(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2013 006 273 B4** 2020.08.06

(12) # Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 006 273.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/084342**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/103961**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.12.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.07.2014**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **01.10.2015**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **06.08.2020**

(51) Int Cl.: ***G03G 9/087*** (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/093 (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:
2012-288236 **28.12.2012** **JP**

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

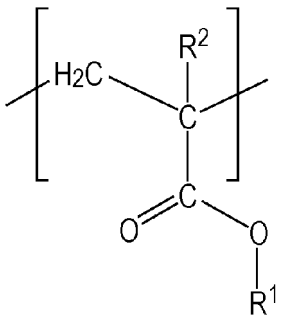
(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

(72) Erfinder:
Shimano, Tsutomu, Tokyo, JP; Noji, Shintaro, Tokyo, JP; Itabashi, Hitoshi, Tokyo, JP

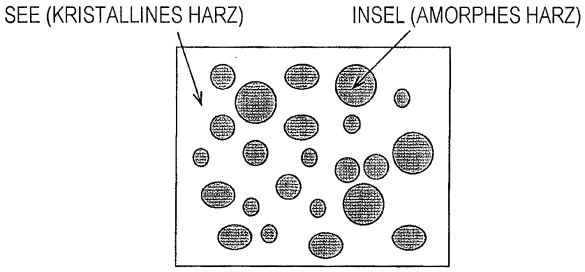
(56) Ermittelter Stand der Technik:
JP **2012- 155 121** **A**

(54) Bezeichnung: **Toner**

(57) Hauptanspruch: Toner umfassend Tonerteilchen, die ein Bindemittelharz und einen Farbstoff enthalten,
wobei das Bindemittelharz ein amorphes Harz A und ein kristallines Harz C enthält,
das kristalline Harz einen Schmelzpunkt Tm (C) von 50°C oder höher und 110°C oder niedriger aufweist,
jedes der Tonerteilchen eine Kern-Schale-Struktur aufweist,
bei einer Querschnittsbetrachtung jedes der Tonerteilchen wird eine See-Insel-Struktur einschließlich
einem Seebereich, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienendem kristallinen Harz C, und
Inselbereichen, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienendem amorphen Harz A, in dem Kern der Kern-Schale-Struktur beobachtet, und
ein die Schale der Kern-Schale-Struktur aufbauendes Harz ein Speichermodul G' von 1×10^4 Pa bis 1×10^{10} Pa beim Schmelzpunkt Tm (C) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass
das kristalline Harz C ein kristallines Harz mit Seitenketten ist,
wobei das kristalline Harz C ein Harz auf Vinyl-Grundlage ist, das einen Rest dargestellt durch die allgemeine Formel 1 in einer Menge von 50 Masse-% oder mehr enthält,



allgemeine Formel 1, wobei R^1 eine Alkylgruppe mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen darstellt, und R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, verwendet für die Entwicklung eines elektrostatischen latenten Bildes, das erzeugt wird durch ein Verfahren, wie z.B. ein elektrophotographisches Verfahren, ein elektrostatisches Aufzeichnungsverfahren oder ein Tonerstrahlaufzeichnungsverfahren, um ein Tonerbild zu erzeugen.

Stand der Technik

[0002] In den vergangenen Jahren wurde es erforderlich, dass Drucker und Kopierer einen geringeren Energieverbrauch und eine höhere Bildqualität aufwiesen, sodass es erforderlich war, dass ein Toner eine verbesserte Leistungsfähigkeit aufweist. Mit anderen Worten war ein Toner erforderlich, der in der Lage ist, bei niedriger Energie fixiert zu werden und ein Bild mit hohem Widerstand gegen externe Kräfte, wie etwa Reiben und Kratzen, erzeugt. Jedoch gibt es bei typischen Harzen Zielkonflikte zwischen diesen Eigenschaften.

[0003] Um einen Toner bei niedriger Energie zu fixieren, ist es erforderlich, dass der Toner die Eigenschaft des schnellen Schmelzens bei relativ geringer Temperatur aufweist. Um Bilder mit hoher Beständigkeit bzw. Dauerhaftigkeit gegen externe Kräfte zu erzeugen, sind amorphe, elastische Harze stärker als kristalline, harte Harze erforderlich.

[0004] Folglich wurde die gemeinsame Verwendung eines Harzes, das, als ein Hauptbestandteil, einen Rest enthält, der hervorragende scharf (in einem engen Temperaturbereich) schmelzende Eigenschaften aufweist, und eine kristalline Struktur aufweisen kann (hiernach ebenfalls als „kristallines Harz“ bezeichnet), und eines amorphen Harzes, mit der Neigung einer hohen Beständigkeit gegen externe Kräfte, untersucht. Insbesondere wurde über Studien berichtet, die auf phasengetrennte Strukturen von kristallinen Harzen und amorphen Harzen fokussierten.

[0005] JP 2011 - 180 298 A und JP H06 - 194 874 A berichten über Toner, die jeweils eine See-Insel-Struktur (Matrix-Domänen-Struktur) aufweisen, in welchen Inselbereiche, aufgebaut aus einem kristallinen Harz, in einem Seebereich, aufgebaut aus einem amorphen Harz, erzeugt werden. Bei dieser Struktur werden jedoch die Schmelzeigenschaften jedes Toners als ein Ganzes durch das amorphe Harz bestimmt, das den Seebereich aufbaut, und folglich oftmals daran scheitert, ausreichende scharf schmelzende Eigenschaften bereitzustellen. Wenn eine Fixiertemperatur in dem Ausmaß erhöht wird, dass das amorphe Harz geschmolzen wird, wird die Schmelzviskosität eines Bindemittelharzes als ein Ganzes übermäßig verringert, sodass ein Phänomen auftreten kann, in welchem ein Bild an eine Fixiervorrichtung anhaftet (Offset-Phänomen).

[0006] JP S59 - 119 362 A berichtet über einen Toner, in welchem eine phasengetrennte Struktur durch die Verwendung eines hydrophilen-hydrophoben Polymers gesteuert wird, das mit einem hydrophoben Harz kompatibel ist, wobei der Toner einen Seebereich, aufgebaut aus einem Polyolefin mit niederem Molekulargewicht, und Inselbereiche, aufgebaut aus einem hydrophoben Polymer, beinhaltet. Bei der vorhergehenden Konfiguration wird der gesamte Toner unmittelbar in einem Fixierungsschritt geschmolzen. Folglich hat diese Konfiguration hervorragende scharf schmelzende Eigenschaften. Ein erzeugtes Bild wird hauptsächlich aus einem Wachsbestandteil mit niedrigem Molekulargewicht aufgebaut und neigt folglich dazu, einen geringen Widerstand gegen externe Kräfte aufzuweisen. Außerdem können Probleme mit Ladungseigenschaften und der Konservierbarkeit von Bildern bei hoher Feuchtigkeit unter Verwendung des hydrophilen-hydrophoben Polymers auftreten.

[0007] JP 2005 - 266 546 A und JP 2006 - 84 843 A berichten über Toner, die jeweils aus einem kristallinen Harz als ein Hauptbestandteil aufgebaut sind und jeweils eine Struktur aufweisen, in welcher ein Kern, aufgebaut aus dem kristallinen Harz, mit einer aus einem amorphen Harz aufgebauten Schale bedeckt ist. Bei der vorhergehenden Konfiguration ist es möglich, Toner zu erhalten, die die scharf schmelzenden Eigenschaften des kristallinen Harzes nutzen. Jedoch neigt ein erzeugtes Bild dazu, beim Reiben und Kratzen beschädigt zu werden, weil das kristalline Harz als ein Hauptbestandteil dient. Außerdem ist es bei dieser Konfiguration schwierig, die Viskosität des Toners einzustellen. Folglich ist es schwierig, sowohl eine Temperaturfixierfähigkeit als auch einen Hochtemperatur-Offset-Widerstand zu erzielen.

[0008] Wie vorher beschrieben, wurden verschiedene phasengetrennte Strukturen, aufgebaut aus kristallinen Harzen und amorphen Harzen, in Tonern erfunden, in welchen kristalline Harze eingebracht sind. Jedoch

wurden bisher ein Toner, der in der Lage ist bei niedriger Energie fixiert zu werden und ein Bild mit hoher Beständigkeit gegen externe Kräfte, wie etwa Reiben und Kratzen, bereitzustellen, nicht beschrieben.

[0009] JP 2012- 155 121 A beschreibt einen Toner, der mindestens ein Bindemittelharz und einen Farbstoff enthält und eine Kernschalenstruktur mit einer Schalenschicht auf einer Kernteilchenoberfläche aufweist. Das Bindemittelharz im Kernteilchen enthält ein kristallines Polyesterharz und ein amorphes Polyesterharz. Die Schalenschicht enthält ein kristallines Polyesterharz und bei Betrachtung der mit Rutheniumtetraoxid gefärbten Schalenschicht ist der Anteil der Oberfläche, die mit dem kristallinen Polyesterharz bedeckt ist, 70 bis 100% der Fläche. Die Schalenschicht hat eine durchschnittliche Dicke von 50 nm oder mehr und weniger als 100 nm.

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt einen Toner bereit, in welchem die vorher beschriebenen üblichen Probleme gelöst wurden.

[0011] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Toner bereitzustellen, der bei niedriger Energie fixiert wird und ein Bild mit hoher Beständigkeit gegen externe Kräfte, wie etwa Reiben und Kratzen, erzeugen kann.

Lösung des Problems

[0012] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der in Anspruch 1 definiert wird.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0013] Erfindungsgemäß wird ein Toner bereitgestellt, der in der Lage ist, bei niedriger Energie fixiert zu werden und ein Bild, mit hoher Beständigkeit gegen externe Kräfte, wie etwa Reiben und Kratzen, bereitstellen kann.

Figurenliste

[**Fig. 1**] Die **Fig. 1** ist eine schematische Zeichnung eines Beispiels einer See-Insel-Struktur der vorliegenden Erfindung.

[**Fig. 2**] Die **Fig. 2** ist eine schematische Zeichnung eines Beispiels einer See-Insel-Struktur der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der Ausführungsformen

[0014] Die Erfinder führten intensive Studien an einer phasengetrennten Struktur von Harzen vom Gesichtspunkt der Ermöglichung der Fixierung bei niedriger Energie und der Erzeugung eines Bildes mit hoher Beständigkeit gegen externe Kräfte durch, und haben gefunden, dass eine See-Insel-Struktur der vorliegenden Erfindung wirkungsvoll ist. Dieser Befund führte zur Vervollständigung der vorliegenden Erfindung.

[0015] Die Betrachtung eines Querschnitts eines Tonerteilchens in einem Toner der vorliegenden Erfindung zeigt, dass der Toner einen Seebereich, aufgebaut aus einem als ein Hauptbestandteil dienendem kristallinen Harz, aufweist.

[0016] Um das kristalline Harz für den Toner ohne Beeinträchtigung der scharf schmelzenden Eigenschaften des kristallinen Harzes zu nutzen, ist es für ein Bindemittelharz nicht genug, nur aus einem als ein Hauptbestandteil dienenden kristallinen Harz aufgebaut zu sein. Das heißt, das kristalline Harz muss eine dominante Wirkung auf die Schmelzeigenschaften des Toners aufweisen. Zu diesem Zweck wird angenommen, dass das kristalline Harz vorhanden sein muss, um nicht durch ein amorphes Harz abgetrennt zu werden und es erforderlich ist, dass das kristalline Harz einen Seebereich der See-Insel-Struktur bildet. Zum Beispiel in dem Fall, in dem eine phasengetrennte Struktur, in welcher das kristalline Harz Inselbereiche, umgeben von einem Seebereich aufgebaut aus einem amorphen Harz, bildet, werden die Schmelzeigenschaften des Toners durch das amorphe Harz bestimmt. In einigen Fällen werden scharf schmelzende Eigenschaften in einem gewissen Umfang durch Steuerung der Kompatibilität zwischen dem amorphen Harz und dem kristallinen Harz, das die

Inselbereiche bildet, erhalten. Jedoch war es schwierig, die scharf schmelzenden Eigenschaften des kristallinen Harzes selbst ausreichend aufzuweisen.

[0017] In dem erfindungsgemäßen Toner sind Inselbereiche, aufgebaut aus einem als ein Hauptbestandteil dienenden amorphen Harz, in dem Seebereich, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienenden kristallinen Harz, vorhanden. Die Anwesenheit der Inseln, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienenden amorphen Harz, resultiert in der Erzeugung eines permanenten Bildes, das aus einer Harzmischung des kristallinen Harzes und des amorphen Harzes aufgebaut ist. Die Harzmischung unterdrückt die Kristallisation des kristallinen Harzes in einem Kühlschritt nach der Fixierung, um die Sprödigkeit des kristallinen Harzes zu verringern, die dadurch in dem Bild mit hervorragender Beständigkeit resultiert. Außerdem erleichtert die Verwendung des amorphen Harzes die Steuerung des Toners als ein Ganzes.

[0018] In der vorliegenden Erfindung ist die See-Insel-Struktur ebenfalls das, was als eine Matrix-Domain-Struktur bezeichnet wird, die einen Seebereich beinhaltet, der als eine kontinuierliche Phase dient, und eine diskontinuierliche Phase, die den Inselbereichen entspricht. Zum Beispiel kann eine Struktur verwendet werden, in welcher kreisförmige Inselbereiche verstreut vorhanden sind (siehe **Fig. 1**). Alternativ kann eine Struktur verwendet werden, in welcher Seite an Seite gestreckte Inselbereiche vorhanden sind (siehe **Fig. 2**). Ein Teil des Seebereichs kann als eine diskontinuierliche Phase vorhanden sein. In der Gesamtheit kann eine Struktur einschließlich des Seebereichs, vorhanden als eine kontinuierliche Phase, und der Inselbereiche, vorhanden als eine diskontinuierliche Phase, verwendet werden. Ein Verfahren für die Betrachtung der See-Insel-Struktur wird im Folgenden beschrieben.

[0019] Um die vorhergehende See-Insel-Struktur zu erzeugen kann ein bekanntes Tonerherstellungsverfahren, z.B. ein Pulverisierungsverfahren, ein Lösungs-Suspensionsverfahren, ein Suspensionspolymerisationsverfahren oder ein Emulsions-Aggregationsverfahren eingesetzt werden. Die Herstellungsverfahren weisen verschiedene Wege der Steuerung der Phasentrennung auf.

[0020] Bei dem Pulverisierungsverfahren, dem Lösungs-Suspensionsverfahren und dem Suspensionspolymerisationsverfahren wird die Steuerung der phasengetrennten Struktur von einem Zustand durchgeführt, in welchem ein kristallines Harz und ein amorphes Harz jeweils gelöst sind, durch die Verwendung des Massenverhältnisses und eines Unterschieds in den physikalischen Eigenschaften auf der Grundlage der Zusammensetzungen der Materialien. Bei dem Emulsions-Aggregationsverfahren werden jeweils ein kristallines Harz und ein amorphes Harz als Emulsionsteilchen ausgebildet und dann aggregiert, um einen Toner zu bilden. Es ist daher notwendig, die Reihenfolge und das Verhältnis der aggregierten Materialien und die Dispersionsstabilität der Emulsionsteilchen zu steuern. Von diesen ermöglicht die Verwendung des Suspensionspolymerisationsverfahrens eine leichte Steuerung der Größe jeder Insel der See-Insel-Struktur, des Dispersionszustands der Inseln und des phasengetrennten Zustands des Sees und der Inseln, und ist folglich bevorzugt.

[0021] Das kristalline Harz und das amorphe Harz werden im Folgenden beschrieben.

[0022] In der vorliegenden Erfindung weist das kristalline Harz C einen Schmelzpunkt Tm (C) von 50°C oder höher und 110°C oder niedriger auf. Der Schmelzpunkt des als ein Hauptbestandteil dienenden kristallinen Harzes C, ist innerhalb des vorhergehenden Bereichs, und stellt folglich eine befriedigende Niedertemperaturfixierfähigkeit eines Toners bereit. Das kristalline Harz C weist bevorzugt einen Schmelzpunkt Tm (C) von 60°C oder höher und 85°C oder niedriger auf.

[0023] Das kristalline Harz C weist vom Gesichtspunkt des Erzielens sowohl der Niedertemperaturfixierfähigkeit und der Beständigkeit eines Bildes bevorzugt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw (C) von 5.000 (g/mol) oder mehr und 100.000 (g/mol) oder weniger auf. Ein Mw (C) von 5.000 (g/mol) oder mehr resultiert in der Bildung einer stärker definierten See-Insel-Struktur, dadurch wird ein Toner bereitgestellt mit besseren scharf schmelzenden Eigenschaften und der eine hervorragende wärmebeständige Konservierbarkeit und Haltbarkeit aufweist. Ein Mw (C) von 100.000 (g/mol) oder weniger resultiert in scharf schmelzenden Eigenschaften eines Toners und erlaubt einen befriedigen Verlauf des Mischens mit dem amorphen Harz zum Fixierzeitpunkt, dadurch wird ein Bild mit ausreichender Beständigkeit gegen Reiben und Kratzen erzeugt. Das Mw (C) ist bevorzugter 5.000 (g/mol) oder mehr und 80.000 (g/mol) oder weniger. Das Mw (C) kann leicht gesteuert werden durch Bedingungen, wie etwa die Temperatur und die Polymerisationszeit und die Polykondensation des kristallinen Harzes C und die Mengen eines Polymerisationsinitiators und eines Katalysators. Ein Verfahren für die Messung Mw (C) wird im Folgenden beschrieben.

[0024] Das amorphe Harz A weist bevorzugt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw (A) von 8.000 (g/mol) oder mehr und 50.000 (g/mol) oder weniger auf. Ein Mw (A) von 8.000 (g/mol) oder mehr resultiert in der Bildung einer stärker definierten Inselstruktur und weist folglich die scharf schmelzenden Eigenschaften des kristallinen Harzes auf. Ein Mw (A) von 50.000 (g/mol) oder weniger ermöglicht einen befriedigenden Verlauf des Mischens mit dem kristallinen Harz zum Zeitpunkt des Fixierens, dadurch wird ein Bild mit ausreichender Beständigkeit gegen Reiben und Kratzen erzeugt. Das Mw (A) ist bevorzugter 10.000 (g/mol) oder mehr und 40.000 (g/mol) oder weniger. Das Mw (K) kann leicht gesteuert werden durch Bedingungen, wie etwa die Temperatur und die Polymerisationszeit und die Polykondensation des amorphen Harzes A und die Mengen eines Polymerisationsinitiators und eines Katalysators. Ein Verfahren für die Messung des Mw (A) wird im Folgenden beschrieben.

[0025] In der vorliegenden Erfindung ist der absolute Wert eines Unterschieds zwischen einem SP-Wert „SP (C)“ des kristallinen Harzes C und eines SP-Werts „SP (A)“ des amorphen Harzes A, d.h. ΔSP (CA), bevorzugt 0,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder mehr und 1,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder weniger. Bei einem ΔSP (CA) von 0,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder mehr werden das kristalline Harz und das amorphe Harz nicht signifikant durch einander beeinflusst und eine definiertere See-Insel-Struktur kann erzeugt werden. Dies resultiert in einem Toner mit hervorragenden scharf schmelzenden Eigenschaften und einer wärmebeständigen Konservierbarkeit. Bei einem ΔSP (CA) von 1,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder weniger wird, wenn das kristalline Harz und das amorphe Harz in einem Kühlschritt phasengetrennt werden, das amorphe Harz nicht auf eine Oberfläche eines Toners übertragen, und eine Struktur, in welcher die Inselbereiche, bestehend aus dem amorphen Harz in dem Seebereich, aufgebaut aus dem kristallinen Harz, vorhanden sind, wird leicht gebildet. Die Kompatibilisierung des kristallinen Harzes und des amorphen Harzes tritt leicht in einem Fixierschritt auf, wodurch ein Bild mit hervorragender Beständigkeit bereitgestellt wird.

[0026] Der SP-Wert jedes der Harze kann durch konstituierende Monomere und physikalische Eigenschaften, wie etwa das Molekulargewicht, gesteuert werden. Der SP-Wert kann durch das Fedor'sche Verfahren berechnet werden. Spezifisch werden Details z.B. in Polymer Engineering and Science, Vol. 14, Seiten 147 bis 154 beschrieben. Der SP-Wert kann aus dem folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\text{Sp - Wert} = \sqrt{(Ev/v)} = \sqrt{(\sum \Delta ei / \sum \Delta vi)} \qquad \text{Ausdruck:}$$

(wobei in dem Ausdruck Ev die Verdampfungsenergie (cal/mol) darstellt, v stellt das Molvolumen (cm^3/mol) dar, Δei stellt die Verdampfungsenergie jedes Atoms oder jeder Atomgruppe dar, und Δvi stellt das Molvolumen jedes Atoms oder jeder Atomgruppe dar).

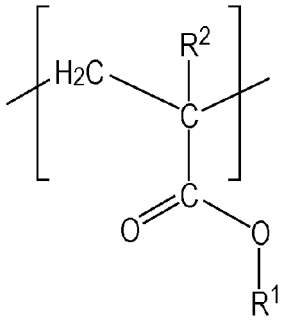
[0027] In der vorliegenden Erfindung weist das Bindemittelharz bevorzugt einen Gehalt des kristallinen Harzes C von 30 Masse-% oder mehr und 70 Masse-% oder weniger auf. Ein Gehalt von 30 Masse-% oder mehr erleichtert die Steuerung der See-Insel-Struktur und resultiert in einem Toner mit hervorragenden scharf schmelzenden Eigenschaften. Ein Gehalt von 70 Masse-% oder weniger resultiert in der deutlichen Bildung von aus dem amorphen Harz aufgebauten Inseln, dadurch wird ein Bild mit hervorragender Beständigkeit bereitgestellt. Der Gehalt an kristallinem Harz C kann durch die Menge des kristallinen Harzes oder eines das kristalline Harz aufbauenden Monomers gesteuert werden. Ein Verfahren für die Messung des Gehalts des kristallinen Harzes C wird im Folgenden beschrieben.

[0028] In der vorliegenden Erfindung ist die Zusammensetzung des kristallinen Harzes nicht besonders beschränkt. Ein bekanntes kristallines Harz kann verwendet werden. Spezifische Beispiele davon beinhalten kristalline Polyester und kristalline Acrylharze. In der vorliegenden Erfindung bezeichnet das kristalline Harz ein Harz, das einen deutlichen endothermen Scheitelpunkt in der Kurve einer reversiblen Änderung in der spezifischen Wärme, erhalten durch Messung einer Änderung in der spezifischen Wärme, mit einem im Folgenden beschriebenen Differentialrasterkalorimeter aufweist.

[0029] Das kristalline Harz C ist ein kristallines Harz mit Seitenketten. In dem Fall des kristallinen Harzes mit Seitenketten scheint eine Verringerung in der Kristallinität aufgrund der Wirkung des Faltens einer Molekülkette weniger wahrscheinlich aufzutreten, daher wird eine bessere scharf schmelzende Eigenschaft bereitgestellt. Das kristalline Harz mit Seitenketten bezieht sich auf ein Harz, in welchem aliphatische und/oder aromatische Seitenketten an ein Skelett (Hauptkette) einer organischen Struktur angehaftet sind, wobei das Harz eine Struktur aufweist, die eine kristalline Struktur zwischen den Seitenketten ausbilden kann. Beispiele des kristallinen Harzes mit Seitenketten beinhalten Harze auf α-Olefin-Grundlage, Harze auf Alkylacrylat-Grundla-

ge, Harze auf Alkylmethacrylat-Grundlage, Harze auf Alkylethylenoxid-Grundlage, Harze auf Siloxan-Grundlage und Harze auf Acrylamid-Grundlage.

[0030] In der vorliegenden Erfindung ist das kristalline Harz ein Harz auf Vinyl-Grundlage, das, einen durch die allgemeine Formel 1 dargestellten Rest (eine Einheit abgeleitet aus einem langkettigen Alkylacrylat oder einem langkettigen Alkylmethacrylat), in einer Menge von 50 Masse-% oder mehr enthält.



allgemeine Formel 1,

wobei R^1 eine Alkylgruppe mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen darstellt, und R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt.

[0031] In dem Harz auf Vinyl-Grundlage, das als einen Hauptbestandteil eine aus einem langkettigen Alkylacrylat oder einem langkettigen Methacrylat abgeleitete Einheit, dargestellt durch die allgemeine Formel 1, enthält, hemmt die Hauptkette nicht die Kristallinität der Seitenketten, wodurch ein Harz mit hoher Kristallinität bereitgestellt wird. Außerdem weist das resultierende kristalline Harz eine hervorragende Beständigkeit auf. In dem Fall, in dem die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^1 innerhalb des vorhergehenden Bereichs ist, schreitet eine Polymerisationsreaktion ausreichend voran, wodurch ein kristallines Harz mit einem hohen Umwandlungsverhältnis bereitgestellt ist, wobei das kristalline Harz eine hervorragende Haltbarkeit und Ladungsleistung nach Exposition in einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit aufweist. Spezifische Beispiele des langkettigen Alkylacrylats beinhalten Palmitylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, Octacosanylacrylat, Triacontylacrylat und Tetratriacontylacrylat. Spezifische Beispiele des langkettigen Alkylmethacrylats beinhalten Palmitylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylmethacrylat, Octacosanylmethacrylat, Triacontylmethacrylat und Tetratriacontylmethacrylat.

[0032] In der vorliegenden Erfindung weist jedes der Tonerteilchen eine Kern-Schale-Struktur und die Wirkung des Hemmens eines Hochtemperatur-Offset-Phänomens zum Zeitpunkt des Fixierens auf. Die Kern-Schale-Struktur in der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf eine Struktur eines Kerns, bedeckt mit einer Schale, wobei der Kern das kristalline Harz und das amorphe Harz enthält, die die See-Insel-Struktur bilden. Der Kern, der das kristalline Harz und das amorphe Harz enthält, ist mit der Schale bedeckt, sodass das kristalline Harz und das amorphe Harz zum Zeitpunkt des Fixierens gleichmäßig in jedem der Tonerteilchen gemischt werden. Ein Harz, das die Schale aufbaut, hat beim Schmelzpunkt Tm des kristallinen Harzes ein Speichermodul G' von 1×10^4 Pa bis 1×10^{10} Pa. In diesem Fall erhält der Schalenbereich befriedigend die Elastizität zum Zeitpunkt des Schmelzens des kristallinen Harzes, sodass die vorhergehende Wirkung befriedigender bereitgestellt wird. Als ein Ergebnis wird ein Bild mit besserer Fixierbeständigkeit in einem breiteren Fixiertemperaturbereich erzeugt. Außerdem kann die Penetration des kristallinen Harzes gehemmt werden, wodurch ein Bild mit besserem Glanz erzeugt wird. Ein Verfahren für die Messung des Speichermoduls des die Schale aufbauenden Harzes und ein Verfahren für die Identifizierung des Zustands der Anwesenheit wird im Folgenden beschrieben.

[0033] Ein Beispiel eines Verfahrens für die Bildung einer Schale ist, aber nicht besonders beschränkt auf, ein Verfahren, in welchem nach der Bildung der Tonerteilchen ein Harz, das die Schale aufbaut, an die Oberflächen der Tonerteilchen durch ein wässriges Verfahren oder ein trockenes Verfahren angehaftet wird (hiernach ebenfalls bezeichnet als „Oberflächenadhäsionsverfahren“). Zusätzlich wird in dem Fall eines Suspensionspolymerisationsverfahrens oder eines Lösungssuspensionsverfahrens bevorzugt ein Verfahren angewendet (welches als ein in-situ-Verfahren bezeichnet wird), in welchem durch Suspendieren eines stark polaren Harzes in einem gelösten Zustand das Harz an die Oberflächen der Tonerteilchen lokalisiert werden.

[0034] In dem Fall, in dem ein Harz S, das die Schale aufbaut, einen Säurewert AV (S) von 10,0 mgKOH/g oder mehr und 40,0 mgKOH/g oder weniger aufweist, wird, nach Einstellen des Säurewerts des kristallinen Harzes C als AV (C) (mgKOH/g), bevorzugt

$$5{,}0\ \mathrm{mgKOH/g} \leq \mathrm{AV(S)} - \mathrm{AV(C)}$$

erfüllt.

[0035] In dem Fall, in dem die Beziehung erfüllt wird, weist der Toner der vorliegenden Erfindung hervorragende Ladungseigenschaften und, insbesondere, Umwelteigenschaften auf. Obwohl die Einzelheiten unklar sind, wird angenommen, dass die vorhergehende Konfiguration Ladungseigenschaften bereitstellt, die weniger durch Temperatur und Feuchtigkeit aufgrund eines Gleichgewichts zwischen einem höheren Säurewert des Schalenharzes, hauptsächlich verantwortlich für ein Ladungsphänomen, und dem Säurewert des kristallinen Harzes, das die resultierende Ladung gleichmäßig macht, beeinträchtigt wird.

[0036] In dem Fall des Suspensionspolymerisationsverfahrens oder des LösungsSuspensionsverfahrens, wenn AV (S) innerhalb des vorhergehenden Bereichs ist, es möglich, eine Schale mit hervorragender Herstellungsstabilität und hervorragender Bedeckung zu bilden. Ein Unterschied zwischen AV (S) und AV (C) von 5, 0 mgKOH/g oder mehr resultiert in der Minimierung der Wirkung des die Schale aufbauenden Harzes auf die See-Insel-Struktur in dem Kern, und ist folglich bevorzugt.

[0037] In der vorliegenden Erfindung ist nach Bezeichnen des Säurewerts des amorphen Harzes A als AV (A), ein Unterschied AV (A) und AV (C) (AV (C) - AV (A)) bevorzugt 0 mgKOH/g oder mehr und 10,0 mgKOH/g oder weniger. In diesem Bereich ist es möglich, eine bevorzugtere See-Insel-Struktur zu bilden.

[0038] AV (S), AV (C) und AV (A) können zum Beispiel durch die Typen, Anteile und Molekulargewichte der die Harze konstituierenden Monomere gesteuert werden. Ein Verfahren für die Messung von AV (S), AV (C) und AV (A) wird im Folgenden beschrieben.

[0039] Materialien, die als Bindemittelharze für Toner verwendet werden, können als Materialien für das Harz S, das die Schale aufbaut, und für das amorphe Harz A verwendet werden. Zum Beispiel können Harze auf Styrol-Acryl-Grundlage, Polyesterharze, Epoxidharze und Urethanharze verwendet werden. Von diesen sind mit Blick auf die Steuerung der Säurewerte und der SP-Werte, um die See-Insel-Struktur zu bilden, Harze auf Styrol-Acryl-Grundlage und Polyesterharze bevorzugt. Diese Harze können in Kombination verwendet werden. Diese Harze können hybridisiert werden. Diese Harze können partiell modifiziert werden.

[0040] Als ein in der vorliegenden Erfindung verwendetes Harz auf Styrol-Acryl-Grundlage kann ein durch die Polymerisation eines bekannten radikalisch polymerisierbaren Monomers hergestelltes Produkt verwendet werden. Spezifische Beispiele des radikalisch polymerisierbaren Monomers werden im Folgenden beschrieben.

[0041] Beispiele davon beinhalten Styrol und Derivate davon, wie etwa Styrol und o-Methylstyrol; ethylenisch ungesättigte Monoolefine, wie etwa Ethylen und Propylen; Vinylhalide, wie etwa Vinylchlorid und Vinylbromid; Vinylester, wie etwa Vinylacetat; Acrylester, wie etwa n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat; Methacrylester, in welchen „Acryl“ der Acrylester ersetzt wird durch „Methacryl“; Aminomethacrylate, wie etwa Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat; Vinylether, wie etwa Methylvinylether und Ethylvinylether; Vinylketone, wie etwa Methylvinylketon; N-Vinyl-Verbindungen, wie etwa N-Vinylpyrrol; Vinylnaphthalene; Acrylsäure- und Methacrylsäure-Derivate, wie etwa Acrylnitril und Methacrylamid; und Acrylsäure und Methacrylsäure. Die radikalisch polymerisierbaren Monomere können nach Bedarf in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0042] Um den Hochtemperatur-Offset-Widerstand zu verbessern, kann eine geringe Menge eines polyfunktionellen Monomers (Vernetzungsmittel) für das Harz auf Styrol-Acryl-Grundlage verwendet werden. Als das polyfunktionelle Monomer wird hauptsächlich eine Verbindung mit zwei oder mehreren polymerisierbaren Doppelbindungen verwendet. Beispiele davon beinhalten aromatische Divinyl-Verbindungen, wie etwa Divinylbenzol und Divinylnaphthalen; Carboxylester mit jeweils zwei Doppelbindungen, wie etwa Ethylenglycoldiacrylat; Divinyl-Verbindungen, wie etwa Divinylanilin, Divinylether, Divinylsulfid und Divinylsulfon; und Verbindungen mit jeweils drei oder mehreren Vinylgruppen.

[0043] Das Polyesterharz in der vorliegenden Erfindung kann durch Reaktion einer Di- oder Polycarbonsäure und eines Diols zubereitet werden. In dem Fall, in dem das Polyesterharz ein kristalliner Polyester ist, wird ein hauptsächlich aus einem aliphatischen Diol und einer aliphatischen Dicarbonsäure aufgebauter kristalliner Polyester aufgrund eines höheren Grads an Kristallinität bevorzugt.

[0044] Als ein zur Zubereitung des Polyesterharzes verwendetes Alkoholmonomer kann ein bekanntes Alkoholmonomer verwendet werden. Spezifische Beispiele des Alkoholmonomers, die verwendet werden können, beinhalten Alkoholmonomere, wie etwa Ethylenglycol, Diethylenglycol und 1,2-Propylenglycol; zweiwertige Alkohole, wie etwa polyoxyethyleniertes Bisphenol A; aromatische Alkohole, wie etwa 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol; und dreiwertige Alkohole, wie etwa Pentaerythritol.

[0045] Als ein für die Zubereitung des Polyesterharzes verwendetes Carbonsäuremonomer kann ein bekanntes Carbonsäuremonomer verwendet werden. Spezifische Beispiele des Carbonsäuremonomers, die verwendet werden können, beinhalten Dicarbonsäuren, wie etwa Oxalsäure und Sebacinsäure, und Anhydride und niedere Alkylester dieser Säuren; und 3- oder Polycarbonsäurebestandteile, wie etwa Trimellitsäure, 2, 5,7-Naphthalentricarbonsäure, 1,2,4-Naphthalentricarbonsäure, Pyromellitsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 1,2,5-Hexantricarbonsäure und 1,3-Dicarboxyl-2-methyl-2-methylencarboxypropan und ihre Derivate, wie etwa Anhydride und niedere Alkylester davon.

[0046] Das Polyesterharz, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann durch ein bekanntes Verfahren für die Synthese von Polyester hergestellt werden. Zum Beispiel werden ein Dicarbonsäurebestandteil und ein Dialkoholbestandteil einer Veresterungsreaktion oder einer Transveresterungsreaktion unterzogen, gefolgt durch eine Polykondensationsreaktion unter reduziertem Druck oder Einbringen von Stickstoffgas in der gewöhnlichen Weise, um das Polyesterharz bereitzustellen.

[0047] In der Veresterungsreaktion oder der Transveresterungsreaktion kann nach Bedarf ein gewöhnlicher Veresterungskatalysator oder Transveresterungskatalysator verwendet werden, z.B. Schwefelsäure, Titanbutoxid, Dibutylzinnoxid, Manganacetat oder Tetrabutyltitanat. Hinsichtlich der Polymerisation kann ein gewöhnlicher Polymerisationskatalysator, z.B. Titanbutoxid, Dibutylzinnoxid, Zinnacetat, Zinkacetat, Zinndisulfid, Antimontrioxid und Germaniumdioxid verwendet werden. Die Polymerisationstemperatur und die Katalysatormenge sind nicht besonders beschränkt und können nach Bedarf frei gewählt werden.

[0048] Die Säurewerte eines amorphen Polyesters und eines kristallinen Polyesters können ebenfalls durch Endverkappung einer Carboxylgruppe an einem Polymerende gesteuert werden.

[0049] Eine Monocarbonsäure oder ein Monoalkohol können für das Endverkappen verwendet werden. Beispiele der Monocarbonsäure beinhalten Monocarbonsäuren wie etwa Acrylsäure, Benzoesäure, Naphthalencarbonsäure, Salicylsäure, 4-Methylbenzoesäure, 3-Methylbenzoesäure, Phenoxyessigsäure, Biphenylcarbonsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Octansäure, Decansäure, Dodecansäure und Stearinsäure. Als der Monoalkohol können Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol oder ein höherer Alkohol verwendet werden.

[0050] Das amorphe Harz A hat bevorzugt eine Glasübergangstemperatur Tg (A) von 40°C oder höher und 80°C oder niedriger. In diesem Bereich ist es möglich, eine ausreichende wärmebeständige Konservierbarkeit und hervorragende Niedertemperaturfixierfähigkeit eines Toners bereitzustellen. Außerdem erfüllen Tm (C) und Tg (A) die Beziehung:

$$0°C \leq Tm(C) - Tg(A) \leq 30°C,$$

In dem Fall, in dem die Beziehung erfüllt ist, ist zum Zeitpunkt des Fixierens die zeitliche Einstellung des Schmelzens des kristallinen Harzes C nahe zu der des amorphen Harzes A. Dies resultiert in der starken Verknüpfung der Harze, dadurch wird ein Bild mit hervorragender Beständigkeit bereitgestellt.

[0051] Tm (C) und Tg (A) können durch die Typen und Anteile von Monomeren, die das kristalline Harz C und das amorphe Harz A formen, die Molekulargewichte der Harze usw. gesteuert werden. Ein Verfahren für die Messung von Tm (C) und Tg (A) wird im Folgenden beschrieben.

[0052] In der bei der Querschnittsbetrachtung des Toners beobachteten See-Insel-Struktur ist der zahlenmittlere kreisäquivalente Durchmesser basierend auf der Fläche der Inselbereiche bevorzugt 30 nm oder mehr und 500 nm oder weniger. Bei einem zahlenmittleren kreisäquivalenten Durchmesser von 30 nm oder mehr wird das kristalline Harz C schwächer durch das amorphe Harz A beeinträchtigt, dadurch wird ein Toner mit ausreichend scharf schmelzenden Eigenschaften bereitgestellt. Bei einem zahlenmittleren kreisäquivalenten Durchmesser von 500 nm oder weniger werden das kristalline Harz C und das amorphe Harz A ausreichend miteinander in einem Fixierschritt gemischt, dadurch wird ein Bild mit hervorragender Beständigkeit bereitge-

stellt. Der durchschnittliche Abstand in der Kurzachsenrichtung der Inselbereiche kann durch die Molekulargewichte, die SP-Werte und die Säurewerte des kristallinen Harzes C und des amorphen Harzes A, die Kühlgeschwindigkeit bei der Herstellung der Tonerteilchen usw. gesteuert werden. Ein Verfahren für die Messung des zahlenmittleren kreisäquivalenten Durchmessers der Inselbereiche wird unten beschrieben.

[0053] Der Toner der vorliegenden Erfindung enthält einen Farbstoff. Als der Farbstoff können bekannte Farbstoffe, z.B. eine Vielfalt von herkömmlich bekannten Farben und Pigmenten verwendet werden.

[0054] Als schwarze Farbstoffe werden Ruß, magnetische Materialien und Farbstoffe verwendet, die einer Farbtoneinstellung zu Schwarz durch die Verwendung von gelben, magentafarbenen und cyanfarbenen Farbstoffen unterzogen wurden. Als Farbstoffe für einen cyanfarbenen Toner, einen magentafarbenen Toner und einen gelben Toner werden z.B. die unten beschriebenen Farbstoffe verwendet.

[0055] Als gelbe Pigmentfarbstoffe werden Verbindungen wie etwa Monoazo-Verbindungen, Disazo-Verbindungen, Kondensationsazo-Verbindungen, Isoindolin-Verbindungen, Anthrachinon-Verbindungen, Azometallkomplexmethin-Verbindungen und Allylamid-Verbindungen verwendet. Spezifische Beispiele davon beinhalten C.I. Pigment Yellow 74, 93, 95, 109, 111, 128, 155, 174, 180 und 185.

[0056] Als magentafarbene Farbstoffe werden Monoazo-Verbindungen, Kondensationsazo-Verbindungen, Diketopyrrolpyrrol-Verbindungen, Anthrachinon, Chinacridon-Verbindungen, basische Farblack-Verbindungen, Naphthol-Verbindungen, Benzimidazolon-Verbindungen, Thioindigo-Verbindungen und Perylen-Verbindungen verwendet. Spezifische Beispiele davon beinhalten C.I. Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48: 4, 57:1, 81:1, 122, 144, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254 und 269; und C.I. Pigment Violet 19.

[0057] Als cyanfarbene Farbstoffe werden Kupferphthalocyanin-Verbindungen und Derivate davon, Anthrachinon-Verbindungen und basische Farblack-Verbindungen verwendet. Spezifische Beispiele davon beinhalten C.I. Pigment Blue 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62 und 66.

[0058] In dem Fall, in dem der Toner der vorliegenden Erfindung als ein magnetischer Toner verwendet wird, können die Tonerteilchen ein magnetisches Material enthalten. In diesem Fall kann das magnetische Material ebenfalls als ein Farbstoff dienen. In der vorliegenden Erfindung beinhalten Beispiele des magnetischen Materials Eisenoxide, wie etwa Magnetit, Hämatit und Ferrit; Metalle, wie etwa Eisen, Cobalt und Nickel; und Legierungen von diesen Metallen und Metallen wie z.B. Aluminium, Cobalt, Kupfer, Blei, Magnesium, Zinn, Zink, Antimon, Beryll, Wismut, Cadmium, Calcium, Mangan, Selen, Titan, Wolfram und Vanadium und Mischungen davon.

[0059] Ein Trennmittel, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist nicht besonders beschränkt, und bekannte Trennmittel können verwendet werden. Beispiele einer Verbindung, die als das Trennmittel dient, beinhalten Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht; Polypropylen mit niedrigem Molekulargewicht; aliphatisches Kohlenwasserstoffwachs, wie etwa mikrokristallines Wachs, Paraffinwachs und Fischer-Tropsch-Wachs; Oxide von aliphatischem Kohlenwasserstoffwachs, wie etwa oxidiertes Polyethylenwachs und Block-Copolymere davon; Wachs, das hauptsächlich Fettsäureester enthält, wie etwa Carnaubawachs, Sasolwachs, Esterwachs, Montansäureesterwachs; Verbindungen, wie etwa deoxidiertes Carnaubawachs, zubereitet durch teilweise oder vollständige Deoxidierung von Fettsäureestern; Wachs, zubereitet durch Pfropfen von Vinylmonomeren, wie etwa Styrol und Acrylsäure, an aliphatisches Kohlenwasserstoffwachs; teilweise veresterte Verbindungen von Fettsäuren und mehrwertigen Alkoholen, wie etwa Beheninsäuremonoglycerid; und hydroxylgruppenhaltige Ester-Verbindungen, zubereitet durch z.B. Hydrogenierung von pflanzlichem Fett und Öl.

[0060] In den Tonerteilchen der vorliegenden Erfindung kann ein Ladungssteuerungsmittel verwendet werden. Zum Beispiel wird ein Ladungssteuerungsmittel bevorzugt verwendet, das es den Tonerteilchen ermöglicht, negativ ladbar zu sein. Beispiele des Ladungssteuerungsmittels werden im Folgenden beschrieben.

[0061] Beispiele davon beinhalten organische Metallverbindungen, ChelatVerbindungen, Monoazometall-Verbindungen, Metallacetylacetonat-Verbindungen, Harnstoffderivate, metallhaltige Verbindungen auf Salicylsäure-Grundlage, metallhaltige Verbindungen auf Naphthoesäure-Grundlage, quarternäre Ammoniumsalze, Calixarene, Silicium-Verbindungen und nichtmetallische Verbindungen auf Carbonsäure-Grundlage und Derivate davon. Außerdem werden Harze vom Sulfonsäuretyp, die Sulfogruppen, Sulfonatgruppen und Sufonsäureester enthalten, bevorzugt verwendet.

[0062] Die Tonerteilchen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt durch ein Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt. Die durch das Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellten Tonerteilchen weisen eine hohe Zirkularität und eine hervorragende Fließfähigkeit auf, dadurch wird ein Toner bereitgestellt, welcher über einen längeren Zeitraum mit geringerer Wahrscheinlichkeit Bilddefekte verursacht, und welcher eine hervorragende Haltbarkeit aufweist.

[0063] Die Herstellung des Toners durch das Suspensionspolymerisationsverfahren wird wie unten beschrieben durchgeführt.

[0064] Um damit zu beginnen, werden ein Farbstoff und andere notwendige Bestandteile (z.B. ein Trennmittel, ein Vernetzungsmittel, ein Ladungssteuerungsmittel, ein Kettenübertragungsmittel, ein Weichmacher, ein Pigmentdispersionsmittel und ein Trennmitteldispersionsmittel) in polymerisierbaren Monomeren gelöst oder dispergiert, um eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung zuzubereiten. Zu diesem Zeitpunkt kann eine Dispersionsmaschine, z.B. ein Homogenisator, eine Kugelmühle, eine Kolloidmühle oder eine Ultraschalldispersionsmaschine verwendet werden. Um den Toner der vorliegenden Erfindung herzustellen, können die polymerisierbaren Monomere, welche ein kristallines Harz durch Polymerisation bilden, und welche ein amorphes Harz durch Polymerisation bilden, verwendet werden. Hinsichtlich einem oder eines Teils des kristallinen Harzes und des amorphen Harzes wurde ein Harz durch Polymerisation vorher zubereitet, welches in dem korrespondierenden polymerisierbaren Monomer gelöst werden kann. Nachfolgend wird die polymerisierbare Monomerzusammensetzung zu einem vorher zubereiteten, einen Dispersionsstabilisator enthaltenden wässrigen Medium gegeben und mit einer Hochgeschwindigkeitsdispersionsmaschine, z.B. einem Hochgeschwindigkeitsagitator oder einer Ultraschalldispersionsmaschine, suspendiert. Der Polymerisationsinitiator kann zusammen mit anderen Zusatzstoffen beim Zubereiten der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung gemischt werden, oder kann zu der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung unmittelbar bevor die polymerisierbare Monomerzusammensetzung in dem wässrigen Medium suspendiert wird zugegeben werden. Alternativ kann der Polymerisationsinitiator in einem gelösten Zustand in das polymerisierbare Monomer oder ein anderes Lösungsmittel, wie erforderlich, während des Granulierens oder nach dem Abschluss des Granulierens zugegeben werden, d.h. unmittelbar bevor der Initiation der Polymerisationsreaktion. Dann wird die Polymerisationsreaktion durch Erwärmen der resultierenden Suspension unter Rühren in einer derartigen Weise durchgeführt, dass Tröpfchenteilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung in der Suspension den Teilchenzustand beibehalten und ein Schweben oder Absetzen der Teilchen nicht auftritt, dadurch werden Tonerteilchen gebildet. Danach wird die Suspension gekühlt und, falls notwendig, gewaschen. Trocknen und Klassieren erfolgen durch verschiedene Verfahren, und dadurch werden Tonerteilchen bereitgestellt.

[0065] Ein Beispiel eines Verfahrens für die Bildung des Toners mit der See-Insel-Struktur, die den Seebereich, aufgebaut aus dem kristallinen Harz als ein Hauptbestandteil, und die Inselbereiche, aufgebaut aus dem in der vorliegenden Erfindung spezifizierten amorphen Harz, ist ein Verfahren, in welchem das amorphe Harz in den Tröpfchenteilchen mit dem kristallinen Harz in einem geschmolzenen Zustand ausgefällt wird. Es wird angenommen, dass in diesem Verfahren die aus dem amorphen Harz aufgebauten Inseln in dem aus dem kristallinen Harz aufgebauten See gebildet werden, weil das ausgefällte amorphe Harz leicht bewegt wird.

[0066] Bei dem Suspensionspolymerisationsverfahren wird ein spezifisches Verfahren für das Ausfällen des amorphen Harzes mit dem kristallinen Harz in dem geschmolzenen Zustand unten beschrieben werden, und ist nicht auf das unten beschriebene Verfahren beschränkt.

[0067] Zunächst werden das kristalline Harz und das amorphe Harz zum Zeitpunkt des Abschlusses der Polymerisationsreaktion miteinander kompatibilisiert. Wenn der resultierende Toner aus dem kompatibilisierten Zustand gekühlt wird, wird eines der Harze ausgefällt, weil die Kompatibilität des kristallinen Harzes und des amorphen Harzes reduziert wird. Zu diesem Zeitpunkt, wenn die Kühlgeschwindigkeit ausreichend niedrig ist, ist es möglich das amorphe Harz mit dem kristallinen Harz in dem geschmolzenen Zustand auszufällen.

[0068] In diesem Fall ist die Temperatur der suspendierten Teilchen zum Zeitpunkt des Abschlusses der Polymerisationsreaktion bevorzugt eine Temperatur gleich oder höher als der Schmelzpunkt Tm (C) des kristallinen Harzes und einer Temperatur gleich oder höher als die Glasübergangstemperatur Tg (A) des amorphen Harzes. In dem Fall, in dem die Polymerisationstemperatur niedriger als Tm (C) oder Tg (A) ist, kann ein Temperaturanstieg nach Abschluss der Polymerisation durchgeführt werden.

[0069] Das kristalline Harz und das amorphe Harz können durch die Zugabe eines Lösungsmittels kompatibilisiert werden. In dem Fall, in dem das Lösungsmittel zugegeben wird, ist eine Lösungsmittelentfernungsbehandlung notwendig. Es wird angenommen, dass in der Lösungsmittelentfernungsbehandlung ein Harz mit

niedrigerer Löslichkeit in dem Lösungsmittel zuerst ausgefällt wird. In der vorliegenden Erfindung wird daher ein Lösungsmittel, in welchem das kristalline Harz gut löslich ist, bevorzugt ausgewählt. Spezifisch wird nach Benennen des Löslichkeitsparameters-(SP)-Werts des Lösungsmittels als SP (L), Benennen des SP-Werts des kristallinen Harzes SP (C) und Benennen des SP-Werts des amorphen Harzes als SP (A),

$$|SP(L) - SP(C)| \leq |SP(L) - SP(A)|$$

bevorzugt eingehalten.

[0070] Als der zu dem wässrigen Medium zugegebene Dispersionsstabilisator können bekannte oberflächenaktive Stoffe, organische Dispersionsmittel und anorganische Dispersionsmittel verwendet werden. Von diesen sind anorganische Dispersionsmittel bevorzugt, weil ein ultrafeines Pulver weniger wahrscheinlich gebildet wird, und die Stabilität nicht leicht reduziert wird, wenn die Polymerisationstemperatur geändert wird und das Waschen leicht erfolgt. Beispiele anorganischer Dispersionsmittel beinhalten mehrwertige Metallsalze von Phosphorsäure, z.B. Tricalciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminumphosphat und Zinkphosphat; Carbonate, z.B. Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, und anorganische Salze, z.B. Calciummetasilicat, Calciumsulfat und Bariumsulfat; und anorganische Oxide, z.B. Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Siliciumoxid, Bentonit und Aluminiumoxid. Nach dem Abschluss der Polymerisation können diese anorganischen Dispersionsmittel nahezu vollständig durch Lösen von ihnen mit der Zugabe einer Säure oder einer Base entfernt werden.

[0071] Als der Polymerisationsinitiator kann eine Vielfalt von Polymerisationsinitiatoren auf Peroxid-Grundlage und Polymerisationsinitiatoren auf Azo-Grundlage verwendet werden. Beispiele von Polymerisationsinitiatoren auf Peroxid-Grundlage, die verwendet werden können beinhalten Peroxyester, Peroxydicarbonate, Dialkylperoxide, Peroxyketale, Ketonperoxide, Hydroperoxide und Diacylperoxide. Beispiele von anorganischen Polymerisationsinitiatoren auf Peroxid-Grundlage beinhalten Persulfate und Wasserstoffperoxid. Spezifische Beispiele davon beinhalten Peroxyester, wie etwa t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Hexylperoxyacetat, t-Hexylperoxypivalat, t-Hexylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxyisopropylmonocarbonat und t-Butylperoxy-2-ethylhexylmonocarbonat; Diacylperoxide, wie etwa Benzoylperoxide; Peroxydicarbonate, wie etwa Diisopropylperoxydicarbonat; Peroxyketale, wie etwa 1,1-Di-t-hexylperoxycyclohexan; Dialkylperoxide, wie etwa di-t-Butylperoxid; und andere Verbindungen, wie etwa t-Butylperoxyallylmonocarbonat. Beispiele von Polymerisationsinitiatoren auf Azo-Grundlage, die verwendet werden können, beinhalten 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azobis-4-methoxy-2, 4-dimethylvaleronitril, Azobisisobutyronitril und Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat). Falls notwendig, können zwei oder mehrere Polymerisationsinitiatoren gleichzeitig verwendet werden.

[0072] In dem Toner der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt ein die Fließfähigkeit verbesserndes Mittel von außen zugegeben, um die Bildqualität zu verbessern. Beispiele des die Fließfähigkeit verbessernden Mittels, das bevorzugt verwendet wird, beinhalten anorganische Feinpulver, aufgebaut aus Siliciumoxid, Titanoxid und Aluminiumoxid. Diese anorganischen Feinpulver werden bevorzugt einer Hydrophobisierungsbehandlung mit einem hydrophobisierenden Mittel, z.B. einem Silankopplungsmittel, einem Silikonöl oder einer Mischung davon, unterzogen. Außerdem kann bei Bedarf in den Toner der vorliegenden Erfindung ein zu dem die Fließfähigkeit verbessernden Mittel unterschiedlicher externer Zusatzstoff mit den Tonerteilchen gemischt werden.

[0073] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann als ein Einkomponentenentwickler wie er ist oder, nach Mischung mit einem magnetischen Träger, als ein Zweikomponentenentwickler verwendet werden.

[0074] Verfahren für die Messung physikalischer Eigenschaften, die in der vorliegenden Erfindung spezifiziert sind, werden unten beschrieben.

<Separation des kristallinen Harzes C und des amorphen Harzes A im Toner>

[0075] In dem Fall, in dem das kristalline Harz C und das amorphe Harz A von dem Toner getrennt werden müssen, um die physikalischen Eigenschaften des kristallinen Harzes C und des amorphen Harzes A in dem Toner zu messen, wird die Separation wie unten beschrieben durchgeführt.

[0076] Um das kristalline Harz C und das amorphe Harz A von dem Toner zu trennen, wird Methylethylketon verwendet. Ein in Methylethylketon löslicher Harzbestandteil wird als das amorphe Harz A betrachtet. Ein in Methylethylketon unlöslicher Harzbestandteil wird als das kristalline Harz C betrachtet. In dem Fall eines

Toners mit einer Schale werden Harzteilchen, die keine Schale aufweisen, hergestellt. Ein Bestandteil des in Methylethylketon löslichen Bestandteils der Harzteilchen wird als das amorphe Harz betrachtet. Ein Extraktionsverfahren mit Methylethylketon ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel kann ein unten beschriebenes Verfahren eingesetzt werden.

[0077] Als Erstes werden 1,0 g eines Toners in 50,0 ml Methylethylketon in einer Umgebung von 25°C dispergiert und gelöst. Die resultierende Lösung wird dann in einen Überstand und ein Sediment durch Zentrifugation mit einer Hochgeschwindigkeitskühlzentrifuge H-9R (verwendetes Rotormodell: IN, Kapazität: 100 ml × 6, hergestellt durch Kokusan Co., Ltd.) bei 15,000 U/min für 60 Minuten in einer Umgebung von 25°C getrennt. Das Sediment wird entnommen und mit 100,0 ml Methylethylketon gewaschen. Ein Harzbestandteil in dem resultierenden Bestandteil wird als das kristalline Harz C betrachtet. Der Überstand wird in einen Verdampfer gegeben. Der Druck wird auf 5000 Pa reduziert, um Methylethylketon zu verdampfen. Der Rückstand wird als das amorphe Harz A betrachtet.

<Verfahren für die Betrachtung der See-Insel-Struktur des Toners und der Schale, und Verfahren für die Messung des zahlenmittleren kreisäquivalenten Durchmessers des Inselbereichs in der See-Insel-Struktur>

[0078] Ein Verfahren für die Betrachtung des kristallinen Harzes in den Tonerteilchen ist wie folgt: Nachdem die Tonerteilchen ausreichend in einem lichthärtbaren Epoxidharz dispergiert sind, wird das Epoxidharz durch Bestrahlen mit ultravioletter Strahlung gehärtet. Das resultierende gehärtete Produkt wird mit einem Mikrotom, ausgestattet mit einer Diamantklinge, geschnitten, um ein Dünnschnittprobe zu erzeugen. Die Probe wird mit Rutheniumtetroxid gefärbt. Dann werden die Querschnitte der Tonerteilchen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) (H7500, hergestellt durch HITACHI Ltd.) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrachtet und photographiert. Amorphe Bereiche werden stark mit Rutheniumtetroxid gefärbt. Folglich werden Inselbereiche, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienenden amorphen Harz A, und die Schalenbereiche stark gefärbt. Die Seebereiche, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienenden kristallinen Harz C, werden schwach gefärbt. Dies ermöglicht die Betrachtung der See-Insel-Struktur und der Schalen. Es ist zu bemerken, dass die Betrachtung bei 20.000-facher Vergrößerung erfolgte.

[0079] Ein durch das vorhergehende Photographieren erhaltenes Bild wurde bei 600 dpi über ein Interface gelesen und in einen Bildanalysator WinROOF Version 5.6 (hergestellt durch Microsoft-Mitani Corporation) importiert. Kontrast und Helligkeit wurden in einer derartigen Art und Weise angemessen eingestellt, dass die auf dem amorphen Harz A aufgebauten Inselbereiche, beobachtet in dem Querschnitt des Toners, deutlich sichtbar wurden. Dann wurden Binarisieren, Lochauffüllen und Rauschentfernen durchgeführt. Die Flächen der Inselbereiche wurden gemessen. Kreisäquivalente Durchmesser, welche Durchmesser von Kreisen mit gleichen Flächen wie die gemessenen Flächen sind, wurden auf der Basis der gemessenen Flächen berechnet. Die Messung erfolgte bis die Anzahl der gemessenen Datensätze 100 Zählungen erreichte. Das Zahlenmittel davon wurde bestimmt und als der kreisäquivalente Durchmesser der Inselbereiche definiert.

<Verfahren für die Messung des gewichtsmittleren Molekulargewichts des kristallinen Harzes C und des amorphen Harzes A>

[0080] Die Molekulargewichtsverteilung jedes des kristallinen Harzes C und des amorphen Harzes A wird wie unten beschrieben durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

[0081] Das kristalline Harz C oder das amorphe Harz A wird bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 24 Stunden in Chloroform gelöst. Die resultierende Lösung wird mit einem lösungsmittelbeständigen Membranfilter „MAISHORIDISK“ (hergestellt durch Tosoh Corporation) mit einer Porengröße von 0,5 µm filtriert, um eine Probenlösung zu ergeben. Die Probenlösung wird in einer derartigen Art und Weise eingestellt, dass die Konzentration eines in Chloroform löslichen Bestandteils 0,5 Masse-% ist. Die Messung erfolgt mit der Probenlösung unter den unten beschriebenen Bedingungen.
Instrument: HLC 8220 GPC (Detektor: RI, UV) (hergestellt durch Tosoh Corporation)
Säulen: TSKgel G4000HXL, TSKgel G3000HXL, TSKgel G2000HXL (hergestellt durch Tosoh Corporation)
Eluent: Chloroform
Fließgeschwindigkeit: 1,0 ml/min
Ofentemperatur: 45,0°C
Menge der eingespritzten Probe: 0,10 ml

[0082] Um das Molekulargewicht der Probe zu berechnen wird eine Molekulargewichtseichkurve verwendet, wobei die Molekulargewichtseichkurve durch Verwendung von Standardpolystyrolharzen erzeugt wird (zum

Beispiel der Marke „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, and A-500“, hergestellt durch Tosoh Corporation).

<Säurewert des kristallinen Harzes C, des amorphen Harzes A und des Harzes S, das die Schale aufbaut>

[0083] Die Säurewerte der Harze werden gemäß JIS K1557-1970 gemessen. Ein spezifisches Messverfahren wird unten beschrieben. Zunächst wird 2 g einer pulverisierten Probe akkurat eingewogen (W (g)). Die Probe wird in einen 200-ml Erlenmeyer-Kolben gegeben. Dann wird 100 ml einer Toluol-/Ethanol-(2:1)-Lösungsmittelmischung dazugegeben und die Lösung für 5 Stunden durchgeführt. Eine Phenolphthaleinlösung wird als ein Indikator zugegeben. Die vorhergehende Lösung wird mit einer Bürette unter Verwendung einer 0,1 mol/L KOH-Lösung in Alkohol titriert. Hierbei bezeichnet S (ml) die Menge der KOH-Lösung. Ein Leertest wird durchgeführt. Hierbei bezeichnet B (ml) die Menge der KOH-Lösung.

[0084] Der Säurewert wird aus dem folgenden Ausdruck berechnet. In dem Ausdruck bezeichnet „f“ einen Faktor der KOH-Lösung.

$$\text{Säurewert}\ (\text{mgKOH/g}) = \left[(S - B) \times f \times 5{,}61\right] / W$$

<Schmelzpunkt Tm (C) des kristallinen Harzes C, Glasübergangstemperatur Tg

des amorphen Harzes A und kristalliner Harzgehalt>

[0085] Der Schmelzpunkt Tm (C) des kristallinen Harzes C, die Glasübergangstemperatur Tg (A) des amorphen Harzes A und der kristalline Harzgehalt werden mit einem Differentialrasterkalorimeter „Q1000“ (hergestellt durch TA Instruments) gemäß ASTM D3418-82 gemessen.

[0086] Die Schmelzpunkte von Indium und Zink werden für die Temperaturberichtigung des Detektionsabschnitts des Kalorimeters verwendet. Die Schmelzwärme von Indium wird für die Berichtigung der Wärmemenge verwendet.

[0087] Spezifisch erfolgt die Messung wie unten beschrieben. Zunächst werden 2 mg einer Messprobe genau eingewogen und in eine Aluminiumpfanne gegeben. Eine leere Aluminiumpfanne wird als ein Bezug verwendet. Eine Modulationsmessung wird in einem Messbereich von 0°C bis 120°C bei einem voreingestellten Temperaturgeschwindigkeitsanstieg von 1°C/min und einer voreingestellten Modulationstemperaturamplitude von ± 0,318°C/min durchgeführt. Bei dem Erwärmungsverfahren wird eine Änderung in der spezifischen Wärme in dem Temperaturbereich von 0°C bis 120°C erhalten. Der Scheitelpunktwert der endothermen Kurve des kristallinen Harzes C wird als der Schmelzpunkt von Tm (C) (°C) definiert. Die Glasübergangstemperatur Tg (A) (°C) des amorphen Harzes A wird als der Schnittpunkt einer intermediären Linie zwischen den Grundlinien vor und nach dem Auftreten der Kurve einer reversiblen Änderung in der spezifischen Wärme und der Differentialwärmekurve definiert.

[0088] In der vorliegenden Erfindung kann der kristalline Harzgehalt Cw (Masse-%) aus dem folgenden Ausdruck auf der Grundlage der absorbierten Wärmemenge, berechnet aus der endothermen Kurve gemessen unter den vorhergehenden Bedingungen, berechnet werden,

$$\text{Cw}(\text{Masse - \%}) = 100 \times \text{Q2}/\text{Q2}$$

wobei Q1 die absorbierte Wärmemenge (J/g) pro Gramm des kristallinen Harzes alleine darstellt, und
Q2 die absorbierte Wärmemenge (J/g) pro Gramm der Tonerteilchen bei einem endothermen Scheitelpunkt darstellt, der aus dem kristallinen Harz stammt.

[0089] In dem Fall, in dem die endothermen Scheitelpunkte des kristallinen Harzes und des Trennmittels miteinander überlappen, kann, unter der Annahme, dass 100% des Trennmittels in den Tonerteilchen kristallisiert ist, der kristalline Harzgehalt aus der vorhergehenden Berechnung durch Subtraktion der durch das Trennmittel absorbierten Wärmemenge bestimmt werden.

<Speichermodul des Harzes, das die Schale aufbaut>

[0090] Hinsichtlich eines Messgerätes wird ein Rheometer „ARES“ (hergestellt durch TA INSTRUMENTS) vom Rotations-Flachplattentyp verwendet.

[0091] Hinsichtlich einer Messprobe wird eine Probe verwendet, hergestellt durch Formen eines Toners unter Druck in eine Scheibenform mit einem Durchmesser von 8,0 mm und einer Dicke von 2,0 ± 0,3 mm unter Verwendung einer Tablettiermaschine in einer Umgebung mit einer Temperatur von 25°C.

[0092] Die Probe wird an parallele Platten angehaftet. Die Temperatur wird von Raumtemperatur (25°C) auf 120°C über einen Zeitraum von 5 Minuten angehoben, um die Form der Probe einzustellen. Nachfolgend wird die Temperatur auf 30°C verringert, was eine Temperatur ist, bei welcher die Viskoelastizitätsmessung beginnt. Dann wird die Messung begonnen.

[0093] Die Messung erfolgt unter den unten beschriebenen Bedingungen.

(1) Parallele Platten mit 8,0 mm Durchmesser werden verwendet.

(2) Die Frequenz ist 1,0 Hz.

(3) Die anfängliche Belastung wird auf 0,1% eingestellt.

(4) Die Messung erfolgt bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit (Rampengeschwindigkeit) von 2,0 °C/min zwischen 30°C bis 150°C. Die Messung wird unter den unten beschriebenen Bedingungen durchgeführt, eingestellt in einem automatischen Einstellungsmodus. Die Messung erfolgt in einem automatischen Belastungseinstellungs- (Auto Strain-) Modus.

(5) Die maximale Belastung (Max Applied Strain) wird auf 20,0% eingestellt.

(6) Das maximale Drehmoment (Max Allowed Torque) wird auf 200,0 g·cm eingestellt. Das minimale Drehmoment (Min Allowed Torque) wird auf 2,0 g·cm eingestellt.

(7) Die Belastungseinstellung (Strain Adjustment) wird auf 20,0% des „Current Strain“ eingestellt. Bei der Messung wird ein Spannungseinstellungsmodus (Auto Tension) verwendet.

(8) Die automatische Spannungsrichtung (Auto Tension Direction) wird auf „Compression“ eingestellt.

(9) Die anfängliche statische Kraft (Initial Static Force) wird auf 10,0 g eingestellt. Die automatische Spannungsempfindlichkeit (Auto Tension Sensitivity) wird auf 40,0 g eingestellt.

(10) Die Betriebsbedingung der automatischen Spannung (Auto Tension) ist wie folgt: ein Probenmodul (Sample Modulus) von $1,0 \times 10^5$ (Pa) oder mehr.

<Messung der Kernspinressonanz (^{1}H-NMR) des kristallinen Harzes C>

[0094] Die Messung erfolgte unter den unten beschriebenen Bedingungen. Messgerät: FT NMR-System JNM-EX400 (hergestellt durch JEOL Ltd.) Messfrequenz: 400 MHz
Impulsbedingung: 5,0 µs
Datenpunkt: 32768
Frequenzbereich: 10.500 Hz
Anzahl der Scans: 10.000
Messtemperatur: 60°C
Probe: Eine Probe wird durch Laden von 50 mg einer Messprobe in ein Messröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm, Zugabe von $CDCl_3$, das als ein Lösungsmittel dient, dazu, und Lösen der Probe in dem Lösungsmittel in einem auf 60°C eingestellten temperaturgesteuerten Ofen, zubereitet.

BEISPIELE

[0095] Während die vorliegende Erfindung spezifisch durch die Beispiele unten erläutert wird, ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt. „Teile“, verwendet in den Beispielen, gibt jeweils Massenteile an.

<Synthesebeispiel 1: Herstellung des kristallinen Harzes 1>

[0096] Die folgenden Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Refluxkondensator, einer Rührvorrichtung, einem Thermometer und einer Stickstoffeinlassröhre in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

- Toluol 100,0 Teile
- Behenylacrylat 100,0 Teile
- 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V-65, hergestellt durch Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 10,0 Teile

[0097] Die Mischung in dem Gefäß wurde bei 200 U/min gerührt, auf 60°C erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Die Mischung wurde dann auf 95°C erwärmt und für 8 Stunden gerührt. Die Entfernung des Lösungsmittels stellte kristallines Harz bereit. Kristallines Harz 1 wies ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 22.000, einen Säurewert von 0,2 mgKOH/g und einen Schmelzpunkt von 65°C auf.

<Synthesebeispiele 2 bis 5: Herstellung der kristallinen Harze 2 bis 5>

[0098] Kristalline Harze 2 bis 5 wurden durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung wie in Tabelle 1 beschrieben geändert wurde.

[Tabelle 1]

	Monomerzusammensetzung	Lösungsmittel	Polymerisationsinitiator	Polymerisationstemperatur
Kristallines Harz 1	Behenylacrylat 100,0 Teile	Toluol 100.0 Teile	V65 10,0 Teile	60°C
Kristallines Harz 2	Behenylacrylat 100,0 Teile	Toluol 150.0 Teile	V65 10,0 Teile	75°C
Kristallines Harz 3	Behenylacrylat 100,0 Teile	Toluol 200.0 Teile	V65 10,0 Teile	75°C
Kristallines Harz 4	Behenylacrylat 100,0 Teile	Toluol 100.0 Teile	V65 5,0 Teile	75°C
Kristallines Harz 5	Behenylacrylat 100,0 Teile Acrylsäure 3,0 Teile	Toluol 100.0 Teile	V65 5,0 Teile	75°C

<Synthesebeispiel 6: Herstellung des kristallinen Harzes 6>

[0099] In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kondensator für die Extraktion, wurden 100,0 Teile Sebacinsäure, 100,0 Teile 1,12-Dodecandiol und 0,2 Teile Tetrabutyltitanat gegeben. Die Mischung wurde bei 160°C für 5 Stunden reagieren gelassen. Dann wurde die Mischung auf 200°C erwärmt, während der Druck in dem System schrittweise verringert wurde. Die Mischung wurde unter reduziertem Druck für 5 Stunden reagieren gelassen, um das kristalline Harz 6 zu ergeben.

<Synthesebeispiel 7, Herstellung des kristallinen Harzes 7>

[0100] Kristallines Harz 7 wurde durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 7 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung zu einer Zusammensetzung geändert wurde, die 100,0 Teile Sebacinsäure, 80,0 Teile 1,9-Nonandiol und 0,2 Teile Tetrabutyltitanat enthält.

<Synthesebeispiel 8, Herstellung des kristallinen Harzes 8>

[0101] Kristallines Harz 8 wurde durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung geändert wurde zu einer Zusammensetzung, die 90,0 Teile Dodecandicarbonsäure, 50,0 Teile Diethylenglycol und 0,2 Teile Tetrabutyltitanat enthält.

<Synthesebeispiel 9: Herstellung des kristallinen Harzes 9>

[0102] Kristallines Harz 9 wurde durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung zu einer Zusammensetzung geändert wurde, die 80,0 Teile Dodecandicarbonsäure, 60,0 Teile Diethylenglycol und 0,2 Teile Tetrabutyltitanat enthält.

[0103] Tabelle 2 beschreibt die physikalischen Eigenschaften der kristallinen Harze 1 bis 9.

[Tabelle 2]

	Mw(C) (g/mol)	SP(C)	AV(C) (mgKOH/g)	Tm(C) (°C)
Kristallines Harz 1	22000	8,9	0,2	65
Kristallines Harz 2	6600	8,9	0,0	61
Kristallines Harz 3	4500	8,9	0,1	58
Kristallines Harz 4	13000	8,9	0,0	65
Kristallines Harz 5	13200	9,0	17,7	66
Kristallines Harz 6	11000	9,5	2,5	81
Kristallines Harz 7	7000	9,7	6,2	70
Kristallines Harz 8	10000	9,9	5,0	105
Kristallines Harz 9	10000	9,9	3,8	110

<Synthesebeispiel 10: Herstellung des amorphen Harzes 1>

[0104] Die folgenden Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Refluxkondensator, einem Rührer, einem Thermometer und einer Stickstoffeinlassröhre in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

- Styrol 100,0 Teile
- n-Butylacrylat 25,0 Teile
- Toluol 50,0 Teile
- t-Butylperoxypivalat 10,0 Teile

[0105] Die Mischung in dem Gefäß wurde bei 200 U/min gerührt, auf 70°C erwärmt und für 10 Stunden gerührt. Die Mischung wurde dann auf 95°C erwärmt und für 8 Stunden gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels stellte das amorphe Harz 1 bereit. Das amorphe Harz 1 wies ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10.000, einen Säurewert von 0,4 mgKOH/g und eine Glasübergangstemperatur von 60°C auf.

<Synthesebeispiele 11 und 12: Herstellung der amorphen Harze 2 und 3>

[0106] Amorphe Harze 2 und 3 wurden durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 10 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Monomerzufuhr und die Polymerisationstemperatur wie in Tabelle 3 beschrieben geändert wurden.

[Tabelle 3]

	Monomerzusammensetzung	Lösungsmittel	Polymerisationsinitiator	Polymerisationstemperatur
Amorphes Harz 1	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Toluol 50,0 Teile	10,0 Teile	70°C
Amorphes Harz 2	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 20,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	10,0 Teile	85°C
Amorphes Harz 3	Styrol 50,0 Teile n-Butylacrylat 20,0 Teile Methylmethacrylat 100,0 Teile Methacrylsäure 8,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	10,0 Teile	85°C

<Synthesebeispiel 13: Herstellung des amorphen Harz 4>

[0107] Die folgenden Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Kondensator, einem Rührer und einer Stickstoffeinlassröhre gegeben. Die Mischung wurde unter Normaldruck bei 200°C für 10 Stunden reagieren gelassen, auf 170°C gekühlt und im Druck auf 1 mmHG über einen Zeitraum von 1 Stunde Druck reduziert. Die Mischung wurde für weitere 5 Stunden reagieren gelassen, um amorphes Harz 4 zu ergeben.

- Zwei-Mol Propylenoxidaddukt von Bisphenol A (BPA-PO) 40,0 Teile
- Ethylenglycol 15,0 Teile
- Terephthalsäure 25,0 Teile
- Isophthalsäure 10,0 Teile
- Tetrabutyltitanat 0,1 Teile

<Synthesebeispiele 14 und 15: Herstellung der amorphen Harze 5 und 6>

[0108] Amorphe Harze 5 und 6 wurden durch die gleiche Reaktion wie in Synthesebeispiel 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Monomerzufuhr und die Reaktionszeit unter Normaldruck wie in Tabelle 4 beschrieben geändert wurden.

[Tabelle 4]

	Alkoholmonomer (Massenteile)		Säuremonomer (Massenteile)		Reaktionszeit unter normalem Druck (Stunden)
	Zwei-Mol PO Addukt von BPA	Ethylenglycol	Terephthalsäure	Isophthalsäure	
Amorphes Harz 4	40,0	15,0	25,0	10,0	10,0
Amorphes Harz 5	45,0	10,0	20,0	20,0	15,0
Amorphes Harz 6	40,0	20,0	40,0	22,0	10,0

[0109] Tabelle 5 beschreibt die physikalischen Eigenschaften der amorphen Harze 1 bis 6.

[Tabelle 5]

	Harztyp	Mw (A) (g/mol)	SP (A)	AV (A) (mgKOH/g)	Tg (A) (°C)
Amorphes Harz 1	Styrolacryl	10000	9,8	0,4	60
Amorphes Harz 2	Styrolacryl	7600	9,8	0,2	60
Amorphes Harz 3	Styrolacryl	5800	10,1	29,0	55
Amorphes Harz 4	Polyester	11000	10,3	1,2	59
Amorphes Harz 5	Polyester	18000	10,2	1,5	68
Amorphes Harz 6	Polyester	9600	10,5	10,8	63

<Synthesebeispiel 16: Herstellung des Harzes S1 für die Schale>

[0110] Die folgenden Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Refluxkondensator, einem Rührer, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

- Styrol 80,0 Teile
- n-Butylacrylat 20,0 Teile
- Methylmethacrylat 3,0 Teile
- Methacrylsäure 1,5 Teile
- Toluol 100,0 Teile
- t-Butylperoxypivalat 10,0 Teile

[0111] Die Mischung in dem Gefäß wurde bei 200 U/min gerührt, auf 80°C erwärmt und für 10 Stunden gerührt. Die Mischung wurde dann auf 95°C erwärmt und für 8 Stunden gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels stellte das Harz S1 für eine Schale bereit. Harz S1 für eine Schale wies ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10.000, einen Säurewert von 12,0 mgKOH/g und eine Glasübergangstemperatur von 70°C auf. Außerdem wurde das Speichermodul des Harzes S1 für eine Schale gemäß dem vorhergehenden Verfahren gemessen.

<Synthesebeispiel 17: Herstellung des Harzes S2 für eine Schale>

[0112] Die folgenden Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Refluxkondensator, einem Rührer, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr in einer Stickstoffatmosphäre gegeben.

- Styrol 80,0 Teile
- n-Butylacrylat 20,0 Teile
- Methylmethacrylat 3,0 Teile
- Methacrylsäure 0,7 Teile
- Toluol 100,0 Teile
- t-Butylperoxypivalat 10,0 Teile

[0113] Die Mischung in dem Gefäß wurde bei 200 U/min gerührt, auf 80°C erwärmt und für 10 Stunden gerührt. Die Mischung wurde dann auf 95°C erwärmt und für 8 Stunden gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels stellte Harz S2 für eine Schale bereit. Harz S2 für eine Schale wies ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 11.000, einen Säurewert von 4,2 mgKOH/g, und eine Glasübergangstemperatur von 70°C auf.

<Synthesebeispiel 18: Herstellung einer Dispersion S3 von feinen Harzteilchen für eine Schale>

[0114] In ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Rührer, einem Kondensator, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr wurden 350,0 Teile ionenausgetauschtes Wasser und 0,5 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat eingespeist. Die Mischung wurde auf 90°C in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt. Dann wurden 8 Teile von 2%-igem wässrigen Wasserstoffperoxid und 8 Teile einer 2 %-igen wässrigen Lösung von Ascorbinsäure zugegeben. Nachfolgend wurden die folgende Monomermischung, eine wässrige Emulgierlösung,

und eine wässrige Lösung eines Polymerisationsinitiators tropfenweise über einen Zeitraum von 5 Stunden unter Rühren zugegeben.

▪ Styrol	80,0 Teile
▪ n-Butylacrylat	20,0 Teile
▪ Methylmethacrylat	3,0 Teile
▪ Methacrylsäure	3,2 Teile
▪ Natriumdodecylbenzolsulfonat	0,3 Teile
▪ Polyoxyethylenenonylphenylether	0,1 Teile
▪ Ionenausgetauschtes Wasser	20,0 Teile
▪ 2%-iges wässriges Wasserstoffperoxid	40,0 Teile
▪ 2%-ige wässrige Lösung von Ascorbinsäure	40,0 Teile

[0115] Nach der tropfenweisen Zugabe wurde die Polymerisationsreaktion für weitere 2 Stunden unter Aufrechterhaltung der vorhergehenden Temperatur durchgeführt. Die Mischung wurde gekühlt. Die Harzkonzentration in der resultierenden Dispersion wurde auf 20% durch Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser eingestellt, wodurch Dispersion S3 von feinen Harzteilchen für eine Schale bereitgestellt wurden. Ein Teil der Dispersion wurde getrocknet. Die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Harzes wurden gemessen und es wurde gefunden, dass das Harz ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 21.000, einen Säurewert von 19,0 mgKOH/g und eine Glasübergangstemperatur von 70°C aufweist.

<Herstellungsbeispiel 1 der Toneraufschlämmung>

[0116] Die folgenden Materialien wurden mit einem Attritor (hergestellt durch Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery, Co., Ltd.) dispergiert, um eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung zu ergeben.

▪ Krystallines Harz 1	84,0 Teile
▪ Styrol	100,0 Teile
▪ n-Butylacrylat	25,0 Teile
▪ Harz S1 für die Schale	10,0 Teile
▪ Pigment Blue 15:3 (hergestellt durch Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.)	6,0 Teile
▪ Aluminiumsalicylat-Verbindung (Bontron E-88, hergestellt durch Orient Chemical Industries Co., Ltd.)	1,0 Teile
▪ Trennmittel: Paraffinwachs (HNP-51, hergestellt durch Nippon Seiro Co., Ltd., Schmelzpunkt: 74°C)	9,0 Teile
▪ Toluol (SP-Wert: 8,8 $(cal/cm^3)^{1/2}$)	100,0 Teile

[0117] In einen Behälter ausgestattet mit einem Hochgeschwindigkeitsagitator TK-Homomixer (hergestellt durch Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.), wurden 800 Teile ionenausgetauschtes Wasser und 15,5 Teile Tricalciumphosphat gegeben. Die Anzahl der Umdrehungen wurde auf 15.000 U/min eingestellt. Die Mischung wurde auf 70°C erwärmt, um ein Dispersionsmediumsystem bereitzustellen.

[0118] Die polymerisierbare Monomerzusammensetzung wurde auf 60°C erwärmt. Nach Bestätigung des kristallinen Harzes 1 wurden 6,0 Teile Tributylperoxidpivalat, das als ein Polymerisationsinitiator dient, dazu gegeben. Die Mischung wurde zu dem vorhergehenden Dispersionsmediumsystem gegeben. Ein Granulierungsschritt erfolgte für 20 Minuten mit dem Hochgeschwindigkeitsagitator, während 12.000 U/min beibehalten wurden. Danach wurde der Agitator von einem Hochgeschwindigkeitsagitator zu einem Laufrad vom Propellertyp gewechselt. Die Polymerisation erfolgte für 10,0 Stunden unter Rühren bei 150 U/min mit der in dem Behälter beibehaltenen Dispersionstemperatur bei 70°C. Nach Abschluss der Polymerisation wurde die Dispersionstemperatur auf 95°C erhöht, um das nicht reagierte polymerisierbare Monomer und Toluol durch Verdampfen zu entfernen.

[0119] Nach Abschluss der Polymerisation wurde die resultierende Dispersion der Polymerteilchen auf 20°C bei einer durchschnittlichen Kühlgeschwindigkeit von 0,6°C/min unter Rühren gekühlt. Die Konzentration der Polymerteilchen in der Dispersion wurde auf 20 Masse-% durch die Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser eingestellt, um eine Toneraufschlämmung 1 zu ergeben.

<Herstellungsbeispiele 2, 5, 6, 8, 10 bis 12, 15 bis 17, 21 bis 24 und 28 der Toneraufschlämmung >

[0120] Toneraufschlämmungen 2, 5, 6, 8, 10 bis 12, 15 bis 17, 21 bis 24 und 28 wurden wie in Herstellungsbeispiel 1 der Toneraufschlämmung hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung und die Polymerisationstemperatur wie in Tabelle 6 beschrieben geändert wurden.

<Herstellungsbeispiele 3, 7, 9, 13, 14, 19, 20 und 26 der Toneraufschlämmung>

[0121] Kern-Teilchenaufschlämmungen wurden wie in Herstellungsbeispiel 1 der Toneraufschlämmung hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung und die Polymerisationstemperatur wie in Tabelle 6 beschrieben geändert wurden.

[0122] Zu 500,0 Teilen jeder der resultierenden Kern-Teilchenaufschlämmungen (Feststoffgehalt: 100,0 Teile) wurden 25,0 Teile der Dispersion S3 der feinen Harzteilchen für eine Schale (Feststoffgehalt: 5,0 Teile) zugegeben, welche in Synthesebeispiel 18 hergestellt wurden, unter Rühren langsam zugegeben. Die Temperatur eines Heizölbads wurde erhöht. Das Rühren wurde für zwei Stunden mit der bei 70°C beibehaltenen Temperatur fortgesetzt, um die Behandlung durchzuführen, um dem Schalenharz zu ermöglichen an die Oberflächen von in der Kern-Teilchenaufschlämmung enthaltenen Teilchen anzuhaften, dadurch wurden Toneraufschlämmungen 3, 7, 9, 13, 14, 19, 20 und 26 bereitgestellt.

<Herstellungsbeispiel 4 der Toneraufschlämmung>

[Herstellung der kristallinen Harzdispersion]

[0123] Zunächst wurden 100,0 Teile kristallines Harz 6, 90,0 Teile Toluol und 2,0 Teile Diethylaminoethanol in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Rührer, einem Kondensator, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr gespeist und durch Wärmen auf 80°C gelöst. Dann wurde die Phasenumkehremulsion durch langsame Zugabe von 300,0 Teilen ionenausgetauschtem Wasser mit einer Temperatur von 80°C unter Rühren durchgeführt. Nachfolgend wurde die resultierende wässrige Dispersion in ein Destillationsgerät überführt. Die Destillation wurde durchgeführt bis die Fraktionstemperatur 100°C erreichte. Nach Kühlen wurde die Harzkonzentration in der resultierenden wässrigen Dispersion auf 20% durch Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser eingestellt, um eine kristalline Harzdispersion zu ergeben.

<Herstellung der Dispersion des amorphen Harzes>

[0124] Zunächst wurden 100,0 Teile kristallines Harz 4, 90,0 Teile Toluol und 2,0 Teile Diethylaminoethanol in ein Reaktionsgefäß ausgestattet mit einem Rührer, einem Kondensator, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlassrohr gespeist und durch Erwärmen auf 80°C gelöst. Danach erfolgte die Phasenumkehremulsion durch langsame Zugabe von 300,0 Teilen ionenausgetauschtem Wasser mit einer Temperatur von 80°C unter Rühren. Nachfolgend wurde die resultierende wässrige Dispersion in ein Destillationsgerät überführt. Die Destillation erfolgte bis die Fraktionstemperatur 100°C erreichte. Nach Kühlen wurde die Harzkonzentration in der resultierenden wässrigen Dispersion durch Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser eingestellt auf 20%, um eine Dispersion des amorphen Harzes zu ergeben.

<Herstellung der Farbstoffdispersion>

▪ Pigment Blue 15:3 (hergestellt durch Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.)	70,0 Teile
▪ Anionischer oberflächenaktiver Stoff (Marke: Neogen SC, hergestellt durch Dai- ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	3,0 Teile
▪ Ionenausgetauschtes Wasser	400,0 Teile

[0125] Die vorhergehenden Bestandteile wurden zusammen gemischt und gelöst. Die Mischung wurde einer Dispersion mit einem Homogenisator (Ultra Turrax, hergestellt durch IKA) unterzogen, um eine Farbstoffdispersion zu ergeben.

[Herstellung der Trennmitteldispersion]

▪ Paraffinwachs (HNP-51, hergestellt durch Nippon Seiro Co., Ltd., Schmelzpunkt:74°C)	100,0 Teile
▪ Anionischer oberflächenaktiver Stoff (Marke: Pionin A-45-D, hergestellt durch Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)	2,0 Teile
▪ Ionenausgetauschtes Wasser	500,0 Teile

[0126] Die vorhergehenden Bestandteile wurden zusammen gemischt und gelöst. Die Mischung wurde einer Dispersion mit einem Homogenisator (Ultra Turrax, hergestellt durch IKA) unterzogen. Die Dispersionsbehandlung wurde durchgeführt mit einem Gaulin-Homogenisator vom Druckentladungstyp, um eine Trennmitteldispersion zu ergeben, in welcher feine Teilchen des Trennmittels (Paraffinwachs) dispergiert waren.

▪ Kristalline Harzdispersion wie oben angegeben	120,0 Teile
▪ Amorphe Harzdispersion wie oben angegeben	120,0 Teile
▪ Farbstoffdispersion wie oben angegeben	50,0 Teile
▪ Trennmitteldispersion wie oben angegeben	60,0 Teile
▪ Kationischer oberflächenaktiver Stoff (Marke: Sanisol B50, hergestellt durch Kao Corporation)	3,0 Teile
▪ Ionenausgetauschtes Wasser	500,0 Teile

[0127] Die vorhergehenden Bestandteile wurden zusammen gemischt und in einem Rundbodenkolben aus rostfreiem Stahl mit einem Homogenisator (Marke: Ultra-Turrax T50, hergestellt durch IKA) dispergiert, um eine flüssige Mischung zuzubereiten. Die flüssige Mischung wurde dann auf 50°C mit einem Heizölbad erwärmt und bei 50°C für 30 Minuten gehalten, um aggregierte Teilchen zu bilden. Als Nächstes wurden 60,0 Teile der kristallinen Harzdispersion und 6,0 Teile eines anionischen oberflächenaktiven Stoffes (Marke: Neogen SC, hergestellt durch Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) wurden zu der Dispersion, in welcher die aggregierten Teilchen dispergiert waren, gegeben. Die Mischung wurde auf 65°C erwärmt. Der pH des Systems wurde auf 7,0 durch geeignete Zugabe von Natriumhydroxid eingestellt. Der Zustand wurde für 3 Stunden beibehalten, um die aggregierten Teilchen zu verschmelzen. Die Mischung wurde dann auf 25°C gekühlt. Die Feststoffkonzentration in der Dispersion wurde durch die Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser auf 20 Masse-% eingestellt, dadurch wurde eine Toneraufschlämmung bereitgestellt.

[0128] Zu 500,0 Teilen der resultierenden Toneraufschlämmung (Feststoffgehalt: 100,0 Teile) wurden 25,0 Teile der Dispersion S3 der in Synthesebeispiel 18 hergestellten feinen Teilchen für eine Schale (Feststoffgehalt: 5,0 Teile) langsam unter Rühren zugegeben. Die Temperatur des Heizölbads wurde erhöht. Das Rühren wurde für 2 Stunden mit der bei 70°C beibehaltenen Temperatur fortgesetzt, um eine Behandlung durchzuführen, die es dem Schalenharz ermöglicht an die Oberflächen der in der Toneraufschlämmung enthaltenen Teilchen anzuhaften, dadurch wurde Toneraufschlämmung 4 bereitgestellt.

<Herstellungsbeispiel 25 der Toneraufschlämmung >

[0129] Die Toneraufschlämmung 25 wurde wie in Herstellungsbeispiel 4 der Toneraufschlämmung hergestellt, mit der Ausnahme, dass kristallines Harz 5 anstelle von kristallinem Harz 6 verwendet wurde, amorphes Harz 3 wurde anstelle von amorphem Harz 4 verwendet, die Menge der eingespeisten kristallinen Harzdispersion wurde von 120,0 Teile auf 150,0 Teile geändert, die Menge der eingespeisten amorphen Harzdispersion wurde von 120,0 Teile auf 150,0 Teile geändert, und die nach dem Aggregationsschritt zugegebene kristalline Harzdispersion wurde nicht verwendet.

<Herstellungsbeispiel 27 der Toneraufschlämmung >

[0130] Die Toneraufschlämmung 27 wurde wie in Herstellungsbeispiel 4 der Toneraufschlämmung hergestellt, mit der Ausnahme, dass kristallines Harz 5 anstelle des kristallinen Harzes 7 verwendet wurde, die Menge

der eingespeisten kristallinen Harzdispersion wurde von 120,0 Teilen auf 300,0 Teile geändert, die amorphe Harzdispersion wurde nicht verwendet, und die nach dem Aggregationsschritt zugegebene kristalline Harzdispersion wurde nicht verwendet.

<Herstellungsbeispiel 218 der Toneraufschlämmung >

▪ Trennmittel: Paraffinwachs (HNP-51, hergestellt durch Nippon Seiro Co., Ltd., Schmelzpunkt: 74°C)	10,0 Teile
▪ Pigment Blue 15:3 (hergestellt durch Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.)	5,0 Teile
▪ Kristallines Harz 6	40,0 Teile
▪ Amorphes Harz 4	40,0 Teile
▪ Toluol (SP-Wert: 8,8 $(cal/cm^3)^{1/2}$)	150,0 Teile

[0131] Die vorhergehende Lösung wurde in einen Behälter gegeben. Die Lösung wurde gerührt und mit einem Homodisper (hergestellt durch Tokushu Kika Kogyo Co. Ltd.) bei 2000 U/min für 5 Minuten dispergiert, um eine Ölphase zuzubereiten.

[0132] In einen anderen Behälter wurden 390,0 Teile einer 0,1 mol/L wässrigen Lösung von Natriumphosphat (Na_3PO_4) zu 1152,0 Teilen ionenausgetauschtem Wasser gegeben. Die Mischung wurde auf 70°C unter Rühren mit CLEAMIX (hergestellt durch M Technique Co., Ltd) erwärmt. Danach wurden 58,0 Teile einer 1, 0 mol/L wässrigen Lösung von Calciumchlorid ($CaCl_2$) dazugegeben. Das Rühren wurde weiter fortgesetzt, um einen aus Tricalciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) aufgebauten Dispersionsstabilisator zu bilden, dadurch wurde ein wässriges Medium zubereitet.

[0133] Als Nächstes wurde die Ölphase zu der wässrigen Phase gegeben. Die Granulierung wurde durchgeführt durch Rühren der Mischung bei 10.000 U/min für 10 Minuten bei 60°C in einer Stickstoffatmosphäre mit CLEAMIX (hergestellt durch M Technique Co., Ltd). Die Lösungsmittelentfernung wurde durchgeführt bei 80°C und einem reduzierten Druck von 400 mbar über einen Zeitraum von 5 Stunden, während die resultierende Suspension mit einem Paddelflügelrad bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min gerührt wurde. Die Suspension wurde dann auf 25°C gekühlt. Die Feststoffkonzentration in der Dispersion wurde auf 20 Masse-% durch Zugabe von ionenausgetauschtem Wasser eingestellt, dadurch wurde eine Toneraufschlämmung bereitgestellt.

[0134] Zu 500,0 Teilen der resultierenden Toneraufschlämmung (Feststoffgehalt: 100,0 Teile) wurden 25,0 Teile der Dispersion S3 von in Synthesebeispiel 18 hergestellten feinen Harzteilchen für eine Schale (Feststoffgehalt: 5,0 Teile) unter Rühren langsam zugegeben. Die Temperatur eines Heizölbads wurde erhöht. Das Rühren wurde für 2 Stunden mit der auf 70°C gehaltenen Temperatur fortgesetzt, um eine Behandlung durchzuführen, die es dem Schalenharz erlaubt an die Oberflächen der in der Toneraufschlämmung enthaltenen Teilchen anzuhaften, dadurch wurde die Toneraufschlämmung 18 bereitgestellt.

[Tabelle 6]

Toneraufschlämmung	Kristallines Harz oder Monomer zum Erzeugen von kristallinem Harz	Amorphes Harz oder Monomer zum Erzeugen von amorphem Harz	Schalenharz	Zugegebenes Lösungsmittel	Polymerisationsinitiator	Polymerisationstemperatur
1	Kristallines Harz 1 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
2	Kristallines Harz 6 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile Methylmethacrylat 20,0 Teile Acrylsäure 5,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t-Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
3	Behenylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 4 85,0 Teile	-	Toluol 50,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
4	Emulsions-Aggregati ionsverfahren					
5	Kristallines Harz 2 125,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Nein	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
6	Kristallines Harz 3 125,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Nein	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
7	Behenylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 1 54,0 Teile	-	Toluol 50,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	60°C
8	Kristallines Harz 1 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	80°C
9	Behenylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 2 84,0 Teile	-	Toluol 50,0 Teile	V65 6,0 Teile	80°C
10	Kristallines Harz 4 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Nein	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	60°C
11	Kristallines Harz 4 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Nein	V65 6,0 Teile	60°C
12	Kristallines Harz 7 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
13	Behenylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 5 84,0 Teile	-	Toluol 50,0 Teile	V65 6,0 Teile	60°C
14	Behenylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 6 84,0 Teile	-	Toluol 50,0 Teile	V65 6,0 Teile	60°C

Toneraufschlämmung	Kristallines Harz oder Monomer zum Erzeugen von kristallinem Harz	Amorphes Harz oder Monomer zum Erzeugen von amorphem Harz	Schalenharz	Zugegebenes Lösungsmittel	Polymerisationsinitiator	Polymerisationstemperatur
15	Kristallines Harz 1 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	-	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
16	Kristallines Harz 5 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
17	Kristallines Harz 1 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S2 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
18	Lösungs-Suspensions sverfahren					
19	Stearylacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 1 54,0 Teile	-	Toluol 50, 0 Teile	V65 6,0 Teile	80°C
20	Tetratriacontylmethacrylat 125,0 Teile	Amorphes Harz 1 54,0 Teile	-	Toluol 50, 0 Teile	V65 6,0 Teile	80°C
21	Kristallines Harz 8 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile Methylmethacrylat 20,0 Teile Acrylsäure 5,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
22	Kristallines Harz 1 54,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile Teile	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
23	Kristallines Harz 3 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Ethylacetat 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 10,0 Teile	80°C
24	Kristallines Harz 7 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teile	Harz S1 10,0 Teile	Ethylacetat 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 10,0 Teile	80°C
25	Emulsions-Aggregati ionsverfahren					
26	Behenylacrylat 125,0 Teile	-	Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C
27	Emulsions-Aggregati ionsverfahren					
28	Kristallines Harz 9 84,0 Teile	Styrol 100,0 Teile n-Butylacrylat 25,0 Teil Methylmethacrylat 20, Teile Acrylsäure 5,0 Teile	le Harz S1 10,0 Teile	Toluol 100,0 Teile	t- Butylperoxypivalat 6,0 Teile	70°C

<Beispiele 1 bis 22 und Vergleichsbeispiele 1 bis 6>

[0135] Toneraufschlämmung 1 wurde auf 25°C gekühlt. Chlorwasserstoffsäure wurde dazu gegeben bis der pH 1,5 erreichte, gefolgt durch Rühren für 2 Stunden. Die Mischung wurde ausreichend mit ionenausgetauschtem Wasser gewaschen und dann filtriert. Trocknen und Klassierung wurden durchgeführt, um Tonerteilchen 1 bereitzustellen.

[0136] Als Nächstes wurden 100,0 Teile Tonerteilchen 1 eingewogen und 1 Teil feine Siliciumoxidteilchen, deren primäre Teilchen eine zahlenmittlere Teilchengröße von 40 nm aufwiesen, wurden dazu gegeben. Das Mischen erfolgte mit einem Henschel-Mischer (hergestellt durch Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.), um Toner 1 zu ergeben.

[0137] Auf ähnliche Weise wurden Toner 1 bis 22 in Beispielen mit Toneraufschlämmung 2 bis 22 hergestellt. Toner 23 bis 28 wurden in Vergleichsbeispielen mit Toneraufschlämmungen 23 bis 28 hergestellt.

[0138] Teile jedes der Toner wurden als Probe genommen und die physikalischen Eigenschaften des kristallinen Harzes, des amorphen Harz und des Harzes für eine Schale in jedem Toner wurden durch die vorhergehenden Verfahren gemessen. Tabelle 7 beschreibt die Ergebnisse.

[Tabelle 7]

Toner	Kristallines Harz				Amorphes Harz				Schale		
	Mw(C) (g/mol)	SP(C)	AV(C) (mgKOH/g)	Tm(C) (°C)	Mw(A) (g/mol)	SP(A)	AV(A) (mgKOH/g)	Tm(A) (°C)	Erzeugungsverfahren	AV(A) (mgKOH/g)	Speichermodul G' bei Tm (°C) (Pa)
1	22000	8,9	0,2	65	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
2	11000	9,5	2,5	81	20000	9,9	19,0	70	in situ	12,0	$2,2 \times 10^7$
3	90000	8,9	0,0	65	11000	10,3	1,2	59	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
4	11000	9,5	2,5	81	11000	10,3	1,2	59	Oberflächenanhaftung	19,0	$2,2 \times 10^7$
5	6600	8,9	0,0	61	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,5 \times 10^8$
6	4500	8,9	0,1	58	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,5 \times 10^8$
7	120000	8,9	0,2	65	10000	9,8	0,4	60	Oberflächenanhaftung	19,0	$3,4 \times 10^8$
8	22000	8,9	0,2	65	8000	9,8	0,0	62	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
9	50000	8,9	0,1	65	7600	9,8	0,2	60	Oberflächenanhaftung	19,0	$3,4 \times 10^8$
10	13000	8,9	0,0	65	47000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
11	13000	8,9	0,0	65	52000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
12	11000	9,5	2,5	81	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$2,0 \times 10^7$
13	30000	8,9	0,3	65	18000	10,2	1,5	68	Oberflächenanhaftung	19,0	$3,4 \times 10^8$
14	40000	8,9	0,3	65	9600	10,5	10,8	63	Oberflächenhaftung	19,0	$3,4 \times 10^8$
15	22000	8,9	0,2	65	19000	9,8	0,0	65	-	-	-
16	13200	9,0	22,3	66	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
17	22000	8,9	0,2	65	20000	9,8	0,0	65	in situ	4,2	$3,2 \times 10^8$
18	11000	9,5	2,5	81	11000	10,3	1,2	59	Oberflächenanhaftung	19,0	$2,2 \times 10^7$
19	50000	9,2	0,1	52	10000	9,8	0,4	60	Oberflächenanhaftung	19,0	$3,5 \times 10^8$
20	30000	8,8	0,2	80	10000	9,8	0,4	60	Oberflächenanhaftung	19,0	$2,3 \times 10^7$
21	11000	9,9	5,0	105	20000	9,9	19,0	70	in situ	12,0	$8,4 \times 10^4$
22	22000	8,9	0,2	65	20000	9,8	0,0	65	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
23	4500	8,9	0,1	58	7000	9,8	0,0	60	in situ	12,0	$3,5 \times 10^8$
24	7000	9,7	6,2	70	7000	9,8	0,0	60	in situ	12,0	$1,5 \times 10^8$
25	5000	8,9	0,2	60	5800	10,1	29,0	55	Oberflächenanhaftung	19,0	$3,4 \times 10^8$
26	50000	8,9	0,1	65	-	-	-	-	in situ	12,0	$3,3 \times 10^8$
27	11000	9,5	2,5	81	-	-	-	-	Oberflächenanhaftung	19,0	$2,2 \times 10^7$
28	11000	9,5	3,8	110	20000	9,9	19,0	70	in situ	12,0	$5,0 \times 10^3$

[0139] Die phasengetrennten Strukturen der Toner 1 bis 28 wurden gemäß den vorhergehenden Verfahren betrachtet. Für die Toner 3, 7, 9, 13, 14, 19, 20 und 26, in welchen die kristallinen Harze durch Suspensionspolymerisation hergestellt wurden, erfolgte die Zusammensetzungsanalyse der kristallinen Harze wie vorher beschrieben durch Messung der ^{1}H-NMR-Spektren. Die Ergebnisse veranschaulichen, dass die durch die Polymerisation der Monomere gebildeten kristallinen Harze enthalten waren. Tabelle 8 beschreibt die Ergebnisse.

[Tabelle 8]

	Seebereich	Inselbereich	Mittlerer kreisäquivalenter Durchmesser (nm)	Anwesenheit einer Schale
Toner 1	Kristallines Harz	Amorphes Harz	80	Ja
Toner 2	Kristallines Harz	Amorphes Harz	50	Ja
Toner 3	Kristallines Harz	Amorphes Harz	150	Ja
Toner 4	Kristallines Harz	Amorphes Harz	180	Ja
Toner 5	Kristallines Harz	Amorphes Harz	180	Ja
Toner 6	Kristallines Harz	Amorphes Harz	200	Ja
Toner 7	Kristallines Harz	Amorphes Harz	200	Ja
Toner 8	Kristallines Harz	Amorphes Harz	300	Ja
Toner 9	Kristallines Harz	Amorphes Harz	350	Ja
Toner 10	Kristallines Harz	Amorphes Harz	80	Ja
Toner 11	Kristallines Harz	Amorphes Harz	80	Ja
Toner 12	Kristallines Harz	Amorphes Harz	40	Ja
Toner 13	Kristallines Harz	Amorphes Harz	300	Ja
Toner 14	Kristallines Harz	Amorphes Harz	300	Ja
Toner 15	Kristallines Harz	Amorphes Harz	200	Nein
Toner 16	Kristallines Harz	Amorphes Harz	100	Ja
Toner 17	Kristallines Harz	Amorphes Harz	80	Ja
Toner 18	Kristallines Harz	Amorphes Harz	30	Ja
Toner 19	Kristallines Harz	Amorphes Harz	200	Ja
Toner 20	Kristallines Harz	Amorphes Harz	60	Ja
Toner 21	Kristallines Harz	Amorphes Harz	40	Ja
Toner 22	Kristallines Harz	Amorphes Harz	40	Ja
Toner 23	Amorphes Harz	Kristallines Harz	300	Ja
Toner 24	Amorphes Harz	Kristallines Harz	900	Ja
Toner 25	Amorphes Harz	Kristallines Harz	200	Ja
Toner 26	Kristallines Harz	-	-	Ja
Toner 27	Kristallines Harz	-	-	Ja
Toner 28	Kristallines Harz	Amorphes Harz	30	Ja

<Bilderzeugungstest>

[0140] Die unten beschriebenen Bewertungstests wurden mit den Tonern 1 bis 28 durchgeführt. Tabelle 9 beschreibt die Bewertungsergebnisse.

[Fixierfähigkeit]

[0141] Ein Farblaserdrucker, bei welchem eine Fixiereinheit abgenommen war (HP Color LaserJet 3525dn, hergestellt durch Hewlett-Packard Company) wurde vorbereitet. Ein Toner in einer Cyankartusche wurde entfernt. Jeder der zu bewertenden Toner wurde stattdessen darin geladen. Unfixierte Tonerbilder (0,6 mg/cm^2), jeweils mit einer Länge von 2,0 cm und einer Breite von 15,0 cm, wurden jeweils auf einem Bereich 1,0 cm entfernt von einem oberen Ende des das Bild empfangenden Papiers („Office Planner“, hergestellt durch CANON KABUSHIKI KAISHA, 64 g/m^2) in der Betriebsrichtung mit dem geladenen Toner erzeugt. Die abgenommene

Fixiereinheit wurde in einer derartigen Art und Weise modifiziert, dass die Fixiertemperatur und die Verarbeitungsgeschwindigkeit gesteuert werden können. Ein Fixiertest der unfixierten Bilder erfolgte mit dieser Einheit.

Niedertemperaturfixierfähigkeit

[0142] Die unfixierten Bilder wurden bei verschiedenen Temperaturen in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Feuchtigkeit (23°C, 60 %RH) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 160 mm/s, einem linearen Fixierdruck von 10,0 kgf fixiert, vorausgesetzt, dass die Anfangstemperatur 80°C war, und dass die voreingestellte Temperatur in 5°C-Stufen Schrittgrößen erhöht wurde.

[0143] Bewertungskriterien für die Niedertemperaturfixierfähigkeit werden im Folgenden beschrieben. Ein Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt zeigt eine untere Grenztemperatur an, bei welcher ein Niedertemperatur-Offset-Phänomen (ein Phänomen, in welchem ein Teil des Toners an eine Fixiervorrichtung anhaftet) nicht beobachtet wird.

A: Der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt ist 85°C oder weniger.

B: Der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt ist 90°C oder 95°C.

C: Der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt ist 100°C oder 105°C.

D: Der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt ist 110°C oder 115°C.

E: Der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt ist 120°C oder höher.

▪ Beständigkeit des fixierten Bildes

[0144] Das fixierte Bild (0,6 mg/cm^2) wurde bei einer voreingestellten Temperatur, die 10°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt war, erzeugt. Der Mittelabschnitt des resultierenden fixierten Bildes wurde in der Längsrichtung gefaltet, um an der Vorderoberfläche angeordnet zu sein, und wurde bei einer Belastung von 4,9 kPa (50 g/cm^2) zerknittert. Eine Falte bzw. ein Knick senkrecht zu der Falte/Knick wurde auf ähnliche Weise gebildet. Der Schnittpunkt der Falten wurde mit Silbon-Papier (Dusper K-3) fünfmal bei einer Belastung von 4,9 kPa (50 g/cm^2) mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/sec gerieben. Die Geschwindigkeit der Verringerung in der Dichte aufgrund des Reibens wurde gemessen.

[0145] Aus den Ergebnissen wurde die Beständigkeit des Bildes gemäß den unten beschriebenen Kriterien bewertet.

A: Die Verringerungsrate in der Bilddichte ist weniger als 5,0%.

B: Die Verringerungsrate in der Bilddichte ist 5,0% oder mehr und weniger als 10,0%.

C: Die Verringerungsrate in der Bilddichte ist 10,0% oder mehr und weniger als 15,0%.

D: Die Verringerungsrate in der Bilddichte ist 15,0% oder mehr und weniger als 20,0%.

E: Die Verringerungsrate in der Bilddichte ist 20,0% oder mehr.

▪ Glanz des fixierten Bildes

[0146] Der Glanz eines Bildes bei einer voreingestellten Temperatur, die 10°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt war, wurde mit einem Handglanzmessgerät PG-3D (hergestellt durch Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) bei einem Lichteinfallswinkel von 75° gemessen und gemäß den unten beschriebenen Kriterien bewertet.

A: Der Glanz eines Bildbereiches ist 20 oder mehr.

B: Der Glanz eines Bildbereiches ist 15 oder mehr und weniger als 20.

C: Der Glanz eines Bildbereiches ist 10 oder mehr und weniger als 15.

D: Der Glanz eines Bildbereiches ist 5 oder mehr und weniger als 10.

E: Der Glanz eines Bildbereiches ist weniger als 5.

[0147] Die Einstellung der Fixiereinheit wurde wie folgt geändert: Die Verarbeitungsgeschwindigkeit wurde auf 160 mm/s eingestellt, und der lineare Fixierdruck wurde auf 28,0 kgf eingestellt. Die unfixierten Bilder wurden bei verschiedenen Temperaturen in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Feuchtigkeit

fixiert, vorausgesetzt, dass die Anfangstemperatur 80°C war und dass die vorher eingestellte Temperatur in 5°C-Schritten erhöht wurde. Der Hochtemperatur-Offset-Widerstand wurde gemäß den unten beschriebenen Kriterien bewertet.

A: Die obere Grenztemperatur, bei welcher der Hochtemperatur-Offset nicht auftrat, ist wenigstens 50°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt.

B: Die obere Grenztemperatur, bei welcher der Hochtemperatur-Offset nicht auftrat, ist wenigstens 40°C oder 45°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt.

C: Die obere Grenztemperatur, bei welcher der Hochtemperatur-Offset nicht auftrat, ist wenigstens 30°C oder 35°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt.

D: Die obere Grenztemperatur, bei welcher der Hochtemperatur-Offset nicht auftrat, ist wenigstens 20°C oder 25°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt.

E: Die obere Grenztemperatur, bei welcher der Hochtemperatur-Offset nicht auftrat, ist höchstens 15°C höher als der Niedertemperatur-Seitenfixierungs-Initiationspunkt.

<Haltbarkeit>

[0148] Ein kommerziell erhältlicher Farblaserdrucker (HP Color LaserJet 3525dn, hergestellt durch Hewlett-Packard Company) wurde modifiziert, um betriebsfähig zu sein, selbst wenn eine Einzelfarbprozesskartusche angebracht war, und Bewertungen wurden durchgeführt. Ein Toner, in welchem eine Cyankartusche an diesen Farblaserdrucker angebracht war, wurde entfernt. Nachdem das Innere durch Blasen von Luft gereinigt wurde, wurde der zu bewertende Toner (300 g) dahinein stattdessen gegeben. „Office Planner“, hergestellt durch CANON KABUSHIKI KAISHA (64 g/m^2), wurde als ein das Bild empfangendes Papier verwendet, und 2000 Blätter eines Diagramms mit einer Deckung von 2% wurden kontinuierlich in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Feuchtigkeit ausgegeben.

▪ Beobachtung von Schmelzen auf der Entwicklungswalze und Streifen auf dem Bild

[0149] Nach der Ausgabe wurde ein Halbtonbild ausgegeben. Eine Entwicklungswalze und das Halbtonbild wurden visuell betrachtet, um die Anwesenheit und Abwesenheit von Schmelzen und eines Streifens auf dem Bild aufgrund des Reißens oder Zerbrechens des Toners zu überprüfen.

A: Kein Längsstreifen, der ein Entwicklerstreifen zu sein scheint, wird auf der Entwicklungswalze oder dem Bild des Halbtonbereichs in der Ausgaberichtung beobachtet.

B: Obwohl einer bis fünf schmale Streifen an beiden Enden der Entwicklungswalze in der Umfangsrichtung beobachtet werden, wird kein Längsstreifen, der ein Entwicklerstreifen zu sein scheint, auf dem Bild des Halbtonbereichs in der Ausgaberichtung beobachtet.

C: Einer bis fünf schmale Streifen werden an beiden Enden der Entwicklungswalze in der Umfangsrichtung beobachtet, und verschiedene Entwicklerstreifen werden ebenfalls auf dem Bild des Halbtonbereichs beobachtet.

D: Sechs oder mehr schmale Streifen werden an beiden Enden der Entwicklungswalze in der Umfangsrichtung beobachtet, und schmale Entwicklerstreifen werden ebenfalls auf dem Bild des Halbtonbereichs beobachtet.

E: Viele bemerkbare Entwicklerstreifen werden auf der Entwicklungswalze und dem Bild des Halbtonbereichs beobachtet.

▪ Schleierbildung

[0150] Nach der Ausgabe von 2000 Blättern, wurde ein weißes Bild in der gleichen Umgebung ausgegeben, und der Reflektionsgrad wurde mit TC-6DS (hergestellt durch Tokyo Denshoku Co., Ltd) gemessen. Getrennt davon, wurde der Reflektionsgrad von nicht benutztem Papier gemessen. Die Schleierbildungsdichte wird definiert durch Subtraktion des Reflektionsgrades des nicht verwendeten Papiers von dem Reflektionsgrad des weißen Bildes. Eine niedrigere Schleierbildungsdichte zeigt an, dass der Toner eine bessere Ladungsfähigkeit aufweist.

A: Die Ladungsfähigkeit ist besonders hervorragend (eine Schleierdichte von weniger als 1,0%).

B: Die Ladungsfähigkeit ist hervorragend (eine Schleierdichte von 1,0% oder mehr und weniger als 2,0%).

C: Die Ladungsfähigkeit gut (eine Schleierdichte von 2,0% oder mehr und weniger als 3,0%).

D: Die Ladungsfähigkeit ist leicht verschlechtert (eine Schleierdichte von 3,0% oder mehr und weniger als 4,0%).

E: Die Ladungsfähigkeit ist schlecht (eine Schleierdichte von 4,0% oder mehr).

[0151] Nach der vorhergehenden Bewertung wurde die Kartusche in einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit (40°C, 95 %RH) für 3 Tage stehengelassen. Danach wurde die Kartusche in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Feuchtigkeit (23°C, 60 %RH) für einen Tag stehengelassen. Dann wurde ein weißes Bild ausgegeben. Die vorhergehende Schleierdichte wurde gemessen, um die Ladungseigenschaften nach Aussetzen mit einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit zu bewerten. Die gleichen Bewertungskriterien wie die vorher beschriebenen wurden verwendet.

[Tabelle 9]

	Niedertemperatur fixierfähigkeit	Bildbeständigkeit	Bildglanz	Hochtemperatur-Offset-Widerstand	Haltbarkeit		
					Betrachtung von Entwicklungswalze und Bild	Schleierbildung nach 2000 Blättern	Schleierbildung nach Exposition mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit
Beispiel 1	A(80°C)	A (2,9%)	B (18)	A(140°C)	A	A(0,5%)	A(0,8%)
Beispiel 2	B(95°C)	A (2,1%)	A (20)	C (140°C)	B	C(2,1%)	C(2,4%)
Beispiel 3	A(80°C)	A (4,2%)	B (16)	A(140°C)	A	A(0,3%)	A(0,7%)
Beispiel 4	C(100°C)	A (1,5%)	C (14)	C(135°C)	C	B(1,2%)	B(1,9%)
Beispiel 5	A (80°C)	A (4,9%)	A (22)	B(120°C)	B	B(1,2%)	B(1,6%)
Beispiel 6	A(80°C)	B (5,8%)	A (21)	C (110°C)	C	B(1,1%)	C(2,3%)
Beispiel 7	B (90°C)	C (10,2%)	C (12)	A(150°C)	A	A(0,2%)	A(0,4%)
Beispiel 8	C(100°C)	B (9,2%)	B (19)	B(140°C)	C	B(1,0%)	B(1,7%)
Beispiel 9	C(100°C)	B (8,9%)	B (18)	B(140°C)	C	B(1,6%)	B(1,9%)
Beispiel 10	B (90°C)	C (11,2%)	C (13)	A(150°C)	A	A(0,4%)	A(0,5%)
Beispiel 11	C(100°C)	C (14,5%)	C (12)	A(150°C)	A	A(0,4%)	A(0,6%)
Beispiel 12	C(100°C)	A (1,8%)	A (21)	C(130°C)	C	C(2,7%)	C(2,7%)
Beispiel 13	A(80°C)	C (12,0%)	B (15)	A(130°C)	B	A(0,2%)	A(0.4%)
Beispiel 14	C (105°C)	C (14,5%)	C (14)	B(150°C)	B	A(0,2%)	A(0,6%)
Beispiel 15	A(80°C)	B (5,8%)	C (14)	C (115°C)	C	C(2,2%)	C(2,9%)

	Niedertemperatur fixierfähigkeit	Bildbeständigkeit	Bildglanz	Hochtemperatur-Offset-Widerstand	Haltbarkeit		
					Betrachtung von Entwicklungswalze und Bild	Schleierbildung nach 2000 Blättern	Schleierbildung nach Exposition mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit
Beispiel 16	A (80°C)	A (4,1%)	B (17)	A(140°C)	C	C(2,4%)	C(2,8%)
Beispiel 17	A(80°C)	A (2,5%)	B (17)	A(140°C)	B	C(2,1%)	C(2,9%)
Beispiel 18	C(100°C)	A (1,2%)	C (14)	C(130°C)	C	C(2,1%)	C(2,9%)
Beispiel 19	A(80°C)	B (S,9%)	B (18)	C (115°C)	C	B(1,2%)	C(2,9%)
Beispiel 20	C(100°C)	A (2,0%)	A (20)	C (140°C)	B	B(1,1%)	C(2,7%)
Beispiel 21	C (105°C)	A (4,5%)	B (16)	C (140°C)	B	C(2,2%)	C(2,3%)
Beispiel 22	C (105°C)	A (1,2%)	C (12)	B(140°C)	A	A(0,5%)	A(0,6%)
Vergleichsbeispiel 1	E(140°C)	B(5,8%)	D(7)	D(160°C)	E	A(0,3%)	A(0,9%)
Vergleichsbeispiel 2	E(130°C)	A(4,2%)	D(9)	E(140°C)	D	A(0,3%)	D(3,9%)
Vergleichsbeispiel 3	E(130°C)	B(5,9%)	C (12)	E(140°C)	E	A(0,2%)	E(4,1%)
Vergleichsbeispiel 4	A(80°C)	E(20,2%)	D(8)	E(90°C)	E	C(2,7%)	C(2,9%)
Vergleichsbeispiel 5	C(100°C)	D(18,9%)	E(4)	E(100°C)	E	C(2,4%)	D(3,7%)
Vergleichsbeispiel 6	E(140°C)	A(4,6%)	B (15)	D(160°C)	B	C(2,2%)	C(2,4%)

[0152] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorhergehenden Ausführungsformen beschränkt. Verschiedene Änderungen und Modifikationen können erfolgen, ohne vom Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Daher, um die Öffentlichkeit vom Umfang der vorliegenden Erfindung zu unterrichten, werden die folgenden Ansprüche angehangen.

[0153] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität auf der Grundlage der japanischen Patentanmeldung Nr. 2012-288236, eingereicht am 28. Dezember 2012, welcher hierin durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit eingefügt wird.

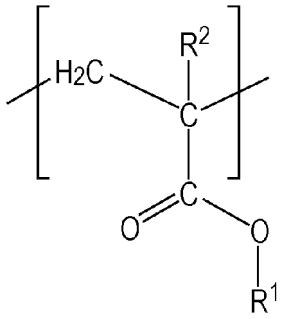
Industrielle Anwendbarkeit

[0154] Ein Toner der vorliegenden Erfindung kann als ein Toner verwendet werden um ein elektrostatisches latentes Bild, erzeugt durch ein Verfahren, z.B. ein elektrophotographisches Verfahren, ein elektrostatisches Aufzeichnungsverfahren oder ein Tonerstrahlaufzeichnungsverfahren, zu erzeugen.

Patentansprüche

1. Toner umfassend Tonerteilchen, die ein Bindemittelharz und einen Farbstoff enthalten,
wobei das Bindemittelharz ein amorphes Harz A und ein kristallines Harz C enthält,

das kristalline Harz einen Schmelzpunkt Tm (C) von 50°C oder höher und 110°C oder niedriger aufweist,
jedes der Tonerteilchen eine Kern-Schale-Struktur aufweist,
bei einer Querschnittsbetrachtung jedes der Tonerteilchen wird eine See-Insel-Struktur einschließlich einem Seebereich, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienendem kristallinen Harz C, und Inselbereichen, aufgebaut aus dem als ein Hauptbestandteil dienendem amorphen Harz A, in dem Kern der Kern-Schale-Struktur beobachtet, und
ein die Schale der Kern-Schale-Struktur aufbauendes Harz ein Speichermodul G' von 1×10^4 Pa bis 1×10^{10} Pa beim Schmelzpunkt Tm (C) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass
das kristalline Harz C ein kristallines Harz mit Seitenketten ist,
wobei das kristalline Harz C ein Harz auf Vinyl-Grundlage ist, das einen Rest dargestellt durch die allgemeine Formel 1 in einer Menge von 50 Masse-% oder mehr enthält,



allgemeine Formel 1, wobei R^1 eine Alkylgruppe mit 16 bis 34 Kohlenstoffatomen darstellt, und R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt.

2. Toner nach Anspruch 1, wobei das kristalline Harz C ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw (C) von 5.000 g/mol oder mehr und 100.000 g/mol oder weniger aufweist, und das amorphe Harz A ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw (A) von 8.000 g/mol oder mehr und 50.000 g/mol oder weniger aufweist.

3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei wenn der SP-Wert des kristallinen Harzes C durch SP (C) dargestellt wird, und der SP-Wert des amorphen Harzes A durch SP (A) dargestellt wird, eine Differenz ΔSP (CA) zwischen SP (C) und SP (A) 0,3 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder mehr und 1,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$ oder weniger ist.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Bindemittelharz in Bezug auf die Masse des Bindemittelharzes einen Gehalt des kristallinen Harzes C von 30 Masse-% oder mehr und 70 Masse-% oder weniger aufweist.

5. Toner nach Anspruch 1, wobei das die Schale der Kern-Schale-Struktur aufbauende Harz S, einen Säurewert AV (S) von 10,0 mgKOH/g oder mehr und 40,0 mgKOH/g oder weniger aufweist, und AV (S) und der Säurewert AV (C) des kristallinen Harzes C den folgenden Ausdruck erfüllen:

$$5{,}0\ \text{mgKOH/g} \leq AV(S) - AV(C)$$

6. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei wenn der Säurewerte des amorphen Harzes A durch AV (A) dargestellt wird, und der Säurewert des kristallinen Harzes C durch AV (C) dargestellt wird, ein Unterschied zwischen AV (A) und AV (C) 0 mgKOH/g oder mehr und 10,0 mgKOH/g oder weniger ist.

7. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das amorphe Harz A eine Glasübergangstemperatur Tg (A) von 40°C oder höher und 80°C oder niedriger aufweist.

8. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Schmelzpunkt Tm (C) des kristallinen Harzes C und die Glasübergangstemperatur Tg (A) des amorphen Harzes A den folgenden Ausdruck erfüllen:

$$0°C \leq Tm(C) - Tg(A) \leq 30°C$$

9. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Tonerteilchen Tonerteilchen sind, die durch Dispergieren einer Monomerzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer und einen Farbstoff in einem

wässrigen Medium enthält, Durchführen von Granulation und Polymerisieren des polymerisierbaren Monomers in durch die Granulation gebildeten Tröpfchenteilchen gebildet werden.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

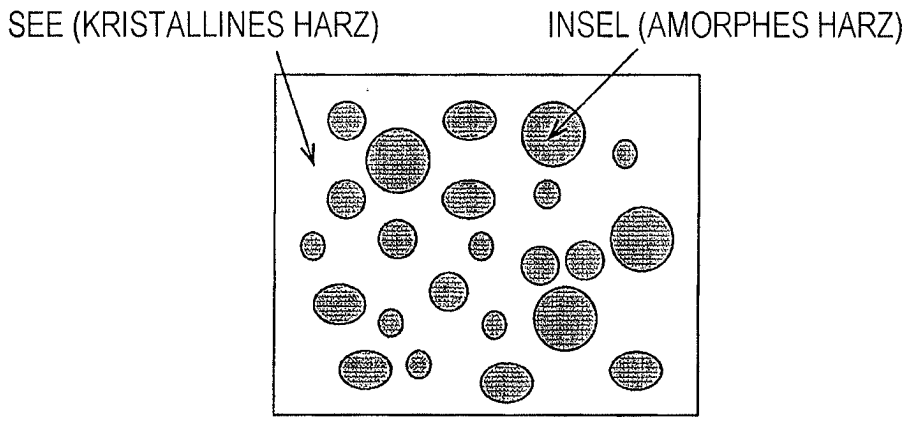
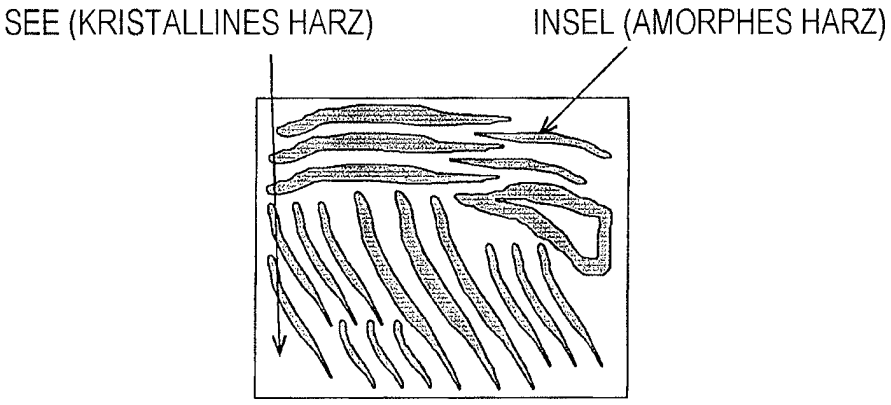


FIG. 2



 Das Dokument wurde durch die Firma Jouve erstellt.