



(10) DE 11 2013 003 097 B4 2024.01.04

(12)

Patentschrift

- (21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2013 003 097.7
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP2013/003787
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2013/190828
(86) PCT-Anmeldetag: 18.06.2013
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 27.12.2013
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 12.03.2015
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 04.01.2024

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

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

(30) Unionspriorität: 2012-141033 22.06.2012 JP	Kosuke, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Mita, Satoshi, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Terauchi, Kazuo, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Ida, Tetsuya, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP
(73) Patentinhaber: CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP	
(74) Vertreter: TBK, 80336 München, DE	(56) Ermittelter Stand der Technik:
(72) Erfinder: Hotta, Yojiro, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Moribe, Shuhei, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Fukudome,	US 2012 / 0 052 434 A1 JP 2010- 197 424 A JP 2010- 38 969 A

(54) Bezeichnung: **Toner**

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt wird ein Toner, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der nach Langzeitlagerung stabile Bilder mit geringerer Glanzvariation bei den fixierten Bildern erzeugt, während er gute Fixierbarkeit auf Kartonpapier selbst bei einem Hochgeschwindigkeitsentwicklungssystem zeigt, das eine Fixiereinheitskonfiguration aufweist, bei der Druck innerhalb des Fixierspalts gering ist. Ein Toner der vorliegenden Erfindung umfasst Tonerteilchen, die ein Polyesterharz (A), ein Polyesterharz (B) und ein Farbmittel enthalten. Das Polyesterharz (A) weist einen Kristallnukleierungsmittelabschnitt und einen Polyesterabschnitt auf, der einen Abschnitt beinhaltet, der eine Kristallstruktur aufweisen kann, und der Kristallnukleierungsmittelabschnitt ist an ein Ende des Polyesterabschnitts gebunden. Das Polyesterharz (B) weist keinen Abschnitt auf, der eine Kristallstruktur aufweisen kann, und das Verhältnis eines Bestandteils des Polyesterharzes (B) mit einem Molekulargewicht von 1500 in der GPC Auftragung des THF-löslichen Anteils des Polyesterharzes (B) beträgt 5,0 Flächen-% oder mehr und 15,0 Flächen-% oder weniger. Wenn $Sa ((cal/cm^3)^{1/2})$ der SP-Wert des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes (A) ist und $Sb ((cal/cm^3)^{1/2})$ der SP-Wert des Polyesterharzes (B) ist, so müssen Sa und Sb die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$9,50 \leq Sa \leq 11,00$$

$$-0,65 \leq Sb - Sa \leq 0,70$$

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner zur Verwendung bei Elektrophotographie, ein Bilderzeugungsverfahren zum Visualisieren eines elektrostatischen Ladungsbildes und einen Tonerstrahl.

Technischer Hintergrund

[0002] Als ein allgemeines elektrophotographisches Verfahren ist ein Verfahren zum Erhalten eines kopierten Bildes durch Erzeugen eines Latentbildes auf einem Bildträger (einem photosensitiven Körper), visualisieren des Latentbildes durch Zuführen eines Toners, Transferieren des resultierenden Tonerbildes auf ein Transfermaterial, wie etwa Papier, und dann Fixieren des Tonerbildes auf dem Transfermaterial durch Wärme/Druck bekannt.

[0003] Um die Leistungsaufnahme zu reduzieren und die Wartezeit eines elektrophotographischen Apparats zu verkürzen, wurde ein Bedarfstypfixierapparat, der durch Kombinieren eines keramischen Heizers mit einer geringen thermischen Kapazität und eines Films erhalten ist, in die praktische Verwendung als ein Fixierapparat umgesetzt. In solch einem Fixierapparat wurden Anstrengungen unternommen, um einen Fixierspaltinnendruck davon vom Gesichtspunkt der Verlängerung der Lebenszeit und der Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von Medien zu reduzieren.

[0004] Überdies wurde gemäß der kürzlichen Erhöhung der Druckgeschwindigkeit, die Zeit, in der ein Toner und ein Medium, wie etwa Papier, durch einen Spalt eines Fixierapparates treten, Jahr für Jahr kürzer.

[0005] Außerdem bestehen in jüngerer Zeit zunehmend Gelegenheiten für einen Anwender, unter Verwendung eines Bilderzeugungsapparats, wie etwa einen Laserstrahldrucker (englisch: laser beam printer; LBP), ein graphisches Bild mit hoher Bedeckungsrate, wie etwa Bilddaten, die mit einer Digitalkamera, einem tragbaren Endgerät oder ähnlichem aufgenommen sind, oder ein Poster auszugeben.

[0006] In diesem Zusammenhang besteht ein Bedarf nach einem Toner, der in der Lage ist, exzellente Niedertemperaturfixiereigenschaften selbst unter schwierigeren Fixierbedingungen, beispielsweise Bedingungen zum Erzeugen eines Bildes mit einer hohen Bedeckungsrate in einer kurzen Zeitdauer mit einem geringen Spaltinnenfixierdruck, aufzuzeigen.

[0007] Um eine Niedertemperaturfixierung mit solch einem Fixierapparat zu erreichen, ist es notwendig, eine bessere Niedertemperaturfixierung eines Toners zu erhalten, als die eines konventionellen Toners, und es gibt eine große Anzahl von Berichten bezüglich der Verwendung, als ein Bindemittelharz, nicht lediglich eines amorphen Harzes, sondern ebenso eines kristallinen Harzes für diesen Zweck.

[0008] Es ist bekannt, dass ein kristallines Harz in der Umgebung dessen Glasübergangstemperatur abrupt schmilzt und bei der Niedertemperaturfixiereigenschaft durch Erhöhen der Kompatibilität mit einem amorphen Harz verbessert werden kann (PTL 1).

[0009] Wenn die Kompatibilität dazwischen allerdings zu hoch ist tritt ein Problem auf, bei welchem der resultierende Toner bezüglich einer Wärmebeständigkeitseigenschaft und Kristallisierbarkeit Dem gegenüber verschlechtert ist.

[0010] Im Gegensatz dazu neigt, wenn die Kompatibilität zwischen einem amorphen Harz und einem kristallinen Harz verringert wird, der Kristall des kristallinen Harzes dazu, leicht gebildet zu werden, aber diese Harze sind nur schwer miteinander kompatibel zu gestalten, selbst bei einer Temperatur über den Schmelzpunkten davon, und somit ist es schwierig, die Niedertemperaturfixiereigenschaft insbesondere dann zu verbessern, wenn die Fixierzeit kurz ist oder ein Spaltinnendruck gering ist.

[0011] Unterdessen ist bekannt, dass die Fixiereigenschaft und die Widerstandsfähigkeit gegen Verschlechterung des Toners verbessert werden kann, indem man den Gehalt eines Niedermolekulargewichtsbestandteils in einem Harz verringert (PTL 2).

[0012] Wenn der Fixierdruck allerdings gering ist, kann eine ausreichende Fixiereigenschaft nicht allein durch Bereitstellen einer scharfen Schmelzeigenschaft des Harzes erreicht werden.

[0013] Um diese Problem zu lösen, ist es bekannt, dass die Niedertemperaturfixiereigenschaft und der Glanz dadurch verbessert werden können, dass man den Toner einen amorphen Polyester, der eine geringe Menge eines Niedermolekulargewichtsbestandteils beinhaltet, und einen kristallinen Polyester enthalten lässt (PTL 3). Wenn der Toner lediglich den amorphen Polyester und den kristallinen Polyester enthält, werden der amorphe Polyester und der kristalline Polyester allerdings miteinander kompatibel wenn der Toner bei dem Fixierschritt geschmolzen wird. Im Ergebnis wird der Toner, der in einem fixierten Bild vorhanden ist, stärker plastifiziert als notwendig, und das Tonerbild, das aus dem Fixieren resultiert, kann in einigen Fällen unter einer anspruchsvollen Umgebung einer hohen Temperatur und einer hohen Feuchtigkeit geblockt sein.

[0014] In dieser Weise bestehen weiterhin viele technische Probleme zum Erreichen sowohl exzellenter Niedertemperaturfixiereigenschaft als auch Langzeitlagerstabilität eines fixierten Bildes unter einer Hochtemperaturumgebung, und es gibt immer noch Raum für weitere Verbesserungen.

Literaturverzeichnis

Patentliteratur

PTL 1: Japanische Patentanmeldung Veröffentlichungsnummer JP 2010-102058 A

PTL 2: Japanische Patentanmeldung Veröffentlichungsnummer JP 2005-84226 A

PTL 3: Japanische Patentmeldung Veröffentlichungsnummer JP 2007-21595 A

Zusammenfassung der Erfindung

Technische Aufgabenstellung

[0015] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Bereitstellen eines Toners, der in der Lage ist, die zuvor genannten Probleme zu bewältigen.

[0016] Ferner bezieht sich die vorliegende Erfindung auf das Bereitstellen eines Toners, der eine gute Fixiereigenschaft auf dickem Papier zeigt, ein Bild erzeugt, das selbst bei Langzeitlagerung stabil ist und geringe Glanzunebenheit bzw. Glanzvariation nach dem Fixieren zeigt, selbst bei Verwendung eines Systems, bei welchem ein Fixierer mit einer Struktur mit einem geringen Fixierspaltinnendruck verwendet wird und schnelle Entwicklung durchgeführt wird.

Lösung der Aufgabenstellung

[0017] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein Toner nach Anspruch 1 bereitgestellt. Der Toner umfasst Tonerteilchen, von denen jedes ein Polyesterharz A, ein Polyesterharz B und ein Farbmittel enthält, wobei das Polyesterharz A einen Polyesterabschnitt, der einen Abschnitt beinhaltet, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden, und einen Kristallnukleierungsmittelabschnitt, welcher an ein Ende des Polyesterabschnitts gebunden ist, aufweist,

das Polyesterharz B ein Harz ist, welches frei von jeglichen Abschnitten ist, die in der Lage sind, eine Kristallstruktur zu bilden,

in einer Auftragung, die durch Messen einer Molekulargewichtsverteilung einer Tetrahydrofuran (THF)-löslichen Materie des Polyesterharzes B durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten ist, ein Anteil eines Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1500 (g/Mol) oder weniger 5,0 Flächen-% oder mehr und 15,0 Flächen-% oder weniger beträgt, und

wenn ein Wert des Löslichkeitsparameters (SP-Wert) des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A durch Sa ((cal/cm³)^{1/2}) dargestellt ist und ein Wert des Löslichkeitsparameters (SP-Wert) des Polyesterharzes B durch Sb ((cal/cm³)^{1/2}) dargestellt ist, die SP-Werte Sa und Sb die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$9,50 \leq Sa \leq 11,00$$

$$-0,65 \leq Sb - Sa \leq 0,70.$$

[0018] Der Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A ist ausschließlich gebildet aus zumindest einem Alkoholbestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,10-Decandiol, 1,9-Nonandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, und 1,16-Hexadecandiol, und zumindest einem Carbonsäurebestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,10-Decandisäure, 1,7-Heptandisäure 1,6-Hexandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, und 1,16-Hexadecandisäure. Das Polyesterharz B ist ausschließlich gebildet aus zumindest einem

Alkoholbestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Propylenoxid, einem Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Ethylenoxid, Ethylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Neopentylglycol, und zumindest einem Carbonsäurebestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure und Fumarsäure. Der SP-Wert ist berechnet auf der Basis der Arten und Anteile von in dem Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A oder in dem Polyesterharz B enthaltenen Monomeren unter Verwendung von SP-Werten, die, ausgedrückt in (cal/cm³)^{1/2}, wie folgt sind:

9,84 für 1,10-Decandiol, 10,02 für 1,9-Nonandiol, 10,83 für 1,6-Hexandiol, 9,57 für 1,12-Dodecandiol, 9,21 für 1,16-Hexadecandiol, 9,51 für ein Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Propylenoxid, 9,74 für ein Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Ethylenoxid, 14,11 für Ethylenglycol, 12,70 für 1,3-Propylenglycol, 8,37 für Neopentylglycol, 9,97 für 1,10-Decanidisäure, 10,71 für 1,7-Heptanidisäure, 11,10 für 1,6-Hexanidisäure, 9,44 für 1,14-Tetradecanidisäure, 9,27 für 1,16-Hexadecanidisäure, 10,28 für Terephthalsäure, 10,28 für Isophthalsäure, 11,37 für Trimellitsäure und 12,83 für Fumarsäure sind.

Beschreibung von Ausführungsformen

[0019] In einem Toner der vorliegenden Erfindung werden, mit Anstieg der Temperatur durch Erwärmen bei einem Fixierbetrieb, die existierenden Zustände eines Polyesterharzes A und eines Polyesterharzes B schnell verändert. Aufgrund dieser schnellen Änderung der existierenden Zustände können die Wirkungen der vorliegenden Erfindung erzielt werden. Details werden nun beschrieben werden. Das Polyesterharz A ist ein Harz mit einem Polyesterabschnitt, der einen Abschnitt einschließt, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden, und geschmolzen wird, wenn auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Kristallstrukturabschnitts erwärmt wird, so dass ein Plastifizierungseffekt für das Polyesterharz B gezeigt wird. Im Ergebnis kann die Niedertemperaturfixiereigenschaft des Toners verbessert werden. Wenn das Polyesterharz A und das Polyesterharz B durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Polyesterharzes A miteinander kompatibel werden, wird eine Glasübergangstemperatur (Tg) des gesamten Toners stark verringert und die Schmelzviskosität wird ebenso verringert. Daher ist es bei einem Fixierbetrieb notwendig, beide Harze in einen Zustand zu versetzen, wo die Harze vollständig miteinander kompatibel sein können.

[0020] Dem gegenüber ist, wenn das Polyesterharz A und das Polyesterharz B miteinander bei Raumtemperatur kompatibel sind, die Speichereigenschaft des Toners oder eines fixierten Bildes in einer Hochtemperaturumgebung verschlechtert. Daher ist es signifikant, diese Harze dazu zu bringen, eine Phasentrennungsstruktur bei Raumtemperatur aufzuweisen.

[0021] Demgemäß muss der Toner, der das Polyesterharz A mit dem Abschnitt, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden, und das Polyesterharz B, welches frei von jeglichen Abschnitten ist, die in der Lage sind, eine Kristallstruktur zu bilden, enthält, die folgende Charakteristika erfüllen:

- i) In dem Toner vor der Verwendung zum Erzeugen eines Bildes befinden sich das Polyesterharz A und das Polyesterharz B in einem Phasentrennungszustand;
- ii) bei einem Fixierbetrieb befinden sich das Polyesterharz A und das Polyesterharz B in einem kompatiblen Zustand; und
- iii) nach dem Fixierbetrieb stellt sich bei dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B schnell wieder eine Struktur des Phasentrennungszustands ein. Der Toner der vorliegenden Erfindung ist ein Toner, der die zuvor genannten Charakteristika erfüllt und bei welchem ein Übergang zwischen dem Phasentrennungszustand bei Raumtemperatur und dem kompatiblen Zustand bei hoher Temperatur reversibel und schnell hervorgerufen werden kann.

[0022] Zu diesem Zweck ist es signifikant, dass der Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A ein kristallines Harz mit einer hohen Kristallinität ist und dass SP-Werte des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A und des Polyesterharzes B in vorgeschriebene Bereiche fallen.

[0023] Überdies weist ein Polyesterharz eine Verteilung dessen Molekulargewichts auf und ein Niedermolekulargewichtsbestandteil des Harzes wird leicht thermisch geschmolzen und zeigt einen Plastifizierungseffekt in einem Fixierbetrieb, bildet aber nur schwierig einen Phasentrennungszustand bei Raumtemperatur. In anderen Worten beeinträchtigt der Niedermolekulargewichtsbestandteil unausweichlich den reversiblen Phasenübergang. Demgemäß ist es ebenso signifikant, den Gehalt des Niedermolekulargewichtsbestandteils in dem Polyesterharz B in einen vorgeschriebenen Bereich fallen zu lassen.

[0024] Der Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein Harz mit hoher Kristallinität mit einem SP-Wert Sa ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) von 9,50 oder mehr und 11,00 oder weniger. Der SP-Wert Sa beträgt bevorzugt 9,50 oder mehr und 10,70 oder weniger, und stärker bevorzugt 9,80 oder mehr und 10,40 oder weniger. In dem Polyesterharz A bedeutet ein geringer SP-Wert, dass die Anzahl an Kohlenstoffatomen von aliphatischer Carbonsäure und/oder aliphatischem Alkohol, die als ein Copolymerbestandteil in dem Polyesterharz A enthalten sind, groß ist.

[0025] Um eine hohe Kristallinität zu erreichen kann die Anzahl an Kohlenstoffatomen größer sein, das heißt der SP-Wert kann geringer sein, wenn aber der SP-Wert des Polyesterabschnittes des Polyesterharzes A zu gering ist, wird die Kompatibilität des Polyesterharzes B, die in einem Fixiertemperaturbereich erzielt wird, verschlechtert. Daher wird, wenn der SP-Wert Sa geringer ist als 9,50, eine Phasentrennung von dem Polyesterharz B selbst bei einem Fixierbetrieb hervorgerufen, und somit wird die Niedertemperaturfixiereigenschaft (Hochgeschwindigkeitsfixiereigenschaft) bei einem schnellen Entwicklungssystem verschlechtert. Dem gegenüber ist, wenn der SP-Wert Sa höher ist als 11,00, die Kompatibilität mit dem Polyesterharz B so groß, dass die Lagereigenschaft eines fixierten Bildes bei hoher Temperatur verschlechtert wird. Nebenbei blättert ein Bild leicht ab, wenn das Bild gebogen wird.

[0026] Dies ist möglicherweise dem folgenden Grund geschuldet: Wenn der Toner in einem fixierten Bild in einem kompatiblen Zustand vorliegt, wird die Tg des Toners, der in dem fixierten Bild vorliegt, verringert, und daher wird die Schmelzviskosität des Toners, der in dem Bild vorliegt, bei einer Hochtemperaturumgebung eher verringert. Im Ergebnis wird, wenn das Bild gebogen wird, die Haftkraft zwischen Papier und dem Toner verringert und somit wird der Toner leicht abgeblättert.

[0027] Im Übrigen wird ein SP-Wert (bzw. LP-Wert), der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, auf der Basis der Arten und Anteile von Monomeren, die in einem Harz enthalten sind, gemäß dem allgemein verwendeten Verfahren berechnet.

[0028] Überdies ist es, um die Kristallinität des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A zu erhöhen, notwendig, einen Kristallnukleierungsmittelabschnitt (bzw. Kristallkeimbildnerabschnitt) durch Binden eines Kristallnukleierungsmittels an ein Ende des Polyesterabschnitts bereitzustellen.

[0029] Im Allgemeinen ist bekannt, dass ein Kristallabschnitt gebildet wird, wenn ein Kristall wächst, nachdem ein Kristallkern bzw. Kristallkeim bzw. Kristallnukleus gebildet ist. Da das Kristallnukleierungsmittel an das Ende der Polyesterkettenmolekülkette gebunden ist, kann das Kristallwachstum des Abschnitts des Polyesterharzes A, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden (nachfolgend manchmal als „Abschnitt a“ bezeichnet) beschleunigt werden und die Geschwindigkeit der Kristallisation kann verbessert werden.

[0030] Wenn kein Kristallnukleierungsmittel gebunden ist, ist die Geschwindigkeit des Kristallwachstums des Abschnitts a so gering, dass die reversible Phasenübergangsstruktur nicht erzielt werden kann. Alternativ neigt, wenn das Kristallnukleierungsmittel in einem Polymer vorhanden ist, ohne daran zu binden, da das Kristallnukleierungsmittel im Allgemeinen ein niederes Molekulargewicht aufweist, das Mittel dazu, sich auf der Oberfläche des Toners abzusetzen, und somit wird die Wärmebeständigkeitseigenschaft des Toners verschlechtert. Ein zum Bilden des Kristallnukleierungsmittelabschnitts (bzw. Kristallnukleierungsmittelsegments) verwendetes Nukleierungsmittel ist nicht insbesondere limitiert, solange das Kristallnukleierungsmittel eine Verbindung ist, die eine höhere Kristallisierungsgeschwindigkeit als das Segment a aufweist. Allerdings wird vom Gesichtspunkt einer hohen Kristallisierungsgeschwindigkeit eine Verbindung, die eine Hauptkette, die ein Kohlenwasserstoffsegment aufweist und eine oder mehrere funktionelle Gruppen, die mit dem Ende des Polyesterharzabschnitts reaktiv sind (bzw. damit eine Reaktion eingehen können), aufweist, bevorzugt verwendet. Eine Verbindung, die ein lineares Kohlenwasserstoffsegment aufweist und eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyesterharzabschnitt reaktiv ist, aufweist, wird stärker bevorzugt verwendet. Vom Gesichtspunkt der Verbesserung der Reaktivität zwischen dem Kristallnukleierungsmittel und dem Ende des Polyesterharzabschnitts beträgt das Molekulargewicht des Kristallnukleierungsmittels bevorzugt 100 bis 10.000 (g/Mol) und stärker bevorzugt 150 bis 5.000 (g/Mol).

[0031] Das Nukleierungsmittel ist nicht insbesondere begrenzt, solange das Kristallnukleierungsmittel an das Ende des Polyesterharzabschnitts gebunden werden kann, und kann eine aliphatische Carbonsäure mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen und/oder ein aliphatischer Alkohol mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen sein. Dies ist bevorzugt, weil die Kristallinität des Kristallnukleierungsmittels erhöht werden kann, wenn das Kristallnukleierungsmittel eine gegebene Anzahl oder mehr Kohlenstoffa-

tome aufweist. Überdies ist dies bevorzugt, weil es eine höhere molekulare Mobilität bereitstellt, als das Segment a des Polyesterharzes A und die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kristallkerns erhöhen kann.

[0032] Vom Gesichtspunkt der Verbesserung der Kristallisationsgeschwindigkeit kann die Menge an zugegebenen Kristallnukleierungsmittel in dem Polyesterharz A in einem Gehalt von 0,1 Mol-Teile oder mehr bis 7,0 Mol-Teile oder weniger, und bevorzugt 0,2 Mol-Teile oder mehr und 5,0 Mol-Teile oder weniger basierend auf 100 Mol-Teilen der Rohmaterialmonomere enthalten sein. Wenn der Gehalt in den zuvor genannten Bereich fällt kann die Kompatibilität des Polyesterharzes A und des Polyesterharzes B angemessen eingestellt sein und die Bildlagereigenschaften eines fixierten Bildes können ausreichend verbessert sein. Es wurde durch die folgende Analyse bestimmt, ob das Kristallnukleierungsmittel an den Polyesterabschnitt gebunden ist oder nicht.

[0033] Eine Probenlösung wurde durch präzises Abwiegen von 2 mg einer Probe des Polyesterharzes A und Auflösen der abgewogenen Probe in 2 ml Chloroform, das dazu zugegeben ist, angefertigt. Das Polyesterharz A, das dem Rohmaterial des Toners entspricht, wird als eine Harzprobe verwendet, aber falls das Polyesterharz A nicht leicht zugänglich ist, kann ein Toner, der das Polyesterharz A enthält, stattdessen als die Probe verwendet werden.

[0034] Als Nächstes wurde eine Matrixlösung durch präzises Abwiegen von 20 mg 2,5-Dihydroxybenzoësäure (DHBA) und Auflösen der abgewogenen DHBA in 1 ml Chloroform, das dazu zugeben ist, angefertigt.

[0035] Ferner wurde eine Ionisationshilfslösung durch präzises Abwiegen von 3 mg Na-Trifluoracetat (NaTFA) und Auflösen des abgewogenen NaTFA in 1 ml Aceton, das dazu zugeben ist, angefertigt.

[0036] Eine Messprobe wurde durch Mischen von 25 µl der Probenlösung, 50 µl der Matrixlösung und 5 µl der Ionisationshilfslösung, die somit angefertigt wurden, Auftröpfen der resultierenden Mischung auf eine Probenplatte für eine MALDI-Analyse und Trocknen der aufgetropften Mischung erhalten.

[0037] Ein Massenspektrum wurde unter Verwendung von MALDI-TOFMS (hergestellt von Bruker Daltonics, Reflex III) als einen Analysator erhalten.

[0038] Bei dem so erhaltenen Massenspektrum wurde eine Zuordnung der jeweiligen Peaks in einem Oligomerbereich (mit m/Z von 2.000 oder weniger) erhalten, um durch Bestätigung zu bestimmen, ob es einen Peak gibt, der einer Zusammensetzung des Kristallnukleierungsmittels, das an ein molekulares Ende gebunden ist, entspricht, oder nicht.

[0039] Um eine Struktur zu erhalten, bei welcher der reversible Phasenübergang in dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B herbeigeführt werden kann, ist es zusätzlich zur Verwendung des Kristallnukleierungsmittels notwendig, dass der Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A und das Polyesterharz B SP-Werte aufweisen, die in die vorgeschriebenen Bereiche fallen. Speziell, wenn der SP-Wert des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A durch Sa dargestellt ist und der SP-Wert des Polyesterharzes B durch Sb dargestellt wird, ist es signifikant, dass die SP-Werte Sa und Sb die folgende Beziehung erfüllen:

$$-0,65 \leq Sb - Sa \leq 0,70 \quad \text{Formel 1}$$

Überdies erfüllt der SP-Wert Sa des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A und der SP-Wert Sb des Polyesterharzes B eine Beziehung:

$$-0,55 \leq Sb - Sa \leq 0,70$$

und stärker bevorzugt erfüllen sie die Beziehung:

$$-0,50 \leq Sb - Sa \leq 0,50$$

[0040] Ein Unterschied der SP-Werte (Sb - Sa) ist ein Index, der der Leichtigkeit beim Kompatibel machen des Polyesterharzes A und des Polyesterharzes B miteinander, wenn sie thermisch geschmolzen werden, und beim Hervorrufen der Phasentrennung darin bei Raumtemperatur entspricht.

[0041] Selbst wenn das Kristallnukleierungsmittel an das Ende der Polyestermolekülkette in dem Polyesterharz A gebunden ist, kann, wenn die Beziehung der Formel 1 nicht erfüllt ist, die reversible Phasenübergangsstruktur nicht erzielt werden.

[0042] Ein SP-Wert (Solubility Parameter; bzw. LP-Wert: Löslichkeitsparameter) wird konventionell als ein Index verwendet, der einer Leichtigkeit beim Vermischen von Harzen oder beim Vermischen eines Harzes und eines Wachses oder dergleichen entspricht. Um die reversible Phasenübergangsstruktur wie in dem Toner der vorliegenden Erfindung zu erzielen, ist es notwendig, nicht lediglich das Kristallnukleierungsmittel zu binden, sondern ebenso den Unterschied der SP-Werte zwischen dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B auf einen spezifischen Wert einzustellen.

[0043] Wenn der Unterschied des SP-Werts in den zuvor genannten Bereich fällt, sind die Kompatibilität und die Phasentrennung wohl ausbalanciert und daher kann eine Niedertemperaturfixierung exzellent bei einem Fixierbetrieb erzielt werden, und überdies kann nach dem Erzeugen eines fixierten Bildes, selbst wenn das fixierte Bild für eine lange Zeitdauer in einer Hochtemperaturumgebung belassen wird, das Bild exzellent gelagert werden.

[0044] Überdies ist es in einer Austragung, die durch Messen einer Molekulargewichtsverteilung einer Tetrahydrofuran (THF)-löslichen Materie des Polyesterharzes B durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten ist, signifikant, dass ein Anteil eines Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger 5,0 Flächen-% oder mehr und 15,0 Flächen-% oder weniger sei. Der Anteil kann 9,0 Flächen-% oder mehr und 13,0 Flächen-% oder weniger sein.

[0045] Dieser Niedermolekulargewichtsbestandteil (das heißt, ein Bestandteil mit einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger) ist ein Bestandteil, der leicht beim Polymerisieren des Polyesterharzes hergestellt werden kann, wenn die Reaktivität zwischen einer Säure und einem Alkoholbestandteil unterschiedlich ist.

[0046] Der Gehalt des Niedermolekulargewichtsbestandteils kann gemäß einer Monomerzusammensetzung und gemäß Polymerisationsbedingungen gesteuert werden. Das Steuerverfahren ist nicht insbesondere begrenzt, solange ein gewünschtes niederes Molekulargewicht erzielt werden kann, und Beispiele des Verfahrens beinhalten die Folgenden: ein Verfahren, bei welchem die Polymerisationsbedingung zu Beginn geändert wird, um eine Veresterungsreaktion zu beschleunigen, um eine Reaktion zwischen einer Säure und einem Alkoholmonomer zu bewerkstelligen; ein Verfahren, bei welchem ein Wassergehalt in dem Reaktionssystem zum Unterdrücken einer Polykondensationsreaktion gesteuert wird; und ein Verfahren, bei welchem eine Monomerspezies geändert wird.

[0047] Solch ein Niedermolekulargewichtsbestandteil weist eine niedrige Glasübergangstemperatur auf. Daher wird, da dieser Bestandteil einen Plastifizierungseffekt für den Toner in dem Fixierbetrieb aufweist, wenn der Anteil des Bestandteils mit dem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger 15,0 Flächen-% übersteigt, eine Glanzunebenheit leicht in einem fixierten Bild verursacht. Dieser Niedermolekulargewichtsbestandteil ist ein Bestandteil, der leicht thermisch geschmolzen werden kann und somit wird er leicht bei einem Fixierbetrieb ungleichmäßig verteilt. Dies scheint ein Grund dafür zu sein, warum die Glanzunebenheit leicht auf dickem Papier mit einer geringeren Wärmemenge bei Verwendung eines Fixierers mit einem geringen Druck verursacht wird.

[0048] Dem gegenüber ist es, wenn der Anteil des Bestandteils mit dem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger kleiner als 5,0 Flächen-% ist, schwierig, einen Plastifizierungseffekt zu erzielen, und somit neigt eine Fixiereigenschaft auf dickem Papier dazu, sich zu verschlechtern. Auf dickem Papier ist die Wärmemenge zum Schmelzen einer Tonerschicht in einem Fixierbetrieb gering und daher ist es schwierig, ausreichende Fixiereigenschaften zu erzielen, indem man lediglich die kompatible Funktion der Polyesterharze ausnutzt.

[0049] Überdies kann gemäß Untersuchungen, die durch die Erfinder der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden, wenn der Niedermolekulargewichtsbestandteil eine spezifische Zusammensetzung aufweist, die Kompatibilität mit einem Abschnitt mit einer Kristallstruktur verbessert werden, so dass die Fixiereigenschaft effektiv verbessert werden kann. Speziell kann ein Unterschied zwischen einem SP-Wert Sc des Niedermolekulargewichtsbestandteils und dem SP-Wert Sa des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A mit Kristallisierbarkeit die folgende Beziehung erfüllen:

$-0,50 \leq \text{Sa} - \text{Sc} \leq 0,50$

[0050] Das Polyesterharz A ist nicht insbesondere begrenzt, solange der Kristallnukleierungsmittelabschnitt an das Ende des Polyesterabschnitts davon gebunden ist und der Polyesterabschnitt einen Abschnitt beinhaltet, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden.

[0051] Im Übrigen bedeutet ein Harz, das einen Abschnitt beinhaltet, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden, hierin ein Harz mit, wenn es in eine Kristallstruktur gebildet ist, einem endothermen Peak bei Temperaturanstieg und einem exothermen Peak bei Temperaturabfall bei Messung mit einem Differentialscanningkalorimeter (DSC). Die Messung eines endothermen Peaks wird gemäß dem Messverfahren von „ASTM D3418-82“ durchgeführt.

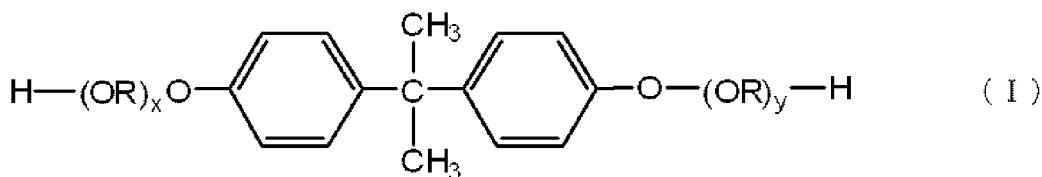
[0052] Beispiele eines Alkoholbestandteils, der beim Synthetisieren des Polyesterabschnitts, der in dem Polyesterharz A enthalten ist, verwendbar ist, beinhalten die folgenden Verbindungen.

[0053] Ein Alkoholbestandteil, der als ein Rohmaterialmonomer verwendet wird, beinhaltet aliphatische Diole mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen vom Gesichtspunkt des Erhöhens der Kristallisierbarkeit der Polyesterketten, wobei der Polyesteranteil erfindungsgemäß ausschließlich aus den in Anspruch 1 genannten Alkoholbestandteilen und Carbonsäurebestandteilen gebildet ist.

[0054] Beispiele des erfindungsgemäßen aliphatischen Diols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen beinhalten 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol und 1,12-Dodecandiol. Unter den erfindungsgemäß eingesetzten können aliphatische Diole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen vom Gesichtspunkt der Fixiereigenschaft und der Wärmebeständigkeitssstabilität geeignet verwendet werden.

[0055] Der Gehalt des Alkoholbestandteils des aliphatischen Diols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen kann 80 bis 100 Mol-% vom Gesichtspunkt des weiteren Erhöhens der Kristallisierbarkeit betragen.

[0056] Beispiele eines polyvalenten Alkoholbestandteils (ein Alkoholbestandteil mit mehreren Hydroxylgruppen), der sich von den aliphatischen Diolen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen unterscheidet, die als der Alkoholbestandteil verwendbar sind, beinhalten aromatische Diole, nämlich die in Anspruch 1 genannten Alkylenoxidadditionsprodukte an Bisphenol A, die durch die folgende Formel (I) dargestellt sind,:



wobei R eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0057] Beispiele eines Säurebestandteils, der zum Synthetisieren des Polyesterabschnitts, der in dem Polyesterharz A enthalten ist, verwendbar sind, beinhalten die folgenden Verbindungen.

[0058] Als ein Carbonsäurebestandteil, der als ein Rohmaterialmonomer verwendet wird, können vom Gesichtspunkt des Verbesserns der Kristallisierbarkeit des Polyesters aliphatische Dicarbonsäureverbindungen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet werden, wobei der Polyesteranteil erfindungsgemäß ausschließlich aus den in Anspruch 1 genannten Alkoholbestandteilen und Carbonsäurebestandteilen gebildet ist.

[0059] Als Beispiel der erfindungsgemäßen aliphatischen Dicarbonsäureverbindungen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen kann 1,10-Decandisäure genannt werden. Unter den erfindungsgemäß eingesetzten können aliphatische Dicarbonsäureverbindungen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen vom Gesichtspunkt der Fixiereigenschaft und der Wärmeständigkeitssstabilität des Toners geeignet verwendet werden.

[0060] Der Gehalt der aliphatischen Dicarbonsäureverbindung mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in dem Carbonsäurebestandteil kann 80 bis 100 Mol-% betragen.

[0061] In der vorliegenden Erfindung kann ein anderer Carbonsäurebestandteil als die aliphatischen Dicarbonsäureverbindungen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen gemeinsam verwendet werden. Beispiele beinhalten, sind aber nicht begrenzt auf, die in Anspruch 1 genannten aromatischen Dicarbonsäureverbindungen und aromatischen Polycarbonsäureverbindungen.

[0062] Ein molares Verhältnis zwischen dem Alkoholbestandteil und dem Carbonsäurebestandteil (Carbonsäurebestandteil/Alkoholbestandteil), die als die Rohmaterialmonomere für die Polykondensationsreaktion verwendet werden, kann 0,80 oder mehr und 1,20 oder weniger betragen.

[0063] Das Polyesterharz A der vorliegenden Erfindung kann eine Schmelzwärmemenge (ΔH), basierend auf einer Fläche eines endothermen Peaks, der bei Temperaturanstieg bei Messung mit einem Differentials-canningkalorimeter (DSC) erhalten ist, von 100 J/g oder mehr und 140 J/g oder weniger aufweisen. Überdies erfüllen, wenn das Polyesterharz A einen Erweichungspunkt TmA ($^{\circ}C$) aufweist und das Polyesterharz B einen Erweichungspunkt TmB ($^{\circ}C$) aufweist, die Erweichungspunkte TmA und TmB bevorzugt die folgenden Beziehungen:

$$-10 \leq TmB - TmA \leq 40$$

$$60 \leq TmA \leq 90$$

[0064] Stärker bevorzugt beträgt der Erweichungspunkt TmA $70^{\circ}C$ oder mehr und $85^{\circ}C$ oder weniger. Die Erweichungspunkte stehen vom Gesichtspunkt des weiteren Verbesserns der Fixierunebenheit bei geringem Druck und einer Fixiereigenschaft auf dickem Papier bevorzugt in solch einer Beziehung.

[0065] Überdies kann der Säurewert des Polyesterharzes A 2 mg KOH/g oder mehr und 40 mg KOH/g oder weniger vom Gesichtspunkt des Erweichens einer guten Aufladecharakteristik des Toners sein.

[0066] Der Hydroxylwert des Polyesterharzes A kann 2 mg KOH/g oder mehr und 40 mg KOH/g oder weniger vom Gesichtspunkt der Fixiereigenschaft und der Lagerstabilität sein.

[0067] Als das in dem Toner in der vorliegenden Erfindung verwendete Polyesterharz B kann jeglicher Polyester verwendet werden, der durch ein allgemeines Herstellungsverfahren erhalten ist, solange der SP-Wert und der Anteil des Molekulargewichts von 1.500 (g/Mol) oder weniger auf die gewünschten Werte eingestellt werden kann.

[0068] Als ein bivalenter Alkoholbestandteil können die oben genannten Alkylenoxidadditionsprodukte von Bisphenol A, die durch die obige Formel (1) dargestellt sind, Ethylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Neopentylglycol verwendet werden.

[0069] Beispiele eines bivalenten Carbonsäurebestandteils als ein Säurebestandteil beinhalten Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure.

[0070] Ein Beispiel eines polyvalenten Carbonsäurebestandteils mit 3 Valenzen ist 1,2,4-Benzoltricarbon-säure (Trimellitsäure).

[0071] Das Verfahren zum Herstellen des Polyesters ist nicht insbesondere begrenzt, und der Polyester kann durch Durchführen einer Veresterungsreaktion oder einer Esteraustauschreaktion unter Verwendung jegliches der vorgenannten Monomere hergestellt werden. Bei der Polymerisation eines Rohmaterialmonomers kann ein allgemein verwendeter Veresterungskatalysator oder dergleichen, wie etwa Dibutylzinnoxid, in angemessener Weise zum Beschleunigen der Reaktion verwendet werden.

[0072] Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Polyesterharzes B kann vom Gesichtspunkt der Fixiereigen-schaft und der Lagereigenschaft $45^{\circ}C$ oder mehr und $70^{\circ}C$ oder weniger sein.

[0073] Der Erweichungspunkt TmB des Polyesterharzes B kann vom Gesichtspunkt der Niedertemperaturfixiereigenschaft des Toners $80^{\circ}C$ oder mehr und $130^{\circ}C$ oder weniger und bevorzugt $90^{\circ}C$ oder mehr und $120^{\circ}C$ oder weniger sein.

[0074] Überdies kann der Säurewert des Polyesterharzes B vom Gesichtspunkt des Erzielens einer guten Aufladecharakteristik des Toners 2 mg KOH/g oder mehr und 40 KOH/g oder weniger sein. Der Hydroxylwert

kann vom Gesichtspunkt der Fixiereigenschaft und der Lagerstabilität 2 mg KOH/g oder mehr und 70 mg KOH/g oder weniger sein.

[0075] Überdies beträgt ein Massenverhältnis zwischen dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B vom Gesichtspunkt der Niedertemperaturfixiereigenschaft und der Langzeitlagerstabilität eines Bildes in einer Hochtemperaturumgebung bevorzugt 5:95 bis 40:60. Das Massenverhältnis beträgt stärker bevorzugt 10:90 bis 30:70.

[0076] Nebenbei kann ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht Mwb der Tetrahydrofuran(THF)-löslichen Materie des Polyesterharzes B, erhalten durch Gelpermeationschromatographie (GPC) 3.000 (g/Mol) oder mehr und 100.000 (g/Mol) oder weniger sein.

[0077] Der Toner der vorliegenden Erfindung, der das Polyesterharz A und das Polyesterharz B enthält, weist eine Phasentrennungsstruktur bei Raumtemperatur auf. Demgemäß können verschiedene Eigenschaften, die durch den Toner aufgezeigt werden, scheinbar ähnliche Werte im Vergleich zu denen von Tonereigenschaften eines Toners mit einer Phasentrennungsstruktur aufweisen.

[0078] Der Erweichungspunkt (TmB) des Toners kann vom Gesichtspunkt der Niedertemperaturfixiereigenschaft des Toners 80°C oder mehr und 120°C oder weniger sein. Er ist stärker bevorzugt 90°C oder mehr und 100°C oder weniger. In der vorliegenden Erfindung fungieren das Polyesterharz A und das Polyesterharz B als ein Bindemittelharz, aber jegliches bekanntes Harz kann als ein weiteres Tonerbindemittelharz zugegeben werden, solange die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

[0079] In der vorliegenden Erfindung kann zum Bereitstellen einer Trennbarkeit (bzw. Ablöseeigenschaft) des Toners ein Wachs in dem Toner nach Bedarf verwendet werden.

[0080] Als das Wachs kann ein Kohlenwasserstoffwachs, wie etwa niedermolekulargewichtiges Polyethylen, niedermolekulargewichtiges Polypropylen, mikrokristallines Wachs oder Paraffinwachs aufgrund guter Dispergierbarkeit in dem Toner und hoher Trennbarkeit verwendet werden. Eine geringe Menge eines oder zweier oder mehrerer Wachse kann nach Bedarf gemeinsam verwendet werden.

[0081] Spezifische Beispiele beinhalten die Folgenden: Biscol (eingetragene Marke) 330-P, 550-P, 660-P und TS-200 (Hergestellt von Sanyo Chemical Industries, Ltd.), Hi-wax 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P und 110P (Hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc.), Sasol H1, H2, C80, C105 und C77 (Hergestellt von Schumann Sasol Ltd.), HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11 und HNP-12 (Hergestellt von Nippon Seiro Co., Ltd.), Unilin (eingetragene Marke) 350, 425, 550 und 700, Unicid (eingetragene Marke) 350, 425, 550 und 700 (Hergestellt von Toyo Petrolite Co., Ltd.), Japanswachs, Bienenwachs, Reiswachs, Candelilla-wachs und Carnaubawachs (erhältlich von Cerarica Noda Co., Ltd.).

[0082] Bezuglich eines Zeitpunkts, zu welchem das Wachs zugegeben wird, kann das Wachs zum Zeitpunkt des Schmelzens/Knetens während der Produktion des Toners oder zum Zeitpunkt des Anfertigens des Polyesterharzes B zugegeben werden und das Zugabeverfahren wird aus existierenden Verfahren angemessen ausgewählt. Nebenbei kann eines dieser Wachse einzeln verwendet werden oder eine Mehrzahl dieser kann gemeinsam verwendet werden.

[0083] Das Wachs kann in einem Gehalt von 1 Masseteilen oder mehr bis 20 Masseteile oder weniger basierend auf 100 Masseteilen des Bindemittelharzes zugegeben werden.

[0084] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann ein magnetischer Toner oder ein nicht-magnetischer Toner sein. Wenn er als ein magnetischer Toner verwendet wird, kann magnetisches Eisenoxid verwendet werden. Als das magnetische Eisenoxid wird Eisenoxid, wie etwa Magnetit, Maghemit oder Ferrit verwendet. Für Zwecke des Verbesserns der feinen Dispergierbarkeit des magnetischen Eisenoxids in den Tonerteilchen kann das magnetische Eisenoxid einer Behandlung unterzogen werden, um das magnetische Eisenoxid ein Mal durch Anwenden von Scherkraft auf eine Aufschlämmung, die in der Anfertigung verwendet wird, zu lösen, unterzogen werden.

[0085] In der vorliegenden Erfindung ist der Gehalt des magnetischen Eisenoxids, das in dem Toner enthalten ist, bevorzugt 25 Masse-% oder mehr und 45 Masse-% oder weniger, und stärker bevorzugt 30 Masse-% oder mehr und 45 Masse-% oder weniger in dem Toner.

[0086] Wenn der Toner als ein nicht-magnetischer Toner verwendet wird, können eines, zwei oder mehrere all der konventionell bekannten Pigmente und Farbstoffe, wie etwa Kohleschwarz (Carbon Black), als ein Farbmittel verwendet werden.

[0087] Der Gehalt des Farbmittels beträgt bevorzugt 0,1 Masseteile oder mehr und 60,0 Masseteile oder weniger und stärker bevorzugt 0,5 Masseteile oder mehr und 50,0 Masseteile oder weniger basierend auf 100,0 Masseteilen des Harzbestandteils.

[0088] In dem Toner der vorliegenden Erfindung kann ein Fließverbesserer, der eine hohe Fähigkeit aufweist, den Oberflächen der Tonerteilchen Fluidität zu verleihen, als ein anorganisches Feinpulver verwendet werden. Als der Fließverbesserer kann jeglicher verwendet werden, dessen externe Addition die Fluidität im Vergleich zu der vor der Zugabe erzielten verbessern kann. Beispiele beinhalten die Folgenden: ein Fluor-basiertes Harzpulver, wie etwa Vinylidenfluoridfeinpulver oder Polytetrafluorethylenfeinpulver; feinpulveriges Siliciumoxid, wie etwa Flüssigprozesssiliciumoxid oder Trockenprozesssiliciumoxid, und behandeltes Siliciumoxid, das durch Unterziehen solch eines Siliciumoxids einer Oberflächenbehandlung mit einem Silankupplungsmittel, einem Titankupplungsmittel, Silikonöl oder dergleichen erhalten ist. Bevorzugte Beispiele des Fließverbesserers beinhalten ein Feinpulver, das durch Gasphasenoxidation einer Siliciumhalogenverbindung hergestellt ist, das als ein Trockenprozesssiliciumoxid oder ein pyrogenes Siliciumoxid bezeichnet wird. Ein Beispiel solch eines Siliciumoxids ist eines, das durch eine pyogene Oxidationsreaktion, die in Sauerstoff oder Wasserstoff durchgeführt wird, eines Siliciumtetrachloridges erhalten ist, und durch die folgende Reaktionsformel erhalten ist:



Alternativ kann bei diesem Herstellungsprozess der Fließverbesserer ein Kompositfeinpulver eines weiteren Metalloxids und Siliciumoxids, welches unter Verwendung einer weiteren Halogenverbindung, wie etwa Aluminiumchlorid oder Titanchlorid, gemeinsam mit einer Siliciumhalogenverbindung erhalten ist. Überdies wird ein behandeltes Siliciumoxidfeinpulver, welches durch eine Hydrophobierungsbehandlung eines Siliciumoxidfeinpulvers, das durch Gasphasenoxidation der Siliciumhalogenverbindung hergestellt ist, geeignet verwendet. Das Siliciumoxidfeinpulver kann insbesondere so behandelt sein, dass der Grad an Hydrophobierung, gemessen durch einen Methanoltitrationstest, des behandelten Siliciumoxidpulvers einen Wert von 30 oder mehr und 98 oder weniger annehmen kann.

[0089] Als ein Verfahren der Hydrophobierung wird die Hydrophobierung durch eine chemische Behandlung, die unter Verwendung einer organischen Siliciumverbindung, die mit dem Siliciumoxidfeinpulver reaktiv ist oder physikalisch auf dem Siliciumoxidfeinpulver absorbiert ist, durchgeführt wird, vermittelt. Als ein bevorzugtes Verfahren wird ein Siliciumoxidfeinpulver, das durch Gasphasenoxidation einer Siliciumhalogenverbindung hergestellt ist, mit einer organischen Siliciumverbindung behandelt. Beispiele solch einer organischen Siliciumverbindung beinhalten die Folgenden: Hexamethyldisilazan, Trimethylsilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylethoxysilan, Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Allyldimethylchlorsilan, Allylphenyldichlorsilan, Benzyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, α -Chlorethyltrichlorsilan, β -Chlorethyltrichlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, Triorgansilylmercaptan, Trimethylsilylmercaptan, Triorgansilylacrylat, Vinyldimethylacetoxysilan, Dimethylethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, 1-Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,3-Diphenyltetramethyldisiloxan, und Dimethylpolysiloxan mit 2 bis 12 Siloxaneinheiten pro Molekül und mit, in der an jedem Ende positionierten Einheit, einer (1) Hydroxylgruppe, die an Se gebunden ist. Eines dieser wird einzeln verwendet oder zwei oder mehrere davon werden als eine Mischung verwendet.

[0090] Das Siliciumoxidfeinpulver kann einer Behandlung mit Silikonöl unterzogen werden oder ebenso der zuvor genannten Hydrophobierungsbehandlung. Als ein bevorzugtes Silikonöl wird eines mit einer Viskosität bei 25°C von 30 mm²/s oder mehr und 1.000 mm²/s oder weniger verwendet. Beispielsweise sind Dimethylsilikonöl, Methylphenylsilikonöl, α -Methylstyrol modifiziertes Silikonöl, Chlorphenylsilikonöl und Fluor modifiziertes Silikonöl insbesondere bevorzugt. Beispiele eines Verfahrens zum Behandeln des Silikonöls beinhalten die Folgenden: ein Verfahren, bei welchem ein Siliciumoxidfeinpulver, das mit einem Silankupplungsmittel behandelt worden ist, und ein Silikonöl unter Verwendung eines Mischers, wie etwa eines Henschelmischers direkt miteinander vermischt werden; und ein Verfahren, bei welchem Silikonöl auf ein Siliciumoxidfeinpulver, das als ein Grundmaterial verwendet wird, gesprührt wird. Ein weiteres Beispiel beinhaltet ein Verfahren, bei welchem Silikonöl in einem angemessenen Lösungsmittel aufgelöst oder dispergiert wird, ein Siliciumoxidfeinpulver dazu zugegeben wird und eingemischt wird, und das Lösungsmittel entfernt wird. Stärker bevorzugt wird mit Silikonöl behandeltes Siliciumoxid, nachdem es mit Silikonöl behandelt

ist, auf eine Temperatur von 200°C oder mehr (stärker bevorzugt 250°C oder mehr) in einem Inertgas zum Stabilisieren der auf dessen Oberfläche gebildeten Beschichtung erwärmt.

[0091] Ein bevorzugtes Silankupplungsmittel beinhaltet Hexamethyldisilazan (HMDS). In der vorliegenden Erfindung kann ein Verfahren, bei welchem Siliciumoxid, das im Voraus mit einem Kupplungsmittel behandelt ist, mit Silikonöl behandelt wird, oder ein Verfahren, bei welchem Siliciumoxid gleichzeitig mit einem Kupplungsmittel und mit einem Silikonöl behandelt wird geeignet eingesetzt werden.

[0092] Der Gehalt des anorganischen Feinpulvers beträgt bevorzugt 0,01 Masseteile oder mehr und 8,0 Masseteile oder weniger und stärker bevorzugt 0,10 Masseteile oder mehr und 4,00 Masseteile oder weniger basierend auf 100,00 Masseteilen der Tonerteilchen.

[0093] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann ferner ein weiteres externes Additiv nach Bedarf enthalten. Beispiele des Additivs beinhalten ein Ladungshilfsmittel, ein Leitfähigkeit vermittelndes Mittel, ein Fließfähigkeit vermittelndes Mittel, ein Verbackungsverhinderndes Mittel, ein Trennmittel, das bei Heißwalzenfixierung zu verwenden ist, ein Schmiermittel, und Harzfeinteilchen oder anorganische Feinteilchen, die als ein Schleifmittel dienen.

[0094] Beispiele des Gleitmittels/Schmiermittels beinhalten ein Polyfluorethylenpulver, ein Zinkstearatpulver und ein Polyvinylidenfluoridpulver. Insbesondere wird ein Polyvinylidenfluoridpulver geeignet verwendet. Beispiele des Schleifmittels beinhalten ein Ceroxidpulver, ein Siliciumcarbidpulver und ein Strontiumtitantatpulver. Diese externen Additive werden unter Verwendung eines Mischers, wie etwa eines Henschelmischers, zum Erhalten des Toners der vorliegenden Erfindung ausreichend vermischt.

[0095] Der Toner der vorliegenden Erfindung kann als ein Einkomponentenentwickler verwendet werden, kann aber mit einem magnetischen Träger vermischt werden, um als ein Zweikomponentenentwickler verwendet zu werden.

[0096] Als der magnetische Träger kann jeglicher der bekannten Träger einschließlich der folgenden verwendet werden: magnetische Substanzen, wie etwa Eisenpulver mit einer oxidierten oder einer nicht-oxidierten Oberfläche; Teilchen aus Metall, wie etwa Eisen, Lithium, Kalzium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Zink, Kobalt, Mangan und Seltenerden, Teilchen aus Legierungen und Oxiden dieser Metalle; und Ferrit, und ein magnetisch-substanzdispergierter Harzträger (ein sogenannter Harzträger), der eine magnetische Substanz und ein Bindemittelharz zum Halten der magnetischen Substanz in einem dispergierten Zustand enthält.

[0097] Wenn der Toner der vorliegenden Erfindung mit einem magnetischen Träger vermischt wird, um als ein Zweikomponentenentwickler verwendet zu werden, kann das Mischverhältnis des magnetischen Trägers 2 Masse-% oder mehr und 15 Masse-% oder weniger bezogen auf eine Tonerkonzentration in dem Entwickler sein.

[0098] Ein Verfahren zum Herstellen des Toners der vorliegenden Erfindung ist nicht insbesondere begrenzt, aber vom Gesichtspunkt des Erhalten eines Toners mit einer besseren Niedertemperaturfixiereigenschaft kann das Produktionsverfahren einen Mahlschritt einschließlich eines Vorbereitungsschritts, bei welchem das Polyesterharz A und das Polyesterharz B geschmolzen/geknetet und durch Abkühlen verfestigt werden, einsetzen.

[0099] Das Aufwenden von Scherkraft kann zum Zeitpunkt des Schmelzens/Knetens durchgeführt werden, weil somit die Molekülkette des Polyesterharzes A leicht in das Polyesterharz B gelangen kann, und somit die Harze gleichförmig miteinander beim Schmelzen kompatibel gemacht werden können, was in einer Verbesserung der Niedertemperaturfixiereigenschaft resultiert.

[0100] Bei konventioneller Technik kann, wenn das Mahlverfahren eingesetzt wird, die Kristallisierbarkeit des Polyesterharzes A und die Kompatibilität des Polyesterharzes A und des Polyesterharzes B nicht ausreichend gesteuert werden. Daher ist es, wenn die Harze einmal miteinander kompatibel geworden sind, schwierig, einen Kristallabschnitt in dem Toner zu bilden.

[0101] In dem Toner der vorliegenden Erfindung kann allerdings, aufgrund des Kristallnukleierungsmittels, das an das Ende des Moleküls des Polyesterharzes A gebunden ist, und der Steuerung bzw. Einstellung des Unterschied bei den SP-Wert zwischen dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B und des Molekulargr-

wichts des Polyesterharzes B der reversible Phasenübergang herbeigeführt werden, um einen gewünschten Toner zu erhalten.

[0102] Bei einem Materialmischprozess werden das Polyesterharz A, das Polyesterharz B, das Farbmittel und die anderen Additive und dergleichen in vorgeschriebenen Mengen abgewogen, als Materialien für die Tonerteilchen, die zu vermengen und zu vermischen sind. Beispiele eines Mischers beinhalten einen Doppelkonusmischer, einen V-Typ Mischer, einen Trommel-Typ Mischer, einen Supermischer, einen Henschelmischer, einen Nauta Mischer und Mechano-Hybrid (hergestellt von Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.).

[0103] Als Nächstes werden die gemischten Materialien geschmolzen und geknetet, um das Farbmittel und dergleichen in den Polyesterharzen zu dispergieren. Bei dem Schmelz/Knet-Prozess kann ein Druckkneter, ein Chargenknete, wie etwa ein Banbury Mixer, oder eine kontinuierliche Knetmaschine verwendet werden. Aufgrund des Vorteils, dass eine kontinuierliche Produktion durchgeführt werden kann, wird hauptsächlich ein Einwellen- oder Doppelwellen-Extruder verwendet. Beispiele beinhalten einen KTK-Doppelwellenextruder (hergestellt von Kobe Steel, Ltd.), einen TEM Doppelwellenextruder (hergestellt von Toshiba Machine Co., Ltd.), einen PCM-Knete (hergestellt von Ikegai Ltd.), einen Doppelwellenextruder (hergestellt von KCK Corporation), einen Kokneder (hergestellt von Buss Co., Ltd.), und einen Kneadex (hergestellt von Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.). Überdies kann eine Harzzusammensetzung, die aus dem Schmelzen/Kneten resultiert, durch zwei Walzen oder dergleichen ausgerollt werden und mit Wasser oder dergleichen in einem Abkühlprozess gekühlt werden.

[0104] Nachfolgend wird die gekühlte Harzzusammensetzung in einem Mahlprozess auf eine gewünschte Teilchengröße vermahlen. In dem Mahlprozess wird die Zusammensetzung zunächst unter Verwendung beispielsweise einer Mühle, wie etwa eines Brechers, einer Hammermühle oder einer Federmühle grob gemahlen, und dann unter Verwendung beispielsweise eines Criptron system (hergestellt von Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), eines Super Rotor (hergestellt von Nissin Engineering Inc.), einer Turbomühle (hergestellt von Turbo Kogyo Co., Ltd.) oder einer Luftstrahlpulverisierungsmühle fein gemahlen.

[0105] Nachfolgend wird das somit erhaltene gemahlene Produkt nach Bedarf, unter Verwendung eines Klassierers oder eines Siebklassierers, wie etwa Elbow-Jet (hergestellt von Nittetsu Mining Co., Ltd.), der ein internes Klassierungssystem verwendet, Turboplex (hergestellt von Hosokawa Micron Corporation), der ein Zentrifugalklassierungssystem verwendet, einen TSP-Separator (hergestellt von Hosokawa Micron Corporation) oder Faculty (hergestellt von Hosokawa Micron Corporation), klassiert und somit werden die Tonerteilchen erhalten.

[0106] Nach dem Mahlen kann nach Bedarf eine Oberflächenbehandlung für die Tonerteilchen, wie etwa eine Sphärodisierungsbehandlung durchgeführt werden, unter Verwendung eines Hybridisierungssystems (hergestellt von Nara Machinery Co., Ltd.), eines Mechanofusionssystems (hergestellt von Hosokawa Micron Corporation), Faculty (hergestellt von Hosokawa Micron Corporation) oder Meteo Rainbow MR type (hergestellt von Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.).

[0107] Überdies kann ein gewünschtes Additiv unter Verwendung eines Mischers, wie etwa eines Henschelmischers, nach Bedarf ausreichend eingemischt werden, um den Toner der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

[0108] Die physikalischen Eigenschaften der Harze und des Toners der vorliegenden Erfindung werden wie folgt gemessen.

[0109] Beispiele, die nachfolgend beschrieben werden, basieren auf den folgenden Messverfahren.

<Messung des Molekulargewichts durch GPC>

[0110] Eine Säule wird in einer Wärmekammer bei 40°C stabilisiert und THF, das als ein Lösungsmittel verwendet wird, wird in die Säule bei dieser Temperatur mit einer Stromgeschwindigkeit von 1 ml/Min eingeschöpft, und dann werden etwa 100 µl einer THF Probenlösung zur Messung injiziert. Bei der Messung des Molekulargewichts der Probe wurde eine Molekulargewichtsverteilung der Probe basierend auf einer Beziehung zwischen den gezählten Werten und der Logarithmen einer Kalibrierkurve, die unter Verwendung verschiedener monodisperser Polystyrolstandardproben erzeugt wurde, berechnet. Als die Standardpolystyrolproben, die zum Erzeugen der Kalibrierkurve verwendet wurden, werden solche mit einem Molekulargewicht von etwa 10² bis 10⁷, hergestellt von Tosoh Corporation oder Showa Denko K.K., verwendet, und es ist ange-

messen, zumindest 10 Standardpolystyrolproben zu verwenden. Nebenbei wird ein RI-(Refraktionsindex) detektor als ein Detektor verwendet. Im Übrigen kann eine Kombination einer Mehrzahl kommerziell erhältlicher Polystyrolgelsäulen als die Säule verwendet werden, und Beispiele der Kombination beinhalten eine Kombination von shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 und 800P hergestellt von Showa Denko K.K., und eine Kombination von TSKgel G1000H (H_{XL}), G2000H (H_{XL}), G3000H (H_{XL}), G4000H (H_{XL}), G5000H (H_{XL}), G6000H (H_{XL}), G7000H (H_{XL}) und TSK-guard column hergestellt von Tosoh Corporation.

[0111] Überdies wird eine Probe wie folgt angefertigt.

[0112] Nach Verbringen der Probe in THF wird das Resultierende für mehrere Stunden stehen gelassen und dann zum guten Vermischen der Probe mit THF ausreichend geschüttelt (bis ein koalesziertes Produkt der Probe nicht mehr vorhanden ist), und das Resultierende wird für weitere 12 oder mehr Stunden stehen gelassen. Zu diesem Zeitpunkt wird eine Zeitdauer, für welche die Probe in THF stehen gelassen wird, auf insgesamt 24 Stunden eingestellt. Danach wird es der resultierenden Lösung ermöglicht, durch einen Probenbehandlungsfilter (mit einer Formgröße von 0,2 µm oder mehr und 0,5 µm oder weniger, wie etwa Mishoridisk H-25-2 (hergestellt von Tosoh Corporation)) zu treten, um ein Filtrat als eine Probe für die GPC zu erhalten. Überdies ist die Konzentration der Probe eingestellt, so dass sie einen Harzbestandteil von 0,5 mg/ml oder mehr und 5,0 mg/ml oder weniger aufweist.

[0113] Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht, das zahlengemittelte Molekulargewicht und der Anteil des Bestandteils mit dem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger wurden durch das zuvor genannte Verfahren gemessen.

[0114] Im Übrigen entspricht der Anteil des Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger einem Flächenanteil eines Bereichs, der einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) oder weniger in einem Graph entspricht, der mit einem Molekulargewicht, das auf der Abszisse aufgetragen ist, ausgedrückt als Logarithmus, und mit einer Signalintensität (mV) von einem RI-Detektor, die auf der Ordinate angezeigt ist, erzeugt ist.

<Analyse des Niedermolekulargewichtsbestandteils, der in dem Harz enthalten ist>

[0115] Als Erstes werden 100 mg einer Harzprobe in 3 ml Chloroform aufgelöst. Die resultierende Probenlösung wird einer Saugfiltration unter Verwendung einer Spritze, die mit einem Probenbehandlungsfilter (mit einer Porengröße von 0,2 µm oder mehr und 0,5 µm oder weniger, welcher ein Mishoridisk H-25-2 (hergestellt von Tosoh Corporation) oder dergleichen sein kann) unterzogen, um eine nicht gelöste Materie zu entfernen. Die somit erhaltene gelöste Materie wird in eine präparative HPLC (unter Verwendung eines Apparats, LC-9130 NEXT, hergestellt von Japan Analytical Industry Co., Ltd., Exlusionslimit der Probensäulen: 20.000 und 70.000, in Serie geschaltet) eingeführt, und ein Chloroformeluent wird mit einer Strömgeschwindigkeit von 3,5 ml zugeführt. Wenn ein Peak in dem somit erhaltenen Chromatogramm gefunden wird, wird ein Anteil nach der Retentionszeit, die einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) einer monodispersen Polystyrolstandardprobe entspricht, abgetrennt. Die abgetrennte Lösung wird unter reduziertem Druck zum Entfernen eines Lösungsmittels destilliert, und das Resultierende wird für 8 Stundenvakuumgetrocknet, um als eine Probe verwendet zu werden. Zu der somit erhaltenen Probe wird Deuterochloroform zugegeben, und das Resultierende wird in ein NMR-Probenröhrchen verbracht, um als eine NMR-Messprobe verwendet zu werden. NMR (unter Verwendung eines Apparats, Bruker AVANCE III, 500 MHz) wird zum Messen eines Protonenspektrums eingesetzt. Die Zuordnung von monomerbasierten Peaks wird erhalten, um basierend auf integrierten Werten der jeweiligen monomerbasierten Peaks einen molaren Anteil eines Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1.500 (g/Mol) weniger in dem Harz zu berechnen.

<Messung des Schmelzpunkts und der Schmelzwärmemenge des Polyesterharzes und des Wachses>

[0116] In einer gemessenen DSC Kurve wird für jedes aus einem Polyesterharz und einem Wachs, gemäß ASTM D3418-82 unter Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters „Q2000“ (hergestellt von TA Instruments Inc.), eine Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks als ein Schmelzpunkt definiert, und die basierend auf der Fläche des Peaks erhaltene Wärmemenge wird als die Schmelzwärmemenge definiert.

[0117] Für die Temperaturkorrektur für eine Detektionseinheit des verwendeten Apparats werden die Schmelzpunkte von Indium und Zink verwendet, und für die Korrektur der Wärmemenge wird die Schmelzwärme von Indium verwendet. Insbesondere werden etwa 2 mg einer Probe präzise abgewogen und die

abgewogene Probe wird in eine Aluminiumpfanne verbracht und mit einer leeren Aluminiumpfanne, die als eine Referenz verwendet wird, wird eine Messung in einem Messtemperaturbereich von 30 bis 200°C bei einer Temperaturanstiegs geschwindigkeit von 10°C/Min durchgeführt. Im Übrigen wird bei der Messung die Temperatur einmal auf 200°C erhöht, nachfolgend auf 30°C abgesenkt, und danach wird die Temperatur wieder erhöht. Bei diesem zweiten Temperaturanstieg wird der maximale endotherme Peak einer DSC Kurve innerhalb des Temperaturbereichs von 30 bis 200°C als ein Schmelzpunkt erhalten, und die auf Grundlage der Fläche des Peaks erhaltene Wärmemenge wird als die Schmelzwärmemenge definiert.

<Messung von Tg des Polyesterharzes>

[0118] Der Tg des Polyesterharzes und eines Toners werden gemäß ASTM D3418-82 unter Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters „Q2000“ (hergestellt von TA Instruments Inc.) gemessen. Für die Temperaturkorrektur einer Detektionseinheit des verwendeten Apparats werden die Schmelzpunkte von Indium und Zink verwendet und für die Korrektur der Wärmemenge wird die Schmelzwärme von Indium verwendet. Insbesondere werden etwa 2 mg einer Probe präzise abgewogen und die abgewogene Probe wird in eine Aluminiumpfanne verbracht, und mit einer leeren Aluminiumpfanne, die als eine Referenz verwendet wird, wird eine Messung in einem Messtemperaturbereich von 30 bis 200°C bei einer Temperaturanstiegs geschwindigkeit von 10°C/Min durchgeführt. Im Übrigen wird bei der Messung die Temperatur einmal auf 200°C erhöht, nachfolgend auf 30°C abgesenkt, und danach die Temperatur wieder erhöht. Bei diesem zweiten Temperaturanstieg wird eine Änderung der spezifischen Wärme in einem Temperaturbereich von 40°C bis 100°C erhalten. Ein Schnittpunkt einer differentialthermischen Kurve mit einer Linie, die durch einen intermediären Punkt einer Basislinie vor und nach dem Auftreten des Änderns der spezifischen Wärme verläuft, wird als eine Glasübergangstemperatur Tg des Polyesterharzes oder des Toners definiert.

<Messung des Erweichungspunkts von Polyesterharz und Toner>

[0119] Die Erweichungspunkte eines Polyesterharzes und eines Toners werden unter Verwendung eines Konstantlastextrusionskapillarrheometers, „flow properties evaluating apparatus, Flow Tester CFT-500D“ (hergestellt von Shimadzu Corporation) gemäß einem dem Apparat beiliegenden Handbuch gemessen. Bei diesem Apparat wird die Temperatur einer Messprobe, die in einen Zylinder eingefüllt ist, erhöht, um die Messprobe zu schmelzen, während eine konstante Last auf einen Kolben von oberhalb der Messprobe aufgebracht wird, und die geschmolzene Messprobe wird durch eine Düse, die an dem Boden des Zylinders angeordnet ist, extrudiert, um eine Strömkurve, die der Beziehung zwischen der Temperatur und dem Absenkneu des Kollbens entspricht, zu erhalten.

[0120] In der vorliegenden Erfindung wird eine „Schmelztemperatur, die bei einem 1/2 Prozess erhalten ist“, die in dem „flow properties evaluating apparatus, Flow Tester CFT-500D“ beigelegten Handbuch genannt ist, als der Erweichungspunkt festgelegt. Im Übrigen wird der Schmelzpunkt, der bei dem 1/2 Prozess erhalten ist, ein Wert, der wie folgt berechnet ist: Zunächst wird ein Wert von 1/2 eines Unterschieds zwischen einem Senkneu Smax des Kollbens zum Zeitpunkt wenn die Probe komplett ausgeströmt ist und eines Senkneu Smin des Kollbens zum Zeitpunkt, wenn die Probe angefangen hat, auszuströmen, erhalten (dieser Wert wird durch X dargestellt; $X = (S_{\text{max}} - S_{\text{min}})/2$). Dann wird eine Temperatur der Strömkurve zum Zeitpunkt, wenn das Senkneu des Kollbens gleich einer Summe von X und Smin ist, als die Schmelztemperatur, die bei dem 1/2 Prozess erhalten ist, definiert.

[0121] Die Messprobe ist eine zylindrische Probe mit einem Durchmesser von etwa 8 mm, welche durch Kompressionsformen von etwa 1,0 g einer Probe unter Verwendung einer Tablettenkompressionsmaschine (wie etwa NT-100H, hergestellt von NPa System Co., Ltd.) bei etwa 10 MPa für etwa 60 Sekunden in einer Umgebung von 25°C erhalten ist.

[0122] Bedingungen für die Messung mit CFT-500D sind wie folgt:

Prüfmodus: Temperaturanstiegsverfahren

Temperaturanstiegs geschwindigkeit: 4°C/Min

Starttemperatur: 50°C

Endtemperatur: 200°C

<Messung des Säurewerts des Polyesterharzes>

[0123] Ein Säurewert ist ein Wert in mg Kaliumhydroxid, der zum Neutralisieren einer Säure, die in 1 g einer Probe enthalten ist, notwendig ist. Der Säurewert eines Polyesterharzes wird gemäß JIS K 0070-1992 gemessen, und speziell wie folgt gemessen.

Anfertigen eines Reagenz

[0124] Eine Phenolphthaleinlösung wird durch Auflösen von 1,0 g Phenolphthalein in 90 ml Ethylalkohol (95 Vol.-%) und Zugeben von Ionenaustauschwasser, um eine Gesamtmenge von 100 ml zu erhalten, erhalten. 7 g eines reinen („special grade“) Kaliumhydroxids werden in 5 ml Wasser aufgelöst, und Ethylalkohol (95 Vol.-%) wird dazu zugegeben, um eine Gesamtmenge von 1 l zu erhalten. Die resultierende Lösung wird in einen alkalibeständigen Behälter gegeben, so dass sie nicht mit Kohlendioxidgas und dergleichen in Kontakt kommt, für 3 Tage stehen gelassen, und die resultierende Lösung wird filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung zu ergeben. Die somit erhaltene Kaliumhydroxidlösung wird in einem alkalibeständigen Behälter gelagert. Der Faktor (bzw. Titer) der Kaliumhydroxidlösung wird wie folgt erhalten: 25 ml 0,1 mol/l Salzsäure wurden in einen Erlenmeyerkolben verbracht, mehrere Tropfen Phenolphthaleinlösung wurden dazu gegeben, die resultierende Lösung wurde mit der Kaliumhydroxidlösung titriert, und der Faktor wird basierend auf der Menge der Kaliumhydroxidlösung, die zur Neutralisierung notwendig ist, erhalten. Die 0,1 Mol/l Salzsäure wird gemäß JIS K 8001-1998 zur Verwendung angefertigt.

Betrieb

(A) Probenlauf

[0125] Eine Probe eines gemahlenen Polyesterharzes wird präzise in einer Menge von 2,0 g abgewogen und die gewogene Probe wird in einen 200 ml Erlenmeyerkolben verbracht, 100 ml einer gemischten Lösung aus Toluol/Ethanol (2:1) wird dazu zugegeben, und die Probe wird darin für über 5 Stunden aufgelöst. Nachfolgend werden mehrere Tropfen der Phenolphthaleinlösung als ein Indikator zugegeben, und die resultierende Lösung wird mit der Kaliumhydroxidlösung titriert. Der Endpunkt der Titration wird zu diesem Zeitpunkt bestimmt, wenn eine blassrote Farbe des Indikators für etwa 30 Sekunden Bestand hat.

(B) Blindtest

[0126] Die Titration wird in der gleichen Weise wie oben beschrieben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass keine Probe verwendet wird (das heißt die gemischte Lösung von Toluol/Ethanol (2:1) wird alleine verwendet).

[0127] (3) Ein Säurewert durch Substituieren der erhaltenen Ergebnisse in dem folgenden Ausdruck berechnet:

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

wobei A einen Säurewert (mg KOH/g) darstellt, B eine Menge (ml) an Kaliumhydroxidlösung, die bei dem Blindtest zugegeben wird, darstellt, C die Menge (ml) der Kaliumhydroxidlösung, die in dem Probenlauf zugegeben wird, darstellt, f den Faktor der Kaliumhydroxidlösung darstellt, und S das Gewicht (g) der Probe darstellt.

<Messung des Hydroxylwerts des Polyesterharzes>

[0128] Ein Hydroxylwert bedeutet einen Wert in mg Kaliumhydroxid, der zum neutralisieren von Essigsäure, die an eine Hydroxylgruppe beim Acetylieren von 1 g einer Probe gebunden ist, notwendig ist. Der Hydroxylwert eines Polyesterharzes wird gemäß JIS K 0070-1992 gemessen, und speziell wie folgt gemessen.

(1) Anfertigen eines Reagenz

[0129] Ein Acetylierungsreagenz wird durch Einführen von 25 g reinem („special grade“) Acetanhydrid in einen 100 ml Messkolben, zugeben von Pyridin dazu, um eine Gesamtmenge von 100 ml zu erhalten, und ausreichendes Schütteln der resultierenden Lösung erhalten. Das somit erhaltene Acetylierungsreagenz wird in einer braunen Flasche gelagert, so dass es nicht mit Feuchtigkeit, einem Kohlendioxidgas oder der-

gleichen in Kontakt kommt. Eine Phenolphthaleinlösung wird durch Auflösen von 1,0 g Phenolphthalein in 90 ml Ethylalkohol (25 Vol.-%) und Zugeben von Ionenaustauschwasser dazu, um eine Gesamtmenge von 100 ml zu erhalten, erhalten.

[0130] 35 g reines („special grade“) Kaliumhydroxid werden in 20 ml Wasser aufgelöst, und Ethylalkohol (95 Vol.-%) wird dazu zugegeben, um eine Gesamtmenge von 1 l zu erhalten. Die resultierende Lösung wird in einen alkalibeständigen Behälter verbracht, so dass sie nicht mit einem Kohlendioxidgas und dergleichen in Kontakt kommt, und für 3 Tage stehen gelassen, und die resultierende Lösung wird filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung zu ergeben. Die somit erhaltene Kaliumhydroxidlösung wird in einem alkalibeständigen Behälter gelagert. Der Faktor (bzw. Titer) der Kaliumhydroxidlösung wird wie folgt erhalten: 25 ml 0,5 mol/l Salzsäure wurden in einen Erlenmeyerkolben verbracht, mehrere Tropfen Phenolphthaleinlösung wurden dazu gegeben, die resultierende Lösung wurde mit der Kaliumhydroxidlösung titriert, und der Faktor wird basierend auf der Menge der Kaliumhydroxidlösung, die zur Neutralisierung notwendig ist, erhalten. Die 0,5 Mol/l Salzsäure wird gemäß JIS K 8001-1998 zur Verwendung angefertigt.

(2) Betrieb

(A) Probenlauf

[0131] Eine Probe eines gemahlenen Polyesterharzes wird präzise in einer Menge von 1,0 g abgewogen und die gewogene Probe wird in einen 200 ml Rundkolben verbracht, und 5,0 ml des Acetylierungsreagens wird dazu akkurat mit einer Pipette zugegeben. Zu diesem Zeitpunkt wird, wenn die Probe in dem Acetylierungsreagenz schwer zu lösen ist, eine geringe Menge reines („special grade“) Toluol zum Auflösen zugegeben.

[0132] Mit einem schmalen Trichter, der in den Hals des Kolbens gesteckt wird, wird der Kolben mit einem Bodenabschnitt von etwa 1 cm in einem Glycerinbad eingetaucht bei etwa 97°C erwärmt. Zu diesem Zeitpunkt kann, um ein Erhöhen der Temperatur des Flaschenhalses aufgrund der Wärme des Hitzebades zu verhindern, dickes Papier mit einem runden Loch auf den Ansatzpunkt des Halses des Kolbens aufgesetzt werden. Nach 1 Stunde wird der Kolben aus dem Glycerinbad herausgenommen und stehen gelassen, um abzukühlen. Nach dem Stehenlassen zum Abkühlen wird 1 ml Wasser durch den Trichter zugegeben, und der Kolben wird geschüttelt, um das Acetanhydrid zu hydrolisieren. Zum weiteren Vervollständigen der Hydroyse wird der Kolben wieder in einem Glycerinbad für 10 Minuten erwärmt. Nach Stehenlassen zum Abkühlen werden die Innenwände des Trichters und der Flasche mit 5 ml Ethylalkohol gewaschen. Mehrere Tropfen der Phenolphthaleinlösung werden als ein Indikator zugegeben und die resultierende Lösung wird mit der Kaliumhydroxidlösung titriert. Im Übrigen wird der Endpunkt der Titration als ein Zeitpunkt bestimmt, wenn eine blassrote Farbe des Indikators für etwa 30 Sekunden Bestand hat.

(B) Blindtest

[0133] Die Titration wird in der gleichen Weise wie oben beschrieben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass kein Polyesterharz verwendet wird.

[0134] (3) Ein Hydroxylwert wird durch Substituieren des erhaltenen Ergebnisses in dem folgenden Ausdruck berechnet:

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

wobei

A einen Hydroxylwert (mg KOH/g) darstellt,

B die Menge (ml) der Kaliumhydroxidlösung, die in dem Blindtest zugegeben wird, darstellt,

C die Menge (ml) der Kaliumhydroxidlösung, die in dem Probenlauf zugegeben wird, darstellt,

f den Faktor der Kaliumhydroxidlösung darstellt,

S das Gewicht (g) der Probe darstellt, und

D einen Säurewert (mg KOH/g) des Polyesterharzes darstellt.

<Messverfahren für die gewichtsmittlere Teilchengröße (D4)>

[0135] Die gewichtsmittlere Teilchengröße (D4) eines Toners wird durch Analyse von Messdaten, die durch Messen mit 25.000 effektiven Messkanälen unter Verwendung eines Präzisionsteilchengrößenverteilungs-

messapparats, der mit einer 100 µm-Öffnung Röhre ausgestattet ist, und ein Verfahren einer elektrischen Widerstandsoffnung verwendet, „Coulter Counter Multisizer 3“ (eingetragene Marke, hergestellt von Beckman Coulter, Inc.) und beiliegende dafür zu verwendende Software zum Einstellen der Messbedingungen und der Analyse der Messdaten, „Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51“ (hergestellt von Beckman Coulter, Inc.) berechnet.

[0136] Als eine wässrige Elektrolytlösung zur Verwendung bei der Messung kann eine, die durch Auflösen von reinem („special grade“) Natriumchlorid in Ionenaustauschwasser auf eine Konzentration von etwa 1 Masse-% erhalten ist, wie etwa „ISOTON II“ (hergestellt von Beckman Coulter, Inc.) verwendet werden.

[0137] Im Übrigen wird vor Messung und Analyse die zugehörige Software wie folgt eingestellt.

[0138] In einem „Bildschirm zum Verändern des Standardbetriebsverfahrens (englisch: screen for changing standard operation method; SOM)“ der zugehörigen Software wird die Gesamtanzahl an Zählungen in dem Kontrollmodus auf 50.000 Teilchen eingestellt, die Anzahl an Messungen wird auf 1 eingestellt und ein Kd Wert wird auf einen Wert eingestellt, der unter Verwendung von „Standardteilchen von 10,0 µm“ (Beckman Coulter, Inc.) erhalten ist, eingestellt. Ein Schwellenwert und ein Rauschniveau werden automatisch durch Drücken eines Schwellenwert/Rauschniveau-Messung-Knopfes eingestellt. Zusätzlich wird der Strom auf 1.600 µA eingestellt, der Empfangsverstärker wird auf 2 eingestellt, die wässrige Elektrolytlösung wird auf ISOTON II eingestellt, und Öffnungsrohrenspülung, die nach der Messung durchzuführen ist, wird angewählt.

[0139] In einem „Bildschirm zum Einstellen der Umwandlung von Pulsen auf Teilchengröße“ (engl.: „screen for setting conversion from pulses to particle size“) der zugehörigen Software wird ein Behälterintervall auf logarithmische Teilchengröße eingestellt, die Anzahl an Teilchengrößenbehältern wird auf 256 eingestellt und ein Teilchengrößenbereich wird auf 2 µm bis 60 µm eingestellt. Das Messverfahren wird speziell wie folgt durchgeführt.

(1) Etwa 200 ml der oben beschriebenen wässrigen Elektrolytlösung werden in einem 250 ml Rundbodenbecherglas, das zur Verwendung mit Multisizer 3 gedacht ist, eingeführt und das Becherglas wird in einen Probenhalter eingesetzt und es wird mit 24 Umdrehungen pro Sekunde mit einem Rührstab im Gegenuhrzeigersinn gerührt. Eine Kontamination und Luftblasen innerhalb der Öffnung wurden zuvor durch eine „Öffnungsspülung“ (engl.: „aperture flush“)-Funktion der Analysesoftware entfernt.

(2) Etwa 30 ml der oben beschriebenen wässrigen Elektrolytlösung werden in einen 100 ml Flachbodenbecherglas verbracht, und diesem Becherglas werden etwa 0,3 ml einer Verdünnung, die durch dreifaches Verdünnen, nach Masse, mit Ionenaustauschwasser von „Contaminon N“ (eine 10 Masse-% wässrige Lösung eines neutral-pH 7 Detergents zum Reinigen von Präzisionsmessinstrumenten, enthaltend ein nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel, ein anionisches grenzflächenaktives Mittel und einen organischen Aufbaustoff, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) als ein Dispergiermittel zugegeben.

(3) In einem „Ultrasonic Dispersion System Tetora 150“ (Nikkaki Bios Co., Ltd.), das heißt ein Ultraschall-dispergierer mit einer elektrischen Ausgabeleistung von 120 W, der mit zwei Oszillatoren der Oszillationsfrequenz 50 kHz mit um 180° versetzten Phasen ausgestattet ist, wird eine vorgeschrriebene Menge Ionenaustauschwasser in einen Wassertank des Ultraschalldispersierers eingebracht und etwa 2 ml des Contaminon N werden dem Wassertank zugegeben.

(4) Das Becherglas, das in Punkt (2) beschrieben ist, wird in eine Becherglashalterausparung des Ultraschalldispersierers eingesetzt und der Ultraschalldispersierer wird gestartet. Die Höhe des Becherglases ist in solch einer Weise eingestellt, dass der Resonanzzustand der Oberfläche der wässrigen Elektrolytlösung innerhalb des Becherglasses an einem maximalen Niveau liegt.

(5) Mit der wässrigen Elektrolytlösung innerhalb des Becherglasses, die wie in dem Punkt (4) beschrieben eingestellt mit Ultraschallwellen bestrahlt wird, werden etwa 10 mg Toner zu der wässrigen Elektrolytlösung in kleinen Aliquots zugegeben, um darin dispergiert zu werden. Die Ultraschalldispersionsbehandlung wird für weitere 60 Sekunden fortgesetzt. Im Übrigen ist die Wassertemperatur in dem Wassertank angemessen während der Ultraschalldispersion auf 10°C oder mehr und 40°C oder weniger eingestellt.

(6) Die wässrige Elektrolytlösung, die den Toner wie in dem Punkt (5) beschrieben enthält, wird unter Verwendung einer Pipette in den Probenhalter, wie in dem Punkt (1) beschrieben, eingetroppt, um eine Einstellung zum Erhalten einer Messkonzentration von etwa 5% zu bewerkstelligen. Die Messung wird dann durchgeführt, bis die Anzahl an Messteilchen 50.000 erreicht.

(7) Die Messdaten werden mit der oben beschriebenen zugehörigen Software, die dem Apparat beiliegt, analysiert, und die gewichtsmittlere Teilchengröße (D4) wird berechnet. Im Übrigen entspricht eine „durchschnittliche Größe“, die in einem Analyse/statistischer Volumenwert (arithmetisches Mittel) Bildschirm mit Graph/Volumen-%, in der zugehörigen Software eingestellt, gezeigt ist, der gewichtsmittleren Teilchengröße (D4).

Beispiele

[0140] Die Grundstruktur und die Charakteristika der vorliegenden Erfindung wurden bis hierher beschrieben, und die vorliegende Erfindung wird nun spezifisch basierend auf Beispielen beschrieben werden. Es ist anzumerken, dass die Ausführungsformen nicht in geringster Weise durch die folgende Beschreibung limitiert sind. In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird ein Ausdruck „Teil(e)“ auf einer Massengrundlage verwendet.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz A>

<Produktionsbeispiel von Harz A1-1>

[0141] Ein Reaktionsgefäß, dass mit einer Stickstoffeinlassröhre, einem Trockenrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet war, wurde mit 1,10-Decandiol, das als ein Alkoholmonomer verwendet wurde, und 1,10-Decandisäure, das als ein Säuremonomer verwendet wurde, in den in Tabelle 1 gezeigten Mengen beschickt.

[0142] Dann wurde Zinndioctylat als ein Katalysator in einer Menge von 1 Masseteilen basierend auf 100 Masseteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben und die resultierende Lösung wurde auf 140°C unter einer Stickstoffatmosphäre erwärmt, um eine Reaktion unter normalem Druck für 6 Stunden durchzuführen, wobei Wasser abdestilliert wurde. Nachfolgend wurde die Reaktion ausgeführt, während die Temperatur auf 200°C bei 10°C/Stunde angehoben wurde, und nach dem Durchführen der Reaktion für 2 Stunden nach Erreichen der Temperatur von 200°C wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes auf 5 kPa oder weniger verringert, und die Reaktion wurde für 3,5 Stunden bei 200°C ausgeführt. Danach wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes schrittweise rückgeführt, um auf den Normaldruck wieder hergestellt zu werden, ein Kristallnukleierungsmittel (n-Octadecansäure), in Tabelle 1 gezeigt, wurde dazu in einem in der Tabelle gezeigten Gehalt zugegeben, und die Reaktion wurde bei 210°C unter normalem Druck für 2 Stunden durchgeführt. Dann wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wieder auf 5 kPa oder weniger verringert, und die Reaktion wurde bei 190°C für 3 Stunden durchgeführt, und somit wurde das Harz A1-1 erhalten. In einem Massenspektrum des somit erhaltenen Harzes A1-1 das unter Verwendung von MALDI-TOFMS gemessen wurde, wurde ein Peak, der von einer Zusammensetzung, die n-Octadecansäure, die an ein molekulares Ende des Harzes A-1 gebunden ist, gefunden, und daher wurde bestätigt, dass das Kristallnukleierungsmittel an das molekulare Ende des Harzes A-1 gebunden war. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Polyesterharzes A1-1 sind in Tabelle 2 gezeigt.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharzen A1-2 bis A12>

[0143] Die Polyesterharze A1-2, A1-3 und A2 bis A12 wurden in der gleichen Weise wie das Polyesterharz A1-1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Monomerspezies, die Gehalte davon und die Kristallnukleierungsmittel wie in Tabelle 1 gezeigt verändert wurden.

[0144] Von den somit erhaltenen Harzen A1-2, A1-3, Polyester A2 bis A9, A11 und A12 wurden Massenspektren unter Verwendung von MALDI-TOFMS gemessen, was im Auffinden von Peaks, die von der Zusammensetzung herrührten, die die Kristallnukleierungsmittel an die Enden der Polyesterharzschnitte gebunden enthielten und dem Bestätigen, dass die Kristallnukleierungsmittel an die molekularen Enden gebunden wurden, resultierte.

[0145] Die physikalischen Eigenschaften der somit erhaltenen Harze A1-2, A1-3 und Polyesterharze A2 bis A12 sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Monomerzusammensetzung							
	Alkoholbestandteil	SP-Wert	Molarer Anteil	Säurebestandteil	SP-Wert	Molarer Anteil	Kristallinukleierungsmittel	Molarer Anteil
Polyesterharz A1-1	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1, 10-Decandisäure	9,97	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A1-2	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1, 10-Decandisäure	9,97	100,0	n-Octadecansäure	0,3
Polyesterharz A1-3	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1, 10-Decandisäure	9,97	100,0	n-Octadecansäure	7,0
Polyesterharz A2	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1,7-Heptandisäure	10,71	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A3	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1,7-Heptandisäure	10,71	100,0	n-Octacosansäure	4,0
Polyesterharz A4	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1,7-Heptandisäure	10,71	100,0	n-Octansäure	4,0
Polyesterharz A5	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1,7-Heptandisäure	10,71	100,0	n-Dotriacontansäure	4,0
Polyesterharz A6	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1,7-Heptandisäure	10,71	100,0	n-Dodecansäure	4,0
Polyesterharz A7	1,9-Nonandiol	10,02	100,0	1,6-Hexandisäure	11,10	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A8	1,6-Hexandiol	10,83	100,0	1,6-Hexandisäure	11,10	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A9	1,12-Dodecandiol	9,57	100,0	1, 14-Tetradecanidisäure	9,44	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A10	1,10-Decandiol	9,84	100,0	1, 10-Decandisäure	9,97	100,0	-	-
Polyesterharz A11	1,9-Nonandiol	10,02	100,0	1,5-Pentandisäure	11,62	100,0	n-Octadecansäure	4,0
Polyesterharz A12	1,16-Hexadecandiol	9,21	100,0	1, 16-Hexadecanidisäure	9,27	100,0	n-Octadecansäure	4,0

Tabelle 2

	Physikalische Eigenschaften				
	SP-Wert	ΔH	Erweichungspunkt	Säurewert	Hydroxylwert
	(cal/cm ³) ^{1/2}	J/g	°C	mgKOH/g	mgKOH/g
Polyesterharz A1-1	9,91	126	78	2	14
Polyesterharz A1-2	9,91	123	79	2	19
Polyesterharz A1-3	9,91	128	76	2	8
Polyesterharz A2	10,28	113	71	3	16
Polyesterharz A3	10,28	112	69	2	15
Polyesterharz A4	10,28	111	73	3	14
Polyesterharz A5	10,28	114	65	3	15
Polyesterharz A6	10,28	115	75	3	16
Polyesterharz A7	10,56	132	69	2	15
Polyesterharz A8	10,97	130	65	3	15
Polyesterharz A9	9,51	135	87	2	14
Polyesterharz A10	9,91	125	77	3	14
Polyesterharz A11	10,82	90	67	6	17
Polyesterharz A12	9,24	132	101	2	15

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B1>

[0146] Ein Reaktionsgefäß, was mit einer Stickstoffeinlassröhre, einem Trockenrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet war, wurde mit Monomeren in Vermengungsmengen, die in Tabelle 3 gezeigt sind, beschickt, und Dibutylzinn wurde dazu als ein Katalysator in einer Menge von 1,5 Masseteilen basierend auf 100 Masseteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben.

[0147] Nachfolgend wurde eine Verestерungsreaktion unter Bedingungen einer Stickstoffatmosphäre, des Normaldrucks und 260°C durchgeführt und die Reaktion wurde beendet, als kein Wasser abdestillierte. Danach wurde die Temperatur bei 220°C beibehalten, der Druck innerhalb des Gefäßes wurde auf 0,2 kPa reduziert, und eine Kondensationsreaktion wurde ausgeführt, bis das Harz einen gewünschten Erweichungspunkt erreichte. Als der gewünschte Erweichungspunkt erreicht war, wurde der Druck innerhalb dieses Reaktionsgefäßes auf den Normaldruck zurückgeführt und das Heizen wurde beendet. Das somit erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Stickstoff komprimiert und über etwa 2 Stunden aus dem Gefäß herausgenommen, und somit wurde ein Harz B1 erhalten.

[0148] Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B1 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 63,6 Molteile TPA, 3,4 Molteile TMA, 82,6 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 24,9 Molteile BPA-EO Additionsprodukt und 0,4 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsverhältnis berechnet wurde, war 9,87 (cal/cm³)^{1/2}.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B2>

[0149] Ein Polyesterharz B2 wurde in der gleichen Weise wie das Polyesterharz B1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Monomerspezies und die Gehalte davon wie in Tabelle 3 gezeigt geändert wurden. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B2 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 63,6 Molteile TPA, 2,2 Molteile TMA, 1,1 Molteile FA, 53,3 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 24,9 Molteile BPA-EO Additionsprodukt und 2,3 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsverhältnis berechnet wurde,

molekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $10,01 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B3>

[0150] Ein Polyesterharz B3 wurde in der gleichen Weise wie das Polyesterharz B1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Monomerspezies und die Gehalte davon wie in Tabelle 3 gezeigt geändert wurden. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B3 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 63,6 Molteile TPA, 12,7 Molteile BPA-EO Additionsprodukt, 2,2 Molteile EG, 4,2 Molteile PG und 4,6 Molteile NPG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $10,24 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B4>

[0151] Ein Polyesterharz B4 wurde in der gleichen Weise wie das Polyesterharz B1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Monomerspezies und die Gehalte davon wie in Tabelle 3 gezeigt geändert wurden. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B4 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 58,3 Molteile TPA, 3,4 Molteile TMA, 76,2 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 28,4 Molteile BPA-EO Additionsprodukt, und 0,7 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $9,87 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel vom Polyesterharz B5>

[0152] Ein Polyesterharz B5 wurde in der gleichen Weise wie das Polyesterharz B2 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Kondensationszeit verlängert wurde, um einen eher hohen Erweichungspunkt zu erzielen. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B5 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 63,6 Molteile TPA, 4,5 Molteile TMA, 1,7 Molteile FA, 55,9 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 25,6 Molteile BPA-EO Additionsprodukt, und 2,5 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $10,03 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel vom Polyesterharz B6>

[0153] Ein Polyesterharz B6 wurde in der gleichen Weise wie das Polyesterharz B2 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Kondensationszeit verlängert wurde, um einen eher hohen Erweichungspunkt zu erzielen. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B6 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis eines Niedermolekulargewichtbestandteils in dem Harz analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 63,6 Molteile TPA, 3,4 Molteile TMA, 88,9 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 21,3 Molteile BPA-EO Additionsprodukt, und 0,6 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des Niedermolekulargewichtbestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $9,86 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B7>

[0154] Ein Reaktionsgefäß, das mit einer Stickstoffeinlassröhre, einem Trockenrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet war, wurde mit Monomeren in den in Tabelle 3 gezeigten Gehalten beschickt, und Dibutylzinn wurde dazu als ein Katalysator in einer Menge von 1,5 Masseteilen basierend auf 100 Masseteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben.

Nachfolgend wurde die Temperatur in einer Geschwindigkeit von 10°C/Stunde unter einer Stickstoffatmosphäre bei dem Normaldruck auf 220°C erhöht, wobei eine Veresterungsreaktion ausgeführt wurde, und die Reaktion wurde beendet, als kein Wasser abdestillierte. Danach wurde die Temperatur bei 220°C belassen, der Druck innerhalb des Gefäßes wurde auf 0,2 kPa verringert, und eine Kondensationsreaktion wurde ausgeführt, bis das Harz einen gewünschten Erweichungspunkt erreichte. Als der gewünschte Erweichungspunkt erreicht war, wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes auf den Normaldruck wieder hergestellt und das Heizen wurde beendet. Das somit erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Stickstoff komprimiert und aus dem Gefäß über etwa 2 Stunden herausgenommen, und somit wurde ein Harz B7 erhalten.

[0155] Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B7 sind in Tabelle 4 gezeigt.

[0156] Bei diesem Produktionsbeispiel wurden die Arten der verwendeten Monomere stark verändert, und somit wurde das Harz B7 mit einem kleinen Flächen-% eines Molekulargewichts von 1.500 (g/Mol) oder weniger erhalten.

[0157] Ein Monomerverhältnis des niedermolekulargewichtigen Bestandteils in dem Harz wurde analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 48,0 Molteile TPA, 3,3 Molteile EG, 4,2 Molteile PG und 5,3 Molteile NPG enthielt. Ein SP-Wert des niedermolekulargewichtigen Bestandteils, der auf Grundlage dieses Zusammensetzungsvorhältnisses berechnet wurde, war $10,49 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

<Produktionsbeispiel von Polyesterharz B8>

[0158] Ein Reaktionsgefäß, das mit einer Stickstoffeinlassröhre, einem Trockenrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet war, wurde mit Monomeren in den in Tabelle 3 gezeigten Gehalten beschickt, und Dibutylzinn wurde dazu als ein Katalysator in einer Menge von 1,5 Masseteilen basierend auf 100 Masseteilen der Gesamtmenge der Monomere zugegeben.

[0159] Nachfolgend wurde die Temperatur schnell auf 180°C unter einer Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck erhöht, eine Polykondensationsreaktion wurde unter Wasserdestillation bei Heizen von 180°C auf 200°C bei einer Geschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ ausgeführt.

[0160] Als die Temperatur von 200°C erreicht war, wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes auf 10 kPa oder weniger verringert, und die Polykondensation wurde unter Bedingungen von 200°C und 10 kPa oder weniger ausgeführt, und somit wurde ein Harz B8 erhalten.

[0161] Zu diesem Zeitpunkt wurde die Polymerisationszeit so eingestellt, dass das resultierende Harz B8 einen Erweichungspunkt innerhalb eines in Tabelle 4 gezeigten Wertes erreichen konnte. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Harzes B8 sind in Tabelle 4 gezeigt. Überdies wurde ein Monomerverhältnis des niedermolekulargewichtigen Bestandteils des Harzes analysiert, was in dem Fund resultierte, dass das Harz 49,5 Molteile TPA, 3,4 Molteile TMA, 94,3 Molteile BPA-PO Additionsprodukt, 29,1 Molteile BPA-EO Additionsprodukt und 0,6 Molteile EG enthielt. Ein SP-Wert des niedermolekulargewichtigen Bestandteils, der basierend auf diesem Zusammensetzungsvorhältnis berechnet wurde, war $9,81 \text{ (cal/m}^3\text{)}^{1/2}$.

Tabelle 3

Monomerspezies	Säure (Molteile)				Alkohol (Molteile)				
	TPA	IPA	TMA	FA	EPA-PO	EPA-EO	EG	PG	NPG
SP-Wert	10,28	10,28	11,37	12,83	9,51	9,74	14,11	12,70	8,37
Polyesterharz B1	120	0	6	0	65	35	4	0	0
Polyesterharz B2	120	0	4	2	42	35	21	0	0
Polyesterharz B3	120	0	0	0	10	10	20	35	35
Polyesterharz B4	110	0	6	0	60	40	6	0	0
Polyesterharz B5	120	0	8	3	44	36	23	0	0
Polyesterharz B6	120	0	6	0	70	30	5	0	0
Polyesterharz B7	100	0	0	0	0	0	25	30	35
Polyesterharz B8	110	0	6	0	65	35	6	0	0
TPA:	Tererephthalsäure								
IPA:	Isophthalsäure								
TMA:	Trimellitsäure								
FA:	Fumarsäure								
BPA-PO:	Additionsprodukt von Bisphenol A und 2,2 Mol Propylenoxid								

Monomerspezies	Säure (Molteile)				Alkohol (Molteile)				
	TPA	IPA	TMA	FA	EPA-PO	EPA-EO	EG	PG	NPG
SP-Wert	10,28	10,28	11,37	12,83	9,51	9,74	14,11	12,70	8,37
BPA-EO:	Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Ethylenoxid								
EG:	Ethylenglycol								
PG:	1,3-Propylen glycol								
NPG:	Neopentylglycol								

Tabelle 4

	SP-Wert	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht	Zahlengemitteltes Molekulargewicht	Anteil des Molekulargewichts von 1.500 oder weniger	Tg	Erweichungspunkt	Säurewert	Hydroxylwert
	(cal/c m ³) ^{1/2}	Mwb	Mnb	Flächen-%	°C	°C	mgKOH/g	mgKOH/g
Polyesterharz B 1	10,08	5120	2050	10,2	54	100	2	55
Polyesterharz B 2	10,45	5642	2265	9,2	55	94	7	58
Polyesterharz B 3	10,63	7012	3215	5,2	50	97	10	60
Polyesterharz B 4	10,11	5412	2153	7,3	55	92	3	53
Polyesterharz B 5	10,50	7841	2854	8,5	58	102	5	55
Polyesterharz B 6	10,09	4852	2010	12,3	52	80	4	59
Polyesterharz B 7	10,81	6984	3321	0,5	51	93	9	60
Polyesterharz B 8	10,10	5641	2090	15,6	52	93	4	57

<Beispiel 1>

- Polyesterharz A1 20,0 Masseteile
- Polyesterharz B1 80,0 Masseteile
- Kohleschwarz 5,0 Masseteile
- Fischer-Tropsch-Wachs (DSC Peaktemperatur 105°C) 5,0 Masseteile
- Aluminium 3,5-di-t-Butylsalicylatverbindung 0,5 Masseteile

[0162] Die oben beschriebenen Materialien wurden unter Verwendung eines Henschelmischers (FM-75, hergestellt von Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.) vermischt, und die resultierende Mischung wurde unter Verwendung eines Doppelwellenkneters (hergestellt von Ikegai Ltd., PCM-30) unter Bedingungen einer Rotationsgeschwindigkeit von 3,3 s⁻¹ und einer Knettemperatur von 110°C geknetet. Dieses somit geknetete Produkt wurde abgekühlt, und unter Verwendung einer Hammermühle auf eine Größe von 1 mm oder weniger grob gemahlen um ein grob gemahlenes Produkt zu ergeben. Das grob

gemahlene Produkt wurde unter Verwendung eines mechanischen Mahlwerks (hergestellt von Turbo Kogyo Co., Ltd., T-250) fein gemahlen. Das somit erhaltene fein gemahlene Pulver wurde unter Verwendung eines Mehrfachklassierers, der den Coanda-Effekt verwendet, klassiert, wodurch negativ ladbare Tonerteilchen mit einer gewichtsmittleren Teilchengröße von 7,0 µm erhalten wurden.

[0163] Zu 100 Masseteilen der somit erhaltenen Tonerteilchen wurden 1,0 Massenteile Titanoxidfeinteilchen, welche mit 15 Masse-% Isobutyltrimethoxsilan oberflächenbehandelt worden sind und eine durchschnittliche Teilchengröße der Primärteilchen von 50 nm aufwiesen, und 0,8 Masseteile hydrophobe Siliciumoxidfeinteilchen, welche mit 20 Masse-% Hexamethyldisilazan oberflächenbehandelt worden sind und eine durchschnittliche Teilchengröße der Primärteilchen von 16 nm aufwiesen, zugegeben, und die resultierende Mischung wurde unter Verwendung eines Henschelmischers (hergestellt von Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd., FM-75) vermischt, wodurch der Toner 1 erhalten wurde.

[0164] Der Erweichungspunkt des somit erhaltenen Toners 1 ist in Tabelle 5 gezeigt. In diesem Beispiel wurde als eine Maschine zum Auswerten der Fixiereigenschaft und der Langzeitlagerstabilität des erhaltenen Toners 1 ein kommerziell erhältlicher Farblaserdrucker, Color Laser Jet CP4525 (hergestellt von HP) verwendet. Bei dieser Auswertungsmaschine wurde ein Toner zu dem Toner 1, der in dem vorliegenden Beispiel produziert wurde, geändert, um die Auswertungen wie folgt durchzuführen.

(1) Hochgeschwindigkeitsfixiereigenschaft

[0165] Ein Fixierer des kommerziell erhältlichen Farblaserdruckers, Color Laser Jet CP4525 (hergestellt von HP) wurde herausgenommen, und ein externer Fixierer, bei welchem eine Fixiertemperatur, ein Fixierspaltdruck und eine Prozessiergeschwindigkeit für einen Fixierapparat nach Belieben eingestellt werden konnten, wurde stattdessen verwendet.

[0166] Unter einer Umgebung einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% wurde Farblaserkopierpapier (hergestellt von Cannon Inc., 80 g/m²) verwendet und eine schwarze Patrone/Kartusche wurde für die Auswertung verwendet.

[0167] Speziell wurde ein Produkttoner aus einer kommerziell erhältlichen Schwarzpatrone extrahiert, das innere der Patrone wurde mit Durchblasen gereinigt und dann wurde die Patrone mit 150 g des Toners 1 der vorliegenden Erfindung zur Auswertung befüllt. Im Übrigen wurden an den jeweiligen Positionen für Magenta, Gelb und Cyan, Magenta-, Gelb- und Cyan-Patronen, aus welchen die Produkttoner extrahiert worden sind, und für welche ein Toner Restmengendetektionsmechanismus außer Kraft gesetzt wurde, zum Durchführen der Auswertung eingeführt. Danach wurde ein nicht-fixiertes Schwarzbild ausgegeben, um eine Tonertragmenge von 0,6 mg/cm² zu erreichen.

[0168] Mit einer auf 150°C eingestellten Fixiertemperatur des Fixierers wurde die Prozessgeschwindigkeit in einem Bereich von 300 mm/s bis 500 mm/s um 20 mm/s (in Schritten von 20 mm/s) erhöht, um das nicht-fixierte Schwarzbild zu fixieren. Jedes der somit erhaltenen Schwarzbilder wurde 5-malig unter Verwendung eines Linsenreinigungspapiers mit einer aufgebrachten Last von etwa 100 g abgerieben, und ein Punkt wo ein Verhältnis der Dichteverschlechterung des Bildes, die aus dem Abrieb resultierte, 10% oder weniger war, wurde als die maximale fixierbare Prozessgeschwindigkeit eingestellt. Je höher diese Geschwindigkeit ist, desto besser ist der Toner bei der Niedertemperatureigenschaft (der Hochgeschwindigkeitsfixiereigenschaft). Das Ergebnis der Auswertung ist in Tabelle 6 gezeigt.

- (A): Die Fixiergeschwindigkeit ist 400 mm/s oder mehr.
- (B): Die Fixiergeschwindigkeit ist 350 mm/s oder mehr und weniger als 400 mm/s.
- (C): Die Fixiergeschwindigkeit ist 300 mm/s oder mehr und weniger als 350 mm/s.
- (D): Die Fixiergeschwindigkeit ist weniger als 300 mm/s.

(2) Niederdruckfixiereigenschaft

[0169] Bei dem zuvor genannten Fixiertest wurde mit einer auf 150°C eingestellten Fixiertemperatur des Fixierers der Fixierspaltdruck in einem Bereich von 0,08 MPa bis 0,24 MPa um 0,02 MPa (in Schritten von 0,02 MPa) erhöht, um das nicht-fixierte Schwarzbild zu fixieren. Jedes der somit erhaltenen Schwarzbilder wurde 5-malig unter Verwendung eines Linsenreinigungspapiers mit einer aufgebrachten Last von etwa 100 g abgerieben, und ein Punkt, wo ein Verhältnis einer Dichteverschlechterung des Bildes, die aus dem Abrieb

resultiert, 10% oder weniger war, wurde als der Fixierspaltobерflächendruck eingestellt. Je niedriger der Fixierspaltobерflächendruck ist, desto besser ist der Toner bei der Niedertemperaturfixiereigenschaft (Niederdruckfixiereigenschaft). Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 6 gezeigt.

- A: Der Fixierspaltobерflächendruck ist weniger als 0,10 MPa.
- B: Der Fixierspaltobерflächendruck ist 0,10 MPa oder mehr und weniger als 0,14 MPa.
- C: Der Fixierspaltobерflächendruck ist 0,14 oder mehr und weniger als 0,20 MPa.
- D: Der Fixierspaltobерflächendruck ist 0,20 MPa oder mehr.

(3) Langzeitlagerstabilität bei Hochtemperaturumgebung (Wellungseigenschaftsauswertung)

[0170] Bei dem zuvor genannten Fixiertest wurde das nicht-fixierte Schwarzbild bei einer Fixiertemperatur von 150°C, bei einem Fixierspaltdruck von 0,25 MPa und bei einer Prozessgeschwindigkeit von 200 mm/s fixiert. Das somit erhaltene Schwarzbild wird 30 Tage in einem Umwelttestlabor bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% stehen gelassen. Nach dem Stehenlassen wurde das Bild auf einem flachen Tisch platziert, wobei eine dessen longitudinaler Seiten darauf mit einem Klebeband fixiert wurde. Hier wurde ein Winkel, der gebildet wird, wenn die andere Seite sich aufwellt, zum Auswerten der Aufwelleigenschaft gemessen. Zum Berechnen des Winkels wurde ein Winkel zwischen einer geraden Linie, die die aufgewellte Spitze des Papiers und einen Kontaktpunkt mit dem Tisch verbindet, und der Oberfläche des flachen Tisches erhalten. Je kleiner der Winkel ist, umso mehr kann gesagt werden, dass die Langzeitlagereigenschaft unter Hochtemperaturumgebung besser ist. Das Ergebnis der Auswertung ist in Tabelle 6 gezeigt.

- A: Weniger als 10°.
- B: 10° oder mehr und weniger als 20°.
- C: 20° oder mehr und weniger als 30°.
- D: 30° oder mehr und weniger als 40°.
- E: 40° oder mehr.

(4) Test der Fixiereigenschaft auf dickem Papier

[0171] Ein Fixierer des kommerziell erhältlichen Farblaserdruckers, Color Laser Jet CP4525 (hergestellt von HP) wurde herausgenommen, und ein externer Fixierer, bei welchem eine Fixiertemperatur, ein Fixierspaltdruck und eine Prozessiergeschwindigkeit für einen Fixierapparat nach Belieben eingestellt werden konnten, wurde stattdessen verwendet.

[0172] Unter einer Umgebung einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50% wurde dickes Papier GF-C104 (hergestellt von Cannon Inc., 104 g/m²) verwendet und eine schwarze Patrone/Kartusche wurde für die Auswertung verwendet.

[0173] Speziell wurde ein Produkttoner aus einer kommerziell erhältlichen Schwarzpatrone extrahiert, das innere der Patrone wurde mit Durchblasen gereinigt und dann wurde die Patrone mit 150 g des Toners 1 der vorliegenden Erfindung zur Auswertung befüllt. Im Übrigen wurden an den jeweiligen Positionen für Magenta, Gelb und Cyan, Magenta-, Gelb- und Cyan-Patronen, aus welchen die Produkttoner extrahiert worden sind, und für welche ein Toner Restmengendetektionsmechanismus außer Kraft gesetzt wurde, zum Durchführen der Auswertung eingeführt. Danach wurde ein nicht-fixiertes Schwarzbild ausgegeben, um eine Tonertragmenge von 0,6 mg/cm² zu erreichen.

[0174] Mit einer Prozessgeschwindigkeit, die auf 200 mm/Sek eingestellt war, und einem Fixierspaltdruck, der auf 0,25 MPa eingestellt war, wurde die Fixiertemperatur des Fixierers um 10°C (in Schritten von 10°C) von 100°C auf 200°C verändert, um ein nicht-fixiertes Bild bei jeder Fixiertemperatur zu fixieren.

[0175] Jedes der somit erhaltenen Schwarzbilder wurde 5-malig unter Verwendung eines Linsenreinigungspapiers mit einer aufwendeten Last von etwa 100 g abgerieben, und eine Temperatur, bei welcher ein Verhältnis der Dichteabnahme des Bildes, die aus dem Abrieb resultierte, 10% oder weniger war, wurde als eine Fixiertemperatur eingestellt. Die Fixiereigenschaft wurde basierend auf den folgenden Kriterien ausgewertet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 6 gezeigt.

- A: Die Fixiertemperatur ist weniger als 120°C.
- B: Die Fixiertemperatur ist 120°C oder mehr und weniger als 130°C.
- C: Die Fixiertemperatur ist 130°C oder mehr und weniger als 140°C.
- D: Die Fixiertemperatur ist 140°C oder mehr und weniger als 150°C.
- E: Die Fixiertemperatur ist 150°C oder mehr.

(5) Test der Glanzunebenheit (bzw. Glanzvariation) des fixierten Bildes auf dickem Papier

[0176] In dem zuvor genannten Fixiertest wurde das dicke Papier GF-C104 (hergestellt von Cannon Inc., 104 g/m²) verwendet, um den Glanzwert (%) eines bei einer Fixiertemperatur von 150°C, einem Fixierspaltdruck von 0,25 MPa und einer Prozessgeschwindigkeit von 200 mm/s erzeugten Bildes zu messen. Die Messung des Glanzwertes (Glanz) wurde unter Verwendung eines Handglanzmessgeräts PG-1 (hergestellt von Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) durchgeführt. Bei der Messung wurden der Einfallwinkel und der Reflexionswinkel auf 75° eingestellt. Der Glanzwert (Glanz) des Bildes wurde bei 10 Punkten auf dem Ausgabebild gemessen, und ein Unterschied zwischen dem Maximalglanz und dem Minimalglanz wurde für die Auswertung der Glanzunebenheit verwendet. Die Auswertung wurde basierend auf den folgenden Kriterien durchgeführt. Das Ergebnis der Auswertung ist in Tabelle 6 gezeigt.

- A: Der Unterschied im Glanz beträgt weniger als 2%.
- B: Der Unterschied beim Glanz beträgt 2% oder mehr und weniger als 5%.
- C: Der Unterschied beim Glanz beträgt 5% oder mehr und weniger als 7%.
- D: Der Unterschied beim Glanz beträgt 7% oder mehr und weniger als 10%.
- E: Der Unterschied beim Glanz beträgt 10% oder mehr.

[0177] Bei all den Auswertungen, die oben beschrieben sind, zeigte der Toner von Beispiel 1 gute Ergebnisse.

<Beispiele 2 bis 15>

[0178] Die Toner 2 bis 15 wurden in der gleichen Weise wie bei Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die in Tabelle 5 gezeigten Zusammensetzungen eingesetzt wurden. Die Erweichungspunkte der Toner 2 bis 15 sind in Tabelle 5 gezeigt. Überdies wurden die Toner in der gleichen Weise wie bei Beispiel 1 ausgewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

<Vergleichsbeispiele 1 bis 5>

[0179] Die Toner 16 bis 20 wurden in der gleichen Weise wie bei Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzungen wie in Tabelle 5 gezeigt geändert wurden. Die Erweichungspunkte der somit erhaltenen Toner 16 bis 20 sind in Tabelle 5 gezeigt. Überdies wurden die Toner in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 5

	Polyesterharz A	Polyesterharz B	A:B	Tm
				°C
Toner 1	A1-1	B1	20:80	98
Toner 2	A1-2	B1	20:80	98
Toner 3	A1-3	B1	20:80	97
Toner 4	A2	B1	15:85	98
Toner 5	A3	B1	15:85	97
Toner 6	A4	B1	15:85	98
Toner 7	A5	B1	10:90	98
Toner 8	A6	B1	30:70	98

	Polyesterharz A	Polyesterharz B	A:B	Tm
				°C
Toner 9	A7	B2	5:95	95
Toner 10	A7	B3	20:80	96
Toner 11	A1-1	B2	5:95	95
Toner 12	A7	B1	5:95	100
Toner 13	A8	B2	10:90	93
Toner 14	A9	B1	10:90	101
Toner 15	A7	B4	6:94	93
Toner 16	A5	B5	4:96	102
Toner 17	A9	B6	45:55	87
Toner 18	A10	B1	20:80	97
Toner 19	A11	B1	20:80	95
Toner 20	A12	B1	20:80	102
Toner 21	A1-1	B7	20:80	92
Toner 22	A7	B8	20:80	90

Tabelle 6

		Hochgeschwindigkeitsfixiereigenschaft (Fixiergeschwindigkeit)	Niedertemperaturfixiereigenschaft (Fixierdruck)	Langzeitlagerstabilität (Wellwinkel)	Fixiereigenschaft auf dickem Papier (Fixiertemperatur)	Glanzunbenheit (Unterschiede im Glanz)
Beispiel 1	Toner 1	A(420)	A(0,08)	A(0)	A(110)	A(1,5)
Beispiel 2	Toner 2	A(420)	A(0,08)	B(10)	A(110)	A(1,5)
Beispiel 3	Toner 3	B(360)	A(0,08)	A(0)	A(110)	A(1,5)
Beispiel 4	Toner 4	A(400)	A(0,08)	A(3)	A(110)	A(1,5)
Beispiel 5	Toner 5	A(400)	A(0,08)	B(10)	A(110)	B(2,2)
Beispiel 6	Toner 6	A(400)	A(0,08)	B(10)	A(110)	A(1,8)
Beispiel 7	Toner 7	A(400)	A(0,09)	B(10)	A(110)	B(2,9)
Beispiel 8	Toner 8	A(400)	A(0,09)	B(15)	A(110)	A(1,7)
Beispiel 9	Toner 9	A(400)	B(0,10)	A(3)	A(110)	B(2,4)
Beispiel 10	Toner 10	B(360)	A(0,09)	A(3)	C(130)	B(2,6)
Beispiel 11	Toner 11	A(420)	C(0,14)	A(3)	A(110)	B(2,8)
Beispiel 12	Toner 12	A(400)	B(0,10)	C(20)	A(110)	B(2,4)
Beispiel 13	Toner 13	A(400)	A(0,09)	C(25)	B(120)	B(3,5)
Beispiel 14	Toner 14	C(340)	C(0,18)	B(10)	C(130)	A(1,8)
Beispiel 15	Toner 15	B(360)	B(0,10)	C(25)	C(130)	A(1,5)
Beispiel 16	Toner 16	A(400)	C(0,18)	A(3)	C(130)	C(5,8)
Beispiel 17	Toner 17	C(340)	C(0,14)	C(25)	A(110)	C(6,5)
Vergleichsbeispiel 1	Toner 18	A(400)	A(0,09)	D(35)	A(110)	A(1,4)

		Hochgeschwindigkeitsfixiereigenschaft (Fixiergeschwindigkeit)	Niedertemperaturfixiereigenschaft (Fixierdruck)	Langzeitlagerstabilität (Wellwinkel)	Fixiereigenschaft auf dickem Papier (Fixiertemperatur)	Glanzunbenheit (Unterschiede im Glanz)
Vergleichsbeispiel 2	Toner 19	A(400)	A(0,09)	D(30)	A(110)	A(1,6)
Vergleichsbeispiel 3	Toner 20	D(240)	D(0,22)	A(3)	C(130)	A(1,5)
Vergleichsbeispiel 4	Toner 21	D(240)	D(0,20)	A(3)	D(140)	C(6,4)
Vergleichsbeispiel 5	Toner 22	A(400)	A(0,09)	B(10)	A(110)	D(8,2)

[0180] Diese Anmeldung beansprucht den Vorteil der japanischen Patentanmeldung Nr. 2012-141033, eingereicht am 22. Juni 2012, welche hiermit unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit mit einbezogen ist.

Patentansprüche

1. Toner, der Tonerteilchen umfasst, von denen jedes ein Polyesterharz A, ein Polyesterharz B und ein Farbmittel enthält,

wobei das Polyesterharz A einen Polyesterabschnitt, der einen Abschnitt beinhaltet, der in der Lage ist, eine Kristallstruktur zu bilden, und einen Kristallnukleierungsmittelabschnitt, welcher an ein Ende des Polyesterabschnitts gebunden ist, aufweist,

das Polyesterharz B ein Harz ist, welches frei von jeglichen Abschnitten ist, die in der Lage sind, eine Kristallstruktur zu bilden,

in einer Auftragung, die durch Messen einer Molekulargewichtsverteilung einer Tetrahydrofuran (THF)-löslichen Materie des Polyesterharzes B durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten ist, ein Anteil eines Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1500 (g/Mol) oder weniger 5,0 Flächen-% oder mehr und 15,0 Flächen-% oder weniger beträgt, und

wenn ein Wert des Löslichkeitsparameters (SP-Wert) des Polyesterabschnitts des Polyesterharzes A durch Sa ((cal/cm³)^{1/2}) dargestellt ist und ein Wert des Löslichkeitsparameters (SP-Wert) des Polyesterharzes B durch Sb ((cal/cm³)^{1/2}) dargestellt ist, die SP-Werte Sa und Sb die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$9,50 \leq Sa \leq 11,00$$

$$-0,65 \leq Sb - Sa \leq 0,70,$$

wobei der Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A ausschließlich aus zumindest einem Alkoholbestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,10-Decandiol, 1,9-Nonandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecanediol, und 1,16-Hexadecandiol, und zumindest einem Carbonsäurebestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,10-Decandisäure, 1,7-Heptandisäure, 1,6-Hexandisäure, 1,14-Tetradecandisäure, und 1,16-Hexadecandisäure gebildet ist, und das Polyesterharz B ausschließlich aus zumindest einem Alkoholbestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Propylenoxid, einem Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Ethylenoxid, Ethylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Neopentylglycol, und zumindest einem Carbonsäurebestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure und Fumarsäure gebildet ist,

wobei der SP-Wert auf der Basis der Arten und Anteile von in dem Polyesterabschnitt des Polyesterharzes A oder in dem Polyesterharz B enthaltenen Monomeren unter Verwendung von SP-Werten berechnet ist, die, ausgedrückt in (cal/cm³)^{1/2}, 9,84 für 1,10-Decandiol, 10,02 für 1,9-Nonandiol, 10,83 für 1,6-Hexandiol, 9,57 für 1,12-Dodecanediol, 9,21 für 1,16-Hexadecandiol, 9,51 für ein Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Propylenoxid, 9,74 für ein Additionsprodukt von Bisphenol A und 2 Mol Ethylenoxid, 14,11 für Ethylenglycol, 12,70 für 1,3-Propylenglycol, 8,37 für Neopentylglycol, 9,97 für 1,10-Decandisäure, 10,71 für 1,7-Heptandisäure, 11,10 für 1,6-Hexandisäure, 9,44 für 1,14-Tetradecandisäure, 9,27 für 1,16-Hexadecandisäure, 10,28 für Terephthalsäure, 10,28 für Isophthalsäure, 11,37 für Trimellitsäure und 12,83 für Fumarsäure sind.

2. Toner nach Anspruch 1, wobei ein massenbasiertes Gehaltsverhältnis zwischen dem Polyesterharz A und dem Polyesterharz B in den Tonerteilchen 5:95 bis 40:60 beträgt.

3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kristallnukleierungsmittelabschnitt von zumindest einer Verbindung abgeleitet ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Carbonsäuren mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen und aliphatischen Alkoholen mit 10 oder mehr und 30 oder weniger Kohlenstoffatomen.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei, wenn ein Erweichungspunkt des Polyesterharzes A durch T_{mA} ($^{\circ}\text{C}$) dargestellt ist und ein Erweichungspunkt des Polyesterharzes B durch T_{mB} ($^{\circ}\text{C}$) dargestellt ist, die Erweichungspunkte T_{mA} und T_{mB} die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$-10 \leq T_{mB} - T_{mA} \leq 40$$

$$60 \leq T_{mA} \leq 90$$

5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Wert S_a 9,50 oder mehr und 10,70 oder weniger beträgt.

6. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Wert S_a und der Wert S_b die folgende Beziehung erfüllen:

$$-0,55 \leq S_b - S_a \leq 0,70$$

7. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polyesterharz B den Bestandteil mit einem Molekulargewicht von 1500 (g/Mol) oder weniger in einem Anteil von 9,0 Flächen-% oder mehr und 13,0 Flächen-% oder weniger in der Auftragung, die durch Messen der Molekulargewichtsverteilung der Tetrahydrofuran (THF)-löslichen Materie des Polyesterharzes B durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten ist, enthält.

8. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei, wenn ein SP-Wert des Bestandteils mit einem Molekulargewicht von 1500 (g/Mol) oder weniger, der in dem Polyesterharz B enthalten ist, durch S_c dargestellt ist, der Wert S_a und der Wert S_c die folgende Beziehung erfüllen:

$$-0,50 \leq S_a - S_c \leq 0,50$$

9. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polyesterharz A eine Schmelzwärmenmenge (ΔH), welche basierend auf einer Fläche eines endothermen Peaks, der beim Temperaturanstieg bei einer Messung mit einem Differentialscanningkalorimeter (DSC) beobachtet ist, von 100 J/g oder mehr und 140 J/g oder weniger aufweist.

10. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei, wenn das Polyesterharz A einen Erweichungspunkt T_{mA} ($^{\circ}\text{C}$) aufweist und das Polyesterharz B einen Erweichungspunkt T_{mB} ($^{\circ}\text{C}$) aufweist, die Erweichungspunkte T_{mA} und T_{mB} die folgende Beziehung erfüllen:

$$-10 \leq T_{mB} - T_{mA} \leq 40$$

11. Toner nach Anspruch 10, wobei der Erweichungspunkt T_{mA} ($^{\circ}\text{C}$) des Polyesterharzes A 70°C oder mehr und 85°C oder weniger beträgt.

12. Toner nach Anspruch 10 oder 11, wobei der Erweichungspunkt T_{mB} ($^{\circ}\text{C}$) des Polyesterharzes B 80°C oder mehr und 130°C oder weniger beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen