하의 입자수를 기준으로 약 70 %를 함유하는 미분말 분획 및 약 20 몰%의 입도 12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 함유하는 조분말 분획을 제거하고, 동시에 음전하로 대전 가능한 절연 자성 토너로서 7.0  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 중간 분말 분획(검정 미분말)을 회수하였다. 100  $\mu\text{m}$  구경을 장착한 쿨터 카운터(Coulter counter) Ta-11에 의해 자성 토너의 입도 분포를 측정하였다. 측정된 입도 분포 데이터를 하기의 표 1에 요약하였다.

미분말 또는 조분말 분획중의 아조계 철 착체의 편재 계수는  $OD_F/OD_M = 1.012$  및  $OD_C/OD_M = 0.989$ 이었다.

자성 토너(1) 100 중량부와 핵사메틸디실라잔으로 표면 처리된 소수성 실리카 1.0 중량부를 헨셸 믹서(Henschel mixer)로 혼합시켜 현상제 제1호를 얻었다.

이 현상제 제1호를 시판되는 복사기(통상 음대전된 현상제로 현상되기 위한 양대전된 아날로그 정전하상을 갖기에 적합한 비정형 실리콘 광감성 드럼을 장착한 캐논사 제품인 NP-9800)에 충전하고, 상온/저습(N/L) 환경(23.5°C/5 % RH)에서  $2 \times 10^5$  시트의 화상을 형성시키고, 또 고온/고습(H/H) 환경(32.5°C/90 % RH)에서  $1 \times 10^5$  시트의 화상을 형성시켰다.

상 형성 테스트의 결과를 하기 표 2에 요약하였다.

표 2에 나타낸 바와 같이, 높은 상 밀도를 갖으며, 포그 현상이 없고 충분한 고해상도를 보이는 고 화질의 화상을 저습 및 고습 환경하에서 얻었다.

또한, 복사기의 현상제를 고온/고습 환경하에서 1개월간 방치한 후, 다시 동일 환경하에서 화상 형성시켰다. 상기 결과를 표 2에 나타내었다. 그림 2에 나타낸 바와 같이, 현상제 제1호의 경우는 밀도가 방치전 값과 실질적으로 상이하지 않는 고습 환경하에서 장기간 방치한 후 일지라도 높은 화상밀도를 보였다.

#### [실시에 2]

폴리에스테르 수지 A를 폴리에스테르 수지 B로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 5.4  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(2)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(2)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제2호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제2호를 실시예 1과 동일한 방법으로 상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

#### [실시에 3]

폴리에스테르 수지 A를 폴리에스테르 수지 C로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.7  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(3)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(3)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제3호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제3호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

#### [실시에 4]

폴리에스테르 수지 A를 폴리에스테르 수지 D로 대체시키고, 철 착체(1)을 철 착체(2)로 대체시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 7.8  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(4)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(4)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제4호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제4호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

#### [실시에 5]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 G로 대체시키고 철 착체(1)을 철 착체(B)으로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 5.8  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(5)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(5)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제5호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제5호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

#### [실시에 6]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 H로 대체시키고, 철 착체(1)을 철 착체(4)로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 6.5  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(6)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(6)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제6호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제6호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

#### [실시에 7]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 I로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 7.5  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도(D4)를 갖는 자성 토너(7)를 얻었다.

이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(7)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제7호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제7호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

[실시예 8]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 J로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.5  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(8)를 얻었다.

이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(8)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제8호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제8호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

[실시예 9]

실시예 1에서의 분급후 미분말 분획	90 중량부
실시예 1에서의 분급후 조분말 분획	15 중량부
폴리에스테르 수지 A	100 중량부
자성 산화철	90 중량부

( $D_{av.} = 0.2 \mu\text{m}$ ,  $H_c = 120 \text{ Oe}$ ,

$\sigma_s = 65 \text{ emu/g}$   $\sigma_r = 7 \text{ emu/g}$ )

철 착체(1)	2 중량부
저분자량 폴리프로필렌	3 중량부

상기 혼합물을 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 2축 사출기를 사용하여 용융 혼련시킨 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 7.2  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(9)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(9)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제7호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제9호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

[실시에 10]

실시에 7에서의 분급후 미분말 분획 90 중량부

(4  $\mu\text{m}$  이하의 입자수 기준으로

약 69 % 함유)

실시에 1에서의 분급후 조분말 분획 15 중량부

(12.8  $\mu\text{m}$  이상의 입자의 부피기준으로

약 19% 함유)

비닐 수지 A 100 중량부

자성 산화철 90 중량부

철 착체(1) 2 중량부

저분자량 폴리프로필렌 3 중량부

상기 혼합물을 130℃로 가열된 2축 사출기를 사용하여 용융 혼련시킨 후, 실시에 1과 동일한 방법으로 처리하여 7.2  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(10)를 얻었다.

이어서, 실시에 1과 동일한 방법으로 자성 토너(10)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제10호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제10호를 실시에 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 실시에 7의 결과와 유사하게 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

[실시에 11]

철 착체(1)를 철 착체(6)로 대체시키는 것을 제외한 실시에 1과 동일한 방법으로, 4.5  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(11)를 얻었다. 이어서, 실시에 1과 동일한 방법으로 자성 토너(11)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제11호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제11호를 실시에 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타낸 바와 같은 양호한 결과를 얻었다.

[실시에 12]

철 착체(1)를 철 착체(2)로 대체시키는 것을 제외한 실시에 1과 동일한 방법으로, 4.2  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입

도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(12)를 얻고, 토너 생산시 분말화 및 분급 조건을 변화시켰다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(12)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제12호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제12호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타난 바와 같은 결과를 얻었다.

#### [실시예 13]

철 착체(1)을 철 착체(2)로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.9  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 자성 토너(13)를 얻고, 토너 생산시 분말화 및 분급 조건을 변화시켰다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(13)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 현상제 제13호를 얻었다.

상기 얻어진 현상제 제13호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하여, 표2에 나타난 바와 같은 결과를 얻었다.

#### [비교 실시예 1]

폴리에스테르 수지 A를 폴리에스테르 수지 F(산가 = 4)로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 7.2  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 비교 자성 토너(1)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(1)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제1호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제1호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 그 결과, 형성된 화상은 현저히 낮은 화상 밀도를 보이고, 심한 포그를 수반하여, 상온/저습 환경하에서는 실제로 허용될 수 없었다. 따라서, 20 시트의 화상 형성후, 고온/고습 환경하에서의 화상 형성 테스트를 실행하지 않았다.

#### [비교 실시예 2]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 L(산가 = 0.5)로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.3  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 비교 자성 토너(2)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(2)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제2호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제2호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 그 결과, 비교 실시예 1과 유사하게 형성된 화상은 현저히 낮은 화상 밀도를 보이고, 포그를 수반하여, 상온/저습 환경하에서는 실제로 허용될 수 없었다. 따라서, 20 시트의 화상 형성후, 고온/고습 환경하에서의 화상 형성 테스트를 실행하지 않았다.

#### [비교 실시예 3]

폴리에스테르 수지 A를 비닐 수지 K(산가 = 4)로 대체시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.4  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖고, 12.7  $\mu\text{m}$ 이상의 입자의 부피기준으로 20 %를 함유하는 비교 자성 토너(3)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(3)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제3호를 얻었다.

이와 같이 수득한 비교 현상제 제3호를 실시예 1과 동일한 방법으로 상 형성테스트를 하였다.

그 결과, 상온/저습 환경하에서, 상 밀도는 다소 저하되고, 해상도는 표 2에 나타난 바와 같이 상 형성의 계속시 저하되었다. 고온/고습 환경하에서, 화상 밀도는 현저하게 저하되었다.  $3 \times 10^5$  시트의 화상 형성후 방치 테스트의 결과, 실제로 만족스러운 화상을 얻을 수 없었다.

#### [비교 실시예 4]

분말화 조건을 변경시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 11.5  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도를 갖는 비교 자성 토너(4)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(4)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제4호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제4호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 표2에 나타난 바와 같이, 형성된 상은 심한 포그를 수반하고, 해상도는 상온/저습 환경하에서 화상 형성의 계속시 현저히 저하되며, 고온/고습 환경하에서는 해상도 결핍이 일어난다.

#### [비교 실시예 5]

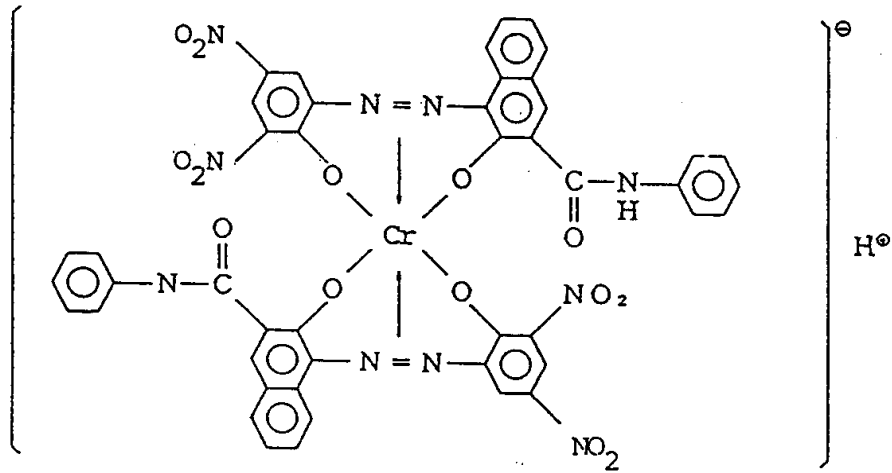
폴리에스테르 수지 A를 폴리에스테르 수지 E(산가 = 52)로 대체시키고 철 착체(1)을 3,5-디-tert-부틸살리실산 알루미늄 착체로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 4.8  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 비교 자성 토너(5)를 얻었다. 알루미늄 착체가  $\lambda=480$  nm에서 흡수성을 보이지 않기 때문에 미분말 및 조분말 분획중의 알루미늄 착체의 편재 정도를 조사하지 않았다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(5)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제5호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제5호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 표 2에 나타난 바와 같이, 형성된 상은 토너의 작은 입도에도 불구하고 낮은 해상도를 보이며, 화상 밀도의 현저한 감소의 원인이 되고, 심한 포그를 수반하여, 상온/저습 환경하에서는 실질적으로 만족스럽지 못하였다. 따라서,  $2 \times 10^5$  시트의 상 형성후, 고온/고습 환경하에서의 테스트를 수행하지 않았다.

#### [비교 실시예 6]

철 착체(1)를 하기 일반식에 나타난 크롬 착체로 대체시키는 것을 제외한 실시예 1과 동일한 방법으로, 8.3  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 비교 자성 토너(6)를 얻었다.

## 화학식 11



이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교 자성 토너(6)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제6호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제6호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 상온/저습 환경하에서 형성된 상은 실제로 허용가능한 수준이었지만, 고습 환경하에서 1개월간 방치 후 형성된 상은 화상 밀도의 현저한 감소가 생겼다. 비교 자성 토너(6)을 제조하기 위한 분급시 제거된 미분말 분획 및 조분말 분획은  $OD_F/OD_M = 1.213$  및  $OD_C/OD_M = 0.843$ 의 크롬 착체의 편재 계수를 보였다.

[비교 실시예 7]



비교 실시예 6에서의 분급후 미분말 분획

90 중량부

(4  $\mu\text{m}$  이하의 입자의 수를 기준으로

약 65 % 함유)

비교 실시예 7에서의 분급후 조분말 분획

15 중량부

(12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입자의 수를 기준으로

약 21 % 함유)

폴리에스테르 수지 A

100 중량부

자성 산화철

90 중량부

철 착체(1)

2 중량부

저분자량 폴리프로필렌

3 중량부

상기 혼합물을 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 2축 사출기를 사용하여 용융 혼련시킨 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 8.3  $\mu\text{m}$ 의 중량 평균 입도( $D_4$ )를 갖는 비교 자성 토너(7)를 얻었다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 자성 토너(7)와 소수성 실리카를 블렌딩시켜 비교 현상제 제7호를 얻었다.

상기 얻어진 비교 현상제 제7호를 실시예 1과 동일한 방법으로 화상 형성 테스트하였다. 표 2에 나타난 바와 같이, 상온/저습 환경하에서, 형성된 상은 초기 단계에는 양호하지만 화상 형성 계속시 화상 밀도의 현저한 감소를 보이고, 심한 포그를 수반하였다. 따라서, 화상 형성 테스트를  $2 \times 10^5$  시트의 상 형성 후 종결시켰다.

비교 자성 토너(7)을 제조하기 위한 분급시 제거된 미분말 분획 및 조분말 분획은 크롬 착체의 편재 계수가  $OD_F/OD_M = 1.430$  및  $OD_F/OD_M = 0.793$  이었다.

따라서, 편재가 비교 실시예 6에서 보다 현저하였다. 상기 실시예 및 비교 실시예의 결과를 하기 표 1 및 표2에 요약하였다. 표 1에서, N %는 수 기준 %를 의미하고, Vol. %은 용적 %를 의미하고,  $D_4$ 는 중량 평균 입도를 의미한다.

[표 1]

자성 토너	입도 특성						수지의 산가	편재 계수	
	5 $\mu$ m 이하 입도의 N%	12.7 $\mu$ m 이상 입도의 Vol.%	6.35-10.08 $\mu$ m 입도의 N%	D <sub>4</sub> ( $\mu$ m)	5 $\mu$ m 이하 입도의 N%/Vol.%	-0.05N + k 대한 범위		OD <sub>F</sub> /OD <sub>M</sub>	OD <sub>C</sub> /OD <sub>M</sub>
실시예 1	37	0.1	37	7.0	2.6	1.15-5.65	18	1.012	0.998
2	57	0	20	5.4	2.7	0.15-4.65	36	1.009	0.997
3	16	0.6	53	8.7	5.9	2.20-6.70	11	1.029	0.985
4	43	0.2	40	7.8	3.0	0.85-5.35	43	1.017	0.989
5	53	0	12	5.8	3.6	0.35-4.85	19	1.019	0.989
6	14	0.3	48	6.5	2.3	2.30-6.80	40	1.010	0.995
7	47	0.2	37	7.5	3.1	0.65-5.15	33	1.015	0.990
8	9	1.0	63	8.5	3.8	2.55-7.05	6	1.031	0.975
9	36	0.1	36	7.2	2.6	1.20-5.70	18	1.011	0.995
10	48	0.2	36	7.4	3.0	0.60-5.10	19	1.015	0.993
11	72	0	2.0	4.5	2.2	-0.60-3.90	18	1.033	0.978
12	80	0	3	4.2	1.8	-1.00-3.50	18	1.037	0.963
13	10	1.5	71	8.9	2.4	3.50-7.00	18	1.024	0.985
비교 실시예 1	36	0.2	35	7.2	4.0	1.20-5.70	4	1.033	0.970
" 2	25	1.2	44	8.3	3.7	1.75-6.25	0.5	1.041	0.962
" 3	27	0.9	43	8.4	4.3	1.65-6.15	55	1.011	0.987
" 4	8	20	63	11.5	20.0	2.60-7.10	27	1.019	0.979
" 5	67	0	7	4.8	7.2	-0.35-4.15	52	-	-
" 6	24	1.5	44	8.3	4.7	1.80-6.30	18	1.213	0.843
" 7	26	0.8	42	8.3	4.6	1.30-6.20	18	1.430	0.793

[표 2a]

실시에 또는 비교 실시예	N/E (23.5°C/5%RH)						H/H (32.5°C/90%RH)					
	초기			2x10 <sup>5</sup> 시트 후			3x10 <sup>5</sup> 시트 후 (H/H에서의 10 <sup>5</sup> 시트)			H/H에서 1M 후		
	I.D. <sup>*3</sup>	포그 (fog)	해상도*2 (줄/mm) L/T	I.D.	포그 (fog)	해상도 (줄/mm) L/T	I.D.	포그 (fog)	해상도 (줄/mm) L/T	I.D.	포그 (fog)	
실시예 1	1.45	⊙	8.0/8.0	1.42	⊙	8.0/8.0	1.36	⊙	8.0/8.0	1.34	⊙	
2	1.43	⊙	9.0/9.0	1.41	⊙	9.0/9.0	1.33	⊙	9.0/9.0	1.33	⊙	
3	1.46	⊙	8.0/8.0	1.41	⊙	7.1/7.1	1.34	⊙	7.1/6.3	1.31	⊙	
4	1.47	⊙	8.0/8.0	1.45	⊙	8.0/7.1	1.30	⊙	7.1/7.1	1.30	⊙	
5	1.34	⊙	9.0/8.0	1.36	○	9.0/8.0	1.33	⊙	8.0/8.0	1.28	⊙	
6	1.36	⊙	8.0/8.0	1.35	○	7.1/6.3	1.28	⊙	8.0/7.1	1.27	⊙	
7	1.33	⊙	8.0/8.0	1.35	⊙	8.0/8.0	1.31	⊙	8.0/8.0	1.29	⊙	
8	1.31	⊙	7.1/7.1	1.30	⊙Δ	6.3/6.3	1.28	⊙Δ	6.3/5.6	1.27	○	
9	1.44	⊙	8.0/8.0	1.40	⊙	8.0/8.0	1.34	⊙	8.0/8.0	1.33	⊙	
10	1.34	⊙	8.0/8.0	1.33	⊙	8.0/8.0	1.32	⊙	8.0/8.0	1.27	⊙	
11	1.38	⊙	10.0/9.0	1.37	⊙Δ	9.0/8.0	1.32	○	9.0/8.0	1.31	○	
12	1.37	○	10.0/9.0	1.32	⊙Δ	7.1/7.1	1.28	○	7.1/6.3	1.25	⊙Δ	
13	1.35	⊙	8.0/8.0	1.31	○	6.3/5.6	1.26	○	6.3/5.6	1.27	○	
비교 실시예 1	1.31	○	8.0/8.0	0.94	x	4.0/3.6	-	-	-	-	-	
2	1.27	○	7.1/7.1	0.97	x	3.6/3.6	-	-	-	-	-	

[표 2b]

비교실지예											
3	1.28	o	7.1/7.1	1.20	o	4.0/3.6	1.04	o	3.6/3.6	0.91	o
4	1.32	o	4.0/4.0	1.24	Δ	2.0/2.0	1.10	o	Failed	1.08	o
5	1.20	o	3.6/4.0	0.83	x	2.0/2.0	-	-	-	-	-
6	1.28	o	7.1/7.1	1.27	oΔ	4.0/4.0	1.19	o	3.6/3.6	0.95	o
7	1.28	o	7.1/7.1	1.10	x	2.0/2.0	-	-	-	-	-

상기 표 중;

\* 1 : 포그의 평가를 하기 방법으로 수행하였다.

평지상의 복사된 상의 백색 배경 부분의 백도(whiteness)를 측정하고, 복사전의 평지 시트 그 자체의 백도와 비교한 백도의 저하를 포그(%)로서 얻었다. 그 결과를 하기 표준에 따라 표 2에 표시하였다.

○ ···· 1.2% 이하(매우 양호)

○ ···· 1.2%, 1.8% 이하(양호)

○Δ ···· 1.8%, 2.5% 이하(실제적으로 허용가능함)

Δ ···· 2.5%, 4.0% 이하(약간 문제 있음)

X ···· ≥4.0% (실제적으로 허용 불가능함)

\* 2 : 해상도를 하기 방법으로 평가하였다. 원형으로서 각각 1 mm 당 2.8줄, 3.2줄, 3.6줄, 4.0줄, 4.5줄, 5.0줄, 5.6줄, 6.3줄, 7.1줄, 8.0줄, 9.0줄 및 10.0줄의 다른 피치로, 각각 동일 너비와 동일 여백을 갖는 5개의 가는 줄로 이루어지는 12줄의 상을 형성시켰다. 평지 시트상에서 복사되기 위한 적절한 복사 조건하에서 상기 원형을 다시 만들고, 확대경을 사용하여, 명확히 분리 관찰될 수 있는 줄수(/mm)를 측정하였다. 줄수가 많을수록 고 해상도를 의미한다. 각 표본 복사 세로 연장선(L) 및 가로 연장선(T) 모두에 관해 각 표본 복사에 대한 해상도를 평가하였다.

\* 3 : 1.0.는 화상 밀도를 의미한다.

[실시예 14]

그림 3에 나타난 바와 같이, 시판되는 레이저 프린터(캐논사 제품인 LBP-811)의 프로세스 카트리지를, 30 g/m의 일정 압력하에서 알루미늄제 현상 슬리브와 접촉하는 우레탄 고무제 탄성 블레이드를 포함하도록 개조시켰다.

실시예 1에서 제조한 현상제 제1호를 자성 현상제 13으로서 현상제 용기 2 중에서 혼합시키고 화상 형성을 위해 사용하였다. -700 볼트의 제1 대전 전압에서 OPC 광감성 드럼 3 상에 역현상을 위한 정전하상이 형성되었다. 그의 내부에 자석을 포함하는 현상 슬리브 6을 광감성 드럼 3과 300 μm의 공간을 유지하도록 배치함으로써, 그 위에 형성된 현상제층은 현상되는 위치에서 광감성 드럼과 접촉되지 않았다. 현상 슬리브에 AC 바이어스( $f = 1800 \text{ Hz}$ ,  $V = 1,600 \text{ 볼트}$ ) 및 DC 바이어스( $V = -500 \text{ 볼트}$ )를 적용하면서, 역 현상에 의해 정전하상을 현상시켜 감광 드럼상에 자성 토너 화상을 형성하였다. 이어서 양 전사 포텐셜에서, 상기 토너상을 평지에 전사시키고, 이어서 이 종이 시트를 고온 압축 롤러 고정 장치를 통과시켜 고정시켰다.

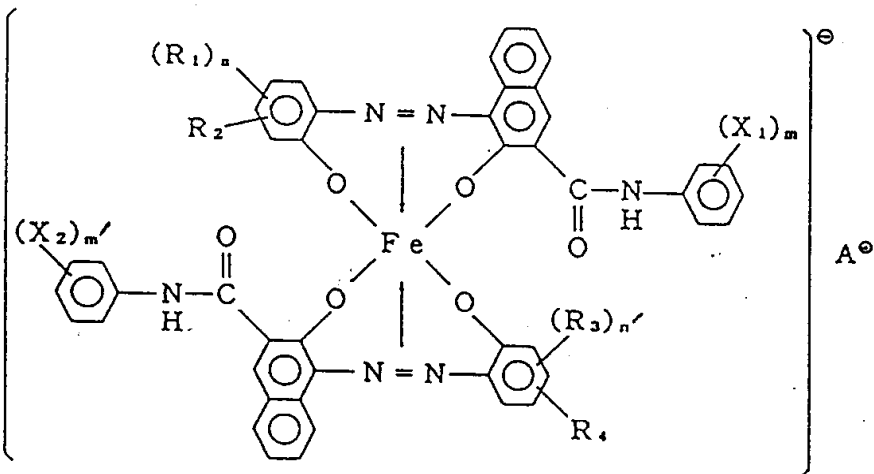
현상제 용기 2 중의 현상제를 모두 소모할 때까지 계속적으로 고 화질의 화상을 형성하였다.

상기 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 정전하상을 현상시키기 위한 토너는 저습 또는 고습의 불량한 조건하에서 장기간동안 고해상도 및 높은 화상 밀도로 고화질 화상을 계속적으로 제공할 수 있다. 또한, 현상제는 결합 수지중의 전하 제어제의 편재가 없고, 따라서 토너 입자가 균일하게 대전될 수 있고, 토너-제조시 부산물로 생성된 미분말 분획 및 조분말 분획을 재사용할 수 있게 되어 효과적으로 토너 제조가 이루어질 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

5- 50의 산가를 갖는 하나 이상의 결합제 수지; 및 일반식



(상기 식중,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰아미드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아센틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기를 나타내고 및  $A^{\oplus}$ 는 수소 원자, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타냄)으로 나타낸 철 착체를 함유하는 전하 제어제를 함유하고, 중량 평균 입도( $D_4$ )가 4-9  $\mu\text{m}$ 이며, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 3-90 수량%이고, 6.35-10.08  $\mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 토너 입자가 1-80 수량%이며, 12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 갖는 토너 입자가 2.0 용적% 이하이고, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 관계식

$$N/V = -0.05N + k$$

(식 중,  $k$ 는 3.0-7.5 범위의 양수임)를 만족시키는  $N$  수량% 및  $V$  용적%로 함유되어 있는 정전하상 현상용 토너.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지가 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지가 40-90°C의 유리전이 온도, 1,500 내지 폴리에스테르 수지가 40-90°C의 유리전이 온도, 1,500 내지 50,000의 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 10,000 내지 5,000,000의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는 토너.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지가 45-85°C의 유리전이 온도, 2,000 내지 20,000의 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 15,000 내지 3,000,000의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는 토너.

#### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지가 50 이하의 애가를 갖는 토너.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지가 30 이하의 애가를 갖는 토너.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지가 비닐 공중합체를 함유하는 토너.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 비닐 공중합체가 40-90°C의 유리전이 온도, 1,500 내지 50,000의 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 10,000 내지 5,000,000의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는 토너.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 비닐 공중합체가 45-85°C의 유리전이 온도, 2,000 내지 20,000의 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 15,000 내지 3,000,000의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는 토너.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 비닐 공중합체가 50 이하의 애가를 갖는 토너.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 비닐 공중합체가 30 이하의 애가를 갖는 토너.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지가 6-45의 산가를 갖는 토너.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 결합제 수지가 7-40의 산가를 갖는 토너.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지가 5-50의 산가를 갖는 수지 50 중량% 이상을 함유하는 토너.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 결합제 수지가 5-50의 산가를 갖는 수지 60 중량% 이상을 함유하는 토너.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 상기 토너 입자가 5-80 수량%이고, 6.35-10.08  $\mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 토너 입자가 5-70 수량%이며, 12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 갖는 토너 입자가 1.0 용적% 이하인 토너.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 상기 토너 입자가 9-75 수량%이고, 12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 갖는 토너 입자가 0.5 용적% 이하인 토너.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기  $N$ 이  $5 \leq N \leq 80$ ,  $k$ 가  $3.1 \leq k \leq 7.4$ 를 만족시키는 토너.

**청구항 19**

18항에 있어서, 상기  $N$ 이  $9 \leq N \leq 75$ , 및  $k$ 가  $3.2 \leq N \leq 7.3$ 를 만족시키는 토너.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 상기 철 착체가 상기 결합제 수지 100 중량부 당 0.1 내지 10 중량부로 함유된 것인 토너.

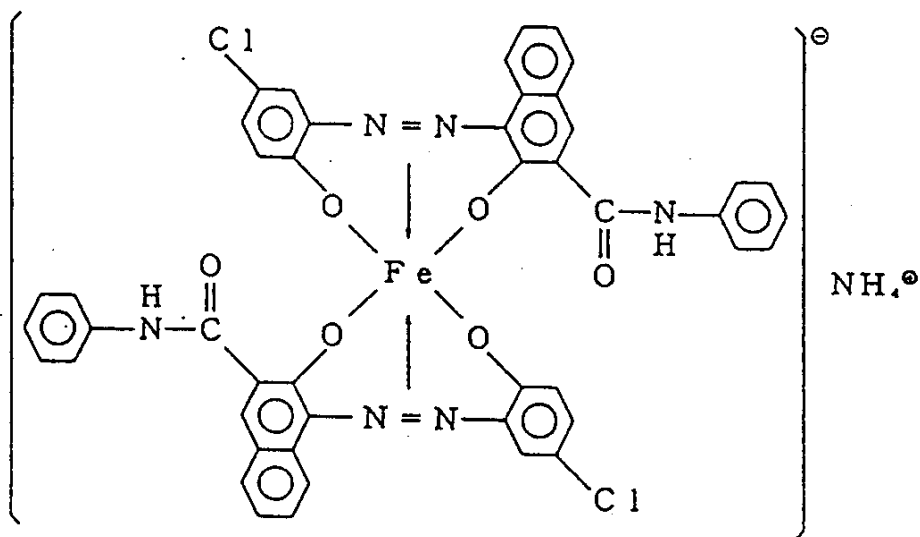
**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 철 착체가 상기 결합제 수지 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부로 함유된 것인 토너.

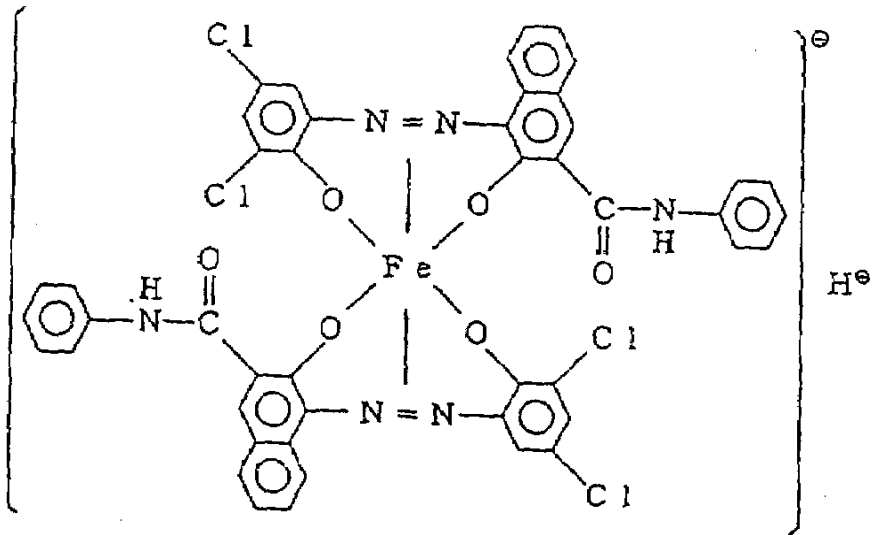
**청구항 22**

제1항에 있어서, 상기 철 착체가 하기에 나타낸 철 착체(1) 내지(6)으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 이루어진 것인 토너.

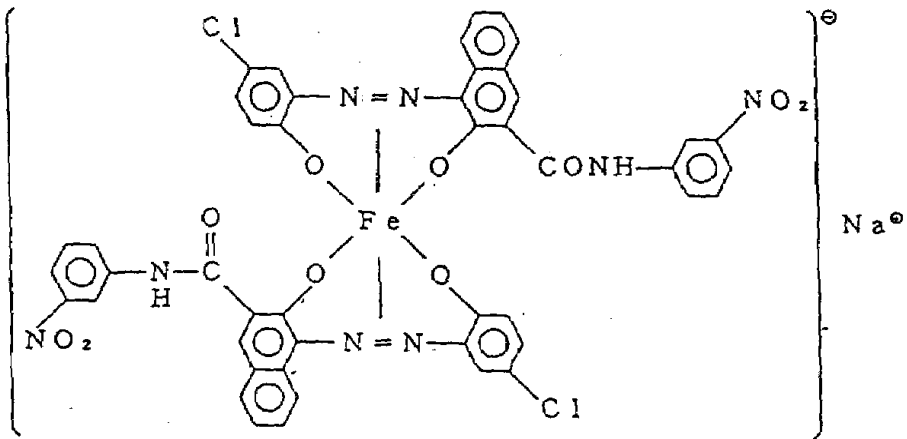
철 착체(1)



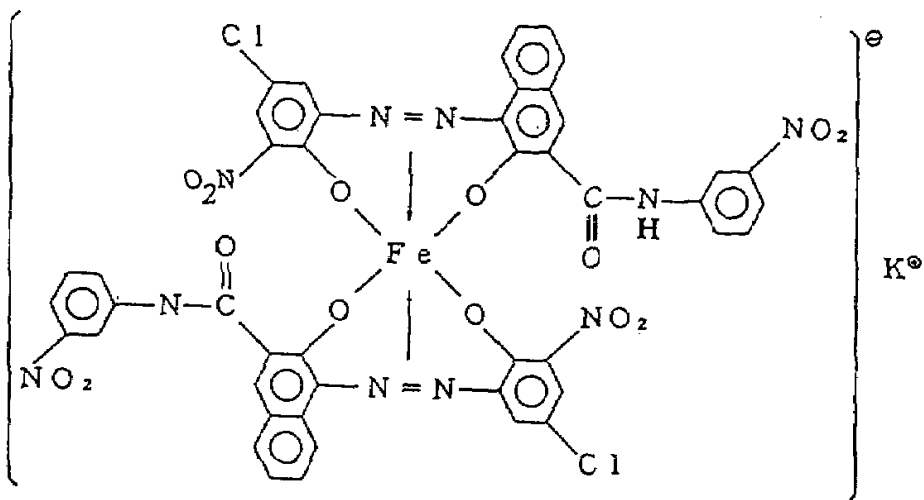
철 착체(2)



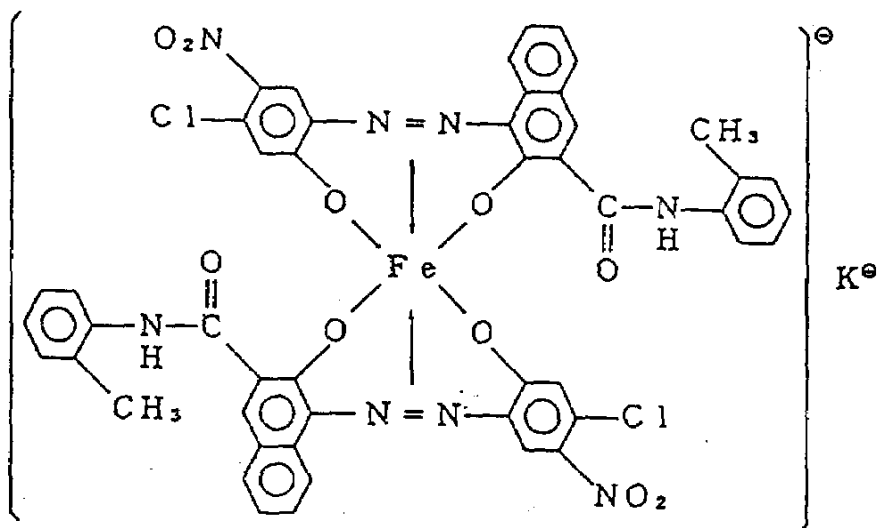
철 착체(3)



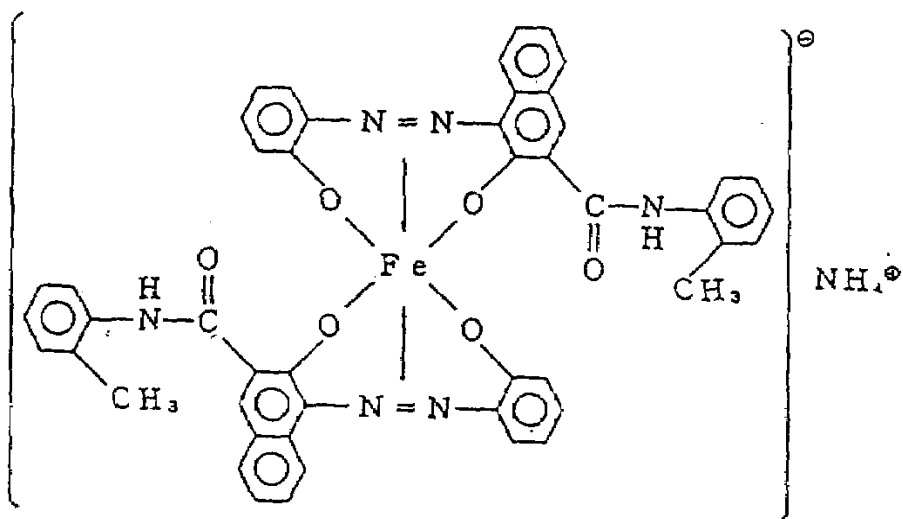
철 착체(4)



철 착체(5)



철 착체(6)

**청구항 23**

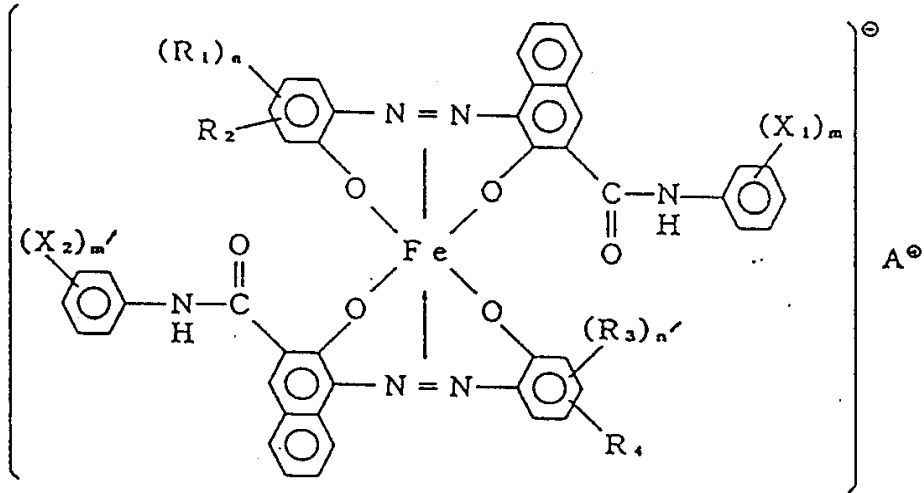
제1항에 있어서, 착색제를 더 함유하는 토너.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 자성 재료를 더 함유하는 토너.

**청구항 25**

정전하상을 수용하는 정전하상 담지 부재; 및 현상제를 저장하는 현상제 용기, 및 현상제를 현상제 용기로 수송하고 현상제 용기로부터 현상제를 정전하상-담지 부재에 면한 현상 영역으로 전사시키는 현상제-수송 부재를 포함하고 정전하상을 현상하는 현상 장치를 포함하는 화상 형성 장치에 있어서, 상기 현상제는 5-50의 산가를 갖는 하나 이상의 결합제 수지; 및 일반식



(상기 식중,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰아미드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아세틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기를 나타내고, 및  $A^{\oplus}$ 는 수소 원자, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타냄)으로 나타낸 철 착체를 함유하는 전하 제어제를 함유하고, 중량 평균 입도( $D_4$ )가 4-9  $\mu\text{m}$ 이며, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 3-90 수량%이고, 6.35-10.08  $\mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 토너 입자가 1-80 수량%이며, 12.7  $\mu\text{m}$  이상의 입도를 갖는 토너 입자가 2.0 용적% 이하이고, 5  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 갖는 토너 입자가 관계식

$$N/V = -0.05N + k$$

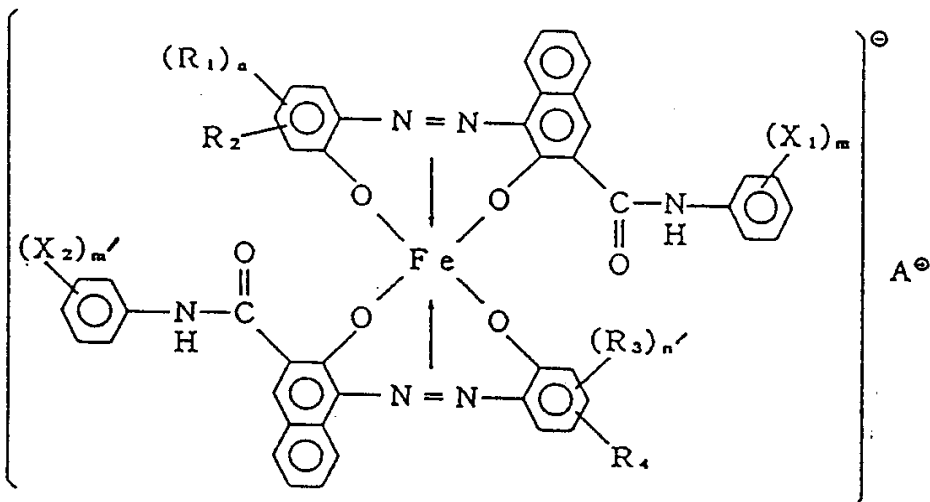
(식 중,  $k$ 는 3.0-7.5 범위의 양수임)를 만족시키는  $N$  수량% 및  $V$  용적%로 함유되어 있는 토너를 함유하는 것을 특징으로 하는 화상 형성 장치.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 상기 현상제가 제2항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 토너를 함유한 것인 화상 형성 장치.

#### 청구항 27

화상 형성 장치의 주 어셈블리에 분리식으로 탑재시킬 수 있고, 정전하상 담지 부재 및 현상제를 사용하여 정전하상 담지 부재 상에 형성된 정전하상을 현상하기 위한 수단을 포함하는 프로세스 카트리지에 있어서, 상기 현상제는 5-50의 산가를 갖는 하나 이상의 결합제 수지; 및 일반식



(상기 식중,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 니트로기 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $m$  및  $m'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_1$  및  $R_3$ 는 각각 수소 원자,  $C_{1-18}$  알킬 또는 알케닐, 술폰아미드, 메실, 술폰산기, 카르복시 에스테르기, 히드록시,  $C_{1-18}$  알콕시, 아세틸아미노, 벤조일아미노, 또는 할로겐 원자를 나타내고,  $n$  및  $n'$ 는 1 내지 3의 정수를 나타내고,  $R_2$  및  $R_4$ 는 수소 원자 또는 니트로기



를 나타내고, A<sup>⊕</sup>는 수소 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온을 나타냄)으로 나타낸 철 착체를 함유하는 전하 제어제를 함유하고, 중량 평균 입도(D<sub>4</sub>)가 4-9 μm이며, 5 μm 이하의 입도를 갖는 토너 입자가 3-90 수량%이고, 6.35-10.08 μm의 입도를 갖는 토너 입자가 1-80 수량%이며, 12.7 μm 이상의 입도를 갖는 토너 입자가 2.0 용적% 이하이고, 5 μm 이하의 입도를 갖는 토너 입자가 관계식

$$N/V = -0.05N + k$$

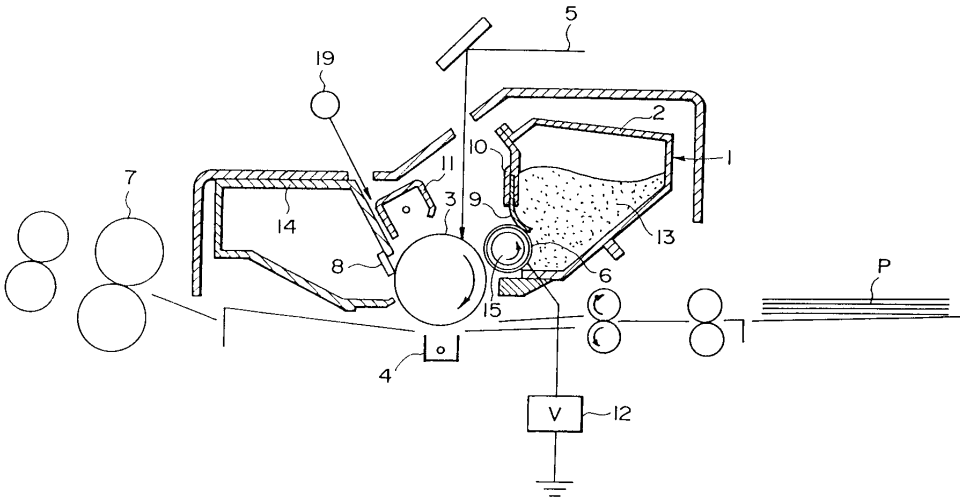
(식 중, k는 3.0-7.5 범위의 양수임)를 만족시키는 N 수량% 및 V 용적%로 함유되어 있는 토너를 함유하는 것을 특징으로 하는 프로세스 카트리지.

**청구항 28**

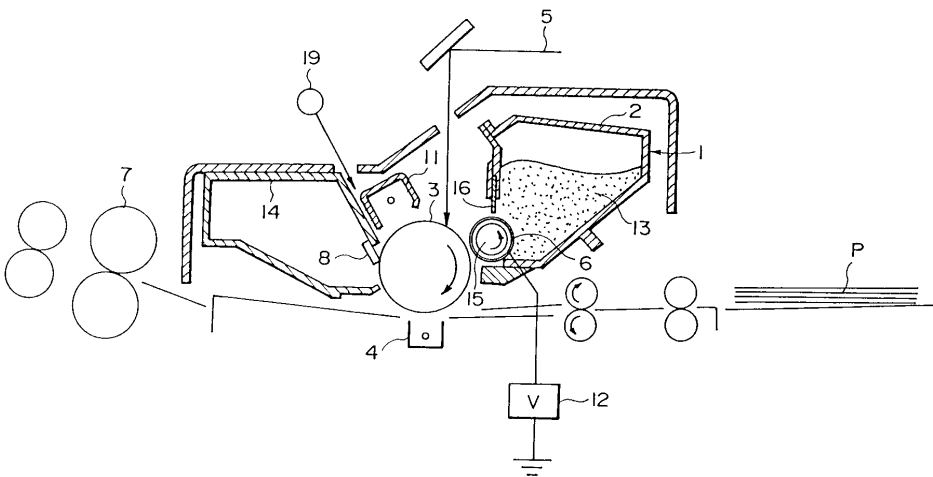
제27항에 있어서, 상기 현상제가 제2항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 토너를 함유한 것인 프로세스 카트리지.

**도면**

**도면1**



**도면2**



도면3

