



(10) **DE 10 2019 119 059 A1** 2020.01.23

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2019 119 059.2**

(22) Anmeldetag: **15.07.2019**

(43) Offenlegungstag: **23.01.2020**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**2018-134368**      **17.07.2018**      **JP**

(71) Anmelder:

**Canon Kabushiki Kaisha, Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**TBK, 80336 München, DE**

(72) Erfinder:

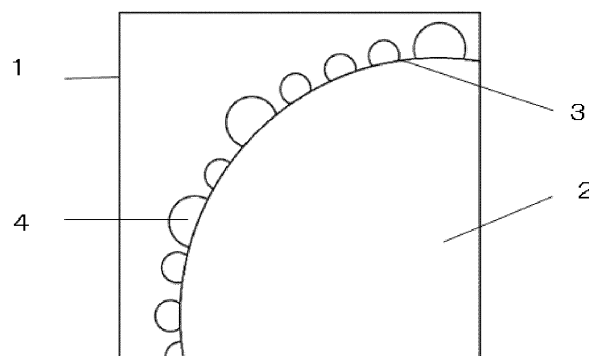
**Terui, Yuhei, Tokyo, JP; Umeda, Noriyoshi, Tokyo, Ohta-ku, JP; Matsunaga, Tomonori, Tokyo, JP; Kototani, Shohei, Tokyo, Ohta-ku, JP; Sato, Masamichi, Tokyo, Ohta-ku, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Toner**

(57) Zusammenfassung: Toner, umfassend ein Tonerteilchen, das ein Tonerbasisteilchen und ein Organosiliciumpolymer auf einer Oberfläche des Tonerbasisteilchens enthält, wobei das Organosiliciumpolymer überstehende Abschnitte mit einer bestimmten Struktur auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens bildet, und wobei im Tonerquerschnitt, wenn die Überstand-Breite  $w$  die Länge des Segments ist, wo ein überstehender Abschnitt und das Tonerbasisteilchen eine kontinuierliche Grenzfläche bilden, der Überstand-Durchmesser  $D$  die maximale Länge eines überstehenden Abschnitts ist, und die Überstand-Höhe  $H$  die Länge von der Spitze des überstehenden Abschnitts bis zur Linie entlang des Umfangs der Tonerbasisteilchenoberfläche ist, der numerische Anteil dieser überstehenden Abschnitte mit einem Verhältnis  $D/w$  des Überstand-Durchmessers  $D$  zur Überstand-Breite  $w$  von 0,33 bis 0,80, zumindest 70% nach Anzahl ist.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf den Toner zur Entwicklung des elektrostatischen Ladungsbildes, das in Bilderzeugungsgeräten wie etwa elektrofotografischen Geräten, elektrostatischen Druckgeräten usw., verwendet wird.

## Beschreibung des Stands der Technik

**[0002]** Laserdrucker und Kopierer sind typische Beispiele für auf einem elektrofotografischen System basierenden Geräten, die Toner verwenden. In den letzten Jahren hat sich die Farbgebung dramatisch weiterentwickelt und es werden qualitativ höhere Anforderungen an die Bildqualität gestellt. Verbesserungen in der Transferierbarkeit sind ein Problem für die auf Toner basierende Elektrofotografie. So kann beispielsweise Toner auf dem lichtempfindlichen Element (nicht transferierter Toner) verbleiben, wenn das auf dem lichtempfindlichen Element, d.h. dem elektrostatischen Bildträgererelement, gebildete Tonerbild während des Transferschritts auf das Transfermaterial transferiert wird.

**[0003]** Es ist allgemein bekannt, dass eine Verringerung der Anhaftungskraft des Toners gegenüber dem elektrostatischen Bildträgererelement die Transferierbarkeit des Toners verbessert. Das Anbringen eines externen Additivs an der Tonerteilchenoberfläche ist ein Beispiel für Mittel zur Verringerung der Anhaftungskraft von Toner. Insbesondere wird bei einem Verfahren, das zur Verbesserung der Transfereffizienz bekannt ist, die physikalische Anhaftungskraft zwischen dem Toner und elektrostatischem Bildträgererelement durch einen Abstandshaltereffekt (Spacer-Effekt) reduziert, der durch die Zugabe eines kugelförmigen externen Additivs mit einem großen Teilchendurchmesser hervorgebracht wird.

**[0004]** Allerdings, während dies als Methode zur Verbesserung der Transfereffizienz wirksam ist, unterziehen sich kugelförmige externe Additive mit großem Durchmesser aufgrund der Langzeitbildausgabe einer Migration, Ablösung und Einbettung und können dann nicht mehr als Abstandshalter fungieren. Infolgedessen war es schwierig, den erwarteten Effekt einer Verbesserung der Transfereffizienz stabil zu erzielen.

**[0005]** In der JP 2009 - 036 980 A ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Migration und Ablösung externer Additive unterdrückt wird, indem eine Halbeinbettung eines externen Additivs mit großem Durchmesser erreicht wird.

**[0006]** Die 2008 - 257 217 A hingegen schlägt ein Verfahren vor, bei dem das Ablösen und Einbetten durch die Verwendung eines externen Additivs mit großem Durchmesser und halbkugelförmiger Form unterdrückt wird.

**[0007]** Um eine Verbesserung der Transferierbarkeit durch andere Verfahren als die externe Zugabe zu erreichen, wurden auch umfangreiche Untersuchungen bezüglich Verfahren durchgeführt, bei denen die Tonerteilchenoberfläche mit einer Organosiliciumverbindung beschichtet wird.

**[0008]** Als Beispiel für die Ideen in der Technik der Beschichtung der Tonerteilchenoberfläche mit einer Siliciumverbindung offenbart die JP 2001 - 075 304 A ein Verfahren zur Herstellung eines polymerisierten Toners, wobei das Verfahren gekennzeichnet ist durch die Zugabe eines Silankupplungsmittels zum Reaktionssystem.

**[0009]** Ein Verfahren, das die Kombination eines externen Additivs mit großem Durchmesser mit einem Silankupplungsmittel verwendet, wird in der JP 2017 - 138 462 A vorgeschlagen. Dieses Verfahren hat es ermöglicht, die Rauheit der Tonerteilchenoberfläche zu kontrollieren, während das externe Additiv mit großem Durchmesser auf der Tonerteilchenoberfläche mit dem Silankupplungsmittel immobilisiert wird. Dadurch kann die Migration, Ablösung und Einbettung des externen Additivs mit großem Durchmesser unterdrückt und eine hohe Transferierbarkeit langfristig erhalten werden.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Durch das Erreichen eines Halbeinbettens eines externen Additivs mit großem Durchmesser ermöglicht die Erfindung in der JP 2009 - 036 980 A die Unterdrückung von Migration und Ablösung des externen Additivs mit großem Durchmesser und ermöglicht daher das langfristige Erhalten des Abstandshaltereffekts. Es wurde jedoch festgestellt, dass das Einbetten in der zweiten Hälfte des Haltbarkeitstests durch das Halbeinbetten beschleunigt wird.

**[0011]** Darüber hinaus unterdrückt die Verwendung eines halbkugelförmigen äußeren Additivs mit großem Durchmesser gemäß JP 2008 - 257 217 A die Migration und das Einbetten des äußeren Additivs mit großem Durchmesser und ermöglicht so das langfristige Erhalten des Abstandshaltereffekts. Es wurde jedoch festgestellt, dass es problematisch ist, mit dieser Methode eine gleichmäßige Immobilisierung des externen Additivs mit großem Durchmesser auf der Tonerteilchenoberfläche zu erreichen, und dass infolgedessen die Aufrechterhaltung des den Transfereffizienz verbessernden Effekts zur weiteren Verlängerung der Lebensdauer problematisch ist.

**[0012]** Mit sowohl JP 2009 - 036 980 A als auch JP 2008 - 257 217 A wurde auch festgestellt, dass ein Problem mit der Gleichmäßigkeit der Immobilisierung des externen Additivs mit großem Durchmesser durch die Verwendung von trockener externer Zugabe auftritt. So kann im Falle der JP 2009 - 036 980 A die Migration und Ablösung nicht vollständig unterdrückt werden und es kann zu einer Kontamination der Elemente durch das abgelöste externe Additiv mit großem Durchmesser kommen. Die Kontamination der Elemente wird auch bei der JP 2008 - 257 217 A erzeugt, da das Auftreten von Migration und Ablösung erleichtert wird, wenn der überstehende Abschnitt der halbkugelförmigen Form der Tonerteilchenoberfläche zugewandt ist.

**[0013]** Mit der JP 2001 - 075 304 A hingegen wurde eine hohe Transferierbarkeit aufgrund einer unzureichenden Beschichtung durch die Siliciumverbindung aufgrund einer unzureichenden Menge an Abscheidung der Silanverbindung auf der Tonerteilchenoberfläche nicht erreicht.

**[0014]** Mit der JP 2017 - 138 462 A wurde festgestellt, dass, da es sich bei dem verwendeten externen Additiv mit großem Durchmesser um eine Kugel handelt, die vom Toner in der Normalenrichtung empfangene Last am Ende an einem einzigen Punkt auf dem externen Additiv mit großem Durchmesser konzentriert wird und ein Problem in Bezug auf die Fähigkeit entsteht, einem Einbetten zu widerstehen. Dies ist daher unbefriedigend, um eine weitere Erhöhungen der Lebensdauer zu erzielen.

**[0015]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Lösung dieser Probleme. Das heißt, die vorliegende Erfindung stellt einen Toner bereit, der eine hohe Transferierbarkeit vorweist und auch bei Langzeitgebrauch beständig gegenüber Veränderungen ist und somit eine hohe Transferierbarkeit beibehält.

**[0016]** Als Ergebnis intensiver Untersuchungen entdeckten die vorliegenden Erfinder, dass ein Toner, der die oben genannten Probleme löst, durch das Bilden von überstehenden Abschnitten auf der Tonerteilchenoberfläche und durch das Steuern der Form dieser überstehenden Abschnitte erhalten wird.

**[0017]** Somit bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das ein Tonerbasisteilchen und ein Organosiliciumpolymer auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens enthält, wobei das Organosiliciumpolymer die durch die folgende Formel (1) angegebene Struktur aufweist; das Organosiliciumpolymer überstehende Abschnitte (engl. protruded portions) auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens bildet; und

in einem flachen Bild, das durch Beobachten des Tonerquerschnitts mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop STEM, Zeichnen einer Linie entlang des Umfangs der Tonerbasisteilchenoberfläche und Umwandeln basierend auf dieser Linie entlang des Umfangs bereitgestellt wird, und wobei davon ausgegangen wird, dass die Länge der Linie entlang des Umfangs für ein Segment, wo ein überstehender Abschnitt und das Tonerbasisteilchen eine kontinuierliche Grenzfläche (engl. interface) bilden, als Überstand-Breite  $w$  genommen wird, dass die maximale Länge eines überstehenden Abschnitts in der Richtung senkrecht zur Überstand-Breite  $w$  als Überstand-Durchmesser  $D$  genommen wird und dass die Länge in dem Liniensegment, das den Überstand-Durchmesser  $D$  bildet, von der Spitze eines überstehenden Abschnitts bis zur Linie entlang des Umfangs als Überstand-Höhe  $H$  genommen wird, der numerische Anteil  $P(D/w)$ , in überstehenden Abschnitten mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm, von überstehenden Abschnitten mit einem Verhältnis  $D/w$  des Überstand-Durchmessers  $D$  zur Überstand-Breite  $w$  von 0,33 bis 0,80, zumindest 70% nach Anzahl beträgt.

$R-SiO_{3/2}$  (1)

**[0018]** In der Formel stellt R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe dar.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung kann damit einen Toner bereitstellen, der eine hohe Transferierbarkeit vorweist und auch bei Langzeitgebrauch beständig gegenüber Veränderungen ist und somit eine hohe Transferierbarkeit beibehält.

**[0020]** Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden sich aus der folgenden Beschreibung exemplarischer Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen ergeben.

#### Figurenliste

**Fig. 1** ist ein schematisches Diagramm eines Tonerquerschnitts, wie mit einem STEM beobachtet;

**Fig. 2** ist ein schematisches Diagramm, das eine Methodik zum Messen der Überstand-Form auf dem Toner zeigt;

**Fig. 3** ist ein schematisches Diagramm, das eine Methodik zum Messen der Überstand-Form auf dem Toner zeigt; und

**Fig. 4** ist ein schematisches Diagramm, das eine Methodik zum Messen der Überstand-Form auf dem Toner zeigt.

#### Beschreibung der Ausführungsformen

**[0021]** Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf oder durch die folgenden Ausführungsformen beschränkt.

**[0022]** Sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, beziehen sich die Ausdrücke „von XX bis YY“ und „XX bis YY“, die numerische Wertebereiche darstellen, in der vorliegenden Erfindung auf numerische Wertebereiche, die die untere und obere Grenze, die die Endpunkte sind, beinhalten.

**[0023]** Der Toner gemäß der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das ein Tonerbasisteilchen und ein Organosiliciumpolymer auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens enthält, wobei

das Organosiliciumpolymer die durch die folgende Formel (1) angegebene Struktur aufweist;

das Organosiliciumpolymer überstehende Abschnitte auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens bildet; und in einem flachen Bild, das durch Beobachten des Tonerquerschnitts mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop STEM, Zeichnen einer Linie entlang des Umfangs der Tonerbasisteilchenoberfläche und Umwandeln basierend auf dieser Linie entlang des Umfangs bereitgestellt wird, und

wobei davon ausgegangen wird, dass die Länge der Linie entlang des Umfangs für ein Segment, wo ein überstehender Abschnitt und das Tonerbasisteilchen eine kontinuierliche Grenzfläche bilden, als Überstand-Breite  $w$  genommen wird, dass die maximale Länge eines überstehenden Abschnitts in der Richtung senkrecht zur Überstand-Breite  $w$  als Überstand-Durchmesser  $D$  genommen wird und dass die Länge in dem Liniensegment, das den Überstand-Durchmesser  $D$  bildet, von der Spitze eines überstehenden Abschnitts bis zur Linie entlang des Umfangs als Überstand-Höhe  $H$  genommen wird,

der numerische Anteil  $P(D/w)$ , in überstehenden Abschnitten mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm, von überstehenden Abschnitten mit einem Verhältnis  $D/w$  des Überstand-Durchmessers  $D$  zur Überstand-Breite  $w$  von 0,33 bis 0,80, zumindest 70% nach Anzahl beträgt.



**[0024]** In der Formel stellt  $R$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe dar.

**[0025]** Die oben genannten Bedingungen und Anforderungen werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

**[0026]** Der Toner gemäß der vorliegenden Erfindung weist auf der Tonerteilchenoberfläche überstehende Abschnitte auf, die ein Organosiliciumpolymer enthalten. Diese überstehenden Abschnitte sind in Oberflächenkontakt mit der Oberfläche des Tonerbasisteilchens eingestellt. Es ist zu erwarten, dass dieser Oberflächenkontakt einen erheblichen hemmenden Einfluss auf die Migration, Ablösung und Einbettung der überstehenden Abschnitte hat. STEM-Beobachtungen des Tonerquerschnitts wurden durchgeführt, um den Grad des Oberflächenkontakts zu zeigen. **Fig. 1** bis **Fig. 4** stellen schematische Diagramme dieser überstehenden Abschnitte auf einem Tonerteilchen bereit.

**[0027]** Die in **Fig. 1** angegebene 1 ist ein STEM-Bild. Dieses Bild zeigt etwa einen viertel Abschnitt eines Tonerteilchens, wobei 2 ein Tonerbasisteilchen ist, 3 die Oberfläche des Tonerbasisteilchens ist und 4 ein überstehender Abschnitt ist. In **Fig. 2** bis **Fig. 4** ist 5 die Überstand-Breite  $w$ , ist 6 der Überstand-Durchmesser  $D$  und ist 7 die Überstand-Höhe  $H$ .

**[0028]** Ein Bild des Tonerquerschnitts wird beobachtet und es wird eine Linie entlang des Umfangs der Oberfläche des Tonerbasisteilchens gezogen. Die Umwandlung in ein flaches Bild erfolgt basierend auf dieser Linie entlang des Umfangs. In diesem flachen Bild wird die Überstand-Breite  $w$  als die Länge der Linie entlang des Umfangs des Segments angenommen, wo ein überstehender Abschnitt und das Tonerbasisteilchen eine kontinuierliche Grenzfläche bilden. Der Überstand-Durchmesser  $D$  wird als die maximale Länge eines überstehenden Abschnitts in der Richtung senkrecht zur Überstand-Breite  $w$  angenommen und die Überstand-Höhe  $H$  wird als die Länge in dem Liniensegment, das den Überstand-Durchmesser  $D$  bildet, von der Spitze des überstehenden Abschnitts bis zur Linie entlang des Umfangs angenommen.

**[0029]** Der Überstand-Durchmesser  $D$  und die Überstand-Höhe  $H$  sind in **Fig. 2** und **Fig. 4** gleich, während der Überstand-Durchmesser  $D$  in **Fig. 3** größer ist als die Überstand-Höhe  $H$ .

**[0030]** **Fig. 4** stellt schematisch den immobilisierten Zustand für ein Teilchen dar, das einem schüsselförmigen Teilchen ähnelt, in dem der zentrale Teil eines halbkugelförmigen Teilchens ausgespart ist, wie durch Zerkleinern und Teilen eines hohlen Teilchens erhalten. In **Fig. 4** ist die Überstand-Breite  $w$  die Summe der Längen der Organosiliciumverbindung in Kontakt mit der Oberfläche des Tonerbasisteilchens. Die Überstand-Breite  $w$  in **Fig. 4** ist somit die Summe aus  $W_1$  und  $W_2$ .

**[0031]** Es wurde entdeckt, dass die überstehenden Abschnitte beständig gegenüber Migration, Ablösung und Einbettung sind, wenn die Überstand-Form für die überstehenden Abschnitte der Organosiliciumverbindung basierend auf den oben genannten Definitionen das Verhältnis  $D/w$  des Überstand-Durchmessers  $D$  zur Überstand-Breite  $w$  von 0,33 bis 0,80 aufweist. Das heißt, es wurde entdeckt, dass eine ausgezeichnete Transferierbarkeit, die einer Verlängerung der Lebensdauer standhält, vorgewiesen wird, wenn der numerische Anteil  $P(D/w)$ , für überstehende Abschnitte mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm, von überstehenden Abschnitten mit einem Verhältnis  $D/w$  von 0,33 bis 0,80, zumindest 70% nach Anzahl beträgt.

**[0032]** Es wird angenommen, dass die Transferierbarkeit durch die Erzeugung eines Abstandshaltereffekts zwischen der Tonerbasisteilchenoberfläche und dem Transfererelement aufgrund von überstehenden Abschnitten von zumindest 40 nm verbessert wird. Andererseits wird angenommen, dass ein signifikanter hemmender Effekt auf die Migration, Ablösung und Einbettung während einer Haltbarkeitsbeurteilung auftritt, aufgrund von überstehenden Abschnitten, die nicht mehr als 300 nm betragen.

**[0033]** Es wurde festgestellt, dass, wenn der numerische Anteil  $P(D/w)$  zumindest 70% nach Anzahl für den Anteil für überstehende Abschnitte von 40 nm bis 300 nm beträgt, während des Haltbarkeitstests auch eine starke hemmende Wirkung auf die Kontamination der Elemente gezeigt wird, während die Transferierbarkeit erhalten bleibt.  $P(D/w)$  ist bevorzugt zumindest 75% nach Anzahl und ist stärker bevorzugt zumindest 80% nach Anzahl. Während es keine besondere Beschränkung der Obergrenze gibt, ist sie bevorzugt nicht mehr als 99% nach Anzahl und ist stärker bevorzugt nicht mehr als 98% nach Anzahl.

**[0034]** Darüber hinaus wird bei der Beobachtung des Tonerquerschnitts unter Verwendung eines Rastertransmissionselektronenmikroskops STEM unter der Annahme, dass die Breite des flachen Bildes (Länge der Linie entlang des Umfangs der Tonerbasisteilchenoberfläche) als Umfangslänge  $L$  genommen wird und die Summe der Überstand-Breiten  $w$  der überstehenden Abschnitte mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm der im flachen Bild vorhandenen überstehenden Abschnitte des Organosiliciumpolymers als  $\Sigma w$  genommen wird,  $\Sigma w/L$  bevorzugt von 0,30 bis 0,90.

**[0035]** Eine bessere Transferierbarkeit und eine bessere hemmende Wirkung auf die Kontamination der Elemente wird erreicht, wenn  $\Sigma w/L$  zumindest 0,30 beträgt, und eine überlegene Transferierbarkeit wird erreicht, wenn  $\Sigma w/L$  nicht mehr als 0,90 beträgt.  $\Sigma w/L$  ist stärker bevorzugt von 0,45 bis 0,80.

**[0036]** Das Fixierverhältnis des Organosiliciumpolymers für den Toner beträgt bevorzugt zumindest 80 Massen-%. Ein Fixierverhältnis von zumindest 80 Massen-% ermöglicht eine bessere Beständigkeit der Transferierbarkeit und hemmende Wirkung auf die Kontamination der Elemente bei längerem Gebrauch. Das Fixierverhältnis beträgt bevorzugt zumindest 90 Massen-% und noch stärker bevorzugt zumindest 95 Massen-%. Die Obergrenze ist hingegen nicht besonders beschränkt, beträgt aber bevorzugt nicht mehr als 99 Massen-% und beträgt stärker bevorzugt nicht mehr als 98 Massen-%. Dieses Fixierverhältnis kann beispielsweise durch folgende Faktoren während der Zugabe und Polymerisation der Organosiliciumverbindung gesteuert werden: Zugabeverhältnis der Organosiliciumverbindung, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, pH-Wert während der Reaktion und Zeitpunkt der pH-Einstellung.

**[0037]** Darüber hinaus ist H80 unter dem Gesichtspunkt einer noch besseren Transferierbarkeit bevorzugt zumindest 65 nm, wobei, wenn eine kumulative Verteilung der Überstand-Höhe H für die überstehenden Abschnitte mit einer Überstand-Höhe H von 40 nm bis 300 nm erstellt wird, H80 die Überstand-Höhe ist, die 80% nach Anzahl für die Kumulation der Überstand-Höhe H von der kleinen Seite entspricht. Zumindest 75 nm sind stärker bevorzugt. Die Obergrenze ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber bevorzugt nicht mehr als 120 nm und beträgt stärker bevorzugt nicht mehr als 100 nm.

**[0038]** Der zahlengemittelte Durchmesser für den Überstand-Durchmesser R beträgt bevorzugt 20 nm bis 80 nm, wobei der Überstand-Durchmesser R der maximale Durchmesser des überstehenden Abschnitts aus Organosiliciumpolymer unter Beobachtung des Toners mit einem Rasterelektronenmikroskop REM ist. Von 35 nm bis 60 nm ist stärker bevorzugt. Das Auftreten von Kontamination von Elementen wird in diesem Bereich verhindert.

**[0039]** Der Toner enthält ein Organosiliciumpolymer mit der durch die folgende Formel (1) angegebenen Struktur.



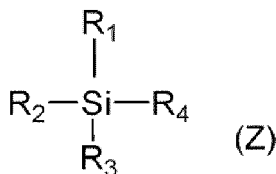
(In der Formel stellt R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe dar.)

**[0040]** In dem Organosiliciumpolymer mit der durch die Formel (1) dargestellten Struktur ist eine der vier Valenzen des Si-Atoms an R gebunden und die restlichen drei sind an ein O-Atom gebunden. Das O-Atom befindet sich in einem Zustand, in dem seine beiden Valenzen jeweils an Si gebunden sind, wodurch eine Siloxanbindung (Si-O-Si) entsteht. Betrachtet man das Si-Atom und das O-Atom auf der Ebene des Organosiliciumpolymers, so werden sie durch  $-\text{SiO}_{3/2}$  dargestellt, da für zwei Si-Atome drei O-Atome vorhanden sind. Es wird angenommen, dass die  $-\text{SiO}_{3/2}$  Struktur dieses Organosiliciumpolymers ähnliche Eigenschaften wie Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) aufweist, das aus einer Vielzahl von Siloxanbindungen besteht.

**[0041]** Das R in der durch die Formel (1) angegebenen Unterkonstruktion ist bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und ist stärker bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

**[0042]** Bevorzugte Beispiele für die Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind die Methylgruppe, die Ethylgruppe und die Propylgruppe. R ist stärker bevorzugt die Methylgruppe.

**[0043]** Das Organosiliciumpolymer ist bevorzugt ein Kondensationspolymer aus einer Organosiliciumverbindung mit der durch die folgende Formel (Z) angegebenen Struktur.



(In Formel (Z) stellt  $\text{R}_1$  eine Kohlenwasserstoffgruppe (bevorzugt eine Alkylgruppe) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dar, und  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  stellen jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Acetoxygruppe oder eine Alkoxygruppe dar.)

**[0044]**  $\text{R}_1$  ist bevorzugt eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und ist stärker bevorzugt die Methylgruppe.

**[0045]**  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  stellen jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Acetoxygruppe oder eine Alkoxygruppe dar (im Folgenden auch als eine reaktive Gruppe bezeichnet). Diese reaktiven Gruppen unterziehen sich einer Hydrolyse, Additionspolymerisation und Kondensationspolymerisation, wodurch eine vernetzte Struktur entsteht.

**[0046]** Die Hydrolyse verläuft bei Raumtemperatur schonend, und aus Sicht des Abscheidungsverhaltens auf die Oberfläche des Tonerbasisteilchens ist eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffen bevorzugt, wobei die Methoxygruppe und die Ethoxygruppe sind stärker bevorzugt.

**[0047]** Die Hydrolyse, Additionspolymerisation und Kondensationspolymerisation von  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  kann unter Verwendung der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit, des Reaktionslösungsmittels und des pH-Wertes gesteuert werden. Eine einzelne Organosiliciumverbindung mit drei reaktiven Gruppen ( $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$ ) im individuellen Molekül, mit Ausnahme von  $R_1$  in der oben angegebenen Formel (Z), (im Folgenden auch als trifunktionelles Silan bezeichnet), oder eine Kombination aus einer Vielzahl solcher Organosiliciumverbindungen kann verwendet werden, um das in der vorliegenden Erfindung verwendete Organosiliciumpolymer zu erhalten.

**[0048]** Die Folgenden sind Beispiele für Verbindungen mit der Formel (Z):

trifunktionelle Methylsilane, wie etwa Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyl-diethoxymethoxysilan, Methylethoxydimethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Methylmethoxydichlorsilan, Methylethoxydichlorsilan, Methyl-dimethoxychlor-silan, Methylmethoxyethoxychlor-silan, Methyl-diethoxychlor-silan, Methyl-triacetoxysilan, Methyl-diacetoxymethoxysilan, Methyl-diacetoxyethoxysilan, Methyl-acetoxydimethoxy-silan, Methyl-acetoxymethoxyethoxysilan, Methyl-acetoxydiethoxysilan, Methyl-trihydroxysilan, Methyl-methoxydihydroxysilan, Methylethoxydihydroxysilan, Methyl-dimethoxyhydroxysilan, Methylethoxymethoxyhydroxysilan und Methyl-diethoxyhydroxysilan;

trifunktionelle Silane, wie etwa Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Ethyltrichlorsilan, Ethyltriacetoxysilan, Ethyltrihydroxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Propyltrichlorsilan, Propyltriacetoxysilan, Propyltrihydroxysilan, Butyltrimethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Butyltrichlorsilan, Butyltriacetoxysilan, Butyltrihydroxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Hexyltrichlorsilan, Hexyltriacetoxysilan und Hexyltrihydroxysilan; und

trifunktionelle Phenylsilane, wie etwa Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltrichlorsilan, Phenyltriacetoxysilan und Phenyltrihydroxysilan.

**[0049]** Soweit der Effekt der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird, kann ein Organosiliciumpolymer verwendet werden, das unter Verwendung der folgenden in Kombination mit der Organosiliciumverbindung mit der durch die Formel (Z) angegebenen Struktur erhalten wird: eine Organosiliciumverbindung mit vier reaktiven Gruppen in jedem Molekül (tetrafunktionelles Silan), eine Organosiliciumverbindung mit zwei reaktiven Gruppen in jedem Molekül (difunktionelles Silan) oder eine Organosiliciumverbindung mit einer reaktiven Gruppe (monofunktionelles Silan). Beispiele dafür sind wie folgt:

Dimethyl-diethoxysilan, Tetraethoxysilan, Hexamethyldisilazan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan und 3-(2-Aminoethyl)aminopropyltriethoxysilan, und trifunktionelle Vinylsilane, wie etwa Vinyltriisocyanatosilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl-diethoxymethoxysilan, Vinyl-ethoxydimethoxysilan, Vinyl-ethoxydihydroxysilan, Vinyl-dimethoxyhydroxysilan, Vinyl-ethoxymethoxyhydroxysilan und Vinyl-diethoxyhydroxysilan.

**[0050]** Der Gehalt des Organosiliciumpolymers im Tonerteilchen ist bevorzugt von 1,0 Massen-% bis 10,0 Massen-%.

**[0051]** Das folgende ist ein Beispiel für ein bevorzugtes Verfahren zum Bilden der wie oben beschriebenen Überstand-Form auf der Tonerteilchenoberfläche: Dispergieren eines Tonerbasisteilchens in einem wässrigen Medium, um eine Tonerbasisteilchendispersion zu erhalten, und dann Zugeben der Organosiliciumverbindung und Herbeiführen der Bildung der Überstand-Form, um eine Tonerteilchendispersion zu erhalten.

**[0052]** Die Feststoffanteils-Konzentration in der Tonerbasisteilchendispersion auf wird bevorzugt auf von 25 Massen-% bis 50 Massen-% eingestellt. Die Temperatur der Tonerbasisteilchendispersion wird bevorzugt im Voraus auf zumindest 35°C eingestellt. Darüber hinaus wird der pH-Wert der Tonerbasisteilchendispersion bevorzugt auf einen pH-Wert eingestellt, der das Voranschreiten der Kondensation durch die Organosiliciumverbindung verhindert. Da der pH-Wert, der das Voranschreiten der Kondensation durch die Organosiliciumverbindung verhindert, mit der jeweiligen Substanz variiert, wird innerhalb von  $\pm 0,5$  auf den pH-Wert zentriert, bei dem die Reaktion am stärksten verhindert wird.

**[0053]** Die Verwendung einer Organosiliciumverbindung, die einer Hydrolysebehandlung unterzogen wurde, ist bevorzugt. So kann beispielsweise die Hydrolyse vorab in einem separaten Gefäß als Vorbehandlung für die Organosiliciumverbindung durchgeführt werden. Die Ladungskonzentration für die Hydrolyse, bei der 100 Massenteile für die Menge der Organosiliciumverbindung verwendet werden, beträgt bevorzugt von 40 Massenteile bis 500 Massenteile und stärker bevorzugt 100 Massenteile bis 400 Massenteile an Wasser, von dem die ionische Fraktion entfernt wurde, z.B. deionisiertes Wasser oder RO-Wasser. Die Bedingungen während

der Hydrolyse sind bevorzugt ein pH-Wert von 2 bis 7, eine Temperatur von 15°C bis 80°C und eine Zeit von 30 bis 600 Minuten.

**[0054]** Die resultierende Hydrolyselösung wird mit der Tonerbasisteilchendispersion gemischt und auf einen für die Kondensation geeigneten pH-Wert eingestellt (bevorzugt 6 bis 12 oder 1 bis 3 und stärker bevorzugt 8 bis 12). Die Bildung der Überstand-Form wird erleichtert, indem die Menge der Hydrolyselösung auf 5,0 Massenteile bis 30,0 Massenteile der Organosiliciumverbindung pro 100 Massenteile des Tonerbasisteilchens eingestellt wird. Die Kondensationstemperatur und -zeit während der Bildung der Überstand-Form werden bevorzugt für 60 Minuten bis 72 Stunden bei 35°C bis 99°C gehalten.

**[0055]** Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt bevorzugt in zwei Stufen unter Berücksichtigung der Kontrolle der Überstand-Form auf der Tonerteilchenoberfläche. Die Überstand-Form auf der Tonerteilchenoberfläche kann durch Ausführen von Kondensation der Organosiliciumverbindung mit geeigneter Einstellung der Haltezeit vor der Einstellung des pH-Wertes und der Haltezeit vor der Einstellung des pH-Wertes in der zweiten Stufe kontrolliert werden. So wird beispielsweise bevorzugt ein Halten für 0,5 Stunden bis 1,5 Stunden bei einem pH-Wert von 4,0 bis 6,0 ausgeführt, gefolgt von Halten für 3,0 Stunden bis 5,0 Stunden bei einem pH-Wert von 8,0 bis 11,0. Die Überstand-Form kann auch durch Einstellen der Kondensationstemperatur für die Organosiliciumverbindung im Bereich von 35°C bis 80°C gesteuert werden.

**[0056]** So kann beispielsweise die Überstand-Breite  $w$  unter Verwendung von z.B. der Zugabemenge der Organosiliciumverbindung, der Reaktionstemperatur, des Reaktions-pH-Wertes in der ersten Stufe und der Reaktionszeit gesteuert werden. So nimmt beispielsweise die Überstand-Breite tendenziell mit zunehmender Reaktionszeit in der ersten Stufe zu.

**[0057]** Der Überstand-Durchmesser  $D$  und die Überstand-Höhe  $H$  können durch z.B. die Zugabemenge des Organosiliciumpolymers, die Reaktionstemperatur und den pH-Wert der zweiten Stufe gesteuert werden. So nehmen beispielsweise der Überstand-Durchmesser  $D$  und die Überstand-Höhe  $H$  tendenziell dazu, wenn der Reaktions-pH-Wert in der zweiten Stufe ansteigt.

**[0058]** Im Folgenden werden spezifische Tonerherstellungsverfahren beschrieben, die jedoch nicht als eine Einschränkung auf oder durch diese gedacht sind.

**[0059]** Bevorzugt wird das Tonerbasisteilchen in einem wässrigen Medium hergestellt und die Organosiliciumpolymer-enthaltenden überstehenden Abschnitte werden auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens gebildet.

**[0060]** Das Suspensionspolymerisationsverfahren, das Lösungssuspensionsverfahren und das Emulsionsaggregationsverfahren sind bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Tonerbasisteilchen, wobei die Suspensionspolymerisation darunter stärker bevorzugt ist. Das Suspensionspolymerisationsverfahren erleichtert eine gleichmäßige Abscheidung des Organosiliciumpolymers auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens, unterstützt eine ausgezeichnete Anhaftung durch das Organosiliciumpolymers und stellt eine ausgezeichnete Umgebungsstabilität, eine ausgezeichnete Unterdrückung von Ladungsinversionskomponenten und eine ausgezeichnete Beständigkeit der vorhergehenden bei Langzeitgebrauch. Das Suspensionspolymerisationsverfahren wird im Folgenden näher beschrieben.

**[0061]** Das Tonerbasisteilchen wird im Suspensionspolymerisationsverfahren erhalten, indem in einem wässrigen Medium eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung granuliert wird, die polymerisierbares Monomer enthält, das ein Bindemittelharz erzeugen kann, sowie optionale Additive, wie etwa Färbemittel, und dann das in der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung vorhandene polymerisierbare Monomer polymerisiert wird.

**[0062]** Die polymerisierbare Monomerzusammensetzung kann auch optional ein Trennmittel sowie andere Harze enthalten. Nach Abschluss des Polymerisationsschrittes können die hergestellten Teilchen gewaschen und durch Filtration mit bekannten Methoden zurückgewonnen werden. Die Temperatur kann in der zweiten Hälfte des Polymerisationsschrittes erhöht werden. Um nicht reagiertes polymerisierbares Monomer und Sekundärprodukte zu entfernen, kann ein Teil des Dispersionsmediums auch in der zweiten Hälfte des Polymerisationsschrittes oder nach Abschluss des Polymerisationsschrittes aus dem Reaktionssystem destilliert werden.

**[0063]** Bevorzugt werden die überstehenden Abschnitte des Organosiliciumpolymers unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens und dem dadurch erhaltenen Tonerbasisteilchen gebildet.

**[0064]** Im Toner kann ein Trennmittel verwendet werden. Dieses Trennmittel kann anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht werden:

Wachse auf Erdölbasis, wie etwa Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse und Petrolatum, und Derivate davon; Montanwachs und Derivate davon; nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellte Kohlenwasserstoffwachse und Derivate davon; Polyolefinwachse, wie etwa Polyethylen und Polypropylen, und Derivate davon; natürliche Wachse, wie etwa Carnaubawachs und Candelillawachs und deren Derivate; höhere aliphatische Alkohole; Fettsäuren, wie etwa Stearinsäure und Palmitinsäure und deren Säureamide, Ester und Ketone; hydriertes Rizinusöl und deren Derivate; sowie Pflanzenwachse, tierische Wachse und Silikonharze.

**[0065]** Zu den Derivaten gehören Oxide sowie Blockcopolymere und Pfropfmodifikationen mit Vinylmonomeren. Ein einzelnes Trennmittel kann verwendet werden, oder eine Mischung aus einer Vielzahl von Trennmitteln kann verwendet werden.

**[0066]** Der Trennmittelgehalt, bezogen auf 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder des polymerisierbaren Monomers, das das Bindemittelharz herstellt, beträgt bevorzugt von 2,0 Massenteile bis 30,0 Massenteile.

**[0067]** So können beispielsweise die folgenden Harze als das andere Harze verwendet werden:

Homopolymere von Styrol oder ein Derivat davon, z.B. Polystyrol und Polyvinyltoluol; Styrolcopolymere, wie etwa Styrol-Propylen-Copolymer, Styrol-Vinyltoluol-Copolymer, Styrol-Vinylnaphthalin-Copolymer, Styrol-Methylacrylat-Copolymer, Styrol-Ethylacrylat-Copolymer, Styrol-Butylacrylat-Copolymer, Styrol-Octylacrylat-Copolymer, Styrol-Dimethylaminoethylacrylat-Copolymer, Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer, Styrol-Ethylmethacrylat-Copolymer, Styrol-Butylmethacrylat-Copolymer, Styrol-Dimethylaminoethylmethacrylat, Styrol-Vinylmethanol-Copolymer, Styrol-Vinylethylether-Copolymer, Styrol-Vinylmethylketon-Copolymer, Styrol-Butadien-Copolymer, Styrol-Isopren-Copolymer, Styrol-Maleinsäure-Copolymer und Styrol-Maleatester-Copolymer; sowie Polymethylmethacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyvinylacetat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylbutyral, Silikonharze, Polyesterharze, Polyamidharze, Epoxidharze, Polyacrylharze, Kolophonium, modifiziertes Kolophonium, Terpenharze, Phenolharze, aliphatische Kohlenwasserstoffharze, alicyclische Kohlenwasserstoffharze und aromatische Erdölharze. Ein einzelnes davon kann verwendet werden, oder es kann eine Mischung aus mehreren verwendet werden.

**[0068]** Die folgenden polymerisierbaren Vinylmonomere sind vorteilhafte Beispiele für das polymerisierbare Monomer:

Styrol; Styrolerivate, wie etwa  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\beta$ -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, p-n-Butylstyrol, p-tert-Butylstyrol, p-n-Hexylstyrol, p-n-Octylstyrol, p-n-Nonylstyrol, p-n-Decylstyrol, p-n-Dodecylstyrol, p-Methoxystyrol und p-Phenylstyrol; polymerisierbare Acrylmonomere, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Cyclohexylacrylat, Benzylacrylat, Dimethylphosphat-Ethylacrylat, Diethylphosphat-Ethylacrylat, Dibutylphosphat-Ethylacrylat und 2-Benzoyloxyethylacrylat; polymerisierbare Methacrylmonomere, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, n-Amylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylmethacrylat, Diethylphosphatmethacrylat und Dibutylphosphatethylmethacrylat; aliphatische Methylen-Monocarbonsäureester; Vinylester, wie etwa Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Vinylbutyrat und Vinylformiat; Vinylether, wie etwa Vinylmethylether, Vinylethylether und Vinylisobutylether; sowie Vinylmethylketon, Vinylhexylketon und Vinylisopropylketon.

**[0069]** Unter diesen Vinylmonomeren sind Styrol, Styrolerivate, polymerisierbare Acrylmonomere und polymerisierbare Methacrylmonomere bevorzugt.

**[0070]** Ein Polymerisationsinitiator kann der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers zugesetzt werden. Nachfolgend sind Beispiele für den Polymerisationsinitiator aufgeführt:

Azo- und Diazopolymerisationsinitiatoren, wie etwa 2,2'-Azobis(2,4-divaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril und Azobisisobutyronitril; und Peroxidpolymerisationsinitiatoren, wie etwa Benzoylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Diisopropylperoxyperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und Lauroylperoxid.

**[0071]** Diese Polymerisationsinitiatoren werden bevorzugt bei 0,5 Massenteilen zu 30,0 Massenteilen pro 100 Massenteile des polymerisierbaren Monomers zugegeben, und ein einzelner Polymerisationsinitiator kann verwendet werden oder eine Vielzahl kann in Kombination verwendet werden.

**[0072]** Ein Kettentransfermittel kann der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers zugesetzt werden, um das Molekulargewicht des Bindemittelharzes, das das Tonerbasisteilchen bildet, zu steuern. Die bevorzugte Zugabemenge beträgt 0,001 Massenteile bis 15,000 Massenteile pro 100 Massenteile des polymerisierbaren Monomers.

**[0073]** Ein Vernetzungsmittel kann der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers zugesetzt werden, um das Molekulargewicht des Bindemittelharzes, das das Tonerbasisteilchen bildet, zu steuern. Die Folgenden sind Beispiele:

Divinylbenzol, Bis(4-acryloxypolyethoxyphenyl)propan, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, die Diacrylate von Polyethylenglykol #200, #400 und #600, Dipropylenglykoldiacrylat, Polypropylenglykoldiacrylat, Polyester-Typ Diacrylate (MANDA, Nippon Kayaku Co., Ltd.) und Vernetzungsmittel, die durch die Änderung des Acrylats im vorhergehenden zu Methacrylat bereitgestellt werden.

**[0074]** Polyfunktionelle Vernetzungsmonomere können anhand folgender Beispiele veranschaulicht werden: Pentaerythritoltriacyrylat, Trimethylolethantriacyrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Tetramethylolmethantetraacyrylat, Oligoesteracrylate und deren Methacrylate, 2,2-Bis(4-methacryloxy.polyethoxyphenyl.)propan, Diacrylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triallyltrimellitat und Diallylchlorendat.

**[0075]** Die bevorzugte Zugabemenge beträgt 0,001 Massenteile bis 15,000 Massenteile pro 100 Massenteile des polymerisierbaren Monomers.

**[0076]** Wenn das bei der vorgenannten Suspensionspolymerisation verwendete Medium ein wässriges Medium ist, kann das Folgende als Dispersionsstabilisator für die Teilchen der polymerisierbaren Monomerezusammensetzung verwendet werden:

Tricalciumphosphat, Magnesiumphosphat, Zinkphosphat, Aluminiumphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciummetasilikat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bentonit, Silica und Aluminiumoxid.

**[0077]** Beispiele für organische Dispergiermittel sind: Polyvinylalkohol, Gelatine, Methylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Ethylcellulose, das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose und Stärke.

**[0078]** Es kann auch ein handelsübliches nichtionisches, anionisches oder kationisches Tensid verwendet werden. Diese Tenside werden anhand folgender Beispiele veranschaulicht: Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat, Natriumpentadecylsulfat, Natriumoctylsulfat, Natriumoleat, Natriumlaurat und Kaliumstearat.

**[0079]** Ein Färbemittel kann im Toner verwendet werden; es gibt keine besonderen Einschränkungen für das Färbemittel und es können bekannte Färbemittel verwendet werden.

**[0080]** Der Färbemittelgehalt pro 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder des polymerisierbaren Monomers, das das Bindemittelharz herstellen kann, beträgt bevorzugt von 3,0 Massenteile bis 15,0 Massenteile.

**[0081]** Ein Ladesteuerungsmittel kann während der Tonerherstellung verwendet werden, und ein bekanntes Ladesteuerungsmittel kann verwendet werden. Die Zugabemenge des Ladungssteuerungsmittels beträgt bevorzugt 0,01 Massenteile bis 10,00 Massenteile pro 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder polymerisierbaren Monomers.

**[0082]** Das Tonerteilchen als solches kann als ein Toner verwendet werden, oder irgendeines der verschiedenen organischen oder anorganischen Feinpulver kann extern dem Tonerteilchen zugegeben werden. Im Hinblick auf die Haltbarkeit, wenn zu den Tonerteilchen zugegeben, ist für dieses organische oder anorganische Feinpulver ein Teilchendurchmesser bevorzugt, der gleich oder kleiner als ein Zehntel des gewichtsgemittelten Teilchendurchmessers der Tonerteilchen ist.

**[0083]** Für das organische oder anorganische Feinpulver werden beispielsweise die folgenden verwendet.

(1) Fließfähigkeit verleihende Mittel: Silica, Aluminiumoxid, Titanoxid, Carbon Black und fluorierter Kohlenstoff.

(2) Schleifmittel: Metalloxide (z.B. Strontiumtitanat, Ceroxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Chromoxid), Nitride (z.B. Siliciumnitrid), Carbide (z.B. Siliciumcarbid), Metallsalze (z.B. Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat).

(3) Schmiermittel: Fluorharzpulver (z.B. Vinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen), Metallsalze von Fettsäuren (z.B. Zinkstearat, Kalziumstearat).

(4) Ladungssteuerungsteilchen: Metalloxide (z.B. Zinnoxid, Titanoxid, Zinkoxid, Silica, Aluminiumoxid), Carbon Black.

**[0084]** Das organische oder anorganische Feinpulver kann einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden, um die Tonerfließfähigkeit zu verbessern und eine gleichmäßigere Tonerladung zu gewährleisten. Das Behandlungsmittel für die Durchführung einer hydrophoben Behandlung des organischen oder anorganischen Feinpulvers kann durch nicht-modifizierte Siliconlacke, verschiedene modifizierte Siliconlacke, nicht-modifizierte Siliconöle, verschiedene modifizierte Siliconöle, Silanverbindungen, Silankupplungsmittel, andere Organosiliciumverbindungen als die vorstehenden und Organotitanverbindungen veranschaulicht werden. Ein einzelnes dieser Behandlungsmittel kann verwendet werden oder eine Vielzahl kann in Kombination verwendet werden.

**[0085]** Die mit der vorliegenden Erfindung involvierten Messverfahren werden im Folgenden beschrieben. Verfahren zur Beobachtung des Tonerquerschnitts mit Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM)

**[0086]** Der Tonerquerschnitt für die Beobachtung mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) wird wie folgt angefertigt.

**[0087]** Die Prozedur zur Anfertigung des Tonerquerschnitts wird im Folgenden beschrieben.

**[0088]** Der Toner wird zunächst in eine Einzelschicht auf einem Deckglas (quadratisches Deckglas, Quadrat Nr. 1, Matsunami Glass Ind., Ltd.) verstreut, und ein Os-Film (5 nm) und ein Naphthalinfilmm (20 nm) werden darauf als Schutzfilm mit einem Osmium-Plasma-Beschichter (OPC80T, Filgen, Inc.) ausgeführt.

**[0089]** D800 photohärtbares Harz (JEOL Ltd.) wird dann in ein PTFE-Rohr (Innendurchmesser 1,5 mm $\varnothing$   $\times$  Außendurchmesser  $\varnothing$ 3 mm  $\times$  3 mm) gefüllt, und das vorgenannte Deckglas wird vorsichtig mit dem Toner zugewandt auf das Rohr gelegt, um mit dem photohärtbaren Harz D800 in Kontakt zu kommen. Diese Anordnung wird belichtet und das Harz gehärtet, gefolgt von der Entfernung des Deckglases und des Rohres, um einen Harzzylinder herzustellen, in den der Toner auf der äußersten Oberflächenseite eingebettet ist.

**[0090]** Mit einem Ultraschall-Ultramikrotom (UC7, Leica) werden Querschnitte der Mitte des Toners erzeugt, indem von der obersten Seite des Harzzylinders mit einer Schnittgeschwindigkeit von 0,6 mm/s nur auf der Länge des Tonerradius geschnitten wird (z.B. 4,0  $\mu$ m, wenn der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) 8,0  $\mu$ m beträgt).

**[0091]** Dünnschliffproben des Tonerquerschnitts werden dann durch Schneiden mit einer Filmdicke von 100 nm hergestellt. Querschnitte der Mitte des Toners können durch das Schneiden gemäß diesem Verfahren erhalten werden.

**[0092]** Ein Bild wird unter Verwendung einer STEM-Sondengröße von 1 nm und einer Bildgröße von 1024  $\times$  1024 Pixeln aufgenommen. Das Bild wird aufgenommen, indem der Kontrast auf 1425 und die Helligkeit auf 3750 auf dem Detektorbedienfeld (detector control panel) für das Hellfeldbild eingestellt wird und der Kontrast auf 0,0, die Helligkeit auf 0,5 und das Gamma auf 1,00 auf dem Bildbedienfeld (image control panel) eingestellt wird. Die Bildvergrößerung beträgt das 100.000-fach, und die Bildaufnahme wird so durchgeführt, dass sie etwa zu einem Viertel bis zur Hälfte des Umfangs des Querschnitts für ein Tonerteilchen passt, wie in **Fig. 1** dargestellt.

**[0093]** Die Organosiliciumpolymer-enthaltenden überstehenden Abschnitte werden gemessen, indem das erhaltene Bild einer Bildverarbeitung unter Verwendung einer Bildverarbeitungssoftware unterzogen wird (Image J (verfügbar unter <https://imagej.nih.gov/ij/>)). Die Bildverarbeitung erfolgt an 30 STEM-Bildern.

**[0094]** Zuerst wird unter Verwendung des Linienzeichnungstools eine Linie entlang des Umfangs des Tonerbasisteilchens gezeichnet (auswählen von Segment Line in der Registerkarte Straight). In Bereichen, in denen

der überstehende Abschnitt des Organosiliciumpolymers in das Tonerbasisteilchen eingebettet ist, werden die Linien nahtlos verbunden, als ob diese Einbettung nicht stattgefunden hätte.

**[0095]** Die Umwandlung in ein flaches Bild erfolgt basierend auf dieser Linie (auswählen von Selection in der Registerkarte Edit und Umwandeln der Linienbreite in 500 Pixel unter Verwendung von Properties, dann auswählen von Selection in der Registerkarte Edit und Ausführen von Straightener). Unter Verwendung der oben beschriebenen Methodik werden die Überstand-Breite  $w$ , der Überstand-Durchmesser  $D$  und die Überstand-Höhe  $H$  an jeder einzelnen Stelle eines Organosiliciumpolymer-enthaltenden überstehenden Abschnitts im flachen Bild gemessen.  $P(D/w)$  wird aus den Messergebnissen der 30 STEM-Bilder berechnet. Zusätzlich wird die kumulative Verteilung der Überstand-Höhe  $H$  erzeugt und  $H80$  berechnet.

**[0096]** Darüber hinaus wird  $\Sigma w$  für die Summe der Überstand-Breiten  $w$  der überstehenden Abschnitte mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm verwendet, die im für die Bildanalyse verwendeten flachen Bild vorhanden sind, und die Umfangslänge  $L$  wird für die Breite des für die Bildverarbeitung verwendeten flachen Bildes verwendet. Diese Breite des flachen Bildes entspricht der Länge der Oberfläche des Tonerbasisteilchens im STEM-Bild.  $\Sigma w/L$  wird für ein einzelnes Bild berechnet und der arithmetische Mittelwert über die 30 STEM-Bilder wird verwendet.

**[0097]** Die Details der Messung der überstehenden Abschnitte sind wie in der vorhergehenden Beschreibung und in **Fig. 2** bis **Fig. 4** angegeben.

**[0098]** Die Messung wird durchgeführt, nachdem der Maßstab auf dem Bild mit Straight Line in der Registerkarte Straight in ImageJ überlagert wurde und die Länge des Maßstabes auf dem Bild unter Verwendung von Set Scale in der Registerkarte Analyse eingestellt wurde. Die Liniensegmente, die der Überstand-Breite  $w$  und der Überstand-Höhe  $H$  entsprechen, werden mit Straight Linie in der Registerkarte Straight gezeichnet, und die Messung kann unter Verwendung von Measure in der Registerkarte Analyse durchgeführt werden.

**[0099]** Verfahren zur Berechnung des durchschnittlichen Teilchendurchmessers von überstehenden Abschnitten unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM)

**[0100]** Das SEM-Beobachtungsverfahren ist wie folgt. Dieses wird mit dem Bild ausgeführt, das unter Verwendung eines ultrahochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop S-4800 von Hitachi (Hitachi High-Technologies Corporation) aufgenommen wurde. Die Bedingungen für die Bildaufnahme unter Verwendung von S-4800 sind wie folgt.

#### Probenanfertigung

**[0101]** Eine leitfähige Paste (Produkt Nr. 16053, PELCO Colloidal Graphite, Isopropanol Base, TED PELLA, Inc.) wird auf dem Probenständer (15 mm × 6 mm Aluminium-Probenständer) dünn beschichtet und der Toner wird darauf gesprüht. Nachdem überschüssiger Toner unter Verwendung eines Luftgebläses vom Probenständer entfernt wurde, wird eine Platin-Dampfabscheidung für 15 Sekunden bei 15 mA ausgeführt. Der Probenständer wird in den Probenhalter eingesetzt und die Höhe des Probenständers wird unter Verwendung der Probenhöhenanzeige auf 30 mm eingestellt.

#### Einstellen der Beobachtungsbedingungen mit S-4800

**[0102]** Flüssiger Stickstoff wird in den Rand der am Gehäuse S-4800 angebrachten Anti-Kontaminationsfalle eingebracht und 30 Minuten lang stehen gelassen. Das „PC-SEM“ des S-4800 wird gestartet und Spülen (flushing) durchgeführt (die FE-Spitze, die die Elektronenquelle ist, wird gereinigt). Der Anzeigebereich für die Beschleunigungsspannung im Bedienfeld auf dem Bildschirm wird angeklickt und die Schaltfläche [Flushing] gedrückt, um den Flushing-Ausführungsdialog zu öffnen. Eine Flushing-Intensität von 2 wird bestätigt und die Ausführung durchgeführt. Der Emissionsstrom aufgrund von Flushing wird auf 20 bis 40  $\mu\text{A}$  bestätigt. Der Probenhalter wird in die Probenkammer des S-4800 Gehäuses eingesetzt. [Home] wird auf dem Bedienfeld gedrückt, um den Probenhalter in die Beobachtungsposition zu bringen.

**[0103]** Der Anzeigebereich für die Beschleunigungsspannung wird angeklickt, um den Dialog für den HV-Ausführungsdialog zu öffnen, und die Beschleunigungsspannung wird auf [2,0 kV] und der Emissionsstrom auf [10  $\mu\text{A}$ ] eingestellt. Auf der Registerkarte [Base] des Bedienfelds wird die Signalauswahl auf [SE] eingestellt; [lower (L)] wird für den SE-Detektor ausgewählt; und das Gerät wird in den Bildbeobachtungsmodus für rückgestreute Elektronen versetzt. In ähnlicher Weise wird in der Registerkarte [Base] des Bedienfelds der

Sondenstrom des Konditionsblocks des elektronischen optischen Systems auf [Normal], der Fokusmodus auf [UHR] und WD auf [8,0 mm] eingestellt. Die Taste [ON] im Anzeigebereich der Beschleunigungsspannung des Bedienfeldes wird gedrückt, um die Beschleunigungsspannung anzulegen.

#### Fokuseinstellung

**[0104]** Die Vergrößerung wird durch Ziehen innerhalb des Vergrößerungsanzeigebereichs des Bedienfeldes auf 5.000X (5k) eingestellt. Durch Drehen des Fokussierreglers [COARSE] auf dem Bedienfeld wird die Einstellung der Blendenausrichtung vorgenommen, wenn ein gewisser Grad an Fokus erreicht wurde. [Align] im Bedienfeld wird angeklickt und der Ausrichtungsdialog wird angezeigt und [Beam] wird ausgewählt. Der angezeigte Strahl (beam) wird durch Drehen der STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) auf dem Bedienfeld in die Mitte der konzentrischen Kreise verschoben.

**[0105]** [Aperture] wird ausgewählt und die STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) werden nacheinander gedreht und so eingestellt, dass die Bewegung des Bildes gestoppt oder die Bewegung minimiert wird. Der Blendendialog wird geschlossen und die Fokussierung erfolgt mit dem Autofokus. Die Fokussierung wird durchgeführt, indem dieser Vorgang zweimal wiederholt wird. Wenn die Mitte des Hauptdurchmessers des beobachteten Teilchens auf die Mitte des Messbildschirms eingestellt ist, wird die Vergrößerung durch Ziehen innerhalb des Vergrößerungsanzeigebereichs des Bedienfeldes auf 10.000X (10k) eingestellt. Durch Drehen des Fokussierreglers [COARSE] auf dem Bedienfeld wird die Einstellung der Blendenausrichtung vorgenommen, wenn ein gewisser Grad an Fokus erreicht wurde. [Align] im Bedienfeld wird angeklickt und der Ausrichtungsdialog wird angezeigt und [Beam] wird ausgewählt. Der angezeigte Strahl wird durch Drehen der STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) auf dem Bedienfeld in die Mitte der konzentrischen Kreise verschoben.

**[0106]** Dann wird [Aperture] ausgewählt und die STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) werden nacheinander gedreht und so eingestellt, dass die Bewegung des Bildes gestoppt oder die Bewegung minimiert wird. Der Blendendialog wird geschlossen und die Fokussierung erfolgt mit dem Autofokus. Die Vergrößerung wird dann auf 50.000X (50k) eingestellt; die Fokuseinstellung erfolgt wie oben beschrieben mit dem Fokussierregler und den STIGMA/ALIGNMENT-Reglern; die Neufokussierung erfolgt mit dem Autofokus. Dieser Vorgang wird wiederholt, um den Fokus zu erreichen.

#### Bildspeicherung

**[0107]** Die Helligkeitseinstellung wird unter Verwendung des ABC-Modus durchgeführt, und ein Foto mit einer Größe von 640 × 480 Pixel wird aufgenommen und gespeichert.

**[0108]** Unter Verwendung des erhaltenen REM-Bildes wird der zahlengemittelte Durchmesser (D1) der an 500 Stellen auf der Tonerteilchenoberfläche vorhandenen, zumindest 20-nm-überstehenden Abschnitte unter Verwendung der Bildverarbeitungssoftware (ImageJ) berechnet. Das Messverfahren ist wie folgt.

- Messung des zahlengemittelten Durchmessers von überstehenden Abschnitten aus Organosiliciumpolymer

**[0109]** Die überstehenden Abschnitte und die Tonerbasisteilchen im Bild werden binarisiert und durch Teilchenanalyse farblich unterschieden. Unter den Messbefehlen wird dann der größte Durchmesser der ausgewählten Form ausgewählt und der Überstand-Durchmesser R (maximaler Durchmesser) des überstehenden Abschnitts an einer Stelle wird gemessen. Dieser Vorgang wird mehrfach durchgeführt, und der zahlengemittelte Durchmesser wird für den Überstand-Durchmesser R durch Bestimmen des arithmetischen Mittelwertes für 500 Stellen berechnet.

#### Verfahren zur Messung des Fixierverhältnisses von Organosiliciumpolymer

**[0110]** Ein Saccharosekonzentrat wird durch Zugabe von 160 g Saccharose (Kishida Chemical Co., Ltd.) zu 100 mL deionisiertem Wasser und auflösen unter Erwärmen im Wasserbad hergestellt. 31 g dieses Saccharosekonzentrats und 6 mL Contaminon N (eine 10 Massen-%ige wässrige Lösung eines neutralen pH-7-Detergens zur Reinigung von Präzisionsmessgeräten, umfassend ein nichtionisches Tensid, ein anionisches Tensid und einen organischen Builder, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), werden in ein Zentrifugaltrennröhr (50 mL Volumen) eingebracht, um eine Dispersion herzustellen. Dieser Dispersion werden 1,0 g des Toners zugegeben, und Verklumpungen des Toners werden z.B. mit einem Spatel aufgelöst.

**[0111]** Das Zentrifugaltrennrohr wird mit einem Schüttler 20 Minuten lang bei 350 Hüben pro Minute (spm, stroke per minute) geschüttelt. Nach dem Schütteln wird die Lösung auf ein Glasrohr (50 mL Volumen) für den Schwenkrotorbetrieb übertragen und mit einem Zentrifugalseparator (H-9R, Kokusan Co., Ltd.) unter Bedingungen von 3.500 U/min und 30 Minuten getrennt. Die zufriedenstellende Trennung des Toners von der wässrigen Lösung wird visuell überprüft, und der in die oberste Schicht getrennte Toner wird z.B. mit einem Spatel zurückgewonnen. Die wässrige Lösung mit dem zurückgewonnenen Toner wird auf einem Vakuumfilter gefiltert und anschließend für zumindest 1 Stunde in einem Trockner getrocknet. Das getrocknete Produkt wird mit einem Spatel zerkleinert und die Siliciummenge durch Röntgenfluoreszenz gemessen. Das Fixierverhältnis (%) wird aus dem Verhältnis für die Menge des gemessenen Elements zwischen dem Toner, nachdem mit Wasser gewaschen, und dem Starttoner berechnet.

**[0112]** Die Messung der Röntgenfluoreszenz des jeweiligen Elements basiert auf JIS K 0119-1969 und ist wie folgt.

**[0113]** Als Messgerät wird ein wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalysator „Axios“ (PANalytical B.V.) verwendet und die mit dem Gerät gelieferte Software „SuperQ ver. 4.0F“ (PANalytical B.V.) wird verwendet, um die Messbedingungen einzustellen und die Messdaten zu analysieren. Rh wird für die Röntgenröhrenanode verwendet; ein Vakuum wird für die Messatmosphäre verwendet; der Messdurchmesser (Kollimator Maskendurchmesser) beträgt 10 mm; und die Messzeit beträgt 10 Sekunden. Die Detektion erfolgt mit einem Proportionalzähler (PC) bei der Messung der leichten Elemente und mit einem Szintillationszähler (SC) bei der Messung der schweren Elemente.

**[0114]** Etwa 1 g des Starttoners oder der Toner, nachdem mit Wasser gewaschen, werden in einen speziellen Aluminium-Verdichtungsring mit einem Durchmesser von 10 mm eingebracht und geglättet, und mit einem „BRE-32“-Tablettenverdichter (Maekawa Testing Machine Mfg. Co., Ltd.) wird ein Pellet hergestellt, indem 60 Sekunden lang bei 20 MPa durch Verdichtung auf eine Dicke von etwa 2 mm geformt wird, und dieses Pellet wird als Messprobe verwendet.

**[0115]** Die Messung erfolgt unter den oben genannten Bedingungen und die Elemente werden anhand der Positionen der resultierenden Röntgenpeaks identifiziert; ihre Konzentrationen werden aus der Zählfrequenz (Einheit: cps) berechnet, die der Anzahl der Röntgenphotonen pro Zeiteinheit entspricht.

**[0116]** Um beispielsweise die Siliciummenge im Toner zu quantifizieren, werden beispielsweise 0,5 Massenteile Silica ( $\text{SiO}_2$ )-Feinpulver zu 100 Massenteilen des Tonerteilchens zugegeben und mit einer Kaffeemühle gründlich gemischt. 2,0 Massenteile und 5,0 Massenteile des Silica-Feinpulvers werden ebenfalls mit dem Tonerteilchen vermischt und dienen als Proben für die Erstellung von Kalibrierkurven.

**[0117]** Für jede dieser Proben wird ein Pellet der Probe für die Erstellung der Kalibrierkurve wie überstehend beschrieben mit dem Tablettenverdichter hergestellt, und die Zählrate (Einheit: cps) wird für die Si-K $\alpha$ -Strahlung gemessen, die unter einem Beugungswinkel ( $2\theta$ ) = 109,08° mit PET für den Analytorkristall beobachtet wird. In diesem Fall betragen die Beschleunigungsspannung und der Stromwert für den Röntgengenerator 24 kV bzw. 100 mA. Eine Kalibrierkurve in Form einer linearen Funktion wird erhalten, indem zu jeder Kalibrierkurvenprobe die erhaltene Röntgenzählrate auf der vertikalen Achse und die Menge an  $\text{SiO}_2$ -Zugabe auf der horizontalen Achse platziert wird.

**[0118]** Der zu analysierende Toner wird dann wie oben beschrieben mit dem Tablettenverdichter zu einem Pellet verarbeitet und einer Messung seiner Si-K $\alpha$ -Strahlungszählrate unterzogen. Der Gehalt des Organosiliciumpolymers im Toner wird aus der vorgenannten Kalibrierkurve bestimmt. Das Verhältnis der Menge des Elements im Toner, nachdem mit Wasser gewaschen, zu der nach diesem Verfahren berechneten Menge des Elements im Starttoner wird bestimmt und als Fixierverhältnis (%) verwendet.

#### Beispiele

**[0119]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen konkret beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf oder durch diese Beispiele beschränkt. Sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, sind die für die Materialien in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten „Teile“ in allen Fällen auf Massenbasis.

## Toner 1-Herstellungsbeispiel

## Wässriges Medium 1-Anfertigungsschritt

**[0120]** 14,0 Teile Natriumphosphat (Decahydrat, RASA Industries, Ltd.) wurden in 650,0 Teile deionisiertes Wasser in einem Reaktor mit Rührwerk, Thermometer und Rückflusskühler eingebracht, und dies wurde für 1, 0 Stunden bei 65°C gehalten, während mit Stickstoff gespült wurde.

**[0121]** Eine wässrige Calciumchloridlösung von 9,2 Teilen Calciumchlorid (Dihydrat), gelöst in 10,0 Teilen deionisiertem Wasser, wurde auf einmal unter Rühren bei 15.000 U/min mit einem T. K. Homomixer (Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) eingeführt, um ein wässriges Medium anzufertigen, das einen Dispersionsstabilisator enthält. 10 Massen-%ige Salzsäure wurde in das wässrige Medium eingebracht, um den pH-Wert auf 5,0 einzustellen und so das wässrige Medium **1** zu erhalten.

Schritt der Anfertigung der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung

- Styrol: 60,0 Teile
- C. I. Pigment Blue 15:3: 6,5 Teile

**[0122]** Diese Materialien wurden in einen Attritor (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.) eingebracht und für 5,0 Stunden bei 220 U/min mit Zirkonoxidteilchen mit einem Durchmesser von 1,7 mm dispergiert, um eine Pigmentdispersion anzufertigen. Dieser Pigmentdispersion wurden folgende Materialien zugesetzt.

- Styrol: 20,0 Teile
- n-Butylacrylat: 20,0 Teile
- Vernetzer (Divinylbenzol): 0,3 Teile
- gesättigtes Polyesterharz: 5,0 Teile

(Polykondensat aus Propylenoxid-modifiziertem Bisphenol A (2 Mol Addukt) und Terephthalsäure (10 : 12 Mol-verhältnis), Glasübergangstemperatur  $T_g = 68^\circ\text{C}$ , gewichtsgemittelt Molekulargewicht  $M_w = 10.000$ , Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n = 5,12$ )

- Fischer-Tropsch Wachs (Schmelzpunkt: 78°C): 7,0 Teile

**[0123]** Dies wurde bei 65°C gehalten und eine polymerisierbare Monomierzusammensetzung wurde durch Lösen und Dispergieren zur Gleichförmigkeit mit einem T. K. Homomixer (Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) bei 500 U/min angefertigt.

## Granulationsschritt

**[0124]** Während die Temperatur des wässrigen Mediums **1** bei 70°C und die Rotationsgeschwindigkeit des T. K. Homomixers bei 15.000 U/min gehalten wurden, wurde die polymerisierbare Monomierzusammensetzung in das wässrige Medium **1** eingebracht und 10,0 Teile des Polymerisationsinitiators t-Butylperoxyvalat hinzugefügt. Die Granulierung erfolgte 10 Minuten lang unter Beibehaltung von 15.000 U/min mit dem Rührwerk.

## Polymerisation-Destillationsschritt

**[0125]** Nach dem Granulationsschritt wurde das Rührwerk auf ein Propellerrad umgestellt und Polymerisation für 5,0 Stunden unter Beibehaltung von 70°C und Rühren bei 150 U/min durchgeführt. Die Temperatur wurde dann auf 85°C erhöht und die Polymerisationsreaktion wurde unter Erwärmung 2,0 Stunden lang durchgeführt.

**[0126]** Der Refluxkondensator am Reaktor wurde anschließend auf einen Kondensator umgestellt, und die Destillation erfolgte 6 Stunden lang durch Erwärmen der Aufschlämmung auf 100°C, wodurch das nicht umgesetzte polymerisierbare Monomer abdestilliert und eine Tonerbasisteilchendispersion erhalten wurde.

## Polymerisation von Organosiliciumverbindung

**[0127]** 60,0 Teile deionisiertes Wasser wurden in einen Reaktor mit Rührwerk und Thermometer dosiert und der pH-Wert mit 10 Massen-% Salzsäure auf 4,0 eingestellt. Dies wurde unter Rühren erwärmt, um die Temperatur auf 40°C zu bringen. 40,0 Teile der Organosiliciumverbindung Methyltriethoxysilan wurden dann zugegeben und eine Hydrolyse wurde für zumindest 2 Stunden unter Rühren durchgeführt. Der Endpunkt der Hydrolyse wurde durch visuelle Beobachtung bestätigt, wenn keine Öl-Wasser-Trennung auftritt und eine Schicht vorhanden war; Kühlen ergab dann eine Hydrolyselösung einer Organosiliciumverbindung.

**[0128]** Nachdem die erhaltene Tonerbasisteilchendispersion auf 55°C abgekühlt war, wurden 25,0 Teile der Hydrolyselösung der Organosiliciumverbindung zugegeben und die Polymerisation der Organosiliciumverbindung initiiert. Ein Halten in diesem Zustand wurde 15 Minuten lang durchgeführt, gefolgt von der Einstellung des pH-Wertes auf 5,5 mit einer 3,0%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung. Ein Halten wurde 60 Minuten lang unter anhaltendem Rühren bei 55°C durchgeführt, danach wurde der pH-Wert mit einer 3,0%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung auf 9,5 eingestellt, gefolgt von einem zusätzlichen Halten für 240 Minuten, um eine Tonerteilchendispersion zu erhalten.

## Wasch- und Trocknungsschritt

**[0129]** Nach Abschluss des Polymerisationsschrittes wurde die Tonerteilchendispersion abgekühlt; der Tonerteilchendispersion wurde Salzsäure zugesetzt, um den pH-Wert auf 1,5 oder darunter einzustellen; Halten wurde 1 Stunde lang unter Rühren durchgeführt; und die Fest-Flüssig-Trennung wurde an einem Druckfilter durchgeführt, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Dieser wurde mit deionisiertem Wasser wieder aufgeschlämmt, um eine weitere Dispersion zu erhalten, gefolgt von einer Fest-Flüssig-Trennung auf dem vorgenannten Filter, um einen Tonerkuchen zu erhalten.

**[0130]** Der resultierende Tonerkuchen wurde 72 Stunden lang in einer thermostatisierten Kammer bei 40°C getrocknet und klassiert, um ein Tonerteilchen 1 zu erhalten. Die Bedingungen für die Herstellung von Tonerteilchen 1 sind in Tabelle 1 angegeben.

[Tabelle 1]

Tonerteilchen Nr.	Art der Organosiliciumverbindung	Zugabemenge	Haltezeit	Kondensationsreaktion 1		Kondensationsreaktion 2		Temperatur °C	Bemerkungen
				pH	pH	pH	Zeit		
1	Methyltriethoxysilan	10	0,25	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
2	Methyltriethoxysilan	12	0,25	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
3	Methyltriethoxysilan	16	0,25	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
4	Methyltriethoxysilan	10	0,25	7,0	1,5	9,5	3,5	55	
5	Methyltriethoxysilan	12	0,25	7,0	1,5	9,5	3,5	55	
6	Methyltriethoxysilan	16	0,25	7,0	1,5	9,5	3,5	55	
7	Methyltriethoxysilan	12	0,25	7,0	3,5	9,5	1,5	55	
8	Methyltriethoxysilan	16	0,25	4,0	1,0	9,5	3,5	55	
9	Methyltriethoxysilan	16	0,25	4,0	2,0	9,5	3,0	55	

Tonerteilchen Nr.	Art der Organosiliciumverbindung	Zugabemenge	Haltezeit	Kondensationsreaktion 1		Kondensationsreaktion 2		Temperatur °C	Bemerkungen
				pH	pH	pH	Zeit		
10	Methyltrimethoxysilan	10	0,50	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
11	Methyltriethoxysilan/Tetraethoxysilan	9,5/0,5	0,50	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
12	Methyltriethoxysilan/Vinyltriethoxysilan	9,0/1,0	0,50	5,5	1,0	9,5	4,0	55	
C. 1	Methyltriethoxysilan	5	1,00	9,5	5,0	-	-	70	Sol-Gel-Silica wurde auch verwendet, wenn die Organosiliciumverbindung hinzugefügt wurde.
C. 2	3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan	30	5,00	9,5	10,0	-	-	70	
C. 3	keine verwendet		-	-	-	-	-	-	es wurde keine Organosiliciumverbindung verwendet.

**[0131]** In der Tabelle bezeichnet „C.“ den Vergleich, die Einheit für die Zeit ist h (Std), und die „Zugabemenge“ ist die Zugabemenge (Teile) der Organosiliciumverbindung im Schritt der Polymerisation der Organosiliciumverbindung.

#### Tonerteilchen 2 bis 12-Herstellungsverfahren

**[0132]** Die Tonerteilchen **2** bis **12** wurden durch ein Vorgehen wie beim Tonerteilchen **1** erhalten, aber Verändern zu den in Tabelle 1 angezeigten Bedingungen.

#### Vergleichstonerteilchen 1-Herstellungsverfahren

**[0133]** Es wurde ein Vergleichstonerteilchen **1** erhalten, wobei die Polymerisation der Organosiliciumverbindung wie im Folgenden beschrieben geändert wurde. Polymerisation von Organosiliciumverbindung

**[0134]** 60,0 Teile deionisiertes Wasser wurden in einen Reaktor mit Rührwerk und Thermometer dosiert und der pH-Wert mit 10 Massen-% Salzsäure auf 4,0 eingestellt. Dies wurde unter Rühren erwärmt, um die Temperatur auf 40°C zu bringen. 40,0 Teile der Organosiliciumverbindung Methyltriethoxysilan wurden dann zugegeben und eine Hydrolyse wurde für zumindest 2 Stunden unter Rühren durchgeführt. Der Endpunkt der Hydrolyse wurde durch visuelle Beobachtung bestätigt, wenn keine Öl-Wasser-Trennung auftritt und eine Schicht vorhanden war; Kühlen ergab dann eine Hydrolyselösung einer Organosiliciumverbindung.

**[0135]** Die Temperatur der resultierenden Tonerbasisteilchendispersion wurde auf 70°C abgekühlt und der pH-Wert wurde anschließend mit einer 3,0%igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung auf 9,5 eingestellt. Unter anhaltendem Rühren bei 70°C wurden 5,0 Teile kolloidales Silica (Snowtex ST-ZL, Feststoffanteil = 40%) und 12,5 Teile der Hydrolyselösung der Organosiliciumverbindung zugegeben und die Polymerisation der Organosiliciumverbindung wurde initiiert. Dies wurde wie es ist 300 Minuten lang gehalten, um eine Tonerteilchendispersion zu erhalten.

## Vergleichstonerteilchen 2-Herstellungsverfahren

**[0136]** Vergleichstonerteilchen **2** wurden durch ein Vorgehen wie beim Tonerteilchen **1** erhalten, aber Verändern der Polymerisation für die Organosiliciumverbindung wie im Folgenden angezeigt. Polymerisation von Organosiliciumverbindung

**[0137]** Ein Mischmedium wurde durch Auflösen von 1,0 Teilen Polyvinylalkohol in 20 Teilen eines Mischlösungsmittels aus Ethanol/Wasser = 1 : 1 (Massenverhältnis) angefertigt, und dieses Mischmedium wurde in der Tonerbasisteilchendisersion dispergiert. 30 Teile der Siliciumverbindung 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan wurden dann gelöst und Rühren wurde für weitere 5 Stunden durchgeführt, um ein Quellen und Einarbeiten in das Tonerteilchen durch das 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan zu induzieren.

**[0138]** Dann, nachdem die Temperatur auf 70°C gebracht worden war, wurde der pH-Wert mit einer 3,0%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung auf 9,5 eingestellt. Eine Sol-Gel-Reaktion wurde an der Tonerteilchenoberfläche durch Rühren bei Raumtemperatur für 10 Stunden entwickelt, wodurch das Vergleichstonerteilchen **2** erhalten wurde.

## Vergleichstonerteilchen 3-Herstellungsverfahren

**[0139]** Ein Vergleichstonerteilchen **3** wurde erhalten, indem die Polymerisation der Organosiliciumverbindung im Herstellungsbeispiel für Tonerteilchen **1** nicht durchgeführt wurde.

## Beispiel 1

**[0140]** Tonerteilchen **1** wie es ist als Toner **1** verwendet, und die folgenden Haltbarkeitsbeurteilungen der Transferierbarkeit und der Kontamination von Elementen wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

[Tabelle 2]

	Tonerteilchen Nr.	Ergebnisse der Analyse des STEM-Bildes			R nm	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse	
		P(D/w) % nach Anzahl	$\Sigma w/L$	H80 nm		Siliciummenge (Massen-%)	Fixierverhältnis %
Toner 1	1	89%	0,61	75	45	3,5	99
Toner 2	2	85%	0,60	80	40	4,3	98
Toner 3	3	82%	0,64	85	45	5,3	97
Toner 4	4	76%	0,33	80	30	3,6	99
Toner 5	5	72%	0,40	85	35	4,4	98
Toner 6	6	73%	0,42	90	40	5,4	95
Toner 7	7	90%	0,30	90	25	4,4	91
Toner 8	8	95%	0,83	75	60	5,4	84
Toner 9	9	85%	0,91	70	65	5,3	94
Toner 10	10	90%	0,62	80	40	3,4	94
Toner 11	11	87%	0,45	90	40	3,5	92
Toner 12	12	95%	0,85	70	55	3,4	99
Vergleichstoner 1	C. 1	0%	0,75	65	60	5,3	92
Vergleichstoner 2	C. 2	20%	0,20	45	30	3,5	78
Vergleichstoner 3	C. 3	40%	0,20	75	180	4,4	68
Vergleichstoner 4	C. 3	0%	0,30	60	80	4,2	85

**[0141]** In der Tabelle bezeichnet „C.“ den Vergleich und „R“ bezeichnet den zahlengemittelten Durchmesser für den Überstand-Durchmesser R (nm).

#### Verfahren zur Beurteilung der Haltbarkeit

**[0142]** Ein LBP7700C, ein kommerzieller Laserdrucker von Canon, Inc., wurde in modifizierter Form eingesetzt. Die Modifikation bestand darin, die Entwicklungsrolle mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 360 mm/sec zu versehen, indem die Haupteinheit der Beurteilungsmaschine ausgetauscht und die Software verändert wurde.

**[0143]** Der Toner wurde in eine Tonerkartusche für den LBP7700C gefüllt, und diese Tonerkartusche wurde 24 Stunden lang in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Luftfeuchtigkeit NN (25°C/50% RH) gehalten. Nachdem die Tonerkartusche 24 Stunden lang in dieser Umgebung gestanden hatte, wurde sie in das oben genannte Gerät eingesetzt.

**[0144]** Um die Transferierbarkeit und Kontamination von Elementen zu bewerten, wurden 7.500 Drucke eines Bildes mit einem Druckanteil von 5,0% in der NN-Umgebung in Querrichtung in der Mitte des A4-Papiers mit einem 50-mm-Rand sowohl links als auch rechts ausgedruckt. Die Beurteilungen wurden nach dem initialen Druck und nach der Ausgabe von 7.500 Drucken durchgeführt.

#### Beurteilung der Transferierbarkeit

**[0145]** Die Transferierbarkeit (nicht transferierte Dichte) wurde wie folgt beurteilt. Ein Volltonbild (solid image) wurde ausgegeben, und der nicht transferierte Toner auf dem lichtempfindlichen Element während der Bildung des Volltonbildes wurde durch Kleben mit einem transparenten Polyesterklebeband abgezogen. Eine Dichtedifferenz wurde berechnet, indem von der Dichte für das auf Papier geklebte abgezogene Klebeband die Dichte nur des auf Papier geklebten Klebebandes abgezogen wurde. Die Dichtemessung wurde an fünf Stellen durchgeführt und der Mittelwert bestimmt. Dieser Dichtedifferenzwert wurde wie folgt eingestuft.

**[0146]** Die Dichte wurde mit einem X-Rite Farbreflexions-Densitometer (X-Rite 500 Serie, X-Rite, Incorporated) gemessen. Ein C oder besser wurde als ausgezeichnet angesehen.

#### Beurteilungskriterien

A: die Dichtedifferenz ist kleiner als 0,030

B: die Dichtedifferenz ist zumindest 0,030, aber weniger als 0,050

C: die Dichtedifferenz ist zumindest 0,050, aber weniger als 0,100

D: die Dichtedifferenz ist gleich oder größer als 0,100

#### Beurteilung der Kontamination von Elementen

**[0147]** Die Kontamination von Elementen (Stabilität der Vollton/Halbtonabstufungsstabilität) wurde wie folgt beurteilt.

**[0148]** Zuerst wurde eine Bildkontrolltrommeleinheit vorbereitet. Eine Laderolle zur Tonerbeurteilung wurde dann an der Bildkontrolltrommeleinheit installiert und die Bildausgabe wurde durchgeführt. Für das Bild wurde ein Bild angefertigt, bei dem ein Halbton über die gesamte Seite gedruckt wurde. Die Dichte wurde auf dem durch Haltbarkeitstest erstellten Bild im mittleren Bereich des Halbtonbildes und in den 50-mm-Rändern rechts und links gemessen, und die Beurteilung erfolgte basierend auf der Dichtedifferenz zwischen dem Randbereich und dem mittleren Bereich.

**[0149]** Es ist bekannt, dass bei der Kontamination des Ladeelements eine ungleichmäßige Ladung auf dem lichtempfindlichen Element erzeugt wird und dass dann im Halbtonbild (HT-Bild) eine ungleichmäßige Bild-dichte erzeugt wird.

**[0150]** Die Dichte wurde mit einem X-Rite Farbreflexions-Densitometer (X-Rite 500 Serie, X-Rite, Incorporated) gemessen. Ein C oder besser wurde als ausgezeichnet angesehen.

## Beurteilungskriterien

A: Die Dichtedifferenz für den Halbton nach der Ausgabe von 7.500 Drucken ist kleiner als 0,030

B: Die Dichtedifferenz für den Halbton nach der Ausgabe von 7.500 Drucken ist zumindest 0,030, aber kleiner als 0,050

C: Die Dichtedifferenz für den Halbton nach der Ausgabe von 7.500 Drucken ist zumindest 0,050, aber kleiner als 0,100

D: Die Dichtedifferenz für den Halbton nach der Ausgabe von 7.500 Drucken ist gleich oder größer als 0,100

**[0151]** Die Ergebnisse der Haltbarkeitsbeurteilungen von Toner 1 sind in Tabelle 3 dargestellt.

[Tabelle 3]

Bei- spiel Nr.	Toner Nr.	Beurteilung der Transferierbarkeit				Beurteilung der Kontamination von Elementen	
		initial		nach 7.500 Drucken		nach 7.500 Drucken	Bewertung
		nicht transfe- rierte Dichte	Bewertung	nicht transfe- rierte Dichte	Bewertung	HT-Dichte Ungleich- förmigkeit	
1	1	0,016	A	0,022	A	0,012	A
2	2	0,014	A	0,024	A	0,016	A
3	3	0,012	A	0,024	A	0,012	A
4	4	0,016	A	0,078	C	0,040	B
5	5	0,012	A	0,032	B	0,070	C
6	6	0,006	A	0,062	C	0,080	C
7	7	0,014	A	0,062	C	0,034	B
8	8	0,024	A	0,032	B	0,019	A
9	9	0,034	B	0,042	B	0,011	A
10	10	0,016	A	0,022	A	0,020	A
11	11	0,016	A	0,022	A	0,040	B
12	12	0,032	B	0,042	B	0,032	B
C.E. 1	C. 1	0,020	A	0,102	D	0,118	D
C.E. 2	C. 2	0,150	D	0,370	D	0,276	D
C.E. 3	C. 3	0,098	C	0,350	D	0,306	D
C.E. 4	C. 4	0,052	C	0,506	D	0,324	D

**[0152]** In der Tabelle steht „C.“ für Vergleich und „C.E.“ für Vergleichsbeispiel.

Beurteilung der Toner 2 bis 12 und Vergleichstoner 1 bis 4

**[0153]** Tonerteilchen 2 bis 12 und Vergleichstonerteilchen 1 und 2 wurden wie sie sind als Toner 2 bis 12 und Vergleichstoner 1 und 2 verwendet, und die Beurteilungen wurden daran durchgeführt.

**[0154]** Für die Vergleichstoner 3 und 4 wurden die Toner durch Ausführen von externe Zugabe auf Vergleichstonerteilchen 3 unter den folgenden Bedingungen hergestellt, gefolgt von den Beurteilungen.

## • Herstellung von Vergleichstoner 3

**[0155]** Ein Organosiliciumfeinteilchen A wurde zunächst wie im Folgenden beschrieben synthetisiert.

**[0156]** Eine wässrige Lösung wurde angefertigt, indem 500 g deionisiertes Wasser in einen Reaktor eingeführt wurde und 0,2 g einer 48%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zugegeben wurde. Dieser wässrigen Lösung wurden 65 g Methyltrimethoxysilan und 50 g Tetraethoxysilan zugesetzt; eine Hydrolysereaktion wurde 1 Stunde lang durchgeführt, während die Temperatur bei 13°C bis 15°C gehalten wurde; 2,5 g einer 20%igen wässrigen Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden zugesetzt; und eine Hydrolysereaktion wurde 3 Stunden lang bei derselben Temperatur durchgeführt. Ein transparentes, Silanolverbindungen-enthaltendes Reaktionsprodukt wurde in etwa 4 Stunden erhalten.

**[0157]** Eine Kondensationsreaktion wurde dann 5 Stunden lang durchgeführt, während die Temperatur des erhaltenen Reaktionsprodukts bei 70°C gehalten wurde, um eine wässrige Suspension zu erhalten, die Feinteilchen einer Organosiliciumverbindung enthält. Diese wässrige Suspension wurde auf einem Membranfilter gefiltert; das Filtrat wurde einem Zentrifugalabscheider zugeführt; und weiße Feinteilchen wurden abgetrennt. Die abgetrennten weißen Feinteilchen wurden mit Wasser gewaschen und 5 Stunden lang bei 150°C einer Heißlufttrocknung unterzogen, um Organosiliciumfeinteilchen A zu erhalten.

**[0158]** Die Beobachtung des Organosiliciumfeinteilchens A mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigte, dass es sich bei diesem Organosiliciumfeinteilchen A um einen hohlen halbkugelförmigen Körper handelte, und die Berechnung des zahlengemittelten Teilchendurchmessers („ $\mu\text{m}$ “) für den langen Durchmesser und den kurzen Durchmesser der Halbkugel ergab 180 nm für den langen Durchmesser und 80 nm für den kurzen Durchmesser.

**[0159]** 3,0 Teile Organosiliciumfeinteilchen A wurden 100 Teilen des Vergleichstoners **3** zugegeben und mit einem Henschel-Mischer mit einer Umfangsgeschwindigkeit für das Rührblatt von 20 m/s gemischt. Vergleichstoner **3** wurde dann durch Mischen von 1,5 Teilen mit Hexamethyldisilazan behandeltem hydrophoben Silica mit einem zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 12 nm mit einem Henschel-Mischer bei einer Umfangsgeschwindigkeit für das Rührblatt von 20 m/s angefertigt.

## • Herstellung von Vergleichstoner 4

**[0160]** Vergleichstoner **4** wurde wie bei der Anfertigung des Vergleichstoners **3** hergestellt, jedoch mit folgenden Veränderungen: Das Organosiliciumfeinteilchen A wurde zu einem hydrophoben Sol-Gel-Silica (zahlengemittelter Teilchendurchmesser = 80 nm, Nippon Aerosil Co., Ltd.) verändert, und die Umfangsrührschaufelgeschwindigkeit für den Henschel-Mischer wurde von 20 m/s auf 40 m/s verändert.

**[0161]** Die Analyseergebnisse für jeden Toner sind in Tabelle 2 angegeben und die Ergebnisse für die Haltbarkeitsbeurteilungen in Tabelle 3 angegeben.

**[0162]** Obwohl die vorliegende Erfindung mit Bezug auf exemplarische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die offenbarten exemplarischen Ausführungsformen beschränkt ist. Der Umfang der folgenden Ansprüche ist so weit wie möglich auszulegen, um alle diese Änderungen sowie gleichwertige Strukturen und Funktionen abzudecken.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- JP 2009036980 A [0005, 0010, 0012]
- JP 2001075304 A [0008, 0013]
- JP 2017138462 A [0009, 0014]
- JP 2008257217 A [0011, 0012]

### Patentansprüche

1. Ein Toner, umfassend:

ein Tonerteilchen, das ein Tonerbasisteilchen und ein Organosiliciumpolymer enthält, das auf einer Oberfläche des Tonerbasisteilchens vorhanden ist, wobei  
das Organosiliciumpolymer die durch die folgende Formel (1) angegebene Struktur aufweist;  
das Organosiliciumpolymer überstehende Abschnitte auf der Oberfläche des Tonerbasisteilchens bildet; und  
in einem flachen Bild, das durch Beobachten des Tonerquerschnitts mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop STEM, Zeichnen einer Linie entlang des Umfangs der Tonerbasisteilchenoberfläche und Umwandeln basierend auf dieser Linie entlang des Umfangs bereitgestellt wird, und  
wobei davon ausgegangen wird, dass die Länge der Linie entlang des Umfangs für ein Segment, wo ein überstehender Abschnitt und das Tonerbasisteilchen eine kontinuierliche Grenzfläche bilden, als Überstand-Breite  $w$  genommen wird, dass die maximale Länge eines überstehenden Abschnitts in der Richtung senkrecht zur Überstand-Breite  $w$  als Überstand-Durchmesser  $D$  genommen wird und dass die Länge in dem Liniensegment, das den Überstand-Durchmesser  $D$  bildet, von der Spitze eines überstehenden Abschnitts bis zur Linie entlang des Umfangs als Überstand-Höhe  $H$  genommen wird,  
der numerische Anteil  $P(D/w)$ , in überstehenden Abschnitten mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm, von überstehenden Abschnitten mit einem Verhältnis  $D/w$  des Überstand-Durchmessers  $D$  zur Überstand-Breite  $w$  von 0,33 bis 0,80, zumindest 70% nach Anzahl beträgt.



wobei in der Formel R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt.

2. Toner nach Anspruch 1, wobei bei Beobachtung des Tonerquerschnitts unter Verwendung eines Rastertransmissionselektronenmikroskops STEM, unter der Annahme, dass die Breite des flachen Bildes als Umfangslänge  $L$  genommen wird und die Summe der Überstand-Breiten  $w$  der überstehenden Abschnitte mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm der überstehenden Abschnitte des im flachen Bild vorhandenen Organosiliciumpolymers als  $\Sigma w$  genommen wird,  $\Sigma w/L$  von 0,30 bis 0,90 ist.

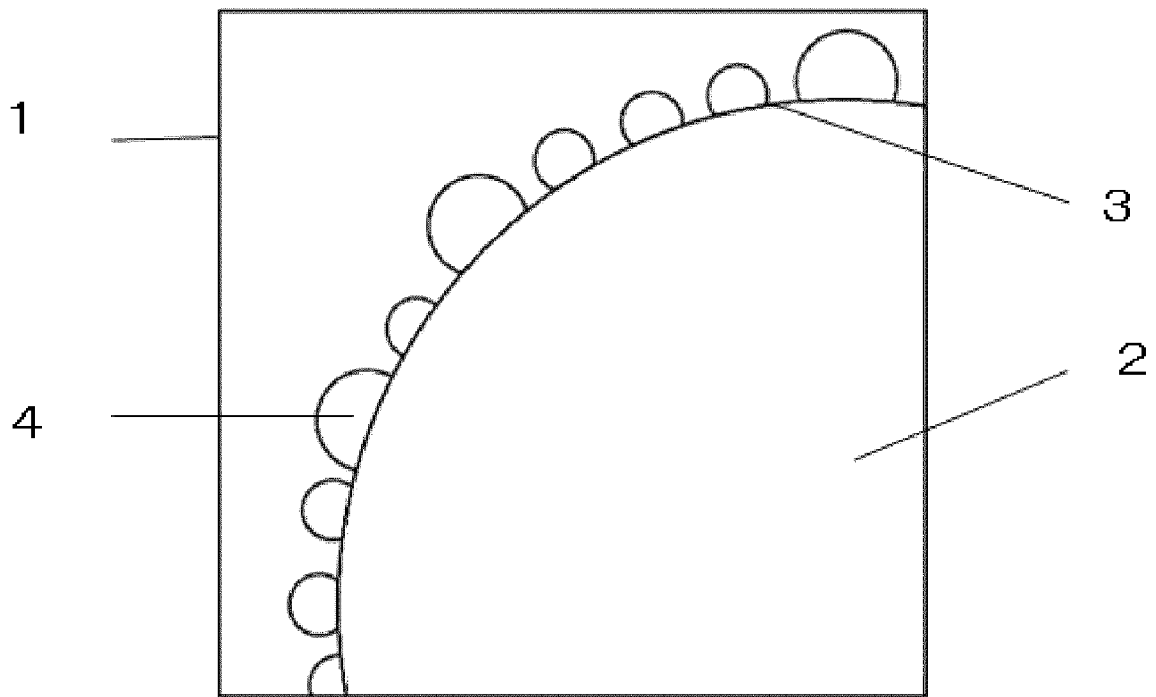
3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Fixierverhältnis des Organosiliciumpolymers auf dem Toner zumindest 80 Massen-% beträgt.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei  $H_{80}$  zumindest 65 nm ist, wobei, wenn eine kumulative Verteilung der Überstand-Höhe  $H$  für die überstehenden Abschnitte mit einer Überstand-Höhe  $H$  von 40 nm bis 300 nm erstellt wird,  $H_{80}$  die Überstand-Höhe ist, die 80% nach Anzahl bezüglich der Kumulation der Überstand-Höhe  $H$  von der kleinen Seite entspricht.

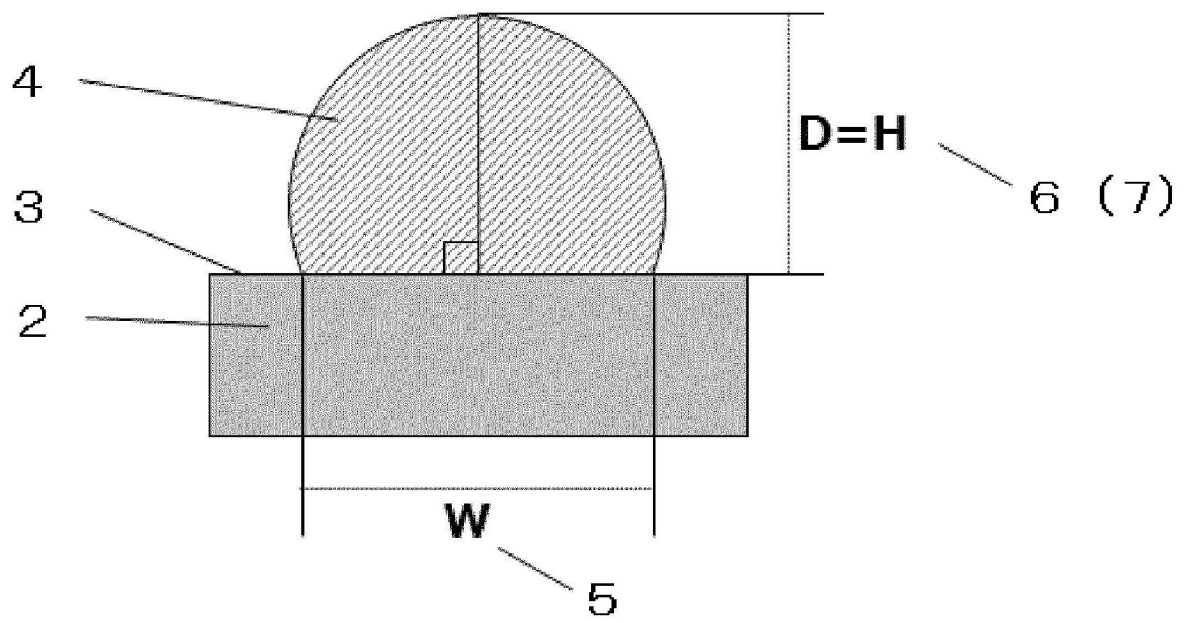
5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

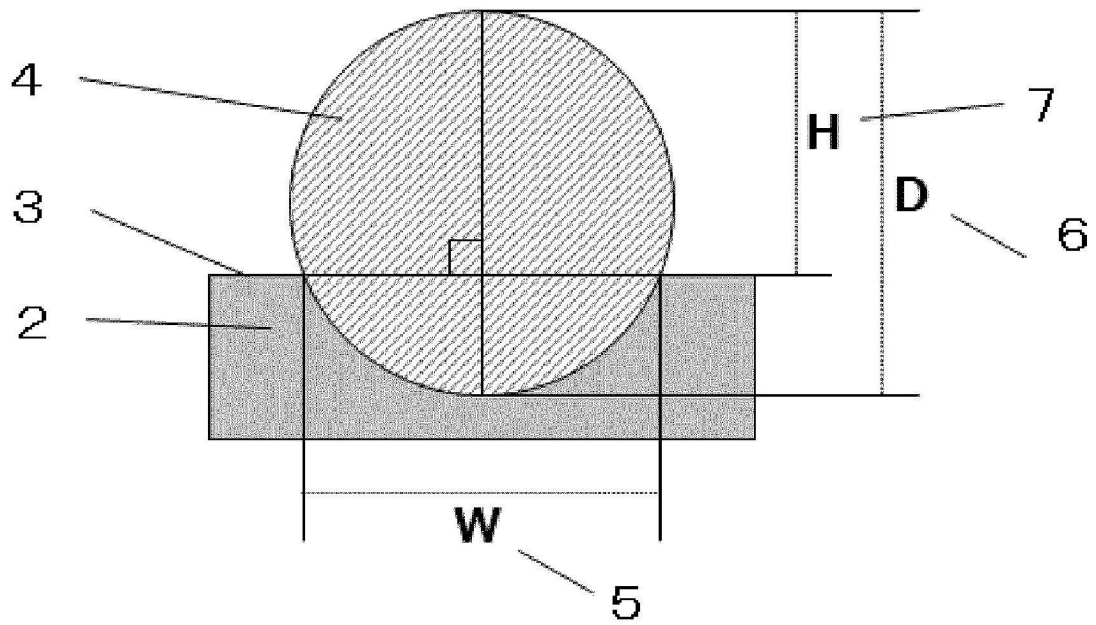
Anhängende Zeichnungen



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

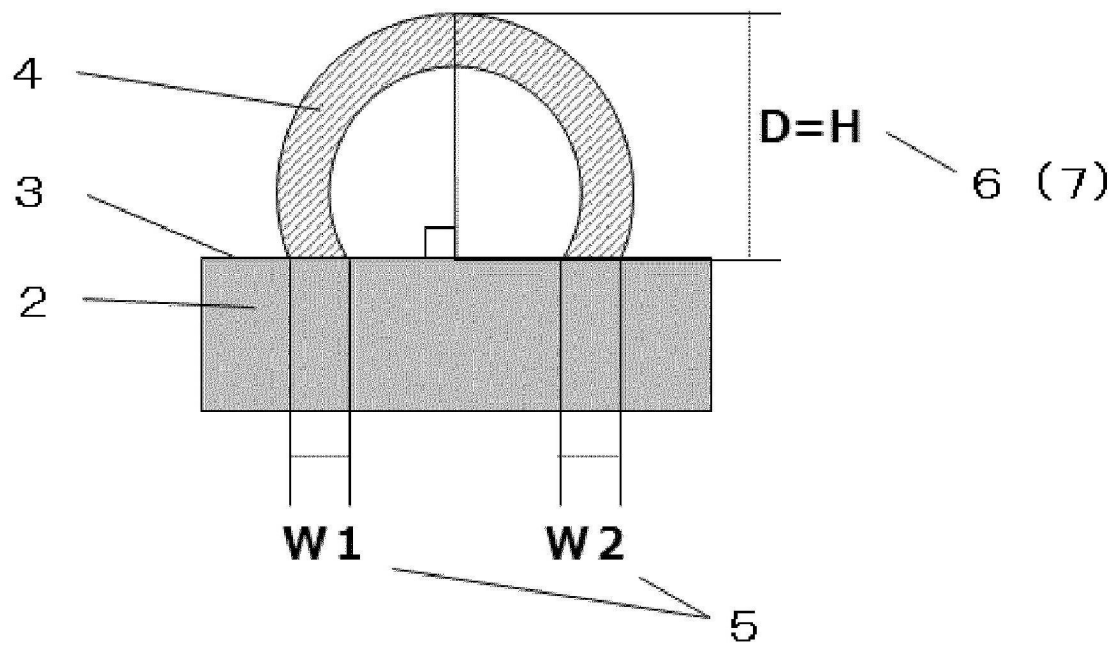


Fig. 4