(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2013 003 110 B4** 2022.05.12

(12) # Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 003 110.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/003837**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/190840**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.06.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.12.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **12.03.2015**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **12.05.2022**

(51) Int Cl.: ***G03G 9/087*** (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:
2012-141016 22.06.2012 JP

(73) Patentinhaber:
CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

(72) Erfinder:
Fukudome, Kosuke, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Moribe, Shuhei, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Mita, Satoshi, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Terauchi, Kazuo, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Hotta, Yojiro, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Ida, Tetsuya, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	**2011 / 0 294 064**	**A1**
US	**2012 / 0 052 434**	**A1**

(54) Bezeichnung: **Toner**

(57) Hauptanspruch: Toner, umfassend Tonerteilchen, wobei jedes davon ein Bindemittelharz, das ein Harz A und ein Harz B enthält, und ein Farbmittel enthält, wobei:
(1) das Harz A ein Harz ist, das einen Rest beinhaltet, der eine kristalline Struktur bilden kann, und in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls des Harzes A gebunden ist, das einen Harzteil bildet;
(2) das Harz B ein Harz ist, welches frei von Resten ist, die eine kristalline Struktur bilden können; und
(3) bei einer Messung einer endothermen Menge des Toners unter Verwendung eines Differenzialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp, ΔH_{high} und ΔH_{low} die folgenden Beziehungen der Ausdrücke 1 und 2 erfüllen:

$$2 \leq \Delta H_{high} \leq 45 \qquad \text{Ausdruck 1}$$

$$3 \leq \left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100 \leq 70 \qquad \text{Ausdruck 2}$$

wobei das ΔH_{high} [J/g] eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, und das ΔH_{low} [J/g] eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen für die Elektrophotographie zu verwendenden Toner, ein Bilderzeugungsverfahren für die Visualisierung eines elektrostatischen Ladungsbildes und ein Tonerstrahlverfahren.

Stand der Technik

[0002] Als allgemeine Elektrophotographie war ein Verfahren bekannt, das die Bildung eines latenten Bildes auf einem bildtragenden Element (lichtempfindlichen Element), die Visualisierung des latenten Bildes durch Zufuhr eines Toners zu dem latenten Bild, die Übertragung des Tonerbildes auf ein Übertragungselement, wie etwa Papier, und das Fixieren des Tonerbildes auf dem Übertragungselement mit Wärme oder Druck, um ein Duplikat zu erhalten, umfasst.

[0003] Um Energie zu sparen und die Wartezeit in einem elektrophotographischen Gerät zu verkürzen, wurde praktisch eine Fixiervorrichtung vom Bedarfstyp (engl.: „on-demand type“) als eine Fixiervorrichtung verwendet, wobei die Fixiervorrichtung vom Bedarfstyp eine Kombination einer keramischen Heizvorrichtung mit geringer Wärmekapazität und einen Überzug beinhaltet.

[0004] In der vorher erwähnten Fixiervorrichtung wurde von den Gesichtspunkten der Verlängerung der Lebensdauer und der Handhabung verschiedener Medien versucht, den inneren Druck eines Fixierspalts der Fixiervorrichtung zu reduzieren.

[0005] Außerdem wird, zusammen mit dem jüngsten Anstieg in der Druckgeschwindigkeit, die Zeit, während welcher ein Toner und ein Medium, wie etwa Papier, durch einen Spalt der Fixiervorrichtung tritt, Jahr für Jahr kürzer.

[0006] Außerdem gab es in den letzten Jahren zunehmende Möglichkeiten, das Verwender graphische Bilder, die jeweils ein hohes Druckverhältnis aufweisen, wie etwa Bilddaten und Poster, die durch digitale Kameras, mobile Terminals und Ähnliches aufgenommen werden, durch die Verwendung eines Bilderzeugungsgeräts, wie etwa ein Laserdrucker (LBP), erzeugen.

[0007] Vor diesen Hintergründen gab es einen Bedarf für einen Toner, welcher eine hervorragende Niedertemperaturfixierfähigkeit selbst in dem Fall aufweist, in dem ein Bild mit einem hohen Druckverhältnis unter schwierigeren Fixierbedingungen erzeugt wird, bei denen die Zeit, während der ein Toner und ein Medium durch einen Spalt tritt, kurz ist und der innere Druck eines Fixierspalts reduziert wird.

[0008] Um die Niedertemperaturfixierfähigkeit eines Toners zu erzielen, wurde von einem Toner berichtet, der sowohl ein kristallines Harz als auch ein amorphes Harz als ein Bindemittelharz enthält.

[0009] Es war bekannt, dass die Niedertemperaturfixierfähigkeit verbessert werden kann, wenn ein kristallines Harz als ein Bindemittelharz enthalten ist, weil das kristalline Harz in der Nähe eines Schmelzpunktes schmilzt und mit einem amorphen Harz kompatibel wird, um das Bindemittelharz zu erweichen.

[0010] Wenn jedoch die Kompatibilität zwischen dem amorphen Harz und dem kristallinen Harz zu hoch ist, tritt das folgende Problem auf. Das kristalline Harz wird hart, um in dem Toner zu kristallisieren, die Kristallbildung in dem Toner nach der Herstellung und in einem Tonerbild nach der Fixierung wird ungenügend, und die Lagerungsstabilität davon sinkt. Im Gegensatz dazu neigt, wenn die Kompatibilität zwischen dem amorphen Harz und dem kristallinen Harz gering ist, ein kristallines Harz dazu, sich einfacher zu bilden, aber das amorphe Harz und das kristalline Harz sind schwer miteinander kompatibel, selbst bei einem Schmelzpunkt oder höher. Daher ist es schwierig, die Niedertemperaturfixierfähigkeit zu verbessern, insbesondere in dem Fall, in dem die Zeit, während der ein Toner und ein Medium durch einen Spalt tritt, kurz ist, und der innere Druck eines Fixierspalts der Fixiervorrichtung gering ist.

[0011] Um das vorher erwähnte Problem zu lösen, war eine Technologie für die Beschleunigung der Kristallisierung eines kristallinen Harzes bekannt, um die Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft eines Toners durch Steuerung der Kühlrate eines gekneteten geschmolzenen Materials (PTL 1) oder durch Unterziehen

des gekühlten gekneteten Materials mit einer Wärmebehandlung bei einer speziellen Temperatur (PTL 2) während des Schritts der Herstellung eines Toners zu verbessern.

[0012] Natürlich kann mit der vorher erwähnten Technologie ein Toner, welcher ein Kristall eines kristallinen Harzes enthält und welcher eine verbesserte Wärmebeständigkeit-Lagerungseigenschaft zeigt, erhalten werden. Wenn jedoch der Toner während eines Fixierschritts wieder geschmolzen wird, werden das kristalline Harz und das amorphe Harz miteinander kompatibel und kehren, selbst wenn sie gekühlt werden, nicht in einen phasengetrennten Zustand, bestehend aus dem kristallinen Harz und dem amorphen Harz, zurück. Daher war es unmöglich, die Lagerungsstabilität von Übertragungspapier, auf welchem ein fixiertes Tonerbild erzeugt wurde, zu verbessern. Wenn z.B. das Übertragungspapier, auf welchem das Tonerbild erzeugt wurde, in einem überlappenden Zustand oder in Kontakt mit einem anderen Element stehengelassen wird, haftet das Tonerbild in einigen Fällen an das Übertragungspapier oder das Element, mit dem das Tonerbild in Kontakt kommt.

[0013] In der Zwischenzeit wurde ein Vorgehen für die Beschleunigung der Kristallisierung eines kristallinen Harzes durch Zugabe eines Kristallkeimbildners zu einem Toner vorgeschlagen.

[0014] Als der Kristallkeimbildner wurde ein anorganischer Kristallkeimbildner, wie etwa Siliciumoxid (z.B. PTL 3) und ein organischer Kristallkeimbildner, wie etwa ein Fettsäureamid (z.B. PTL 4), vorgeschlagen.

[0015] Um jedoch die Wirkung des Kristallkeimbildners mit einem anorganischen Kristallkeimbildner, wie etwa Siliciumoxid, zur Geltung zu bringen, ist es notwendig, den Gehalt des anorganischen Kristallkeimbildners zu erhöhen, mit dem Ergebnis, dass die Schmelzviskosität des Toners aufgrund des Füllstoffeffekts des anorganischen Kristallkeimbildners ansteigt, daher ist die Niedertemperaturfixierfähigkeit manchmal beeinträchtigt.

[0016] Obwohl außerdem die Wärmebeständigkeits-Lagerungseigenschaft eines hergestellten Toners durch einen organischen Kristallkeimbildner, wie etwa ein Fettsäureamid, verbessert wird, sondert sich ein Kristallkeimbildner, welcher eine Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht ist, auf der Oberfläche des Toners während des Fixierschritts ab. Als ein Ergebnis wird die Wirkung des Kristallkeimbildners ungenügend und die Lagerungsstabilität eines Tonerbildes wird nur schwerlich verbessert.

[0017] Außerdem sondert sich mit der Zeit der in einem Toner enthaltene Kristallkeimbildner manchmal an der Oberfläche davon ab, und die Ladungsfähigkeit des Toners wird in einigen Fällen herabgesetzt.

[0018] Demgemäß verbleibt eine große Anzahl von technischen Problemen, die gelöst werden müssen, um einen Toner zu erhalten, der sowohl eine hervorragende Niedertemperaturfixierfähigkeit als auch eine hervorragende Lagerungsstabilität eines fixierten Tonerbildes erfüllt und der herkömmliche Toner weist nach wie vor Raum für Verbesserung auf.

[0019] US 2011 / 0 294 064 A1 beschreibt einen Toner, umfassend: ein farbgebendes Mittel; ein Trennmittel; einen amorphen Polyester; und einen kristallinen Polyester mit einer endothermen Scheitelpunkttemperatur von 60 bis 80 °C und einer endothermen Größe von 5 bis 15 J/g.

[0020] US 2012 / 0 052 434 A1 beschreibt einen Toner, der ein nichtkristallines Polyesterharz, ein kristallines Polyesterharz, ein Trennmittel, ein Propfmodifiziertes Polymer und ein Farbmittel enthält, wobei das Propf--modifizierte Polymer ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 40°C aber niedriger als 80°C ist, und das erhalten wird durch Pfropfen eines Acrylharzes auf mindestens ein Kohlenwasserstoffwachs und ein kristallines Polyesterharz, und wobei ein LP-Wert des nichtkristallinen Polyesterharzes, ein LP-Wert des kristallinen Polyesterharzes, ein LP-Wert des Trennmittels und ein LP-Wert des Pfropf-modifizierten Polymers bestimmte Beziehungen erfüllen.

Zitatliste

Patentliteratur

PTL 1: JP 2010 - 122 370 A

PTL 2: JP 2010 - 152 102 A

PTL 3: JP 2007 - 33 773 A

PTL 4: JP 2006 - 113 473 A

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0021] Mit Blick auf das Vorhergehende ist die vorliegende Erfindung darauf gerichtet, einen Toner bereitzustellen, der die vorher erwähnten Probleme löst.

[0022] Spezifisch ist die vorliegende Erfindung darauf gerichtet, einen Toner bereitzustellen, der sowohl eine Niedertemperaturfixierfähigkeit als auch eine Langzeitlagerungsstabilität für ein fixiertes Bild bereitstellt. Die vorliegende Erfindung ist darauf gerichtet, unabhängig von einer Verwendungsumgebung einen Toner bereitzustellen, der in der Lage ist, ein Tonerbild zu erzielen, das hervorragend in der Langzeitlagerungsstabilität ist, selbst wenn das Bild durch ein Hochgeschwindigkeitsfixiersystem mit einer Fixiervorrichtungskonfiguration mit einem geringen inneren Druck eines Fixierungsspalts bei hoher Druckgeschwindigkeit gebildet wird.

Lösung des Problems

[0023] Gemäß eines Gesichtspunkts der vorliegenden Erfindung wird ein Toner bereitgestellt, der Tonerteilchen beinhaltet, wobei jedes davon ein Bindemittelharz, das ein Harz A und ein Harz B enthält, und ein Farbmittel enthält,
in welchem:

(1) das Harz A ein Harz ist, das einen Rest beinhaltet, der eine kristalline Struktur bilden kann, und in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls des Harzes A gebunden ist, das einen Harzteil bildet;

(2) das Harz B ein Harz ist, das frei von einem Rest ist, der eine kristalline Struktur bilden kann; und

(3) bei der Messung einer endothermen Menge des Toners unter Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp ΔH_{high} und ΔH_{low} die folgenden Beziehungen der Ausdrücke 1 und 2 erfüllen:

$$2 \leq \Delta H_{high} \leq 45 \qquad \text{Ausdruck 1}$$

$$3 \leq \left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100 \leq 70 \qquad \text{Ausdruck 2}$$

wobei das ΔH_{high} (J/g) eine Wärme des Schmelzens (bzw. Schmelzwärme) darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, und das ΔH_{low} (J/g) eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

Beschreibung der Ausführungsformen

[0024] Ein Toner der vorliegenden Erfindung ist ein Toner, der Tonerteilchen beinhaltet, wobei jedes davon ein Bindemittelharz, das ein Harz A und ein Harz B enthält, und ein Farbmittel enthält, in welchem:

(1) das Harz A ein Harz ist, das einen Rest enthält, der eine kristalline Struktur bilden kann, und in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls des Harzes A gebunden ist, das einen Harzteil bildet;

(2) das Harz B ein Harz ist, das frei von einem Rest ist, der eine kristalline Struktur bilden kann; und

(3) bei der Messung einer endothermen Menge des Toners durch Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp, ΔH_{high} und ΔH_{low} die folgenden Beziehungen der Ausdrücke 1 und 2 erfüllen:

$$2 \leq \Delta H_{high} \leq 45 \qquad \text{Ausdruck 1}$$

$$3 \leq \left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100 \leq 70 \qquad \text{Ausdruck 2}$$

wobei das ΔH_{high} (J/g) eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, und das ΔH_{low} (J/g) eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

[0025] Die Erfinder der Erfindung haben ernsthaft einen Toner untersucht, der, als ein Bindemittelharz, das Harz A, einschließlich einem Rest, der in der Lage ist, eine kristalline Struktur zu bilden, und das Harz B, frei von einem Rest, der in der Lage ist, eine kristalline Struktur zu bilden, enthält.

[0026] Als ein Ergebnis fanden die Erfinder der Erfindung heraus, dass es wichtig ist, dass das Harz A die folgenden in einem Toner zu enthaltenden Teile aufweist:

(i) einen kristallinen Teil, in welchem eine Wärme des Schmelzens, ohne Abhängigkeit von einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit oder einer Temperaturabnahmegeschwindigkeit, zur Geltung kommt; und

(ii) einen feinkristallinen Teil, in welchem eine Wärme des Schmelzens nur unter der Bedingung einer niedrigen Temperaturanstiegsgeschwindigkeit zur Geltung kommt.

[0027] Dann fanden die Erfinder der vorliegenden Erfindung heraus, dass in einem Toner, der den kristallinen Teil und den feinkristallinen Teil entsprechend in spezifischen Mengen enthält, beide der Teile synergistisch wirken, und der Toner sowohl die hervorragende Niedertemperaturfixierfähigkeit als auch die Langzeitlagerungsstabilität eines Tonerbildes erfüllt, selbst in dem Fall, in dem die Zeit, während der ein Toner und ein Medium durch einen Spalt tritt, kurz ist, und der innere Druck eines Fixierspalts der Fixiervorrichtung gering ist.

[0028] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung vermuten, dass die Niedertemperaturfixierfähigkeit aus dem folgenden Grund verbessert werden kann: Aufgrund der Anwesenheit des kristallinen Teils und des feinkristallinen Teils in dem Toner beschleunigt wie beim Fixieren der feinkristalline Teil das Schmelzen des kristallinen Teils in dem Fall, in dem der Toner auf eine Temperatur, gleich oder mehr als ein Schmelzpunkt, erwärmt wird und das Harz A schnell mit dem Harz B kompatibel wird, um eine erweichende Wirkung auszuüben.

[0029] Demgemäß werden in dem Toner der vorliegenden Erfindung die Harze A und B während des Fixierens kompatibel miteinander, und die Glasübergangstemperatur (Tg) des Toners verringert sich aufgrund der erweichenden Wirkung deutlich, und die Schmelzviskosität davon verringert sich ebenfalls, wodurch die Niedertemperaturfixierfähigkeit verbessert wird. Wenn jedoch die Harze A und B selbst bei Raumtemperatur miteinander kompatibel verbleiben, wird die Lagerungsstabilität des Toners herabgesetzt.

[0030] Das Phänomen, bei welchem die Lagerungsstabilität aufgrund des kompatiblen Zustands zwischen den Harzen A und B herabgesetzt wird, gilt ebenfalls für ein fixiertes Bild, und ein Toner, der eine schlechte Lagerungsstabilität aufweist, setzt die Lagerungsstabilität eines fixierten Tonerbildes herab.

[0031] Der Toner der vorliegenden Erfindung weist jedoch das Merkmal auf des Bewirkens eines reversiblen Phasenübergangs, in welchem die Harze A und B des Toners eine Phasentrennungsstruktur aufweisen, bevor der Toner für die Erzeugung eines Bildes verwendet wird, und die Harze A und B werden bei einer Fixiertemperatur miteinander kompatibel und kehren nach dem Fixieren schnell wieder in eine Phasentrennungsstruktur zurück. Auf diese Weise wird die hervorragende Lagerungsstabilität in einem Tonerbild erhalten.

[0032] Als ein Ergebnis des reversiblen Phasenübergangs wird das Bindemittelharz in einem kompatiblen Zustand während des Fixierens in drei Phasen während des Kühlens aufgetrennt: eine Harz A-Phase, eine Harz B-Phase und eine Grenzflächenphase zwischen den Harzen A und B.

[0033] In diesem Fall wird ein kristalliner Teil des kristallisierten Harzes in der Harz A-Phase gebildet und ein „feinkristalliner Teil“, in welchem die Harze A und B kristallisiert werden, während sie teilweise kompatibel miteinander sind, weil die Harze A und B nicht vollständig phasengetrennt sind, wird in der Grenzflächenphase gebildet.

[0034] Aufgrund der Koexistenz der Phase des Harzes A, mit dem kristallinen Teil, und der Grenzflächenphase, mit dem feinkristallinen Teil, wird die Niedertemperaturfixierfähigkeit hervorragend und die Lager-

ungsstabilität eines fixierten Bildes wird aufgrund des vorher beschriebenen erhöhten Füllstoffeffekts des kristallinen Teils ebenfalls hervorragend.

[0035] Diese zwei Sorten der kristallinen Zustände in dem Toner können quantifiziert werden durch Messung einer Wärme des Schmelzens, die aus dem Bindemittelharz stammt, bei der Messung einer endothermen Menge eines Toners durch die Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp.

[0036] Spezifisch können die kristallinen Zustände quantifiziert werden durch Messen einer Wärme des Schmelzens ΔH_{high} (J/g), die aus dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, und einer Wärme des Schmelzens ΔH_{low} (J/g), die aus dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

[0037] Differentialrasterkalorimeter werden grob in zwei Sorten klassifiziert: ein Wärmestromtyp und ein Eingabekompensationstyp. Die Wärme des Schmelzens, die aus dem Bindemittelharz in der vorliegenden Erfindung stammt, erfordert die Messung mit dem Differentialrasterkalorimeter vom Eingabekompensationstyp.

[0038] Das Kalorimeter vom Wärmestromtyp erwärmt eine Probe und eine Referenz mit der gleichen Heizvorrichtung und misst einen verursachten Unterschied, wenn die Probe Wärme absorbiert und Wärme erzeugt. Das Kalorimeter vom Eingabekompensationstyp erwärmt eine Probe und eine Referenz mit separaten Heizvorrichtungen, wobei die Temperatur der Probe gesteuert wird, um die gleiche wie die der Referenz zu sein und misst eine für die Regulation erforderliche Wärmemenge.

[0039] Aufgrund des Messprinzips kann das Kalorimeter vom Eingabekompensationstyp insbesondere eine Wärme des Schmelzens mit guter Genauigkeit messen. Außerdem sind die Heizvorrichtungen klein und daher ist die Wärmefließfähigkeit der Probe befriedigend. Folglich kann das Kalorimeter vom Eingabekompensationstyp genau eine Änderung in der Wärme des Schmelzens basierend auf dem Unterschied zwischen der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit und der Temperaturabnahmegeschwindigkeit erfassen.

[0040] Das ΔH_{high} in der vorliegenden Erfindung ist eine Wärme des Schmelzens, die beobachtet wird, wenn der Toner durch temporäres Anheben seiner Temperatur auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min geschmolzen wird, und dann durch Kühlen auf -10°C bei einer Temperaturabnahmegeschwindigkeit von 100°C/min verfestigt wird, und die Temperatur wieder auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min angehoben wird.

[0041] Das ΔH_{low} ist eine Wärme des Schmelzens, die bestimmt wird aus der Fläche eines endothermen Scheitelpunkts, der beobachtet wird, wenn der Toner durch temporäres Anheben seiner Temperatur auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min geschmolzen wird, und dann durch Kühlen auf -10°C bei einer Temperaturabnahmegeschwindigkeit von 10°C/min verfestigt wird, und die Temperatur wieder auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min angehoben wird.

[0042] Detailliertere Messverfahren werden in den Beispielen entsprechend beschrieben.

[0043] Das ΔH_{high} stammt von einem Rest, welcher selbst in dem Fall kristallisiert werden kann, in dem der Toner temporär geschmolzen ist, und dann bei hoher Geschwindigkeit gekühlt und erwärmt wird. Daher entspricht das ΔH_{high} der Menge des kristallinen Teils, welcher eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit aufweist, schnell phasengetrennt werden kann, um in die Harz A-Phase eingebaut zu werden und zu kristallisieren.

[0044] Auf der anderen Seit stammt das ΔH_{low} von einem Rest, welcher in dem Fall kristallisiert werden kann, in dem der Toner temporär geschmolzen wird, und dann bei geringer Geschwindigkeit gekühlt und erwärmt wird. Unter einer derartigen Bedingung wird der feinkristalline Teil, der in der Grenzflächenphase zwischen dem Harz A und dem Harz B vorhanden ist, dessen Kristallisationsgeschwindigkeit relativ gering ist, umkristallisiert, um zusätzlich zu dem kristallinen Teil der Harz A-Phase als ein kristalliner Teil eingebaut zu werden, und folglich wird der feinkristalline Teil als ein scheinbarer kristalliner Teil angesehen.

[0045] Das heißt, das ΔH_{low} zeigt eine Wärme des Schmelzens entsprechend der Summe jener des kristallinen Teils und des feinkristallinen Teils an, und das Verhältnis der Menge des feinkristallinen Teils mit Bezug auf die Gesamtmenge der in dem Toner vorhandenen Kristalle kann aus dem folgenden Ausdruck bestimmt werden.

$$\left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100$$

[0046] Es ist notwendig, dass das ΔH_{high} des Toners der Erfindung den folgenden Ausdruck 1 erfüllt.

$$2 \leq \Delta H_{high} \leq 45 \qquad \text{Ausdruck 1}$$

[0047] Der Toner mit einem ΔH_{high} von weniger als 2 ist nicht bevorzugt, weil die Phasentrennung in dem Toner während des Kühlens nach dem Fixieren nicht ausreichend auftritt und folglich die Erweichung bei Raumtemperatur nicht unterdrückt werden kann, was die Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaften eines fixierten Bildes herabsetzt.

[0048] Um eine bessere Wärmebeständigkeitslagerungsstabilität des fixierten Bildes zu erzielen, ist das ΔH_{high} bevorzugt 3 oder mehr, bevorzugter 9 oder mehr, noch bevorzugter 12 oder mehr.

[0049] Andererseits, wenn das ΔH_{high} mehr als 45 ist, wird der kristalline Teil aufgrund des übermäßigen Kristallwachstums vergröbert und es erfordert Zeit, um den kristallinen Teil zu schmelzen. Daher ist ein ΔH_{high} von mehr als 45 nicht bevorzugt, weil die Niedertemperaturfixierfähigkeit der Fixiervorrichtung, in der die Zeit, während der ein Toner und ein Medium durch einen Spalt tritt, kurz ist, nicht verbessert werden kann.

[0050] Um eine stabile Niedertemperaturfixierfähigkeit selbst in der Fixiervorrichtung stabil auszuüben, in der die Zeit, während der ein Toner und ein Medium durch einen Spalt tritt, kurz ist, ist das ΔH_{high} bevorzugt 35 oder weniger, bevorzugter 21 oder weniger, noch bevorzugter 18 oder weniger.

[0051] Hinsichtlich des Toners der vorliegenden Erfindung ist es nötig, dass $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$, welches ein Verhältnis der Menge des feinkristallinen Teils bezogen auf die Gesamtmenge der in dem Toner vorhandenen Kristalle ist, den folgenden Ausdruck 2 erfüllt.

$$3 \leq \left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100 \leq 70 \qquad \text{Ausdruck 2}$$

[0052] In dem Fall, in dem $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ weniger als 3 ist, ist das Verhältnis der Menge des feinkristallinen Teils mit Bezug auf die des kristallinen Teils zu gering, und folglich kann die Wirkung der Beschleunigung des Schmelzens des kristallinen Teils aufgrund des feinkristallinen Teils während des Fixierens nicht ausgeübt werden. Daher ist der vorher erwähnte Fall nicht bevorzugt, weil die Niedertemperaturfixierfähigkeit der Fixiervorrichtung, in der der innere Druck eines Fixierspalts gering ist, nicht besonders verbessert werden kann.

[0053] Um dem Toner zu ermöglichen, eine befriedigende Niedertemperaturfixierfähigkeit selbst in der Fixiervorrichtung aufzuweisen, in der der innere Druck eines Fixierspalts gering ist, ist $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ bevorzugt 8 oder mehr, bevorzugter 10 oder mehr.

[0054] Andererseits ist es nicht bevorzugt, dass $\{(AH_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ mehr als 70 ist, weil der Toner in einem Bildabschnitt schrumpft, und in dem Fall, in dem ein festes fixiertes Bild für einen langen Zeitraum in einer Hochtemperatur- und Hochfeuchtigkeits-Umgebung gelagert wird, mit der Zeit ein Kräuseln bzw. Einrollen verursacht.

[0055] Es wird vermutet, dass dies wie folgt verursacht wird: eine große Menge des Restes, welcher ein aufgrund der niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeit feinkristalliner Teil wurde ohne als ein kristalliner Teil eingebaut zu werden, ist vorhanden, wird schrittweise in der Hochtemperatur- und Hochfeuchtigkeits-Umgebung umkristallisiert, um als ein kristalliner Teil eingebaut zu werden, und wird dicht, was eine Verringerung im Volumen eines Tonerbildes verursacht.

[0056] Um die Langzeitlagerungsstabilität eines Bildes weiter zu erhöhen, wird der $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ bevorzugt 50 oder weniger, bevorzugter 40 oder weniger.

[0057] Um das ΔH_{high} und das $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in die bevorzugten Bereiche der vorliegenden Erfindung zu steuern, ist es wichtig, eine Konfiguration zu erhalten, die einer reversiblen Phasenumwandlung

unterzogen werden kann durch: Verwenden eines hochkristallinen Harzes als das Harz A; und Einstellen des Unterschieds im LP-Wert zwischen dem Harz A und dem Harz B in einen vorbestimmten Bereich.

[0058] Das Harz A der vorliegenden Erfindung ist ein Harz, in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls gebunden ist, das einen Harzteil bildet.

[0059] Selbst wenn das Harz A und das Harz B temporär bei einem Schmelzpunkt oder mehr kompatibel werden, ist der Kristallkeimbildnerteil (gebildeter Rest, wenn der Kristallkeimbildner an ein Ende eines Harzmoleküls gebunden wird) des Harzes A schnell kristallisiert, um während des Kühlens einen Kristallkeim zu bilden. Die Phasentrennung wird induziert, wenn das Kristallwachstum des Harzes A mit Bezug auf den Kristallkeim auftritt, und der reversible Phasenübergang kann erfolgen. Folglich kann der Toner mit dem ΔH_{high} in dem bevorzugten Bereich der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[0060] Außerdem ist gemäß der Untersuchung durch die Erfinder der vorliegenden Erfindung der Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls gebunden, das den Harzteil bildet, und folglich kann ein feinkristalliner Teil in einer Grenzflächenphase gebildet werden, und ein Toner mit dem vorher erwähnten $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ kann erhalten werden.

[0061] Der Grund dafür ist nicht klar. Jedoch wird das Folgende angenommen. Herkömmlicherweise werden das Harz A und das Harz B in einer Grenzflächenphase vollständig kompatibel. Im Gegensatz dazu, wird der Kristallkeimbildner ein Kristallkeim, wodurch ein Teil eines Restes in der Nähe eines Endes eines Harzmoleküls des Harzes A selektiv ausgerichtet werden kann, um einen feinkristallinen Teil zu bilden.

[0062] Obwohl dem Kristallkeimbildner keine besondere Beschränkung auferlegt wird, solange der Kristallkeimbildner eine Verbindung mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit ist, die höher als die eines Moleküls ist, die den Harzteil des Harzes A bildet, ist es vom Gesichtspunkt einer hohen Kristallisationsgeschwindigkeit bevorzugt, dass der Kristallkeimbildner eine Verbindung mit einer Hauptkette ist, die einen Rest auf Kohlenwasserstoffgrundlage enthält und mit einer einwertigen oder höherwertigen funktionellen Gruppe, die in der Lage ist, mit dem Ende des Harzmoleküls zu reagieren.

[0063] Vom Gesichtspunkt der einfacheren Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit ist es bevorzugt, dass der Kristallkeimbildner eine Verbindung ist, in welcher der Rest auf Kohlenwasserstoffbasis eine gerade Kette ist, und die funktionelle Gruppe einwertig ist. Ferner ist vom Gesichtspunkt der Erhöhung der Reaktivität zwischen dem Kristallkeimbildner und dem Ende des Harzteils des Harzes, das Molekulargewicht des Kristallkeimbildners bevorzugt 100 bis 10.000, bevorzugter 150 bis 5.000.

[0064] Spezifischer ist der Kristallkeimbildner bevorzugt eine aliphatische Carbonsäure mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen und/oder ein aliphatischer Alkohol mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen.

[0065] Es ist bevorzugt, dass der Kristallkeimbildnerteil ein Rest ist, der aus einer aliphatischen Carbonsäure und/oder einem aliphatischen Alkohol mit Kohlenstoffatomen in dem vorher erwähnten Zahlenbereich abgeleitet ist, weil ein Toner erhalten wird, in welchem das ΔH_{high} und $\{(AH_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in den bevorzugten Bereichen der vorliegenden Erfindung sind.

[0066] Wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem vorher erwähnten Zahlenbereich der Kohlenstoffatome höher ist, steigt die Bildungsgeschwindigkeit eines Kristallkeims an, und das ΔH_{high} neigt dazu, höher zu sein, und $\{(AH_{low}\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ neigt dazu, geringer zu sein. Umgekehrt wird, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome geringer ist, die Größe des Kristallkeims kleiner und das ΔH_{high} neigt dazu, kleiner zu sein, und das $\{(AH_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ neigt dazu, größer zu sein. Daher ist, um das ΔH_{high} und $\{(AH_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in bevorzugtere Bereichen einzustellen, die Anzahl der Kohlenstoffatome des Kristallkeimbildners bevorzugter 16 oder mehr und 24 oder weniger.

[0067] Keine besondere Beschränkung wird der Zugabemenge des Kristallkeimbildners auferlegt. Jedoch ist dem Fall, in dem angenommen wird, dass die Gesamtmenge einer aus einem Alkoholmonomer abgeleiteten Einheit und einer aus einem Säuremonomer abgeleiteten Einheit in dem Harzteil des Harzes A 100 Molteile ist, die Zugabemenge bevorzugt 0,1 Molteile oder mehr, weil die Wirkung des Kristallkeimbildners leicht ausgeübt werden kann, und die Zugabemenge ist bevorzugter 0,2 Molteile oder mehr. Inzwischen ist es bevorzugt, dass die Zugabemenge 7,0 Molteile oder weniger ist, weil ein feinkristalliner Teil stabiler gebildet werden kann, wenn das übermäßige Kristallwachstum in dem Toner unterdrückt wird, und folglich wird ein Toner

erhalten, in dem $\{(\Delta H_{low}\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in dem bevorzugten Bereich der Erfindung ist. Außerdem ist die Zugabemenge bevorzugt 7,0 Molteile oder weniger, weil der zugesetzte Kristallkeimbildner ausreichend mit dem Ende des Harzmoleküls reagiert und die Menge des nicht reagierten Kristallkeimbildners gering wird, und die Zugabemenge ist bevorzugter 5,0 Molteile oder weniger.

[0068] Außerdem ist es wichtig, damit das Harz A und das Harz B einen reversiblen Phasenübergang bewirken, dass das Harz A den vorher erwähnten Kristallkeimbildnerteil aufweist und die LP-Werte des Harzes A und des Harzes B in vorbestimmten Bereichen sind.

[0069] Unter der spezifischen Annahme, dass der LP-Wert des Harzes A Sa $((cal/cm^3)^{1/2})$ ist, und der LP-Wert des Harzes B Sb $((cal/cm^3)^{1/2})$ ist, ist es bevorzugt, dass der Sa und der Sb den folgenden Ausdruck 3 erfüllen.

$$-0{,}40 \leq Sb - Sa \leq 0{,}80 \qquad \text{Ausdruck 3}$$

[0070] Der LP-Wert (Löslichkeitsparameter) wurde konventionell als ein Index verwendet, der z.B. die Leichtigkeit des Mischens zwischen Harzen und zwischen einem Harz und einem Wachs anzeigt, und Sb-Sa zeigt die Leichtigkeit der Kompatibilität zwischen den Harzen A und B an, wenn sie geschmolzen werden, und die Leichtigkeit deren Phasentrennung bei Raumtemperatur.

[0071] Es ist zu bemerken, dass jeder hierin verwendete LP-Wert berechnet wurde unter Verwendung eines allgemein verwendeten Verfahrens. Der LP-Wert eines Monomers, das jedes Harz bildet, wurde auf der Grundlage des vorher erwähnten Verfahrens berechnet, und ein LP-Wert wurde aus einem Molverhältnis der entsprechenden Monomere, die das Harz bilden, berechnet.

[0072] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, dass die Harze A und B des Toners der vorliegenden Erfindung während des Schmelzens miteinander kompatibel werden können und zusätzlich einen reversiblen Phasenübergang bewirken, wenn der vorher erwähnte Kristallkeimbildner gebunden ist und Sb-Sa in einem bestimmten Bereich ist.

[0073] Wenn der Sb-Sa kleiner ist, wird die Kompatibilität zwischen den Harzen A und B höher, und die Phasentrennung während des Kühlens wird ungenügend, mit dem Ergebnis, dass das Harz A, welches kein kristalliner Teil wird aber ein feinkristalliner Teil wird, dazu neigt abzunehmen. Daher wird, wenn das Sb-Sa weniger als -0,40 ist, $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ zu groß, und ein Bild neigt dazu, sich zu kräuseln, wenn es für lange Zeit bei einer hohen Temperatur stehengelassen wird.

[0074] Andererseits wird, wenn das Sb-Sa größer wird, die Kompatibilität zwischen den Harzen A und B herabgesetzt, und die Phasentrennungsgeschwindigkeit erhöht sich während des Kühlens. Daher ergibt es eine Tendenz, dass der feinkristalline Teil als ein kristalliner Teil eingebaut wird, und der feinkristalline Teil abnimmt.

[0075] Daher wird, wenn Sb-Sa mehr als 0,80 wird, $\{(AH|0W-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ zu klein, und, insbesondere wenn der innere Druck eines Fixierspalts gering ist, wird die Niedertemperaturfixierfähigkeit schwerlich verbessert.

[0076] Daher ist es vom Gesichtspunkt, dass die Niedertemperaturfixierfähigkeit und die Lagerungsfähigkeit eines Bildes besser werden, bevorzugt, dass Sb-Sa 0,20 oder mehr und 0,70 oder weniger ist.

[0077] Ferner ist es bevorzugt, dass der LP-Wert Sa $((cal/cm^3)^{1/2})$ des Harzes A den folgenden Ausdruck 4 erfüllt.

$$9{,}00 \leq Sa \leq 10{,}50 \qquad \text{Ausdruck 4}$$

[0078] Es ist bevorzugt, dass der Sa in dem vorher erwähnten Bereich ist, weil ein Toner mit dem ΔH_{high} und $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in bevorzugten Bereichen der vorliegenden Erfindung erhalten wird. Der Sa ist bevorzugter 9,70 oder mehr und 10,20 oder weniger.

[0079] Dass das Harz A einen niedrigen LP-Wert hat bedeutet, dass, z.B., in dem Fall, in dem das später beschriebene Harz A ein Polyesterharz ist, das den aliphatischen Diolbestandteil und den aliphatischen

Dicarbonsäurebestandteil enthält, die Anzahl der Kohlenstoffatome des aliphatischen Diols und/oder der aliphatischen Dicarbonsäure groß ist.

[0080] Wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome eines aliphatischen Diols und/oder einer aliphatischen Dicarbonsäure ansteigen, tritt wahrscheinlich das Kristallwachstum, verursacht durch die Interaktion mit dem Kristallkeimbildner, auf. Daher steigt, wenn der Sa kleiner ist, der kristalline Teil an und der feinkristalline Teil nimmt ab. Andererseits, wenn der Sa größer ist, gibt es eine Tendenz, dass der kristalline Teil abnimmt und der feinkristalline Teil ansteigt.

[0081] Daher ist es bevorzugt, dass der LP-Wert Sa in dem vorher erwähnten Bereich ist, weil ein Toner mit dem in der vorliegenden Erfindung bevorzugten ΔH_{high} und $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/AH_{low}\}\times 100$ erhalten wird.

[0082] Ferner kann in dem Toner der vorliegenden Erfindung das ΔH_{high} ebenfalls durch Änderung des Gehalts des Harzes A in dem Bindemittelharz eingestellt werden, und es ist bevorzugt, dass das Verhältnis „Harz A : Harz B“ zwischen den Gehalten des Harzes A und des Harzes B in Bezug auf die Masse in dem Toner 5:95 bis 40:60 ist.

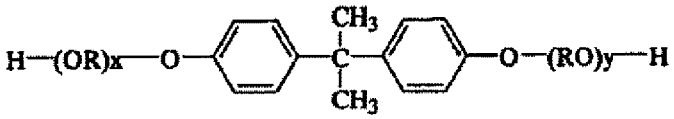
[0083] Keine besondere Beschränkung wird dem Harz A der vorliegenden Erfindung auferlegt, solange das Harz A ein Harz ist, welches einen Rest enthält, der eine kristalline Struktur bilden kann, und in welchem, wie vorher beschrieben, ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Harzmoleküls gebunden ist.

[0084] Es ist zu bemerken, dass das Enthalten eines Restes, der eine kristalline Struktur bilden kann, wie hierin verwendet bedeutet, dass es einen endothermen Scheitelpunkt zu dem Zeitpunkt des Anstiegs in der Temperatur bei der Messung mit einem Differentialrasterkalorimeter (DSC) gibt, und die Messung in Übereinstimmung mit dem Messverfahren „ASTM D3418-82“ durchgeführt wird.

[0085] Vom Gesichtspunkt des Anstiegs der Kristallinität der Polyestermolekülkette, ist bevorzugt ein aliphatisches Diol mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in dem Alkoholbestandteil als ein Materialmonomer enthalten.

[0086] Beispiele des aliphatischen Diols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen beinhalten 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglycol und 1,4-Butendiol.

[0087] Als ein mehrwertiger Alkoholbestandteil mit Ausnahme des aliphatischen Diols mit 6 to 18 Kohlenstoffatomen, das als ein Alkoholbestandteil verwendet werden kann, werden z.B. angegeben: aromatische Diole, wie etwa Alkylenoxidaddukte von Bisphenol A, dargestellt durch die folgende Strukturformel (I) einschließlich einem Polyoxypropylenaddukt von 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan und einem Polyoxyethylenaddukt von 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan; dreiwertige oder höherwertige Alkohole, wie etwa Glycerin, Pentaerythritol und Trimethylolpropan.



(I)

(In der Formel stellt R eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen dar, x und y stellen jeweils eine positive Zahl dar, und die Summe von x und y ist 1 bis 16, bevorzugt 1,5 bis 5.)

[0088] Zusätzlich ist vom Gesichtspunkt der Erhöhung der Kristallinität des Harzes A bevorzugt eine aliphatische Dicarbonsäureverbindung mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in dem Carbonsäurebestandteil als ein Materialmonomer enthalten.

[0089] Als die aliphatische Dicarbonsäureverbindung mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen werden z.B. 1,8-Octandisäure, 1,9-Nonandisäure, 1,10-Decandisäure, 1,11-Undecandisäure und 1,12-Dodecandisäure angegeben.

[0090] Zusätzlich kann in der vorliegenden Erfindung ein Carbonsäurebestandteil mit Ausnahme der aliphatischen Dicarbonsäureverbindung mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in Kombination verwendet werden. Beispiele davon beinhalten, sind aber nicht besonders beschränkt auf, eine aromatische Dicarbonsäureverbindung und eine dreiwertige oder höherwertige aromatische Polycarbonsäureverbindung.

[0091] Die aromatische Dicarbonsäureverbindung beinhaltet ebenfalls ein Derivat einer aromatischen Dicarbonsäureverbindung, das durch eine Kondensationsreaktion die gleiche aufbauende Einheit werden kann, wie die aus der aromatischen Dicarbonsäure. Bevorzugte spezifische Beispiele der aromatischen Dicarbonsäureverbindung beinhalten: aromatische Dicarbonsäureverbindungen, wie etwa Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure; Anhydride davon; und Alkyl-(1 bis 3 Kohlenstoffatome) -ester davon. Beispiele der Alkylgruppen der Alkylester beinhalten eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe und eine Isopropylgruppe.

[0092] Beispiele der dreiwertigen oder höherwertigen Polycarbonsäureverbindung beinhalten: aromatische Carbonsäuren, wie etwa 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellitsäure), 2,5,7-Naphthalentricarbonsäure und Pyromellitsäure; Anhydride davon; und Derivate, wie etwa Alkyl-(1 bis 3 Kohlenstoffatome) -ester davon.

[0093] Zusätzlich ist es bevorzugt, dass das Molverhältnis zwischen dem Alkoholbestandteil und dem Carbonsäurebestandteil, welche Materialmonomere für eine Kondensationspolymerisationsreaktion (Carbonsäurebestandteil/Alkoholbestandteil) sind, 1,03 oder mehr und 1,20 oder weniger ist.

[0094] Es ist von den Gesichtspunkten der Niedertemperaturfixierfähigkeit und der Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft bevorzugt, dass ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mwa in der Gelpermeationschromatographie (GPC) von dem in Tetrahydrofuran (THF) löslichen Material des Harzes A 10.000 oder mehr und 100.000 oder weniger ist.

[0095] Von den Harzen A ist, von dem Gesichtspunkt, dass die Wärmebeständigkeitsstabilität eines Bildes durch Bewirken der reversiblen Phasentrennung stabil verbessert werden kann, als das Harz A ein aliphatisches Polyesterharz mit einer von einem Alkoholbestandteil abgeleiteten Einheit und einer von einem Säurebestandteil abgeleiteten Einheit, mit einem Anteil einer von einem aliphatischen Diol mit 6 oder mehr und 12 oder weniger Kohlenstoffatomen abgeleiteten Einheit zu der von dem Alkoholbestandteil abgeleiteten Einheit, das 85 Mol-% oder mehr ist, und einem Anteil einer von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 oder mehr und 14 oder weniger Kohlenstoffatomen abgeleiteten Einheit zu der von dem Säurebestandteil abgeleiteten Einheit, das 85 Mol-% oder mehr ist. Um ein derartiges Harz zu erhalten ist es angemessen, dass ein Alkoholbestandteil, der 85 Mol-% oder mehr eines aliphatischen Diols mit 6 oder mehr und 12 oder weniger Kohlenstoffatomen mit Bezug auf den gesamten Alkoholbestandteil enthält, und ein Carbonsäurebestandteil, der 85 Mol-% oder mehr einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 oder mehr und 14 oder weniger Kohlenstoffatomen mit Bezug auf den gesamten Carbonsäurebestandteil enthält, einer Polymerisationskondensation unterzogen wird.

[0096] Das vorher erwähnte aliphatische Polyesterharz ist bevorzugt, weil das aliphatische Polyesterharz ein hochkristallines Harz ist, kristallisiert ist, um während des Kühlens schnell phasengetrennt zu werden, und daher einen Toner bereitstellt, der ΔH_{high} im bevorzugten Bereich der vorliegenden Erfindung aufweist.

[0097] Ferner ist es in dem Fall, in dem das Harz A das vorher erwähnte bevorzugte aliphatische Polyesterharz ist, bevorzugt, dass die Beziehung zwischen einer Kohlenstoffzahl C1 und der aus dem aliphatischen Diol des Harzes A abgeleiteten Einheit und einer Kohlenstoffzahl C2 der von der aliphatischen Dicarbonsäure abgeleiteten Einheit den folgenden Ausdruck 5 erfüllt.

$$-2 \leq C1 - C2 \leq 2 \qquad \text{Ausdruck 5}$$

[0098] Es ist bevorzugt, dass der Unterschied zwischen dem C1 und dem C2 so klein wie möglich ist, weil die Stereoregularität eines Harzmoleküls des Harzes A ansteigt, um die Kristallisationsgeschwindigkeit während des Kühlens nach dem Fixieren zu erhöhen, und insbesondere kann das ΔH_{high} erhöht werden, wodurch die Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft eines Bildes hervorragend wird. C1-C2 ist bevorzugter -1 oder mehr und 1 oder weniger, noch bevorzugter 0.

[0099] Ferner ist von den Gesichtspunkten der Niedertemperaturfixierfähigkeit und der Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft des Toners der Schmelzpunkt des Harzes A bevorzugt 60°C oder mehr und 120°C oder weniger, bevorzugter 70°C oder mehr und 90°C oder weniger.

[0100] Ferner ist es von den Gesichtspunkten der befriedigenden Ladungseigenschaften des Toners bevorzugt, dass der Säurewert des Harzes A 2 mgKOH/g oder mehr und 40 mgKOH/g oder weniger ist. Es ist von den Gesichtspunkten der Fixierbarkeit und der Lagerungsstabilität des Toners bevorzugt, dass der Hydroxylzahl des Harzes 2 mgKOH/g oder mehr und 40 mgKOH/g oder weniger ist.

[0101] Keine besondere Beschränkung wird dem Harz B für die Verwendung für den Toner der vorliegenden Erfindung auferlegt, solange das Harz B frei von einem Rest ist, der eine kristalline Struktur bilden kann, und das vorher erwähnte Sb-Sa in einem erwünschten Bereich ist. Vom Gesichtspunkt einer besseren Niedertemperaturfixierfähigkeit ist es bevorzugt, dass das Harz B ein Polyesterharz ist.

[0102] Materialmonomere, die in dem Fall bevorzugt verwendet werden, dass das Harz B der vorliegenden Erfindung ein Polyesterharz ist, werden im Folgenden angegeben.

[0103] Als zweiwertiger Alkoholbestandteil können z.B. durch die vorher erwähnte Formel (I) dargestellte Alkylenoxidaddukte von Bisphenol A einschließlich einem Polyoxypropylenaddukt von 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan und einem Polyoxyethylenaddukt von 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan, Ethylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Neopentylglycol verwendet werden.

[0104] Zusätzlich kann Sorbitol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol oder Ähnliches als ein dreiwertiger oder höherwertiger Alkoholbestandteil verwendet werden.

[0105] Ein Monomer von diesen zweiwertigen Alkoholbestandteilen und dreiwertigen oder höherwertigen Alkoholbestandteilen kann alleine verwendet werden, oder mehrere Monomere davon können verwendet werden.

[0106] Zusätzlich beinhalten Beispiele des Dicarbonsäurebestandteils als der Säurebestandteil Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, n-Dodecenylbernsteinsäure, Anhydride davon und niedere Alkylester davon.

[0107] Beispiele des dreiwertigen oder höherwertigen Polycarbonsäurebestandteils beinhalten 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 2,5,7-Naphthalentricarbonsäure, Pyromellitsäure, Empoltrimersäure, Anhydride davon und niedere Alkylester davon.

[0108] Keine besondere Beschränkung wird dem Herstellungsverfahren des Harzes B auferlegt, und das Harz B kann hergestellt werden durch eine Veresterungsreaktion oder eine Transveresterungsreaktion durch die Verwendung jedes der vorher erwähnten Monomere oder Ähnliche. Wenn die Materialmonomere polymerisiert werden, kann ein Veresterungskatalysator oder Ähnliche, welche allgemein verwendet werden, wie etwa Dibutylzinnoxid, geeigneter Weise für die Beschleunigung der Reaktion verwendet werden.

[0109] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mwb in der Gelpermeationschromatographie (GPC) von dem in Tetrahydrofuran (THF) löslichen Material des Harzes B der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt 3.000 oder mehr und 100.000 oder weniger, bevorzugter 4.000 oder mehr und 50.000 oder weniger.

[0110] Das Mwb ist involviert bei der Kompatibilität zwischen dem Harz A und dem Harz B. Wenn das Mwb kleiner ist, neigt das Harz A dazu, in das Harz B einzudringen, um damit während des Schmelzens kompatibel zu werden, und im Gegensatz dazu, wenn der Mwb größer wird, gibt es eine Tendenz, dass die Phasentrennung während des Kühlens induziert wird. Daher ist es bevorzugt, dass der Mwb in dem vorher erwähnten Bereich ist, weil der reversible Phasenübergang wahrscheinlich auftritt, und ein Toner mit dem in der vorliegenden Erfindung bevorzugten ΔH_{high} und $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ erhalten wird.

[0111] Es ist von den Gesichtspunkten der Fixierfähigkeit und der Ladungseigenschaft bevorzugt, dass die Glasübergangstemperatur (Tg) des Harzes B 45°C oder mehr und 70°C oder weniger ist.

[0112] Außerdem ist, wenn der Erweichungspunkt des Harzes B zu hoch ist, die Kompatibilität zwischen dem Harz A und dem Harz B verringert, und die Phasentrennung zwischen den Harzen A und B während des Kühlens wird beschleunigt. Dadurch steigt ΔH_{high} an und das $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ sinkt. Im Gegensatz dazu, wenn der Erweichungspunkt des Harzes B niedriger ist, ist während des Schmelzens das Harz B wahrscheinlicher kompatibel mit dem Harz A, und die Phasentrennung tritt während des Kühlens unwahrscheinlicher auf. Daher neigt das ΔH_{high} dazu abzunehmen, und das $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ neigt dazu anzusteigen. Mit Blick auf das Vorhergehende ist, um einen Toner mit dem ΔH_{high} und dem $\{(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ in den bevorzugten Bereichen der vorliegenden Erfindung zu erhalten, der Erweichungspunkt des Harzes B bevorzugt 80°C oder mehr und 130°C oder weniger, bevorzugter 90°C oder mehr und 120°C oder weniger.

[0113] Ferner ist es von den Gesichtspunkten der befriedigenden Ladungseigenschaften des Toners bevorzugt, dass der Säurewert des Harzes B 2 mgKOH/g oder mehr und 40 mgKOH/g oder weniger ist, und der Hydroxylzahl davon 2 mgKOH/g oder mehr und 40 mgKOH/g oder weniger ist.

[0114] Der aus dem Harz A und dem Harz B bestehende Toner der vorliegenden Erfindung hat bei Raumtemperatur eine Phasentrennungsstruktur. Daher wird eine Abnahme im Tg, die verursacht wird durch die Kompatibilität zwischen dem Harz A und dem Harz B, unterdrückt, um gering zu sein, und die Glasübergangstemperatur (Tg) des Toners wird nahezu gleich oder etwas geringer als die des Harzes B. Daher ist es bevorzugt, das Harz B mit der Glasübergangstemperatur in dem vorher erwähnten Bereich zu verwenden, weil der Toner einen Tg von 40°C oder mehr und 65°C oder weniger aufweist, und hervorragend in der Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft wird.

[0115] Zusätzlich ist es von dem Gesichtspunkt der Niedertemperaturfixierfähigkeit des Toners bevorzugt, dass der Erweichungspunkt des Toners 90°C oder mehr und 125°C oder weniger ist.

[0116] Ferner ist es von den Gesichtspunkten der Fixierleistungsfähigkeit und der Vermeidung des Hochtemperatur-Offsets bevorzugt, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Toners 3.000 oder mehr und 100.000 oder weniger ist.

[0117] In der vorliegenden Erfindung kann wie erforderlich ein Wachs verwendet werden, um dem Toner Releasefähigkeit zu verleihen.

[0118] In Bezug auf die Dispersionsfähigkeit in dem Toner und hoher Releasefähigkeit wird bevorzugt ein Wachs auf Kohlenwasserstoffgrundlage, wie etwa Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht, Polypropylen mit niedrigem Molekulargewicht, ein mikrokristallines Wachs oder ein Paraffinwachs als das Wachs verwendet. Eine Sorte des Wachses kann alleine verwendet werden, oder zwei oder mehrere Sorten davon können ggf. in Kombination in einer geringen Menge verwendet werden.

[0119] Die folgenden können als spezifische Beispiele davon angegeben werden: Biscol (Marke) 330-P, 550-P, 660-P und TS-200 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.); Hiwax 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P und 110P (Mitsui Chemicals, Inc.); Sasol H1, H2, C80, C105 und C77 (Schumann Sasol); HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11 und HNP-12 (NIPPON SEIRO CO., LTD.); Unilin (Marke) 350, 425, 550 und 700 und Unisid (Marke), Unisid (Marke) 350, 425, 550 und 700 (TOYO-PETROLITE); und ein Nusswachs, ein Bienenwachs, ein Reiswachs, ein Candelillawachs und ein Carnaubawachs (erhältlich von CERARICA NODA Co., Ltd.).

[0120] Das Wachs kann zum Zeitpunkt des Schmelzens und Knetens während der Herstellung des Toners zugegeben werden, oder kann zum Zeitpunkt der Herstellung des Harzes B zugegeben werden, und der Zeitpunkt wird geeigneter Weise aus den existierenden Verfahren ausgewählt. Zusätzlich kann eine Sorte dieser Wachse alleine verwendet werden, oder zwei oder mehrere Sorten davon können in Kombination verwendet werden.

[0121] Der Gehalt des Wachses ist mit Bezug auf 100 Massenteile des Bindemittelharzes bevorzugt 1 Massenteil oder mehr und 20 Massenteile oder weniger.

[0122] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann ein magnetischer Toner oder ein nicht-magnetischer Toner sein. In dem Fall, in dem der Toner der vorliegenden Erfindung als ein magnetischer Toner verwendet wird, ist es bevorzugt, magnetisches Eisenoxid zu verwenden. Eisenoxid, wie etwa Magnetit, Maghemit oder Ferrit, wird als das magnetische Eisenoxid verwendet. Außerdem ist es, um die feine Dispersionsfähigkeit des magnetischen Eisenoxids in den Tonerteilchen zu erhöhen, bevorzugt, dass eine Aufschlämmung des magnetischen Eisenoxids während der Herstellung Scherkräften ausgesetzt wird, sodass das magnetische Eisenoxid temporär aufgelockert werden kann.

[0123] In der vorliegenden Erfindung ist die Menge des in dem Toner zu enthaltenden magnetischen Eisenoxids bevorzugt 25 Masse-% oder mehr und 45 Masse-% oder weniger, bevorzugter 30 Masse-% oder mehr und 45 Masse-% oder weniger in dem Toner.

[0124] In dem Fall, in dem der Toner der vorliegenden Erfindung als ein nicht-magnetischer Toner verwendet wird, können Ruß und konventionell bekannte verschiedene Pigmente und Farbstoffe alleine oder in Kombination von zwei Sorten als ein Farbmittel verwendet werden.

[0125] Der Gehalt des Farbmittels ist bevorzugt 0,1 Massenteile oder mehr und 60,0 Massenteile oder weniger, bevorzugter 0,5 Massenteile oder mehr und 50,0 Massenteile oder weniger mit Bezug auf 100,0 Massenteile des Bindemittelharzes.

[0126] Außerdem kann in dem Toner der vorliegenden Erfindung ein anorganisches feines Pulver auf den Oberflächen der Tonerteilchen vorhanden sein.

[0127] Zum Beispiel kann ein Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit als das anorganische feine Pulver verwendet werden. Jedes Verbesserungsmittel kann als das Fließfähigkeitsverbesserungsmittel verwendet werden, solange es die Fließfähigkeit durch eine externe Zugabe zu den Tonerteilchen verglichen zu jener vor der Zugabe erhöhen kann.

[0128] Zum Beispiel werden die Folgenden angegeben: Harzpulver auf Fluorgrundlage, wie etwa Vinylidenfluoridfeinpulver oder Polytetrafluorethylenfeinpulver; feines Siliciumoxidpulver, wie etwa Nassverfahrensiliciumoxid oder Trockenverfahrensiliciumoxid; und behandeltes Siliciumoxid, das erhalten wird durch Unterziehen eines derartigen Siliciumoxids mit einer Oberflächenbehandlung mit, z.B., einem Silankopplungsmittel, einem Titankopplungsmittel oder einem Silikonöl. Als das bevorzugte Fließfähigkeitsverbesserungsmittel wird Siliciumoxidfeinpulver, hergestellt durch Dampfphasenoxidation einer Silicium-Halogen-Verbindung, angegeben, wobei das feine Pulver Trockenverfahrensiliciumoxid oder pyrogenes Siliciumoxid genannt wird. Zum Beispiel wird ein derartiges feines Pulver hergestellt durch die Verwendung einer Pyrolyseoxidationsreaktion eines Siliciumtetrachloridgases in Sauerstoff und Wasserstoff, und eine Reaktionsformel ist wie im Folgenden beschrieben.

$SiCl_4+2H_2+O_2 \rightarrow SiO_2+4HCl$

[0129] Außerdem kann das Fließfähigkeitsverbesserungsmittel ein Verbundstofffeinpulver von Siliciumoxid und einem anderen Metalloxid sein, das erhalten wird durch die Verwendung einer weiteren Metall-Halogen--Verbindung während des Herstellungsverfahrens, wie etwa Aluminiumchlorid oder Titanchlorid, zusammen mit der Silicium-Halogen-Verbindung.

[0130] Außerdem ist es bevorzugt, Siliciumoxidfeinpulver zu verwenden, das durch Hydrophobieren von Siliciumoxidfeinpulver, hergestellt durch die Gasphasenoxidation der Silicium-Halogen-Verbindung, hergestellt wurde. In dem behandelten Siliciumoxidfeinpulver ist es besonders bevorzugt, dass das Siliciumoxidfeinpulver behandelt wird, sodass der Hydrophobisierungsgrad, titriert durch einen Methanoltitrationstest, einen Wert in dem Bereich von 30 oder mehr und 98 oder weniger aufweist.

[0131] Hydrophobizität wird durch chemische Behandlung mit einer organischen Siliciumverbindung verliehen, die mit dem Siliciumoxidfeinpulver reagiert oder physisch daran adsorbiert. Die Hydrophobisierungsbehandlung wird bevorzugt durchgeführt durch ein Verfahren, das die Behandlung des Siliciumoxidfeinpulvers, hergestellt durch Glasphasenoxidation der Silicium-Halogen-Verbindung mit der organischen Siliciumverbindung, umfasst. Beispiele der organischen Siliciumverbindung beinhalten die Folgenden: Hexamethyldisilazan, Trimethylsilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Allyldimethylchlorsilan, Allylphenyldichlorsilan, Benzyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, α-Chlorethyltrichlorsilan, β-Chlorethyltrichlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, Triorganosilylmercaptan, Trimethylsilylmercaptan, Triorganosilylacrylat, Vinyldimethylacetoxysilan, Dimethylethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, 1-Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,3-,Diphenyltetramethyldisiloxan und Dimethylpolysiloxan mit 2 bis 12 Siloxaneinheiten pro Molekül, und die eine an ein Si-Atom in einer Einheit positioniert an dem Ende gebundene Hydroxylgruppe enthalten. Eine Sorte davon wird alleine verwendet oder zwei oder mehrere Sorten davon werden als eine Mischung verwendet.

[0132] Das Siliciumoxidfeinpulver kann mit Silikonöl behandelt werden, und kann zusätzlich zu der hydrophobisierenden Behandlung der Behandlung unterzogen werden.

[0133] Als ein bevorzugtes Silikonöl wird eines mit einer Viskosität bei 25°C von 30 mm^2/s oder mehr und 1.000 mm^2/s oder weniger verwendet. Zum Beispiel ist Dimethylsilikonöl, Methylphenylsilikonöl, α-Methylstyrol-modifiziertes Silikonöl, Chlorphenylsilikonöl oder Fluor-modifiziertes Silikonöl besonders bevorzugt.

[0134] Als ein Behandlungsverfahren mit Silikonöl werden die folgenden Verfahren angegeben: ein Verfahren, das das direkte Mischen von Siliciumoxidfeinpulver behandelt mit einem Silankopplungsmittel und einem Silikonöl mit einem Mischer, wie etwa einem Henschel-Mischer, umfasst; ein Verfahren, das das Sprü-

hen von Silikonöl auf Siliciumoxidfeinpulver, das als eine Basis dient, umfasst; und ein Verfahren, das das Auflösen oder Dispergieren von Silikonöl in einem geeigneten Lösungsmittel, Zugabe und Mischen von Siliciumoxidfeinpulver zu der resultierenden Lösung und Entfernen des Lösungsmittels umfasst. In dem mit Silikonöl behandelten Siliciumoxid ist es bevorzugter, Siliciumoxid nach Behandlung des Siliciumoxids mit Silikonöl in einem inaktiven Gas auf eine Temperatur von 200°C oder mehr (noch bevorzugter 250°C oder mehr) zu erwärmen, dadurch wird ein Überzug auf der Oberfläche des Siliciumoxids stabilisiert.

[0135] Als ein bevorzugtes Silankopplungsmittel wird Hexamethyldisilazan (HMDS) angegeben.

[0136] In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das Siliciumoxid vorher mit einem Kopplungsmittel behandelt wird, und dann mit Silikonöl behandelt wird, oder dass das Siliciumoxid gleichzeitig mit einem Kopplungsmittel und einem Silikonöl behandelt wird.

[0137] Die Zugabemenge des anorganischen Feinpulvers ist mit Bezug auf 100,00 Massenteile der Tonerteilchen bevorzugt 0,01 Massenteile oder mehr und 8,00 Massenteile oder weniger, bevorzugter 0,10 Massenteile oder mehr und 4,0 Massenteile oder weniger.

[0138] Andere Zusatzstoffe können gegebenenfalls zu dem Toner der vorliegenden Erfindung gegeben werden. Beispiele der Zusatzstoffe beinhalten ein Hilfsladungsmittel, ein Leitfähigkeit verleihendes Mittel, einen Verbackungshemmstoff, ein Trennmittel für das Wärmewalzenfixieren, ein Schmiermittel und Harzfeinteilchen und anorganische Feinteilchen, die als ein Abrasivstoff dienen.

[0139] Beispiele des Schmiermittels beinhalten Polyethylenfluoridpulver, Zinnstearatpulver und Polyvinylidenfluoridpulver. Von diesen ist Polyvinylidenfluoridpulver bevorzugt. Beispiele des Abrasivstoffs beinhalten Ceriumoxidpulver, Siliciumcarbidpulver und Strontiumtitanatpulver. Der Toner der vorliegenden Erfindung kann erhalten werden durch ausreichendes Mischen eines derartigen externen Zusatzstoffes mit den Tonerteilchen mit einem Mischer, wie etwa einem Henschel-Mischer.

[0140] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden als ein Entwickler vom Einkomponententyp und kann durch Mischen mit einem magnetischen Träger ebenfalls als ein Entwickler vom Zweikomponententyp verwendet werden.

[0141] Als der magnetische Träger können z.B. allgemein bekannte Träger verwendet werden einschließlich: magnetische Materialien, wie etwa Eisenpulver, dessen Oberfläche oxidiert ist, oder unoxidiertes Eisenpulver, Metallteilchen, wie etwa Eisen, Lithium, Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Zink, Cobalt, Mangan und seltene Erden, Teilchen oder Legierungen davon und Teilchen von Oxiden davon, und Ferrit; und ein Träger mit in Harz dispergiertem magnetischen Material (so genannter Harzträger), der ein magnetisches Material und ein Bindemittelharz enthält, das das magnetische Material in einem dispergierten Zustand hält.

[0142] Wenn der Toner der vorliegenden Erfindung mit dem magnetischen Träger gemischt wird, um als ein Entwickler vom Zweikomponententyp verwendet zu werden, ist das Mischverhältnis des magnetischen Trägers so eingestellt, dass die Konzentration des Toners in dem Entwickler bevorzugt 2 Masse-% oder mehr und bevorzugt 15 Masse-% oder weniger ist.

[0143] Obwohl dem Herstellungsverfahren für den Toner der vorliegenden Erfindung keine besondere Beschränkung auferlegt wird, ist es vom Gesichtspunkt des Erhalts eines Toners, der hervorragender in der Niedertemperaturfixierfähigkeit ist bevorzugt, ein Pulverisierungsverfahren zu verwenden, dass die Herstellungsschritte des Schmelzens und Knetens des Harzes A und des Harzes B und dann Kühlen und Verfestigen des Produkts umfasst.

[0144] Das Pulverisierungsverfahren ist aus dem folgenden Grund bevorzugt: eine Molekülkette des Harzes A kann in das Harz B leicht durch Mischen der Harze A und B unter Anlegen von Scherkräften während des Schmelzens und Knetens eintreten, und folglich kann das Bindemittelharz während des Schmelzens gleichmäßig kompatibilisiert werden, wodurch die Niedertemperaturfixierfähigkeit erhöht werden kann.

[0145] Bisher ist es in dem Fall der Verwendung des Pulverisierungsverfahrens schwierig, einen kristallinen Teil oder einen feinkristallinen Teil in einem Toner zu bilden, weil die Kristallinität des Harzes A und die Kompatibilität zwischen dem Harz A und dem Harz B nicht ausreichend kontrolliert wurde, wenn die Harze A und B einmal kompatibilisiert sind.

[0146] Jedoch kann durch das Bewirken eines reversiblen Phasenübergangs durch die Steuerung des Unterschieds im LP-Wert zwischen dem Harz A und dem Harz B oder der Verwendung des Harzes A, in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Harzmoleküls gebunden wird, ein Toner mit dem erwünschten ΔH_{high} und $\{(AH_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{low}\}\times 100$ erhalten werden.

[0147] In dem Materialmischschritt werden als Materialien für den Aufbau der Tonerteilchen, z.B., das Harz A, das Harz B, das Farbmittel und jeder andere Zusatzstoff in vorbestimmten Mengen eingewogen und dann vermengt und gemischt. Ein Gerät für das Mischen ist z.B. ein Doppelkegelmischer, ein Mischer vom V-Typ, ein Mischer vom Trommeltyp, ein Supermischer, ein Henschel-Mischer, ein Nauta-Mischer oder ein Mechano Hybrid (hergestellt durch NIPPON COKE & ENGINEERING CO., LTD.).

[0148] Als Nächstes werden die gemischten Materialien geschmolzen und geknetet, sodass das Farbmittel und Ähnliches in dem aus dem Harz A und dem Harz B gebildeten Bindemittelharz dispergiert werden kann. In dem Schmelz- und Knetschritt kann eine Knetmaschine vom Batch-Typ, wie etwa ein Druckkneter oder ein Banbury-Mischer, oder eine kontinuierliche Knetmaschine verwendet werden, und ein Einzel- oder Doppelschneckenextruder wird hauptsächlich verwendet, weil die kontinuierliche Herstellung vorteilhaft sein kann. Beispiele davon beinhalten einen Doppelschneckenextruder vom KTK-Typ (hergestellt durch KOBE STEEL, LTD.), einen Doppelschneckenextruder vom TEM-Typ (hergestellt durch Toshiba Machine Co., Ltd.), einen PCM-Kneter (hergestellt durch Ikegai Corp.), einen Doppelschneckenextruder (hergestellt durch KCK), einen Co-Kneader (hergestellt durch BUSS) und einen Kneadex (hergestellt durch NIPPON COKE & ENGINEERING CO., LTD.).

[0149] Außerdem ist es bevorzugt, dass eine durch das Schmelzen und Kneten zu erhaltene Harzzusammensetzung mit einer Zweiwalzenmühle oder Ähnlichem gewalzt wird und mit Wasser oder Ähnlichem in einem Kühlschritt gekühlt wird.

[0150] Als Nächstes wird in einem Pulverisierungsschritt die gekühlte Harzzusammensetzung pulverisiert, um einen gewünschten Teilchendurchmesser aufzuweisen. In dem Pulverisierungsschritt wird z.B. die gekühlte Harzzusammensetzung mit einem Pulverisierer, wie etwa einem Zerkleinerer, einer Hammermühle oder einer Federmühle, grob pulverisiert und wird dann weiter fein pulverisiert z.B. mit einem Kryptron System (hergestellt durch Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), einem Super Rotor (hergestellt durch Nisshin Engineering Inc.), einer Turbo Mill (hergestellt durch FREUND-TURBO CORPORATION) oder einem Feinpulverisator eines Luftstrahlsystems.

[0151] Danach wird, wie erforderlich, das pulverisierte Produkt mit einem Klassifizierer oder einer Siebmaschine, wie etwa einem Elbow Jet (hergestellt durch Nittetsu Mining Co., Ltd.) eines inerten Klassifizierungssystems, einem TSP Separator (hergestellt durch Hosokawa Micron Corporation), einem Faculty (hergestellt durch Hosokawa Micron Corporation) oder einem Turboplex (hergestellt durch Hosokawa Micron Corporation) eines Klassifizierungssystems mit Zentrifugalkraft, klassifiziert. Auf diese Weise werden Tonerteilchen erhalten.

[0152] Ferner kann, wie erforderlich, das pulverisierte Produkt einer Oberflächenmodifikation für Tonerteilchen, wie etwa einer Spheroidisierungsbehandlung unter Verwendung eines Hybridization System (hergestellt durch Nara Machinery Co., Ltd.), eines Mechanofusion System (hergestellt durch Hosokawa Micron Corporation), eines Faculty (hergestellt durch Hosokawa Micron Corporation) oder eines Meteorainbow MR Type (hergestellt durch Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.) unterzogen werden.

[0153] Ferner kann, falls notwendig, ein gewünschter Zusatzstoff mit den Tonerteilchen mit einem Mischer, wie etwa einem Henschel-Mischer, ausreichend gemischt werden, um den Toner der vorliegenden Erfindung bereitzustellen.

[0154] Verfahren für die Messung physikalischer Eigenschaften des Harzes und des Toners der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden beschrieben. Später beschriebene Beispiele basieren ebenfalls auf den folgenden Verfahren.

<Messung von ΔH_{high}, ΔH_{low}>

[0155] Das ΔH_{high} und das ΔH_{low} des Toners werden unter den folgenden Bedingungen durch Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp „DSC8500“ (hergestellt durch PerkinElmer, Inc.) gemessen.

[0156] Zunächst werden gemäß dem folgenden Vorgehen Eichdateien unter den entsprechenden Bedingungen einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min und einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min erzeugt.

A. Erzeugung einer Eichdatei

(1) Grundlinienmessung

[0157] Eine Grundlinienmessung erfolgte in Übereinstimmung mit dem folgenden Programm unter der Bedingung einer Stickstoffflussrate von 30 ml/min mit Pt-Abdeckungen, die an ein Referenzteil befestigt waren, und einem Messteil, welche beide in einem leeren Zustand waren. In diesem Fall wurde eine Eichdatei bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min, erhalten von einem Hersteller zum Zeitpunkt des Kaufes, verwendet.

[0158] Schritt 1: Halte die Temperatur bei -70°C für 5 Minuten.

[0159] Schritt 2: Erhöhe die Temperatur von -70°C bis 500°C bei einer erwünschten Temperaturanstiegsgeschwindigkeit (100°C/min oder 10°C/min).

(2) Messung der Schmelzstarttemperatur und Wärme durch Schmelzen von Indium

[0160] Eine Referenzschale wurde in das Referenzteil eingeführt und eine Indiumschale wurde in den Messteil eingeführt. Dann wurden die Pt-Abdeckungen entsprechend auf den Referenzteil und den Messteil befestigt und die Messung erfolgte in Übereinstimmung mit dem folgenden Programm bei einer Stickstoffflussrate von 30 ml/min.

[0161] Schritt 1: Halte die Temperatur bei 30°C für 2 Minuten.

[0162] Schritt 2: Erhöhe die Temperatur von 30°C bis 500°C bei einer erwünschten Temperaturanstiegsgeschwindigkeit (100°C/min oder 10°C/min).

[0163] Die Schmelzstarttemperatur und die Wärme des Schmelzens von Indium bei jeder Temperaturanstiegsgeschwindigkeit wurden aus der Analyse des auf diese Weise erhaltenen Messergebnisses für Indium bestimmt. In diesem Fall wurde eine Eichdatei bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min, erhalten von einem Hersteller zum Zeitpunkt des Kaufes, verwendet.

(3) Erzeugung einer Eichdatei bei jeder Temperaturanstiegsgeschwindigkeit

[0164] Eine Eichdatei bei jeder Temperaturanstiegsgeschwindigkeit wurde durch Durchführen der Grundlinieneichung, der Probentemperatureichung, der Ofeneichung und der Wärmeflusseichung gemäß dem folgenden Vorgehen erzeugt.

[0165] Hinsichtlich der Grundlinieneichung wurden Grundlinieneichwerte (Neigung, grobe Gleichgewichtseinstellung, feine Gleichgewichtseinstellung), durch Erhöhen oder Senken mit Referenz zu der Kurve der Grundlinie, erhalten in Abschnitt (1), eingestellt, um eine flache Grundlinie bereitzustellen.

[0166] Hinsichtlich der Probentemperatureichung wurde die Probentemperatur unter Verwendung des gemessenen Wertes für die Schmelzstarttemperatur von Indium, erhalten in Abschnitt (2), und einer theoretischen Temperatur (156,6°C), sodass der gemessene Wert die theoretische Temperatur wurde, manuell geeicht.

[0167] Hinsichtlich der Ofeneichung wurde der Ofen mittels Durchführen eines automatischen Laufes in dem Messtemperaturbereich von 50 bis 350°C geeicht.

[0168] Hinsichtlich der Wärmeflusseichung wurde der Wärmefluss durch Verwendung des gemessenen Wertes für die Wärme des Schmelzens von Indium, erhalten in Abschnitt (2), und einer Wärme eines theoretischen Schmelzwerts (28,45 J/g), sodass der gemessene Wert die Wärme des theoretischen Schmelzwertes wurde, manuell geeicht.

B. Messung von ΔH_{high} (Temperaturanstiegsgeschwindigkeit: 100°C/min)

[0169] Etwa 5 mg der Probe wurden präzise eingewogen und in eine aus Aluminium hergestellte Schale gegeben, um eine Probenschale bereitzustellen. Die Probenschale wurde in den Messteil eingeführt und als eine Referenz wurde eine leere Schale aus Aluminium in den Referenzteil eingeführt. Die Pt-Abdeckungen wurden entsprechend auf den Messteil und den Referenzteil befestigt.

[0170] Dann wurde die endotherme Menge des Toners in Übereinstimmung mit dem folgenden Temperaturprogramm unter einer Bedingung einer Stickstoffflussrate von 30 ml/min durch die Verwendung einer Eichdatei, erzeugt bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, gemessen.

[0171] Schritt 1: Halte die Temperatur bei -10°C für 5 Minuten.

[0172] Schritt 2: Erhöhe die Temperatur von -10°C auf 180°C bei Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min.

[0173] Schritt 3: Halte die Temperatur bei 180°C für 10 Minuten.

[0174] Schritt 4: Senke die Temperatur von 180°C auf -10°C bei einer Temperaturabnahmegeschwindigkeit von 100°C/min.

[0175] Schritt 5: Halte die Temperatur bei -10°C für 10 Minuten.

[0176] Schritt 6: Erhöhe die Temperatur von -10°C auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit 100°C/min.

[0177] Die endotherme Menge wurde gemessen in Übereinstimmung mit dem Programm, und die in Schritt 6 (zweiter Temperaturanstiegsprozess) erhaltene endotherme Mengenkurve wurde für die Wärme des Schmelzens analysiert. Spezifisch wurde von den endothermen Scheitelpunkten, die auf einer endothermen Seite mit Bezug auf die Grundlinie auftraten, das ΔH_{high} aus der Fläche eines Scheitelpunktes bestimmt, der aus dem Harz A stammt.

[0178] Außerdem ist, in dem Fall, in dem der Toner ein Wachs zusätzlich zu dem Harz A enthält, die Schmelzscheitelpunkttemperatur des Harzes A nahezu die des Wachses, und folglich überlappen die Schmelzscheitelpunkte einander, was in einigen Fällen in Schwierigkeiten bei der Scheitelpunkttrennung resultiert.

[0179] In einem derartigen Fall wird zunächst hinsichtlich der endothermen Mengenkurve, erhalten in Schritt 6 des Toners, eine Summe $\Delta H_{high}1$ der Wärme des Schmelzens des Harzes A und der des Wachses aus der Gesamtfläche der überlappenden Schmelzscheitelpunkte des Harzes A und des Wachses bestimmt. Dann wird ein Toner zum Vergleich zubereitet, der das Wachs in einem gleichen Gehalt (Masse-%) wie der vorher erwähnte Toner enthält und kein Harz A als das Bindemittelharz enthält, und dessen endotherme Menge wurde in Übereinstimmung mit dem vorher erwähnten Temperaturprogramm gemessen. Auf diese Weise wurde eine Wärme des Schmelzens $\Delta H_{high}2$ nur des Wachses in dem Toner enthalten. Dann wurde ein Unterschied zwischen dem $\Delta H_{high}1$ und dem $\Delta H_{high}2$ erhalten, um die Wärme des Schmelzens ΔH_{high} zu bestimmen, die aus dem Harz A in dem Toner stammt.

C. Messung von ΔH_{low}

[0180] Etwa 5 mg einer Probe wurden präzise eingewogen und in eine Schale aus Aluminium gegeben, um eine Probenschale bereitzustellen. Die Probenschale wurde in den Messteil eingeführt und eine leere Schale aus Aluminium als eine Referenz wurde in den Referenzteil eingeführt. Die Pt-Abdeckungen wurden entsprechend auf den Messteil und den Referenzteil befestigt.

[0181] Dann wurde die endotherme Menge des Toners in Übereinstimmung mit dem folgenden Temperaturprogramm unter einer Bedingung einer Stickstoffflussrate von 30 ml/min durch Verwendung einer durch eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min erzeugten Eichdatei gemessen.

[0182] Schritt 1: Halte die Temperatur bei -10°C für 5 Minuten.

[0183] Schritt 2: Erhöhe die Temperatur von -10°C auf 180°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

[0184] Schritt 3: Halte die Temperatur bei 180°C für 10 Minuten.

[0185] Schritt 4: Senke die Temperatur von 180°C auf -10°C bei einer Temperaturabnahmegeschwindigkeit von 10°C/min.

[0186] Schritt 5: Halte die Temperatur bei -10°C für 10 Minuten.

[0187] Schritt 6: Erhöhe die Temperatur von -10°C auf 180°C bei einem Temperaturanstiegsschritt von 10°C/min.

[0188] Die endotherme Menge wurde in Übereinstimmung mit dem Programm gemessen, und die in Schritt 6 (2. Temperaturanstiegsprozess) erhaltene endotherme Mengenkurve wurde für die Wärme des Schmelzens analysiert. Spezifisch wurde ΔH_{low} aus der Fläche eines Scheitelpunktes von den endothermen Scheitelpunkten bestimmt, der aus dem Harz A stammt, die auf einer endothermen Seite mit Bezug auf die Grundlinie auftraten.

[0189] Ferner ist in dem Fall, in dem der Toner zusätzlich zu dem Harz A ein Wachs enthält, die Schmelzscheitelpunkttemperatur des Harzes nahezu die des Wachses, daher überlappen die Schmelzscheitelpunkte miteinander, was in einigen Fällen in Schwierigkeiten bei der Scheitelpunkttrennung resultiert.

[0190] In einem derartigen Fall wird zunächst hinsichtlich der in Schritt 6 erhaltenen endothermen Mengenkurve des Toners, eine Summe $AH_{low}1$ der Wärme des Schmelzens des Harzes A und der des Wachses aus der Gesamtfläche der überlappenden Schmelzscheitelpunkte des Harzes A und des Wachses bestimmt. Dann wird ein Toner für den Vergleich zubereitet, der das Wachs in dem gleichen Gehalt (Massen-%) wie der vorher erwähnte Toner enthält und kein Harz A als ein Bindemittelharz enthält, und seine endotherme Menge wurde in Übereinstimmung mit dem vorher erwähnten Temperaturprogramm gemessen. Auf diese Weise wurde eine Wärme des Schmelzens nur des Wachses $AH_{low}2$ in dem Toner erhalten.

[0191] Dann wurde ein Unterschied zwischen dem $AH_{low}1$ und $\Delta H_{low}2$ erhalten, um die Wärme des Schmelzens ΔH_{low} zu bestimmen, die aus dem Harz A in dem Toner stammt.

<Messung der Schmelzpunkte des Harzes A und des Wachses>

[0192] Die Schmelzpunkte des Harzes A und des Wachses wurden in Übereinstimmung mit ASTM D3418-82 durch Verwendung eines Differenzialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp „DSC8500“ (hergestellt durch PerkinElmer, Inc.) gemessen.

[0193] Spezifischer wurden die Schmelzpunkte durch die Verwendung des gleichen Temperaturprogramms und der Eichdateien wie die für die Messung des AH_{low} unter den Bedingungen einer Probenmasse von 5 mg, einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min und einer Stickstoffflussrate von 30 mL/min gemessen. In der in Schritt 6 (zweiter Temperaturanstiegsprozess) erhalten endothermen Mengenkurve wurde die Scheitelpunkttemperatur des maximalen endothermen Scheitelpunkts verwendet, um jeden Schmelzpunkt zu bestimmen.

<Messung der Glasübertragungstemperatur (Tg) des Harzes B>

[0194] Der Tg des Harzes B wurde in Übereinstimmung mit ASTM D3418-82 durch die Verwendung eines Differenzialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp „DSC8500“ (hergestellt durch PerkinElmer, Inc.) gemessen.

[0195] Spezifischer wurde der Tg durch die Verwendung des gleichen Programms wie das für die Messung des ΔH_{low} unter den Bedingungen eines Probengewichts von 5 mg, einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min und einer Stickstoffflussrate von 30 mL/min gemessen.

[0196] In der in Schritt 6 (zweiter Temperaturanstiegsprozess) erhaltenen endothermen Mengenkurve wurde einer Änderung in der in einer spezifischen Wärmeänderung involvierten Grundlinie in dem Bereich einer Temperatur von 40 bis 100°C beobachtet, und ein Schnittpunkt zwischen einem Linienintermediat der Grund-

linie vor und nach der spezifischen Wärmeänderung und der thermischen Differenzialkurve wurde als der Tg des Harzes B definiert.

<Messung des Erweichungspunkts des Harzes B>

[0197] Der Erweichungspunkt des Harzes B wird durch Verwendung eines Kapillarrheometers mit konstantem Druckextrusionssystem „flow characteristic-evaluating apparatus Flow Tester CFT-500D“ (hergestellt durch Shimadzu Corporation) in Übereinstimmung mit der dem Gerät beigefügten Betriebsanleitung. In diesem Gerät wird die Temperatur einer in einen Zylinder gefüllten Messprobe erhöht, um geschmolzen zu werden, während von oben eine vorbestimmte Last auf die Messprobe mit einem Kolben angelegt wird, und die geschmolzene Messprobe wird aus einer Pressform in einem Bodenteil des Zylinders extrudiert. Zu diesem Zeitpunkt kann eine Fließkurve, die eine Beziehung zwischen einem Wert der Kolbensenkung und der Temperatur darstellt, erhalten werden.

[0198] In der vorliegenden Erfindung wird eine „melting temperatur in a 1/2 method“, die in der dem „flow characteristic-evaluating apparatus Flow Tester CFT-500D“ angehängten Bedienungsanleitung beschrieben wird, als ein Erweichungspunkt definiert. Es ist zu bemerken, dass die Schmelztemperatur in dem 1/2-Verfahren wie im Folgenden beschrieben berechnet wird. Zunächst wird 1/2 eines Unterschieds zwischen einem Senkungswert Smax des Kolbens bei einem Zeitpunkt wenn der Ausfluss beendet wurde, und ein Senkungswert S_{min} des Kolbens zu einem Zeitpunkt, wenn der Ausfluss beginnt, bestimmt. 1/2 des Unterschieds wird als X definiert. $X=(S_{max}-S_{min}/2)$. Dann ist die Temperatur in der Fließkurve, wenn der Senkungswert des Kolbens in der Fließkurve die Summe von X und S_{min} erreicht, die Schmelztemperatur in dem 1/2-Verfahren. Die Messprobe wird erhalten durch Unterziehen von etwa 1,0 g einer Probe mit einem Kompressionsformen für etwa 60 Sekunden unter etwa 10 MPa durch die Verwendung einer Tablettenpressmaschine (z.B. NT-100H, hergestellt durch NPa SYSTEM Co., Ltd.) in einer Umgebung von 25°C, um die Probe in einer zylindrischen Form mit einem Durchmesser von etwa 8 mm zu bilden. Die Messbedingungen des CFT-500D werden im Folgenden beschrieben.

Testmodus: Erwärmungsverfahren

Temperaturanstiegsgeschwindigkeit: 4°C/min

Starttemperatur: 50°C

Erreichte Temperatur: 200°C

<Messung des gewichtsmittleren Molekulargewichts durch GPC>

[0199] Ein gewichtsmittleres Molekulargewicht wird gemessen durch Stabilisieren einer Säule in einer Wärmekammer bei 40°C und Fließen von THF als ein Lösungsmittel zu der Säule bei 40°C bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL pro Minute um etwa 100 µL einer THF-Probenlösung in die Säule zu injizieren.

[0200] Für die Messung des Molekulargewichts einer Probe wurde die Molekulargewichtsverteilung der Probe aus einer Beziehung zwischen dem Zielwert und dem logarithmischen Wert einer Eichkurve, erzeugt durch die Verwendung von verschiedenen Arten von monodispersen Polystyrol-Standardproben, erhalten.

[0201] Zum Beispiel wird eine Standard-Polystyrolprobe mit einem Molekulargewicht von etwa 10^2 bis 10^7, hergestellt durch Tosoh Corporation oder Showa Denko Co., Ltd., als die Standard-Polystyrolprobe für die Erzeugung der Eichkurve verwendet, und es ist bevorzugt, dass etwa 10 Polystyrolproben verwendet werden.

[0202] Außerdem wird ein Detektor für einen Brechungsindex (refractive index; RI) als ein Detektor verwendet. Es ist zu bemerken, dass es angemessen ist, als eine Säule mehrere kommerziell erhältliche Polystyrolgelsäulen zu kombinieren. Beispiele davon beinhalten eine Kombination von shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 und 800P, hergestellt durch Showa Denko Co., Ltd., und einer Kombination von TSKgel G1000H(H_{XL}), G2000H(H_{XL}), G3000H(H_{XL}), G4000H(H_{XL}), G5000H(H_{XL}), G6000H(H_{XL}), G7000H(H_{XL}), und der TSK guard column, hergestellt durch Tosoh Corporation.

Ferner wird eine Probe wie im Folgenden beschrieben hergestellt.

[0203] Eine Probe wurde in THF gegeben und für 5 Stunden stehengelassen. Dann wurde die Probe ausreichend geschüttelt, um in THF aufgelöst zu werden, bis die Koaleszenz der Probe verschwand. Die Auflö-

sungstemperatur wurde im Wesentlichen auf 25°C eingestellt, und die Probe wurde in Übereinstimmung mit der Löslichkeit der Probe bei einer Temperatur in dem Bereich von 25 bis 50°C aufgelöst. Danach wurde das Produkt bei 25°C für 12 Stunden oder mehr weiter stehen gelassen. In diesem Fall wurde die Zeit, während welcher die Probe in THF stehen gelassen wurde, auf 24 Stunden eingestellt. Danach wurde das Produkt durch einen Probenbehandlungsfilter (Porengröße: 0,2 µm oder mehr und 0,5 µm oder weniger, z.B. Myshori-Disk H-25-2 (hergestellt durch Tosoh Corporation) oder Ähnliches kann verwendet werden) passiert, um eine Probe für die GPC bereitzustellen. Außerdem wurde die Konzentration der Probe eingestellt, so dass ein Harzbestandteil einer Konzentration von 0,5 mg/mL oder mehr und 5,0 mg/mL oder weniger aufwies.

<Messung der Säurewerte des Harzes A und des Harzes B>

[0204] Ein Säurewert ist eine Milligrammzahl von Kaliumhydroxid, die für die Neutralisierung einer Säure enthalten in 1 g einer Probe erforderlich ist. Die Säurewerte des Harzes A und des Harzes B wurden in Übereinstimmung mit JIS K 0070-1992, speziell durch das folgende Verfahren, gemessen.

(1) Zubereitung eines Reagens

[0205] 1,0 g Phenolphthalein wurden in 90 mL Ethylalkohol (95 Vol.-%) gelöst und ionenausgetauschtes Wasser wurde zu dem Produkt gegeben, um 100 mL einer Phenolphthaleinlösung bereitzustellen. 7 g Kaliumhydroxid in Spezialqualität wurden in 5 mL Wasser gelöst und Ethylalkohol (95 Vol.-%) wurde zu dem Produkt gegeben, um 1 L einer Lösung bereitzustellen. Die Lösung wird in einen Container mit Alkalibeständigkeit gegeben, um nicht in Kontakt mit einem Kohlendioxidgas und Ähnlichem zu kommen, und wird für drei Tage stehen gelassen. Danach wird die Lösung filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung bereitzustellen. Die auf diese Weise erhaltene Kaliumhydroxidlösung wird in einem Container mit Alkalibeständigkeit gelagert. Der Faktor der Kaliumhydroxidlösung wird durch Gabe von 25 mL einer 0,1 mol/L Chlorwasserstoffsäure in einem Erlenmeyer-Kolben, Zugabe von Tropfen der Phenolphthaleinlösung von der Chlorwasserstoffsäure, Titrieren des Produkts mit der Kaliumhydroxidlösung, und Erhalten der Menge der für die Neutralisation verwendeten Kaliumhydroxidlösung, bestimmt. In Übereinstimmung mit JIS K 8001-1998 zubereitete Chlorwasserstoffsäure wird als die 0,1 mol/L Chlorwasserstoffsäure verwendet.

(2) Betrieb

(A) Haupttest

[0206] 2,0 g einer Probe eines pulverisierten Harzes werden präzise in einen 200-mL-Erlenmeyerkolben eingewogen, und 100 mL eines gemischten Lösungsmittels aus Toluol und Ethanol (2:1) dem Kolben gegeben, um die Probe über fünf Stunden zu lösen. Die Lösungstemperatur wurde im Wesentlichen auf 25°C eingestellt, und die Probe wurde in Übereinstimmung mit der Löslichkeit des Harzes bei einer Temperatur in dem Bereich von 25 bis 60°C gelöst. Dann wurden Tropfen der Phenolphtaleinlösung als ein Indikator zu dem Produkt gegeben, und die auf diese Weise erhaltene Mischung wird mit der Kaliumhydroxidlösung titriert. Es ist zu bemerken, dass die Titration abgeschlossen ist, wenn der Indikator kontinuierlich für etwa 30 Sekunden eine blasse rote Farbe aufweist.

(B) Leertest

[0207] Die gleiche Titration, wie in dem vorhergehenden Betrieb wird durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Probe nicht verwendet wird (d.h. nur die gemischte Lösung aus Toluol und Ethanol (2:1) wird verwendet).

[0208] (3) Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis wird in den folgenden Ausdruck eingesetzt, um einen Säurewert zu berechnen:

$$A = \left[(C\text{-}B) \times f \times 5{,}61\right] / S$$

wobei A einen Säurewert (mgKOH/g) darstellt, B eine Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Leertest darstellt, C eine Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Haupttest darstellt, f den Faktor der Kaliumhydroxidlösung darstellt und S die Probe (g) darstellt.

<Messung der Hydroxylzahlen von Harz A und Harz B>

[0209] Ein Hydroxylzahl ist eine Milligrammzahl an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist für die Neutralisierung von Essigsäure gebunden an eine Hydroxylgruppe, wenn 1 g einer Probe acetyliert ist. Die Hydroxylzahlen für das Harz A und das Harz B wurden in Übereinstimmung mit JIS K 0070-1992, spezifisch durch das folgende Vorgehen gemessen.

(1) Zubereitung des Reagens

[0210] 25 g Essigsäureanhydrid in Spezialqualität wurden in einen 100 mL volumetrischen Kolben gegeben und Pyridin wird zugegeben, um eine Gesamtmenge von 100 mL bereitzustellen. Das Produkt wird ausreichend geschüttelt, um ein acetyliertes Reagens bereitzustellen. Das erhaltene acetylierte Reagens wird in einer braunen Flasche gelagert, um nicht in Kontakt mit Feuchtigkeit, einem Kohlendioxidgas und Ähnlichem zu kommen.

[0211] 1,0 g Phenolphthalin wird in 90 mL Ethylalkohol (95 Vol.-%) gelöst, und ionenausgetauschtes Wasser wird zu dem Produkt gegeben, um 100 mL einer Phenolphthalinlösung bereitzustellen. 35 g Kaliumhydroxid in Spezialqualität wurden in 20 mL Wasser gelöst und Ethylalkohol (95 Vol.-%) wurde zu dem Produkt gegeben, um 1 L einer Lösung bereitzustellen. Die Lösung wird in einem Container mit Alkalibeständigkeit gegeben, um nicht in Kontakt mit einem Kohlendioxidgas und Ähnlichem zu kommen, und wird für drei Tage stehen gelassen. Danach wird die Lösung filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung bereitzustellen. Auf diese Weise erhaltene Kaliumhydroxidlösung wird in dem Behälter mit Alkalibeständigkeit gelagert. Der Faktor der Kaliumhydroxidlösung wird durch Zugabe von 25 mL einer 0,5 mol/L-Chlorwasserstoffsäure in einem Erlenmeyer-Kolben, Zugeben von Tropfen der Phneolphthaleinlösung zu der Chlorwasserstoffsäure, Titrieren des Produkts mit der Kaliumhydroxidlösung und Erhalten der Menge der für die Neutralisation verwendeten Kaliumhydroxidlösung, bestimmt. In Übereinstimmung mit JIS K 8001-1998 zubereitete Chlorwasserstoffsäure wird als die 0,5 mol/L-Chlorwasserstoffsäure verwendet.

(2) Vorgehen

(A) Haupttest

[0212] 1,0 g einer Probe eines pulverisierten Harzes wird präzise in einen 200-mL-Rundbodenkolben eingewogen, und 5,0 mL der acetylierten Reagens wurde durch die Verwendung einer gesamten Pipette präzise zu der Probe gegeben. In diesem Fall, wenn sich die Probe in dem acetylierten Reagens nicht einfach löst, wird eine geringe Menge Toluol in Spezialqualität zu der Probe gegeben, um sie zu lösen.

[0213] Ein kleiner Trichter wird auf den Mund des Kolbens gegeben, und der Kolben wird erwärmt, wobei etwa 1 cm des Bodenteils davon in ein Glycerinbad mit etwa 97°C getaucht wird. Um in diesem Fall zu vermeiden, dass die Temperatur des Kolbenhalses aufgrund der Wärme des Bads ansteigt, ist es bevorzugt, dass die Basis des Kolbenhalses mit einem Karton mit einem runden Loch bedeckt wird.

[0214] Eine Stunde später wird der Kolben aus dem Glycerinbad genommen und zum Kühlen stehen gelassen. Nachdem der Kolben zum Kühlen stehen gelassen wurde, wird 1 mL Wasser durch den Trichter gegeben und der Kolben wird geschüttelt, um das Essigsäureanhydrid zu hydrolysieren. Um die Hydrolyse weiter vollständig durchzuführen, wird der Kolben wieder für 10 Minuten in dem Glycerinbad erwärmt. Nachdem der Kolben zum Abkühlen stehen gelassen wurde, werden die Wände des Trichters und des Kolbens mit 5 mL Ethylalkohol gewaschen. Tropfen der Phenolphthaleinlösung als ein Indikator werden zu dem Produkt gegeben, und die auf diese Weise erhaltene Mischung wird mit der Kaliumhydroxidlösung titriert. Es ist zu bemerken, dass die Titration abgeschlossen ist, wenn der Indikator für etwa 30 Sekunden kontinuierlich eine blasse rote Farbe aufweist.

(B) Leertest

[0215] Die gleiche Titration wie in dem vorher erwähnten Vorgehen wird durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Probe des Harzes nicht verwendet wird.

[0216] (3) Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird in dem folgenden Ausdruck eingesetzt, um eine Hydroxylzahl zu berechnen:

$$A = \left[\left\{B - C \times 28.05 \times f\right\} / S\right] + D$$

wobei A eine Hydroxylzahl (mgKOH/g) darstellt, B stellt eine Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Leertest dar, C stellt eine Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Haupttest dar, f stellt den Faktor der Kaliumhydroxidlösung dar, S stellt die Probe (g) dar, und D stellt einen Säurewert (mgKOH/g) des Harzes dar.

<Verfahren für die Messung des gewichtsmittleren Teilchendurchmessers (D4) des Toners>

[0217] Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser (D4) des Toners wurde gemessen mit der Anzahl der effektiven Messkanäle von 25.000 unter Verwendung eines Präzisionsteilchengrößenverteilungsmessgeräts basierend auf einem elektrischer Porenwiderstandsverfahren, versehen mit einer 100-µm-Aparturröhre „Coulter Counter Multisizer 3“ (Marke, hergestellt durch Beckman Coulter, Inc.) und einer dafür bestimmten beinhalteten Software „Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51“ (hergestellt durch Beckman Coulter, Inc.) für die Einstellung der Messbedingungen und die Analyse der Messdaten. Dann wurden die Messdaten analysiert, um die Durchmesser zu berechnen. Eine Elektrolytlösung, zubereitet durch Lösen von Natriumchlorid in Spezialqualität in ionenausgetauschtem Wasser, um eine Konzentration von 1 Masse-% aufzuweisen, z.B. „ISOTON II“, hergestellt durch Beckman Coulter, Inc., kann in der Messung verwendet werden.

Es sollte bemerkt werden, dass die bestimmungsgemäße Software vor der Messung der Analyse wie im Folgenden beschrieben eingestellt wurde.

[0218] In dem Bildschirm „change standard measurement method (SOM)“ der zugehörigen Software wurde die gesamte gezählte Zahl eines Steuerungsmodus auf 50.000 Teilchen eingestellt, die Anzahl der Messung wird auf 1 eingestellt, und ein Wert, erhalten durch Verwendung von „standard particles each having a particle diameter of 10.0 µm“ (hergestellt durch Beckman Coulter, Inc.), wird als ein Kd-Wert eingestellt. Ein Stellenwert und ein Geräuschpegel werden automatisch eingestellt durch Drücken eines Stellenwert/Geräuschpegelmessknopfs. Zusätzlich wird eine Stromstärke auf 1.600 µA eine Verstärkung (gain) wird auf 2 eingestellt, eine Elektrolytlösung wird auf ISOTON II eingestellt, und ein Haken wird in einem Ankreuzfeld gemacht, ob die Aperturröhre nach dem Messen gespült wird.

[0219] In dem Bildschirm „setting for conversion for pulse to particle diameter“ der zugehörigen Software wird ein Bin-Intervall auf einen logarithmischen Teilchendurchmesser eingestellt, die Bin-Zahl des Teilchendurchmessers wird auf 256 eingestellt, und ein Teilchendurchmesserbereich wird auf einen Bereich von 2 µm bis 60 µm eingestellt.

[0220] Ein spezifisches Messverfahren wird im Folgenden beschrieben.

(1) Etwa 200 mL der Elektrolytlösung werden in einen 250-mL-Rundbodenbecher, hergestellt aus Glas zugehörig zu dem Multisizer 3, geladen. Der Becher wird in einen Probenständer gestellt und die Elektrolytlösung in dem Becher wird mit einem Rührstab bei 24 Umdrehungen/sec in einer Richtung gegen den Uhrzeigersinn gerührt. Dann werden Schmutz und Blasen in dem Aperturröhrchen durch die „Aperturflush“-Funktion der analytischen Software entfernt.

(2) Etwa 30 mL der Elektrolytlösung wurden in einen 100-mL-Flachbodenbecher aus Glas geladen. Etwa 0,3 mL einer verdünnten Lösung, zubereitet durch Verdünnen von „Kontaminon N“ (eine 10 Massen-% wässrige Lösung eines neutralen Detergens für das Waschen einer Präzisionsmessvorrichtung, gebildet aus einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff, einem anionischen oberflächenaktiven Stoff und einem organischen Gerüststoff und mit einem pH von 7, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) mit ionenausgetauschtem Wasser durch Zugabe der dreifachen Massenteile, wird als ein Dispersionsmittel zu der Elektrolytlösung gegeben.

(3) Eine Ultraschalldispersionseinheit „Ultrasonic Dispension System Tetora 150“ (hergestellt durch Nikkaki Bios Co., Ltd.) in welcher zwei Oszillatoren jeweils mit einer oszillatorischen Frequenz von 50 kHz eingebaut sind, um 180° voneinander aus der Phase zu sein, und welche eine elektrische Leistung von 120 W aufweist, wird vorbereitet. Eine vorbestimmte Menge an ionenausgetauschtem Wasser wird im Wassertank der Ultraschalldispersionseinheit gegeben. Etwa 2 mL des Kontaminon N werden in dem Wassertank geladen.

(4) Der Becher in dem Abschnitt (2) wird in das Becherfixierloch der Ultraschalldispersionseinheit gesetzt und die Ultraschalldispersionseinheit wird betrieben. Dann wird die Höhenposition des Bechers einge-

stellt, damit der Flüssigkeitsspiegel der Elektrolytlösung in dem Becher größtmöglichen Ausmaß mit der Ultraschallwelle mitschwingen kann.

(5) Etwa 10 mg des Toners werden schrittweise zu der Elektrolytlösung in dem Becher des Abschnitts (4) in einem Zustand gegeben, in welcher die Elektrolytlösung mit der Ultraschallwelle beschallt wird. Dann wird die Ultraschalldispersionsbehandlung für zusätzliche 60 Sekunden fortgesetzt. Es sollte bemerkt werden, dass die Temperatur des Wassers in dem Wassertank geeigneter Weise so eingestellt wird, um bei der Ultraschalldispersion 10°C oder mehr und 40°C oder weniger zu sein.

(6) Die Elektrolytlösung in dem Abschnitt (5), in welchem der Toner dispergiert wurde, wird mit einer Pipette in den in Abschnitt (1) in den Bodenständer eingesetzt Rundbodenbecher getropft, und die Konzentration des zu messenden Toners wird auf etwa 5% eingestellt Dann erfolgt die Messung bis die Teilchendurchmesser von 50.000 Teilchen gemessen wurden.

(7) Die Messdaten werden mit der zugehörigen Software beinhaltet in dem Gerät analysiert, und der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser (D4) wird berechnet. Es sollte bemerkt werden, dass ein „average diameter“ auf dem Bildschirm „analysis/volumn statistics (arithmetic average)“ der zugehörigen Software, wenn die zugehörige Software eingestellt ist, um einen Graphen in einer Vol.-%-Einheit zu zeigen, der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser (D4) ist.

<Bestätigung der Anwesenheit/Abwesenheit einer Bindung zwischen dem Molekülende des Harzes A und dem Kristallkeimbildner>

[0221] Die Anwesenheit/Abwesenheit einer Bindung zwischen dem Molekülende des Harzes A und dem Kristallkeimbildner wurde unter Verwendung eines MALDI-TOF MS (Reflex III, hergestellt durch Bruker Daltonics) bestätigt.

[0222] 2 mg Harzprobe wurden präzise eingewogen und 2 mL Chloroform wurden zugegeben, um die Harzprobe aufzulösen, dadurch wurde eine Probenlösung zubereitet. Obwohl das Harz A, welches ein Material für den Toner ist, als die Harzprobe verwendet wurde, kann ein Toner, der das Harz A enthält, stattdessen für den Fall verwendet werden, dass es schwierig ist, das Harz A zu erhalten.

[0223] Als Nächstes wurden 20 mg 2,5-Dihydroxibenzoesäure (DHBA) abgewogen und 1 mL Chloroform wurde zugegeben, um das DHBA aufzulösen, dadurch wurde eine Matrixlösung zubereitet.

[0224] Dann wurden 3 mg Natriumtrifluoracetat (NaTFA) präzise eingewogen und 1 mL Aceton wurde zugegeben, um das NaTFA aufzulösen, dadurch wurde eine Ionisierungsassistenzlösung zubereitet.

[0225] 25 µL der Probenlösung, 50 µL der Matrixlösung und 5 µL der Ionisierungsassistenzlösung, die auf diese Weise zubereitet wurden, wurden gemischt, und die Mischung tropfenweise zu einer Probenplatte für die MALDI-Analyse gegeben und dann getrocknet, um eine Messprobe bereitzustellen.

[0226] In dem erhaltenen Massenspektrum erfolgte die Zuweisung jedes Scheitelpunkts in einem Oligomerbereich (m/Z war 2.000 oder weniger), um zu bestätigen, ob oder ob nicht ein Scheitelpunkt entsprechend der Zusammensetzung, die den Kristallkeimbildner gebunden an das Molekülende enthält, vorhanden war, und auf diese Weise wurde bestimmt, ob oder ob nicht das Molekülende des Harzes A und des Kristallkeimbildners aneinander gebunden waren.

BEISPIELE

[0227] Die folgende Erfindung wird hiernach spezifischer mittels Beispielen beschrieben. Jedoch sind die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung nicht auf die Beispiele beschränkt. Es ist zu bemerken, dass in den Beispielen, die Zahl der Teile sich auf Massenteile bezieht.

<Herstellungsbeispiel des Harzes A1-1>

[0228] 1,10-Dekandiol als ein Alkoholmonomer und 1,10 Dekandisäure als ein Säuremonomer wurden in ein Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Stickstoffeinlassrohr, einem Dehydrierungsrohr, einem Rührer und einem Thermoelement, in den in Tabelle 1 gezeigten Mischverhältnissen, zugeführt.

[0229] Dann wurde 1 Massenteil Zinndiocotat als ein Katalysator zu der Mischung basierend auf 100 Massenteile der Gesamtmenge des Monomers zugegeben, und das Produkt reagierte für 7 Stunden, während

Wasser unter normalem atmosphärischen Druck durch Erwärmen des Produkts auf 140°C in einer Stickstoffatmosphäre abdestilliert wurde.

[0230] Das Produkt reagierte während die Temperatur auf 200°C bei 10°C/Stunde erhöht wurde, und reagierte für 2 Stunden nachdem die Temperatur 200°C erreichte. Dann wurde der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger reduziert, und das Produkt reagierte bei 200°C für 2 Stunden.

[0231] Danach wurde das Reaktionsgefäß schrittweise geöffnet, um den Druck darin auf einen normalen atmosphärischen Druck zurückzuführen, gefolgt durch Probenahme. Dann wurde ein in Tabelle 1 gezeigter Kristallkeimbildner (n-Octandecansäure) zu dem Produkt gegeben, und das Produkt reagierte bei 200°C für 2 Stunden unter normalem atmosphärischen Druck. Die genommene Harzprobe hatte einen Säurewert von 2 mgKOH/g. Danach wurde das Innere des Reaktionsgefäßes wieder im Druck auf 5 kPa oder weniger gesenkt, und das Produkt reagierte bei 200°C für 2 Stunden, um ein Harz A1-1 bereitzustellen.

[0232] Tabelle 2 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Harzes A1-1.

[0233] Aus dem Massenspektrum des MALDI-TOF MS des erhaltenen Harzes A1-1 wurde bestätigt, dass die n-Octandecansäure an das Molekülende des Harzes A gebunden war.
[Tabelle 1]

Tabelle 1

Harz A	Monomeraufbau								C1 - C2
	Alkoholbestandteil	LP-W-ert	Molver-hältnis	Säurebestandteil	LP-W-ert	Molver-hältnis	Kristallkeimbildner	Molver-hältnis	
A1-1	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Octandecansäure (18)	4,0	0
A1-2	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Octandecansäure (18)	0,4	0
A1-3	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Octandecansäure (18)	10,0	0
A2	1,8-Octandiol (8)	10,23	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Octandecansäure (18)	4,0	-2
A3	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,8-Octanedisäure (8)	10,41	100,0	1-Octadecanol	4,0	2
A4	1,12-Dodecandiol (12)	9,57	100,0	1,8-Octanedisäure (8)	10,41	100,0	n-Octandecansäure (18)	4,0	4
A5	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,14-Tetradecanedisäure(14)	9,44	100,0	n-Octandecansäure (18)	4,0	-4
A6	1,6-Hexandiol (6)	10,83	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Octandecansäure (18)	4,0	-4
A7	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,14-Tetradecanedisäure (14)	9,44	100,0	n-Tetracosansäure (24)	4,0	-4
A8	1,6-Hexandiol (6)	10,83	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Hexadecansäure (16)	4,0	-4
A9	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,14-Tetradecanedisäure (14)	9,44	100,0	n-Hexacosansäure (26)	4,0	-4
A10	1,6-Hexandiol (6)	10,83	100,0	1,10-Decanedisäure (10)	9,97	100,0	n-Dodecansäure (12)	4,0	-4
A11	1,8-Octandiol (8)	10,23	100,0	Terephthalsäure (-)		100,0	n-Dodecansäure (12)	4,0	-
A12	1,9-Nonandiol (9)	10,02	100,0	1,12-Dodecanedisäure (12)	9,66	100,0	-	0	-3
A13	1,10-Decandiol (10)	9,84	100,0	1,6-Hexanedisäure (6)	11,10	100,0	n-Dodecansäure (12)	4,0	4
A14	1,6-Hexandiol (6)	10,83	112,0	1,12-Dodecanedisäure (12)	9,66	100,0	n-Octandecansäure (18)	16,0	6

DE 11 2013 003 110 B4 2022.05.12

[Tabelle 2]

Tabelle 2

Harz A	Physikalische Eigenschaften von Harz A					
	Sa	Schmelz-punkt	ΔH	Gewichtsmittleres Molekulargewicht	Säurewert	Hydroxylzahl
	$(cal/cm^3)^{1/2}$	(°C)	(J/g)	Mwa	(mgKOH/g)	(mgKOH/g)
A1-1	9,91	76	129	21,000	2	14
A1-2	9,91	76	129	21,000	2	21
A1-3	9,91	76	129	21,000	2	5
A2	10,10	71	125	22,000	3	18
A3	10,13	71	123	22,000	2	14
A4	9,99	75	105	20,500	2	14
A5	9,64	82	108	25,000	4	16
A6	10,40	68	104	23,000	2	14
A7	9,64	82	113	25,000	4	16
A8	10,40	68	101	23,000	2	14
A9	9,64	82	115	30,500	2	14
A10	10,40	68	99	17,000	5	18
A11	10,26	92	64	20,000	2	14
A12	9,84	75	95	24,500	6	47
A13	10,47	67	88	15,000	4	16
A14	10,25	70	108	11,000	2	14

<Produktionsbeispiele der Harze A1-2, A1-3 und A2 bis A14>

[0234] Harze A1-2, A1-3 und A2 bis A14 wurden in der gleichen Weise wie in dem Herstellungsbeispiel des Harzes A1-1 erhalten, mit Ausnahme der Änderung der Monomersorten, der Sorten des Kristallkeimbildners und deren Mischungsmengen in dem Herstellungsbeispiel des Harzes A1-1, wie in der Tabelle 1 beschrieben. Tabelle 2 zeigt die physikalischen Eigenschaften davon.

[0235] Außerdem wurden in den Massenspektren der MALDI-TOF MS der erhaltenen Harze A1-2, A1-3 und A2 bis A11, A13 und A14 ein Scheitelpunkt einer Zusammensetzung bestätigt, in welcher ein Kristallkeimbildner an ein Molekülende des Harzes A gebunden war, und es wurde bestätigt, dass das Molekülende und der Kristallkeimbildner miteinander verbunden waren.

<Herstellungsbeispiel des Harzes B1>

[0236] Die Monomere in den in der Tabelle 3 gezeigten Mischungsmengen wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Stickstoffeinlassrohr, einem Dehydrierungsrohr, einem Rührer und einem Thermoelement zugeführt, und 1,5 Massenteile Dibutylzinn als ein Katalysator wurden zu den Monomeren auf der Grundlage von 100 Massenteilen der Gesamtmenge der Monomere gegeben.

[0237] Danach wurde die Temperatur des Produkts schnell auf 180°C unter normalem atmosphärischen Druck mit einer Stickstoffatmosphäre erhöht und wurde dann einer Polymerisationskondensation durch Destillieren von Wasser während des Erwärmens des Produkts bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/Stunde von 180°C auf 210°C unterzogen.

[0238] Nachdem die Temperatur des Produkts 210°C erreichte, wurde der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger verringert, und das Produkt wurde einer Polymerisationskondensation unter Bedingungen von 210°C und 5 kPa oder weniger unterzogen, um ein Harz B1 bereitzustellen. In diesem Fall,

wurde die Polymerisationszeit so eingestellt, dass der Erweichungspunkt des erhaltenen Harzes B1 ein in Tabelle 4 gezeigter Wert wurde. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Harzes B1.
[Tabelle 3]

Tabelle 3

Harz B		Säure (mol)						Alkohol (mol)				
	Monomersorte	TPA	IPA	TMA	FA	AA	DSA	BPA-PO	BPA-EO	EG	PG	NPG
	LP-Wert	10,28	10,28	11,37	12,83	11,10	9,33	9,51	9,74	14,11	12,70	8,37
B1		89	0	0	0	0	0	44	38	18	0	0
B2		65	0	6	0	0	0	65	35	0	0	0
B3		66	1	13	0	0	0	57.4	12.6	30	0	0
B4		40	16	0	0	0	24	70	50	0	0	0
B5		71	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
B6		100	0	0	0	0	0	0	0	42	0	58
B7		89	0	0	0	0	0	44	38	18	0	0
B8		89	0	0	0	0	0	44	38	18	0	0
B9		50	0	18	0	0	0	0	0	0	150	0
B10		100	0	21	80	0	0	114	13	0	0	0

TPA; Terephthalsäure (LP-Wert: 10,28)
IPA; Isophthalsäure (LP-Wert: 10,28)
TMA; Trimellitsäure (LP-Wert: 11,37)
FA; Fumarsäure (LP-Wert: 12,83)
AA; Adipinsäure (LP-Wert: 11,10)
DSA; Dodecenylbernsteinsäure (LP-Wert: 9,33)
BPA-PO; Bisphenol A-PO 2mol Addukt (LP-Wert: 9,51)
BPA-EO; Bisphenol A-EO 2mol Addukt (LP-Wert: 9,74)
EG; Ethylenglycol (LP-Wert: 14,11)
PG; 1,2-Propylenglycol (LP-Wert: 12,70)
NPG; Neopentylglycol (LP-Wert: 8,37)
[Tabelle 4]

Tabelle 4

Harz B	Physikalische Eigenschaften von Harz B					
	Sb	Gewichtsmittleres Molekulargewicht	Tg	Erweichungspunkt	Säurewert	Hydroxylzahl
	$(cal/cm^3)^{1/2}$	Mwb	(°C)	(°C)	(mgKOH/g)	(mgKOH/g)
B1	10,36	20,000	59	116	7	14
B2	9,92	87,000	66	128	6	13
B3	10,71	4,000	54	92	5	31
B4	9,76	49,000	59	113	11	32
B5	9,83	30,000	62	106	5	21
B6	10,53	7,000	53	96	9	28
B7	10,36	2,800	51	79	15	18
B8	10,36	121,000	63	132	17	23
B9	12,04	4,300	58	96	40	55

Harz B	Physikalische Eigenschaften von Harz B					
	Sb	Gewichtsmittleres Molekulargewicht	Tg	Erweichungspunkt	Säurewert	Hydroxylzahl
	$(cal/cm^3)^{1/2}$	Mwb	(°C)	(°C)	(mgKOH/g)	(mgKOH/g)
B10	10,68	20,000	58	135	20	5

<Produktionsbeispiel des Harzes B2>

[0239] Die in Tabelle 3 gezeigten Monomere, ausgenommen Trimellitsäureanhydrid (TMA), wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Stickstoffeinlassrohr, einem Dehydrierungsrohr, einem Rührer und einem Thermoelement zugeführt, und danach wurde Dibutylzinnoxid zu der Mischung gegeben. Die Temperatur der Mischung wurde schnell auf 180°C unter normalen atmosphärischen Druck mit einer Stickstoffatmosphäre angehoben.

[0240] Dann wurde das Produkt einer Polymerisationskondensation durch Destillieren von Wasser während Erwärmen des Produkts von 180°C auf 210°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/Std unterzogen. Nachdem die Temperatur 210°C erreicht hatte, wurde der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger reduziert, und das Produkt reagierte für 2 Stunden unter Bedingungen von 210°C und 5 kPa oder weniger.

[0241] Dann wurde das Innere des Reaktionsgefäßes temporär in den normalen atmosphärischen Druck zurückversetzt, und TMA in einer in Tabelle 3 gezeigten Mischungsmenge wurde zu dem Produkt gegeben. Das Innere des Reaktionsgefäßes wurde im Druck wieder auf 5 kPA oder weniger reduziert. Dann wurde das Produkt einer Polymerisationskondensation unter den Bedingungen von 210°C und 5 kPa oder weniger unterzogen, bis der Erweichungspunkt davon den in der Tabelle 4 gezeigten Erweichungspunkt erreichte, um ein Harz B2 herzustellen. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Harzes B2.

<Herstellungsbeispiel des Harzes B3>

[0242] Die in Tabelle 3 gezeigten Monomere, ausgenommen Trimellitsäureanhydrid (TMA), wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Stickstoffeinlassrohr, einem Dehydrierungsrohr, einem Rührer und einem Thermoelement zugeführt, und danach wurde Dibutylzinnoxid zu der Mischung gegeben. Die Temperatur der Mischung wurde schnell auf 170°C unter normalem atmosphärischen Druck mit einer Stickstoffatmosphäre erhöht.

[0243] Dann wurde das Produkt einer Polymerisationskondensation durch Destillieren von Wasser während Erwärmen des Produkts von 170°C auf 195°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/Stunde unterzogen. Nachdem die Temperatur 195°C erreichte, wurde der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger reduziert, und das Produkt reagierte für 0,3 Stunden unter reduzierten Druckbedingungen.

[0244] Dann wurde das Innere des Reaktionsgefäßes temporär auf normalen atmosphärischen Druck zurückversetzt, und TMA in einer in Tabelle 3 gezeigten Mischungsmenge wurde zu dem Produkt gegeben. Das Innere des Reaktionsgefäßes wurde im Druck wieder auf 5 kPa oder weniger reduziert, dann wurde das Produkt einer Polymerisationskondensation unter den Bedingungen von 195°C und 5 kPa oder weniger unterzogen, bis der Erweichungspunkt davon den in Tabelle 4 gezeigten Erweichungspunkt erreichte, um ein Harz B3 herzustellen. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Harzes B3.

<Herstellungsbeispiele der Harze B4 bis B6>

[0245] Die Harze B4 bis B6 wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel des Harzes B1 hergestellt, mit der Ausnahme der Änderung der Materialmonomere in dem Herstellungsbeispiel des Harzes B1 zu denen in der Tabelle 3 gezeigten. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften der erhaltenen Harze B4 bis B6.

<Herstellungsbeispiele der Harze B7 und B8>

[0246] Die Harze B7 und B8 wurden in der gleichen Weise wie im Herstellungsbeispiel des Harzes B1 hergestellt, mit der Ausnahme der Änderung der Erweichungspunkte der zu erzielenden Harze zu den in Tabelle 4 gezeigten durch Einstellung der Polymerisationszeiten unter den Bedingungen von 210°C und 5 kPa oder weniger. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften der erhaltenen Harze B7 und B8.

<Herstellungsbeispiel des Harzes B9>

[0247] Die in Tabelle 3 gezeigten Monomere, ausgenommen Trimellitsäureanhydrid (TMA), wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Stickstoffeinfuhrrohr, einem Stickstoffeinleitungsrohr, einem Dehydrierungsrohr, einer Rührvorrichtung und einem Thermoelement zugeführt, und danach wurden 3,0 Massenteile Tetrabutoxytitanat als ein Polymerisationskatalysator zu der Mischung basierend auf 100 Massenteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben. Das Produkt reagierte für 8 Stunden während erzeugtes Wasser bei 180°C unter einem Stickstoffstrom destilliert wurde. Dann wurde die Temperatur des Produkts auf 230°C erhöht und reagierte während erzeugtes Propylenglycol unter einem Stickstoffstrom destilliert wurde. Wenn der Erweichungspunkt 78°C erreichte, wurde das Produkt auf 180°C gekühlt, und TMA in einer in Tabelle 3 gezeigten Menge wurde zu dem Produkt gegeben. Nachdem das Produkt für 1 Stunde in einem versiegelten Zustand unter normalem atmosphärischen Druck reagierte, wurde ein Harz herausgenommen. Das auf diese Weise herausgenommene Harz wurde auf Raumtemperatur gekühlt und wurde dann in Teilchen pulverisiert, um ein Harz B9 bereitzustellen. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Harzes B9.

<Herstellungsbeispiel des Harzes B10>

[0248] Die in Tabelle 3 gezeigten Monomere, ausgenommen Trimellitsäureanhydrid (TMA), wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Stickstoffeinlassrohr, einem Dehydrierungsrohr, einer Rührvorrichtung und einem Thermoelement zugeführt, und danach wurden 3,0 Massenteile Tetrabutoxytitanat als ein Polymerisationskatalysator zu der Mischung basierend auf 100 Massenteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben. Das Produkt reagierte für 5 Stunden, während erzeugtes Wasser bei 230°C unter einem Stickstoffstrom destilliert wurde. Wenn ein Säurewert 2 mgKOH/g oder weniger erreichte, wurde das Produkt auf 180°C gekühlt und die Temperatur schnell auf 180°C unter normalem atmosphärischen Druck mit einer Stickstoffatmosphäre erhöht.

[0249] Danach wurde das Produkt einer Polymerisationskondensation durch Destillieren von Wasser während Erwärmen des Produkts von 180°C auf 210°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/Stunde unterzogen. Wenn die Temperatur 210°C erreichte, wurde der Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger reduziert und das Produkt reagierte für 2 Stunden unter Bedingungen von 210°C und 5 kPa oder weniger.

[0250] Dann wurde das Innere des Reaktionsgefäßes temporär zum normalen atmosphärischen Druck zurückgeführt, und TMA in einer in Tabelle 3 gezeigten Mischungsmenge wurde zu dem Produkt gegeben. Nachdem das Produkt für 2 Stunden in einem geschlossenen Zustand unter normalem atmosphärischen Druck reagierte, wurde das Produkt weiter unter Bedingungen von 230°C und 5 kPa oder weniger reagieren gelassen, um einer Polymerisationskondensation unterzogen zu werden, bis der Erweichungspunkt davon den in Tabelle 4 gezeigten Erweichungspunkt erreichte. Auf diese Weise wurde ein Harz B10 hergestellt. Tabelle 4 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Harzes B10.

<Herstellungsbeispiel Toner 1>

Harz A1-1	20,0 Massenteile
Harz B1	80,0 Massenteile
Ruß	5,0 Massenteile
Fischer-Tropsch-Wachs (Schmelzpunkt: 105°C)	5,0 Massenteile
Aluminium 3,3-di-t-Butylsalicylatverbindung	0,5 Massenteile

[0251] Die vorher erwähnten Materialien wurden mit einem Henschel-Mischer (Typ FM-75, Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) gemischt, und danach wurde die Mischung mit einem Doppelschneckenkneter (PCM-30, hergestellt durch Ikegai Corp.) bei einer Rotationszahl von 3,3 s^{-1} geknetet, während die Tempera-

tur einer Knetertrommel so eingestellt war, dass die Temperatur des gekneteten Harzes der Erweichungspunkt des Harzes B +10°C wurde.

[0252] Das auf diese Weise erhaltene geknetete Material wurde gekühlt und grob mit einer Hammermühle auf 1 mm oder weniger pulverisiert, um ein grob pulverisiertes Produkt bereitzustellen. Das auf diese Weise erhaltene grob pulverisierte Produkt wurde mit einem mechanischen Pulverisator (T-250, hergestellt durch FREUND-TURBO CORPORATION) fein pulverisiert. Weiterhin wurde das auf diese Weise erhaltene fein pulverisierte Pulver durch Verwendung einer mehrspartigen Klassierungsmaschine unter Verwendung der Coanda-Wirkung klassiert, um Tonerteilchen vom negativen Reibungselektrifizierungstyp mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser (D4) von 7,1 µm zu erhalten. Zu 100 Massenteilen der erhaltenen Tonerteilchen wurden 1,0 Massenteile Titanoxidfeinteilchen mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser der Primärteilchen von 50 nm, unterzogen mit einer Oberflächenbehandlung mit 15 Masse-% Isobutyltrimethoxysilan, und 0,8 Massenteile hydrophobe Siliciumoxidfeinteilchen mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser der Primärteilchen von 16 nm, unterzogen mit einer Oberflächenbehandlung mit 20 Masse-% Hexamethyldisilazan, gegeben, und die Inhaltsstoffe wurden mit einem Henschel-Mischer (FM-75, hergestellt durch Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) gemischt, um einen Toner 1 bereitzustellen. Die Tabelle 5 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des erhaltenen Toners 1.
[Tabelle 5]

Tabelle 5

	Harz A	Harz B	Massenverhältnis	ΔH_{high}	ΔH_{low}	$(\Delta H_{low}\Delta H_{high})/\Delta \times 100$
			Harz A: Harz B	(J/g)	(J/g)	(%)
Toner 1	A1-1	B1	20:80	17,2	19,3	11,1
Toner 2	A1-2	B1	20:80	14,0	15,4	9,1
Toner 3	A1-3	B1	20:80	18,0	20,0	10,2
Toner 4	A2	B1	20:80	15,1	18,9	20,0
Toner 5	A3	B1	20:80	13,0	20,3	36,1
Toner 6	A4	B1	20:80	11,2	17,8	37,0
Toner 7	A5	B2	20:80	18,0	19,8	9,1
Toner 8	A6	B3	20:80	10,0	17,0	41,1
Toner 9	A5	B1	20:80	20,0	21,5	7,0
Toner 10	A6	B1	20:80	8,0	15,4	47,9
Toner 11	A7	B1	20:80	21,1	22,4	6,0
Toner 12	A8	B1	20:80	7,0	13,8	49,3
Toner 13	A9	B1	20:80	23,1	24,1	4,2
Toner 14	A10	B1	20:80	5,2	14,9	65,2
Toner 15	A9	B1	28:72	33,0	34,4	4,1
Toner 16	A10	B1	12:88	3,1	9,2	66,2
Toner 17	A9	B1	37:53	44,0	45,5	3,2
Toner 18	A10	B1	7:93	2,3	7,0	67,1
Toner 19	A11	B1	20:80	2,0	6,3	68,1
Toner 20	A12	B4	20:80	0,0	0,0	0,0
Toner 21	A9	B1	4:96	1,1	3,5	68,3
Toner 22	A10	B1	42:58	47,0	48,5	3,1
Toner 23	A13	B5	20:80	2,2	8,5	74,1
Toner 24	A10	B6	20:80	24,0	24,2	1,0
Toner 25	A9	B7	20:80	0,9	3,4	73,8

	Harz A	Harz B	Massenverhältnis	ΔH_{high}	ΔH_{low}	$(\Delta H_{low}\Delta H_{high})/\Delta \times 100$
			Harz A: Harz B	(J/g)	(J/g)	(%)
Toner 26	A10	B8	20:80	47,0	47,0	0,0
Toner 27	A14	B9/B10 Mischung (Verhältnis 7,5/85)	7,5:92,5	8,1	8,1	0,1
Toner 28	A14	B9/B10 Mischung (Verhältnis 17,5/65)	17,5:82,5	19,0	19,0	0,0

ΔH_{high} (J/g): Wärme des Schmelzens, die vom Harz A stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min durch Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp
ΔH_{low} (J/g): Wärme des Schmelzens, die vom Harz A stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min durch Verwendung eines Differentialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp
$(\Delta H_{low}-\Delta H_{high})/\Delta H_{high}\times 100$ (J/g): Änderungsrate der Wärme des Schmelzens, die vom Harz A stammt, aufgrund des Unterschieds in der Temperaturanstiegsgeschwindigkeit.

<Herstellungsbeispiele der Toner 2 bis 28>

[0253] Toner 2 bis 28 wurden in der gleichen Weise wie in dem Produktionsbeispiel des Toners 1 hergestellt, mit der Ausnahme der Änderung der Arten des Harzes A und des Harzes B und des Masseverhältnisses zwischen dem Harz A und dem Harz B in dem Herstellungsbeispiel des Toners 1 wie in Tabelle 5 gezeigt. In den Tonern 27 und 28 wurden mehrere Harze als das in Tabelle 5 gezeigte Harz B verwendet. Die Tabelle 5 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften der erhaltenen Toner 2 bis 28.

<Beispiel 1>

[0254] In diesem Beispiel wurde ein kommerziell erhältlicher Farblaserdrucker „Color Laser Jet CP4525“ (hergestellt von Hewlett-Packard Company) als ein Bilderzeugungsgerät zum Gebrauch für die Bewertung des erhaltenen Toners 1 verwendet. Die folgende Bewertung wurde mit dem Toner in der Bewertungsmaschine durchgeführt, die zu dem Toner 1 hergestellt in diesem Beispiel geändert wurde.

(1) Hochgeschwindigkeitsfixierfähigkeit

[0255] Die Fixiereinheit eines kommerziell erhältlichen Farblaserdruckers „Color Laser Jet CP4525“ (hergestellt durch Hewlett-Packard Company) wurde herausgenommen, dann wurde eine derartige externe Fixiereinheit hergestellt, bei der die Fixiertemperatur, der Fixierspaltdruck und die Verarbeitungsgeschwindigkeit einer Fixiervorrichtung beliebig eingestellt werden konnte.

[0256] Ein Farblaserkopierblatt (80 g/m^2 A4-Papier, hergestellt durch Canon Inc.) wurde verwendet, und eine schwarze Kartusche wurde als eine Kartusche zur Verwendung für die Bewertung in einer Umgebung bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% verwendet.

[0257] Das heißt, ein Produkttoner wurde aus einer kommerziell erhältlichen schwarzen Kartusche entfernt, und das Innere der Kartusche wurde mit einem Luftstrahl gereinigt. Danach wurden 150 g des Toners 1 der vorliegenden Erfindung in die Kartusche gefüllt und bewertet.

[0258] Es ist zu bemerken, dass jeder Produkttoner jeweils von den Stationen für Magenta, Gelb und Cyan entfernt wurden, und Kartuschen mit Magenta, Gelb und Cyan, deren Tonerrückstandsmengen-Detektionsmechanismen unbrauchbar gemacht waren, wurden in die entsprechenden Stationen zur Bewertung eingesetzt.

[0259] Danach wurde ein nicht fixiertes, durchgehendes schwarzes Bild ausgegeben, so dass die Lademenge eines Toners 0,75 mg/cm^2 erreichte.

[0260] Das nicht fixierte, durchgehende schwarze Bild wurde durch Einstellen der Fixiertemperatur einer Fixiereinheit auf 150°C und Steigerung der Bearbeitungsgeschwindigkeit bei einer Zuwachsrate von 20 mm/sec in dem Bereich von 240 mm/sec bis 400 mm/sec eingestellt. Die Oberfläche des erhaltenen durchgehenden schwarzen Bildes wurde mit einem Linsenreinigungspapier unter einer Last von etwa 100 g fünf Mal hin und her gerieben, und die Bedingung, unter welcher ein Dichteabnahmeverhältnis zwischen den Bilddichten vor und nach dem Reiben etwa 10% oder weniger wurde, wurde als eine Verarbeitungsgeschwindigkeit definiert, bei welcher das Bild in der Lage war, fixiert zu werden. Dann wurde die höchste Verarbeitungsgeschwindigkeit, die ein Dichtenabnahmeverhältnis von 10% oder weniger erfüllt, als eine fixierende obere Geschwindigkeit definiert. Wenn ein Toner eine höhere fixierende obere Geschwindigkeit hat, wurde der Toner als besser in der Niedertemperaturfixierfähigkeit (Hochgeschwindigkeits-NiedertemperaturFixierfähigkeit) selbst in einer Hochgeschwindigkeitsfixiereinheit ermittelt, und die Bestimmung erfolgte auf der Grundlage des folgenden Standards. In der vorliegenden Erfindung sind Niveaus bis zu C akzeptabel.

[0261] A: Die fixierende obere Geschwindigkeit ist 400 mm/sec oder mehr.

[0262] B: Die fixierende obere Geschwindigkeit ist 340 mm/sec oder mehr und weniger als 400 mm/sec.

[0263] C: Die fixierende obere Geschwindigkeit ist 240 mm/sec oder mehr und weniger als 340 mm/sec.

[0264] D: Die fixierende obere Geschwindigkeit ist weniger als 240 mm/sec.

(2) Niederdruckfixierfähigkeit

[0265] In dem vorher erwähnten Fixiertest wurde das nicht fixierte, durchgehende schwarze Bild durch Einstellen der Fixiertemperatur einer Fixiereinheit auf 150°C, und Erhöhen eines Fixierspaltoberflächendrucks mit einer Zuwachsrate von 0,02 MPa in dem Bereich von 0,08 MPa bis 0,24 MPa, fixiert. Die Oberfläche des erhaltenen durchgehenden schwarzen Bildes wurde mit einem Linsenreinigungspapier mit einer Last von etwa 100 g fünf Mal hin und her gerieben, und die Bedingung, unter welcher ein Dichteabnahmeverhältnis zwischen den Bilddichten vor und nach dem Bereiben etwa 10% oder weniger war, wurde als eine Verfahrensgeschwindigkeit definiert, bei welcher das Bild in der Lage war, fixiert zu werden.

[0266] Dann wurde der geringste Fixierspaltoberflächendruck der ein Dichteabnahmeverhältnis von 10% oder weniger erfüllte, als eine fixierende untere Grenze des Spaltenoberflächendrucks definiert. Wenn ein Toner eine niedrigere fixierende untere Grenze des Fixierspaltoberflächendrucks aufwies, wurde der Toner als hervorragender in der Niedertemperaturfixierfähigkeit (Hochgeschwindigkeitsfixierfähigkeit) bestimmt, selbst in einer Fixiereinheit mit einem niedrigen Fixierspaltenoberflächendruck. Dann wurde die Bestimmung durchgeführt auf der Grundlage des folgenden Standards. In der vorliegenden Erfindung sind Niveaus bis zu C akzeptabel.

[0267] A: Die fixierende untere Grenze des Fixierspaltoberflächendrucks ist weniger als 0,10 MPa.

[0268] B: Die fixierende untere Grenze des Fixierspaltoberflächendrucks ist 0,10 MPa oder mehr und weniger als 0,14 MPa.

[0269] C: Die fixierende untere Grenze des Fixierspaltoberflächendrucks ist 0,14 MPa oder mehr und weniger als 0,20 MPa.

[0270] D: Die fixierende untere Grenze des Fixierspaltoberflächendrucks ist 0,20 MPa oder mehr.

(3) Wärmebeständigkeitslagerungsstabilität des Tonerbildes

[0271] In dem vorher erwähnten Fixiertest wurde das nicht fixierte, durchgehende schwarze Bild fixiert durch Einstellen der Fixiertemperatur auf 150°C, des Fixierspaltdrucks auf 0,25 MPa und der Verarbeitungsgeschwindigkeit auf 200 mm/sec, um eine fixierte Bildprobe bereitzustellen.

[0272] Zwei auf diese Weise fixierte Bildproben werden als ein Satz verwendet, und so gestapelt, dass die durchgehenden schwarzen Bilder einander gegenüber liegen. Die Proben werden auf eine flache Ebene gegeben und ein vorbestimmter Druck wurde auf die Bildbereiche durch Platzieren eines Gewichts aufgelegt. Unter dieser Bedingung wurden die Proben für 7 Tage in einer Umgebungstestkammer bei einer Temperatur

von 40°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% stehen gelassen, und der Druck wurde durch Herausnahme der Proben aus der Kammer entfernt.

[0273] In diesem Fall wurden 9 Sätze der fixierten Bildproben vorbereitet und durch Änderung eines auf jedem Bildabschnitt ausgeübten Drucks (ungesteuerter Druck) bewertet, während die Proben stehen gelassen wurden bei einem Zuwachs von 0,5 kPa in dem Bereich von 0,4 kPa (entsprechend 500 Blättern A4-Papier von 80 g/m^2) bis 4,0 kPa (entsprechend 5.000 Blättern A4-Papier von 80 g/m^2).

[0274] Dann wurde der höchste Druck, unter welchem die fixierten Bildproben nach Stehenlassen für 7 Tage in der Lage waren abgelöst zu werden ohne zu blockieren als ein ungesteuerter oberer Grenzdruck definiert. Als ein Toner mit einem höheren ungesteuerten oberen Grenzdruck wurde der Toner als hervorragender in der Wärmebeständigkeitslagerungsstabilität eines Tonerbildes bestimmt, und eine Bewertung erfolgte auf der Grundlage des folgenden Bestimmungsstandards. In der vorliegenden Erfindung sind Niveaus bis C akzeptabel.

[0275] A: Der ungesteuerte obere Grenzdruck ist 4,0 kPa oder mehr.

[0276] B: Der ungesteuerte obere Grenzdruck ist 3,0 kPa oder mehr und weniger als 4,0 kPa.

[0277] C: Der ungesteuerte obere Grenzdruck ist 1,6 kPa oder mehr und weniger als 3,0 kPa.

[0278] D: Der ungesteuerte obere Grenzdruck ist 0,4 kPa oder mehr und weniger als 1,6 kPa.

[0279] E: Blockieren trat bei einem ungesteuerten Druck von 0,4 kPa auf, und der ungesteuerte obere Grenzdruck ist weniger als 0,4 kPa.

(4) Langzeitlagerungsstabilität des Tonerbildes (Test auf Kräuseleigenschaften)

[0280] In dem vorher erwähnten Fixiertest wurde das nicht fixierte, durchgehende schwarze Bild fixiert unter der Bedingung einer Fixiertemperatur von 150°C, einem Fixierspaltdruck von 0,25 MPa und einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 200 mm/sec. Das auf diese Weise erhaltene durchgehende schwarze Bild wurde in einer Umgebungstestkammer bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% für 30 Tage stehengelassen. Nachdem das durchgehende schwarze Bild stehengelassen wurde, wurde das durchgehende schwarze Bild auf eine flache Ebene gegeben und eine Seite des A4-Papiers in einer Längsrichtung wurde mit einem Klebeband fixiert. In diesem Fall wurde ein Winkel, der gebildet wurde durch die flache Ebene und das Papier, gemessen, wenn die andere Seite des Papiers gekräuselt war, und auf diese Weise wurde die Kräuseleigenschaft bewertet. Wenn der Winkel geringer war, wurde die Langzeitlagerungseigenschaft als befriedigender ermittelt, und die Ermittelung erfolgte auf der Grundlage des folgenden Standards. In der vorliegenden Erfindung sind Niveaus bis C akzeptabel.

[0281] A: Der Winkel ist weniger als 10°.

[0282] B: Der Winkel ist 10° oder mehr und weniger als 20°.

[0283] C: Der Winkel ist 20° oder mehr und weniger als 30°.

[0284] D: Der Winkel ist 30° oder mehr und weniger als 40°.

[0285] E: Der Winkel ist 40° oder mehr.

[0286] Demgemäß wurde in Beispiel 1 ein befriedigendes Ergebnis bei jeder Bewertung erhalten. Tabelle 6 zeigt die Bewertungsergebnisse des Beispiels 1.
[Tabelle 6]

Tabelle 6

		Hochgeschwindigkeitsfixierfähigkeit		Niederdruckfixierfähigkeit		Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft des Tonerbildes		Langzeitlagerungsstabilität des Tonerbildes	
			A bis D		A bis D		A bis E		A bis E
Beispiel 1	Toner 1	400	A	0,08	A	4,0	A	0	A
Beispiel 2	Toner 2	400	A	0,08	A	4,0	A	0	A
Beispiel 3	Toner 3	400	A	0,08	A	4,0	A	0	A
Beispiel 4	Toner 4	400	A	0,08	A	4,0	A	2	A
Beispiel 5	Toner 5	400	A	0,08	A	4,0	A	3	A
Beispiel 6	Toner 6	400	A	0,08	A	3,6	B	3	A
Beispiel 7	Toner 7	380	B	0,1	B	4,0	A	2	A
Beispiel 8	Toner 8	400	A	0,08	A	3,2	B	11	B
Beispiel 9	Toner 9	360	B	0,14	C	4,0	A	3	A
Beispiel 10	Toner 10	400	A	0,08	A	2,8	C	12	B
Beispiel 11	Toner 11	340	B	0,14	C	4,0	A	5	A
Beispiel 12	Toner 12	400	A	0,08	A	2,8	C	12	B
Beispiel 13	Toner 13	320	C	0,16	C	4,0	A	3	A
Beispiel 14	Toner 14	400	A	0,08	A	2,4	C	20	C
Beispiel 15	Toner 15	300	C	0,16	C	4,0	A	3	A
Beispiel 16	Toner 16	400	A	0,08	A	2,4	C	21	C
Beispiel 17	Toner 17	240	C	0,18	C	4,0	A	3	A
Beispiel 18	Toner 18	400	A	0,08	A	1,6	C	22	C
Beispiel 19	Toner 19	340	B	0,12	B	1.6	C	23	C
Vergleichsbeispiel 1	Toner 20	340	B	0,24	D	0,4 oder weniger	E	4	A
Vergleichsbeispiel 2	Toner 21	380	B	0,08	A	0,4	D	29	C
Vergleichsbeispiel 3	Toner 22	220	D	0,18	C	4,0	A	9	A

		Hochgeschwindigkeitsfixierfähigkeit		Niederdruckfixierfähigkeit		Wärmebeständigkeitslagerungseigenschaft des Tonerbildes		Langzeitlagerungsstabilität des Tonerbildes	
			A bis D		A bis D		A bis E		A bis E
Vergleichsbeispiel 4	Toner 23	400	A	0,08	A	1,6	C	35	D
Vergleichsbeispiel 5	Toner 24	240	C	0,24	D	4,0	A	7	A
Vergleichsbeispiel 6	Toner 25	400	A	0,08	A	0,4	D	43	E
Vergleichsbeispiel 7	Toner 26	220	D	0,24	D	4,0	A	5	A
Vergleichsbeispiel 8	Toner 27	240	C	0,24	D	4,0	A	10	B
Vergleichsbeispiel 9	Toner 28	340	B	0,24	D	4,0	A	10	B

<Beispiele 2 bis 19 und Vergleichsbeispiele 1 bis 9>

[0287] Die Bewertungsergebnisse 2 bis 19 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 9 wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme der Änderung des für die Bewertung in Beispiel 1 verwendeten Toners zu denen in der Tabelle 6 gezeigten. Tabelle 6 zeigt die Bewertungsergebnisse der Beispiele 2 bis 19 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 9.

[0288] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der japanischen Patentanmeldung Nr. 2012-141016, eingereicht am 22. Juni 2012, welche hierdurch in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme eingefügt wird.

Patentansprüche

1. Toner, umfassend Tonerteilchen, wobei jedes davon ein Bindemittelharz, das ein Harz A und ein Harz B enthält, und ein Farbmittel enthält, wobei:
(1) das Harz A ein Harz ist, das einen Rest beinhaltet, der eine kristalline Struktur bilden kann, und in welchem ein Kristallkeimbildner an ein Ende eines Moleküls des Harzes A gebunden ist, das einen Harzteil bildet;
(2) das Harz B ein Harz ist, welches frei von Resten ist, die eine kristalline Struktur bilden können; und
(3) bei einer Messung einer endothermen Menge des Toners unter Verwendung eines Differenzialrasterkalorimeters vom Eingabekompensationstyp, ΔH_{high} und ΔH_{low} die folgenden Beziehungen der Ausdrücke 1 und 2 erfüllen:

$$2 \leq \Delta H_{high} \leq 45 \qquad \text{Ausdruck 1}$$

$$3 \leq \left\{\left(\Delta H_{low} - \Delta H_{high}\right) / \Delta H_{low}\right\} \times 100 \leq 70 \qquad \text{Ausdruck 2}$$

wobei das ΔH_{high} [J/g] eine Wärme des Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 100°C/min, und das ΔH_{low} [J/g] eine Wärme des

Schmelzens darstellt, die von dem Bindemittelharz stammt, gemessen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/min.

2. Toner nach Anspruch 1, wobei ein Verhältnis zwischen einem Gehalt des Harzes A und einem Gehalt des Harzes B in Bezug auf die Masse in dem Toner 5:95 bis 40:60 ist.

3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei Sa und Sb die folgende Beziehung des Ausdrucks 3 erfüllen:

$$-0{,}40 \leq Sb - Sa \leq 0{,}80 \quad \text{Ausdruck 3}$$

wobei Sa [$(cal/cm^3)^{1/2}$] einen Löslichkeitsparameter-Wert des Harzes A, und Sb [$(cal/cm^3)^{1/2}$] einen Löslichkeitsparameter-Wert des Harzes B darstellt.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Sa 9,00 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder mehr und 10,50 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder weniger ist.

5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Harz A einen Schmelzpunkt von 60°C oder mehr und 120°C oder weniger aufweist.

6. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Harz B ein Polyesterharz umfasst.

7. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei:
das Harz A ein aliphatisches Polyesterharz einschließlich einer aus einem Alkoholbestandteil abgeleiteten Einheit und einer aus einem Säurebestandteil abgeleiteten Einheit umfasst;
in der von einem Alkoholbestandteil abgeleiteten Einheit, ein Anteil einer von einem aliphatischen Diol mit 6 oder mehr und 12 oder weniger Kohlenstoffatomen abgeleiteten Einheit 85 mol-% oder mehr ist, und
in der von einem Säurebestandteil abgeleiteten Einheit ein Anteil einer von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 oder mehr und 14 oder weniger Kohlenstoffatomen abgeleiteten Einheit 85 mol-% oder mehr ist.

8. Toner nach Anspruch 7, wobei C1 und C2 den folgenden Ausdruck 5 erfüllen:

$$-2 \leq C1 - C2 \leq 2 \quad \text{Ausdruck 5}$$

wobei C1 eine Kohlenstoffanzahl der von dem aliphatischen Diol des Harzes A abgeleiteten Einheit darstellt, und C2 eine Kohlenstoffanzahl der aus der aliphatischen Dicarbonsäure des Harzes A abgeleiteten Einheit darstellt.

9. Toner nach Anspruch 7 oder 8, wobei der Kristallkeimbildner eine aliphatische Carbonsäure mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen und/oder ein aliphatischer Alkohol mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen ist.

Es folgen keine Zeichnungen

 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.