



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 893 T2** 2005.07.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 955 567 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 893.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 303 578.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.11.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **G03G 9/083**

H01F 1/11, G03G 9/107

(30) Unionspriorität:

12479098 07.05.1998 JP

(73) Patentinhaber:

Titan Kogyo K.K., Ube, Yamaguchi, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Nakamura, Akira, Ube-shi, Yamaguchi-ken, JP;
Yoshimi, Akira, Ube-shi, Yamaguchi-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Magnetitteilchen mit modifizierter Oberfläche, sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen, die zur Verwendung in elektrophotographischem magnetischen Toner oder dgl. gut geeignet sind, wie auch auf Herstellungsverfahren und Verwendungen davon.

[0002] Ein Verfahren zur Entwicklung elektrostatischer latenter Bilder ist bekannt; dieses verwendet den sogenannten magnetischen Einkomponentenentwickler, der feines magnetisches Pulver in einem kohäsiven Harz ohne Träger enthält. Im Vergleich zu dem sogenannten Zweikomponentenentwickler, der einen Träger verwendet, hat dieser Tonertyp den Nachteil, daß die Bilddichte dazu neigt, speziell in Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit verringert zu sein, und zwar wegen der niedrigen absoluten Ladung auf Tonerteilchen.

[0003] Es wurde ein Versuch unternommen, um die elektrische Ladung an Tonerteilchen zu verbessern, indem Siliciumdioxid-Teilchen, die als Material mit hoher negativer Ladung bekannt sind, an den Oberflächen von Magnetitteilchen plazierte wurden, um die elektrische Ladung und die Fließfähigkeit der Magnetitteilchen zu verbessern.

[0004] Beispielsweise offenbart die JP-A-Nr. 213620/93 sphärisches Magnetitpulver, das eine Silicium-Komponente darin eingearbeitet und eine Silizium-Komponente an der Oberfläche freiliegend enthält. Die JP-A-Nrn. 139544/79, 53660/86, 73367/90, 162651/92, und 110598/95 offenbaren Verfahren zur Abscheidung und/oder Anwendung eines Silicium- oder Aluminiumhydroxids oder -oxids oder von beiden auf den Oberflächen von Magnetitpartikeln in verschiedenen Formen, die durch ein Naßverfahren gebildet wurden.

[0005] Allerdings verwenden diese wasserlösliche Silicate, z.B. Natriumsilicat, als Siliciumquellen, so daß das präzipitierende Siliciumdioxid in einem feinen und amorphen Zustand auftritt, der reich an Hydroxyl-Gruppen ist. Dies verursacht Nachteile in den Verfahren, da selbst der Zusatz eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes ineffektiv ist, das elementare Aluminium allerdings in die Netzwerkstruktur eingebaut wird, ohne an der Oberfläche von amorphem Siliciumdioxid zu bleiben, um so während des Filtrationsschrittes eine hohe Thixotropie zu zeigen.

[0006] Es ist allgemein bekannt, daß durch den Tunneleffekt an Korngrenzen von Keramik Strom fließt, wenn die Dicke der Isolierungsschicht gering ist. Daher muß die Isolierungsschicht aus Siliciumdioxid bzw. Silica dick sein, um den Widerstand von Magnetitpartikeln zu erhöhen und die absolute elektrische Ladung zu verstärken. Somit ist die Filtrierbarkeit erniedrigt und die Herstellung wird schwierig, wenn ein

wasserlösliches Silicat verwendet wird, um die Partikel mit Siliciumdioxid zu dem Ausmaß zu bedecken, daß der Widerstand erhöht wird.

[0007] Andererseits kann eine dicke Isolierungsschicht an den Oberflächen von Magnetitteilchen ohne Beeinträchtigung der Filtrierbarkeit hergestellt werden, wenn kolloidales Siliciumdioxid als Siliciumdioxidquelle verwendet wird. Beispielsweise waren die JP-A-Nrn. 280301/90, 43687/94 und 267646/95 erfolgreich beim Erhalt gewünschter Teilchen, indem kolloidales Siliciumdioxid an der Oberfläche von magnetischem Pulver, das Zink enthielt, adsorbiert wurden. Allerdings erreichen diese Verfahren lediglich eine elektrostatische Bindung zwischen kolloidalem Siliciumdioxid bzw. Silica und magnetischen Teilchenoberflächen über Zinkverbindungen, aber Siliciumdioxidteilchen werden bereits durch mechanischen Schock, z.B. Reibung, leicht abgetrennt, wodurch der Effekt um die Hälfte verringert wird. Darüber hinaus werden Zinkverbindungen innerhalb der Basismaterial-Magnetitteilchen dotiert, so daß sie relativ leitend sind und zur Verstärkung einer Isolierung weniger effektiv sind.

[0008] JP-A-Nr. 36538/78 offenbart ein Verfahren, das Abscheiden von kolloidalem Siliciumdioxid auf Teilchenoberflächen aus Eisenoxid (Fe_2O_3) und dann außerdem Abscheiden von Aluminiumhydroxid an solchen Oberflächen umfaßt, wobei ein wasserlösliches Aluminiumsalz oder Aluminiumhydroxidkolloid verwendet wird. Allerdings kann dieses Verfahren nicht auf Magnetit zur Verwendung in Einkomponentenentwickler angewendet werden, da Aluminiumhydroxid mit hoher positiver Ladung sich an Teilchenoberflächen abscheidet.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von Magnetitteilchen, die einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe elektrische Ladung und ein niedriges Rührdrehmoment haben, die geeigneterweise in magnetischen Einkomponenten-Entwicklern verwendet werden können, um so die obigen Probleme zu lösen.

[0010] Dementsprechend sind oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung dadurch charakterisiert, daß die Oberfläche von Magnetitteilchen mit einer ersten Schicht bedeckt ist, die hydratisiertes Alumina oder ein Aluminasol enthält, und die Oberfläche der ersten Schicht ferner mit einer zweiten Schicht aus Silicateilchen bzw. Siliciumdioxidteilchen bedeckt ist, die aus kolloidalem Silica bzw. Siliciumdioxid erhalten werden. Diese erste Schicht kann eine Verbindung enthalten, die durch eine Reaktion mit dem Silicaelement der zweiten Schicht gebildet wird. Diese erste Schicht kann z.B. eine Dicke von 0,001 bis 0,05 μm haben. Diese zweite Schicht ist vorzugsweise eine Monolayer-Adsorption von Silicateilchen.

[0011] In den oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen ist der elektrische Widerstand von Pulver vorzugsweise $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr.

[0012] In den oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen ist die elektrische Ladung eines Pulvers wünschenswerterweise $-10 \mu\text{C/g}$ oder weniger.

[0013] In den oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen ist das Rührdrehmoment vorzugsweise $0,016 \text{ kg} \cdot \text{m}$ oder weniger. Der Ausdruck Rührdrehmoment, wie er hier verwendet wird, wird beurteilt, indem das Rührdrehmoment gemessen wird, wenn 100 ml Pulver in einer Mischkammer gerührt werden (entsprechend der Absorptionsmeß-Mischkammer, die in JIS K6221-1982 definiert ist und von Flontec erhältlich ist) und es stellt einen Indikator für die Pulverfließfähigkeit dar, wobei ein niedrigeres Rührdrehmoment auf eine bessere Fließfähigkeit hinweist.

[0014] In den oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung ist die Oberfläche der zweiten Schicht mit einer Schicht aus Siliconöl und/oder Kupplungsmittel bedeckt, so daß der adsorbierte Feuchtigkeitsgehalt 0,4 % oder weniger beträgt.

[0015] Ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen der Erfindung umfaßt Aufschlämzung von Magnetitteilchen mit Wasser, die anschließende Zugabe eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes oder Aluminasol in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.%, ausgedrückt als Aluminiumoxid, zur Einstellung des pH-Wertes auf 6 bis 7 und weiterhin die Zugabe von kolloidalem Silica bzw. Siliciumdioxid in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, ausgedrückt als Silica, zur Einstellung des pH-Wertes auf 6 bis 7, gefolgt von Filtration, Waschen und Trocknen.

[0016] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Teilchenoberflächen außerdem mit einem Siliconöl und/oder Kupplungsmittel bedeckt werden, nachdem das kolloidale Silica zur Einstellung des pH-Wertes zugesetzt wurde.

[0017] Oberflächenmodifizierte Magnetitpartikel der vorliegenden können auch verwendet werden, um einen digitalen oder analogen elektrophotographischen magnetischen Toner oder einen Harz-dispergierten Träger herzustellen.

[0018] Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können eine dicke Isolierungsschicht bilden, ohne die Filtrierbarkeit zu beeinträchtigen, und stellen eine hohe negative elektrische Ladung und eine gute Fließfähigkeit sicher, da die Oberflächen der Magnetitteilchen sukzessive mit einer ersten Schicht, die hydratisiertes Alumina oder ein Aluminasol enthält, und einer zweiten Schicht aus

Silicateilchen, die aus kolloidalen Silica stammen, bedeckt werden. Darüber hinaus reagieren Bestandteile in den Bedeckungsschichten miteinander, wodurch eine Verbindung gebildet wird, was in einer festen Bindung unter Verhinderung einer Abtrennung der Bedeckungsschichten resultiert.

[0019] Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können geeigneterweise in magnetischen Einkomponentenentwicklern verwendet werden, da sie einen elektrischen Widerstand von $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr und eine elektrische Ladung eines Pulvers von $-10 \mu\text{C/g}$ oder weniger haben.

[0020] Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können geeigneterweise in magnetischen Einkomponentenentwicklern eingesetzt werden, da sie ein ausgezeichnetes Fließvermögen haben, wie es durch ein Rührdrehmoment von $0,016 \text{ kg} \cdot \text{m}$ oder weniger angegeben wird.

[0021] Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können in magnetischen Einkomponentenentwicklern mit ausgezeichneter Umgebungsstabilität eingesetzt werden, da sie mit einem Siliconöl und/oder einem Kupplungsmittel behandelt wurden, so daß sie einen niedrigen adsorbierten Feuchtigkeitsgehalt von 0,4 % oder weniger haben.

[0022] Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können in einfacher und zuverlässiger Weise oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen liefern, die wie oben charakterisiert sind.

[0023] Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können geeigneterweise in elektrophotographischen magnetischen Tonern, Harz-dispergierten Trägern und Harzzusammensetzungen verwendet werden, da sie einen hohen elektrischen Widerstand und eine hohe elektrische Ladung, ein niedriges Rührdrehmoment und einen niedrigen adsorbierten Feuchtigkeitsgehalt haben.

[0024] Nachfolgend werden oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung näher erläutert.

[0025] Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung können spezifischerweise wie folgt hergestellt werden.

[0026] Naß-synthetisierte Magnetitteilchen werden mit Wasser zu 100 bis 200 g/l aufgeschlämmt, dann wird ein wasserlösliches Aluminiumsalz oder Aluminasol in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.%, ausgedrückt als Alumina bzw. Aluminiumoxid, zur Einstellung des pHs auf 6 bis 7 zugesetzt und außerdem wird kolloidales Silica in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, ausgedrückt als Silica, zur Einstellung des

pHs auf 6 bis 7 zugegeben. Gegebenenfalls können außerdem ein Siliconöl und/oder ein Kupplungsmittel angewendet werden. Dann erfolgen eine Filtration, ein Waschen und ein Trocknen.

[0027] Die Basismaterial-Magnetitteilchen werden hier nicht spezifisch limitiert, bevorzugt sind aber solche, die durch Naßoxidieren von Eisen(II)-hydroxid in Luft erhalten werden und die einen Teilchendurchmesser von etwa 0,02 bis 0,5 µm haben. Diese Magnetitteilchen können Al, Si, Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Mg, Cd, Cr, V, Mo, Ti, Sn oder andere Elemente oder Oxide davon enthalten, um ihre Charakteristika zu verbessern. Die Teilchengestalt ist nicht besonders limitiert; sie umfaßt Kügelchen, Hexaeder, Octaeder oder Polyeder, sie sind aber vorzugsweise sphärisch, wenn der elektrische Widerstand, die elektrische Ladung, das Röhrdrehmoment und andere Charakteristika des Pulvers wie in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen werden.

[0028] Geeignetes wasserlösliches Aluminium umfaßt Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, basisches Aluminiumchlorid, Natriumaluminat, usw., vorzugsweise Aluminiumsulfat und Natriumaluminat.

[0029] Geeignetes Aluminasol umfaßt beliebiges hydratisiertes Aluminiumoxid mit einer Größe von 5 bis 200 µm.

[0030] Das wasserlösliche Aluminium oder Aluminasol wird in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.%, ausgedrückt als Alumina, zugesetzt. Eine Menge von weniger als 0,1 Gew.% ist unvorteilhaft, da kolloidales Silica, das darauf aufgetragen wird, leicht abgetrennt wird. Eine Menge von mehr als 3 Gew.% ist ebenfalls ungünstig, da der Feuchtigkeitsgehalt aus Aluminiumhydroxid zunimmt, wodurch die Umgebungsstabilität zur Verwendung in Tonern beeinträchtigt wird.

[0031] Es kann ein beliebiges kolloidales Silica, das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 4 bis 90 µm hat, verwendet werden, allerdings sind solche bevorzugt, die ein Verhältnis zu dem Basismaterial Magnetit von 1:5 bis 1:100 haben, wenn man den elektrischen Widerstand, die elektrische Ladung, das Drehröhrmoment und andere Charakteristika des Pulvers wie in der vorliegenden Erfindung in Betracht zieht.

[0032] Kolloidales Silica bzw. Siliciumdioxid wird in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.%, ausgedrückt als Silica, zugesetzt. Eine Menge von weniger als 0,5 Gew.% ist ungünstig, da dann der elektrische Widerstand nicht ausreichend erhöht ist. Eine Menge von größer als 10 Gew.% ist ebenfalls ungünstig, da dann Silica im Überschuß vorliegt und nicht mehr adsorbiert wird.

[0033] Der pH wird mit einem Alkali oder mit Säure eingestellt. Das Alkali umfaßt wäßrige Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Erdalkalimetallhydroxiden, z.B. Magnesiumhydroxid und Calciumhydroxid. Die Säure umfaßt Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, usw.

[0034] Geeignete Siliconöle umfassen Methylsiliconöle, Dimethylsiliconöle, Alkyl-modifizierte Siliconöle, Fettsäuremodifizierte Siliconöle, Polyoxalkyl-modifizierte Siliconöle, Phenylmethylsiliconöle, α-Methylstyrol-modifizierte Siliconöle, Fluor-modifizierte Siliconöle, usw.

[0035] Geeignete Kupplungsmittel umfassen Silan-Kupplungsmittel, Titan-Kupplungsmittel, Aluminium-Kupplungsmittel usw., vorzugsweise Silan-Kupplungsmittel, einschließlich Organosilicium-Verbindungen wie Hexamethyldisilazan, Butyltrimethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Decyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Dimethyldichlorsilan, usw.

[0036] Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen der vorliegenden Erfindung haben aus den folgenden Gründen die oben genannten beachtlichen Vorzüge.

[0037] Im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Magnetitteilchen werden Magnetitteilchen, die mit hydratisiertem Alumina überzogen sind, in einer wäßrigen Lösung positiv geladen, so daß anschließend zugesetztes (negativ geladenes) kolloidales Silica gleichmäßig elektrostatisch an sie gebunden werden kann und das kolloidale Silica schnell adsorbiert wird, bis es eine Schicht bildet, die nicht mehr adsorbiert wird, da die Teilchenoberflächen jetzt negativ geladen sind. Während der Trocknung bildet das hydratisierte Alumina einer Aluminiumsilicat-Verbindung mit der kolloidalen Silica, wodurch das kolloidale Silica unter Bildung festbedeckter Magnetitteilchen-Oberflächen geliert. Somit ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß die Magnetitteilchen automatisch mit einer maximalen Menge an Silica so fest bedeckt werden, daß das Silica kaum abgetrennt wird, selbst die Magnetitteilchen kräftig durch eine Ultraschalldispersiermaschine mit einer schwachen Alkalilösung mit pH 9 bis 10 dispergiert werden.

[0038] Als Resultat können die Teilchen mit einem hohen elektrischen Widerstand von $1 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ oder mehr und einer hohen negativen Ladung von $-10 \mu\text{C/g}$ oder weniger ausgestattet werden.

[0039] Von dem so erhaltenen Magnetitpulver wird angenommen, daß es winzige Unregelmäßigkeiten an den Teilchenoberflächen hat, was eine hohe Fließfähigkeit sicherstellt, wie sie durch ein Drehröhrmoment von 0,016 kg·m oder weniger angezeigt wird,

wenn 100 ml Pulver in einer Mischkammer gerührt wird (entspricht der Absorptionsmeßmischkammer, definiert in JIS k6221-1982, die von Flontec verfügbar ist).

[0040] Solche Teilchen, die mit mindestens einem aus Siliconen und Kupplungsmitteln zum Zweck der Verringerung des adsorbierten Feuchtigkeitsgehalt behandelt wurden, zeigen bessere Umgebungsstabilität, was durch den adsorbierten Feuchtigkeitsgehalt von 0,4 % oder weniger angezeigt wird.

[0041] Diese Teilchen sind auch industriell vorteilhaft dadurch, daß sie eine bessere Filtrierbarkeit haben als solche, die nicht mit Silica beschichtet sind, da hydratisiertes Alumina und kolloidales Silica während des Herstellungsverfahrens heterogen aggregieren.

[0042] Magnetitpulver der vorliegenden Erfindung, das wie oben charakterisiert ist, ist zur Verwendung in elektrophotographischen magnetischen Tonern und Harzdispergierten Trägern nützlich.

BEISPIELE

[0043] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie jedoch zu beschränken. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Testverfahren sind wie folgt.

[0044] Der elektrische Widerstand des Pulvers wurde mit 5,0 g Magnetitteilchen unter einem Druck von 220 kg/cm² mit einem LCR-Meßgerät (4261A, erhältlich von YHP) bestimmt und unter Berücksichtigung der Dicke infolge der Packung des Teilchenpulvers korrigiert.

[0045] Die elektrische Ladung des Pulvers wurde mit einem Gemisch aus Magnetitpulver und reduziertem Eisenpulver (TEFV200/300, erhältlich von Powdertec) mit einem Abblaspulverladungsmeßgerät (TB-200, erhältlich von Toshiba Chemical) bestimmt.

[0046] Als Kennzeichen der Fließfähigkeit bzw. Rieselbarkeit des Pulvers wurde das Drehrührmoment mit 100 ml Pulver, das in einer Mischkammer (entspricht der Absorptionsmeßmischkammer, definiert in JIS K6221-1982, erhältlich von Flontec), gerührt wurde, bestimmt.

[0047] Ein niedrigeres Rührdrehmoment ist eine Angabe für eine bessere Fließfähigkeit.

[0048] Der Feuchtigkeitsgehalt im Pulver wurde als Gew.% bei 100°C unter Verwendung eines Hiranuma-Mikrofeuchtigkeitsmeßgeräts, Modell AQ-6 (erhältlich von Hiranuma Sangyo) auf der Basis des coulometrischen Karl Fischer-Titrationsverfahrens bestimmt.

[0049] Für einen Trennungstest durch Ultraschalldispersion von Silica wird Wasser mit pH 10 zugesetzt, um mit 10 g Pigmenten 80 ml Lösung zu bilden, für 20 Minuten für einen Ultraschallhomogenisator UH-8-3A, 19 kHz, erhältlich von Ultrasonic Industry, behandelt. Dann werden die Magnetitteilchen aggregiert und an einem Magneten präzipitiert und der Überstand wird dekantiert. Das restliche Pigment wird abfiltriert und das Filtrat wird getrocknet, dann wird die Menge an Silica nach Ultraschalldispersion im Vergleich zu der Menge vor Ultraschalldispersion durch fluoreszierende Röntgenstrahlen bestimmt.

[0050] Zum Filtrationstest werden 200 ml der behandelten Lösung mit 40°C unter einem Vakuum von 400 mmHg durch Filterpapier 5C an einem Buchnertrichter mit einem Durchmesser von 110 mm filtriert, um die Zeit zu bestimmen, bis die Lösung auf dem Trichter verschwindet.

BEISPIEL 1

[0051] Magnetitteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,26 µm, die 0,80 Gew.% Silica darin enthalten, wurden mit 200 g/l aufgeschlämmt. Nachdem der pH der Aufschlämmung bei Raumtemperatur auf pH 11 eingestellt worden war, wurde der pH allmählich durch Zusatz einer Natriumaluminat-Lösung mit 0,5 Gew.% , ausgedrückt als Alumina, auf der Basis des Magnetitgewichts, auf 6 gesenkt, um die Oberflächen der Magnetitteilchen mit einem hydratisierten Aluminat zu bedecken. Anschließend wurde kolloidales Silica SI-50, erhältlich von Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. (Teilchendurchmesser 19 bis 30 µm) mit 6 Gew.%, ausgedrückt als Silica, bezogen auf das Magnetitgewicht, zugesetzt. Die verbleibende Lösung wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und nach einem Standardverfahren homogenisiert. Mit dem resultierenden Magnetitpulver wurde die Silicaabtrennung durch Ultraschalldispersion, der elektrische Widerstand, die elektrische Ladung, der Feuchtigkeitsgehalt und das Pulverdrehmoment bestimmt. Die Meßresultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Resultate zeigten keine Silicaabtrennung, hohen elektrischen Widerstand, hohe negative Ladung und ein niedriges Pulverdrehmoment.

BEISPIEL 2

[0052] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß das kolloidale Silica durch kolloidales Silica SI-550, erhältlich von Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. (Teilchendurchmesser 4 bis 6 µm) mit 2,5 Gew.%, ausgedrückt als Silica, auf der Basis des Magnetitgewichts ersetzt wurde. Meßresultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Resultate zeigen eine geringere Abtrennung von Silica, einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe negative Ladung und ein niedriges Pulverdrehmoment.

BEISPIEL 3

[0053] Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß Aluminasol-520, erhältlich von Nissin Chemical Industries, Ltd. als hydratisiertes Alumina mit 0,5 Gew.%, ausgedrückt als Alumina, auf der Basis des Magnetitgewichts zugesetzt wurde. Meßresultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Resultate zeigen eine geringere Abtrennung von Silica, einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe negative Ladung und ein niedriges Pulverdrehmoment.

BEISPIEL 4

[0054] Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß 0,2 Gew.% einer Siliconemulsion zu der Aufschlämmung, nachdem sie wie in Beispiel 2 behandelt worden war, gegeben wurde. Meßresultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Resultate zeigen eine geringere Abtrennung von Silica, einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe negative Ladung, ein niedriges Pulverdrehmoment und einen niedrigen Feuchtigkeitsgehalt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0055] Teilchen wurden weder mit Aluminium noch mit einem kolloidalen Silica bedeckt. Die Meßresultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Resultate zeigen einen niedrigen elektrischen Widerstand und eine ungenügende negative Ladung.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0056] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß die Teilchen nicht mit hydratisiertem Alumina bedeckt waren. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Kolloidales Silica wurde durch Ultraschalldispersion abgetrennt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0057] Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß das kolloidale Silica in Beispiel 2 durch Natriumsilicat ersetzt wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Nur 1,6 % des Silicas wurde adsorbiert und der elektrische Widerstand war nicht hoch. Der Filtrationszeitraum war extrem lang, d.h. 570 Sekunden.

TABELLE 1

	Elektrischer Widerstand $\Omega \cdot \text{cm}$	Elektrische Ladung $\mu\text{C/g}$	Pulverdreh- moment $\text{kg} \cdot \text{m}$	Feuchtig- keitsgehalt %	Adsorbiertes Silica %	Abgetrenntes Silica %	Filtrations- zeitraum s
Bsp. 1	$1,3 \times 10^7$	-40	0,014	0,36	5,9	0	90
Bsp. 2	$3,1 \times 10^7$	-53	0,014	0,42	2,5	0,1	80
Bsp. 3	$7,8 \times 10^6$	-52	0,014	0,33	2,5	0,1	85
Bsp. 4	$2,3 \times 10^6$	-60	0,013	0,26	2,5	0,1	83
Vgl.-bsp. 1	$1,8 \times 10^4$	-5	0,021	0,22	-	-	165
Vgl.-bsp. 2	$1,4 \times 10^6$	-42	0,014	0,35	5,8	5,5	300
Vgl.-bsp. 3	$8,8 \times 10^4$	-12	0,017	0,29	1,6	0,1	570

Patentansprüche

Ansprüche 1 bis 5 in einem harzdispergierten Träger.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

1. Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche der Magnetitteilchen mit einer ersten Schicht bedeckt ist, die hydratisiertes Alumina oder ein Aluminasol enthält, und die Oberfläche der ersten Schicht ist ferner mit einer zweiten Schicht aus Silicateilchen bedeckt, die aus kolloidalem Silica erhalten wurden.

2. Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische Widerstand eines Pulvers, das aus den Magnetitteilchen besteht, $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ oder mehr beträgt.

3. Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Ladung eines Pulvers, das aus den Magnetitteilchen besteht, $-10 \mu\text{C/g}$ oder weniger beträgt.

4. Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rührdrehmoment eines Pulvers, das aus den Magnetitteilchen besteht, $0,016 \text{ kg} \cdot \text{m}$ oder weniger beträgt.

5. Oberflächenmodifizierte Magnetitteilchen gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der zweiten Schicht mit einer Schicht aus Siliconöl und/oder Kupplungsmittel bedeckt ist, so dass der adsorbierte Feuchtigkeitsgehalt 0,4 % oder weniger beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Magnetitteilchen, das die Aufschlämmung von Magnetitteilchen mit Wasser, die anschliessende Zugabe eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes oder Aluminasols in einer Menge von 0,1–3 Gew.%, ausgedrückt als Alumina, zur Einstellung des pH-Werts auf 6–7, und weiterhin die Zugabe von kolloidalem Silica in einer Menge von 0,5–10 Gew.%, ausgedrückt als Silica, zur Einstellung des pH-Werts auf 6–7, gefolgt von Filtration, Waschen und Trocknen, umfasst.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, das ferner die Bedeckung der Teilchenoberflächen mit einem Siliconöl und/oder Kupplungsmittel umfasst, nachdem das kolloidale Silica zur Einstellung des pH-Werts zugegeben wurde.

8. Verwendung der oberflächenmodifizierten magnetischen Teilchen gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 in einem elektrofotografischen magnetischen Toner.

9. Verwendung der oberflächenmodifizierten magnetischen Teilchen gemäss mindestens einem der