



(10) **DE 10 2015 102 670 B4** 2022.12.08

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 102 670.8**  
(22) Anmeldetag: **25.02.2015**  
(43) Offenlegungstag: **03.09.2015**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **08.12.2022**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2006.01)**  
**G03G 9/087 (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:  
**2014-038036 28.02.2014 JP**

(73) Patentinhaber:  
**CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokio, JP**

(74) Vertreter:  
**TBK, 80336 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Katsuta, Yasushi, c/o CANON KABUSHIKI  
KAISHA, Tokio, JP; Nonaka, Katsuyuki, c/o  
CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokio, JP; Katsura,**

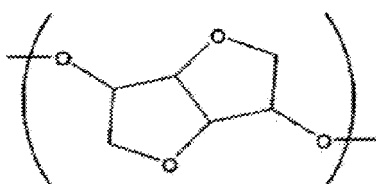
**Taiji, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokio, JP;  
Kawaguchi, Shintaro, c/o CANON KABUSHIKI  
KAISHA, Tokio, JP; Noji, Shintaro, c/o CANON  
KABUSHIKI KAISHA, Tokio, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

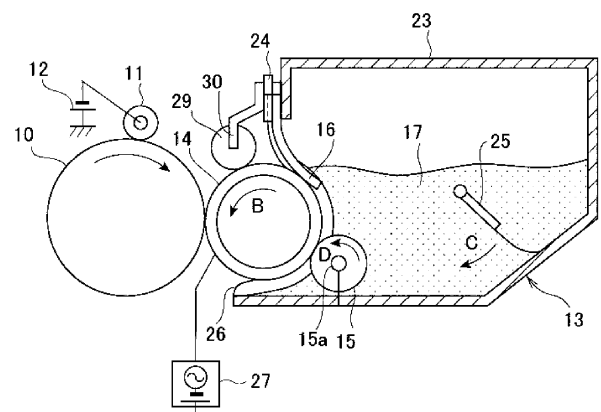
<b>DE</b>	<b>699 36 989</b>	<b>T2</b>
<b>US</b>	<b>2008 / 0 145 775</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2012 / 0 295 196</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **TONER**

(57) Hauptanspruch: Toner, der umfasst ein Tonerteilchen, das ein Harz enthält, wobei das Harz ein Styrol-Acryl-Harz und ein Polyesterharz A enthält, ein Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes von zumindest 50,0 Masse-% bis nicht mehr als 99,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, ein Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A von zumindest 1,0 Masse-% bis nicht mehr als 35,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, und das Polyesterharz A eine Isosorbideinheit, die durch die folgende Formel (1) dargestellt ist, enthält, wobei die Einheit in einem molaren Verhältnis von zumindest 0,10 Mol-% bis nicht mehr als 30,00 Mol-% basierend auf einer Gesamtzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, enthalten ist.



Formel (1)



**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Technisches Gebiet**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der in einem Elektrophotographieverfahren, einem elektrostatischen Aufzeichnungsverfahren, einem magnetischen Aufzeichnungsverfahren oder einem Tonerstrahl Druckverfahren verwendet wird.

**Beschreibung des technischen Hintergrunds**

**[0002]** Konventionell entwickeln bei Bilderzeugungsverfahren, wie etwa Elektrophotographie und elektrostatischem Drucken, geladene Tonerteilchen ein elektrostatisches Latentbild auf einer photosensitiven Trommel durch elektrostatische Kraft, die einem Potenzialunterschied auf der Trommel entspricht. Dabei wird eine Tonerladung speziell durch Reibung zwischen Toner und anderen Toner, zwischen Toner und einem Träger oder zwischen Toner und einem Regulierabstreifer (engl.: regulating blade) erzeugt. Folglich ist es essentiell, die Ladeeigenschaft des Toners zu steuern.

**[0003]** Demgegenüber bilden nunmehr LED- und Laserdrucker einen Großteil der Druckervorrichtungen, die kürzlich auf dem Markt aufgetreten sind, und die in diesen Druckern verwendete Technologie bewegt sich in Richtung höherer Auflösung, wobei Drucker, die vormalig eine Auflösung von 300 dpi oder 400 dpi aufwiesen, nunmehr eine Auflösung von 600 dpi oder 1200 dpi zeigen. Somit wird von Entwicklungsverfahren entsprechend erwartet, dass sie höhere Auflösung aufzeigen, die mit diesen Fortschritten mithält. Folglich wird von Toner erwartet, dass er in der Lage ist, favorisierbare Ladeeigenschaft (bzw. Ladbarkeit) beizubehalten. Es werden aktiv Studien durchgeführt, um Tonerladeeigenschaften in Bezug auf diese Umstände zu verbessern. Obwohl die triboelektrischen Ladeeigenschaften des Bindemittelharzes per se ebenfalls verwendet werden können, um die Tonerladeeigenschaft zu steuern, wird im Allgemeinen ein Ladungssteuerungsmittel (bzw. Ladesteuerungsmittel) zugegeben, das die Ladeeigenschaft verleiht.

**[0004]** Beispiele konventioneller Ladungssteuerungsmittel beinhalten metallische Komplexsalze von Monoazofarbstoffen, Nitrohuminsäure und Salze davon, Metallverbindungen von Salicylsäure, Alkylsalicylsäuren, Dialkylsalicylsäuren, Naphthoesäure und Dicarbonsäuren, Borverbindungen, Harnstoffverbindungen, Siliciumverbindungen, Calixaren, sulfonierte Kupferphthalocyaninpigmente und chloriertes Paraffin.

**[0005]** Unter diesen sind Ladungssteuerungsmitteln, die Farbstoffe und Pigmente, Metallverbindungen von Salicylsäure, Alkylsalicylsäuren, Dialkylsalicylsäuren, Naphthoesäure, Dicarbonsäuren und dergleichen enthalten, in der Lage, dem Toner adäquate Ladeleistungsfähigkeit zu verleihen. Überdies sind sie, da der Anstieg der Ladung ebenso favorisierbar ist, in der Lage, hohe Leistungsfähigkeit als Ladungssteuerungsmittel aufzuzeigen.

**[0006]** Allerdings unterliegen nahezu alle diese Ladungssteuerungsmittel einer thermischen Zersetzung des Ladungssteuerungsmittels per se oder einer Zersetzung aufgrund der Wirkungen anderer Materialien während der Tonererzeugung, wodurch eine Verringerung der Ladeleistungsfähigkeit verursacht wird. Zusätzlich tendiert, da diese ebenso dazu neigen, leicht Feuchtigkeit in Umgebungen mit hoher Feuchtigkeit zu absorbieren, die Tonerladeleistungsfähigkeit dazu, sich zu verringern, wodurch verhindert wird, dass der Toner adäquat funktioniert.

**[0007]** Überdies müssen diese dem Toner zugegebenen Ladungssteuerungsmittel, um adäquate triboelektrische Ladeeigenschaft aufzuzeigen, in der optimalen Menge in der Nähe der Oberfläche der Tonerteilchen vorhanden sein. Wenn die Menge an Ladungssteuerungsmittel, die in der Nähe der Oberfläche vorhanden ist, gering ist, verringert sich die Tonerladungs menge (bzw. Tonerlademenge) oder die Ladungsmengenverteilung des Toners wird leicht breit. Zusätzlich verringert sich, wenn die Menge an Ladungssteuerungsmittel in der Nähe der Oberfläche der Tonerteilchen exzessiv hoch ist, die Bilddichte aufgrund einer exzessiv hohen Ladungsmenge des Toners in Umgebungen geringer Feuchtigkeit. Auf diese Weise gibt es einen optimalen Wert für die Menge an Ladungssteuerungsmittel, die in der Nähe der Oberfläche der Tonerteilchen vorhanden ist. Allerdings ist es derzeit schwierig, die Menge davon während der Tonerproduktion auf diesen optimalen Wert zu steuern bzw. einzustellen.

**[0008]** Zusätzlich wurden ebenso Techniken vorgeschlagen, um die Tonerladeleistungsfähigkeit durch Modifizieren des Harzbestandteils, der in dem Toner verwendet wird, zu verbessern.

**[0009]** Die japanische Patentanmeldung mit Veröffentlichungsnr. JP 2012-145600 A schlägt einen Toner mit überlegenen elektrischen Charakteristika durch Verwendung eines Polyesterharzes, das durch Polykondensation eines Carbonsäurebestandteils und eines polyvalenten Alkoholbestandteils, der von einem Zuckeralkohol abgeleitet ist, erhalten ist, vor.

**[0010]** Da dieser Toner eine Isosorbideinheit als einen der Bestandteile des polyvalenten Alkohols verwendet ist es möglich, die Verhinderung von Schleierbildung (engl.: fogging) zu verbessern. Allerdings fanden die Erfinder der vorliegenden Erfindung als ein Ergebnis eingehender Studien heraus, dass eine Verringerung der Bilddichte auftritt, die mit einer Verringerung der Tonerladeleistungsfähigkeit in Umgebungen mit hoher Feuchtigkeit einhergeht. Es wird angenommen, dass dies das Ergebnis einer Verringerung der Lademenge aufgrund hygroskopischer Eigenschaften, die dem Isosorbid zu Eigen sind, ist.

**[0011]** Zusätzlich schlagen die japanische Patentanmeldung mit Veröffentlichungsnr. JP 2012-233037 A und JP 2012-255083 A einen Toner vor, für welchen die Tonerfixiereigenschaft, die Lagerfähigkeit und Beständigkeit durch Verwenden eines Polyesterharzes mit einer Isosorbideinheit verbessert sind.

**[0012]** Zusätzlich schlägt die japanische Patentübersetzung mit Veröffentlichungsnr. JP 2012-521567 A einen Toner vor, der ein Polyesterharz mit einer Isosorbideinheit vom Gesichtspunkt der Umweltverträglichkeit aufweist, vor.

**[0013]** Allerdings fanden die Erfinder der vorliegenden Erfindung als ein Ergebnis eingehender Studien heraus, dass, obwohl diese Toner mit Sicherheit eine überlegene Fixiereigenschaft und Lagerfähigkeit aufweisen, die hygroskopischen Eigenschaften des Toners erhöht sind und die Tonerladungsmenge dazu neigt, sich zu verringern, da sie ebenso Toner sind, die eine Isosorbideinheit als das Hauptharz in der gleichen Weise wie zuvor beschrieben mit einbeziehen. Basierend auf den obigen Gründen besteht derzeit ein starkes Bedürfnis nach einem Toner, der favorisierbare Ladeeigenschaften aufzeigt und überlegenen Ausdruck des Bildes bezüglich der Bilddichte, der Schleierbildung und dergleichen in verschiedenen Umgebungen, die von Umgebungen mit geringer Temperatur und geringer Feuchtigkeit bis zu Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit reichen, aufweist.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt einen Toner mit der optimalen Lademenge und überlegener Bilddichte und der das Auftreten von Schleierbildung in verschiedenen Umgebungen, die von Umgebungen mit geringer Temperatur und geringer Feuchtigkeit bis zu Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit reichen, bereit.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf:

einen Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das ein Harz enthält,

wobei

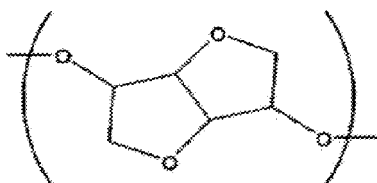
das Harz ein Styrol-Acryl-Harz und ein Polyesterharz A enthält,

ein Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes von zumindest 50,0 Masse-% bis nicht mehr als 99,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist,

ein Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A von zumindest 1,0 Masse-% bis nicht mehr als 35,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, und

das Polyesterharz A eine Isosorbideinheit, die durch die folgende Formel (1) dargestellt ist, enthält, wobei die Einheit in einem molaren Verhältnis (Molverhältnis) von zumindest 0,10 Mol-% bis nicht mehr als 30,00 Mol-% basierend auf einer Gesamtzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, enthalten ist.

[Chemische Formel 1]



Formel (1)

**[0016]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Toner bereitgestellt werden, der eine optimale Ladungsmenge und eine überlegene Bilddichte aufweist und das Auftreten von Schleierbildung in verschiedenen Umgebungen, die von Umgebungen mit geringer Temperatur und geringer Feuchtigkeit bis zu Umgebungen mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit reichen, verhindert.

**[0017]** Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung exemplarischer Ausführungsformen (mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen) ersichtlich werden.

#### Figurenliste

**Fig. 1** ist eine vergrößerte Ansicht der Entwicklereinheit eines elektrophotographischen Apparats; und **Fig. 2** ist eine Querschnittsansicht eines elektrophotographischen Apparats.

#### BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0018]** Der Toner der vorliegenden Erfindung ist:

ein Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das ein Harz enthält,

wobei

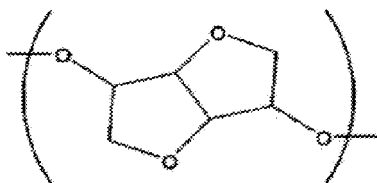
das Harz ein Styrol-Acryl-Harz und ein Polyesterharz A enthält,

ein Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes von zumindest 50,0 Masse-% bis nicht mehr als 99,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist,

ein Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A von zumindest 1,0 Masse-% bis nicht mehr als 35,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, und

das Polyesterharz A eine Isosorbideinheit, die durch die folgende Formel (1) dargestellt ist, enthält, wobei die Einheit in einem molaren Verhältnis von zumindest 0,10 Mol-% bis nicht mehr als 30,00 Mol-% basierend auf einer Gesamtzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, enthalten ist.

[Chemische Formel 2]



Formel (1)

**[0019]** Der Toner der vorliegenden Erfindung enthält sowohl ein Styrol-Acryl-Harz als auch ein Polyesterharz A, das eine spezifische Menge einer Isosorbideinheit, die durch die oben genannte Formel (1) dargestellt ist, als einen aufbauenden Bestandteil davon enthält.

**[0020]** Die Ladeleistungsfähigkeit des Toners kann dadurch verbessert werden, dass das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes auf zumindest 50,0 Masse-% bis nicht mehr als 99,0 Masse-% basierend auf dem Harz in dem Toner eingestellt wird.

**[0021]** Spezieller kann gemäß dieser Konfiguration die Ladungsmenge des Toners optimiert werden und die Ladungsmengenverteilung des Toners kann scharf eingestellt werden. Im Ergebnis können im Fall des Verwendens des Toners der vorliegenden Erfindung in einem Einkomponentenentwicklersystem Bilder bereitgestellt werden, bei welchen die Bilddichte favorisierbar ist und das Auftreten von Schleierbildung verhindert wird.

**[0022]** Indem sowohl ein Niederwiderstandspolyesterharz A als auch ein Hochwiderstands-Styrol-Acryl-Harz in optimalen Mengen vorhanden sind, wird der Widerstandswert des Toners optimiert, und als ein Ergebnis davon wird angenommen, dass die Ladungsmengenverteilung des Toners scharf wird. Zusätzlich wird, da die hygroskopischen Eigenschaften des Toners ebenso verhindert werden können, die Tonerladungsmenge ebenso optimiert.

**[0023]** Wenn das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes weniger als 50 Masse-% wird, wird, da die Widerstandseigenschaften des Polyesterharzes A dominant werden, der Tonerwiderstand gering und die Ladungsmengenverteilung kann scharf eingestellt werden. Allerdings wirken die hygroskopischen Eigenschaften des Polyesterharzes A stark, so dass sich die Ladungsmenge des Toners verringert. Das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes beträgt bevorzugt von zumindest 60 Masse-% bis nicht mehr als 80 Masse-%. Überdies ist in der vorliegenden Erfindung das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes als ein Verhältnis (Masse-%) basierend auf dem Harz in dem Toner wie zuvor beschrieben ausgedrückt.

**[0024]** Das heißt, das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes in der vorliegenden Erfindung ist durch die nachfolgend aufgezeigte Gleichung dargestellt.

Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes =  $100 \times \{\text{Styrol-Acryl-Harz (Masse)}/\text{Harz in dem Toner (Masse)}\}$

**[0025]** Zusätzlich ist das Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A entsprechend als das Verhältnis des Polyesterharzes A basierend auf dem Harz in dem Toner (Masse-%) dargestellt.

**[0026]** In der vorliegenden Erfindung bezieht sich das Styrol-Acryl-Harz auf ein Copolymer eines Styrol-Monomers und eines acrylischen Monomers. Beispiele des acrylischen Monomers beinhalten Acrylsäure, Methacrylsäure, und Acrylsäureester-basierte Monomere und Methacrylsäureester-basierte Monomere, wie etwa Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat, Behenylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat.

**[0027]** Zusätzlich kann ein anderes aromatisches Vinylmonomer als das Styrolmonomer ebenso gemeinsam mit dem Styrolmonomer und dem acrylischen Monomer verwendet werden. Beispiele des aromatischen Vinylmonomers beinhalten Styrolerivate, wie etwa o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Methoxystyrol, p-Phenylstyrol, p-Chlorstyrol, 3,4-Dichlorstyrol, p-Ethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, p-n-Butylstyrol, p-tert-Butylstyrol, p-n-Hexylstyrol, p-n-Octylstyrol, p-n-Nonylstyrol, p-n-Decylstyrol oder p-n-Dodecylstyrol.

**[0028]** In der vorliegenden Erfindung kann ein Vernetzungsmittel verwendet werden, um die mechanische Festigkeit des Toners zu erhöhen und ebenso das Molekulargewicht des Styrol-Harzes zu steuern.

**[0029]** Beispiele bifunktioneller Vernetzungsmittel beinhalten Divinylbenzol, bis(4-Acryloxypolyethoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butanedioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Diacrylate von Polyethylenglycol #200, #400 und #600, Dipropylenglycoldiacrylat, Polypropylenglycoldiacrylat, Polyester-Typ Diacrylat (MANDA, Nippon Kayaku Co., Ltd.) und bifunktionelle Vernetzungsmittel, bei welchen die zuvor genannten Diacrylate durch Dimethacrylate substituiert worden sind.

**[0030]** Demgegenüber beinhalten Beispiele polyfunktionaler Vernetzungsmittel Pentaerythritoltriacyrylat, Trimethylolethantriacyrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Tetramethylolmethantetraacyrylat, Oligoesteracrylate und polyfunktionelle Vernetzungsmittel bei welchen die zuvor genannten Acrylate durch Methacrylate substituiert worden sind, 2,2-bis(4-Methacryloxypolyethoxyphenyl)propan, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat und Triallyltrimellitat.

**[0031]** In der vorliegenden Erfindung ist das Peak-Molekulargewicht (Mp) des oben genannten Styrol-Acryl-Harzes bevorzugt von zumindest 5000 bis nicht mehr als 30000 und stärker bevorzugt von zumindest 8000 bis nicht mehr als 27000.

**[0032]** Wenn das Peak-Molekulargewicht (Mp) des Styrol-Acryl-Harzes weniger als 5000 ist, wird die molekulare Bewegung der Molekülkette des Polyesterharzes A, das gemeinsam mit dem Styrol-Acryl-Harz vorhanden ist, groß, die Hygroskopie in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit neigt dazu, hoch zu werden, und die Tonerlademenge neigt dazu, sich zu verringern.

**[0033]** Zusätzlich neigt, wenn das Peak-Molekulargewicht (Mp) 30000 übersteigt, die Kompatibilität zwischen dem Styrol-Acryl-Harz und dem Polyesterharz A dazu, sich zu verringern, eine große Domäne des Polyesterharzes A wird leicht in dem Toner gebildet, und die Lademengenverteilung des Toners wird leicht breit.

**[0034]** In der vorliegenden Erfindung ist das Polyesterharz A so ausgestaltet, dass es die oben genannte Isosorbideinheit, die durch die Formel (1) dargestellt ist, enthält und die Einheit in einem molaren Verhältnis von zumindest 0,10 Mol-% bis nicht mehr als 30,00 Mol-% und bevorzugt von zumindest 0,50 Mol-% bis nicht mehr als 20,00 Mol-% der basierend auf einer Gesamtzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, enthalten ist.

**[0035]** Da die Isosorbideinheit eine zyklische Struktur mit einer Ethergruppe innerhalb der Einheit einnimmt, weist sie extrem hohe hygroskopische Eigenschaften auf. Zusätzlich kann, als ein Ergebnis davon, dass diese Einheit in dem Polyesterharz eingeschlossen ist, der Widerstandswert des Polyesterharzes auf einen angemessenen Wert eingestellt werden.

**[0036]** In der vorliegenden Erfindung wird die Tonerladeleistungsfähigkeit durch Verwenden der hygroskopischen Eigenschaften und der Widerstandswerte dieser Isosorbideinheit verbessert.

**[0037]** Als ein Ergebnis davon, dass molare Verhältnis der Isosorbideinheit in dem Polyesterharz A innerhalb der oben genannten Bereiche liegt, wird eine Interaktion mit dem oben genannten Styrol-Acryl-Harz effektiv und die Tonerladeleistungsfähigkeit verbessert sich merklich.

**[0038]** Wenn das molare Verhältnis der Isosorbideinheit weniger als 0,10 Mol-% beträgt, wird, da das Verhältnis der Isosorbideinheit, die in der Polymerkette des Polyesterharzes A vorhanden ist, exzessiv gering wird, der Beitrag zur Ladeleistungsfähigkeit des Polyesterharzes A beeinträchtigt. Spezieller wird, da die hygroskopischen Eigenschaften des Polyesterharzes A kaum zur Geltung kommen, die Ladungsmenge des Toners in einer Umgebung mit geringer Feuchtigkeit exzessiv hoch und eine Verringerung der Bilddichte tritt auf.

**[0039]** Demgegenüber werden, wenn molare Verhältnis der Isosorbideinheit 30,00 Mol-% übersteigt, Blocksegmente der Isosorbideinheit in der Polymerkette des Polyesterharzes A gebildet, und da die hygroskopischen Eigenschaften dieser Segmente exzessiv stark zu Tage treten, verringert sich die Lademenge des Toners in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit merklich. In diesem Fall tritt ebenso eine Verringerung der Bilddichte in der gleichen Weise wie in einer Umgebung mit geringer Feuchtigkeit auf.

**[0040]** In der vorliegenden Erfindung beträgt das Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A von zumindest 1,0 Masse-% bis nicht mehr als 35,0 Masse-% und bevorzugt von zumindest 2,0 Masse-% bis nicht mehr als 20,0 Masse-% basierend auf dem Harz.

**[0041]** Wenn das Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A weniger als 1,0 Masse-% beträgt, tritt die Interaktion zwischen dem Polyesterharz A und dem Styrol-Acryl-Harz nicht adäquat zu Tage und die Tonerladeleistungsfähigkeit kann nicht verbessert werden.

**[0042]** Zusätzlich werden, wenn das Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A 35,0 Masse-% übersteigt, da die Effekte des Polyesterharzes A exzessiv zu Tage treten, die hygroskopischen Eigenschaften des Toners schlecht.

**[0043]** In der vorliegenden Erfindung ist der Säurewert des Polyesterharzes A bevorzugt von zumindest 0,5 mgKOH/g bis nicht mehr als 25,0 mgKOH/g und stärker bevorzugt von zumindest 1,5 mgKOH/g bis nicht mehr als 20,0 mgKOH/g.

**[0044]** Wenn der Säurewert des Polyesterharzes weniger als 0,5 mgKOH/g ist, wird die Kompatibilität mit dem Styrol-Acryl-Harz exzessiv hoch, der Tonerwiderstandswert verringert sich und die Lademenge des Toners neigt dazu, sich zu verringern. Demgegenüber verringert sich, wenn der Säurewert des Polyesterharzes A 25,0 mgKOH/g übersteigt, leicht die Kompatibilität des Styrol-Acryl-Harzes, eine große Domäne des Polyesterharzes A tritt leicht in den Tonerteilchen auf, und die Lademengenverteilung des Toners neigt dazu, breit zu werden.

**[0045]** Überdies kann der Säurewert (mgKOH/g) des Polyesterharzes A beispielsweise gemäß dem Monomierzusammensetzungsverhältnis bei der Polymerisation gesteuert werden.

**[0046]** In der vorliegenden Erfindung kann das Polyesterharz A, das die Isosorbideinheit, die durch die Formel (1) dargestellt ist, als einen Harz aufbauenden Bestandteil davon enthält, beispielsweise durch ein Verfahren zubereitet werden, das das Unterziehen einer zweiwertigen (bzw. divalenten) Säure oder eines Anhydrids davon (Monomer) und eines Isosorbids, das durch die folgende Formel (2) dargestellt ist, und eines zweiwertigen (bzw. divalenten) Alkohols (Monomer) einer Dehydratationskondensation in einem Zusammensetzungsverhältnis, bei welchem Carboxylgruppen verbleiben, und bei einer Reaktionstemperatur von 180°C bis 260°C in einer Stickstoffatmosphäre einschließt. Zusätzlich können eine dreiwertige oder höherwertige Mehrfachsäure oder ein Anhydrid davon, eine einwertige Säure, ein dreiwertiger oder höherwertiger Alkohol oder ein einwertiger Alkohol oder dergleichen ebenso nach Bedarf verwendet werden.

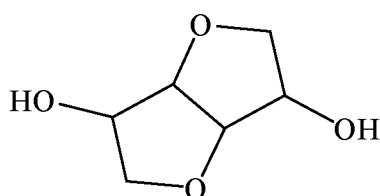
**[0047]** Beispiele des zweiwertigen Alkohols beinhalten Alkylenoxidaddukte von Bisphenol A, wie etwa Polyoxypropylen(2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(3.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxyethylen(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(2.0)-polyoxyethylen(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan und Polyoxypropylen(6)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, und aliphatische Diole wie etwa Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Dipropylenglycol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Polytetramethylenglycol.

**[0048]** Beispiele der dreiwertigen oder höherwertigen Alkohole beinhalten Sorbitol, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Tripentaerythritol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pentantriol, Glycerin, 2-Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-butantriol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan und 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol.

**[0049]** Demgegenüber beinhalten Beispiele der Säurebestandteile, wie etwa der oben genannten zweiwertigen Säure, aromatische mehrwertige Carbonsäuren wie etwa Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure und Pyromellitsäure, aliphatische mehrwertige Carbonsäuren wie etwa Fumarsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäure die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wie etwa Dodecenylnbernsteinsäure und Octenylnbernsteinsäure, Anhydride dieser Säuren und Alkyl-(1-8 Kohlenstoffatome)-Ester dieser Säuren. Unter diesen können besonders bevorzugt Polyesterharze verwendet werden, die unter Verwendung eines Bisphenolderivats als den Alkoholbestandteil, unter Verwendung einer zweiwertigen oder höherwertigen Carbonsäure, eines Säureanhydrids davon oder eines niederen Alkylesters davon als den Säurebestandteil, und Unterziehen des Alkoholbestandteils und des Säurebestandteils der Kondensationspolymerisation enthalten sind.

**[0050]** In der vorliegenden Erfindung kann ein konventionell bekanntes Styrolbasiertes Harz, Acrylharz oder Polyesterharz ebenso als ein Harz in Kombination mit dem Styrol-Acryl-Harz und dem Polyesterharz verwendet werden.

[Chemische Formel 3]



Formel (2)

**[0051]** Der Toner der vorliegenden Erfindung kann ebenso ein Farbmittel enthalten. Ein bekanntes Farbmittel kann als das Farbmittel verwendet werden.

**[0052]** Beispiele schwarzer Farbmittel (bzw. Schwarzfarbmittel) beinhalten Kohleschwarz (carbon black), magnetische Körper und schwarze Farbmittel, die durch Mischen von Farben unter Verwendung der nachfolgend angezeigten Gelb-, Magenta- und Cyanfarbmitteln erhalten sind.

**[0053]** Beispiele der gelben Farbmittel (bzw. Gelbfarbmittel) beinhalten Verbindungen, die durch kondensierte Azoverbindungen, Isoindolidonverbindungen, Anthrachinonverbindungen, Azometallkomplexe, Methinverbindungen, und Allylamidverbindungen dargestellt sind. Spezifische Beispiele beinhalten, wie im Folgenden dargelegt, C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 73, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 128, 129, 138, 147, 150, 151, 154, 155, 168, 180, 185 und 214.

**[0054]** Beispiele der Magentafarbmittel beinhalten kondensierte Azoverbindungen, Diketopyrrolopyrrolverbindungen, Anthrachinonverbindungen, Chinacridonverbindungen, basische Farbstoffpigmentverbindungen (dye lake-Verbindungen), Naphtholverbindungen, Benzimidazolonverbindungen, Thioindigoverbindungen und Perylenverbindungen. Spezifische Beispiele beinhalten, wie im Folgenden dargelegt, C.I. Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254 and 269, und C.I. Pigment Violet 19.

**[0055]** Beispiele der Cyanfarbmittel beinhalten Kupferphthalocyaninverbindungen und Derivate davon, Anthrachinonverbindungen und basische Farbstoffpigmentverbindungen. Spezifische Beispiele beinhalten C.I. Pigment Blue 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62 and 66. Diese Farbmittel können allein oder gemischt verwendet werden, und können ebenso in der Form einer festen Lösung verwendet werden. Das Farbmittel wird vom Gesichtspunkt des Farbtonwinkels, der Farbsättigung (Chroma), der Helligkeit (Lightness), der Lichtbeständigkeit, der OHP-Transparenz und der Dispergierbarkeit in dem Toner ausgewählt. Die zugegebene Menge des oben genannten Farbmittels beträgt bevorzugt von zumindest 1 Masse-% bis nicht mehr als 20 Masse-% basierend auf 100 Masseteilen des Harzes.

**[0056]** Der Toner der vorliegenden Erfindung kann ebenso ein magnetischer Toner sein, der magnetisches Material enthält. In diesem Fall kann das magnetische Material ebenso die Rolle eines Farbmittels einnehmen.

**[0057]** Beispiele magnetischer Materialien beinhalten, wie im Folgenden dargelegt, Eisenoxide, wie etwa Magnetit, Hämatit und Ferrit, Metalle, wie etwa Eisen, Kobalt und Nickel, und Legierungen dieser Metalle mit Metallen, wie etwa Aluminium, Kobalt, Kupfer, Blei, Magnesium, Zinn, Zink, Antimon, Beryl, Bismuth, Cadmium, Calcium, Mangan, Selen, Titan, Wolfram und Vanadium, ebenso wie Mischungen davon.

**[0058]** Das magnetische Material wird bevorzugt einer Oberflächenmodifikation unterzogen. Wenn der magnetische Toner durch ein Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt wird, wird der magnetische Toner bevorzugt einer hydrophoben Behandlung mit einem Oberflächenmodifikator unterzogen, der die Polymerisation nicht inhibiert. Beispiele solcher Oberflächenmodifikatoren beinhalten Silankupplungsmittel und Titankupplungsmittel.

**[0059]** Der zahlenmittlere Teilchendurchmesser des magnetischen Materials ist bevorzugt 2 µm oder weniger und stärker bevorzugt zumindest 0,1 µm bis nicht mehr als 0,5 µm. Der Gehalt des magnetischen Materials in dem Toner ist bevorzugt zumindest 20 Masseteile bis nicht mehr als 200 Masseteile, und stärker bevorzugt zumindest 40 Masseteile bis nicht mehr als 150 Masseteile, basierend auf 100 Masseteilen des Harzes.

**[0060]** Der Toner der vorliegenden Erfindung mag ebenso ein Wachs enthalten. Beispiele des Wachses beinhalten Petroleum-basierte Wachse und Derivate davon, wie etwa Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs und Petrolactum, Montanwachs und Derivate davon, Kohlenwasserstoffwachs, die gemäß dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt sind, und Derivate davon, Polyolefinwachs und Derivate davon wie etwa Polyethylenwachs und Polypropylenwachs, und natürliche Wachse und Derivate davon, wie etwa Carnaubawachs und Candelillawachs. Beispiele der Derivate beinhalten Oxide, Blockcopolymere mit Vinyl-basierten Monomeren und Pflanz-Denaturisationsprodukte. Zusätzliche Beispiele beinhalten höhere aliphatische Alkohole, Fettsäuren, wie etwa Stearinsäure und Palmitinsäure, Säureamidwachs, Esterwachs, hydriertes Rizinusöl und Derivate davon, von Pflanzen abgeleitete Wachse und tierische Wachse. Unter diesen sind Esterwachs und Kohlenwasserstoffwachs vom Gesichtspunkt der überlegenen Trenneigenschaften insbesondere bevorzugt. Stärker bevorzugt enthält das Wachs bevorzugt zumindest 50 Masse-% bis nicht mehr als 95 Masse-% einer Verbindung mit derselben Gesamtanzahl an Kohlenstoffatomen von dem Gesichtspunkt der höheren Wachsreinheit und Entwicklungsfähigkeit.



**[0061]** Der Gehalt des Wachses beträgt bevorzugt zumindest 1 Masseteil bis nicht mehr als 40 Masseteile und stärker bevorzugt zumindest 3 Masseteile bis nicht mehr als 25 Masseteile basierend auf 100 Masseteilen des Harzes.

**[0062]** Wenn der Gehalt des Wachses zumindest 1 Masseteil bis nicht mehr als 40 Masseteile ist, verbessert sich die Beständigkeit gegen Herumwickeln (wraparound) bei höheren Temperaturen dadurch, dass es dem Wachs ermöglicht wird, während der Erwärmung und Druckbeaufschlagung des Toners auszutreten (bzw. auszubluten). Überdies kann eine Exponierung des Wachses auf der Toner Oberfläche verringert werden und gleichmäßige Ladeigenschaften der einzelnen Tonerteilchen können erhalten werden, selbst wenn der Toner während des Entwickelns und des Transfers einem Stress ausgesetzt wird.

**[0063]** In einem bevorzugten Modus davon weist der Toner der vorliegenden Erfindung anorganische Feinteilchen auf, die den Tonerteilchen zum Zweck des Verbesserns der Tonerfließfähigkeit und dergleichen extern zugegeben sind.

**[0064]** Die anorganischen Feinteilchen, die den Tonerteilchen extern zugegeben sind, beinhalten bevorzugt zumindest Siliciumoxidfeinteilchen. Der zahlenmittlere Teilchendurchmesser von Primärteilchen der Siliciumoxidfeinteilchen beträgt bevorzugt zumindest 4 nm bis nicht mehr als 80 nm. Als ein Ergebnis davon, dass der zahlenmittlere Teilchendurchmesser von Primärteilchen der Siliciumoxidfeinteilchen innerhalb des oben genannten Bereichs eingestellt ist, verbessert sich die Tonerfließfähigkeit und die Tonerlagerstabilität wird ebenso vorteilhaft.

**[0065]** Der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der Primärteilchen der anorganischen Feinteilchen wird durch Beobachtung mit einem Rasterelektronenmikroskop, Messen des Teilchendurchmessers von Primärteilchen von 100 anorganischen Feinteilchen in einem Feld, und Berechnen des arithmetischen Mittels bestimmt.

**[0066]** Feinteilchen aus Titanoxid, Aluminiumoxid oder Verbindungsoxide davon können als die anorganischen Feinteilchen in Kombination mit Siliciumoxidfeinteilchen verwendet werden. Titanoxid wird bevorzugt für die anorganischen Feinteilchen, die in Kombination mit Siliciumoxidfeinteilchen verwendet werden, verwendet. Die Siliciumoxidfeinteilchen beinhalten sowohl Feinteilchen aus trockenem Siliciumoxid oder trockenem Siliciumoxid, das als pyrogenes Siliciumoxid, das durch Gasphasenoxidation eines Siliciumhalogenids gebildet ist, bezeichnet wird, als auch nasses (nasschemisch hergestelltes) Siliciumoxid, das aus Wasserglas hergestellt wird. Trockenes Siliciumoxid ist für das Siliciumoxid bevorzugt, da es wenige Silanolgruppen auf der Oberfläche oder innerhalb des Siliciumoxids aufweist und einen geringen Produktionsrest an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  nach sich zieht. Zusätzlich erlaubt es das trockene Siliciumoxid, Kompositfeinteilchen aus Siliciumoxid und anderen Metalloxiden unter Verwendung anderer Metallhalogenide, wie etwa Aluminiumchlorid oder Titanchlorid, mit dem Siliciumhalogenid in dem Produktionsprozess zu erhalten. Diese sind ebenso in dem Siliciumoxid enthalten.

**[0067]** Anorganische Feinteilchen werden ebenso zugegeben, um die triboelektrische Ladeeigenschaft des Toners gleichmäßig auszugestalten. Da es das Unterziehen der anorganischen Feinteilchen einer hydrophoben Behandlung ermöglicht, Funktionen, wie etwa die Anpassung der Toner-triboelektrischen Lademenge, Verbesserung der Umgebungsstabilität und Verbesserung der Charakteristika in Umgebungen mit hoher Feuchtigkeit, zu verleihen, werden anorganische Feinteilchen, die eine hydrophobe Behandlung durchlaufen haben, bevorzugt verwendet. Wenn anorganische Feinteilchen, die den Tonerteilchen extern zugegeben worden sind, Feuchtigkeit absorbieren, verringert sich leicht die triboelektrische Lademenge des Toners und Verschlechterungen der Entwickelbarkeit und der Transferbarkeit treten leicht auf.

**[0068]** Beispiele der Behandlungsmittel zum Ausführen der hydrophoben Behandlung anorganischer Feinteilchen beinhalten nicht modifizierten Silikonlack, verschiedene Arten modifizierter Silikonlacke, nicht modifiziertes Silikonöl, verschiedene Arten modifizierter Silikonöle, Silanverbindungen, Silankupplungsmittel, andere organische Siliciumverbindungen und organische Titanverbindungen. Diese Behandlungsmittel können alleine oder in Kombination verwendet werden.

**[0069]** Unter diesen sind anorganische Feinteilchen, die mit Silikonöl behandelt sind, bevorzugt. Hydrophob behandelte anorganische Feinteilchen, die mit Silikonöl entweder gleichzeitig mit einer hydrophoben Behandlung mit einem Kupplungsmittel oder nach der hydrophoben Behandlung mit einem Kupplungsmittel behandelt worden sind, sind dahingehend stärker bevorzugt, dass sie in der Lage sind, eine hohe triboelektrische

Lademenge beizubehalten und die selektive Entwickelbarkeit der Tonerteilchen verringern, selbst wenn sie sich in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit befinden.

**[0070]** Die Zugabemenge der anorganischen Feinteilchen beträgt normalerweise zumindest 0,01 Masseteile bis nicht mehr als 10 Masseteile und bevorzugt zumindest 0,05 Masseteile bis nicht mehr als 5 Masseteile basierend auf 100 Masseteilen der Tonerteilchen.

**[0071]** Es gibt keine besonderen Einschränkungen bezüglich des Verfahrens zum Herstellen des Toners der vorliegenden Erfindung und konventionell bekannte Verfahren, wie etwa ein Suspensionspolymerisationsverfahren, ein Lösungssuspensionsverfahren, ein Emulsions-Aggregationsverfahren oder ein Pulverisierungsverfahren können verwendet werden. Unter den oben genannten Verfahren, erleichtert es das Suspensionspolymerisationsverfahren, die Zustände des Styrol-Acryl-Harzes und des Polyesterharzes A, das in der Nähe der Toneroberfläche vorhanden ist, durch Ausbalancieren der Polarität zwischen Wasser und dem Tonermaterial leicht zu steuern. Folglich ist das Suspensionspolymerisationsverfahren bezogen auf das Ermöglichen, favorisierbare Tonerladeeigenschaften zu erhalten, bevorzugt.

**[0072]** Im Folgenden wird eine Beschreibung eines Tonerteilchenherstellungsverfahrens unter Verwendung des Suspensionspolymerisationsverfahrens bereitgestellt.

**[0073]** Zunächst wird eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung, die polymerisierbare Monomere enthält, die das Styrol-Acryl-Harz und das Polyesterharz A bilden, und weitere Bestandteile, wie etwa nach Bedarf ein Farbmittel, in einem wässrigen Medium dispergiert, um Teilchen aus der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung zu bilden, gefolgt von Polymerisieren der polymerisierbaren Monomere, die in den Teilchen vorhanden sind. Die durch Polymerisation erhaltenen Teilchen durchlaufen Filtrations-, Wasch- und Trocknungs-Schritte, um Tonerteilchen zu erhalten.

**[0074]** Ein Dispergiermittel kann zu dem wässrigen Medium zugegeben werden, um Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung zu bilden, nachdem die polymerisierbare Monomerzusammensetzung gleichmäßig dispergiert worden ist.

**[0075]** In dem Fall des Suspensionspolymerisationsverfahrens können Styrolmonomer und acrylisches Monomer als die polymerisierbaren Monomere verwendet werden, und Styrol-Acryl-Harz kann im Voraus zugegeben werden, wenn die Suspensionspolymerisation als ein Verfahren zum Einstellen des Gehalts des Styrol-Acryl-Harzes in dem Toner durchgeführt wird.

**[0076]** Ein Polymerisationsinitiator, der bei dem Suspensionspolymerisationsverfahren verwendet wird, kann gleichzeitig mit der Zugabe weiterer Additive zugegeben werden oder kann in das wässrige Medium unmittelbar vor der Bildung der Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung eingemischt werden. Zusätzlich kann der Polymerisationsinitiator, der in den polymerisierbaren Monomeren oder einem Lösungsmittel gelöst ist, unmittelbar nach der Bildung der Teilchen aber vor dem Beginn der Polymerisationsreaktion zugegeben werden.

**[0077]** Beispiele des Polymerisationsinitiators beinhalten Azo-basierte oder Diazobasierte Polymerisationsinitiatoren, wie etwa 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril und Azobisisobutyronitril und Peroxid-basierte Polymerisationsinitiatoren, wie etwa Benzoylperoxid, Methylethylketonperoxid, Diisopropylperoxycarbonat, Cumenhydroperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Lauroylperoxid und tert-Butylperoxyvalat.

**[0078]** Im Allgemeinen beträgt, obwohl eine Variation gemäß dem gewünschten Grad der Polymerisation möglich ist, die Menge dieser verwendeten Polymerisationsinitiatoren bevorzugt zumindest 3 Masseteile bis nicht mehr als 20 Masseteile basierend auf 100 Masseteilen der oben genannten polymerisierbaren Monomere. Obwohl sie in gewisser Weise mit dem beabsichtigten Zweck variiert, wird die Art des Polymerisationsinitiators mit Bezug auf die 10-Stunden-Halbwertszeit-Temperatur ausgewählt, und wird allein oder in einer Mischung verwendet.

**[0079]** Ein bekanntes anorganisches oder organisches Dispergiermittel kann als das zum Dispergieren der oben genannten polymerisierbaren Monomerzusammensetzung in einem wässrigen Medium verwendete Dispergiermittel verwendet werden.

**[0080]** Beispiele anorganischer Dispergiermittel beinhalten Tricalciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumphosphat, Zinkphosphat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciummetasilicat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bentonit, Siliciumoxid und Aluminiumoxid.

**[0081]** Demgegenüber beinhalten Beispiele anorganischer Dispergiermittel Polyvinylalkohol, Gelatine, Methylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und Stärke.

**[0082]** Zusätzlich können kommerziell erhältliche nichtionische, anionische und kationische grenzflächenaktive Stoffe ebenso als Dispergiermittel zum Dispergieren der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung in dem wässrigen Medium verwendet werden. Beispiele solcher grenzflächenaktiver Stoffe beinhalten Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat, Natriumpentadecylsulfat, Natriumoctylsulfat, Natriumoleat, Natriumlaurat, Kaliumstearat und Calciumoleat.

**[0083]** Unter diesen Dispergiermitteln zum Dispergieren der oben genannten polymerisierbaren Monomierzusammensetzung in einem wässrigen Medium sind anorganische, schlecht wasserlösliche Dispergiermittel bevorzugt und die Verwendung schlecht wasserlöslicher anorganischer Dispergiermittel, die in Säure löslich sind, ist stärker bevorzugt.

**[0084]** Die Menge des Dispergiermittels, das verwendet wird, beträgt bevorzugt zumindest 0,2 Masseteile bis nicht mehr als 2,0 Masseteile basierend auf 100 Masseteilen der polymerisierbaren Monomere. Zusätzlich wird das wässrige Medium bevorzugt unter Verwendung von zumindest 300 Masseteilen bis nicht mehr als 3000 Masseteilen Wasser basierend auf 100 Masseteilen der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung zubereitet. In der vorliegenden Erfindung kann, wenn ein wässriges Medium zubereitet wird, bei welchem ein schlecht wasserlösliches anorganisches Dispergiermittel in der oben beschriebenen Weise dispergiert ist, dieses unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Dispergiermittels so wie es ist verwendet werden. Zusätzlich können, um Teilchen des Dispergiermittels mit einer feinen, gleichmäßigen Teilchengröße zu erhalten, Teilchen durch Bilden eines schlecht wasserlöslichen anorganischen Dispergiermittels in einem wässrigen Medium unter starkem Rühren zubereitet werden. Beispielsweise werden im Fall des Verwendens von Tricalciumphosphat als das Dispergiermittel feine Teilchen von Tricalciumphosphat durch Mischen einer wässrigen Natriumphosphatlösung und einer wässrigen Calciumchloridlösung unter starkem Rühren gebildet.

**[0085]** Als Nächstes wird eine Erklärung eines Bilderzeugungsverfahrens, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, unter Verwendung von **Fig. 1** und **Fig. 2** bereitgestellt werden.

**[0086]** Die Konfiguration eines Bilderzeugungsapparats, der das in den Beispielen verwendete Bilderzeugungsverfahren der vorliegenden Erfindung umfasst, ist in **Fig. 2** gezeigt. Der Bilderzeugungsapparat, der in **Fig. 2** gezeigt ist, ist ein Laserstrahldrucker, der einen Transfer-Typ elektrophotographischen Prozess verwendet. **Fig. 2** zeigt eine Querschnittsansicht eines tandemartigen Farblaserstrahldruckers (LBP; engl.: Laser Beam Printer) im Besonderen.

**[0087]** In **Fig. 2** bezeichnen Referenzzeichen 101 (101a bis 101d) Latentbildtragende Elemente in der Form elektrophotographischer photosensitiver Trommeln (einfachheitshalber als photosensitive Trommeln bezeichnet), die mit einer vorgeschriebenen Prozessgeschwindigkeit in der mit dem Pfeil angezeigten Richtung rotieren (Richtung gegen den Uhrzeigersinn). Die photosensitiven Trommeln 101a, 101b, 101c bzw. 101d sind für den gelben (Y) Bestandteil, magentafarbenen (M) Bestandteil, cyanfarbenen (C) Bestandteil bzw. schwarzen (B) Bestandteil von Farbbildern in dieser Reihenfolge verantwortlich.

**[0088]** Jeder der Bilderzeugungsapparate für Y, M, C bzw. Bk wird als eine Einheit a, Einheit b, Einheit c bzw. Einheit d bezeichnet.

**[0089]** Obwohl diese photosensitiven Trommeln 101a bis 101d bei Rotation durch einen Trommelmotor (Gleichstromservomotor), der nicht gezeigt ist, angetrieben werden, können Antriebsquellen ebenso getrennt und unabhängig für jede der photosensitiven Trommeln 101a bis 101d bereitgestellt werden. Überdies wird der Antrieb des Trommelmotors durch einen digitalen Signalprozessor (DSP), der nicht gezeigt ist, gesteuert und weitere Steuerung wird durch eine CPU, die nicht gezeigt ist, durchgeführt.

**[0090]** Zusätzlich ist ein elektrostatisch anziehendes Transportband 109a zwischen einer Antriebswalze 109b, stationären Walzen 109c und 109e und einer Tensionswalze 109d eingespannt und wird in der Rich-

tung, die durch den Pfeil in der Zeichnung angezeigt ist, durch die Antriebswalze 109b rotierend angetrieben, und transportiert ein Aufzeichnungsmedium S, das davon angezogen wird.

**[0091]** Im Folgenden wird eine Erklärung des Bilderzeugungsapparats unter Verwendung des Beispiels der Einheit a (Gelb) unter den vier Farben gegeben werden.

**[0092]** Die photosensitive Trommel 101a wird gleichmäßig einer primären Ladebehandlung auf bestimmte Polarität und bestimmtes Potenzial durch eine primäre Ladeeinrichtung 102a während deren Rotation unterzogen. Die photosensitive Trommel 101a wird dann mit einer Laserstrahlbelichtungseinrichtung (wird als ein Scanner bezeichnet) 103a belichtet und ein elektrostatisches Latentbild der Bildinformation wird auf der oben genannten photosensitiven Trommel 101a gebildet.

**[0093]** Als Nächstes wird ein Tonerbild auf der photosensitiven Trommel 101a durch eine Entwicklereinheit 104a gebildet und ein elektrostatisches Latentbild wird sichtbar. Dieselben Schritte werden für jede der anderen drei Farben (Magenta (M), Cyan (C) und Schwarz (Bk)) durchgeführt.

**[0094]** Die Tonerbilder der vier Farben werden dann nacheinander an Spaltabschnitten zwischen den photosensitiven Trommeln 101a bis 101d und dem elektrostatisch anziehenden Transportband 109a durch Synchronisieren des Anhaltens und Wiederaufnehmens des Transports des Aufzeichnungsmediums S, das durch eine Zuführwalze 108b zu einem vorgeschriebenen Zeitpunkt mit einer Registrierwalze 108c transportiert wird, auf das Aufzeichnungsmedium S transferiert. Zusätzlich werden gleichzeitig die photosensitiven Trommeln 101a bis 101d, nachdem das Tonerbild auf das Aufzeichnungsmedium S transferiert wurde, von verbleibenden angehafteten Substanzen, wie etwa nicht transferierter Toner, durch Reinigungseinrichtungen 106a, 106b, 106c und 106d gereinigt und dann wiederholt zur Bilderzeugung verwendet.

**[0095]** Nach dem Transfer der Tonerbilder von den vier photosensitiven Trommeln 101a bis 101d wird das Aufzeichnungsmedium S von der Oberfläche des elektrostatisch anziehenden Transportbandes 109a bei der Antriebswalze 109b separiert und wird zu einer Fixiereinheit 110 befördert, wo das Tonerbild durch die Fixiereinheit 110 fixiert wird, wonach das Aufzeichnungsmedium S durch eine Auswurfwalze 110c in ein Auswurf-fach 113 ausgeworfen wird.

**[0096]** Als Nächstes wird eine Erklärung eines spezifischen Beispiels eines Bilderzeugungsverfahrens unter Verwendung eines nicht magnetischen Einkomponentenkontaktentwicklersystems, das auf die vorliegende Erfindung angewandt werden kann, unter Verwendung eines einer vergrößerten Ansicht einer Entwicklereinheit (**Fig. 1**) gegeben. In **Fig. 1** ist eine Entwicklereinheit 13 mit einer einem Entwicklerbehälter 23, welcher einen Einkomponentenentwickler in der Form eines nicht magnetischen Toners 17 beherbergt, und ein Toner tragendes Element 14, das gegenüber dem Latentbild tragenden Element (photosensitive Trommel) 10 positioniert ist, welches in einer Öffnung positioniert ist, die sich in der Längsrichtung innerhalb des Entwicklerbehälters 23 erstreckt, ausgestattet, und elektrostatische Latentbilder werden durch Entwicklung auf dem Latentbild tragenden Element 10 sichtbar. Ein Latentbild tragendes Element-Kontaktladeelement 11 steht in Kontakt mit dem Latentbild tragenden Element 10. Eine Vorspannung des Latentbild tragenden Element-Kontaktladeelements 11 wird durch eine Stromversorgung 12 angelegt.

**[0097]** Etwa die Hälfte der rechten umfänglichen Oberfläche des Toner tragenden Elements 14, die in der Zeichnung gezeigt ist, ragt in den Entwicklerbehälter 23 an der oben genannten Öffnung hinein, während etwa die Hälfte der linken umfänglichen Oberfläche horizontal nach Außerhalb des Entwicklerbehälters 23 exponiert vorgesehen ist. Die Oberfläche, die nach Außerhalb des Entwicklerbehälters 23 exponiert ist, steht in Kontakt mit dem Latentbild tragenden Element 10, das links der Mitte in der Zeichnung in der Entwicklereinheit 13, wie in **Fig. 1** gezeigt, lokalisiert ist.

**[0098]** Das Toner tragende Element 14 wird rotierend in der Richtung, die durch den Pfeil B angezeigt ist, angetrieben, die periphere Geschwindigkeit des Latentbild tragenden Elements 10 beträgt 50 m/s bis 170 m/s, und das Toner tragende Element 14 wird mit einer peripheren Geschwindigkeit, die 1 bis 2 Mal schneller ist als die periphere Geschwindigkeit des Latentbild tragenden Elements 10, rotiert.

**[0099]** Ein Regulierelement 16, welches eine aus SUS hergestellte Metallplatte oder dergleichen, ein Kautschukmaterial, wie etwa Urethan oder Silikon, oder eine metallische dünne Platte mit Federelastizität, die aus SUS oder Phosphorbronze hergestellt ist, als das Substrat verwendet, und ist aus einem Kautschukmaterial aufgebaut, das an die Seite angehaftet ist, die mit dem Toner tragenden Element 14 in Kontakt steht, und wird durch eine Regulierelement tragende Metalllage 24 and einer Position oberhalb des Toner tragen-

den Elements 14 gehalten, und ist so vorgesehen, dass die Umgebung des Endes auf der freien Endseite davon in Kontakt mit der äußeren peripheren Oberfläche des Toner tragenden Elements 14 durch Oberflächenkontakt in Kontakt steht, und die Richtung dieses Kontakts ist die sogenannten Gegenrichtung, bei welcher die Endseite auf der stromaufwärtigen Seite in der Richtung der Rotation des Toner tragenden Elements 14 bezogen auf die Kontaktregion liegt. Ein Beispiel des Regulierelements 16 hat eine Konfiguration, bei welcher die Regulierelement tragende Metalllage 24 an Urethangummi in der Form einer Lage mit einer Dicke von 1,0 mm angehaftet ist, und der Kontaktdruck (linearer Druck) bezogen auf das Toner tragende Element 14 wird angemessen eingestellt. Der Kontaktdruck beträgt bevorzugt 20 N/m bis 300 N/m. Überdies wird der Kontaktdruck durch Einführen von drei metallischen dünnen Platten mit einem bekannten Reibungskoeffizienten in die Kontaktregion und Konvertieren aus dem Wert gemessen, der erhaltenen wird, wenn die zentrale Platte mit einer Federwaage herausgezogen wird. Überdies weist das Regulierelement 16 bezüglich adhäsiver Eigenschaft mit dem Toner bevorzugt ein Kautschukmaterial (bzw. Gummimaterial) und dergleichen auf, das an der Seite der Kontaktoberfläche angehaftet ist, da eine Schmelzadhäsion und Fixierung von Toner an das Regulierelement im Zuge der Langzeitverwendung verhindert werden kann. Zusätzlich kann der Kontaktzustand des Regulierelements 16 mit dem Toner tragenden Element 14 ebenso als Kantenkontakt ausgestaltet werden, bei welchem der Kontakt mit dem Ende des Regulierelements 16 ausgestaltet ist. Überdies kann im Falle des Kantenkontakts der Kontaktwinkel des Regulierelements bezüglich der Tangente des Toner tragenden Elements am Kontaktpunkt mit dem Toner tragenden Element bevorzugt auf 40° oder weniger vom Gesichtspunkt der Tonerschichtregulation eingestellt sein.

**[0100]** Eine Tonerzuführwalze 15 ist rotierbar gelagert, wobei die Tonerzuführwalze 15 mit dem Toner tragenden Element 14 auf der stromaufwärtigen Seite in der Rotationsrichtung des Toner tragenden Elements 14 mit Bezug auf den Kontaktbereich des Regulierelements 16 mit der Oberfläche des Toner tragenden Elements 14 in Kontakt steht. Die Kontaktbreite dieser Tonerzuführwalze 15 bezogen auf das Toner tragende Element 14 ist effektiv 1 mm bis 8 mm und ihr wird bevorzugt eine Geschwindigkeit relativ zu dem Toner tragenden Element 14 an der Kontaktregion damit gegeben.

**[0101]** Eine Ladewalze 29 ist bevorzugt, wenn auch nicht essentiell, in dem Bilderzeugungsverfahren der vorliegenden Erfindung vorgesehen. Die Ladewalze 29 ist ein elastischer Körper, der aus NBR oder Silikonkautschuk und dergleichen hergestellt ist, und ist an ein Dämpfungselement 30 angebracht. Die Anpresskraft der Ladewalze 29, die auf das Toner tragende Element 14 durch dieses Dämpfungselement 30 aufgebracht wird, wird auf 0,49 N bis 4,9 N eingestellt. Im Ergebnis dieses Kontakts durch die Ladewalze 29 wird eine Tonerschicht auf dem Toner tragenden Element 14 präzise aufgefüllt und gleichmäßig beschichtet. Die Längspositionsbeziehung zwischen dem Regulierelement 16 und der Ladewalze 29 ist bevorzugter Weise so, dass sie so angeordnet sind, dass die Ladewalze 29 in der Lage ist, den gesamten Kontaktbereich des Regulierelements 16 auf dem Toner tragenden Element 14 zu bedecken.

**[0102]** Zusätzlich soll die Ladewalze 29 so angetrieben werden, dass sie der Rotation des Toner tragenden Elements folgt oder mit derselben peripheren Geschwindigkeit wie das Toner tragende Element 14 angetrieben wird, und ein Unterschied der peripheren Geschwindigkeit zwischen der Ladewalze 29 und dem Toner tragenden Element 14 führt zu einer ungleimäßigen Tonerbeschichtung und Unebenheit der resultierenden Bilder, was dies nicht wünschenswert macht.

**[0103]** Eine Vorspannung der Ladewalze 29 wird durch eine Stromquelle 27 als Gleichspannung zwischen dem Toner tragenden Element 14 und dem Latentbild tragenden Element 10 (Referenzzahl 27 in **Fig. 1**) angelegt, und der nicht magnetische Toner 17 auf dem Toner tragenden Element 14 wird durch die Ladewalze 29 durch elektrische Entladung geladen.

**[0104]** Die Vorspannung der Ladewalze 29 bezieht sich auf eine Vorspannung, die gleich oder größer einer Entladestartspannung mit der selben Polarität wie der des nicht magnetischen Toners ist, und wird so eingestellt, dass sie einen Potenzialunterschied von 1000 V bis 2000 V bezogen auf das Toner tragende Element 14 erzeugt. Nachdem sie durch die Ladewalze 29 geladen worden ist, wird die in eine dünne Schicht auf dem Toner tragenden Element 14 gebildete Tonerschicht gleichmäßig zu dem Entwicklerabschnitt, der gegenüber dem Latentbild tragenden Element 10 lokalisiert ist, transportiert.

**[0105]** In dem Entwicklerabschnitt wird die in einem dünnen Film auf dem Toner tragenden Element 14 gebildete Tonerschicht in der Form eines Tonerbildes für das elektrostatische Latentbild auf dem Latentbild tragenden Element 10 aufgrund der Gleichspannungsvorspannung, die zwischen dem Toner tragenden Element 14 und dem Latentbild tragenden Element 10 durch die Stromversorgung 27, wie in **Fig. 1** gezeigt, angelegt ist, entwickelt.

**[0106]** Im Folgenden werden die Verfahren zum Messen der physikalischen Eigenschaften gemäß dem Toner der vorliegenden Erfindung erklärt.

<Messung des Harzes und anderer Molekulargewichtsverteilungen>

**[0107]** Das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ), das zahlenmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) und das Peak-Molekulargewicht ( $M_p$ ) des Harzes und anderer Bestandteile werden unter den nachfolgend angezeigten Bedingungen unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Nach dem Stabilisieren der Säule in einer Wärmekammer bei 40°C wird ein Lösungsmittel aus Tetrahydrofuran (THF) bei dieser Temperatur mit einer Strömgeschwindigkeit von 1 ml/Min durch die Säule geschickt. Eine Mehrzahl kommerziell erhältlicher Polystyrolsäulen wurden kombiniert, um den Molekulargewichtsbereich von  $1 \times 10^3$  bis  $2 \times 10^6$  akkurat zu messen. Die Kombination von Shodex GPC Säulen KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 und 800P, hergestellt von Showa Denko K.K., oder die Kombination von TSK Gelsäulen G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL) und einer TSKguard-Säule hergestellt von Tosoh Corp., wird verwendet. Eine Kombination von 7 Säulen, die aus den Shodex KF-801, 802, 803, 804, 805, 806 and 807, hergestellt von Showa Denko K.K. gebildet war, wurde in der vorliegenden Anmeldung verwendet.

**[0108]** Demgegenüber wird, nach dem Dispergieren und Lösen des Harzes und dergleichen in THF ungestörtem Stehenlassen über Nacht, die Lösung mit einem Probenbehandlungsfilter (Porengröße 0,2 µm bis 0,5 µm, Maishori Disc H-25-2 (Tosoh Corp.)) filtriert und das Filtrat wird als die Probe verwendet. 50 µl bis 200 µl der THF-Harzlösung, die so eingestellt ist, dass der Harzbestandteil 0,5 mg bis 5 mg als die Probenkonzentration beträgt, wird injiziert und gemessen. Überdies wird ein Refraktionsindex-(RI)-Detektor als Detektor verwendet.

**[0109]** Bei der Messung des Molekulargewichts einer Probe wird eine Molekulargewichtsverteilung der Probe aus der Beziehung zwischen der Anzahl an Zählungen und dem logarithmischen Wert einer Kalibrierkurve, die unter Verwendung einer Mehrzahl von Arten monodisperser Polystyrolstandardproben angefertigt ist, berechnet. Standardpolystyrolproben mit Molekulargewichten von  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$  und  $4.48 \times 10^6$ , hergestellt von Pressure Chemical Co. Oder Tosoh Corp. werden verwendet, um die Kalibrierkurve anzufertigen, und Standardpolystyrolproben werden für zumindest etwa 10 Messpunkte verwendet.

< Messung des Säurewerts des Polyesterharzes A>

**[0110]** Der Säurewert des Polyesterharzes A wird gemäß der folgenden Prozedur bestimmt. Der Säurewert ist die Zahl in mg an Kaliumhydroxid, das benötigt wird, um die Säure, die in 1 g der Probe vorhanden ist, zu neutralisieren. Obwohl die grundlegende Prozedur in Übereinstimmung mit JIS K0070-1992 ausgeführt wird, wird spezieller der Säurewert gemäß der nachfolgend angezeigten Prozedur gemessen.

(1) Reagenzienanfertigung

**[0111]** 1,0 g Phenolphthalein werden in 90 ml Ethylalkohol (95 Vol-%) aufgelöst, gefolgt von der Zugabe von Ionenaustauschwasser, um das Volumen auf 100 ml zu bringen, und eine Phenolphthaleinlösung zu erhalten.

**[0112]** 7 g Kaliumhydroxid mit Spezialreinheitsgrad (special grade) werden in 5 ml Wasser aufgelöst, gefolgt von der Zugabe von Ethylalkohol (95 Vol-%), um ein Volumen auf 1 l zu bringen. Nach dem Einbringen in einem basenbeständigen Behälter, um den Kontakt mit Kohlendioxidgas und dergleichen zu verhindern, und Stehenlassen für 3 Tage wird die Lösung filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung zu erhalten. Die resultierende Kaliumhydroxidlösung wird in einem basenbeständigen Behälter gelagert. Der Faktor (die Potenz) der oben genannten Kaliumhydroxidlösung wird durch Einbringen von 25 ml mit einer 0,1 Mol/l Salzsäure in einem Erlenmeyer-Kolben, Zugabe mehrerer Tropfen der oben genannten Phenolphthaleinlösung, Titrieren mit der oben genannten Kaliumhydroxidlösung, und Bestimmen des Faktors aus der Menge der oben genannten Kaliumhydroxidlösung, die benötigt wird, um die Lösung zu neutralisieren, bestimmt. Die oben genannte 0,1 Mol/l Salzsäure wird gemäß JIS K8001-1998 angefertigt.

## (2) Prozedur

## (A) Tatsächliche Prüfung

**[0113]** 2,0 g des pulverisierten Polyesterharzes A werden akkurat in einen 200 ml Erlenmeyer-Kolben eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 100 ml eines gemischten Lösungsmittels aus Toluol und Ethanol (2:1) und Auflösen über 5 Stunden. Als Nächstes werden mehrere Tropfen Indikator in der Form der oben genannten Phenolphthaleinlösung zugegeben, gefolgt von Titration unter Verwendung der oben genannten Kaliumhydroxidlösung. Überdies wird als der Titrationsendpunkt der Punkt angenommen, bei welchem die blassrosa Farbe des Indikators für 30 Sekunden besteht.

## (B) Blindprobe

**[0114]** Die Titration wird in der gleichen Weise wie bei der oben genannten Prozedur durchgeführt, mit der Ausnahme, dass keine Probe verwendet wird (d.h. Verwendung lediglich der gemischten Lösung aus Toluol und Ethanol 2:1)).

(3) Der Säurewert wird durch Einsetzen der erhaltenen Ergebnisse in die folgende Gleichung berechnet:

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

(wobei A einen Säurewert (mgKOH/g) darstellt, B die Menge an Kaliumhydroxidlösung, die in der Blindprobe zugegeben wird (ml) darstellt, C die Menge an Kaliumhydroxid, die bei der tatsächlichen Prüfung zugegeben wird, (ml), darstellt, f den Faktor der Kaliumhydroxidlösung darstellt und S die Menge an Probe (g) darstellt).

< Berechnungsverfahren des Gehaltsverhältnisses des Styrol-Acryl-Harzes und des Polyesterharzes A bezogen auf das Harz in dem Toner, Berechnungsverfahren des molaren Verhältnisses der Isosorbideinheit in dem Polyesterharz A >

**[0115]** Ein Gaschromatographie-Massenspektrometer mit thermischer Zersetzung (thermische Zersetzung GC/MS) und NMR werden verwendet, um die Gehaltsverhältnisse der Harze und das molare Verhältnis der Isosorbideinheit zu analysieren. Im Übrigen werden in der vorliegenden Erfindung lediglich Bestandteile mit einem Molekulargewicht von 1500 oder höher gemessen. Dies liegt daran, dass von Bestandteilen mit einem Molekulargewicht von weniger als 1500 angenommen wird, dass sie einen hohen Gehalt an Wachs enthalten und kaum Harzbestandteile enthalten.

**[0116]** Obwohl es thermische Zersetzung GC/MS ermöglicht, die Bestandteilsmonomere aller Harze, die in dem Toner vorhanden sind, zu bestimmen, und ebenso die Peakfläche jedes Monomers zu bestimmen wird die Standardisierung der Peakintensität unter Verwendung einer Probe mit einer bekannten Konzentration, die als Referenz dient, benötigt, um eine Quantifizierung durchzuführen. Demgegenüber ermöglicht es NMR, die Bestandteilsmonomere ohne die Verwendung einer Probe mit bekannter Konzentration zu bestimmen und zu quantifizieren. Daher wird die Bestimmung der Bestandteilsmonomere ausgeführt, während die Spektren von sowohl NMR als auch thermischer Zersetzung GC/MS, entsprechend den jeweiligen Umständen, verglichen werden.

**[0117]** Spezieller wird eine Quantifizierung durch Messen von NMR in dem Fall ausgeführt, in dem die Menge an Harzbestandteilen, die sich in Deuteriochloroform nicht lösen, welches das Extraktionslösungsmittel bei der NMR-Messung ist, weniger als 5,0 Masse-% ist.

**[0118]** Demgegenüber werden sowohl NMR als auch thermische Zersetzung GC/MS bei in Deuteriochloroform löslichem Material ausgeführt und thermische Zersetzung GC/MS wird bei in Deuteriochloroform unlöslichem Material in den Fällen ausgeführt, wenn die Menge an Harzbestandteilen, die sich in Deuteriochloroform nicht lösen, welches das während der NMR-Messung verwendete Extraktionslösungsmittel ist, 5,0 Masse-% oder mehr beträgt. In diesem Fall wird zunächst die NMR-Messung mit in Deuteriochloroform löslichem Material ausgeführt, um die Bestandteilsmonomere zu bestimmen und zu quantifizieren (Quantifizierungsergebnis 1). Als Nächstes wird thermische Zersetzung GC/MS-Messung mit in Deuteriochloroform unlöslichem Material ausgeführt, um die Peakfläche des jedem Bestandteilmonomer zugeordneten Peaks zu bestimmen. Die Beziehung zwischen der Menge jedes Bestandteilmonomers und der Peakfläche, wie sie durch thermische Zersetzung GC/MS bestimmt ist, wird dann unter Verwendung des Quantifizierungsergebnisses 1, das durch NMR-Messung erhalten ist, bestimmt. Als Nächstes wird die thermische Zersetzung

GC/MS-Messung mit in Deuteriochloroform unlöslichem Material ausgeführt, gefolgt von Bestimmen der Peakfläche des Peaks, der jedem Bestandteilmonomer zugeordnet ist. Die Bestandteilmonomere in in Deuteriochloroform unlöslichen Materials werden dann aus der Beziehung zwischen der Menge jedes Bestandteilmonomers und der Peakfläche der thermische Zersetzung GC/MS, die während der Messung des in Deuteriochloroform löslichen Materials erhalten ist, quantifiziert (Quantifizierungsergebnis 2). Das Quantifizierungsergebnis 1 und das Quantifizierungsergebnis 2 werden dann kombiniert, um die Menge jedes Bestandteilmonomers letztlich zu quantifizieren.

**[0119]** Speziell wird die nachfolgend angezeigte Prozedur ausgeführt.

(1) 500 mg Toner werden akkurat in einer 300 ml Glasprobenflasche abgewogen, gefolgt von der Zugabe von 10 ml Deuteriochloroform, Abdecken der Flasche und Auflösung unter Dispergieren für 1 Stunde mit einem Ultraschalldispersierer. Als Nächstes wird die Lösung mit einem 0,4 µm Durchmesser-Membranfilter filtriert, gefolgt von dem Auffangen des Filtrats. Dabei verbleiben in Deuteriochloroform unlösliche Materialien in dem Membranfilter.

(2) Bestandteile mit einem Molekulargewicht von weniger als 1500, die in 3 ml des Filtrats vorhanden sind, werden unter Verwendung einer präparativen Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) abfraktioniert, und die Harzlösung, aus welcher die Bestandteile mit einem Molekulargewicht von weniger als 1500 entfernt worden sind, wird aufgefangen. Chloroform wird dann aus der aufgefangenen Harzlösung unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt, um ein Harz zu erhalten. Überdies werden solche Bestandteile mit einem Molekulargewicht von weniger als 1500 durch Bestimmen der Elutionszeit bei vorherigem Messen einer Polystyrolprobe mit einem bekannten Molekulargewicht bestimmt.

(3) 20 mg des resultierenden Harzes werden in 1 ml Deuteriochloroform aufgelöst, gefolgt von Ausführen einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung, um einen quantitativen Wert durch Zuordnen eines Spektrums jedes Bestandteilmonomers, das in dem Styrol-Acryl-Harz und dem Polyesterharz verwendet wird, zu bestimmen.

(4) Wenn eine Analyse des in Deuteriochloroform unlöslichen Materials notwendig ist, wird die Analyse durch thermische Zersetzung GC/MS ausgeführt. Derivate Behandlung, wie etwa Methylierung, wird nach Bedarf ausgeführt.

#### <NMR-Messbedingungen>

**[0120]** Apparat: Bruker AVANCE 500 (Bruker BioSpin K.K.)

Gemessener Kern:  $^1\text{H}$

Messfrequenz: 500,1 MHz

Anzahl der Scans (Iterationen): 16

Messtemperatur: Raumtemperatur

#### <Messbedingungen der thermischen Zersetzung GC/MS>

**[0121]** Thermischer Zersetzungsapparat: TPS-700 (Japan Analytical Industry Co., Ltd.)

Thermische Zersetzungstemperatur: angemessener Wert von 400°C bis 600°C, bei der vorliegenden Erfindung 590°C

GC/MS-Apparat: ISQ (Thermo Fisher Scientific, K.K.)

Säule: HP5-MS (Agilent Technologies, 19091S-433), Länge: 30 m, innerer Durchmesser: 0,25 mm, Wandstärke: 0,25 µm

GC/MS-Bedingungen Einspritzbedingungen:

Einlasstemperatur: 250°C

Aufgeteilte Strömungsgeschwindigkeit: 50 ml/Min

GC-Erwärmungsbedingungen: 40°C (5 Min) -> 10°C/Min (300°C) -> 300°C (20 Min)

Massenbereich:  $m/z$  = 10 bis 550

**[0122]** NMR-Messergebnisse für den in dem Tonerproduktionsbeispiel 1 produzierten Toner sind nachfolgend als ein Beispiel der NMR-Messergebnisse angezeigt. Überdies enthielten die in den Tonerproduktionsbeispielen, die nachfolgend beschrieben werden, erhaltenen Toner kaum in Deuteriochloroform unlösliches Material und der Gehalt davon war weniger als 5,0 Masse-%.



## &lt;NMR-Analyseergebnisse&gt;

**[0123]** Styrol: 72,31 Masse-%, Butylacrylat: 23,99 Masse-%, Terephthalsäure: 0,68 Masse-%, Isophthalsäure 0,67 Masse-%, Trimellitsäure: 0,02 Masse-%, Bisphenol-A-PO-Addukt: 1,66 Masse-%, Bisphenol-A-EO-Addukt: 0,40 Masse-%, Isosorbid: 0,27 Masse-%

**[0124]** Folglich war das Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes 96,3 Masse-% und das Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A war 3,7 Masse-%.

**[0125]** Zusätzlich sind die Molverhältnisse jedes Bestandteils basierend auf der Gesamtanzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, wie nachfolgend angezeigt.

**[0126]** Terephthalsäure: 23,62 Mol-%, Isophthalsäure: 23,20 Mol-%, Trimellitsäure: 0,68 Mol-%, Bisphenol-A-PO-Addukt: 33,65 Mol-%, BisphenolA-EO-Addukt: 8,35 Mol-%, Isosorbid: 10,50 Mol-%

## BEISPIELE

**[0127]** Obwohl das Folgende eine detaillierte Erklärung der vorliegenden Erfindung durch die Beispiele und Vergleichsbeispiele, die nachfolgend angezeigt sind, bereitstellt, ist die vorliegende Erfindung nicht auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele beschränkt. Im Übrigen sind die Ausdrücke „Teile“ und „%“, die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben sind, alle massenbasiert, wenn nicht spezifisch anders angegeben.

## &lt;Polyesterharz A Produktionsbeispiel 1&gt;

**[0128]** 100 Masseteile einer Mischung, die durch Mischen von Rohmaterialmonomeren mit Ausnahme von Trimellitanhydrid in den in Tabelle 1 gezeigten Beschickungsmengen erhalten ist und 0,52 Masseteile eines Katalysators in der Form von bis(2-Ethylhexansäure)Zinn, wurden in einen 6-Liter Vierhalskolben, der mit einem Stickstoffeinblasrohr, einem Trockenrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet ist, eingebracht und für 6 Stunden bei 200°C in einer Stickstoffatmosphäre reagieren gelassen. Überdies wurde Trimellitanhydrid bei 210°C zugegeben, gefolgt von Ausführen der Reaktion unter reduziertem Druck bei 40 kPa und Weiterführen der Reaktion, bis das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) 12000 erreichte. Das resultierende Polyesterharz A wurde als Harz (1) bezeichnet. Die Zusammensetzung des Harzes (1) ist in Tabelle 1 gezeigt. Zusätzlich war der Säurewert (mgKOH/g) des resultierenden Harzes wie in Tabelle 1 gezeigt.

## &lt;Polyesterharz A Produktionsbeispiele 2 bis 8&gt;

**[0129]** Die Produktionsbeispiele 2 bis 8 wurden in der gleichen Weise wie bei Polyesterharz A Produktionsbeispiel 1 produziert, mit der Ausnahme, dass die Beschickungsmengen des Säurebestandteils und des Alkoholbestandteils wie in Tabelle 1 gezeigt geändert sind. Die resultierenden Polyesterharze A wurden als Harze (2) bis (8) bezeichnet. Die Säurewerte der resultierenden Harze (2) bis (8) sind ebenso in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

			Harz (1)	Harz (2)	Harz (3)	Harz (4)	Harz (5)	Harz (6)	Harz (7)	Harz (8)
Monomerzu- sammenset- zung* (mola- res Verhält- nis)	Säure	T P A	45,00	45,20	45,20	42,10	48,60	45,20	45,20	45,20
		IPA	44,20	43,80	44,00	41,20	45,20	44,10	44,10	44,10
		TMA	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
	Alkohol (gesamt = 100)	BPA (PO)	64,00	69,00	22,00	55,20	54,40	68,50	17,20	79,00
		BPA (EO)	16,00	25,00	23,00	25,60	25,70	30,50	17,80	20,40
		Isosorbid	20,00	6,00	55,00	19,20	19,90	0,10	63,20	0,60
Isosorbideinheit (Mol-%)			10,50	3,15	28,87	10,40	10,20	0,05	33,47	0,31
Harzsäurewert			7,0	7,2	6,8	0,3	26,1	6,5	8,2	7,2

**[0130]** Monomerzusammensetzungen sind als die molaren Verhältnisse basierend auf einem Wert von 100 für die Gesamtanzahl an Mol des Alkoholbestandteils angezeigt.

TPA: Terephthalsäure

IPA: Isophthalsäure

TMA: Trimellitsäure

BPA(PO): 3-Mol Propylenoxid-Addukt an Bisphenol A

BPA(EO): 2-Mol Ethylenoxid-Addukt an Bisphenol A

#### <Toner Produktionsbeispiel 1>

**[0131]** Der Toner (A) wurde gemäß der nachfolgend angezeigten Prozedur produziert.

**[0132]** 850 Masseteile einer 0,1 Mol/l wässrigen  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  Lösung wurden in einem Behälter, der mit einem Clearmix Hochgeschwindigkeitsrührapparat (M Technique Co., Ltd.) ausgestattet war, platziert, gefolgt von Einstellen der Rotationsgeschwindigkeit auf 15000 U/Min und Erwärmen auf 60°C. 68 Masseteile einer 1,0 Mol/L wässrigen  $\text{CaCl}_2$  Lösung wurden dazugegeben, um ein wässriges Medium zuzubereiten, das ein feines, kaum wasserlösliches Dispergiermittel  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  enthält. Zusätzlich wurden die folgenden Materialien mit einem propellerartigen Rührapparat bei 100 U/Min aufgelöst, um eine Lösung zuzubereiten.

* Styrol	75,0 Masseteile
* Acrylisches Monomer (n-Butylacrylat)	25,0 Masseteile
* Harz (1)	3,8 Masseteile

**[0133]** Als Nächstes wurden die folgenden Materialien zu der oben genannten Lösung zugegeben.

* C.I. Pigment Blue 15:3	6,5 Masseteile
* Kohlenwasserstoffwachs	9,0 Masseteile

**[0134]** (Peak-Temperatur des maximalen endothermen Peaks: 77°C, HNP-51, Nippon Seiro Co., Ltd.)

**[0135]** Als Nächstes wurde die Mischung bei 9000 U/Min mit einem TK Homomixer (Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) nach Erwärmen auf eine Temperatur von 60°C gerührt.

**[0136]** 10,0 Masseteile eines Polymerisationsinitiators in der Form von 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) wurden darin aufgelöst, um eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung zuzubereiten. Die oben genannte polymerisierbare Monomerzusammensetzung wurde zu dem oben genannten wässrigen Medium zugegeben, gefolgt von Granulieren für 15 Minuten unter Rotieren mit dem Clearmix Rührapparat bei 15000 U/Min und einer Temperatur von 60°C.

**[0137]** Nachfolgend wurde nach dem Transferieren in einen propellerartigen Rührapparat und Reagieren für 5 Stunden bei einer Temperatur von 70°C unter Rühren bei 100 U/Min die Temperatur auf 80°C erhöht, gefolgt von weiterem Reagieren für 5 Stunden, um Tonerteilchen zu produzieren. Im Anschluss an die Fertigstellung der Polymerisationsreaktion wurde eine Aufschlämmung, die die oben genannten Teilchen enthielt, abgekühlt, und nach dem Waschen mit einer Menge an Wasser, die dem 10-fachen der Menge der Aufschlämmung entspricht, Filtern und Trocknen, wurde der Teilchendurchmesser durch Klassifizieren eingestellt, um Tonerteilchen zu erhalten.

**[0138]** 100 Masseteile der oben genannten Tonerteilchen wurden mit 2,0 Masseteilen hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchen [mit Fließfähigkeitsverbesserer in der Form von Dimethylsilikonöl (20 Masse-%) behandelt, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser der Primärteilchen: 10 nm, BET-spezifische Oberfläche: 170 m<sup>2</sup>/g, triboelektrisch auf dieselbe Polarität wie die Tonerteilchen (negative Polarität) geladen] mit einem Henschel-Mischer (Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) für 15 Minuten bei 3000 U/Min vermischt, um einen Toner (A) zu erhalten.

#### <Toner Produktionsbeispiel 2>

**[0139]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 durch Zugeben von 44,4 Masseteilen Polystyrolharz mit einem Peak-Molekulargewicht (Mp) von 3000 als das andere Harz in Toner

Produktionsbeispiel 1 und Zugabe von weiteren Rohmaterialien gemäß der zugegebenen Mengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (B) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 3>

**[0140]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 durch Zugabe von 44,4 Masse-% Polyesterharz, das aus (Bisphenol A/Propylenoxid)-Addukt und Terephthalsäure ( $M_p = 3500$ ) aufgebaut war, als das andere Harz in Toner Produktionsbeispiel 2 und Zugabe weiterer Rohmaterialien gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (C) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 4>

**[0141]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung von Methylmethacrylat (MMA) anstatt n-Butylacrylat in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (D) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 5>

**[0142]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung von Acrylsäure (AA) anstatt n-Butylacrylat in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (E) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 6>

**[0143]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung von Methylacrylsäure (MA) anstatt n-Butylacrylat in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (F) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 7>

**[0144]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung des Harzes (2) anstatt des Harzes (A) in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (G) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 8>

**[0145]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung des Harzes (3) anstatt des Harzes (A) in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (H) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 9>

**[0146]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung des Harzes (2) anstatt des Harzes (A) in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (I) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 10>

**[0147]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 2 angezeigt sind, unter Verwendung des Harzes (3) anstatt des Harzes (A) in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (J) bezeichnet.

<Toner Produktionsbeispiel 11>

**[0148]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 mit der Ausnahme, dass die Zugabemenge an Polymerisationsinitiator in der Form von 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) bei Toner Produktionsbeispiel 1 auf 25,0 Masseteile abgeändert wurde, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (K) bezeichnet.

## &lt;Toner Produktionsbeispiel 12&gt;

**[0149]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 mit der Ausnahme, dass die Zugabemenge an Polymerisationsinitiator in der Form von 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) bei Toner Produktionsbeispiel 1 auf 1,0 Masseteile abgeändert wurde, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (L) bezeichnet.

## &lt;Toner Produktionsbeispiel 13&gt;

**[0150]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 mit der Ausnahme, dass das Harz (4) anstatt des Harzes (1) in dem Toner Produktionsbeispiel 1 verwendet wurde, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (M) bezeichnet.

## &lt;Toner Produktionsbeispiel 14&gt;

**[0151]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 mit der Ausnahme, dass das Harz (5) anstatt des Harzes (1) in dem Toner Produktionsbeispiel 1 verwendet wurde, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (N) bezeichnet.

## &lt;Toner Produktionsbeispiel 15&gt;

**[0152]** Ein Toner wurde gemäß dem Lösungssuspensionsverfahren gemäß der nachfolgend angezeigten Prozedur produziert.

**[0153]** Zunächst wurden ein wässriges Medium und eine Lösung gemäß der folgenden Prozedur angefertigt, um einen Toner zuzubereiten.

**[0154]** 660 Masseteile Wasser und 25 Masseteile einer 48,5 Masse-%-igen wässrigen Natriumdodecyldiphenyletherdisulfonatlösung wurden gemischt und gerührt, gefolgt von Rühren unter Verwendung eines TK Homomixers (Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) bei 10000 U/Min, um eine Lösung zuzubereiten.

**[0155]** Zusätzlich wurden die folgenden Materialien zu 500 Masseteilen Ethylacetat zugegeben, gefolgt von Auflösen mit einem propellerartigen Rührapparat bei 100 U/Min, um eine Lösung zuzubereiten.

* Styrol-n-butylacrylat Copolymer	100,0 Masseteile
(Copolymermasseverhältnis: Styrol/n-Butylacrylat = 75/25, Mp = 17000)	
* Harz (1)	3,8 Masseteile
* C.I. Pigment Blue 15:3	6,5 Masseteile
* Kohlenwasserstoffwachs	9,0 Masseteile

**[0156]** (Peak-Temperatur des maximalen endothermen Peaks: 77°C, HNP-51, Nippon Seiro Co., Ltd.)

**[0157]** Als Nächstes wurden 150 Masseteile des wässrigen Mediums in einem Behälter platziert, gefolgt von Rühren bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 12000 U/Min unter Verwendung eines TK Homomixers (Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), Zugeben von 100 Masseteilen der oben genannten Lösung und Mischen für 10 Minuten, um eine emulgierte Aufschlammung zuzubereiten.

**[0158]** Nachfolgend wurden 100 Masseteile der emulgierten Aufschlammung in einen Kolben eingebracht, der mit einer Entgasungsleitung, einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war, gefolgt von Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck für 12 Stunden bei 30°C unter Rühren bei einer peripheren Geschwindigkeit des Rührers von 20 m/Min und Altern für 4 Stunden bei 45°C, um eine vom Lösungsmittel befreite Aufschlammung zu erhalten. Nach dem Filtrieren der von dem Lösungsmittel befreiten Aufschlammung unter reduziertem Druck wurden 300 Masseteile Ionenaustauschwasser zu dem resultierenden Filterkuchen zugegeben, gefolgt von Mischen mit einem TK Homomixer, Redispergieren (für 10 Minuten bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 12000 U/Min) und Filtrieren. Der resultierende Filterkuchen wurde für 48 Stunden bei 45°C getrocknet, gefolgt von Größenselektion unter Verwendung eines Maschendrahtsiebes mit einer Maschenweite von 75 µm, um Tonerteilchen zu erhalten.

**[0159]** 100 Masseteile der oben genannten Tonerteilchen wurden mit 2,0 Masseteilen hydrophoben Siliciumoxidfeinteilchen [behandelt mit einem Fließfähigkeitsverbesserer in der Form von Dimethylsilikonöl (20 Masse-%), Zahlenmittlerer Teilchendurchmesser der Primärteilchen: 10 nm, BET-spezifische Oberfläche: 170 m<sup>2</sup>/g, triboelektrisch auf dieselbe Polarität wie die Tonerteilchen (negative Polarität) geladen] mit einem Henschel-Mischer (Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) für 15 Minuten bei 3000 U/Min vermischt, um einen Toner (O) zu erhalten.

<Toner Produktionsbeispiel 16>

**[0160]** Ein Toner wurde gemäß dem Pulverisationsverfahren gemäß der nachfolgend beschriebenen Prozedur produziert.

* Styrol-n-Butylacrylat Copolymer	100,0 Masseteile
(Copolymermassenverhältnis: Styrol/n-Butylacrylat = 75/25, Mp = 17000)	
* Harz (1)	3,8 Masseteile
* C.I. Pigment Blue 15:3	6,5 Masseteile
* Kohlenwasserstoffwachs	9,0 Masseteile

**[0161]** (Peak-Temperatur des maximalen endothermen Peaks: 77°C, HNP-51, Nippon Seiro Co., Ltd.)

**[0162]** Die oben genannten Materialien wurden geschmolzen und geknetet, gefolgt von Pulverisieren, um Tonerteilchen zu erhalten.

**[0163]** 100 Masseteile der oben genannten Tonerteilchen wurden mit 2,0 Masseteilen hydrophoben Siliciumoxidfeinteilchen [behandelt mit einem Fließfähigkeitsverbesserer in der Form von Dimethylsilikonöl (20 Masse-%), Zahlenmittlerer Teilchendurchmesser der Primärteilchen: 10 nm, BET-spezifische Oberfläche: 170 m<sup>2</sup>/g, triboelektrisch auf dieselbe Polarität wie die Tonerteilchen (negative Polarität) geladen] mit einem Henschel-Mischer (Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) für 15 Minuten bei 300 U/Min vermischt, um einen Toner (P) zu erhalten.

<Toner Produktionsbeispiele 17 to 20>

**[0164]** Toner wurden in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Toner Produktionsbeispiel 1 verwendet wurden, wie in Tabelle 2 angezeigt, produziert. Die resultierenden Toner wurden als Toner (Q), (R), (S) und (T) bezeichnet.

<Toner Produktionsvergleichsbeispiele 1 bis 8>

**[0165]** Toner wurden in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Toner Produktionsbeispiel 1 verwendet wurden, wie in Tabelle 3 angezeigt, produziert. Die resultierenden Toner wurden als Toner (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) und (h) bezeichnet.

<Toner Produktionsvergleichsbeispiel 9>

**[0166]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 3 angezeigt sind, durch Zugabe von 57,2 Masseteilen Polystyrolharz (Mp = 5000) als das andere Harz in Toner Produktionsbeispiel 1 produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (i) bezeichnet.

<Toner Produktionsvergleichsbeispiel 10>

**[0167]** Ein Toner wurde in der gleichen Weise wie bei Toner Produktionsbeispiel 1 gemäß den Zugabemengen und Arten, die in Tabelle 3 angezeigt sind, ohne die Zugabe von Acrylmonomer, das in Toner Produktionsbeispiel 1 verwendet wird, produziert. Der resultierende Toner wurde als Toner (j) bezeichnet.

[Tabelle 2]

Toner Produktionsbeispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	17	18	19	20
Styrol (Masseteile)	75,0	41,7	41,7	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	54,0	54,0	75,0	75,0	75,0	75,0	50,3	50,3	75,0	75,0
Acrylmonomer (Masseteile)	25,0	13,9	13,9	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	18,0	18,0	25,0	25,0	25,0	25,0	16,8	16,8	25,0	25,0
Art des Harzes A	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(2)	(3)	(1)	(1)	(4)	(5)	(8)	(3)	(8)	(3)
Zugegebene Menge des Harzes A (Masseteile)	3,8	2,3	2,3	3,8	3,8	3,8	1,6	1,6	28,0	28,0	3,8	3,8	3,8	3,8	33,0	33,0	1,6	1,6
Zugegebene Menge an C.I. pigment blue 15:3 (Masseteile)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Zugegebene Menge an Kohlenwasserstoffwachs (Masseteile)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Anderes Harz (Masseteile)	-	44,4	44,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymerisationsinitiator (Masseteile)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	25,0	1,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Gehalt des Harzes A (Masse-%)	3,7	2,3	2,3	3,7	3,7	3,7	1,6	1,6	28,0	28,0	3,7	3,7	3,7	3,7	33,0	33,0	1,6	1,6
Styrol-Acryl-Harz-Gehaltsverhältnis (Masse-%)	96,3	54,3	54,3	96,3	96,3	96,3	98,4	98,4	72,0	72,0	96,3	96,3	96,3	96,3	67,0	67,0	98,4	98,4

[Tabelle 3]

Toner Vergleichsbeispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Styrol (Masseteile)	47,1	50,3	75,0	75,0	75,0	75,0	50,3	44,1	32,1	100,0
Acrylmonomer (Masseteile)	15,7	16,8	25,0	25,0	25,0	25,0	16,8	14,7	10,7	0,0
Art des Harzes A	(2)	(6)	(7)	(3)	(6)	(2)	(7)	(3)	(1)	(1)
Zugegebene Menge des Harzes A (Masseteile)	37,2	33,0	2,1	0,4	1,5	0,3	33,0	41,2	3,8	4,0
Zugegebene Menge an C.I. pigment blue 15:3 (Masseteile)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Zugegebene Menge an Kohlenwasserstoffwachs (Masseteile)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Anderes Harz (Masseteile)	-	-	-	-	-	-	-	-	57,2	-
Polymerisationsinitiator (Masseteile)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Gehalt des Harzes A (Masse-%)	37,2	33,0	2,1	0,4	1,5	0,3	33,0	41,2	3,7	3,8
Styrol-Acryl-Harz-Gehaltsverhältnis (Masse-%)	62,8	67,0	97,9	99,6	98,5	99,7	67,0	58,8	41,2	0,0

**[0168]** Das Polyesterharz A (Art, Gehaltsverhältnis) und das Styrol-Acryl-Harz (Art, Gehaltsverhältnis, Peak-Molekulargewicht), die in den Tonern (A) bis (T) und (a) bis (j) enthalten sind, sind in Tabelle 4 gezeigt.

[Tabelle 4]

Toner Produktionsbeispiel	Toner	Polyesterharz A		Styrol-Acryl-Harz			Tonerproduktionsverfahren
		Art	Gehaltsverhältnis (Masse-%)	Art	Gehaltsverhältnis (Masse-%)	Peak-Molekulargewicht	
1	(A)	(1)	3,7	St-BA	96,3	17000	*(1)
2	(B)	(1)	2,3	St-BA	54,3	17100	*(1)
3	(C)	(1)	2,3	St-BA	54,3	17000	*(1)
4	(D)	(1)	3,7	St-MMA	96,3	17000	*(1)
5	(E)	(1)	3,7	St-AA	96,3	17000	*(1)
6	(F)	(1)	3,7	St-MA	96,3	17100	*(1)
7	(G)	(2)	1,6	S t-BA	98,4	17300	*(1)
8	(H)	(3)	1,6	S t-BA	98,4	16900	*(1)
9	(I)	(2)	28,0	St-BA	72,0	17100	*(1)
10	(J)	(3)	28,0	St-BA	72,0	17300	*(1)
11	(K)	(1)	3,7	St-BA	96,3	4000	*(1)
12	(L)	(1)	3,7	St-BA	96,3	230000	*(1)
13	(M)	(4)	3,7	St-BA	96,3	17000	*(1)
14	(N)	(5)	3,7	St-BA	96,3	17000	*(1)
15	(O)	(1)	3,7	St-BA	96,3	17000	*(2)
16	(P)	(1)	3,7	St-BA	96,3	17000	*(3)
17	(Q)	(8)	33,0	St-BA	67,0	17100	*(1)
18	(R)	(3)	33,0	S t-BA	67,0	17100	*(1)
19	(S)	(8)	1,6	S t-BA	98,4	17000	*(1)
20	(T)	(3)	1,6	S t-BA	98,4	17100	*(1)
Toner Produktionsvergleichsbeispiel	Toner	Polyesterharz A		Styrol-Acryl-Harz			Tonerproduktionsverfahren
		Art	Gehaltsverhältnis (Masse-%)	Art	Gehaltsverhältnis (Masse-%)	Peak-Molekulargewicht	
1	(a)	(2)	37,2	St-BA	62,8	17100	*(1)
2	(b)	(6)	33,0	St-BA	67,0	16800	*(1)
3	(c)	(7)	2,1	St-BA	97,9	17400	*(1)
4	(d)	(3)	0,4	St-BA	99,6	17100	*(1)
5	(e)	(6)	1,5	St-BA	98,5	17300	*(1)
6	(f)	(2)	0,3	St-BA	99,7	17100	*(1)
7	(g)	(7)	33,0	St-BA	67,0	17000	*(1)
8	(h)	(3)	41,2	St-BA	58,8	16800	*(1)
9	(i)	(1)	3,7	St-BA	41,2	16900	*(1)
10	(j)	(1)	3,8	Nicht zugegeben			*(1)

\*(1) Suspensionspolymerisationsverfahren

\*(2) Lösungssuspensionsverfahren

\*(3) Pulverisierungsverfahren

&lt;Beispiele 1 bis 20 und Vergleichsbeispiele 1 bis 10&gt;

**[0169]** Die Toner (A) bis (T) und die Toner (a) bis (j) wurden jeweils bezüglich Bilddichte und Schleierbildung in drei Umgebungen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt. Überdies bezeichnen LL, NN und HH in der Tabelle niedere Temperatur und niedere Feuchtigkeit (Temperatur: 10°C, Feuchtigkeit: 15% RH), normale Temperatur und normale Feuchtigkeit (Temperatur: 23°C, Feuchtigkeit: 60% RH) bzw. hohe Temperatur und hohe Feuchtigkeit (Temperatur: 30°C, Feuchtigkeit: 85% RH). Zusätzlich zeigen die in den in der Tabelle angezeigten numerischen Wert, den Wert für den 1. bzw. 5000. Ausdruck an.

&lt;Auswertungsverfahren&gt;

**[0170]** 70 g Toner wurden in einen Entwicklerbehälter in der Entwickelanordnung (Satera LBP5300, Canon, Inc.) eines in **Fig. 1** gezeigten Einkomponentenentwicklersystems eingefüllt. Überdies wurde Xerox 4200 (Xerox Corp., 75 g/m<sup>2</sup> Papier) als das Transferpapier verwendet. Die Entwickleranordnung, die in **Fig. 1** gezeigt ist, wurde in der Einheit 104a, die in **Fig. 2** gezeigt ist, in jeder der unten genannten Umgebungen installiert:

- \* niedere Temperatur, niedere Feuchtigkeit (Temperatur: 10°C, Feuchtigkeit: 15% RH)
- \* normale Temperatur, normale Feuchtigkeit (Temperatur: 23°C, Feuchtigkeit: 60% RH)
- \* hohe Temperatur, hohe Feuchtigkeit (Temperatur: 30°C, Feuchtigkeit: 85% RH).

**[0171]** Ein Drucken wurde in einen Cyan monochromatischen Modus bei einer Prozessierungsgeschwindigkeit von 150 mm/s ausgeführt. Flächige Bilder (Bildbedeckungsrate: 4%) wurden kontinuierliche ausgedruckt, so dass die auf das Transfermaterial aufgebrachte Tonermenge 0,40 mg/cm<sup>2</sup> war, und Bilder auf den 1. und 5000. Ausdrucken wurden bezüglich der Bilddichte und der Schleierbildung ausgewertet.

&lt;Messung und Auswertung der Bilddichte&gt;

**[0172]** Die Bilddichte wurde gemäß der Bilddichte flächiger Bilder ausgewertet. Überdies wurde die Bilddichte durch Messen der relativen Dichte bezüglich eines Bildes, das mit einem weißen Hintergrund mit einer originalen Dichte von 0,00 unter Verwendung eines Macbeth Reflexionsdensitometers Modell RD918 (Gretag Macbeth GmbH) ausgedruckt wurde, bestimmt.

(Auswertungskriterien)

- A: 1,40 oder mehr
- B: 1,30 oder mehr bis weniger als 1,40
- C: 1,20 oder mehr bis weniger als 1,30
- D: 1,15 oder mehr bis weniger als 1,20
- E: 1,10 oder mehr bis weniger als 1,15
- F: Weniger als 1,10

**[0173]** Eine Bilddichte von E oder geringer wurde als inadäquat bezüglich der Wirkungen der vorliegenden Erfindung angesehen.

&lt;Messung und Auswertung der Schleierbildung&gt;

**[0174]** Der Reflexionsgrade (%) wurde auf einem Nichtbildabschnitt eines ausgedruckten Bildes mit dem Modell TC-6DS-Reflektometer (Tokio Denshoku Co., Ltd.) gemessen. Der durch Subtrahieren des erhaltenen Reflexionsgrades erhaltene Wert (%) von dem Reflexionsgrad (%) eines ungebrauchten Papiers (Standardpapier), das in der gleichen Weise vermessen wurde, wurde verwendet, um die Schleierbildung auszuwerten. Ein geringerer Wert für den resultierenden Wert zeigt eine größere Verhinderung der Bildschleierbildung an.

(Auswertungskriterien)

- A: Weniger als 0,10%
- B: 0,10% oder mehr bis weniger als 1,00%



C: 1,00% oder mehr bis weniger als 2,50%

D: 2,50% oder mehr bis weniger als 4,00%

E: 4.00% oder mehr

**[0175]** Eine Bildschleierbildung von D oder höher wurde bezüglich der Wirkungen der vorliegenden Erfindung als inadäquat angesehen.

[Tabelle 5]

	Toner	Bildichte			Schleierbildung		
		L L	N N	H H	L L	N N	H H
Beispiel 1	(A)	1,45/1,42	1,48/1,45	1,48/1,48	0,01/0,02	0,00/0,01	0,01/0,05
		A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
Beispiel 2	(B)	1,44/1,42	1,48/1,45	1,46/1,45	0,02/0,03	0,02/0,03	0,02/0,06
		A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
Beispiel 3	(C)	1,47/1,41	1,44/1,42	1,38/1,36	0,01/0,02	0,02/0,03	0,06/0,09
		A/A	A/A	B/B	A/A	A/A	A/A
Beispiel 4	(D)	1,47/1,40	1,44/1,41	1,37/1,35	0,01/0,03	0,02/0,04	0,07/0,16
		A/A	A/A	B/B	A/A	A/A	A/B
Beispiel 5	(E)	1,45/1,40	1,42/1,39	1,35/1,32	0,01/0,05	0,02/0,05	0,07/0,21
		A/A	A/B	B/B	A/A	A/A	A/B
Beispiel 6	(F)	1,42/1,40	1,40/1,35	1,35/1,30	0,03/0,07	0,04/0,06	0,11/0,29
		A/A	A/B	B/B	A/A	A/A	B/B
Beispiel 7	(G)	1,47/1,36	1,44/1,40	1,38/1,32	0,20/0,29	0,02/0,05	0,06/0,11
		A/B	A/A	B/B	B/B	A/A	A/B
Beispiel 8	(H)	1,45/1,42	1,48/1,45	1,48/1,48	0,01/0,02	0,00/0,01	0,01/0,05
		A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
Beispiel 9	(I)	1,43/1,42	1,41/1,40	1,36/1,35	0,04/0,05	0,10/0,16	0,30/0,39
		A/A	A/A	B/B	A/A	B/B	B/B
Beispiel 10	(J)	1,40/1,39	1,41/1,39	1,34/1,32	0,04/0,05	0,10/0,33	0,46/0,75
		A/B	A/B	B/B	A/A	B/B	B/B
Beispiel 1 1	(K)	1,39/1,38	1,40/1,38	1,33/1,31	0,06/0,06	0,07/0,09	0,88/1,25
		B/B	A/B	B/B	A/A	A/A	B/C
Beispiel 1 2	(L)	1,40/1,39	1,40/1,39	1,38/1,36	0,08/0,10	0,09/0,11	0,09/1,15
		A/B	A/B	B/B	A/B	A/B	A/C
Beispiel 1 3	(M)	1,35/1,32	1,34/1,32	1,29/1,28	0,09/1,12	0,09/1,21	0,10/1,26
		B/B	B/B	C/C	A/C	A/C	B/C
Beispiel 1 4	(N)	1,35/1,31	1,32/1,30	1,29/1,27	0,09/1,15	0,10/1,23	0,12/1,29
		B/B	B/B	C/C	A/C	B/C	B/C
Beispiel 1 5	(O)	1,33/1,30	1,30/1,25	1,28/1,25	0,56/1,26	0,33/1,55	0,30/1,45
		B/B	B/C	C/C	B/C	B/C	B/C
Beispiel 1 6	(P)	1,28/1,20	1,26/1,18	1,20/1,15	0,80/1,90	0,79/1,96	1,23/2,45
		C/C	C/D	C/D	B/C	B/C	B/C

	Toner	Bildichte			Schleierbildung		
		L L	N N	H H	L L	N N	H H
Beispiel 1 7	(Q)	1,43/1,42	1,41/1,40	1,30/1,25	0,08/0,09	0,11/0,18	0,35/0,46
		A/A	A/A	B/C	A/A	B/B	B/B
Beispiel 1 8	(R)	1,40/1,39	1,40/1,37	1,33/1,29	0,04/0,05	0,10/0,33	0,46/0,75
		A/B	A/B	B/C	A/A	B/B	B/B
Beispiel 1 9	(S)	1,43/1,42	1,41/1,40	1,30/1,29	0,35/0,41	0,02/0,10	0,06/0,15
		A/A	A/A	B/C	B/B	A/B	A/B
Beispiel 20	(T)	1,44/1,41	1,40/1,38	1,44/1,42	0,05/0,10	0,00/0,05	0,03/0,11
		A/A	A/B	A/A	A/B	A/A	A/B
Vergleichsbeispiel 1	(a)	1,28/1,21	1,24/1,15	1,15/1,14	0,82/0,89	0,92/0,95	1,88/3,12
		C/C	C/D	D/E	B/B	B/B	C/D
Vergleichsbeispiel 2	(b)	1,26/1,24	1,24/1,15	1,12/1,11	1,23/1,45	0,99/1,23	0,89/1,22
		C/C	C/D	E/E	C/C	B/C	B/C
Vergleichsbeispiel 3	(c)	1,25/1,22	1,22/1,13	1,10/1,08	2,12/2,56	2,23/2,66	3,23/4,12
		C/C	C/E	E/F	C/D	C/D	D/E
Vergleichsbeispiel 4	(d)	1,40/1,18	1,40/1,13	1,43/1,08	0,04/2,33	0,03/2,66	0,03/3,48
		A/D	A/E	A/F	A/C	A/D	A/D
Vergleichsbeispiel 5	(e)	1,40/1,18	1,41/1,12	1,43/1,10	0,03/2,25	0,03/2,54	0,03/3,51
		A/D	A/E	A/E	A/C	A/D	A/D
Vergleichsbeispiel 6	(f)	1,42/1,20	1,40/1,11	1,43/1,05	0,04/2,29	0,04/2,68	0,05/3,49
		A/C	A/E	A/F	A/C	A/D	A/D
Vergleichsbeispiel 7	(g)	1,12/1,10	1,13/1,07	1,05/0,95	2,88/2,96	3,22/3,56	3,88/4,56
		E/E	E/F	F/F	D/D	D/D	D/E
Vergleichsbeispiel 8	(h)	1,11/1,09	1,10/1,06	1,04/0,91	2,96/3,11	3,32/3,59	3,90/4,59
		E/F	E/F	F/F	D/D	D/D	D/E
Vergleichsbeispiel 9	(i)	1,09/1,01	1,08/0,96	0,96/0,88	3,12/3,23	3,53/3,69	4,10/4,88
		F/F	F/F	F/F	D/D	D/D	E/E
Vergleichsbeispiel 10	(j)	0,99/0,96	0,96/0,93	0,88/0,78	4,12/4,59	4,33/4,56	5,63/6,58
		F/F	F/F	F/F	E/E	E/E	E/E

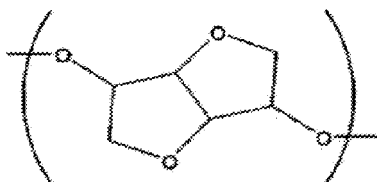
[0176] In Fig. 1 zeigt das Bezugszeichen 10 ein Latentbild tragendes Element (photosensitive Trommel) an, 11 ein Kontaktladeelement, 12 eine Stromversorgung, 13 eine Entwicklereinheit, 14 ein Toner tragendes Element, 15 eine Tonierzuführwalze, 15a einen Tonierzuführwalzenschaft, 16 ein Regulierelement, 17 einen nicht magnetischen Toner, 23 einen Entwicklerbehälter, 24 eine Regulierelement tragende Metalllage, 25 ein Tonerrührelement, 26 eine Toneraustragsverhinderungslage, 27 eine Stromversorgung, 29 eine Ladewalze und 30 ein Dämpfungselement. Die Bezugszeichen B, C und D zeigen die Rotationsrichtungen an.

[0177] In Fig. 2 zeigen die Bezugszeichen 101a bis 101d photosensitive Trommeln an, 102a bis 102d primäre Ladeeinrichtungen, 103a bis 103d Scanner, 104a bis 104d Entwicklereinheiten, 106a bis 106d Reinigungseinrichtungen, 108 eine Papierzuführwalze, 108c eine Registrierwalze, 109a ein elektrostatisch anziehendes Transportband, 109b eine Antriebswalze, 109c eine stationäre Walze, 109d eine Tensionswalze, 109e eine stationäre Walze, 110 eine Fixiereinheit, 110c eine Entladewalze, 110d eine Antistatiklage, 111 einen Fixiereinheitrahmenkörper, 111a eine Papierführung, 112 einen Fixiereinheitwartungszugang, 112a ein Fixiereinheitimmobilisierungselement, 113 ein Auswurfach, 115 und 116 Auswurfwalzen, 117 eine Papierführung und S ein Aufzeichnungsmedium.

**[0178]** Während die vorliegende Erfindung mit Bezug auf exemplarische Ausführungsformen beschrieben worden ist, ist zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die beschriebenen exemplarischen Ausführungsformen begrenzt ist. Dem Schutzbereich der folgenden Ansprüche ist die breiteste Interpretation beizumessen, so dass all solche Modifikationen und äquivalenten Strukturen und Funktionen umfasst werden.

### Patentansprüche

1. Toner, der umfasst ein Tonerteilchen, das ein Harz enthält, wobei das Harz ein Styrol-Acryl-Harz und ein Polyesterharz A enthält, ein Gehaltsverhältnis des Styrol-Acryl-Harzes von zumindest 50,0 Masse-% bis nicht mehr als 99,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, ein Gehaltsverhältnis des Polyesterharzes A von zumindest 1,0 Masse-% bis nicht mehr als 35,0 Masse-% basierend auf dem Harz ist, und das Polyesterharz A eine Isosorbideinheit, die durch die folgende Formel (1) dargestellt ist, enthält, wobei die Einheit in einem molaren Verhältnis von zumindest 0,10 Mol-% bis nicht mehr als 30,00 Mol-% basierend auf einer Gesamtzahl von Monomereinheiten, die das Polyesterharz A aufbauen, enthalten ist.



Formel (1)

2. Toner nach Anspruch 1, wobei ein Säurewert des Polyesterharzes A von zumindest 0,5 mgKOH/g bis nicht mehr als 25,0 mgKOH/g ist.

3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Peakmolekulargewicht ( $M_p$ ) des Styrol-Acryl-Harzes von zumindest 5000 bis nicht mehr als 30000 beträgt.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Tonerteilchen hergestellt ist durch Dispergieren, in einem wässrigen Medium, einer polymerisierbaren Monomerzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer enthält, das das Styrol-Acryl-Harz bildet, und des Polyesterharzes A, um ein Teilchen aus der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung zu bilden, und Polymerisieren des polymerisierbaren Monomers, das in dem Teilchen enthalten ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

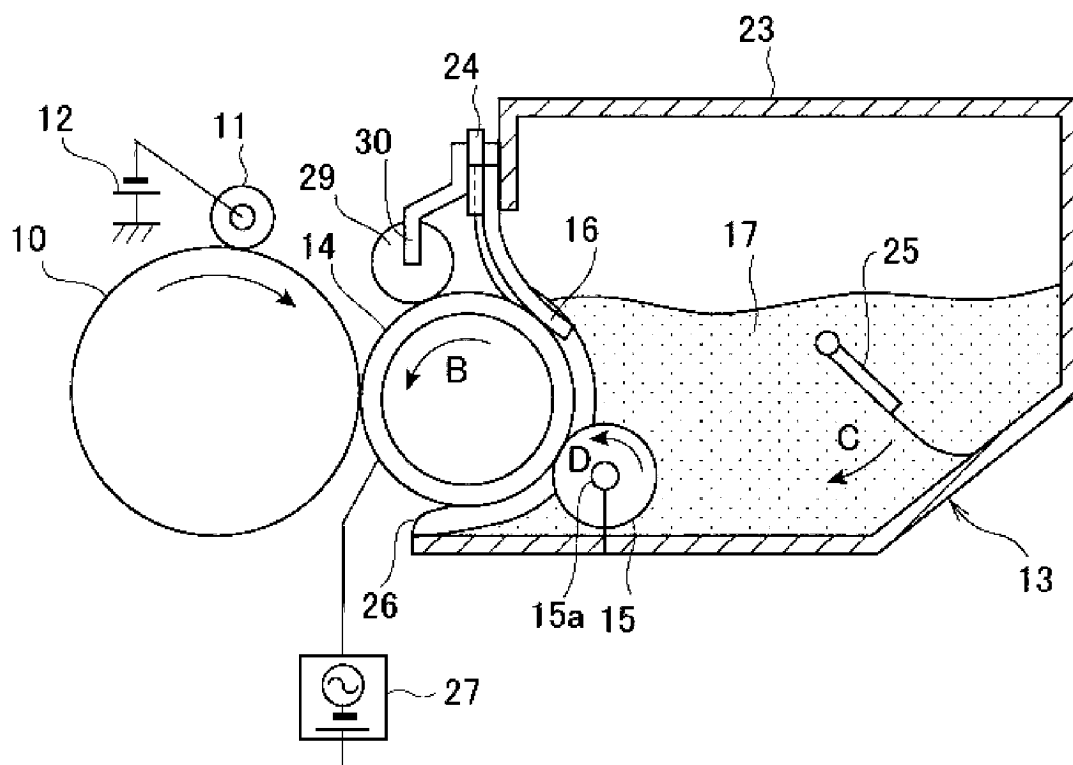


FIG. 1

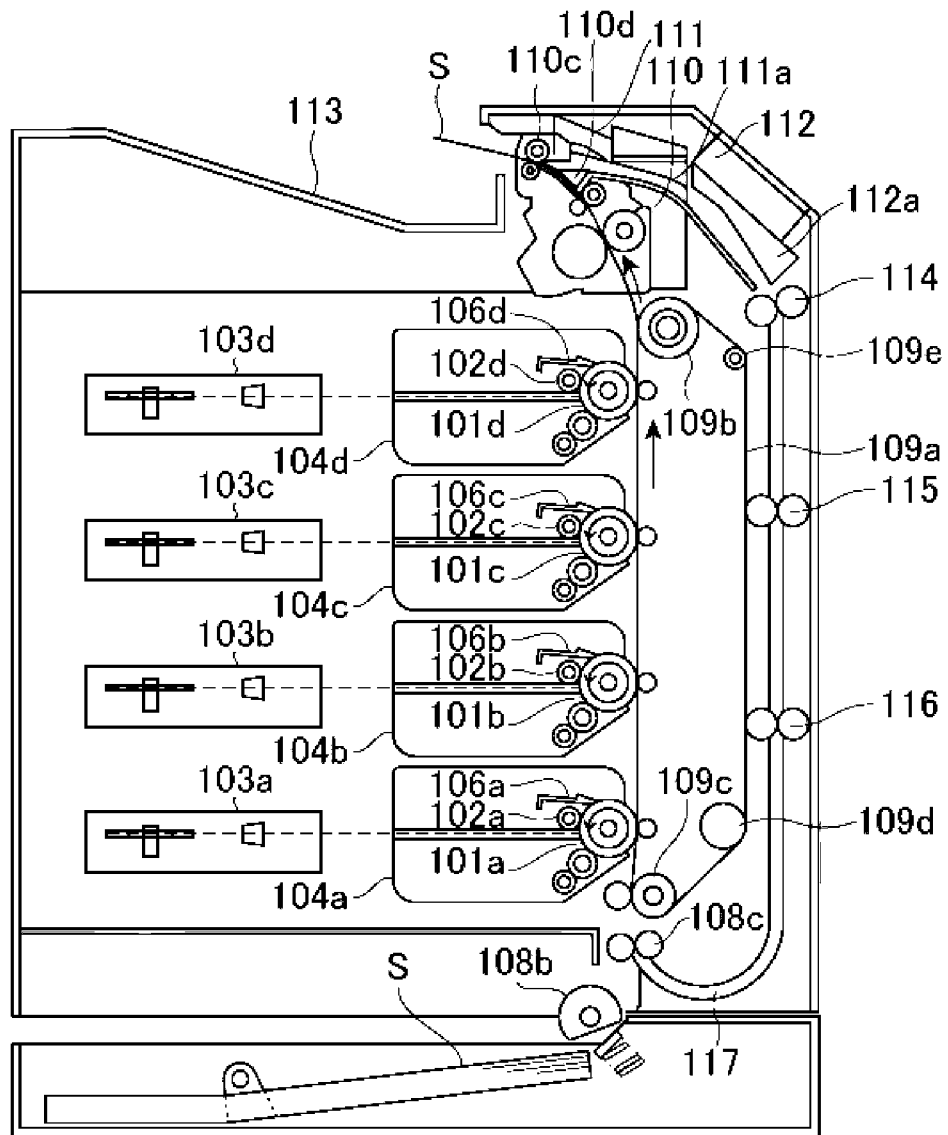


FIG. 2