(11) **EP 1 130 479 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 05.09.2001 Patentblatt 2001/36 (51) Int CI.7: **G03G** 9/09, G03G 9/097

(21) Anmeldenummer: 01101677.1

(22) Anmeldetag: 30.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.02.2000 US 498119

(71) Anmelder: NexPress Solutions LLC Rochester, NY 14653-7103 (US)

(72) Erfinder:

 Ezenyilimba, Matthew Chigozie Walworth, New York 14568 (US)

- Goebel, William Keith Rochester, New York 14607 (US)
- Rimai, Donald Saul Webster, New York 14580 (US)
- Tyagi, Dinesh Fairport, New York 14450-2625 (US)
- (74) Vertreter: Franzen, Peter et al Heidelberger Druckmaschinen AG, Kurfürsten-Anlage 52-60 69115 Heidelberg (DE)

(54) Zusammensetzung von schwarzem Toner zur verbesserten Übertragung

(57) Eine Zusammensetzung von schwarzem Toner umfaßt getrocknete, eingefärbte LC-Tonerpartikel mit einem thermoplastischen Polymer und Kohlenstoff, der einen BET-Wert von bis zu ungefähr 140 aufweist, und einem partikelförmigen Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt und welches sich auf den getrockneten eingefärbten LC-Tonerpartikeln befindet. Ein Verfahren zur Herstellung der Tonerzusammen-

setzung umfasst das Herstellen von eingefärbten LC-Tonerpartikeln mit einem thermoplastischen Polymer und einem Kohlenstoffpigment, das einen BET-Wert von bis zu ungefähr 140 aufweist, das Trocknen der eingefärbten LC-Tonerpartikel und das Mischen der getrockneten, eingefärbten LC-Tonerpartikel mit dem partikelförmigen Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt.

Beschreibung

20

30

35

45

50

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Tonerzusammensetzungen für die Elektrofotographie, insbesondere die Zusammensetzungen von schwarzem Toner, die eine verbesserte Tonerübertragung von einem Übergabeelement auf einen Bedruckstoff ermöglichen.

[0002] Ein trockenes, elektrographisches Bild, wie z.B. ein elektrofotographisches Bild wird üblicherweise erzeugt, indem zunächst ein elektrostatisches, latentes Bild auf einem primären bilderzeugenden Element geschaffen wird. Dieses Bild kann z.B. dadurch erzeugt werden, dass zunächst ein Fotoleitelement, das in einem primären, bilderzeugenden Element angeordnet ist, aufgeladen wird und dann ausgewählte Teile dieses Elements anhand von optischer Belichtung oder anhand eines elektronischen Belichtungsmittels, z.B. eines Laserscanners oder einer LED-Anordnung entladen wird. Das dabei entstandene elektrostatische latente Bild auf dem Fotoleitelement wird entwickelt, indem es in die Nähe eines geeigneten Entwicklerstoffs gebracht wird, der Markierungs- oder Tonerpartikel umfasst, die auf das latente Bild aufgetragen werden, um es in ein sichtbares Bild umzuwandeln. Das daraus entstandene sichtbare Bild wird dann anhand einer Vielzahl von Techniken, z.B. Anwendung von Hitze oder Druck, am häufigsten jedoch durch die Anwendung eines geeigneten elektrostatischen Felds, das den Toner auf den Bedruckstoff zu drängt, auf einen Bedruckstoffbogen, z.B. aus Papier, übertragen. Nach der Übertragung wird das Bild dauerhaft auf dem Bedruckstoff fixiert, üblicherweise unter Anwendung von Hitze und/oder Druck, um den Toner, aus dem das sichtbare Bild besteht, weich zu machen, dieses dadurch einzuschmelzen und es so dauerhaft auf dem Bedruckstoff zu fixieren. Das primäre bilderzeugende Element, von dem das Bild übertragen wurde, wird dann gereinigt und für eine erneute Bebilderung vorbereitet.

[0003] Farbbilder werden üblicherweise erzeugt, indem zunächst elektrostatische, latente Bilder entsprechend den primären Farbauszügen des Bildes erzeugt werden. Zum Beispiel werden zur Erzeugung eines Vierfarbbilds Farbauszüge in Zyan, Magenta, Gelb und Schwarz geschaffen, vorzugsweise auf separaten Abschnitten des primären bilderzeugenden Elements. Ein einzelner Abschnitt kann für alle Farbauszüge verwendet werden; in diesem Fall ist es empfehlenswert, jedes Teilfarbenbild einzeln nach der Entwicklung auf den Bedruckstoff zu übertragen. Es ist möglich, allerdings weniger empfehlenswert, alle Bilder aufeinanderfolgend auf derselben Stelle des primären bilderzeugenden Elements zu entwickeln und dann das gesamte Bild in einem Schritt auf den Bedruckstoff zu übertragen. Die einzelnen sichtbaren Teilfarbenbilder müssen registerhaltig auf den Bedruckstoff übertragen werden.

[0004] Es ist oft empfehlenswert, ein Tonerbild zunächst durch die Anwendung eines geeigneten elektrischen Felds von dem primären bilderzeugenden Element auf ein Zwischenübergabeelement zu übertragen. Die den mit Toner bedeckten Farbauszügen entsprechenden Bilder können registerhaltig auf das Zwischenübergabeelement übertragen werden und anschließend mittels eines zweiten elektrischen Felds, das das Tonerbild von dem Zwischenübergabeelement auf den Bedruckstoff drängt, auf den Bedruckstoff übertragen werden. Als Alternative dazu können die Teilfarbenbilder auf das Zwischenübergabeelement übertragen werden und dann auf den Bedruckstoff, wobei die letzte Registereinstellung auf dem Bedruckstoff geschieht. In dieser Schrift wird auf vier Farben Bezug genommen, jedoch können auch mehr oder weniger Farben verwendet werden. Das Zwischenübergabeelement kann entweder eine Trommel oder eine Bahn umfassen, und ist vorzugsweise ein herkömmliches nachgiebiges Element.

[0005] Der Entwicklerstoff umfaßt Markierungs- oder Tonerpartikel und vorzugsweise des weiteren magnetische Trägerpartikel in einem so genannten Zwei-Komponenten-Entwicklerstoff, der üblicherweise im Zusammenhang mit der bekannten Magnetbürste verwendet wird. Zusätzlich kann der Entwicklerstoff eine dritte Komponente umfassen, die aus partikelförmigem Zusatzmaterial besteht, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, z.B. Siliziumverbindungen, Strontiumtitanat, Bariumtitanat, Titandioxid, mehrere Polymerpartikel. Diese Zusätze werden üblicherweise verwendet, um die Flußrate zu steuern, die Übertragung zu verbessern und das Ladung-Masse-Verhältnis des Toners zu steuern. Der Entwicklerstoff kann auch andere Stoffe, wie z.B. Lademittel enthalten.

[0006] Bei der elektrofotographischen Entwicklung ist es wichtig, dass der Toner elektrisch isolierend ist. Ist dies nicht der Fall, so kann der absolute Wert des Ladung-Masse-Verhältnisses des Toners, nachfolgend als "Toner Ladung-Masse-Verhältnis" bezeichnet, so niedrig werden, dass die mechanische Bewegung an der Entwicklerstation den Toner veranlasst, sich von dem Entwicklerstoff als Staubwolke zu trennen, deren Ablagerung auf dem primären bilderzeugenden Element zu einem nicht akzeptablen Hintergrund in dem fertigen Druck führt. Darüber hinaus kann sich der in der Luft schwebende Toner auf anderen Oberflächen, wie der der Ladevorrichtung ablagern, und somit eine Verunreinigung verursachen, die sich nachteilig auf die Arbeitsvorgänge der Vorrichtung auswirkt, und zu Produktivitätseinbußen und möglicherweise zu einer kostenintensiven Reparatur der Vorrichtung führt. Diese Probleme sind insbesondere schwerwiegend bei Entwicklerstationen mit Magnetkern, insbesondere bei solchen, in denen sich der Magnetkern dreht und die als 'small particle development' oder SPD-Verfahren bezeichnet werden, siehe Miskinis, IS&T Sixth International Congress on Advances in Non-Impact Printing, S. 101-110. In diesen Stationen hält der Magnetkern den Entwicklerstoff in erheblicher Bewegung, was zu einem schwerwiegenden Stauben führt, wenn der Toner ein zu geringes Ladung-Masse-Verhältnis hat.

[0007] Das elektrostatische Übertragungsfeld zur Übertragung des Tonerbildes entweder auf das Zwischenüberga-

beelement oder den Bedruckstoff kann auf mehrere bekannte Arten erfolgen, meistens durch die Verwendung einer unter Vorspannung stehenden Walze oder eines Coronaladers. Ein nachgiebiges Zwischenübergabeelement kann eine unter Vorspannung stehende Walze umfassen.

[0008] Obwohl viele Bedruckstoffe bekannt sind, z.B. transparentes Material, Stoff und Metall, ist Papier der gebräuchlichste unter ihnen. Es ist in der Regel wünschenswert, dass das Übergabeelement, das Zwischenübergabeelement und der Bedruckstoff einen begrenzten spezifischen Widerstand haben, damit ein elektrostatischen Übergabefeld erzeugt werden kann. Darüber hinaus ist es für eine erfolgreiche Tonerübertragung notwendig, dass die Tonerpartikel eine elektrische Ladung tragen, die durch den gesamten Übertragungsprozess erhalten bleibt. Die elektrostatische Kraft, die die Tonerübertragung vorantreibt, ist das mathematische Produkt aus der Ladung auf dem Toner und des angewendeten elektrostatischen Übertragungsfelds. Wenn der Toner Ladung verliert, oder schlimmer noch, wenn das Vorzeichen der Ladung während der Übertragung wechselt, würde die Tonerübertragung scheitern.

[0009] Um ein Entladen des Toners zu verhindern, muss der Toner elektrisch isolierend sein, und es dürfen sich keine elektrisch leitenden Komponenten an der Tonerpartikeloberfläche befinden, wo sie während des Übertragungsvorgangs mit einem zweiten elektrisch leitenden Material, z.B. Papier, textile Stoffe, Metalle usw., in Kontakt kommen könnten. Sollte dies geschehen, kann die Ladung unter dem Einfluss eines elektrischen Felds von einer leitenden Komponente an der Toneroberfläche auf das zweite leitende Material gelangen, wodurch der Toner das gleiche Potential wie das zweite Material, z.B. der Bedruckstoff aus Papier erreicht. Unter normalen relativen Feuchtigkeitsbedingungen ist Papier relativ gut elektrisch leitend. Toner würde auf das Papier gelangen und letztendlich die Spannung des Papiers erreichen. Unter diesem Umstand wird der Toner mehr von dem Übergabeelement als von dem Bedruckstoff angezogen, was die Tonerübertragung verhindert. Der Toner könnte auch in der Entwicklerstation durch das Berühren von Träger- oder anderen Tonerpartikeln oder metallenen Komponenten der Station Ladung verlieren.

20

30

35

45

50

[0010] Obwohl das polymerische Bindemittel, das der Toner aufweist, isolierend ist, werden elektrisch leitende Mittel, z.B. elektrisch leitende Pigmente wie Kohlenstoff häufig in die Tonerpartikel eingefügt. Kohlenstoff ist ein bevorzugtes Pigment für schwarzen Toner, weil er kostengünstig ist und nicht verblasst; er ist jedoch auch elektrisch leitend. Diese Leitfähigkeit von Kohlenstoff stellt in der Regel kein Problem dar, wenn er in ein geschmolzenes Polymerbindemittel dispergiert hat, um einen festen Block des Pigmentbindemittels zu bilden, aus dem durch Mahlen und Klassieren Tonerpartikel erzeugt werden. Mahl- und Klassiertechniken sind jedoch nachteilig für die Herstellung von Tonerpartikeln von einheitlicher Größenverteilung und kleinem Durchmesser, z.B. einem mittleren Durchmesser kleiner als 8 um, der anhand von Vorrichtungen wie z.B. einem Coulter Multisizer, erhältlich bei der Coulter Electronics Inc., gemessen wird. Zur Herstellung solcher Tonerpartikel sind kolloidal stabilisierte begrenzte Koaleszenz (LC) Suspensionsprozesse nützlich, die das Auflösen entweder des polymerenthaltenden Tonerbindemittels ("Polymersuspension") oder der Monomere, die sich verbinden, um das polymere Bindemittel ("Suspension Polymerisation") in einem organischen Lösemittel zu bilden, mit sich bringen und das Dispergieren von angemessenen zusätzlichen Tonerkomponenten, wie z.B. den Pigmentpartikeln in der Lösung. Kolloidal stabilisierte Suspensionprozesse, die bei der praktischen Anwendung der Erfindung nützlich sind, sind z.B. in der US 4,833,060, der US 4,835,084 sowie der US 4,965,131 und der US 5,133,922 beschrieben, auf die alle hier Bezug genommen wird.

[0011] In kolloidal stablilisierten Suspensionsprozessen, die in einer Mischung aus Wasser und einer hydrophoben organischen Phase durchgeführt werden, verhindern feine hydrophobe Partikel, z.B. Siliziumverbindungen, Titanverbindungen, verschiedene Gitter usw., die Bildung und Entmischung von makroskopischen hydrophilen und hydrophoben Phasen. Wenn gewünscht, können die Partikel, die die Koaleszenz begrenzen, durch Prozesse wie Lösen in konzentrierten Laugen/Alkalis usw. entfernt werden. In dieser Schrift werden Toner, die durch Dispersion von Pigmenten und hydrophoben Lösungen von Polymeren und Monomeren in Wasser erzeugt werden, als LC Toner bezeichnet. Während auf diese Art hergestellte LC-Toner in der Regel gut aufladbar sind, sind schwarze LC-Toner, die als LC-Toner mit Kohlenstoff als Pigment definiert sind, nicht gut aufladbar. Schwarze LC-Toner neigen insbesondere dazu, ein unerwünscht niedriges Ladung-Masse-Verhältnis zu haben. Daher kann die Kraft, die auf den Toner ausgeübt wird, um ihn von dem Übergabeelement wegzudrängen, zu gering sein, um die Kräfte, die den Toner auf dem Element halten, zu überwinden. Darüber hinaus kann, obwohl zu erwarten wäre, dass sich die Übertragung bei zunehmender Übertragungsspannung bis hin zum Erreichen der Durchbruchspannung verbessern würde, eine Übertragung, die bei niedrigen Spannungen ausreichend erscheint, überraschender Weise ein unerwünscht niedriges Maximum erreichen, bevor sie bei zunehmender Übertragungsspannung abnimmt.

[0012] Daher besteht weiterhin ein Bedarf an Zusammensetzungen für Toner, insbesondere Zusammensetzungen von schwarzem Toner, die eine hohe Übertragungseffizienz aufweisen, insbesondere von dem Zwischenübergabeelement eines elektrofotographischen Apparats auf einen Bedruckstoff aus Papier. Diesem Bedarf wird durch die erfindungsgemäße Tonerzusammensetzung und das erfindungsgemäße Verfahren entsprochen.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für schwarzen Toner, die getrocknete eingefärbte LC-Tonerpartikel mit einem thermoplastischen Polymer und einem Kohlenstoffpigment umfasst, dessen BET-Wert bis zu ungefähr 140 beträgt, sowie partikelförmiges Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt und welches auf der Oberfläche der eingefärbten LC-Tonerpartikel angeordnet ist.

[0014] Des weiteren umfasst ein erfindungsgemäßer Prozess zur Herstellung einer Zusammensetzung für schwarzen Toner die folgenden Schritte: Herstellen der eingefärbten LC-Tonerpartikel mit einem thermoplastischen Polymer und einem Kohlenstoffpigment mit einem BET-Wert von bis zu ungefähr 140, Trocknen der eingefärbten LC-Tonerpartikel und Mischen der getrockneten eingefärbten LC-Tonerpartikel mit partikelförmigem Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt.

[0015] Die übliche Technik zur Messung der Oberfläche von Partikeln, die darauf beruht, die von den Partikeln aufgenommene Menge an Stickstoff zu messen, wird in Brunauer, Emmett und Teller, J. Amer. Chem. Soc., 1938, Bd. 52, S. 309 beschrieben und auch in A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, zweite Ausgabe, 1967, Interscience, New York, S. 584-589 und J. K. Beddow, Particulate Science and Technology, 1980, Chemical Publishing, New York, S. 45-47. Die Menge des aufgenommenen Stickstoffs wird in einer nach Brunauer, Emmett und Teller benannten BET-Nummer ausgedrückt, je höher der Wert ist, desto größer ist die Stickstoffaufnahme. BET-Werte können wie in P. Chenebault und A. Schrenkamper "The Measurement of Small Surface Areas by the B.E.T. Adsorption Method" in J. Phys. Chem., 1965, Bd. 69, Nr. 7, Juli 1965, S. 2300-2305 beschrieben berechnet werden. Die spezifischen Methoden und die Verwendung von Stickstoff als Adsorbat werden von S. J. Gregg and K. S. W. Sing in Adsorption, Surface Area, and Porosity, 1982, Academic Press, New York, Kapitel 2, S. 41-110 besprochen. Die BET-Werte, auf die in dieser Schrift und den Ansprüchen Bezug genommen wird, entsprechen der Menge der Stickstoffaufnahme jedes der beschriebenen Kohlenstoffpigmente.

15

20

30

35

45

50

[0016] Eine hohe Übertragungseffizienz, insbesondere von einem Zwischenübergabeelement eines elektrofotographischen Apparats auf einen Bedruckstoff aus Papier, wird anhand von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von schwarzem Toner erreicht, die getrocknete eingefärbte LC Tonerpartikel, die ein thermoplastisches Polymer und Kohlenstoff mit einem BET-Wert von bis zu ungefähr 140, vorzugsweise von bis zu 90, insbesondere vorzugsweise von bis zu 50 umfassen. Die Zusammensetzung umfasst des Weiteren partikelförmiges Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt und welches auf der Oberfläche der getrockneten, eingefärbten LC Tonerpartikel angeordnet ist.

[0017] Obwohl diese Erfindung nicht auf eine bestimmte wissenschaftliche Hypothese beschränkt werden soll, wird die folgende Lösung bezüglich des Einflusses der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel, dargestellt anhand der gemessenen BET-Werte, angegeben. In einem begrenzten Koaleszenzvorgang zur Herstellung eines LC-Toners wird ein polymerisches Bindemittel oder ein polymerbildendes Monomer in einem organischen Lösemittel aufgelöst, weitere Zutaten wie z.B. schwarze Kohlenstoffpigmentpartikel werden hinzugefügt und die daraus entstehende Masse wird in Wasser dispergiert. Ein partikelförmiges, hydrophiles Dispersionsmittel, z.B. Siliziumverbindungen, Latex, Strontiumtitanat, Titanverbindungen usw., die üblicherweise ein Durchmesser im Bereich von Nanometern in zweistelligen Höhe haben, wird der Masse zugefügt. Die Partikel des Dispersionsmittel neigen dazu, an der organisch-wasserartigen Grenzfläche auszuflocken, und begrenzt dabei die Koaleszenz der organischen Phase. Hydrophile Kohlenstoffpartikel, die in dem LC-Tonerpigment zu finden sind, flocken ebenfalls an der organischenwasserartigen Lösemittelgrenzfläche aus, um die Gibbsche freie Energie des Systems zu minimieren. Jedoch ist Kohlenstoff im Gegensatz zu den Lösemittelpartikeln, die die Koaleszenz begrenzen, elektrisch leitend. Wenn der Kohlenstoff an der Tonerpartikeloberfläche in Kontakt mit einem elektrisch leitenden Material kommt, ist ein Ladungsaustausch wahrscheinlich, insbesondere wenn zusätzlich zu der Ladung auf dem Partikel ein elektrostatisches Feld angebracht worden ist, das die Tonerpartikel auf das Leitelement zu drängen soll. Dieses Problem ist in der US 5,118,588 und der US 5,262,269 dargestellt, die beide die Verwendung eines Oberflächenmodifikationsmittels vorschlagen, um eine interne Dispersion des Pigments innerhalb des Tonerpartikels herbeizuführen. Regal 300 Kohlenstoff von Cabot, dessen BET-Wert 80 beträgt, ist der Pigmentkohlenstoff, der in diesen Patenten verwendet wird, auf die in dieser Schrift Bezug genommen wird.

[0018] Die Menge der Verringerung der freien Energie, die bei dem Ausflocken der Kohlenstoffpartikel entsteht, hängt von der Oberfläche der betroffenen Partikel ab. Dementsprechend ist der gemessene BET-Wert des zugefügten Kohlenstoffs, der dessen Oberfläche entspricht, ein wichtiger Parameter. Je niedriger der BET-Wert der Kohlenstoffpartikel ist, desto weniger wahrscheinlich ist es, dass sie an der organisch-wasserartigen Grenzfläche ausflocken werden und desto wahrscheinlicher ist es, dass sie von einer elektrisch isolierenden Polymerschicht umgeben sein werden, die unerwünschte elektrische Entladung der Tonerpartikel aufgrund von Kontakt mit einem elektrisch leitenden Material unterbindet.

[0019] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des schwarzen Toners haben die LC-Tonerpartikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 8 µm, vorzugsweise von ungefähr 3 µm bis ungefähr 7 µm, und umfassen vorzugsweise ungefähr 1 Gewicht% bis ungefähr 20 Gewicht%, noch bevorzugter ungefähr 3 Gewicht% bis ungefähr 10 Gewicht%, und insbesondere bevorzugt ungefähr 5 Gewicht% bis ungefähr 8 Gewicht% des Kohlenstoffpigments. Das thermoplastische Polymer, das die pigmentierten Partikel aufweisen, wird aus einer Gruppe aus Polyolefinen, Styrolharzen, Acrylharzen, Polyestern, Polyurethanen, Polyamiden, Polycarbonaten und Mischungen aus diesen ausgewählt. Von diesen sind die Polyester bevorzugt.

[0020] Die erfindungsgemäße Tonerzusammensetzung umfasst ebenfalls vorzugsweise ungefähr 0,1 Gewicht% bis ungefähr 10 Gewicht%, noch bevorzugter ungefähr 0,5 Gewicht% bis ungefähr 5 Gewicht%, und insbesondere bevorzugter

zugt ungefähr 1 Gewicht% bis ungefähr 2,5 Gewicht% des partikelförmigen Zusatzmaterials auf der Oberfläche der LC-Tonerpartikel. Das partikelförmige Zusatzmaterial hat einen mittleren Durchmesser von vorzugsweise ungefähr 10 nm bis ungefähr 0,3 μm, noch bevorzugter von ungefähr 20 nm bis ungefähr 100 nm. Geeignete partikelförmige Zusatzmaterialien umfassen Siliziumverbindungen, Titanverbindungen, Bariumtitanat, Strontiumtitanat, kolloidale Polymergitter, und Mischungen aus diesen. Von diesen ist Silizium bevorzugt.

[0021] In einem elektrofotographischen Apparat kann das mit der Übertragung in Verbindung stehende elektrostatische Feld anhand eines Mittels aus einer Mehrzahl von bekannten Mitteln erzeugt werden. Das bevorzugte Mittel besteht darin, den Bedruckbogen mit einer Halbleiterwalze in Berührung zu bringen. Der spezifische Widerstand der Walze liegt üblicherweise zwischen 10^7 and 10^{12} Ω •cm, vorzugsweise zwischen 10^8 und 10^{10} Ω •cm. Diese Walze umfasst üblicherweise ein elastomerisches Element, wie z.B. Polyurethan auf einem Leitkörper, z.B. Aluminium. Eine Vorspannung von zwischen 1.000 und 3.000 Volt, vorzugsweise zwischen 1.000 und 2.000 Volt, wird an dem Leitkörper angelegt. Als Alternative kann auch eine Walze mit einer Elastomerschicht mit einem geringen spezifischen Widerstand verwendet werden. In diesem Fall ist der spezifische Widerstand zwischen 10^5 and 10^7 Ω •cm und die Spannung, die an dem Leitkörper angelegt wird, ist dementsprechend geringer, üblicherweise zwischen 500 und 1.000 Volt. Als Alternative kann die Ladung anhand einer geeigneten Vorrichtung, z.B. eines Coronaladers, direkt auf die Rückseite des Bedruckstoffes übertragen werden.

[0022] Obwohl das elektrostatische latente Bild anhand einer Reihe von elektrographischen Techniken erzeugt werden kann, wird das Bild vorzugsweise elektrofotographisch erzeugt, wobei ein primäres bilderzeugendes Element mit einem Fotoleiter verwendet wird. Der Fotoleiter wird zunächst anhand einer geeigneten bekannten Ladevorrichtung, z.B. eines Coronaladers oder einer Walzenladevorrichtung auf die gewünschte Spannung aufgeladen, und das elektrostatische latente Bild wird erzeugt, indem Teile des geladenen Fotoleiters belichtet werden. Die Belichtung kann unter Verwendung von entweder optischen oder elektronischen Mitteln, z.B. einem Laserscanner oder einer LED-Anordnung geschehen.

[0023] Das elektrostatische latente Bild wird sichtbar gemacht, indem das elektrostatische latente Bild in die Nähe eines Entwicklerstoffs mit erfindungsgemäßen schwarzen Tonerpartikeln gebracht wird. Der Entwicklerstoff kann ein isolierender Einkomponentenentwicklerstoff oder vorzugsweise ein Zweikomponentenentwicklerstoff sein, der Tonerpartikel und magnetische Trägerpartikel, vorzugsweise Ferritträgerpartikel, aufweist. Obwohl geeignete Mittel zum Auftragen von Toner auf das elektrostatische latente Bild verwendet werden können, wird vorzugsweise eine magnetische Entwicklerbürste, noch bevorzugter eine Entwicklerbürste für kleine Partikel (SPD), verwendet.

[0024] Das entwickelte Bild, das anhand eines erfindungsgemäßen schwarzen Toners erzeugt wurde, kann direkt von dem primären bilderzeugenden Element auf den Bedruckstoff oder vorzugsweise auf ein Zwischenübergabeelement, vorzugsweise ein nachgiebiges Zwischenübergabeelement, durch Anwendung eines geeigneten elektrostatischen Felds übertragen werden. Das elektrostatische Feld wird durch eine geeignete Spannung von entsprechender Höhe erzeugt, so dass es groß genug ist, um die Anziehungskraft des Felds, das den Toner auf den Bedruckstoff zieht, zu überwinden. Als Alternative kann die Spannung auf dem Zwischenübergabeelement verringert werden, oder vorzugsweise kann die Leitschicht des Zwischenübergabeelements geerdet und eine geeignete Spannung, anhand von bekannten Mitteln, z.B. einer vorgespannten Walze oder Platte, eines Coronaladers usw., auf den Bedruckstoff aufgebracht werden. Als weitere Alternative kann das Vorzeichen der Spannung vor der Übertragung des entwickelten Bilds von dem Zwischenübergabeelement auf den Bedruckstoff gewechselt werden und der Bedruckstoff vor der Übertragung des entwickelten Bilds von dem Übergabeelement auf den Bedruckstoff geerdet werden. Das Bild auf dem Bedruckstoff wird dann eingeschmolzen, und das primäre bilderzeugende Element und das Übergabeelement werden gereinigt und für eine erneute Bilderzeugung vorbereitet.

Beispiele

10

20

30

35

45

50

55

[0025] In den folgenden erfindungsgemäßen Beispielen werden die Tonerpartikel vorbereitet, indem ein Kao C Polymer, ein Polyesterbindemittel, das bei der Kao Corporation erhältlich ist, in Ethylacetat aufgelöst wird und der daraus resultierenden Lösung im Handel erhältliche Kohlenstoffpartikel mit verschiedenen BET-Nummern zugefügt werden, deren Werte von den Herstellern der Partikel angegeben werden. Die organische Phase wird dann mit der wässrigen Phase vermischt, die pH 4 Puffer mit Nalco® 1060, Poly(adipinsäure-Co-Methylaminethanol) und Lösungsmittel aus Siliziumverbindungen aufweist, wie in der US 4,833,060 beschrieben ist. Die Mischung wird anhand einer Polytron-Schermaschine von Brinkman einer sehr hohen Scherung ausgesetzt und dann weiter einer Scherbehandlung mit einem Mikrofließmittel unterzogen. Das Lösemittel wird von den Partikeln getrennt, die sich dabei gebildet haben, indem über Nacht bei Raumtemperatur in einem offenen Behältnis gerührt wird. Die Partikel werden mit einer Kaliumhydroxidlösung und dann mit Wasser gewaschen, um das Dispersionsmittel aus Siliziumverbindungen zu entfernen, und dann getrocknet. Die getrockneten Tonerpartikel werden mit R972 Siliziumverbindungen, die bei DeGussa erhältlich sind, trocken gemischt, wobei die Menge der zugefügten Siliziumverbindungen einer Bedeckung von ca. 1,5 Ge-

wicht% für einen Tonerpartikel mit einem Durchmesser von 6 um entspricht. Auf diese Weise wird die Oberflächen-

konzentration des Siliziums ungefähr konstant gehalten. Der Entwicklerstoff wird dann vorbereitet, indem der Toner mit einem Ferritträger vermischt wird, um einen Entwicklerstoff mit einer 6 Gewicht% Tonerkonzentration zu erzeugen. [0026] Bilder werden erzeugt, indem ein handelsübliches organisches, fotoleitendes primäres bilderzeugendes Element aufgeladen wird und dann anhand eines transparenten Stufenfilters optisch belichtet wird. Das dabei erzeugte elektrostatische latente Bild wird dann entwickelt, indem der Entwicklerstoff, der in einer SPD Entwicklerstation enthalten ist, in die Nähe des Fotoleiters gebracht wird. Das entwickelte Bild wird übertragen, indem auf den Leitkörper eines nachgiebigen Zwischenübergabeelement Spannung angelegt wird. Die Übertragung des Bildes von dem Zwischenelement auf einen Bedruckstoff aus Papier, der auf einer geerdeten Metallplatte befestigt ist, geschieht, indem eine geeignete Spannung an den Leitkörper des nachgiebigen Zwischenübergabeelements angelegt wird, um das Tonerbild auf den Bedruckstoff aus Papier zu drängen.

[0027] Messungen bezüglich der Übertragungseffizienz von dem Zwischenübergabeelement auf den Bedruckstoff aus Papier werden mit Hilfe eines Transmissionsdensitometers vorgenommen. Nachdem die Dichte des nicht mit Toner bedeckten Papiers auf Null gesetzt wurde, wird die Dichte des Bildes auf dem Bedruckstoff aus Papier bestimmt. Nicht übertragene Tonerreste werden von dem Zwischenübergabeelement anhand eines transparenten Klebebands entfernt und ihre Transmissionsdichte wird durch das transparente Klebeband gemessen, nachdem die Dichte des Bands auf Null gesetzt wurde. Die Tonerübertragungseffizienz von dem Zwischenübergabeelement auf den Bedruckstoff aus Papier, gemittelt über anfängliche Dichten zwischen 0,1 und 1,0 auf dem primären bilderzeugenden Element, werden als eine Funktion der Übertragungsspannung bestimmt. Zahlenwerte, die einer optimalen Übertragungseffizienz zwischen dem Zwischenübergabeelement und dem Papier entsprechen, sowie die Spannung, bei der die Übertragung bei den verschiedenen Kohlenstoffarten stattfand, sind für die Beispiele in der nachfolgend abgedruckten TABELLE 1 wiedergegeben. Es sollte beachtet werden, dass die Übertragungseffizienz des Toners von dem primären bilderzeugenden Element auf das Zwischenübergabeelement für alle untersuchten Kohlenstoffsorten sehr hoch ist.

TABELLE 1

Beispiel	Kohlenstoffsorte*	BET-Wert	Gewicht% Kohlenstoff im Toner	Gewicht% Oberflächenpartikel auf Toner	Tonerdurchmesser (μm)	Übertragungseffizienz @ angelegter Spannung
1	Regal 330	89	6	1,94	4,8	69%@1000V
2	Black Pearls 6100	88	6	1,17	6,2	85%Q1500V
3	Mogul L	138	6	1,54	5,4	75%@1000V
4 (Comp.)	Monarch 1000	343	6	1,54	5,4	50%@1000V
5 (Comp.)	Raven 5750	575	6	1,54	5,4	29%@1000V
6	Sterling R	25	6	1,06	6,5	89%@1500V
7	Black Pearls 280	42	8	2,30	4,4	89%@1500V

^{*} Raven 5750 ist bei der Columbia Chemical Co. erhältlich; alle andere Kohlenstoffsorten sind bei der Cabot Corp. erhältlich.

[0028] Der in Beispiel 1 verwendete Toner, der Regal 330-Kohlenstoff enthält (BET 89) und 1,94 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von nur 4,8 μm, weshalb erwartet werden könnte, dass dieses die Übertragung hemmen könnte. Bei einer Spannung von 1000 Volt wird dagegen eine recht gute Übertragungseffizienz auf Papier von 69% erreicht.

[0029] Der in Beispiel 2 verwendete Toner, der Black Pearls 6100-Kohlenstoff enthält (BET 88) und 1,17 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von 6,2 μm, etwas größer als der in Beispiel 1. Bei einer Spannung von 1500 Volt wird eine hohe Übertragungseffizienz auf Papier von 85% erreicht.

[0030] Der in Beispiel 3 verwendete Toner, der Mogul L-Kohlenstoff enthält (BET 138) und 1,54 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von 5,4 μ m. Bei einer Spannung von 1000 Volt wird eine recht gute Übertragungseffizienz auf Papier von 75% erreicht.

[0031] Der in Vergleichsbeispiel 4 verwendete Toner, der Monarch 1000-Kohlenstoff enthält (BET 343) und 1,54 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von nur 5,4 μ m. Der BET-Wert für Monarch 1000 liegt außerhalb des erfindungsgemäßen BET-Werts und bei einer Spannung von 1000 Volt wird eine niedrige Übertragungseffizienz auf Papier von 50% erreicht.

[0032] Der in Vergleichsbeispiel 5 verwendete Toner, der Raven 5750-Kohlenstoff enthält (BET 575) und 1,54 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von 5,4 μm. Der BET-Wert für Raven 5750 liegt weit außerhalb des erfindungsgemäßen BET-Werts und bei einer Spannung von 1000 Volt wird lediglich eine sehr niedrige Übertragungseffizienz auf Papier von 29% erreicht.

[0033] Der in Beispiel 6 verwendete Toner, der Sterling R-Kohlenstoff enthält (BET 25) und 1,06 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen Partikeldurchmesser von 6,5 μ m. Bei einer Spannung von 1500 Volt wird eine hohe Übertragungseffizienz auf Papier von 89% erreicht.

[0034] Der in Beispiel 7 verwendete Toner, der Black Pearls 280-Kohlenstoff enthält (BET 42) und 2,30 Gewicht% Oberflächensiliziumverbindungen aufweist, hat einen sehr kleinen Partikeldurchmesser von nur 4,4 μm. Dennoch zeigt dieser Toner bei einer Spannung von 1500 Volt eine sehr hohe Übertragungseffizienz auf Papier von 89%.

[0035] Die oben aufgezeigten Ergebnisse zeigen, dass eine ausreichend effiziente Übertragung von einem Zwischenübergabeelement auf einen Bedruckstoff mittels Tonerpartikeln mit partikelförmigen Stoffen, vorzugsweise Siliziumverbindungen, und Kohlenstoffpigmenten, die BET-Werte in einer Höhe von ungefähr 140 aufweisen, erreicht werden können. Noch bevorzugter liegt der BET-Wert des Kohlenstoffs unter 90; insbesondere bevorzugt sind Werte kleiner als 50.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung von schwarzem Toner,

dadurch gekennzeichnet,

dass diese Zusammensetzung aus getrockneten, eingefärbten LC-Tonerpartikeln mit einem thermoplastischen Polymer und Kohlenstoffpigmenten, die einen BET-Wert von bis zu ungefähr 140 aufweist, besteht; und partikelförmiges Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, auf diesen getrockneten, eingefärbten LC-Tonerpartikeln angeordnet ist.

2. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch

eine Trockenmischung aus eingefärbten LC-Tonerpartikeln und dem partikelförmigen Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt.

3. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Kohlenstoffpigment einen BET-Wert von bis zu ungefähr 90 aufweist.

50 **4.** Tonerzusammensetzung nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Kohlenstoffpigment einen BET-Wert von bis zu ungefähr 50 aufweist.

5. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingefärbten Partikel ungefähr 1 Gewicht% bis ungefähr 20 Gewicht% Kohlenstoffpigment aufweisen.

6. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 5,

30

35

40

45

55

10

20

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingefärbten Partikel ungefähr 3 Gewicht% bis ungefähr 10 Gewicht% Kohlenstoffpigment aufweisen.

7. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingefärbten Partikel ungefähr 5 Gewicht% bis ungefähr 8 Gewicht% Kohlenstoffpigment aufweisen.

8. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die eingefärbten Partikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 8 μm aufweisen.

9. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingefärbten Partikel einen mittleren Durchmesser von ungefähr 3 µm bis ungefähr 7 µm aufweisen.

10. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie ungefähr 0,1 Gewicht% bis ungefähr 10 Gewicht% des partikelförmigen Zusatzmaterials, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, aufweist.

11. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie ungefähr 0,5 Gewicht% bis ungefähr 5 Gewicht% des partikelförmigen Zusatzmaterials, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, aufweist.

12. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie ungefähr 1 Gewicht% bis ungefähr 2,5 Gewicht% des partikelförmigen Zusatzmaterials, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, aufweist.

13. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, einen mittleren Durchmesser von ungefähr 10 nm bis ungefähr $0.3 \, \mu \text{m}$ aufweist.

14. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Zusatzmaterial, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, einen mittleren Durchmesser von ungefähr 20 nm bis ungefähr 100 nm aufweist.

15. Tonerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass das thermoplastische Polymer aus einer Gruppe von Polyolefinen, Styrolharzen, Acrylharzen, Polyestern, Polyurethanen, Polyamiden, Polycarbonaten und Mischungen aus diesen ausgewählt wird.

16. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass das thermoplastische Polymer ein Polyester umfasst.

50 **17.** Tonerzusammensetzung nach Ansprüche 1 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Material aus einer Gruppe von Siliziumverbindungen, Titanverbindungen, Bariumtitanat, Strontiumtitanat, kolloidalen Polymergittern und Mischungen aus diesen ausgewählt wird.

18. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass das aus einzelnen Teilchen bestehende Material Siliziumverbindungen umfasst.

9

15

5

20

25

30

35

40

19. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung von schwarzem Toner

gekennzeichnet durch

5

10

15

25

30

35

40

Herstellen von eingefärbten LC-Tonerpartikeln mit einem thermoplastischen Polymer und Kohlenstoffpigmenten mit einem BET-Wert von bis zu ungefähr 140;

Trocknen der gefärbten LC-Tonerpartikel; und

Mischen der getrockneten, eingefärbten LC-Tonerpartikel mit dem partikelförmigen Zusatzmaterial.

20. Verfahren nach Anspruch 19,

dadurch gekennzeichnet,

- dass die eingefärbten LC-Tonerpartikel durch begrenzte Koaleszenz gebildet werden.
- 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Kohlenstoffpigment einen BET-Wert von bis zu ungefähr 90 aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Kohlenstoffpigment einen BET-Wert von bis zu ungefähr 50 aufweist.

20 **23.** Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingefärbten Partikel ungefähr 1 Gewicht% bis ungefähr 20 Gewicht% Kohlenstoffpigment aufweisen.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23,

dadurch gekennzeichnet.

dass die eingefärbten Partikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 8 µm aufweisen.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Tonerzusammensetzung ungefähr 0,1 Gewicht% bis ungefähr 10 Gewicht% des partikelförmigen Zusatzmaterials, dessen Größe im Submikrometerbereich liegt, umfaßt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Zusatzmaterial einen mittleren Durchmesser von ungefähr 10 nm bis ungefähr $0.3~\mu m$ aufweist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26.

dadurch gekennzeichnet,

dass das thermoplastische Polymer aus einer Gruppe von Polyolefinen, Styrolharzen, Acrylharzen, Polyestern, Polyurethanen, Polyamiden, Polycarbonaten und Mischungen aus diesen ausgewählt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27,

dadurch gekennzeichnet,

- dass das thermoplastische Polymer ein Polyester umfasst.
 - 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 28,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Zusatzmaterial aus einer Gruppe von Siliziumverbindungen, Titanverbindungen, Bariumtitanat, Strontiumtitanat, kolloidalen Polymergittern und Mischungen aus diesen ausgewählt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29,

dadurch gekennzeichnet,

dass das partikelförmige Zusatzmaterial Silizium umfasst.

55