

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4704526号
(P4704526)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int. Cl.	F I	
CO1G 1/00 (2006.01)	CO1G 1/00	Z
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G 9/08	325
GO3G 9/08 (2006.01)	GO3G 9/08	331
GO3G 9/10 (2006.01)	GO3G 9/08	374
GO3G 15/08 (2006.01)	GO3G 9/08	375
請求項の数 40 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-55339
 (22) 出願日 平成10年3月6日(1998.3.6)
 (65) 公開番号 特開平10-330115
 (43) 公開日 平成10年12月15日(1998.12.15)
 審査請求日 平成17年3月7日(2005.3.7)
 (31) 優先権主張番号 08/812788
 (32) 優先日 平成9年3月6日(1997.3.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
 210-2019, ボストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100086276
 弁理士 吉田 維夫
 (74) 代理人 100088269
 弁理士 戸田 利雄
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

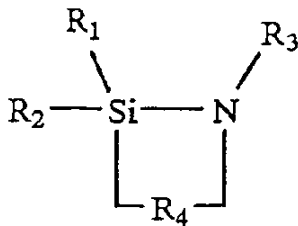
(54) 【発明の名称】 電荷が調整された金属酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式：

【化1】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリーロキシからなる群から独立に選ばれ、 R_3 は水素、 $(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である) 及び $C(O)N[(CH_2)_n CH_3](CH_2)_m CH_3$ (式中、 n 及び m は

0 ~ 3の間の整数である)からなる群から選ばれ、 R_4 は式： $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$ (式中、X、Y及びZは水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル及びアリアルオキシからなる群から独立に選ばれ、a、b及びcは $a + b + c$ が2 ~ 6の間の整数に等しいという条件を満たす0 ~ 6の間の整数である)により表される)により表される環状シラザンにより処理されこの環状シラザンを有する金属酸化物を含む、トナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項2】

前記金属酸化物がシリカ、アルミナ、セリア、ゲルマニア、チタニア、ジルコニア及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

10

【請求項3】

前記金属酸化物がヒュームド金属酸化物、コヒュームド金属酸化物、沈降金属酸化物、ゲルベースの金属酸化物及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項4】

前記ゲルベースの金属酸化物がエーロゲル、シリカゲル、キセロゲルまたはこれらの混合物である請求項3記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項5】

前記金属酸化物が $40\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ の間のBET表面積を有する請求項1記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

20

【請求項6】

前記金属酸化物が $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の間のBET表面積を有する請求項5記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項7】

前記金属酸化物が $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ の間のBET表面積を有する請求項6記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

30

【請求項8】

前記金属酸化物が $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の間の平均凝集体粒度を有する請求項1記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

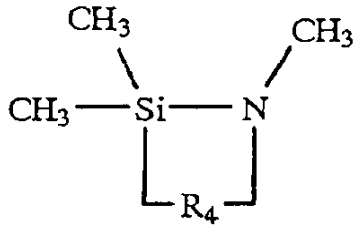
【請求項9】

前記金属酸化物が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の間の平均凝集体粒度を有する請求項8記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項10】

前記環状シラザンが下記式：

【化 2】



10

(式中、 R_4 は式： $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y 及び Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリールオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b 及び c は $a + b + c$ が 3 または 4 の整数に等しいという条件を満たす 0 ~ 6 の間の整数である) により表される) により表される請求項 1 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項 1 1】

元素状窒素が 0.01 重量% ~ 2.75 重量% の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在する請求項 1 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

20

【請求項 1 2】

元素状窒素が 0.08 重量% ~ 1.75 重量% の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在する請求項 1 1 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項 1 3】

元素状窒素が 0.2 重量% ~ 1.1 重量% の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在する請求項 1 2 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

30

【請求項 1 4】

前記電荷が調整された金属酸化物粒子が疎水性処理剤をさらに含む請求項 1 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項 1 5】

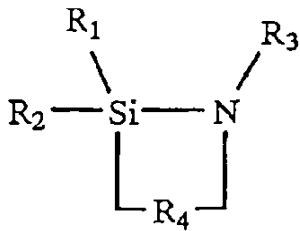
前記疎水性処理剤が、オルガノポリシロキサン、オルガノシロキサン、オルガノシラザン、オルガノシラン、ハロゲノオルガノポリシロキサン、ハロゲノオルガノシロキサン、ハロゲノオルガノシラザン及びハロゲノオルガノシランのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 4 記載のトナー組成物または現像剤組成物を製造するための電荷が調整された金属酸化物粒子。

【請求項 1 6】

樹脂粒子と、少なくとも 1 種の着色剤と、環状シラザンにより処理されこの環状シラザンを有する電荷が調整された金属酸化物とを含む、正電荷が帯電したトナー組成物であって、前記環状シラザンが、下記式：

40

【化 3】



10

(式中、 R_1 及び R_2 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル及びアリアルオキシからなる群から独立に選ばれ、 R_3 は水素、 $(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である) 及び $C(O)N[(CH_2)_n CH_3](CH_2)_m CH_3$ (式中、 n 及び m は 0 ~ 3 の間の整数である) からなる群から選ばれ、 R_4 は式： $[(CH_2)_a (CHX)_b (CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y 及び Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル及びアリアルオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b 及び c は $a + b + c$ が 2 ~ 6 の間の整数に等しいという条件を満たす 0 ~ 6 の間の整数である) により表される) により表されることを特徴とするトナー組成物。

20

【請求項 17】

前記電荷が調整された金属酸化物が 0.05 重量% ~ 5.0 重量% の量で存在することを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 18】

前記電荷が調整された金属酸化物が 0.25 重量% ~ 1.0 重量% の量で存在することを特徴とする請求項 17 記載のトナー組成物。

【請求項 19】

前記樹脂粒子が、スチレンポリマー、ポリエステル、及びこれらの混合物から選ばれる請求項 16 記載のトナー組成物。

30

【請求項 20】

前記樹脂粒子が、スチレンアクリレート、スチレンメタクリレート、ポリエステル、スチレンブタジエン、及びこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 21】

前記着色剤が顔料、染料、又はこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 22】

前記金属酸化物がシリカ、アルミナ、セリア、ゲルマニア、チタニア、ジルコニア及びこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

40

【請求項 23】

前記金属酸化物がヒュームド金属酸化物、コヒュームド金属酸化物、沈降金属酸化物、ゲルベースの金属酸化物及びこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 24】

前記ゲルベースの金属酸化物がエーロゲル、シリカゲル、キセロゲルまたはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 25】

50

前記金属酸化物が $40 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の BET 表面積を有することを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 26】

前記金属酸化物が $50 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の BET 表面積を有することを特徴とする請求項 25 記載のトナー組成物。

【請求項 27】

前記金属酸化物が $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の BET 表面積を有することを特徴とする請求項 26 記載のトナー組成物。

【請求項 28】

前記金属酸化物が $0.05 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の間の平均凝集体粒度を有することを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

10

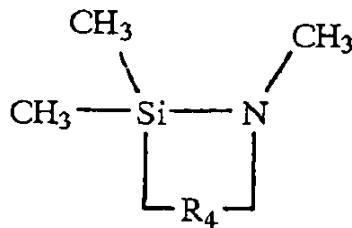
【請求項 29】

前記金属酸化物が $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の間の平均凝集体粒度を有することを特徴とする請求項 28 記載のトナー組成物。

【請求項 30】

前記環状シラザンが下記式：

【化 4】



20

(式中、 R_4 は式： $[(\text{CH}_2)_a (\text{CHX})_b (\text{CYZ})_c]$ (式中、X、Y 及び Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリールオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b 及び c は $a + b + c$ が 3 または 4 の整数に等しいという条件を満たす $0 \sim 6$ の間の整数である) により表される) により表されることを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

30

【請求項 31】

元素状窒素が $0.01 \text{ 重量} \% \sim 2.75 \text{ 重量} \%$ の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在することを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 32】

元素状窒素が $0.08 \text{ 重量} \% \sim 1.75 \text{ 重量} \%$ の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在することを特徴とする請求項 31 記載のトナー組成物。

40

【請求項 33】

元素状窒素が $0.2 \text{ 重量} \% \sim 1.1 \text{ 重量} \%$ の間の量に達するのに十分な量で前記環状シラザンが金属酸化物の表面上に存在することを特徴とする請求項 32 記載のトナー組成物。

【請求項 34】

前記電荷が調整された金属酸化物が疎水性処理剤をさらに含むことを特徴とする請求項 16 記載のトナー組成物。

【請求項 35】

前記疎水性処理剤が、オルガノポリシロキサン、オルガノシロキサン、オルガノシラザ

50

ン、オルガノシラン、ハロゲノオルガノポリシロキサン、ハロゲノオルガノシロキサン、ハロゲノオルガノシラザン及びハロゲノオルガノシランのうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項34記載のトナー組成物。

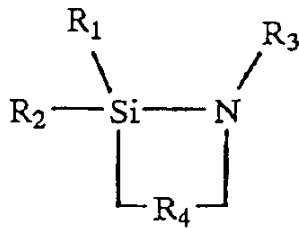
【請求項36】

前記トナー組成物が電荷調整剤をさらに含むことを特徴とする請求項16記載のトナー組成物。

【請求項37】

キャリア粒子とトナー組成物を含んでなる現像剤組成物であって、前記トナー組成物が、樹脂粒子と、少なくとも1種の着色剤と、環状シラザンにより処理されこの環状シラザンを有する電荷が調整された金属酸化物とを含み、前記環状シラザンが、下記式：

【化5】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリーロキシからなる群から独立に選ばれ、 R_3 は水素、 $(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は0~3の間の整数である)、 $C(O)(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は0~3の間の整数である)、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は0~3の間の整数である)及び $C(O)N[(CH_2)_n CH_3](CH_2)_m CH_3$ (式中、 n 及び m は0~3の間の整数である)からなる群から選ばれ、 R_4 は式： $[(CH_2)_a (CHX)_b (CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y 及び Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリーロキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b 及び c は $a + b + c$ が2~6の間の整数に等しいという条件を満たす0~6の間の整数である)により表される)により表されることを特徴とする現像剤組成物。

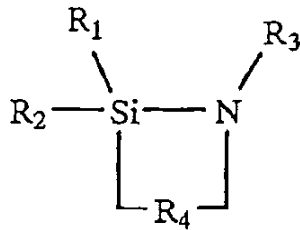
【請求項38】

前記キャリア粒子がフェライト、スチールまたは鉄の粉末であることを特徴とする請求項37記載の現像剤組成物。

【請求項39】

負電荷が帯電した光導電性画像形成部材上に静電潜像を形成すること、樹脂粒子と、少なくとも1種の着色剤と環状シラザンにより処理された電荷が調整された金属酸化物とを含むトナー組成物により潜像を現像すること、その後、現像された画像を適切な支持体上に転写することを含む画像形成方法であって、前記環状シラザンが、下記式：

【化6】



10

(式中、 R_1 及び R_2 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル及びアリアルオキシからなる群から独立に選ばれ、 R_3 は水素、 $(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である)、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH(CH_2)_n CH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である) 及び $C(O)N[(CH_2)_n CH_3](CH_2)_m CH_3$ (式中、 n 及び m は 0 ~ 3 の間の整数である) からなる群から選ばれ、 R_4 は式： $[(CH_2)_a (CHX)_b (CXYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y 及び Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル及びアリアルオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b 及び c は $a + b + c$ が 2 ~ 6 の間の整数に等しいという条件を満たす 0 ~ 6 の間の整数である) により表される) により表されることを特徴とする画像形成方法。

20

【請求項40】

転写された画像が支持体に永久的に定着されることを特徴とする請求項39記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性された金属酸化物、より詳細には電荷が調整された金属酸化物 (charge-modified metal oxide) ならびにそれを含むトナー組成物および現像剤組成物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

電子写真術において、たいてい強度が不均一な静電場パターンからなる画像 (静電潜像とも呼ばれている) が電子写真素子の絶縁性表面上に形成される。絶縁性表面は光導電性層および導電性基材からなる。静電潜像は、絶縁性表面上に予め形成された強度が均一な静電場部分の強度を画像状に光誘起散逸させることにより形成することができる。典型的には、次に概して着色剤を含むトナー組成物を静電潜像に接触させることにより静電潜像は現像されてトナー像となる。トナー像は次に紙のような転写媒体上に転写され、加熱および/または圧力によりその上に定着される。最終工程は電子写真素子から残留トナーを除去することを伴う。

40

【0003】

電子写真に使用される乾燥トナーは、概してバインダー樹脂を含むトナーであって、バインダー樹脂中に着色剤が分散したものである一成分系と、トナーおよびキャリアを含む二成分系に分類される。電荷調整剤は、使用時のトナーの帯電性を調節するために往々にしてトナー樹脂と熔融混合される。トナー組成物が複写の際の作業適性を有するためには、トナー組成物は流動性、凝結防止性、定着性、帯電性、清浄性等に優れる必要がある。これらの特性、特に流動性、凝結防止性および帯電性を改良するために、超微粒の無機微粒子がトナー組成物に往々にして加えられる。

【0004】

50

【発明が解決しようとする課題】

無機微粒子の分散性はトナー組成物の特性に多大な影響を及ぼす。分散性に劣る粒子は、流動性、帯電性および凝結防止性を改良することに関する望ましい効果を得るのに失敗する傾向または不十分な清浄のために光受容体へのトナー粒子の接着を引き起こす原因となる傾向があり、画像欠陥をもたらす。

【0005】

優れた分散性、流動性および凝結防止性をトナー組成物に付与するためにヒュームドシリカのような無機微粒子を使用することができる。残念ながら、未処理のヒュームドシリカは通常は負の摩擦電荷を帯び、この負の摩擦電荷は正電荷を帯びることが可能なトナー組成物の帯電性を著しく損なう傾向がある。シリカは負電荷を帯びることが可能なトナーの電荷にも影響を及ぼすため、負電荷を帯びることが可能なトナー組成物の設計および使用を複雑にする。ヒュームドシリカの強い負電荷は、環境の変化により帯電性が非常に大きな変化を示すことによって、正電荷を帯びることが可能なトナー組成物および負電荷を帯びることが可能なトナー組成物の両方の再現性に悪影響を及ぼし、画像の品質の変化をもたらす。

10

【0006】

これらの問題を解消する試みにおいて、シリカ粒子は、正電荷を帯びることが可能なシリカ粒子が形成されるように、アミノシラン、アミノ官能シリコーン流体、ポリアクリレート、第4級アンモニウム塩等のような種々の化合物により表面処理されたものであった。例えば、トナー組成物中にコロイドシリカと併用される種々の表面処理剤に関して、Suematsu等に対する米国特許第4,680,245号明細書、Heinemann等に対する米国特許第4,902,570号明細書、Tripp等に対する米国特許第5,376,172号明細書およびNishihara等に対する米国特許第5,486,420号明細書を参照されたい。

20

【0007】

多くの電荷に影響を及ぼす添加剤または電荷調整剤が周知であるが、トナー組成物および現像剤組成物中のトナー粒子に正電荷を付与するまたは付与することを助ける代替的添加剤が依然として必要とされている。さらに、バッチ間再現性が改良され、かつ、副生成物を含まないために、ばらつきが小さく、かつ、製造費を削減する電荷に影響を及ぼす添加剤または電荷調整剤が必要とされ続けている。さらに、優れた分散性、流動性、帯電性および凝結防止性をトナー組成物および現像剤組成物に付与する改良された添加剤が依然として必要とされている。

30

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、環状シラザンにより処理された金属酸化物を含む電荷が調整された金属酸化物に関する。この金属酸化物は、シリカ、アルミナ、セリア、ゲルマニア(germania)、チタニア、ジルコニア、およびこれらの混合物であってよい。

【0009】

この電荷が調整された金属酸化物は、改良されたバッチ間再現性を有し、副生成物を含まず、そのためばらつきが小さく、かつ製造費を削減することが見出された。

【0010】

本発明は、樹脂粒子と、少なくとも1種の着色剤と、環状シラザンにより処理された金属酸化物とを含む電荷が調整された金属酸化物を含む正電荷を帯びるトナー組成物であって、慣用的な混合技術を用いてこれらの生成物を組み合わせることにより製造されるトナー組成物にも関する。キャリア粒子および前述のトナーを含む現像剤組成物も開示する。

40

【0011】

さらに、優れた分散性、流動性、帯電性および凝結防止性をトナー組成物および現像剤組成物に付与する改良された添加剤が依然として必要とされている。

【0012】

本発明は、負電荷が帯電した光導電性画像形成部材上に静電潜像を形成すること、樹脂粒子と、少なくとも1種の着色剤と、環状シラザンにより処理された電荷が調整された金属

50

酸化物とを含むトナー組成物により潜像を現像すること、およびその後現像された画像を適切な支持体上に転写することを含む画像形成方法にも関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、環状シラザンにより処理され環状シラザンを有する金属酸化物を含む電荷が調整された金属酸化物に関する。

【0014】

本発明の金属酸化物は、シリカ、アルミナ、セリア、ゲルマニア、チタニア、ジルコニアおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる。さらに、この金属酸化物は、混合生成物またはコヒュームド (cofumed) 生成物であってよい。好ましくは、この金属酸化物は、ヒュームド物質、コヒュームド物質または沈降物質であるかまたは例えばエーロゲル、シリカゲル、キセロゲル、ヒドロゲル等を包含するゲル加工された物質である。この金属酸化物は当業者に周知の技術を用いて製造することができる。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造法は詳細に調べられた方法であり、この方法は適切な供給原料蒸気 (ヒュームドアルミナに対しては塩化アルミニウム、ヒュームドシリカに対しては四塩化ケイ素) の水素と酸素の火炎中での加水分解を伴う。ほぼ球形の溶融粒子は燃焼法で形成され、それらの直径は加工パラメーターにより変化する。典型的には一次粒子と呼ばれているこれらの溶融球体は衝突することによりそれらの接触点で互いに融合し、枝分かれした三次元的鎖状凝集体を形成する。凝集体の形成は、一次粒子間の融合の結果として不可逆的であると考えられている。冷却および捕集中に、凝集体はさらに衝突をし、若干の機械的からみあいを起こして凝集体を形成する。これらの凝集体は、ファンデルワールス力により互いにゆるく結合していると考えられており、適切な媒体中での適切な分散により元に戻り得る、すなわち解凝集し得る。

【0015】

例えばEttliger 等に対する英国特許出願明細書第2296915号等に記載の当業者に周知の慣用的な技術を使用して混合またはコヒューム (cofume) されたものも製造することができる。前記明細書の記載を引用によりここに含めることにする。

【0016】

沈降金属酸化物は、慣用的な技術を使用して製造することができるものであって、典型的には高い塩濃度、酸または他の凝析剤の影響下で水性媒体からの望ましい粒子の凝集により形成される。粒子は、当業者に周知の慣用的な技術により濾過され、洗浄され、乾燥され、そして他の反応生成物から分離される。

【0017】

ゲルベースの材料 (gel based material)、例えばエーロゲル、キセロゲル、ヒドロゲルおよび他のゲルの製造は当業者に周知であり、例えばAboutboul 等に対する米国特許第3,652,214号明細書、Balducci等に対する米国特許第5,270,027号明細書、Kistler に対する米国特許第2,188,007号明細書、およびJournal of Non-Crystalline Solids, 186, 30-36 (1995)の「Fine Low Density Silica Powders Prepared by Supercritical Drying of Gels Derived From Silicone Tetrachloride」と題するHeley 等による論文に開示されているような慣用的な技術を使用して達成することができる。これらの開示を引用によりここに含めることにする。

【0018】

金属酸化物凝集体を構成する一次球形粒子の大きさは表面積を決める。金属酸化物の表面積は、J. Am. Chemical Society 第60巻、第309頁(1938)に記載のS. Brunauer、P.H. EmmetおよびI. Teller による窒素吸着法により測定することができる。この表面積は通常BETと呼ばれている。金属酸化物の典型的なBET値は $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にわたり、好ましくは $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の値である。市販入手可能な金属酸化物の多くが適切であるが、イリノイ州タスコラ (Tuscola) 所在のCabot-Sil Division of Cabot Corporation から入手可能な $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の表面積を有するCAB-O-SIL (商標) ヒュームドシリカが好ましい。

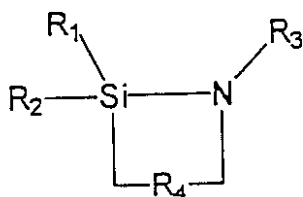
【 0 0 1 9 】

環状シラザンの調製は当業者に周知であり、多くの慣用的な技術を使用して達成することができる。本発明に有用な環状シラザンの代表例には、アミン（例えば、メチルアミン）と線状二官能性シランとの環化反応により生成するものが含まれ、その生成物および方法は、Speierに対する米国特許第3,146,250号明細書、King等に対する米国特許第5,110,967号明細書および米国特許第5,239,099号明細書にさらに詳細に開示されており、またJournal of Organic Chemistry、第36巻、第21号、第3120~3126頁（1971）の「Syntheses of (3-Aminoalkyl)silicon Compounds」と題するSpeier等による論文およびJournal of Organometallic Chemistry、第406巻、第87~89頁（1991）の「A novel synthetic route to 1-aza-2-silacyclopentane」と題するM. G. Voronkov等
10
による論文に開示されている。これらの文献の開示を引用によりここに含めることにする。代わりに、環状シラザンは、Pepe等に対する米国特許第5,354,880号明細書に開示されているようなアミノアルキルアルコキシシランの塩基により触媒される環化反応を使用して調製されてもよい。前記明細書の開示を引用によりここに含めることにする。また、環状シラザンは、Tachikawa に対する米国特許第5,281,736号および米国特許第5,281,737号明細書、ならびにJournal of Organic Chemistry、第55巻、第3438~3439頁の「Platinum-Catalyzed Intramolecular Hydrosilation of Allyamines: Formation of 1-Aza-2-silacyclobutanes and Application to Stereoselective Synthesis of 2-Amino Alcohols」と題するTamao 等による論文およびJournal of Organometallics、第12巻、第2297~2308頁（1993）の「Deuterium-Labeling Studies on the Regio-
20
and Stereoselective Intramolecular Hydrosilation of Allyl Alcohols and Allylamines Catalyzed by Platinum and Rhodium Complexes」と題するTamao 等による論文に説明および開示されているような分子内ヒドロシリル化により調製されてもよい。これらの文献の開示を引用によりここに含めることにする。

【 0 0 2 0 】

好ましい態様において、本発明に使用される環状シラザンは下記式：

【 化 5 】



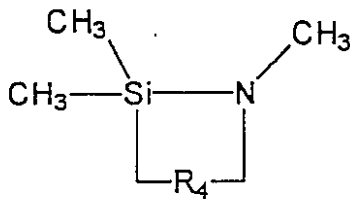
（式中、 R_1 および R_2 は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリーールおよびアリーールオキシからなる群から独立に選ばれ、 R_3 は水素、 $(CH_2)_n CH_3$ （式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である）、 $C(O)(CH_2)_n CH_3$ （式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である）、 $C(O)NH_2$ 、 $C(O)NH(CH_2)_n CH_3$ （式中、 n は 0 ~ 3 の間の整数である）および $C(O)N[(CH_2)_n CH_3](CH_2)_m CH_3$ （式中、 n および m は 0 ~ 3 の間の整数である）からなる群から選ばれ、 R_4 は式： $[(CH_2)_a (CHX)_b (CZY)_c]$ （式中、 X 、 Y および Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリーールおよびアリーールオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b および c は $a + b + c$ が 2 ~ 6 の間の整数に等しいという条件を満たす 0 ~ 6 の間の整数である）により表される）
40

により表される。

【 0 0 2 1 】

より好ましくは、環状シラザンは式：

【 化 6 】



(式中、 R_4 は式： $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y および Z は水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリールおよびアリールオキシからなる群から独立に選ばれ、 a 、 b および c は $a + b + c$ が3または4の整数に等しいという条件を満

10

たす0～6の間の整数である)により表される)

【0022】

電荷が調整された金属酸化物は、金属酸化物表面上に環状シラザンを均一に分布させる当業者に周知の乾式法または湿式法を使用して調製することができる。例えば、乾式処理法は流動層反応器内で金属酸化物と環状シラザンを攪拌または混合することを含む。代替的な方法として湿式法は金属酸化物を溶剤中に分散させて金属酸化物スラリーを形成させ、次いでこのスラリーに環状シラザンを加え、それにより金属酸化物表面を環状シラザンにより変性させることを含む。さらに、電荷が調整された金属酸化物は、十分に混合しながら乾燥金属酸化物を液体環状シラザンまたは環状シラザン蒸気に接触させるバッチ法または連続法を使用して調製することができる。好ましい態様において、次に混合物は金属酸化物の表面の特性を修飾するのに十分な温度に十分な時間保たれる。典型的には、約30分間～約16時間の間の時間に対しては約25～200の範囲にわたる温度が適切であることが見出された。好ましい態様において、約30分間～約2時間の間の時間に対して約80～100の範囲にわたる温度が金属酸化物の特性を効果的に修飾することが見出された。

20

【0023】

本発明の金属酸化物は、個々のトナー組成物または現像剤組成物において望ましい易流動性 (free-flow attribute) および電荷作用を達成するために十分なレベルの環状シラザンにより処理される。概して、ケルダール法により測定した場合に元素状窒素が0.01重量%～2.75重量%に達するのに十分な量の環状シラザンによって金属酸化物を処理すると、望ましい易流動性および帯電作用が付与されることを見出された。好ましい態様において、金属酸化物は、約0.08重量%～約1.75重量%の間の元素状窒素含有率、より好ましくは0.2重量%～約1.1重量%の間の元素状窒素含有率となるのに十分な量の環状シラザンにより処理される。

30

【0024】

さらに、金属酸化物の表面を疎水性にするために、金属酸化物は追加の表面処理にかけられてもよい。処理剤の種類および処理の程度は、疎水性および他の特性の望ましい程度に依存して変わる。適切な処理剤には、例えば、英国特許出願明細書第2296915号に説明および記載されているものを包含するオルガノポリシロキサン、オルガノシロキサン、オルガノシラザン、オルガノシラン、ハロゲノオルガノポリシロキサン、ハロゲノオルガノシロキサン、ハロゲノオルガノシラザンまたはハロゲノオルガノシランが含まれる。前記明細書の開示を引用によりここに含めることにする。好ましい処理剤には、ジメチルジクロロシラン、トリメトキシオクチルシラン、ヘキサメチルジシラザンおよびポリジメチルシロキサンが含まれる。そのような追加の処理は、電荷が調整された金属酸化物を望ましい処理剤を用いて追加の疎水性処理にかけられるために、上記の乾式または湿式法を同様に使用してよい。代わりに、環状シラザンによる処理に先立って金属酸化物表面をまず疎水性処理にかけられてもよいことが予想される。

40

【0025】

好ましい態様において、金属酸化物の平均凝集体粒度を減少させるためおよび小さくする

50

ために電荷が調整された金属酸化物は慣用的な粉碎技術を使用する微粉碎にかけられる。適切な装置には、例えば、ボールミル、粉碎機、ジェットミル、ピンミル等が含まれる。典型的には、約0.05 μm ~ 約200 μmの間の平均凝集体粒度を有する電荷が調整された金属酸化物が本発明に使用するのに適するものであることが見出された。好ましい態様において、電荷が調整された金属酸化物は約1 μm ~ 約30 μmの間の平均凝集体粒度を有し、そのような粒度範囲はトナー組成物において電荷が調整された乾質の金属酸化物の分散性を改良し、それによりトナー樹脂粒子上により均一な分布の金属酸化物および金属酸化物のコーティングを効果的に提供する。代わりに、電荷が調整された金属酸化物が粉碎技術にかけられる間にそれと同時に電荷が調整された金属酸化物が環状シラザンにより処理されてもよいことは本発明の範囲に含まれる。

10

【0026】

さらに、本発明は、上記の電荷が調整された金属酸化物を含む正電荷が帯電するトナー組成物および現像剤組成物に関する。

【0027】

本発明のトナー組成物および現像剤組成物に対して選ばれる適切なトナー樹脂の具体例としては、ポリアミド、ポリオレフィン、スチレンアクリレート、スチレンメタクリレート、スチレンブタジエン、架橋スチレンポリマー、エポキシ樹脂、ポリウレタン、2つ以上のビニルモノマーのホモポリマーまたはコポリマーを包含するビニル樹脂、ポリエステルおよびこれらの混合物が挙げられる。特に、樹脂粒子は、スチレンのホモポリマーおよびその誘導体ならびにそれらのコポリマー、例えばポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロロスチレンコポリマー、スチレン-ビニルトルエンコポリマー；スチレン-メチルアクリレートコポリマー、スチレン-エチルアクリレートコポリマー、スチレン-n-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマーのようなスチレンとアクリル酸エステルのコポリマー；スチレン-メチルメタクリレート、スチレン-エチルメタクリレート、スチレン-n-ブチルメタクリレート、スチレン-2-エチルヘキシルメタクリレートのようなスチレンとメタクリル酸エステルのコポリマー；スチレン、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの多成分コポリマー；スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ビニルメチルエーテルコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ビニルメチルケトンコポリマー、スチレン-アクリロニトリル-インデンコポリマー、スチレン-マレイン酸エステルコポリマーのようなスチレンと他のビニルモノマーとのスチレンコポリマー；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環式炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィンを個々にまたは混合物として含む。本発明のトナー組成物に適する他の種類の樹脂は当業者に周知である。樹脂粒子は概して、典型的には60 ~ 約95重量%の間の有効量で存在する。

20

30

【0028】

広範囲にわたる慣用的な有色顔料、染料、または顔料と染料の組み合わせが本発明に使用されてよい。着色剤は、青色、茶色、カーボンブラックのような黒色、シアン、緑色、すみれ色、マゼンタ、赤色、黄色、およびこれらの混合色であることができる。適切な種類の有色顔料および染料には、例えば、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ化合物、モノアゾ化合物、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン、および(チオ)インジゴイドが含まれる。概して着色剤はトナー組成物に望ましい色を提供するのに十分な量で存在する。概して、着色剤は約1重量% ~ 約30重量%の量で存在するが、より少量または多量の着色剤が選ばれてもよい。

40

【0029】

任意の外部添加剤が本発明のトナー組成物と混合されるかまたは本発明のトナー組成物に配合されてもよく、そのような外部添加剤には、キャリア添加剤；第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、スルフェート、ホスフェートおよびカルボキシレートのような追加の正または負電荷調整剤；流動促進剤；シリコーン油；市販入手可能なポリプロピレンおよ

50

びポリエチレンのようなワックス；ならびに他の周知の添加剤が含まれる。概して、これらの添加剤は約0.05重量%～約30重量%の量で存在するが、個々の系および望ましい特性に依存してより少量または多量の添加剤が選ばれてもよい。

【0030】

本発明の電荷が調整された金属酸化物をトナー樹脂粒子と混合または配合するために粉末の乾式配合に適する慣用的な装置を使用することができる。概して、電荷が調整された金属酸化物は約0.01重量%～約10重量%の範囲にわたる量で存在するが、個々の系および望ましい特性に依存してより少量または多量の着色剤が選ばれてもよい。好ましい態様において、電荷が調整された金属酸化物は約0.05重量%～約5重量%、より好ましくは約0.25重量%～約1.0重量%の範囲にわたる量で存在する。そのような量は、組成物の帯電性を保つまたは正の影響を及ぼすと同時にトナー組成物に有効な易流動性を付与することが見出された。

10

【0031】

トナー組成物は、樹脂粒子と、電荷が調整された金属酸化物と、着色剤と、任意の電荷を増加させる添加剤と、他の添加剤とを慣用的なトナー押出装置および関連する装置内で混合および加熱することのような、多くの周知の方法により調製することができる。他の方法は、噴霧乾燥、溶融分散、押出加工、分散重合、懸濁重合を伴い、場合に応じて望ましい粒度および粒子分布を有するトナー組成物を提供するために機械的磨砕および分級がそれらの後に続いてよい。

【0032】

本発明のトナー組成物は、一成分現像剤中で単独で使用されても適切な二成分現像剤と混合されてもよい。現像剤組成物を形成するために使用することができるキャリアビヒクルは種々の材料から選択することができる。そのような材料は典型的にはキャリアコア粒子および被膜形成性樹脂の薄い層により被覆されたコア粒子を含み、使用されるトナーとの適当なトリボ電気関係(triboelectric relationship)および電荷レベルを達成するのを助ける。二成分トナー組成物に適するキャリアには、鉄粉、ガラスビーズ、無機塩の結晶、フェライト粉末、ニッケル粉末が含まれ、典型的にはこれらは全てエポキシ樹脂またはフルオロカーボン樹脂のような樹脂コーティングによりコーティングされる。

20

【0033】

さらに、本発明は、負電荷が帯電した光導電性画像形成部材上に静電潜像を形成すること、樹脂粒子と、少なくとも1種の着色剤と、環状シラザンにより処理され環状シラザンを含む電荷が調整された金属酸化物とを含むトナー組成物により潜像を現像すること、およびその後現像された画像を適切な支持体上に転写することを含む画像形成方法にも関する。

30

【0034】

要約すると、本発明は、環状シラザンにより処理された金属酸化物を含む電荷が調整された金属酸化物に関する。この電荷が調整された金属酸化物は、優れたバッチ間再現性、稠度、最少限の副生成物を含むことまたは副生成物を含まないこと等の、シランカップリング剤により処理された従来の酸化物を上回る多くの利点を有することが見出された。環状シラザンは、所望の通りに金属酸化物表面を均一に被覆するか、または金属酸化物表面に均一に結合し、そして部分的にまたは完全に処理されてよい。その結果、変動性および製造費が実質的に減少する。さらに、環状構造の反応性のために、この製造法は金属酸化物の表面処理または変性を穏やかな加工条件下で実施可能なものにする。電荷が調整された金属酸化物が、優れた分散性、流動性、帯電性、および凝結防止性をトナー組成物および現像剤組成物に付与することも見出された。

40

【0035】

次の実施例により本発明をさらに説明するが、この実施例は例示のためのものであって、本発明の範囲を限定するものであると解釈されるべきではない。

【0036】**【実施例】**

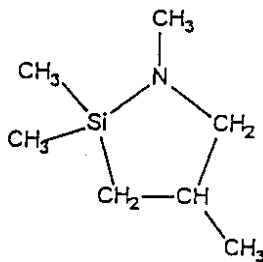
50

実施例 1電荷が調整された金属酸化物の調製

室温の円筒形金属圧力容器に約 $325 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する CAB-0-SIL (商標) HS-5 ヒュームドシリカ (イリノイ州タスコラ所在の Cabot Corporation から入手可能) 160 g を装入することにより本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した。前記ヒュームドシリカを密閉されていない容器内の空気中 200°C で約 16 時間乾燥させた。次に容器を密閉し、乾燥窒素をゆっくりとパージしながら室温に冷却した。容器およびその内容物が室温に達した時に、窒素パージを停止し、容器をわずかに加圧の乾燥窒素下に置いた。次に、シリンジポンプおよび Teflon (商標) 樹脂ニードルを備えた 50 ミリメートル気密シリンジを使用し、乾燥窒素雰囲気下にある激しく攪拌された密閉容器に約 19 g の下記式：

【0037】

【化7】



【0038】

により表される環状シラザンを 10 分間にわたって連続的に加えた。この環状シラザンは、Speier に対する米国特許第 $3,146,250$ 号明細書に従って調製することができるものである。環状シラザンの添加が完了した後に攪拌をさらに 20 分間続けた。容器を窒素下で密閉し、室温で 16 時間放置し、次に 90°C で約 16 時間加熱した。得られた生成物は電荷が調整されたヒュームドシリカであった。

【0039】

実施例 2電荷が調整された金属酸化物の調製

電荷が調整されたヒュームドシリカをヘキサメチルジシラザンによりさらに処理したことを除き、実施例 1 に記載の手順を用いて本発明の電荷が調整された金属酸化物を次のように調製した： 160 g の CAB-0-SIL (商標) HS-5 ヒュームドシリカと 19 g の実施例 1 に記載の環状シラザンとの生成物を含む円筒形圧力容器を乾燥窒素で 10 分間パージし、次に僅かに静圧の乾燥窒素下に置いた。密閉し、激しく攪拌した容器にシリンジポンプにより 10 分間にわたって約 22 g のヘキサメチルジシラザンを加えた。ヘキサメチルジシラザンの添加が完了した後、攪拌を 10 分間続けた。密閉容器を次に 90°C で約 16 時間加熱した。次に、ゆっくりと約 125°C に加熱しながら乾燥窒素によりパージすることによりアンモニアおよび過剰のヘキサメチルジシラザンを除去し、そして約 125°C に約 3 時間保った。得られた生成物は、電荷が調整された疎水性ヒュームドシリカであった。

【0040】

実施例 3電荷が調整された金属酸化物の調製

予めヘキサメチルジシラザンにより処理されたヒュームドシリカから次のように本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した：円筒形金属圧力容器に 178 g の CAB-0-SIL (商標) TS-530 疎水性ヒュームドシリカ粉末 (イリノイ州タスコラ所在の Cabot Corporation から入手可能) を装入した。前記ヒュームドシリカを密閉されていない容器内の空気中 200°C で約 16 時間乾燥させた。次に、熱いうちに不活性雰囲気グローブボックスに容器を移し、放冷させた。同じグローブボックス内で実施例 1 で示した構造を有する約 4 .

10

20

30

40

50

6 gの環状シラザンを含む小さなガラスジャーを、環状シラザンの蒸気に対しては透過性であるがヒュームドシリカに対しては透過性ではない多孔質実験室用ティッシュでしっかりと覆った。次に、このジャーを、乾燥されたTS-530を含む金属容器内に慎重に置いた。次に、容器をしっかりと密閉し、室温で約16時間放置し、次に60で約4時間加熱した。この結果得られた生成物は、電荷が調整された疎水性ヒュームドシリカであった。

【0041】

実施例4

電荷が調整された金属酸化物の調製

円筒形金属容器に約115 m² / gのBET表面積を有するヒュームドアルミナ粉末（イリノイ州タスコラ所在のCabot Corporation から入手可能）約133 gを装入することにより本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した。前記ヒュームドシリカを密閉されていない容器内の空気中200で約40時間乾燥させた。次に容器を密閉し、ゆっくりとした乾燥窒素パーズ下で室温に冷却した。容器およびその内容物が室温に達した時に、窒素パーズを停止し、容器を僅かに加圧の乾燥窒素下に放置した。容器を冷却しながら、19.4 gのヘキサメチルジシラザンおよび実施例1で示した構造を有する19.4 gの環状シラザンを含む溶液を調製した。シリンジポンプおよびTeflon（商標）樹脂ニードルを備えた50ミリメートル気密シリンジを使用し、冷却され、激しく攪拌された容器にヘキサメチルジシラザンおよび環状シラザンの前記溶液約16 gを約10分間にわたって連続的に加えた。シラザンの混合物の添加が完了した後、さらに10分間攪拌を続けた。次に容器を密閉し、室温で約16時間放置した。次に、金属容器の内容物を5リットルMorton型フラスコに移し入れ、ゆっくりとした窒素パーズ下で攪拌および約150に加熱しながら過剰なシラザンおよびアンモニアを除去した。得られた生成物は、電荷が調整されたヒュームドシリカであった。

【0042】

実施例5

電荷が調整された金属酸化物の調製

次の湿式法により本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した：5リットル4つ口Morton型フラスコに機械攪拌機（ガラスシャフト、Teflon（商標）樹脂ブレード）、Teflon（商標）により不粘着被覆された熱電対、液体滴下漏斗およびBarrettトラップの上部に水冷式冷却器を装着した。乾燥不活性ガスの雰囲気形成および維持するためのガス送込管を水冷式冷却器の上部に接続した。この装置に約3.4リットルの乾燥トルエンおよび約325 m² / gのBET表面積を有するCAB-0-SIL（商標）HS-5ヒュームドシリカ粉末（イリノイ州タスコラ所在のCabot Corporation から入手可能）約117 gを装入した。得られたスラリーの機械的攪拌を即座に開始し、攪拌を処理工程中続けた。攪拌を開始した時に、反応容器を乾燥窒素で短時間パーズし、次いでガス吹込装置により形成される僅かに加圧の窒素下で密閉した。次に反応容器の内容物をトルエンの還流温度に加熱し、Barrettトラップ内に水を捕集しながらこの温度を保った。Barrettトラップ内にもはや水が捕集されなくなった時に、加熱を停止し、反応容器の内容物を約83に放冷した。実施例1で示した構造を有する約29 gの環状シラザンを滴下漏斗内で約95ミリリットルの乾燥トルエンにより稀釈した。この溶液を反応容器に約20分間にわたって滴下添加した。この間に反応容器の温度は82に降下した。乾燥窒素雰囲気下での機械的攪拌を、容器の内容物を室温に放冷しながらさらに16時間続けた。攪拌を停止し、Buchi Rotovapor（商標）R-153回転式蒸発器による減圧下での回転蒸発により溶剤を除去するために、スラリーを22リットルフラスコに移し入れた。その結果得られた生成物は電荷が調整されたヒュームドシリカであった。

【0043】

実施例6

電荷が調整された金属酸化物の調製

円筒形ガラス容器に約200 m² / gのBET表面積を有するCAB-0-SIL（商標）PTGヒュームドシリカ粉末（イリノイ州タスコラ所在のCabot Corporation から入手可能）約1

2 g を装入することにより本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した。前記円筒形ガラス容器の底部には多孔質ガラスフリットが接着されていた。円筒容器の上部にはガラス接合部を有する着脱可能なヘッドがあり、この着脱可能なヘッドはViton（商標）ゴムリングにより容器に接続されていた。そのためヒュームドシリカの処理は補足的に調節される雰囲気内で行うことが可能であった。約7 gの実施例1で示した構造を有する環状シラザンを、70 で平衡化させた油浴に浸された小さな丸底フラスコに入れた。この密閉されたフラスコに、ゆっくりとした乾燥窒素気流を通した。乾燥窒素気流はガラスフリットを通して室温のヒュームドシリカを含む円筒容器中に流入した。このようにして約2時間の間ずっと環状シラザンを揮発させ、乾燥窒素により稀釈された蒸気として乾燥ヒュームドシリカの底部を通じて送り込んだ。その結果として得られた生成物は電荷が調整されたヒュームドシリカであった。

10

【0044】

実施例7

電荷が調整された金属酸化物の調製

広口のねじ込式上蓋を有するプラスチックボトルに約200 m² / g のBET表面積を有するCAB-0-SIL（商標）PTG ヒュームドシリカ粉末（イリノイ州タスコラ所在のCabot Corporation から入手可能）約70 g を装入することにより本発明の電荷が調整された金属酸化物を調製した。実施例1で示した構造を有する約32 gの環状シラザンをシリンジによりボトルに加え、そしてボトルをねじ込み式上蓋でしっかりと密閉した。ボトルを約30秒間振盪し、次にペイントローラー上に置き、約16時間転がし、次にガラス容器に移し入れ、100 ~ 150 で16時間加熱し、未反応の環状シラザンを除去した。その結果として得られた生成物は電荷が調整されたヒュームドシリカであった。

20

【0045】

実施例8

トナーの調製

8.0重量%のMOGUL（商標）Lカーボンブラック（マサチューセッツ州ボストン（Boston）所在のCabot Corporation から入手可能）とその残りとしてDialec 1601 スチレン化アクリルポリマー（ペンシルヴァニア州ブリistol（Bristol）所在のPolytribo Inc.から入手可能）をB&P 19ミリメートル押出機（ミシガン州サジノー（Saginaw）所在のB&P Process Equipment & Systems, LLCから入手可能）内で熔融混合および押出することにより黒色トナー粉末を調製した。次にカーボンブラック/ポリマー生成物をMajac 小型粉碎機を使用してジェットミルおよび分級し、Coulter Multisizer Particle Size Analyzer を使用して決定した場合に平均粒子径が約12ミクロンである黒色トナー粉末を形成させた。次に、Krupps Mini Blenderを使用し、種々のレベルの実施例1または実施例2の電荷が調整された金属酸化物を黒色トナー粉末に約1分間を要して配合することにより4種のトナー組成物を調製した。これらのトナー組成物に関連する特性を表1に示す。

30

【0046】

【表1】

表 1

試料	易流動剤／正電荷帯電剤	配合量 (%)	付着角度	
			度	インデックス
1	Cab-O-Sil®TS-530*	0.50	29.6	24
2	Aerosil®R504 †	0.50	20.3	25
3	HDK®H2050 EP ‡	0.50	21.1	25
4	HDK®H3050 EP VP ‡	0.50	23.1	25
5	実施例 1 の電荷が調整された金属酸化物	0.50	21.8	25
6	実施例 2 の電荷が調整された金属酸化物	0.50	18.2	25
7	Cab-O-Sil®TS-530*	0.75	25.5	24
8	Aerosil®R504 †	0.75	17.6	25
9	HDK®H2050 EP ‡	0.75	20.8	25
10	HDK®H3050 EP VP ‡	0.75	21.8	25
11	実施例 1 の電荷が調整された金属酸化物	0.75	11.5	25
12	実施例 2 の電荷が調整された金属酸化物	0.75	17.9	25

* Cabot Corporation †Wacker-Chemie GmbH (ドイツ国ミュンヘン)
(イリノイ州タスコラ)

‡ Degussa Corporation (ニュージャージー州リッジフィールドパーク)

【0047】

トナーの流動性は付着角度 (angle of repose) を測定することにより決定し、この角度を表 1 および図 1 に示した。付着角度試験は、Hosokawa PT-N 粉体流動試験機 (ニュージャージー州サミット (Summit) 所在の Hosokawa Micron から入手可能) を使用し、製造者によりユーザーマニュアルに記載された手順に従って実施した。前記粉体試験機のプラットフォームを 1 ミリメートルの強度および 4.3 の振動数で振動させた。前記粉体試験機に利用可能な角度測定装置を使用して付着角度を決定した。

【0048】

図 1 に示されるように、全ての試料が低い付着角度を示した。しかしながら、本発明の電荷が調整された金属酸化物は双方とも最も低い付着角度を示し、それによりトナー組成物において空気混和流動性 (aerated flow properties) が改良されたことが示された。

【0049】

次に、上記トナー組成物を 2.0% の配合レベルを得るのに十分な量の正電荷帯電性フェライト粉末 (インディアナ州バルパライソ (Valparaiso) 所在の Powdertech, Inc. から入手可能) と混合し、ロールミル上のステンレススチール容器内で約 60 分間タンブルブレ

ンドすることにより現像剤組成物を調製した。比較のために、市販入手可能なシリカベースの易流動剤 (free flow additive) および / または正電荷帯電剤を等しい割合で使用して上記のように 8 種の現像剤をさらに調製した。

【 0 0 5 0 】

全ての試料についてのトリボ電荷 (tribocharge) 測定値は、Vertex T-150トリボ電荷試験機 (ペンシルヴァニア州ユーコン (Yukon) 所在のVertex, Inc. から入手可能) を使用して 15 分間、30 分間および 60 分間のローリング時間の関数として電荷対重量比 (Q / M) を計算することにより決定した。配合量 0.5 % での測定値を図 2 に示し、配合量 0.75 % での測定値を図 3 に示す。

【 0 0 5 1 】

図 2 および 4 に示されるように、現像剤組成物の電荷レベルは、全ての易流動剤 / 正電荷帯電剤のロール練り時間が経過するにつれて減少することが分かる。このことは、電荷レベルの減少率が僅かに小さい試料 13 (易流動剤 / 正電荷帯電剤を含まず) と対照をなす。しかしながら、試料 5 および 6 の双方において本発明の電荷が調整された金属酸化物は従来の電荷調整剤よりも正に帯電したため、現像剤のみにより発生する正電荷の大きさを増加させた。

【 0 0 5 2 】

実施例 9

トナーの調製

8.0 重量 % の MOGUL (商標) L カーボンブラック (マサチューセッツ州ボストン所在の Cabot Corporation から入手可能) とその残りとして Atlac (商標) 382ES 線状ポリエステル (ノースカロライナ州ローリー - ダーハム (Raleigh-Durham) 所在の Reichold Chemicals Inc. から入手可能) を B&P 19 ミリメートル押出機 (ミシガン州サジノー所在の B&P Process Equipment & Systems, LLC から入手可能) 内で熔融混合および押出することにより黒色トナー粉末を調製した。次にカーボンブラック / 樹脂生成物を Majac 小型粉碎機を使用してジェットミルおよび分級し、Coulter Multisizer Particle Size Analyzer を使用して決定した場合に平均粒子径が約 12 ミクロンである黒色トナー粉末を形成させた。次に、Krupps Mini Blender を使用し、0.25 % ~ 0.5 % の間の種々のレベルの実施例 2 の電荷が調整された金属酸化物を黒色トナー粉末に約 1 分間を要して配合することにより 2 種のトナー組成物を調製した。次に、上記トナー組成物を 2.0 % の配合レベルを得るのに十分な量の正電荷帯電性フェライト粉末 (インディアナ州バルパライソ所在の Powder tech, Inc. から入手可能) と混合し、ロールミル上のステンレススチール容器内で約 60 分間タンブルブレンダーすることにより現像剤組成物を調製した。比較のために、易流動剤および / または正電荷調整剤を含めなかったことを除き、現像剤を上記のように調製した。

【 0 0 5 3 】

全ての試料についてのトリボ電荷測定値は、図 4 に示されているように Vertex T-150 トリボ電荷試験機 (ペンシルヴァニア州ユーコン所在の Vertex, Inc. から入手可能) を使用して 15 分間、30 分間および 60 分間のローリング時間の関数として電荷対重量比 (Q / M) を計算することにより決定した。

【 0 0 5 4 】

この実施例は本発明の電荷が調整された金属酸化物が種々のトナー樹脂系において種々の配合量で有用であることを示すものである。図 4 に示されるように、本発明の電荷が調整された金属酸化物は、負電荷から正電荷に及ぶ現像剤組成物の電荷に影響を及ぼす。

【 0 0 5 5 】

実施例 10

トナーの調製

8.0 重量 % の MOGUL (商標) L カーボンブラック (マサチューセッツ州ボストン所在の Cabot Corporation から入手可能)、2.0 重量 % の Bontron N-07A 電荷調整剤 (日本国大阪所在のオリエント化学株式会社から入手可能) およびそれらの残りとして Dialec 160

10

20

30

40

50

1 スチレン化アクリルポリマー（ペンシルヴァニア州ブリストル所在のPolytribo Inc.から入手可能）をB&P 19ミリメートル押出機（ミシガン州サジノー所在のB&P Process Equipment & Systems, LLCから入手可能）内で溶融混合および押出することにより黒色トナー粉末を調製した。次に、得られた生成物をMajac 小型粉碎機を使用してジェットミルおよび分級し、Coulter Multisizer Particle Size Analyzer を使用して決定した場合に平均粒子径が約12ミクロンである黒色トナー粉末を形成させた。次に、Krups Mini Blenderを使用し、実施例2の電荷が調整された金属酸化物0.5%を黒色トナー粉末に約1分間を要して配合することにより2種のトナー組成物を調製した。

【0056】

次に、上記トナーを2.0%の配合レベルを得るのに十分な量の正電荷帯電性フェライト粉末（インディアナ州バルパライソ所在のPowdertech, Inc.から入手可能）と混合し、ロールミル上のステンレススチール容器内で約60分間タンブルブレンダーすることにより現像剤組成物を調製した。比較のために、市販入手可能な正電荷を提供する易流動剤Aerosil（商標）R504を含めたことを除き、現像剤を上記のように調製した。

10

【0057】

全ての試料についてのトリボ電荷測定値は、図5に示されているようにVertex T-150トリボ電荷試験機（ペンシルヴァニア州ユーコン所在のVertex, Inc.から入手可能）を使用して15分間、30分間および60分間のローリング時間の関数として電荷対重量比（ Q/M ）を計算することにより決定した。

【0058】

図5から分かるように、本発明の電荷が調整された金属酸化物は同様な系において市販入手可能な電荷調整剤に匹敵する性質を示す。

20

【0059】

本発明の電荷が調整された金属酸化物は、トナー組成物または現像剤組成物に有効な流動性を付与し、トナー組成物および現像剤組成物の帯電性にも影響を及ぼすことが分かった。さらに、本発明の電荷が調整された金属酸化物は優れた分散性、流動性、およびバッチ間再現性を提供することが分かった。

【0060】

本発明は本明細書に記載した特定の態様に限定されないことは無論であるが、本発明の範囲および真意から逸脱することなく種々の変更および改良が本発明に加えられてよい。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、付着角度により決定されたトナーの流動性を示す図である。

【図2】図2は、電荷対質量比（ $\mu C/g$ ）をy軸にとり、ロール練り時間をx軸にとることにより表した場合の、易流動剤を0.5%含む本発明による現像剤のトリボ帯電性を示す図である。

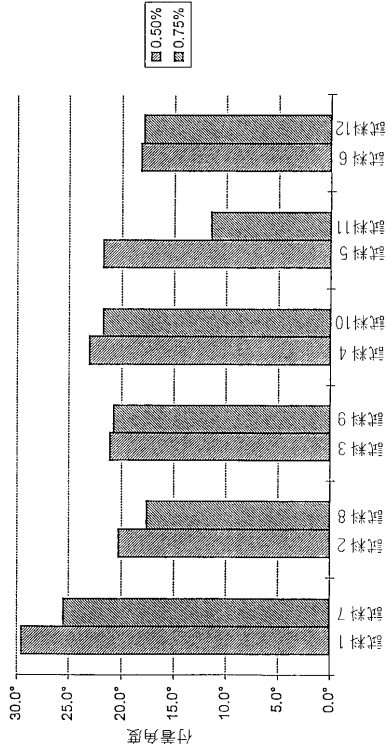
【図3】図3は、電荷対質量比（ $\mu C/g$ ）をy軸にとり、ロール練り時間をx軸にとることにより表した場合の、易流動剤を0.75%含む本発明による現像剤のトリボ帯電性を示す図である。

【図4】図4は、電荷対質量比（ $\mu C/g$ ）をy軸にとり、ロール練り時間をx軸にとることにより表した場合の、易流動剤を0.25%含む本発明による現像剤のトリボ帯電性を示す図である。

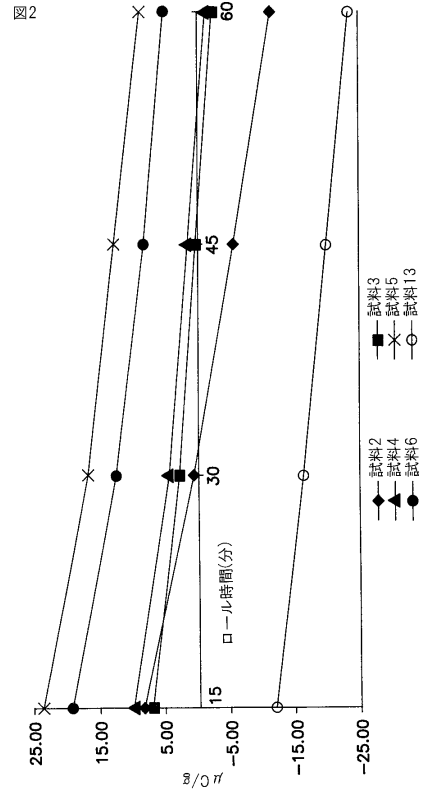
40

【図5】図5は、電荷対質量比（ $\mu C/g$ ）をy軸にとり、ロール練り時間をx軸にとることにより表した場合の、易流動剤を0.5%含む本発明による現像剤のトリボ帯電性を示す図である。

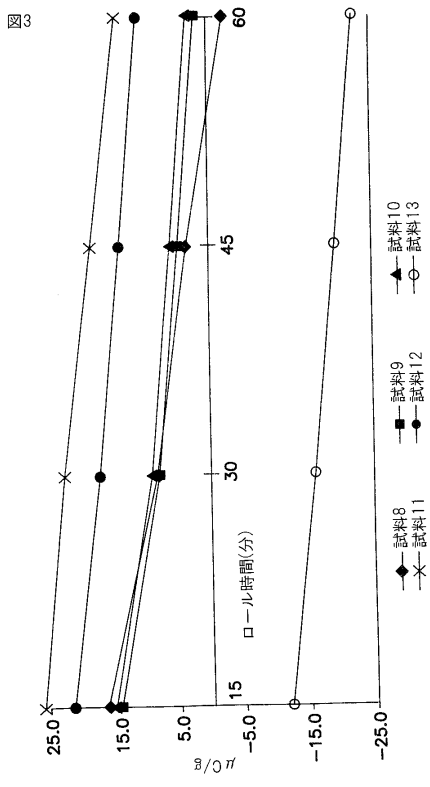
【 図 1 】



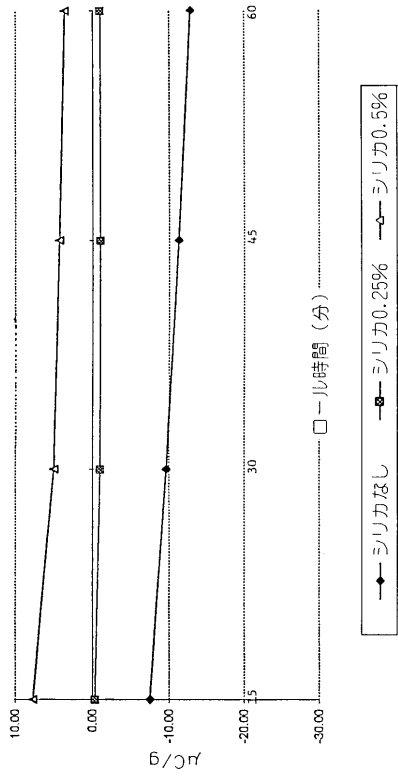
【 図 2 】



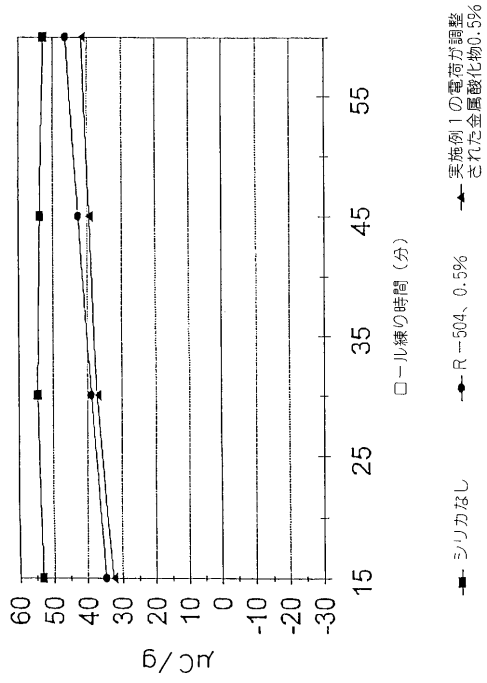
【 図 3 】



【 図 4 】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/10

G 0 3 G 15/08 5 0 7 L

(72)発明者 チャールズ ビー・リトル

アメリカ合衆国, イリノイ 6 1 8 2 1, シャンペイン, エングルウッド ドライブ 3 9 2 2

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開平05 - 019526 (JP, A)
米国特許第03146250 (US, A)
特開平06 - 025264 (JP, A)
特開平06 - 025263 (JP, A)
特開平07 - 043946 (JP, A)
特開平08 - 253321 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00

G03G 9/08- 9/135

G03G 15/08