

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 739**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)

G03G 9/08 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

G03G 9/097 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2009 PCT/JP2009/063494**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2010 WO10038538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009 E 09817575 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2357157**

54 Título: **Partículas finas de sílice hidrófobas y composición para tóner electrofotográfico**

30 Prioridad:

01.10.2008 JP 2008256383

02.02.2009 JP 2009021539

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.09.2020

73 Titular/es:

**NIPPON AEROSIL CO., LTD. (100.0%)
3-1 Nishi-shinjuku 2-chome Shinjuku-ku
Tokyo 163-0913, JP**

72 Inventor/es:

**KANEEDA, MASANOBU y
INOUE, AKIRA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 784 739 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas finas de sílice hidrófobas y composición para tóner electrofotográfico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a micropartículas de sílice hidrófobas añadidas a materiales a base de polvo tales como pintura en polvo, tóner electrofotográfico y productos cosméticos, y a una composición para tóner electrofotográfico que utiliza las micropartículas de sílice hidrófobas.

10

Antecedentes de la invención

Se han usado de manera amplia micropartículas como agente para mejorar la fluidez del tóner o agente para ajustar la sensibilidad electroestática en electrofotografía usada por una fotocopiadora, una impresora láser, un papel facsímil normal, y similares, mejorándose las micropartículas en la sensibilidad electroestática y la hidrofobicidad tratando la superficie de polvos de óxidos inorgánicos tales como polvos finos de sílice, titanía y alúmina con materia orgánica.

15

De manera convencional, se ha usado más generalmente polvo de sílice del método en fase gaseosa (es decir, polvo de sílice que se produce mediante un método seco) entre los polvos de óxidos inorgánicos usados para el uso anterior, ya que las partículas de sílice tienen un tamaño de partícula primario pequeño y se espera que ejerzan un excelente rendimiento como aditivo externo de tóner con respecto al control de sensibilidad electroestática e hidrofobización por su tratamiento de superficie (véanse, por ejemplo, los siguientes documentos PLT 1 a 3).

20

Sin embargo, debido a que las partículas de sílice del método en fase gaseosa tienen un tamaño de partícula primario pequeño, las partículas de sílice forman fácilmente una partícula agregada debido a la agregación y una partícula aglomerada debido a la aglomeración. El tamaño de la partícula aglomerada es habitualmente de desde 10 μm hasta 200 μm o más. Cuando las partículas de sílice del método en fase gaseosa se someten a tratamiento de superficie, se forman fácilmente partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 10 μm o más.

25

30

Durante una etapa de dispersión en tóner, tales partículas aglomeradas se someten a una fuerte fuerza de fricción para desensamblarse, lo que da como resultado dispersión en el tóner. Las partículas de sílice del método en fase gaseosa que se añaden de manera externa como agente de fluidización para tóner tienen preferiblemente un tamaño de partícula primario promedio de 100 nm o menos, y, de manera particularmente preferible, 50 nm o menos para presentar un efecto excelente. Sin embargo, si las partículas de sílice del método en fase gaseosa incluyen grandes miembros aglomerados formados por una fuerte fuerza de cohesión, las partículas de sílice presentan mala dispersibilidad en el tóner y se desprenden fácilmente además del tóner. Como resultado, las superficies de las partículas de tóner se recubren insuficientemente con micropartículas de sílice. Por consiguiente, las partículas de sílice tienen mejor eficacia en conferir fluidez al tóner, en comparación con partículas de sílice que tienen el tamaño de partícula idéntico y menos partículas aglomeradas. Además, la deposición de las partículas aglomeradas desprendidas en un tambor fotoconductor provoca que aparezca un punto blanco en el papel, que es responsable de una imagen defectuosa.

35

40

El documento PLT 4 divulga "micropartículas de sílice obtenidas por combustión de compuesto de silicio, en el que el tamaño de partícula promedio de las micropartículas es de 0,05 μm o más y menos de 0,1 μm ; un gradiente n de una distribución de tamaños de partícula representada por el diagrama de Rosin-Rammler es de 2 o más; y las micropartículas no contienen partículas fusionadas que tengan un tamaño de 1 μm o más que se determina mediante un método de dispersión de difracción láser". Estas micropartículas de sílice tienen mala dispersibilidad y fluidez en el tóner porque, aunque estas micropartículas pueden impedir que se entierren en partículas de tóner, las micropartículas forman partículas aglomeradas durante un procedimiento de llevar a cabo un tratamiento de superficie tal como hidrofobización combinando un agente de tratamiento de superficie con las micropartículas de sílice.

45

50

Lista de referencias

55

Bibliografía de patentes

PLT 1: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2004-145325

60

PLT 2: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2006-99006

PLT 3: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2007-34224

PLT 4: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2006-206414

65

El documento EP 0 860 478 A1 describe el tratamiento de partículas finas de óxidos metálicos que tienen un área de

superficie específica de 5 a 500 m²/g con un agente de acoplamiento de silano y luego el tratamiento posterior de las partículas finas con un organopolisiloxano terminado en grupo reactivo.

5 El documento WO 2006/045012 A2 describe un método de preparación de partículas de sílice hidrófobas que comprende (a) proporcionar una dispersión acuosa de sílice coloidal que comprende aproximadamente el 5-70% en peso de partículas de sílice que tienen un tamaño de partícula global promedio de aproximadamente 10-1000 nm, en el que las partículas de sílice comprenden grupos silanol en la superficie, (b) combinar la dispersión de sílice con aproximadamente 3-75 μmoles/m² (basándose en el área de superficie BET de la sílice) de un agente de tratamiento de sililamina y opcionalmente con otros componentes para proporcionar una mezcla de reacción, en el que la mezcla de reacción tiene un pH de aproximadamente 7 o más, y comprende no más de aproximadamente el 50% en peso de un disolvente orgánico, y (c) secar la dispersión para proporcionar partículas de sílice hidrófobas.

15 El documento US 5 900 315 A describe un óxido metálico modificado con carga que incluye un óxido metálico tratado con un silazano cíclico y opcionalmente un segundo agente de tratamiento para conferir hidrofobicidad.

20 El documento EP 1 502 933 A2 describe partículas finas inorgánicas hidrófobas caracterizadas porque son una mezcla de al menos partículas finas inorgánicas de diámetro de partícula pequeño que tienen un diámetro de partícula primario promedio de 5 a 25 nm y que tienen un diámetro de partícula de pico máximo de 20 nm o menos y partículas finas inorgánicas de diámetro de partícula grande que tienen un diámetro de partícula primario promedio que es de 1,5 a 100 veces el diámetro de partícula primario promedio de las partículas finas inorgánicas de diámetro de partícula pequeño.

25 El documento EP 1 204 006 A1 describe un aditivo externo para un tóner, que tiene un diámetro de partícula promedio no mayor de 100 nm e incluye un material particulado inorgánico, en el que está presente un agente de hidrofobización en el material particulado inorgánico.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar micropartículas de sílice que tengan un tamaño de partícula primario fino adecuado como aditivo externo de tóner, sin incluir las micropartículas partículas aglomeradas voluminosas y siendo capaces de reducir el desprendimiento del tóner.

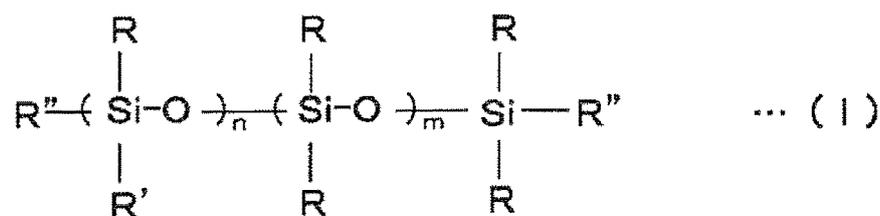
Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición para tóner electrofotográfico que utiliza estas micropartículas de sílice.

Sumario de la invención

35 Como resultado de la intensa investigación para resolver el problema anterior, los presentes inventores han encontrado que las micropartículas de sílice hidrófobas pueden producirse controlando el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice del método en fase gaseosa, y ajustando la razón de las partículas aglomeradas de las micropartículas de sílice hidrófobas para todas las micropartículas de sílice hidrófobas producidas mediante hidrofobización específica para las micropartículas de sílice del método en fase gaseosa anteriores, sin tener las micropartículas ningún problema de desprendimiento del tóner, que tienen eficacia superior para conferir dispersibilidad uniforme en el tóner y fluidez, e impedir que se produzca un punto blanco en una imagen impresa, y siendo las micropartículas adecuadas como un aditivo externo de tóner. Entonces, los inventores han completado la presente invención.

45 Las micropartículas de sílice hidrófobas según la presente invención pueden obtenerse por hidrofobización de micropartículas de sílice hidrófilas que tienen un tamaño de partícula primario promedio de 30 a 100 nm producidas por un método en fase gaseosa,

50 en las que se usa (1) hexametildisilazano o (2) organopolisiloxano para la hidrofobización y se pulveriza bajo una atmósfera de nitrógeno, representando el organopolisiloxano (2) por la fórmula general (I):



55 en la que R y R' representan hidrógeno, alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o arilo;

R'' representa alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o hidroxilo, o representa un enlace que forma siloxano cíclico representando un átomo de oxígeno junto con ambos R'';

n y m representan cada uno un número entero de 0 o más cuando el total de n y m es 2 o más;

R' es diferente de R, y R' y R", o R y R" pueden ser iguales o diferentes; y

5 cinco R se refieren al mismo R, y dos R" pueden ser iguales o diferentes, y

10 en las que el contenido de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 1,5 µm o más para todas las micropartículas de sílice hidrófobas es de menos del 8% cuando se usa hexametildisilazano (1) para la hidrofobización, y es de menos del 12% cuando se usa el organopolisiloxano (2) para la hidrofobización, determinándose el tamaño de partícula por una medición de tamaño de partícula basada en volumen usando difracción láser.

15 La composición para tóner electrofotográfico incluye micropartículas de sílice hidrófobas según la presente invención, en la que las micropartículas se añaden de manera externa a la composición.

20 Las micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención se producen usando hexametildisilazano u organopolisiloxano representado por la fórmula general (I) (a continuación en el presente documento, también denominado organopolisiloxano (I)) por hidrofobización de micropartículas de sílice hidrófilas que tienen un tamaño de partícula primario promedio de 30 a 100 nm, es decir, las micropartículas de sílice hidrófilas incluyen partículas primarias muy finas, producidas por un método en fase gaseosa, y una razón de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 1,5 µm o más para todas las micropartículas de sílice hidrófobas es menor de un valor predeterminado determinado mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen usando difracción láser. El hexametildisilazano u organopolisiloxano se pulveriza bajo una atmósfera de nitrógeno. Además, las micropartículas apenas incluyen partículas aglomeradas voluminosas. Estas micropartículas de sílice tienen dispersibilidad uniforme superior en el tóner y pueden ejercer de manera eficaz un efecto de mejora de la fluidez intrínseca de las micropartículas de sílice. Además, debido a que estas micropartículas de sílice no se desprenden del tóner, las micropartículas pueden impedir que se produzca un punto blanco en una imagen impresa.

30 Las micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención son extremadamente útiles como micropartículas de sílice que se añaden a materiales a base de polvo tales como pintura en polvo, tóner electrofotográfico y productos cosméticos para mejorar la fluidez, para impedir el apelmazamiento, y para ajustar la sensibilidad electrostática, etc.

35 La composición para tóner electrofotográfico según la presente invención incluye micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención, que se añade de manera externa, y la composición es superior en fluidez y no provoca fácilmente un defecto de imagen tal como una imagen con un punto blanco.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 muestra una distribución de tamaños de partícula de las micropartículas de sílice del ejemplo comparativo 4 determinándola usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen de la partícula.

45 La figura 2 muestra una distribución de tamaños de partícula de las micropartículas de sílice del ejemplo comparativo 8 determinándola usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen de la partícula.

Descripción detallada

50 A continuación en el presente documento, se ilustran en detalle realizaciones de micropartículas de sílice hidrófobas y composición para tóner electrofotográfico según la presente invención.

[Micropartículas de sílice hidrófobas]

55 Las micropartículas de sílice hidrófobas según la presente invención se caracterizan porque las micropartículas de sílice hidrófobas se producen usando hexametildisilazano u organopolisiloxano (I) llevando a cabo la hidrofobización de micropartículas de sílice hidrófilas que tienen un tamaño de partícula primario promedio de desde 30 hasta 100 nm producidas mediante un método en fase gaseosa, y que la razón de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 1,5 µm o más es menor que un valor predeterminado determinándola usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen de la partícula. El hexametildisilazano u organopolisiloxano se pulveriza bajo una atmósfera de nitrógeno.

<Micropartículas de sílice hidrófilas producidas mediante un método en fase gaseosa>

65 Las micropartículas de sílice hidrófilas producidas mediante un método en fase gaseosa se denominan sílice de método seco, los ejemplos del método de fabricación pueden incluir, pero no se limitan a, métodos que utilizan una

reacción de hidrólisis por llama de compuesto de silicio, una reacción de oxidación mediante un método de combustión por llama, o una combinación de los mismos. Entre ellas, se usan preferiblemente las micropartículas de sílice del método en fase gaseosa producidas por el método de hidrólisis por llama. Los ejemplos de micropartículas de sílice disponibles comercialmente preferibles incluyen "AEROSIL" fabricado por NIPPON AEROSIL CO., LTD., o Evonik Degussa Japan Co., Ltd., "CAB-O-SIL" fabricado por Cabot Corporation, "HDK" fabricado por WACKER ASAHIKASEI SILICONE CO., LTD., y "REOLOSEAL" fabricado por TOKUYAMA Corporation.

Un método para fabricar micropartículas de sílice del método en fase gaseosa utilizando un método de hidrólisis por llama incluye: alimentar gas de compuesto de silicio tal como tetracloruro de silicio como material de fuente, junto con un gas inerte en una cámara de combustión que tiene un quemador de combustión; combinándolo con hidrógeno y aire para producir un gas mixto que tiene una razón predeterminada; y someter a combustión este gas mixto en una cámara de reacción a de 1.000 a 3.000°C para generar micropartículas de sílice. Las micropartículas de sílice se recogen con un filtro después del enfriamiento. Puede hacerse referencia a un método de fabricación detallado que utiliza un método de hidrólisis por llama en los métodos dados a conocer en las respectivas publicaciones de patentes alemanas n.º 974.793, n.º 974.974 y n.º 909.339.

El método de combustión por llama incluye: realizar, en llama, craqueo por combustión de alquilsilano, alcoxisilano, y/o una parte de un producto de condensación por hidrólisis del mismo. Es decir, el alquilsilano, alcoxisilano y/o la parte del producto de condensación por hidrólisis del mismo se calientan y se evaporan, y se fabrican para combinarse con una corriente de gas inerte o para pulverizarse. El gas resultante se alimenta en una llama tal como llama oxhídrica, y se fabrica para someterse a craqueo por combustión en esta llama.

Los ejemplos del compuesto de silicio que se usa como material de fuente para micropartículas de sílice del método en fase gaseosa incluyen diversos compuestos inorgánicos de silicio y compuestos orgánicos de silicio. Los ejemplos específicos incluyen compuestos inorgánicos de silicio tales como tetracloruro de silicio, tricloruro de silicio y dicloruro de silicio, y compuestos orgánicos de silicio tales como siloxano, por ejemplo, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexametildisiloxano y octametiltrisiloxano, alcoxisilano tal como metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, etiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, metiltributoxisilano, dietildipropoxisilano y trimetilbutoxisilano, tetrametilsilano, dietilsilano, hexametildisilazano, y oligómeros o polímeros de los mismos.

Si es necesario, el compuesto de silicio se purifica por destilación, etc., y luego se calienta y se evapora. El compuesto resultante se combina con una corriente de gas inerte tal como una corriente de gas nitrógeno, y la mezcla puede alimentarse a la llama. El compuesto de silicio puede atomizarse para alimentarlo a la llama. La llama puede ser llama oxhídrica. Para formar la llama, puede usarse un gas inflamable como el gas metano como gas portador. Como este gas portador, puede usarse cualquiera de los gases a menos que el gas deje residuos, y no hay ninguna limitación particular.

Las micropartículas de sílice generadas por hidrólisis o craqueo por combustión del compuesto de silicio pueden recogerse mediante un método conocido tal como un filtro de manga y un ciclón.

Tales micropartículas de sílice del método en fase gaseosa pueden usarse solas, o en una combinación de dos o más clases.

<Tamaño de partícula primario promedio>

En la presente invención, las micropartículas de sílice hidrófilas que se obtienen mediante un método en fase gaseosa y se someten a hidrofobización tienen un tamaño de partícula primario promedio de desde 30 hasta 100 nm. Cuando el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice hidrófilas es más de 100 nm, la dispersibilidad de las micropartículas de sílice hidrófobas resultantes en el tóner es mala, así como el efecto de mejora de la fluidez es inferior. Cuando el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice del método en fase gaseosa es de menos de 20 nm, las micropartículas se agregan fácilmente, de manera que no son preferibles debido a un alto porcentaje de las partículas agregadas.

Desde un aspecto del efecto de conferir fluidez, en particular, el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice hidrófilas es preferiblemente de 50 nm o menos, y, por ejemplo, 45 nm o menos.

Particularmente, desde un punto de vista del porcentaje de las partículas agregadas, el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice hidrófilas es de 30 nm o más.

Tal como se describe en la sección de los siguientes ejemplos, cabe destacar que el tamaño de partícula primario promedio de micropartículas de sílice hidrófilas según la presente invención se determina mediante una observación con un microscopio electrónico de transmisión.

<Área de superficie específica BET>

El área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas producidas mediante un método en fase gaseosa depende en gran medida del tamaño de partícula primario promedio. El área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas que se someten a hidrofobización es preferiblemente de 10 a 120 m²/g, y además preferiblemente de 15 a 90 m²/g. Cuando el área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas es demasiado pequeña, la dispersibilidad de las micropartículas de sílice hidrófobas resultantes en el tóner es mala, así como el efecto de mejora de la fluidez es inferior. Las micropartículas de sílice del método en fase gaseosa que tienen un área de superficie específica BET demasiado grande se aglomeran fácilmente después de la molienda, y no es preferible debido a que la fuerza de cohesión es fuerte.

Particularmente, desde un aspecto del efecto de conferir fluidez, el área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas es preferiblemente de 25 a 90 m²/g.

Tal como se describe en la sección de los siguientes ejemplos, el área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas según la presente invención se determina mediante un método BET.

<Hidrofobización>

Las micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención se producen sometiendo micropartículas de sílice hidrófilas que tienen el tamaño de partícula primario promedio anterior preparadas mediante un método en fase gaseosa a hidrofobización usando hexametildisilazano o polisiloxano (I).

Los ejemplos de un método para la hidrofobización de las micropartículas de sílice incluyen, por ejemplo, un método que usa un agente de acoplamiento de silano y un aceite de silicona tal como se divulga en la patente japonesa n.º 3229174, un método que usa silano organohalogenado tal como se divulga en la publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º 61-50882, un método que usa organopolisiloxano tal como se divulga en la publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º 57-2641, un método que usa un oligómero de siloxano tal como se divulga en la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 62-171913, y similares.

Las micropartículas de sílice que se someten a hidrofobización usando hexametildisilazano tienen alta hidrofobicidad y un efecto superior de conferir fluidez en el tóner. Las micropartículas de sílice que se someten a hidrofobización usando organopolisiloxano (I) tienen alta hidrofobicidad y un efecto superior de conferir fluidez en el tóner, y poseen además un efecto de limpieza de la superficie de un tambor fotoconductor usando organopolisiloxano (I) que se adsorbe.

<Hidrofobización usando hexametildisilazano>

La hidrofobización usando hexametildisilazano se lleva a cabo específicamente de la siguiente manera.

En primer lugar, 100 partes en peso de un polvo de sílice del método en fase gaseosa que tiene un tamaño de partícula primario promedio de desde 30 hasta 100 nm se añaden a un envase de reacción, y de 0,1 a 20 partes en peso de agua y de 0,5 a 30 partes en peso de hexametildisilazano se pulverizan bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla de reacción se agita a de 50 a 250°C durante de 0,5 a 3 horas, y se agita adicionalmente a de 140 a 250°C durante de 0,5 a 3 horas bajo flujo de ventilación de nitrógeno hasta sequedad. Las micropartículas de sílice hidrofobizadas se obtienen enfriando esta mezcla.

La cantidad de agua y hexametildisilazano usada para la hidrofobización de 100 partes en peso de las micropartículas de sílice hidrófilas puede ser preferiblemente una cantidad calculada mediante la siguiente ecuación para el área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas que van a someterse a hidrofobización.

Hexametildisilazano (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m²/g)/H_A, en la que H_A es preferiblemente de 3 a 30, y particularmente 5.

Agua (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m²/g)/W, en la W es preferiblemente de 5 a 200, y particularmente 18.

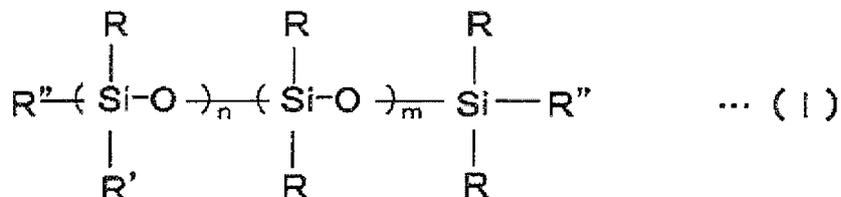
Cuando el uso de hexametildisilazano excede el intervalo anterior, un producto después de la hidrofobización acumula más aglomerados. Cuando el uso es menor, puede que no se confiera la hidrofobicidad suficiente como aditivo externo de tóner. Además, si el uso de agua es grande, los aglomerados se acumulan más, de manera que no puede obtenerse suficiente hidrofobicidad. Cuando el uso de agua es menor, la reacción de hexametildisilazano con la superficie de la sílice avanza de manera insuficiente y, por tanto, no puede obtenerse la hidrofobicidad suficiente.

Además, el hexametildisilazano y el agua pueden pulverizarse individualmente, o pueden pulverizarse diluyéndolos en un disolvente tal como alcohol. Además, pueden pulverizarse simultáneamente disolviendo tanto hexametildisilazano como agua en dicho disolvente.

En la presente invención, debido a la hidrofobización usando tal hexametildisilazano, el factor de hidrofobicidad de las micropartículas de sílice es preferiblemente del 95% o más, y de manera particularmente preferible del 97% o más determinado mediante un método descrito en la sección de los siguientes ejemplos.

<Hidrofobización usando polisiloxano (I)>

El polisiloxano (I) de la presente invención se representa mediante la siguiente fórmula general (I):



En la fórmula general (I), R y R' representan hidrógeno, alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o arilo.

R'' representa alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o hidroxilo, o representa un enlace que forma siloxano cíclico representando un átomo de oxígeno junto con ambos R''. n y m representan cada uno un número entero de 0 o más cuando el total de n y m es 2 o más. Además, R' es diferente de R, y R' y R'', o R y R'' pueden ser iguales o diferentes. En la fórmula, cinco R se refieren al mismo R, y dos R'' pueden ser iguales o diferentes.

En la fórmula general (I), los ejemplos de arilo representado por R o R' incluyen fenilo, toluilo, xililo, naftilo, y similares. Entre ellos, es preferible fenilo.

El alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 representado por R, R' o R'' y arilo representado por R o R' puede tener uno o dos o más sustituyentes. En este caso, los ejemplos de los sustituyentes incluyen alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 4, fenilo, toluilo, xililo, naftilo, y similares.

En particular, metilo, etilo o propilo es preferible como R.

Además, hidrógeno, metilo o fenilo es particularmente preferible como R'.

Además, metilo o hidroxilo es particularmente preferible como R''.

n y m representan cada uno un número entero de 0 o más, y $n + m \geq 2$.

n es de manera particularmente preferible de 0 a 800, y m es particularmente preferible de 0 a 1.000. El total de n y m es preferiblemente de 10 a 1.000.

Además, el peso molecular de polisiloxano (I) es de manera particularmente preferible entre 1.000 y 100.000.

En la presente invención, polisiloxano (I) puede usarse solo, o dos o más clases del mismo pueden combinarse para usarse en cualquier razón.

Tal hidrofobización usando organopolisiloxano (I) puede llevarse a cabo específicamente de la siguiente manera.

En primer lugar, 100 partes en peso de polvo de sílice del método en fase gaseosa que tiene un tamaño de partícula primario promedio de 20 a 100 nm se añade a un envase de reacción, y de 0,5 a 30 partes en peso de organopolisiloxano (I) se pulverizan bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla de reacción se agita bajo flujo de ventilación de nitrógeno a de 220 a 380°C durante de 0,5 a 3 horas, y luego se hace reaccionar organopolisiloxano con la superficie de las micropartículas de sílice. Luego, pueden obtenerse micropartículas de sílice hidrófobas enfriando la mezcla.

En tal hidrofobización, la cantidad de organopolisiloxano (I) usada para la hidrofobización de 100 partes en peso de las micropartículas de sílice hidrófilas puede ser preferiblemente una cantidad calculada mediante la siguiente ecuación para el área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice hidrófilas que van a someterse a hidrofobización.

Organopolisiloxano (I) (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m^2/g)/ H_B , en la que H_B es preferiblemente de 2 a 20, y particularmente 8.

Cuando el uso de organopolisiloxano (I) excede el intervalo anterior, un producto tras la hidrofobización acumula más aglomerados. Cuando el uso es menor, no puede conferirse la hidrofobicidad suficiente como aditivo externo de

tóner.

Además, el organopolisiloxano (I) puede pulverizarse solo a las micropartículas de sílice hidrófilas. Sin embargo, cuando la viscosidad es alta, el organopolisiloxano (I) puede disolverse en un disolvente orgánico volátil tal como hexano o tolueno para tener una concentración de aproximadamente el 1 al 90% en peso, y luego puede pulverizarse.

En la presente invención, debido a la hidrofobización usando tal organopolisiloxano (I), la razón de hidrofobicidad de las micropartículas de sílice es preferiblemente del 97% o más, y particularmente del 99% o más determinada mediante un método descrito en la sección de los siguientes ejemplos.

<Razón de partículas aglomeradas>

Para las micropartículas de sílice hidrófobas producidas mediante hidrofobización usando hexametildisilazano según la presente invención, la razón de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de 1,5 μm o más (a continuación en el presente documento también denominada "razón de partículas aglomeradas por difracción láser") es menos del 8% determinada usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen de la partícula. Por ejemplo, un diagrama de difracción obtenido en la medición de tamaño de partícula basada en volumen de las partículas mediante difracción láser tal como se muestra en la figura 1 demuestra que la razón de distribución de las partículas aglomeradas que tienen un tamaño de 1,5 μm o más es menos del 8%.

Cuando esta razón de partículas aglomeradas por difracción láser es alta, una gran cantidad de las partículas aglomeradas grandes resultantes provoca mala dispersibilidad uniforme en el tóner, y no produce mejor fluidez ni mejor calidad de imágenes impresas con menos puntos blancos. La razón de partículas aglomeradas por difracción láser menor es preferible, y la razón es particularmente del 6% o menos, y lo más preferiblemente del 3% o menos.

En cambio, para las micropartículas de sílice hidrófobas producidas mediante hidrofobización usando polisiloxano (I), la razón de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de 1,5 μm o más es menos del 12% determinada usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen de la partícula. Por ejemplo, un diagrama de difracción obtenido en la medición de tamaño de partícula basado en volumen de las partículas mediante difracción láser tal como se muestra en la figura 2 demuestra que la razón de distribución de las partículas aglomeradas que tienen un tamaño de 1,5 μm o más es menos del 12%.

Cuando esta razón de partículas aglomeradas por difracción láser es alta, una cantidad mayor de las partículas aglomeradas grandes resultantes provoca mala dispersibilidad uniforme en el tóner, y no produce mejor fluidez ni mejor calidad de imágenes impresas con menos puntos blancos. La razón de partículas aglomeradas por difracción láser menor es preferible, y la razón es preferiblemente del 10% o menos, particularmente del 8% o menos, y lo más preferiblemente del 5% o menos.

Cabe destacar que esta razón de partículas aglomeradas por difracción láser se determina para una dispersión de etanol que incluye las micropartículas de sílice usando un contador de distribución de tamaños de partícula de tipo de difracción láser "LA920" fabricado por Horiba, Ltd., tal como se describe en la sección de los siguientes ejemplos.

Las micropartículas de sílice hidrófobas que tienen el tamaño de partículas aglomeradas por difracción láser anterior según la presente invención pueden producirse mediante el método que incluye: realizar hidrofobización, usando hexametildisilazano o polisiloxano (I), de las micropartículas de sílice hidrófilas fabricadas por el método en fase gaseosa anterior; moler posteriormente las micropartículas con un molino tal como un molino de púas o un molino de chorro; recoger sólo partículas finas realizando la clasificación usando una clasificación de tipo de flujo de aire; y repetir opcionalmente esta molienda y clasificación.

En esta ocasión, las partículas en bruto separadas por la clasificación se recirculan preferiblemente en la etapa de molienda desde un punto de vista de la eficacia de las etapas.

Para el uso de un molino que tiene un mecanismo para realizar simultáneamente la clasificación y la molienda o un molino en el que la etapa de clasificación está acoplada y para el caso en el que la clasificación se considera insuficiente, se coloca otro dispositivo de clasificación en el molino, de modo que puede llevarse a cabo preferiblemente una etapa de clasificación de alto nivel.

La hidrofobización anterior provoca la aglomeración de las micropartículas de sílice. Por consiguiente, la hidrofobización debe llevarse a cabo antes de este procedimiento de clasificación de molienda, y el procedimiento de clasificación de molienda descrito anteriormente pueden realizarse después de la hidrofobización.

[Composición para tóner electrofotográfico]

La composición para tóner electrofotográfico según la presente invención es aquella a la que se le añaden de manera externa las micropartículas de sílice hidrófobas anteriores de la presente invención. El componente y método de fabricación de la misma no tiene una limitación particular, y puede emplear componente y métodos conocidos.

La composición para tóner electrofotográfico contiene preferiblemente del 0,1 al 6,0% en peso de las micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención. Cuando el contenido de las micropartículas de sílice hidrófobas en composición para tóner electrofotográfico según la presente invención es de menos del 0,1% en peso, un efecto de mejora de la fluidez y un efecto de estabilización de la sensibilidad electrostática que resultan de la adición de estas micropartículas de sílice no puede lograrse suficientemente. Además, cuando el contenido de las micropartículas de sílice excede del 6,0% en peso, muchas de las micropartículas de sílice pueden desprenderse de la superficie del tóner, y realizarse solas, lo que da como resultado un problema con las imágenes y la resistencia a la limpieza.

El contenido de S (% en peso) de las micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención tal como se incluyen en la composición para tóner electrofotográfico depende del tamaño de partícula promedio de las partículas de tóner. Por ejemplo, de manera reciente, se han usado generalmente partículas de tóner que tienen un tamaño promedio de 5 a 9 μm . Estas partículas de tóner tienen preferiblemente un tamaño de $r/40 \leq S \leq r/7$, y tienen de manera particularmente preferible un valor de $S = r/20$ para un tamaño de partícula primario promedio, r (nm), de las micropartículas de sílice hidrófilas que se han usado para la fabricación de las micropartículas de sílice hidrófobas.

El tóner incluye generalmente una resina termoplástica, una pequeña cantidad de pigmento, un agente de control de carga, y otros agentes añadidos de manera externa. En la presente invención, si se formulan las micropartículas de sílice anteriores, otros componentes pueden utilizar micropartículas convencionales. El tóner puede ser o bien un tóner de un componente que incluye uno de componentes magnéticos y no magnéticos, o bien un tóner de dos componentes. Además, el tóner puede ser o bien un tóner cargado negativamente o bien un tóner cargado positivamente, y puede ser o bien un tóner monocromo o un tóner de color.

Para la composición para tóner electrofotográfico según la presente invención, sólo pueden añadirse de manera externa micropartículas de sílice hidrófobas de la presente invención, y, además, pueden añadirse de manera externa otras micropartículas de óxidos metálicos. Las micropartículas de sílice anteriores pueden usarse para combinarse con micropartículas cuyas superficies se modifican, siendo las micropartículas, por ejemplo, micropartículas de sílice secas, micropartículas de óxido de titanio secas y micropartículas de óxido de titanio húmedas adicionales.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describe más específicamente en referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos.

Además, el procedimiento de estimación para las micropartículas de sílice y la composición de tóner en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos es de la siguiente manera.

[Estimación de micropartículas de sílice]

<Tamaño de partícula primario promedio>

Se calculó el tamaño de partícula primario promedio midiendo el tamaño de partícula de 2.500 o más partículas seleccionadas de manera aleatoria de micropartículas de sílice analizando imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión, seguido por el tamaño de partícula total dividido entre el número de partículas.

<Área de superficie específica BET>

El área de superficie específica BET se determinó mediante un método BET.

<Razón de partículas aglomeradas por difracción láser>

Se realizó una determinación de las partículas aglomeradas con un contador de distribución de tamaños de partícula de tipo de difracción láser, "LA920", fabricado por Horiba, Ltd. Se usó etanol para un disolvente para la medición. Se usaron aproximadamente 0,2 g de micropartículas de sílice hidrófobas, y se sometieron a medición según un protocolo convencional para el dispositivo. Se realizaron las partículas de muestra para dispersarlas realizando sonicación que tenía una potencia de 30 W durante 5 minutos como tratamiento previo de medición. Se determinó la razón de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 1,5 μm o más por los resultados medidos de un tamaño de partícula volumétrico promedio mostrado en la figura 1.

<Factor de hidrofobicidad>

En primer lugar, se pesó 1 g de micropartículas de sílice hidrófobas y se colocó en un embudo de decantación de 200 ml, y se añadieron a las mismas 100 ml de agua pura. Se colocó una tapa y se agitó la mezcla con una mezcladora tubular durante 10 minutos. Después de agitar, se colocó la mezcla sin agitar durante 10 minutos. Después de colocar sin agitar, se retiraron del embudo de 20 a 30 ml de una fase inferior. Luego, se fraccionó la mezcla de la fase inferior en una célula de cuarzo de 10 mm. Se colocó la muestra en un colorímetro usando agua pura como blanco. Se midió la transmitancia de luz a una longitud de onda de 500 nm y se designó como el factor de hidrofobicidad.

[Evaluación de la composición de tóner]

<Ángulo de reposo>

Se determinó un ángulo de reposo de la composición de tóner con un dispositivo Powder Tester PT-S (fabricado por Hosokawa Micron Corporation). Se colocaron aproximadamente 20 g de partículas de tóner (muestra) en un tamiz que tenía un tamaño de malla de tamiz de 355 μm . La muestra de tóner que cayó por vibración se hizo pasar a través de un embudo. Se amontonó la muestra en una mesa redonda que tenía un diámetro de 8 cm, la mesa se colocó a unos 6,5 cm debajo de la punta del embudo. Se formó la muestra de tóner amontonada en forma de cono, y el ángulo lateral con respecto a la superficie horizontal de la muestra se denominó ángulo de reposo.

A medida que el ángulo de reposo medido de la composición de tóner se vuelve más pequeño, las partículas agregadas en las micropartículas de sílice se vuelven más pequeñas y tienen una fluidez superior.

En los ejemplos de la presente solicitud, cuando el ángulo de reposo es de 41° o menos, se determinó como que pasaba. Cuando el ángulo es de 39 grados o menos, se determinó como mejor.

<Procedimiento de evaluación I para una imagen que contiene puntos blancos>

Se cargó la composición de tóner en una fotocopidora disponible comercialmente, y se imprimieron imágenes de buena calidad con un cuadrado de 3 cm alimentando continuamente 1.000 hojas de papel. A continuación, se contó el número de puntos blancos que tenían un diámetro de 0,1 mm o más que aparecían en las imágenes. Luego, se calculó el número promedio por hoja de papel. Finalmente, cuando el número promedio de este punto blanco por imagen era 4 o menos, se determinó como que pasaba.

<Procedimiento de evaluación II para una imagen que contiene puntos blancos>

Se cargó la composición de tóner en una fotocopidora disponible comercialmente, y se imprimieron 10 imágenes de buena calidad que tenían un cuadrado de 3 cm por hoja de papel alimentando continuamente 1.000 hojas de papel de copia A4. A continuación, se contó el número de puntos blancos que tenían un diámetro de 0,2 mm o más que aparecían en la hoja de papel número 1.000. Luego, se calculó el número promedio por imagen. Finalmente, en los presentes ejemplos, cuando el número promedio de este punto blanco por imagen era 2 o menos, se determinó como que pasaba.

[Ejemplo 1]

Se usó AEROSIL®90, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 90 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 20 nm) como micropartículas de sílice del método en fase gaseosa. Se sometieron estas micropartículas de sílice del método en fase gaseosa a hidrofobización en las siguientes condiciones, y luego se sometieron adicionalmente a molienda y clasificación en las siguientes condiciones. Después de esto, se obtuvieron micropartículas de sílice que tenían el tamaño de partícula primario promedio y la razón de partículas agregadas por difracción láser mostradas en la tabla 1.

<Hidrofobización>

A un envase de reacción se añadieron 100 partes en peso de micropartículas de sílice del método en fase gaseosa, y 5 partes en peso de agua y 18 partes en peso de hexametildisilazano se pulverizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Se agitó esta mezcla de reacción a 150°C durante 2 horas, y se agitó adicionalmente a 220°C durante 2 horas bajo flujo de ventilación de nitrógeno hasta sequedad. Se enfrió la mezcla para proporcionar micropartículas de sílice hidrofobizadas.

<Procedimiento de clasificación de molienda>

Se realizó el procedimiento de clasificación de molienda usando un molino de chorro contador (fabricado por Hosokawa Micron Corporation) como molino y un dispositivo Turboplex1000 ATP (fabricado por Hosokawa Micron Corporation) como dispositivo de clasificación. Los polvos en bruto separados se hicieron pasar a través de una tubería, se recircularon de manera continua en el molino de chorro, y se sometieron de nuevo al procedimiento de clasificación de molienda.

Para las micropartículas de sílice hidrofobizadas y agregadas de bajo nivel resultantes, se determinaron la razón de partículas agregadas y el factor de hidrofobicidad. Los resultados se mostraron en la tabla 1.

- 5 Además, se preparó la composición de tóner usando estas micropartículas de sílice en la siguiente formulación. Se realizó la estimación, y los resultados se mostraron en la tabla 1.

<Preparación de composición de tóner>

- 10 Se usó un tóner de dos componentes que incluía una resina de estireno-acrilo cargada negativamente que tenía un tamaño de partícula promedio de 8 μm que se había fabricado por un método de molienda. Se combinó el tóner para tener la siguiente razón de la cantidad de formulación de las micropartículas de sílice con respecto a 100 partes en peso total de este tóner y las micropartículas de sílice.

- 15 Cantidad de formulación de micropartículas de sílice (partes en peso) = tamaño de partícula primario promedio de micropartículas de sílice hidrófilas (nm)/20.

- 20 Se añadió la mezcla anterior a una mezcladora de tipo Henschel, y se agitó durante 1 minuto a 600 rpm, seguido por una agitación adicional de 3 min a 3.000 rpm, que dio como resultado la dispersión de las micropartículas de sílice en la superficie del tóner para preparar la composición de tóner.

[Ejemplos 2 a 4, ejemplos comparativos 1 a 4]

- 25 Se emplearon las micropartículas en el ejemplo 1 tal como se muestra en la tabla 1 como micropartículas de sílice del método en fase gaseosa. Se produjeron micropartículas de sílice clasificadas hidrofobizadas cambiando las condiciones con respecto a la hidrofobización y las condiciones de clasificación de molienda. Se usaron estas micropartículas de sílice para preparar la composición de tóner de una manera similar.

- 30 Además, el uso de hexametildisilazano y agua por 100 partes en peso de las micropartículas de sílice usadas para la hidrofobización era una cantidad calculada mediante la siguiente ecuación que depende del área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice que se habían sometido a hidrofobización.

- 35 Hexametildisilazano (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m^2/g)/5.

Agua (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m^2/g)/18.

- 40 Los resultados de la estimación de las micropartículas de sílice resultantes y la composición de tóner se mostraron en la tabla 1.

La distribución de tamaños de partícula de las micropartículas de sílice clasificadas hidrofobizadas resultantes tal como se obtienen en el ejemplo comparativo 4 se determinó usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen, y los resultados se mostraron en la figura 1.

[Tabla 1]

	*Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Estimación de la composición de tóner	Tamaño de partícula primario promedio de micropartículas de sílice hidrófilas (nm)	20	30	40	70	120	120	30
	Área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m ² /g)	90	50	50	25	15	15	50
Estimación de micropartículas de sílice	Razón de partículas agregadas por difracción láser de micropartículas de sílice hidrófilas (%)	5,5	2,6	1,4	0,6	0,3	10	20
	Hidrofilicidad de micropartículas de sílice hidrófilas (%)	99	99	99	98	94	93	98
Estimación de la composición de tóner	Ángulo de reposo (°)	32	32	35	38	46	47	37
	Número promedio de puntos blancos por imagen (procedimiento de evaluación 1) (Número)	2,0	1,4	< 1	< 1	6,3	< 1	3,3

1) Las micropartículas de sílice hidrófilas del método en fase gaseosa que se han sometido a hidrofobización son de la siguiente manera:

Ejemplo 1: AEROSIL®90, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 90 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 20 nm); *Ejemplo de referencia (no según la presente invención);

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo 4: AEROSIL®50, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 50 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 30 nm);

Ejemplo 3: AEROSIL®OX50, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSOL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 50 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 40 nm);

Ejemplo 4: prototipo (área de superficie específica BET: 25 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 70 nm);

Ejemplo comparativo 1: AEROSIL®130, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 130 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 16 nm);

Ejemplos comparativos 2 y 3: prototipo (área de superficie específica BET: 15 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 120 nm);

[Ejemplo 5]

Se usó AEROSIL®90, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 90 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 20 nm) como micropartículas de sílice del método en fase gaseosa. Se sometieron estas micropartículas de sílice del método en fase gaseosa a hidrofobización en las siguientes condiciones, y luego se sometieron adicionalmente a molienda y clasificación en las siguientes condiciones. Después de esto, se obtuvieron micropartículas de sílice que tenían el tamaño de partícula primario promedio y la razón de partículas agregadas por difracción láser mostrada en la tabla 2.

<Hidrofobización>

Se añadieron a un envase de reacción 100 partes en peso de micropartículas de sílice del método en fase gaseosa, y 11 partes en peso del siguiente polisiloxano (I) se pulverizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Se agitó esta mezcla de reacción a 280°C durante 1 hora bajo flujo de ventilación de nitrógeno. Se enfrió la mezcla para proporcionar micropartículas de sílice hidrófobas.

Polisiloxano (I): en la fórmula general (I), R = metilo, R' = metilo, R'' = metilo, n = 0, m = 80, y el peso molecular era de aproximadamente 5.900.

<Procedimiento de clasificación de molienda>

Se realizó el procedimiento de clasificación de molienda usando un molino de chorro contador (fabricado por Hosokawa Micron Corporation) como molino y un dispositivo Turboplex1000 ATP (fabricado por Hosokawa Micron Corporation) como dispositivo de clasificación. El polvo en bruto separado se hizo pasar a través de una tubería, se recirculó de manera continua en el molino de chorro, y se sometió de nuevo al procedimiento de clasificación de molienda.

Para las micropartículas de sílice hidrofobizadas y agregadas de bajo nivel resultantes, se determinaron la razón de partículas agregadas y el factor de hidrofobicidad. Los resultados se mostraron en la tabla 2.

Además, se preparó la composición de tóner usando estas micropartículas de sílice en la siguiente formulación. Se realizó la estimación, y los resultados se mostraron en la tabla 2.

<Preparación de composición de tóner>

Se usó un tóner de dos componentes que incluía una resina de estireno-acrilo cargada negativamente que tenía un tamaño de partícula promedio de 8 μm que se había fabricado por un método de molienda. Se combinó el tóner para tener la siguiente razón de la cantidad de formulación de las micropartículas de sílice con respecto a 100 partes en peso total de este tóner y las micropartículas de sílice.

Cantidad de formulación de micropartículas de sílice (partes en peso) = tamaño de partícula primario promedio de micropartículas de sílice hidrófilas (nm)/20.

Se añadió la mezcla anterior a una mezcladora de tipo Henschel, y se agitó durante 1 minuto a 600 rpm, seguido por una agitación adicional de 3 min a 3.000 rpm, que dio como resultado la dispersión de las micropartículas de sílice en la superficie del tóner para preparar la composición de tóner.

[Ejemplos 6 a 8, ejemplos comparativos 5 a 8]

Se emplearon las micropartículas en el ejemplo 5 tal como se muestra en la tabla 2 como micropartículas de sílice del método en fase gaseosa. Se produjeron micropartículas de sílice clasificadas hidrofobizadas cambiando las condiciones con respecto a la hidrofobización y las condiciones de clasificación de molienda. Se usaron estas micropartículas de sílice para preparar la composición de tóner de una manera similar.

Además, el uso de hexametildisilazano y agua por 100 partes en peso de las micropartículas de sílice usados para la hidrofobización era una cantidad calculada mediante la siguiente ecuación que depende del área de superficie específica BET de las micropartículas de sílice que se habían sometido a hidrofobización.

Polisiloxano I (partes en peso) = área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m²/g)/8.

Los resultados de la estimación de las micropartículas de sílice resultantes y la composición de tóner se mostraron en la tabla 2.

Además, la distribución de tamaños de partícula de las micropartículas de sílice clasificadas hidrofobizadas resultantes tal como se obtienen en el ejemplo comparativo 8 se determinó usando difracción láser mediante una medición de tamaño de partícula basada en volumen, y los resultados se mostraron en la figura 2.

[Tabla 2]

	*Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Estimación de la composición de tóner	Tamaño de partícula primario promedio de micropartículas de sílice hidrófilas (nm)	20	30	40	70	120	120	30
	Área de superficie específica BET de micropartículas de sílice hidrófilas (m ² /g)	90	50	50	25	130	15	50
Estimación de micropartículas de sílice ¹⁾	Razón de partículas agregadas por difracción láser de micropartículas de sílice hidrófobas (%)	9,6	8,1	7,0	10	19	10	14
	Hidrofobicidad de micropartículas de sílice hidrófobas (%)	99,6	99,1	99,4	99,5	99,3	99,3	99,9
	Ángulo de reposo (°)	36	37	38	41	34	45	47
Estimación de la composición de tóner	Número promedio de puntos blancos por imagen (procedimiento de evaluación I) (Número)	0,4	0,6	1,3	0,9	8,9	1,1	4,0

1) Las micropartículas de sílice hidrófilas del método en fase gaseosa que se han sometido a hidrofobización son de la siguiente manera:

Ejemplo 5: AEROSIL®90, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 90 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 20 nm); *Ejemplo de referencia (no según la presente invención);

Ejemplo 6 y ejemplo comparativo 8: AEROSIL®50, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 50 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 30 nm);

Ejemplo 7: AEROSIL®OX50, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSOL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 50 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 40 nm);

Ejemplo comparativo 5: AEROSIL®130, un nombre de producto, fabricado por NIPPON AEROSIL CO., Ltd. (área de superficie específica BET: 130 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 16 nm);

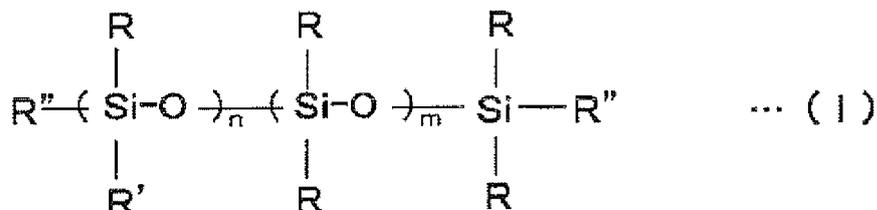
Ejemplos comparativos 6 y 7: prototipo (área de superficie específica BET: 15 m²/g; tamaño de partícula primario promedio: 120 nm);

5 En vista de las tablas 1 y 2, se encuentra que la presente invención permite que se realice una composición de tóner que tiene mejor fluidez y alta calidad de imagen, incluyendo la composición de tóner micropartículas de sílice que tienen una pequeña cantidad de partículas agregadas pequeñas, una dispersibilidad uniforme superior en el tóner y un tamaño de partícula uniforme.

REIVINDICACIONES

1. Micropartículas de sílice hidrófobas que pueden obtenerse por hidrofobización de micropartículas de sílice hidrófilas que tienen un tamaño de partícula primario promedio de 30 a 100 nm producidas mediante un método en fase gaseosa,

en las que se usa (1) hexametildisilazano o (2) organopolisiloxano para la hidrofobización y se pulveriza bajo una atmósfera de nitrógeno, representándose el organopolisiloxano (2) por la fórmula general (1):



en la que R y R' representan hidrógeno, alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o arilo;

R'' representa alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 3 o hidroxilo, o representa un enlace que forma siloxano cíclico representando un átomo de oxígeno junto con ambos R'';

n y m representan cada uno un número entero de 0 o más cuando el total de n y m es 2 o más;

R' es diferente de R, y R' y R'', o R y R'' pueden ser iguales o diferentes; y

cinco R se refieren al mismo R, y dos R'' pueden ser iguales o diferentes, y

en las que el contenido de partículas aglomeradas que tienen un tamaño de partícula de 1,5 μm o más para todas las micropartículas de sílice hidrófobas es de menos del 8% cuando se usa hexametildisilazano (1) para la hidrofobización, y es de menos del 12% cuando se usa el organopolisiloxano (2) para la hidrofobización, determinándose el tamaño de partícula por una medición de tamaño de partícula basada en volumen usando difracción láser.

2. Micropartículas de sílice hidrófobas según la reivindicación 1, en las que el tamaño de partícula primario promedio de las micropartículas de sílice hidrófilas es de 50 nm o menos.

3. Micropartículas de sílice hidrófobas según la reivindicación 1 ó 2, en las que cuando se usa hexametildisilazano (1) para la hidrofobización, el factor de hidrofobicidad de las partículas de sílice hidrófobas es del 95% o más, determinándose el factor de hidrofobicidad cargando 1 g de las micropartículas de sílice hidrófobas en un embudo de decantación de 200 ml, añadiendo 100 ml de agua pura a las mismas, agitando la mezcla resultante con una mezcladora tubular durante 10 minutos y colocando la mezcla sin agitar durante 10 minutos, retirando antes de 20 a 30 ml de una fase inferior del embudo, fraccionando la mezcla de la fase inferior en una célula de cuarzo de 10 mm, y colocando la muestra en un colorímetro, en el que la transmitancia de luz se mide a una longitud de onda de 500 nm usando agua pura como blanco, y dicha transmitancia de luz se designa como el factor de hidrofobicidad.

4. Micropartículas de sílice hidrófobas según la reivindicación 1 ó 2, en las que cuando se usa el organopolisiloxano (2) para la hidrofobización, el factor de hidrofobicidad de las partículas de sílice hidrófobas es del 97% o más, determinándose el factor de hidrofobicidad según la reivindicación 3.

5. Tóner que comprende las micropartículas de sílice hidrófobas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Composición para tóner electrofotográfico, que comprende micropartículas de sílice hidrófobas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las micropartículas se añaden de manera externa a la composición.

7. Micropartículas de sílice hidrófobas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que las micropartículas de sílice hidrófobas se producen mediante un método que incluye: realizar hidrofobización, usando hexametildisilazano o polisiloxano (1), de las micropartículas de sílice hidrófilas fabricadas mediante un método en fase gaseosa; moler posteriormente las micropartículas con un molino; recoger sólo las partículas finas realizando la clasificación; y repetir opcionalmente esta molienda y clasificación.

Fig. 1

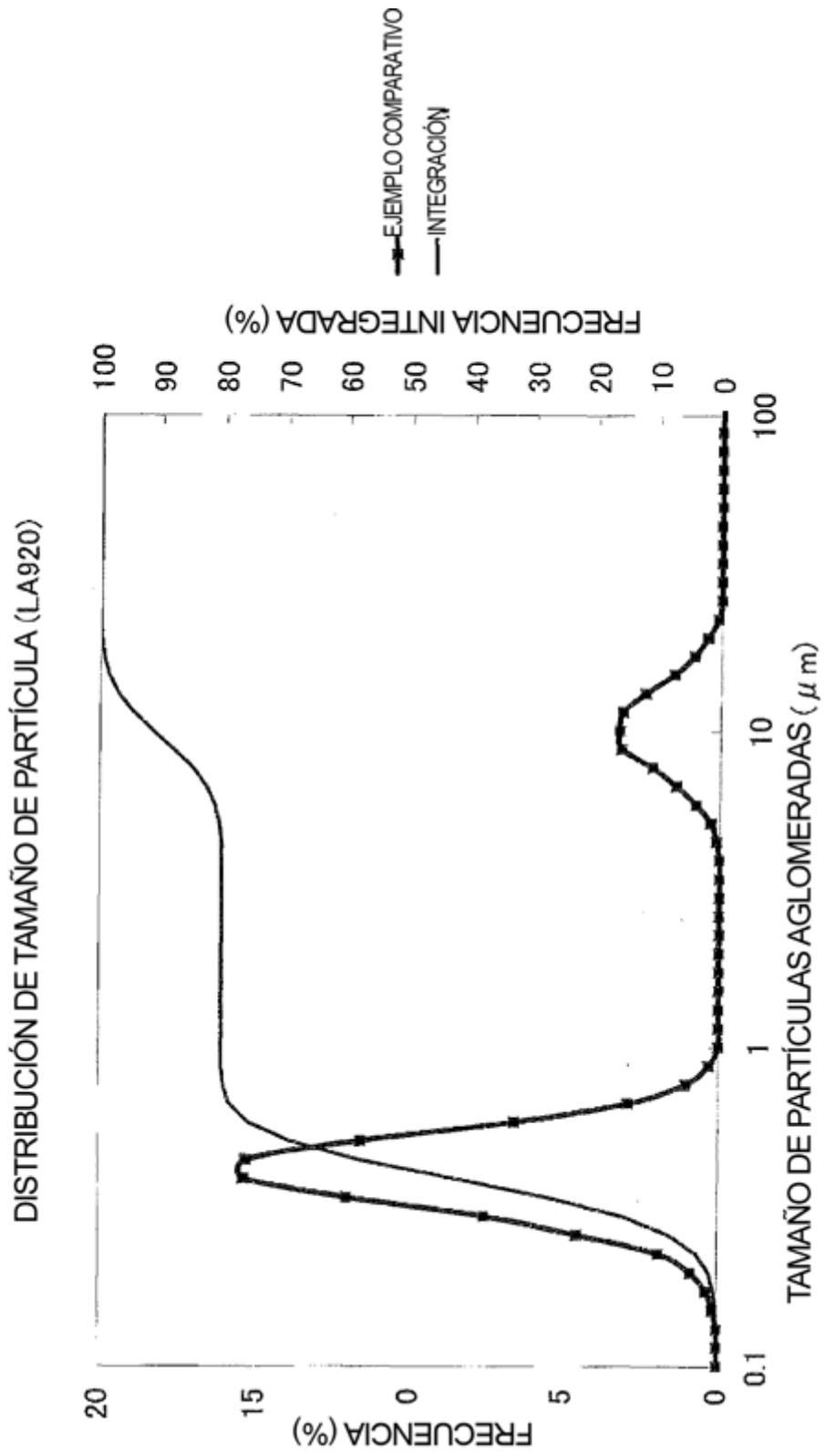


Fig. 2

