



(10) **DE 10 2017 127 709 B4 2022.03.31**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 127 709.9**

(51) Int Cl.: **G03G 9/093 (2006.01)**

(22) Anmelddatag: **23.11.2017**

G03G 9/087 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: **30.05.2018**

G03G 9/097 (2006.01)

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.03.2022**

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:
2016-228852 25.11.2016 JP

**Komatsu, Nozomu, Tokyo, JP; Matsubara,
Akifumi, Tokyo, JP; Sano, Hitoshi, Tokyo, JP;
Kobori, Takakuni, Tokyo, JP; Ida, Hayato, Tokyo,
JP; Fujikawa, Hiroyuki, Tokyo, JP**

(73) Patentinhaber:
Canon Kabushiki Kaisha, Tokyo, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

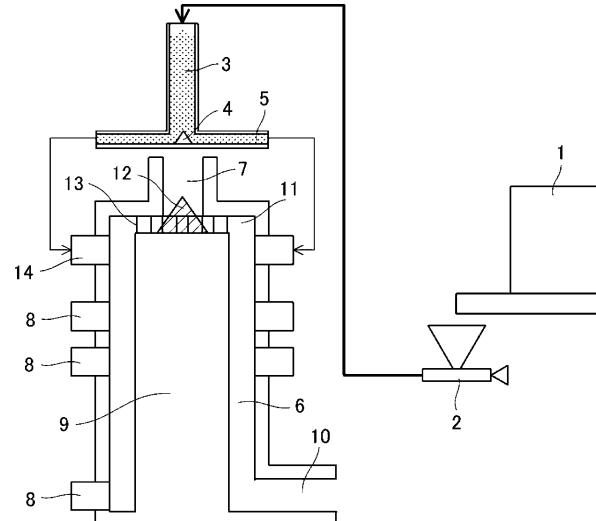
(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

US 4 590 142 A
JP H04- 174 861 A

(72) Erfinder:
**Onozaki, Yuto, Tokyo, JP; Hashimoto, Takeshi,
Tokyo, JP; Kanno, Ichiro, Tokyo, JP; Ikeda,
Megumi, Tokyo, JP; Hama, Masayuki, Tokyo, JP;**

(54) Bezeichnung: **TONER**

(57) Hauptanspruch: Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das enthält;
ein Tonerbasisteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und
eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens, wobei der prozentuale Gehalt von 1,2-syndiotaktischen Strukturen in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 30 Massen-% ist, und wobei
eine Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 50% ist.



Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner zur Verwendung in Aufzeichnungsverfahren, wie etwa elektrophotographischen Verfahren, elektrostatischen Aufzeichnungsverfahren, magnetischen Aufzeichnungsverfahren und Tonerstrahlverfahren.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Vollfarbelektrophotographische Kopierer wurden in den letzten Jahren Standard und sie werden nunmehr auf dem Druckmarkt angewandt. Zusätzlich zur Handhabung eines breiten Bereichs an Medien (Papierarten), wird nun für die Kopierer auf dem Druckmarkt verlangt, dass sie eine hohe Geschwindigkeit, hohe Bildqualität und hohe Produktivität aufweisen.

[0003] Zum Beispiel ist eine Anforderung eine Medien-konstante Geschwindigkeit, was bedeutet, dass selbst wenn die Papierart von schwerem Papier zu leichtem Papier verändert wird, das Drucken ohne Veränderung der Prozessgeschwindigkeit oder der Wärmeeinstelltemperatur der Fixiereinheit, um mit der Papierart übereinzustimmen, fortgeführt werden kann. Um eine Medien-konstante Geschwindigkeit zu erzielen, muss der Toner dazu fähig sein, das Fixieren innerhalb eines breiten Bereichs von Fixiertemperaturen, von niedrigen Temperaturen bis hohen Temperaturen, geeignet zu vervollständigen. Das Erstrecken des Fixiertemperaturbereichs auf niedrige Temperaturen ist insbesondere sehr vorteilhaft, weil es dadurch möglich ist, die Zeit (Aufwärmzeit) zu reduzieren, die benötigt wird, damit die Oberfläche eines Fixierelements, wie etwa einer Fixierwalze, eine Fixiertemperatur erreicht, wenn die Stromquelle angeschlossen ist, oder die Nutzungsdauer des Fixierelements zu erhöhen.

[0004] Als ein Mittel zum Verbessern der Niedrigtemperaturfixierbarkeit eines Toners offenbart die JP 2007 - 003 840 A einen Toner, der einen kristallinen Polyester mit einer niedrigen Schmelzviskosität in einem Kern enthält, und der auch einen amorphen Polyester in einer Hülle enthält.

[0005] Allerdings ist das Problem, dass die Ladungsstabilität nicht zufriedenstellend ist, obwohl die Eigenschaften des kristallinen Polyesters dem Toner eine Scharfschmelzeigenschaft und eine exzellente Niedrigtemperaturfixierbarkeit geben.

[0006] Es wird angenommen, dass dies darauf beruht, weil der kristalline Polyester polare Gruppen in dem Molekül aufweist, und daher der Toner leicht Feuchtigkeit absorbiert und die Ladungsquantität des Toners in Hochfeuchtigkeitsumgebungen abnimmt.

[0007] Ein Weg, der bekannt ist zum Verbessern der Ladungsstabilität eines konventionellen Toners, während dessen Niedrigtemperaturfixierbarkeit beibehalten wird, ist die Verwendung eines thermoplastischen Polybutadien-Elastomers (JP H07 - 271 096 A).

[0008] Ein Toner, der ein thermoplastisches Polybutadien-Elastomer enthält, weist eine Scharfschmelzeigenschaft und eine exzellente Niedrigtemperaturfixierbarkeit auf. Überdies stellt das thermoplastische Polybutadien-Elastomer auch eine gute Ladungsstabilität in Hochfeuchtigkeitsumgebungen bereit, weil es eine niedrige Hygroskopizität aufweist.

[0009] Daher weisen thermoplastische Polybutadien-Elastomere verschiedene Vorteile auf, die sie als Bindemittelharze in Tonern geeignet machen, aber das Problem ist, dass sie ein schlechtes Haftvermögen mit Papier aufweisen, weil sie keine polaren Gruppen in dem Molekül enthalten. Als Ergebnis weist ein Bild, das von einem Toner erzeugt ist, der ein thermoplastisches Polybutadien-Elastomer als ein Bindemittelharz enthält, eine schlechte Fixierfestigkeit auf Papier und niedrigen Glanz auf.

[0010] Um dieses Problem zu lösen, ist es bekannt, dass Polyesterharze und dergleichen als Bindemittelharze zum Konstituieren von Tonerteilchen verwendbar sind, um hohen Glanz zu verleihen und Druckgegenstände mit hoher Bildqualität zu erhalten (JP 2007 - 298 869 A).

[0011] Die JP 2007 - 298 869 A offenbart einen Toner mit einer Kern-Schale-Struktur, umfassend eine Beschichtungsschicht, die ein stark hydrophobes cyclisches Polyolefinharz zusammen mit einem Tonerteilchen enthält, das ein synthetisches Harz, wie etwa ein Polyesterharz, enthält.

[0012] Obwohl die Oberfläche dieses Toners mit einem cyclischen Polyolefinharz mit einer geringen Fixierbarkeit auf Papier und dergleichen beschichtet ist, stellt der Toner ein fixiertes Bild mit einer guten Festigkeit und Glanz bereit.

[0013] Es wird angenommen, dass dies darauf beruht, weil sich das cyclische Polyolefinharz mit dem Polyesterharz unter Wärme und Druck, wenn der Toner fixiert wird, mischt. Allerdings weist dieser Toner ein Problem von Überladung in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen auf. Dies wird dem Faktum zugesprochen, dass die Toneroberfläche mit einem nicht-polaren cyclischen Polyolefin beschichtet ist, was es schwierig macht, dass die Ladung in dem Toner in die Atmosphäre freigesetzt wird.

[0014] US 4 590 142 A betrifft einen Kapseltoner, umfassend Kernteilchen eines Kernmaterials, das einen Trübungspunkt im Bereich von 30 bis 90 und eine Penetration im Bereich von 2 bis 15 aufweist, und ein Hüllmaterial, das die Kernteilchen beschichtet, wobei der Kapseltoner vorzugsweise gebildet wird durch Dispergieren der Kernpartikel in einer Lösung des Hüllmaterials in einem guten Lösungsmittel für das Hüllmaterial und dann Zugabe eines schlechten Lösungsmittels für das Hüllmaterial, um die Ablagerung des Hüllmaterials auf den Kernpartikeln zu bewirken.

[0015] JP H04- 174 861 A betrifft einen Kapseltoner, bei dem Polybutadien auf der Oberfläche eines Kernmaterials fixiert ist, indem das Kernmaterial, das druckfixierende Komponenten enthält, mit einem aus Polybutadienen bestehenden Hüllmaterial bedeckt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt einen Toner bereit, der diese Probleme löst.

[0017] Spezifisch stellt die vorliegende Erfindung einen Toner bereit, der eine stabile Ladungsleistung in sowohl Hochfeuchtigkeits- als auch Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen, sowie eine exzellente Niedrigtemperaturfixierbarkeit aufweist.

[0018] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der ein Tonerteilchen beinhaltet, das ein Tonerbasisteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens enthält, wobei der prozentuale Gehalt von 1,2-syndiotaktischen Strukturen in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 30 Massen-% ist, und wobei die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 50% ist.

[0019] Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden von der folgenden Beschreibung exemplarischer Ausführungsformen mit Bezug auf die angefügten Zeichnungen ersichtlich.

Figurenliste

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht eines Wärmebehandlungsapparats; und

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht eines Faradaykäfigs.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0020] In der vorliegenden Erfindung bedeuten die Begriffe „zumindest XX und nicht mehr als YY“ und „XX bis YY“, welche numerische Bereiche anzeigen, numerische Bereiche, die die Untergrenzen und Obergrenzen, die die Endpunkte der Bereiche sind, beinhalten.

[0021] „Monomereinheit“ bezieht sich auf die reagierte Form einer Monomersubstanz innerhalb eines Polymers oder Harzes.

[0022] Ein kristallines Harz ist ein Harz, in welchem ein endothermer Peak durch Differentialrasterkalorimetrie (DSC) beobachtet wird.

[0023] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend beschrieben.

[0024] Der Toner der vorliegenden Erfindung ist ein Toner, der ein Tonerteilchen beinhaltet, das ein Tonerbasisteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens enthält, wobei der prozentuale Gehalt von 1,2-syndiotaktischen Strukturen in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 30 Massen-% ist, und wobei die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 50% ist.

[0025] Die vorliegende Erfindung wurde vervollständigt, nachdem entdeckt wurde, dass die Niedrigtemperaturfixierbarkeit verbessert werden konnte und ein Überladen in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen unterdrückt werden konnte, durch Bereitstellen einer Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens.

[0026] Es wird angenommen, dass die vorliegende Erfindung die oben beschriebenen Probleme aufgrund der folgenden Gründe löst.

[0027] Ein effektives Mittel zum Verbessern der Niedrigtemperaturfixierbarkeit ist das Zugeben eines kristallinen Polyesters mit einem Plastifizierungseffekt zu dem Bindemittelharz. Allerdings ist das Problem, dass obwohl die Eigenschaften des kristallinen Polyesters dem Toner eine Scharfschmelzeigenschaft und exzellente Niedrigtemperaturfixierbarkeit geben, die Ladungsstabilität in Hochfeuchtigkeitsumgebungen nicht zufriedenstellend ist.

[0028] Die Ladungsquantität des Toners nimmt in Hochfeuchtigkeitsumgebungen leicht ab, weil der Toner mittels der polaren Gruppen in dem kristallinen Polyestermolekül Feuchtigkeit absorbiert. Dieses Problem ist besonders wahrscheinlich, wenn der kristalline Polyester bei der Toneroberfläche lokalisiert ist.

[0029] Wenn dieses Problem durch Beschichten der Toneroberfläche mit einem nicht-polaren Harz angegangen wird, kann ein Überladen in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen auftreten, weil es keine funktionellen Gruppen gibt, die als Startpunkte zum Freisetzen elektrischer Ladung in die Luft dienen.

[0030] Konsequenterweise wird angenommen, dass es wichtig ist, um Ladungsstabilität in sowohl Hochfeuchtigkeits- als auch Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen zu erzielen, dass eine hydrophobe Verbindung mit polaren funktionellen Gruppen bei der Toneroberfläche vorhanden ist.

[0031] Das Tonerteilchen umfasst ein Tonerbasisteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, die bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens gebildet ist.

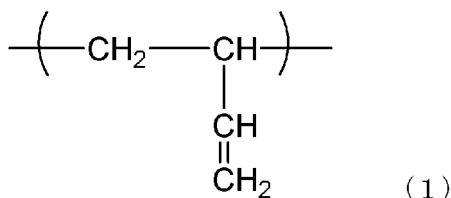
[0032] Es wird angenommen, dass, weil das 1,2-Polybutadienharz einen niedrigen dielektrischen Verlusttangens aufweist, eine geeignete Ladungsmenge von dem 1,2-Polybutadienharz selbst während der Langzeitverwendung in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen freigesetzt wird, was das Tonerteilchen weniger anfällig für Überladung macht.

[0033] Überdies weist das 1,2-Polybutadienharz auch die Eigenschaft auf, dass es sehr hydrophob ist, weil es eine Kohlenwasserstoffkette in dessen Molekül aufweist. Als Konsequenz wird vermutet, dass das Tonerteilchen weniger anfällig dafür ist, um Feuchtigkeit zu absorbieren und an einer Abnahme in der Ladungsquantität selbst in Hochfeuchtigkeitsumgebungen zu leiden, weil es eine Beschichtungsschicht aufweist, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält.

[0034] Der prozentuale Gehalt der Monomereinheit, die durch die nachfolgende Formel (1) dargestellt ist, in dem 1,2-Polybutadienharz ist bevorzugt zumindest 50 Massen-%, oder stärker bevorzugt zumindest 70 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 90 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 98 Massen-%.

[0035] Die Struktur des 1,2-Polybutadienharzes kann eine 1,2-ataktische Struktur von verknüpften Isomeren sein, die sich willkürlich als Stereoisomere unterscheiden, oder eine 1,2-isotaktische Struktur, in welcher die verknüpften Isomere alle gleich sind, oder eine 1,2-syndiotaktische Struktur, in welcher die verknüpften Isomere alternierend zueinander sind. Unter dem Gesichtspunkt der Kristallinität ist der prozentuale Gehalt von 1,2-syndiotaktischen Strukturen in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 30 Massen-%, oder bevorzugt zumindest 50 Massen-%.

[0036] Der prozentuale Gehalt der Monomereinheit, die durch die Formel (1) dargestellt ist, kann mit gewöhnlichen analytischen Verfahren gemessen werden. Zum Beispiel kann eine Technik, wie etwa nuklear-magnetische Resonanz (NMR), verwendet werden.



[0037] Das 1,2-Polybutadienharz kann auch eine Monomereinheit enthalten, die sich von der durch die Formel (1) dargestellten Monomereinheit unterscheidet. Der prozentuale Gehalt der Monomereinheit, die sich von der durch die Formel (1) dargestellten Monomereinheit unterscheidet, ist bevorzugt nicht mehr als 50 Massen-%, oder stärker bevorzugt nicht mehr als 30 Massen-%, oder noch bevorzugter nicht mehr als 10 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt nicht mehr als 2 Massen-% des 1,2-Polybutadienharzes.

[0038] Die Verbindung, die die Monomereinheit bildet, die sich von der durch die Formel (1) dargestellten Monomereinheit unterscheidet, ist eine Verbindung, die mit der Verbindung, die die durch die Formel (1) dargestellte Monomereinheit bildet, reagieren kann, um ein Polymer zu bilden, und ist nicht besonders beschränkt, solange sie die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht vereitelt, aber von dem Gesichtspunkt der Reaktivität ist ein konjugiertes Dien ein gewünschtes Beispiel.

[0039] Beispiele des konjuguierten Diens beinhalten 1,3-Pentandien und 2-Alkylsubstituierte 1,3-Butadiene.

[0040] Beispiele der 2-Alkyl-substituierten 1,3-Butadiene beinhalten 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 2-Ethyl-1,3-butadien, 2-Propyl-1,3-butadien, 2-Isopropyl-1,3-butadien, 2-Butyl-1,3-butadien, 2-Isobutyl-1,3-butadien, 2-Pentyl-1,3-butadien, 2-Isoamyl-1,3-butadien, 2-Hexyl-1,3-butadien, 2-Cyclohexyl-1,3-butadien, 2-Isohexyl-1,3-butadien, 2-Heptyl-1,3-butadien, 2-Isoheptyl-1,3-butadien, 2-Octyl-1,3-butadien und 2-Isooctyl-1,3-butadien.

[0041] Unter dem Gesichtspunkt der Niedrigtemperaturfixierbarkeit ist der Schmelzpunkt des 1,2-Polybutadienharzes bevorzugt zumindest 50°C und nicht mehr als 120°C, oder stärker bevorzugt zumindest 70°C und nicht mehr als 110°C, oder noch stärker bevorzugt zumindest 70°C und nicht mehr als 100°C.

[0042] Der Schmelzpunkt des 1,2-Polybutadienharzes kann gesteuert werden durch Variieren des Molekulargewichts des 1,2-Polybutadienharzes, und der Schmelzpunkt kann durch Erhöhen des Molekulargewichts erhöht werden. Spezifisch kann der Schmelzpunkt des 1,2-Polybutadienharzes innerhalb des zuvor genannten Bereichs eingestellt werden, indem dem 1,2-Polybutadienharz ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von zumindest etwa 100000 und nicht mehr als 600000 gegeben wird.

[0043] Der Schmelzpunkt des 1,2-Polybutadienharzes kann durch Differentialrasterkalorimetrie (DSC) gemessen werden. Spezifische Messverfahren werden nachfolgend beschrieben.

[0044] Unter dem Gesichtspunkt der Ladungsstabilität und des Verhinderns von Überladung in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen ist der dielektrische Verlusttangens des 1,2-Polybutadienharzes bevorzugt zumindest 2,0 und nicht mehr als 5,0, oder stärker bevorzugt zumindest 3,0 und nicht mehr als 5,0.

[0045] Der dielektrische Verlusttangens des 1,2-Polybutadienharzes kann innerhalb dieses Bereichs eingestellt werden durch Verändern der Zusammensetzung des 1,2-Polybutadienharzes.

[0046] Der dielektrische Verlusttangens des 1,2-Polybutadienharzes wird durch die folgenden Verfahren gemessen.

1 g des 1,2-Polybutadienharzes wird eingewogen und 20 kPa an Last wird für 1 Minute angelegt, um eine scheibenförmige Messprobe von 25 mm im Durchmesser und $1,5 \pm 0,5$ mm in der Dicke zu formen.

[0047] Diese Messprobe wurde auf ein ARES (TA Instruments) montiert, das mit einem dielektrischen Verlusttangens-Messjig (Elektrode) von 25 mm im Durchmesser ausgestattet ist, und der dielektrische Verlusttangens ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) wird berechnet von dem komplexen dielektrischen Verlusttangens, wie gemessen bei

einer Frequenz von 1000 Hz mit einem 4284A Präzisions-LCR-Meter (Hewlett-Packard Company) unter einer Last von 250 g/cm² bei 60% RH, 20°C.

[0048] Das Tonerteilchen umfasst eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, die bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens gebildet ist.

[0049] In einer Querschnittsbeobachtung des Tonerteilchens unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist die mittlere Dicke der Beschichtungsschicht bevorzugt zumindest 0,1 µm und nicht mehr als 2,0 µm, oder stärker bevorzugt zumindest 0,1 µm und nicht mehr als 1,0 µm, oder noch stärker bevorzugt zumindest 0,2 µm und nicht mehr als 1,0 µm.

[0050] Wenn die mittlere Dicke der Beschichtungsschicht innerhalb dieses Bereichs ist, ist das Tonerteilchen weniger anfällig dafür, Feuchtigkeit zu absorbieren und die Ladungsquantität ist weniger anfällig dafür, selbst in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen abzunehmen, weil die Komponenten des Tonerbasisteilchens nur wenig exponiert sind.

[0051] Selbst in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen wird überdies das Überladen des Tonerteilchens verhindert, weil eine geeignete Menge an Ladung aufgrund der Anwesenheit von ungesättigten Doppelbindungen, die von dem 1,2-Polybutadienharz abstammen, das in der Beschichtungsschicht enthalten ist, freigesetzt werden.

[0052] Das 1,2-Polybutadienharz ist bevorzugt in einer Menge von zumindest 50 Massen-% enthalten, oder stärker bevorzugt zumindest 80 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 90 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 96 Massen-% von der Beschichtungsschicht.

[0053] Wenn der Gehalt des 1,2-Polybutadienharzes in der Beschichtungsschicht innerhalb dieses Bereichs ist, ist das Tonerteilchen weniger anfällig dafür, während einer Langzeitverwendung in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen an einem Überladen zu leiden. Andererseits ist es in Hochfeuchtigkeitsumgebungen weniger anfällig dafür, Feuchtigkeit zu absorbieren und an einer Abnahme in der Ladungsquantität zu leiden.

[0054] Die Beschichtungsschicht kann auch ein bekanntes Harz enthalten, das sich von dem 1,2-Polybutadienharz unterscheidet, zu einem Ausmaß, dass dies dessen physikalische Eigenschaften nicht beeinträchtigt.

[0055] Bei einer Querschnittsbeobachtung des Tonerteilchens unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), ist die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 50%, oder bevorzugt zumindest 90%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 95%.

[0056] Wenn die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht innerhalb dieses Bereichs ist, wird die Feuchtigkeitsabsorption durch das Tonerteilchen unterdrückt und die Ladungsquantität ist weniger anfällig dafür, in Hochfeuchtigkeitsumgebungen abzunehmen, weil weniger von dem Tonerbasisteilchen exponiert ist. Überdies wird selbst in Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen das Überladen des Tonerteilchens verhindert, weil eine geeignete Menge an Ladung freigesetzt wird, aufgrund der Anwesenheit von ungesättigten Doppelbindungen bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens, die von dem 1,2-Polybutadienharz abstammen.

[0057] Die Verfahren zum Berechnen der mittleren Dicke der Beschichtungsschicht und der Bedeckungsrate durch die Beschichtungsschicht werden nachfolgend beschrieben.

[0058] Das 1,2-Polybutadienharz kann bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens durch ein bekanntes Verfahren beschichtet werden, wie etwa ein externes Zugabeverfahren, Wärmebehandlungsverfahren, Wirbelschichtverfahren oder Nassverfahren.

[0059] In dem Fall eines externen Zugabeverfahrens kann ein Mischapparat verwendet werden, um die 1,2-Polybutadienharzteilchen bei der Oberfläche der Tonerbasisteilchen elektrostatisch zu adsorbieren, wonach die Oberflächen der Tonerbasisteilchen durch mechanische Einwirkung unter Druck gesetzt werden können, um das 1,2-Polybutadienharz zu schmelzen und eine Beschichtungsschicht zu bilden.

[0060] Der Mischapparat kann zum Beispiel ein Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.), Nobilta (Hosokawa Micron Corporation) oder Mechano Fusion System sein.

[0061] In dem Fall eines Wärmebehandlungsverfahrens können die 1,2-Polybutadienharzteilchen elektrostatisch bei der Oberfläche der Tonerbasisteilchen adsorbiert werden und das 1,2-Polybutadienharz kann dann durch Wärmebehandlung geschmolzen werden, um eine Beschichtungsschicht zu bilden.

[0062] In dem Wirbelstromverfahren wird ein Wirbelstrom an Tonerbasisteilchen gebildet, 1,2-Polybutadienharzteilchen oder eine Lösung von 1,2-Polybutadienharz wird in dem Wirbelstrom sprühbeschichtet, und das Lösungsmittel, das in der Lösung enthalten ist, wird getrocknet, um eine Beschichtungsschicht zu bilden. Ein SFP-Serie-Teilchenbeschichtungs-/Granulationsapparat (Powrex Corporation) kann zum Beispiel in dem Wirbelstromverfahren verwendet werden.

[0063] Nassverfahren beinhalten zum Beispiel das Impf (Emulsionspolymerisations)-Verfahren, in welchem eine 1,3-Butadien-Monomerlösung zu einer Dispersion von Tonerbasisteilchen zugegeben wird, und die 1,3-Butadien-Monomerlösung bei der Oberfläche der Basisteilchen polymerisiert wird, um die Beschichtungsschicht zu bilden.

[0064] In dem Emulsionsaggregationsverfahren wird eine Dispersion von 1,2-Polybutadienharzteilchen zu einer Dispersion von Tonerbasisteilchen zugegeben, und die Harzteilchen werden zu der Oberfläche der Tonerbasisteilchen angefügt, um eine Beschichtungsschicht zu bilden. Die resultierenden Tonerteilchen können dann von dem Reaktionssystem durch gewöhnliche Isolierungs- und Reinigungsverfahren, wie etwa Filtration, Waschen mit reinem Wasser und Vakuumtrocknen, isoliert werden.

[0065] Der Gehalt der Beschichtungsschicht ist bevorzugt zumindest 1 Massenteil und nicht mehr als 20 Massenteile, oder stärker bevorzugt zumindest 3 Massenteile und nicht mehr als 10 Massenteile, pro 100 Massenteilen des Tonerbasisteilchens.

[0066] Eine Wärmebehandlung wird bevorzugt mit einer Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, die bei der Oberfläche der Tonerbasisteilchen vorhanden ist, ausgeführt. Wenn solch eine Wärmebehandlung ausgeführt wird, wird die Beschichtungsschicht, die das 1,2-Polybutadienharz enthält, geschmolzen und beschichtet die Oberfläche der Tonerbasisteilchen gleichförmig. Das Tonerbasisteilchen enthält ein Bindemittelharz und ein Wachs.

[0067] Das Bindemittelharz kann von konventionellen bekannten Bindemittelharzen ausgewählt werden, mit dem Ziel von zum Beispiel dem Verbessern der Pigmentdispergierbarkeit in dem Tonerbasisteilchen, und Verbessern der Ladungsleistung und der Blockfestigkeit des Tonerteilchens.

[0068] Unter dem Gesichtspunkt des Verbesserns der Haltbarkeit enthält das Bindemittelharz bevorzugt ein amorphes Polyesterharz als eine Hauptkomponente. Die „Hauptkomponente“ bedeutet hierbei, dass das amorphe Polyesterharz zumindest 50 Massen-% des Bindemittelharzes konstituiert.

[0069] Der Gehalt des amorphen Polyesterharzes in dem Bindemittelharz ist stärker bevorzugt zumindest 60 Massen-%, oder noch bevorzugter zumindest 70 Massen-%, oder noch stärker bevorzugt zumindest 90 Massen-% von dem Bindemittelharz, und am stärksten bevorzugt ist das Bindemittelharz ein amorphes Polyesterharz.

[0070] Abgesehen davon, dass es ein amorphes Polyesterharz als eine Hauptkomponente aufweist, kann das Bindemittelharz auch die Harze oder Polymere verwenden, die hier als Beispiele angegeben werden: Monopolymere von Styrolen oder substituierten Styrolen, wie etwa Polystyrol, Poly-p-chlorstyrol und Polyvinyltoluol; Styrol-Copolymere, wie etwa Styrol-p-Chlorstyrol-Copolymer, Styrol-Vinyltoluol-Copolymer, Styrol-Vinylnaphthalen-Copolymer, Styrol-Acrylester-Copolymer, Styrol-Methacrylester-Copolymer, Styrol- α -Chlor-methylmethacrylat-Copolymer, Styrol-Acrylonitril-Copolymer, Styrol-Vinylmethylether-Copolymer, Styrol-Vinylmethylether-Copolymer, Styrol-Vinylmethylketon-Copolymer und Styrol-Acrylonitril-Inden-Copolymer; und Polyvinylchlorid, Phenolharz, natürliches Harz-modifiziertes Phenolharz, natürliches Harz-modifiziertes Maleinsäureharz, Acrylharz, Methacrylharz, Polyvinylacetat, Siliconharz, Polyurethanharz, Polyamidharz, Furanharz, Epoxidharz, Xyloharz, Polyvinylbutyralharz, Terpenharz, Cumaron-Inden-Harz und Petroleumharz.

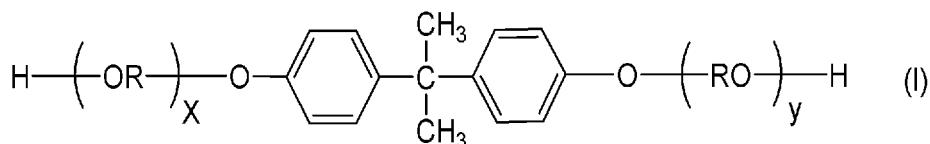
[0071] Beispiele von Monomeren, die beim Herstellen des amorphen Polyesterharzes verwendet werden, beinhalten polyvalente Alkohole (bivalente oder trivale oder höhere Alkohole), polyvalente Carboxylsäuren (bivalente oder trivale oder höhere Carboxylsäuren) oder Säureanhydride oder niedere Alkyester davon.

[0072] Partielles Vernetzen innerhalb des Moleküls des amorphen Polyesterharzes ist effektiv, wenn ein verzweigtes Polymer angefertigt wird, und eine trivalente oder höherpolyvalente Verbindung ist für diesen Zweck bevorzugt.

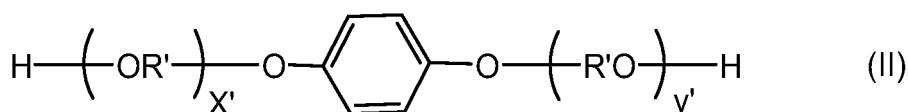
[0073] Konsequenterweise können/kann eine trivalente oder höhere Carboxylsäure oder Säureanhydrid oder niederer Alkylester davon und/oder ein trivalenter oder höherer Alkohol als solch ein Rohmaterialmonomer beinhaltet sein, wenn ein verzweigtes Polymer angefertigt wird.

[0074] Spezifische Beispiele des polyvalenten Alkohols sind wie folgt.

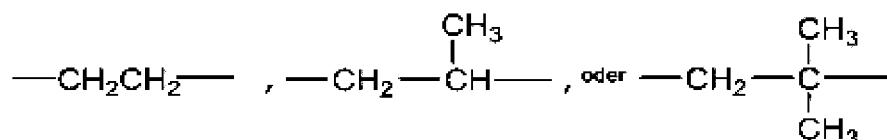
[0075] Beispiele von bivalenten Alkoholen beinhalten Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, hydriertes Bisphenol A, ein Bisphenolderivat, das durch die nachfolgende Formel (I) dargestellt ist, ein hydriertes Produkt von Formel (I), und ein Diol, das durch die nachfolgende Formel (II) dargestellt ist.



(In der Formel ist R eine Ethylen- oder Propylengruppe, jedes aus x und y ist eine ganze Zahl gleich zu oder größer als 0, und das Mittel von x + y ist zumindest 0 und nicht mehr als 10.)



(In der Formel ist R'



jedes aus x' und y' ist eine ganze Zahl gleich zu oder größer als 0, und das Mittel von x' + y' ist zumindest 0 und nicht mehr als 10.)

[0076] Beispiele von trivalenten und höheren Alkoholen beinhalten Sorbitol, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Tripentaerythritol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pantantriol, Glycerol, 2-Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-butatriol, Trimethylethan, Trimethylolpropan und 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol. Von diesen sind Glycerol, Trimethylolpropan und Pentaerythritol bevorzugte Beispiele.

[0077] Ein bivalenter Alkohol oder trivalenter oder höherer Alkohol kann alleine verwendet werden, oder mehrere Arten können zusammen verwendet werden. Spezifische Beispiele der polyvalenten Carboxylsäure sind wie folgt.

[0078] Beispiele von bivalenten Carboxylsäuren beinhalten Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Malonsäure, n-Dodecenybernsteinsäure, Isododecenybernsteinsäure, n-Dodecylbernsteinsäure, Isododecylbernsteinsäure, n-Octenylbernsteinsäure, n-Octylbernsteinsäure, Isooctenylbernsteinsäure, Isooctylbernsteinsäure und Säureanhydride und niedere Alkylester davon. Von diesen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure und n-Dodecenybernsteinsäure bevorzugte Beispiele.

[0079] Beispiele von trivalenten und höheren Carboxylsäuren beinhalten 1,2,4-Benzoltricarboxylsäure, 2,5,7-Naphthalentricarboxylsäure, 1,2,4-Naphthalentricarboxylsäure, 1,2,4-Butantricarboxylsäure,

1,2,5-Hexantricarboxylsäure, 1,3-Dicarboxy-2-methyl-2-methylencarboxypropan, 1,2,4-Cyclohexantricarboxylsäure, Tetra(methylencarboxy)methan, 1,2,7,8-Octantetracarboxylsäure, Pyromellitsäure und Empoltrimersäure. Säureanhydride und niedere Alkylester von diesen können auch verwendet werden.

[0080] Von diesen kann 1,2,4-Benzoltricarboxylsäure (Trimellitsäure) oder dessen Derivat bevorzugt verwendet werden, weil es preisgünstig ist und die Reaktionen einfach gesteuert werden können.

[0081] Eine bivalente Carboxylsäure oder trivalente oder höhere Carboxylsäure kann alleine verwendet werden, oder mehrere Arten können zusammen verwendet werden.

[0082] Eine Ausführungsform des Bindemittelharzes ist ein Hybridharz, das das amorphe Polyesterharz verknüpft zu einem anderen Bindemittelharz umfasst.

[0083] Beispiele beinhalten Hybridharze, die amorphe Polyesterharze verknüpft zu amorphen Vinylharzen umfassen. Solch ein Hybridharz kann hergestellt werden durch Ausführen einer Polymerisationsreaktion mit einem Harz oder mit beiden Harzen in der Anwesenheit eines Polymers, das Monomerkomponenten umfasst, die fähig sind zum Reagieren mit dem amorphen Vinylharz bzw. dem amorphe Polyesterharz.

[0084] Von den Monomeren, die das amorphe Polyesterharz konstituieren, beinhalten Beispiele von Monomeren, die fähig sind zum Reagieren mit Vinylharzen, ungesättigte Dicarboxylsäuren, wie etwa Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure und Itaconsäure, und Anhydride davon. Von den Monomeren, die amorphe Vinylharze konstituieren, beinhalten andererseits Beispiele von Monomeren, die fähig sind zum Reagieren mit amorphen Polyesterharzen, solche mit Carboxyl- oder Hydroxylgruppen, und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester. Unter dem Gesichtspunkt der Ladungsstabilität ist der Säurewert des amorphen Polyesterharzes bevorzugt zumindest 1 mg KOH/g und nicht mehr als 30 mg KOH/g. Wenn er nicht mehr als 30 mg KOH/g ist, kann die Entwicklungseffizienz in Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebungen leicht verbessert werden, insbesondere weil die Ladungsstabilität des Tonerteilchens leicht verbessert wird.

[0085] Ein Niedermolekulargewichtsbindemittelharz A und ein Hochmolekulargewichtsbindemittelharz B können auch gemischt werden und als das Bindemittelharz verwendet werden. Das Gehaltsverhältnis des Bindemittelharzes A und des Bindemittelharzes B (B/A) ist bevorzugt zumindest 10/90 und nicht mehr als 60/40 nach Masse, unter dem Gesichtspunkt einer Niedrigtemperaturfixierbarkeit und eines Heiß-Offset-Widerstands.

[0086] Unter dem Gesichtspunkt von Niedrigtemperaturfixierbarkeit ist der Erweichungspunkt des Bindemittelharzes A bevorzugt zumindest 70°C und weniger als 100°C.

[0087] Unter dem Gesichtspunkt des Heiß-Offset-Widerstands ist der Erweichungspunkt des Bindemittelharzes B bevorzugt zumindest 100°C und nicht mehr als 150°C.

[0088] Beispiele des Wachses beinhalten das Folgende: Kohlenwasserstoffwachse, wie etwa Niedermolekulargewichtspolyethylen, Niedermolekulargewichtspolypropylen, Alkylen-Copolymere, mikrokristallines Wachs, Paraffinwachs und Fischer-Tropsch-Wachs; Kohlenwasserstoffwachsoxide, wie etwa Polyethylenoxid-wachs, und Blockcopolymere davon; Wachse, die primär aus Fettsäureestern bestehen, wie etwa Carnaubawachs; und partiell oder vollständig deoxygenierte Fettsäureester, wie etwa deoxidiertes Carnaubawachs. Andere Beispiele beinhalten das Folgende: gesättigte lineare Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure und Montansäure; ungesättigte Fettsäuren, wie etwa Brassidinsäure, Eleostearinsäure und Parinarinsäure; gesättigte Alkohole, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkohol, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Serylalkohol und Melissyl-alkohol; polyvalente Alkohole, wie etwa Sorbitol; Ester von Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure und Montansäure, mit Alkoholen, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkohol, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Serylalkohol und Mellisylalkohol; Fettsäureamide, wie etwa Linoleamid, Oleamid und Lauramid; gesättigte Fettsäurebisamide, wie etwa Methylenbisstearamid, Ethylenbiscapramid, Ethylenbislauramid und Hexamethylenbisstearamid; ungesättigte Fettsäureamide, wie etwa Ethylenbisoleamid, Hexamethylen-bisoleamid, N,N'-Dioleyladipamid und N,N'-Dioleylsebacamid; aromatische Bisamide, wie etwa m-Xylobisstearamid und N,N'-Distearylisophthalamid; aliphatische Metallsalze, wie etwa Calciumstearat, Calciumlaurat, Zinkstearat und Magnesiumstearat (gewöhnlich als Metallseifen bezeichnet); aliphatische Kohlenwasserstoffwachse, die gepropft sind mit Vinylmonomeren, wie etwa Styrol oder Acrylsäure; partiell veresterte Produkte von Fettsäuren und polyvalenten Alkoholen, wie etwa Behensäuremonoglycerid; und Methylesterverbindungen mit Hydroxylgruppen, erhalten durch Hydrieren von pflanzenbasierten Ölen und Fetten.

[0089] Von diesen ist ein Kohlenwasserstoffwachs, wie etwa ein Paraffinwachs oder Fischer-Tropf-Wachs, oder ein Fettsäureesterwachs, wie etwa Carnaubawachs, zum Verbessern der Niedrigtemperaturfixierbarkeit und des Heiß-Offset-Widerstands bevorzugt. Ein Kohlenwasserstoffwachs ist zum weiteren Verbessern des Heiß-Offset-Widerstands besonders bevorzugt.

[0090] Der Gehalt des Wachses ist bevorzugt zumindest 1 Massenteil und nicht mehr als 20 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes.

[0091] In einer endothermen Kurve, die erhalten ist durch Temperaturanstieg mit einem Differentialrasterkalorimeter, ist die Peaktemperatur (Schmelzpunkt) des maximalen endothermen Peaks des Wachses bevorzugt zumindest 45°C und nicht mehr als 140°C. Dies ist gewünscht, weil sowohl Lagerbarkeit als auch Heiß-Offset-Widerstand des Tonerteilchens erreicht werden können, wenn die maximale endotherme Peaktemperatur des Wachses innerhalb dieses Bereichs ist.

[0092] Das Tonerbasisteilchen kann auch ein Färbemittel enthalten. Das Folgende sind Beispiele von Färbemitteln.

[0093] Beispiele von Schwarzfärbemitteln beinhalten Carbon Black, und Schwarz, das erhalten ist durch Vermischen von Gelb-, Magenta- und Cyanfärbemitteln.

[0094] Ein Pigment kann alleine als das Färbemittel verwendet werden, aber unter dem Gesichtspunkt der Bildqualität mit Vollfarbbildern werden bevorzugt ein Farbstoff und ein Pigment kombiniert, um die Farbklarheit zu verbessern.

[0095] Beispiele von Pigmenten für Magentatoner beinhalten das Folgende: C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57:1, 58, 60, 63, 64, 68, 81:1, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 146, 147, 150, 163, 184, 202, 206, 207, 209, 238, 269 und 282; C.I. Pigment Violet 19; und C.I. Vat Red 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29 und 35.

[0096] Beispiele von Farbstoffen für Magentatoner beinhalten das Folgende: C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109 und 121; C.I. Disperse Red 9; C.I. Solvent Violet 8, 13, 14, 21 und 27; Öl-lösliche Farbstoffe, wie etwa C.I. Disperse Violet 1; C.I. Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39 und 40; und basische Farbstoffe, wie etwa C.I. Basic Violet 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27 und 28.

[0097] Beispiele von Pigmenten für Cyantoner beinhalten das Folgende: C.I. Pigment Blue 2, 3, 15:2, 15:3, 15:4, 16 und 17; C.I. Vat Blue 6; C.I. Acid Blue 45; und Kupferphthalocyanin-Pigmente mit 1 bis 5 Phthaloimidomethylgruppen, die an einem Phthalocyanin-Gerüst substituiert sind.

[0098] Beispiele von Farbstoffen für Cyantoner beinhalten C.I. Solvent Blue 70.

[0099] Beispiele von Pigmenten für Gelbtoner beinhalten das Folgende: C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 151, 154, 155, 168, 174, 175, 176, 180, 181 und 185; und C.I. Vat Yellow 1, 3 und 20.

[0100] Beispiele für Farbstoffe für Gelbtoner beinhalten C.I. Solvent Yellow 162.

[0101] Der Gehalt des Färbemittels ist bevorzugt zumindest 0,1 Massenteile und nicht mehr als 30 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes.

[0102] Das Tonerbasisteilchen kann auch, wie notwendig, ein Ladungssteuerungsmittel enthalten. Ein bekanntes Ladungssteuerungsmittel kann verwendet werden, aber eine Metallverbindung einer aromatischen Carboxylsäure ist besonders bevorzugt, weil sie farblos ist, eine rasche Ladungsgeschwindigkeit des Tonerteilchens bereitstellt und eine fixierte Ladungsquantität stabil beibehalten kann.

[0103] Beispiele von Negativladungstyp-Ladungssteuerungsmittel beinhalten Salicylsäure-Metallverbindungen, Naphthoësäure-Metallverbindungen, Dicarboxylsäure-Metallverbindungen, Polymerverbindungen mit Sulfonsäuren oder Carboxylsäuren in den Seitenketten, Polymerverbindungen mit Sulfonsäuresalzen oder Sulfonsäureestern in den Seitenketten, Polymerverbindungen mit Carboxylsäuresalzen oder Carboxylsäu-

reestern in den Seitenketten und Borverbindungen, Harnstoffverbindungen, Siliciumverbindungen und Calixarene.

[0104] Beispiele von Positivladungstyp-Ladungssteuerungsmittel beinhalten quartäre Ammoniumsalze, Polymerverbindungen mit solchen quartären Ammoniumsalzen in den Seitenketten, und Guanidinverbindungen und Imidazolverbindungen.

[0105] Das Ladungssteuerungsmittel kann entweder intern oder extern zu dem Tonerbasisteilchen zugegeben werden.

[0106] Der Gehalt des Ladungssteuerungsmittels ist bevorzugt zumindest 0,2 Massenteile und nicht mehr als 10 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes.

[0107] Der Toner kann auch, wie notwendig, ein anorganisches Feinteilchen enthalten.

[0108] Das anorganische Feinteilchen kann zu dem Tonerbasisteilchen intern zugegeben werden, oder mit dem Tonerteilchen als ein externes Additiv gemischt werden, um den Toner zu bilden. Ein anorganisches Feinteilchen, wie etwa ein Siliciumdioxidfeinteilchen, Titanoxidfeinteilchen oder Aluminiumoxidfeinteilchen kann als ein externes Additiv verwendet werden. Das anorganische Feinteilchen ist bevorzugt ein Teilchen, das mit einem Hydrophobisierungsmittel, wie etwa einer Silanverbindung, Siliconöl oder einer Mischung von diesen, hydrophobisiert wurde.

[0109] Als ein externes Additiv zum Verbessern der Fließfähigkeit ist ein anorganisches Feinteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von zumindest 50 m²/g und nicht mehr als 400 m²/g bevorzugt. Und als ein externes Additiv zum Verbessern einer stabilen Haltbarkeit ist ein anorganisches Feinteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von zumindest 10 m²/g und nicht mehr als 50 m²/g bevorzugt.

[0110] Das anorganische Feinteilchen mit einer spezifischen Oberfläche innerhalb von jedem der Bereiche kann auch kombiniert werden, um sowohl eine verbesserte Fließfähigkeit als auch eine stabile Haltbarkeit zu erzielen.

[0111] Der Gehalt dieses externen Additivs ist bevorzugt zumindest 0,1 Massenteile und nicht mehr als 10,0 Massenteile pro 100 Massenteilen des Tonerteilchens. Mischen des Tonerteilchens mit dem externen Additiv kann mit einem bekannten Apparat, wie etwa einem Henschel-Mischer, ausgeführt werden.

[0112] Der Toner kann als ein Einkomponenten-Entwickler verwendet werden, aber er wird bevorzugt mit einem magnetischen Träger gemischt und als ein Zweikomponenten-Entwickler verwendet, um die Punktproduzierbarkeit weiter zu verbessern. Ein Zweikomponenten-Entwickler ist auch zum Erhalten von stabilen Bildern über eine lange Zeitperiode bevorzugt.

[0113] Ein allgemein bekannter magnetischer Träger kann verwendet werden, wie etwa ein oberflächenoxidiertes Eisenpulver oder ein nicht-oxidiertes Eisenpulver; ein Metallteilchen, wie etwa Eisen, Lithium, Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Zink, Cobalt, Mangan, Chrom oder Seltene Erden, ein Legierungsteilchen davon, oder Oxidteilchen von diesen; ein magnetischer Körper, wie etwa Ferrit; oder ein magnetischer Körper oder ein magnetischer Körper-dispergierter Harzträger (sogenannter Harzträger), der ein Bindemittelharz enthält, das den magnetischen Körper in einem dispergierten Zustand hält.

[0114] Wenn der Toner mit einem magnetischen Träger gemischt ist und als ein Zweikomponenten-Entwickler verwendet wird, ist der Gehalt des Toners in dem Zweikomponenten-Entwickler bevorzugt zumindest 2 Massen-% und nicht mehr als 15 Massen-%, oder stärker bevorzugt zumindest 4 Massen-% und nicht mehr als 13 Massen-%.

[0115] Das Verfahren zum Herstellen des Tonerbasisteilchens ist nicht besonders beschränkt, solange es ein konventionelles bekanntes Herstellungsverfahren ist, wie etwa ein Emulsionsaggregationsverfahren, Schmelznetzverfahren oder Lösungssuspensionsverfahren, aber das Schmelznetzverfahren ist unter dem Gesichtspunkt der Dispergierbarkeit der Startmaterialien bevorzugt.

[0116] Das heißt, das Tonerbasisteilchen ist bevorzugt eines, das erhalten wurde durch Schmelznetzen einer Tonerzusammensetzung, die ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und dann Pulverisieren des resultierenden gekneteten Materials.

[0117] Die Wachsdispergierbarkeit wird verbessert, wenn das Tonerbasisteilchen mittels eines Schmelzknetsverfahrens hergestellt wird.

[0118] Es wird angenommen, dass die Dispergierbarkeit des Wachses in dem resultierenden Tonerbasisteilchen verbessert wird mit einem Tonerbasisteilchen, das hergestellt wird durch ein Herstellungsverfahren, das einen Schmelzknetschritt beinhaltet, weil die Startmaterialien des Tonerbasisteilchens durch Wärme und Scherkraft während des Schmelzknets sorgsam gemischt werden.

[0119] Als Ergebnis wird das Wachs in dem Tonerbasisteilchen fein dispergiert, was den Heiß-Offset-Widerstand verbessert. Das Ausscheiden des Wachses auf die Toneroberfläche in mechanischen Stressumgebungen und Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebungen wird dadurch unterdrückt, was in exzellenter Haltbarkeit resultiert.

[0120] Das Schmelzknetsverfahren wird nachfolgend unter Verwendung spezifischer Beispiele erklärt, ist aber nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0121] Als Erstes werden in dem Startmaterial-Mischschritt ein Bindemittelharz und ein Wachs zusammen mit einem Färbemittel und anderen Komponenten, wie notwendig, in spezifischen Mengen eingewogen, vermischt und gemischt.

[0122] Der Mischapparat kann ein Doppelkonusmischer, V-Typ-Mischer, Walzenmischer, Supermischer, Henschel-Mischer, Nauta-Mischer, Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) oder dergleichen sein.

[0123] Als Nächstes werden die gemischten Materialien schmelzgeknetet, um die anderen Startmaterialien in dem Bindemittelharz zu dispergieren. Ein Chargeknetapparat, wie etwa ein Druckknete oder ein Banbury-Mischer oder ein kontinuierlicher Knetapparat kann in dem Schmelzknetschritt verwendet werden, aber generell wird ein Einzel- oder Doppelschneckenextruder verwendet, weil er vorteilhaft für die kontinuierliche Produktion ist. Beispiele beinhalten einen KTK Doppelschneckenextruder (Kobe Steel, Ltd.), TEM Doppelschneckenextruder (Toshiba Machine Co., Ltd.), PCM Kneter (Ikegai Ironworks Corp), Doppelschneckenextruder (KCK), Ko-Kneter (Buss AG) und Kneadex (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.).

[0124] Das geknetete Material, das durch Schmelzkneten erhalten ist, kann dann mit zwei Walzen oder dergleichen gewalzt werden, und mit Wasser oder dergleichen in einem Kühlsschritt gekühlt werden.

[0125] Das resultierende geknetete Material wird dann zu einer gewünschten Teilchengröße pulverisiert. In diesem Pulverisierungsschritt kann das Material zunächst mit einem Zerkleinerungsapparat, wie etwa einem Zerkleinerer, einer Hammermühle oder einer Federmühle, grob pulverisiert werden, und wird dann mit einem Pulverisierungsapparat pulverisiert, wie etwa einem Krypton System (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), Super Rotor (Nissin Engineering Inc.) oder Turbo Mill (Turbo Kogyo Co., Ltd.) oder einem Luftstrom-System Pulverisierungsapparat.

[0126] Dies wird dann, wie notwendig, mit einem Sieb- oder Klassierapparat klassiert, wie etwa einem Elbow Jet (Nittetsu Mining Co., Ltd.) unter Verwendung einer inertialen Klassierung, einem Turboplex (Hosokawa Micron Corporation) unter Verwendung von Zentrifugalklassierung, einem TSP Separator (Hosokawa Micron Corporation) oder einem Faculty (Hosokawa Micron Corporation), um ein Tonerbasisteilchen zu erhalten.

[0127] Eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, wird dann durch die oben beschriebenen Verfahren bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens gebildet, um ein Tonerteilchen zu erhalten.

[0128] Das Emulsionsaggregationsverfahren wird hier als ein anderes Herstellungsverfahren erklärt.

[0129] Das Emulsionsaggregationsverfahren involviert zunächst das Anfertigen einer wässrigen Dispersion von Feinteilchen, die aus Konstitutionsmaterialien des Tonerbasisteilchens bestehen, mit einer Teilchengröße, die ausreichend kleiner als die Zielteilchengröße ist, und dann das Aggregieren dieser Feinteilchen in einem wässrigen Medium, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht wird, und Erwärmen, um das Harz zu verschmelzen und ein Tonerbasisteilchen herzustellen.

[0130] Das heißt, in dem Emulsionsaggregationsverfahren wird ein Tonerteilchen, das eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens umfasst, herge-

stellt durch Ausführen eines Dispersionsschritts, in welchem eine Dispersion von Feinteilchen, die aus den Konstituitionsmaterialien des Tonerbasisteilchens besteht, angefertigt wird, eines Aggregationsschritts, in welchem die Feinteilchen, die aus den Konstituitionsmaterialien des Tonerbasisteilchens bestehen, aggregiert werden und die Teilchengröße gesteuert wird, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht wird, eines Schalenanfügungsschritts, in welchem 1,2-Polybutadienharzfeinteilchen zum Bilden einer Schalenphase zu der resultierenden Dispersion von aggregierten Teilchen zugegeben werden, um dadurch die 1,2-Polybutadienharzfeinteilchen zu der Oberfläche der aggregierten Teilchen anzufügen, eines Schmelzschriffts, in welchem die aggregierten Teilchen mit den 1,2-Polybutadienharzfeinteilchen, die zu der Oberfläche davon angefügt sind, verschmolzen werden, und eines Kühlsschritts. Wässrige Dispersionen von Feinteilchen des Bindemittelharzes und des 1,2-Polybutadienharzes (hiernach manchmal kollektiv als Harzfeinteilchen bezeichnet) können durch bekannte Verfahren angefertigt werden. Beispiele beinhalten Phaseninversionsemulgation, in welcher das Harz durch Zugeben eines wässrigen Mediums zu einer Lösung des Harzes, das in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, emulgiert wird, und das Herbeiführen von Emulgation, in welcher das Harz in eine Emulgation durch eine Hochtemperaturwärmebehandlung in einem wässrigen Medium ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels gezwungen wird.

[0131] Spezifisch werden das Bindemittelharz und das 1,2-Polybutadienharz in einem organischen Lösungsmittel gelöst, das diese Harze löst, und ein grenzflächenaktives Mittel oder eine basische Verbindung wird dann zugegeben. Als Nächstes wird Röhren mit einem Homogenisator oder dergleichen ausgeführt, während ein wässriges Medium stufenweise zugegeben wird, um die Harzfeinteilchen auszufällen. Das organische Lösungsmittel wird dann durch Wärme oder Druckabnahme entfernt, um eine wässrige Dispersion der Harzfeinteilchen anzufertigen. Das organische Lösungsmittel, das zum Lösen des Harzes verwendet wird, kann irgendeines sein, das fähig ist zum Lösen des Harzes, aber Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Chloroform oder dergleichen ist aufgrund der Löslichkeit bevorzugt.

[0132] Das grenzflächenaktive Mittel, das während der Emulgation verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt, aber Beispiele beinhalten anionische grenzflächenaktive Mittel, wie etwa Sulfatestersalze, Sulfo-natsalze, Carboxylatsalze, Phosphatester und Seifen; kationische grenzflächenaktive Mittel, wie etwa Aminosalze und quartäre Ammoniumsalze; und nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel, wie etwa Polyethylenglycole, Alkylphenolethylenoxidaddukte und polyvalente Alkohole. Eine Art von grenzflächenaktivem Mittel kann alleine verwendet werden oder zwei oder mehr Arten können kombiniert werden.

[0133] Beispiele der basischen Verbindung, die während der Emulgation verwendet wird, beinhalten anorganische Salze, wie etwa Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Ammoniak; und organische Salze, wie etwa Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylaminoethanol und Diethylaminoethanol. Eine Art von basischer Verbindung kann alleine verwendet werden, oder zwei oder mehr Arten können kombiniert werden.

[0134] Der 50% Teilchendurchmesser (d50) der Harzfeinteilchen basierend auf einer Volumenverteilung ist bevorzugt 0,05 bis 1,0 µm, oder stärker bevorzugt 0,05 bis 0,4 µm. Ein dynamisches Lichtstreuungsteilchengrößenverteilungsmessgerät (Nanotrac UPA-EX150, Nikkiso Co., Ltd.) kann zum Messen des 50% Teilchendurchmessers (d50) basierend auf einer Volumenverteilung verwendet werden.

[0135] Währenddessen kann eine wässrige Dispersion der Wachsfeinteilchen angefertigt werden durch Zugeben des Wachses zu einem wässrigen Medium, das ein grenzflächenaktives Mittel enthält, Erwärmen auf oder über den Schmelzpunkt des Wachses und Dispergieren des Wachses in Teilchenform mit einem Homogenisator (zum Beispiel einem „Clearmix W-Motion“ von M Technique Co., Ltd.) mit einer starken Scherfähigkeit, oder einem Druckausstoß-Typ Disperser (zum Beispiel einem „Gaulin Homogenizer“ von Gaulin Corp.), und dann Kühlen auf unterhalb des Schmelzpunkts.

[0136] Die dispergierte Teilchengröße der Wachsfeinteilchen in der wässrigen Dispersion ist bevorzugt ein 50% Teilchendurchmesser (d50) von 0,03 bis 1,0 µm, oder stärker bevorzugt 0,1 bis 0,5 µm, basierend auf einer Volumenverteilung. In dem Aggregationsschritt wird die wässrige Dispersion der Bindemittelharzfeinteilchen mit der wässrigen Dispersion der Wachsfeinteilchen gemischt, um eine Mischung anzufertigen. Die Feinteilchen, die in der angefertigten Mischung enthalten sind, werden dann aggregiert, um Aggregateilchen der gewünschten Teilchengröße zu bilden. Aggregateilchen, die durch Aggregation der Bindemittelharzfeinteilchen und der Wachsfeinteilchen gebildet sind, werden in diesem Schritt gebildet durch Zugeben und Mischen eines Flockungsmittels und Anwenden von Wärme und/oder mechanischer Kraft, wie benötigt.

[0137] Beispiele des Flockungsmittels beinhalten Metallsalze von einwertigen Metallen, wie etwa Natrium und Kalium; Metallsalze von zweiwertigen Metallen, wie etwa Calcium und Magnesium; und Metallsalze von dreiwertigen Metallen, wie etwa Eisen und Aluminium.

[0138] Das Flockungsmittel wird bevorzugt zugegeben und gemischt bei einer Temperatur bei oder unter der Glasübergangstemperatur der Harzteilchen, die in der Mischung enthalten sind. Die Aggregation schreitet stabil voran, wenn das Mischen unter diesen Temperaturbedingungen ausgeführt wird.

[0139] Das Mischen des Flockungsmittels mit der Mischung kann ausgeführt werden mit einem bekannten Mischartapparat, Homogenisator, Mischer oder dergleichen.

[0140] Der 50% Teilchendurchmesser (d_{50}) basierend auf einer Volumenverteilung der aggregierten Teilchen, die in dem Aggregationsschritt gebildet werden, ist nicht besonders beschränkt, aber wird normalerweise auf zumindest 4,0 μm und nicht mehr als 7,0 μm gesteuert, oder grob auf die gleiche wie die 50% Teilchengröße (d_{50}) basierend auf einer Volumenverteilung des Tonerbasis-teilchens, das zu erhalten ist. Dies kann einfach gesteuert werden durch geeignetes Einstellen der Temperatur und der Rühr- und Mischbedingungen während der Zugabe und dem Mischen des Flockungsmittels. Die Teilchengrößen-verteilung der Tonerbasisteilchen kann mit einem Teilchengrößenverteilungs-analysator unter Verwendung des Coulter-Verfahrens gemessen werden (Coulter Counter Multisizer 3 (eingetragene Marke), Beckman Coulter, Inc.).

[0141] 1,2-Polybutadienharzfeinteilchen zum Bilden der Schalenphase werden dann zu der Dispersion von Aggregatteilchen, die in dem Aggregationsschritt erhalten sind, zugegeben, um dadurch die 1,2-Polybutadienfeinteilchen zu der Oberfläche der Aggregatteilchen anzufügen.

[0142] In dem Schmelzschnitt werden die Aggregatteilchen mit den zu der Oberfläche davon angefügten 1,2-Polybutadienfeinteilchen erwärmt und geschmolzen bei einer Temperatur bei oder über der Glasübergangstemperatur des Harzes, um dadurch die Oberflächen der Aggregatteilchen zu glätten und Harzfeinteilchen mit einer Kern-Schalen-Struktur herzustellen.

[0143] Ein Chelatisierungsmittel, pH-Einsteller, grenzflächenaktives Mittel oder dergleichen kann geeignet zugegeben werden, um zu verhindern, dass die Aggregatteilchen vor dem Schmelzschnitt verschmelzen.

[0144] Beispiele von Chelatisierungsmitteln beinhalten Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) und dessen Na-Salz und andere Alkalimetallsalze, Natriumgluconat, Natriumtartrat, Kaliumcitrat und Natriumcitrat, Nitro-triacetat-(NTA)Salze und viele wasserlösliche Polymere (Polymerelektrolyte), die sowohl COOH- als auch OH-funktionelle Gruppen enthalten.

[0145] Die Erwärmungstemperatur kann irgendeine Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur des Harzes, das in den Aggregatteilchen enthalten ist, und der Temperatur sein, bei welcher sich das Harz thermisch zersetzt. Die Erwärmungs- und Schmelzzeit kann kurz sein, falls die Erwärmungstemperatur hoch ist, aber muss lang sein, falls die Erwärmungstemperatur niedrig ist. Das heißt, die Erwärmungs- und Schmelzzeit kann nicht bedingungslos spezifiziert werden, weil sie von der Erwärmungstemperatur abhängt, aber ist normalerweise 10 Minuten bis 10 Stunden.

[0146] In dem Kühlsschritt wird die Temperatur des wässrigen Mediums, das die Harzteilchen enthält, auf eine Temperatur gekühlt, die niedriger als die Glasübergangstemperatur des Bindemittelharzes ist. Die Kühlgeschwindigkeit ist ungefähr zumindest 0,1°C/min und nicht mehr als 50°C/min.

[0147] Die Harzteilchen, die durch das Ausführen dieser Schritte erhalten sind, werden mit Ionenaustauschwasser gewaschen, mehrmals filtriert, und getrocknet, um ein Tonerteilchen zu erhalten.

[0148] Nachdem das 1,2-Polybutadienharz oder dergleichen zu den Tonerbasisteilchenoberflächen zugegeben wurde, um eine Beschichtungsschicht zu bilden, wird bevorzugt eine Wärmebehandlung ausgeführt, um diese Beschichtungsschicht zu den Tonerbasisteilchenoberflächen zu fixieren. Diese Wärmebehandlung ist bevorzugt eine Behandlung mit heißer Luft, um eine Koaleszenz von Tonerteilchen zu verhindern und eine Gleichförmigkeit der Form zu erzielen.

[0149] Das Verfahren der Wärmebehandlung der Tonerteilchen wird hier durch ein spezifisches Beispiel unter Verwendung des in **Fig. 1** gezeigten Wärmebehandlungsapparats illustriert.

[0150] Tonerteilchen werden durch ein quantitatives Materialzuführmittel 1 quantitativ zugeführt und werden dann durch komprimiertes Gas, das durch ein komprimiertes Gasströmungsregulationsmittel 2 reguliert wird, zu einem Einführrohr 3 geführt, das an der vertikalen Linie des Materialzuführmittels angeordnet ist. Nach Durchströmen des Einführrohrs 3 werden die Tonerteilchen durch ein konisches Projektionselement 4, das im Zentrum des Materialzuführmittels angeordnet ist, einheitlich dispergiert und werden dann durch Versorgungsrohre 5, die radial in acht Richtungen ausstreuen, zu einer Behandlungskammer 6 geführt, wo sie wärmebehandelt werden.

[0151] Zu dieser Zeit wird die Strömung der Tonerteilchen, die zu der Behandlungskammer 6 zugeführt werden, durch ein Regulierungsmittel 9 zum Regulieren des Stroms der Tonerteilchen innerhalb der Behandlungskammer 6 reguliert. Dadurch werden die Tonerteilchen, die zu der Behandlungskammer 6 zugeführt werden, wärmebehandelt und dann gekühlt, während sie innerhalb der Behandlungskammer 6 zirkulieren.

[0152] Die heiße Luft für die Wärmebehandlung der zugeführten Tonerteilchen wird von einem Heißluftzuführmittel 7 zugeführt, durch ein Verteilungselement 12 verteilt, und durch ein Zirkulationselement 13 zum Zirkulieren der heißen Luft innerhalb der Behandlungskammer 6 spiralförmig zirkuliert und eingeführt. Das Zirkulationselement 13 zum Zirkulieren der heißen Luft kann durch mehrere Klingen konfiguriert sein und die Zirkulation der heißen Luft kann gesteuert werden mittels der Anzahl und des Winkels der Klingen (11 zeigt den Heißluftzuführmittel-auslass). Die Temperatur der heißen Luft, die innerhalb der Behandlungskammer 6 zugeführt wird, ist bevorzugt zumindest 100°C und nicht mehr als 300°C, oder stärker bevorzugt zumindest 130°C und nicht mehr als 170°C bei dem Auslass des Heißluftzuführmittels 7. Wenn die Temperatur bei dem Auslass des Heißluftzuführmittels 7 innerhalb dieses Bereichs ist, ist es möglich, die Tonerteilchen einheitlich zu behandeln, während ein Verschmelzen und Koaleszieren von Tonerteilchen aufgrund exzessiven Erwärmens der Tonerteilchen verhindert wird.

[0153] Heiße Luft wird von dem Heißluftzuführmittel 7 zugeführt. Nach der Wärmebehandlung werden die wärmebehandelten Tonerteilchen ferner mittels einer kühlen Luft gekühlt, die von einem Kühlluftzuführmittel 8 zugeführt wird. Die Temperatur der kühlen Luft, die von dem Kühlluftzuführmittel 8 zugeführt wird, ist bevorzugt zumindest -20°C und nicht mehr als 30°C. Wenn die Temperatur der kühlen Luft innerhalb dieses Bereichs ist, können die wärmebehandelten Tonerteilchen effizient gekühlt werden und ein Verschmelzen und Koaleszieren der wärmebehandelten Tonerteilchen kann verhindert werden, ohne das Inhibieren einer einheitlichen Wärmebehandlung der Tonerteilchen. Der absolute Feuchtigkeitsgehalt der kühlen Luft ist bevorzugt zumindest 0,5 g/m³ und nicht mehr als 15,0 g/m³.

[0154] Als Nächstes werden die gekühlten wärmebehandelten Tonerteilchen durch ein Sammelmittel 10 an dem Boden der Behandlungskammer 6 gesammelt. Ein Blasgerät (nicht gezeigt) wird bei dem Ende des Sammelmittels 10 bereitgestellt, um die Teilchen durch Saugen zu transportieren.

[0155] Pulverteilchenzuführöffnungen 14 sind in solch einer Weise bereitgestellt, dass die Zirkulationsrichtung der zugeführten Tonerteilchen die gleiche ist wie die Zirkulationsrichtung der heißen Luft, und das Sammelmittel 10 wird auch in einer tangentialen Richtung zu dem äußeren Umfang der Behandlungskammer 6 bereitgestellt, um die Zirkulationsrichtung der zirkulierten Tonerteilchen beizubehalten. Überdies ist das System so konfiguriert, dass die kühle Luft, die von dem Kühlluftzuführmittel 8 zugeführt wird, horizontal und von einer tangentialen Richtung von dem äußeren Umfang des Geräts zu dem inneren Umfang der Behandlungskammer zugeführt wird. Die Zirkulationsrichtung der Tonerteilchen vor der Wärmebehandlung, die von den Pulverteilchenzuführöffnungen 14 zugeführt werden, die Zirkulationsrichtung der kühlen Luft, die von dem Kühlluftzuführmittel 8 zugeführt wird, und die Zirkulationsrichtung der heißen Luft, die von dem Heißluftzuführmittel 7 zugeführt wird, sind alle die gleiche Richtung. Dies bedeutet, dass keine Turbulenz innerhalb der Behandlungskammer 6 auftritt, der Zirkulationsstrom in der Einheit gestärkt wird, und die Tonerteilchen vor der Wärmebehandlung einer starken Zentrifugalkraft ausgesetzt sind, was die Dispersierbarkeit der Tonerteilchen vor der Wärmebehandlung weiter verbessert und in wärmebehandelten Tonerteilchen mit einer einheitlichen Form und wenigen koaleszierten Teilchen resultiert. Ein geeignet ausgewähltes Additiv, wie etwa ein anorganisches Feinteilchen, kann dann zugegeben werden, wie notwendig, um einen Toner zu erhalten.

[0156] Die mittlere Zirkularität des Toners ist bevorzugt zumindest 0,960 und nicht mehr als 1,000, oder stärker bevorzugt zumindest 0,965 und nicht mehr als 1,000. Die Transfereffizienz des Toners ist verbessert, wenn die mittlere Zirkularität innerhalb des Bereichs ist.

[0157] Die mittlere Zirkularität des Toners kann unter den Mess- und Analysebedingungen für Kalibrationsoperationen unter Verwendung eines „FPIA-3000“ Strömungs-Typ Teilchenbildanalysators (Sysmex Corporation) gemessen werden.

[0158] Die Verfahren zum Messen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften in der vorliegenden Erfindung werden als Nächstes erklärt.

Messung der Glasübergangstemperatur (Tg) des Harzes

[0159] Die Glasübergangstemperatur des Harzes wird gemäß ASTM D 3418-82 unter Verwendung eines „Q2000“ dynamischen Differenzkalorimeters (TA Instruments) gemessen.

[0160] Die Schmelzpunkte von Indium und Zink werden für die Temperaturkorrektur des Gerätedetektionsbauteils verwendet und die Schmelzwärme von Indium wird für die Korrektur der Wärmemenge verwendet.

[0161] Spezifisch werden ungefähr 5 mg des Harzes exakt in einen Aluminiumtiegel eingewogen und ein leerer Aluminiumtiegel wird als Referenz verwendet.

[0162] Die Messung wird innerhalb einer Temperaturbereichs von 30°C bis 180°C bei einer Anstiegsrate von 10°C/Minute ausgeführt. Wenn die Temperatur einmal auf 180°C gestiegen ist, wird sie für 10 Minuten beibehalten, auf 30°C verringert, und dann erneut erhöht. Eine Veränderung in der spezifischen Wärme wird während dieses zweiten Temperaturanstiegs innerhalb des Temperaturbereich von 30°C bis 100°C erhalten. Die Temperatur bei dem Punkt des Schnittpunkts zwischen der dynamischen Wärmekurve und einer Linie für den Mittelpunkt der Basislinien vor und nach dem Erscheinen der Veränderung in der spezifischen Wärme wird als die Glasübergangstemperatur (Tg) des Harzes genommen.

Messung der maximalen endothermen Peaktemperaturen (Schmelzpunkte) des Wachses und des 1,2-Polybutadienharzes

[0163] Die Peaktemperaturen (Schmelzpunkte) von den maximalen endothermen Peaks des Wachses und des 1,2-Polybutadienharzes werden unter den folgenden Bedingungen unter Verwendung eines „Q2000“ Differentialrasterkalorimeters (TA Instruments) gemessen.

Anstiegsrate: 10°C/min

Messstarttemperatur: 20°C

Messendtemperatur: 180°C

[0164] Die Schmelzpunkte von Indium und Zink werden für die Temperaturkorrektur des Gerätedetektionsbauteils verwendet und die Schmelzwärme von Indium wird für die Korrektur der Wärmemenge verwendet.

[0165] Spezifisch werden ungefähr 5 mg der Probe exakt eingewogen, in einen Aluminiumtiegel platziert und einmal gemessen. Ein leerer Aluminiumtiegel wird als Referenz verwendet.

[0166] Wenn es mehrere Peaks gibt, ist der maximalen endothermen Peak in der vorliegenden Erfindung der Peak, bei welcher die endotherme Quantität am größten ist, und die Peaktemperatur dieses maximalen endothermen Peaks wird als der Schmelzpunkt genommen.

Messung des gewichtsgemittelten Molekulargewichts (Mw)

[0167] Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht wird wie folgt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

[0168] Zunächst wird die Probe in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur über eine Dauer von 24 Stunden gelöst. Die resultierende Lösung wird dann mit einem lösungsmittelbeständigen Membranfilter mit einem Poredurchmesser von 0,2 µm (Probenvorbehandlungskartusche, Tosoh Corporation) filtriert, um eine Probenlösung zu erhalten. Die Konzentration der THF-löslichen Komponenten in der Probenlösung wird auf etwa 0,8 Massen-% eingestellt. Die Messung wird unter den folgenden Bedingungen unter Verwendung dieser Probenlösung ausgeführt.

System: HLC8120 GPC (Detektor: RI) (Tosoh Corporation)

Säulen: Shodex KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 (insgesamt 7)

(Showa Denko K.K.)

Eluent: Tetrahydrofuran (THF)
 Strömungsrate: 1,0 mL/min
 Ofentemperatur: 40,0°C
 Probeninjektionsvolumen: 0,10 mL

[0169] Eine Molekulargewichtskalibrationskurve, die unter Verwendung von Standardpolystyrolharz (Handelsname „TSK standard polystyrene F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000, A-500“, Tosoh Corporation) angefertigt wird, wird zur Berechnung des Molekulargewichts der Proben verwendet.

Verfahren zum Messen des gewichtsgemittelten Teilchendurchmessers (D4) von Toner etc.

[0170] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners oder Tonerteilchens (hiernach manchmal kollektiv als der Toner etc. bezeichnet) wird gemessen mit 25000 effektiven Messkanälen unter Verwendung eines „Coulter Counter Multisizer 3“ (eingetragene Marke, Beckman Coulter, Inc.), ein Präzisionsteilchengrößenverteilungs-Messapparat, der ein Poren-elektrisches-Widerstandsverfahren verwendet und mit einem 100 µm-Aperturrohr ausgestattet ist, unter Verwendung der bestimmungsgemäßen Software „Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51“ (Beckman Coulter, Inc.), die dem Gerät beigelegt ist, zum Einstellen der Messbedingungen und Analysieren der Messdaten, und die Messdaten werden analysiert und zum Berechnen des Teilchendurchmessers verwendet.

[0171] Eine Lösung von hochreinem Natriumchlorid, das bei einer Konzentration von ungefähr 1 Massen-% in entionisiertem Wasser gelöst ist, wie etwa „Isoton II“ (Beckman Coulter, Inc.), kann als die Elektrolytlösung zur Messung verwendet werden.

[0172] Die folgenden Einstellungen werden in der bestimmungsgemäßen Software vor der Messung und Analyse vorgenommen.

[0173] Im Fenster „Change Standard Operating Method (SOM)“ der bestimmungsgemäßen Software wird die Gesamtzahl im Kontrollmodus auf 50000 Teilchen, die Anzahl der Messungen auf Eins, und der Kd Wert auf einen Wert eingestellt, der unter Verwendung von „Standard Particles 10,0 µm“ (Beckman Coulter, Inc.) erhalten wird. Der Schwellwert und das Geräuschniveau werden automatisch eingestellt, indem der Schwellwert-/Geräuschniveau-Messknopf gedrückt wird. Die Stromstärke wird auf 1600 µA, der „Gain“ auf 2 und die Elektrolytlösung auf Isoton II eingestellt, und ein Häkchen zum Spülen des Aperturrohrs nach der Messung wird gesetzt.

[0174] Im Fenster „Conversion Setting from Pulse to Particle Diameter“ der bestimmungsgemäßen Software wird das Bin-Intervall auf den logarithmischen Teilchendurchmesser eingestellt, das Teilchendurchmesser-Bin wird auf 256 Teilchendurchmesser-Bin eingestellt, und der Teilchendurchmesserbereich wird auf zumindest 2 µm und nicht mehr als 60 µm eingestellt.

[0175] Die spezifischen Messverfahren sind wie folgt.

(1) Ungefähr 200 ml der wässrigen Elektrolytlösung werden in ein 250 ml Rundboden-Becherglas, beabsichtigt zur Verwendung mit dem Multisizer 3, eingefüllt, in einen Probenstand eingesetzt und mit einem Rührstäbchen entgegen des Uhrzeigersinns bei 24 Umdrehungen/Sek gerührt. Verunreinigung und Luftsblasen in dem Aperturrohr werden mit der „Aperture Flush“-Funktion der bestimmungsgemäß Software entfernt.

(2) Ungefähr 30 ml der wässrigen Elektrolytlösung werden in ein 100 ml Flachboden-Becherglas gegeben, und ungefähr 0,3 ml einer verdünnten Lösung an „Contaminon N“ (eine 10 Massen-%-ige wässrige Lösung eines neutralen pH 7 Detergenses zum Waschen von Präzisionsmessapparaten, umfassend ein nichtionisches grenzflächenaktives Mittel, ein anionisches grenzflächenaktives Mittel und ein organisches Gerüstmittel, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), dreifach mit entionisiertem Wasser verdünnt, wird hierzu als Dispersionsmittel zugegeben.

(3) Eine bestimmte Menge entionisiertes Wasser wird in ein Wasserbad eines Ultraschalldisperser „Ultrasonic Dispersion System Tetora 150“ (Nikkaki Bios Co. Ltd.) mit einer elektrischen Leistung von 120 W, in welchem zwei Oszillatoren mit einer Oszillationsfrequenz von 50 kHz eingebaut sind, sodass die Phasen der Oszillatoren um 180° miteinander versetzt sind, und ungefähr 2 ml Contaminon N werden zu diesem Wassertank zugegeben.

(4) Das Becherglas in (2) wird in eine Becherglashalteröffnung des Ultraschalldispersers platziert und der Ultraschalldisperser wird betrieben. Die Höheposition des Becherglases wird so eingestellt, um den Resonanzzustand der Oberfläche der Elektrolytlösung in dem Becherglas zu maximieren.

(5) Während die Elektrolytlösung in dem Becherglas von (4) mit Ultraschallwellen bestrahlt wird, werden ungefähr 10 mg eines Toners oder dergleichen nach und nach zu der Elektrolytlösung zugegeben und dispergiert. Die Ultraschalldispersionsbehandlung wird für weitere 60 Sekunden fortgeführt. Die Wassertemperatur im Wassertank wird während der Ultraschalldispersion geeignet auf zumindest 10°C und nicht mehr 40°C eingestellt.

(6) Unter Verwendung einer Pipette wird die Elektrolytlösung von (5) mit dem dispergierten Toner und dergleichen tropfenweise zu dem Rundbodenbecherglas von (1), das in dem Probenstand platziert ist, zugegeben, und die Messkonzentration wird auf ungefähr 5% eingestellt. Die Messung wird dann ausgeführt, bis die Anzahl an gemessenen Teilchen 50000 erreicht.

(7) Die Messdaten werden mit der bestimmungsgemäßen Software, die mit dem Instrument bereitgestellt wird, analysiert, und der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) wird berechnet. Wenn durch die bestimmungsgemäße Software Graph/Vol-% eingestellt wird, ist der „Average diameter“ im Fenster „analysis/volumetric statistical value (arithmetic average)“ der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4).

Struktur von Harz (NMR)

[0176] Die Struktur des Harzes (1,2-Polybutadienharz, amorpher Polyester, etc.), das in dem Toner enthalten ist, wird durch nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie gemessen (¹H-NMR).

Messeinheit: JNM-EX400 (JEOL Ltd.)

Messfrequenz: 400 MHz

Pulsbedingung: 5.0 µs

Frequenzbereich: 10500 Hz

Kumulativanzahl: 1024

Messlösungsmittel: DMSO-d6

[0177] Die Probe wurde in einer Menge so viel wie möglich in DMSO-d6 gelöst, und die Messung wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt. Die Struktur und dergleichen der Probe wurde von den chemischen Verschiebungswerten und Protonenverhältnissen des resultierenden Spektrums bestimmt.

Verfahren zum Bestätigen der Beschichtungsschicht unter Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie

[0178] Die Anwesenheit einer Beschichtungsschicht bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigt.

[0179] Der Toner wurde mit Rutheniumtetroxid gefärbt, um eine klaren Kontrast des 1,2-Polybutadienharzes zu erhalten. Das 1,2-Polybutadienharz färbt sich stärker als das Bindemittelharz, welches Carbonylgruppen aufweist. Es wird angenommen, dass die Penetration des Färbematerials in das 1,2-Polybutadienharz stärker als in die organische Komponente innerhalb des Tonerbasisteilchens ist, aufgrund der Interaktionen zwischen dem Rutheniumtetroxid und dem Polyolefinteil des 1,2-Polybutadienharzes.

[0180] Weil die Menge an Rutheniumatomen sich in Abhängigkeit von der Stärke der Färbung unterscheidet, sind viel mehr solcher Atome in dem stark gefärbten Bereich vorhanden, welcher daher in dem beobachteten Bild Schwarz erscheint, weil der Elektronenstrahl nicht hindurchtritt, während der schwächer gefärbte Bereich weiß erscheint, weil der Elektronenstrahl leicht hindurchtritt. Es ist daher zum Beispiel möglich, das 1,2-Polybutadienharz von dem amorphen Polyester zu unterscheiden, und dadurch die Anwesenheit der Beschichtungsschicht bei der Oberfläche der Tonerbasisteilchen zu verifizieren.

[0181] Die spezifischen Prozeduren sind wie folgt.

[0182] Ein Os Film (5 nm) und ein Naphthalenfilm (20 nm) werden auf als Schutzfilme mit einem Osmiumplasmabeschichteter (OPC80T, Filgen, Inc.) gebildet, und in D800 photohärtbarem Harz (JEOL Ltd.) eingebettet. Ein Tonerteilchen-querschnitt 60 nm in der Dicke wurde dann mit einem Ultraschallultramicrotom (UC7, Leica Microsystems) bei einer Schneidrate von 1 mm/s angefertigt.

[0183] Der resultierende Querschnitt wurde für 15 Minuten in RuO₄-Gas, 500 Pa Atmosphäre, mit einer elektronischen Vakuumfärbeeinheit (VSC4R1H, Filgen, Inc.) gefärbt und einer STEM Beobachtung mit einem TEM (JEM2800, JEOL Ltd.) unterworfen.

[0184] Bilder wurden mit einer STEM Probengröße von 1 nm und einer Bildgröße von 1024 x 1024 Pixeln erhalten. Die resultierenden Bilder wurden mit einer Bildprozessierungssoftware (Image-Pro Plus, Media Cybernetics, Inc.) binarisiert (Schwellwert 120/255 Abstufung).

[0185] Zusätzlich wurde die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch der Beschichtungsschicht gemäß der folgenden Formel für 100 Tonerteilchen in den Querschnitttonerteilchenbildern, die durch STEM Beobachtung erhalten wurden, berechnet, und das Mittel wurde berechnet.

Beschichtungsgchicht-Bedeckungsrate(%)=(Länge der Grenzfläche zwischen Tonerbasisteilchen und Beschichtungsschicht mit einer Dicke von zumindest 0,1 μm) / (Länge der Umfangs des Tonerbasisteilchens) $\times 100$

[0186] Die Dicke der Beschichtungsschicht wurde auch von den Querschnitttonerteilchenbildern, die durch STEM Beobachtung erhalten wurden, gemessen. Diese Dicke ist die Dicke der Beschichtungsschicht von der Oberfläche des Tonerbasisteilchens zu der Oberfläche des Tonerteilchens. Die Dicke der Beschichtungsschicht wurde bei irgendwelchen 10 Punkten auf jedem Tonerteilchenquerschnitt für 100 Tonerteilchen gemessen, und das Mittel wurde als die mittlere Dicke der Beschichtungsschicht genommen.

[0187] Es ist daher möglich, die Anwesenheit einer Beschichtungsschicht bei der Oberfläche der Tonerbasisteilchen basierend auf den Querschnitttonerteilchenbildern, die durch TEM erhalten sind, zu bestätigen.

[0188] Die Färbung eines kristallinen Polyesters ist schwächer als die des 1,2-Polybutadieneharzes, weil er keine Polyolefinkomponente aufweist. Konsequenterweise, wenn ein kristalliner Polyester in dem Toner enthalten ist, kann der kristalline Polyester vom 1,2-Polybutadieneharz basierend auf Kontrastdifferenzen unterschieden werden.

Verfahren zum Messen des Erweichungspunkts (Tm)

[0189] Der Erweichungspunkt des Harzes und dergleichen wird unter Verwendung eines Konstant-Last Extrusions-Typ Kapillar-Rheometer (Flow Tester CFT-500D Flow Characteristics Evaluation Device, Shimadzu Corporation) gemäß der angefügten Betriebsanleitung gemessen.

[0190] Mit diesem Gerät wird die Temperatur einer in einen Zylinder eingefüllten Messprobe erhöht, um die Probe zu schmelzen, während eine konstante Last mit einem Kolben von oben auf die Messprobe angewandt wird, die geschmolzene Messprobe wird von einer Düse am Boden des Zylinders extrudiert, und eine Strömungskurve kann dann erhalten werden, die das Verhältnis zwischen der Temperatur und dem Kolbenhub während dieser Messung zeigt.

[0191] In der vorliegenden Erfindung ist der Erweichungspunkt die „Melting Temperature by the 1/2 Method“, wie in der mit dem Gerät Flow Tester CFT-500D Flow Characteristics Evaluation Device bereitgestellten Betriebsanleitung beschrieben.

[0192] Die Schmelztemperatur durch das 1/2-Verfahren wurde wie folgt berechnet.

[0193] Zunächst wird 1/2 der Differenz zwischen dem Kolbenhub bei der Vervollständigung des Ausflusses (Smax) und dem Kolbenhub zu Beginn des Ausflusses (Smin) berechnet und als X angegeben (X = (Smax - Smin)/2). Die Temperatur in der Strömungskurve, bei welcher der Kolbenhub die Summe aus X und Smin ist, wird als der Schmelzpunkt durch das 1/2-Verfahren angegeben.

[0194] Für die Messprobe werden etwa 1,0 g des Harzes für ungefähr 60 Sekunden bei ungefähr 10 MPa in einer 25°C Umgebung mit einem Tablettenkompressions-formgeräts (z.B. NT-100H, NPa System Co., Ltd.) kompressionsgeformt, um einen Zylinder mit einem Durchmesser von ungefähr 8 mm zu erhalten.

Die CFT-500D Messbedingungen sind wie folgt.

Testmodus: Erwärmungsverfahren

Starttemperatur: 50°C

Erreichte Temperatur: 200°C
 Messintervall: 1,0°C
 Anstiegsrate: 4,0°C/Minute
 Kolbenquerschnittsfläche: 1000 cm²
 Testlast (Kolbenlast): 10,0 kgf (0,9807 MPa)
 Vorwärmzeit: 300 Sekunden
 Durchmesser der Düsenöffnung: 1,0 mm
 Düsenlänge: 1,0 mm

Beispiele

[0195] Die vorliegende Erfindung wird ferner im Detail nachfolgend unter Verwendung von Beispielen erklärt. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt. Wenn nicht anders spezifiziert, sind die Teile und Prozentwerte in den Beispielen nachfolgend auf einer Massenbasis.

Herstellungsbeispiel von Bindemittelharz A

- Polyoxypropylen(2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan: 71,9 Teile (0,20 mol; 100,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalentem Alkohol)
- Terephthalsäure: 26,8 Teile (0,16 mol; 96,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalenter Carboxylsäure)
- Titaniumtetrabutoxid: 0,5 Teile

Diese Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das mit einem Kühlrohr, einem Rührer, einem Stickstoffeinführrohr und einem Thermoelement ausgestattet ist.

[0196] Das Reaktionsgefäß wurde dann mit Stickstoffgas geflutet, die Temperatur wurde stufenweise unter Rühren erhöht und die Mischung wurde für 4 Stunden unter Rühren bei 200°C reagiert.

[0197] Der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wurde auf 8,3 kPa verringert, für 1 Stunde beibehalten und dann auf atmosphärischen Druck zurückgeführt (erster Reaktionsschritt).

- Trimellitsäureanhydrid: 1,3 Teile (0,01 mol; 4,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalenter Carboxylsäure)

[0198] Dieses Material wurde dann zugegeben, der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wurde auf 8,3 kPa verringert und die Mischung wurde für 1 Stunde mit der bei 180°C beibehaltenen Temperatur reagiert (zweiter Reaktionsschritt), um ein Bindemittelharz A mit einem Erweichungspunkt (Tm) von 94°C und einer Glasübergangstemperatur (Tg) von 57°C zu erhalten (amorphes Polyesterharz A).

Herstellungsbeispiel von Bindemittelharz B

- Polyoxypropylen(2.2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan: 71,8 Teile (0,20 mol; 100,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalentem Alkohol)
- Terephthalsäure: 15,0 Teile (0,09 mol; 55,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalenter Carboxylsäure)
- Adipinsäure: 6,0 Teile (0,04 mol; 25,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalenter Carboxylsäure)
- Titaniumtetrabutoxid: 0,5 Teile

[0199] Diese Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das mit einem Kühlrohr, einem Rührer, einem Stickstoffeinführrohr und einem Thermoelement ausgestattet ist.

[0200] Das Reaktionsgefäß wurde dann mit Stickstoffgas geflutet, die Temperatur wurde stufenweise unter Rühren erhöht und die Mischung wurde für 2 Stunden unter Rühren bei 200°C reagiert.

[0201] Der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wurde auf 8,3 kPa verringert, für 1 Stunde beibehalten und dann auf atmosphärischen Druck zurückgeführt (erster Reaktionsschritt).

- Trimellitsäureanhydrid: 6,4 Teile (0,03 mol; 20,0 Mol-% von den gesamten Molen an polyvalenter Carboxylsäure)

Dieses Material wurde dann zugegeben, der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wurde auf 8,3 kPa verringert und die Mischung wurde für 15 Stunden mit der bei 160°C beibehaltenen Temperatur reagiert (zweiter Reaktionsschritt), um ein Bindemittelharz B mit einem Erweichungspunkt (Tm) von 132°C und einer Glasübergangstemperatur (Tg) von 61°C zu erhalten (amorphes Polyesterharz B).

Herstellungsbeispiel von Bindemittelharz C

[0202] 50 Teile Xylol wurden in einen Autoklaven eingefüllt, Stickstoff wurde substituiert und die Temperatur wurde auf 185°C unter Röhren in einem versiegelten Zustand erhöht.

[0203] Eine gemischte Lösung von 95 Teilen Styrol, 5 Teilen n-Butylacrylat, 5 Teilen Di-t-butylperoxid und 20 Teilen Xylol wurden tropfenweise kontinuierlich für 3 Stunden zugegeben und mit der internen Temperatur des Autoklaven, gesteuert auf 185°C, polymerisiert.

[0204] Dies wurde bei der gleichen Temperatur für 1 Stunde beibehalten, um die Polymerisation zu vervollständigen, und das Lösungsmittel wurde entfernt, um ein Styrol-Acrylicsäureesterharz C zu erhalten.

[0205] Das resultierende Bindemittelharz C (Styrol-Acrylicsäureesterharz C) hatte ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (Mw) von 3500, einen Erweichungspunkt (Tm) von 96°C und eine Glasübergangstemperatur (Tg) von 58°C.

Herstellungsbeispiel von 1,2-Polybutadienharz D1

[0206] Ein 2-Liter Zweihals-Auberginenkolben wurde mit Stickstoff bei Raumtemperatur geflutet, 600 Teile eines gemischten Cyclohexan/n-Heptanlösungsmittels (Massenverhältnis: 80/20), 100 Teile 1,3-Butadien, 2 Teile einer Toluol-lösung von Methylalumininoxan und 2 Teile einer Toluollösung von Cobaltbis[tris(4-methylphenylphosphin)]dichlorid wurden zugegeben, und Polymerisation wurde für 1 Stunde bei 40°C unter Röhren ausgeführt. Das molare Verhältnis von Co-Atomen/1,3-Butadien war 1/63000 und das atomare Verhältnis von Al/Co war 38/1.

[0207] Die Reaktion wurde durch Zugeben von 20 Teilen Ethanol zu dem 2-Liter Zweihals-Auberginenkolben gestoppt. 2,6-Di-t-butyl-p-cresol wurde dann in einer Menge von 0,3 Teilen pro 100 Teilen des resultierenden Polymers zugegeben, die Mischung wurde auf einer heißen Platte erwärmt und das Lösungsmittel wurde durch Erwärmen auf einer heißen Platte entfernt, um ein 1,2-Polybutadienharz D1 zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von 1,2-Polybutadienharz D2

[0208] Ein 2-Liter Zweihals-Auberginenkolben wurde mit Stickstoff bei Raumtemperatur geflutet, 600 Teile eines gemischten Cyclohexan/n-Heptanlösungsmittels (Massenverhältnis: 80/20), 98 Teile 1,3-Butadien, 2 Teile 2-Pentyl-1,3-butadien, 2 Teile einer Toluollösung von Methylalumininoxan und 2 Teile einer Toluollösung von Cobalt-bis[tris(4-methylphenylphosphin)]dichlorid wurden zugegeben, und Polymerisation wurde für 1 Stunde bei 40°C unter Röhren ausgeführt. Das molare Verhältnis von Co-Atomen/1,3-Butadien war 1/63000 und das atomare Verhältnis von Al/Co war 38/1.

[0209] Die Reaktion wurde durch Zugeben von 20 Teilen Ethanol zu dem 2-Liter Zweihals-Auberginenkolben gestoppt. 2,6-Di-t-butyl-p-cresol wurde dann in der Menge von 0,3 Teilen pro 100 Teilen des resultierenden Polymers zugegeben und das Lösungsmittel wurde durch Erwärmen auf einer heißen Platte entfernt, um ein 1,2-Polybutadienharz D2 zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von 1,2-Polybutadienharzen D3 bis D9

[0210] 1,2-Polybutadienharze D3 bis D9 wurden durch die gleichen Operationen wie in dem Herstellungsbeispiel von dem 1,2-Polybutadienharz D2 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Zugabemenge von 1,3-Butadien verändert wurde und das 2-Pentyl-1,3-butadien mit 1,3-Pentadien oder 2-Methyl-1,3-butadien in den in Tabelle 1 gezeigten Mengen ersetzt wurde.

[Tabelle 1]

1, 2-Poly- buta- dien- harz	1, 3-Buta- dien (Teile)	2-Pen- tyl-1, 3-but- adien (Teile)	1, 3-Pen- tadien (Teile)	2-Methy- l-1, 3-but- adien (Teile)	Gehaltsverhäl- nis (Mas- sen-%) an Monomerein- heit dargestellt durch Formel (1)	Gehaltsver- hältnis (Mas- sen-%) an syndiotakti- schen Struk- turen	Dielektri- scher Ver- lusttan- gens	Schmelz- punkt (°C)
D1	100	0	0	0	100	50	4,5	90
D2	98	2	0	0	98	50	4,5	70
D3	98	0	2	0	98	50	3,5	110
D4	96	0	4	0	96	50	3,0	120
D5	94	0	6	0	94	50	4,0	50
D6	94	0	0	6	94	50	2,0	50
D7	90	0	10	0	90	50	5,0	50
D8	70	0	30	0	70	50	1,0	50
D9	50	0	50	0	50	30	8,0	50

Herstellungsbeispiel von Toner 1: Schmelznetzverfahren, beinhaltend einen Wärmebehandlungsschritt

- Bindemittelharz A 75,0 Teile
- Bindemittelharz B 25,0 Teile
- Fischer-Tropsch-Wachs (maximale endotherme Peaktemperatur (Schmelzpunkt): 90°C) 5,0 Teile
- C.I. Pigment Blue 15:3 5,0 Teile

[0211] Diese Materialien wurden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 s^{-1} für eine Rotationszeit von 5 Minuten mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) gemischt und dann mit einem Doppelschneckenkneter (PCM-30, Ikegai Ironworks Corp), eingestellt auf 150°C, geknetet.

[0212] Das geknetete Produkt wurde gekühlt und auf 1 mm oder weniger mit einer Hammermühle zerkleinert, um ein zerkleinertes Produkt zu erhalten.

[0213] Das resultierende zerkleinerte Produkt wurde mit einem mechanischen Pulverisierer (T-250, Turbo Kogyo Co., Ltd.) pulverisiert. Dies wurde dann mit einem Faculty F-300 (Hosokawa Micron Corporation) klassiert, um ein Tonerbasisteilchen 1 zu erhalten. Die Operationsbedingungen waren eine Klassierrotorgeschwindigkeit von 130 s^{-1} , eine Dispersionsrotorgeschwindigkeit von 120 s^{-1} .

[0214] 5,0 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D1 wurden zu 100 Teilen des resultierenden Tonerbasisteilchens 1 zugegeben und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s^{-1} für eine Rotationszeit von 10 Minuten mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) gemischt.

[0215] Das resultierende Tonerteilchen wurde mit dem in **Fig. 1** gezeigten Wärmebehandlungsapparat wärmebehandelt, um ein wärmebehandeltes Tonerteilchen 1 zu erhalten. Die Operationsbedingungen des Wärmebehandlungs-apparats waren wie folgt:

Zufuhr: 5 kg/Stunde, Heißlufttemperatur: 150°C, Heißluftströmung: 6 m³/min, KühlLufttemperatur: 5°C, KühlLuftströmung: 4 m³/min, absoluter Feuchtigkeitsgehalt der kühlen Luft: 3 g/m³, Blasluftvolumen: 20 m³/min, Injektionsluftstrom: 1 m³/min.

[0216] 1,0 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 25 m²/g, das mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt war, und 0,8 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 100 m²/g, das mit 10 Massen-%

Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelt war, wurden zu 100 Teilen des resultierenden wärmebehandelten Tonerteilchens 1 zugegeben. Dies wurde dann mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s^{-1} für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt, um einen Toner 1 zu erhalten.

[0217] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 1 war $6,4\text{ }\mu\text{m}$. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 1 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasis-teilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 2: Schmelznetverfahren

[0218] 4,9 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D2 und 0,1 Teile des Bindemittelharzes C wurden zu 100 Teilen des Tonerbasisteilchens 1 zugegeben, und dies wurde in einen Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) eingefüllt und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 160 s^{-1} für eine Rotationszeit von 5 Minuten gemischt, um ein Tonerteilchen 2 zu erhalten.

[0219] 1,0 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von $25\text{ m}^2/\text{g}$, das mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt war, und 0,8 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von $100\text{ m}^2/\text{g}$, das mit 10 Massen-% Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelt war, wurden zu 100 Teilen des resultierenden Tonerteilchens 2 zugegeben. Dies wurde dann mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s^{-1} für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt, um einen Toner 2 zu erhalten.

[0220] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 2 war $5,9\text{ }\mu\text{m}$. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 2 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasis-teilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 3: Schmelznetverfahren

[0221] Ein Toner 3 wurde wie in dem Herstellungsbeispiel von Toner 2 erhalten, mit der Ausnahme, dass 4,8 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D3 und 0,2 Teile des Bindemittelharzes C zu 100 Teilen des Tonerbasis-teilchens 1 zugegeben wurden.

[0222] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 3 war $6,8\text{ }\mu\text{m}$. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 3 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 4: Schmelznetverfahren

[0223] Ein Toner 4 wurde wie in dem Herstellungsbeispiel von Toner 2 erhalten, mit der Ausnahme, dass 3,8 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D4 und 0,2 Teile des Bindemittelharzes C zu 100 Teilen des Tonerbasis-teilchens 1 zugegeben wurden.

[0224] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 4 war $6,1\text{ }\mu\text{m}$. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 4 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasis-teilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 5: Schmelznetverfahren

[0225] Ein Toner 5 wurde wie in dem Herstellungsbeispiel von Toner 2 erhalten, mit der Ausnahme, dass 2,8 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D5 und 0,2 Teile des Bindemittelharzes C zu 100 Teilen des Tonerbasis-teilchens 1 zugegeben wurden, in einen Nobilta (Hosokawa Micron Corporation) eingefüllt wurde und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 s^{-1} für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt wurde.

[0226] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 5 war 6,7 µm. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 5 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasis-teilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 6: Schmelznetverfahren

Anfertigung von 1,2-Polybutadienharz-Dispersion

[0227] 93,3 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D6 und 6,7 Teile des Bindemittelharzes C wurden in einem gemischten Lösungsmittel von 200 Teilen Toluol und 100 Teilen Isopropanolalkohol gelöst, um eine Harzlösung zu erhalten.

[0228] Die angefertigte 1,2-Polybutadienharz-D6-Lösung wurde in einem Primix Corporation T.K. Homomixer bei Raumtemperatur gerührt, als 14 Teile einer 10%-igen wässrigen Ammoniaklösung tropfenweise für 5 Minuten zugegeben wurden, und für 10 Minuten gemischt.

[0229] 900 Teile Ionenaustauschwasser wurden dann tropfenweise bei einer Rate von 7 Teilen pro Minute zugegeben und die Phase wurde invertiert, um eine Emulsion zu erhalten. 800 Teile der resultierenden Emulsion und 700 Teile Ionenaustauschwasser wurden dann unmittelbar in einem 2-Liter Auberginen-Kolben platziert, und in einem Verdampfer platziert, der mit einer Vakuumsteuereinheit mit einem intervenierenden Auffüllkolben ausgestattet ist.

[0230] Der Auberginen-Kolben wurde während des Entfernens des organischen Lösungsmittels rotiert, während aufgepasst wurde, dass ein Siedeverzug vermieden wird, wonach der Auberginen-Kolben mit Eis gekühlt wurde, um eine Dispersion zu erhalten. Ionenaustauschwasser wurde zugegeben, um die Feststoffkonzentration auf 20% einzustellen und eine 1,2-Polybutadienharz-D6-Dispersion zu erhalten.

[0231] 100 Teile des Tonerbasisteilchens 1 wurden bei einer Zuführlufttemperatur von 80°C in dem Wirbelstrom eines SFP-01 Teilchenbeschichtungsapparats (Powrex Corporation) zirkuliert. Als Nächstes wurden 15,0 Teile der 1,2-Polybutadienharz-D6-Dispersion in den Wirbelstrom des SFP-01 Teilchenbeschichtungsapparats (Powrex Corporation) für 60 Minuten bei einer Sprührate von 0,4 Teilen/min gesprührt, um ein Tonerteilchen 6 zu erhalten.

[0232] 1,0 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 25 m²/g, das mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt war, und 0,8 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 100 m²/g, das mit 10 Massen-% Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelt war, wurden zu 100 Teilen des resultierenden Tonerteilchens 6 zugegeben. Dies wurde dann mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt, um einen Toner 6 zu erhalten.

[0233] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 6 war 6,2 µm. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 6 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasis-teilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 7: Emulsionsaggregationsverfahren Anfertigung von 1,2-Polybutadienharz-Dispersion

[0234] 93,3 Teile des 1,2-Polybutadienharzes D7 und 6,7 Teile des Bindemittelharzes C wurden in einem gemischten Lösungsmittel von 200 Teilen Toluol und 100 Teilen Isopropanolalkohol gelöst, um eine 1,2-Polybutadienharz-D7-Lösung zu erhalten.

[0235] Die angefertigte 1,2-Polybutadienharz-D7-Lösung wurde in einem Primix Corporation T.K. Homomixer bei Raumtemperatur gerührt, als 14 Teile einer 10%-igen wässrigen Ammoniaklösung tropfenweise für 5 Minuten zugegeben wurden, und für 10 Minuten gemischt.

[0236] 900 Teile Ionenaustauschwasser wurden dann tropfenweise bei einer Rate von 7 Teilen pro Minute zugegeben und die Phase wurde invertiert, um eine Emulsion zu erhalten. 800 Teile der resultierenden Emul-

sion und 700 Teile Ionenaustauschwasser wurden dann unmittelbar in einem 2-Liter Auberginen-Kolben platziert, und in einem Verdampfer platziert, der mit einer Vakuumsteuereinheit mit einem intervenierenden Auffüllkolben ausgestattet ist.

[0237] Der Auberginen-Kolben wurde während des Entfernens des organischen Lösungsmittels rotiert, während aufgepasst wurde, dass ein Siedeverzug vermieden wird, wonach der Auberginen-Kolben mit Eis gekühlt wurde, um eine Dispersion zu erhalten. Ionenaustauschwasser wurde zugegeben, um die Feststoffkonzentration auf 20% einzustellen und eine 1,2-Polybutadienharz-D7-Dispersion zu erhalten.

Anfertigung von Bindemittelharz-Dispersion

[0238] Das Bindemittelharz A und das Bindemittelharz B wurden jeweils mit Ammoniak auf einen pH von 8,5 bei einem Zusammensetzungsverhältnis von 80 Massen-% Ionenaustauschwasser, 20 Massen-% Bindemittelharz eingestellt, und ein Cavitron wurde mit einer Wärmebedingung von 100°C betrieben. Eine Bindemittelharz-A-Dispersion und eine Bindemittelharz-B-Dispersion wurden dadurch erhalten (Feststoffkonzentration: 20%).

Anfertigung einer Färbemittel-Dispersion

- C.I. Pigment Blue 15:3 1000 Teile
- Anionisches grenzflächenaktives Mittel 150 Teile
- Ionenaustauschwasser 9000 Teile

[0239] Diese wurden gemischt und das Färbemittel wurde mit einem Hochdruckeinschlag-Typ Disperser dispergiert.

[0240] Der 50% Teilchendurchmesser (d50) basierend auf einer Volumenverteilung der Färbemittelteilchen in der resultierenden Färbemittel-Dispersion war 0,16 µm und die Färbemittelkonzentration war 23%.

Anfertigung von Wachs-Dispersion

- Fischer-Tropsch Wachs (maximale endotherme Peaktemperatur (Schmelzpunkt): 90°C) 45 Teile
- Anionisches grenzflächenaktives Mittel 5 Teile
- Ionenaustauschwasser 150 Teile

[0241] Diese wurden auf 95°C erwärmt und mit einem Homogenisator dispergiert und dann mit einem Druckaustausch-Typ Gaulin Homogenisator dispergiert, um eine Wachs-Dispersion (Wachskonzentration: 20%) anzufertigen, in welcher der 50% Teilchendurchmesser (d50) basierend auf einer Volumenverteilung 210 nm war.

- Bindemittelharz-A-Dispersion 375,0 Teile
- Bindemittelharz-B-Dispersion 125,0 Teile

[0242] Diese wurden gemischt und mit einem Homogenisator in einem runden Edelstahlkolben dispergiert. 0,15 Teile Aluminiumpolychlorid wurden dann dazugegeben und die Dispersion wurde mit einem Ultra-Turrax fortgeführt. Das Folgende wurde dann zugegeben.

- Färbemittel-Dispersion 20,5 Teile
- Wachs-Dispersion 25,0 Teile

[0243] Weitere 0,05 Teile Aluminiumpolychlorid wurden dann zugegeben und die Dispersion mit dem Ultra-Turrax wurde fortgeführt.

[0244] Ein Rührer und Mantelheizer wurden installiert und die Rotation des Rührers wurde so eingestellt, um die Aufschlämmung sorgsam zu agitieren, während die Temperatur auf 60°C erhöht wurde, und bei 60°C für 15 Minuten beibehalten wurde.

[0245] Die Temperatur wurde dann bei einer Rate von 0,05°C/min erhöht, während die Teilchengröße alle 10 Minuten mit einem Coulter Counter Multisizer 3 (Apertur: 50 µm, eingetragene Marke, Beckman Coulter, Inc.) gemessen wurde.

[0246] Sowie der 50% Teilchendurchmesser basierend auf einer Volumenverteilung (d50) 5,0 µm erreicht hatte, wurden 15,0 Teile der 1,2-Polybutadienharz-D7-Dispersion (zusätzliches Harz) über eine Dauer von 3 Minuten zugegeben. Nach der Zugabe wurde dies für 30 Minuten beibehalten, wonach der pH mit einer wässrigen 5%-igen Natriumhydroxidlösung auf 9,0 erhöht wurde.

[0247] Die Temperatur wurde dann auf 96°C bei einer Rate von 1°C/min mit dem alle 5°C auf 9,0 eingestellten pH erhöht, und bei 96°C beibehalten.

[0248] Die Teilchenformen und Oberflächeneigenschaften wurde alle 30 Minuten mit einem optischen Mikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM) beobachtet und nachdem eine Sphäronisation nach 5 Stunden beobachtet wurde, wurde die Temperatur dann auf 20°C bei 1°C/min verringert, um die Tonerteilchen zu fixieren.

[0249] Das Produkt wurde dann filtriert, sorgfältig mit Ionenaustauschwasser gewaschen und mit einem Vakuumtrockner getrocknet, um ein Tonerteilchen 7 zu erhalten.

[0250] 1,0 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 25 m²/g, das mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt war, und 0,8 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 100 m²/g, das mit 10 Massen-% Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelt war, wurden zu 100 Teilen des resultierenden Tonerteilchens 7 zugegeben. Dies wurde dann mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt, um einen Toner 7 zu erhalten.

[0251] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 7 war 6,6 µm. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 7 eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiele von Tonern 8 bis 16: Emulsionsaggregations-verfahren

[0252] Toner 8 bis 16 wurden durch die gleichen Operationen wie in dem Herstellungsbeispiel von Toner 7 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Art und der Gehalt des 1,2-Polybutadienharzes, der Gehalt des Bindemittelharzes C und die Art und der Gehalt des Wachses geeignet verändert wurden, um den in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen zu entsprechen.

[0253] TEM-Beobachtung bestätigte, dass die Toner 8 bis 16 jeweils eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens umfassten. Die physikalischen Eigenschaften der Toner sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 17: Schmelznetverfahren

[0254] Ein Toner 17 wurde durch die gleichen Operationen wie in dem Herstellungsbeispiel von Toner 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Art und der Gehalt des 1,2-Polybutadienharzes geeignet verändert wurden, um den in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen zu entsprechen. Im Toner 17 war die Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht 20%. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

Herstellungsbeispiel von Toner 18: Schmelznetverfahren

Herstellungsbeispiel von Polyolefinharzteilchen

[0255] Ein Dreihalskolben wurde mit Ethylen bei Raumtemperatur geflutet und 100 Teile Norbornen und 120 Teile Toluol wurden zugegeben. Ferner wurde dann Ethylen eingeführt und mehrere Male unter Druck gesetzt ($3,0 \times 10^5$ Pa), um die Lösung mit Ethylen zu sättigen.

[0256] Der Druck wurde auf $3,0 \times 10^5$ Pa (Manometerdruck) eingestellt, eine Toluollösung von 0,1 Teilen Methylaluminoxan gelöst in 1,0 Teilen Toluol wurde tropfenweise zu dem Kolben zugegeben, und die Mischung wurde für 15 Minuten bei 70°C gerührt.

[0257] Währenddessen wurde ein Zweihalskolben mit Stickstoff bei Raumtemperatur geflutet und 0,1 Teile Methylaluminoxan wurden zugegeben und in 1,0 Teilen Toluol gelöst. 0,3 Teile Isopropylen(1-indenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichlorid wurden zu der resultierenden Toluollösung zugegeben und durch Stehenlassen für 30 Minuten voraktiviert. Die voraktivierte Komplexlösung wurde tropfenweise zu der vorherigen Norbornen-Reaktionslösung zugegeben.

[0258] Die resultierende Mischung wurde für 1 Stunde bei 70°C gerührt und ferner wurde dann Ethylen quantitativ eingeführt, um den Ethylendruck bei $3,0 \times 10^5$ Pa beizubehalten und ein Reaktionsprodukt zu erhalten.

[0259] Das resultierende Reaktionsprodukt wurde stufenweise in Tropfenform zu 1000 Teilen Aceton zugegeben und für 10 Minuten gerührt, wonach die Ausfällung abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde mehrere Male abwechselnd mit 10%-iger konzentrierter Salzsäure und Aceton gewaschen, und dann mit Ionen-austauschwasser gewaschen, bis der pH neutral war, um ein Polymer zu erhalten.

[0260] Das resultierende Polymer wurde abfiltriert und für 20 Stunden bei einem Druck von $0,2 \times 10^5$ Pa und einer Temperatur von 80°C getrocknet, um ein Polyolefinharz zu erhalten.

10 Teile des resultierenden Polyolefinharzes wurden in 30 Teilen Toluol gelöst, um eine Lösung anzufer- tigen. Währenddessen wurden 0,4 Teile eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels in 40 Teilen Ionenaustauschwasser gelöst, um eine andere Lösung anzufertigen. Die Toluollösung des Polyolefin- harzes wurde dann tropfenweise bei Raumtemperatur zu der angefertigten wässrigen Lösung des grenzflächenaktiven Mittels unter Röhren mit einem Primix Corporation T.K. Homomixer zugegeben. Röhren wurde dann für 1 Stunde bei Raumtemperatur fortgeführt, um eine Emulsion zu erhalten.

[0261] Die resultierende Emulsion wurde stufenweise in Tropfenform bei Raumtemperatur zu 300 Teilen Methanol zugegeben und für 20 Minuten mit einem Drei-Eins-Motor (Propellerklinge) agitiert.

[0262] Die ausgefällten Harzteilchen wurden abfiltriert und viermal mit 30 Teilen Ionenaustauschwasser gewaschen. Die resultierenden Harzteilchen wurden dann für 20 Stunden bei 80°C unter $0,2 \times 10^5$ Pa an Druck getrocknet, um Polyolefinharzteilchen zu erhalten. Die Polyolefinharzteilchen hatten ein gewichtsge- mitteltes Molekulargewicht (D4) von 100 nm und eine Glasübergangstemperatur von 75°C.

- Bindemittelharz A 75,0 Teile
- Bindemittelharz B 25,0 Teile
- Fischer-Tropsch-Wachs 5,0 Teile
(maximale endotherme Peaktemperatur (Schmelzpunkt): 90°C)
- C.I. Pigment Blue 15:3 5,0 Teile

[0263] Diese Materialien wurden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 s^{-1} für eine Rotationszeit von 5 Minuten mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) gemischt und dann mit einem Doppelschneckenkneter (PCM-30, Ikegai Ironworks Corp), eingestellt auf 150°C, geknetet.

[0264] Das geknetete Produkt wurde gekühlt und auf 1 mm oder weniger mit einer Hammermühle zerkleinert, um ein zerkleinertes Produkt zu erhalten.

[0265] Das resultierende zerkleinerte Produkt wurde mit einem mechanischen Pulverisierer (T-250, Turbo Kogyo Co., Ltd.) pulverisiert. Dies wurde dann mit einem Faculty F-300 (Hosokawa Micron Corporation) klas- siert, um ein Tonerbasis-teilchen 18 zu erhalten. Die Operationsbedingungen waren eine Klassierrotor-ge- schwindigkeit von 130 s^{-1} , eine Dispersionsrotorgeschwindigkeit von 120 s^{-1} .

[0266] 5,0 Teile eines Polyolefinharzteilchens wurden zu 100 Teilen der resultierenden Tonerbasisteilchen 18 zugegeben und dies wurde in einen Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) eingefüllt und bei einer Rotations-geschwindigkeit von 160 s^{-1} für eine Rotationszeit von 5 Minuten gemischt, um ein Tonerteilchen 18 zu erhalten.

[0267] 1,0 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 25 m²/g, das mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt war, und 0,8 Teile eines hydrophoben Siliciumdioxidfeinteilchens mit einer BET-spezifischen Oberfläche von 100 m²/g, das mit 10 Massen-% Polydimethylsiloxan oberflächenbehandelt war, wurden zu 100 Teilen des resultierenden Tonerteilchens 18 zugegeben. Dies wurde dann mit einem Henschel-Mischer (FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 10 Minuten gemischt, um einen Toner 18 zu erhalten.

[0268] Der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) des Toners 18 war 6,5 µm. TEM-Beobachtung bestätigte, dass der Toner 18 eine Beschichtungsschicht, die ein cyclisches Polyolefinharz enthält, gebildet bei der Oberfläche eines Tonerbasisteilchens umfasste. Die physikalischen Eigenschaften des Toners sind in Tabelle 2 gezeigt.

[Tabelle 2]

Ton- er Nr.	Formulierung				Beschichtungsschicht				Anfertigungsverfahren						
	Bindemittelharz	Wachs	1,2-Polybutadienharz	Bindemittel- harz C	mittlere Dicke (µm)	Bedeckungs- rate (%)	mittlere Zirkulari- tät	D4 (µm)	Anferti- gungsver- fahren	Wärmebehandlung					
1	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D1	5,0	0,0	0,3	100	0,975	6,4	P1	Ja
2	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D2	4,9	0,1	0,4	97	0,967	5,9	P1	Nein
3	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D3	4,8	0,2	0,6	95	0,961	6,8	P1	Nein
4	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D4	3,8	0,2	0,5	93	0,965	6,1	P1	Nein
5	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D5	2,8	0,2	0,5	92	0,953	6,7	P1	Nein
6	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D6	2,8	0,2	0,5	92	0,963	6,2	P1	Nein
7	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D7	2,8	0,2	0,5	92	0,955	6,6	P2	Nein
8	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D8	2,8	0,2	0,5	92	0,961	6,3	P2	Nein
9	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	1,9	0,1	0,3	92	0,957	6,5	P2	Nein
10	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	4,7	0,3	0,7	92	0,960	6,4	P2	Nein
11	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	0,9	0,1	0,1	92	0,959	5,9	P2	Nein
12	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	6,6	0,4	1,0	92	0,968	6,4	P2	Nein
13	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	9,4	0,6	2,0	90	0,968	6,5	P2	Nein
14	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	18,4	1,6	2,0	70	0,969	6,3	P2	Nein
15	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D9	27,0	3,0	2,0	60	0,967	6,2	P2	Nein
16	0,0	0,0	100,0	W2	110	5,0	D9	20,0	2,0	50	0,961	6,6	P2	Nein	
17	75,0	25,0	0,0	W1	90	5,0	D1	0,1	0,0	0,3	20	0,974	5,8	P1	Ja
18	75,0	25,0	0,0	W1	70	5,0	-	-	-	0,3	100	0,963	6,5	P1	Nein

Bzgl. der Wachsart in Tabelle 2, stellt W1 ein Fischer-Tropsch-Wachs dar und stellt W2 ein Ester-Wachs dar.

Bzgl. des Anfertigungsverfahren, stellt P1 das Schmelznetzverfahren dar und stellt P2 das Emulsionsaggregationsverfahren dar.

< Herstellungsbeispiel von magnetischem Kernteilchen 1 >

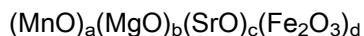
- Schritt 1 (Wieg- und Mischschritt):

Fe ₂ O ₃	62,7 Teile
MnCO ₃	29,5 Teile
Mg(OH) ₂	6,8 Teile
SrCO ₃	1,0 Teile

[0269] Ein Ferritstartmaterial wurde eingewogen, das diese Materialien in dem angegebene Zusammensetzungsvorhältnis umfasst. Dies wurde für 5 Stunden in einer Trockenvibrationsmühle unter Verwendung von Edelstahlkugel mit einem Durchmesser von 1/8 Inch pulverisiert und gemischt.

- Schritt 2 (Vorbrennschritt):

[0270] Das resultierende pulverisierte Produkt wurde in ein etwa 1 mm viereckiges Pellet mit einem Walzenkompaktierer geformt. Grobes Pulver wurde von den Pellets mit einem 3 mm-Netz Vibrationssieb entfernt, und Feinpulver wurde dann mit einem 0,5 mm-Netz Vibrationssieb entfernt, und die Pellets wurden für 4 Stunden bei 1000°C in einem Brenn-Typ Brennofen in einer Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffkonzentration: 0,01 Volumen%) gebrannt, um vorgebrannten Ferrit bereitzustellen. Die Zusammensetzung des resultierenden vorgebrannten Ferrits war wie folgt.



[0271] In der Formel a = 0,257, b = 0,117, c = 0,007, d = 0,393.

- Schritt 3 (Pulversierungsschritt):

[0272] Der resultierende vorgebrannte Ferrit wurde auf etwa 0,3 mm mit einer Zerkleinerungsmaschine (Crusher) pulverisiert, und 30 Teile Wasser wurden pro 100 Teilen des vorgebrannten Ferrits zugegeben, was dann für 1 Stunde mit einer Nasskugelmühle mit Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 1/8 Inch pulverisiert wurde. Die resultierende Aufschlammung wurde dann für 4 Stunden in einer Nasskugelmühle unter Verwendung von Aluminiumoxidkugel mit einem Durchmesser von 1/16 Inch pulverisiert, um eine Ferritaufschlammung (fein gepulverter vorgebrannter Ferrit) zu erhalten.

- Schritt 4 (Granulationsschritt):

[0273] 1,0 Teile Ammoniumpolycarboxylat als ein Dispersionsmittel und 2,0 Teile Polyvinylalkohol als ein Bindemittel pro 100 Teilen des vorgebrannten Ferrits wurden zu der Ferritaufschlammung zugegeben, gefolgt durch Granulation mit einem Sprühtrockner (Hersteller: Okawara Kakohiki Co., Ltd.) in sphärische Teilchen. Die Teilchengröße der resultierenden Teilchen wurde eingestellt und sie wurden für 2 Stunden bei 650°C in einem Drehofen erwärmt, um die organischen Komponenten des Dispersionsmittels und des Bindemittels zu entfernen.

- Schritt 5 (Brennschritt):

[0274] Um die Brennatmosphäre zu steuern, wurde in einer Stickstoff-atmosphäre (Sauerstoffkonzentration: 1,00 Volumen%) die Temperatur in einem elektrischen Ofen über 2 Stunden von Raumtemperatur auf 1300°C erhöht, und die Teilchen wurden dann für 4 Stunden bei einer Temperatur von 1150°C gebrannt. Die Temperatur wurde dann über 4 Stunden auf 60°C verringert und die Stickstoffatmosphäre wurde zu Luft zurückgebracht; und die Teilchen wurden bei einer Temperatur von 40°C oder weniger entfernt.

- Schritt 6 (Klassierschritt):

[0275] Aggregierte Teilchen wurden zerkleinert, schwach magnetische Teilchen wurden durch magnetische Auswahl ausgeschlossen und grobe Teilchen wurden durch Sieben mit einem 250 µm-Netz-Sieb entfernt, um magnetische Kernteilchen 1 mit einem 50% Teilchendurchmesser (d50) basierend auf einer Volumenverteilung von 37,00 µm zu erhalten.

Anfertigung von Beschichtungsharz 1

Cyclohexylmethacrylat-Monomer	26,8 Massen-%
Methylmethacrylat-Monomer	0,2 Massen-%
Methylmethacrylat-Macromonomer	8,4 Massen-%

[0276] (Macromonomer mit gewichtsgemitteltem Molekulargewicht von 5000 mit Methacryloylgruppe an einem Ende)

Toluol	31,3 Massen-%
Methylethylketon	31,3 Massen-%
Azobisisobutyronitril	2,0 Massen-%

[0277] Von diesen Materialien wurden das Cyclohexylmethacrylat-Monomer, Methylmethacrylat-Monomer, Methylmethacrylat-Macromonomer, Toluol und Methylethylketon in einen Vierhals-Schliffkolben eingeführt, der mit einem Refluxkühler, Thermometer, Stickstoff-einlassrohr und Rührapparat ausgestattet ist, und Stickstoffgas wurde eingeführt, um das Innere des Systems zu fluten. Dies wurde dann auf 80°C erwärmt, und das Azobisisobutyronitril wurde zugegeben und für 5 Stunden refluxiert, um die Mischung zu polymerisieren. Hexan wurde in das resultierende Reaktionsprodukt eingegossen, um das Copolymer auszufällen, und die Ausfällung wurde abfiltriert undvakuumgetrocknet, um ein Beschichtungsharz 1 zu erhalten.

[0278] Als nächstes wurden 30 Teile des Beschichtungsharzes 1 in 40 Teilen Toluol und 30 Teilen Methylethylketon gelöst, um eine Polymerlösung 1 (Feststoffkonzentration 30 Massen-%) zu erhalten.

Anfertigung von Beschichtungsharzlösung 1

Polymerlösung 1 (Harzfeststoffkonzentration 30%)	33,3 Massen-%
Toluol	66,4 Massen-%
Carbon Black	0,3 Massen-%

[0279] (Primärteilchengröße = 25 nm, spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption = 94 m²/g, DBP Absorption = 75 mL/100g)

[0280] Diese Materialien wurden für 1 Stunde mit einem Lackschüttler unter Verwendung von Zirconiumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde mit einem 0,5 µm Membranfilter filtriert, um eine Beschichtungsharzlösung 1 zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von magnetischem Träger 1

Harzbeschichtungsschritt

[0281] Das magnetische Kernteilchen 1 und die Beschichtungsharzlösung 1 wurden in einen vakuumgetätigten Kneter eingeführt, der bei Normaltemperatur beibehalten wurde (die Beladungsmenge der Beschichtungsharzlösung 1 war 2,5 Teile (als die Harzkomponente) pro 100 Massenteilen der magnetischen Kernteilchen 1). Dies wurde dann für 15 Minuten bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 U/min gerührt, und sobald zumindest eine bestimmte Menge des Lösungsmittels (80%) verdampft war, wurde die Temperatur unter Röhren unter reduziertem Druck auf 80°C erhöht, das Toluol wurde über 2 Stunden entfernt, und die Mischung wurde gekühlt. Eine magnetische Auswahl wurde verwendet, um die schwach magnetischen Teilchen von dem resultierenden magnetischen Träger zu trennen, welcher dann durch ein 70 µm-Netz-Sieb

gelassen und mit ein Luftklassierer klassiert wurde, um einen magnetischen Träger 1 mit einem 50% Teilchendurchmesser (d50 basierend auf einer Volumenverteilung von 38,2 µm zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von Zwei-Komponentenentwickler 1

[0282] 8,0 Teile von dem Toner 1 wurden zu 92,0 Teilen des magnetischen Trägers 1 zugegeben und bei einer Rotations-geschwindigkeit von 0,5 s⁻¹ für eine Rotationszeit von 5 Minuten mit einem V-Mischer (V-10, Toku Co., Ltd.) gemischt, um einen Zwei-Komponentenentwickler 1 zu erhalten.

Herstellungsbeispiele von Zwei-Komponentenentwicklern 2 bis 18

[0283] Zwei-Komponentenentwickler 2 bis 18 wurden durch die gleichen Operationen wie in dem Herstellungsbeispiel des Zwei-Komponenten-entwicklers 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass der Toner 1 mit den Tonern 2 bis 18 ersetzt wurde.

Beispiel 1

[0284] Ein modifizierter Canon Inc. imageRunner Advance C9289 Pro kommerzieller Digitaldrucker wurde als das bilderzeugende Gerät verwendet. Die Entwicklungsgeräte der Cyan- und/oder Magentapositionen wurden mit dem Zweikomponenten-Entwickler 1 befüllt und Bilder wurden auf Papier mit einem gewünschten Tonerauftragungsniveau erzeugt und wie folgt evaluiert.

[0285] Das Gerät war so modifiziert, dass die Prozessgeschwindigkeit, die Gleichstromspannung V_{DC} des Entwickler-tragenden Elements, die Ladespannung V_D des elektrostatischen latenten Bild-tragenden Elements, die Laserleistung und der Transferstrom nach Belieben eingestellt werden konnten.

[0286] Für die Bildausstoßevaluation wurden FFh-Bilder (Festbilder) mit der gewünschten Bildrate ausgestoßen. „FFh“ ist ein Wert, der erhalten ist durch Anzeigen von 256 Abstufungen in einer hexadezimalen Bewertung, wobei 00h die erste der 256 Abstufungen ist (weißer Hintergrund) und FFh die 256ste der 256 Abstufungen ist (Festteil).

[0287] Die Bilder wurden basierend auf dem folgenden Evaluationsverfahren bewertet, wobei die Ergebnisse in Tabelle 3 gezeigt sind.

Evaluation 1: Überladungswiderstand

Papier: CS-680 (68,0 g/m²) (gekauft von Canon Marketing Japan Inc.)

Tonerauftragungsniveau auf Papier: 0,35 mg/cm² (FFh-Bild)

Testumgebung: Normaltemperatur-, Niedrigfeuchtigkeitsumgebung (25°C/5% RH, hiernach als „N/L“ bezeichnet)

[0288] Als ein Bildausstoßdauertest wurden 5000 Blätter auf A4-Papier unter Verwendung eines FFh-Ausstoßbanddiagramms mit einer Bildrate von 0,1% ausgestoßen. Ein 10 cm²-Bild wurde dann im Zentrum des A4-Papiers positioniert und die Bilddichte nach dem Ausstoßen wurde gemessen. Als Nächstes wurden 7.000 Blätter auf A4-Papier unter Verwendung eines FFh-Ausstoßbanddiagramms mit einer Bildrate von 1,0% ausgestoßen, wonach ein 10 cm²-Bild im Zentrum des A4-Papiers positioniert wurde, und die Bilddichte nach dem Ausstoßen wurde gemessen. Die Dichtedifferenz zwischen diesen zwei Evaluationsbildern wurde dann gemäß dem folgenden Standard evaluiert.

Evaluationsstandard

- A: Dichtedifferenz weniger als 0,10 (Exzellent)
- B: Dichtedifferenz zumindest 0,10 und weniger als 0,20 (Gut)
- C: Dichtedifferenz zumindest 0,20 und weniger als 0,30 (Akzeptabel)
- D: Dichtedifferenz zumindest 0,30

Evaluation 2: Ladungsstabilität (Ladungsretentionsrate)

[0289] Der Toner auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element wurde durch Ansaugen mit einem zylindrischen Metallrohr und einem zylindrischen Filter gesammelt, um die triboelektrische Ladungsquantität und das Auftragungsniveau des Toners zu berechnen.

[0290] Spezifisch wurden die triboelektrische Ladungsquantität und das Auftragungsniveau des Toners auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element mit einem Faradaykäfig gemessen, wie der, der in Fig. 2 gezeigt ist.

[0291] Der Toner auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element wurde luftangesaugt unter Verwendung eines Faradaykäfigs 100, umfassend Metallröhren mit unterschiedlichen Achsendurchmessern koaxial angeordnet als innere und äußere Doppelzylinder 101, 102, zusammen mit einem Filter 103 zum Aufnehmen von Toner innerhalb des Innenzyinders 101.

[0292] In dem Faradaykäfig 100 sind der Innenzyinder 101 und der Außenzyinder 102 durch ein isolierendes Element 104 isoliert, und wenn Toner in dem Filter aufgenommen wird, verursacht die Ladungsquantität Q des Toners eine elektrostatische Induktion. Falls ein geladener Körper mit einer Ladungsquantität Q in diesem Innenzyinder platziert wird, ist es, als ob ein Metallzyinder mit der Ladungsquantität Q vorhanden ist, aufgrund der elektrostatischen Induktion. Diese induzierte Ladungsquantität wurde mit einem Elektrometer (Keithley 6517A, Keithley Instruments, Inc.) gemessen, und die Ladungsquantität Q (mC) wurde durch die Tonermasse M (kg) in dem Innenzyinder geteilt (Q/M), um die triboelektrische Ladungsquantität des Toners zu bestimmen.

[0293] Das Tonerauftragungsniveau wurde durch Messen der Ansaugfläche S, und Teilen der Tonermasse M (kg) durch die Ansaugfläche S (cm^2) bestimmt.

[0294] Bevor die Tonerschicht, die auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element gebildet ist, zu dem Zwischentransferkörper transferiert werden konnte, wurde die Rotation des elektrostatisches latentes Bild-tragenden Elements gestoppt und der Toner auf dem Tonerbild auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element wurde direkt luftangesaugt und gemessen.

$$\text{Tonerauftragungsniveau } \left(\text{mg/cm}^2 \right) = M/S$$

$$\text{Triboelektrische Ladungsquantität des Toners } (\text{mC/kg}) = Q/M$$

[0295] Diese Bild-erzeugende Vorrichtung wurde so eingestellt, dass das Tonerauftragungsniveau auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element in einer Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebung ($32,5^\circ\text{C}$, 80% RH) $0,35 \text{ mg/cm}^2$ war, und der Toner wurde durch Saugen mit den zylindrischen Metallrohren und dem zylindrischen Filter, wie oben beschrieben, gesammelt. Die Ladungsquantität Q, die sich in dem Kondensator durch die zylindrischen Metallrohre akkumulierte, und die Masse M des gesammelten Toners wurden gemessen, und die Ladungsquantität Q/M (mC/kg) pro Masseneinheit wurde berechnet und als die Ladungsquantität Q/M (mC/kg) pro Masseneinheit auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element (initiale Evaluation) angegeben.

[0296] Nach dieser Evaluation (initiale Evaluation) wurde die Entwicklungsvorrichtung von der Einheit entfernt und für 48 Stunden in einer Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebung ($32,5^\circ\text{C}$, 80% RH) stehengelassen. Nach dem Stehenlassen wurde die Entwicklungsvorrichtung erneut auf die Einheit montiert und die Ladungsquantität Q/M pro Masseneinheit des elektrostatisches latentes Bild-tragenden Elements wurde bei der gleichen Gleichstromspannung V_{DC} wie bei der initialen Evaluation gemessen (Evaluation nach dem Stehenlassen).

[0297] Angenommen, dass die Q/M pro Masseneinheit des elektrostatisches latentes Bild-tragenden Elements in der obigen initialen Evaluation 100% ist, wurde die Ladungsquantität Q/M-Retentionsrate pro Masseneinheit auf dem elektrostatisches latentes Bild-tragenden Element nach 48 Stunden Stehenlassen (Evaluation nach Stehenlassen) berechnet (Evaluation nach Stehenlassen/initiale Evaluation $\times 100$), und gemäß dem folgenden Standard beurteilt).

A: Retentionsrate zumindest 90% (Exzellent)

- B: Retentionsrate zumindest 80% und weniger als 90% (Gut)
- C: Retentionsrate zumindest 70% und weniger als 80% (Akzeptabel)
- D: Retentionsrate weniger als 70%

Evaluation 3: Haltbarkeit

Papier: CS-680 (68,0 g/m²) (gekauft von Canon Marketing Japan Inc.)

Tonerauftragungsniveau auf Papier: 0,35 mg/cm² (FFh-Bild)

Testumgebung: Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebung (30°C/80% RH, hiernach als „H/H“ bezeichnet)

[0298] Als ein Bildausstoßdauertest wurden 5000 Blätter auf A4-Papier unter Verwendung eines FFh-Ausstoßbanddiagramms mit einer Bildrate von 0,1% ausgestoßen. Ein 10 cm²-Bild wurde dann im Zentrum des A4-Papiers positioniert und die Bilddichte nach dem Ausstoßen wurde gemessen. Als Nächstes wurden 1000 Blätter auf A4-Papier unter Verwendung eines FFh-Ausstoßbanddiagramms mit einer Bildrate von 40,0% ausgestoßen, wonach ein 10 cm²-Bild im Zentrum des A4-Papiers positioniert wurde, und die Bilddichte nach dem Ausstoßen wurde gemessen. Die Dichtedifferenz zwischen diesen zwei Evaluationsbildern wurde dann gemäß dem folgenden Standard evaluiert.

Evaluationsstandard

- A: Dichtedifferenz weniger als 0,10 (Exzellent)
- B: Dichtedifferenz zumindest 0,10 und weniger als 0,15 (Gut)
- C: Dichtedifferenz zumindest 0,15 und weniger als 0,25 (Akzeptabel)
- D: Dichtedifferenz zumindest 0,25 zumindest

Evaluation 4: Niedrigtemperaturfixierbarkeit

Papier: CS-680 (68,0 g/m²) (gekauft von Canon Marketing Japan Inc.)

Tonerauftragungsniveau auf Papier: 1,20 mg/cm²

Evaluationsbild: ein 10 cm²-Bild wurde im Zentrum des A4-Papiers platziert

Fixierbarkeitstestumgebung: Niedrigtemperatur-, Niedrigfeuchtigkeitsumgebung: 15°C/10% RH, nachfolgend als „L/L“ bezeichnet

[0299] Die Gleichstromspannung V_{DC} des Entwickler-tragenden Elements, die Ladespannung V_D des elektrostatisches latentes Bild-tragenden Elements und die Laserleistung wurden eingestellt, um das Tonerauftragungsniveau auf dem Papier zu erreichen, und die Niedrigtemperaturfixierbarkeit wurde evaluiert, wobei die Prozessgeschwindigkeit auf 450 mm/sec und die Fixierungstemperatur auf 130°C eingestellt wurde.

[0300] Der Wert für die Bilddichteabnahmerate wurde als ein Indikator für die Niedrigtemperaturfixierbarkeit genommen.

[0301] Die Bilddichteabnahmerate wurde durch zunächst Messen der Bilddichte beim Zentrum unter Verwendung eines X-Rite Farbreflexionsdensitometers (500 Series, X-Rite Inc.) berechnet. Dann wurden 4,9 kPa (50 g/cm²) Last auf den Bereich der Bilddichtemessung aufgewandt, das fixierte Bild wurde mit Silbonpapier gerieben (5 Mal vor und zurück), und die Bilddichte wurde erneut gemessen. Die Abnahmerate (%) in der Bilddichte nach dem Reiben wurde dann berechnet.

[0302] Der Evaluationsstandard war wie folgt.

- A: Bilddichteabnahmerate weniger als 1,0% (Exzellent)
- B: Bilddichteabnahmerate mindestens 1,0% und weniger als 4,0% (Gut)
- C: Bilddichteabnahmerate mindestens 4,0% und weniger als 7,0% (Akzeptabel)
- D: Bilddichteabnahmerate mindestens 7,0%

Beispiele 2 bis 16, Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0303] Evaluationen wurden wie in Beispiel 1 ausgeführt unter Verwendung der Zweikomponenten-Entwickler 2 bis 18, wie in Tabelle 3 gezeigt.

Die Evaluationsergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

[Tabelle 3]

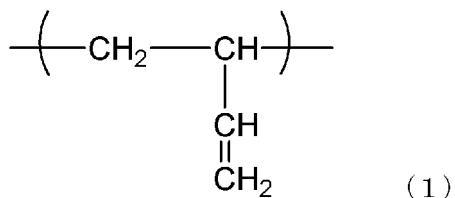
	Zweikomponenten-Entwickler		Evaluation 1 Überladungswiderstand		Evaluation 2 Ladungsstabilität		Evaluation 3 Haltbarkeit		Evaluation 4 Niedrigtemperaturfixierbarkeit	
	Nr.	Toner Nr.	Dichteunterschied	Evaluation	Retentionsrate (%)	Evaluation	Dichteunterschied	Evaluation	Dichte-Abnahmerate (%)	Evaluation
Beispiel 1	1	1	0,05	A	95	A	0,03	A	0,5	A
Beispiel 2	2	2	0,03	A	96	A	0,02	A	1,1	B
Beispiel 3	3	3	0,04	A	93	A	0,01	A	1,2	B
Beispiel 4	4	4	0,06	A	88	B	0,03	A	1,9	B
Beispiel 5	5	5	0,07	A	89	B	0,03	A	1,4	B
Beispiel 6	6	6	0,08	A	83	B	0,01	A	1,9	B
Beispiel 7	7	7	0,06	A	82	B	0,03	A	3,0	B
Beispiel 8	8	8	0,11	B	81	B	0,02	A	3,5	B
Beispiel 9	9	9	0,11	B	84	B	0,13	B	3,7	B
Beispiel 10	1-0	10	0,12	B	83	B	0,12	B	3,4	B
Beispiel 11	1-1	11	0,18	B	81	B	0,14	B	3,6	B
Beispiel 12	1-2	12	0,19	B	82	B	0,11	B	2,9	B
Beispiel 13	1-3	13	0,18	B	84	B	0,16	C	3,1	B
Beispiel 14	1-4	14	0,25	C	81	B	0,20	C	3,4	B
Beispiel 15	1-5	15	0,26	C	75	C	0,19	C	3,9	B
Beispiel 16	1-6	16	0,27	C	73	C	0,18	C	6,0	C
Vergleichs-Beispiel 1	1-7	17	0,35	D	60	D	0,30	D	8,0	D
Vergleichs-Beispiel 2	1-8	18	0,37	D	90	A	0,01	A	0,9	A

[0304] Die vorliegende Erfindung stellt einen Toner mit einer stabilen Ladungsleistung in sowohl Hochfeuchtigkeits- als auch Niedrigfeuchtigkeitsumgebungen bereit, sowie eine exzellente Niedrigtemperaturfixierbarkeit.

[0305] Während die vorliegende Erfindung mit Bezug auf exemplarische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf diese offensbaren exemplarischen Ausführungsformen beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das enthält; ein Tonerbasisteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, und eine Beschichtungsschicht, die ein 1,2-Polybutadienharz enthält, bei der Oberfläche des Tonerbasisteilchens, wobei der prozentuale Gehalt von 1,2-syndiotaktischen Strukturen in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 30 Massen-% ist, und wobei eine Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 50% ist.
 2. Toner nach Anspruch 1, wobei die Beschichtungsschicht das 1,2-Polybutadienharz in der Menge von zumindest 90 Massen-% von der Beschichtungsschicht enthält.
 3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Bedeckungsrate des Tonerbasisteilchens durch die Beschichtungsschicht zumindest 90% ist.
 4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei eine mittlere Dicke der Beschichtungsschicht zumindest 0,1 µm und nicht mehr als 1,0 µm ist.
 5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der prozentuale Gehalt einer Monomereinheit, die durch nachfolgende Formel (1) dargestellt ist, in dem 1,2-Polybutadienharz zumindest 90 Massen-% ist.



6. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein dielektrischer Verlusttangens des 1,2-Polybutadienharzes zumindest 2,0 und nicht mehr als 5,0 ist.
 7. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei ein Schmelzpunkt des 1,2-Polybutadienharzes zumindest 70°C und nicht mehr als 110°C ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

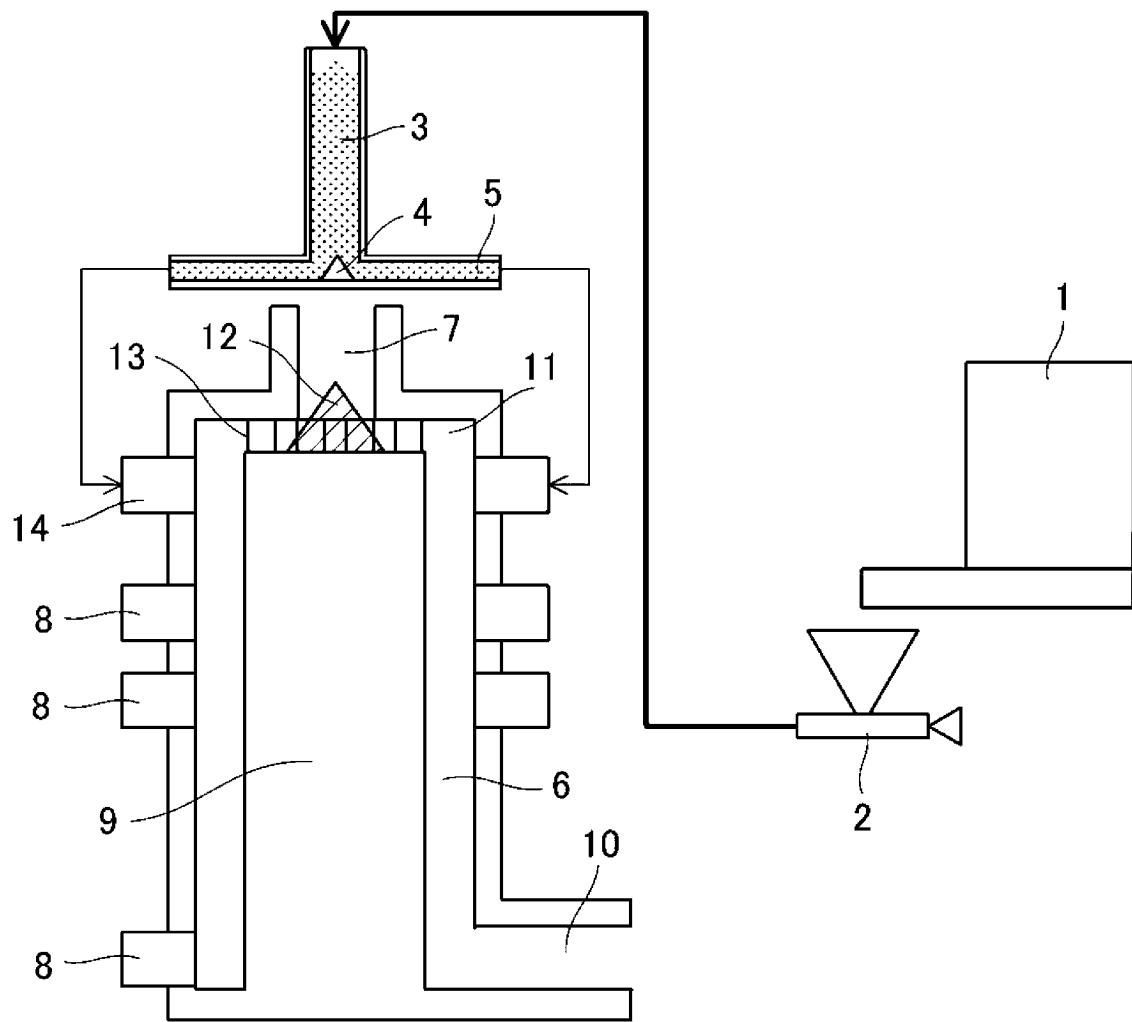


FIG.1

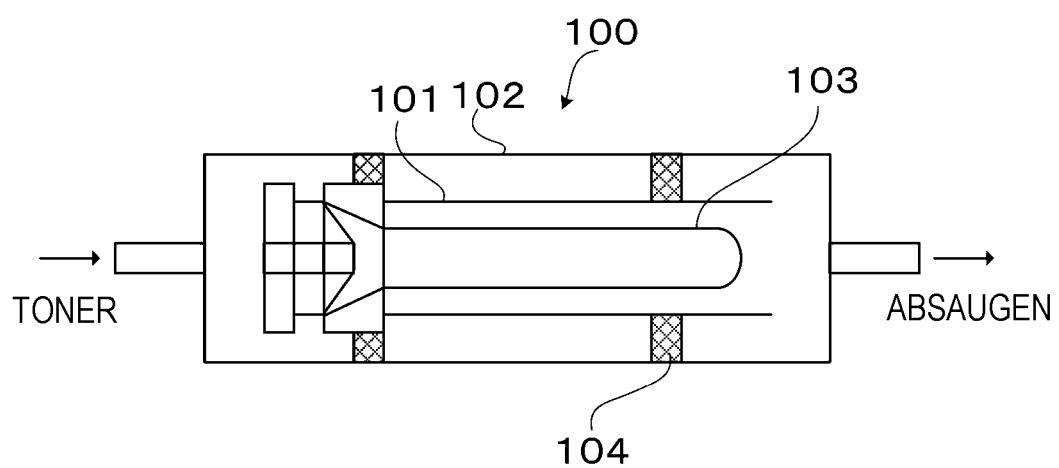


FIG. 2