



(10) **DE 10 2019 122 178 B4** 2023.10.05

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2019 122 178.1**
(22) Anmeldetag: **19.08.2019**
(43) Offenlegungstag: **05.03.2020**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.10.2023**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2006.01)**
G03G 9/087 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2018-159465 28.08.2018 JP

(73) Patentinhaber:
Canon Kabushiki Kaisha, Tokyo, JP

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

(72) Erfinder:
Hama, Masayuki, Tokyo, JP; Onozaki, Yuto, Tokyo, JP; Hashimoto, Takeshi, Tokyo, JP; Shino, Megumi, Tokyo, JP; Kanno, Ichiro, Tokyo, JP; Komatsu, Nozomu, Tokyo, JP; Fujikawa, Hiroyuki, Tokyo, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	5 976 750	A
US	5 976 705	A
EP	3 435 163	A1

(54) Bezeichnung: **Toner**

(57) Hauptanspruch: Toner, der umfasst ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz enthält, und ein anorganisches Feinteilchen, wobei
das anorganische Feinteilchen aggregierte Teilchen enthält;
die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen, enthalten;
die Primärteilchen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm aufweisen;
die aggregierten Teilchen einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm aufweisen;
die aggregierten Teilchen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ aufweisen; und
die aggregierten Teilchen eine Oberfläche des Tonerteilchens bedecken, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-% beträgt.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der in elektrofotografischen Systemen, elektrostatischen Aufzeichnungssystemen, elektrostatischen Drucksystemen und Tonerstrahlssystemen verwendet wird.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Vom Toner wird eine immer höhere Leistung gefordert, da sich der Einsatz von Kopierern und Druckern durchgesetzt hat. In den letzten Jahren ist das Interesse an so genannten Print on Demand (POD), d.h. Digitaldrucktechnologien für den Direktdruck ohne Plattenherstellung, gestiegen. Print-on-Demand (POD) eignet sich für den Kleinseriendruck, den Druck, bei dem sich der gedruckte Inhalt mit jedem Blatt ändert (variabler Druck), und den verteilten Druck. Print-on-Demand (POD) ist daher gegenüber dem konventionellen Offsetdruck vorteilhaft.

[0003] Bei der Verwendung von auf Toner basierenden bilderzeugenden Verfahren im POD-Markt ergibt sich die Notwendigkeit, über lange Zeiträume hinweg stabile Druckerzeugnisse mit hoher Bildqualität zu erhalten, die mit hoher Geschwindigkeit und in großen Mengen ausgegeben werden.

[0004] Bisher wurden zahlreiche Schemata vorgeschlagen, bei denen Teilchen mit großem Durchmesser hinzugefügt werden, die in der Lage sind, einem Tonerteilchen einen Abstandshaltereffekt zu verleihen, um eine langfristig stabile Fließfähigkeit zu erhalten.

[0005] So schlägt beispielsweise die JP 2012 - 149 169 A vor, die Tonerfließfähigkeit zu erhalten, indem einem Tonerteilchen unterschiedlich geformte Siliciumdioxidteilchen zugegeben werden, die nach einem Sol-Gel-Verfahren gebildet sind.

[0006] Die JP 2013 - 190 646 A offenbart eine Technologie, bei der die Haltbarkeit des Toners verbessert wird, indem man sich auf einen Toner verlässt, der nicht-sphärische Teilchen enthält, auf denen Primärteilchen zusammengewachsen sind.

[0007] Die JP 2010 - 002 748 A offenbart das Merkmal der Verbesserung von Transferfehlern und Schleierbildung durch ein bilderzeugendes Verfahren, das das Spezifizieren der Eigenschaften eines Toners, der aggregierte Teilchen mit einer Größe von 50 nm bis 300 nm verwendet, und der Eigenschaften eines Zwischentransferelements involviert.

[0008] Die EP 3 435 163 A1 betrifft einen Toner, umfassend: ein Tonerteilchen und ein Strontiumtitanateilchen, das dem Tonerteilchen extern zugegeben ist, wobei der durchschnittliche Primärteilchendurchmesser des Strontiumtitanateilchens, das auf einer Oberfläche des Tonerteilchens vorhanden ist, 30 nm oder mehr und 100 nm oder weniger beträgt, und die durchschnittliche Primärteilchenrundheit 0,82 oder mehr und 0,94 oder weniger beträgt, und wobei die Rundheit, die 84% der Akkumulation des Primärteilchens ausmacht, größer als 0,92 ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Allerdings tritt bei der Bildausgabe in einer Umgebung mit geringer Luftfeuchtigkeit und über lange Zeiträume in einem Transferschritt eine Tonerstreuung auf, und die Punktproduzierbarkeit ist selbst bei der Verwendung von konventionellem Toner mit großformatigen Feinteilchen, die in der Lage sind, den Abstandshaltereffekt zu erzielen, schlecht. Es gibt also noch weiteren Verbesserungsbedarf bezogen auf die Erhaltung der Bildqualität, die von feuchten Umgebungen und der Nutzung durch den Anwender beeinflusst wird.

[0010] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auf die Bereitstellung eines Toners ausgerichtet, der es ermöglicht, stabile Bilder über lange Zeiträume zu erhalten, auch wenn die Bilderzeugung unter verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen durchgeführt wird.

[0011] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird bereitgestellt ein Toner, der ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz enthält, und ein anorganisches Feinteilchen enthält, wobei

- das anorganische Feinteilchen aggregierte Teilchen enthält;
- die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen, enthalten;
- die Primärteilchen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm aufweisen;
- die aggregierten Teilchen einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm aufweisen;
- die aggregierten Teilchen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ aufweisen; und
- die aggregierten Teilchen eine Oberfläche des Tonerteilchens bedecken, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-% beträgt.

[0012] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ermöglicht es, einen Toner bereitzustellen, dank dem stabile Bilder über lange Zeiträume erhalten werden, auch wenn die Bilderzeugung unter verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen erfolgt.

[0013] Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden sich aus der folgenden Beschreibung exemplarischer Ausführungsformen ergeben.

Beschreibung der Ausführungsformen

[0014] Sofern nicht anders angegeben, bezeichnen die Bezeichnungen „von XX bis YY“ und „XX bis YY“, die einen Zahlenbereich darstellen, in der vorliegenden Erfindung einen Bereich, der deren untere Grenze und obere Grenze als Endpunkte beinhaltet.

[0015] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz enthält, und ein anorganisches Feinteilchen enthält, wobei

- das anorganische Feinteilchen aggregierte Teilchen enthält;
- die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen, enthalten;
- die Primärteilchen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm aufweisen;
- die aggregierten Teilchen einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm aufweisen;
- die aggregierten Teilchen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ aufweisen; und
- die aggregierten Teilchen eine Oberfläche des Tonerteilchens bedecken, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-% beträgt.

[0016] Die Verwendung des oben genannten Toners ermöglicht es, auch unter verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen stabile Bilder zu erhalten.

[0017] Die Erfinder schätzten, dass diesem Effekt der folgende Mechanismus zugrunde liegt.

[0018] Das Rollen auf der Tonerteilchenoberfläche ist bei anorganischen Feinteilchen, die aggregierte Teilchen mit einem spezifischen Durchgangswiderstand enthalten, begrenzt. Dadurch wird die ungleichmäßige Verteilung der aggregierten Teilchen unterdrückt, da die Bewegung auf der Oberfläche der Tonerteilchen schwerfälliger wird, selbst wenn eine Last auf den Toner angewandt wird. Dadurch können stabile Bilder über lange Zeiträume erhalten werden, auch wenn sie in verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsbereichen und unter verschiedenen Bedingungen entstehen. So kann beispielsweise in einem Transferschritt die elektrostatische Haftung des Toners Dank des Vorhandenseins der aggregierten Teilchen auf der Tonerteilchenoberfläche reduziert werden. Dadurch wird insbesondere die Transferstreuung in Umgebungen mit niedriger Luftfeuchtigkeit verbessert und die Punktproduzierbarkeit deutlich verbessert.

[0019] So wird beispielsweise auch bei der Streuung von Toner auf einen weißen Hintergrundabschnitt eines Bildes auf einem bildtragenden Element im Entwicklungsschritt der Toner leicht vom weißen Hintergrundabschnitt des Bildes auf dem bildtragenden Element zurückgewonnen und das Auftreten von Schleierbildung in der zweiten Hälfte des Entwicklungsschritts (stromabwärts eines Entwicklungsspalts) unterdrückt. Darüber

hinaus haben die aggregierten Teilchen die Eigenschaft, dass die akkumulierte Ladung moderat austritt, so dass es unwahrscheinlich ist, dass die Ladungsmenge auf der Toneroberfläche zu hoch ist, was zu einer stabilisierten Bilddichte beiträgt, selbst wenn Bilder kontinuierlich erzeugt werden.

[0020] Der Toner enthält ein anorganisches Feinteilchen.

[0021] Das anorganische Feinteilchen enthält aggregierte Teilchen.

[0022] Die aggregierten Teilchen enthalten Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen. Die aggregierten Teilchen können Aggregate von Primärteilchen eines Metallsalzes sein.

[0023] Die Primärteilchen des Metallsalzes weisen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm auf, bevorzugt von 20 nm bis 45 nm.

[0024] Die aggregierten Teilchen haben einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm, bevorzugt von 95 nm bis 250 nm.

[0025] In einem Fall, in dem der Aggregationsdurchmesser der aggregierten Teilchen innerhalb der obigen Bereiche liegt, wird ein Effekt der Relaxation der elektrostatischen Haftung an Kontaktstellen zwischen den aggregierten Teilchen und dem bildtragenden Element gezeigt.

[0026] In einem Fall, in dem der zahlengemittelte Teilchendurchmesser der Primärteilchen eines Metallsalzes innerhalb des obigen Bereichs liegt, nehmen die aggregierten Teilchen eine ungleichmäßige Form an und bewegen sich nicht leicht über ein Tonerteilchen. So kann beispielsweise ein Bild in einem Transferschritt stabil transferiert werden.

[0027] Ein Verhältnis des zahlengemittelten Teilchendurchmessers der Primärteilchen eines Metallsalzes bezüglich des Aggregationsdurchmessers der aggregierten Teilchen beträgt bevorzugt von 0,05 bis 0,69, stärker bevorzugt von 0,10 bis 0,50 und noch stärker bevorzugt von 0,15 bis 0,45.

[0028] Die durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen beträgt bevorzugt von 0,720 bis 0,950, stärker bevorzugt von 0,740 bis 0,940, noch stärker bevorzugt von 0,760 bis 0,920 und besonders bevorzugt von 0,780 bis 0,910.

[0029] Die aggregierten Teilchen können Aggregate von Primärteilchen eines Metallsalzes sein, aber bevorzugt sind die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt von Primärteilchen eines Metallsalzes unter Verwendung eines Bindemittels.

[0030] Bevorzugt enthalten die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt aus Primärteilchen eines Metallsalzes und zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fettsäuren und Metallsalzen davon, Silikonverbindungen, Silanverbindungen und Titanverbindungen.

[0031] Diese Verbindungen haben Hydrophobie und sind bevorzugt, wenn es darum geht, die Umgebungstabilität beim Laden zu gewährleisten und die Haltbarkeit in Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit zu verbessern.

[0032] Beispiele für die Fettsäure oder das Metallsalz davon beinhalten Natriumstearat, Magnesiumstearat, Calciumlaurat und Bariumlaurat.

[0033] Beispiele für die Silikonverbindung beinhalten Silikonöle.

[0034] Beispiele für die Silanverbindung beinhalten Organosilanverbindungen der folgenden Formel (1); fluorhaltige Silanverbindungen, wie etwa Fluoralkylsilane und Fluorarylsilane; Silane; halogenierte Silane, wie etwa Dichlorsilan; und Silazane, wie etwa Hexamethyldisilazan (HMDS).



[0035] Wobei R eine Alkoxygruppe (bevorzugt eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine Propoxygruppe oder eine Butoxygruppe) darstellt; m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt; Y eine Alkylgruppe mit 1

bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Epoxygruppe, eine Methacrylgruppe oder eine Acrylgruppe darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; vorausgesetzt, dass $m + n = 4$ ist.

[0036] Beispiele für die Titanverbindung beinhalten Titan-Kopplungsmittel.

[0037] Bevorzugt enthalten die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt der Primärteilchen eines Metallsalzes und zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organosilanverbindungen der Formel (1) und fluorhaltigen Silanverbindungen.

[0038] Beispiele für Organosilanverbindungen der Formel (1) beinhalten Octyltriethoxysilan und Isobutyltrimethoxysilan. Das Vorstehende kann einzeln verwendet werden, oder alternativ können zwei oder mehr Arten gleichzeitig verwendet werden.

[0039] Beispiele für fluorhaltige Silanverbindungen beinhalten Chlordimethyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluor-n-octyl)silan, Chlordimethyl[3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)propyl]silan, Chlor(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecyl)dimethylsilan, (3,3,3-Trifluorpropyl)methyldichlorsilan, 1,1,1-Trifluor-3-[dimethoxy(methyl)silyl]propan, Dimethylpentafluorphenylchlorsilan, Ethoxy(pentafluorphenyl)dimethylsilan, 1H,1H,2H,2H-Tridecafluor-n-octyltriethoxysilan, Trichlor(1H,1H,2H,2H-tridecafluor-n-octyl)silan, Trichlor(1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecyl)silan, Trimethoxy(3,3,3-trifluorpropyl)silan, 1H,1H,2H,2H-Nonafluorhexyltriethoxysilan, Triethoxy-1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecylsilan, Trimethoxy(1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecyl)silan, Trimethoxy(1H,1H,2H,2H-nonafluorhexyl)silan, Trichlor[3-(pentafluorphenyl)propyl]silan, Triethoxy(pentafluorphenyl)silan, Trimethoxy(11-pentafluorphenoxyundecyl)silan, Triethoxy[5,5,6,6,7,7,7-heptafluor-4,4-bis(trifluormethyl)heptyl]silan, Trimethoxy(pentafluorphenyl)silan, Trichlor(3,3,3-trifluorpropyl)silan und Trimethoxy(1H,1H,2H,2H-tridecafluor-n-octyl)silan. Das Vorstehende kann einzeln verwendet werden, oder alternativ können zwei oder mehr Arten gleichzeitig verwendet werden.

[0040] Wie vorstehend beschrieben, enthalten die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen.

[0041] Bevorzugt enthalten die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Strontiumtitanat, Calciumtitanat, Magnesiumtitanat, Strontiumzirkonat, Calciumzirkonat und Magnesiumzirkonat, stärker bevorzugt Primärteilchen von Strontiumtitanat.

[0042] Die aggregierten Teilchen haben einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2,0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2,0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, bevorzugt von $1,0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ bis $1,0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.

[0043] Der spezifische Durchgangswiderstand der aggregierten Teilchen innerhalb der oben genannten Bereiche ermöglicht es, eine schärfere Ladungsmengenverteilung zu erhalten und die Transfereigenschaften zu verbessern, während die Ladungsinjektion aufgrund von Transfervorspannung gesteuert wird. Auch das Rollen auf der Tonerteilchenoberfläche wird dadurch begrenzt. Dadurch wird eine ungleichmäßige Verteilung durch eine schwerfälligere Bewegung auf der Tonerteilchenoberfläche unterdrückt, selbst wenn eine Last auf den Toner angewandt wird. Dadurch können stabile Bilder über lange Zeiträume erhalten werden, auch wenn sie in verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsumgebungen und unter verschiedenen Bedingungen erzeugt werden.

[0044] Der spezifische Durchgangswiderstand der aggregierten Teilchen kann durch eine Hydrophobierungsbehandlung gesteuert werden, beispielsweise durch den Grad der Zugabe des Bindemittels.

[0045] Die aggregierten Teilchen bedecken eine Oberfläche des Tonerteilchens, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche beträgt von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-%, bevorzugt von 0,5 Flächen-% bis 5,0 Flächen-%.

[0046] Der Bedeckungsgrad innerhalb solcher Bereiche ermöglicht es, stabile Bilder über lange Zeiträume zu liefern, selbst wenn sie in verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsumgebungen und unter verschiedenen Bedingungen erzeugt werden.

[0047] Was die anorganischen Feinteilchen betrifft, so können hierin andere anorganische Feinteilchen als die aggregierten Teilchen hinzugefügt werden, um die Ladungsleistung und die Fließfähigkeit einzustellen. Beispiele für anorganische Feinteilchen, die sich von den aggregierten Teilchen unterscheiden, beinhalten

Siliciumdioxid-Feinteilchen, Titanoxid-Feinteilchen, Aluminiumoxid-Feinteilchen, Magnesiumoxid-Feinteilchen und Calciumcarbonat-Feinteilchen.

[0048] Die Feinteilchen sind bevorzugt mit einem Hydrophobierungsmittel, wie etwa einer Silanverbindung, einem Silikonöl oder einer Mischung davon, hydrophobiert. Die Zugabemenge der Feinteilchen beträgt bevorzugt von 0,1 Massenteile bis 10,0 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Tonerteilchen.

[0049] In dem Fall, in dem beispielsweise Siliciumdioxid-Feinteilchen als anorganische Feinteilchen, die sich von den aggregierten Teilchen unterscheiden, eingebaut werden, kann der Gehalt der aggregierten Teilchen unter den anorganischen Feinteilchen aus der Sicht der Ladeassistenz vom 0,02- bis 5,00-fachen (stärker bevorzugt vom 0,5-fachen bis 2,00-fachen) des Gehalts der Siliciumdioxid-Feinteilchen betragen.

[0050] Der Gehalt der aggregierten Teilchen beträgt bevorzugt von 0,10 Massenteile bis 10,00 Massenteile, stärker bevorzugt von 0,20 Massenteile bis 5,00 Massenteile, bezogen auf 100 Massenteile des Tonerteilchens.

[0051] Obwohl nicht besonders darauf beschränkt, kann ein bekannter Mischer, wie etwa ein Henschel-Mischer, Mechano Hybrid (von Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.), ein Supermischer oder Nobilta (von Hosokawa Micron Corporation), zum Mischen der Tonerteilchen und der aggregierten Teilchen verwendet werden.

[0052] Das Verfahren zur Herstellung des Titanatmetallsalzes und des Zirkonatmetallsalzes ist nicht besonders begrenzt, und das Vorstehende kann gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahren erhalten werden.

[0053] Im Falle von Strontiumtitanat kann ein Mineralsäure-entflocktes Produkt aus einem Hydrolysat einer Titanverbindung als Titanoxidquelle verwendet werden. Es ist bevorzugt, ein Produkt zu verwenden, das aus der Entflockung von Metatitansäure mit einem SO_3 -Gehalt von 1,0 Massen-% oder weniger und bevorzugt 0,5 Massen-% oder weniger resultiert und gemäß einem Schwefelsäureverfahren erhalten wird, indem der pH-Wert der Metatitansäure unter Verwendung von Salzsäure auf 0,8 bis 1,5 eingestellt wird.

[0054] Ein Metallnitratsalz oder Hydrochloridsalz kann als die Metallsalzquelle verwendet werden, und es kann beispielsweise Strontiumnitrat und Strontiumchlorid verwendet werden.

[0055] Als die wässrige alkalische Lösung kann ein ätzendes Alkali, bevorzugt eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, verwendet werden.

[0056] Faktoren, die den Teilchendurchmesser bei der Herstellung von Strontiumtitanat beeinflussen, beinhalten ein Mischungsverhältnis der Titanoxidquelle und einer Strontiumoxidquelle während der Reaktion, die Konzentration der Titanoxidquelle zu Beginn der Reaktion und die Temperatur und Zugaberate bei Zugabe einer wässrigen alkalischen Lösung.

[0057] Diese Faktoren können geeignet eingestellt werden, um den gewünschten Teilchendurchmesser und die gewünschte Teilchendurchmesserverteilung zu erhalten. Das Eindringen von Kohlendioxid wird bevorzugt durch Reaktionen in einer Stickstoffgasatmosphäre verhindert, um die Bildung von Carbonatsalzen während des Reaktionsprozesses zu verhindern.

[0058] Faktoren, die den spezifischen Durchgangswiderstand bei der Herstellung von Strontiumtitanat beeinflussen, beinhalten unter anderem die Bedingungen und Vorgänge beim Abbau der Teilchenkristallinität. Um insbesondere Strontiumtitanat mit hohem spezifischen Durchgangswiderstand zu erhalten, ist es bevorzugt, einen Vorgang der Energiezufuhr durchzuführen, um das Kristallwachstum in einem Zustand zu stören, in dem die Konzentration der Reaktionslösung erhöht wurde. Ein konkretes Verfahren beinhalten beispielsweise das Mikro-Einblasen mit Stickstoff während eines Kristallwachstumsprozesses. Der Gehalt an Teilchen mit kubischen und quaderförmigen Formen kann auch auf der Grundlage der Durchflussmenge der Stickstoff-Mikroblasen gesteuert werden.

[0059] Das Mischungsverhältnis der Titanoxidquelle und der Strontiumoxidquelle während der Reaktion liegt bevorzugt im Bereich von 0,90 bis 1,40 und stärker bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 1,20 bezogen auf das Molverhältnis von SrO/TiO_2 . Innerhalb der oben genannten Bereiche ist es unwahrscheinlicher, dass nicht

umgesetztes Titanoxid vorhanden ist. Die Konzentration der Titanoxidquelle zu Beginn der Reaktion liegt bevorzugt von 0,05 mol/L bis 1,3 mol/L, stärker bevorzugt von 0,08 mol/L bis 1,0 mol/L, als TiO_2 .

[0060] Die Temperatur zum Zeitpunkt der Zugabe der wässrigen alkalischen Lösung liegt bevorzugt von 60°C bis 100°C. Je niedriger die Zugaberate der wässrigen alkalischen Lösung, desto größer wird der Teilchendurchmesser des resultierenden Strontiumtitanats, wobei je höher die Zugaberate, desto kleiner wird der Teilchendurchmesser des resultierenden Strontiumtitanats. Die Zugaberate der wässrigen alkalischen Lösung beträgt bevorzugt von 0,001 Äq./Std. bis 1,2 Äq./Std., stärker bevorzugt von 0,002 Äq./Std. bis 1,1 Äq./Std., bezogen auf die Einsatzmaterialien, und kann je nach zu erzielendem Teilchendurchmesser geeignet eingestellt werden.

[0061] Das durch eine Normaldruck-Erwärmungsreaktion erhaltene Strontiumtitanat wird bevorzugt weiterhin einer Säurebehandlung unterzogen. In einem Fall, in dem bei der Gewinnung von Strontiumtitanat als Ergebnis einer Normaldruck-Erwärmungsreaktion das Mischungsverhältnis der Titanoxidquelle und der Strontiumoxidquelle 1,00 übersteigt, als SrO/TiO_2 -Molverhältnis, kann eine andere Metallquelle als unreaktiertes Titan, die nach Beendigung der

[0062] Reaktion verbleibt, mit Kohlendioxid in Luft reagieren, wodurch Verunreinigungen, wie etwa Metallcarbonatsalze, entstehen können. Auf der Oberfläche verbleibende Verunreinigungen, wie etwa Metallcarbonatsalze, haben einen Einfluss auf die Zugabe des Bindemittels, da die Wirkung des Bindemittels dadurch nicht ausreichend zum Tragen kommt. Es ist daher bevorzugt, nach der Zugabe der wässrigen alkalischen Lösung eine Säurebehandlung durchzuführen, um eine unreaktierte Metallquelle zu entfernen.

[0063] In der Säurebehandlung kann der pH-Wert bevorzugt auf 2,5 bis 7,0, stärker bevorzugt auf 4,5 bis 6,0 eingestellt werden, wobei Salzsäure verwendet wird. Beispiele für die Säure, die neben Salzsäure verwendet werden kann, sind z.B. Salpetersäure und Essigsäure.

[0064] Das Tonerteilchen enthält ein Bindemittelharz. Das Bindemittelharz ist nicht besonders beschränkt, und die folgenden Polymere und Harze können als das Bindemittelharz verwendet werden:

Monopolymere aus Styrol oder Substitutionsprodukte davon, wie etwa Polystyrol, Poly-p-Chlorstyrol und Polyvinyltoluol; Copolymere auf Styrolbasis, wie etwa Styrol-p-Chlorstyrol-Copolymere, Styrol-Vinyl-Toluol-Copolymere, Styrol-Vinylnaphthalin-Copolymere, Styrol-Acrylatester-Copolymere, Styrol-Methacrylatester-Copolymere, Styrol-Methyl- α -Chlormethacrylat-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Vinylmethylether-Copolymere, Styrol-Vinylethylether-Copolymere, Styrol-Vinylmethylketon-Copolymere und Styrol-Acrylnitril-Inden-Copolymere; sowie Polyvinylchlorid, Phenolharze, natürliche modifizierte Phenolharze, natürliche harzmodifizierte Maleinharze, Acrylharze, Methacrylharze, Polyvinylacetat, Silikonharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyamidharze, Furanharze, Epoxidharze, Xylolharze, Polyvinylbutyral, Terpenharze, Cumaron-Indinharze und Petroleumharze.

[0065] Unter den Vorgenannten werden Polyesterharze im Hinblick auf die Tieftemperaturfixierbarkeit und das Steuern der Ladeleistung bevorzugt verwendet.

[0066] Das Polyesterharz ist bevorzugt ein Harz mit einem „Polyestersegment“ in einer Bindemittelharzkette. Konkrete Beispiele für die Komponenten, die das Polyestersegment ausmachen, beinhalten zweiwertige oder höherwertige Alkoholmonomerkomponenten und Säuremonomerkomponenten, wie etwa zweiwertige oder höherwertige Carbonsäuren, zweiwertige oder höherwertige Carbonsäureanhydride und zweiwertige oder höherwertige Carbonsäureester.

[0067] Beispiele für zweiwertige oder höherwertige Alkoholmonomerkomponenten beinhalten die folgenden:

Bisphenol A-Alkylenoxid-Addukte, wie etwa Polyoxypropylen(2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(3.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxyethylen(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(2.0)-polyoxyethylen(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan und Polyoxypropylen(6)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan; sowie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butendiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol, Sorbit, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pentantriol, Glycerin, 2-Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-Butantriol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol.

Unter den Vorgenannten sind aromatische Diole bevorzugt; der Gehalt an aromatischem Diol in der Alkoholmonomerkomponente, die das Polyesterharz ausmacht, beträgt bevorzugt von 80 Mol-% bis 100 Mol-%.

[0068] Beispiele für die Säuremonomerkomponenten, wie etwa zweiwertige oder höherwertige Carbonsäuren, zweiwertige oder höherwertige Carbonsäureanhydride und zweiwertige oder höherwertige Carbonsäureester sind die folgenden:

Aromatische Dicarbonsäuren, wie etwa Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure und deren Anhydride:

Alkyldicarbonsäuren, wie etwa Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure und Azelainsäure und deren Anhydride; Bernsteinsäure, die mit C6-18-Alkyl- oder Alkenylgruppen substituiert ist, und deren Anhydride; und ungesättigte Dicarbonsäuren, wie etwa Fumarsäure, Maleinsäure und Citraconsäure und deren Anhydride.

Unter den Vorgenannten sind mehrwertige Carbonsäuren, wie etwa Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure und Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydride bevorzugt.

[0069] Der Säurewert des Polyesterharzes beträgt bevorzugt 20 mg KOH/g oder weniger, unter dem Gesichtspunkt der Dispergierbarkeit des Färbemittels und der Stabilität der triboelektrischen Ladungsmenge.

[0070] Der Säurewert kann in diesem Bereich gehalten werden, indem die Arten und Compoundmengen der im Harz verwendeten Monomere eingestellt werden. Insbesondere kann der Säurewert durch Einstellen der Verhältnisse von Alkoholmonomer und Säuremonomeren bei der Herstellung des Harzes und durch Einstellen des Molekulargewichts des Harzes gesteuert werden. Der Säurewert kann auch dadurch gesteuert werden, dass endständige Alkohole nach der Ester-Kondensationspolymerisation mit einem mehrwertigen Säuremonomer (z.B. Trimellitsäure) reagieren.

[0071] Das Tonerteilchen kann ein Färbemittel enthalten. Beispiele für Färbemittel beinhalten die folgenden.

[0072] Beispiele für schwarze Färbemittel beinhalten Carbon Black und Färbemittel, die durch die Verwendung von Gelb-, Magenta- und/oder Cyan-Färbemitteln auf Schwarz abgestimmt sind. Ein Pigment kann einzeln als das Färbemittel verwendet werden, aber aus Sicht der Bildqualität bei Vollfarbbildern ist es bevorzugt, einen Farbstoff und ein Pigment gleichzeitig zu verwenden, um die Farbschärfe zu verbessern.

[0073] Beispiele für magentafarbene Pigmente beinhalten die folgenden:

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57:1, 58, 60, 63, 64, 68, 81:1, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 146, 147, 150, 163, 184, 202, 206, 207, 209, 238, 269, und 282; C.I. Pigment Violet 19; und C.I. Vat Red 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29 und 35.

[0074] Beispiele für magentafarbene Farbstoffe beinhalten die folgenden:

öllösliche Farbstoffe, wie etwa C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109 und 121; C.I. Disperse Red 9; C.I. Solvent Violet 8, 13, 14, 21 und 27; und C.I. Disperse Violet 1; sowie basische Farbstoffe, wie etwa C.I. Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39 und 40; und C.I. Basic Violet 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27 und 28.

[0075] Beispiele für cyanfarbene Farbpigmente beinhalten die folgenden:

C.I. Pigment Blue 2, 3, 15:2, 15:3, 15:4, 16 und 17; C.I. Vat Blue 6; C.I. Acid Blue 45; und Kupferphthalocyaninpigmente mit 1 bis 5 Phthalimidomethylgruppen, die an einem Phthalocyaninskelett substituiert sind. Beispiele für cyanfarbene Farbstoffe beinhalten C.I. Solvent Blue 70. Beispiele für gelbfarbene Pigmente beinhalten die folgenden.

C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 151, 154, 155, 168, 174, 175, 176, 180, 181 und 185; und C.I. Vat Yellow 1, 3 und 20.

Beispiele für gelbfarbene Farbstoffe beinhalten C.I. Solvent Yellow 162.

[0076] Der Gehalt des Farbstoffs beträgt bevorzugt von 0,1 Massenteile bis 30 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Bindemittelharzes.

[0077] Das Tonerteilchen kann ein Wachs enthalten. Beispiele für das Wachs beinhalten die folgenden:

Kohlenwasserstoffwachse, wie etwa niedermolekulares Polyethylen, niedermolekulares Polypropylen, Alkylencopolymere, mikrokristallines Wachs, Paraffinwachs und Fischer-Tropsch-Wachse; Kohlenwasserstoffwachsoxide, wie etwa Polyethylenoxidwachs und Blockcopolymere davon; Wachse mit Fettsäureestern als Hauptkomponenten, wie etwa Carnaubawachs; und teilweise oder vollständig desoxidierte Fettsäureester, wie desoxidiertes Carnaubawachs.

Weitere Beispiele beinhalten die folgenden: gesättigte lineare Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure und Montansäure; ungesättigte Fettsäuren, wie etwa Brassidinsäure, Eleostearinsäure und Parinarinsäure; gesättigte Alkohole, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkohole, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Serylalkohol und Melissylalkohol; mehrwertige Alkohole, wie etwa Sorbitol; Ester von Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure und Montansäure, mit Alkoholen, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkoholen, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Serylalkohol und Mellisylalkohol; Fettsäureamide, wie etwa Linolamid, Oleamid und Lauramid; gesättigte Fettsäurebisamide, wie etwa Methylenbisstearamid, Ethylenbiscapramid, Ethylenbislauramid und Hexamethylenbisstearamid; ungesättigte Fettsäureamide, wie etwa Ethylenbisoleamid, Hexamethylenbisoleamid, N,N'-Dioleyladipamid und N,N'-Dioleylsebacamid; aromatische Bisamide, wie etwa m-Xylenbisstearamid und N,N'-Distearylisophthalamid; aliphatische Metallsalze (allgemein als Metallseifen bezeichnet), wie etwa Calciumstearat, Calciumlaurat, Zinkstearat und Magnesiumstearat; aliphatische Kohlenwasserstoffwachse, die mit Vinylmonomeren, wie etwa Styrol oder Acrylsäure, gepfropft sind; teilweise veresterte Produkte von Fettsäuren und mehrwertigen Alkoholen, wie etwa Behensäuremonoglycerid; und Methylesterverbindungen mit Hydroxylgruppen, die durch Hydrierung von Ölen und Fetten auf Pflanzenbasis erhalten werden.

[0078] Unter den Vorgenannten ist ein Kohlenwasserstoffwachs, wie etwa Paraffinwachs oder Fischer-Tropsch-Wachs, oder ein Fettsäureesterwachs, wie etwa Carnaubawachs, zur Verbesserung der Tieftemperaturfixierbarkeit und Heiß-Offset-Beständigkeit bevorzugt.

[0079] Der Gehalt des Wachses beträgt bevorzugt von 1,0 Massenteilen bis 15 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile des Bindemittelharzes.

[0080] Unter dem Gesichtspunkt des Erreichens sowohl der Lagerfähigkeit als auch der Heiß-Offset-Beständigkeit im Toner liegt die Peaktemperatur eines maximalen endothermen Peaks im Bereich von 30°C bis 200°C in einer endothermen Kurve, die bei einem Temperaturanstieg durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) des Wachses erhalten wird, bevorzugt bei 50°C bis 110°C.

[0081] Ein Harz mit sowohl polaren Segmenten, die den Wachskomponenten ähneln, als auch Segmenten, die der Harzpolarität ähneln, kann auch als Wachsdispersionsmittel zugegeben werden, um die Dispergierbarkeit des Wachses im Bindemittelharz zu erhöhen. Insbesondere wird hier ein Styrol-Acrylharz, das mit einer Kohlenwasserstoffverbindung gepfropft/modifiziert ist, bevorzugt.

[0082] Eine Ladungsretentionseigenschaft des Toners wird verbessert, wenn das Harzsegment des Wachsdispersionsmittels darin eingeführt eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe oder einen aromatischen Ring aufweist. Dies ist bevorzugt, da dadurch eine Beeinträchtigung einer Ladeassistenzeigenschaft der aggregierten Teilchen im Tonerteilchen unterdrückt werden kann.

[0083] Das Tonerteilchen kann ein Ladungssteuerungsmittel enthalten. Hierfür können bekannte Ladungssteuerungsmittel verwendet werden, besonders bevorzugt sind jedoch Metallverbindungen aromatischer Carbonsäuren, die farblos sind, eine hohe Tonerladegeschwindigkeit bieten und in der Lage sind, eine konstante Ladungsmenge stabil zu halten. Beispiele für negative Ladungssteuerungsmittel beinhalten:

Salicylsäuremetallverbindungen, Naphthoesäuremetallverbindungen, Dicarbonsäuremetallverbindungen, polymere Verbindungen mit Sulfonsäure oder Carbonsäuren in Seitenketten, polymere Verbindungen mit Sulfonsäuresalzen oder Sulfonsäureestern in Seitenketten, polymere Verbindungen mit Carbonsäuresalzen oder Carbonsäureestern in Seitenketten, sowie Borverbindungen, Harnstoffverbindungen, Siliciumverbindungen und Calixarene.

Beispiele für positive Ladungssteuerungsmittel sind quaternäre Ammoniumsalze, polymere Verbindungen mit quaternären Ammoniumsalzen in Seitenketten, sowie Guanidinverbindungen und Imidazolverbindungen.

Das Ladungssteuerungsmittel kann entweder intern oder extern zu einem Tonerteilchen zugegeben werden. Der Gehalt des Ladungssteuerungsmittels beträgt bevorzugt von 0,2 Massenteile bis 10 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile des Bindemittelharzes.

[0084] Der Toner kann als Einkomponenten-Entwickler verwendet werden, kann aber auch mit einem magnetischen Träger gemischt und als Zweikomponenten-Entwickler verwendet werden, um die Punktreproduzierbarkeit weiter zu verbessern. Ein Zweikomponenten-Entwickler ist bevorzugt, um ein stabiles Bild über lange Zeiträume zu erreichen.

[0085] Beispiele für magnetische Träger, die verwendet werden können, beinhalten die nachfolgenden bekannten magnetischen Träger.

[0086] Eisenoxid; Metallteilchen aus Eisen, Lithium, Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Zink, Kobalt, Mangan, Chrom und Seltenen Erden sowie Legierungsteilchen und Oxidteilchen der Vorstehenden; magnetische Körper, wie etwa Ferrit; und magnetische Körper-disperse Harzträger (sogenannte Harzträger), die einen magnetischen Körper und ein Bindemittelharz enthalten, das den magnetischen Körper in einem dispergierten Zustand hält.

[0087] Bei Verwendung eines Zweikomponenten-Entwicklers, der aus dem Mischen eines Toners mit einem magnetischen Träger resultiert, beträgt das Mischungsverhältnis des magnetischen Trägers bevorzugt von 2 Massen-% bis 15 Massen-% und stärker bevorzugt 4 Massen-% bis 13 Massen-% als Tonerkonzentration im Zweikomponenten-Entwickler.

[0088] Das Verfahren zur Herstellung der Tonerteilchen ist nicht besonders begrenzt und kann jedes bekannte Verfahren, wie etwa Emulsionsaggregation, Schmelzkneten oder Lösungssuspension, sein. Hierbei ist das Schmelzkneten bevorzugt, um die Dispergierbarkeit der Ausgangsmaterialien zu verbessern.

[0089] Bei einem Schmelzknetverfahren wird eine Tonerzusammensetzung, die das Material des Tonerteilchens ist, schmelzknetet, und das erhaltene geknetete Produkt wird dann pulverisiert. Beispiele für Herstellungsverfahren werden im Folgenden erläutert.

[0090] In einem Rohmaterialmischschritt werden die das Tonerteilchen bildenden Materialien, nämlich das Bindemittelharz sowie bei Bedarf weitere Komponenten, wie etwa ein Färbemittel, ein Wachs und ein Ladungssteuerungsmittel, in bestimmten Mengen gewogen, vermischt und gemischt. Die Mischvorrichtung kann beispielsweise ein Doppelkegelmischer, ein V-förmiger Mischer, ein Trommelmischer, ein Supermischer, ein Henschel-Mischer, ein Nauta-Mischer oder Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) sein.

[0091] Anschließend werden die gemischten Materialien schmelzgeknetet, um beispielsweise andere Ausgangsmaterialien im Bindemittelharz zu dispergieren. Ein Chargenknetter, wie etwa ein Druckknetter oder Banbury-Mischer, oder ein kontinuierlicher Knetter kann in diesem Schmelzknetschritt verwendet werden; im Allgemeinen wird ein Einzel- oder Doppelschneckenextruder verwendet, da die Vorgenannten eine Überlegenheit hinsichtlich der Ermöglichung einer kontinuierlichen Produktion aufweist. Konkrete Beispiele beinhalten den Doppelschneckenextruder KTK (von Kobe Steel, Ltd.), den Doppelschneckenextruder TEM (von Toshiba Machine Co., Ltd.), den PCM-Knetter (von Ikegai Corp.), den Doppelschneckenextruder (von KCK), den Ko-Knetter (von Buss AG) und Kneadex (von Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.). Die durch Schmelzkneten erhaltene Harzzusammensetzung kann dann beispielsweise mit zwei Walzen gewalzt und in einem Abkühlungsschritt beispielsweise mit Wasser gekühlt werden.

[0092] Anschließend wird die gekühlte Harzzusammensetzung in einem Pulverisierungsschritt auf den gewünschten Teilchendurchmesser pulverisiert. Im Pulverisierungsschritt wird das Material zunächst mit einer Brechvorrichtung, wie etwa einem Brecher, einer Hammermühle oder einer Federmühle, grob pulverisiert und anschließend mit einer Pulverisiervorrichtung fein pulverisiert. Beispiele für Pulverisiervorrichtungen beinhalten das Krypton-System (von Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), Super Rotor (von Nisshin Engineering Inc.) und Turbo Mill (von Freund-Turbo Corporation) und Pulverisiervorrichtungen mit Luftstrahlsystemen.

[0093] Anschließend erfolgt nach Bedarf die Klassierung mit einem Sieb- oder Klassiergerät, wie etwa Elbow Jet (Nittetsu Mining Co., Ltd.), das sich auf die Trägheitsklassierung stützt, oder Turboplex (Hosokawa Micron

Corporation), TSP Separator (Hosokawa Micron Corporation), TSP Separator (Hosokawa Micron Corporation) oder Fakulty (Hosokawa Micron Corporation), die sich auf die zentrifugale Klassierung stützen, um ein Tonerteilchen zu erhalten.

[0094] Ein gewichtsgemittelter Durchmesser von 4,0 µm bis 8,0 µm des Tonerteilchens ist hierbei bevorzugt, da in diesem Fall die Effekte der anorganischen Feinteilchen ausreichend hervorgehoben werden können. Die Zirkularität des Tonerteilchens kann auch durch Ausübung einer mechanischen Schlagkraft auf das Tonerteilchen oder durch eine Wärmebehandlung mit Heißluft oder dergleichen erhöht werden. Die durchschnittliche Zirkularität der Tonerteilchen beträgt bevorzugt von etwa 0,962 bis etwa 0,972, um die Ladungstransfermöglichkeiten und die Reibungskräfte zwischen den Tonerteilchen zu maximieren und die Geschwindigkeit des Ladeerhöhungsvorgangs zu erhöhen.

[0095] Die anorganischen Feinteilchen können zugegeben und extern mit den Tonerteilchen vermischt werden.

[0096] Die Mischvorrichtung kann beispielsweise ein Doppelkegelmischer, ein V-förmiger Mischer, ein Trommelmischer, ein Supermischer, ein Henschel-Mischer, ein Nauta-Mischer oder Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) sein.

[0097] Im Folgenden werden Verfahren zur Messung verschiedener physikalischer Eigenschaften des Toners und der Ausgangsmaterialien erläutert. <Verfahren zum Messen des zahlengemittelten Teilchendurchmessers von Primärteilchen aus Metallsalz, des Aggregationsdurchmessers von aggregierten Teilchen und des Bedeckungsgrads von aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche >

[0098] Der zahlengemittelte Teilchendurchmesser des Metallsalzes usw., der Aggregationsdurchmesser der aggregierten Teilchen und der Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche können aus rückgestreuten Elektronenbildern berechnet werden, die mit dem Hitachi ultrahochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop S-4800 (Hitachi High-Technologies Corporation) aufgenommen wurden. Die Abbildungsbedingungen von S-4800 sind wie folgt.

(1) Probenanfertigung

[0099] Eine leitfähige Paste wird dünn auf einen Probenständer (15 mm× 6 mm Aluminium-Probenständer) beschichtet und Teilchen werden auf die Paste geblasen. Anschließend wird Luft geblasen, um überschüssige Teilchen vom Probenstand zu entfernen und die Teilchen gründlich zu trocknen. Der Probenständer wird in einen Probenhalter eingesetzt, und die Höhe des Probenständers wird mit einem Probenhöhenmessgerät auf 36 mm eingestellt.

(2) Einstellung der Beobachtungsbedingungen mit S-4800

[0100] Flüssiger Stickstoff wird bis zum Überlauf in eine am Gehäuse des S-4800 angebrachte Anti-Kontaminationsfalle gegossen und das Ganze wird 30 Minuten stehen gelassen. Dann wird „PC-SEM“ von S-4800 gestartet, um eine Spülung durchzuführen (Reinigung eines FE-Chips als Elektronenquelle). Der Anzeigebereich für die Beschleunigungsspannung des Bedienfelds im Bild wird angeklickt und die Schaltfläche [Flushing] gedrückt, um einen Dialog zur Ausführung der Spülung zu öffnen. Die Spülung wird durchgeführt, nachdem die Spülstärke auf 2 bestätigt wurde. Anschließend wird überprüft, ob der Emissionsstrom beim Spülen von 20 µA bis 40 µA beträgt. Der Probenhalter wird in den Probenraum des S-4800 Gehäuses eingesetzt. Dann wird [Origin] auf dem Bedienfeld gedrückt, um den Probenhalter in die Beobachtungsposition zu bringen.

[0101] Der Anzeigebereich für die Beschleunigungsspannung wird angeklickt, um einen Dialog für die HV-Einstellung zu öffnen, und die Beschleunigungsspannung wird auf [1,1 kV] und der Emissionsstrom auf [20 µA] eingestellt. In einer Registerkarte [Basis] des Bedienfelds wird die Signalauswahl auf [SE] eingestellt, [Upper (U)] und [+BSE] werden als der SE-Detektor ausgewählt, und [L.A. 100] wird mit der Auswahl Taste rechts neben [+BSE] ausgewählt, um eine Beobachtungsmethode für ein rückgestreutes Elektronenbild einzustellen. In der gleichen Registerkarte [Basis] des Bedienfelds wird der Sondenstrom eines Zustandsblocks des elektronischen Optiksystems auf [Normal], die Fokussierart auf [UHR] und die WD auf [4,5 mm] eingestellt. Die Taste [ON] des Anzeigebereichs für die Beschleunigungsspannung auf dem Bedienfeld wird gedrückt, um die Beschleunigungsspannung anzulegen.

(3) Fokuseinstellung

[0102] Der Fokussierknopf [COARSE] auf dem Bedienfeld wird gedreht, und die Blendenausrichtung wird angepasst, sobald ein bestimmter Fokus erreicht ist. Dann wird [Align] auf dem Bedienfeld angeklickt, um einen Ausrichtungsdialog anzuzeigen, und [Beam] wird ausgewählt. Die STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) auf dem Bedienfeld werden gedreht und der angezeigte Strahl wird in die Mitte des konzentrischen Kreises bewegt. Dann wird [Aperture] ausgewählt, und die STIGMA/ALIGNMENT-Regler (X, Y) werden nacheinander gedreht, bis die Bildbewegung stoppt oder minimiert wird. Der Blendendialog wird geschlossen, und die Fokussierung erfolgt mit dem Autofokus. Die Vergrößerung wird dann auf 80.000× (80 k) eingestellt, der Fokus wird wie oben beschrieben mit dem Fokussierknopf und den STIGMA/ALIGNMENT-Knöpfen eingestellt und die Fokussierung erfolgt erneut mit dem Autofokus. Dieser Vorgang wird erneut wiederholt, um den Fokus einzustellen. Wenn der Neigungswinkel einer Beobachtungsfläche groß ist, kann die Messgenauigkeit des Bedeckungsgrades abnehmen. Zur Durchführung der Analyse wird daher eine Beobachtungsfläche mit möglichst geringer Neigung gewählt, indem die Beobachtungsfläche so gewählt wird, dass ihre Gesamtheit gleichzeitig fokussiert wird.

(4) Bildspeicherung

[0103] Die Helligkeit wird in einem ABC-Modus eingestellt, und 640×480 Pixel Fotos werden aufgenommen und gespeichert. Die nachfolgend beschriebene Analyse wird mit diesen Bilddateien durchgeführt. Es werden mehrere Fotos gemacht, um genügend Bilder zu erhalten, so dass zumindest 500 Teilchen analysiert werden können.

(5) Bildanalyse

[0104] Es werden die Teilchendurchmesser von 500 Teilchen (aggregierte Teilchen bei Aggregationsdurchmesser) gemessen und der zahlengemittelte Teilchendurchmesser als arithmetischer Mittelwert der Messungen bestimmt. Der Hauptachsendurchmesser wird hierbei als Teilchendurchmesser gemessen. In der vorliegenden Erfindung werden die zahlengemittelten Teilchendurchmesser durch Binarisierung von Bildern unter Verwendung der Bildanalysesoftware Image-Pro Plus ver. 5.0 berechnet.

[0105] Der Teilchendurchmesser von anorganischen Feinteilchen auf der Tonerteilchenoberfläche kann ebenfalls gemäß einem ähnlichen Verfahren gemessen werden. Um den Teilchendurchmesser anorganischer Feinteilchen auf der Tonerteilchenoberfläche zu messen, können die zu messenden Teilchen zunächst auf der Tonerteilchenoberfläche durch Elementaranalyse, beispielsweise mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator (EDAX), identifiziert werden.

[0106] Der Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche wird nach dem folgenden Verfahren berechnet.

[0107] Rechteckige Bereiche, die sich aus der Aufteilung eines umschriebenen Rechtecks eines Tonerteilchens in neun Bereiche ergeben, wobei die lange Seite des Rechtecks die Hauptachse des Tonerteilchens ist, werden analysiert, um einen Bedeckungsgrad zu ermitteln, der sich aus den aggregierten Teilchen ergibt.

[0108] In einem Fall, in dem ein Hintergrund, der keine Tonerteilchenoberfläche ist, auf dem Bild der neun geteilten rechteckigen Bereiche dargestellt wird, wird nur der Oberflächenabschnitt des Tonerteilchens als AOI (area of interest) eingestellt, und danach wird die folgende Analyse durchgeführt. Der AOI kann definiert werden, indem man eine Freiform-AOI-Taste aus dem AOI-Tool auswählt und eine geschlossene Kurve zeichnet, um die Kontur des Oberflächenabschnitts des Tonerteilchens nachzufahren.

[0109] In einer Symbolleiste werden in dieser Reihenfolge „Measure“ und „Count/Size“ ausgewählt, und in der Spalte „Intensity Range Selection“ wird „Automatic Bright Objects“ ausgewählt. Weiterhin wird 8-Connect unter den Objektextraktionsoptionen ausgewählt, und Smoothing wird auf 0 gesetzt, außerdem werden Pre-Filter, Fill Holes und Convex Hull nicht ausgewählt, und „Clean Borders“ wird auf „None“ gesetzt. In der Symbolleiste wird „Select Measurement“ unter „Messen“ ausgewählt, und die Filterbereiche des Bereichs werden auf den Bereich von 2 bis 1×10^7 eingestellt. Dann wird „Count“ gedrückt, um externe Additivteilchenkomponenten zu extrahieren.

[0110] Als nächstes werden aus den extrahierten externen Additivteilchenkomponenten solche, die eine dichte Aggregation von drei oder mehr Teilchen darstellen, visuell als aggregierte Teilchen extrahiert. In

einem Fall, in dem aggregierte Teilchen vorhanden sind, die eine Grenze haben, die Lücken zwischen den aggregierten Teilchen beinhaltet, werden die aggregierten Teilchen mit dieser Grenze als aggregierte Teilchen betrachtet, die als auf dem Bild verbunden betrachtet werden können, und werden vorher dem folgenden Splitting-Vorgang unterzogen. Insbesondere werden in dieser Reihenfolge „Measure“ und „Count/Size“ ausgewählt und der Befehl Split Objects ausgewählt. Wenn in einem Trace-Dialogfeld „Auto“ angekreuzt war, wird dieses Häkchen entfernt. Eine Trennlinie wird entlang der Verbindungsgrenzen der verbundenen Teilchen gezogen und die Schaltfläche OK im Split-Dialogfeld gedrückt, um das Splitting abzuschließen. Dann wird in einem Objektattributfenster für die Objektnummer jedes nicht zu analysierenden Teilchens „Ausschließen“ im Bild ausgewählt. Dieser Vorgang wird wiederholt, um nur die Teilchen zu extrahieren, die analysiert werden sollen.

[0111] Der Bedeckungsgrad wird gemäß dem nachstehenden Ausdruck auf der Grundlage einer Gesamtsumme (P) von Flächen extrahierter aggregierter Zielteilchenkomponenten und der Oberflächenbereich (S) der Tonerteilchenoberfläche, die als AOI eingestellt ist, aus den oben beschriebenen neun Teilungsrechtecken berechnet.

$$\text{Bedeckungsgrad(Flächen-\%)} = (P/S) \times 100$$

[0112] Aus dem Bedeckungsgrad der neun Teilungsrechteckbereiche werden ein Mittelwert und eine Standardabweichung ermittelt und der resultierende Mittelwert als Bedeckungsgrad des Tonerteilchens genommen.

[0113] Der gleiche Vorgang wird für 100 Tonerteilchen wiederholt, um einen Durchschnittswert des Bedeckungsgrads zu ermitteln, der dann als Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche genommen wird.

[0114] Der spezifische Durchgangswiderstand der aggregierten Teilchen wird wie folgt gemessen.

[0115] Hierbei wird ein Keithley Instruments 6517-Modell-Elektrometer/Hochwiderstand-System als Gerät verwendet. Elektroden mit einem Durchmesser von 25 mm werden angeschlossen, die aggregierten Teilchen werden auf eine Dicke von etwa 0,5 mm aufgelegt und eine Last von etwa 2,0 N aufgebracht; in diesem Zustand wird der Abstand über die Elektroden gemessen.

[0116] Ein Widerstandswert beim Anlegen der Spannung (1000 V) über die aggregierten Teilchen für 1 Minute wird gemessen, und der spezifische Durchgangswiderstand wird auf der Grundlage des folgenden Ausdrucks berechnet.

$$\text{spezifischer Durchgangswiderstand}(\Omega \cdot \text{cm}) = R \times L$$

R: Widerstandswert (Ω)

L: Abstand zwischen den Elektroden (cm)

[0117] Die durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen wird wie folgt gemessen.

[0118] Ein vergrößertes Bild der mit dem obigen Elektronenmikroskop aufgenommenen aggregierten Teilchen wird in einen Computer geladen, der Umfang eines Kreises mit der gleichen Oberfläche wie eine Teilchenprojektionsfläche und der Umfang eines Teilchenprojektionsbildes werden mit der Software „analySIS“ von Soft Imaging System Inc. berechnet, und die Zirkularität wird auf der Grundlage des folgenden Ausdrucks berechnet.

$$\text{Zirkularität} = (\text{Umfang des Kreises mit der gleichen Oberfläche wie die Teilchenprojektionsfläche}) / (\text{Umfang des projizierten Bildes})$$

[0119] Die hierbei verwendeten Zieldaten werden zufällig aus 100 Proben von aggregierten Teilchenbildern extrahiert, die aus den Bildern gewonnen wurden; der arithmetische Mittelwert der Zirkularität der 100 Proben wird als durchschnittliche Zirkularität genommen.

<Verfahren zur Messung des gewichtsgemittelten Teilchendurchmessers (D4) von Toner (Teilchen)>

[0120] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners (Teilchens) wird berechnet, indem Messdaten analysiert werden, die sich aus einer Messung in 25.000 effektiven Messkanäle, unter Verwendung eines Präzisionsteilchendurchmesser-Verteilungsmessgeräts „Coulter Counter Multisizer 3“ (eingetragenes Warenzeichen, von Beckman Coulter, Inc.), ergeben, das auf einem elektrischen Porenwiderstandsverfahren basiert und mit einem 100-µm-Aperturrohr ausgestattet ist, und unter Verwendung einer speziellen Software „Beckman Coulter Multisizer 3, Version 3.51“ (von Beckman Coulter, Inc.), die dem Gerät beiliegt, zur Einstellung der Messbedingungen und Analyse der Messdaten.

[0121] Die in den Messungen verwendete wässrige Elektrolytlösung kann durch Auflösen von hochreinem Natriumchlorid in einer Konzentration von etwa 1 Massen-% in ionenausgetauschtem Wasser hergestellt werden; beispielsweise kann hier „ISOTON II“ (von Beckman Coulter, Inc.) verwendet werden.

[0122] Die spezielle Software wird vor der Messung und Analyse wie folgt eingerichtet.

[0123] Im Bildschirm „Changing Standard Operating Mode (SOM)“ der speziellen Software wird eine Gesamtzahl des Steuermodus auf 50.000 Teilchen, eine Anzahl von Läufen auf Eins und ein Kd-Wert auf einen Wert eingestellt, der mit „Standard particles 10,0 µm“ erhalten wurde (von Beckman Coulter, Inc.). Durch Drücken der Messtaste threshold/noise value wird automatisch ein Schwellenwert und ein Geräuschpegel eingestellt. Dann wird der Strom auf 1600 µA eingestellt, die Verstärkung auf 2, die Elektrolytlösung auf ISOTON II und das Spülen des Aperturrohrs nach der Messung wird angehakt.

[0124] Im Bildschirm „setting conversion from pulses to particle size“ der speziellen Software wird das Bin-Intervall auf einen logarithmischen Teilchendurchmesser eingestellt, der Teilchendurchmesser-Bin auf 256 Teilchendurchmesser-Bins und der Teilchendurchmesserbereich auf 2 µm bis 60 µm.

[0125] Spezifische Messmethoden sind wie folgt beschrieben.

(1) Hierbei werden 200 mL der wässrigen Elektrolytlösung in ein 250 mL Rundboden-Glasbecherglas neben dem Multisizer 3 eingebracht. Das Becherglas wird auf einen Probenständer gestellt und mit einem Rührstab bei 24 Umdrehungen pro Sekunde gegen den Uhrzeigersinn gerührt. Fremdkörper und Luftblasen werden dann durch die „aperture tube flash“ Funktion der speziellen Software aus dem Öffnungsrohr entfernt.

(2) Dann werden etwa 30 mL der wässrigen Elektrolytlösung in einen 100 mL Flachboden-Glasbecherglas gegeben und etwa 0,3 mL einer Verdünnung als Dispersionsmittel zugegeben.

[0126] Die Verdünnung enthält ein Dispersionsmittel „Contaminon N“ (10 Massen-%ige wässrige Lösung eines neutralen pH 7-Detergenzes zur Reinigung von Präzisionsinstrumenten, umfassend ein nichtionisches Tensid, ein anionisches Tensid und einen organischen Builder, von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), das mit dem Dreifachen nach Masse mit ionenausgetauschtem Wasser verdünnt ist.

[0127] (3) Eine bestimmte Menge an ionenausgetauschtem Wasser wird in einen Wassertank eines Ultraschalldispersierers eingebracht, der eine elektrische Leistung von 120 W aufweist und intern mit zwei Oszillatoren ausgestattet ist, die mit einer Frequenz von 50 kHz schwingen und in einem Phasenversatz von 180 Grad angeordnet sind, und etwa 2 mL vom obigen Contaminon N werden in den Wassertank gegeben.

[0128] Als Ultraschalldispersierer wird das „Ultrasonic Dispersion System Tetora 150“ (von Nikkaki Bios Co., Ltd.) verwendet.

[0129] (4) Das Becherglas von (2) wird in eine Becherglas-Sicherungsöffnung des Ultraschalldispersierers eingesetzt, der dann betrieben wird. Die Höhenposition des Becherglases wird so eingestellt, dass ein Resonanzzustand auf dem Flüssigkeitsniveau der wässrigen Elektrolytlösung im Becher maximiert wird.

[0130] (5) Während die wässrige Elektrolytlösung im Becherglas von (4) mit Ultraschall bestrahlt wird, werden etwa 10 mg des Toners (Teilchens) nach und nach zu der wässrigen Elektrolytlösung zugegeben, um darin dispergiert zu werden. Die Ultraschall-Dispersionsbehandlung wird für 60 Sekunden fortgesetzt. Die Wassertemperatur des Wassertanks zum Zeitpunkt der Ultraschalldispersion wird geeignet angepasst, um im Bereich von 15°C bis 40°C zu liegen.

[0131] (6) Die wässrige Elektrolytlösung von (5), die den dispergierten Toner (Teilchen) enthält, wird mit einer Pipette tropfenweise zu dem auf den Probenständer gestellten Rundbodenbecherglas von (1) zugegeben, um die Messkonzentration auf etwa 5% einzustellen. Anschließend wird eine Messung durchgeführt, bis die Anzahl der gemessenen Teilchen 50.000 erreicht.

[0132] (7) Die Messdaten werden mit der speziellen Software, die der Vorrichtung beiliegt, analysiert, um den gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser (D4) zu berechnen. Die „average size“ im Bildschirm Analysis/Volume Statistics (arithmetic average), wenn in der speziellen Software Graph/% by Volume ausgewählt wird, ergibt hierbei den gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser (D4).

<Verfahren zur Messung der durchschnittlichen Zirkularität des Toners>

[0133] Die durchschnittliche Zirkularität des Toners wird mit einem Strömungsteilchenbildanalysator „FPIA-3000“ (von Sysmex Corporation) unter Mess- und Analysebedingungen eines Kalibrierungsprozesses gemessen. Das konkrete Messverfahren ist wie folgt.

[0134] Zunächst werden etwa 20 mL ionenausgetauschtes Wasser, von dem feste Verunreinigungen und so weiter zuvor entfernt wurden, in ein Glasgefäß gegeben. Dann werden etwa 0,2 mL einer Verdünnung, die ein Dispersionsmittel in Form von „Contaminon N“ (10 Massen-%ige wässrige Lösung eines neutralen pH 7-Detergens zur Reinigung von Präzisionsinstrumenten, das ein nichtionisches Tensid, ein anionisches Tensid und einen organischen Builder enthält, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), das mit dem Dreifachen nach Masse mit ionenausgetauschtem Wasser verdünnt ist, in das Glasgefäß gegeben. Weiterhin werden etwa 0,02 g der Messprobe zugegeben und für 2 Minuten mit einem Ultraschalldispersierer dispergiert, um eine Dispersion für die Messung anzufertigen. Die Dispersion wird soweit erforderlich auf eine Temperatur von 10°C bis 40°C gekühlt. Der hierbei verwendete Ultraschalldispersierer ist ein Tisch-Ultraschallreiniger/Dispersierer („VS-150“ von Velvo-Clear Co.) mit einer Schwingungsfrequenz von 50 kHz und einer elektrischen Leistung von 150 W. Eine bestimmte Menge an ionenausgetauschtem Wasser wird in den Wassertank gegeben, und etwa 2 mL des oben genannten Contaminon N werden in den Wassertank gegeben.

[0135] Der oben genannte Teilchenbildanalysator, der mit einer Standardobjektivlinse (10 Vergrößerungen) ausgestattet ist, wird bei der Messung verwendet. Eine hierbei verwendete Mantellösung ist ein Teilchenmantel „PSE-900A“ (von Sysmex Corporation).

[0136] Die nach dem obigen Verfahren angefertigte Dispersion wird in den Strömungsteilchenbildanalysator eingebracht, und 3000 Tonerteilchen werden gemäß einem Gesamtzählmodus in einem HPF-Messmodus gemessen. Die durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen wird dann mit einem Binarisierungsschwellenwert zum Zeitpunkt der Teilchenanalyse von 85% und mit einem analysierten Teilchendurchmesser, der auf von 1,985 µm oder größer und kleiner als 39,69 µm limitiert ist, berechnet.

[0137] Bei der Messung erfolgt die automatische Fokussierung vor Beginn der Messung unter Verwendung von Standard-Latexteilchen (Verdünnung von „RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A“, von Duke Scientific Corporation, in ionenaustauschtem Wasser). Danach wird der Fokus bevorzugt alle 2 Stunden ab Beginn der Messung eingestellt.

[0138] In den Beispielen der vorliegenden Anmeldung wird ein von der Sysmex Corporation kalibrierter und von der Sysmex Corporation mit einem Kalibrierzertifikat versehener Strömungsteilchenbildanalysator verwendet. Die Messung erfolgt unter den gleichen Mess- und Analysebedingungen wie zum Zeitpunkt der Ausstellung der Kalibrierzertifizierung, jedoch ist der analysierte Teilchendurchmesser auf einen kreisäquivalenten Durchmesser von 1.985 µm oder größer und kleiner als 39,69 µm beschränkt.

Beispiele

[0139] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Herstellungsbeispielen und Beispielen erläutert, aber die vorliegende Erfindung soll in keiner Weise darauf beschränkt sein. Sofern nicht anders angegeben, bezieht sich der Begriff „Teile“ in den folgenden Formulierungen in allen Fällen auf Massenteile.

<Herstellungsbeispiel von aggregierten Teilchen 1>

[0140] Metatitansäure, die gemäß einem Schwefelsäureverfahren erhalten wurde, wurde einer Eisenentfernungsbleichbehandlung unterzogen, und danach wurde der pH-Wert durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxidlösung auf 9,0 eingestellt, um eine Entschwefelung durchzuführen.

[0141] Das Produkt wurde anschließend mit Salzsäure auf pH 5,8 neutralisiert, gefiltert und mit Wasser gewaschen. Dem gewaschenen Kuchen wurde Wasser zugegeben, um eine Aufschlammung mit 1,5 mol/L TiO_2 zu erhalten, danach wurde Salzsäure zugegeben, um den pH-Wert auf 1,5 zu senken, um eine Entflockungsbehandlung durchzuführen.

[0142] Die entschwefelte und entflockte Metatitansäure wurde als TiO_2 gesammelt und in ein 3-Liter-Reaktionsgefäß gefüllt.

[0143] Dieser entflockten Metatitansäureaufschlammung wurde eine wässrige Strontiumchloridlösung in einem SrO/TiO_2 -Molverhältnis von 1,15 zugegeben, woraufhin die TiO_2 -Konzentration auf 0,8 mol/L eingestellt wurde.

[0144] Nachfolgend wurde die resultierende Mischung unter Rühren und Mischen auf 90°C erwärmt, woraufhin 444 mL einer 10 mol/L wässrigen Lösung von Natriumhydroxid über 50 Minuten zugegeben wurden, während Mikroblasenbildung mit 600 mL/min Stickstoffgas erfolgte. Danach wurde das Ganze 1 Stunde lang bei 95°C gerührt, während Mikroblasenbildung mit 400 mL/min Stickstoffgas erfolgte.

[0145] Die erhaltene Reaktionsaufschlammung wurde anschließend unter Rühren schnell auf 15°C abgekühlt, während unter Strom von 10°C Kühlwasser durch einen Mantel des Reaktionsgefäßes gerührt wird; anschließend wurde Salzsäure zugegeben, bis der pH-Wert 2,0 betrug, und das Rühren wurde für 1 Stunde fortgesetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Dekantieren gewaschen, und danach wurden 6 mol/L Salzsäure hinzugefügt, um den pH-Wert auf 2,0 einzustellen, und 4,6 Teile Isobutyltrimethoxysilan und 4,6 Teile Trimethoxy(3,3,3-trifluorpropyl)silan wurden bezogen auf 100 Teile Feststoffe unter Rühren für 18 Stunden hinzugefügt. Das resultierende Produkt wurde mit einer wässrigen 4 mol/L Natriumhydroxidlösung neutralisiert, 2 Stunden lang gerührt, dann gefiltert und getrennt, mit einer Trocknung von 8 Stunden in der Atmosphäre bei 120°C, um die aggregierten Teilchen 1 zu erhalten.

[0146] Die erhaltenen aggregierten Teilchen 1 zeigten Beugungsspeaks von Strontiumtitanat in einer Röntgenbeugungsmessung.

[0147] Der zahlengemittelte Teilchendurchmesser der Primärteilchen von Strontiumtitanat, die die aggregierten Teilchen 1 ausmachen, war 30 nm, der Aggregationsdurchmesser der aggregierten Teilchen 1 war 120 nm und der spezifische Durchgangswiderstand der aggregierten Teilchen 1 war $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Tabelle 1-1 zeigt die physikalischen Eigenschaften der aggregierten Teilchen 1.

<Herstellungsbeispiele für aggregierte Teilchen 2 bis 30 >

[0148] Die aggregierten Teilchen 2 bis 30 wurden auf die gleiche Weise erhalten wie die aggregierten Teilchen 1, aber hierbei wurden die Zusammensetzung und die Arten von Additiv 1 und Additiv 2 wie in Tabelle 1-1 bis Tabelle 1-4 angegeben modifiziert, und zum Beispiel wurden die Menge von Additiv 1, der Zugabezeitpunkt von Natriumhydroxid und die Stickstoff-Mikroblasenströmungsrate modifiziert, um die in Tabelle 1-1 bis Tabelle 1-4 angegebenen physikalischen Eigenschaften zu erreichen. Die physikalischen Eigenschaften der aggregierten Teilchen 2 bis 30 sind in Tabelle 1-1 bis Tabelle 1-4 dargestellt.

[0149] Die in den Tabellen verwendeten Abkürzungen lauten wie folgt.

A1	Strontiumtitanat
A2	Calciumtitanat
A3	Magnesiumtitanat
A4	Strontiumzirkonat
A5	Kalziumzirkonat
A6	Magnesiumzirkonat

- B1 Isobutyltrimethoxysilan
 B2 Octyltrimethoxysilan
 B3 Natriumstearat
 B4 Silikonöl (Dimethylpolysiloxan, dynamische Viskosität 200 mm²/s)
 C1 Trimethoxy(3,3,3-trifluorpropyl)silan

[Tabelle 1-1]

Aggregierte Teilchen Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	30	20	45	20	45	20	20	20
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	120	130	100	150	95	150	150	150
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}
Zusammensetzung	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Additiv 1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
Additiv 2	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,850	0,870	0,820	0,880	0,820	0,910	0,780	0,920

[Tabelle 1-2]

Aggregierte Teilchen Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	20	20	20	20	20	20	20	30
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	150	150	150	150	150	150	150	80
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{12}	2×10^9	2×10^{13}	2×10^{10}
Zusammensetzung	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Additiv 1	B1	B1	B2	B3	B4	B4	B4	B4
Additiv 2	C1	-	-	-	-	-	-	-
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,760	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,770

[Tabelle 1-3]

Aggregierte Teilchen Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	30	15	55	30	30	30	30	30
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	300	120	120	120	120	120	120	120
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}
Zusammensetzung	A1	A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Additiv 1	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4	B4
Additiv 2	-	-	-	-	-	-	-	-

Aggregierte Teilchen Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,930	0,920	0,760	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920

[Tabelle 1-4]

Aggregierte Teilchen Nr.	25	26	27	28	29	30
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	10	60	30	30	30	30
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	120	130	70	400	120	120
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^8	2×10^{14}
Zusammensetzung	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Additiv 1	B4	B4	B4	B4	B4	B4
Additiv 2	-	-	-	-	-	-
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,930	0,740	0,750	0,930	0,850	0,850

<Herstellungsbeispiel für Bindemittelharz>

[0150] (Herstellungsbeispiel für Polyesterharz)

- Polyoxypropylen (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan: 80,0 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der mehrwertigen Alkohole
- Polyoxyethylen (2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan: 20,0 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der mehrwertigen Alkohole
- Terephthalsäure: 80,0 Mol-% bezogen auf die Gesamtmolzahl der mehrwertigen Carbonsäuren
- Trimellitsäureanhydrid: 20,0 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der mehrwertigen Carbonsäuren.

[0151] Die oben genannten Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß gefüllt, das mit einem Kondensator, einem Rührwerk, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Thermoelement ausgestattet ist. Anschließend wurden 1,5 Teile Zinn-2-ethylhexanoat (Veresterungskatalysator) als Katalysator zugegeben, bezogen auf 100 Teile als Gesamtmenge der Monomere. Anschließend wurde das Innere des Reaktionsgefäßes mit Stickstoffgas gespült, danach wurde die Temperatur unter Rühren allmählich erhöht; die Reaktion wurde 2,5 Stunden lang durchgeführt, unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C.

[0152] Der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes wurde auf 8,3 kPa reduziert und wurde für 1 Stunde gehalten, danach wurde das Reaktionsgefäß auf 180°C abgekühlt. Während die Reaktion weiterlaufen gelassen wurde, wurde geprüft, ob ein gemäß ASTM D36-86 gemessener Erweichungspunkt 110°C erreicht hatte, danach wurde die Temperatur gesenkt, um die Reaktion zu stoppen. Der Erweichungspunkt des erhaltenen Polyesterharzes betrug 115°C.

<Herstellungsbeispiel von Wachsdispersionsmittel >

[0153] Hierbei wurden 300,0 Teile Xylol und 10,0 Teile Polypropylen (Schmelzpunkt 75°C) in ein mit einem Thermometer und einem Rührwerk ausgestattetes Autoklavenreaktionsgefäß eingefüllt, das vorhergehende ausreichend gelöst und anschließend das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült. Danach wurde eine Mischlösung aus 73,0 Teilen Styrol, 5,0 Teilen Cyclohexylmethacrylat, 12,0 Teilen Butylacrylat und 250,0 Teilen Xylol tropfenweise bei 180°C über 3 Stunden zugegeben, um die Polymerisation zu bewirken. Die Temperatur wurde für weitere 30 Minuten gehalten, um das Lösungsmittel zu entfernen und ein Wachsdispersionsmittel zu erhalten.

<Herstellungsbeispiel von Toner 1>

• Polyesterharz	100,0 Teile
• Aluminium 3,5-Di-t-Butyl-Salicylat-Verbindung	0,1 Teile
• Fischer Tropsch Wachs (Schmelzpunkt: 90°C)	5,0 Teile
• Wachsdispersionsmittel	6,5 Teile
• C.I. Pigment Blue 15:3	5,0 Teile

[0154] Die Ausgangsmaterialien in der obigen Formulierung wurden mit einem Henschel-Mischer (FM75J, von Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery, Co., Ltd.) bei einer Drehzahl von 20 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 5 min gemischt, gefolgt vom Kneten mit einem Doppelschneckenknetextruder (Modell PCM-30, von Ikegai Corp.), der auf eine Temperatur von 130°C und eine Zylinderdrehzahl von 200 U/min eingestellt ist. Das erhaltene geknetete Produkt wurde gekühlt und mit einer Hammermühle auf 1 mm oder weniger grob pulverisiert, um ein grob pulverisiertes Produkt zu erhalten. Das erhaltene grob pulverisierte Produkt wurde mit einem mechanischen Pulverisator (T-250, von Turbo Kogyo Co., Ltd.) fein pulverisiert. Das resultierende Produkt wurde dann mit einem rotierenden Klassierer (200 TSP, Hosokawa Micron Corporation) klassiert, um Tonerteilchen 1 zu erhalten. Als Betriebsbedingungen des Rotations-Klassierers (200 TSP, Hosokawa Micron Corporation) wurde die Drehzahl eines Klassier-Rotors auf 50,0 s⁻¹ eingestellt. Das erhaltene Tonerteilchen 1 hatte einen gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser (D₄) von 5,7 µm.

[0155] Zu 100,0 Teilen von Tonerteilchen 1 wurde das Folgende hinzugefügt:

5,0 Teile Siliciumdioxid-Feinteilchen mit einem zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 120 nm als Primärteilchen; und

0,2 Teile hydrophobe Siliciumdioxid-Feinteilchen mit einem zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 10 nm als Primärteilchen und die einer Oberflächenbehandlung mit 10,0 Massen-% Hexamethyldisilazan unterzogen waren.

[0156] Das Mischen erfolgte mit einem Henschel-Mischer (FM75J, von Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery, Co., Ltd.) bei einer Drehzahl von 15 s⁻¹, einer Drehzeit von 10 min und einer Manteltemperatur von 45°C.

[0157] Danach wurden 0,5 Teile der aggregierten Teilchen 1 und 0,8 Teile der hydrophoben Siliciumdioxid-Feinteilchen mit einem zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 10 nm als Primärteilchen und einer Oberflächenbehandlung mit 10,0 Massen-% Hexamethyldisilazan zugegeben, woraufhin das Ganze mit einer Drehzahl von 30 s⁻¹, einer Rotationszeit von 4 min und einer Manteltemperatur von 20°C gemischt und anschließend durch ein Ultraschallschwingungssieb mit einer Maschenöffnung von 54 µm geleitet wurde, um Toner 1 mit einer durchschnittlichen Zirkularität von 0,970 zu erhalten.

[0158] Der Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Tonerteilchenoberfläche von Toner 1 betrug 1,0 Flächen-%, der Aggregationsdurchmesser der aggregierten Teilchen betrug 120 nm, und der spezifische Durchgangswiderstand der aggregierten Teilchen betrug $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

[0159] Die durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen betrug 0,850, und ein Verhältnis (α/β) des zahlengemittelten Teilchendurchmessers (α) der Primärteilchen eines Metallsalzes bezogen auf den Aggregationsdurchmesser (β) der aggregierten Teilchen betrug 0,25. Die physikalischen Eigenschaften von Toner 1 sind in Tabelle 2-1 dargestellt.

<Herstellungsbeispiele von Toners 2 bis 34>

[0160] Die Toner 2 bis 34 wurden auf die gleiche Weise erhalten wie im Herstellungsbeispiel von Toner 1, aber hierbei wurden die verwendeten aggregierten Teilchen 1 modifiziert, wie in Tabelle 2-1 bis Tabelle 2-5 angegeben. Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Toner 2 bis 34 sind in Tabelle 2-1 bis Tabelle 2-5 angegeben.

[Tabelle 2-1]

Toner-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Tonerteilchen (D4: μm)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Durchschnittliche Zirkularität	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
Aggregierte Teilchen Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zugabemenge (Teile) von aggregierten Teilchen	0,50	1,10	0,35	0,65	0,40	0,65	0,65	0,65
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	30	20	45	20	45	20	20	20
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	120	130	100	150	95	150	150	150
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}
Bedeckungsgrad (Flächen-%)	1,0	2,0	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,850	0,870	0,820	0,880	0,820	0,910	0,780	0,920
(α/β)	0,25	0,15	0,45	0,13	0,47	0,13	0,13	0,13

[Tabelle 2-2]

Toner-Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Tonerteilchen (D4: μm)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Durchschnittliche Zirkularität	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
Aggregierte Teilchen Nr.	9	10	11	12	13	13	13	14
Zugabemenge (Teile) von aggregierten Teilchen	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,20	5,00	0,50
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	20	20	20	20	20	20	20	20
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	150	150	150	150	150	150	150	150
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	1×10^{10}	1×10^{12}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^9
Bedeckungsgrad (Flächen-%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,3	10,0	1,0
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,760	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
(α/β)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13

[Tabelle 2-3]

Toner-Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
Tonerteilchen (D4: μm)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Durchschnittliche Zirkularität	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
Aggregierte Teilchen Nr.	15	16	17	18	19	20	21	22
Zugabemenge (Teile) von aggregierten Teilchen	0,65	0,35	1,30	0,50	0,50	0,50	0,43	0,70

Toner-Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	20	30	30	15	55	20	20	20
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	150	80	300	120	120	150	150	150
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}
Bedeckungsgrad (Flächen-%)	1,0	1,0	1,0	6,0	0,4	1,0	1,0	1,0
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,920	0,770	0,920	0,920	0,750	0,920	0,920	0,920
(α/β)	0,13	0,38	0,10	0,13	0,46	0,13	0,13	0,13

[Tabelle 2-4]

Toner-Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32
Tonerteilchen (D4: μm)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Durchschnittliche Zirkularität	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
Aggregierte Teilchen Nr.	23	24	25	26	27	28	29	30
Zugabemenge (Teile) von aggregierten Teilchen	0,65	0,56	0,50	0,55	0,30	1,70	0,50	0,50
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	20	20	10	60	30	30	30	30
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	150	150	120	130	70	400	120	120
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{10}	2×10^8	2×10^{14}
Bedeckungsgrad (Flächen-%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,920	0,920	0,920	0,750	0,750	0,920	0,850	0,850
(α/β)	0,13	0,13	0,08	0,46	0,43	0,08	0,25	0,25

[Tabelle 2-5]

Toner-Nr.	33	34
Tonerteilchen (D4: μm)	5,7	5,7
Durchschnittliche Zirkularität	0,970	0,970
Aggregierte Teilchen Nr.	1	1
Zugabemenge (Teile) von aggregierten Teilchen	0,10	6,00
Zahlengemittelter Teilchendurchmesser (nm) der Primärteilchen	30	30
Aggregationsdurchmesser (nm) der aggregierten Teilchen	120	120
spezifischer Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^{10}	2×10^{10}
Bedeckungsgrad (Flächen-%)	0,2	12,0
Durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen	0,920	0,920
(α/β)	0,25	0,25

<Herstellungsbeispiel von Magnetkernteilchen>

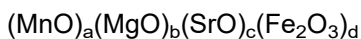
[0161] [Schritt 1: Wiege- und Mischschritt]

•	Fe ₂ O ₃	62,7 Teile
•	MnCO ₃	29,5 Teile
•	Mg(OH) ₂	6,8 Teile
•	SrCO ₃	1,0 Teile

[0162] Das Ferrit-Ausgangsmaterial wurde so gewogen, dass die obigen Materialien die obigen Zusammensetzungsverhältnisse hatten. Danach wurde das Ganze pulverisiert und für 5 Stunden in einer trockenen Vibrationsmühle mit Edelstahlperlen mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll gemischt.

[Schritt 2: Vorbrennschritt]

[0163] Das erhaltene pulverisierte Produkt wurde mit einem Walzenkompaktor zu Pellets mit einem Quadrat von etwa 1 mm geformt. Grobes Pulver wurde aus den Pellets mit einem Vibrationssieb mit einer Maschenöffnung von 3 mm entfernt und feines Pulver wurde mit einem Vibrationssieb mit einer Maschenöffnung von 0,5 mm entfernt. Danach wurde 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 1000°C in Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 0,01 Vol.-%) mit einem Brennofen vom Verbrenner-Typ gebrannt, um vorgebrannten Ferrit herzustellen. Die Zusammensetzung des erhaltenen vorgebrannten Ferrits war wie unten beschrieben.



[0164] In der obigen Formel ist $a = 0,257$, $b = 0,117$, $c = 0,007$ und $d = 0,393$.

[Schritt 3: Pulverisierungsschritt]

[0165] Nach der Pulverisierung in einem Brecher auf etwa 0,3 mm wurden 30 Teile Wasser zu 100 Teilen des vorgebrannten Ferrits zugegeben und das Ganze in einer Nasskugelmühle für 1 Stunde mit Zirkonoxidperlen mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll pulverisiert. Die resultierende Aufschlämmung wurde 4 Stunden lang in einer Nasskugelmühle mit Aluminiumoxidkugeln mit einem Durchmesser von 1/16 Zoll weiter pulverisiert, um eine Ferritaufschlämmung (fein pulverisiertes Produkt aus vorgebranntem Ferrit) zu erhalten.

[Schritt 4: Granulierschritt]

[0166] Zu der Ferritaufschlämmung wurden 1,0 Teile eines Ammoniumpolycarboxylats als Dispersionsmittel und 2,0 Teile Polyvinylalkohol als Bindemittel, bezogen auf 100 Teile des vorgebrannten Ferrits, zugegeben. Diese resultierende Mischung wurde anschließend mit einem Sprühtrockner (von Ohkawara Kakohki Co., Ltd.) in kugelförmige Teilchen granuliert. Die Granularität der erhaltenen Teilchen wurde eingestellt, und danach wurden die Teilchen für 2 Stunden bei einer Temperatur von 650°C in einem Drehrohrofen erhitzt, um organische Komponenten des Dispersionsmittels und des Bindemittels zu entfernen.

[Schritt 5: Brennprozess]

[0167] Um die Brennatmosfera zu steuern, wurde die Temperatur über 2 Stunden von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 1300°C in einer Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 1,00 Vol.-%) in einem Elektroofen erhöht. Danach erfolgte Brennen für 4 Stunden bei 1150°C. Danach wurde die Temperatur über 4 Stunden auf 60°C gesenkt, um die Stickstoffatmosphäre in eine Luftatmosphäre zurückzubringen, und das resultierende Produkt wurde bei einer Temperatur von 40°C oder weniger entnommen.

[Schritt 6: Sortierschritt]

[0168] Nach dem Zerkleinern der aggregierten Teilchen wurde das erhaltene schwach magnetische Produkt durch magnetische Trennung entfernt und grobe Teilchen durch Sieben mit einem Sieb mit einer Maschenöffnung von 250 µm entfernt, um Magnetkernteilchen mit einer mittleren Größe von 37,0 µm auf einer Volumenverteilungsbasis zu erhalten.

<Anfertigung von Beschichtungsharzlösung>

- | | |
|--|----------------|
| • Cyclohexylmethacrylatmonomer | 26,8 Massen-% |
| • Methylmethacrylatmonomer | 0,2 Massen-% |
| • Methylmethacrylat-Makromonomer (Makromonomer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 5000 mit einer Methacryloylgruppe an einem Ende) | 8,4 Massen-% |
| • Toluol | 31,3 Massen-%. |
| • Methylethylketon | 31,3 Massen-%. |
| • Azobisisobutyronitril | 2,0 Massen-% |

[0169] Unter den oben genannten Materialien wurden das Cyclohexylmethacrylatmonomer, das Methylmethacrylatmonomer, das Methylmethacrylat-Makromonomer, Toluol und das Methylethylketon in einen Vierhalskolben gefüllt, der mit einem Rückflusskondensator, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Rührwerk ausgestattet ist, woraufhin Stickstoffgas eingeleitet wurde, um das Innere des Systems mit Stickstoffgas zu spülen. Danach wurde die Temperatur auf 80°C erhöht, Azobisisobutyronitril zugegeben und man ließ die Polymerisation unter Reflux für 5 Stunden voranschreiten. Hexan wurde auf das erhaltene Polymer gegossen, um ein Copolymer auszufällen, und der Niederschlag wurde abfiltriert, gefolgt von einer Vakuumtrocknung, um ein Beschichtungsharz zu erhalten. Dann wurden 30 Teile des Beschichtungsharzes in 40 Teilen Toluol und 30 Teile Methylethylketon gelöst, um eine Beschichtungsharzlösung (Feststoffe: 30 Massen-%) zu erhalten.

<Anfertigung von Beschichtungslösung>

- | | |
|---|----------------|
| • Beschichtungsharzlösung (Feststoffkonzentration 30%) | 33,3 Massen-%. |
| • Toluol | 66,4 Massen-%. |
| • Carbon Black (Teilchendurchmesser der Primärteilchen: 25 nm; Stickstoffadsorptionspezifische Oberfläche: 94 m ² /g; DBP-Ölabsorption: 75 mL/100 g) | 0,3 Massen-% |

[0170] Die oben genannten Materialien wurden 1 Stunde lang in einem Farbschüttler mit Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde mit einem 5,0 µm Membranfilter gefiltert, um eine Beschichtungslösung zu erhalten.

<Herstellungsbeispiel von magnetischem Träger>

(Harzbeschichtungsprozess)

[0171] Die Beschichtungslösung wurde in einen bei Normaltemperatur gehaltenen Vakuumentgasungskneiter in einer Menge von 2,5 Teilen an Harzkomponente, bezogen auf 100 Teile des Magnetkernteilchens, eingebracht. Danach wurde das Ganze 15 Minuten lang bei einer Drehzahl von 30 U/min gerührt, und sobald sich eine bestimmte Menge (80 Massen-%) oder mehr des Lösungsmittels verflüchtigt hatte, wurde die Temperatur auf 80°C angehoben, während unter vermindertem Druck gemischt wurde, um Toluol über 2 Stunden hinweg abzudestillieren, gefolgt von Abkühlen. Ein schwach magnetisches Produkt wurde von dem erhaltenen magnetischen Träger durch magnetische Trennung entfernt, der magnetische Träger wurde durch ein Sieb mit einer Öffnung von 70 µm geführt und danach mit einem Windklassierer klassiert, um einen magnetischen Träger mit einem mittleren Durchmesser von 38,2 µm auf einer Volumenverteilungsbasis zu erhalten.

<Beispiel 1>

[0172] Hier wurden Toner 1 und der magnetische Träger bei 0,5 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 5 Minuten in einem V-förmigen Mischer (Modell V-10, von Tokuj Corporation), bei einer Tonerkonzentration von 10 Massen-% gemischt, um einen Zweikomponenten-Entwickler 1 zu erhalten.

[0173] Der erhaltene Zweikomponenten-Entwickler 1 wurde in der folgenden Beurteilung verwendet. Die Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

[0174] Die Tonerleistung wurde gemäß den folgenden Methoden (1) bis (3) beurteilt.

(1) Bilddichte-Schwankung

[0175] Als Bilderzeugungsgerät wurde ein Vollfarbkopierer imageRUNNER ADVANCE C5560 (von Canon Inc.) verwendet. Eine Cyan-Station wurde als Station verwendet.

[0176] Die Entwicklungsspannung wurde initial so eingestellt, dass das Tonerauftragungsniveau eines FFh-Bildes 0,35 mg/cm² betrug.

[0177] „FFh“ bezeichnet hier einen Wert, der durch die Darstellung von 256 Abstufungen in hexadezimaler Notation erhalten wird, wobei 00H die erste der 256 Abstufungen (weißer Hintergrundabschnitt) und FFh die 256ste Abstufung (Volltonabschnitt) ist.

[0178] Ein Bildausgabedauertest wurde für einen Drucklauf von 10.000 Exemplaren eines Volltonbildes mit einer 5% Bild-Duty in den jeweiligen Umgebungen [NN (Temperatur 23°C/relative Feuchtigkeit 50%)], [HH (Temperatur 30°C/relative Feuchtigkeit 80%)] und [NL (Temperatur 23°C/relative Feuchtigkeit 5%)] durchgeführt. Die Bilddichte des Volltonabschnitts im ersten und 10.000sten Druck des Bildausgabetests wurde gemessen, und die Bilddichtedifferenz wurde gemäß den folgenden Kriterien beurteilt. Dabei wurde CS-680 Normalpapier (A4, Flächengewicht 68 g/m², kommerziell erhältlich bei Canon Marketing Japan Inc.) als Beurteilungspapier verwendet. Die Reflexionsdichte wurde mit einem X-Rite Farbreflexions-Densitometer gemessen (Serie 500: von X-Rite Inc.).

[0179] Bei der kontinuierlichen Papierzufuhr der 10.000 Blätter wurden die Blätter unter den gleichen Entwicklungsbedingungen und Transferbedingungen (ohne Kalibrierung) wie beim ersten Blatt zugeführt.

(Beurteilungskriterien)

- A: Die Bilddichte-Differenz ist kleiner als 0,10%
- B: Die Bilddichte-Differenz ist von 0,10 bis kleiner als 0,15
- C: Die Bilddichte-Differenz ist von 0,15 bis kleiner als 0,25
- D: Die Bilddichte-Differenz ist 0,25 oder mehr

(2) Schleierbildung

[0180] Nachdem der Bildausgabedauertest in (1) beendet war, durfte der Kopierer einen Tag lang in der gleichen Umgebung stehen, und dann wurde ein weißes Volltonbild (Bilddichte 0, Bild-Duty 0%) auf Papier im A3 Format ausgegeben, und die Schleierbildung auf einem weißen Hintergrundabschnitt wurde bewertet.

[0181] Dabei wurde CS-680 Normalpapier (A3, Flächengewicht 68 g/m², kommerziell erhältlich bei Canon Marketing Japan Inc.) als Beurteilungspapier verwendet.

[0182] Die Schleierbildungsichte wurde an neun zentralen Stellen der jeweiligen Regionen gemessen, die sich aus der im Wesentlichen gleichmäßigen Aufteilung eines Blatts in drei, sowohl horizontal als auch vertikal (d.h. oben, Mitte, unten, oben links, oben links, Mitte links, unten links, oben rechts, Mitte rechts und unten rechts), mit einem Reflexions-Densitometer (Modell TC-6DS, Tokyo Denshoku Co., Ltd.) ergeben, und der Mittelwert an den neun Stellen wurde als Schleierbildung genommen. Die Ergebnisse wurden nach den folgenden Beurteilungskriterien beurteilt.

- A: Die Schleierbildungsichte ist kleiner als 1,0
- B: Die Schleierbildungsichte ist von 1,0 bis weniger als 2,0
- C: Die Schleierbildungsichte ist von 2,0 bis weniger als 3,0
- D: Die Schleierbildungsichte ist 3,0 oder höher

(3) Punktreproduzierbarkeit

[0183] Die Punktreproduzierbarkeit vor und nach der Ausgabe von 10.000 Drucken eines Volltonbildes mit 5% Bild-Duty in den jeweiligen Umgebungen [NN (Temperatur 23°C/relative Feuchtigkeit 50%)], [HH (Temperatur 30°C/relative Feuchtigkeit 80%)] und [NL (Temperatur 23°C/relative Feuchtigkeit 5%)] wurde beurteilt.

[0184] Ein Punktbild (FFh-Bild), das mit einem Punkt pro Pixel gebildet wurde, wurde hierbei erzeugt. Der Punktdurchmesser des Laserstrahls wurde so eingestellt, dass der Flächeninhalt pro Punkt auf dem Papier von 20.000 μm^2 bis 25.000 μm^2 betrug. Der Flächeninhalt von 1000 Punkten wurde mit einem digitalen Mikroskop VHX-500 (Objektiv des Weitwinkel-Zoomobjektivs VH-Z100, von Keyence Corporation) gemessen. Das Zahlenmittel (5) des Punktflächeninhalts und die Standardabweichung (σ) des Punktflächeninhalts wurden berechnet, und ein Punktreproduzierbarkeitsindex wurde gemäß dem folgenden Ausdruck berechnet.

Punktreproduzierbarkeitsindex (I) = $\sigma/S \cdot 100 \times$

(Beurteilungskriterien)

A: I ist kleiner als 4,0

B: I ist von 4,0 bis kleiner als 6,0

C: I ist von 6,0 bis kleiner als 8,0

D: I ist gleich oder größer als 8,0

<Beispiele 2 bis 26, Vergleichsbeispiele 1 bis 8>

[0185] Die Zweikomponenten-Entwickler 2 bis 34 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, jedoch unter hierbei Verwendung der Tonern 2 bis 34.

[0186] Beurteilungen ähnlich wie in Beispiel 1 wurden mit den erhaltenen Zweikomponenten-Entwicklern durchgeführt. Die Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 3-1, Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 aufgeführt.

(Tabelle 3-1)

Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Toner-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
NN: Bild-dichte-schwankung	A (0,01)	A (0,02)	A (0,02)	A (0,03)	A (0,03)	A (0,05)	A (0,05)	A (0,06)	A (0,05)	A (0,06)	A (0,06)	A (0,07)	A (0,07)
NN: Schleier-bildung	A (0,2)	A (0,2)	A (0,2)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,4)	A (0,4)	A (0,4)	A (0,5)
NN: Punkt-reproduzier-barkeit	A (0,5)	A (0,5)	A (0,5)	A (0,7)	A (0,7)	A (0,8)	A (0,8)	A (1,1)	A (1,0)	A (1,0)	A (1,0)	A (1,8)	A (2,3)
HH: Bild-dichte-schwankung	A (0,02)	A (0,01)	A (0,01)	A (0,02)	A (0,02)	A (0,03)	A (0,03)	A (0,04)	A (0,04)	A (0,05)	A (0,08)	B (0,11)	C (0,19)
HH: Schleier-bildung	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	A (0,3)	B (1,1)	B (1,3)	B (1,6)	B (1,6)
HH: Punkt-reproduzier-barkeit	A (0,4)	A (0,4)	A (0,4)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,5)	A (0,6)	A (0,5)	A (0,6)
NL: Bild-dichte-schwankung	A (0,03)	A (0,03)	A (0,03)	A (0,06)	A (0,08)	B (0,12)	B (0,13)	C (0,22)	C (0,20)	C (0,21)	C (0,19)	C (0,18)	C (0,17)
NL: Schleier-bildung	A (0,5)	B (1,2)	B (1,1)	C (2,4)	C (2,3)	C (2,3)	C (2,3)	C (2,3)	C (2,5)	C (2,2)	C (2,1)	C (2,2)	C (2,1)
NL: Punkt-reproduzier-barkeit	A (1,2)	A (1,2)	A (1,2)	A (1,5)	A (1,7)	A (1,8)	A (1,6)	A (2,0)	A (1,5)	A (1,9)	A (2,2)	A (2,2)	A (2,5)

[Tabelle 3-2]

Beispiel-Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Toner-Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
NN: Bild-dichte-Schwankung	A (0,06)	A (0,07)	A (0,06)	A (0,07)	B (0,11)	B (0,12)	B (0,13)	B (0,12)	A (0,05)	A (0,07)	A (0,05)	A (0,05)	A (0,08)
NN: Schleierbildung	A (0,5)	A (0,5)	B (1,2)	B (1,4)	A (0,5)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,5)	A (0,5)	A (0,5)	A (0,6)	A (0,6)	A (0,6)
NN: Punkt-reproduzierbarkeit	B (4,4)	B (5,0)	B (4,8)	B (4,6)	B (5,3)	B (5,2)	B (4,6)	B (4,1)	A (2,1)	A (2,4)	A (3,0)	A (3,3)	A (2,8)
HH: Bild-dichte-Schwankung	C (0,18)	C (0,21)	C (0,20)	C (0,20)	C (0,20)	C (0,20)	C (0,18)	C (0,19)	C (0,20)	C (0,21)	C (0,22)	C (0,23)	C (0,24)
HH: Schleierbildung	B (1,6)	B (1,7)	B (1,8)	B (1,8)	B (1,6)	B (1,8)	B (1,6)	B (1,6)	B (1,6)	B (1,6)	B (1,6)	B (1,5)	B (1,5)
HH: Punkt-reproduzierbarkeit	A (0,6)	A (0,7)	A (0,7)	A (0,7)	A (0,7)	A (0,8)	A (0,7)	A (0,6)	A (2,6)	A (3,3)	B (4,3)	B (4,8)	B (5,0)
NL: Bild-dichte-Schwankung	C (0,16)	C (0,16)	C (0,15)	C (0,15)	C (0,16)	C (0,16)	C (0,16)	C (0,17)	C (0,17)	C (0,16)	C (0,17)	C (0,17)	C (0,16)
NL: Schleierbildung	C (2,1)	C (2,2)	C (2,4)	C (2,3)	B (1,3)	C (2,2)	C (2,4)	C (2,2)	C (2,0)	C (2,1)	C (2,0)	C (2,1)	C (2,1)
NL: Punkt-reproduzierbarkeit	A (2,8)	A (3,0)	A (3,3)	A (3,0)	A (2,8)	A (3,2)	A (2,8)	A (3,6)	B (4,7)	B (5,0)	B (4,9)	B (5,3)	B (5,8)

[Tabelle 3-3]

Vergleichsbeispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Toner-Nr.	27	28	29	30	31	32	33	34
NN: Bilddichte-Schwankung	D (0,25)	D (0,25)	D (0,26)	D (0,25)	C (0,18)	C (0,16)	D (0,27)	D (0,28)
NN: Schleierbildung	C (2,8)	C (2,7)	C (2,7)	C (2,8)	D (3,3)	D (3,2)	C (2,6)	C (2,6)
NN: Punkt-reproduzierbarkeit	D (8,3)	D (8,2)	D (8,3)	D (8,3)	D (8,2)	D (8,3)	D (8,1)	D (8,0)
HH: Bilddichte-Schwankung	D (0,34)	D (0,30)	D (0,32)	D (0,38)	D (0,31)	D (0,36)	D (0,37)	D (0,35)
HH: Schleierbildung	D (3,5)	D (3,3)	D (3,8)	D (3,0)	D (3,2)	D (3,6)	C (2,9)	C (2,8)
HH: Punkt-reproduzierbarkeit	D (8,9)	D (8,6)	D (8,9)	D (8,1)	D (8,9)	D (8,8)	D (8,1)	D (8,0)

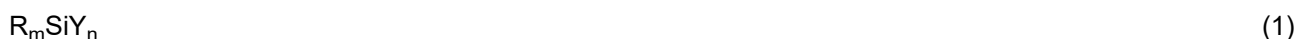
Vergleichsbeispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
NL: Bilddichte-schwankung	D (0,25)	D (0,26)	D (0,28)	D (0,31)	C (0,22)	C (0,24)	C (0,23)	C (0,23)
NL: Schleierbildung	D (3,0)	D (3,0)	D (3,2)	D (3,3)	C (2,1)	C (2,3)	C (2,5)	C (2,6)
NL: Punktreproduzierbarkeit	D (9,6)	D (9,4)	D (9,1)	D (9,5)	D (9,2)	D (9,0)	D (9,4)	D (9,5)

[0187] Obwohl die vorliegende Erfindung mit Bezug auf exemplarische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die offenbarten exemplarischen Ausführungsformen beschränkt ist. Der Umfang der folgenden Ansprüche ist so weit wie möglich auszulegen, dass er alle Modifikationen sowie gleichwertige Strukturen und Funktionen mit umfasst.

[0188] Toner, der ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz enthält, und ein anorganisches Feinteilchen enthält, wobei das anorganische Feinteilchen aggregierte Teilchen enthält; die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen, enthalten; die Primärteilchen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm aufweisen; die aggregierten Teilchen einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm aufweisen, die aggregierten Teilchen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ aufweisen und die aggregierten Teilchen eine Oberfläche des Tonerteilchens bedecken, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-% beträgt.

Patentansprüche

1. Toner, der umfasst
ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz enthält, und
ein anorganisches Feinteilchen,
wobei
das anorganische Feinteilchen aggregierte Teilchen enthält;
die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanatmetallsalzen und Zirkonatmetallsalzen, enthalten;
die Primärteilchen einen zahlengemittelten Teilchendurchmesser von 15 nm bis 55 nm aufweisen;
die aggregierten Teilchen einen Aggregationsdurchmesser von 80 nm bis 300 nm aufweisen;
die aggregierten Teilchen einen spezifischen Durchgangswiderstand von $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ bis $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ aufweisen; und
die aggregierten Teilchen eine Oberfläche des Tonerteilchens bedecken, und ein Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,3 Flächen-% bis 10,0 Flächen-% beträgt.
2. Toner nach Anspruch 1, wobei die aggregierten Teilchen Primärteilchen von zumindest einem Metallsalz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Strontiumtitanat, Calciumtitanat, Magnesiumtitanat, Strontiumzirkonat, Calciumzirkonat und Magnesiumzirkonat, enthalten.
3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt der Primärteilchen des Metallsalzes und zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fettsäuren und Metallsalzen davon, Silikonverbindungen, Silanverbindungen und Titanverbindungen, enthalten.
4. Toner nach Anspruch 3, wobei die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt aus den Primärteilchen der Zirkonatmetallsalze und Silikonöl enthalten.
5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die aggregierten Teilchen ein Reaktionsprodukt der Primärteilchen des Metallsalzes und zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organosilanverbindungen der folgenden Formel (1) und fluorhaltigen Silanverbindungen, enthalten;



wobei R eine Alkoxygruppe darstellt; m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt; Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Epoxygruppe, eine Methacrylgruppe oder eine Acrylgruppe darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; vorausgesetzt, dass $m + n = 4$.

6. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei eine durchschnittliche Zirkularität der aggregierten Teilchen von 0,780 bis 0,910 beträgt.

7. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei ein Verhältnis des zahlengemittelten Teilchendurchmessers der Primärteilchen des Metallsalzes bezogen auf den Aggregationsdurchmesser der aggregierten Teilchen von 0,15 bis 0,45 beträgt.

8. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Bedeckungsgrad der aggregierten Teilchen bezogen auf die Oberfläche des Tonerteilchens von 0,5 Flächen-% bis 5,0 Flächen-% beträgt.

9. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Gehalt der aggregierten Teilchen von 0,10 Massenteilen bis 10,00 Massenteilen bezogen auf 100 Massenteile des Tonerteilchens beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen