



(10) **DE 10 2017 111 337 A1** 2017.11.30

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 111 337.1**

(22) Anmeldetag: **24.05.2017**

(43) Offenlegungstag: **30.11.2017**

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

**G03G 9/08** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2016-105086 26.05.2016 JP**

(71) Anmelder:

**Canon Kabushiki Kaisha, Tokio, JP**

(74) Vertreter:

**TBK, 80336 München, DE**

(72) Erfinder:

**Hashimoto, Takeshi, Tokyo, JP; Komatsu, Nozomu, Tokyo, JP; Onozaki, Yuto, Tokyo, JP; Matsubara, Akifumi, Tokyo, JP; Kanno, Ichiro, Tokyo, JP; Sano, Hitoshi, Tokyo, JP; Fujisaki, Tsubasa, Tokyo, JP; Hama, Masayuki, Tokyo, JP; Kobori, Takakuni, Tokyo, JP; Fujikawa, Hiroyuki, Tokyo, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **TONER**

(57) Zusammenfassung: Ein Toner umfasst ein Tonerteilchen, das einen amorphen Polyester enthält, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 1 enthält, der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, ein Sn/Ti Abundanzverhältnis zwischen Sn und Ti in dem amorphen Polyester gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse 20/80 bis 80/20 ist, und ein gewichtsmittels Molekulargewicht Mw1 des amorphen Polyesters 1 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) Mw1 < 7000 ist.

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

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner, der in elektrophotographischen Systemen, elektrostatischen Aufzeichnungssystemen, elektrostatischen Drucksystemen und Tonerstrahlsystemen verwendet wird. Beschreibung des Stands der Technik

**[0002]** Die extensive Verbreitung von Vollfarbkopierern, die elektrophotographische Systeme verwenden, ging mit einem zusätzlichen Anstieg des Bedarfs an hohe Druckgeschwindigkeiten und größere Energieeinsparungen einher. Eine Technik zum rascheren Herbeiführen des Schmelzens des Toners im Fixierschritt wurde untersucht, um dem Hochgeschwindigkeitsdrucken entgegenzukommen. Zusätzlich wurde, um größeren Energieeinsparungen entgegenzukommen, eine Technik untersucht, um zu bewirken, dass sich der Toner bei niedrigeren Fixiertemperaturen einem Fixieren unterzieht, damit der Stromverbrauch in dem Fixierschritt verringert wird.

**[0003]** Verfahren zum Entgegenkommen eines Hochgeschwindigkeitsdrucks und zum Verbessern der Niedrigtemperaturfixierbarkeit eines Toners beinhalten das Verringern der Glasübergangstemperatur und/oder des Erweichungspunkts des Bindemittelharzes in dem Toner und die Verwendung eines Bindemittelharzes, das eine scharfe Schmelzeigenschaft vorweist. Um eine scharfe Schmelzeigenschaft bereitzustellen, wurden Untersuchungen ausgeführt, um Polyesterharz für ein Bindemittelharz zu verwenden und das Molekulargewicht des Polyesterharzes zu reduzieren. Allerdings resultierte das darin, dass sich der Heiß-Offset-Widerstand und/oder der Fixierumlaufwiderstand reduzierten. Um dieses Problem zu lösen, wurden Untersuchungen bezüglich eines Toners ausgeführt, der zwei Spezies eines Bindemittelharzes verwendet, d.h. ein Hochmolekulargewichtsharz und ein Niedermolekulargewichtsharz.

**[0004]** Zum Beispiel offenbart die japanische Patentanmeldung Offenlegungs-Nr. 2009-217053 einen Toner für elektrostatische Ladungsentwicklung, der zumindest zwei Arten an Polyesterharz, ein Färbemittel und ein Trennmittel enthält, und für welchen ein GSDp – ein zahlengemittelter Teilchengrößenverteilungsindex auf der Kleinteilchenseite – in einem spezifischen Bereich ist, und MwT und MwS ein spezifisches Verhältnis erfüllen, wobei D50T ein volumengemittelter Teilchendurchmesser des gesamten Toners ist, MwT das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Toners ist und MwS das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Toners ist, bereitgestellt durch Klassieren des Toners in den volumengemittelten Teilchendurchmesserbereich von zumindest  $(1/5) \times D50T$  und nicht mehr als  $(2/3) \times D50T$ .

**[0005]** Zusätzlich offenbart die japanische Patentanmeldung Offenlegungs-Nr. 2008-281882 einen Toner, der durch die Emulgieren oder Dispersion und Aggregation in einem wässrigen Medium von Teilchen, die zumindest Polyesterharzteilchen umfassen, charakteristisch bereitgestellt wird, wobei die Polyesterharzteilchen ein Polyesterharz enthalten und das Polyesterharz durch die Kondensation einer Carboxylsäurekomponente, die ein raffiniertes Rosin enthält, und einer Alkoholkomponente, die zumindest 65 Mol-% 1,2-Propandiol in der divalenten Alkoholkomponente enthält, bereitgestellt wird, wobei der Erweichungspunkt des Polyesterharzes zumindest 80°C und weniger als 120°C ist und der Toner ein Färbemittel und ein Trennmittel enthält.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0006]** Es gab in den letzten Jahren einen konstant ansteigenden Bedarf für größere Energieeinsparungen von Kopierer und zum Maximieren der Produktivität durch das größtmögliche Verringern verschiedener Einstellungen im Kopierer. Bezüglich des Toners gibt es auch einen Bedarf für einen Toner, der das Fixieren bei niedrigeren Fixiertemperaturen ermöglicht, der keinen Heiß-Offset und keinen Umlauf selbst bei hohen Temperaturen zeigt, und der einen breiten Fixiertemperaturbereich aufweist. Ein Toner, der diese Fähigkeiten erfüllen kann, wurde unter den angezeigten Umständen bisher nicht erhalten.

**[0007]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Toner bereitzustellen, der die zuvor genannten Probleme löst. Spezifischer ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Toner bereitzustellen, der eine Niedrigtemperaturfixierbarkeit, einen exzellenten Heiß-Offset-Widerstand und einen exzellenten Fixierumlaufwiderstand zeigt.

**[0008]** Der Toner der vorliegenden Erfindung umfasst einen Toner, der einen amorphen Polyester enthält, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 1 enthält, der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, ein Sn/Ti Abundanzverhältnis zwischen Sn und Ti in dem amorphen Polyester gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse 20/80 bis 80/20 ist, und ein gewichtsgemittelter Molekulargewicht  $Mw_1$  des amorphen Polyesters 1 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC)  $Mw_1 < 7000$  ist.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung kann einen Toner bereitstellen, der eine Niedrigtemperaturfixierbarkeit, einen exzellenten Heiß-Offset-Widerstand und einen exzellenten Fixierumlaufwiderstand vorweist.

**[0010]** Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden von der folgenden Beschreibung exemplarischer Ausführungsformen ersichtlich.

## BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0011]** Wenn nicht anderweitig spezifisch angezeigt, beziehen sich Ausdrücke, wie etwa „zumindest XX und nicht mehr als YY“ und „XX bis YY“, die numerische Zahlenbereiche zeigen, in der vorliegenden Erfindung auf numerische Zahlenbereiche, die die Untergrenze und Obergrenze, die die Endpunkte sind, beinhalten.

**[0012]** Der Toner der vorliegenden Erfindung umfasst ein Tonerteilchen, das einen amorphen Polyester enthält, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 1 enthält, der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, ein Sn/Ti Abundanzverhältnis zwischen Sn und Ti in dem amorphen Polyester gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse 20/80 bis 80/20 ist, und ein gewichtsgemittelter Molekulargewicht  $Mw_1$  des amorphen Polyesters 1 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC)  $Mw_1 < 7000$  ist.

**[0013]** Untersuchungen durch die vorliegenden Erfinder haben gezeigt, dass eine Niedermolekulargewichtskomponente, die in dem amorphen Polyester enthalten ist, ein Faktor des Reduzierens in dem Heiß-Offset und dem Reduzieren im Fixierumlaufwiderstand ist. Diese Niedermolekulargewichtskomponente ist eine Polyesterkomponente mit einem niedrigen Polymerisationsgrad und einem Molekulargewicht von nicht mehr als ungefähr 2000, und es neigt dazu, im Wesentlichen anzusteigen, wenn das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des amorphen Polyesters weniger als 7000 ist. Die Fehlereffekte auf die Fixiereigenschaft können nachlassen, wenn das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des amorphen Polyesters erhöht wird; allerdings führt das dann dazu, dass die scharfe Schmelzeigenschaft des amorphen Polyesterharzes reduziert wird. Als Ergebnis fokussierter Untersuchungen haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass durch das Steuern des Abundanzverhältnisses zwischen dem Element Zinn und dem Element Titan in dem amorphen Polyesterharz in einen bestimmten Bereich der Heiß-Offset-Widerstand und der Fixierumlaufwiderstand verbessert wurden, während die Niedrigtemperaturfixierbarkeit unverändert beibehalten werden konnte. Die vorliegende Erfindung wurde basierend auf dieser Erkenntnis erlangt. In der vorliegenden Erfindung enthält der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung.

**[0014]** Der Mechanismus, durch welchen die Effekte der vorliegenden Erfindung erreicht werden, wird vermutlich wie folgt erlangt. Zinnverbindungen haben oft die Fähigkeit, dass sie einfach mit einer Mehrzahl an Carboxylgruppen reagieren. Titanverbindungen weisen andererseits oft die Fähigkeit auf, dass sie mit einer Mehrzahl an Hydroxygruppen reagieren. Überdies ist es häufig der Fall, dass viel von der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters die Carboxylgruppe an einem Ende und die Hydroxygruppe an dem anderen Ende aufweisen. Es wird angenommen, dass durch das Aufweisen einer Zinnverbindung und einer Titanverbindung, die beide in einem bestimmten Verhältnis im amorphen Polyester vorhanden sind, dann während des Tonerherstellungsprozesses Reaktionen zwischen der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters und der Zinnverbindung und der Titanverbindung auftreten.

**[0015]** In diesen Reaktionen reagiert die Carboxygruppe bei dem einen Ende der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters mit der Zinnverbindung und die Hydroxygruppe bei dem anderen Ende reagiert mit der Titanverbindung. Es wird angenommen, dass, weil die Zinnverbindung und die Titanverbindung jeweils eine Mehrzahl an Reaktionsstellen aufweisen, ein Anstieg des Molekulargewichts durch das sukzessive Vernetzen der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesterharzes mittels der Zinnverbindung und Titanverbindung auftritt. Es wird angenommen, dass das zu einer substantiellen Verbesserung im Heiß-Offset-Widerstand und Fixierumlaufwiderstand resultiert.

**[0016]** Es wird angenommen, dass diese Vernetzungsreaktionen in dem Schritt auftreten, in welchem Wärme auf das System angewandt wird, d.h. in dem Schmelzknetschritt, wenn das Tonerherstellungsverfahren ein

Pulverisierungsverfahren ist, und in dem Aggregationsschritt oder Schmelzschritt für die dispergierten Teilchen, wenn das Tonerherstellungsverfahren ein Aggregationsverfahren ist.

**[0017]** Zusätzlich, wenn nur die Zinnverbindung oder nur die Titanverbindung in dem amorphen Polyester vorhanden ist, kann der Anstieg im Molekulargewicht nicht auftreten, weil die Niedermolekulargewichtskomponente im amorphen Polyesterharz nur mit einer von der Zinnverbindung oder Titanverbindung reagiert. Es wird angenommen, dass dann als Ergebnis die Verbesserung im Heiß-Offset-Widerstand und Fixierumlaufwiderstand nicht erhalten wird. Die Zugabe dieser Zinnverbindung und dieser Titanverbindung als ein Katalysator für die Synthese des amorphen Polyesters durch die Kondensationspolymerisation ermöglicht es, dass die Zinnverbindung und die Titanverbindung einheitlich in dem amorphen Polyester dispergiert werden, und ist daher unter dem Gesichtspunkt des Ermöglichens des effektiven Entwickelns der Vernetzungsreaktionen während der Tonerherstellung am stärksten bevorzugt. Das heißt, die Zinnverbindung und die Titanverbindung stammen bevorzugt von den Katalysatoren ab, die in der Synthese des amorphen Polyesters verwendet werden.

**[0018]** Oder ein amorpher Polyester, der eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, kann auch durch das Zugeben und Mischen der Zinnverbindung und/oder Titanverbindung, nachdem der amorphe Polyester bereits hergestellt wurde, erhalten werden.

**[0019]** Organozinnverbindungen und anorganische Zinnverbindungen sind als Zinnverbindungen für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Spezifische Beispiele sind Organozinnverbindungen, wie etwa Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnoxid und Diphenylzinnoxid. Hierbei indiziert eine Organozinnverbindung eine Verbindung, die die Sn-C Bindung enthält.

**[0020]** Anorganische Zinnverbindungen, welche die Sn-C Bindung nicht enthalten, sind für die Verwendung auch bevorzugt. Hierbei indiziert eine anorganische Zinnverbindung eine Verbindung, die die Sn-C Bindung nicht enthält. Anorganische Zinnverbindungen sind beispielsweise Zinn-unverzweigte Alkylcarboxylate, wie etwa Zinndiacetat, Zinndihexanoat, Zinndioctanoat und Zinndistearat; Zinn-verzweigte Alkylcarboxylate, wie etwa Zinndineopentanoat und Zinn di(2-ethylhexanoat); Zinn-carboxylate, wie etwa Zinnoxalat; und Dialkoxyzinnverbindungen, wie etwa Dioctyloxyzinn und Distearoxyzinn. Bevorzugt unter diesen Zinnverbindungen sind Zinnalkylcarboxylate und Dialkoxyzinnverbindungen, während Zinnalkylcarboxylate, welche einen Carboxyrest im Molekül aufweisen, z.B. Zinndioctanoat, Zinn di(2-ethylhexanoat) und Zinndistearat, besonders bevorzugt sind.

**[0021]** Die zuvor genannten anorganischen Zinnverbindungen weisen innerhalb eines jeden Moleküls eine Mehrzahl an Stellen auf, die mit der Carboxygruppe reagieren. Als Ergebnis sind sie besonders bevorzugt, um die Vernetzungsreaktionen der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters effektiv hervorzubringen.

**[0022]** Titanverbindungen, die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, können beispielsweise Titanalkoxide, Titanaromatische Carboxylatverbindungen und Titanverbindungen mit einem von Alkanolamin abstammenden Rest sein.

**[0023]** Die folgenden Verbindungen werden als spezifische Beispiele bereitgestellt. Beispiele von Titanalkoxiden sind Tetraethyltitanat, Tetrapropyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetra(n-butyl)titanat, Tetraoctyltitanat und Tetrastearyltitanat.

**[0024]** Zusätzlich schreitet die Vernetzungsreaktion mit der Hydroxygruppe in der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters auch rasch mit Titan-aromatische Carboxylatverbindungen voran, wie etwa die folgenden, und deren Verwendung ist daher bevorzugt.

**[0025]** Beispiele sind Titanphthalat, Titanisophthalat, Titanterephthalat, Titantrimellitat, Titanpyromellitat, Titan-1,3-naphthalendicarboxylat, Titan-2,4,6-naphthalentricarboxylat und Titansalicylat.

**[0026]** Die Titan-aromatische Carboxylatverbindung ist bevorzugt das Reaktionsprodukt einer aromatischen Carboxylsäure und eines Titanalkoxids. Die aromatische Carboxylsäure ist stärker bevorzugt eine zumindest zweibasische aromatische Carboxylsäure (d.h. die aromatische Carboxylsäure weist zumindest zwei Carboxylgruppen auf) und/oder eine aromatische Oxycarboxylsäure. Die zumindest zweibasische aromatische Carboxylsäure kann beispielsweise sein Dicarboxylsäure, wie etwa Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure und deren Anhydride, und polybasische Carboxylsäuren, wie etwa Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Benzophenondicarboxylsäure, Benzophenontetracarboxylsäure, Naphthalendicarboxylsäure, Naphthalenettricar-

boxylsäure und Naphthalentetracarboxylsäure und deren Anhydride und Ester. Die zuvor genannte aromatische Oxy-carboxylsäure kann beispielsweise Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Gallsäure, Mandelsäure und Tropasäure sein. Unter den vorhergehenden ist die Verwendung von einer zumindest zwei-basischen Carboxylsäure als die aromatische Carboxylsäure stärker bevorzugt, während die Verwendung von Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, und Naphthalendicarboxylsäure besonders bevorzugt ist.

**[0027]** Titanverbindungen mit einem Alkanolamin-abstammenden Rest im Molekül weisen auch eine hohe Reaktivität mit der Hydroxygruppe in der Niedermolekulargewichtskomponente des Polyesters auf und ihre Verwendung ist daher stärker bevorzugt. Beispiele sind Titan-tetrakis(monoethanolaminat), Titanmonohydroxy-tris(triethanolaminat), Titandihydroxybis(triethanolaminat), Titantrihydroxytriethanolaminat, Titandihydroxybis(diethanolaminat), Titandihydroxybis(monoethanolaminat), Titandihydroxybis(monopropanolaminat), Titandihydroxybis(N-methyldiethanolaminat), Titandihydroxybis(N-butyldiethanolaminat), das Reaktionsprodukt von Tetrahydroxytitan und N,N,N',N'-Tetrahydroxyethylethylendiamin, Titanyl-bis(triethanolaminat), Titanyl-bis(diethanolaminat), Titanyl-bis(monoethanolaminat), Titanylhydroxytriethanolaminat, Titanylisopropoxytriethanolaminat und die intramolekularen oder intermolekularen Polykondensate der vorhergehenden.

**[0028]** Diese Titanverbindungen können in einer stabilen Weise durch z.B. das Reagieren von einem kommerziell erhältlichen Titandialkoxybis(alkoholaminat) (z.B. von DuPont) bei 70°C bis 90°C in der Anwesenheit von Wasser erhalten werden. Das Polykondensat kann durch das zusätzliche Entfernen des Kondensationswassers bei 100°C durch Destillation unter reduziertem Druck erhalten werden.

**[0029]** Die Folgenden sind unter diesen Titanverbindungen stärker bevorzugt: Titanalkoxide, wie etwa Tetra-propyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetra(n-butyl)titanat und Tetraoctyltitanat; Titan-aromatische Carboxylat-verbindungen, wie etwa Titanisophthalat, Titanterephthalat, Titantrimellitat und Titanpyromellitat; und Titandihydroxybis(triethanolaminat), Titandihydroxybis(diethanolaminat), Titanmonohydroxytris(triethanolaminat), Titan-tetrakis(monoethanolaminat), Titanylhydroxytriethanolaminat, Titanyl-bis(triethanolaminat) und die intramolekularen und intermolekularen Polykondensate der vorhergehenden.

**[0030]** Die zuvor genannten Titanverbindungen weisen innerhalb eines jeden Moleküls eine Mehrzahl an Stellen auf, die mit der Hydroxygruppe reagieren. Als Ergebnis sind sie besonders bevorzugt, um die Vernetzungsreaktionen der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters effektiv hervorzubringen.

**[0031]** Es ist für die vorliegende Erfindung kritisch, dass das Abundanzverhältnis Sn/Ti von dem Element Zinn und dem Element Titan in dem amorphen Polyester 20/80 bis 80/20 ist. Wenn der Bereich für Sn/Ti in dem angezeigten Bereich ist, dann schreiten die Vernetzungsreaktionen der Niedermolekulargewichtskomponente in dem amorphen Polyester mit guter Effizienz voran und Moleküle mit extensiven Vernetzungsstrukturen werden erhalten und die Effekte der vorliegenden Erfindung werden erhalten. 30/70 bis 70/30 ist unter dem Gesichtspunkt des Verbesserns der Ladestabilität, und weil dies eine noch leichtere Entwicklung der Vernetzungsreaktionen bereitstellt, stärker bevorzugt. Die Vernetzungsreaktionen entwickeln sich unter 20/80 und über 80/20 nicht adäquat und die Effekte der vorliegenden Erfindung können dann nicht erhalten werden.

**[0032]** Die folgenden Verfahren sind Beispiele für Verfahren zum Einstellen des Sn/Ti Bereichs. Der amorphe Polyester 1 kann unter Verwendung einer wie oben beschriebenen Zinnverbindung als ein Katalysator hergestellt werden und der amorphe Polyester 2 kann unter Verwendung einer wie oben beschriebenen Titanverbindung hergestellt werden. Und dann ist es ein Beispiel, das Massenverhältnis zwischen dem amorphen Polyester 1 und dem amorphen Polyester 2, die in der Tonerherstellung verwendet werden, zu verändern.

**[0033]** Ein anderes Beispiel ist es, die Masse der Zinnverbindung und/oder Titanverbindung zu verändern, die als Katalysatoren für die Synthese des amorphen Polyesters verwendet werden.

**[0034]** Zusätzlich kann, nachdem der amorphe Polyester unter Verwendung einer Zinnverbindung oder einer Titanverbindung hergestellt wurde, wie oben beschrieben, die andere Verbindung zugegeben und gemischt werden, um den Sn/Ti Bereich der vorliegenden Erfindung bereitzustellen und dadurch einen amorphen Polyester zu erhalten, der eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält.

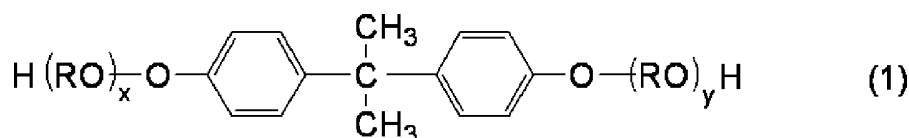
**[0035]** Die Gesamtabundanz des Elements Zinn und des Elements Titan bezüglich des gesamten amorphen Polyesters ist bevorzugt 50 bis 20000 ppm auf einer Massenbasis. Bei 50 ppm und darüber schreitet die Vernetzungsreaktion einfach voran und die Verbesserungen im Heiß-Offset-Widerstand und Fixierumlaufwiderstand werden einfach erhalten. Andererseits wird die Ladeleistung bei 20000 ppm und darunter verbessert. 200 bis 5000 ppm sind stärker bevorzugt.

**[0036]** Die Konstitution des Toners der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden im Detail beschrieben.

(Amorpher Polyester)

**[0037]** Gewöhnliche amorphe Polyester, die durch eine Alkoholkomponente und eine Säurekomponente konstituiert sind, können als der amorphe Polyester verwendet werden und Beispiele von beiden Komponenten werden nachfolgend bereitgestellt.

**[0038]** Die Alkoholkomponente kann beispielsweise sein Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Cyclohexandimethanol, Butendiol, Octendiol, Cyclohexendimethanol, hydriertes Bisphenol A und Bisphenol-Derivate, die durch die nachfolgende Formel (1) angegeben sind. Bisphenole, wie etwa hydriertes Bisphenol A und die Bisphenol-Derivate, die durch die nachfolgende Formel (1) angegeben sind, und aromatische mehrwertige Alkohole, beinhaltend 1,2-Benzoldimethanol und 1,4-Benzoldimethanol und deren Derivate, sind bevorzugt, während Bisphenole, wie etwas hydriertes Bisphenol A und die Bisphenol-Derivate, die durch die nachfolgende Formel (1) angegeben sind, stärker bevorzugt sind.



[In der Formel ist R eine Ethylengruppe oder Propylengruppe; x und y sind jeweils ganze Zahlen gleich zu oder größer als 0; und der Mittelwert von x + y ist 1 bis 10.]

**[0039]** Die Alkoholkomponente kann auch beispielsweise mehrwertige Alkohole, wie etwa Glycerin, Pentaerythritol, Sorbitol, Sorbitan, und die Oxyalkylenether von Novolac-Typ Phenolharzen sein.

**[0040]** Andererseits können die zweibasischen Carboxylsäuren, die den amorphen Polyester konstituieren, beispielsweise sein Benzoldicarboxylsäure und deren Derivate, z.B. Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäureanhydrid, und Alkyldicarboxylsäuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Azelainsäure und deren Anhydride. Zusätzliche Beispiele sind Bernsteinsäure, die durch eine C<sub>6-18</sub> Alkylgruppe oder Alkenylgruppe substituiert sind, und Anhydride davon, und ungesättigte Dicarboxylsäuren, z.B. Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure und Itaconsäure, und deren Anhydride. Andere Beispiele sind polybasische Carboxylsäuren, z.B., Trimellitsäure, Pyromellitsäure, 1,2,3,4-Butantetracarboxylsäure und Benzophenontetracarboxylsäure und deren Anhydride.

**[0041]** Der amorphe Polyester (bevorzugt der amorphe Polyester 1 und stärker bevorzugt die amorphen Polyester 1 und 2) in der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt das Polykondensat einer Carboxylsäurekomponente und einer Alkoholkomponente, die zumindest 80 Mol-% (stärker bevorzugt zumindest 90 Mol-% und nicht mehr als 100 Mol-%) eines aromatischen mehrwertigen Alkohols (stärker bevorzugt die Bisphenole) enthält. Durch das Aufweisen der Alkoholkomponente, die die Bisphenole als dessen Hauptkomponente enthält, wird die Reaktivität mit der Titanverbindung, die in dem amorphen Polyester vorhanden ist, erhöht und der Fixierumlaufwiderstand wird weiter verbessert.

**[0042]** Ein „anderer Katalysator“, wie gewöhnlich in der Polyesterproduktion verwendet, kann verwendet werden, um den zuvor genannten amorphen Polyester herzustellen, zum Beispiel ein Metall, wie etwa Antimon, Aluminium, Mangan, Nickel, Zink, Blei, Eisen, Magnesium, Calcium und Germanium, oder eine Verbindung, die solch ein Metall enthält. Wenn dieser andere Katalysator alleine verwendet wird, werden die zuvor genannte Zinnverbindung und Titanverbindung für die Tonerherstellung durch deren Zugabe und Mischung nach der Herstellung des amorphen Polyesters verwendet.

**[0043]** Hierbei werden, um die durch die Zinnverbindung und die Titanverbindung vermittelten Vernetzungsreaktionen effektiv auszudrücken, die Zinnverbindung und die Titanverbindung bevorzugt bei zumindest 0,01 Massenteilen und nicht mehr als 2 Massenteilen pro 100 Massenteilen des amorphen Polyesters zugegeben. Überdies ist, im Hinblick auf das Ermöglichen eines zuverlässigeren Ausdrückens der Effekte der vorliegenden Erfindung, die Zugabe von zumindest der 5-fachen Menge auf der Massenteilbasis bezüglich der Massenteile des „anderen Katalysators“, der für die amorphe Polyesterherstellung verwendet wird, bevorzugt.

**[0044]** Unter dem Gesichtspunkt der Ladestabilität ist der Säurewert des amorphen Polyesters bevorzugt zumindest 1 mg KOH/g und nicht mehr als 40 mg KOH/g und ist stärker bevorzugt zumindest 1 mg KOH/g und nicht mehr als 15 mg KOH/g.

**[0045]** Der amorphe Polyester umfasst charakteristischerweise einen amorphen Polyester 1, dessen gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $Mw_1$ , wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen,  $Mw_1 < 7000$  ist.

**[0046]** Dadurch, dass das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $Mw_1$  des amorphen Polyesters 1 durch GPC Messung  $Mw_1 < 7000$  ist, weist der Toner dann eine scharfe Schmelzeigenschaft auf und ein Toner mit einer exzellenten Niedrigtemperaturfixierbarkeit wird bereitgestellt. Überdies wird durch den Gehalt einer Komponente mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht, die ein Molekulargewicht von nicht mehr als 2000 aufweist, das Molekulargewicht durch die Reaktion mit und das Vernetzen durch die Zinnverbindung und Titanverbindung erhöht und ein Toner kann bereitgestellt werden, der einen exzellenten Heiß-Offset-Widerstand und einen exzellenten Fixierumlaufwiderstand aufweist. Die Niedrigtemperaturfixierbarkeit nimmt ab und die Koexistenz zwischen dem Heiß-Offset-Widerstand und dem Fixierumlaufwiderstand wird stark beeinträchtigt, wenn  $Mw_1$  zumindest 7000 ist.

**[0047]** Zusätzlich ist  $Mw_1$  unter dem Gesichtspunkt der Tonerspeicherbarkeit zumindest 3000. Ein stärker bevorzugter Bereich von  $Mw_1$  ist  $3500 < Mw_1 < 6500$ .  $Mw_1$  kann zum Beispiel durch die Mengen an Alkoholkomponente und Säurekomponente, die während der Produktion eingeführt werden, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit gesteuert werden.

**[0048]** Die Glasübergangstemperatur des amorphen Polyesters 1 ist unter Berücksichtigung des Gesichtspunkts der Koexistenz der Tonerspeicherbarkeit mit der Niedrigtemperaturfixierbarkeit bevorzugt zumindest  $40^\circ\text{C}$  und nicht mehr als  $65^\circ\text{C}$  und ist stärker bevorzugt zumindest  $50^\circ\text{C}$  und nicht mehr als  $60^\circ\text{C}$ .

**[0049]** Der Erweichungspunkt des amorphen Polyesters 1 ist unter Berücksichtigung des Gesichtspunkts der Koexistenz der Tonerspeicherbarkeit mit der Niedrigtemperaturfixierbarkeit bevorzugt zumindest  $75^\circ\text{C}$  und nicht mehr als  $120^\circ\text{C}$ .

**[0050]** Der amorphe Polyester, der in dem Toner der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann einen amorphen Polyester 2 zusätzlich zu dem amorphen Polyester 1 enthalten.

**[0051]** Der Heiß-Offset-Widerstand und der Fixierumlaufwiderstand werden weiter verbessert, wenn das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $Mw_2$  des amorphen Polyesters 2, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen,  $Mw_2 < 7000$  ist, und dies ist daher bevorzugt. Ein stärker bevorzugter Bereich für  $Mw_2$  ist  $3500 < Mw_2 < 6500$ .  $Mw_2$  kann zum Beispiel durch die Mengen an Alkoholkomponente und Säurekomponente, die während der Produktion zugeführt werden, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit gesteuert werden.

**[0052]** Die amorphen Polyester 1 und 2 enthalten bevorzugt zumindest eine Auswahl aus Zinnverbindungen und Titanverbindungen. Zum Beispiel enthält der amorphe Polyester 1 bevorzugt eine Titanverbindung und der amorphe Polyester 2 enthält eine Zinnverbindung.

**[0053]** Der amorphe Polyester, der in dem Toner der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann zusätzlichen amorphen Polyester neben dem amorphen Polyester 1 und dem amorphen Polyester 2 enthalten.

**[0054]** Der Anteil des amorphen Polyesters 1, welcher ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $Mw$  durch GPC von weniger als 7000 aufweist, ist bevorzugt zumindest 50 Massenteile pro 100 Massenteilen des gesamten amorphen Polyesters, weil dies eine große Menge an Niedermolekulargewichtskomponente in dem amorphen Polyester bereitstellt und die Vernetzungsreaktion weiter voranschreitet.

(Anderes Bindemittelharz)

**[0055]** Der Toner der vorliegenden Erfindung enthält amorphen Polyester als das Bindemittelharz. Mit dem Ziel des Verbesserns der Dispergierbarkeit des Pigments und des Verbesserns der Ladestabilität des Toners und dessen Blockierwiderstands, kann auch ein wie nachfolgend beschriebenes „anderes Harz“ zugegeben werden, zusätzlich zu dem zuvor genannten amorphen Polyester, in einer Menge, die die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

**[0056]** Die folgenden Harze von diesem „anderen Harz“ sind beispielsweise: Homopolymere von Styrol und deren Derivate, wie etwa Polystyrol, Poly-p-chlorstyrol und Polyvinyltoluol; Styrol-Copolymere, wie etwa Styrol-p-Chlorstyrol-Copolymer, Styrol-Vinyltoluol-Copolymer, Styrol-Vinylnaphthalen-Copolymer, Styrol-Acrylatester-Copolymer, Styrol-Methacrylatester-Copolymer, Styrol-Methyl- $\alpha$ -chloromethacrylat-Copolymer, Styrol-Acrylonitril-Copolymer, Styrol-Vinylmethylether-Copolymer, Styrol-Vinylethylether-Copolymer, Styrol-Vinylmethylketon-Copolymer und Styrol-Acrylonitril-Inden-Copolymer; sowie Polyvinylchlorid, Phenolharze, natürliches Harz-modifizierte Phenolharze, natürliches Harz-modifizierte Maleinsäureharze, Acrylharze, Methacrylharze, Polyvinylacetatharze, Siliconharze, Polyesterharze, Polyurethan, Polyamidharze, Furanharze, Epoxidharze, Xylolharze, Polyvinylbutyral, Terpenharze, Coumaron-Indolharze und Petroleumharze.

(Färbemittel)

**[0057]** Ein Färbemittel kann in dem Toner der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Dieses Färbemittel kann beispielsweise das Folgende sein.

**[0058]** Das Schwarzfärbemittel kann beispielsweise Carbon Black sein und Schwarzfärbemittel, die durch Mischen unter Verwendung eines Gelbfärbemittels, eines Magentafärbemittels und eines Cyanfärbemittels bereitgestellt werden, um eine schwarze Farbe zu erzielen. Während ein Pigment alleine für das Färbemittel verwendet werden kann, ist das Verbessern der Brillanz durch die simultane Verwendung eines Farbstoffs und eines Pigments unter dem Gesichtspunkt der Bildqualität des Vollfarbbildes stärker bevorzugt.

**[0059]** Pigmente für Magentatoner können beispielsweise die Folgenden sein: C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57:1, 58, 60, 63, 64, 68, 81:1, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 146, 147, 150, 163, 184, 202, 206, 207, 209, 238, 269 und 282; C. I. Pigment Violet 19; und C. I. Vat Red 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29 und 35.

**[0060]** Farbstoffe für Magentatoner können beispielsweise die Folgenden sein: Öllösliche Farbstoffe, wie etwa C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109 und 121, C. I. Disperse Red 9, C. I. Solvent Violet 8, 13, 14, 21 und 27, und C. I. Disperse Violet 1; und Basic-Farbstoffe, wie etwa C. I. Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39 und 40 und C. I. Basic Violet 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27 und 28.

**[0061]** Pigmente für Cyantoner können beispielsweise die Folgenden sein: C. I. Pigment Blue 2, 3, 15:2, 15:3, 15:4, 16 und 17; C. I. Vat Blue 6; C. I. Acid Blue 45; und Kupferphthalocyaninpigmente mit zumindest 1 und nicht mehr als 5 Phthalimidomethylgruppen, die an dem Phthalocyaningerüst substituiert sind.

**[0062]** C. I. Solvent Blue 70 ist ein Beispiel eines Farbstoffs für Cyantoner.

**[0063]** Pigmente für Gelbtoner können beispielsweise die Folgenden sein: C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 151, 154, 155, 168, 174, 175, 176, 180, 181 und 185; und C. I. Vat Yellow 1, 3 und 20.

**[0064]** C. I. Solvent Yellow 162 ist ein Beispiel eines Farbstoffs für Gelbtoner.

**[0065]** Der Gehalt des Färbemittels ist bevorzugt zumindest 0,1 Massenteile und nicht mehr als 30 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes. Das Bindemittelharz bezeichnet hierbei die Summe aus dem amorphen Polyester und den zuvor genannten „anderen Harzen“.

(Wachs)

**[0066]** Ein Wachs kann in dem Toner der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Dieses Wachs kann beispielsweise das Folgende sein: Kohlenwasserstoffwachse, wie etwa Niedermolekulargewichtspolyethylen, Niedermolekulargewichtspolypropylen, Alkylencopolymere, mikrokristallines Wachs, Paraffinwachs und Fischer-Tropsch Wachse; Oxide von Kohlenwasserstoffwachsen, wie etwa oxidiertes Polyethylenwachs und deren Blockcopolymere; Wachse, in welchen die Hauptkomponente Fettsäureester ist, wie etwa Carnaubawachs; und Wachse, die durch teilweise oder vollständige Entsäuerung von Fettsäureestern bereitgestellt werden, wie etwa entsäuertem Carnaubawachs.

**[0067]** Zusätzliche Beispiele sind wie folgt: gesättigte geradkettige Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure und Montansäure; ungesättigte Fettsäuren, wie etwa Brassicasäure, Eleostearinsäure und Parinarin-



säure; gesättigte Alkohole, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkohole, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Cerylalkohol und Melissylalkohol; mehrwertige Alkohole, wie etwa Sorbitol; Ester zwischen Fettsäuren, wie etwa Palmitinsäure, Stearinsäure, Beheninsäure und Montansäure, und Alkoholen, wie etwa Stearylalkohol, Aralkylalkohole, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Cerylalkohol und Melissylalkohol; Fettsäureamide, wie etwa Linoleamid, Oleamid und Lauramid; gesättigte Fettsäurebisamide, wie etwa Methylenbisstearamid, Ethylenbisacramid, Ethylenbislauramid und Hexamethylenbisstearamid; ungesättigte Fettsäureamide, wie etwa Ethylenbisoleamid, Hexamethylenbisoleamid, N,N'-Dioleyladipamid und N,N'-Dioleylsebacamid; aromatische Bisamide, wie etwa m-Xylolbisstearamid und N,N'-Distearylisophthalamid; Fettsäuremetallsalze (gewöhnlich bekannt als Metallseifen), wie etwa Calciumstearat, Calciumlaurat, Zinkstearat und Magnesiumstearat; Wachse, die durch Pfropfen eines aliphatischen Kohlenwasserstoffwachses unter Verwendung eines vinylichen Monomers, wie etwa Styrol oder Acrylsäure, bereitgestellt werden; Partialester zwischen einem mehrwertigen Alkohol und einer Fettsäure, wie etwa Behenmonoglycerid; und Hydroxygruppe-enthaltende Methylesterverbindungen, die durch das Hydrieren von Pflanzenölen erhalten werden.

**[0068]** Unter diesen Wachsen sind unter dem Gesichtspunkt des zusätzlichen Verbesserns des Heiß-Offset Widerstands Kohlenwasserstoffwachse, wie etwa Paraffinwachse und Fischer-Tropsch Wachse, und Fettsäureesterwachse, wie etwa Carnaubawachs bevorzugt. Unter dem Gesichtspunkt des weiteren Verbesserns des Heiß-Offset Widerstands sind in der vorliegenden Erfindung Kohlenwasserstoffwachse stärker bevorzugt und Fischer-Tropsch Wachse sind noch stärker bevorzugt.

**[0069]** Der Wachsgehalt ist bevorzugt zumindest 1 Massenteil und nicht mehr als 20 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes.

**[0070]** Die Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks des Wachses in einer endothermischen Kurve, gemessen während des Anstiegs beim Messen mit einem dynamischen Differenzkalorimeter (DSC) ist bevorzugt zumindest 45°C und nicht mehr als 140°C und ist stärker bevorzugt zumindest 70°C und nicht mehr als 105°C. Die Tonspeicherbarkeit kann mit dem Heiß-Offset-Widerstand koexistieren, wenn die Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks des Wachses in dem angezeigten Bereich ist, was daher bevorzugt ist.

#### (Ladungssteuerungsmittel)

**[0071]** Ein Ladungssteuerungsmittel kann, falls notwendig, auch in den Toner der vorliegenden Erfindung inkorporiert werden. Während ein bekanntes Ladungssteuerungsmittel als das Ladungssteuerungsmittel verwendet werden kann, das im Toner inkorporiert wird, ist es besonders bevorzugt eine Metallverbindung einer aromatischen Carboxylsäure, die farblos ist, eine rasche Ladegeschwindigkeit des Toners unterstützt und eine bestimmte Ladequantität stabil beibehält.

**[0072]** Negativ-Ladungssteuerungsmittel können beispielsweise sein Metallsalicylatverbindungen, Metallnaphthoatverbindungen, Metaldicarboxylatverbindungen, polymere Verbindungen mit Sulfonsäure oder Carboxylsäure in einer Seitenkettenposition, polymere Verbindungen mit Sulfonatsalz oder Sulfonatester in einer Seitenkettenposition, polymere Verbindungen mit Carboxylatsalz oder Carboxylatester in einer Seitenkettenposition, Borverbindungen, Harnstoffverbindungen, Siliciumverbindungen und Calixaren. Positiv-Ladungssteuerungsmittel können beispielsweise sein quaternäre Ammoniumsalze, polymere Verbindungen mit einem quaternären Ammoniumsalz in einer Seitenkettenposition, Guanidinverbindungen und Imidazolverbindungen. Das Ladungssteuerungsmittel kann zu den Tonerteilchen intern zugegeben oder extern zugegeben werden. Die Zugabemenge des Ladungssteuerungsmittels ist bevorzugt 0,2 Massenteile und nicht mehr als 10 Massenteile pro 100 Massenteilen des Bindemittelharzes.

#### (Anorganisches Feinpulver)

**[0073]** Ein zusätzliches anorganisches Feinpulver kann, falls notwendig, im Toner der vorliegenden Erfindung enthalten sein. Das anorganische Feinpulver kann intern zu dem Tonerteilchen zugegeben werden oder kann mit dem Tonerteilchen als ein externes Additiv gemischt werden. Anorganische Feinpulver, wie etwa die von Silica, Titanoxid und Aluminiumoxid sind als die externen Additive bevorzugt. Das anorganische Feinpulver ist bevorzugt unter Verwendung eines Hydrophobierungsmittels, wie etwa einer Silanverbindung, Siliconöl oder einer Mischung davon, hydrophobiert.

**[0074]** Ein anorganisches Feinpulver mit einer spezifischen Oberfläche von zumindest 50 m<sup>2</sup>/g und nicht mehr als 400 m<sup>2</sup>/g ist als ein externes Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit bevorzugt, während ein anorganisches Feinpulver mit einer spezifischen Oberfläche von zumindest 10 m<sup>2</sup>/g und nicht mehr als 50m<sup>2</sup>/g zum

Stabilisieren der Haltbarkeit bevorzugt ist. Kombinationen von anorganischen Feinpulvern mit spezifischen Oberflächen in den angegebenen Bereichen können verwendet werden, um die Fließfähigkeit mit der Stabilisierung der Haltbarkeit in Einklang zu bringen.

**[0075]** Das externe Additiv wird bevorzugt bei zumindest 0,1 Massenteilen und nicht mehr als 10,0 Massenteilen pro 100 Massenteilen des Tonerteilchens verwendet. Das Mischen des Tonerteilchens mit einem externen Additiv kann einen bekannten Mischer verwenden, wie etwa einen Henschel Mischer.

#### <Entwickler>

**[0076]** Der Toner der vorliegenden Erfindung kann als ein Ein-Komponenten-Entwickler verwendet werden, aber die Verwendung vermischt mit einem magnetischen Träger als ein Zwei-Komponenten-Entwickler ist bevorzugt, um zusätzliche Verbesserungen in der Punktreproduzierbarkeit hervorzubringen und auch unter dem Gesichtspunkt des Erhaltens eines stabilen Bildes auf einer Langzeitbasis.

**[0077]** Ein generell bekannter magnetischer Träger kann verwendet werden, zum Beispiel Oberflächen-oxidiertes Eisenpulver und nicht-oxidiertes Eisenpulver; Metallteilchen, wie etwa die von Eisen, Lithium, Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Zink, Cobalt, Mangan, Chrom und Seltenerden und deren Legierungsteilchen und Oxidteilchen; magnetische Körper, wie etwa Ferrit; und magnetische Körper-dispergierte Harzträger (bekannt als Harzträger), welche einen magnetischen Körper und ein Bindemittelharz enthalten, das diesen magnetischen Körper in einem dispergierten Zustand beibehält.

**[0078]** Wenn der Toner der vorliegenden Erfindung gemischt mit einem magnetischen Träger als ein Zwei-Komponenten-Entwickler verwendet wird, werden sehr gute Effekte erhalten, wenn das Trägermischungsverhältnis hierbei, ausgedrückt als die Tonerkonzentration in dem Zwei-Komponenten-Entwickler, bevorzugt zumindest 2 Massen-% und nicht mehr als 15 Massen-% und stärker bevorzugt zumindest 4 Massen-% und nicht mehr als 13 Massen-% ist.

#### <Herstellungsverfahren>

**[0079]** Bekannte Verfahren können als das Verfahren zum Herstellen des Tonerteilchens verwendet werden, z.B. Trockenverfahren, wie etwa Pulverisierungsverfahren, und Nassverfahren, wie etwa Emulsions-Aggregations-Verfahren und Lösungs-Suspensions-Verfahren.

**[0080]** Unabhängig von dem Verfahren werden bevorzugt die Zinnverbindung und Titanverbindung, die im amorphen Polyester enthalten sind, und die Niedermolekulargewichtskomponente in dem amorphen Polyester gemischt und ein Schritt wird ausgeführt, in welchem der amorphe Polyester 1 erwärmt wird. In diesem Erwärmungsschritt wird das Erwärmen bevorzugt ausgeführt bis zumindest der Glasübergangstemperatur des amorphen Polyesters 1 und stärker bevorzugt bis zu einer Temperatur, die zumindest der Erweichungspunkt des amorphen Polyesters 1 ist. Dadurch können die Vernetzungsreaktionen der Niedermolekulargewichtskomponente, der Zinnverbindung und der Titanverbindung in dem amorphen Polyester 1 effizient entwickelt werden und die Effekte der vorliegenden Erfindung können dann zuverlässiger ausgedrückt werden.

**[0081]** In dem Fall des Pulverisierungsverfahrens kann dies in dem Schritt des Schmelzknetens des amorphen Polyesters realisiert werden.

**[0082]** In dem Fall des Emulsions-Aggregations-Verfahrens kann dies in dem Schritt des Anfertigens einer Dispersion von Feinteilchen, die den amorphen Polyester enthalten, oder in dem Schritt des Erwärmens und Schmelzens der Aggregatteilchen realisiert werden.

**[0083]** In dem Fall der Lösungs-Suspensions-Verfahren kann dies in dem Schritt des Anfertigens einer Dispersion der Tonermaterialien, die den amorphen Polyester enthalten, realisiert werden.

**[0084]** Unter diesen ist es in einem Pulverisationsverfahren, das einen Schritt des Schmelzknetens des amorphen Polyesters enthält, leicht, eine hohe Scherkraft anzuwenden, während hohe Temperaturen angewandt werden. Dies erleichtert eine extensivere Entwicklung der Zinnverbindungs- und Titanverbindungsvermittelten Vernetzungsreaktionen der Niedermolekulargewichtskomponente des amorphen Polyesters und erleichtert dadurch weitere Verbesserungen im Heiß-Offset-Widerstand und Fixierumlaufwiderstand und ist daher besonders bevorzugt.

**[0085]** Ein Beispiel eines Tonerherstellungsverfahrens unter Verwendung eines Pulverisierungsverfahrens wird im Folgenden beschrieben.

**[0086]** In einem Startmaterial-Mischschritt werden die Materialien, die die Tonerteilchen konstituieren, zum Beispiel der amorphe Polyester und optional andere Komponenten, wie etwa andere Harze, Wachs, Färbemittel und Ladungssteuerungsmittel, in bestimmten Mengen eingewogen und werden vermengt und gemischt. Der Mischapparat kann beispielsweise der Doppelkonus-Mischer, V-Mischer, Walzenmischer, Supermischer, Henschel-Mischer, Nauta-Mischer und Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) sein.

**[0087]** Die gemischten Materialien werden dann schmelzgeknetet, um das Wachs und so weiter in dem amorphen Polyester zu dispergieren. Die Knetauslasstemperatur kann, wie geeignet, in Abhängigkeit von dem verwendeten amorphen Polyester eingestellt werden, aber gewöhnlich ist 100°C bis 180°C bevorzugt. Ein Chargen-Kneter, z.B. ein Druck-Kneter und Banbury-Mischer, oder ein kontinuierlicher Kneter können in diesem Schmelzknetschritt verwendet werden, und ein Einzelschneckenextruder und Doppelschneckenextruder sind Mainstream, weil sie den Vorteil des Ermöglichens einer kontinuierlichen Produktion bereitstellen.

**[0088]** Beispiele hierbei sind der KTK Doppelschnecken-Extruder (Kobe Steel, Ltd.), TEM Doppelschnecken-Extruder (Toshiba Machine Co., Ltd.), PCM Kneter (Ikegai Corp), Doppelschnecken-Extruder (KCK), Co-Kneter (Buss AG) und Kneadex (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.). Zusätzlich kann die durch Schmelzkneten bereitgestellte Harzzusammensetzung unter Verwendung von z.B. einer Zweiwalzenmühle ausgewalzt werden und kann in einem Kühlschritt unter Verwendung von z.B. Wasser gekühlt werden.

**[0089]** Die gekühlte Harzzusammensetzung wird dann zu dem gewünschten Teilchendurchmesser in einem Pulverisierungsschritt pulverisiert. In dem Pulverisierungsschritt kann eine grobe Pulverisierung unter Verwendung eines Mahlwerks, z.B. eines Crushers, einer Hammermühle oder Federmühle, ausgeführt werden, gefolgt durch eine feine Pulverisierung unter Verwendung eines Pulverisators, wie etwa Krypton System (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), Super Rotor (Nisshin Engineering Inc.) oder Turbo Mill (Freund-Turbo Corporation) oder unter Verwendung eines Luftstrahlsystems.

**[0090]** Ein klassiertes Produkt (Tonerteilchen) wird anschließend wie gewünscht durch Ausführen einer Klassierung unter Verwendung eines Siebapparats oder eines Klassierers erhalten, z.B. einem internen Klassiersystem, wie etwa Elbow Jet (Nittetsu Mining Co., Ltd.), oder einem zentrifugalen Klassiersystem, wie etwa Turboplex (Hosokawa Micron Corporation), TSP Separator (Hosokawa Micron Corporation) oder Faculty (Hosokawa Micron Corporation). Unter den vorhergehenden kann Faculty (Hosokawa Micron Corporation) eine Sphärisierungsbehandlung des Tonerteilchens gleichzeitig mit der Klassierung ausführen und ist daher unter dem Gesichtspunkt des Verbesserns der Transfereffizienz bevorzugt.

**[0091]** Nach dem Pulverisieren kann das Tonerteilchen, falls notwendig, einer Oberflächenbehandlung unterworfen werden, wie etwa eine Sphärisierungsbehandlung, unter Verwendung von Hybridization System (Nara Machinery Co., Ltd.), Mechanofusion System (Hosokawa Micron Corporation), Faculty (Hosokawa Micron Corporation) oder Meteo Rainbow MR-Typ (Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.).

**[0092]** Die mittlere Zirkularität des Toners ist unter dem Gesichtspunkt des Aufweisens einer Reinigungsleistung in Koexistenz mit einer verbesserten Transferierbarkeit bevorzugt zumindest 0,930 und nicht mehr als 0,985. Wenn der Toner durch ein Pulverisierungsverfahren hergestellt wird, wird bevorzugt eine Oberflächenbehandlung, z.B. eine Sphärisierungsbehandlung oder Wärmebehandlung, auf das Tonerteilchen ausgeführt, um einen Toner mit der angezeigten mittleren Zirkularität herzustellen.

**[0093]** Falls notwendig, kann die Oberfläche des Tonerteilchens zusätzlich einer externen Additionsbehandlung mit einem externen Additiv unterworfen werden. Das Verfahren zum Ausführen der externen Additionsbehandlung mit dem externen Additiv kann beispielsweise sein ein Vermischen einer bestimmten Menge von irgendeinem von verschiedenen bekannten externen Additiven mit dem klassierten Toner, und Rühren und Mischen unter Verwendung eines Mischapparats als das externe Additionsgerät, wie etwa ein Doppelkonus-Mischer, V-Mischer, Walzenmischer, Supermischer, Henschel-Mischer, Nauta-Mischer und Mechano Hybrid (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) oder Nobilta (Hosokawa Micron Corporation).

**[0094]** Die Verfahren, die zum Messen der verschiedenen Eigenschaften des Toners und der Startmaterialien verwendet werden, werden im Folgenden beschrieben.

<Sn/Ti Abundanzverhältnis durch Röntgenfluoreszenzanalyse von dem Sn und Ti, die in dem amorphen Polyester vorhanden sind>

**[0095]** Das Sn/Ti Abundanzverhältnis für das Sn und Ti wird durch Röntgenfluoreszenz bestimmt. Die Röntgenfluoreszenz wird basierend auf JIS K 0119-1969 gemessen und ist spezifisch gemäß dem Folgenden.

**[0096]** Das Folgende wird als die Messinstrumentation verwendet: ein „Axios“ (PANalytical B.V.) Wellenlängen-dispersiver Röntgenfluoreszenzanalysator und die „SuperQ ver. 4.0F“ (PANalytical B.V.)-bestimmungsgemäß mitgelieferte Software zum Einstellen der Messbedingungen und Analysieren der Messdaten. Rh wird für die Anode der Röntgenröhre verwendet; ein Vakuum wird für die Messatmosphäre verwendet; 27 mm wird für den Messdurchmesser verwendet (Collimatormaskendurchmesser); und 10 Sekunden wird für die Messzeit verwendet. Ein bekannter Detektor, z.B. ein Proportionalzähler (PC) und ein Szintillationszähler (SC), können für den Detektor verwendet werden.

**[0097]** 4 g der Probe wird in den bestimmungsgemäßen Aluminiumpressring eingeführt und geglättet und in ein Pellet mit der Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 39 mm durch Kompression für 60 Sekunden bei 20 MPa unter Verwendung eines „BRE-32“ Tablettenkompressionsformgeräts (Maekawa Testing Machine Mfg. Co., Ltd.) geformt, um ein Pellet herzustellen, das als die Messprobe verwendet wird.

**[0098]** Proben zum Konstruieren der Kalibrationskurven werden zunächst angefertigt. Eine bekannte Menge an Zinnoxid wird zugegeben und mit 100 Massenteilen eines Styrolpulvers gemischt, das weder das Element Zinn noch das Element Titan enthält, gefolgt durch Anfertigen des Pellets für das Element Zinn. In ähnlicher Weise wird eine bekannte Menge an Titanoxid zugegeben und mit 100 Massenteilen eines Styrolpulvers gemischt, das weder das Element Zinn noch das Element Titan enthält, gefolgt durch das Anfertigen des Messpellets für die Messung des Elements Titan.

**[0099]** Jedes der angefertigten Pellets wird mit dem Röntgenfluoreszenzanalysators gemessen und Kalibrationskurven werden für Zinn und Titan von den Peakintensitäten konstruiert, die durch die individuellen Proben für Zinnoxid oder Titanoxid in dem Styrolpulver erhalten sind.

**[0100]** Eine Probe des amorphen Polyesters, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird dann mit dem Röntgenfluoreszenzanalysator gemessen und der Zinngehalt und der Titangehalt werden durch das Vergleichen der erhaltenen Peakintensitäten mit den Kalibrationskurven bestimmt und die resultierenden Werte werden verwendet, um das Sn/Ti Abundanzverhältnis für Sn und Ti zu bestimmen.

**[0101]** Wenn eine Mehrzahl an amorphen Polyestern verwendet wird, werden der Zinngehalt und der Titangehalt für jeden verwendeten amorphen Polyester bestimmt und Sn/Ti des amorphen Polyesters wird von den Gehaltsanteilen der Mehrzahl an amorphen Polyestern berechnet.

<Verfahren zum Messung des gewichtsgemittelten Molekulargewichts (Mw) durch GPC>

**[0102]** Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht (Mw) wird wie folgt unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen.

**[0103]** Zunächst wird die Probe (Harz) in Tetrahydrofuran (THF) über 24 Stunden bei Raumtemperatur gelöst. Die erhaltene Lösung wird durch einen „Sample Pretreatment Cartridge“ lösungsmittelbeständigen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm (Tosoh Corporation) filtriert, um eine Probenlösung zu erhalten. Die Probenlösung wird eingestellt, sodass eine Konzentration einer THF-löslichen Komponente ungefähr 0,8 Massen-% ist. Die Messung wird unter den folgenden Bedingungen unter Verwendung dieser Probenlösung ausgeführt.

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

Säulen: 7-Säulenzug von Shodex KF-801, 802, 803, 804, 805, 806 und 807 (Showa Denko Kabushiki Kaisha)

Eluent: Tetrahydrofuran (THF)

Strömungsrate: 1,0 mL/Minute

Ofentemperatur: 40,0°C

Probeninjektionsmenge: 0,10 mL

**[0104]** Eine Molekulargewichtskalibrationskurve, erstellt unter Verwendung von Polystyrolharz-Standards (zum Beispiel Produktname "TSK Standard Polystyrene F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10,

F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000 und A-500", Tosoh Corporation) wird verwendet, um das Molekulargewicht der Probe zu bestimmen.

#### <Verfahren zum Messen des Erweichungspunktes der Harze>

**[0105]** Der Erweichungspunkt der Harze wird gemäß der Betriebsanleitung, die mit dem Instrument bereitgestellt wird, unter Verwendung eines "Flowtester CFT-500D Flow Property Evaluation Instrument" (Shimadzu Corporation), welches ein Konstant-Last Extrusions-Typ Kapillar-Rheometer ist, gemessen. Mit diesem Gerät, während eine konstante Last durch einen Kolben von oberhalb der Messprobe angewandt wird, wird die in einen Zylinder gefüllte Messprobe erwärmt und geschmolzen, und die geschmolzene Messprobe wird von einer Düse am Boden des Zylinders extrudiert; eine Strömungskurve, die das Verhältnis zwischen dem Kolbenhub und der Temperatur zeigt, wird davon erhalten.

**[0106]** „Melting temperature by the 1/2 method“, wie in der mit dem angezeigten Gerät beigelegten Betriebsanleitung beschrieben, wird in der vorliegenden Erfindung als der Erweichungspunkt verwendet. Die Schmelztemperatur bei dem 1/2-Verfahren wird wie folgt bestimmt. Zunächst wird der Wert von  $X$  – d.h. 1/2 des Unterschieds zwischen  $S_{max}$ , welches der Kolbenhub bei der Vervollständigung des Ausflusses ist, und  $S_{min}$ , welches der Kolbenhub zu Beginn des Ausflusses ist – wird bestimmt ( $X = (S_{max} - S_{min})/2$ ). Die Temperatur der Strömungskurve, wenn der Kolbenhub in der Strömungskurve „ $S_{min} + X$ “ erreicht, ist die Schmelztemperatur durch das 1/2-Verfahren.

**[0107]** Die verwendete Messprobe wird durch Unterziehen von ungefähr 1,0 g des Harzes einem Kompressionsformen für ungefähr 60 Sekunden bei ungefähr 10 MPa in einer 25°C Umgebung unter Verwendung eines Tablettenkompressionsformgeräts (z.B. NT-100H, NPa System Co., Ltd.) angefertigt, um eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von ungefähr 8 mm bereitzustellen.

**[0108]** Die Messbedingungen mit dem CFT-500D sind wie folgt.

Testmodus: Temperaturanstiegsverfahren  
 Starttemperatur: 50°C  
 Gesättigte Temperatur: 200°C  
 Messintervall: 1,0°C  
 Anstiegsrate: 4,0°C/Minute  
 Kolbenquerschnittsfläche: 1,000 cm<sup>2</sup>  
 Testlast (Kolbenlast): 10,0 kgf (0,9807 MPa)  
 Vorwärmzeit: 300 Sekunden  
 Durchmesser der Düsenöffnung: 1,0 mm  
 Düsenlänge: 1,0 mm

#### <Verfahren zum Messen des Säurewerts der Harze>

**[0109]** Der Säurewert des Polyesterharzes wird durch das folgende Verfahren gemessen. Der Säurewert ist die Anzahl an Milligramm von Kaliumhydroxid, das zum Neutralisieren der Säure benötigt wird, die in 1 g einer Probe enthalten ist. Die Säurewerte des Polyesterharzes wird gemäß JIS K 0070-1992 gemessen. Spezifisch wird er gemäß der folgenden Prozedur gemessen.

##### (1) Anfertigung von Reagenz

**[0110]** Eine Phenolphthaleinlösung wird durch Lösen von 1,0 g Phenolphthalein in 90 ml Ethylalkohol (95 Volumen-%) und Einstellen auf 100 mL durch Zugabe von Ionenaustauschwasser erhalten. 7 g hochreines Kaliumhydroxid werden in 5 mL entionisiertem Wasser gelöst und durch Zugabe von Ethylalkohol (95 Volumen-%) auf 1 L gebracht. Dies wird in einen alkalibeständigen Behälter eingeführt, wobei Kontakt mit z.B. Kohlenstoffdioxid vermieden wird, und für 3 Tage stehengelassen. Danach wird die Mischung filtriert, um eine Kaliumhydroxidlösung zu erhalten. Die erhaltene Kaliumhydroxidlösung wird in einem alkalibeständigen Behälter gelagert. Der Faktor dieser Kaliumhydroxidlösung wird von der Menge der Kaliumhydroxidlösung bestimmt, die zur Neutralisation benötigt wird, wenn 25 mL einer 0,1 mol/L Salzsäurelösung in einen Erlenmeyerkolben eingeführt wird, einige Tropfen der Phenolphthaleinlösung zugegeben werden und Titration unter Verwendung der Kaliumhydroxidlösung ausgeführt wird. Die verwendete 0,1 mol/L Salzsäurelösung wird gemäß JIS K 8001-1998 angefertigt.

## (2) Prozedur

## (A) Haupttest

**[0111]** 2,0 g einer Probe des pulverisierten Polyesterharzes werden exakt in einen 200 mL Erlenmeyerkolben eingewogen und 100 mL einer Toluol:Ethanol (2:1) gemischten Lösung werden zugegeben und ein Lösen wird über 5 Stunden ausgeführt. Einige Tropfen der zuvor genannten Phenolphthaleinlösung werden als ein Indikator zugegeben und Titration wird unter Verwendung der zuvor genannten Kaliumhydroxidlösung ausgeführt. Der Titrationsendpunkt ist gegeben, wenn die schwachpinke Farbe des Indikators für 30 Sekunden beständig ist.

## (B) Blindtest

**[0112]** Die gleiche Titration wie die obige Prozedur wird ausgeführt, aber ohne die Verwendung der Probe (d.h. nur mit der Toluol:Ethanol (2:1) gemischten Lösung).

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

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

**[0113]** Hierbei, A: Säurewert (mg/KOH/g); B: Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Blindtest; C: Zugabemenge (mL) der Kaliumhydroxidlösung in dem Haupttest; f: Faktor der Kaliumhydroxidlösung; und S: Probe (g).

<Verfahren zum Messen der Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) der Harze>

**[0114]** Die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) der Harze wird basierend auf ASTM D 3418-82 unter Verwendung eines „Q1000“ dynamischen Differenzkalorimeters (TA Instruments) gemessen. Die Temperaturkorrektur in der Instrumentendetektionssektion wird unter Verwendung der Schmelzpunkte von Indium und Zink ausgeführt und die Wärmemenge wird unter Verwendung der Schmelzwärme von Indium korrigiert.

**[0115]** Spezifisch werden ungefähr 5 mg des Harzes exakt eingewogen und in einen Aluminiumtiegel eingeführt, und unter Verwendung eines leeren Aluminiumtiegels als Referenz, wird die Messung bei einer Anstiegsrate von 10°C/Minute in dem Messtemperaturbereich von 30°C bis 200°C ausgeführt. Die Messung wird ausgeführt durch initiales Erhöhen der Temperatur des Harzes auf 200°C, Halten für 10 Minuten, dann Kühlen auf 30°C und anschließendes Wiedererwärmen. Die Veränderung in der spezifischen Wärme in dem Temperaturbereich von 35°C bis 100°C in diesem zweiten Erwärmungsschritt wird erhalten. Hierbei wird als die Glasübergangstemperatur (°C) des Harzes der Punkt bei dem Schnittpunkt zwischen der dynamischen Wärmekurve und der Linie für den Mittelpunkt der Basislinien für vor und nach dem Erscheinen der Veränderung in der spezifischen Wärme genommen.

## &lt;Verfahren zum Messen der Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks der Wachse&gt;

**[0116]** Die Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks der Wachse wird basierend auf ASTM D 3418-82 unter Verwendung eines „Q1000“ dynamischen Differenzkalorimeters (TA Instruments) gemessen. Die Temperaturkorrektur in der Instrumentendetektionssektion wird unter Verwendung der Schmelzpunkte von Indium und Zink ausgeführt und die Wärmemenge wird unter Verwendung der Schmelzwärme von Indium korrigiert.

**[0117]** Spezifisch werden ungefähr 10 mg des Wachses exakt eingewogen und in einen Aluminiumtiegel eingeführt, und unter Verwendung eines leeren Aluminiumtiegels als Referenz, wird die Messung bei einer Anstiegsrate von 10°C/Minute in dem Messtemperaturbereich von 30°C bis 200°C ausgeführt. Die Messung wird ausgeführt durch initiales Erhöhen der Temperatur des Wachses auf 200°C, Halten für 10 Minuten, dann Kühlen auf 30°C und anschließendes Wiedererwärmen. Als die Peaktemperatur des maximalen endothermen Peaks des Wachses wird die Temperatur genommen, die in der DCS Kurve in dem 30°C bis 100°C Temperaturbereich in diesem zweiten Erwärmungsschritt den maximalen endothermen Peak zeigt.

## &lt;Messung der BET spezifischen Oberfläche des anorganischen Feinpulvers&gt;

**[0118]** Die BET spezifische Oberfläche des anorganischen Feinpulvers wird basierend auf JIS Z 8830 (2001) gemessen. Das spezifische Messverfahren ist wie folgt.

**[0119]** Ein "TriStar 3000 Automatic Specific Surface Area • Porosimetry Analyzer" (Shimadzu Corporation), welcher Gasadsorption durch ein Konstantvolumenverfahren als dessen Messprinzip verwendet, wird als das Messinstrument verwendet. Die Messbedingungen werden eingestellt und die Messdaten werden analysiert unter Verwendung „TriStar 3000 Version 4,00“, der bestimmungsgemäßen Software, die mit diesem Gerät bereitgestellt wird. Eine Vakuumpumpe, eine Stickstoffgasleitung und eine Heliumgasleitung werden zu diesem Instrument verbunden. Der Wert, der unter Verwendung eines Mehrfachpunkt BET Verfahrens und unter Verwendung von Stickstoffgas als das Adsorptionsgas berechnet wird, wird als die BET spezifische Oberfläche der anorganischen Feinpulver in der vorliegenden Erfindung verwendet.

**[0120]** Die BET spezifische Oberfläche wird wie folgt berechnet.

**[0121]** Zunächst wird Stickstoffgas zu dem anorganischen Feinpulver adsorbiert und der Gleichgewichtsdruck P (Pa) innerhalb der Probenzelle und die Menge an Stickstoffadsorption  $V_a$  (mol/g) durch das externe Additiv werden dabei gemessen. Die Adsorptionsisotherme wird unter Verwendung des relativen Drucks  $P_r$  – welcher der Wert ist, der durch Teilen des Gleichgewichtsdrucks P (Pa) innerhalb der Probenzelle durch den Sättigungsdampfdruck von Stickstoff  $P_o$  (Pa) bereitgestellt wird – für die horizontale Achse und unter Verwendung der Menge an Stickstoffadsorption  $V_a$  (mol/g) für die vertikale Achse erhalten. Die monomolekulare Schicht-Adsorptionsmenge  $V_m$  (mol/g), welche die Menge an Adsorption ist, die zum Bilden einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche des externen Additivs benötigt wird, wird dann unter Verwendung der nachfolgend bereitgestellten BET Gleichung bestimmt.

$$P_r/V_a(1 - P_r) = 1/(V_m \times C) + (C - 1) \times P_r/(V_m \times C)$$

**[0122]** Hierbei ist C der BET Parameter und ist eine Variable, die sich mit der Art der Messprobe, der Art des Adsorptionsgases und der Adsorptionstemperatur verändert.

**[0123]** Die BET Gleichung kann als eine gerade Linie wiedergegeben werden, mit einer Steigung von  $(C - 1)/(V_m \times C)$  und einem Schnittpunkt von  $1/(V_m \times C)$ , durch die Verwendung von  $P_r$  für die x-Achse und  $P_r/V_a(1 - P_r)$  für die y-Achse. Diese gerade Linie wird als BET Darstellung bezeichnet.

$$\text{Steigung der geraden Linie} = (C - 1)/(V_m \times C)$$

$$\text{Schnittpunkt der geraden Linie} = 1/(V_m \times C)$$

**[0124]** Der Wert der Steigung dieser geraden Linie und der Wert von dessen Schnittpunkt kann durch Auftragen der gemessenen Werte von  $P_r$  und den gemessenen Werten von  $P_r/V_a(1 - P_r)$  auf einen Graphen und Erzeugen einer geraden Linie durch das Verfahren der kleinsten Quadrate berechnet werden.  $V_m$  und C können durch Einsetzen dieser Werte in die zuvor genannten Gleichungen und Lösen der erhaltenen gleichzeitigen Gleichungen berechnet werden.

**[0125]** Die BET spezifische Oberfläche S (m<sup>2</sup>/g) des anorganischen Feinpulvers wird dann unter Verwendung der folgenden Gleichung und der wie oben berechneten  $V_m$  und der molekularen Querschnittsfläche des Stickstoffmoleküls (0,162 nm<sup>2</sup>) berechnet

$$S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$$

**[0126]** Hierbei ist N die Avogadrozahl (mol<sup>-1</sup>).

**[0127]** Die Messungen unter Verwendung dieses Geräts werden unter Verwendung von „TriStar 3000 Operating Manual V4,0“ ausgeführt, das mit dem Gerät bereitgestellt wird, und werden spezifisch unter Verwendung der folgenden Prozedur ausgeführt.

**[0128]** Die Glasprobenzelle (Schaftdurchmesser = 3/8 Inch, Volumen = ungefähr 5 mL), die mit dem Gerät bereitgestellt wird, wird sorgfältig gereinigt und getrocknet und dann exakt gewogen, um das Leergewicht zu

bestimmen. Ungefähr 0,1 g des externen Additivs wird in diese Probenzelle unter Verwendung eines Trichters eingeführt.

**[0129]** Die mit dem anorganischen Feinpulver beladene Probenzelle wird in einen „Vacuprep 061 Pretreatment Apparatus“ (Shimadzu Corporation) eingesetzt, der zu einer Vakuumpumpe und einer Stickstoffgasleitung verbunden ist, und Vakuumentgasen wird für ungefähr 10 Stunden bei 23°C fortgeführt. Dieses Vakuumentgasen wird durch schrittweises Entgasen ausgeführt, während das Ventil justiert wird, um zu vermeiden, dass anorganisches Feinpulver in die Vakuumpumpe eingesaugt wird. Der Druck in der Probenzelle nimmt mit dem Voranschreiten des Entgasungsverfahrens schrittweise ab und ungefähr 0,4 Pa (ungefähr 3 Millitorr) werden schließlich erreicht. Nach der Vervollständigung des Vakuumentgasens wird schrittweise Stickstoffgas in die Probenzelle eingeführt und das Innere der Probenzelle wird auf atmosphärischen Druck zurückgebracht und die Probenzelle wird von der Vorbehandlungsapparatur entfernt. Die Masse dieser Probenzelle wird exakt gewogen und die präzise Masse des externen Additivs wird von der Differenz von dem Leergewicht berechnet. Die Probenzelle wird während des Wiegens mit einem Gummistöpsel geschlossen, um zu verhindern, dass das externe Additiv in der Probenzelle mit zum Beispiel Feuchtigkeit in der Atmosphäre kontaminiert wird.

**[0130]** Die „isotherme Ummantelung“, die mit dem Gerät bereitgestellt wird, wird dann auf dem Stiel dieser Probenzelle, die mit dem anorganischen Feinpulver beladen ist, bereitgestellt. Die mit dem Gerät bereitgestellte Stabelektrode wird in die Probenzelle eingeführt und die Probenzelle wird in die Analyseöffnung des Gerätes eingesetzt. Diese isotherme Ummantelung ist ein zylindrisches Element, dessen Innenseite aus einem porösen Material zusammengesetzt ist und dessen Außenseite aus einem impermeablen Material zusammengesetzt ist, und es kann den flüssigen Stickstoff durch kapillare Phänomene auf ein bestimmtes Niveau hochziehen.

**[0131]** Das Messen des freien Raums in der Probenzelle, beinhaltend die Verbindungsanschlüsse, wird dann ausgeführt. Für diesen freien Raum wird das Volumen der Probenzelle bei 23°C unter Verwendung von Heliumgas gemessen; dann, nachdem die Probenzelle mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, wird das Volumen der Probenzelle in ähnlicher Weise unter Verwendung von Heliumgas gemessen; und der freie Raum wird durch Umwandeln von diesem Unterschied in diesem Volumen berechnet. Zusätzlich wird der Sättigungsdampfdruck  $P_0$  (Pa) von Stickstoff automatisch separat unter Verwendung des  $P_0$  Rohrs, das in das Gerät eingebaut ist, gemessen.

**[0132]** Dann, nachdem das Innere der Probenzelle vakuumentgast wurde, wird die Probenzelle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, während das Vakuumentgasen fortgeführt wird. Danach wird das Stickstoffgas in zwei Stufen in die Probenzelle eingeführt und die Stickstoffmoleküle werden zu dem anorganischen Feinpulver adsorbiert. Zu diesem Zeitpunkt wird die oben beschriebene Adsorptionsisotherme durch Messen des Gleichgewichtsdrucks  $P$  (Pa), wie benötigt, erhalten und diese Adsorptionsisotherme wird in eine BET-Auftragung umgewandelt. Die relativen Druck  $P/P_0$ -Punkte zur Datensammlung werden auf insgesamt sechs Punkte eingestellt, d.h. 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 und 0,30. Eine gerade Linie wird durch das Verfahren der kleinsten Quadrate von den erhaltenen Messdaten erzeugt und  $V_m$  wird von der Steigung und dem Schnittpunkt dieser geraden Linie berechnet. Unter Verwendung dieses Werts von  $V_m$  wird die BET-spezifische Oberfläche des anorganischen Feinpulvers wie oben beschrieben berechnet.

<Gewichtsgemittelter Teilchendurchmessers ( $D_4$ ) von dem Tonerteilchen>

**[0133]** Unter Verwendung eines „Coulter Counter Multisizer 3“ (eingetragene Marke, Beckman Coulter), einem Präzisionsteilchengrößenverteilungs-Messapparat, der ein Poren-elektrisches-Widerstandsverfahren betreibt und mit einem 100  $\mu\text{m}$ -Aperturrohr ausgestattet ist, und der beigefügten bestimmungsgemäßen Software, d.h. „Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51“ (Beckman Coulter Inc.), zum Einstellen der Messbedingungen und Analysieren der Messdaten, wird der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser ( $D_4$ ) des magnetischen Toners bestimmt, durch Ausführen der Messung mit 25000 Kanälen für die Anzahl an effektiven Messkanälen und Analysieren der Messdaten.

**[0134]** Der für die Messungen verwendete wässrige Elektrolyt wird angefertigt durch Lösen eines hochreinen Natriumchlorids in entionisiertem Wasser, um eine Konzentration von ungefähr 1 Massen-% bereitzustellen, und es kann z.B. ISOTON II (Beckman Coulter, Inc.) verwendet werden.

**[0135]** Die bestimmungsgemäße Software wird vor der Messung und Analyse wie folgt konfiguriert.

**[0136]** Im Fenster „Modify the standard operating method (SOM)“ der bestimmungsgemäßen Software wird die Gesamtmesszahl in dem Kontrollmodus auf 50000 Teilchen eingestellt; die Anzahl der Messungen auf 1



Mal eingestellt; und der Kd Wert wird auf einen Wert eingestellt, der unter Verwendung von „Standard Particle 10,0  $\mu\text{m}$ “ (Beckman Coulter, Inc.) erhalten wird. Der Schwellwert und das Geräuschniveau werden automatisch eingestellt, indem der Schwellwert-/Geräuschniveau-Messknopf gedrückt wird. Zusätzlich wird die Stromstärke auf 1600  $\mu\text{A}$  eingestellt; der „Gain“ wird auf 2 eingestellt, der Elektrolyt wird auf Isoton II eingestellt; und das Spülen des Aperturrohrs nach der Messung wird angeklickt.

**[0137]** Im Fenster „setting conversion from pulses to particle diameter“ der bestimmungsgemäßen Software wird das Bin-Intervall auf logarithmischen Teilchendurchmesser eingestellt; das Teilchendurchmesser-Bin wird auf 256 Teilchendurchmesser-Bin eingestellt; und der Teilchendurchmesserbereich wird auf zumindest 2  $\mu\text{m}$  bis nicht mehr als 60  $\mu\text{m}$  eingestellt. Die spezifische Messprozedur ist wie folgt.

(1) Ungefähr 200 mL der oben beschriebenen wässrigen Elektrolytlösung werden in ein Multisizer 3-spezifisches 250 mL Rundboden-Becherglas eingeführt und dieses wird in den Probenstand eingesetzt und Rühren entgegen des Uhrzeigersinns mit einem Rührstäbchen wird bei 24 Umdrehungen pro Sekunde ausgeführt. Schmutz und Luftblasen innerhalb des Aperturrohrs werden zuvor mit der „Aperture Flush“-Funktion der bestimmungsgemäßen Software entfernt.

(2) Ungefähr 30 mL der oben beschriebenen wässrigen Elektrolytlösung werden in ein 100 mL Flachboden-Becherglas eingeführt. Dazu werden als Dispersionsmittel ungefähr 0,3 mL einer Verdünnung zugegeben, die durch das dreifache Verdünnen (Masse) von „Contaminon N“ (eine 10 Massen-% wässrige Lösung eines neutralen pH 7 Detergenses zur Reinigung von Präzisionsmessapparaten, die ein nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel, ein anionisches grenzflächenaktives Mittel und eine organische Gerüstsubstanz enthält, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries) mit entionisiertem Wasser angefertigt ist.

(3) Eine bestimmte Menge des entionisierten Wassers wird in einen Wassertank eines Ultraschalldispersionssystems Tetora 150 (Nikkaki Bios Co. Ltd.), welches ein Ultraschalldisperser mit einer elektrischen Leistung von 120 W ist und mit zwei Oszillatoren (Oszillationsfrequenz = 50 kHz) ausgestattet ist, deren Phasen um 180° versetzt sind, eingeführt und ungefähr 2 mL Contaminon N werden zu diesem Wassertank zugegeben.

(4) Das in (2) beschriebene Becherglas wird in die Becherglashalteröffnung des Ultraschalldispersers eingesetzt und der Ultraschalldisperser wird gestartet. Die vertikale Position des Becherglases wird auf solch eine Weise eingestellt, dass die Resonanzbedingung der Oberfläche der wässrigen Elektrolytlösung innerhalb des Becherglases maximal ist.

(5) Während die wässrige Elektrolytlösung innerhalb des gemäß (4) eingestellten Becherglases mit Ultraschall bestrahlt wird, werden ungefähr 10 mg des Toners in kleinen Teilmengen zu der wässrigen Elektrolytlösung zugegeben und dispergiert. Die Ultraschalldispersionsbehandlung wird für weitere 60 Sekunden fortgeführt. Die Wassertemperatur in dem Wassertank wird während der Ultraschalldispersion nach Bedarf gesteuert, um zumindest 10°C und nicht mehr als 40°C zu sein.

(6) Unter Verwendung einer Pipette wird die dispergierte Tonerenthaltende wässrige Elektrolytlösung, die in (5) angefertigt ist, in das Rundbodenbecherglas, das wie in (1) beschrieben in den Probenstand eingesetzt ist, eingetropft, um die Messkonzentration auf ungefähr 5% einzustellen. Die Messung wird dann ausgeführt, bis die Anzahl an gemessenen Teilchen 50000 erreicht.

(7) Die Messdaten werden durch die zuvor angezeigte bestimmungsgemäße Software, die dem Gerät beigefügt ist, einer Analyse unterworfen und der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4) wird berechnet. Wenn innerhalb der bestimmungsgemäßen Software Graph/Vol-% eingestellt wird, ist der „average diameter“ im Fenster „Analysis/volumetric statistical value (arithmetic average)“ der gewichtsgemittelte Teilchendurchmesser (D4).

## BEISPIELE

**[0138]** Die vorliegende Erfindung wird spezifischer durch die folgenden Herstellungsbeispiele und Beispiele beschrieben, aber diese schränken die vorliegende Erfindung nicht ein. Wenn nicht anders indiziert, sind Teile und % in den folgenden Mischungen auf einer Massenbasis.

### <Amorpher Polyester-Herstellungsbeispiel (1)>

- Polyoxypropylen(2,2)-2.2-bis(4-hydroxyphenyl)propan: 71,1 Teile (0,20 Mol, 100,0 Mol-% mit Bezug zu der Gesamtmolzahl der Alkoholkomponente)
- Terephthalsäure: 29,9 Teile (0,18 Mol, 100,0 Mol-% mit Bezug zu der Gesamtmolzahl der Carboxylsäurekomponente)
- Titandihydroxybis(triethanolaminat): 0,72 Teile pro 100 Teilen der Gesamtmenge der Monomerkomponente

**[0139]** Diese Materialien wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen, das mit einem Kühler, Rührer, Stickstoffeinlassrohr und Thermoelement ausgestattet ist. Das Innere des Kolbens wurde mit Stickstoffgas substituiert, gefolgt durch ein stufenweises Erhöhen der Temperatur unter Rühren. Eine Reaktion wurde für 5 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von 200°C ausgeführt, um einen amorphen Polyester (1) zu erhalten.

**[0140]** Der erhaltene amorphe Polyester (1) hatte ein gewichtsgemittelter Molekulargewicht durch GPC durch 5700. Er hatte einen Erweichungspunkt von 105°C, eine Glasübergangstemperatur von 56°C und einen Säurewert von 6 mg KOH/g.

<Amorpher Polyester-Herstellungsbeispiele (2) bis (15) und (17) bis (31)>

**[0141]** Amorphe Polyesterharze (2) bis (15) und (17) bis (31) wurden erhalten durch Ausführen der Reaktion genauso wie in dem amorpher Polyester-Herstellungsbeispiel (1), aber Verändern der Alkoholkomponente oder Carboxylsäurekomponente, die verwendet wurden, des Molverhältnisses und des Katalysators, wie in Tabelle 1 gezeigt, und Steuern der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, um die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften, z.B. Mw, zu erhalten. Die Massenteile der Startmaterialien wurden hierbei so eingestellt, um die gleiche Gesamtanzahl für die Alkoholkomponente und Carboxylsäurekomponente wie in Herstellungsbeispiel (1) bereitzustellen. Die Eigenschaften der erhaltenen amorphen Polyester sind in Tabelle 1 angegeben.

<Amorpher Polyester-Herstellungsbeispiel (16)>

**[0142]** 300 Teile Ethylacetat wurden in einen 5-L trennbaren Kolben (engl. separable flask) eingeführt und 100 Teile des amorphen Polyesters (1) wurden stufenweise dazu eingeführt und ein Lösen wurde unter Rühren mit einem Drei-Eins-Motor (Shinto Scientific Co., Ltd.) ausgeführt. Danach wurden 0,72 Teile Zinndi(2-ethylhexanoat) eingeführt und gerührt, und ein amorpher Polyester (16) wurde anschließend durch das Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen amorphen Polyesters (16) sind in Tabelle 1 angegeben.

<Amorpher Polyester-Herstellungsbeispiel (32)>

**[0143]** 300 Teile Ethylacetat wurden in einen 5-L trennbaren Kolben eingeführt und 100 Teile des amorphen Polyesters (17) wurden stufenweise dazu eingeführt und ein Lösen wurde unter Rühren mit einem Drei-Eins-Motor (Shinto Scientific Co., Ltd.) ausgeführt. Danach wurden 1,00 Teile Titandihydroxybis(triethanolaminat) eingeführt und gerührt, und ein amorpher Polyester (32) wurde anschließend durch das Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen amorphen Polyesters (32) sind in Tabelle 1 angegeben.

[Tabelle 1]

amorpher Polyester Nr.	Alkohol		Säure		Zinnverbindung oder Titanverbindung (Anzahl der Teile pro 100 Teilen der Monomerverbindung)						Mw	Erweichungs- punkt Tm (°C)	Tg (°C)	Säure- wert mgKOH/g
	BPA-PO (2.2)	PG	Terephthal- säure	Adipin- säure	Zinn- dioctanoat	Zinn di(2- ethyl- hexanoat)	Dibutyl- zinnoxid	Titan- tetra- butoxid	Titan- terephthalat	Titan- dihydroxy- bis (triethanol- aminat)				
(1)	100Mol%	0Mol%	100Mol%		-	-	-	-	-	0,72	5700	105	56	7
(2)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	1,20	-	-	6000	100	55	5
(3)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	1,00	-	5200	102	55	5
(4)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	1,60	5500	100	56	7
(5)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,50	6000	98	56	7
(6)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,16	5200	104	56	6
(7)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	1,80	4600	99	56	9
(8)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	1,00	4000	100	56	10
(9)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	1,40	6700	108	56	6
(10)	95Mol%	5Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,72	5600	105	56	7
(11)	85Mol%	15Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,68	5400	105	56	10
(12)	50Mol%	50Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,64	5200	104	54	16
(13)	0Mol%	100Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,60	5000	102	53	24
(14)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	0,16	6000	106	56	7
(15)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	-	-	-	-	1,40	8000	110	58	5
(16)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	0,72	-	-	-	0,72	5700	105	54	6
(17)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,50	-	-	-	-	5300	110	54	6
(18)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	-	0,40	-	-	-	6200	107	55	8
(19)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	0,28	-	-	-	-	-	6000	112	54	6
(20)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	0,85	-	-	-	-	-	5200	109	54	6

[Tabelle 1] vorgeführt

amorpher Polyester Nr.	Alkohol		Säure		Zinnverbindung oder Titanverbindung (Anzahl der Teile pro 100 Teilen der Monomerverbindung)						Mw	Erweichungs- punkt Tm (°C)	Tg (°C)	Säure- wert mgKOH/g
	BPA-PO (2,2)	PG	Terephthal- säure	Adipin- säure	Zinn- dioctanoat	Zinn di(2- ethyl- hexanoat)	Dibutyl- zinnoxid	Titan- tetra- butoxid	Titan- terephthalat	Titan- dihydroxy- bis (triethanol- aminat)				
(21)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,12	-	-	-	-	5500	107	54	6
(22)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	1,20	-	-	-	-	4700	112	54	9
(23)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,60	-	-	-	-	4000	102	54	12
(24)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,80	-	-	-	-	6900	112	57	5
(25)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,70	-	-	-	-	8200	115	60	4
(26)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	0,64	-	-	-	-	-	8200	115	60	4
(27)	95Mol%	5Mol%	95Mol%	5Mol%	0,68	-	-	-	-	-	8100	115	60	4
(28)	85Mol%	15Mol%	95Mol%	5Mol%	0,70	-	-	-	-	-	8300	115	59	4
(29)	50Mol%	50Mol%	95Mol%	5Mol%	0,65	-	-	-	-	-	8000	114	57	12
(30)	0Mol%	100Mol%	95Mol%	5Mol%	0,60	-	-	-	-	-	8500	116	57	15
(31)	100Mol%	0Mol%	95Mol%	5Mol%	-	0,06	-	-	-	-	4800	108	55	7
(32)	100Mol%	0Mol%	100Mol%	-	-	0,50	-	-	-	1,00	5300	110	54	6

Die folgenden Abkürzungen werden in der Tabelle verwendet.

BPA-PO(2,2): Polyoxypropylen(2,2)-2.2-bis(4-hydroxyphenyl)propan

PG: Propylenglycol

## &lt;Toner-Herstellungsbeispiel 1&gt;

- amorphes Polyesterharz (1) 50 Teile
  - amorphes Polyesterharz (17) 50 Teile
  - Fischer-Tropsch Wachs 5 Teile
- (Peaktemperatur von maximalen endothermen Peak = 89°C)
- C. I. Pigment Blue 15:3 5 Teile
  - Aluminium 3,5-di-t-butylsalicylatverbindung 0,5 Teile

**[0144]** Unter Verwendung eines Henschel-Mischers (Modell FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) wurden diese Materialien bei einer Rotationsrate von 20 s<sup>-1</sup> für einer Rotationszeit von 5 Minuten gemischt; danach wurde geknetet bei einer Auslasttemperatur von 130°C unter Verwendung eines Doppelschneckenmischers (Model PCM-30, Ikegai Corp), der auf eine Temperatur von 120°C eingestellt war. Das erhaltene geknetete Material wurde gekühlt und grob unter Verwendung einer Hammermühle auf 1 mm oder darunter pulverisiert, um ein grob pulverisiertes Material zu erhalten. Das erhaltene grob pulverisierte Material wurde unter Verwendung eines mechanischen Pulverisators (T-250, Freund-Turbo Corporation) fein pulverisiert. Zusätzlich wurde unter Verwendung eines Faculty F-300 (Hosokawa Micron Corporation) ein Klassieren ausgeführt, um ein Tonerteilchen 1 zu erhalten. Die Operationsbedingungen waren eine Klassierrotorrotationsrate von 130 s<sup>-1</sup> und eine Dispersionsrotorrotationsrate von 120 s<sup>-1</sup>.

**[0145]** Ein Toner 1 wurde erhalten durch Zugabe, zu 100 Teilen des erhaltenen Tonerteilchens 1, von 1,0 Teilen hydrophoben Silicafeinteilchen, die eine BET spezifische Oberfläche von 25 m<sup>2</sup>/g hatten und die einer Oberflächenbehandlung mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan unterworfen worden waren, und 0,8 Teilen hydrophoben Silicafeinteilchen, die eine BET spezifische Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g hatten und einer Oberflächenbehandlung mit 10 Massen-% Polydimethylsiloxan unterworfen worden waren, und Mischen mit einem Henschel Mischer (Modell FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsrate von 30 s<sup>-1</sup> für eine Rotationszeit von 10 Minuten. Toner 1 hatte einen gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser (D<sub>4</sub>) von 6,2 µm.

**[0146]** Das Sn/Ti Abundanzverhältnis, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereitgestellt wird, für Sn und Ti, die in dem amorphen Polyester vorhanden sind, der in dem Toner-Herstellungsbeispiel 1 verwendet wurde, war 61/39 und der Gesamtgehalt von Sn und Ti war 1100 ppm mit Bezug zu der Masse des amorphen Polyesters.

## &lt;Toner 2 bis 23 und 27 bis 33-Herstellungsbeispiel&gt;

**[0147]** Toner 2 bis 23 und 27 bis 33 wurden durch ein Vorgehen wie im Herstellungsbeispiel für Toner 1 erhalten, aber verändern des amorphen Polyesters, der als ein Startmaterial verwendet wurde, und dessen Zahlenteile, wie in Tabelle 2 indiziert. Tabelle 2 gibt das Sn/Ti Abundanzverhältnis und den Gehalt, bereitgestellt durch Röntgenfluoreszenzanalyse, für Sn und Ti an, die in den amorphen Polyestern vorhanden sind, die in dem Toner 2 bis 23 und 27 bis 33-Herstellungsbeispiel verwendet wurden.

## (Anfertigung einer Dispersion von amorphen Polyester (1)-Teilchen)

**[0148]** Ein gemischtes Lösungsmittel von 250 Teilen Ethylacetat und 50 Teilen Isopropylalkohol wurden in einem 5-L trennbaren Kolben eingeführt; 200 Teile amorpher Polyester (1) wurden stufenweise dazu eingeführt; und eine Ölphase wurde durch Lösen unter Rühren mit einem Drei-Eins-Motor (Shinto Scientific Co., Ltd.) erhalten. Phaseninversionsemulgation wurde durch die tropfenweise Zugabe einer geeigneten Menge einer verdünnten wässrigen Ammoniaklösung zu dieser gerührten Ölphase und die zusätzliche tropfenweise Zugabe von 1000 Teilen entionisiertem Wasser ausgeführt. Lösungsmittelentfernung wurde unter reduziertem Druck unter Verwendung eines Verdampfers ausgeführt, um eine Dispersion von amorphen Polyester (1)-Teilchen zu erhalten.

## (Anfertigung einer Dispersion von amorpher Polyester (13)-Teilchen, einer Dispersion von amorpher Polyester (17)-Teilchen und einer Dispersion von amorpher Polyester (30)-Teilchen)

**[0149]** Eine Dispersion von amorpher Polyester (13)-Teilchen, eine Dispersion von amorpher Polyester (17)-Teilchen und eine Dispersion von amorpher Polyester (30)-Teilchen wurden durch das Vorgehen wie in der zuvor genannten Anfertigung einer Dispersion von amorpher Polyester (1)-Teilchen erhalten, aber verändern des dort verwendeten amorphen Polyesters (1) zu amorphen Polyester (13), amorpher Polyester (17), bzw. amorpher Polyester (30).

## (Anfertigung von einer Wachsdispersion)

- entionisiertes Wasser 800 Teile
- Fischer-Tropsch Wachs 200 Teile  
(maximaler endothermer Peak-Temperatur = 89°C)
- anionisches grenzflächenaktives Mittel 10 Teile  
(Neogen RK, DKS Co., Ltd.)

**[0150]** Die Vorhergehenden wurden auf 95°C erwärmt und unter Verwendung eines Ultra-Turrax T50 von IKA sorgfältig dispergiert, gefolgt durch eine Dispersionsbehandlung mit einem Druck-Ejektionshomogenisator, um eine Wachsdispersion mit einer Feststofffraktion von 20 Massen-% zu erhalten.

## (Anfertigung einer Färbemittelteilchendispersion)

- C. I. Pigment Blue 15:3 (100 Teile)
- Natriumdodecylbenzolsulfonat (5 Teile)
- entionisiertes Wasser (400 Teile)

**[0151]** Diese wurden gemischt und wurden dispergiert unter Verwendung einer Sandmahlmühle, um eine Färbemittelteilchendispersion zu erhalten.

## &lt;Toner-Herstellungsbeispiel 24&gt;

- Dispersion von amorpher Polyester (13)-Teilchen 700 Teile
- Dispersion von amorpher Polyester (30)-Teilchen 300 Teile
- Färbemittelteilchendispersion 40 Teile
- Wachsdispersion 50 Teile
- Natriumdodecylbenzolsulfonat 5 Teile

**[0152]** Die Dispersion von amorpher Polyester (13)-Teilchen, die Dispersion von amorpher Polyester (30)-Teilchen, die Wachsdispersion und das Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einem Reaktor (Kolben mit 1 Liter Volumen, mit Trennwand, Anker-Impeller) einheitlich gemischt. Andererseits wurde die Färbemittelteilchendispersion in einem 500 mL Becherglas zur Einheitlichkeit gemischt und wurde stufenweise zu dem Reaktor unter Rühren zugegeben, um eine gemischte Dispersion zu erhalten. Während die erhaltene gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden 0,5 Teile, als Feststoffe, einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung tropfenweise zugegeben, um die Bildung von Aggregatteilchen zu induzieren.

**[0153]** Nach der Vervollständigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Innere des Systems unter Verwendung von Stickstoff substituiert und ein Halten wurde für 1 Stunde bei 50°C und für 1 Stunde bei 55°C ausgeführt.

**[0154]** Die Temperatur wurde dann erhöht und ein Halten wurde für 30 Minuten bei 90°C ausgeführt. Die Temperatur wurde anschließend auf 63°C reduziert, gefolgt durch Halten für 3 Stunden, um die Bildung von verschmolzenen Teilchen zu induzieren. Die Reaktion wurde hierbei unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Nachdem die vorgegebene Zeitperiode beendet war, wurde ein Kühlen auf Raumtemperatur bei einer Kühlrate von 0,5°C pro Minute ausgeführt.

**[0155]** Nach dem Kühlen wurde das Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-Trennung bei einem Druck von 0,4 MPa auf einen Pressfilter mit einem Volumen von 10 L ausgeführt, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Entionisiertes Wasser wurde dann zu dem Druckfilter bis zu dem vollen Niveau zugegeben und Waschen wurde bei einem Druck von 0,4 MPa ausgeführt. Das Waschen in dieser Weise wurde insgesamt drei Mal ausgeführt. Dieser Tonerkuchen wurde in 1 L eines 50:50 gemischten Lösungsmittels von Methanol/Wasser, in welchem 0,15 Teile eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels gelöst war, dispergiert, um eine Dispersion von oberflächenbehandelten Tonerteilchen zu erhalten.

**[0156]** Diese Tonerteilchendispersion wurde in einen Pressfilter eingegossen und 5 L entionisiertes Wasser wurden dazugegeben. Fest-Flüssig-Trennung wurde dann bei einem Druck von 0,4 MPa ausgeführt, danach wurde Wirbelschichttrocknen bei 45°C ausgeführt, um ein Tonerteilchen 24 zu erhalten.

**[0157]** Ein Toner 24 wurde erhalten durch Zugeben, zu 100 Teilen des erhaltenen Tonerteilchens 24, von 1,0 Teilen hydrophoben Silicafeteilchen, die eine BET spezifische Oberfläche von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  hatten und die einer Oberflächenbehandlung mit 4 Massen-% Hexamethyldisilazan unterzogen worden waren, und 0,8 Teilen hydrophoben Silicafeteilchen, die eine BET spezifische Oberfläche von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  hatten und die einer Oberflächenbehandlung mit 10 Massenteilen Polydimethylsiloxan unterworfen worden waren, und Mischen mit einem Henschel-Mischer (Modell FM-75, Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) bei einer Rotationsrate von  $30 \text{ s}^{-1}$  für eine Rotationszeit von 10 Minuten. Toner 24 hatte einen gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser ( $D_4$ ) von  $6,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Sn/Ti Abundanzverhältnis, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereitgestellt wird, für Sn und Ti, die in dem amorphen Polyester vorhanden sind, der in Toner-Herstellungsbeispiel 24 verwendet wurde, war 51/49, und der Gesamtgehalt von Sn und Ti war 1000 ppm mit Bezug zu der Masse des amorphen Polyesters.

<Toner-Herstellungsbeispiel 25>

**[0158]** Ein Toner 25 wurde erhalten durch ein Vorgehen wie in dem Toner-Herstellungsbeispiel 24, aber Verändern der amorphen Polyester (13)-Dispersion zu der amorphen Polyester (1)-Teilchendisersion und Verändern der amorphen Polyester (30)-Teilchendisersion zu der amorphen Polyester (26)-Teilchendisersion. Toner 25 hatte einen gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser ( $D_4$ ) von  $6,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Sn/Ti Abundanzverhältnis, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereitgestellt wird, für Sn und Ti, die in dem amorphen Polyester vorhanden sind, der im Toner-Herstellungsbeispiel 25 verwendet wurde, war 46/54 und die Gesamtmenge von Sn und Ti war 1100 ppm mit Bezug zu der Masse des amorphen Polyesters.

<Toner-Herstellungsbeispiel 26>

**[0159]** Ein Toner 26 wurde durch das Vorgehen wie in dem Toner-Herstellungsbeispiel 24 erhalten, aber Verändern der amorphen Polyester (13)-Teilchendisersion zu 500 Teilen der amorphen Polyester (1)-Teilchendisersion und Verändern der amorphen Polyester (30)-Teilchendisersion zu 500 Teilen der amorphen Polyester (17)-Teilchendisersion. Toner 26 hatte einen gewichtsgemittelten Teilchendurchmesser ( $D_4$ ) von  $6,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Sn/Ti Abundanzverhältnis, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereitgestellt wird, für Sn und Ti, die in dem amorphen Polyester vorhanden sind, der in Toner-Herstellungsbeispiel 26 wurde, war 61/39.

[Tabelle 2]

Toner Nr.	amorpher Polyester (pro insgesamt 100 Teilen)						Sn/Ti im amorphen Polyester	Gesamt-abundanz von Zinn und Titan (ppm)	Herstellungsverfahren
	Harz 1 verwendete amorphen Polyester Nr.	Teile	Harz 2 verwendete amorphen Polyester Nr.	Teile	Harz 3 verwendete amorphen Polyester Nr.	Teile			
1	( 1 )	50	( 1 7 )	50			61/39	1100	Pulverisation
2	( 3 2 )	50	( 1 7 )	50			70/30	2000	Pulverisation
3	( 1 )	50	( 1 6 )	50			54/46	1900	Pulverisation
4	( 1 )	20	( 1 7 )	40	( 2 6 )	40	38/62	1400	Pulverisation
5	( 2 )	50	( 1 7 )	50			47/53	1500	Pulverisation
6	( 3 )	50	( 1 7 )	50			39/61	1800	Pulverisation
7	( 1 )	40	( 1 8 )	60			68/32	1400	Pulverisation
8	( 1 )	28	( 1 7 )	72			74/26	1200	Pulverisation
9	( 1 )	83	( 1 7 )	17			28/72	1000	Pulverisation
10	( 4 )	52	( 1 9 )	48			25/75	1400	Pulverisation
11	( 5 )	52	( 2 0 )	48			77/23	1400	Pulverisation
12	( 6 )	50	( 2 1 )	50			60/40	200	Pulverisation
13	( 7 )	50	( 2 2 )	50			61/39	2800	Pulverisation
14	( 8 )	50	( 2 3 )	50			59/41	1400	Pulverisation
15	( 9 )	50	( 2 4 )	50			58/42	2000	Pulverisation
16	( 9 )	50	( 2 5 )	50			54/46	1800	Pulverisation
17	( 1 )	50	( 2 6 )	50			67/33	1300	Pulverisation
18	( 1 )	70	( 2 6 )	30			46/54	1100	Pulverisation
19	( 1 7 )	50	( 1 5 )	50			45/55	1500	Pulverisation
20	( 1 0 )	70	( 2 7 )	30			48/52	1200	Pulverisation
21	( 1 1 )	70	( 2 8 )	30			52/48	1100	Pulverisation
22	( 1 2 )	70	( 2 9 )	30			50/50	1100	Pulverisation
23	( 1 3 )	70	( 3 0 )	30			51/49	1000	Pulverisation
24	( 1 3 )	70	( 3 0 )	30			51/49	1000	Aggregation
25	( 1 )	70	( 2 6 )	30			46/54	1100	Aggregation
26	( 1 )	50	( 1 7 )	50			61/39	1100	Aggregation
27	( 1 7 )	50	( 2 1 )	50			100/0	800	Pulverisation
28	( 1 )	50	( 4 )	50			0/100	1400	Pulverisation
29	( 1 )	20	( 1 7 )	80			86/14	1300	Pulverisation
30	( 1 )	88	( 1 7 )	12			15/85	900	Pulverisation
31	( 1 )	50	( 3 1 )	50			10/90	500	Pulverisation
32	( 1 4 )	50	( 1 7 )	50			88/12	800	Pulverisation
33	( 1 5 )	50	( 2 5 )	50			54/46	1800	Pulverisation



## &lt;Magnetisches Kernteilchen 1-Herstellungsbeispiel&gt;

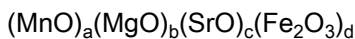
## • Schritt 1 (Einwiegen • Mischschritt):

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  62,7 Teile  
 $\text{MnCO}_3$  29,5 Teile  
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  6,8 Teile  
 $\text{SrCO}_3$  1,0 Teile

**[0160]** Die Ferrit Startmaterialien wurden eingewogen, so dass diese Materialien das unten angegebene Zusammensetzungsverhältnis annahmen. Dennoch folgte Pulverisierung und Mischen für 5 Stunden unter Verwendung einer Trockenvibrationsmühle unter Verwendung von Edelstahlkugel mit einem Durchmesser von 1/8 Inch.

## • Schritt 2 (Vorbrennschritt):

**[0161]** Das erhaltene Pulverisat wurde in ein ungefähr 1 mm viereckiges Pellet unter Verwendung eines Walzenkompaktierers umgewandelt. Nach dem Entfernen des groben Pulvers unter Verwendung eines Vibrationsiebs mit einer Öffnung von 3 mm und einer anschließenden Entfernung der Feinteile unter Verwendung eines Vibrationsiebs mit einer Öffnung von 0,5 mm wurden die Pellets für 4 Stunden bei einer Temperatur von 1000°C in einem Brenn-Typ Brennofen unter einer Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffkonzentration: 0,01 Volumen%) gebrannt, um vorgebrannten Ferrit bereitzustellen. Die Zusammensetzung des resultierenden vorgebrannten Ferrits war wie folgt.



In dieser Formel  $a = 0,257$ ,  $b = 0,117$ ,  $c = 0,007$ ,  $d = 0,393$

## • Schritt 3 (Pulverisierungsschritt):

**[0162]** Der resultierende vorgebrannte Ferrit wurde auf ungefähr 0,3 mm mit einer Zerkleinerungsmaschine (engl. Crusher) pulverisiert, gefolgt durch Pulverisierung für 1 Stunde mit einer Nasskugelmühle unter Verwendung von Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 1/8 Inch und mit der Zugabe von 30 Teilen Wasser pro 100 Teilen des vorgebrannten Ferrits. Die erhaltene Aufschlämmung wurde 4 Stunden unter Verwendung einer Nasskugelmühle unter Verwendung von Aluminiumoxidkugel mit einem Durchmesser von 1/16 Inch gemahlen, um eine Ferritaufschlämmung (fein gepulverter vorgebrannter Ferrit) zu erhalten.

## • Schritt 4 (Granulationsschritt):

**[0163]** 1,0 Teile eines Ammoniumpolycarboxylats als ein Dispersionsmittel und 2,0 Teile Polyvinylalkohol als ein Bindemittel pro 100 Teilen des vorgebrannten Ferrits wurden zu der Ferritaufschlämmung zugegeben, gefolgt durch Granulation mit einem Sprühtrockner (Hersteller: Okawara Kakohiki Co., Ltd.) in sphärische Teilchen. Teilchengrößeneinstellung wurde auf die erhaltenen Teilchen ausgeführt, welche anschließend für 2 Stunden bei 650°C unter Verwendung eines Drehofens erwärmt wurden, um das Dispersionsmittel und die organischen Bindemittelkomponenten zu entfernen.

## • Schritt 5 (Brennschritt):

**[0164]** Um die Brennatmosphäre zu steuern, wurde die Temperatur über 2 Stunden von Raumtemperatur auf 1300°C in einem elektrischen Ofen unter einer Stickstoffatmosphäre (Sauerstoffkonzentration: 1,00 Volumen%) erhöht; dann wurde Brennen für 4 Stunden bei einer Temperatur von 1150°C ausgeführt. Danach erfolgte Kühlen auf eine Temperatur von 60°C über 4 Stunden; zurückkehren von der Stickstoffatmosphäre zu der Atmosphäre; und Entfernen bei einer Temperatur bei oder unter 40°C.

## • Schritt 6 (Klassierschritt):

**[0165]** Nachdem die aggregierten Teilchen zerkleinert wurden, wurde die stark magnetische Fraktion durch magnetische Trennung herausgenommen und die groben Teilchen wurden durch Sieben auf einem Sieb mit einer Öffnung mit 250 µm entfernt, um ein magnetisches Kernteilchen 1 mit einem 50% Teilchendurchmesser auf einer Volumenbasis (D50) von 37,00 µm zu erhalten.

## &lt;Anfertigung von Beschichtungsharz 1&gt;

Cyclohexylmethacrylat-Monomer	26,8 Massen-%
Methylmethacrylat-Monomer	0,2 Massen-%
Methylmethacrylat-Macromonomer	8,4 Massen-%
(Macromonomer mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 5000 und mit einer Methacryloylgruppe an einem Ende)	
Toluol	31,3 Massen-%
Methylethylketon	31,3 Massen-%
Azobisisobutyronitril	2,0 Massen-%

**[0166]** Von diesen Materialien wurden Cyclohexylmethacrylat, Methylmethacrylat, Methylmethacrylat-Macromonomer, Toluol und Methylethylketon in einen Vierhals-trennbaren Kolben eingeführt, der mit einem Refluxkühler, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einem Rührapparat ausgestattet ist; Stickstoffgas wurde eingeführt, um sorgsam in eine Stickstoffatmosphäre umzuwandeln; Erwärmen auf 80°C wurde ausgeführt; und das Azobisisobutyronitril wurde zugegeben und Polymerisation wurde für 5 Stunden unter Reflux ausgeführt. Das Copolymer wurde durch Eingießen von Hexan in das erhaltene Reaktionsprodukt ausgefällt und die Ausfällung wurde durch Filtration getrennt und dann vakuumgetrocknet, um ein Beschichtungsharz 1 zu erhalten. 30 Teile des Beschichtungsharzes 1 wurden anschließend in 40 Teilen Toluol und 30 Teilen Methylethylketon gelöst, um eine Polymerlösung 1 (30 Massen-% Feststofffraktion) zu erhalten.

## &lt;Anfertigung von Beschichtungsharzlösung 1&gt;

Polymerlösung 1 (30% Harzfeststoffkonzentration)	33,3 Massen-%
Toluol	66,4 Massen-%
Carbon Black (Regal 330, Cabot Corporation)	0,3 Massen-%
(Primärteilchendurchmesser = 25 nm, spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption = 94 m <sup>2</sup> /g, DBP Absorption = 75 mL/100g)	

wurden für 1 Stunde unter Verwendung eines Lackschüttlers und Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde mit einem 0,5 µm Membranfilter filtriert, um eine Beschichtungsharzlösung 1 zu erhalten.

## &lt;Magnetischer Träger 1-Herstellungsbeispiel&gt;

(Harzbeschichtungsschritt):

**[0167]** Die Beschichtungsharzlösung 1 wurde in einen vakuumentgasten Knetter eingeführt, der bei Normaltemperatur beibehalten wurde, um 2,5 Teile als die Harzkomponente mit Bezug zu dem magnetischen Kernteilchen 1 (100 Massenteile) bereitzustellen. Nach dem Einführen wurde Rühren für 15 Minuten bei einer Rotationsrate von 30 U/min ausgeführt, und nachdem zumindest eine bestimmte Menge (80 Massen-%) des Lösungsmittels verdampft war, wurde die Temperatur unter Rühren unter reduziertem Druck auf 80°C erhöht und das Toluol wurde über 2 Stunden abdestilliert, gefolgt durch Kühlen. Der erhaltene magnetische Träger, nach der Fraktionierung und Trennung des schwach magnetischen Produkts durch magnetisches Auswahl und Durchlass durch ein Sieb mit einer Öffnung von 70 µm, wurde unter Verwendung eines Luftklassierers klassiert, um einen magnetischen Träger 1 mit einem 50% Teilchendurchmesser auf einer Volumenbasis (D50) von 38,2 µm zu erhalten.

## &lt;Zwei-Komponenten-Entwickler-Herstellungsbeispiel 1&gt;

**[0168]** Toner 1 (8,0 Teile) wurde zum magnetischen Träger 1 (92,0 Teile) zugegeben und Mischen wurde unter Verwendung eines V-Mischers (V-20, Seishin Enterprise Co., Ltd.) ausgeführt, um einen Zwei-Komponenten-Entwickler 1 zu erhalten.

## &lt;Zwei-Komponenten-Entwickler-Herstellungsbeispiele 2 bis 33&gt;

**[0169]** Zwei-Komponenten-Entwickler 2 bis 33 wurden durch Ausführen der Produktion wie in dem Zwei-Komponenten-Entwickler-Herstellungsbeispiel 1 erhalten, aber Verändern des Toners wie in Tabelle 3 gezeigt.

[Tabelle 3]

Zwei-Komponenten-Entwickler	Toner	Träger
Zwei-Komponenten-Entwickler 1	Toner 1	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 2	Toner 2	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 3	Toner 3	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 4	Toner 4	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 5	Toner 5	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 6	Toner 6	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 7	Toner 7	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 8	Toner 8	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 9	Toner 9	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 10	Toner 10	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 11	Toner 11	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 12	Toner 12	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 13	Toner 13	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 14	Toner 14	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 15	Toner 15	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 16	Toner 16	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 17	Toner 17	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 18	Toner 18	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 19	Toner 19	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 20	Toner 20	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 21	Toner 21	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 22	Toner 22	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 23	Toner 23	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 24	Toner 24	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 25	Toner 25	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 26	Toner 26	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 27	Toner 27	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 28	Toner 28	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 29	Toner 29	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 30	Toner 30	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 31	Toner 31	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 32	Toner 32	magnetischer Träger 1
Zwei-Komponenten-Entwickler 33	Toner 33	magnetischer Träger 1

## [1. Evaluation des Heiß-Offset-Widerstands]

**[0170]** Ein imageRUNNER ADVANCE C9075PRO Vollfarb-Kopierer von Canon Inc. wurde modifiziert, um zu ermöglichen, dass die Fixiertemperatur und die Prozessgeschwindigkeit frei eingestellt werden können und ein Test des Fixiertemperaturbereichs wurde unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Entwicklers 1 ausgeführt. Bezüglich des Bildes wurden unfixierte Bilder in einem Einzelfarbmodus in einer Normaltemperatur-, Normalfeuchtigkeitsumgebung (Temperatur = 23°C, relative Feuchtigkeit = 50% bis 60%) mit einem Tonerauftragungsniveau auf dem Papier eigenstellt auf 1,2 mg/cm<sup>2</sup> hergestellt. GF-C081 Kopierpapier (A4, Flächengewicht = 81,4 g/m<sup>2</sup>, verkauft von Canon Marketing Japan Inc.) wurde als das Evaluationspapier verwendet und ein Bild wurde erzeugt, dass einen Bilddruck-Prozentsatz von 25% hatte.

**[0171]** Die erzeugten Bilder wurden dann in einer Normaltemperatur-, Niedrigfeuchtigkeitsumgebung (Temperatur = 23°C, relative Feuchtigkeit nicht mehr als 5%) mit einer Prozessgeschwindigkeit eingestellt auf 450 mm/Sekunde und Erhöhen der Fixiertemperatur in 5°C-Schritten in Reihenfolge von 120°C fixiert. Die Obergrenztemperatur, bei welcher Offset nicht erzeugt wurde, wurde als die Heiß-Offset-Widerstandstemperatur genommen.

**[0172]** Die Heiß-Offset-Widerstandstemperatur wurde unter Verwendung der folgenden Kriterien bewertet. Die Ergebnisse der Evaluation sind in Tabelle 4 angegeben.

(Evaluationskriterien für die Heiß-Offset-Widerstandstemperatur)

- A: zumindest 210°C (extrem gut)
- B: zumindest 200°C und weniger als 210°C (gut)
- C: zumindest 190°C und weniger als 200°C (die Effekte der vorliegenden Erfindung werden erhalten)
- D: weniger als 190°C

## [2. Evaluation von Fixierumlaufwiderstand]

**[0173]** Unter Verwendung der Evaluationsmaschine, die in der zuvor genannten Evaluation des Heiß-Offset-Widerstands verwendet wurde, wurde ein unfixiertes Bild (Tonerauftragungsniveau = 1,2 mg/cm<sup>2</sup>) mit einer Länge von 60 mm in der Richtung des Papierdurchlaufs erzeugt, beginnend bei einer Lokalisation 1 mm von der Einlasskante des Evaluationspapiers. Unter Verwendung der gleichen Einstellungen wurden 10 Blätter der Evaluationsprobe, die das unfixierte Bild trägt, hergestellt. CS-680 (A4, Flächengewicht = 68,0 g/m<sup>2</sup>, verkauft durch Canon Marketing Japan Inc.) wurde als das Evaluationspapier verwendet.

**[0174]** Dann wurden bei einem Betrieb in einer Hochtemperatur-, Hochfeuchtigkeitsumgebung (Temperatur = 30°C, relative Feuchtigkeit = 80%) die 10 Blätter kontinuierlich bei einer Papiertransportgeschwindigkeit von 450 mm/Sekunden mit einer Fixiertemperatur, die in 5°C-Schritten in Reihenfolge von 150°C erhöht wurde, durchgeführt. Die Obergrenztemperatur, bei welchem der Umlauf während des Fixierens nicht erzeugt wurde, wurde als die Fixierumlaufwiderstandstemperatur genommen. Die Ergebnisse der Evaluation wurden gemäß der folgenden Kriterien bewertet. Die Ergebnisse der Evaluation sind in Tabelle 4 angegeben.

- A: zumindest 200°C (sehr gut)
- B: zumindest 185°C und weniger als 200°C (gut)
- C: zumindest 170°C und weniger als 185°C (die Effekte der vorliegenden Erfindung werden erhalten)
- D: weniger als 170°C

## [3. Evaluation der Niedrigtemperaturfixierbarkeit]

**[0175]** Ein Test der Niedrigtemperaturfixierbarkeit wurde unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Entwicklers 1 und der Evaluationsmaschine, die in der zuvor genannten Evaluation des Heiß-Offset Widerstands verwendet wurde, ausgeführt. Bezüglich des Bildes wurden unfixierte Bilder in einem Einzelfarbmodus in einer Normaltemperatur-, Normalfeuchtigkeitsumgebung (Temperatur = 23°C, relative Feuchtigkeit = 50% bis 60%) mit einem Tonerauftragungsniveau auf dem Papier eigenstellt auf 1,2 mg/cm<sup>2</sup> hergestellt. GF-C081 Kopierpapier (A4, Flächengewicht = 81,4 g/m<sup>2</sup>, verkauft von Canon Marketing Japan Inc.) wurde als das Evaluationspapier verwendet und ein Bild wurde erzeugt, dass einen Bilddruck-Prozentsatz von 25% hatte.

**[0176]** Dann wurde bei einem Betrieb in einer Niedrigtemperatur-, Niedrigfeuchtigkeitsumgebung (Temperatur = 15°C, relative Feuchtigkeit nicht mehr als 10%) mit einer Prozessgeschwindigkeit eingestellt auf 450 mm/Se-kunde und einem Erhöhen der Fixiertemperatur in 5°C-Schritten in Reihenfolge von 120°C, die Niedertempe-raturfixiertemperatur als die Untergrenztemperatur genommen, bei welcher ein Offset nicht erzeugt wurde.

(Kriterien zur Evaluation der Niedertemperaturfixiertemperatur)

- A: weniger als 150°C (sehr gut)
- B: zumindest 150°C und weniger als 160°C (gut)
- C: zumindest 160°C und weniger als 170°C (die Effekte der vorliegenden Erfindung wurden erhalten)
- D: zumindest 170°C

#### [4. Evaluation der Ladestabilität]

**[0177]** Die nachfolgend beschriebene Evaluation wurde unter Verwendung eines ImagePress C800 Vollfarb-kopierers von Canon Inc. als der bilderzeugende Apparat ausgeführt, wobei der zuvor genannte Zwei-Kompo-nenten-Entwickler zu dem Cyan-Entwicklungsgerät des bilderzeugenden Apparats befüllt war. Eine Modifika-tion wurde durch Entfernen des Mechanismus ausgeführt, der, von dem Entwicklungsgerät, den exzessiven magnetischen Träger innerhalb des Entwicklungsgerätes ausstößt.

**[0178]** Einstellungen wurden getätigt, sodass das Tonerauftragungsniveau auf dem Papier für das FFh Bild (Festbild) 0,45 mg/cm<sup>2</sup> war. FFh bezieht sich auf Werte, die 256 Gradationen in einem hexadezimalen Format ausdrücken, wobei 00h die erste Gradation (weißer Hintergrund) der 256 Gradationen ist und FF die 256ste Gradation (Festregion) der 256 Gradationen ist.

**[0179]** Ein 10000 Druckbildausstoß-Dauertest wurde ausgeführt bei einer Bildrate von 25% in einer Normal-temperatur-, Normalfeuchtigkeit (NN) Umgebung (Temperatur = 23°C, relative Feuchtigkeit von zumindest 50% und nicht mehr als 60%) als ein Bildausstoß-Dauertest. Während der 10000-Blatt kontinuierlichen Blattzufuhr wurde das Papier unter Verwendung der gleichen Entwicklungsbedingungen wie für das erste Blatt zugeführt (keine Kalibrierung). GF-10081 Normalkopierpapier (A4, Flächengewicht = 81,4 g/m<sup>2</sup>, verkauft durch Canon Marketing Japan Inc.) wurde für das Evaluationspapier in dem 10000 Bilddruckausstoß-Dauertest verwendet.

**[0180]** Die Evaluationskriterien und die evaluierten Gegenstände auf dem ausgestoßenen Bild, sowohl initial (erster Druck) als auch nach einem 10000sten Blatt-kontinuierlichen Papierzufuhr sind nachfolgend angege-ben.

**[0181]** Die Ergebnisse der Evaluation sind in Tabelle 4 angegeben.

(Messung der Bilddichte)

**[0182]** Unter Verwendung eines X-Rite Farbreflektionsdensimeters (500 Serie, X-Rite, Inc.) wurde die Bild-dichte des FFh Bildbereichs: Festbereich sowohl initial (erster Druck) als auch auf den 10000sten Druck ge-messen, und die Bewertung wurde unter Verwendung der folgenden Kriterien basierend auf der Differenz  $\Delta$  zwischen den zwei Bilddichten bewertet. Die Ergebnisse der Evaluation sind in Tabelle 4 angegeben.

- A: weniger als 0,05 (sehr gut)
- B: zumindest 0,05 und weniger als 0,10 (gut)
- C: zumindest 0,10 und weniger als 0,15 (die Effekte der vorliegenden Erfindung werden erhalten)
- D: zumindest 0,15

<Beispiele 2 bis 26 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7>

**[0183]** Evaluationen wurden ausgeführt durch ein Vorgehen wie in Beispiel 1, aber Verändern des Zwei-Komponenten-Entwicklers, der in den Evaluationen verwendet wurde, zu den in Tabelle 3 angezeigten Zwei-Komponenten-Entwicklern. Die Ergebnisse der Evaluationen sind in Tabelle 4 angegeben.

[Tabelle 4]

Beispiel Nr.	Zwei-Komponenten-Entwickler Nr.	Heiß-Offset-Widerstand	Bewertung	Fixierumlauf-widerstand	Bewertung	Niedrig-temperatur-fixierbarkeit	Bewertung	Dichte-unterschied nach NN Dauertest (%)	Bewertung
1	1	225	A	210	A	150	B	0,03	A
2	2	210	A	195	B	150	B	0,03	A
3	3	210	A	195	B	150	B	0,04	A
4	4	215	A	205	A	150	B	0,04	A
5	5	220	A	205	A	150	B	0,04	A
6	6	220	A	205	A	150	B	0,04	A
7	7	200	B	185	B	150	B	0,04	A
8	8	195	C	175	C	150	B	0,07	B
9	9	195	C	175	C	150	B	0,06	B
10	10	195	C	175	C	150	B	0,07	B
11	11	195	C	175	C	150	B	0,07	B
12	12	200	B	185	B	150	B	0,06	B
13	13	225	A	205	A	145	A	0,09	B
14	14	220	A	205	A	145	A	0,07	B
15	15	205	B	185	B	155	B	0,04	A
16	16	195	C	170	C	160	C	0,03	A
17	17	200	B	200	A	155	B	0,03	A
18	18	205	B	205	A	155	B	0,03	A
19	19	200	B	200	A	155	B	0,03	A
20	20	205	B	200	A	155	B	0,04	A
21	21	205	B	190	B	155	B	0,04	A
22	22	200	B	185	B	155	B	0,07	B
23	23	200	B	185	B	155	B	0,09	B
24	24	195	C	175	C	155	B	0,12	C
25	25	205	B	180	C	155	B	0,10	C
26	26	210	A	195	B	150	B	0,09	B
Vergleich 1	27	180	D	165	D	155	B	0,12	C
Vergleich 2	28	180	D	165	D	155	B	0,13	C
Vergleich 3	29	180	D	165	D	155	B	0,12	C
Vergleich 4	30	180	D	165	D	155	B	0,12	C
Vergleich 5	31	180	D	165	D	155	B	0,10	C
Vergleich 6	32	180	D	165	D	155	B	0,10	C
Vergleich 7	33	185	D	165	D	170	D	0,06	B

**[0184]** Während die vorliegende Erfindung mit Bezug auf exemplarische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf diese offenbarten exemplarischen Ausführungsformen beschränkt ist. Dem Schutzbereich der folgenden Ansprüche ist die breiteste Interpretation zu gewähren, um all solche Modifikationen und äquivalenten Strukturen und Funktionen mit zu umfassen.

**[0185]** Ein Toner umfasst ein Tonerteilchen, das einen amorphen Polyester enthält, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 1 enthält, der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, ein Sn/Ti Abundanzverhältnis zwischen Sn und Ti in dem amorphen Polyester gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse 20/80 bis 80/20 ist, und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht Mw1 des amorphen Polyesters 1 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) Mw1 < 7000 ist.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- JP 2009-217053 [0004]
- JP 2008-281882 [0005]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- JIS K 0119-1969 [0095]
- JIS K 0070-1992 [0109]
- JIS K 8001-1998 [0110]
- ASTM D 3418-82 [0114]
- ASTM D 3418-82 [0116]
- JIS Z 8830 (2001) [0118]

### Patentansprüche

1. Toner, der ein Tonerteilchen umfasst, das einen amorphen Polyester enthält, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 1 enthält, der amorphe Polyester eine Zinnverbindung und eine Titanverbindung enthält, ein Sn/Ti Abundanzverhältnis zwischen Sn und Ti in dem amorphen Polyester gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse 20/80 bis 80/20 ist, und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht  $Mw_1$  des amorphen Polyesters 1 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC)  $Mw_1 < 7000$  ist.
2. Toner nach Anspruch 1, wobei der amorphe Polyester 1 ein Polykondensat einer Carboxylsäurekomponente und einer Alkoholkomponente ist, die zumindest 80 Mol-% eines aromatischen mehrwertigen Alkohols enthält.
3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei der amorphe Polyester einen amorphen Polyester 2 enthält, und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht  $Mw_2$  des amorphen Polyesters 2 gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie (GPC)  $Mw_2 < 7000$  ist.
4. Verfahren zum Herstellen des Toners nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Tonerherstellungsverfahren umfasst:  
einen Schritt des Schmelzknetens des amorphen Polyesters.

Es folgen keine Zeichnungen