



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101256367 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200810047016. 2

审查员 郭凯

(22) 申请日 2008. 03. 06

(73) 专利权人 湖北鼎龙化学股份有限公司

地址 430015 湖北省武汉市汉口江汉北路 8
号金茂大楼 19 楼

(72) 发明人 朱顺全 王秀奎 王玉宾

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

代理人 樊戎 涂洁

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006. 01)

G03G 9/09 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1971433 A, 2007. 05. 30, 说明书第 13 页
第 1 段 .

US 2002/0006569 A1, 2002. 01. 17, 说明书第
19 段第 1-7 行, 第 27 段第 1-3 行, 第 29 段第 1-2
行 .

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

静电荷显影用碳粉及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种静电荷显影用碳粉及其制造方法, 解决了现有静电荷显影用碳粉容易发生着色剂的脱离, 从而引起载体与显影套筒的污染, 存在耐久性低下的问题。本发明在至少由聚合物粒子凝集而得到的静电荷显影用碳粉中, 该聚合物粒子至少为拥有内包蜡构造的聚合物粒子 (A) 与拥有内包着色剂构造的聚合物粒子 (B)。本发明静电荷显影用碳粉定影性效果好, 不会出现载体与显影套筒的污染, 可以在长期维持稳定的性能。

1. 一种静电荷显影用碳粉,其特征在于,在由聚合体粒子凝集而得到的静电荷显影用碳粉中,该聚合体粒子为拥有内包蜡构造的聚合体粒子 A 与拥有内包着色剂构造的聚合体粒子 B,该聚合体粒子 A 是以蜡粒子为种子粒子,通过种子聚合而得到的聚合体粒子,该聚合体粒子 B 是以着色剂为种子粒子,通过种子聚合而得到的聚合体粒子。

2. 一种静电荷显影用碳粉的制造方法,其特征在于,将在蜡粒子的存在下,依次添加游离基聚合性单量体进行种子聚合得到的聚合体粒子 A 分散液,与在着色剂粒子存在下,依次添加游离基聚合性单量体进行种子聚合得到的聚合体粒子 B 分散液进行混合,使得粒子凝集成为会合粒子。

3. 如权利要求 2 所述的静电荷显影用碳粉的制造方法,其特征在于,所述聚合体粒子 A 与聚合体粒子 B 的混合比按照质量比为聚合体粒子 A : 聚合体粒子 B = 1 : 0.5 ~ 1.2。

4. 如权利要求 3 所述的静电荷显影用碳粉的制造方法,其特征在于,所述聚合体粒子 A 与聚合体粒子 B 的混合比按照质量比为聚合体粒子 A : 聚合体粒子 B = 1 : 0.6 ~ 1.0。

静电荷显影用碳粉及其制造方法

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及一种电子照相方式的复印机以及打印机所使用的静电荷显影用碳粉，具体的说是涉及一种定影性、耐粘辊性优秀，耐久性优秀的静电荷显影用碳粉及其制造方法。

[0003] 背景技术

[0004] 在电子照相中，过去使用至今的静电荷显影用碳粉都是在苯乙烯丙烯酸树脂或者聚酯树脂等粘合树脂中将碳黑、颜料等着色剂以及蜡等离型剂溶融混炼，然后粉碎、分级制造而成。但是，上述溶融混炼 / 粉碎法得到的碳粉在碳粉粒径控制上存在限度，高收率制造实质上 $10\ \mu\text{m}$ 以下，特别是 $8\ \mu\text{m}$ 以下平均粒径的碳粉非常困难，可以说不足以达到今后电子照相所要求的高分辨率的要求。

[0005] 另外，在混炼时，将低软化点的蜡在碳粉中分散含有，也就是所谓的无油定影是比较一般的方法，但是以往的溶融混炼 / 粉碎法中，如果希望包含入较多量的蜡，则会发生粉碎时蜡的脱离、碳粉表面蜡过剩存在，从而引起载体及显影套筒的污染，导致寿命缩短等问题。而且还有蜡在感光体形成薄膜 (filming) 从而发生图像缺陷等问题。另外，由于蜡的脱离还会引起无法充分发挥其“低温定影性能”的问题。

[0006] 在日本特开昭 63-186253 号公报中，为了克服粒径控制问题，达到高分辨率，而提出使用乳化聚合 / 凝集法的碳粉制造方法，但是，该方法是将树脂粒子、蜡粒子与着色剂粒子凝集的方法。如果希望含有较多量的蜡，则会发生蜡粒子的游离，如前所述，会引起对载体以及显影套筒的污染，以及蜡在感光体上形成薄膜等问题，无法确保其耐久性。

[0007] 另外，在日本特开 2001-27821 号公报中，提出有通过以蜡粒子为种子的聚合物粒子与着色剂粒子的凝集而调制碳粉的方法。由于该方法可以使得蜡在碳粉中在某种程度上含有较多量，因此在提高定影性上是一种很好的方法。但是，这种方法有着色剂分散低下、图像浓度无法提高的问题存在。而且，容易发生着色剂的脱离，从而引起载体与显影套筒的污染，存在耐久性低下的问题。

[0008] 发明内容

[0009] 本发明的目的是为了克服过去使用的静电荷显影用碳粉的缺点，提供一种拥有高耐粘辊性与高耐久性的静电荷显影用碳粉。

[0010] 本发明的另一目的是提供上述静电荷显影用碳粉的制造方法。

[0011] 本发明者对上述课题进行专心研究，发现将内包蜡的聚合物粒子与内包着色剂的聚合物粒子凝集而碳粉化可以解决上述课题。也就是说，本发明中，蜡与着色剂均存在于聚合物粒子内部。将分别包含两者的聚合物粒子凝集时，成为聚合物间的凝集，然后经过融着工程，通过聚合物间的融着可以形成碳粉粒子，因此着色剂也可以以聚合物粒子大小以下的状态在碳粉中分散。另外，由于蜡这样难以融着的构成材料也内包于聚合物粒子中，因此在凝集以及融着时不会脱离、能够包含在碳粉中，从而推断可以解决上述课题。

[0012] 也就是说，本发明的技术方案为，在至少由聚合物粒子凝集而得到的静电荷显影用碳粉中，该聚合物粒子至少为拥有内包蜡构造的聚合物粒子 (A) 与拥有内包着色剂构造

的聚合体粒子 (B)

[0013] 以下,对本发明进行详细说明,为了形成拥有内包蜡构造的聚合体粒子 (A),通过以蜡为种子的聚合法可以调制而得到。本发明作为种子使用的蜡可以是众所周知的蜡中任意的种类,具体的例子有:低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、共聚合聚乙烯等烯烃系蜡、石蜡或微晶蜡等碳氢化合物系蜡、廿二酸二十二酯、褐煤酸二十二酯、十八酸十八酯、季戊四醇四山嵛酸酯 (Pentaerythritol Tetrabeheenate) 等有长链脂肪族基的酯系蜡、巴西棕榈蜡、蜜蜡等天然物系蜡、油酸酰胺、硬脂酸酰胺等高级脂肪酸酰胺等。这些蜡中,为了提高低温定影性,比较好的为熔点 100℃ 以下的蜡,优选熔点为 40 ~ 90℃,特别优选为 60 ~ 85℃ 的熔点。如果熔点超过 100℃,则低温定影性的效果会变少。

[0014] 为了将本发明中使用的蜡作为种子,可以将上述蜡在周知的阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂中选择至少一种表面活性剂的存在下,在水系媒体中分散而调制。也可以将这些表面活性剂的两种以上并用。阳离子表面活性剂的具体例子有:十二烷基氯化铵、十二烷基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基氯化吡啶、十二烷基溴化吡啶、十六烷基三甲基溴化铵等。

[0015] 另外,阴离子表面活性剂的具体例子有硬脂酸钠、十二酸钠、硫酸十二烷基钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等高级脂肪酸的金属盐等。

[0016] 另外,非离子表面活性剂的具体例子有聚氧乙烯十二醚 (Poly(oxyethylene) Dodecyl Ether)、聚氧乙烯十六醚 (Poly(oxyethylene)Hexadecyl Ether)、聚氧乙烯壬基苯基醚 (Poly(oxyethylene)Nonyl-Phenyl Ether)、Poly(oxyethylene) 聚氧乙烯十八烷基醚 (Lauryl Ether)、聚氧乙烯醚山梨醇酐单油酸酯 (Sorbitan Mono-oleate Poly(oxyethylene)Ether)、蔗糖癸酸酯 (monodecanoate Sucrose) 等。

[0017] 本发明中,将这些蜡在表面活性剂的存在下分散得到乳浊液使用于种子聚合。蜡乳浊液的数量平均一次粒径以 10 ~ 1000nm 为好、优选为 30 ~ 500nm。另外,数量平均一次粒径可以通过贝克曼库尔特公司的 LS230 进行测定。

[0018] 如果蜡乳浊液的数量平均一次粒径大于 1000nm 的时候,通过种子聚合得到的聚合体粒子平均粒径会变得过大,在碳粉化时难以使得粒径分布变窄,不利于调制小粒径碳粉。另外,如果蜡乳浊液的数量平均一次粒径小于 10nm 的时候,种子聚合后的聚合体粒子中的蜡含有量容易变少,有引起低温定影时耐粘辊性改善效果低下这一问题的可能性。

[0019] 将该蜡分散的方法并不限定,比如可以使用 clearmix(分散机商品名, Mtechnique 公司制) 这样的高速旋转通过剪断以及气穴进行分散的装置、使用 TK 均质仪(特殊机工业化制) 这样的高速旋转通过剪断进行分散的装置,或者 SC mill(粉碎机商品名,三井矿山株式会社制) 以及砂磨机这样使用媒体进行分散的装置。

[0020] 在蜡乳浊液存在下进行种子聚合的方法可以举出:在蜡乳浊液中依次添加游离基聚合性单量体,以蜡粒子为种子进行游离基聚合的方法。这时,聚合开始剂在事前添加到蜡乳浊液中,或者在添加聚合性单量体之后再添加均可,另外,也可以组合添加,还可以追加添加表面活性剂。

[0021] 本发明使用的游离基聚合性单量体可以为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、4-丁基苯乙烯、4-壬基苯乙烯等苯乙烯类、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸 n-丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸乙基己基酯、异

丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、异丁烯酸丙酯、异丁烯酸 n-丁酯、异丁烯酸异丁酯、异丁烯酸羟乙酯、异丁烯酸乙基己基酯等 (meta) 丙烯酸酯等。这其中优选苯乙烯、丙烯酸丁酯。

[0022] 使用有极性基的游离基聚合性单量体也可以,有酸性极性基的游离基聚合性单量体可以举出丙烯酸、异丁烯酸、马来酸、富马酸、桂皮酸等有羧基的游离基聚合性单量体,磺化苯乙烯等有磺酸基的游离基聚合性单量体等,特别以丙烯酸或异丁烯酸为好。

[0023] 另外,有碱性极性基的游离基聚合性单量体可以举出氨基苯乙烯及其 4 级盐、乙烯基吡啶、乙烯吡咯烷酮等含有氮含有複素环游离基聚合性单量体、丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等有氨基的 (meta) 丙烯酸酯,以及将这些氨基 4 级化的有铵盐的 (meta) 丙烯酸酯、以及丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二丙基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、丙烯酸胺等。

[0024] 这些游离基聚合性单量体可以单独或者混合使用,但是此时,聚合体的玻璃化转移温度在 40 ~ 70℃ 为好。玻璃化转移温度如果超过 70℃,则定影温度变得过高,有时会发生定影性低下的问题;另一方面,聚合体的玻璃化转移温度不满 40℃ 时,碳粉的保存稳定性变差,有时会发生凝集的问题。

[0025] 聚合开始剂可以使用过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐的水溶性聚合开始剂、以及这些过硫酸盐与酸性亚硫酸钠或者抗坏血酸等还原剂组合的氧化还原聚合开始剂、过氧化氢、4,4'-偶氮-二(4-氰)戊酸(4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid))、过氧化叔丁醇、异丙苯基过氧化氢等水溶性聚合开始剂,以及这些水溶性聚合性开始剂与亚铁盐或抗坏血酸等还原剂组合的氧化还原聚合开始剂等。这些聚合开始剂可以在游离基聚合性单量体添加前、与添加同时、添加后的任何时期添加到聚合系中,根据必要也可以组合使用这些添加方法。

[0026] 在本发明中为了调整聚合体的分子量可以根据必要使用链转移剂。该链转移剂的具体例子有 t-十二烷基硫醇、n-十二烷基硫醇、2-巯基乙醇、二异丙基黄原、四氯化碳、三氯溴化甲烷等。链转移剂可以单独或者 2 种类以上并用,相对于游离基聚合性单量体最大使用不超过 5 重量%为好。当使用量过多时,伴随着分子量的低下,游离基聚合性单量体的残留会变多,有可能会发生刺鼻气味等问题。

[0027] 蜡通常相对于游离基聚合性单量体 100 重量份为 1 重量份 ~ 40 重量份,以 2 重量份 ~ 35 重量份为好,5 重量份 ~ 30 重量份更好。添加量过少时,定影时的离型性不足,有可能发生粘棍现象。另外,过多时,容易生成蜡单独的粒子,在显影器或载体上会附着蜡,有可能发生耐久性低下的问题。

[0028] 聚合体粒子 (A) 的数量平均一次粒径优选 50nm ~ 1500nm,更为优选 70 ~ 700nm。另外、数量平均一次粒径可以使用贝克曼库尔特公司的 LS230 进行测定。该数量平均一次粒径 50nm 未满足时,由于蜡含有量低下,会发生所谓离型效果发挥低下的问题。另外,比 1500nm 更大时,碳粉粒径的控制困难,有时会发生粒径分布变得广泛等问题。

[0029] 为了形成有内包着色剂构造的聚合体粒子 (B),可以通过以着色剂为种子的聚合法进行调制。

[0030] 以着色剂为种子的聚合的场合所使用的着色剂可以为无机颜料或者有机颜料、有机染料等,也可以是其组合。其具体的例子有黑着色剂:碳黑、磁铁矿、钛黑、苯胺黑、苯胺黑染料等。青色用着色剂可以使用颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4 等。另外,黄色用着色剂可以

举出颜料黄 14、颜料黄 17、颜料黄 93、颜料黄 94、颜料黄 138、颜料黄 150、颜料黄 155、颜料黄 180、颜料黄 185、溶剂黄 19、溶剂黄 44、溶剂黄 77、溶剂黄 162 等。品红用着色剂可以举出颜料红 5、颜料红 48:1、颜料红 48:2、颜料红 48:3、颜料红 53:1、颜料红 57:1、颜料红 122 等。

[0031] 这些着色剂通常相对于粘合树脂 100 重量份使用 3 ~ 20 重量份。

[0032] 这些着色剂与上述蜡相同,在表面活性剂的存在下使其分散于水系媒体中用于种子聚合。分散的着色剂的数量平均一次粒径优选 50 ~ 1000nm,更为优选 80 ~ 500nm。数量平均一次粒径可以使用贝克曼库尔特公司的 LS230 进行测定。

[0033] 分散的着色剂的数量平均一次粒径如果比 1000nm 更大时,则通过种子聚合得到的聚合体粒子的平均粒径会过大,在碳粉化时难以使得粒径分布变窄,对于调制小粒径碳粉是不利的。另外,当分散的着色剂的数量平均一次粒径比 50nm 更小时,种子聚合后的聚合体粒子中的着色剂含有量容易变少,有难以保持图像浓度的可能性。

[0034] 将该着色剂分散的方法并不限定,比如可以使用 clearmix 这样的高速旋转通过剪断以及气穴进行分散的装置、使用 TK 均质仪这样的高速旋转通过剪断进行分散的装置、或者 SC mill 以及砂磨机这样使用媒体进行分散的装置。

[0035] 在着色剂粒子存在下进行种子聚合的方法可以举出:在着色剂分散液中依次添加游离基聚合性单量体进行以着色剂粒子为种子的游离基聚合的方法。这时,聚合开始在事前添加到蜡乳浊液中,或者在添加聚合性单量体之后再添加均可,另外,也可以组合添加。另外,也可以追加添加表面活性剂。

[0036] 关于表面活性剂可以使用上述的任意表面活性剂。

[0037] 另外,游离基聚合性单量体与聚合开始剂也可以使用上述物质。

[0038] 另外,为了调整分子量,可以添加链转移剂,可以使用上述的链转移剂。

[0039] 聚合体粒子 (B) 的数量平均一次粒径以 50nm ~ 1500nm 为好、更好为 70 ~ 700nm。数量平均一次粒径可以使用贝克曼库尔特公司的 LS230 进行测定。该数量平均一次粒径 50nm 未满足时,由于着色剂的获得不充分,可能发生着色剂自身的游离问题。另外,比 1500nm 更大时,碳粉粒径的控制困难,有时会发生粒径分布变得广泛等问题。

[0040] 另外,本发明的碳粉也可以添加电荷控制剂。带电控制剂可以使用众所周知的任意物质,可以单独使用或者并用。正电荷性以季胺盐为好,负电荷性以水杨酸或者烷基水杨酸的铬、锌、铝等的金属盐、金属络合物、苯甲酸的金属盐、金属络合物、氨基化合物、苯酚化合物、萘酚化合物、氨基苯酚化合物等为好。其使用量可以根据碳粉所希望的带电量决定,通常相对于粘合树脂 100 重量份使用 0.01 ~ 10 重量份,更好为使用 0.1 ~ 10 重量份。

[0041] 使得有内包蜡构造的聚合体粒子 (A) 与有内包着色剂构造的聚合体粒子 (B) 凝集的方法有:添加凝集盐凝集,然后加热融着的方法,或者使用将聚合体粒子 (A) 与聚合体粒子 (B) 通过不同极性的表面活性剂使其分散后将两者混合的异 (hetero) 凝集法凝集,然后加热融着的方法。

[0042] 为了使得凝集盐可以使用 1 价或者多价的金属盐,具体的说,1 价盐可以举出钠盐、钾盐等,比如氯化钠、氯化钾等;2 价的金属盐可以举出氯化镁、硫酸镁、氯化钙、硫酸钙等;3 价的金属盐可以举出氢氧化铝、氯化铝等。

[0043] 将聚合体粒子 (A) 与聚合体粒子 (B) 凝集,加热融着时,将凝集盐在聚合体粒子的

玻璃化转移温度以下加入,然后尽可能快速的升温,加热到聚合体粒子的玻璃化转移温度以上。至该升温的时间最好为1小时以下。而且,升温有必要快速进行,升温速度以0.25℃/分以上为好。上限并不特别明确,但是瞬时提高温度,则盐析会急剧进行,会发生粒径难以控制的问题,因此5℃/分以下为好。通过该融着工程,可以得到聚合体粒子以及任意微粒子盐析/融着后的会合粒子(着色粒子)的分散液。

[0044] 最后,通过过滤、洗净可以将着色粒子从水系媒体中分离。这里过滤、洗净方法有离心分离法、使用吸虑器等进行的减压过滤法、使用压滤机等过滤以及洗净的方法,在此并不特别限定。

[0045] 然后将洗净处理的着色粒子滤饼干燥处理,得到干燥的着色粒子的工程。该工程使用的干燥机可以举出喷雾干燥器、真空冻结干燥机、减压干燥机等、以使用静置棚干燥机、移动式棚干燥机、流动层干燥机、回转式干燥机、搅拌式干燥机等为好。干燥的着色粒子的水分优选在5质量%以下、更为优选2质量%以下。另外,干燥处理的着色粒子之间以较弱的粒子间引力凝集时,可以对该凝集体进行解碎处理。这里的解碎处理装置可以使用气流粉碎机、亨舍尔搅拌机、磨磨机(coffee mill)、食品加工机等机械式解碎装置。

[0046] 另外,聚合体粒子(A)与聚合体粒子(B)的混合比按照质量比为聚合体粒子(A):聚合体粒子(B)=1:0.5~1.2。更好为聚合体粒子(A):聚合体粒子(B)=1:0.6~1.0。在该范围内,则可以保持定影的离型性和着色力,如果聚合体粒子(A)的比率降低,则在定影时离型性有可能发生问题。另外,如果聚合体粒子(A)的比率变多,则由于蜡的影响会有可能使碳粉流动性低下以及由于着色剂比率低下导致着色力低下等问题。

[0047] 本发明中,在得到聚合体粒子时,可以将带电控制剂与蜡同时作为种子使用,或者将带电控制剂溶解或者分散于单体或蜡中使用,以在与聚合体粒子同时使得带电控制剂粒子凝集形成会合粒子得到碳粉为好。这时,带电控制剂在水中作为数量平均一次粒径10~1000nm的分散液来使用为好。添加的时期可以为在含有蜡的聚合体粒子与含有着色剂的聚合体粒子凝集工程时同时添加使其凝集。

[0048] 在制造本发明的碳粉时,在凝集粒子的粒径实质上成长为最终的碳粉粒径之后,还可以通过添加同种或者不同种类的粘合树脂乳浊液,使得粒子附着于表面,从而修饰表面附近的碳粉性状。

[0049] 另外,本发明的碳粉可以根据必要使用流动化剂等添加剂,其流动化剂具体的可以举出疏水性二氧化硅、氧化钛、氧化铝等微粉末,通常相对于粘合树脂100重量份使用流动化剂0.01~5重量份,优选使用0.1~3重量份。这些流动化剂的数量平均一次粒径以5~80nm为好。

[0050] 另外,本发明的碳粉还可以将磁铁矿、铁氧体、氧化铈、钛酸锶、导电性二氧化钛等无机微粉末或苯乙烯树脂、丙烯酸树脂等电阻调节剂、滑剂等作为内添剂或者外添剂使用。这些添加剂的使用量可以根据所希望的性能适宜选定,通常相对于粘合树脂100重量份以0.05~10重量份程度为合适。

[0051] 这些添加剂使用比较大粒径的为好,其数量平均一次粒径为100~1000nm。

[0052] 本发明的静电荷像显影用碳粉可以以双组分系显影剂或者非磁性单组分系显影剂的形态使用。当作为双组分系显影剂使用时,载体可以使用铁粉、磁铁矿粉、铁氧体粉等磁性物质,或者在这些物质表面有树脂涂层的物质以及磁性载体等众所周知的物质。树脂

涂层载体的覆盖树脂一般所知的可以使用苯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯丙烯酸共聚系树脂、硅树脂、变性硅树脂、氟树脂、或者这些的混合物等。

[0053] 实施例

[0054] 蜡内包树脂粒子调制例 1

[0055] 在加热到 80℃ 的十二烷基苯磺酸钠的 5% 水溶液 100g 中投入加热到 80℃ 溶解的二十二酸二十二酯 15g, 使用 clearmix 使其分散到数量平均一次粒径为 120nm。该粒径通过使用贝克曼库尔特公司制 LS230 测定。然后, 将该分散液冷却后, 加入到配置有搅拌装置、加热冷却装置、浓缩装置、以及各原料投入口的玻璃制反应器内, 加热到 40℃, 添加十二烷基苯磺酸钠的 5% 水溶液 800g, 再加入水溶性聚合开始剂的过硫酸钾 1.2g, 加温到 85℃ 后, 使用 1 小时滴入由苯乙烯 70g、丙烯酸丁酯 20g、异丁烯酸 10g 组成的单体溶液, 进行以蜡为种子的种子聚合。在 7 小时后结束反应。反应结束后, 冷却到 20℃ 测定粒径。该蜡内包的树脂粒子粒径为 210nm。将该蜡内包的树脂粒子称为聚合体粒子 (A-1)。

[0056] 蜡内包树脂粒子调制例 2

[0057] 在蜡内包树脂粒子调制例 1 中, 除了将二十二酸二十二酯更改为 20g 以外, 其他条件相同得到蜡内包树脂粒子。该蜡内包树脂粒子的粒径为 220nm。将该蜡内包的树脂粒子称为聚合体粒子 (A-2)。

[0058] 蜡内包树脂粒子调制例 3

[0059] 在蜡内包树脂粒子调制例 1 中, 除了将二十二酸二十二酯更改为 25g 以外, 其他条件相同得到蜡内包树脂粒子。该蜡内包树脂粒子的粒径为 250nm。将该蜡内包的树脂粒子称为聚合体粒子 (A-3)。

[0060] 蜡内包树脂粒子调制例 4

[0061] 在蜡内包树脂粒子调制例 2 中, 除了将二十二酸二十二酯更换为使用巴西棕榈蜡 (精制 1 号)、蜡分散时的温度更换为 85℃ 以外, 其他条件相同得到蜡内包树脂粒子。该蜡内包树脂粒子的粒径为 220nm。将该蜡内包树脂粒子称为聚合体粒子 (A-4)。

[0062] 着色剂内包树脂粒子调制例 1

[0063] 在十二烷基苯磺酸钠的 5% 水溶液 100g 中投入碳黑 16g, 在 30℃ 温度条件下使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 80nm。该粒径通过贝克曼库尔特公司制 LS230 测定。然后, 将该分散液冷却后, 加入到配置有搅拌装置、加热冷却装置、浓缩装置、以及各原料投入口的玻璃制反应器内, 加温到 30℃, 添加十二烷基苯磺酸钠的 5% 水溶液 800g, 然后再加入水溶性聚合开始剂过硫酸钾 1.3g, 加温到 85℃ 后, 使用 1 小时滴入由苯乙烯 70g、丙烯酸丁酯 20g、异丁烯酸 10g 组成的单体溶液, 进行以着色剂 (碳黑) 为种子的种子聚合。7 小时后, 结束反应。反应结束后, 冷却到 20℃, 测定粒径。该着色剂内包树脂粒子的粒径为 160nm, 将该着色剂内包树脂粒子称为聚合体粒子 (B-1)。

[0064] 着色剂内包树脂粒子调制例 2

[0065] 在着色剂内包树脂粒子调制例 1 中, 除了将碳黑由 16g 变更为 20g 以外, 其他条件相同得到着色剂内包树脂粒子。该着色剂内包树脂粒子的粒径为 180nm。将该着色剂内包树脂粒子称为聚合体粒子 (B-2)。

[0066] 着色剂内包树脂粒子调制例 3

[0067] 在着色剂内包树脂粒子调制例 1 中, 除了将碳黑变更为使用颜料红 122 以外, 其他

条件相同得到着色剂内包树脂粒子。该着色剂内包树脂粒子的粒径为 210nm。将该着色剂内包树脂粒子称为聚合体粒子 (B-3)。

[0068] 着色剂内包树脂粒子调制例 4

[0069] 在着色剂内包树脂粒子调制例 1 中,除了将碳黑变更为使用颜料黄 74 以外,其他条件相同得到着色剂内包树脂粒子。该着色剂内包树脂粒子的粒径为 205nm。将该着色剂内包树脂粒子称为聚合体粒子 (B-4)。

[0070] 着色剂内包树脂粒子调制例 5

[0071] 在着色剂内包树脂粒子调制例 1 中,除了将碳黑变更为使用颜料蓝 15:3 以外,其他条件相同得到着色剂内包树脂粒子。该着色剂内包树脂粒子的粒径为 195nm。将该着色剂内包树脂粒子称为聚合体粒子 (B-5)。

[0072] 碳粉调制例 1

[0073] 将上述聚合体粒子 (A-1) 以及聚合体粒子 (B-1) 的分散液混合,在 30℃ 一边搅拌,一边将氯化镁水溶液 (浓度为 20%) 300g 使用 30 分钟滴下,然后升温到 80℃,监视粒径成长,在粒径 (体积基准的中值径:使用贝克曼库尔特公司制库尔特 Multi sizer II 测定) 到达 6.5 μm 的时间点上添加水 300g,使得粒径成长停止。然后升温到 95℃,使用 5 小时使得形状球形化,在形状系数到达 0.965 (使用 FPIA-3000 测定) 时,冷却到 20℃。然后,使用离心分离器过滤、水洗净、加热减压干燥对于干燥后的粒子 200g 添加疏水性二氧化硅 (六甲基二硅胺烷 (Hexamethyldisilazane) 处理,数量平均一次粒径为 12nm) 2g,疏水性二氧化钛 (三甲基辛基硅烷处理,数量平均一次粒径 = 25nm) 1g,使用亨舍尔混合机混合,得到的碳粉称为碳粉 1。

[0074] 碳粉调制例 2

[0075] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-2) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 2。

[0076] 碳粉调制例 3

[0077] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为使用聚合体粒子 (A-2) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 3。

[0078] 碳粉调制例 4

[0079] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为使用聚合体粒子 (A-3) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 4。

[0080] 碳粉调制例 5

[0081] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为使用聚合体粒子 (A-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 5。

[0082] 碳粉调制例 6

[0083] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-3) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 6。

[0084] 碳粉调制例 7

[0085] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 7。

[0086] 碳粉调制例 8

[0087] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-5) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 8。

[0088] 碳粉调制例 9

[0089] 在碳粉调制例 3 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-3) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 9。

[0090] 碳粉调制例 10

[0091] 在碳粉调制例 3 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 10。

[0092] 碳粉调制例 11

[0093] 在碳粉调制例 3 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用聚合体粒子 (B-5) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 11。

[0094] 碳粉调制例 12

[0095] 在碳粉调制例 9 中,除了将聚合体粒子 (A-2) 更换为使用聚合体粒子 (A-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 12。

[0096] 碳粉调制例 13

[0097] 在碳粉调制例 10 中,除了将聚合体粒子 (A-2) 更换为使用聚合体粒子 (A-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 13。

[0098] 碳粉调制例 14

[0099] 在碳粉调制例 11 中,除了将聚合体粒子 (A-2) 更换为使用聚合体粒子 (A-4) 以外,在同样条件下得到碳粉。得到的碳粉称为碳粉 14。

[0100] 比较用碳粉 1

[0101] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (B-1) 更换为使用在十二烷基苯磺酸钠 5%水溶液 50g 中投入碳黑 8g,在 30℃温度条件下使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 80nm 的分散液 (BK-1) 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 1。

[0102] 比较用碳粉 2

[0103] 在比较用碳粉 1 中,除了将碳黑更换为颜料黄 74 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 2。

[0104] 比较用碳粉 3

[0105] 在比较用碳粉 1 中,除了将碳黑更换为颜料品红 122 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 3。

[0106] 比较用碳粉 4

[0107] 在比较用碳粉 1 中,除了将碳黑更换为颜料蓝 15:3 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 4。

[0108] 比较用碳粉 5

[0109] 在碳粉调制例 1 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为加热到 80℃的十二烷基苯磺酸钠 5%水溶液 50g,所述水溶液中投入加热到 80℃溶解的二十二酸二十二酯 8g,然后使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 120nm 的分散液 (蜡 1) 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 5。

[0110] 比较用碳粉 6

[0111] 在碳粉调制例 6 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为加热到 80℃ 的十二烷基苯磺酸钠 5% 水溶液 50g,所述水溶液中投入加热到 80℃ 溶解的二十二酸二十二酯 8g,然后使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 120nm 的分散液 (蜡 1) 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 6。

[0112] 比较用碳粉 7

[0113] 在碳粉调制例 7 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为加热到 80℃ 的十二烷基苯磺酸钠 5% 水溶液 50g,所述水溶液中投入加热到 80℃ 溶解的二十二酸二十二酯 8g,然后使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 120nm 的分散液 (蜡 1) 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 7。

[0114] 比较用碳粉 8

[0115] 在碳粉调制例 8 中,除了将聚合体粒子 (A-1) 更换为加热到 80℃ 的十二烷基苯磺酸钠 5% 水溶液 50g,所述水溶液中投入加热到 80℃ 溶解的二十二酸二十二酯 8g,然后使用 clearmix 分散为数量平均一次粒径 120nm 的分散液 (蜡 1) 以外,在同样条件下得到比较用碳粉 8。

[0116] 评价

[0117] 使用上述得到的碳粉实施定影性 (粘辊性) 与耐久性评价。

[0118] 这些碳粉使用非磁性单组分方式的打印机进行评价。打印机使用的是惠普公司制 ColorLaserJet 2605。

[0119] 粘辊性评价

[0120] 使用该打印机在低温低湿 (10℃ /10% R H 环境) 下进行黄 / 品红 / 青 / 黑各色的像素率为 10% 的点图案 (全像素率 = 40% 的半色调图像) 连续印刷 1000 张,然后将电源在 OFF 的状态下停止 1 晚。在后一天一早在白纸上印字,通过目视评价定影部是否有碳粉的吐出。

[0121] 耐久性评价

[0122] 使用上述打印机在高温高湿 (33℃ /85% RH 环境) 下进行黄 / 品红 / 青 / 黑各色的像素率为 1% 的文字图像印刷,在 1 枚间歇模式 (1 张印字后休息 10 秒的方法) 下连续印字 4000 张。对初期以及 4000 张印字后的图像浓度 (黑) 以及底灰浓度通过以纸反射浓度为「0」的相对反射浓度进行比较。然后,在全彩色目视下对 Y/M/C 以及 B/G/R 形成的色域进行比较。比较以初期得到的色域面积为 100,以 4000 张后的色域面积来进行比较。

[0123] 碳粉使用了以下组合。

[0124] 实施例 1 :碳粉 1/ 碳粉 6/ 碳粉 7/ 碳粉 8

[0125] 实施例 2 :碳粉 2/ 碳粉 6/ 碳粉 7/ 碳粉 8

[0126] 实施例 3 :碳粉 3/ 碳粉 6/ 碳粉 7/ 碳粉 8

[0127] 实施例 4 :碳粉 4/ 碳粉 6/ 碳粉 7/ 碳粉 8

[0128] 实施例 5 :碳粉 5/ 碳粉 6/ 碳粉 7/ 碳粉 8

[0129] 实施例 6 :碳粉 2/ 碳粉 9/ 碳粉 10/ 碳粉 11

[0130] 实施例 7 :碳粉 2/ 碳粉 12/ 碳粉 13/ 碳粉 14

[0131] 比较例 1 :比较用碳粉 1/ 比较用碳粉 2/ 比较用碳粉 3/ 比较用碳粉 4

[0132] 比较例 2 :比较用碳粉 5/ 比较用碳粉 6/ 比较用碳粉 7/ 比较用碳粉 8

[0133] 评价结果

[0134]

	1000 张后有无吐出
实施例 1	无
实施例 2	无

[0135]

实施例 3	无
实施例 4	无
实施例 5	无
实施例 6	无
实施例 7	无
比较例 1	有, 比较轻微
比较例 2	有明显吐出

[0136]

	初期			4000 张后		
	图像浓度(黑)	底灰浓度	色域	图像浓度(黑)	底灰浓度	色域
实施例 1	1.39	0.000	100	1.39	0.001	99
实施例 2	1.38	0.000	100	1.39	0.001	99
实施例 3	1.39	0.000	100	1.39	0.002	99
实施例 4	1.39	0.000	100	1.39	0.001	99
实施例 5	1.39	0.000	100	1.39	0.001	99
实施例 6	1.39	0.000	100	1.38	0.001	99
实施例 7	1.39	0.000	100	1.39	0.001	98
比较例 1	1.38	0.000	100	1.26	0.006	87

	初期			4000 张后		
比较例 2	1.39	0.000	100	1.25	0.012	85

[0137] 如上所述、本发明的碳粉可以长期维持稳定的性能。