



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710265-8 A2**

(22) Data de Depósito: 04/06/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



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

(54) Título: **TONER**

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2006 JP 2006-159343

(73) Titular(es): Canon Kabushiki Kaisha

(72) Inventor(es): Daisuke Yoshiba, Junko Hirata, Katsuhisa Yamazaki, Masami Fujimoto, Shuichi Hiroko, Syuhei Moribe, Takashige Kasuya

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007061678 de 04/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/142343 de 13/12/2007

(57) Resumo: TONER Esta invenção diz respeito a um toner que, mesmo em máquinas copiadoras de alta velocidade, impressoras de formação de imagem de alta definição e outros, pode compreender boa estabilidade de densidade, reprodutibilidade de linha, e reprodutibilidade de ponto de modo estável por um longo período de tempo indiferente ao ambiente e pode compreender qualidade de imagem suficientemente alta para reunir requisitos para impressão padrão, impressão de código QR e outros. O toner compreende partículas de toner que compreendem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante e um pó fino de sílica e é caracterizado pelo fato de que o pó fino de sílica tem um tamanho médio (D50) em uma base de volume de 0,70 μm a 3,00 μm e tem um volume de poro total de não mais do que 0,200 cm^3/g como medido em uma faixa de diâmetro de poro de 1,7 nm a 300,0 nm.

“TONER”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a um toner usado em eletrofotografia, métodos de formação de imagem para a visualização de
5 imagens de carga eletrostáticas, métodos de jato de toner e outros.

FUNDAMENTO DA TÉCNICA

Conforme os métodos de formação de imagem, muitos métodos, tais como, eletrofotografia, gravação eletrostática, gravação magnética e jateamento de toner são convencionalmente conhecidos. Por
10 exemplo, o método eletrofotográfico geralmente envolve a formação de imagens latentes elétricas em um membro fotossensível por quaisquer das várias unidades, desenvolvendo depois as imagens latentes com um toner, que transfere as imagens de toner para um material de transferência, tal como, papel como necessário, e a seguir, fixando as imagens de toner no material de
15 transferência por calor, pressão ou semelhante para obter cópias. O restante do toner que não é transferido e deixado no membro fotossensível é limpo por quaisquer dos vários métodos para repetir o processo mencionado acima.

Em anos recentes, a função de segurança de máquinas copiadoras e impressoras tornou-se importante junto com a resolução superior
20 e desempenho superior destas. Por exemplo, a prevenção de cópia falsificada e ilegal de documentos classificados, certificados e outros é requerida e, medidas contra cópia ilegal por impressão de padrão embutido e outros são adotadas.

A impressão de padrão embutido é uma técnica em que
25 quando os documentos são impressos por uma máquina copiadora ou impressora, um “padrão embutido” que oculta a série de letras é simultaneamente impresso. No “padrão embutido”, as série de letras, tais como “cópia proibida” são previamente embutida a fim de ser raramente vistas e o padrão embutido tem um mecanismo em que as série de letras se

destacam na cópia de uma máquina copiadora. Uma vez que a impressão de padrão embutido utiliza um limite da capacidade reprodutível de pontos na cópia por uma máquina copiadora, é requerido um toner que seja excelente na estabilidade de densidade (faixa de densidade), reprodutibilidade de ponto e, reprodutibilidade de linha, especialmente reprodutibilidade de largura de linha e rastro que ocorre nas extremidades traseiras da linha.

Além disso, existem mais oportunidades para usar máquinas copiadoras e impressoras também nos campos de gravação de informação devido a um aumento agudo presente na quantidade de informação. Os meios típicos para gravação de informação incluem código de barra. Entretanto, junto com os campos de utilização expandidos do código de barra, a necessidade de gravar mais informação em espaços menores aumenta e o assim chamado código QR (código bi-dimensional do tipo matriz), por meio do qual o código de informação é expresso de forma bi-dimensional, é freqüentemente usado. Uma vez que, mesmo se o código QR for copiado várias vezes por uma máquina copiadora, uma precisão de leitura segura é requerida, um excelente toner na reprodutibilidade de ponto e a estabilidade de densidade (faixa de densidade) são requeridos.

Como descrito acima, para a obtenção da qualidade de imagem adaptável à impressão de padrão embutido e impressão de código QR, os métodos de formação de imagem capazes de fornecer resolução superior, velocidade superior e durabilidade mais longa são fortemente desejados em anos recentes e, portanto, toner e outros são requeridos por ser ainda melhorados.

Por exemplo, em relação à resolução superior, experiências como as medidas da máquina copiadora e laterais do corpo da impressora são feitas de modo que a alta resolução de imagens latentes seja melhorada pela redução do diâmetro da marca de laser e elevando a uniformidade de carregamento de um membro fotossensível. Por outro lado, como medidas do

lado do toner, experiências são feitas de modo que a reprodutibilidade de imagens latentes seja melhorada, por exemplo, pela redução do diâmetro de partícula de um toner para a reprodução fiel de imagens latentes que têm uma resolução alta. Entretanto, também no caso de um toner que tem um diâmetro de partícula reduzido, uma vez que as partículas de toner se movem nas imagens latentes no estado da agregação, o mérito de redução do diâmetro de partícula do toner não pode se tornar o melhor uso e a melhora na reprodutibilidade de imagem latente é difícil.

Portanto, para a obtenção de uma qualidade de imagem de uma resolução superior, menos coesão entre partículas de toner também é requerida.

Nos sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, uma vez que existe um medo de diminuição na qualidade de imagem, desempenho de toner adaptável a velocidade superior é requerido.

Os esforços para resolver os problemas descritos acima pelas medidas do lado do toner foram feitos, mas as medidas não são suficientes para alcançar a formação de imagem de alta velocidade e de alta resolução exigida em anos recentes e, deixar um lugar para melhoramento.

Por exemplo, a adição de vários aditivos externos às partículas de toner para o propósito de melhorar a carregabilidade do toner e comunicar uma função espaçadora é proposta. Por exemplo, Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. H05-142849, Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. H05-224456 e Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. 2002287410 propõem que a adição de uma sílica hidrofóbica e uma sílica esférica às partículas de toner eleva a estabilidade de imagem. Entretanto, uma vez que o diâmetro de partícula e a quantidade de adição da sílica esférica bem como suas inter-relações com as partículas de toner não são completamente otimizados, a inclusão e a liberação da sílica esférica ocorrem facilmente no sistema de desenvolvimento de alta velocidade; os toners não

são suficientes para alcançar a formação de imagem de alta velocidade e de alta resolução e deixa um espaço para melhoramentos. Além disso, uma vez que a carregabilidade dos toners não é suficiente, a diminuição na densidade de imagem e a névoa ocorre facilmente durante uma longa duração.

5 O Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. 2002-003213 propõe que a adição de um pó de sílica fino amorfo às partículas de toner melhora a carregabilidade do toner e eleva a estabilidade de imagem. O Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. 2002-108001 propõe a adição de um pó de sílica fino fabricado pelo assim chamado método sol-gel
10 às partículas de toner. Embora estes métodos possam fornecer seguramente excelentes imagens na densidade e na névoa, uma vez que os poros na superfície do pó de sílica fino não são controlados, as propriedades da superfície do pó de sílica fino são propensas a não serem uniformes. Os toners absorvem a umidade do ar sob um ambiente de alta taxa de umidade e a
15 quantidade de carga dos toners algumas vezes diminui. Além disso, no caso de usar os toners para sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, desde que exista um caso onde o pó de sílica fino não funciona suficientemente como um espaçador, os toners têm espaço para melhorar a adaptabilidade à velocidade superior e resolução superior. O Pedido de Patente Japonesa
20 Aberta ao Público No. 2004-334069 e o Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. H06-019190 propõe que a adição de óxido de titânio e óxido de alumínio fosse submetida à hidrofobização até as partículas de toner elevarem a carregabilidade dos toners. O Pedido de Patente Japonesa Aberta ao Público No. 2003-322998 propõe que a adição de um pó inorgânico fino
25 cujo diâmetro de partícula é prescrito para as partículas de toner, eleve a estabilidade de imagem. Entretanto, embora estas também tenham efeitos na melhora da carregabilidade do toner e na estabilização da densidade de imagem, uma vez que a relação do pó inorgânico fino como partículas aditivas com as partículas de toner não é otimizada, os toners não são

suficientes em vista da qualidade de imagem superior.

DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

Conseqüentemente, é um objetivo da presente invenção fornecer um toner por meio do qual os problemas acima mencionados são resolvidos. Especificamente, é um objetivo da presente invenção fornecer um toner capaz de fornecer de modo estável uma boa estabilidade de densidade, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto em máquinas copiadoras de alta velocidade, impressoras e outros durante um longo período indiferente aos ambientes e fornecendo uma qualidade de imagem adaptável a impressão de padrão embutido, impressão de código QR e outros.

O objetivo acima mencionado é concluído pela constituição da presente invenção descrita abaixo.

Especificamente, a presente invenção diz respeito a um toner que tem partículas de toner que incluem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante e, um pó de sílica fino, em que o pó de sílica fino tem um diâmetro médio de volume (D50) de menos do que $0,70\ \mu\text{m}$ e não mais do que $3,00\ \mu\text{m}$ e tem um volume de poro total, medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que $1,7\ \text{nm}$ a não mais do que $300,0\ \text{nm}$, de não mais do que $0,200\ \text{cm}^3/\text{g}$.

O pó de sílica fino tem preferivelmente um diâmetro de poro médio de não mais do que $50,0\ \text{nm}$.

O toner preferivelmente tem um pó inorgânico fino hidrofóbico que tem uma área de superfície específica BET de menos do que $50\ \text{m}^2/\text{g}$ e não mais do que $300\ \text{m}^2/\text{g}$.

Na isoterma de adsorção-dessorção a úmido a $30^\circ\ \text{C}$ do pó de sílica fino, a quantidade úmida adsorvida no processo de adsorção em uma umidade relativa de $80\ \%$ de RH está preferivelmente na faixa de $0,01$ a $1,00\ \%$ de massa.

O pó de sílica fino é preferivelmente preparado pelo método

de fase gasosa.

De acordo com a presente invenção, um toner capaz de fornecer de modo estável uma estabilidade de densidade excelente, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto em máquinas copadoras de alta velocidade, impressoras e outras que formam imagens latentes de alta resolução, durante um longo período indiferente aos ambientes e fornecendo uma qualidade de imagem adaptável a impressão de padrão embutido, impressão de código QR e outros, podem ser fornecidos.

MELHOR MANEIRA DE REALIZAR A INVENÇÃO

Como um resultado dos estudos na constituição de materiais usados por um toner, os presentes inventores observaram que, um toner que inclui partículas de toner que incluem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante, e um pó de sílica fino, pelo controle do diâmetro de partícula e dos pores do pó de sílica fino, o toner capaz de fornecer de modo estável uma estabilidade de densidade excelente, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto em máquinas copadoras de alta velocidade, impressoras e outros que formam imagens latentes de alta resolução, durante um longo período indiferente aos ambientes e fornecer uma qualidade de imagem adaptável a impressão de padrão embutido, impressão de código QR e outros, pode ser obtido.

Especificamente, a presente invenção é caracterizada em que, um toner que inclui partículas de toner que incluem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante, e um pó de sílica fino, o pó de sílica fino tem um diâmetro médio de volume (D50) de menos do que 0,70 μm e não mais do que 3,00 μm e tem um volume de poro total, medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm, de não mais do que 0,200 cm^3/g .

Muitas propostas são convencionalmente feitas em que um pó inorgânico fino é adicionado às partículas de toner para o propósito de elevar

a carregabilidade das partículas de toner e comunicando a função espaçadora a este. Para comunicar eficazmente as funções, o pó inorgânico fino é requerido por ter uma capacidade de carga alta, uma distribuição de diâmetro de partícula aguda e uma configuração uniforme; entre os pós inorgânicos finos, especialmente os pós de sílica finos reúnem esses desempenhos de requerimentos e, são preferivelmente usados.

Entretanto, uma vez que a estrutura de superfície fina e o diâmetro de partícula do pó de sílica fino não são suficientemente controlados, melhoramentos adicionais são necessários para obter uma qualidade de imagem de alta resolução de impressão de padrão embutido, impressão de código QR e outros.

Uma vez que os pós de sílica finos usados para a aplicação de toner são comumente amorfos, e têm muitos poros da ordem submicrômetro (de vários nanômetros a várias centenas de nanômetros) na sua superfície, a carga eletrostática provavelmente se tornará uniforme. Particularmente sob um ambiente de alta umidade, uma vez que as moléculas de água no ar penetram nos poros, a capacidade de carregamento de um toner diminui durante a duração. Conseqüentemente, uma vez que a carregabilidade do toner torna-se mais desigual. O toner se agrega facilmente, piorando, algumas vezes, a reprodutibilidade de linha e a reprodutibilidade de ponto. Além disso, uma diminuição na capacidade de carga às vezes diminui a densidade de imagem na última metade da duração.

Além disso, nos sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, uma vez que um toner suporta um grande cisalhamento em uma máquina de desenvolvimento, o toner facilmente gera a deterioração de toner devido ao embutimento e outros de aditivos externos na máquina de desenvolvimento.

Sob um tal ambiente, uma vez que a função como um espaçador de um pó de sílica fino diminui, o toner sofre influências

fortemente da desigualdade de carregamento e da diminuição na capacidade de carregamento, agregando mais facilmente.

Para a redução de uma tal deterioração de toner, embora uma quantidade ótima de um pó de sílica fino que tenha um diâmetro de partícula maior deva ser adicionada, a adição do pó de sílica fino do diâmetro de partícula maior que tem uma estrutura fina na sua superfície não é preferível porque uma influência da desigualdade de carregamento emerge.

Isto é, apenas a adição de um pó de sílica fino simplesmente como um espaçador como convencionalmente, não é suficiente nos sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, e o controle da superfície as propriedades pelo controle da estrutura fina de superfície e a otimização do diâmetro de partícula torna-se importante assim como na presente invenção.

Então, como um resultado de estudos extensivos nos estados de poro da superfície de um pó de sílica fino, os presentes inventores observaram que a adição de um pó de sílica fino que tem um estado de poro específico às partículas de toner podem fornecer estavelmente uma estabilidade de densidade excelente, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto mesmo em máquinas copiadoras, impressoras e outros que formem imagens latentes de alta resolução, durante um longo período indiferente aos ambientes.

Especificamente, a presente invenção é caracterizada pelo uso de um pó de sílica fino que tem um volume de poro total, medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm, de não mais do que 0,200 cm³/g. O volume de poro total é preferivelmente de não mais do que 0,070 cm³/g, mais preferivelmente não mais do que 0,025 cm³/g.

Que o volume de poro total medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm, não é mais do que 0,200 cm³/g e representa que o número de poros na superfície do pó de

sílica fino é menor e/ou que o volume de cada poro é menor. Fazendo-se com que a estrutura de superfície não tenha poros e uniforme de tal modo que a carregabilidade do pó de sílica fino torne-se uniforme e o pó de sílica fino seja amplamente melhorado na resistência à umidade, a carregabilidade pode ser estavelmente mantido durante um longo período indiferente aos ambientes. Portanto, uma vez que a carregabilidade de um toner torna-se uniforme e estável, o toner pode fielmente reproduzir imagens latentes de alta resolução sem agregação do toner mesmo em máquinas copiadoras de alta velocidade, impressoras e outros. Conseqüentemente, o toner pode fornecer estavelmente uma estabilidade de densidade excelente, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto durante um longo período indiferente aos ambientes.

Que o volume de poro total é maior do que $0,200 \text{ cm}^3/\text{g}$, representa que muitos poros estão presentes na superfície de um pó de sílica fino e/ou que o volume de cada poro é grande. No caso de um tal pó de sílica fino, uma vez que a estrutura fina de superfície é desigual, a carregabilidade torna-se desigual; e além disso, uma vez que as moléculas de água no ar penetram nos poros, a capacidade de carregamento diminui durante a duração. Como um resultado, uma vez que a carregabilidade do toner torna-se desigual nos sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, a aderência piora e a reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto facilmente deterioram-se. Além disso, uma vez que a capacidade de carregamento diminui, a densidade de imagem facilmente diminui e a névoa facilmente piora na última metade da duração.

Na presente invenção, o volume de poro total é medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que $1,7 \text{ nm}$ a não mais do que $300,0 \text{ nm}$ onde o estado de poro de superfície de um pó de sílica fino pode ser bem reprodutivelmente medido e o estado de poro pode ser precisamente medido em uma faixa grande.

Os presentes inventores também observaram que o uso de um pó de sílica fino que tem um volume de poro total, medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm, de não mais do que 0,200 cm³/g permite a adição do pó de sílica fino que tem um diâmetro de partícula maior às partículas de toner. Especificamente, o pó de sílica fino da presente invenção é caracterizado por ter um diâmetro médio de volume (D50) de menos do que 0,70 µm e não mais do que 3,00 µm (preferivelmente não menos do que 0,70 µm e não mais do que 1,50 µm). Controlando-se o diâmetro de partícula do pó de sílica fino na faixa acima, o toner não gera a deterioração de toner devido ao embutimento e outros do pó de sílica fino mesmo em um ambiente onde o toner sofre um grande cisalhamento nas máquinas de desenvolvimento semelhante aos sistemas de desenvolvimento de velocidade superior e, podem fornecer estavelmente imagens que tenham uma estabilidade de densidade excelente, reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto durante um longo período indiferente aos ambientes.

O pó de sílica fino que tem um diâmetro médio (D50) de menos do que 0,70 µm é facilmente embutida em partículas de toner e, piora a aderência do toner nos sistemas de desenvolvimento de alta velocidade e diminui facilmente a reprodutibilidade de linha e reprodutibilidade de ponto. Em contraste, o pó de sílica fino que tem um diâmetro médio (D50) de mais do que 3,00 µm é facilmente liberado das partículas de toner e, diminui a densidade de imagem na última metade da duração.

Na presente invenção, para controlar o diâmetro médio de volume (D50) de um pó de sílica fino em não mais do que 0,70 µm e não mais do que 3,00 µm e controlar o volume de poro total, medido na faixa do diâmetro de poro de não menos do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm, em não mais do que 0,200 cm³/g, a concentração sintética e temperatura e a taxa de esfriamento são possivelmente controladas em um método de

preparação de um pó de sílica fino. Contanto que o diâmetro de partícula e poros de um pó de sílica fino sejam controlados na faixa acima, a forma de partícula não é especialmente limitada.

O volume de poro na presente invenção é medido pelo método de adsorção de gás em que o gás nitrogênio é adsorvido em uma superfície de amostra, usando-se um Porosimetry Analyzer Tristar 3000 (Shimadzu Corp.). O esboço da medida é descrito em um manual de operação depositado por Shimadzu Corp., que é como segue. Antes da medida da distribuição de poro, de 1 a 2 g de uma amostra é carregado em um tubo de amostra e submetido ao vácuo a 100°C por 24 h. Depois da conclusão do vácuo, a amostra é precisamente pesada para obter uma amostra. O volume de poro total na faixa do diâmetro de poro de não mais do que 1,7 nm a não mais do que 300,0 nm da amostra obtida é determinada pelo método de dessorção usando-se o Porosimetry Analyzer. A distribuição de poro é preferivelmente avaliada com base no volume de poro total o mais próximo à informação de dados de medida relevantes.

O diâmetro da medida da distribuição de partícula na presente invenção é feito usando-se um analisador de distribuição de diâmetro de partícula do tipo difração/dispersão a laser LA-920 (HORIBA Ltd.). O método de medição envolve a adição de, por exemplo, aproximadamente 30 mg de uma amostra a 100 ml de uma água de troca iônica para tornar-se um meio de dispersão, e submeter o líquido disperso a um tratamento por um dispersante ultrassônico por 1 minuto para tornar um líquido disperso. O líquido disperso é carregado, às gotas, em uma célula de medição tal que uma concentração de amostra tem uma transmissividade de aproximadamente 80 %. Os índices refratários relativos da amostra de medida e água são ajustados dependendo do tipo da amostra e a distribuição do diâmetro de partícula com base no volume é medida usando-se o analisador mencionado acima para determinar um diâmetro médio (D50).

A presente invenção é caracterizada pelo fato de que o uso de um pó de sílica fino descrito acima cuja distribuição de poro e diâmetro de partícula são controlados, o toner não se agrega e se perde facilmente no desenvolvimento mesmo em um ambiente onde o toner sofre um grande cisalhamento em máquinas de desenvolvimento semelhantes a sistemas de desenvolvimento de alta velocidade, isto é, no estado do toner a ser consolidado.

A avaliação da aderência de um toner no estado de consolidação usa um ShearScan TS-12 (SciTec Co.). O ShearScan mede em um princípio pelo modelo Mohr-Coulomb descrito em 'CHARACTERIZING POWDER FLOWABILITY (publicado em 24 de Janeiro 2002) escrito pelo Prof. Virendra M. Puri.

Especificamente, a medição é conduzida em temperatura ambiente (23° C, 60 % de RH) usando uma célula de cisalhamento linear (cilíndrico, 80 mm de diâmetro, 140 cm³ de volume) que pode comunicar uma força de cisalhamento linearmente na direção seccional. Um toner é carregado nesta célula e, carregado com uma carga vertical de modo a vir a ser 2,5 kPa para fabricar uma camada de pó consolidada de modo a adquirir um estado de empacotamento mais próximo nessa carga vertical (a medição por ShearScan é preferível na presente invenção visto que esse estado de consolidação pode ser feito sem nenhuma diferença pessoal enquanto a pressão é automaticamente detectada). Similarmente, as camadas de pó consolidadas com a carga vertical sendo de 5,0 kPa e 10,0 kPa são formadas. Um teste é conduzido em que a amostra formada em cada carga vertical é gradualmente carregada com uma força de cisalhamento enquanto é continuamente carregado com a carga vertical aplicada quando a camada de pó consolidada foi formada e, variações de tensão de cisalhamento nesse momento são medidas para determinar um ponto estacionário. A camada de pó consolidado é determinada para ter alcançado um ponto estacionário quando as variações

na tensão de cisalhamento e o deslocamento na direção vertical de uma unidade de carregamento para aplicar uma carga vertical tornam-se pequenos e tanto as variações quanto o deslocamento alcançam valores constantes no teste. Então, a carga vertical é gradualmente carregada a partir da camada de pó consolidado que atingiu um ponto estacionário; um envelope de falha em cada carga (uma plotagem de tensão de carga vertical vs. tensão de cisalhamento) é fabricado; e uma intercepção Y e uma inclinação são determinadas. Na análise pelo modelo Mohr-Coulomb, o tensão de escoamento não confinado e a tensão de consolidação máxima são representadas pelas seguintes expressões; e a intercepção Y denota uma “força aderente” e a inclinação denota um ‘ângulo de fricção interna’.

$$\text{tensão de escoamento não confinado} = 2c (1 - \sin\phi / \cos\phi)$$

$$\text{Tensão de consolidação máxima} =$$

$$((A - (A^2 \sin^2 \phi - \tau_{ssp}^2 \cos^2 \phi)^{0.5}) / \cos\phi) \times (1 + \sin\phi) - (c / \tan\phi)$$

$$(A - \sigma_{ssp} + (c / \tan\phi),$$

c = uma força de aderência, ϕ = um ângulo de fricção interna, $\tau_{ssp} = c - \sigma_{ssp} \times \tan\phi$, e σ_{ssp} = uma carga vertical em um ponto estacionário)

As tensões de escoamento não confinado e a tensão de consolidação máxima calculada em cada carga vertical são plotadas (Plotagem de Função de Fluxo) e uma linha reta é desenhada com base na plotagem. As tensões de escoamento não confinado a 0,1 kPa e 20,0 kPa na tensão de consolidação máxima são determinadas a partir dessa linha reta.

O uso da relação de uma tensão de consolidação máxima (X) e a tensão do rendimento confinado (U) permite a discussão da capacidade de ser solta de uma camada de pó consolidada em qualquer carga, isto é, características de pó (força coesiva entre partículas de toner) de uma camada de toner intimamente empacotada. A tensão do rendimento confinado (U) diz respeito à capacidade de ser solto pela agitação em um recipiente de toner e a uma situação quando um toner passa através de uma seção de controle e é

revestido em um carregador de toner enquanto sofre o cisalhamento por um membro de controle. Além disso, a tensão de consolidação máxima (X) na presente invenção denota uma tensão carregada em um toner que é intimamente empacotado pelo cisalhamento do toner que passa em uma máquina de desenvolvimento.

Conseqüentemente, a tensão do rendimento confinado a 0,1 kPa de tensão de consolidação máxima permite o debate de características de pó em um estado de um cisalhamento relativamente pequeno em um toner; e a tensão do rendimento confinado a 20,0 kPa na tensão de consolidação máxima permite o debate de características de pó em um estado de um cisalhamento relativamente grande no toner. Pela avaliação de transição da tensão do rendimento confinado entre as tensões de consolidação máxima, as características de pó de uma camada de toner sob um estado consolidado são expressas.

O toner da presente invenção preferivelmente, tem uma tensão do rendimento confinado de não mais do que 1 kPa em uma tensão de consolidação máxima de 0,1 kPa do toner e, uma tensão do rendimento confinado de menos do que 2,0 kPa e não mais do que 6,0 kPa em uma tensão de consolidação máxima de 20,0 kPa do toner. Pelo controle de um toner na faixa acima, o toner não se agrega mesmo que no estado de uma consolidação de pressão baixa e uma consolidação de pressão alta, e facilmente se solta no desenvolvimento, o que é preferível.

Contanto que um pó de sílica fino usado na presente invenção tenha as características acima, qualquer um pode ser usado, mas um que tem as características descritas abaixo é preferível.

Um pó de sílica fino na presente invenção, preferivelmente, tem um diâmetro de poro médio de não mais do que 50,0 nm. O caso do diâmetro de poro médio de mais do que 50,0 nm indica que os poros na superfície do pó de sílica fino são grandes. No caso de um tal pó de sílica

fino, a quantidade úmida adsorvida torna-se grande em um ambiente de alta umidade e a capacidade de carregamento facilmente diminui, o que não é preferível.

5 O diâmetro de poro médio de um pó de sílica fino na presente invenção é determinado pelo método de medição similar àquele para o volume de poro descrito anteriormente.

Além disso, o toner de acordo com a presente invenção preferivelmente inclui um pó inorgânico fino hidrofóbico que tem uma área de superfície específica BET de menos do que $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e não mais do que $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
10 m^2/g .

Usando-se junto um pó inorgânico fino hidrofóbico que tem uma capacidade de comunicação de fluidez alta à superfície de um toner e uma área de superfície específica BET grande, um pó de sílica fino pode ser homogeneamente disperso no toner.

15 Com área de superfície específica BET de um pó inorgânico fino hidrofóbico de menos do que 50, o pó de sílica fino não é suficientemente disperso, o que não é preferível. Com área de superfície específica BET de um pó inorgânico fino hidrofóbico de mais do que 300, o toner carrega, causando de modo não preferível, efeitos negativos, tais como, diminuição na densidade.
20

Os pós inorgânicos finos hidrofóbicos incluem, por exemplo, dióxido de silício (sílica), dióxido de titânio (dióxido de titânio), óxido de alumínio (alumina), óxido de zinco, óxido de magnésio, óxido de cério, óxido de ferro, óxido de cobre e óxido de estanho. Entre estes, especialmente uma sílica seca chamada de um método seco ou sílica fumigada produzida por oxidação de fase de vapor de um haleto de silício é preferivelmente usada.
25

A hidrofobização pode ser realizada pelo uso de um agente de tratamento, tal como, vernizes de sílica, vernizes de sílica modificados de modo variado, óleos de sílica, óleos de sílica modificados de modo

variado, compostos de silano, agentes de ligação de silano, outros compostos de silício orgânicos e outros compostos de titânio orgânico, sozinhos ou em uma combinação de dois ou mais.

O método de medição da área de superfície específica BET envolve, de acordo com o método de área de superfície específica BET, usando-se um analisador de área de superfície específica Gemini 2375 (Shimadzu Corp.), a fabricação de gás nitrogênio adsorvido na superfície de uma amostra e, usando-se o método multiponto de área de superfície específica BET para calcular uma área de superfície específica.

Um pó de sílica fino na presente invenção tem, nessa adsorção-dessorção úmida a 30°C, uma quantidade de umidade adsorvida, no processo de adsorção em uma umidade relativa de 80 % de RH, preferivelmente de menos do que 0,01 % em massa e não mais do que 1,00 % em massa, mais preferivelmente não mais do que 0,01 % em massa e não mais do que 0,50 % em massa, especial e preferivelmente não mais do que 0,10 % em massa e não mais do que 0,20 % em massa. O caso onde a quantidade úmida adsorvida em uma umidade relativa de 80 % de RH é maior do que 1,00 % em massa indica que a quantidade de umidade adsorvida é muita. Uma vez que um tal pó de sílica fino diminui a carregabilidade de um toner e piora a aderência, a capacidade de desenvolvimento piora (diminui na densidade, aumenta em névoa). Ao contrário, o caso onde a quantidade úmida adsorvida é menor do que 0,01 % em massa indica que o pó de sílica fino tem uma hidrofobicidade excessiva. Uma hidrofobicidade excessivamente forte provoca o colapso do equilíbrio do carregamento, tal como, carga, e provavelmente diminui a densidade e piora a névoa.

A quantidade de umidade adsorvida na presente invenção é medida usando-se um aparelho que mede o equilíbrio de adsorção (Tokyo Testing Machine Inc., "EAM-02"). Este aparelho faz com que um sistema de gás sólido atinja um equilíbrio de gás sólido sob a condição onde um gás

objeto (na presente invenção, água) apenas esteja presente e, mede o peso sólido e a pressão de vapor nesse momento.

A medição real da adsorção-dessorção úmida é totalmente conduzida automaticamente por um computador de medição de um peso seco e desaeração de ar dissolvido em água para a medição de uma adsorção-dessorção úmida, que são mostrados abaixo. O resumo da medição é descrito em um manual de operação publicado por Tokyo Testing Machine Inc., e é como segue. Aqui, na presente invenção, água é usada como um solvente líquido.

Primeiro, aproximadamente 5 g de uma amostra são carregados em um recipiente de amostra em um tubo de adsorção, e depois, a temperatura de um banho de temperatura constante e a temperatura da porção de amostra são determinados a 30° C. A seguir, as válvulas de ar V1 (válvula principal) e V2 (válvula de escape) são abertas; e uma seção de escape a vácuo é operado a vácuo ao interior de um recipiente a vácuo a aproximadamente 0,01 mmHg para secar a amostra. Uma massa no momento quando a massa da amostra não chaga a mudar é definido como “massa seca”.

Uma vez que o ar é dissolvido em água como um solvente líquido, a desaeração deve ser realizada. Primeiro, água é carregada em um reservatório de líquido; a seção de escape a vácuo é operada; a válvula de ar V2 e uma válvula de ar V3 (válvula de reservatório de líquido) são alternadamente abertas para remover o ar dissolvido. A operação acima é repetida várias vezes e, o momento quando as bolhas de ar não chegam a ser encontradas é a conclusão da aeração.

Seguinte à medição da massa seca e da aeração de ar dissolvido em água, as válvulas de ar V1, V2 são fechadas com o interior do recipiente a vácuo mantido sob vácuo e a válvula de ar V3 é aberta para introduzir vapor de água do reservatório de líquido e, a válvula de ar é fechada. Depois, a válvula de ar V1 é aberta para introduzir o vapor do

solvente no recipiente a vácuo e a pressão é medida por um sensor de pressão. Se a pressão no recipiente a vácuo não atinge uma pressão determinada, a pressão no recipiente a vácuo é feita pela pressão determinada pela repetição da operação acima. Quando o equilíbrio é atingido, a pressão no recipiente a vácuo e o peso tornam-se constantes e, a pressão e a temperatura e um peso de amostra nesse momento são medidos como um dado de equilíbrio.

Pelas operações como descritas acima, uma adsorção-dessorção pode ser medida pela mudança da pressão do vapor de água. Em uma medição real, as pressões de vapor relativas para a medição de quantidades de adsorção são ajustados antes. Com as pressões determinadas de, por exemplo, 5 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 80 %, 90 % e 95 %, o “processo de adsorção” na presente invenção refere-se a um processo em que uma curva isotérmica é traçada pela medição de quantidades de umidade adsorvidas da ordem de mais de 5 %; e o “processo de dessorção” refere-se a um processo em que, seguindo o processo de adsorção, as quantidades de umidade adsorvidas são medidas enquanto a pressão de vapor relativo é reduzido em 95 % na ordem inversa ao processo de adsorção.

Neste mecanismo, a pressão é determinada como uma pressão de vapor relativa (% de RH) e a adsorção-dessorção é representada pela quantidade adsorvida (%) e a pressão de vapor relativo (% de RH). As expressões de cálculo da quantidade adsorvida e a pressão de vapor relativo são mostradas abaixo.

$$M = ((W_k - W_c) / W_c) \times 100$$

$$P_k = (Q / Q_0) \times 100$$

(em que, M denota uma quantidade adsorvida (%); P_k denota uma pressão de vapor relativo (%); W_k (mg) denota uma massa de amostra; W_c (mg) denota a massa seca de uma amostra; Q₀ (mmHg) denota uma pressão de vapor saturado de água determinada pela fórmula de Antoine pelo uso da temperatura T_k (°C) em um equilíbrio de adsorção-dessorção; e Q

(mmHg) denota a pressão medida como um dado de equilíbrio.)

Um pó de sílica fino usado na presente invenção preferivelmente tem uma área de superfície específica de menos do que 1,0 m²/g e não mais do que 20,0 m²/g, mais preferivelmente não mais do que 2,0 m²/g e não mais do que 10,0 m²/g.

Com a área de superfície específica de mais do que 20,0 m²/g, o pó de sílica fino é embutida em partículas de toner. Isto é, uma vez que a deterioração de toner ocorre facilmente, os efeitos negativos, tais como, diminuição na densidade de imagem na última metade de duração são gerados. Com a área de superfície específica de menos do que 1,0 m²/g, o toner não requer uma fluidez suficiente, que causa efeitos negativos, tais como, diminuição na densidade na última metade de duração.

O método de medição da área de superfície específica BET envolve, de acordo com o método de área de superfície específica BET, usando-se um analisador de área de superfície específica Gemini 2375 (Shimadzu Corp.), a fabricação de gás nitrogênio adsorvido na superfície de uma amostra, e o uso do método multiponto de área de superfície específica BET para calcular uma área de superfície específica.

O pó de sílica fino, que é uma característica da presente invenção, que tem um diâmetro de poro médio na faixa de menos do que 5,0 nm e não mais do que 50,0 nm e um volume de poro total, com o diâmetro de poro de menos do que 1,7 nm e não mais do que 300,0 nm, de não mais do que 0,200 cm³/g, é fabricado preferivelmente pelo método de fase gasosa.

Os métodos de preparação de um pó de sílica fino são classificados em dois tipos: o método de fase gasosa em que o pó de sílica fino é produzido pela reação de um composto de silício, tal como, silício de metal, um haleto de silício ou um composto de silano, em uma fase de gás; e o método úmido em que o pó de sílica fino é obtido pela remoção de um solvente de uma suspensão *sol* de sílica obtida submetendo-se um composto

de silano, tal como, um alcoxissilano à hidrólise e à reação de condensação em uma mistura de água/solvente orgânico, secagem e granulação da suspensão removida por solvente.

Os presentes inventores observaram que pela otimização da
5 condição de reação do método de fase gasosa, o estado de poro superficial do pó de sílica fino pode ser facilmente controlado na faixa acima.

Especificamente, na reação de fase gasosa, a temperatura no sistema de reação pode ser determinada acima do ponto de fusão da sílica para formar o pó de sílica fino que tem um número pequeno de poros, uma
10 vez que é fabricado durante a fusão. Além disso, controlando-se a taxa de esfriamento a partir do estado de fusão, o estado de poro pode ser facilmente controlado. O esfriamento rápido sem controle da taxa de esfriamento, facilmente, origina poros, o que não é preferível.

Na presente invenção, a oxidação de fase de vapor entre os
15 métodos de fase de vapor é especialmente preferível, por meio do qual um pó de sílica fino é obtido pela oxidação diretamente de um material bruto de pó de silício de metal em uma chama química composta de oxigênio e hidrogênio. A oxidação de fase de vapor pode determinar a temperatura dentro do sistema de reação instantaneamente acima do ponto de fusão da
20 sílica, e é um método preferível para controlar a estrutura de poro superficial e o diâmetro de partícula.

Por outro lado, no método úmido, uma vez que um pó de sílica fino é produzido a partir de uma suspensão *sol* de sílica obtida pela hidrólise e reação de condensação de um composto de silano, o pó de sílica fino tem uma
25 estrutura que tem um número infinito de poros em sua superfície. Além disso, uma vez que o método úmido tem uma taxa de reação menor do que o método em fase de vapor e tem uma dificuldade no controle da distribuição de poro, o método úmido não é um método de preparação preferível de um pó de sílica fino com porosidade controlada, que é uma característica da presente

invenção.

O teor do pó de sílica fino usado na presente invenção é preferivelmente não mais do que 0,05 parte em massa e não mais do que 2,00 partes em massa com base em 100 partes em massa de partículas de toner.

5 Com o teor de um pó de sílica fino de mais do que 2,00 partes em massa, um equilíbrio na carregabilidade de um toner cai em colapso, facilmente causando problemas, tais como, a diminuição de densidade e névoa. Se o teor do pó de sílica fino é menor do que 0,05 parte em massa, o toner tem uma quantidade insuficiente de poder, que não fornece um efeito de aumento da
10 carregabilidade pela adição do pó de sílica fino.

Na presente invenção, as partículas de toner, preferivelmente, tem um diâmetro de partícula médio ponderado (D4) de menos do que 4,0 μm e não mais do que 9,0 μm . O controle do diâmetro de partícula das partículas de toner na faixa acima permite uma reprodução mais fiel de imagens latentes
15 eletrostáticas que têm uma resolução superior, que é preferível em vista da adaptação a uma qualidade de imagem segura. Além disso, em um sistema onde um pó de sílica fino que tem um diâmetro médio de volume (D50) de menos do que 0,70 μm e não mais do que 3,00 μm é carregado, o pó de sílica fino funciona mais eficazmente como um espaçador, e dificilmente agrega-se
20 mesmo em um estado consolidado.

Quando as partículas de toner têm um diâmetro de partícula médio ponderado (D4) de menos do que 4,0 μm , uma vez que um equilíbrio no diâmetro de partícula entre o toner e um pó de sílica fino cai em colapso, o toner não é fornecido com uma fluidez suficiente, que causa efeitos negativos,
25 tais como, diminuição na densidade na última metade da duração. Quando as partículas de toner têm um diâmetro de partícula médio ponderado (D4) de mais do que 9,0 μm , a reprodutibilidade para imagens latentes eletrostáticas que têm uma resolução superior diminui notavelmente, o que não é preferível em vista da adaptabilidade para uma qualidade de imagem segura.

O toner da presente invenção tem preferivelmente um valor ácido de menos do que 5,0 mg de KOH/g e não mais do que 50,0 mg de KOH/g, mais preferivelmente menos do que 10,0 mg de KOH/g e não mais do que 40,0 mg de KOH/g.

5 Pelo controle do valor ácido do toner nessa faixa, a afinidade entre um grupo carboxila na superfície da partícula de toner e um pó de sílica fino melhora, permitindo a presença segura do pó de sílica fino na superfície da partícula do toner. Como um resultado, é permitido que a taxa de liberação do pó de sílica fino das partículas de toner seja controlada em uma faixa
10 ótima, fornecendo uma carregabilidade estável e melhorando a capacidade de desenvolvimento durável.

 Quando o toner tem um valor ácido de menos do que 5,0 mg de KOH/g, a afinidade entre a superfície da partícula de toner e o pó de sílica fino diminui, causando facilmente o isolamento do pó de sílica fino a partir da
15 superfície da partícula de toner. Como um resultado, o pó de sílica fino não pode fornecer o efeito como um espaçador. Quando o toner tem um valor ácido que excede 50,0 mg de KOH/g, um equilíbrio na carregabilidade das partículas de toner entra em colapso, fornecendo uma tendência de diminuição da densidade de imagem e aumentando a névoa. Além disso, o
20 aumento na quantidade de umidade adsorvida prejudica a estabilidade ambiental.

 As partículas de toner da presente invenção preferivelmente têm uma carregabilidade negativa. A adição de um pó de sílica fino, que tem uma capacidade de carga altamente negativa, às partículas de toner
25 negativamente carregáveis torna o carregamento da superfície de toner uniforme, resultando no fornecimento de um efeito de relaxamento da coesão eletrostática entre os toners gerados pela não uniformidade do carregamento. Como um resultado, uma vez que os fragmentos agregados do toner se desprendem facilmente quando um campo elétrico é aplicado, as imagens

latentes podem ser fielmente reproduzidas sem transbordamento das imagens latentes mesmo nas imagens latentes que têm uma alta resolução formada pelos pontos de laser reduzidos no diâmetro, que é preferível em vista da adaptabilidade para uma qualidade de imagem segura.

5 O tipo de resina aglutinante usado na presente invenção inclui resinas estirênicas, resinas copolimerizadas estirênicas, resinas de poliéster, resinas de poliol, resinas de cloreto de polivinila, resinas fenólicas, resinas fenólicas modificadas por resina natural, resinas ácidas maléficas modificadas por resina natural, resinas acrílicas, resinas metacrílicas, resinas de acetato
10 polivinílico, resinas de sílica, resinas de poliuretano, resinas de poliamida, resinas de furano, resinas de epóxi, resinas de xileno, butirais de polivinila, resinas de terpeno, resinas de *coumarone*-indeno e resinas de petróleo. Entre estes preferivelmente usados estão as resinas copolimerizadas estirênicas, resinas de poliéster e resinas híbridas obtidas pela mistura ou reagindo-se
15 parcialmente uma resina de poliéster e uma resina de vinila.

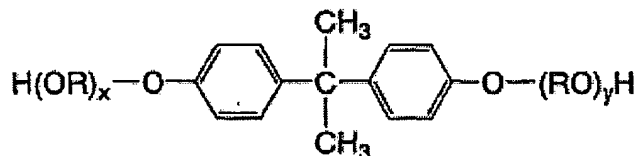
Se a resina aglutinante que inclui uma resina de poliéster que tem um grupo carboxila no seu terminal é usada, um pó de sílica fino que tem uma estrutura fina de superfície controlada, que é uma característica da presente invenção, tem uma carregabilidade superior e rapidamente se eleva e
20 fornece a densidade de imagem estável durante um longo período, é preferivelmente usada.

Os monômeros de poliéster que constituem as resinas de poliéster ou uma unidade de poliéster das resinas híbridas mencionadas acima usadas para a resina aglutinante de acordo com a presente invenção inclui os
25 seguintes compostos.

Os componentes de álcool incluem glicóis de etileno, glicóis de propileno, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, bisfenol A hidrogenado, os derivados de bisfenol representados

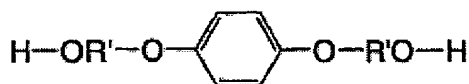
pela fórmula (I) abaixo e dióis representados pela fórmula (1-2) abaixo.

(Fórmula I)



em que, R denota um grupo etileno ou um grupo de propileno; e x e y são, cada um, um número inteiro de um ou mais e, uma média de x+y é de 2 a 10

(I-2)



em que, R' denota $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$ ou $\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}$

Os componentes ácidos incluem ácidos benzenodicarboxílicos ou seus anidridos, tais como, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico e anidrido ftálico; ácidos alquildicarboxílicos ou seus anidridos, tais como, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico e ácido azeláico; ácido succínico ou seu anidrido substituído por um grupo alquila ou grupo alquenila que tem de 6 a 18 átomos de carbono; e ácidos dicarboxílicos não saturados ou seus anidridos, tais como, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracônico e ácido itacônico.

Uma resina de poliéster ou uma unidade de poliéster de acordo com a presente invenção é preferivelmente uma resina de poliéster que inclui uma estrutura de reticulação por um ácido carboxílico tri-valente ou de valência maior ou seu anidrido e/ou um álcool tri- ou mais hídrico. Os ácidos carboxílicos tri-valentes ou de valência maior ou seus anidridos incluem, por exemplo, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-cicloexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido piromelítico e seus

anidridos ácidos ou seus ésteres de alquila inferior; e álcoois tri- ou mais hídricos incluem, por exemplo, 1,2,3-propanotriol, trimetilolpropano, hexanotriol e pentaeritritol. Na resina aglutinante da presente invenção, álcoois aromáticos que são estáveis contra variações ambientais são especialmente preferíveis, e incluem, por exemplo, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico e seu anidrido.

Os monômeros vinílicos que constituem uma resina de vinila ou uma unidade de polímero de vinila de uma resina híbrida usada por uma resina aglutinante de acordo com a presente invenção incluem os seguintes compostos:

Estireno e seus derivados, tais como, estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-metoxiestireno, p-fenilestireno, p-cloroestireno, 3,4-dicloroestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetil-estireno, p-n-butilestireno, p-terc-butilestireno, p-n-hexil-estireno, p-n-octilestireno, p-n-nonilestireno, p-n-decil-estireno e p-ndodecilestireno; monoolefinas não saturadas de estireno, tais como, etileno, propileno, butileno e isobutileno; polienos insaturados, tais como, butadieno e isopreno; haletos de vinila, tais como, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, brometo de vinila e fluoreto de vinila; ésteres vinílicos, tais como, acetato de vinila, propionato de vinila e benzoato de vinila; ésteres monocarboxílicos α -metileno alifáticos, tais como, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de n-octila, metacrilato de dodecila, metacrilato de 2-etilexila, metacrilato de estearila, metacrilato de fenila, metacrilato de dimetilaminoetila e metacrilato de dietilaminoetila; ésteres de ácido acrílico, tais como, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de propila, acrilato de n-octila, acrilato de dodecila, acrilato de 2-etilexila, acrilato de estearila, acrilato de 2-cloroetila e acrilato de fenila; éteres vinílicos, tais como, éter vinil metílico, éter vinil etílico e éter vinil isobutílico; vinil cetonas, tais como,

vinil metil cetona, vinil hexil cetona e metil isopropenil cetona; os compostos N-vinílicos, tais como, N-vinil pirrol, N-vinil carbazol, N-vinil indol e N-vinil pirrolidona; vinil naftalenos; e derivados de ácido acrílico ou de ácido metacrílico, tais como, acrilonitrila, metacrilonitrila e acrilamida.

5 Estes ainda incluem ácidos dibásicos insaturados, tais como, ácido maleico, ácido citracônico, ácido itacônico, ácido alquenilsuccínico, ácido fumárico e ácido mesacônico; anidrido dibásico insaturado, tal como, anidrido maleico, anidrido citracônico, anidrido itacônico e anidrido alquenilsuccínico; ésteres parciais de ácidos dibásicos insaturados, tais como,
 10 éster parcial de maleato de metila, éster parcial de maleato de etila, éster parcial de maleato de butila, éster parcial de citraconato de metila, éster parcial de citraconato de etila, éster parcial de citraconato de butila, éster parcial de itaconato de metila, éster parcial de alquenilsuccinato de metila, éster parcial de fumarato de metila e éster parcial de mesaconato de metila;
 15 ésteres de ácido dibásico insaturados, tais como, maleato de dimetila e fumarato de dimetila; ácidos α,β insaturados, tais como, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico e ácido cinâmico; anidridos ácidos α,β insaturados, tais como, anidrido crotônico e anidrido cinâmico; anidridos dos ácidos α,β insaturados e ácidos alifáticos inferiores; e ácido alquenilmalônico,
 20 ácido alquenilglutárico, ácido alqueniladípico, seus anidridos e, monômeros que contêm carboxila, tais como, seus monoésteres.

Estes ainda incluem ésteres acrílicos ou metacrílicos, tais como, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila e metacrilato de 2-hidroxipropila; monômeros que têm um grupo hidroxila, tal como, 4-(1-hidróxi-1-metilbutil)estireno e 4-(1-hidróxi-1-metilexil) estireno.
 25

No toner da presente invenção, as resinas de vinila ou as unidades de polímero de vinila usadas por uma resina aglutinante pode ter uma estrutura reticulante que é reticulada por um agente de reticulação que tem pelo menos dois grupos vinila. O agente de reticulação usado nesse caso

inclui, por exemplo; como compostos divinílicos aromáticos, divinil benzeno e divinilnaftaleno; como compostos diacrilato que são ligados com uma cadeia de alquila, diacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilato de 1,4-butadienodiol, acrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol e compostos obtidos pela substituição do acrilato dos compostos acima com um metacrilato; assim como os compostos diacrilato que são ligados com uma cadeia de alquila que tem uma ligação de éter, diacrilato de dietileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de polietileno glicol #400, diacrilato de polietileno glicol #600, diacrilato de dipropileno glicol e compostos obtidos pela substituição do acrilato dos compostos acima por um metacrilato; assim como os compostos diacrilato que são ligados com uma cadeia que tem um grupo aromático e uma ligação de éter, polioxietileno(2)-2,2-bis(4-hidroxifenil) propanodiacrilato, polioxietileno(4)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propanodiacrilato e compostos obtidos pela substituição do acrilato dos compostos acima por um metacrilato; e compostos diacrilato tipo poliéster, por exemplo, “*MANDA*” fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.

Os agentes de reticulação polifuncionais incluem triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetiloletano, triacrilato de, tetraacrilato de tetrametilolmetano, acrilato de oligoéster e compostos obtidos pela substituição do acrilato dos compostos acima por um metacrilato; e cianurato de trialila e trimelitato de trialila.

Esses agentes de reticulação podem ser usados em não menos do que 0,01 parte em massa e não mais do que 10 partes em massa, mais preferivelmente não menos do que 0,03 parte em massa e não mais do que 5 partes em massa, com base em 100 partes em massa dos outros componentes monoméricos.

Entre esses agentes de reticulação, aqueles adequadamente usados por uma resina aglutinante em vista da fixabilidade e resistência *off-set*

incluem compostos divinílicos aromáticos (especialmente divinilbenzeno) e, compostos diacrilato que são ligados com uma cadeia que tem um grupo aromático e uma ligação de éter.

Os iniciadores de polimerização usados para a polimerização das resinas de vinila mencionadas acima ou unidades de polímero de vinila incluem, por exemplo, 2,2'-azobisisobutilonitrila, 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetil-valeronitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(2-metilbutilnitrila), dimetil-2,2'-azobisisobutilato, 1,1'-azobis-(1-cicloexanocarbonitrila), 2-(carbamoilazo)-isobutilonitrila, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2-fenil-azo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrila, 2,2'-azobis(2-metil-propano), peróxidos de cetona, tais como, peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona e peróxido de cicloexanona, 2,2'-bis(terc-butilperóxi)butano, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de terc-butila cumila, peróxido de dicumila, α,α' -bis(terc-butilperoxilsopropil)benzeno, peróxido de isobutila, peróxido de octanoíla, peróxido de decanoíla, peróxido de lauroíla, peróxido de 3,5,5-trimetilexanoíla, peróxido de benzoíla, peróxido de m-trioíla, di-isopropilperoxidicarbonato, di-2-etilexilperoxidi-carbonato, di-n-propilperóxidicarbonato, di-2-etoxietilperóxi-carbonato, dimetoxiisopropilperóxidicarbonato, di(3-metil-3-metoxibutil)peroxicarbonato, peróxido de acetil ciclo-hexilsulfonila, terc-butilperoxiacetato, terc-butilperóxi-isobutilato, terc-butil-peroxinoodecanoato, terc-butilperóxi-2-etilexanoato, terc-butilperoxilaurato, terc-butilperóxi-benzoato, carbonato de terc-butilperoxiisopropila, di-terc-butil-peróxi-isoftalato, carbonato de terc-butilperoxialila, terc-amilperóxi-2-etilexanoato, di-terc-butilperoxiexaidrotereftalato e di-terc-butilperoxiazelato.

Na presente invenção, quando as resinas híbridas mencionadas acima são usadas como uma resina aglutinante, a resina de vinila e/ou o

componente de resina de poliéster inclui, preferivelmente, um componente monomérico reativo com ambos os componentes de resina. Entre os monômeros que constituem os componentes de resina de poliéster, os monômeros reativos com as resinas de vinila incluem, por exemplo, ácidos dicarboxílicos insaturados, tais como, ácido ftálico, ácido maleico, ácido citracônico e ácido itacônico, e seus anidridos. Entre os monômeros que constituem os componentes de resina de vinila, os monômeros reativos com os componentes de resina de poliéster incluem compostos que têm um grupo carboxila ou um grupo hidroxila e, ésteres de ácido acrílico ou de ácido metacrílico.

Um método para a obtenção de um produto de reação de uma resina de vinila e uma resina de poliéster envolve, preferivelmente, a realização da reação de polimerização por uma das, ou tanto a resina de vinila quanto a resina de poliéster descritas anteriormente na presença de um polímero que contém um componente monomérico reativo com cada uma das resinas.

Na resina híbrida, a razão de massa de um monômero de poliéster e um monômero de vinila é preferivelmente de 50/50 a 90/10, além disso, preferivelmente de 60/40 a 85/15. Com a razão de massa da unidade de poliéster de menos do que 50 %, a carregabilidade do pó fino de sílica é prejudicada; e com a razão de massa excedendo 90 %, um equilíbrio na carregabilidade não apenas entra em colapso, mas causa uma influência na preservabilidade e no estado de dispersão de um agente de liberação.

A resina aglutinante inclui, preferivelmente, não menos do que 30 % em massa de componentes de peso molecular baixo que têm um peso molecular de não mais do que 10.000, que é medido por GPC para componentes solúveis em tetraidrofurano (THF) em vista da fixabilidade de baixa temperatura.

A resina aglutinante preferivelmente tem uma temperatura de

transição vítrea de não menos do que 53° C e não mais do que 62° C em vista da fixabilidade e preservabilidade.

A resina aglutinante mencionada acima pode ser usada sozinha, mas na presente invenção, a resina aglutinante pode ser usada como uma mistura de dois tipos de resinas, que têm pontos emolientes diferentes, uma resina de ponto emoliente alto (A) e uma resina de ponto emoliente baixo (B) na faixa proporcional de 90/10 a 10/90. Em um tal sistema, a distribuição de peso molecular de um toner pode ser relativa e facilmente designada e o toner pode ser fabricado para ter uma região de fixação ampla, que é preferível.

O colorante da presente invenção é preferivelmente um óxido de ferro magnético. Uma vez que o uso de um óxido de ferro magnético de um dielétrico como um colorante permite a soltura fácil de fragmentos agregados de um toner na aplicação de um campo elétrico, mesmo em imagens latentes que têm uma alta resolução formada pelos pontos de laser reduzidos no diâmetro podem ser fielmente reproduzidos sem derramamento das imagens latentes, que é preferível em vista da adaptabilidade à qualidade de imagem de segurança. O óxido de ferro magnético é, preferivelmente, usado também em vista da estabilidade durável em máquinas de alta velocidade.

Como um óxido de ferro magnético, os óxidos de ferro, tais como, magnetita, maghemita e ferrita são usados. Uma pasta, durante a fabricação do óxido de ferro magnético da presente invenção, para o propósito de melhorar a micro-dispersibilidade do óxido de ferro magnético em partículas de toner, é preferivelmente submetida a cisalhamento para soltar uma vez o óxido de ferro magnético.

Na presente invenção, a quantidade do óxido de ferro magnético incluída em um toner é preferivelmente não menos do que 20 partes em massa e não mais do que 200 partes em massa, mais

preferivelmente não menos do que 30 partes em massa e não mais do que 150 partes em massa, com base em 100 partes em massa de uma resina aglutinante.

Na presente invenção, uma cera pode ser usada, se requerida, para tornar o toner liberável. Assim como a cera, ceras de hidrocarboneto, tais como, polietilenos de peso molecular baixo, polipropilenos de peso molecular baixo, ceras microcristalinas e ceras de parafina são preferivelmente usadas devido a sua fácil dispersibilidade em um toner e alta liberabilidade, mas uma ou mais outras ceras podem ser usadas juntas em uma quantidade pequena conforme necessário. Os exemplos são como segue:

Os óxidos de ceras alifáticas de hidrocarboneto, tais como, ceras de polietileno oxidadas ou seus copolímeros de bloco; ceras, incluindo ésteres de ácido graxo como um componente principal, tais como, cera de carnaúba, cera *sazol* e cera de éster do ácido montânico; e ceras, obtidas pela desacidificação parcial ou total de ésteres de ácido graxo, tais como, cera de carnaúba desacidificada. Outros exemplos incluem ácidos graxos lineares saturados, tais como, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido montânico; ácidos graxos insaturados, tais como, ácido brasídico, ácido eleosteárico e ácido valinílico; álcoois saturados, tais como, álcool estearílico, álcool aralquílico, álcool beenílico, álcool carnaubílico, álcool cerílico e álcool melissílico; álcoois alquílicos de cadeia longa; álcoois poliídricos, tais como, sorbitol; amidas de ácido graxo, tais como, amida do ácido linoleico, amida do ácido oléico e amida do ácido láurico; bisamidas do ácido graxo saturado, tais como, amida do ácido metilenobiesteárico, amida do ácido etilenobiscáprico, amida do ácido etilenobisláurico e amida do ácido hexametenobisesteárico; amidas de ácido graxo insaturados, tais como, amida de ácido etilenobisoleico, amida de ácido hexametenobisoleico, amida de ácido N,N'-dioleiladípico e amida de ácido N,N'-dioleilsebácico; bisamidas aromáticas, tais como, amida do ácido m-xileno-bisesteárico e

amida do ácido N,N'-diestearilisoftálico; sais de metal de ácido graxo (comumente chamado de sabões metálicos), tais como, estearato de cálcio, laurato de cálcio, estearato de zinco e estearato de magnésio; ceras obtidas pelo enxerto de monômeros de vinila, tais como, estireno e ácido acrílico para
5 ceras de hidrocarboneto alifático; e compostos parcialmente esterificados de ácidos graxos e álcoois poliídricos, tais como, monoglicerídeo de ácido beênico e, compostos de éster metílico que têm um grupo hidroxila obtido pela hidrogenação de óleos vegetais.

Os agentes de liberação especial e preferivelmente usados na
10 presente invenção incluem ceras de hidrocarboneto alifático. Tais ceras alifáticas de hidrocarboneto incluem, por exemplo, polímeros de alquilenos de peso molecular baixo obtidos pela polimerização radical de um alquilenos sob alta pressão ou por polimerização sob baixa pressão usando-se o catalisador de Ziegler; os polímeros de alquilenos obtidos pela pirolização de um polímero
15 de alquilenos de peso molecular alto; ceras de hidrocarboneto sintéticas obtidas a partir dos resíduos de destilação de hidrocarbonetos obtidos a partir de um gás sintético que contém monóxido de carbono e hidrogênio pelo método Argo, e ceras sintéticas de hidrocarboneto obtidas pela hidrogenação das ceras de hidrocarboneto sintéticas antecedentes; e os compostos obtidos pelo
20 fracionamento destas ceras de hidrocarboneto alifáticas pela utilização de perspiração em prensa, o método de solvente, destilação a vácuo ou cristalização fracionária.

Os hidrocarbonetos como uma base das ceras de hidrocarboneto alifáticas mencionadas acima incluem, por exemplo, os
25 compostos de hidrocarboneto (por exemplo, aqueles sintetizados pelo método *synthol* e método *hydrocoal* (usando-se um leito de catalisador fluidizado)) sintetizados pela reação de monóxido de carbono e hidrogênio usando-se um catalisador de óxido metálico (em muitos casos, catalisador binário ou de componentes múltiplos); os hidrocarbonetos que têm até várias centenas de

átomos de carbono obtidas pelo método de Arge (usando-se um leito de catalisador fixo), podem fornecer hidrocarboneto muito ceroso; e os hidrocarbonetos obtidos por polimerização de alquilenos, tais como, etileno pelo catalisador de Ziegler. Na presente invenção, entre esses
5 hidrocarbonetos, aqueles que têm menos e menores ramificações e cadeias retas saturadas mais longas são preferíveis e, aqueles sintetizados por outro modo que não por polimerização de alquilenos são especialmente preferíveis em vista da distribuição de peso molecular.

Os exemplos específicos disponíveis incluem Viscol® 330-P,
10 550-P, 660-P, TS-200 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), HI-WAX 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P, 110P (Mitsui Chemicals, Inc.), Sasol H1, H2, C80, C105, C77 (Schuman-Sasol Co.), HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11, HNP-12 (Nippon Seiro Co., Ltd.), Unilin® 350, 425, 550, 700, Unisid® 350, 425, 550, 700 (Toyo Petrolite Co.), e cera do Japão,
15 cera de abelha, cera de arroz, cera de candelila e, cera de carnaúba (disponível pela Cerarica NODA Co., Ltd.).

O agente de liberação pode ser adicionado na fusão/massa da preparação de toner ou na preparação de resina aglutinante e, é adequadamente selecionado de métodos existentes. O agente de liberação
20 pode ser usado sozinho ou em uma combinação destes.

Preferivelmente, não menos do que 1 parte em massa e não mais do que 20 partes em massa do agente de liberação é adicionado a 100 partes em massa de uma resina aglutinante. A adição de menos do que 1 parte em massa não pode fornecer um efeito de liberação suficiente, desejado; e a
25 adição que excede 20 partes em massa causa a dispersão insatisfatória em um toner, a adesão de um toner a um membro fotossensível e, a contaminação de superfície de membros de desenvolvimento e membros de limpeza, causando facilmente, problemas, tais como, deterioração de imagens de toner.

Quando um toner é usado como um toner não magnético, os

pigmentos ou corantes descritos abaixo podem ser usados como um colorante.

Como um colorante, negro de fumo, um ou mais de outros pigmentos ou corantes convencionais podem ser usados.

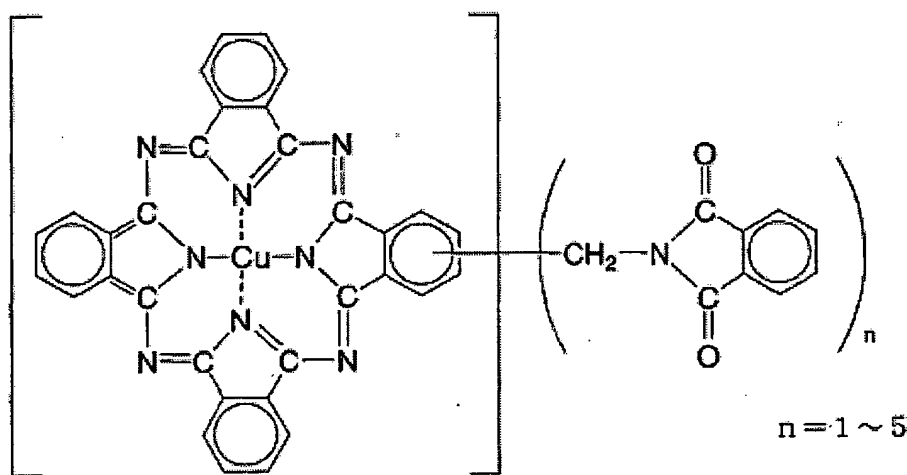
Os corantes incluem C.I.Direct Red 1, C.I.Direct Red 4, C.I.Acid Red 1, C.I.Basic Red 1, C.I.Mordant Red 30, C.I.Direct Blue 1, C.I.Direct Blue 2, C.I.Acid Blue 9, C.I.Acid Blue 15, C.I.Basic Blue 3, C.I.Basic Blue 5, C.I.Mordant Blue 7, C.I.Direct Green 6, C.I.Basic Green 4 e C.I.Basic Green 6. Os pigmentos incluem amarelo cromo, amarelo cádmio, amarelo rápido mineral, amarelo Naple, amarelo naftol S, amarelo Hanza G, amarelo permanente NCG, verniz de tartrazina, laranja cromo, laranja de molibdênio, laranja permanente GTR, laranja de pirozolona, laranja de benzidina G, vermelho de cádmio, vermelho permanente 4R, sal de cálcio vermelho atenção, verniz de eosina, carmim brilhante 3B, violeta de manganês, violeta rápido B, Verniz de Metilvioleta, azul ferro, azul de cobalto, Verniz Azul Alcalino, verniz Azul Vitória, azul de ftalocianina, azul céu rápido, azul de indatreno BC, verde de cromo, óxido de cromo, Pigmento Verde B, verniz de verde malaquita e verde amarelado final G.

Quando o toner da presente invenção é usado como um toner que forma imagens de cor viva, estes são os seguintes colorantes. Pigmentos para coloração para magenta incluem Pigmento Vermelho C.I. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, Pigmento Violeta C.I. 19, C.I.Vat Red 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29 e 35.

Embora o pigmento magenta possa ser usado sozinho, melhorando a definição de cor, o uso de um corante junto com o pigmento é mais preferível em vista da qualidade de imagem de imagens de cor viva. Os corantes para magenta incluem corantes solúveis em óleo, tais como, Solvente Vermelho C.I 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121,

Vermelho de Dispersão C.I. 9, Solvente Violeta C.I. 8, 13, 14, 21, 27 e Violeta de Dispersão C.I. 1, e corantes básicos, tais como, Vermelho Básico C.I. 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, Violeta Básica C.I. 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27 e 28.

- 5 Os pigmentos para coloração de ciano incluem Pigmento Azul C.I. 2, 3, 15, 16, 17, C.I. Vat Blue 6, C.I. Acid Blue 45 e pigmentos de ftalocianina de cobre obtidos pela substituição de um a cinco grupos ftalimidometila em uma estrutura de ftalocianina que têm a seguinte estrutura. (Fórmula 2)



- 10 Os pigmentos para coloração de amarelo incluem Pigmento Amarelo C.I. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 35, 73, 83, C.I. Vat Yellow 1, 3 e 20.

- 15 Um agente colorante é preferivelmente não menos do que 0,1 parte em massa e não mais do que 60 partes em massa, mais preferivelmente não menos do que 0,5 parte em massa e não mais do que 50 partes em massa, com base em 100 partes em massa de um componente de resina.

- 20 O toner da presente invenção pode usar um agente que controla carga para estabilizar a carregabilidade. Embora um agente que controla carga dependa de seu tipo, as propriedades de outros materiais que constituem partículas de toner e outras, o agente que controla carga é, geral e preferivelmente incluído em uma quantidade de não menos do que 0,1 parte

em massa e não mais do que 10 partes em massa, ainda preferivelmente não menos do que 0,1 parte em massa e não mais do que 5 partes em massa em partículas de toner, com base em 100 partes em massa de uma resina aglutinante. Os tais agentes de controle de carga são conhecidos por incluírem
5 aqueles que controlam um toner quanto ao carregamento negativo destes e aqueles que controlam um toner quanto ao carregamento positivo destes e, um ou mais dos vários agentes de controle de carga podem ser usados dependendo do tipo e aplicação do toner.

Os agentes de controle de carga que controlam toners para o
10 carregamento negativo destes, por exemplo, os complexos de metal orgânico e os compostos de quelato são eficazes. Seus exemplos incluem complexos monoazo metálicos, os complexos de acetilacetona metálicos e, complexos metálicos ou sais metálicos de um ácido hidroxicarboxílico aromático ou um ácido dicarboxílico aromático. Assim como os agentes de controle de carga
15 que controlam toners para o carregamento negativo destes, outros exemplos incluem ácidos aromáticos mono e policarboxílicos, seus sais metálicos e seus anidridos; e derivados de fenol de ésteres e bisfenóis. Entre esses, especialmente, os complexos metálicos ou sais metálicos de um ácido hidroxicarboxílico aromático, que pode fornecer uma capacidade de
20 carregamento estável, são preferivelmente usados.

Na presente invenção, uma vez que as partículas de toner negativamente carregáveis são favoravelmente usadas, os agentes de controle negativamente carregáveis ou as resinas de controle negativamente carregáveis são preferivelmente usados.

25 Os agentes de controle de carga que controlam toners quanto ao carregamento positivo destes incluem, por exemplo, compostos modificados por nigrosina, sais de metal de ácido graxo e outras; sais de amônio quaternário, tais como, 1-hidróxi-4-naftossulfonato de tributilbenzil-amônio e tetrafluoroborato de tetrabutylamônio e, sais de ônio de fosfônios e

outros, que são análogos destes e, seus pigmentos de verniz; corantes de trifenilmetano e seus pigmentos de verniz (agentes de envernizamento incluem ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdênico, ácido fosfotungstomolibdênico, ácido tânico, ácido láurico, ácido gálico, ácido ferriciânico e ferrocianetos); sais metálicos de ácidos alifáticos superiores; óxidos de diorganoestanho, tais como, óxido de dibutilestanho, óxido de dioctilestanho e óxido de dicitloexilestanho; e boratos de diorganoestanho, tais como, borato de dibutilestanho, borato de dioctilestanho e borato de dicitloexilestanho. Na presente invenção, esses podem ser usados sozinhos ou em uma combinação de dois ou mais. Como agentes de controle de carga que controla toners quanto ao carregamento positivo destes, entre esses, os agentes de controle de carga, tais como, compostos de nigrosina e sais de amônio quaternário são especial e preferivelmente usados.

Os exemplos específicos disponíveis incluem Sylon Black TRH, T-77, T-95 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), BONTRON® S-34, S-44, S-54, E-84, E-88, E-89 (Orient Chemical Industries, Ltd.), e preferível aquele quanto ao carregamento positivo são exemplificados por TP-302, TP-415 (Hodagaya Chemical Co., Ltd.), BONTRON N-01, N-04, N-07, 2-51 (Orient Chemical Industries, Ltd.), e Copy Blue PR (Clariant International Ltd.).

As resinas de controle de carga também podem ser usadas e podem ser usadas junto com os agentes de controle de carga descritos acima.

Para o toner da presente invenção, como requerido, outros aditivos externos podem ser adicionados. Os aditivos externos incluem, por exemplo, partículas de resina fina e partículas inorgânicas finas que funcionam como um agente auxiliar de carregamento, agente que comunica condução, agente que comunica fluidez, inibidor de aglutinação, agente de liberação no tempo de fixação por um rolo quente, lubrificante, abrasivo e outros.

Os lubrificantes incluem, por exemplo, pó de fluoreto de polietileno, pó de estearato de zinco e pó de fluoreto de polivinilideno. Entre esses, o pó de fluoreto de polivinilideno é preferível. Os abrasivos incluem pó de óxido de cério, pó de carvão de silício e pó de titanato de estrôncio. Esses aditivos externos são totalmente misturados por um misturador, tal como, um misturador de Henschel para obter o toner da presente invenção.

Para a preparação do toner da presente invenção, uma resina aglutinante, um colorante e outros aditivos externos são totalmente misturados por um misturador, tal como, um misturador de Henschel ou um moinho de bolas, depois fundidos e amassados usando-se um amassador térmico, tal como, um rolo quente, amassador ou extrusora, esmagados e classificados, depois esfriados e solidificados, e ainda opcionalmente, totalmente misturados com aditivos desejados por um misturador, tal como, um misturador de Henschel para obter o toner da presente invenção.

Os misturadores incluem, por exemplo, misturador Henschel (Mitui Mining Co., Ltd.), Super Mixer (Kawata Mfg. Co., Ltd.), Ribocone (Okawara Corp.), misturador Nauter, Turbulizer, Ciclomix (Hosokawa Micron Corp.), Spiral Pin Mixer (Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.) e misturador Loedige (Matsubo Corp.); maceiras incluem a maceira KCR (Kurimoto, Ltd.), co-maceira Buss (Buss AG), extrusora TEM (Toshiba Machine Co., Ltd.), maceira de rosca dupla TEX (Japan Steel Works, Ltd.), maceira PCM (Ikegai Corp.), moinho de três rolos, moinho de rolo misturador, maceira (Inoue Mfg., Inc.), Kneadex (Mitui Mining Co., Ltd.), maceira de compressão do tipo MS, Kneader-Ruder (Moriyama Co., Ltd.) e misturador Banbury (Kobe Steel, Ltd.); os esmagadores incluem Counter Jet Mill, Micron Jet, Inomizer (Hosokawa Micron Corp.), moinho IDS, triturador a jato PJM (Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.), Cross Jet Mill (Kurimoto, Ltd.), Ulmax (Nisso Engineering Co., Ltd.), SK Jet-O-Mill (Seishin Enterprise Co., Ltd.), Kripton (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), Turbo Mill

(Turbo Kogyo Co., Ltd.) e Super Rotor (Nisshin Engineering Inc.); os classificadores incluem Classiel, Micron Classifier, Spedic Classifier (Seishin Enterprise Co., Ltd.), Turbo Classifier (Nisshin Engineering Inc.), Micron Separator, Turboplex (ATP), separador TSP (Hosokawa Micron Corp.),
5 Elbow Jet (Nittetsu Mining Co., Ltd.), separador de dispersão (Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.) e YM Microcut (Yasukawa Shoji, Ltd.); e os separadores para peneiração de partículas grossas ou coisa parecida incluem Ultra Sonic (Koei Sangyo Co., Ltd.), Resonasieve, gyrosifter, (Tokuju Corp.), Vibrasonic system (Dalton Inc.), Soniclean (Sintokogyo, Ltd.), Turbo
10 Screener (Turbo Kogyo Co., Ltd.), Microsifter (Makino Mfg. Co., Ltd.) e peneiras de vibração circular.

As propriedades físicas do toner da presente invenção são medidas como segue. Os exemplos descritos posteriormente também são baseados nos métodos.

15 (1) Medição do diâmetro de partícula de um toner

Embora a distribuição do diâmetro de partícula possa ser medida por vários métodos, na presente invenção, esta é medida usando-se um Multiclassificador da Coulter Counter.

Um Multiclassificador tipo IIE da Coulter Counter (Beckman
20 Coulter, Inc.) é usado como um aparelho de medição e, é conectado a uma interface (Nikkakibios Co., Ltd.) e um computador analítico para produzir a distribuição numérica e a distribuição volumétrica; e uma solução aquosa de NaCl a 1% é preparada usando-se o cloreto de sódio de grau especial ou de primeiro grau como uma solução eletrolítica. O método de medição envolve a
25 adição de 0,1 a 5 ml de um tensoativo (preferivelmente alquilbenzeno-sulfonato) como um dispersante de 100 a 150 ml da solução aquosa eletrolítica e, ainda a adição de 2 a 20 mg de uma amostra de medição à este. A solução eletrolítica em que a amostra é colocada em suspensão é dispersada por aproximadamente de 1 a 3 minutos por um dispersante ultrassônico e o

diâmetro de partícula de toner é medido pelo Multiclassificador Coulter Counter II usando-se uma abertura de 100. O volume e o número do toner são medidos para calcular a distribuição volumétrica e a distribuição numérica. Então, o diâmetro de partícula médio ponderado (04) com base no peso é determinado a partir da distribuição volumétrica.

(2) Medição do valor ácido

Na presente invenção, o valor ácido pode ser medido pelo seguinte método.

A operação básica é de acordo com JIS K-0070. De 0,5 a 2,0 (g) de um toner é precisamente pesada e o peso do toner é denotado como W (g).

A amostra é carregada em um béquer de 300 ml, e adicionada e dissolvida com 150 (ml) de uma solução misturada de tolueno/etanol (4/1).

A solução resultante é titulada usando-se uma solução de KOH a 0,1 N em metanol e usando-se um titulador potenciométrico (por exemplo, a titulação automática usando-se um titulador potenciométrico fabricado pela Kyoto Electronics Mfg. Co., Ltd., AT-400 (estação de trabalho *win*) e, uma bureta elétrica ABP-410 pode ser utilizada).

A quantidade consumida da solução de KOH na titulação é denotada como S (ml) e a quantidade consumida da solução de KOH simultaneamente medida como um branco é denotada como B (ml).

O valor ácido é calculado pela seguinte expressão onde f é um fator do KOH.

$$\text{Valor ácido (mgKOH/g)} = ((S-B) \times f \times 5,61) / W$$

(3) Medição do ponto emoliente de uma resina aglutinante

O ponto emoliente de uma resina aglutinante é medido por um testador de fluxo do tipo Koka de acordo com JIS K 7210. O procedimento específico é descrito abaixo.

Pelo uso um testador de fluxo do tipo Koka (Shimadzu Corp.),

uma amostra de 1 cm^3 , enquanto esta está sendo aquecida até uma taxa de elevação de temperatura de 6°C/min , é carregada com uma carga de $1,960\text{ N/m}^2$ (20 kg/cm^2) pelo êmbolo mergulhador a fim de ser extrusado através de um bocal de 1 mm de diâmetro e 1 mm de comprimento. Deste modo, uma

5 curva da quantidade descendente do êmbolo mergulhador (valor do fluxo) vs. a temperatura é desenhada; quando a altura da curva em forma de S é denotada como h , a temperatura a $h/2$ (temperatura onde uma parte da resina foi escoada) é designada como uma temperatura de amolecimento.

(4) Medição da temperatura de transição vítrea de uma resina aglutinante

10 Um mecanismo de medição: um calorímetro de varredura diferencial (DSC), MDSC-2920 (fabricado por TA Instruments)

A medição é conduzida de acordo com ASTM D341882.

De 2 a 10 mg , preferivelmente 3 mg da amostra de medição são precisamente pesados. A amostra pesada é carregada em uma autoclave

15 de alumínio; e a medição é conduzida em uma taxa de elevação de temperatura de 10°C/minuto em uma faixa de temperatura de medição de 30 a 200°C em umidade habitual com uso de uma autoclave vazia como uma referência. A análise é conduzida pelo uso de uma curva DSC na faixa de temperaturas de 30 a 200°C obtidas a partir de um processo de elevação de

20 temperatura no segundo tempo.

(5) A medição da distribuição de peso molecular pela cromatografia de permeação de gel (GPC)

Uma coluna é estabilizada em uma câmara de calor a 40°C ; o THF como um solvente é fabricado para fluir através da coluna nesta

25 temperatura em uma taxa de fluxo de 1 ml/minuto e aproximadamente $100\text{ }\mu\text{l}$ de uma solução de amostra de THF é injetada a este para a medição. Para a medição de peso molecular de uma amostra, uma distribuição de peso molecular de uma amostra é calculada a partir de uma relação entre o valor logarítmico e o valor de contagem de uma curva de calibragem fabricada

usando-se vários tipos de amostras padrão de poliestireno de monodispersão. Assim como as amostras de poliestireno padrão para a fabricação de uma curva de calibragem, por exemplo, as amostras de poliestireno padrão cujos pesos moleculares são aproximadamente de 10^2 a 10^7 fabricadas por Tosoh Corp. ou Showa Denko K.K. são usadas e o uso de pelo menos cerca de dez tipos das amostras de poliestireno padrão é apropriado. Um detetor é um detetor de RI (índice de refração). Uma combinação de algumas colunas de gel de poliestireno comercialmente disponíveis é preferivelmente usada incluindo, por exemplo, Shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 e 800P fabricada por Showa Denko K.K., e uma combinação de TSkgel G1000H (H_{xL}), G2000H (H_{xL}) G3000H(H_{xL}) G4000H G5000H(H_L), G6000H(H_{xL}), G7000H(H_L) e coluna TSkurd fabricada por Tosoh Corp.

As amostras são preparadas como segue:

Uma amostra é adicionada em THF, deixada repousar a 25° C por várias horas, totalmente agitada para ser totalmente misturada com THF (até nenhum fragmento da amostra estar presente) e, ainda deixada repousar por pelo menos 12 h. Nesse tempo, o tempo de repouso em THF deve ser de 24 h. Depois disso, a solução de THF é passada através de um filtro de tratamento de amostra (diâmetro de poro: de 0,2 a 0,5 µm, por exemplo, My Shori-Disk H-25-2 (Tosoh Corp.) é utilizável) para tornar a solução uma amostra para GPC. A concentração da amostra é ajustada para vir a ser de 0,5 a 5 mg/ml nos termos de componente de resina.

(Exemplos)

Antes, as constituições e características básicas da presente invenção foram descritas e, a seguir, a presente invenção será descrita especificamente por meio de exemplos. Entretanto, as formas de realização da presente invenção não são limitadas a estes. As “partes” descritas nas Tabelas 3 e 4 significam “partes em massa”.

Exemplo de preparação de uma resina aglutinante

Ácido tereftálico	24 % em mol
Ácido dodecenossuccínico	16 % em mol
Ácido trimelítico	7 % em mol
Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (1-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de propileno)	31 % em mol
Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (I-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de etileno)	22 % em mol

Os componentes ácidos acima e os componentes de álcool ambos os quais são monômeros para produzir uma unidade de poliéster e, 2-etilexanoato de estanho como um catalisador foram carregados em um frasco de quatro bocais; um aparelho de redução de pressão, um aparelho de separação de água, um aparelho que introduz gás nitrogênio, um aparelho de medição de temperatura e um aparelho de agitação foram fornecidos ao frasco; e uma mistura de 25 partes em massa de monômeros mostrada abaixo para produzir uma unidade de resina estireno-acrílica com base em 100 partes em massa dos componentes de monômero descritos acima para produzir uma unidade de poliéster e um iniciador de polimerização (peróxido de benzoíla) foi carregado, às gotas, a partir de um funil de gotejamento que gasta 4 horas enquanto a solução é agitada em uma atmosfera de nitrogênio em uma temperatura de 130° C.

	Estireno	82 % em massa
15	Acrilato de 2-etilexila	16 % em massa
	Ácido acrílico	2 % em massa

A solução foi mantida a 130° C e envelhecida por 3 horas e, a temperatura foi elevada a 230° C para reação. Depois da conclusão da reação, o produto foi retirado do frasco e esmagado para obter uma resina aglutinante 1(H) que incluiu um componente de resina de poliéster, um componente de polímero de vinila e um componente de resina híbrida obtidos ligando-se quimicamente uma unidade de poliéster e uma unidade de resina estireno-

acrílica e que tem um ponto emoliente de 131° C.

A seguir,

Ácido tereftálico	27 % em mol
Ácido dodecenilsuccínico	13 % em mol
Ácido trimelítico	3 % em mol

Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (1-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de propileno)

Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (I-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de etileno)

os componentes ácidos acima e componentes de álcool como monômeros para produzir uma unidade de poliéster e 2-etilexanoato de estanho como um

5 catalisador foram carregados em um frasco de quatro bocais; um aparelho de redução de pressão, um aparelho de separação de água, um aparelho que introduz gás nitrogênio, um aparelho de medição de temperatura e um aparelho de agitação foram instalados no frasco; e uma mistura de 25 partes em massa de monômeros mostrados abaixo para produzir uma unidade de

10 resina estireno-acrílica com base em 100 partes em massa dos componentes de monômero descrito acima para produzir uma unidade de poliéster e um iniciador de polimerização (peróxido de benzoíla) foi carregado, às gotas, a partir de um funil de gotejamento gastando 4 horas enquanto a solução foi agitada em uma atmosfera de nitrogênio em uma temperatura de 130° C.

15	Estireno	84 % em massa
	Acrilato de 2-etilexila	14 % em massa
	Ácido acrílico	2 % em massa

A solução foi mantida a 130° C e envelhecida por 3 horas e, a temperatura foi elevada a 230° C para a reação. Depois da conclusão da

20 reação, o produto foi retirado do frasco e esmagado para obter uma resina aglutinante 1(L) que incluiu um componente de resina de poliéster, um componente de polímero de vinila e um componente de resina híbrida obtidos

ligando-se quimicamente uma unidade de poliéster e uma unidade de resina estireno-acrílica e que tem um ponto emoliente de 99° C.

60 partes em massa da resina aglutinante 1(H) e 40 partes em massa da resina aglutinante 1(L) foram misturadas por um misturador Henschel para fabricar uma resina aglutinante 1.

A resina aglutinante (1) teve uma temperatura de transição vítrea de 59° C e um ponto emoliente de 128° C e incluiu 37 % em massa de componentes que têm um peso molecular de não mais do que 10.000 em GPC.

10 Exemplo de preparação de uma resina aglutinante 2

Ácido tereftálico	31 % em mol
Ácido dodecenilsuccínico	11 % em mol
Ácido trimelítico	6 % em mol
Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (1-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de propileno)	35 % em mol
Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (1-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de etileno)	17 % em mol

Os componentes ácidos acima e os componentes de álcool e um catalisador de esterificação foram carregados em um frasco de quatro bocais; um aparelho de redução de pressão, um aparelho de separação de água, um aparelho que introduz gás nitrogênio, um aparelho de medição de temperatura e um aparelho de agitação foram instalados no frasco; e a reação foi realizada em uma atmosfera de nitrogênio pela elevação da temperatura a 230° C. Depois da conclusão da reação, o produto foi retirado do frasco, esfriado e esmagado para obter uma resina aglutinante 2(H) que têm uma temperatura emoliente de 142° C.

20 A seguir,

Ácido tereftálico	26 % em mol
Ácido dodecenilsuccínico	11 % em mol

Ácido trimelítico	11 % em mol
-------------------	-------------

Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (I-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de propileno)	30 % em mol
--	-------------

Um derivado de bisfenol representado pela fórmula (1-1) descrito anteriormente (adição de 2,5 moles de óxido de etileno)	22 % em mol
--	-------------

os componentes ácidos acima e os componentes de álcool e um catalisador de esterificação foram carregados em um frasco de quatro bocais; um aparelho de redução de pressão, um aparelho de separação de água, um aparelho que introduz gás nitrogênio, um aparelho de medição de temperatura e um aparelho de agitação foram instalados no frasco; e a reação foi realizada em uma atmosfera de nitrogênio aumentando-se a temperatura a 230° C. Depois da conclusão da reação, o produto foi retirado do frasco, esfriado e esmagado para obter uma resina aglutinante 2(L) que têm uma temperatura emoliente de 97°C.

10 70 partes em massa da resina aglutinante 2(H) e 30 partes em massa da resina aglutinante 2(L) foram misturadas por um misturador Henschel para fabricar uma resina aglutinante 2.

15 A resina aglutinante 2 teve uma temperatura de transição vítrea de 56° C e um ponto emoliente de 134° C e incluiu 36 % em massa de componentes que têm um peso molecular de não mais do que 10.000 em GPC.

Exemplo de preparação de uma resina aglutinante 3

Estireno	81 partes em massa
Acrilato de butila	19 partes em massa
Maleato de monobutila	0,5 parte em massa
Peróxido de di-terc-butila	2 partes em massa

A composição monomérica acima foi misturada em 200 partes em massa de xileno cuja temperatura foi elevada à temperatura de refluxo. A polimerização de solução foi completada em 6 h em refluxo de xileno para

obter uma solução de resina de peso molecular baixo. Por outro lado, a seguinte composição monomérica foi misturada, colocada em suspensão e dispersa com 200 partes em massa de água desaerada e 0,2 parte em massa de um álcool polivinílico.

5	Estireno	67 partes em massa
	Acrilato de butila	27 partes em massa
	Maleato de monobutila	6 partes em massa
	Peróxido de benzoíla	0,1 parte em massa

A solução colocada em suspensão e dispersa foi aquecida, mantida a 80° C por 24 h em uma atmosfera de nitrogênio para a conclusão da polimerização, desidratada, e secada para obter uma resina de peso molecular alto.

77 partes em massa da resina de peso molecular alto foram carregadas na solução de resina de peso molecular baixo mencionada acima (contendo 23 partes em massa da fração de resina), completamente dissolvidas e misturadas na solução, e depois disso, destilada sob vácuo em uma temperatura alta (180° C) para a remoção de solvente para obter uma resina aglutinante 3.

A resina aglutinante 3 teve uma temperatura de transição vítrea de 60° C e um ponto emoliente de 128° C e incluiu 38 % em massa de componentes que têm um peso molecular de não mais do que 10.000 em GPC.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-1

Um gás misto de argônio e oxigênio que têm uma razão de volume de 3:1 foi introduzido em um recipiente de reação para substituir o ar. Um gás oxigênio e um gás hidrogênio foram fornecidos a um recipiente de reação a 40 (m³/h) e 20 (m³/h), respectivamente, para formar uma chama de combustão composta de oxigênio-hidrogênio usando-se um aparelho de ignição. Depois, um pó de silício metálico de um material bruto foi carregado

na chama de combustão por um gás carregador de hidrogênio de 5 kg/cm^3 de pressão para formar nuvens de poeira de pó. As nuvens de poeira de pó foram submetidas à ignição pela chama de combustão para causar reação de oxidação pela explosão da poeira. Depois da reação de oxidação, o recipiente de reação foi esfriado em uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e um pó de sílica fino B-1 foi obtido.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-2

Um pó de sílica fino B-2 foi obtido como no exemplo de preparação B-1, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 12 kg/cm^3 .

10 Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-3

Um pó de sílica fino B-3 foi obtido como no exemplo de preparação B-1, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 8 kg/cm^3 .

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-4

Um gás misto de argônio e oxigênio que têm uma razão de volume de 3:1 foi introduzido em um recipiente de reação para substituir o ar. Um gás oxigênio e um gás hidrogênio foram fornecidos a um recipiente de reação a $40 \text{ (m}^3/\text{h)}$ e $20 \text{ (m}^3/\text{h)}$, respectivamente, para formar uma chama de combustão composta de oxigênio-hidrogênio usando-se um aparelho de ignição. Depois, um pó de hexametildissiloxano de um material bruto foi carregado na chama de combustão por um gás carregador de hidrogênio de 5 kg/cm^3 de pressão para formar nuvens de poeira de pó. As nuvens de poeira de pó foram submetidas a ignição pela chama de combustão para causar a reação de oxidação pela explosão da poeira. Depois da reação de oxidação, o recipiente de reação foi esfriado em uma taxa de $3^\circ \text{ C}/\text{minuto}$ e um pó de sílica fino B-4 foi obtido.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-5

Um pó de sílica fino B-5 foi obtido como no exemplo de preparação B-1, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 3 kg/cm^3 e a taxa de esfriamento a $5^\circ \text{ C}/\text{minuto}$.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-6

Um pó de sílica fino B-6 foi obtido como no exemplo de preparação B-1, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 1 kg/cm^3 e a taxa de esfriamento a $10^\circ \text{ C/minuto}$.

5 Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-7

Um pó de sílica fino B-7 foi obtido como no exemplo de preparação B-4, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 1 kg/cm^3 e a taxa de esfriamento a $20^\circ \text{ C/minuto}$.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-8

10 14 L de etanol e 1,5 kg de uma solução aquosa de amônia a 28 % foram adicionados em um recipiente de reação de 30 L feito de vidro equipado com um agitador, uma entrada imersa e um termômetro; depois, 0,26 kg de um gás de amônia foi ainda soprado para absorver o mesmo e misturado neste para preparar uma solução mista de amônia. Enquanto a
15 solução mista foi ajustada a $10^\circ \text{ C} \pm 0,5^\circ \text{ C}$ e agitada, uma solução mista de 1,130 g de tetraetoxissilano como um composto de silano e 63 g de 3-aminopropiltrietoxissilano como um composto de silano foi carregado, às gotas, por hidrólise enquanto a temperatura dentro do recipiente de reação foi mantida a 20° C , e uma suspensão de partículas de sílica finas foi obtida. As
20 partículas de sílica finas foram ainda cozidas a 250° C para obter um pó de sílica fino B-8.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino B-9

2,18 L de água, 7 L de metanol e 1,0 kg de uma solução aquosa de amônia a 28 % foram adicionados em um recipiente de reação de
25 30 L feito de vidro equipado com um agitador, uma boca de gotejamento e um termômetro para preparar uma solução mista de amônia. Enquanto a solução mista foi ajustada a $40^\circ \text{ C} \pm 0,5^\circ \text{ C}$ e agitada, uma solução mista de 912 g de tetrametoxissilano como um composto de silano e 1,2 L de metanol foi carregada, às gotas, por hidrólise enquanto a temperatura dentro do

recipiente de reação foi mantida a 40° C e, uma suspensão de partículas de sílica finas foi obtida. As partículas de sílica finas foram ainda cozido a 250°C para obter um pó de sílica fino 8-9.

Exemplo de preparação de um pó de sílica fino 8-10

5 Um pó de sílica fino B-10 foi obtido como no exemplo de preparação B-1, exceto para a pressão do gás carregador ajustado a 16 kg/cm³.

As propriedades físicas dos pós de sílica finos mencionados acima (B-1) a (B-10) são mostrados na Tabela 1.

(Exemplo 1)

10 Resina aglutinante 1 100 partes em massa
 Partículas de óxido de ferro magnético 60 partes em massa
 (diâmetro médio de partícula: 0,15 µm; força coerciva (Hc) a 796 kA/m: 11,5 kA/m; magnetização de saturação (σ_r): 90 Am²/kg; e magnetização residual (σ_r): 16 Am²/kg)

15 - Uma cera b (cera Fischer-Tropsch;
 ponto de fusão: 105°C) 4 partes em massa
 - Um agente de controle de carga c 2 partes em massa

Os materiais acima foram pré-misturados por um misturados Henschel, e depois fundidos e amassado por uma extrusora de rosca dupla.
 20 Neste momento, o tempo de repouso foi controlado tal que a temperatura da resina amassada veio a ter 150° C.

O material amassado obtido foi esfriado, grosseiramente esmagado por um moinho de martelo e, pulverizado por um moinho turbo; e o pó finamente pulverizado obtido foi classificado usando-se um classificador
 25 de divisão múltipla que utiliza o efeito Coanda para obter partículas de toner que têm um diâmetro médio de partícula ponderado de 5,8 µm. 1,0 parte em massa de um pó fino inorgânico hidrofóbico “a” (sílica; BET: 140 m²/g; e tornado hidrofóbico com 30 partes em massa de hexametildisilazano (HMDS) e 10 partes em massa de um óleo de dimetilsilicona), 0,2 parte em massa do

pó de sílica fino B-1 e 3,0 partes em massa de titanato de estrôncio foram externamente adicionadas e misturadas em 100 partes em massa de partículas de toner e peneiradas através de uma trama de 150 μm de abertura para obter um toner 1.

5 As formulações de adição interna de toner são mostradas na Tabela 4 e as propriedades físicas são mostradas na Tabela 5.

10 Para a avaliação do toner 1 sob condições de velocidade superior e resolução superior, uma máquina remodelada de uma máquina copiadora comercialmente disponível (IR-6570, Canon Corp.) que foi remodelada em 2.400 dpi e velocidade de impressão de 1,5 vezes foi usada. 500.000 folhas foram continuamente impressas usando-se uma tabela de teste de 5 % em proporção de impressão sob cada ambiente de um ambiente de alta temperatura e alta umidade (30° C, 80 % de RH), em ambiente de temperatura habitual e umidade habitual (23° C, 50 % de RH) e um ambiente de
15 temperatura usual e umidade baixa (23° C, 5 % de RH) para avaliar o seguinte.

(Densidade de Imagem, névoa)

20 A densidade de imagem foi medida como a densidade de reflexo de imagens de círculos de 5 mm por um densitômetro Macbeth (Macbeth Co.) usando-se um filtro SPI. Para determinar névoa, um densitômetro de reflexo (reflectômetro, modelo: TC-6DS, Tokyo Denshoku Co., Ltd.); foi usado, e o nível de névoa foi dado por Ds-Dr para avaliar névoa onde Ds denota a pior densidade de reflexão para fundo branco depois da formação da imagem e Dr denota a densidade de reflexão média para o
25 material de transferência antes da formação da imagem. Portanto, o valor menor da quantidade de névoa indica a melhor supressão de névoa. Esta avaliação foi conduzida no tempo de imersão inicial e o tempo de impressão de 500.000 folhas em cada ambiente de teste. Os resultados da avaliação são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

(Reprodutibilidade de largura de linha)

A reprodutibilidade da largura de linha foi avaliada no tempo de impressão inicial e depois da impressão contínua de 500.000 folhas em cada ambiente de teste usando-se a formação de imagem mencionada acima testando-se a máquina pelo seguinte método. As imagens latentes (linhas horizontais) de 168 µm na largura da linha foram obtidas usando-se um laser de 2.400 dpi. As larguras de linha depois da formação de imagem das imagens latentes foram ampliadas a uma ampliação de 150 x por um microscópio óptico e as imagens foram medidas usando-se um analisador de imagem *soft* (Image Pro) para determinar a taxa de alteração para as larguras de linha das imagens latentes usando-se a expressão abaixo a partir do valor médio de três linhas; e a reprodutibilidade da largura de linha foi avaliada no seguinte padrão. Os resultados são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

(Expressão 1)

15 Taxa de alteração de largura de linha (%) =
 Largura de linha de imagem latente - largura de linha de
 imagem formada 1) / (largura de linha de imagem latente) x 100
 taxa de alteração de não mais do que 5 %
 taxa de alteração que excede 5 % e não mais do que 10 %
 20 taxa de alteração que excede 10 % e não mais do que 20 %
 taxa de alteração que excede 20 %

(Avaliação de rastro)

O rastro foi avaliado no tempo de impressão inicial e depois da formação de impressão de 500.000 folhas em cada ambiente de teste pela formação de três imagens de linha horizontal em intervalos de 1 cm sob a condição de fabricar a largura de linha nas folhas a 168 µm usando-se a máquina de teste de formação de imagem mencionada acima. As imagens foram ampliadas a uma ampliação de 150x por um microscópio óptico e a largura de linhas das imagens ampliadas foi medida em intervalos de 3 min

para determinar os desvios padrão da largura de linhas. O desvio padrão médio das três linhas foi determinada a partir do desvio padrão de cada linha. O nível de rastro foi avaliado no seguinte padrão. Os resultados são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

- 5 desvio padrão de não mais do que 5
- desvio padrão que excede 5 e não mais do que 15
- desvio padrão que excede 15 e não mais do que 25
- desvio padrão que excede 25

(Avaliação da reprodutibilidade de ponto)

- 10 A reprodutibilidade de ponto foi avaliada no tempo da impressão inicial e depois da formação de impressão de 500.000 folhas em cada ambiente de teste pela formação de imagens de um padrão um ponto isolado de 2.400 dpi usando-se a máquina de teste de formação de imagem mencionada acima. As imagens foram observadas por um microscópio óptico
- 15 para examinar a reprodutibilidade de ponto, que foi avaliada no seguinte padrão. Os resultados são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

Nenhuma dispersão de toner fora das imagens latentes foi observada e os pontos foram completamente reproduzidos.

- 20 A dispersão leve de toner fora das imagens latentes foi observada.

A dispersão de toner fora das imagens latentes foi observada.

Dispersão notável de toner fora das imagens latentes foi observada.

(Exemplos 2 a 5)

- 25 Os toners 2 a 5 foram obtidos como no Exemplo 1, mas com as formulações descritas na Tabela 4 (pós inorgânicos finos hidrofóbicos são descrito na Tabela 3; pós de sílica finos na Tabela 1; e ceras na Tabela 2). As propriedades físicas dos toners obtidos, desse modo, são mostradas na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas

6, 7 e 8.

(Exemplo 6)

Um toner 6 foi obtido como no Exemplo 1, mas com a formulação descrita na Tabela 4 (um pó inorgânico fino hidrofóbico é descrito na Tabela 3; um pó de sílica fino na Tabela 1; e uma cera na Tabela 2) e com a frequência de rotação do moinho turbo aumentada em 10 %. As propriedades físicas do toner obtido, desse modo, são mostradas na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

10 (Exemplo 7)

Um toner 7 foi obtido como no Exemplo 1, mas com a formulação descrita na Tabela 4 (um pó inorgânico fino hidrofóbico é descrito na Tabela 3; um pó de sílica fino na Tabela 1; e uma cera na Tabela 2) e com a frequência de rotação do moinho turbo reduzido em 20 %. As propriedades físicas do toner obtido, desse modo, são mostrados na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

(Exemplos 8 e 9)

Os toners 8 e 9 foram obtidos como no Exemplo 1, mas com as formulações descritas na Tabela 4 (pós inorgânicos finos hidrofóbicos são descritos na Tabela 3; pós de sílica finos na Tabela 1; e ceras na Tabela 2) e com a frequência de rotação do moinho turbo reduzido em 10 %. As propriedades físicas dos toners obtidos, desse modo, são mostrados na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8.

(Exemplo Comparativo 1)

25 Um toner 10 foi obtido como no Exemplo 1, mas com a formulação descrita na Tabela 4 (um pó inorgânico fino hidrofóbico é descrito na Tabela 3; e uma cera na Tabela 2) e sem a adição de um pó de sílica fino. As propriedades físicas do toner obtido, desse modo, são mostradas na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas

6, 7 e 8.

(Exemplos Comparativos 2 a 5)

Os toners 11 a 14 foram obtidos como no Exemplo 1, mas com as formulações descritas na Tabela 4 (pós inorgânicos finos hidrofóbicos são descrito na Tabela 3; pós de sílica finos na Tabela 1; e ceras na Tabela 2). As propriedades físicas dos toners obtidos, desse modo, são mostrados na Tabela 5. Os resultados de testes similares ao Exemplo 1 são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8. Neste, no Exemplo Comparativo 5, alumina (TM10, TAIMEI Chemicals Co., Ltd.) foi usada no lugar de um pó de sílica fino.

10 (Tabela 1) Pó de sílica fino

Pó de sílica fino	D50 (μm)	Volume de poro total	Média por diâmetro (nm)	Adsorção de umidade (% em massa) em uma umidade relativa de 80 % de RH	BET (m ² /g)
B-1	1,21	0,016	13,9	0,07	4,7
B-2	0,78	0,017	12,7	0,10	5,8
B-3	1,01	0,016	13,4	0,06	5,2
B-4	1,47	0,015	14,7	0,05	4,1
B-5	1,88	0,068	28,2	0,29	3,2
B-6	2,52	0,112	42,5	0,41	2,1
B-7	2,98	0,195	52,3	1,41	1,2
B-8	1,41	0,321	52,5	7,61	2,9
B-9	0,10	0,397	54,3	8,06	29,2
B-10	0,50	0,024	11,1	0,19	8,5

(Tabela 2) Cera

	Tipo	Temperatura de pico endotérmico máxima (°C)	Peso molecular numérico	Peso molecular médio ponderado
Cera a	Cera de parafina	75	800	1100
Cera b	Cera Fischer-Tropsch	105	1500	2500

(Tabela 3) Pó inorgânico fino hidrofóbico

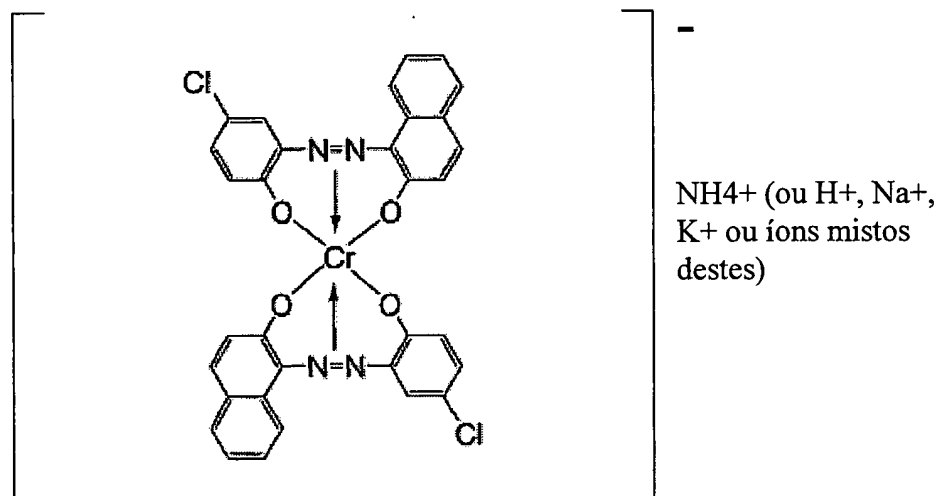
Pó inorgânico fino hidrofóbico		BET (m ² /g)	Agente de Hidrofobização	
			HMDS (partes)	Óleo de dimetilsilicona (partes)
A	Sílica	140	30	10
B	Sílica	135	25	10
C	Sílica	245	20	-
D	Sílica	350	33	-
E	Alumina	40	24	10

(Tabela 4) **Formulação de toner**

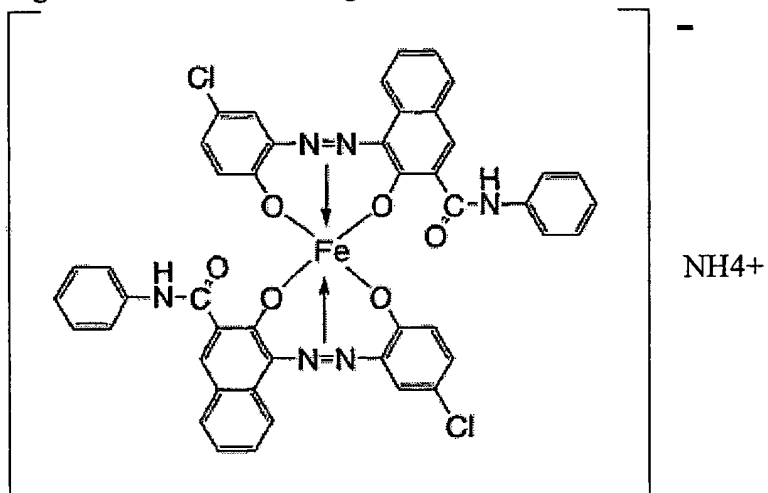
	No. de toner	resina aglutinante	cera	carga de cera (partes)	agente controlador de carga	carga do agente controlador de carga (partes)	pó inorgânico fino hidrofóbico	carga (partes)	pó de sílica fino	carga (partes)
Exemplo 1	1	A-1	b	4	c	2	a	1,0	B-1	0,2
Exemplo 2	2	A-1	b	4	c	2	b	0,8	B-2	0,2
Exemplo 3	3	A-2	b	4	b	2	a	1,0	B-3	0,4
Exemplo 4	4	A-1	a	2	b	2	c	1,2	B-4	0,1
Exemplo 5	5	A-2	a	2	c	2	b	1,5	B-5	0,5
Exemplo 6	6	A-2	b	4	a	2	a	0,8	B-2	0,1
Exemplo 7	7	A-2	b	4	c	2	a	1,0	B-2	0,1
Exemplo 8	8	A-3	a/b	4/2	b	2	d	1,0	B-6	0,05
Exemplo 9	9	A-3	a	3	b	2	e	0,8	B-7	0,2
Exemplo Comparativo 1	10	A-1	b	4	a	2	a	1,0	-	-
Exemplo Comparativo 2	11	A-2	a	3	b	2	b	1,5	B-8	0,2
Exemplo Comparativo 3	12	A-3	b	4	b	2	c	1,2	B-9	1,0
Exemplo Comparativo 4	13	A-3	a	4	c	2	a	0,18	B-10	0,03
Exemplo Comparativo 5	14	A-2	a/b	3/2	b	2	d	0,5	TM10	0,1

(Fórmula 3)

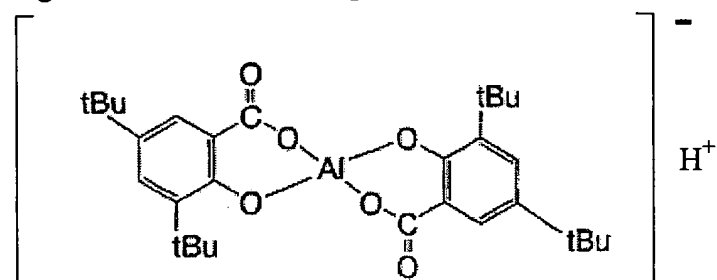
agente de controle de carga a



agente de controle de carga b



agente de controle de carga c



(Tabela 5) Propriedades físicas do toner

	Toner No.	valor ácido do toner (mgKOH/g)	diâmetro médio ponderado das partículas do toner D4 (μm)	tensão de escoamento não confinado do toner (kPa)	
				tensão de consolidação máxima 0,1 kPa	tensão de consolidação máxima 20,0 kPa
Exemplo 1	1	28,5	5,8	0,1	2,2
Exemplo 2	2	28,5	5,9	0,2	2,3
Exemplo 3	3	31,5	6,2	0,2	2,2
Exemplo 4	4	21,2	5,5	0,4	2,5
Exemplo 5	5	25,2	6,5	0,5	3,1
Exemplo 6	6	30,2	5,1	0,4	3,2
Exemplo 7	7	32,5	8,7	0,7	2,8
Exemplo 8	8	14,6	7,3	0,5	4,6
Exemplo 9	9	16,5	7,4	0,7	5,3
Exemplo Comparativo 1	10	21,5	6,3	2,3	6,9
Exemplo Comparativo 2	11	27,4	8,9	1,3	6,4
Exemplo Comparativo 3	12	10,6	7,6	1,7	5,6
Exemplo Comparativo 4	13	12,2	10,0	1,4	6,2
Exemplo Comparativo 5	14	14,5	9,2	2,1	6,8

(Tabela 6) Resultados da avaliação em ambientes de temperatura alta e de umidade alta (30° C/80 % de UR)

	Densidade de imagem		Névoa		Reprodutibilidade de Largura de linha		Rastros		Reprodutibilidade de ponto	
	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas
Exemplo 1	1,43	1,42	0,56	0,60	A	A	A	A	A	A
Exemplo 2	1,41	1,41	0,58	0,65	A	A	A	B	A	B
Exemplo 3	1,42	1,41	0,62	0,71	A	A	A	B	A	B
Exemplo 4	1,42	1,42	0,47	0,61	A	A	A	B	A	B
Exemplo 5	1,40	1,39	1,16	1,25	A	B	B	B	B	8
Exemplo 6	1,40	1,38	0,57	0,66	A	A	A	B	A	B
Exemplo 7	1,41	1,40	0,56	0,62	A	B	A	B	B	B
Exemplo 8	1,41	1,39	1,08	1,21	B	B	B	C	B	B
Exemplo 9	1,39	1,36	1,74	1,82	B	C	C	C	B	C
Exemplo Comparativo 1	1,33	1,31	2,51	2,62	D	D	D	D	D	D
Exemplo Comparativo 2	1,35	1,30	2,62	2,70	C	D	C	D	D	D
Exemplo Comparativo 3	1,31	1,29	2,84	2,85	D	D	C	D	C	D
Exemplo Comparativo 4	1,3i	1,30	2,32	2,51	C	C	C	D	D	D
Exemplo Comparativo 5	1,32	1,30	2,45	2,62	D	D	D	D	D	D

(Tabela 7) Resultados da avaliação em ambiente de temperatura habitual e de umidade habitual (23° C/ 50 % de UR)

	Densidade de imagem		Névoa		Reprodutibilidade de Largura de linha		Rastros		Reprodutibilidade de ponto	
	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas
Exemplo 1	1,44	1,44	0,50	0,61	A	A	A	A	A	A
Exemplo 2	1,43	1,42	0,46	0,62	A	A	A	A	A	B
Exemplo 3	1,44	1,43	0,51	0,69	A	A	A	B	A	A
Exemplo 4	1,44	1,42	0,45	0,58	A	A	A	B	A	A
Exemplo 5	1,42	1,40	0,85	0,90	A	B	A	B	A	B
Exemplo 6	1,42	1,40	0,45	0,61	A	A	A	A	A	B
Exemplo 7	1,42	1,42	0,44	0,60	A	B	A	A	A	B
Exemplo 8	1,43	1,41	0,84	0,91	A	B	B	B	A	B
Exemplo 9	1,40	1,38	1,16	1,62	B	C	B	C	B	C
Exemplo Comparativo 1	1,35	1,34	2,11	2,22	D	D	D	D	D	D
Exemplo Comparativo 2	1,36	1,32	2,35	2,41	C	D	C	D	C	D
Exemplo Comparativo 3	1,34	1,31	2,54	2,65	D	D	C	D	C	D
Exemplo Comparativo 4	1,35	1,30	2,23	2,41	C	C	C	D	D	D
Exemplo Comparativo 5	1,33	1,30	2,32	2,56	D	D	D	D	D	D

(Tabela 8) Resultados da avaliação em ambiente de temperatura habitual e umidade baixa (23° C / 5 % de UR)

	Densidade de imagem		Névoa		Reprodutibilidade de Largura de linha		Rastros		Reprodutibilidade de ponto	
	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial	depois de imprimir 500.000 folhas	na impressão inicial
Exemplo 1	1,46	1,45	0,48	0,60	A	A	A	A	A	A
Exemplo 2	1,45	1,45	0,45	0,58	A	A	A	A	A	A
Exemplo 3	1,45	1,43	0,50	0,63	A	A	A	A	A	A
Exemplo 4	1,45	1,43	0,47	0,55	A	A	A	B	A	A
Exemplo 5	1,43	1,41	0,75	0,74	A	B	A	A	A	B
Exemplo 6	1,44	1,41	0,47	0,60	A	A	A	A	A	A
Exemplo 7	1,45	1,45	0,43	0,56	A	A	A	A	A	B
Exemplo 8	1,44	1,42	0,74	0,88	A	13	A	B	A	B
Exemplo 9	1,40	1,39	1,10	1,06	B	C	B	B	B	C
Exemplo Comparativo 1	1,36	1,35	2,05	2,22	D	D	D	D	D	D
Exemplo Comparativo 2	1,36	1,32	2,11	2,41	C	D	C	C	C	D
Exemplo Comparativo 3	1,35	1,33	2,35	2,65	C	D	C	C	C	D
Exemplo Comparativo 4	1,35	1,31	2,14	2,41	C	C	C	D	D	D
Exemplo Comparativo 5	1,30	1,29	2,26	2,56	D	D	C	C	C	D

O presente pedido reivindica a prioridade ao Pedido de Patente Japonesa No. 2006159343, depositado em 8 de Junho de 2006, o objeto do qual é parte do presente pedido neste por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner, caracterizado pelo fato de que compreende: partículas de toner que compreendem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante e, um pó de sílica fino, em que o pó de sílica fino tem um diâmetro
5 médio em volume (D50) de 0,70 μm ou mais e 3,00 μm ou menos e, um volume de poro total de 0,200 cm^3/g ou menos, conforme medido na faixa do diâmetro de poros de 1,7 nm ou mais e 300,0 nm ou menos.

2. Toner de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pó de sílica fino tem um diâmetro médio de poro de 50,0 nm ou
10 menos.

3. Toner de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que ainda compreende um pó inorgânico fino hidrofóbico que têm uma área de superfície específica BET de 50 m^2/g ou mais e 300 m^2/g ou
menos.

4. Toner de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o pó de sílica fino tem uma quantidade de
15 umidade adsorvida, no processo de adsorção na umidade relativa de 80 % de RH na isoterma de adsorção-dessorção a úmido a 30° C do pó de sílica fino, de 0,01 % em massa ou mais e 1,00 % em massa ou menos.

5. Toner de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o pó de sílica fino é fabricado por um
20 método em fase de vapor.

6. Toner de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o método em fase de vapor é um método de oxidação em fase de
25 vapor.

RESUMO

“TONER”

Esta invenção diz respeito a um toner que, mesmo em máquinas copiadoras de alta velocidade, impressoras de formação de imagem de alta definição e outros, pode compreender boa estabilidade de densidade, reprodutibilidade de linha, e reprodutibilidade de ponto de modo estável por um longo período de tempo indiferente ao ambiente e pode compreender qualidade de imagem suficientemente alta para reunir requisitos para impressão padrão, impressão de código QR e outros. O toner compreende partículas de toner que compreendem pelo menos uma resina aglutinante e um colorante e um pó fino de sílica e é caracterizado pelo fato de que o pó fino de sílica tem um tamanho médio (D50) em uma base de volume de 0,70 μm a 3,00 μm e tem um volume de poro total de não mais do que 0,200 cm^3/g como medido em uma faixa de diâmetro de poro de 1,7 nm a 300,0 nm.