



(10) **DE 10 2020 112 771 B4** 2023.08.03

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 112 771.5**
(22) Anmeldetag: **12.05.2020**
(43) Offenlegungstag: **19.11.2020**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.08.2023**

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

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

(30) Unionspriorität:
2019-090407 13.05.2019 JP

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

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

(72) Erfinder:
**Kyuushima, Hirofumi, Tokyo, JP; Shiotari,
Yoshiaki, Tokyo, JP; Noji, Shintaro, Tokyo, JP;
Kato, Mai, Tokyo, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2018 127 479	A1
US	2019 / 0 041 763	A1

(54) Bezeichnung: **TONER UND TONERHERSTELLUNGSVERFAHREN**

(57) Hauptanspruch: Toner, umfassend ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz beinhaltet, wobei bei der dynamischen Viskoelastizitätsmessung des Toners der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C von 0,10 MPa bis 3,00 MPa ist, und
bei der Nanoeindruckmessung des Toners der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 150 µN Last von 2,80 GPa bis 4,50 GPa ist und wobei
das Tonerteilchen durch ein Granulationsverfahren in einem wässrigen Medium hergestellt wurde,
das Tonerteilchen eine Oberfläche aufweist, die durch Vernetzen eines polaren Harzes A mit einer Säurezahl von 2 mg KOH/g bis 30 mg KOH/g mit einem mehrwertigen Metall gebildet ist,
das polare Harz A ein Polyesterharz ist, und
das mehrwertige Metall mindestens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Ca, Mg und Fe besteht, und von einem wasserlöslichen Metallsalz stammt, welches ein Chloridsalz mindestens eines Metalls ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Ca, Mg und Fe besteht.

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Toner zur Entwicklung elektrostatischer Bilder und auf ein Herstellungsverfahren dafür.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] In den letzten Jahren wurden Verfahren wie etwa elektrophotographische Verfahren zur Entwicklung von Bilddaten durch elektrostatische latente Bilder in verschiedenen Bereichen eingesetzt, und zusätzlich zu einer höheren Bildqualität und höheren Geschwindigkeiten müssen Kopierer und Drucker heute kleiner, energieeffizienter und langlebiger sein.

[0003] Es besteht insbesondere Bedarf an einer Senkung der Betriebskosten von Kopierern und Druckern. Zu diesem Zweck besteht eine Nachfrage nach Energieeinsparungen und langlebigeren Geräten, die das langfristige Drucken mit einer einzigen Patrone ermöglichen. Um insbesondere Energie zu sparen, besteht Bedarf an Tonern mit ausgezeichneter Niedertemperaturfixierbarkeit, die Energieeinsparungen beim Erwärmen und Fixieren ermöglichen.

[0004] In einem langlebigen Entwicklungssystem wirkt die Wärme innerhalb des Entwicklungsgeräts oder die mechanische Beanspruchung durch die Bauteile einschließlich der Entwicklungswalze und der Entwicklungsklinge über einen langen Zeitraum auf den Toner ein. Der Toner verformt sich unter dieser Hitze und Belastung und kann dadurch reißen oder zerbrechen. Wenn sich gerissener oder zerbrochener Toner an anderen Elementen festsetzt, kann keine geeignete Ladung von Elementen wie der Entwicklungsklinge auf den Toner übertragen werden, und der Toner wird auf bildfremde Teile des gedruckten Bildes übertragen, was zu einem Bilddefekt, der sogenannten Schleierbildung („fogging“), führt.

[0005] Wenn sich der Toner darüber hinaus auf bereits an anderen Bestandteilen anhaftenden Stoffen festsetzt und ansammelt, kann es darüber hinaus auf dem Halbtonteil des Druckbildes zu vertikalen Streifen, sogenannten Entwicklungstreifen, in Richtung des Papieraustritts kommen. In einem solchen langlebigen Entwicklungssystem wird Toner mit ausgezeichneter Entwicklungsbeständigkeit benötigt, der über einen langen Zeitraum hinweg nicht solchen Bildfehlern durch Schleierbildung und Entwicklungstreifen ausgesetzt ist.

[0006] Um sowohl die Niedertemperaturfixierbarkeit als auch die Entwicklungsbeständigkeit zu erreichen, sind die Viskoelastizität und die Schmelzviskosität des Toners von Interesse. Der Toner wird in der Entwicklungsvorrichtung Hitze und mechanischen Spannungen ausgesetzt, die zu Tonerrissen und -brüchen führen. Die Erhöhung der Viskoelastizität und Schmelzviskosität des Toners ist für die Verbesserung der Entwicklungsbeständigkeit nützlich, da sie den Toner widerstandsfähig gegen Verformung durch äußere Hitze und Spannung macht.

[0007] Im Fixierschritt hingegen ist die Verringerung der Viskoelastizität und Schmelzviskosität des Toners zur Verbesserung der Niedertemperaturfixierbarkeit nützlich, da der Toner bei einer niedrigeren Temperatur auf dem Papier fixiert werden kann. Niedertemperaturfixierbarkeit und Entwicklungsbeständigkeit sind also widersprüchliche Eigenschaften, und in der Vergangenheit wurde viel Forschung zu Verfahren betrieben, die beides erfüllen.

[0008] Die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung JP 2014-164 274 A schlägt einen Toner vor, bei dem die mit dem Nanoeindruckverfahren gemessene Oberflächenhärte und Verschiebung innerhalb bestimmter Bereiche liegen. Die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung JP 2015-64 449 A schlägt ein Tonerteilchen vor, das ein spezifisches amorphes Polyesterharz, einen kristallinen Polyester und ein Aluminiumelement enthält, wobei die Oberflächenschicht einen amorphen Polyester mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen enthält.

[0009] US 2019 / 0 041 763 A1 beschreibt einen Toner, umfassend ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Färbemittel enthält, wobei eine durchschnittliche Kreisförmigkeit des Toners mindestens 0,960 beträgt, eine Anfangstemperatur T_{ϵ} (°C.) eines Speicherelastizitätsmoduls E' des Toners, wie durch eine dynamische viskoelastische Pulvermessung bestimmt, von 50°C bis 70°C beträgt, und in einer Differential-

kurve, die durch Differenzierung einer Last-Verschiebungskurve, die durch Messung der Festigkeit des Toners durch ein Nanoindentationsverfahren erhalten wird, wobei die horizontale Achse die Last (mN) und die vertikale Achse die Verschiebung (μm) ist, die Last X, die den Maximalwert in der Differentialkurve in dem Lastbereich von 0,20 mN bis 2,30 mN liefert, von 1,00 mN bis 1,50 mN beträgt.

[0010] DE 10 2018 127 479 A1 beschreibt einen Toner, der umfasst: ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz und ein Wachs enthält, wobei das Bindemittelharz ein Styrol-Acryl-Copolymer enthält, der Gehalt des Styrol-Acryl-Copolymers im Bindemittelharz zumindest 50 Massen-% beträgt, das Wachs ein Wachs A enthält, zumindest 15,0 Massenteile des Wachses A bei 100°C mit 100 Massenteilen eines spezifischen Styrol-Butylacrylat-Copolymers kompatibel sind, und in einem Querschnitt des Tonerteilchens, der mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop beobachtet wird, Domänen des Wachses vorhanden sind, die durchschnittliche Anzahl der Domänen von 20 bis 2000 beträgt, und unter Verwendung von r1 für den durchschnittlichen Hauptdurchmesser der Domänen und von r2 für den durchschnittlichen Nebendurchmesser der Domänen, r1 von 0,03 μm bis 1,00 μm beträgt, und das Verhältnis von r1 zu r2 von 1,0 bis 3,0 beträgt

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Durch diese Techniken war es möglich, die Entwicklungsbeständigkeit zu verbessern und gleichzeitig die Niedertemperaturfixierbarkeit beizubehalten. Es ist jedoch schwierig geworden, neuere Forderungen nach weiteren Energieeinsparungen und längerer Betriebsdauer zu erfüllen. Es gibt Raum für weitere Verbesserungen, um sowohl Energieeinsparungen als auch eine längere Lebensdauer zu erreichen.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt einen Toner zur Verfügung, der die oben genannten Probleme des Stands der Technik löst. Das heißt, mit der vorliegenden Erfindung wird ein Toner mit zufriedenstellender Entwicklungsleistung zur Verfügung gestellt, mit dem die Bildfehler des Schleierbildung und der Entwicklungstreifen unterdrückt werden können, während die Niedertemperaturfixierbarkeit in einem langlebigen Entwicklungssystem erhalten bleibt.

[0013] Der Toner wird in Anspruch 1 definiert.

[0014] Mit der vorliegenden Erfindung kann ein Toner mit zufriedenstellender Entwicklungsleistung bereitgestellt werden, mit dem die Bilddefekte der Schleierbildung und der Entwicklungstreifen unterdrückt werden können, während die Niedertemperaturfixierbarkeit in einem langlebigen Entwicklungssystem erhalten bleibt.

[0015] Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung beispielhafter Ausführungsformen ersichtlich.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0016] Der Ausdruck „von XX bis YY“ oder „XX bis YY“, der den numerischen Bereich darstellt, bedeutet einen numerischen Bereich einschließlich einer Untergrenze und einer Obergrenze, die Endpunkte sind, sofern nicht anders angegeben.

[0017] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden ausführlich erläutert.

[0018] Da der Toner der Erfindung einen hohen Speicherelastizitätsmodul der Toneroberfläche aufweist, ist es unwahrscheinlich, dass er sich verformt, selbst wenn er während der Entwicklung einer langfristigen Belastung durch die Entwicklungswalze und der Entwicklungsklinge ausgesetzt wird. Es ist daher möglich, die Anforderungen an eine hohe Tonerentwicklungsleistung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Niedertemperaturfixierbarkeit in einem langlebigen Entwicklungssystem zu erfüllen.

[0019] Die Erfinder glauben, dass die genauen Gründe, warum diese Wirkungen erzielt werden, folgende sind

[0020] Bei der Tonerfixierung werden Wärme und Druck von Elementen wie der Fixierwalze aufgebracht, um den Toner auf dem Papier zu fixieren. Konventionell wurde argumentiert, dass es eine Korrelation zwischen der Fixiertemperatur und dem Wert des Speicherelastizitätsmoduls des Toners gibt, der durch dynamische Viskoelastizitätsmessung des Toners erhalten wird. Der Speicherelastizitätsmodul bei 100°C wurde in der Vergangenheit häufig verwendet, aber in letzter Zeit sind die Fixiertemperaturen aufgrund von Forderungen nach Energieeinsparungen tendenziell niedriger.

[0021] In diesem Zusammenhang haben die Studien der Erfinder gezeigt, dass der Speicherelastizitätsmodul bei 70°C stärker mit der Fixiertemperatur korreliert als der Speicherelastizitätsmodul bei 100°C. Das heißt, bei der dynamischen Viskoelastizitätsmessung des Toners muss der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C im Bereich von 0,10 MPa bis 3,00 MPa liegen.

[0022] Wenn der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C nicht mehr als 3,00 MPa beträgt, hat der Toner eine ausgezeichnete Niedertemperaturfixierbarkeit. Andererseits führt ein Speicherelastizitätsmodul bei 70°C von mindestens 0,10 MPa zu einem Toner mit ausgezeichneter Entwicklungsbeständigkeit, der einer Wärmeverformung widersteht, da er ein geeignetes Speicherelastizitätsmodul aufweist.

[0023] Der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C liegt bevorzugt im Bereich von 0,20 MPa bis 2,50 MPa. Innerhalb dieses Bereichs ist es möglich, Anforderungen sowohl an die Entwicklungsbeständigkeit als auch an die Niedertemperaturfixierbarkeit auf höherem Niveau zu erfüllen. Der Speicherelastizitätsmodul bei 70°C kann durch Steuerung der Art des Bindemittelharzes oder der Arten oder Verhältnisse der Monomere, aus denen das Bindemittelharz besteht, gesteuert werden.

[0024] Bei der Nanoeindruckmessung des Toners muss außerdem der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 150 μ N Last im Bereich von 2,80 GPa bis 4,50 GPa liegen. Der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul stellt hier den Speicherelastizitätsmodul des oberflächennahen Teils des Toners dar, und die Forschungen der Erfinder haben gezeigt, dass dies mit der Entwicklungsbeständigkeit korreliert.

[0025] Wie oben erläutert, kommt es zu Tonerrissen und -brüchen, wenn der Toner während der Entwicklung wiederholten Belastungen durch Bauteile wie die Entwicklungswalze und die Entwicklungsklinge ausgesetzt ist. Wenn der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul mindestens 2,80 GPa beträgt, widersteht der Toner selbst bei wiederholter Beanspruchung in einem langlebigen Entwicklungssystem einer Verformung, und die Bilddefekte Schleierbildung und Entwicklungsstreifen können unterdrückt werden.

[0026] Anorganische oder organische Teilchen, die als externe Zusatzstoffe bezeichnet werden, werden der Tonerteilchenoberfläche auch von außen zugeführt, wenn dies zur Ladungsunterstützung und zur Verbesserung der Fließfähigkeit erforderlich ist. Das heißt, wenn der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul nicht mehr als 4,50 GPa beträgt, hat der resultierende Toner eine ausgezeichnete Entwicklungsbeständigkeit, da der externe Zusatzstoff in einem geeigneten Maß auf der Oberfläche der Tonerteilchen fixiert werden und über einen langen Zeitraum effektiv als externer Zusatzstoff dienen kann.

[0027] Der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul liegt bevorzugter im Bereich von 3,00 GPa bis 4,50 GPa. Innerhalb dieses Bereichs hat der Toner eine noch bessere Entwicklungsbeständigkeit. Der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul unter 150 μ N Last kann über die Tg- und Säurezahl des Harzes auf der Oberfläche der Tonerteilchen und die Menge der Oberflächen-Metallionen gesteuert werden.

[0028] Bei der Nanoeindruckmessung des Tonerteilchens liegt außerdem der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 30 μ N Last bevorzugt im Bereich von 3,50 GPa bis 8,00 GPa, oder bevorzugter im Bereich von 4,50 GPa bis 6,50 GPa.

[0029] Die Nanoeindruckmessung unter 30 μ N Last misst die Viskoelastizität eines Teils, der näher an der Oberfläche der Tonerteilchen liegt als der unter 150 μ N Last gemessene. Folglich wird die Nanoeindruckmessung unter 30 μ N Last für Tonerteilchen verwendet, die nicht mit einem externen Zusatzstoff bedeckt sind.

[0030] Wenn der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Tonerteilchens unter 30 μ N Last innerhalb dieses Bereichs liegt, hat nur die äußerste Oberfläche des Tonerteilchens einen hohen Speicherelastizitätsmodul, was zu einem Toner mit ausgezeichneter Niedertemperaturfixierbarkeit mit wenig Fixierhindernissen und gleichzeitig hoher Entwicklungsleistung führt. Der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul unter 30 μ N Last kann über die Tg- und Säurezahl des Harzes auf der Oberfläche des Tonerteilchens und die Menge der Oberflächen-Metallionen gesteuert werden.

[0031] Bei der Nanoeindruckmessung des Tonerteilchens liegt außerdem der Oberflächen-Verlustmodul des Toners bei 25°C unter 30 μ N Last bevorzugt im Bereich von 0,25 GPa bis 1,20 GPa, oder noch bevorzugter im Bereich von 0,30 GPa bis 1,00 GPa.

[0032] Der Oberflächen-Verlustmodul stellt den Viskositätsterm der Viskoelastizität der Tonerteilchenoberfläche dar. Wenn der Oberflächen-Verlustmodul des Tonerteilchens niedrig ist, ähnelt der Toner einem elasti-

schen Körper und ist beständig gegen Verformung durch wiederholte, von außen ausgeübte Belastung. Ist der Oberflächen-Verlustmodul dagegen hoch, ähnelt der Toner einem viskosen Körper und wird wahrscheinlich nicht reißen, da er eine zu hohe momentane äußere Kraft oder, anders ausgedrückt, eine Stoßkraft ableitet.

[0033] Das heißt, wenn der Oberflächen-Verlustmodul innerhalb des oben genannten Bereichs liegt, ist der Toner entsprechend elastisch und zähflüssig, wird wahrscheinlich nicht durch äußere Krafteinwirkung beschädigt und widersteht Rissen, da er übermäßige Stoßkräfte ableitet. Der Toner hat dadurch eine hohe Entwicklungsbeständigkeit. Der Oberflächen-Verlustmodul bei einer Last unter 30 µN kann über die Tg- und Säurezahl des Harzes auf der Oberfläche der Tonerteilchen und die Menge der Oberflächen-Metallionen gesteuert werden.

[0034] Darüber hinaus ist, wenn P(M) als Summe der Scheitelpunktintensitäten von Mg, Al, Ca und Fe, wie sie durch Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) des Tonerteilchens erhalten werden, und P(C) als Scheitelpunktintensität des C, wie sie durch TOF-SIMS des Tonerteilchens erhalten wird, gegeben sind, bevorzugt die folgende Formel (1) erfüllt:

$$2,0 \leq P(M)/P(C) \leq 30,0 \quad (1)$$

oder bevorzugter:

$$2,5 \leq P(M)/P(C) \leq 25,0.$$

[0035] Man geht davon aus, dass bei einem Tonerteilchen, das diese Formel erfüllt, die äußerste Oberfläche durch ein mehrwertiges Metall (Mg, Al, Ca und/oder Fe) ionenvernetzt ist. Wenn P(M)/P(C) mindestens 2,0 beträgt, bedeutet dies, dass die Oberfläche des Tonerteilchens ausreichend vernetzt ist, eine Verformung als Reaktion auf eine äußere Belastung unwahrscheinlich ist und ein Brechen unterdrückt werden kann.

[0036] Wenn P(M)/P(C) hingegen nicht mehr als 30,0 beträgt, bedeutet dies, dass der Toner aufgrund der mäßigen Vernetzung eine geeignete Viskosität hat und daher nicht rissig wird, da die Stoßkraft abgeleitet wird.

[0037] P(M)/P(C) kann mit Hilfe der zugesetzten Menge des mehrwertigen Metallions gesteuert werden.

[0038] Ebenfalls enthält das Tonerteilchen auf seiner Oberfläche ein polares Harz A, das polare Harz A hat eine Säurezahl Av, und diese Säurezahl Av liegt im Bereich von 2 mg KOH/g bis 30 mg KOH/g. Das polare Harz A ist ebenfalls bevorzugt durch ein mehrwertiges Metall vernetzt. Die Säurezahl liegt bevorzugt im Bereich von 5 mg KOH/g bis 25 mg KOH/g.

[0039] Man geht davon aus, dass sich bei der Herstellung des Tonerteilchens durch ein Granulationsverfahren in einem wässrigen Medium das wasseraffine polare Harz an der Grenzfläche zum Wasser positioniert, wobei die polaren Gruppen an der äußersten Oberfläche orientiert sind. Wenn ein zwei- oder höherwertiges wasserlösliches Metallsalz mit den polaren Gruppen in dieser Ausrichtung zugegeben wird, löst sich das wasserlösliche Metallsalz in dem wässrigen Medium unter Bildung zwei- oder höherwertiger Metallionen auf. Es wird angenommen, dass diese zwei- oder höherwertigen Metallionen sich mit den polaren Gruppen koordinieren, das polare Harz vernetzen und eine harte Tonerteilchenoberfläche bilden.

[0040] Wenn die Säurezahl des polaren Harzes A mindestens 2 mg KOH/g beträgt, findet auf der Oberfläche der Tonerteilchen eine stärkere Vernetzung statt, so dass eine Verformung als Reaktion auf äußere Beanspruchung weniger wahrscheinlich ist und ein Brechen unterdrückt werden kann. Wenn die Säurezahl nicht mehr als 30 mg KOH/g beträgt, weist der resultierende Toner aufgrund der mäßigen Vernetzung eine gewisse Viskosität auf und widersteht daher der Rissbildung, da die Stoßkraft abgebaut wird.

[0041] Der Gehalt (zugesetzte Menge) des polaren Harzes A beträgt bevorzugt 1 bis 20 Massenteile, oder noch bevorzugter 2 bis 10 Massenteile pro 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder des polymerisierbaren Monomers, das das Bindemittelharz herstellt.

[0042] Bei dem mehrwertigen Metall handelt es sich um mindestens ein Metall, das aus der aus Al, Ca, Mg und Fe bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Eines dieser Metalle allein oder eine Kombination mehrerer Arten kann verwendet werden. Bei diesen Metallen handelt es sich um zwei- oder höherwertige Metalle, die

sich mit dem polaren Harz A auf der Oberfläche der Tonerteilchen stark vernetzen. Dadurch entsteht ein Toner, der gegen Reißen und Brechen beständig ist. Bevorzugt wird ein Metall aus der Gruppe der dreiwertigen Metalle Al und Fe, wobei Al bevorzugter ist.

[0043] Mit einem dreiwertigen Metallsalz ist der Toner widerstandsfähiger gegen Reißen und Brechen, da es mehr Vernetzungspunkte mit dem polaren Harz A gibt. Außerdem hat Al einen kleineren Ionenradius als Fe und zieht die polaren Gruppen des Harzes stärker an, was zu einer stärkeren Vernetzung und einem gegen Reißen und Brechen widerstandsfähigeren Toner führt.

[0044] Das polare Harz A ist ein Polyesterharz. Da ein Polyesterharz stark an Papier haftet, haftet es beim Schmelzen des Toners auf dem Papier und wird sich wahrscheinlich nicht ablösen. Es hat daher im Vergleich zu anderen Harzen eine gute Niedertemperaturfixierbarkeit.

[0045] Das Verfahren zur Herstellung des Tonerteilchens ist in Anspruch 6 definiert und umfasst einen Zugabeschritt, bei dem ein wasserlösliches Metallsalz zu einem wässrigen Medium, das ein Tonerteilchen mit einem Bindemittelharz enthält, zugegeben wird, und einen Schritt des Haltens des pH-Werts des wässrigen Mediums unter Bedingungen von pH 7,5 bis 10,0.

[0046] Das Tonerherstellungsverfahren hat einen Granulationsschritt, in dem Teilchen einer polymerisierbaren Monomierzusammensetzung, die das polare Harz A und ein polymerisierbares Monomer zur Herstellung des Bindemittelharzes enthält, in einem wässrigen Medium gebildet werden, gefolgt von einem Polymerisationsschritt, in dem das in den Teilchen der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung enthaltene polymerisierbare Monomer zur Herstellung von Harzteilchen polymerisiert wird, wobei der Polymerisationsschritt einen Zugabeschritt beinhaltet, in dem ein wasserlösliches Metallsalz zu dem wässrigen Medium hinzugefügt wird, und einen Schritt des Haltens des wässrigen Mediums, das die resultierenden Harzteilchen, bei einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10,0, enthält das polare Harz A eine Säuregruppe hat und die Säuredissoziationskonstante pK_a des polaren Harzes A nicht mehr als 7,5 beträgt, und das wasserlösliche Metallsalz ein Salz eines zwei- oder höherwertigen Metalls ist.

[0047] Wie oben diskutiert, geht man davon aus, dass bei der Herstellung des Tonerteilchens durch ein Granulationsverfahren in einem wässrigen Medium das polare Harz, das eine hohe Affinität zu Wasser hat, sich an der Grenzfläche zum Wasser anordnet, wobei die polaren Gruppen auf der äußersten Oberfläche orientiert sind. Wenn ein zwei- oder höherwertiges wasserlösliches Metallsalz mit den polaren Gruppen in dieser Ausrichtung hinzugefügt wird, wird das polare Harz vernetzt und bildet eine harte Tonerteilchenoberfläche.

[0048] Es ist bekannt, dass bei der Vernetzung durch zwei- oder höherwertige Metallionen in einem Zustand mit niedrigem pH-Wert die zwei- oder höherwertigen Metallionen sich an die polaren Gruppen der äußersten Schicht anlagern, ohne dass die polaren Gruppen ausreichend dissoziiert sind. Dies ist ein Grund für die geringe Haltbarkeit des Toners.

[0049] Aus diesem Grund beinhaltet der Polymerisationsschritt zur Herstellung der Harzteilchen einen Schritt der Zugabe eines Salzes eines zwei- oder höherwertigen Metalls und das anschließende Halten des wässrigen Mediums, das die resultierenden Harzteilchen enthält, auf einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10,0 (Halteschritt). Diese Schritte bewirken, dass die polaren Gruppen auf der Harzteilchenoberfläche dissoziiert werden und die zwei- oder höherwertigen Metallionen sich mit den ionisierten polaren Gruppen koordinieren. Die Oberfläche der Tonerteilchen wird dadurch gründlich vernetzt, und es ist möglich, einen Toner mit ausgezeichneter Entwicklungsbeständigkeit herzustellen. Der pH-Wert in der Haltestufe liegt bevorzugt im Bereich von 8,0 bis 9,0.

[0050] Die Temperatur in dem Halteschritt liegt bevorzugt im Bereich von 70°C bis 95°C, oder bevorzugter im Bereich von 75°C bis 90°C. Die Zeit liegt bevorzugt im Bereich von etwa 5 Minuten bis 120 Minuten, oder bevorzugter im Bereich von etwa 10 Minuten bis 90 Minuten.

[0051] Bevorzugt hat das polare Harz A eine Säuregruppe, und die Säuredissoziationskonstante pK_a des polaren Harzes beträgt nicht mehr als 7,5. Wenn der pK_a -Wert nicht mehr als 7,5 beträgt, wird eine starke Vernetzung mit den zwei- oder höherwertigen Metallionen erreicht. Der pK_a -Wert liegt bevorzugter im Bereich von 5,0 bis 7,0.

[0052] Innerhalb dieses Bereichs kann der Schritt der Aufrechterhaltung eines pH-Wertes im Bereich von 7,5 bis 10,0 leicht zur Dissoziation der polaren Gruppen auf der Harzteilchenoberfläche und zur Koordination zwischen den zwei- oder höherwertigen Metallionen und den ionisierten polaren Gruppen führen. Es ist daher möglich, einen Toner mit ausgezeichnete Entwicklungsbeständigkeit herzustellen, bei dem die Oberfläche der Tonerteilchen stark vernetzt ist.

[0053] Das wasserlösliche Metallsalz ist ein Salz eines zwei- oder höherwertigen Metalls, wie in Anspruch 6 definiert. Ein Salz eines zwei- oder höherwertigen Metalls vernetzt stärker mit dem polaren Harz A, was zu einer harten Tonerteilchenoberfläche führt. Dadurch ist es möglich, einen Toner herzustellen, der haltbarer und widerstandsfähiger gegen Bildfehler während der Entwicklung ist.

[0054] Das wasserlösliche Metallsalz ist bevorzugt ein dreiwertiges Metallsalz. Wenn das wasserlösliche Metallsalz dreiwertig ist, vernetzt es sich leichter mit dem polaren Harz, was zu einem Toner führt, der haltbarer und widerstandsfähiger gegen Bilddefekte während der Entwicklung ist.

[0055] Ein Salz mindestens eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Ca, Mg und Fe, wird verwendet. Ein Salz mindestens eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al und Fe, ist bevorzugter, und ein Salz von Al ist noch bevorzugter.

[0056] Das Salz ist ein Chloridsalz.

[0057] In dem Zugabeschritt liegt die Polymerumwandlungsrate des polymerisierbaren Monomers bevorzugt im Bereich von 50% bis 100%. Mit fortschreitender Polymerisation des polymerisierbaren Monomers tritt eine Polymerschrumpfung auf. Wenn die Polymerumwandlungsrate mindestens 50% beträgt, ist es für die harte Oberflächenschicht einfacher, sich an die durch die Polymerisation verursachte Schrumpfung anzupassen, da die Oberfläche durch die Metallionen vernetzt wird, was zu einer guten Haftfähigkeit zwischen der Oberflächenschicht und dem Polymer führt. Auf diese Weise ist es möglich, einen Toner mit starker Entwicklungsbeständigkeit herzustellen, bei dem das polare Harz und die Metallionen gründlich vernetzt sind.

[0058] Bevorzugter wird der Zugabeschritt mit einer Polymerumwandlungsrate im Bereich von 75% bis 100% des polymerisierbaren Monomers durchgeführt. Die Haftfähigkeit zwischen der Oberflächenschicht und dem Polymer wird dadurch weiter verbessert, und es ist möglich, einen hochbeständigen Toner herzustellen, bei dem das polare Harz und die Metallionen gründlicher vernetzt sind.

[0059] Der Zugabeschritt wird vor einem Schritt zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes des wässrigen Mediums unter pH-Bedingungen im Bereich von 7,5 bis 10,0 (Halteschritt) durchgeführt. Die Durchführung eines Halteschrittes nach dem Zugabeschritt dient der gründlichen Dissoziation der Säuregruppen des polaren Harzes A. Auf diese Weise ist es möglich, die Vernetzung zwischen den Metallionen und Säuregruppen weiter zu fördern und einen Toner mit starker Entwicklungsbeständigkeit herzustellen.

[0060] Der pH-Wert des wässrigen Mediums bei Zugabe des wasserlöslichen Metallsalzes (pH-Wert des wässrigen Mediums unmittelbar vor dem Zugabeschritt) ist nicht besonders begrenzt, liegt aber bevorzugt im Bereich von etwa 4,0 bis 9,0 oder noch bevorzugter im Bereich von etwa 4,5 bis 8,7.

[0061] Außerdem ist das polymerisierbare Monomer bevorzugt mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Styrolmonomeren und (Meth)acrylsäureestermonomeren. Die Verwendung eines solchen Monomers verleiht dem Tonerteilchen eine einheitliche Zusammensetzung. Infolgedessen ist es weniger wahrscheinlich, dass Risse als Reaktion auf äußere Beanspruchung vom Inneren der Tonerteilchen ausgehen, und die Entwicklungsbeständigkeit ist ausgezeichnet.

[0062] Bevorzugter ist das polymerisierbare Monomer Styrol und mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylsäureestermonomere. Das Styrolmonomer und das (Meth)acrylsäureestermonomer werden im Folgenden erörtert.

[0063] Die Konzentration des wasserlöslichen Metallsalzes im wässrigen Medium in dem Zugabeschritt liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 mmol/L bis 40,0 mmol/L, oder noch bevorzugter im Bereich von 0,5 mmol/L bis 20,0 mmol/L.

[0064] Wenn das wasserlösliche Metallsalz eine Konzentration von mindestens 0,2 mmol/L aufweist, kann es mit dem polaren Harz ausreichend vernetzen, so dass ein Toner hergestellt werden kann, der eine hohe

Haltbarkeit und Beständigkeit gegen Bildfehler während der Entwicklung aufweist. Eine Konzentration von nicht mehr als 40,0 mmol/L bewirkt einen geeigneten Vernetzungsgrad zwischen dem polaren Harz und den Metallionen, so dass ein rissbeständiger Toner hergestellt werden kann.

[0065] Als nächstes wird das Verfahren zur Herstellung von Tonerteilchen anhand von Beispielen für Verfahren und verwendbare Materialien ausführlich erläutert, aber diese Beispiele sind nicht einschränkend.

[0066] Das Verfahren zur Herstellung von Tonerteilchen ist nicht besonders beschränkt. Ein Herstellungsverfahren mittels Suspensionspolymerisation wird im Folgenden erläutert.

Tonerteilchen-Herstellungsverfahren

[0067] Ein Herstellungsverfahren unter Verwendung der Suspensionspolymerisation beinhaltet bevorzugt die folgenden Herstellungsschritte, ist jedoch nicht auf die folgenden Verfahren beschränkt.

- Einen Schritt zur Zubereitung einer flüssigen Dispersion, die ein schwer wasserlösliches anorganisches feines Teilchen enthält
- Einen Granulationsschritt, bei dem der flüssigen Dispersion eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer zur Herstellung des Bindemittelharzes, ein polares Harz A und ein Färbemittel, ein Trennmittel und andere Zusatzstoffe, falls erforderlich, enthält, zugesetzt wird, und Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung in der flüssigen Dispersion gebildet werden
- Einen Polymerisationsschritt (Suspensionspolymerisationsschritt) zur Polymerisation des in der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung enthaltenen polymerisierbaren Monomers zur Herstellung eines Tonerteilchens
- Einen Zugabeschritt, bei dem ein wasserlösliches Metallsalz entweder während oder nach dem Polymerisationsschritt zum wässrigen Medium gegeben wird
- Einen Halteschritt (Alkalibehandlungsschritt), bei dem der pH-Wert des wässrigen Mediums nach dem Zugabeschritt im Bereich von 7,5 bis 10,0 gehalten wird

[0068] Vor dem Granulationsschritt kann z.B. auch der folgende Zusammensetzungszubereitungsschritt beinhaltet sein.

- Ein Zusammensetzungszubereitungsschritt des Mischens eines polymerisierbaren Monomers zur Herstellung des Bindemittelharzes, eines polaren Harzes A und eines Färbemittels, Trennmittels und anderer Zusatzstoffe, wie notwendig, um eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung zuzubereiten. Das aus dem Polymerisationsschritt erhaltene Tonerteilchen (Polymerisationsreaktionslösung, die das Tonerteilchen enthält) kann auch dem folgenden Destillationsschritt sowie Wasch-, Filtrations- und Trocknungsschritt unterzogen werden. Das durch diese Schritte erhaltene Tonerteilchen kann auch dem folgenden Schritt der externen Zugabe unterzogen werden.
- Destillationsschritt zum Destillieren der resultierenden Polymerisationsreaktionslösung, die das Tonerteilchen enthält
- Wasch-, Filtrations- und Trocknungsschritt des Waschens, Filtrierens und Trocknens der resultierenden Tonerteilchen (oder der flüssigen Dispersion, die die Tonerteilchen enthält)
- Externer Zugabeschritt der Zugabe eines externen Zusatzstoffs (z.B. anorganisches feines Pulver) zum resultierenden Tonerteilchen

[0069] Das heißt, das Tonerteilchen-Herstellungsverfahren umfasst bevorzugt einen Schritt zur Zubereitung einer flüssigen Dispersion, einen Schritt zur Zubereitung einer Zusammensetzung, einen Granulationsschritt, einen Polymerisationsschritt (einschließlich eines Temperaturerhöhungsschritts während der Polymerisation), einen Zugabeschritt, einen Destillationsschritt, einen Halteschritt, einen Wasch-, Filtrations- und Trocknungsschritt und einen externen Zugabeschritt, bevorzugt in dieser Reihenfolge.

[0070] Jeder Schritt wird im Folgenden ausführlich erläutert. Schritt zur Zubereitung einer flüssigen Dispersion

[0071] Zunächst wird eine flüssige Dispersion hergestellt, die ein schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen als Dispergiermittel enthält.

Flüssige Dispersion

[0072] Die flüssige Dispersion, die das schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen enthält, kann eine flüssige Dispersion (wässrige Dispersion) sein, die ein schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen und Wasser enthält. Diese flüssige Dispersion kann auch ein Gegenion enthalten, das bei der Herstellung des schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchens erzeugt wird, oder eine Säure (wie Salzsäure oder Schwefelsäure) oder Alkali (wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat), die zur Einstellung des pH-Wertes oder dergleichen zugegeben werden. Die flüssige Dispersion kann aber auch nur aus dem schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchen und Wasser bestehen.

- Wasser

[0073] Als Wasser (Dispersionsmedium) in der flüssigen Dispersion kann z.B. Ionenaustauscherwasser verwendet werden. Die flüssige Dispersion wird bevorzugt unter Verwendung von mindestens 100 Massenteilen Wasser pro 100 Massenteilen des polymerisierbaren Monomers hergestellt. Wenn die verwendete Wassermenge mindestens 100 Massenteile beträgt, können Öltröpfchen (Teilchen der polymerisierbaren Monomerezusammensetzung) leicht gebildet werden, ohne eine Öl-Wasser-Umkehr zu verursachen.

- Schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen

[0074] Das schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen dient als Dispersionsstabilisator für die polymerisierbare Monomerezusammensetzung in der flüssigen Dispersion in dem Granulationsschritt. Ein schwer wasserlösliches feines Teilchen ist hier ein Teilchen mit einem mittleren Volumenteilchendurchmesser von nicht mehr als 1,0 μm und einer Löslichkeit (bei einer Messtemperatur von 60°C) von nicht mehr als 10 (dies entspricht der Masse (g), bei der sich der gelöste Stoff in 100 g Wasser bei einem spezifischen pH-Wert, wie z.B. einem im Bereich von 4,0 bis 10,0, lösen kann).

[0075] Sowohl anorganische als auch organische Dispersionsstabilisatoren sind als Dispersionsstabilisatoren für die Suspensionspolymerisation bekannt, doch wird ein anorganischer Dispersionsstabilisator bevorzugt. Ein organischer Dispersionsstabilisator (z.B. ein Tensid) kann auch in Kombination mit einem schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchen verwendet werden.

[0076] Beispiele für schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen sind anorganische Dispersionsstabilisatoren (schwer wasserlösliche anorganische Dispersionsstabilisatoren) wie Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumphosphat, Zinkphosphat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciummetasilikat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bentonit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und dergleichen.

[0077] Von diesen wird Calciumphosphat als schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen bevorzugt, um die Steuerung der Teilchengröße zu erleichtern. Eine Art schwer wasserlöslicher anorganischer Feinteilchen oder eine Kombination mehrerer Arten kann verwendet werden.

- Verfahren zur Zubereitung einer Flüssigkeitsdispersion

[0078] Bei der Zubereitung einer flüssigen Dispersion des dispergierten, schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchens kann ein handelsüblicher Dispersionsstabilisator wie er ist verwendet werden, oder wie das schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen in Wasser dispergiert. Um jedoch ein schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen (Dispersionsstabilisator-Feinteilchen) mit einem feinen einheitlichen Teilchendurchmesser zu erhalten, wird das schwer wasserlösliche anorganische Feinteilchen bevorzugt unter Hochgeschwindigkeitsrühren in Wasser hergestellt und vorbereitet.

[0079] Wenn Calciumphosphat z.B. als schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen verwendet wird, kann es wie folgt zubereitet werden. Das heißt, das schwer wasserlösliche anorganische feine Teilchen kann durch Mischen einer wässrigen Natriumphosphatlösung und einer wässrigen Calciumchloridlösung unter Hochgeschwindigkeitsrühren bei einem niedrigen Temperaturbereich von nicht mehr als 60°C erhalten werden, um feine Teilchen von Calciumphosphat in Wasser zu bilden.

Granulationsschritt

[0080] Eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer, das polare Harz A und ein Färbemittel, ein Trennmittel und andere Zusatzstoffe, soweit erforderlich, enthält, wird in der flüssigen Dispersion, die das schwer wasserlösliche anorganische feine Teilchen enthält, dispergiert, und die Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung werden granuliert. Das heißt, eine Dispersion (flüssige Dispersion), die ein polymerisierbares Monomerzusammensetzungsteilchen zusammen mit dem schwer wasserlöslichen anorganischen feinen Teilchen als Dispersionsstabilisator enthält, kann durch den Granulationsschritt erhalten werden.

[0081] Die gesamte polymerisierbare Monomerzusammensetzung, die der flüssigen Dispersion zugesetzt wird, muss keine polymerisierbaren Monomerzusammensetzungsteilchen darstellen, und ein Teil der zugesetzten polymerisierbaren Monomerzusammensetzung (wie z.B. ein Polymerisationsinitiator) kann auch im Dispersionsmedium enthalten sein.

[0082] Folglich basieren die relativen verwendeten Mengen des schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchens und jeder Komponente der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung im Verhältnis zum polymerisierbaren Monomer und der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung auf den Eingangsmengen des polymerisierbaren Monomers und der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung.

[0083] Wie oben besprochen, können darüber hinaus das polymerisierbare Monomer, das polare Harz A und das Färbemittel, das Trennmittel und andere Zusatzstoffe nach Bedarf auch im Voraus gemischt werden, um eine polymerisierbare Monomerzusammensetzung herzustellen (Zusammensetzungszubereitungsschritt), und die hergestellte polymerisierbare Monomerzusammensetzung kann dann in der flüssigen Dispersion dispergiert werden, um Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung herzustellen.

[0084] Zur Granulation der Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung kann ein Rührwerk, wie z.B. ein TK-Mischer (Produktname, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) oder ähnliches, verwendet werden.

Polymerisierbare Monomerzusammensetzung

[0085] Zusätzlich zu dem polymerisierbaren Monomer kann die polymerisierbare Monomerzusammensetzung das polare Harz A und Zusätze wie einen Polymerisationsinitiator, ein Ladungssteuerungsmittel, ein Kettenübertragungsmittel, einen Polymerisationsinhibitor, ein Vernetzungsmittel und dergleichen enthalten. Die polymerisierbare Monomerzusammensetzung kann durch Mischen des polymerisierbaren Monomers und der Zusatzstoffe erhalten werden.

• Polymerisierbares Monomer

[0086] Das polymerisierbare Monomer kann entsprechend dem herzustellenden Tonerteilchen geeignet gewählt werden, aber es kann z.B. auch ein radikalisch polymerisierbares vinylpolymerisierbares Monomer verwendet werden.

[0087] Als vinylpolymerisierbares Monomer kann ein monofunktionelles polymerisierbares Monomer oder ein polyfunktionelles polymerisierbares Monomer verwendet werden.

[0088] Beispiele für monofunktionelle polymerisierbare Monomere sind die folgenden: Styrolmonomere wie z.B. Styrol und Styrolerivate wie α -Methylstyrol, β -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, p-n-Butylstyrol, p-tert-Butylstyrol, p-n-Hexylstyrol, p-n-Octylstyrol, p-n-Nonylstyrol, p-n-Decylstyrol, p-n-Dodecylstyrol, p-Methoxystyrol und p-Phenylstyrol; (Meth)acrylsäureester-Monomere, einschließlich z.B. acrylpolymerisierbare Monomere wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Amylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Cyclohexylacrylat, Benzylacrylat, Dimethylphosphat-Ethylacrylat, Diethylphosphat-Ethylacrylat, Dibutylphosphat-Ethylacrylat und 2-Benzoyloxy-Ethylacrylat und Methacryl polymerisierbare Monomere wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, n-Amylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylmethacrylat, Diethylphosphat-Ethylmethacrylat und Dibutylphosphat-Ethylmethacrylat; und methylenaliphatische Monocarboxylatester; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylben-

zoat und Vinylformiat; Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylethylether und Vinylisobutylether; und Vinylketone wie Vinylmethylether, Vinylhexylketon und Vinylisopropylketon.

[0089] Beispiele für polyfunktionelle polymerisierbare Monomere sind die folgenden: Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Polypropylenglykoldiacrylat, 2,2'-Bis(4-(acryloxy-diethoxy)phenyl)propan, Trimethylolpropantriacyrat, Tetramethylolmethantetracrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Polypropylenglykoldimethacrylat, 2,2'-Bis(4-methacryloxy-diethoxy)phenyl)propan, 2,2'-Bis(4-(methacryloxy-polyethoxy)phenyl)propan, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tetramethylolmethantetramethacrylat, Divinylbenzol, Divinylnaphthalin, Divinylether und dergleichen.

[0090] Eine Art von polymerisierbarem Monomer kann alleine oder eine Kombination mehrerer Arten kann verwendet werden.

[0091] Vom Standpunkt der Fixierung aus gesehen, wird das polymerisierbare Monomer bevorzugt in einer Menge von mindestens 50 Massen-% der gesamten polymerisierbaren Monomierzusammensetzung verwendet.

• Polares Harz

[0092] Als polares Harz wird ein Polyesterharz verwendet.

[0093] Das Polyesterharz ist bevorzugt amorph. Ein amorphes Harz kann eine hitzebeständige Lagerfähigkeit verleihen. Das Vorhandensein oder Fehlen eines Schmelzpunktes gemäß DSC-Messung kann verwendet werden, um anzugeben, ob das Harz amorph ist oder nicht.

[0094] Das Polyesterharz ist bevorzugt ein Polykondensat aus einem mehrwertigen Alkohol und einer Polycarbonsäure.

[0095] Beispiele für mehrwertige Alkoholkomponenten sind Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Cyclohexandimethanol, Butendiol, Octendiol, Cyclohexendimethanol, hydriertes Bisphenol A, Bisphenol A-Ethylenoxidaddukt und Bisphenol A-Propylenoxidaddukt.

[0096] Beispiele für Polycarbonsäuren sind Benzoldicarbonsäuren und ihre Anhydride, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäureanhydrid; und Alkyldicarbonsäuren und ihre Anhydride, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Azelainsäure.

• Polymerisations-Initiator

[0097] Bei der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers kann entweder ein öllöslicher Initiator oder ein wasserlöslicher Initiator oder beide als Polymerisationsinitiator verwendet werden.

[0098] Beispiele für öllösliche Initiatoren sind Nitrilinitiatoren wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) und 2,2'-Azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril; und Peroxid-Initiatoren wie Acetylcyclohexylsulfonperoxid, Diisopropylperoxycarbonat, Decanonylperoxid, Lauroylperoxid, Stearoylperoxid, Propionylperoxid, Acetylperoxid, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, Benzoylperoxid, t-Butylperoxy-pivalat, t-Butylperoxyisobutyrat, Cyclohexanonperoxid, Methylethylketonperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid und Cumolhydroperoxid.

[0099] Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin)-Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-aminodinopropan)-Hydrochlorid, Azobis(isobutyramidin)-Hydrochlorid, 2,2'-Azobisisobutyronitril-Natriumsulfonat, Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid.

[0100] Vom Standpunkt der Polymerisationseffizienz und -sicherheit werden diese Polymerisationsinitiatoren bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 20 Massenteilen oder bevorzugter im Bereich von 0,1 bis 15 Massenteilen pro 100 Massenteile des polymerisierbaren Monomers verwendet. Eine Art des Polymerisa-

tionsinitiators kann allein oder eine Mischung aus zwei oder mehr Arten kann nach Erwägung mit der 10-Stunden-Halbwertszeit verwendet werden.

• Vernetzungsmittel

[0101] Bei der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers kann ein Vernetzungsmittel verwendet werden, um die Stressbeständigkeit des Tonerteilchens zu erhöhen und die Molekulargewichte der Moleküle, aus denen das Tonerteilchen besteht, zu steuern.

[0102] Als Vernetzungsmittel kann eine Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen verwendet werden. Spezifische Beispiele beinhalten aromatische Divinylverbindungen wie Divinylbenzol und Divinylnaphthalin; Carboxylsäureester mit zwei Doppelbindungen, wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und 1,3-Butandiol dimethacrylat; Divinylverbindungen wie Divinylanilin, Divinylether, Divinylsulfid und Divinylsulfon; und Verbindungen mit drei oder mehr Vinylgruppen. Eines dieser Vernetzungsmittel kann allein oder eine Mischung aus zwei oder mehr Arten kann verwendet werden.

[0103] Unter Berücksichtigung des Fixierverhaltens und der Offsetbeständigkeit des Toners werden diese Vernetzungsmittel bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 10 Massenteilen oder noch bevorzugter in einer Menge von 0,10 bis 5 Massenteilen pro 100 Massenteile des polymerisierbaren Monomers verwendet.

• Farbmittel

[0104] Das Farbmittel kann nach Berücksichtigung von Farbtonwinkel, Chroma, Helligkeit, Witterungsbeständigkeit, OHT-Transparenz und Dispergierbarkeit im Toner und ähnlichem aus bekannten Farbmitteln im Tonerbereich entsprechend ausgewählt werden. Konkrete Beispiele sind die unten beschriebenen Schwarz-, Gelb-, Magenta- und Cyan-Pigmente sowie gegebenenfalls andere Farbmittel wie Farbstoffe.

[0105] Eine Art von Farbmittel kann allein oder eine Mischung mehrerer Arten kann verwendet werden. Das Farbmittel kann auch in Form einer festen Lösung verwendet werden.

[0106] Der Gehalt (zugesetzte Menge) des Farbmittels beträgt bevorzugt 1 bis 20 Massenteile pro 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder polymerisierbaren Monomers zur Herstellung des Bindemittelharzes. Die Farbstärke wird leicht erreicht, wenn mindestens ein Teil des Farbmittels zugesetzt wird, während bei Zugabe von nicht mehr als 20 Massenteilen eine schärfere Teilchengrößenverteilung erreicht werden kann. Um das Pigment oder ein anderes Farbmittel in den Tonerteilchen zu dispergieren, kann das Farbmittel zunächst in einem Lösungsmittel dispergiert werden, und als Lösungsmittel kann ein polymerisierbares Monomer (wie Styrol) verwendet werden.

Schwarzes Farbmittel

[0107] Ein im Tonerbereich bekanntes schwarzes Farbmittel kann als schwarzes Farbmittel verwendet werden. Spezifische Beispiele für schwarze Farbmittel sind Ruß und Schwarze, die durch Mischen der unten beschriebenen gelben, magentafarbenen und cyanfarbenen Farbmittel erhalten werden.

[0108] Der Ruß ist nicht besonders beschränkt, und es kann zum Beispiel ein Ruß verwendet werden, der durch ein Herstellungsverfahren wie ein thermisches Verfahren, ein Acetylenverfahren, ein Kanalverfahren, ein Ofenverfahren oder ein Lampenrußverfahren gewonnen wird. Es kann eine Art Ruß allein oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Arten von Ruß verwendet werden. Der Ruß kann ein Grobpigment oder eine präparierte Pigmentzusammensetzung sein, solange dies die Wirkung des Pigmentdispergiermittels nicht wesentlich behindert.

[0109] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Primärteilchen des Rußes liegt bevorzugt im Bereich von 14 nm bis 80 nm, oder noch bevorzugter im Bereich von 25 nm bis 50 nm. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser mindestens 14 nm beträgt, weist der Toner keinen rötlichen Ton auf, und das Schwarz ist für die Erzeugung von Vollfarbbildern wünschenswert. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Rußes nicht mehr als 80 nm beträgt, ist er leicht dispergierbar und kann leicht eine geeignete Farbstärke vermitteln, da die Farbstärke nicht übermäßig gering ist.

[0110] Zur Messung des durchschnittlichen Teilchendurchmessers des Rußes wird eine mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene vergrößerte Fotografie verwendet. Die längste Achse (lange Achse)

und die kürzeste Achse (kurze Achse) der Rußteilchen, die als Primärteilchen in der vergrößerten Fotografie beobachtet werden, werden gemessen, und der Durchschnittswert der langen Achse und der kurzen Achse wird berechnet und als Teilchendurchmesser jedes gemessenen Teilchens angegeben. Die Durchmesser von 100 Rußteilchen werden gemessen, und der Durchschnittswert dieser Teilchen wird als durchschnittlicher Teilchendurchmesser angegeben. Die Vergrößerung des Rasterelektronenmikroskops kann jede Vergrößerung sein, bei der die Primärteilchen des Rußes unterschieden werden können.

Gelbes Farbmittel

[0111] Ein im Tonerbereich bekanntes gelbes Farbmittel kann als gelbes Farbmittel verwendet werden.

[0112] Typische Beispiele für gelbe Farbmittel auf Pigmentbasis sind kondensierte polyzyklische Pigmente, Isoindolinon-Verbindungen, Anthrachinon-Verbindungen, Azometallkomplex-Methin-Verbindungen und Allyl-amid-Verbindungen. Zu den spezifischen Beispielen gehören C.I. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 155, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191:1, 191, 192, 193 und 199.

[0113] Beispiele für gelbe Farbmittel auf Farbstoffbasis sind C.I. Solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162 und 163 und C.I. Disperse Yellow 42, 64, 201 und 211.

Magentafarbenes Farbmittel

[0114] Ein im Tonerbereich bekanntes magentafarbenes Farbmittel kann als Magenta-Farbstoff verwendet werden.

[0115] Ein kondensiertes polyzyklisches Pigment, eine Diketopyrrolopyrrol-Verbindung, eine Anthrachinon-Verbindung, eine Chinacridon-Verbindung, eine basische Farbstoffsee-Verbindung, eine Naphthol-Verbindung, eine Benzimidazol-Verbindung, eine Thioindigo-Verbindung oder eine Perylen-Verbindung können beispielsweise als magentafarbenes Farbmittel verwendet werden. Konkrete Beispiele sind das C.I.-Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254 und 269 und das C.I.-Pigment Violet 19.

Cyanfarbenes Farbmittel

[0116] Ein im Tonerbereich bekanntes cyanfarbenes Farbmittel kann als cyanfarbenes Farbmittel verwendet werden. Eine Phthalocyaninverbindung oder ein Phthalocyaninderivat, eine Anthrachinonverbindung oder eine basische Farbstofflackverbindung kann als cyanfarbenes Farbmittel verwendet werden. Spezifische Beispiele sind C.I. Pigment Blue 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62 und 66.

• Trennmittel

[0117] Das Tonerteilchen kann auch ein Trennmittel enthalten. Beispiele für Trennmittel sind die folgenden: aliphatische Kohlenwasserstoffwachse, wie Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht, Polypropylen mit niedrigem Molekulargewicht, mikrokristallines Wachs, Fischer-Tropsch-Wachs und Paraffinwachs; Oxide aliphatischer Kohlenwasserstoffwachse, wie Polyethylenoxidwachs und Blockcopolymere davon; Wachse, die hauptsächlich aus Fettsäureestern bestehen, wie Carnaubawachs und Montansäureesterwachs, und solche, wie desoxidiertes Carnaubawachs, bei denen der Fettsäureester teilweise oder vollständig desoxidiert wurde; gesättigte lineare Fettsäuren wie Palmitinsäure, Stearinsäure und Montansäure; ungesättigte Fettsäuren wie Brassinsäure, Eleostearinsäure und Parinarinsäure; gesättigte Alkohole wie Stearylalkohol, Aralkylalkohol, Behenylalkohol, Carnaubylalkohol, Serylalkohol und Merisylalkohol; mehrwertige Alkohole wie Sorbitol; Fettsäureamide wie Linoleamid, Oleamid und Lauramid; gesättigte Fettsäurebisamide wie Methylen-bis-Stearamid, Ethylen-bis-Caproamid, Ethylen-bis-Lauramid und Hexamethylen-bis-Stearamid; ungesättigte Fettsäureamide wie Ethylen-bis-Ölamid, Hexamethylen-bis-Ölamid, N,N'-Dioleyladipamid und N,N'-Dioleylsebacamid; aromatische Bisamide wie m-Xylol-bis-stearamid und N,N'-Distearylisophthalamid; Fettsäuremetallsalze (allgemein als Metallseifen bezeichnet) wie Calciumstearat, Calciumlaurat, Zinkstearat und Magnesiumstearat; Wachse, die durch Pfropfen aliphatischer Kohlenwasserstoffwachse mit Vinylmonomeren wie Styrol und Acrylsäure erhalten werden; Partialesterverbindungen von Fettsäuren und Polyolen, wie Behensäuremonoglycerid; und hydroxylhaltige Methylesterverbindungen, die durch Hydrierung pflanzlicher Öle und Fette erhalten werden.

[0118] Vom Standpunkt der Trennwirkung und der Granulationsstabilität liegt der Gesamtgehalt (zuge setzte Menge) des Trennmittels bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 25,0 Massenteilen pro 100 Massenteile des Bindemittelharzes oder des polymerisierbaren Monomers zur Herstellung des Bindemittelharzes. Beträgt die Menge des Trennmittels mindestens 2,5 Massenteile, so ist das Trennen während des Fixierens leichter, während bei nicht mehr als 25,0 Massenteilen eine gleichmäßige Oberflächenschicht leicht gebildet werden kann, ohne die Teilchengrößenverteilung zu stören.

• Ladungssteuerungsmittel

[0119] Ein Ladungssteuerungsmittel kann auch verwendet werden, um die Ladungsleistung des Tonerteilchens unabhängig von der Umgebung stabil zu halten.

[0120] Es kann ein bekanntes Ladungssteuerungsmittel verwendet werden, und es wird ein Ladungssteuerungsmittel bevorzugt, das eine schnelle Ladegeschwindigkeit ermöglicht und eine konstante Ladungsmenge stabil hält. Wenn das Tonerteilchen durch ein direktes Polymerisationsverfahren hergestellt wird, ist ein Ladungssteuerungsmittel mit geringer Polymerisationshemmung und praktisch keinen löslichen Stoffen in wässrigen Dispersionsmedien zu bevorzugen.

[0121] Konkrete Beispiele für negative Ladungssteuerungsmittel sind Metallverbindungen aromatischer Carbonsäuren wie Salicylsäure, Alkylsalicylsäure, Dialkylsalicylsäure, Naphthoesäure und Dicarbonsäure, Metallsalze oder Metallkomplexe von Azofarbstoffen oder Azopigmenten sowie Borverbindungen, Siliciumverbindungen und Calixarene.

[0122] Beispiele für positive Ladungssteuerungsmittel sind quartäre Ammoniumsalze, polymere Verbindungen mit solchen quartären Ammoniumsalzen in den Seitenketten sowie Guanidinverbindungen, Nigrosinverbindungen und Imidazolverbindungen.

[0123] Es kann eine Art von Ladungssteuerungsmittel oder eine Kombination aus zwei oder mehr Arten verwendet werden.

[0124] Eine metallhaltige Salicylsäureverbindung wird als Ladungssteuerungsmittel bevorzugt, bei der es sich nicht um ein Harzladungssteuerungsmittel handelt, und eine Verbindung, bei der das Metall Aluminium oder Zirkonium ist, ist besonders wünschenswert. Eine Aluminiumsalicylatverbindung ist als Ladungssteuerungsmittel besonders wünschenswert.

[0125] Beispiele für Harzladungssteuerungsmittel sind Polymere oder Copolymere mit Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäuresalzgruppen, Sulfonsäureestergruppen, Salicylsäurestellen oder Benzoesäurestellen.

[0126] Der Gehalt (zusammengesetzte Menge) des Ladungssteuerungsmittels liegt bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 20,00 Massenteilen oder noch bevorzugter im Bereich von 0,05 bis 10,00 Massenteilen pro 100,00 Massenteile des Bindemittelharzes oder polymerisierbaren Monomers zur Herstellung des Bindemittelharzes.

• Kettenübertragungsmittel, Polymerisationsinhibitor

[0127] Zur Steuerung des Polymerisationsgrades des polymerisierbaren Monomers können auch ein Kettenübertragungsmittel und ein Polymerisationsinhibitor zugegeben werden.

[0128] Als Kettenübertragungsmittel können z.B. α -Methylsyntrendimer, t-Dodecylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, n-Octylmercaptan, Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrabromkohlenstoff verwendet werden.

[0129] Eine Chinonverbindung wie p-Benzochinon, Chloranilin, Anthrachinon, Phenanthrachinon oder Dichlorbenzochinon, eine organische Hydroxyverbindung wie Phenol, tertiäres Butylkatechin, Hydroquinon, Katechin oder Hydroxymonomethylether, eine Nitroverbindung wie Dinitrobenzol, Dinitrotoluol oder Dinitrophenol, Als Polymerisationsinhibitor kann z.B. eine Nitrosoverbindung wie Nitrosobenzol oder Nitrosonaphthol, eine Aminoverbindung wie Methylanilin, p-Phenylendiamin, N,N'-Tetraethyl-p-phenylendiamin oder Diphenylamin oder eine organische Schwefelverbindung wie Tetraalkyluramdisulfid oder Dithiobenzoyldisulfid oder ähnliches verwendet werden.

Polymerisationsschritt

[0130] Das polymerisierbare Monomer in dem Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung wird in einer flüssigen Dispersion polymerisiert (Suspensionspolymerisation), die ein schwer wasserlösliches anorganisches Teilchen und das Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung enthält, um dadurch ein Tonerteilchen herzustellen. Ein wasserlösliches Metallsalz wird bevorzugt in der zweiten Hälfte dieses Polymerisationsschrittes zugegeben, um Rissbildung zu unterdrücken. Dieses kann entweder während des Destillationsschrittes oder nach Beendigung des Destillationsschrittes zugegeben werden.

Destillationsschritt

[0131] Um flüchtige Verunreinigungen wie nicht umgesetztes polymerisierbares Monomer und Nebenprodukte zu entfernen, kann die Polymerisationsreaktionslösung, die das durch den Polymerisationsschritt erhaltene Teilchen enthält, nach Abschluss der Polymerisation destilliert werden, um einen Teil der flüssigen Dispersion abzudestillieren. Der Destillationsschritt kann bei Normaldruck (101325 Pa) oder unter reduziertem Druck (im Bereich von 0,5 kPa bis 0,95 MPa) durchgeführt werden.

Halteschritt (Schritt der Alkalibehandlung)

[0132] Ein Halteschritt, bei dem der pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10,0 gehalten wird, wird bevorzugt durchgeführt, um die Tonerteilchenoberfläche nach Zugabe des wasserlöslichen Metallsalzes zu vernetzen. Dieser Alkalibehandlungsschritt kann während der zweiten Hälfte der Polymerisation oder während oder nach der Destillation durchgeführt werden.

Schritt des Waschens, Filtrierens und Trocknens

[0133] Die flüssige Dispersion, die die Polymerteilchen enthält, wie z.B. Tonerteilchen aus dem Destillationsschritt oder ähnliches, kann auch mit einer Säure oder Lauge behandelt werden, um den an der Oberfläche der Polymerteilchen anhaftenden Dispersionsstabilisator zu entfernen. In diesem Fall werden die Polymerteilchen, wie z.B. Tonerteilchen, durch ein übliches Fest-Flüssig-Trennverfahren von der flüssigen Phase getrennt, aber um die Säure oder Lauge und die darin gelöste Komponente des Dispersionsstabilisators vollständig zu entfernen, wird zum Waschen der Polymerteilchen erneut Wasser zugegeben. Nachdem dieser Waschschrift mehrmals wiederholt wurde, um eine gründliche Wäsche durchzuführen, wird das Tonerteilchen durch weitere Fest-Flüssig-Trennung gewonnen. Das resultierende Tonerteilchen kann dann bei Bedarf durch ein bekanntes Trocknungsverfahren getrocknet werden.

Externer Zugabeschritt

[0134] Das Tonerteilchen kann unverändert als Toner verwendet werden. Bevorzugt wird ein externer Zusatzstoff auf der Oberfläche des Tonerteilchens angebracht, um dem Toner verschiedene Eigenschaften zu verleihen. Der Toner enthält bevorzugt das Tonerteilchen und einen externen Zusatzstoff.

[0135] Unter Berücksichtigung der Haltbarkeit bei Zugabe des externen Zusatzstoffs zum Tonerteilchen beträgt der Teilchendurchmesser des externen Zusatzstoffs bevorzugt nicht mehr als 1/10 des durchschnittlichen Teilchendurchmessers des Tonerteilchens vor Zugabe des externen Zusatzstoffs.

[0136] Beispiele für externe Zusatzstoffe sind Metalloxide wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Strontiumtitanat, Ceroxid, Magnesiumoxid, Chromoxid, Zinnoxid und Zinkoxid; Nitride wie Siliciumnitrid; Carbide wie Siliciumcarbid; anorganische Metallsalze wie Calciumsulfat, Bariumsulfat und Calciumkarbonat; Fettsäuremetallsalze wie Zinkstearat und Calciumstearat sowie Ruß und Siliciumdioxid. Von diesen wird Siliciumdioxid bevorzugt.

[0137] Der Gehalt des externen Zusatzstoffs liegt bevorzugt im Bereich von 0,01 Massenteilen bis 10 Massenteilen, oder noch bevorzugter im Bereich von 0,05 bis 5 Massenteilen pro 100 Massenteile des Tonerteilchens. Eine Art des externen Zusatzstoffs allein oder eine Kombination mehrerer Arten kann verwendet werden. Vom Standpunkt der Ladungsstabilität werden die Oberflächen dieser externen Zusatzstoffe bevorzugt hydrophob behandelt.

[0138] Beispiele für hydrophobe Behandlungsmittel sind Silankupplungsmittel wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Trimethylmethoxysilan und Hexamethyldisilazan und dergleichen.

• Tonerteilchen

[0139] Das Tonerteilchen (Toner) kann in bekannten Einkomponenten-Entwicklungssystemen und Zweikomponenten-Entwicklungssystemen in Bilderzeugungsverfahren eingesetzt werden.

[0140] Das Tonerteilchen (Toner) kann in jedem System verwendet werden. Es kann zum Beispiel auf Bilderzeugungsverfahren angewandt werden, die bekannte Einkomponenten-Entwicklungssysteme und Zweikomponenten-Entwicklungssysteme verwenden, wie Toner für Hochgeschwindigkeitssysteme, Toner für ölfreie Fixierung, Toner für reinigerfreie Systeme und Toner für Entwicklungssysteme, bei denen Träger, der über einen langen Zeitraum im Entwicklungsgerät abgenutzt ist, nacheinander aufgefangen und frischer Träger zugeführt wird.

[0141] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Messverfahren werden nachstehend erläutert.

Messung der Dynamischen Viskoelastizität von Toner

[0142] Als Messgerät wird ein Ares-Rotationsplattenrheometer (hergestellt von TA Instruments) verwendet.

[0143] Für die Messprobe werden 0,1 g Toner in einer 25°C-Umgebung mit einer Tablettenpresse zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 7,9 mm und einer Dicke von $2,0 \pm 0,3$ mm formgepresst. Das Druckformen wurde unter Bedingungen von 15 MPa, 60 Sekunden durchgeführt.

[0144] Die Probe wird auf eine parallele Platte montiert, die Temperatur wird in 15 Minuten von Raumtemperatur (25°C) auf 120°C erhöht, um die Form der Probe anzupassen, und dann auf die Temperatur zum Beginn der Messung für die Viskoelastizitätsmessung abgekühlt, und die Messung wird eingeleitet. Die Probe wird so eingestellt, dass die anfängliche Normalkraft 0 ist. Darüber hinaus wird, wie weiter unten besprochen, der Effekt der Normalkraft bei der nachfolgenden Messung aufgehoben, indem die automatische Spannungsanpassung auf ON gesetzt wird.

[0145] Die Messung wird unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

- (1) Es wird eine Parallelplatte mit einem Durchmesser von 7,9 mm verwendet.
- (2) Die Frequenz ist auf 1,0 Hz eingestellt.
- (3) Der Anfangswert der angewandten Dehnung (Strain) wird auf 0,1 % gesetzt.
- (4) Die Messung wird mit einer Rampenrate von 2,0°C/min zwischen 30°C und 200°C durchgeführt. Die Messung wird unter den folgenden Bedingungen für die Einstellung des automatischen Anpassungsmodus durchgeführt. Die Messung wird im Modus der automatischen Dehnungsanpassung (Auto Strain) durchgeführt.
- (5) Max Applied Strain wird auf 20,0% gesetzt
- (6) Max Allowed Torque wird auf 200,0 g·cm und das Min Allowed Torque auf 0,2 g·cm eingestellt.
- (7) Strain Adjustment wird auf 20,0% der aktuellen Dehnung eingestellt. Die Messung wird im automatischen Spannungsanpassungs-Modus (Auto Tension) durchgeführt.
- (8) Auto Tension Direction wird auf Compression eingestellt
- (9) Initial Static Force wird auf 10,0 g und Auto Tension Sensitivity auf 40,0 g eingestellt.
- (10) Die Auto Tension-Betriebsbedingung ist ein Stichprobenmodul von mindestens $1,0 \times 10^3$ (Pa).

[0146] Der Speicherelastizitätsmodul bei 70°C wird durch die obige Messung bestimmt.

Messung der Oberflächen-Viskoelastizität von Toner (Tonerteilchen)

[0147] Die Messung des Oberflächen-Speicherelastizitätsmoduls des Toners oder Tonerteilchens durch das Nanoindruckverfahren wird mit einem TI-950 System-Triboindenter (hergestellt von Hysitron) durchgeführt.

[0148] Für die Messprobe wird der Toner oder das Tonerteilchen (im Folgenden einfach als Toner bezeichnet) an der Spitze eines Johnson'schen Tupfers in einer 25°C-Umgebung angebracht, und 0,1 mg des Toners werden auf eine 1 cm × 1 cm große Siliciumscheibe aufgetragen.

[0149] Die Probe wird auf einem Probenständer montiert, und die Messung wird unter Nanoeindruckbedingungen bei Raumtemperatur (25°C) mit einem Birkovich-Diamant-Eindringkörper (TI-0039, Winkel 142,3°, hergestellt von Hysitron) eingeleitet.

[0150] Dabei ist es wichtig, dass die Fokuseinstellungen für die Messprobe vor Beginn der Messung vorgenommen werden, damit die Messung unter einheitlichen Fokusbedingungen durchgeführt wird.

[0151] Die Messprobe wird mit Hilfe eines Mikroskops auf die Software fokussiert. Zu diesem Zeitpunkt wird die Objektivlinse sequentiell bei 5x, 20x und 50x-Vergrößerung fokussiert. Anschließend wird die Objektivlinse auf 50× eingestellt.

[0152] Als nächstes wird eine spezielle Al-Platte verwendet, um den Messraum und die Belastungskraft zu kalibrieren. Die Position der Eindringkörperspitze und die Fokusposition der Mikroskopkamera werden ebenfalls konfiguriert, und die Z-Achse des Eindringkörpers wird ausgerichtet.

[0153] Die Eindring Spitze wird dann über den Siliciumwafer mit dem anhaftenden Toner bewegt, und das Mikroskop wird auf den zu messenden Toner fokussiert.

[0154] Nach diesen Kalibrierungen wird die Messung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

[0155] Bei einem Eindringkraftzustand von 30 μN wird eine Last mit einer Rate von 0,5 $\mu\text{N/s}$ zwischen 0 μN und 30 μN aufgebracht. Dann wird eine Vibration mit einer Frequenz und Zeit von 3,0 Hz für 3 Sekunden, 30 Hz für 5 Sekunden, 150 Hz für 15 Sekunden und 301,5 Hz für 40 Sekunden in dieser Reihenfolge angelegt und die Nano-Viskoselastizität gemessen. Wenn die Frequenz geändert wird, ergibt sich eine stabile Zeit von 1 Sekunde zwischen den einzelnen Frequenzen. Die Anzahl der Datenplots wird auf 200 Punkte bei 100 pts/sec eingestellt und der Mittelwert berechnet.

[0156] Die Messung wird eingeleitet, und die horizontale Achse wird als Frequenz (Hz) und die vertikale Achse als Speicherelastizitätsmodul (GPa) und Verlustmodul (GPa) berechnet.

30 Tonerteilchen werden auf diese Weise gemessen, und es wird der Durchschnittswert verwendet.

[0157] Der Eindringkörper wird bei jeder Messung eines Teilchens immer gereinigt (sowohl X- als auch Y-Achsenstäbe).

[0158] Wenn der Lastzustand 150 μN beträgt, wird die Messung wie bei einem Lastzustand von 30 μN durchgeführt, außer wenn die Last mit einer Rate von 0,5 $\mu\text{N/s}$ zwischen 0 μN und 150 μN aufgebracht wird.

Isolieren von Tonerteilchen vom Toner

[0159] Bei der Verwendung des Tonerteilchens als Probe wird ein Tonerteilchen verwendet, das durch Entfernen des externen Zusatzstoffs aus dem Toner durch die folgenden Verfahren gewonnen wird.

[0160] Spezifische Verfahren zur Entfernung des externen Zusatzstoffes aus dem Toner sind z.B. die folgenden Verfahren.

(1) 5 g Toner, dem ein externer Zusatzstoff zugesetzt wurde, werden in eine Probenflasche gegeben, und es werden 200 ml Methanol hinzugefügt. Bei Bedarf werden auch einige Tropfen eines Tensids hinzugefügt. „Kontamination N“ (10 Massen-%ige wässrige Lösung eines neutralen Reinigungsmittels mit einem pH-Wert von 7 zur Reinigung von Präzisionsmessinstrumenten, bestehend aus einem nichtionischen Tensid, einem anionischen Tensid und einem organischen Builder, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) kann als Tensid verwendet werden.

(2) Die Probe wird 5 Minuten lang mit einem Ultraschallreiniger dispergiert, um den externen Zusatzstoff abzutrennen.

(3) Der externe Zusatzstoff wird durch Saugfiltration mit einem 10 μm Membranfilter vom Tonerteilchen abgetrennt.

(4) Die obigen Schritte (2) und (3) werden dreimal durchgeführt.

[0161] Ein Tonerteilchen, von dem ein externer Zusatzstoff entfernt wurde, kann durch diese Vorgänge erhalten werden.

Messung des Oberflächenmetallgehalts des Tonerteilchens

[0162] Das Metallelement auf der Oberfläche der Tonerteilchen wird mit einem TOF-SIMS (TRIFT-IV, hergestellt von ULVAC-PHI, Inc.) gemessen. Die Analysebedingungen sind wie folgt.

Zubereitung der Probe	Tonerteilchen wird an Indiumfolie gebunden
Vorbehandlung der Probe:	Keine
Primäres Ion:	Au+
Beschleunigungsspannung:	30 kV
Ladungsneutralisierungsmodus:	ON
Messmodus:	Positiv
Raster:	100 µm

[0163] Berechnung der Mg-Scheitelpunktintensität P(Mg):

Als Scheitelpunktintensität P(Mg) wird die Gesamtscheitelpunkanzahl der Massenzahlen von 23,70 bis 24,20 gemäß der Standardsoftware ULVAC-PHI, Inc. (Win Cadense) angegeben.

Berechnung der Al-Scheitelpunkt-Intensität P(Al):

Als Scheitelpunktintensität P (Al) wird die Gesamtscheitelpunkanzahl der Massenzahlen von 26,50 bis 27,00 gemäß der Standardsoftware ULVAC-PHI, Inc. (Win Cadense) angegeben.

Berechnung der Ca-Scheitelpunkt-Intensität P(Ca):

Als Scheitelpunktintensität P(Ca) wird die Gesamtscheitelpunkanzahl der Massenzahlen von 39,50 bis 40,00 gemäß der Standardsoftware ULVAC-PHI, Inc. (Win Cadense) angegeben.

Berechnung der Fe-Scheitelpunktintensität P(Fe):

Als Scheitelpunktintensität P(Fe) wird die Gesamtscheitelpunkanzahl der Massenzahlen von 55,75 bis 55,95 gemäß der Standardsoftware ULVAC-PHI, Inc. (Win Cadense) angegeben.

[0164] Gesamt-P(M) der Scheitelpunktintensitäten von Mg, Al, Ca und Fe:

$$P(M) = P(Mg) + P(Al) + P(Ca) + P(Fe)$$

[0165] Berechnung der Scheitelpunktintensität P(C) von C (Kohlenstoffelement):

Als Scheitelpunktintensität P(C) wird die Gesamtanzahl der Massenzahlen von 11,75 bis 12,25 gemäß der Standardsoftware ULVAC-PHI, Inc. (Win Cadense) angegeben.

Berechnung von P(M)/P(C): P(M)/P(C) wird unter Verwendung der wie oben gezeigt berechneten P(M) und P(C) berechnet.

Messung von Säurezahl und pKa von Polarem Harz

[0166] Die Säurezahl des polaren Harzes ist die Anzahl mg Kaliumhydroxid, die zur Neutralisierung der in 1 g Probe enthaltenen Säure erforderlich ist. Die Säurezahl des polaren Harzes wird in Übereinstimmung mit JIS K 0070-1992 gemessen, insbesondere nach den folgenden Verfahren

[0167] Zunächst wird die Titration mit einer 0,1/ mol/L Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung (hergestellt von Kishida Chemical Co., Ltd.) durchgeführt. Der Faktor der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung kann mit einem potentiometrischen Titrator (AT-510 (Handelsname), potentiometrischer Titrator hergestellt von Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.), bestimmt werden.

[0168] Konkret werden 100 ml 0,100 mol/l Salzsäure in ein 250 ml hohes Becherglas gegeben und mit der vorhergehenden Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung titriert und die zur Neutralisation benötigte Menge der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung bestimmt. Die 0,100 mol/l Salzsäure wird in Übereinstimmung mit JIS K 8001-1998 hergestellt.

[0169] Die Messbedingungen für die Säurewertmessung sind wie folgt.

Titratoreinheit:	Potentiometrischer Titrator AT-510 (Handelsname, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)
Elektrode:	Verbundwerkstoff-Glaselektrode mit doppelter Sperrschicht (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)
Steuersoftware für Titriergerät:	AT-WIN
Titrationanalyse-Software:	Tview

[0170] Die Titrationsparameter und Steuerparameter für die Titration werden wie folgt eingestellt.

Titrationsparameter

Titrimationsmodus:	Leertitration
Titrimationsstil:	Vollständige Titration
Maximale Titrimationsmenge:	20 ml
Wartezeit vor der Titration:	30 Sekunden
Richtung der Titration:	Automatisch

Steuerungsparameter

Potenzial zur Endpunktbestimmung:	30 dE
Endpunktbestimmungs-Potenzialwert:	50 dE/dml
Bestimmung der Endpunkterkennung:	Nicht festgelegt
Steuerungsgeschwindigkeitsmodus:	Standard
Gain:	1
Datenerhebungspotenzial :	4 mV
Datenerfassungstitrimationsmenge:	0,1 ml

Hauptprüfung

[0171] 0,100 g der Messprobe (polares Harz) werden in ein 250 ml hohes Becherglas genau eingemessen, 150 ml einer gemischten Toluol/Ethanol-Lösung (3:1) hinzugefügt und die Probe über einen Zeitraum von 1 Stunde aufgelöst. Die Titration wird mit der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung unter Verwendung des oben genannten potentiometrischen Titrators durchgeführt.

Leertest

[0172] Die Titration wird nach den gleichen Verfahren, aber ohne Probe (d.h. nur mit einer gemischten Toluol/Ethanol (3:1)-Lösung durchgeführt.

[0173] Die Ergebnisse werden in die folgende Formel eingegeben, um die Säurezahl (Av) des polaren Harzes zu berechnen:

$$Av = [(C - B) \times f \times 5,61] / S$$

(in der Formel ist Av die Säurezahl (mg KOH/g), B ist die zugesetzte Menge (ml) der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung im Blindversuch, C ist die zugesetzte Menge (ml) der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung im Haupttest, f ist der Faktor der Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung und S ist die Masse (g) der Probe (polares Harz).

[0174] Da der pKa den gleichen Wert hat wie der pH-Wert bei halbem Volumen der bis zum Neutralisationspunkt benötigten 0,1 mol/l Kaliumhydroxid-Ethylalkohol-Lösung, wird der pH-Wert bei halbem Volumen aus der Titrationkurve abgelesen.

Messung der Glasübergangstemperatur (T_g) von Polarem Harz

[0175] Die T_g des polaren Harzes wird mit einem Differentialrasterkalorimeter (DSC-Messeinheit) gemessen.

[0176] Mit einem Q1000 Differentialrasterkalorimeter (hergestellt von TA Instruments) wird die Messung gemäß ASTM D3418-82 wie folgt durchgeführt. 3 mg der Messprobe (polares Harz) werden genau gewogen und in eine Aluminiumschale gelegt, und eine leere Aluminiumschale wird als Referenz verwendet. Das Gleichgewicht wird 5 Minuten lang bei 20°C gehalten, danach wird die Messung im Messbereich von 20°C bis 180°C mit einer Rampenrate von 10°C/min durchgeführt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem Mittelpunktverfahren bestimmt.

[0177] Messung der Polymerumwandlungsrate von Polymerisierbarem Monomer

[0178] Die Polymerumwandlungsrate des polymerisierbaren Monomers im Toner wird wie folgt durch Gaschromatographie (GC) gemessen.

[0179] 2,55 mg DMF (Dimethylformamid) werden zu 100 ml Aceton gegeben, um ein Lösungsmittel herzustellen, das einen internen Standard enthält. 0,2 g der Polymeraufschlämmung werden dann genau abgewogen und mit 10 ml des oben genannten Lösungsmittels zu einer Lösung gemacht. Diese wird 30 Minuten lang in einem Ultraschall-Schüttler behandelt und für 1 Stunde stehen gelassen. Diese wird dann mit einem 0,5-µm-Membranfilter filtriert, und 4 µl des Filtrats werden gaschromatographisch analysiert.

[0180] Eine Eichkurve wird im Voraus erstellt, und das Massenverhältnis/Flächenverhältnis des polymerisierbaren Vinylmonomers und des internen Standards DMF wird bestimmt. Die Menge des nicht umgesetzten polymerisierbaren Monomers wird aus dem resultierenden Chromatogramm berechnet und zur Bestimmung der Polymerumwandlungsrate verwendet.

[0181] Die Messeinheit und die Messbedingungen sind wie folgt.

GC:	Shimadzu Corporation GC-14A
Spalte:	J&W Scientific DB-WAX (249 µm × 0,25 µm × 30 m)
Trärgas: 5°C/min	N ₂ -Ofen: (1) 2 Minuten bei 70°C halten, (2) Temperatur mit 20°C erhöhen auf 22
Einspritzöffnung	ig: 200°C
Teilungsverhältnis	tnis: 1:20
Detektor:	200°C (FID)

Beispiele

[0182] Beispiele der Erfindung werden im Folgenden ausführlich erläutert. Die Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt. Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei den Teilen in den Beispielen und Vergleichsbeispielen um Massenteile.

Herstellung von Polarem Harz

Herstellungsbeispiel für Polyesterharz 1

[0183] Monomere in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen wurden in einen Reaktionsbehälter gegeben, der mit einem Stickstoffeinleitungsrohr, einem Entwässerungsrohr, einem Rührer und einem Thermoelement ausgestattet war, und Dibutylzinnoxid als Katalysator wurde in einer Menge von 1,5 Teilen pro 100 Teile der Gesamtmonomere hinzugefügt. Die Temperatur wurde dann unter Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre schnell auf 180°C erhöht und dann mit einer Geschwindigkeit von 10°C/Stunde zwischen 180°C und 210°C erhöht, um das Wasser abzudestillieren und die Polykondensation durchzuführen.

[0184] Sobald die Temperatur 210°C erreicht hatte, wurde der Reaktionsbehälter auf nicht mehr als 5 kPa entspannt und die Polykondensation unter Bedingungen von 210°C, 5 kPa durchgeführt, um ein Polyesterharz 1 zu erhalten. Die Polymerisationszeit wurde während dieses Prozesses so eingestellt, dass die

Umwandlungsrate des resultierenden Polyesterharzes AI dem in Tabelle 2 angegebenen Wert entsprach (126°C). Die physikalischen Eigenschaften des Polyesterharzes 1 sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0185] Die Analyse der Zusammensetzung des Polyesters 1 wurde mittels ^1H -NMR durchgeführt. Die spezifischen Messverfahren sind wie folgt.

Messeinheit:	JNM-EX400 FT-NMR-Einheit (JEOL Ltd.)
Häufigkeit der Messungen:	400 MHz
Puls Zustand:	5,0 μs
Frequenzbereich:	10500 Hz
Anzahl der Integrationen:	64
Messtemperatur:	30°C

[0186] 50 mg der Probe werden in ein Probenröhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm gegeben, deuteriertes Chloroform (CDCl_3) als Lösungsmittel hinzugefügt und dieses bei 40°C in einem thermostatischen Behälter aufgelöst, um eine Messprobe vorzubereiten. Die Messung wurde unter den oben genannten Bedingungen mit dieser Messprobe durchgeführt.

Herstellung von Polyesterharzen 2 bis 4

[0187] Die Polyesterharze 2 bis 4 wurden nach den gleichen Verfahren wie das Polyesterharz 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Einsatzmengen der Säurekomponente und der Alkoholkomponente wie in Tabelle 1 dargestellt verändert wurden. Die Reaktionszeiten wurden ebenfalls entsprechend angepasst, um die physikalischen Eigenschaften wie z.B. die Säurezahl jedes Polyesterharzes einzustellen.

[Tabelle 1]

Polyesterharz	Monomerzusammensetzung: Einsatzmenge (Mol-verhältnisse)					Physikalische Eigenschaften d. Harzes		
	Säure			Alkohol		T _g	Säurewert mgKOH/g	pKa
	TPA	IPA	TMA	BPA-PO	BPA-EO			
Polyesterharz 1	40,00	3,00	5,00	43,00	9,00	77,50	6	5,3
Polyesterharz 2	40,00	3,50	7,50	41,00	8,00	77,00	15	5,3
Polyesterharz 3	40,00	2,00	2,50	56,50	0,00	75,50	2	5,3
Polyesterharz 4	41,00	0,00	1,50	59,00	0,00	76,50	1	5,3

[0188] Die T_g wird in Einheiten von °C angegeben. Die Abkürzungen in der Tabelle lauten wie folgt.

TPA:	Terephthalsäure
IPA:	Isophthalsäure
TMA:	Trimellithsäure
BPA-PO:	Bisphenol A Propylenoxid 2-mol Addukt
BPA-EO:	Bisphenol A Ethylenoxid-2-mol-Addukt

Herstellungsbeispiel von Polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 1

[0189] 300 Teile Xylol (Siedepunkt 144°C) wurden in einen unter Druck setzbaren und drucklosen Kolben gegeben und gerührt, während das System gründlich mit Stickstoff gespült und die Temperatur bis zum Rückfluss erhöht wurde.

[0190] Eine Mischung der folgenden Komponenten wurde unter Rückfluss zugegeben und 5 Minuten lang bei einer Polymerisationstemperatur von 175°C mit einem Druck von 0,100 MPa während der Reaktion polymerisiert.

- Styrol 88,50 Teile
- Methylmethacrylat 2,50 Teile
- 2-Hydroxyethylmethacrylat 5,00 Teile
- Methacrylsäure 4,00 Teile
- Di-tert-butylperoxid 2,00 Teile

[0191] Dann wurde ein Lösungsmittelentfernungsschritt für 3 Stunden unter reduziertem Druck durchgeführt, um das Xylol zu entfernen, und das Produkt wurde pulverisiert, um ein polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 1 zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von Polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 2

[0192] Ein polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 2 wurde durch Änderung der Monomerzusammensetzungsverhältnisse im Herstellungsbeispiel des polare Gruppen enthaltenden Styrolharzes 1 erhalten, wie in Tabelle 2 gezeigt.

[Tabelle 2]

	Zusammensetzungsverhältnis				Tg	Säurewert mgKOH/g	pKa
	St	MMA	2HEMA	MAA			
Polare Gruppe enthaltendes Styrolharz 1	88,5	2,5	5,0	4,0	90,0	30	5,5
Polare Gruppe enthaltendes Styrolharz 2	86,0	3,5	6,5	4,0	92,0	32	5,5
Polare Gruppe enthaltendes Styrolharz 3	In der Beschreibung beschrieben				68,9	18	-0,6
Polare Gruppe enthaltendes Styrolharz 4	In der Beschreibung beschrieben				105,0	25	7,3

[0193] Die Tg wird in Einheiten von °C angegeben. Die Abkürzungen in der Tabelle lauten wie folgt.

- | | |
|--------|---------------------------|
| St: | Styrol |
| MMA: | Methylmethacrylat |
| 2HEMA: | 2-Hydroxyethylmethacrylat |
| MAA: | Methacrylsäure |

Herstellungsbeispiel von Polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 3

[0194] 200 Teile Xylol wurden in einen Reaktor gegeben, der mit einem Rührer, einem Kondensator, einem Thermometer und einem Stickstoffeinleitungsrohr ausgestattet war, und in einem Stickstoffstrom refluxiert. Die folgenden Monomere wurden gemischt, unter Rühren in den Reaktor getropft und 10 Stunden lang aufbewahrt.

- 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure 6,0 Teile
- Styrol 72,0 Teile
- 2-Ethylhexylacrylat 18,0 Teile

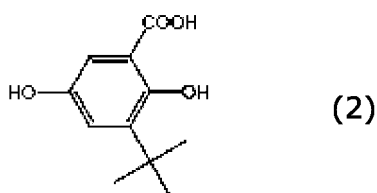
[0195] Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert, und das Produkt wurde bei 40°C unter reduziertem Druck getrocknet, um ein polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 3 zu erhalten.

Herstellungsbeispiel von Polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 4

• Schritt 1 Zwischensynthese des polymerisierbaren Monomers M

[0196] 100 g 2,5-Dihydroxybenzoesäure und 1441 g 80%ige Schwefelsäure wurden erhitzt und bei 50°C gemischt. Dieser Dispersion wurden 144 g tert-Butylalkohol zugesetzt, die dann 30 Minuten lang bei 50°C gerührt wurden. Der Vorgang der Zugabe von 144 g tert-Butylalkohol und des Rührens für 30 Minuten wurde dann dreimal durchgeführt.

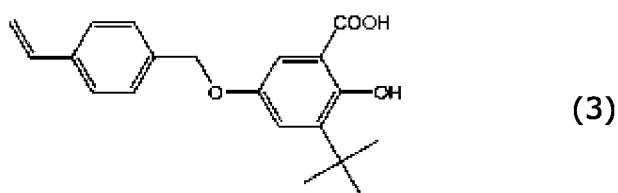
[0197] Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam in 1 kg Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde herausgefiltert, mit Wasser gewaschen und dann mit Hexan gewaschen. Dieser Niederschlag wurde in 200 mL Methanol gelöst und mit 3,6 L Wasser wieder ausgefällt. Nach dem Filtrieren wurde dieser bei 80°C getrocknet, um 74,9 g des Salicylsäure-Zwischenprodukts zu erhalten, das unten durch die Strukturformel (2) dargestellt wird.



• Schritt 2 Synthese des Polymerisierbaren Monomers M

[0198] 25,0 g des resultierenden Salicylsäure-Zwischenprodukts wurden in 150 ml Methanol gelöst, 36,9 g Kaliumcarbonat hinzugefügt und die Mischung auf 65°C erhitzt. Eine Mischung von 18,7 g 4-(Chlormethyl)styrol und 100 ml Methanol wurde in diese Reaktionslösung getropft, die dann 3 Stunden lang bei 65°C umgesetzt wurde. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und filtriert, und das Filtrat wurde konzentriert, um ein grobes Produkt zu erhalten. Das grobe Produkt wurde in 1,5 l Wasser mit pH 2 dispergiert und durch Zugabe von Ethylacetat extrahiert.

[0199] Dieses wurde dann mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet, und das Ethylacetat wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, um einen Niederschlag zu erhalten. Der Niederschlag wurde mit Hexan gewaschen und durch Umkristallisation mit Toluol und Ethylacetat gereinigt, um 20,1 g des polymerisierbaren Monomers M zu erhalten, das unten durch die Strukturformel (3) dargestellt wird.



• Schritt 3 Synthese eines Polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 4

[0200] 9,2 g des polymerisierbaren Monomers M, dargestellt durch die Strukturformel (3), und 60,8 g Styrol wurden in 42,0 ml DMF gelöst, für 1 Stunde lang mit Stickstoffeinblasen gerührt und dann auf 110°C erhitzt. Eine Mischung aus 45 ml Toluol und 1,8 g tert-Butylperoxyisopropylmonocarbonat (NOF Corp., Produktname Perbutyl I) als Initiator wurde in diese Reaktionslösung getropft. Diese wurde dann 5 Stunden lang bei 100°C weiter umgesetzt. Diese wurde dann abgekühlt und in 1 L Methanol getropft, um einen Niederschlag zu erhalten.

[0201] Der resultierende Niederschlag wurde in 120 ml THF gelöst und tropfenweise zu 1,80 l Methanol gegeben, um einen weißen Niederschlag auszufällen, der dann filtriert und unter vermindertem Druck bei 100°C getrocknet wurde, um ein polare Gruppen enthaltendes Styrolharz 4 zu erhalten.

Herstellung Toner 1

Zubereitung der Dispersion

[0202] 100,0 Teile Ionenaustauscherwasser, 2,0 Teile Natriumphosphat und 0,9 Teile 10 Massen-%ige Salzsäure wurden in einen Granulationsbehälter gegeben, um eine wässrige Natriumphosphatlösung herzustellen, die dann auf 50°C erhitzt wurde. Eine wässrige Calciumchloridlösung aus 1,2 Teilen Calciumchloridhexahydrat, gelöst in 8,2 Teilen Ionenaustauscherwasser, wurde dann in diesen Granulationsbehälter gegeben, und die Mischung wurde 30 Minuten lang bei 25 m/s mit einem TK Homomixer (Produktname, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) gerührt. Auf diese Weise wurde eine Dispersion (wässrige Dispersion) erhalten, die (feine Teilchen von) Calciumphosphat als schwer wasserlösliches anorganisches Feinteilchen enthält (Zubereitungsschritt der flüssigen Dispersion).

Zubereitung einer Pigmentdispersionszusammensetzung

- | | |
|--------------------------------------|------------|
| • Polymerisierbares Monomer (Styrol) | 39,0 Teile |
| • Farbstoff (C.I. Pigment Blue 15:3) | 7,0 Teile |

[0203] Diese Materialien wurden in einen Attritor (Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.) eingebracht und 180 Minuten lang bei 25°C und 200 U/min mit Zirkoniumdioxidkugeln von 1,25 mm Durchmesser gerührt, um eine Pigmentdispersionszusammensetzung herzustellen.

Zubereitung einer farbmittelhaltigen Zusammensetzung

[0204] Die folgenden Materialien wurden in den gleichen Behälter eingebracht und mit einem TK Homomixer (Produktname, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 20 m/s gemischt und dispergiert.

- | | |
|---|------------|
| • Obige Pigmentdispersionszusammensetzung | 46,0 Teile |
| • Polymerisierbares Monomer: Styrol | 31,0 Teile |
| • Polymerisierbares Monomer: n-Butylacrylat | 30,0 Teile |
| • Polares Harz: Polyesterharz 1 | 2,0 Teile |

[0205] Dies wurde weiter auf 60°C erhitzt, 10,0 Teile Behenylbehenat wurden als Trennmittel hinzugefügt, und die Mischung wurde dispergiert und 30 Minuten lang gemischt, um eine farbstoffhaltige Zusammensetzung herzustellen.

[0206] Herstellung eines Teilchens einer polymerisierbaren Monomerzusammensetzung

[0207] Die obige farbstoffhaltige Zusammensetzung wurde einer flüssigen Dispersion, die feine Calciumphosphatteilchen enthielt, zugegeben und diese bei einer Temperatur von 60°C in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 30 m/s mit einem TK Homomixer (Produktname, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) gerührt. Dazu wurden 9,0 Teile des Polymerisationsinitiators t-Butylperoxypivalat (NOF Corp., Produktname „Perbutyl PV“, Molekulargewicht 174,2, 10-Stunden-Halbwertszeit-Temperatur 58°C) zugegeben, um eine flüssige Dispersion herzustellen, die ein Teilchen einer polymerisierbaren Monomerzusammensetzung enthält (Granulationsschritt).

Zubereitung von Tonerteilchen 1

[0208] Die obige flüssige Dispersion des Teilchens mit der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung wurde in einen anderen Behälter überführt, mit einem Paddelrührblatt gerührt, während die Temperatur auf 70°C erhöht wurde, und 1 Stunde lang reagiert. Die Umwandlungsrate des polymerisierbaren Monomers betrug hier 45,0 %. Dieses wurde weitere 4 Stunden lang umgesetzt und reagierte dann 4 Stunden lang, nachdem die Temperatur auf 80°C erhöht worden war (Temperaturerhöhungsschritt). Der pH-Wert der Poly-

meraufschlammung betrug zu diesem Zeitpunkt 5,0. Aluminiumchlorid wurde dann bei 80°C bis zu einer Konzentration von 2,0 mmol/L zugegeben (Zugabeschritt). Die Umwandlungsrate des polymerisierbaren Monomers betrug zu diesem Zeitpunkt 100,0 %. Dieses wurde dann unter den gleichen Bedingungen weitere 2 Stunden lang umgesetzt. Auf diese Weise wurde eine Polymerreaktionslösung (Polymeraufschlammung) mit einem Tonerteilchen 1 erhalten (Polymerisationsschritt).

[0209] Nach Abschluss des Polymerisationsschrittes wurde mit der Zufuhr von 120°C heißem Dampf zur Polymeraufschlammung mit einer Durchflussrate von 5 kg/h begonnen. Nachdem mit der Dampfzufuhr begonnen worden war, wurde die Destillation begonnen, sobald 98°C erreicht waren, und die Destillation wurde 8 Stunden lang durchgeführt (Destillationsschritt).

[0210] Nach Abschluss des Destillationsschrittes wurde eine 7,0 Massen-%ige wässrige Natriumcarbonatlösung zugegeben, so dass der pH-Wert der Polymeraufschlammung 8,5 betrug, und die Aufschlammung wurde 30 Minuten lang bei 80°C gehalten (Halteschritt (Alkalibehandlungsschritt)).

[0211] Diese wurde abgekühlt, Salzsäure zu einem pH-Wert von 1,4 zugegeben und die Aufschlammung 2 Stunden lang gerührt, um die schwer wasserlöslichen anorganischen Feinteilchen auf der Oberfläche der Tonerteilchen zu lösen. Die Tonerteilchendisersion wurde herausgefiltert, mit Wasser gewaschen und 48 Stunden lang bei 40°C getrocknet, um ein Tonerteilchen 1 zu erhalten (Wasch-/Filtrations-/Trocknungsschritt).

[0212] Ein Toner 1 mit einem anorganischen feinen Pulver auf der Oberfläche wurde wie folgt zubereitet (Schritt der externen Zugabe).

[0213] 1,5 Teile eines anorganischen feinen Pulvers wurden mit 100,0 Teilen des Tonerteilchens 1 15 Minuten lang bei 3.000 U/min (min^{-1}) mit einem Henschel-Mixer (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.) gemischt, um einen Toner 1 mit dem anorganischen feinen Pulver auf der Oberfläche zu erhalten.

[0214] Bei dem anorganischen Feinpulver handelte es sich um ein hydrophobes Siliciumdioxid-Feinteilchen (zahlenmittlerer Teilchendurchmesser des Primärteilchens 10 nm, BET-spezifische Oberfläche 170 m^2/g), das zur Verbesserung der Fließfähigkeit mit Dimethylsiliconöl (20 Massen-%) behandelt und vor der Zugabe des anorganischen Feinteilchens 1 triboelektrisch auf die gleiche Polarität (negative Polarität) wie das Tonerteilchen 1 aufgeladen worden war.

[0215] Tabelle 3 zeigt das polare Harz und die verschiedenen Bedingungen für die Zugabe des wasserlöslichen Metallsalzes, das bei der Herstellung des Tonerteilchens 1 verwendet wird.

Herstellung Toner 2

[0216] Ein Tonerteilchen 2 wurde mit den gleichen Herstellungsverfahren wie der Toner 1 erhalten, jedoch mit den in Tabelle 3 dargestellten Änderungen.

[0217] Darüber hinaus wurde auch ein Toner 2 durch denselben externen Zugabeschritt wie der Toner 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die 1,5 Teile des hydrophoben Siliciumdioxid-Feinteilchens (zahlenmittlerer Teilchendurchmesser des Primärteilchens 10 nm, spezifische Oberfläche nach BET 170 m^2/g), die im externen Zugabeschritt von Toner 1 verwendet wurden, in eine Kombination von 1,0 Teilen des feinen hydrophoben Siliciumdioxidteilchens und 0,5 Teilen eines Strontiumtitanat-Feinteilchens (Strontiumtitanat-Feinteilchen, das mit 4,5 Massen-% Isobutyltrimethoxysilan und 4,5% Trifluorpropyltrimethoxysilan hydrophob behandelt wurde, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser des Primärteilchens 35 nm, spezifische Oberfläche nach BET 60 m^2/g) umgewandelt wurden.

Herstellung Toner 3 bis 21

[0218] Die Tonerteilchen 3 bis 21 wurden mit den gleichen Herstellungsverfahren wie beim Toner 1 erhalten, jedoch mit den in Tabelle 3 dargestellten Änderungen. Die Toner 3 bis 21 wurden ebenfalls durch denselben externen Zugabeschritt wie der Toner 1 erhalten.

[0219] Der pH-Wert der Aufschlammung vor dem Schritt der Zugabe des wasserlöslichen Metallsalzes wurde durch Zugabe von 10 Massen-%iger wässriger Natriumcarbonatlösung gesteuert.

[Tabelle 3]

Toner- teil- chen Nr.	Polares Harz	Wasserlösliches Metallsalz	Wasserlös. Metallsalz Konzentra- tion mmol/L	Umwand- lung s-rate bei Zugabe des was- serlös. Metallsal- zes (%)	pH der Auf- schläm- mung vor Zugabe- schritt des wasserlös. Metallsal- zes	pH im Alkali- be- hand- lungs- schritt
1	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
2	Polyesterharz 2	Aluminumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
3	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	0,2	100	5,0	8,5
4	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	40,0	100	5,0	8,5
5	Polyesterharz 3	Aluminumchlorid	1,0	100	5,0	8,5
6*	Polare Gruppen ent- haltendes Styrolharz 1	Aluminumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
7	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	0,1	100	5,0	8,5
8	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	45,0	100	5,0	8,5
9	Polyesterharz4	Aluminumchlorid	1,0	100	5,0	8,5
10*	Polare Gruppen ent- haltendes Styrolharz2	Aluminumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
11	Polyesterharz 1	Eisenchlorid (III)	2,0	100	5,0	8,5
12	Polyesterharz 1	Magnesiumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
13	Polyesterharz 1	Calciumchlorid	2,0	100	5,0	8,5
14*	Polare Gruppen ent- haltendes Styrolharz3	Aluminumchlorid	2,0	100	4,0	7,5
15*	Polare Gruppen ent- haltendes Styrolharz4	Aluminumchlorid	2,0	100	6,0	10,0
16	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	100	8,5	8,5
17	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	75	5,0	8,5
18	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	60	5,0	8,5
19	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	50	5,0	8,5
20	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	30	5,0	8,5
21	Polyesterharz 1	Aluminumchlorid	2,0	0	5,0	8,5

*(Referenzbeispiel)

Herstellung Toner 22

Herstellung von Polyesterharz 5

[0220] 20 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (2-mol-Addukt), 80 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (3-mol-Addukt), 80 Teile Terephthalsäure, 20 Teile Isophthalsäure und 0,50 Teile Tetrabutoxy-Titan wurden in eine Reaktionsvorrichtung gegeben, die mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Ausflusskühler ausgestattet war, und eine Veresterungsreaktion wurde bei 190°C durchgeführt. Dann wurde 1 Teil Trimellitsäureanhydrid (TMA) zugegeben, die Temperatur auf 220°C erhöht, während der Druck innerhalb des Systems allmählich reduziert wurde, und eine Polykondensationsreaktion bei 150 Pa durchgeführt, um ein Polyesterharz 5 zu erhalten. Das Polyesterharz 5 hatte eine Säurezahl von 12 mg KOH/g und eine Tg von 57°C.

Herstellung einer Bindemittelharzteilchendispersion 1

• Polyesterharz 5	200,0 Teile
• Ionenaustauschwasser	500,0 Teile

[0221] Diese Materialien wurden in einen Edelstahlbehälter gegeben, bei 95°C in einem warmen Bad erhitzt und geschmolzen und bei 7800 U/min mit einem Homogenisator (IKA Ultra-Turrax T50) gründlich gerührt, wobei 0,1 mol/L Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt wurden, um den pH-Wert über 7,0 anzuheben. Eine gemischte Lösung aus 3 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 297 Teilen Ionenaustauschwasser wurde dann langsam eingetropf, um die Mischung zu emulgieren und zu dispergieren und eine Bindemittelharzteilchendispersion 1 zu erhalten.

[0222] Als die Teilchengrößenverteilung dieser Bindemittelharzteilchendispersion 1 mit einem Teilchengrößenmessgerät (Horiba LA-920) gemessen wurde, betrug zahlenmittlere Teilchendurchmesser der enthaltenen Bindemittelharzteilchen 0,25 µm, und es wurden keine groben Teilchen größer als 1 µm beobachtet.

Zubereitung der Wachsteilchendispersion

• Ionenaustauschwasser	500,0 Teile
• Wachs (Behenylbehenat, Schmelzpunkt 72,1°C)	250,0 Teile

[0223] Diese Materialien wurden in einen Edelstahlbehälter gegeben, bei 95°C in einem warmen Bad erhitzt und geschmolzen und bei 7800 U/min mit einem Homogenisator (IKA Ultra-Turrax T50) gründlich gerührt, wobei 0,1 mol/L Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt wurden, um den pH-Wert über 7,0 anzuheben. Eine gemischte Lösung aus 5 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 245 Teilen Ionenaustauschwasser wurde dann langsam eingetropf, um die Mischung zu emulgieren und zu dispergieren.

[0224] Als die Teilchengrößenverteilung der in dieser Wachsteilchendispersion enthaltenen Wachsteilchen mit einem Teilchengrößenmessgerät (Horiba LA-920) gemessen wurde, betrug der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der enthaltenen Wachsteilchen 0,35 µm, und es wurden keine groben Teilchen größer als 1 µm beobachtet.

Zubereitung Farbstoffteilchendispersion

• C.I. Pigment Blue 15:3	100,0 Teile
• Natriumdodecylbenzolsulfonat	5,0 Teile
• Ionenaustauschwasser	400,0 Teile

[0225] Diese Materialien wurden gemischt und dann mit einer Handschleifmühle dispergiert. Als die Teilchengrößenverteilung der in dieser Farbstoffteilchendispersion enthaltenen Farbstoffteilchen mit einem Teilchengrößenmessgerät (Horiba LA-920) gemessen wurde, betrug der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der enthaltenen Farbstoffteilchen 0,2 µm, und es wurden keine groben Teilchen größer als 1 µm beobachtet.

Zubereitung von Tonerteilchen 22

• Bindemittelharzteilchendispersion 1	500,0 Teile
• Farbstoffteilchendispersion	50,0 Teile
• Wachsteilchendispersion	50,0 Teile
• Natriumdodecylbenzolsulfonat	5,0 Teile

[0226] Die Bindemittelharzteilchendispersion 1, die Wachsteilchendispersion und Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einen Reaktor (1-L-Kolben, „Baffled Anchor Wing“) geladen und gleichmäßig gemischt. Währenddessen wurde die Farbstoffteilchendispersion in einem 500-ml-Becherglas gleichmäßig gemischt und gerührt, während sie nach und nach in den Reaktor gegeben wurde, um eine gemischte Dispersion zu erhalten. Die so erhaltene gemischte Dispersion wurde gerührt, während eine wässrige Magnesiumsulfatlösung in der Menge von 1,0 Teilen als Feststoff eingetropf wurde, um aggregierte Teilchen zu bilden.

[0227] Nach Beendigung des Eintropfens wurde das System mit Stickstoff gespült und 1 Stunde lang bei 50°C und 1 Stunde bei 55°C gehalten. Aluminiumchlorid wurde in einer Konzentration von 2,0 mmol/L bei 55°C hinzugefügt.

[0228] Dann wurde die Temperatur erhöht, 7,0 Massen-% Natriumcarbonat-Wasserlösung bei 80°C bis zu einem pH-Wert von 8,5 zugegeben und das System 30 Minuten lang bei 80°C gehalten. Die Temperatur wurde dann auf 63°C gesenkt und 3 Stunden lang aufrechterhalten, um geschmolzene Teilchen zu bilden. Diese Reaktion wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach einer vorbestimmten Zeit wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0,5°C/min auf Raumtemperatur gesenkt.

[0229] Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-Trennung bei einem Druck von 0,4 MPa in einem 10-Liter-Druckfilter unterzogen, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Dann wurde Ionenaustauschwasser hinzugefügt, bis der Druckfilter voll war, und der Kuchen wurde unter einem Druck von 0,4 MPa gewaschen. Dieselbe Wäsche wurde dann wiederholt für insgesamt 3 Mal gewaschen. Dieser Tonerkuchen wurde in 1000 Teilen eines gemischten 50:50-Methanol/Wasser-Lösungsmittels, das 0,15 Teile eines gelösten nichtionischen Tensids enthielt, dispergiert, um eine oberflächenbehandelte Tonerteilchendisersion zu erhalten.

[0230] Diese Tonerteilchendisersion wurde in einen Druckfilter gegossen, und es wurden 5 L Ionenaustauschwasser hinzugefügt. Die Fest-Flüssig-Trennung wurde dann unter einem Druck von 0,4 MPa durchgeführt, und die Wirbelschichttrocknung wurde bei 45°C durchgeführt, um ein Tonerteilchen 1 zu erhalten.

Externer Zugabeschritt

[0231] Tonerteilchen 22 wurde wie im Schritt der externen Zugabe von Tonerteilchen 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass das Tonerteilchen 22 verwendet wurde.

Herstellung Toner 23

Zubereitung Bindemittelharzteilchendisersion 2

[0232] 78,0 Teile Styrol, 20,7 Teile Butylacrylat, 1,3 Teile Acrylsäure als Carboxylgruppen donierendes Monomer und 3,2 Teile n-Laurylmercaptan wurden gemischt und gelöst. Eine wässrige Lösung von 1,5 Teilen Neogen RK (DKS Co., Ltd.), gelöst in 150 Teilen Ionenaustauscherwasser, wurde zu dieser Lösung gegeben und dispergiert.

[0233] Dieses wurde dann 10 Minuten lang langsam gerührt, indem eine wässrige Lösung von 0,3 Teilen Kaliumpersulfat in 10 Teilen Ionenaustauscherwasser hinzugefügt wurde. Nach der Stickstoffspülung wurde die Emulsionspolymerisation 6 Stunden lang bei 70°C durchgeführt. Nach Abschluss der Polymerisation wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Ionenaustauscherwasser zugegeben, um eine Bindemittelharzteilchendisersion 2 mit einer Feststoffkonzentration von 12,5 Massen-% und einem volumenbezogenen mittleren Durchmesser von 0,2 µm zu erhalten.

Zubereitung Tonerteilchen 23

• Bindemittelharzteilchendisersion 2	500 Teile
• Farbstoffteilchendisersion	50 Teile
• Wachsteilchendisersion	50 Teile
• Natriumdodecylbenzolsulfonat	5 Teile

[0234] Die Bindemittelharzteilchendisersion 2, die Wachsteilchendisersion und Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einen Reaktor (1-L-Kolben, „Baffled Anchor Wing“) geladen und gleichmäßig gemischt. Währenddessen wurde die Farbmittelteilchendisersion in einem 500-ml-Becherglas gleichmäßig gemischt und gerührt, während sie nach und nach in den Reaktor gegeben wurde, um eine gemischte Dispersion zu erhalten. Die erhaltene gemischte Dispersion wurde gerührt, während eine wässrige Magnesiumsulfatlösung in der Menge von 1,0 Teilen als Feststoff eingetropft wurde, um aggregierte Teilchen zu bilden.

[0235] Nach Beendigung des Eintropfens wurde das System mit Stickstoff gespült und 1 Stunde lang bei 50°C und 1 Stunde bei 55°C gehalten. Aluminiumchlorid wurde in einer Konzentration von 2,0 mmol/L bei 55°C hinzugefügt.

[0236] Dann wurde die Temperatur erhöht, 7,0 Massen-% Natriumcarbonat-Wasserlösung bei 80°C bis zu einem pH-Wert von 8,5 zugegeben und das System 30 Minuten lang bei 80°C gehalten. Die Temperatur wurde dann auf 63°C gesenkt und 3 Stunden lang aufrechterhalten, um geschmolzene Teilchen zu bilden. Diese Reaktion wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach einer vorbestimmten Zeit wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0,5°C/min auf Raumtemperatur gesenkt.

[0237] Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-Trennung bei einem Druck von 0,4 MPa in einem 10-Liter-Druckfilter unterzogen, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Dann wurde Ionenaustauschwasser hinzugefügt, bis der Druckfilter voll war, und der Kuchen wurde unter einem Druck von 0,4 MPa gewaschen. Dieselbe Wäsche wurde dann wiederholt für insgesamt 3 Mal gewaschen. Dieser Tonerkuchen wurde in 1000 Teilen eines 50:50-Gemischs aus Methanol und Wasser dispergiert, das 0,15 Teile eines gelösten nichtionischen Tensids enthielt, um eine oberflächenbehandelte Tonerteilchendisersion zu erhalten.

[0238] Diese Tonerteilchendisersion wurde in einen Druckfilter gegossen, und es wurden 5 L Ionenaustauschwasser hinzugefügt. Dieses wurde dann einer Fest-Flüssig-Trennung unter einem Druck von 0,4 MPa unterzogen, gefolgt von einer Wirbelschichttrocknung bei 45°C, um ein Tonerteilchen 23 zu erhalten.

Externer Zugabeschritt

[0239] Toner 23 wurde durch denselben externen Zugabeschritt gewonnen, der auch für Tonerteilchen 1 verwendet wurde, jedoch unter Verwendung von Tonerteilchen 23.

Herstellung Toner 24

Zubereitung Tonerteilchen 24

• Polyesterharz 5	100 Teile
• Wachs (Behenylbehenat, Schmelzpunkt 72,1°C)	10 Teile
• C.I.-Pigment Blue 15:3	6 Teile
• Ethylacetat	200 Teile

[0240] Diese Komponenten wurden 10 Stunden lang in einer Kugelmühle dispergiert, und die resultierende Dispersion wurde 2000 Teilen Ionenaustauscherwasser, das 3,5 Massen-% Tricalciumphosphat enthielt, zugegeben und 10 Minuten lang bei 15000 U/min in einer Hochgeschwindigkeitsmischvorrichtung TK Homomixer granuliert. Diese wurde dann 4 Stunden lang bei 75°C in einem Wasserbad unter Rühren bei 150 U/min mit einem Drei-Eins-Motor gehalten, um das Lösungsmittel zu entfernen.

[0241] Dann wurde Aluminiumchlorid in einer Konzentration von 2,0 mmol/L hinzugefügt und die Temperatur auf 80°C erhöht. 7,0 Massen-% der wässrigen Natriumcarbonatlösung wurden bei 80°C zugegeben, bis der pH-Wert 8,5 betrug, und die Temperatur wurde 30 Minuten lang bei 80°C gehalten. Die Aufschlammung wurde gekühlt, Salzsäure hinzugefügt, um der gekühlten Aufschlammung einen pH-Wert von 1,4 zu geben, und die Aufschlammung wurde 1 Stunde lang gerührt, um das Calciumphosphatsalz zu lösen. Dieses wurde dann mit dem 10-fachen Wasservolumen der Aufschlammung gewaschen, filtriert und getrocknet und dann klassiert, um den Teilchendurchmesser einzustellen und ein Tonerteilchen 24 zu erhalten.

Externer Zugabeschritt

[0242] Toner 24 wurde durch denselben externen Zugabeschritt gewonnen, der auch für Tonerteilchen 1 verwendet wurde, jedoch unter Verwendung von Tonerteilchen 24.

Herstellung Toner 25

[0243] Die folgenden Materialien wurden bei der Herstellung der farbmittelhaltigen Zusammensetzung, die zur Herstellung des Toners 1 verwendet wurde, ersetzt, und in dem Polymerisationsschritt wurde kein Aluminiumchlorid hinzugefügt.

• Pigmentdispersionszusammensetzung	46,0 Teile
• Polymerisierbares Monomer: Styrol	39,0 Teile
• Polymerisierbares Monomer: n-Butylacrylat	22,0 Teile
• Polares Harz: Polyesterharz 1	2,0 Teile

[0244] Ebenfalls erfolgte die Kühlung nach Abschluss des Destillationsschrittes ohne Alkalibehandlung. Toner 25 wurde bis auf diese Schritte auf die gleiche Weise wie Toner 1 gewonnen.

Herstellung Toner 26

[0245] Im Polymerisationsschritt bei der Herstellung des Toners 1 wurde kein Aluminiumchlorid hinzugefügt. Außerdem wurde nach Abschluss des Destillationsschrittes ohne Alkalibehandlung gekühlt. Abgesehen von diesen Schritten wurde Toner 26 auf dieselbe Weise wie Toner 1 hergestellt.

Herstellung Toner 27

[0246] Die folgenden Materialien wurden bei der Herstellung der farbmittelhaltigen Zusammensetzung, die zur Herstellung des Toners 1 verwendet wurde, ersetzt, und in dem Polymerisationsschritt wurde kein Aluminiumchlorid hinzugefügt.

• Pigmentdispersionszusammensetzung	46,0 Teile
• Polymerisierbares Monomer: Styrol	31,0 Teile
• Polymerisierbares Monomer: n-Butylacrylat	30,0 Teile
• Polares Harz: Polyesterharz 1	2,0 Teile
• -Aluminiumdistearat	1,0 Teile

[0247] Auch die Kühlung wurde nach Abschluss des Destillationsschrittes ohne Alkalibehandlung durchgeführt. Toner 27 wurde bis auf diese Schritte auf die gleiche Weise wie Toner 1 gewonnen.

Herstellung Toner 28

[0248] Bei der Zubereitung des Tonerteilchens 22 im Herstellungsbeispiel des Toners 22 wurde die Temperatur nach der Aggregatteilchenbildung 1 Stunde lang bei 50°C und 1 Stunde lang bei 55°C gehalten, und es wurde kein Aluminiumchlorid hinzugefügt. Abgesehen von diesen Schritten wurde Toner 28 auf die gleiche Weise wie der Toner 22 hergestellt.

Herstellung Toner 29

Herstellung Polyesterharz 6

[0249] 20 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (2-mol-Addukt), 80 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (3-mol-Addukt), 20 Teile Terephthalsäure, 80 Teile Fumarsäure 0,50 Teile Tetrabutoxy-Titan wurden in eine Reaktionseinheit gegeben, die mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Ausflusskühler ausgestattet war, und eine Veresterungsreaktion wurde bei 190°C durchgeführt.

[0250] Dann wurde 1 Teil Trimellithsäureanhydrid (TMA) zugegeben, die Temperatur auf 220°C erhöht, während das System allmählich drucklos gemacht wurde, und eine Polykondensationsreaktion bei 150 Pa durchgeführt, um ein Polyesterharz 6 zu erhalten. Das Polyesterharz 6 hatte eine Säurezahl von 11 mg KOH/g und eine Tg von 62°C.

Zubereitung Bindemittelharzteilchendispersion 3

- | | |
|-------------------------|-------------|
| • Polyesterharz 6 | 200,0 Teile |
| • -Ionenaustauschwasser | 500,0 Teile |

[0251] Diese Materialien werden in einen Edelstahlbehälter gegeben, erhitzt und in einem warmen Bad auf 95°C geschmolzen und bei 7800 U/min mit einem Homogenisator (IKA Ultra-Turrax T50) gründlich gerührt, während 0,1 mol/L Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt wurde, um den pH-Wert über 7,0 anzuheben. Eine gemischte Lösung aus 3,5 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 297 Teilen Ionenaustauschwasser wurde dann langsam eingetropft, um die Mischung zu emulgieren und zu dispergieren und eine von Bindemittelharzteilchendispersion 3 zu erhalten.

[0252] Wenn die Teilchengrößenverteilung dieser Bindemittelharzteilchendispersion 3 mit einem Teilchengrößenmessgerät (Horiba LA-920) gemessen wurde, betrug der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der erhaltenen Bindemittelharzteilchen 0,19 µm, und es wurden keine groben Teilchen größer als 1 µm beobachtet.

Zubereitung Tonerteilchen 29

- | | |
|---------------------------------------|-------------|
| • Bindemittelharzteilchendispersion 1 | 150,0 Teile |
| • Bindemittelharzteilchendispersion 3 | 150,0 Teile |
| • Farbstoffteilchendispersion | 50,0 Teile |
| • Wachsteilchendispersion | 50,0 Teile |
| • Natriumdodecylbenzolsulfonat | 5,0 Teile |

[0253] Die Bindemittelharzteilchendispersion 1, die Bindemittelharzteilchendispersion 3, die Wachsteilchendispersion und Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einen Reaktor (1-L-Kolben, „Baffled Anchor Wing“) geladen und gleichmäßig gemischt. Währenddessen wurde die Farbstoffteilchendispersion in einem 500-ml-Becherglas gleichmäßig gemischt und gerührt, während sie nach und nach in den Reaktor gegeben wurde, um eine gemischte Dispersion zu erhalten. Die so erhaltene gemischte Dispersion wurde gerührt, während eine wässrige Magnesiumsulfatlösung in der Menge von 1,0 Teilen als Feststoff eingetropft wurde, um aggregierte Teilchen zu bilden. Sobald der Teilchendurchmesser 5,0 µm erreicht hatte, wurde eine Mischung aus 100 Teilen der Bindemittelharzteilchendispersion 1 und 100 Teilen der Bindemittelharzteilchendispersion 3 zugegeben und für 60 Minuten lang aufrechterhalten.

[0254] Die Temperatur wurde dann auf 85°C erhöht, 3 Teile Natriumhydroxyiminodisuccinat wurden hinzugefügt, und eine wässrige Natriumhydroxidlösung wurde hinzugefügt, bis der pH-Wert 9,0 betrug. Dann wurde eine Lösung von 15 Teilen Kaliumpersulfat (KPS), gelöst in 150 Teilen Ionenaustauscherwasser, zugegeben, und die Mischung wurde für 30 Minuten lang bei 85°C gehalten. Nach einer vorbestimmten Zeit wurde die Mischung mit einer Geschwindigkeit von 0,5°C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0255] Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-Trennung unter einem Druck von 0,4 MPa in einem 10-L-Druckfilter unterzogen, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Dann wurde Ionenaustauschwasser hinzugefügt, bis das Druckfilter voll war, und der Kuchen wurde unter einem Druck von 0,4 MPa gewaschen. Das Waschen wurde dann auf die gleiche Weise für insgesamt 3 Wäschen durchgeführt. Dieser Tonerkuchen wurde in 1000 Teilen eines 50:50-Gemischs aus Methanol und Wasser dispergiert, das 0,15 Teile eines gelösten nichtionischen Tensids enthielt, um eine oberflächenbehandelte Tonerteilchendispersion zu erhalten.

[0256] Diese Tonerteilchendispersion wurde in einen Druckfilter gegossen, und es wurden 5 L Ionenaustauschwasser hinzugefügt. Dieses wurde dann einer Fest-Flüssig-Trennung unter einem Druck von 0,4 MPa unterzogen, gefolgt von einer Wirbelschichttrocknung bei 45°C, um ein Tonerteilchen 29 zu erhalten.

Externer Zugabeschritt

[0257] Ein Toner 29 wurde durch denselben externen Zugabeschritt erhalten, der auch für Tonerteilchen 1 verwendet wurde, jedoch unter Verwendung des Tonerteilchens 29.

Herstellung Toner 30

Herstellung Polyesterharz 7

[0258] 20 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (2-mol-Addukt), 70 Teile Propylenoxid-modifiziertes Bisphenol A (3-mol-Addukt), 20 Teile Ethylenglykol, 80 Teile Terephthalsäure, 20 Teile Isophthalsäure und 0,50 Teile Tetrabutoxytitan wurden in eine Reaktionseinheit gegeben, die mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Ausflusskühler ausgestattet war, und eine Veresterungsreaktion wurde bei 190°C durchgeführt.

[0259] Dann wurde 1 Teil Trimellitsäureanhydrid (TMA) zugegeben, die Temperatur auf 220°C erhöht, während der Druck innerhalb des Systems allmählich reduziert wurde, und eine Polykondensationsreaktion bei 150 Pa durchgeführt, um ein Polyesterharz 7 zu erhalten. Das Polyesterharz 7 hatte eine Säurezahl von 11 mg KOH/g und eine Tg von 39°C.

Zubereitung Bindemittelharzteildispersion 4

- | | |
|------------------------|-------------|
| • Polyesterharz 7 | 200,0 Teile |
| • Ionenaustauschwasser | 500,0 Teile |

[0260] Diese Materialien werden in einen Edelstahlbehälter gegeben, erhitzt und in einem warmen Bad auf 95°C geschmolzen und bei 7800 U/min mit einem Homogenisator (IKA Ultra-Turrax T50) gründlich gerührt, während 0,1 mol/L Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt wurde, um den pH-Wert über 7,0 anzuheben. Eine gemischte Lösung aus 3,5 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 297 Teilen Ionenaustauschwasser wurde dann langsam eingetropft, um die Mischung zu emulgieren und zu dispergieren und eine Bindemittelharzteildispersion 4 zu erhalten.

[0261] Wenn die Teilchengrößenverteilung dieser Bindemittelharzteildispersion 4 mit einem Teilchengrößenmessgerät (LA-920 der Firma Horiba, Ltd.) gemessen wurde, betrug der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der enthaltenen Bindemittelharzteile 0,17 µm, und es wurden keine groben Teilchen größer als 1 µm beobachtet.

Zubereitung Tonerteilchen 30

[0262] Tonerteilchen 30 wurde auf die gleiche Weise wie der Tonerteilchen 29 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Bindemittelharzteildispersion 4 durch die Bindemittelharzteildispersion 3 ersetzt wurde.

Externer Zugabeschritt

[0263] Toner 30 wurde durch denselben externen Zugabeschritt erhalten, der auch für Tonerteilchen 1 verwendet wurde, jedoch unter Verwendung von Tonerteilchen 30.

Herstellung Toner 31

Zubereitung der Bindemittelharzteildispersion 5

[0264] 73,0 Teile Styrol, 15,7 Teile Methylacrylat, 3,1 Teile Methacrylsäure als Carboxylgruppen spendendes Monomer und 1,5 Teile n-Laurylmercaptan wurden gemischt und gelöst. Eine wässrige Lösung von 1,5 Teilen Neogen RK (DKS Co., Ltd.), gelöst in 150 Teilen Ionenaustauscherwasser, wurde zu dieser Lösung gegeben und dispergiert. Diese wurde dann 10 Minuten lang langsam gerührt, während eine wässrige Lösung von 0,15 Teilen Kaliumpersulfat in 10 Teilen Ionenaustauschwasser hinzugefügt wurde. Nach der Stickstoffspülung wurde die Emulsionspolymerisation 6 Stunden lang bei 70°C durchgeführt. Nach Abschluss der Polymerisation wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Ionenaustauscherwasser zugegeben, um eine Bindemittelharzteildispersion 5 mit einer Feststoffkonzentration von 12,5 Massen-% und einem volumenbezogenen mittleren Durchmesser von 0,15 µm zu erhalten.

Zubereitung Tonerteilchen 31

- | | |
|-----------------------------------|-------------|
| • Bindemittelharzteildispersion 5 | 475,0 Teile |
|-----------------------------------|-------------|

• Farbstoffteilchendispersion	50,0 Teile
• Wachsteilchendispersion	50,0 Teile
• Natriumdodecylbenzolsulfonat	5,0 Teile

[0265] Die Bindemittelharzteilchendispersion 5, die Wachsteilchendispersion und Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einen Reaktor (1-L-Kolben, „Baffled Anchor Wing“) geladen und gleichmäßig gemischt. Währenddessen wurde die Farbmittelteilchendispersion in einem 500-ml-Becherglas gleichmäßig gemischt und gerührt, während sie nach und nach in den Reaktor gegeben wurde, um eine gemischte Dispersion zu erhalten. Die so erhaltene gemischte Dispersion wurde gerührt, während eine wässrige Magnesiumsulfatlösung in der Menge von 1,0 Teilen als Feststoff eingetropft wurde, um aggregierte Teilchen zu bilden. Sobald der Teilchendurchmesser 5,0 μm erreicht hatte, wurden 25 Teile der Bindemittelharzteilchendispersion 5 zugegeben und für 60 Minuten lang aufbewahrt.

[0266] Nach Beendigung des Eintropfens wurde das System mit Stickstoff gespült und für 1 Stunde lang bei 50°C und für 1 Stunde bei 55°C gehalten. Die Temperatur wurde dann auf 63°C gesenkt und für 3 Stunden lang aufrechterhalten, um verschmolzene Teilchen zu bilden. Diese Reaktion wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach einer vorbestimmten Zeit wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 0,5°C/min auf Raumtemperatur gesenkt.

[0267] Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt einer Fest-Flüssig-Trennung bei einem Druck von 0,4 MPa in einem 10-Liter-Druckfilter unterzogen, um einen Tonerkuchen zu erhalten. Dann wurde Ionenaustauschwasser hinzugefügt, bis der Druckfilter voll war, und der Kuchen wurde unter einem Druck von 0,4 MPa gewaschen. Dieser Kuchen wurde auf die gleiche Weise erneut gewaschen, insgesamt 3 Mal. Dieser Tonerkuchen wurde in 1000 Teilen eines gemischten 50:50-Methanol/Wasser-Lösungsmittels, das 0,15 Teile eines gelösten nichtionischen Tensids enthielt, dispergiert, um eine oberflächenbehandelte Tonerteilchendispersion zu erhalten.

[0268] Diese Tonerteilchendispersion wurde in einen Druckfilter gegossen, und es wurden 5 L Ionenaustauschwasser hinzugefügt. Die Fest-Flüssig-Trennung wurde dann unter einem Druck von 0,4 MPa durchgeführt, und die Wirbelschichttrocknung wurde bei 45°C durchgeführt, um ein Tonerteilchen 31 zu erhalten.

Externer Zugabeschritt

[0269] Toner 31 wurde durch denselben externen Zugabeschritt gewonnen, der auch für Tonerteilchen 1 verwendet wurde, jedoch unter Verwendung von Tonerteilchen 31.

Bildbewertung

[0270] Als Bewertungsgerät wurde ein modifizierter LBP712Ci (Canon Inc.) verwendet. Die Prozessgeschwindigkeit der Haupteinheit wurde auf 270 mm/sec modifiziert. Anschließend wurden die notwendigen Anpassungen vorgenommen, um die Bilderzeugung unter diesen Bedingungen zu ermöglichen. Der Toner wurde aus der schwarzen Kartusche entfernt, die dann mit 200 g des Toners 1 gefüllt wurde.

[0271] Bewertung der Schleierbildungsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit

[0272] Die Schleierbildung wurde in einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit (30°C, 80% RH) untersucht. Als Bewertungspapier wurde Xerox 4200-Papier (Xerox Co., 75 g/m²) verwendet.

[0273] Dauerhaftes Drucken mit Unterbrechungen wurde durchgeführt, indem 20000 Blätter eines Buchstaben-E-Bildes mit einem Druckprozentsatz von 1% bei einer Ausgaberate von 2 Blättern alle 4 Sekunden in einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit gedruckt wurden.

[0274] Anschließend wurde ein einfarbig weißes Bild ausgegeben, wobei Ds als der schlechteste Wert für die Reflexionsdichte des weißen Hintergrunds und Dr als die durchschnittliche Reflexionsdichte des Übertragungsmaterials vor der Bildentstehung, Dr - Ds als der Schleierbildungswert angegeben wurde.

[0275] Die Reflexionsdichte des weißen Hintergrunds wurde mit einem Reflexions-Densitometer (Reflektometer Modell TC-6DS, Tokyo Denshoku Co., Ltd.) unter Verwendung eines Gelblichtfilters gemessen.

[0276] Ein niedrigerer Wert weist auf ein besseres Schleierbildungsniveau hin. Der Bewertungsstandard lautet wie folgt.

Bewertungsstandard

- A: Weniger als 0,5%
- B: Mindestens 0,5 % und weniger als 1,5
- C: Mindestens 1,5% und weniger als 3,0%
- D: Mindestens 3,0%

Bewertung von Entwicklungstreifen

[0277] Entwicklungstreifen sind etwa 0,5 mm große vertikale Streifen, die durch Tonerbruch oder -risse entstehen, und dieser Bilddefekt ist bei der Ausgabe eines ganzseitigen Halbtonbildes leicht zu beobachten.

[0278] Die Entwicklungstreifen wurden in einer Umgebung mit niedriger Temperatur und geringer Luftfeuchtigkeit (15°C, 10% RH) ausgewertet.

[0279] Als Bewertungspapier wurde das Papier Xerox 4200 (Xerox Co., 75 g/m²) verwendet. Dauerhaftes Drucken mit Unterbrechungen wurde durchgeführt, indem 20000 Blatt eines Buchstabe-E-Bildes mit einem Druckprozentsatz von 1% bei einer Ausgaberate von 2 Blatt alle 4 Sekunden in einer Umgebung mit niedriger Temperatur und geringer Luftfeuchtigkeit gedruckt wurden. Anschließend wurde ein ganzseitiges Halbtonbild ausgegeben und das Vorhandensein oder Fehlen von Streifen beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Bewertungsstandard

- A: Keine Streifen
- B: Entwicklungstreifen an 1 bis 3 Stellen
- C: Entwicklungstreifen an 4 bis 6 Stellen
- D: Entwicklungstreifen an mindestens 7 Stellen oder
Entwicklungstreifen mit einer Breite von 0,5 mm oder mehr Niedertemperaturfixierbarkeit

[0280] Mit einem LBP712Ci-Farblaserdrucker (Canon Inc.), aus dem die Fixiereinheit entfernt worden war, wurde der Toner aus der schwarzen Kartusche entfernt, die dann zur Auswertung mit dem Toner gefüllt wurde. Als Aufzeichnungsmedium wurde Farblaser-Kopierpapier (Canon Inc., 80 g/m²) verwendet. Mit dem neuen Toner wurde dann ein unfixiertes Bild von 2,0 cm Länge und 15,0 cm Breite mit einer Tonerauftragsmenge von 0,20 mg/cm² im Bereich 1,0 cm von der Oberkante des Papiers in Papierlaufrichtung aufgetragen. Die entfernte Fixiereinheit wurde dann so modifiziert, dass die Fixiertemperatur und die Prozessgeschwindigkeit eingestellt und zur Durchführung eines Fixiertests des unfixierten Bildes verwendet werden konnten.

[0281] Die Prozessgeschwindigkeit wurde zunächst auf 270 mm/s und der Druck der Fixierlinie auf 27,4 kgf in einer Umgebung mit normaler Temperatur und normaler Luftfeuchtigkeit (23°C, 60% RH) eingestellt, und die eingestellte Temperatur wurde in 5°C-Schritten von einer Anfangstemperatur von 110°C erhöht, während das unfixierte Bild bei jeder Temperatur fixiert wurde.

[0282] Die Bewertungsstandard für die Niedertemperaturfixierbarkeit ist wie folgt. Der Niedrigtemperatur-Fixierstartpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der die Bilddichte nach dem Abrieb um nicht mehr als 10,0 % abnimmt, wenn die Oberfläche des Bildes 5 Mal mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/Sekunde mit Silbon-Papier (Dusper K-3) unter einer Last von 4,9 kPa (50 g/cm²) gerieben wird. Wenn keine ordnungsgemäße Fixierung erreicht wird, nimmt die Abnahmerate der Bilddichte tendenziell zu. Die Bilddichte wird mit einem Spektraldensitometer der Serie 500 (X-Rite Inc.) gemessen.

Bewertungsstandard

- A: Anfangspunkt der Niedertemperaturfixierung nicht mehr als 120°C

- B: Anfangspunkt der Niedertemperaturfixierung 125°C oder 130°C
 C: Anfangspunkt der Niedertemperaturfixierung 135°C oder 140°C
 D: Anfangspunkt der Niedertemperaturfixierung mindestens 145°C Beispiele 1 bis 24

[0283] In den Beispielen 1 bis 24 wurden die obige Bildauswertung, die Messung des Toner-Speicher-Elastizitätsmoduls, die Messung der Oberflächen-Viskoelastizität und die Messung des Oberflächen-Metallgehalts an den Tonern 1 bis 24 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

[0284] In den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 wurden die obige Bildauswertung, die Messung des Toner-Speicher-Elastizitätsmoduls, die Messung der Oberflächen-Viskoelastizität und die Messung des Oberflächen-Metallgehalts an den Tonern 25 bis 30 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

[Tabelle 4]

Bei- spiel Nr.	Ton- er Nr.	Bewertungsergebnis			Tonereigenschaften		Tonerteilcheneigenschaften		
		Nieder- tempera- turixier- barkeit	Schlei- erbil- dung	Entwick- lungsstei- fen	Spei- chere- lastizi- täts- modul MPa	Oberflä- chenspei- cherelasizi- tätsmodul GPa unter Belastung 150 µN	Oberflächen- speicherelas- tizitätsmodul GPa unter Belastung 30 µN	Oberflä- chen-Ver- lustmodul GPa unter Belastung 30 µN GPa	P(M) /P(C)
1	1	A 115°C	A 0.4%	A	1,05	3,49	5,65	0,62	5,4
2	2	A 120°C	A 0.4%	A	1,91	3,57	5,81	0,45	12,9
3	3	A 110°C	B 1.2%	A	0,83	3,02	4,52	0,99	2,5
4	4	A 120°C	A 0.2%	A	2,20	3,85	6,48	0,48	29,3
5	5	A 110°C	B 1.4%	B	0,66	2,95	4,59	1,11	2,1
6	6	C 135°C	A 0.3%	B	2,83	4,34	7,83	0,29	24,5
7	7	A 110°C	C 1.7%	B	0,72	2,82	4,41	1,05	1,6
8	8	B 130°C	A 0.2%	A	2,34	3,92	6,60	0,42	33,5
9	9	A 110°C	C 2.2%	C	0,41	2,83	4,28	1,23	1,3
10	10	C 140°C	A 0.2%	C	2,97	4,47	7,95	0,26	25,0
11	11	A 115°C	θ 1.3%	A	0,95	3,08	4,71	0,59	6,1
12	12	A 115°C	C 1.8%	B	0,81	2,89	4,33	0,33	6,6
13	13	A 115°C	C 1.9%	B	0,83	2,95	4,24	0,38	5,8
14	14	B 125°C	A 0.3%	B	2,50	3,87	7,01	0,34	10,2
15	15	C 140°C	A 0.1%	A	2,63	4,32	7,53	0,35	24,3
16	16	A 115°C	A 0.3%	A	1,02	3,43	5,71	0,6	5,6
17	17	A 115°C	A 0.4%	A	1,07	3,33	5,60	0,65	5,0
18	18	A 115°C	B 0.8%	A	1,17	3,12	5,33	0,45	3,9
19	19	A 120°C	B 1.2%	A	1,14	3,15	5,29	0,46	4,1
20	20	A 120°C	C 1.6%	C	1,25	2,99	4,83	0,25	2,3
21	21	A 120°C	C 2.3%	C	1,26	2,95	4,70	0,23	2,4
22	22	A 105°C	C 2.8%	C	0,21	2,81	4,01	0,22	39,8
23	23	A 110°C	C 2.2%	C	0,53	2,93	4,22	0,2	30,3

Bei- spiel Nr.	Ton- er Nr.	Bewertungsergebnis			Tonereigenschaften		Tonerteilcheneigenschaften		
		Nieder- tempera- turixier- barkeit	Schlei- erbil- dung	Entwick- lungsstei- fen	Spei- chere- lastizi- täts- modul MPa	Oberflä- chenspei- cherelasizi- tätsmodul GPa unter Belastung 150 μ N	Oberflächen- speicherelas- tizitätsmodul GPa unter Belastung 30 μ N	Oberflä- chen-Ver- lustmodul GPa unter Belastung 30 μ N GPa	P(M) /P(C)
24	24	A 110°C	C 2. 1 %	C	0,55	3,10	4,39	0,56	6,1
V.B. 1	25	D 145°C	A 0.1%	A	3,25	3,51	5,65	0,35	0,2
V.B. 2	26	A 110°C	D 7.0%	C	1,02	2,43	3,58	1,10	0,2
V.B. 3	27	A 115°C	D 3.1%	D	1,06	2,45	3,53	0,20	36,1
V.B. 4	28	A 105°C	D 9.2%	D	0,09	2,08	3,12	0,21	0,0
V.B. 5	29	D 145°C	A 0.1%	B	3,15	4,63	7,00	0,19	0,0
V.B. 6	30	C 135°C	C 2.9%	D	2,85	2,63	3,79	0,22	0,0
V.B. 7	31	θ 125°C	D 6.8%	D	2,58	2,55	3,68	0,98	0,0

[0285] In der Tabelle bezeichnet „V.B.“ „Vergleichsbeispiel“ und „Speicher-Elastizitätsmodul MPa“ den Speicher-Elastizitätsmodul bei 70°C bei der dynamischen Viskoelastizitätsmessung des Toners.

[0286] Während die vorliegende Erfindung mit Bezug auf beispielhafte Ausführungsformen beschrieben wurde, ist zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die offenbarten beispielhaften Ausführungsformen beschränkt ist. Der Geltungsbereich der folgenden Ansprüche ist so weit auszulegen, dass er alle derartigen Modifikationen und äquivalenten Strukturen und Funktionen umfasst.

[0287] Toner, umfassend ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz beinhaltet, wobei bei der dynamischen Viskoelastizitätsmessung des Toners der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C von 0,10 MPa bis 3,00 MPa ist, und bei der Nanoeindruckmessung des Toners der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 150 μ N Last von 2,80 GPa bis 4,50 GPa ist.

Patentansprüche

1. Toner, umfassend ein Tonerteilchen, das ein Bindemittelharz beinhaltet, wobei bei der dynamischen Viskoelastizitätsmessung des Toners der Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 70°C von 0,10 MPa bis 3,00 MPa ist, und

bei der Nanoeindruckmessung des Toners der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 150 μ N Last von 2,80 GPa bis 4,50 GPa ist und wobei

das Tonerteilchen durch ein Granulationsverfahren in einem wässrigen Medium hergestellt wurde,

das Tonerteilchen eine Oberfläche aufweist, die durch Vernetzen eines polaren Harzes A mit einer Säurezahl von 2 mg KOH/g bis 30 mg KOH/g mit einem mehrwertigen Metall gebildet ist,

das polare Harz A ein Polyesterharz ist, und

das mehrwertige Metall mindestens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Ca, Mg und Fe besteht, und von einem wasserlöslichen Metallsalz stammt, welches ein Chloridsalz mindestens eines Metalls ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Ca, Mg und Fe besteht.

2. Toner nach Anspruch 1, wobei bei der Nanoeindruckmessung des Toners der Oberflächen-Speicherelastizitätsmodul des Toners bei 25°C unter 30 μ N Last von 3,50 GPa bis 8,00 GPa ist.

3. Toner nach Anspruch 1 oder 2, wobei bei der Nanoeindruckmessung des Toners der Oberflächen-Verlustmodul des Toners bei 25°C unter 30 μ N Last von 0,25 GPa bis 1,20 GPa ist.

4. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei wenn P(M) als die Summe der Scheitelpunktintensitäten von Mg, Al, Ca und Fe, wie sie durch Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) des

Tonerteilchens erhalten werden, und $P(C)$ als die Scheitelpunktintensität von C, wie sie durch TOF-SIMS des Tonerteilchens erhalten wird, gegeben sind, die folgende Formel (1) erfüllt ist:

$$2,0 \leq P(M)/P(C) \leq 30,0 \quad (1).$$

5. Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Toner das Tonerteilchen und einen externen Zusatzstoff enthält.

6. Herstellungsverfahren zur Herstellung eines Toners nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Herstellungsverfahren einen Granulationsschritt umfasst, bei dem Teilchen einer polymerisierbaren Monomerzusammensetzung, die das polare Harz A und ein polymerisierbares Monomer zur Herstellung des Bindemittelharzes enthält, in einem wässrigen Medium gebildet werden, gefolgt von einem Polymerisationsschritt, in dem das in den Teilchen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung enthaltene polymerisierbare Monomer polymerisiert wird, um Harzteilchen herzustellen, wobei der Polymerisationsschritt einen Zugabeschritt beinhaltet, in dem ein wasserlösliches Metallsalz zu dem wässrigen Medium hinzugefügt wird, und einen Schritt des Haltens des wässrigen Mediums, das die resultierenden Harzteilchen enthält, bei einem pH-Wert von 7,5 bis 10,0, das polare Harz A eine Säuregruppe hat und die Säuredissoziationskonstante pK_a des polaren Harzes A nicht mehr als 7,5 beträgt, und das wasserlösliche Metallsalz ein Chloridsalz mindestens eines Metalls ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Al, Ca, Mg und Fe besteht.

7. Tonerherstellungsverfahren nach Anspruch 6, wobei der Zugabeschritt mit einer Polymerumwandlungsrate von 50% bis 100% des polymerisierbaren Monomers durchgeführt wird.

8. Tonerherstellungsverfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei der Zugabeschritt mit einer Polymerumwandlungsrate von 75% bis 100% des polymerisierbaren Monomers durchgeführt wird.

9. Tonerherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das polymerisierbare Monomer mindestens eines ist, das aus der aus Styrolmonomeren und (Meth)acrylsäureestermonomeren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

10. Tonerherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei die Konzentration des wasserlöslichen Metallsalzes in dem wässrigen Medium in dem Zugabeschritt 0,2 mmol/L bis 40,0 mmol/L beträgt.

11. Tonerherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, wobei der pH-Wert des wässrigen Mediums, wenn das wasserlösliche Metallsalz dem wässrigen Medium zugegeben wird, 4,0 bis 9,0 beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen