



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110727183 A

(43)申请公布日 2020.01.24

(21)申请号 201910641244.0

(22)申请日 2019.07.16

(30)优先权数据

2018-134368 2018.07.17 JP

(71)申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 照井雄平 梅田宣良 松永智教
琴谷昇平 佐藤正道

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

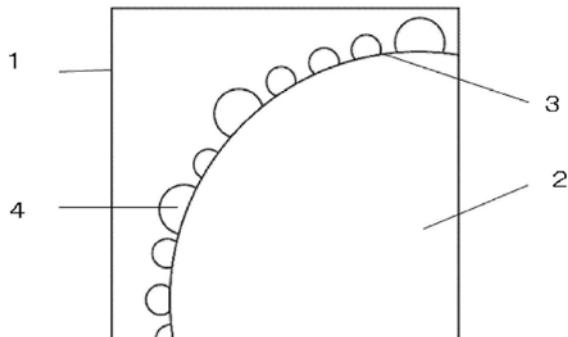
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

本发明涉及调色剂。一种调色剂，其包括调色剂颗粒，所述调色剂颗粒包含调色剂基础颗粒和在调色剂基础颗粒的表面上的有机硅聚合物，其中有机硅聚合物在调色剂基础颗粒的表面上形成具有规定结构的凸部，并且在调色剂截面中，当凸起宽度w为凸部和调色剂基础颗粒形成连续界面的部分的长度，凸起直径D为凸部的最大长度，和凸起高度H为从凸部的顶点至沿调色剂基础颗粒表面的圆周的线的长度，凸起直径D与凸起宽度w的比D/w为0.33至0.80的这些凸部的个数比例为70个数%以上。



1. 一种调色剂,其特征在于,其包括:

调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包含调色剂基础颗粒和在所述调色剂基础颗粒的表面上存在的有机硅聚合物,其中

所述有机硅聚合物具有由下式(1)给出的结构;

所述有机硅聚合物在所述调色剂基础颗粒的表面上形成凸部;和

在通过用扫描透射型电子显微镜STEM观察所述调色剂的截面,沿所述调色剂基础颗粒表面的圆周绘制线,并且基于沿所述圆周的该线来转换而获得的平面图像中,和

假设将对于所述凸部和所述调色剂基础颗粒形成连续界面的部分沿所述圆周的线的长度取作凸起宽度w,将所述凸部沿所述凸起宽度w的法线方向的最大长度取作凸起直径D,和将在形成所述凸起直径D的线段中从所述凸部的顶点至沿所述圆周的线的长度取作凸起高度H,

则在所述凸起高度H为40nm至300nm的所述凸部中,所述凸起直径D与所述凸起宽度w的比D/w为0.33至0.80的凸部的个数比例P(D/w)为70个数%以上,

$R-SiO_{3/2}$ (1)

在上式中,R表示具有1至6个碳的烷基、或苯基。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中,在使用扫描透射型电子显微镜STEM观察所述调色剂的截面时,假设将所述平面图像的宽度取作圆周长度L,和将存在于所述平面图像中的所述有机硅聚合物的所述凸部中的凸起高度H为40nm至300nm的所述凸部的所述凸起宽度w的总和取作 Σw ,则 $\Sigma w/L$ 为0.30至0.90。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中所述调色剂上的所述有机硅聚合物的固着率为80质量%以上。

4. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中当对于所述凸起高度H为40nm至300nm的所述凸部构造所述凸起高度H的累积分布时,H80是对应于从小侧开始所述凸起高度H的累积为80个数%的凸起高度,所述H80为65nm以上。

5. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中R为具有1至6个碳的烷基。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及使用于如电子照相设备、和静电打印设备等图像形成设备的静电荷图像显影的调色剂。

背景技术

[0002] 激光打印机和复印机是使用调色剂的基于电子照相系统的装置的典型实例。近年来,着色以戏剧性的方式向前发展,并且需要质地更高水平的图像品质。转印性的改进是基于调色剂的电子照相术的问题。例如,当将在感光构件,即静电图像承载构件上形成的调色剂图像在转印步骤期间转印至转印材料时,在感光构件上会残留调色剂(未转印的调色剂)。

[0003] 对于改善调色剂的转印性,通常已知降低调色剂对静电图像承载构件的附着力是有效的。将外部添加剂附着至调色剂颗粒表面是用于降低调色剂的附着力的手段的实例。特别地,在用于改善转印效率的已知方法中,调色剂和静电图像承载构件之间的物理附着力通过由于具有大粒径的球状外部添加剂的添加而产生的间隔物效果而降低。

[0004] 然而,尽管这作为用于改善转印效率的方法是有效的,但是由于长期图像输出使得球状大粒径外部添加剂经历迁移、脱离、和包埋(burial),于是不能用作间隔物。结果,难以稳定地获得改善转印效率的预期效果。

[0005] 因此,在日本专利申请特开No.2009-36980中提出了通过实现大粒径外部添加剂的半嵌入(semi-embedding)来抑制外部添加剂迁移和脱离的方法。

[0006] 另一方面,日本专利申请特开No.2008-257217提出了通过具有半球形状的大粒径外部添加剂的使用来抑制脱离和包埋的方法。

[0007] 另一方面,为了通过除外部添加剂以外的方法实现转印性的改进,还对其中调色剂颗粒表面用机硅化合物涂覆的方法进行了广泛的研究。

[0008] 作为用硅化合物涂覆调色剂颗粒表面的技术构思的实例,日本专利申请特开No.2001-75304公开了聚合调色剂的生产方法,该方法的特征在于,将硅烷偶联剂添加至反应体系中。

[0009] 在日本专利申请特开No.2017-138462中提出了使用大粒径外部添加剂与硅烷偶联剂的组合的方法。该方法使得可以在用硅烷偶联剂将大粒径外部添加剂固定在调色剂颗粒表面上的同时控制调色剂颗粒表面的粗糙度。结果,可以抑制大粒径外部添加剂的迁移、脱离和包埋,并且可以长期表现出高的转印性。

发明内容

[0010] 通过实现大粒径外部添加剂的半嵌入,日本专利申请特开No.2009-36980中的发明能够抑制大粒径外部添加剂的迁移和脱离,从而提供长期表现的间隔物效果。然而,发现作为半嵌入的结果,在耐久试验的后半部分中包埋加速。

[0011] 另外,根据日本专利申请特开No.2008-257217使用半球形状的大粒径外部添加剂

确实抑制了大粒径外部添加剂的迁移和包埋,因此提供长期表现的间隔物效果。然而,发现用该方法实现大粒径外部添加剂在调色剂颗粒表面上的均匀固定是有问题的,因此,用于适应使用寿命的进一步延长的转印效率改善效果的维持是有问题的。

[0012] 在日本专利申请特开No.2009-36980和2008-257217两者的情况下,还发现由于干式外部添加的使用而产生大粒径外部添加剂的固定的均匀性的问题。因此,在日本专利申请特开No.2009-36980的情况下,不会完全地抑制迁移和脱离,并且通过脱离的大粒径外部添加剂会产生构件污染。在日本专利申请特开No.2008-257217的情况下也产生构件污染,因为当半球形状的凸部面向调色剂颗粒表面时,促进了迁移和脱离的发生。

[0013] 另一方面,在日本专利申请特开No.2001-75304的情况下,由于由硅化合物在调色剂颗粒表面上的沉积量不充分而导致的通过硅化合物的不充分涂覆,使得未获得高的转印性。

[0014] 在日本专利申请特开No.2017-138462的情况下,发现因为所使用的大粒径外部添加剂是球体,所以由调色剂接收的沿法线方向的负荷最终集中在大粒径外部添加剂上的单个点处,并且产生关于抵抗包埋的能力的问题。结果,就获得使用寿命的进一步延长而言,这是不令人满意的。

[0015] 本发明的目的是解决这些问题。即,本发明提供显示高的转印性并且即使在长期使用期间也耐变化、由此维持高的转印性的调色剂。

[0016] 作为深入研究的结果,本发明人发现通过在调色剂颗粒表面上形成凸部并且通过控制这些凸部的形状来获得解决上述问题的调色剂。

[0017] 因此,本发明涉及一种调色剂,其包括调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包含调色剂基础颗粒和在调色剂基础颗粒的表面上的有机硅聚合物,其中

[0018] 有机硅聚合物具有由下式(1)给出的结构;

[0019] 有机硅聚合物在调色剂基础颗粒的表面上形成凸部;和

[0020] 在通过用扫描透射型电子显微镜STEM观察调色剂截面,沿调色剂基础颗粒表面的圆周绘制线,并且基于沿圆周的该线来转换而获得的平面图像中,和

[0021] 假设将对于凸部和调色剂基础颗粒形成连续界面的部分沿圆周的线的长度取作凸起宽度w,将凸部沿凸起宽度w的法线方向的最大长度取作凸起直径D,和将在形成凸起直径D的线段中从凸部的顶点至沿圆周的线的长度取作凸起高度H,

[0022] 则在凸起高度H为40nm至300nm的凸部中,凸起直径D与凸起宽度w的比D/w为0.33至0.80的凸部的个数比例P(D/w)为70个数%以上。

[0023] $R-SiO_{3/2}$ (1)

[0024] 在式中,R表示具有1至6个碳的烷基、或苯基。

[0025] 由此本发明可以提供显示高的转印性并且即使在长期使用期间也耐变化、因此维持高的转印性的调色剂。

[0026] 参照附图从以下示例性实施方案的描述,本发明的其它特征将变得显而易见。

附图说明

[0027] 图1为用STEM观察到的调色剂截面的示意图;

[0028] 图2为示出测量调色剂上的凸起形状的方法的示意图;

[0029] 图3为示出测量调色剂上的凸起形状的方法的示意图;和

[0030] 图4为示出测量调色剂上的凸起形状的方法的示意图。

具体实施方式

[0031] 以下描述本发明的实施方案,但是本发明不限于以下实施方案或者不受以下实施方案限制。

[0032] 除非另外具体说明,否则表示数值范围的表述“XX以上且YY以下”和“XX至YY”在本发明中是指包括作为端点的下限和上限的数值范围。

[0033] 根据本发明的调色剂涉及包括调色剂颗粒的调色剂,所述调色剂颗粒包含调色剂基础颗粒和在调色剂基础颗粒的表面上的有机硅聚合物,其中

[0034] 有机硅聚合物具有由下式(1)给出的结构;

[0035] 有机硅聚合物在调色剂基础颗粒的表面上形成凸部;和

[0036] 在通过用扫描透射型电子显微镜STEM观察调色剂截面,沿调色剂基础颗粒表面的圆周绘制线,并且基于沿圆周的该线来转换而获得的平面图像中,和

[0037] 假设将对于凸部和调色剂基础颗粒形成连续界面的部分沿圆周的线的长度取作凸起宽度w,将凸部沿凸起宽度w的法线方向的最大长度取作凸起直径D,和将在形成凸起直径D的线段中从凸部的顶点至沿圆周的线的长度取作凸起高度H,

[0038] 则在凸起高度H为40nm至300nm的凸部中,凸起直径D与凸起宽度w的比D/w为0.33至0.80的凸部的个数比例P(D/w)为70个数%以上。

[0039] $R-SiO_{3/2}$ (1)

[0040] 在式中,R表示具有1至6个碳的烷基、或苯基。

[0041] 以下详细描述上述条件和要求。

[0042] 根据本发明的调色剂在调色剂颗粒表面上具有包含有机硅聚合物的凸部。这些凸部与调色剂基础颗粒的表面接触。可以期望该面接触对凸部的迁移、脱离和包埋提供显著的抑制效果。为了显示面接触的程度,进行调色剂截面的STEM观察。图1至图4提供调色剂颗粒上的这些凸部的示意图。

[0043] 图1中给出的1为STEM图像。该图像显示调色剂颗粒的约四分之一部分,其中2为调色剂基础颗粒,3为调色剂基础颗粒的表面,和4为凸部。在图2至图4中,5为凸起宽度w,6为凸起直径D,和7为凸起高度H。

[0044] 观察调色剂截面的图像,并且沿调色剂基础颗粒的表面的圆周绘制线。基于沿圆周的该线进行向平面图像的转换。在该平面图像中,凸起宽度w被认为是凸部和调色剂基础颗粒形成连续界面的部分的沿圆周的线的长度。凸起直径D被认为是凸部沿凸起宽度w的法线方向的最大长度,和凸起高度H被认为是在形成凸起直径D的线段中从凸部的顶点至沿圆周的线的长度。

[0045] 在图2和图4中,凸起直径D和凸起高度H相同,而在图3中凸起直径D大于凸起高度H。

[0046] 图4示意性地示出通过压碎和分割中空颗粒获得的其中半球状颗粒的中心部分凹陷的类似于碗状颗粒的颗粒的固定状态。在图4中,凸起宽度w是与调色剂基础颗粒表面接触的有机硅化合物的长度的总和。因此,在图4中凸起宽度w是W1和W2的总和。

[0047] 发现当基于上面给出的定义,有机硅化合物的凸部的凸起形状的凸起直径D与凸起宽度w的比D/w为0.33至0.80时,凸部耐迁移、脱离、和包埋。即,发现当对于凸起高度H为40nm至300nm的凸部,比D/w为0.33至0.80的凸部的个数比例P(D/w)为70个数%以上时,显示能够承受使用寿命的延长的优异的转印性。

[0048] 认为通过由于至少40nm的凸部导致的调色剂基础颗粒表面和转印构件之间的间隔物效果的产生而改善了转印性。另一方面,认为由于300nm以下的凸部而显示在耐久性评价期间对迁移、脱离和包埋的显著的抑制效果。

[0049] 发现对于40nm至300nm的凸部的比例,当其个数比例P(D/w)为70个数%以上时,在耐久试验期间,在维持转印性的同时也显示对构件污染的高的抑制效果。P(D/w)优选为75个数%以上并且更优选为80个数%以上。虽然对上限没有特别限定,但是优选为99个数%以下并且更优选为98个数%以下。

[0050] 另外,在使用扫描透射型电子显微镜STEM观察调色剂截面时,假设将平面图像的宽度(沿调色剂基础颗粒表面的圆周的线的长度)取作圆周长度L,和将存在于平面图像中的有机硅聚合物的凸部中的凸起高度H为40nm至300nm的凸部的凸起宽度w的总和取作 Σw ,则 $\Sigma w/L$ 优选为0.30至0.90。

[0051] 当 $\Sigma w/L$ 为0.30以上时,提供良好的转印性和对构件污染良好的抑制效果,并且当 $\Sigma w/L$ 为0.90以下时,提供优异的转印性。 $\Sigma w/L$ 更优选为0.45至0.80。

[0052] 调色剂的有机硅聚合物的固着率优选为80质量%以上。80质量%以上的固着率有利于在长期使用期间更好地维持转印性和对构件污染的抑制效果。固着率更优选为90质量%以上并且还更优选为95质量%以上。另一方面,上限没有特别限定,但是优选为99质量%以下并且更优选为98质量%以下。在有机硅化合物的添加和聚合期间,可以通过以下方法来控制该固着率:有机硅化合物的添加速度、反应温度、反应时间、反应期间的pH、和pH调整的时机。

[0053] 另外,从提供进一步更好的转印性的观点,其中,当对于凸起高度H为40nm至300nm的凸部构造凸起高度H的累积分布时,H80是对应于从小侧开始凸起高度H的累积为80个数%的凸起高度,H80优选为65nm以上。75nm以上是更优选的。上限没有特别限定,但是优选为120nm以下并且更优选为100nm以下。

[0054] 在用扫描电子显微镜SEM观察调色剂时,凸起直径R是有机硅聚合物的凸部的最大直径,凸起直径R的数均直径优选为20nm至80nm。35nm至60nm是更优选的。在该范围内阻碍了构件污染的发生。

[0055] 调色剂包含具有由下式(1)给出的结构的有机硅聚合物。

[0056] $R-SiO_{3/2}$ (1)

[0057] (在式中,R表示具有1至6个碳的烷基、或苯基。)

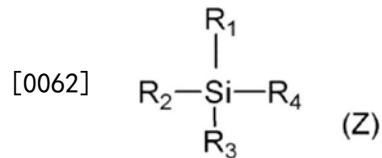
[0058] 在具有由式(1)表示的结构的有机硅聚合物中, Si原子的四个化合价中的一个键合至R,并且其余三个键合至O原子。O原子处于其两个化合价各自键合至Si的状态,从而提供硅氧烷键(Si-O-Si)。在有机硅聚合物的水平考虑Si原子和O原子,因为对于两个Si原子存在三个O原子,因此它们由 $-SiO_{3/2}$ 表示。认为该有机硅聚合物的 $-SiO_{3/2}$ 结构具有与由大量的硅氧烷键构成的二氧化硅(SiO₂)相似的性质。

[0059] 由式(1)给出的部分结构中的R优选为具有1至6个碳的烷基,并且更优选为具有1

至3个碳的烷基。

[0060] 具有1至3个碳的烷基的优选实例为甲基、乙基、和丙基。R更优选为甲基。

[0061] 有机硅聚合物优选为具有由下式 (Z) 给出的结构的有机硅化合物的缩聚物。



[0063] (在式 (Z) 中, R₁表示具有1至6个碳的烃基(优选为烷基), 并且R₂、R₃和R₄各自独立地表示卤素原子、羟基、乙酰氧基、或烷氧基。)

[0064] R₁优选为具有1至3个碳的脂肪族烃基, 并且更优选为甲基。

[0065] R₂、R₃和R₄各自独立地表示卤素原子、羟基、乙酰氧基、或烷氧基(以下也称为反应性基团)。这些反应性基团经历水解、加成聚合、和缩聚, 从而形成交联结构。

[0066] 水解在室温下平缓地进行, 并且从在调色剂基础颗粒的表面上的沉积行为的观点, 具有1至3个碳的烷氧基是优选的, 并且甲氧基和乙氧基是更优选的。

[0067] 可以使用反应温度、反应时间、反应溶剂、和pH来控制R₂、R₃和R₄的水解、加成聚合、和缩聚。为了获得用于本发明的有机硅聚合物, 可以使用除了以上给出的式 (Z) 中的R₁以外在单个分子中还具有三个反应性基团(R₂、R₃和R₄)的单一有机硅化合物(以下也称为三官能硅烷), 或者多个此类有机硅化合物的组合。

[0068] 以下是具有式 (Z) 的化合物的实例:

[0069] 三官能甲基硅烷, 例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基甲氧基硅烷、甲基乙氧基二甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基甲氧基二氯硅烷、甲基乙氧基二氯硅烷、甲基二甲氧基氯硅烷、甲基甲氧基乙氧基氯硅烷、甲基二乙氧基氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基二乙酰氧基甲氧基硅烷、甲基二乙酰氧基乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基二甲氧基硅烷、甲基乙酰氧基甲氧基乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基二乙氧基硅烷、甲基三羟基硅烷、甲基甲氧基二羟基硅烷、甲基乙氧基二羟基硅烷、甲基二甲氧基羟基硅烷、甲基乙氧基甲氧基羟基硅烷和甲基二乙氧基羟基硅烷;

[0070] 三官能硅烷, 例如乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙基三羟基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三氯硅烷、丙基三乙酰氧基硅烷、丙基三羟基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、丁基三氯硅烷、丁基三乙酰氧基硅烷、丁基三羟基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、己基三氯硅烷、己基三乙酰氧基硅烷和己基三羟基硅烷; 和

[0071] 三官能苯基硅烷, 例如苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷和苯基三羟基硅烷。

[0072] 在不损害本发明的效果的程度上, 可以使用利用以下化合物与具有由式 (Z) 给出的结构的有机硅化合物的组合而获得的有机硅聚合物: 在各分子中具有四个反应性基团的有机硅化合物(四官能硅烷)、在各分子中具有两个反应性基团的有机硅化合物(双官能硅烷)、或者具有一个反应性基团的有机硅化合物(单官能硅烷)。其实例如下:

[0073] 二甲基二乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷和3-(2-氨基乙基)

氨基丙基三乙氧基硅烷,以及如乙烯基三异氰酸酯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基二甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基二羟基硅烷、乙烯基二甲氧基羟基硅烷、乙烯基乙氧基甲氧基羟基硅烷和乙烯基二乙氧基羟基硅烷等三官能乙烯基硅烷。

[0074] 在调色剂颗粒中有机硅聚合物的含量优选为1.0质量%至10.0质量%。

[0075] 以下是用于在调色剂颗粒表面上形成如以上所规定的凸起形状的优选方法的实例:将调色剂基础颗粒分散在水系介质中以获得调色剂基础颗粒分散液,然后添加有机硅化合物并且引起凸起形状的形成以产生调色剂颗粒分散液。

[0076] 优选将调色剂基础颗粒分散液中的固成分浓度调整为25质量%至50质量%。优选预先将调色剂基础颗粒分散液的温度调整为35°C以上。另外,优选将调色剂基础颗粒分散液的pH调整为阻碍有机硅化合物的缩合的进程的pH。由于阻碍有机硅化合物的缩合的进程的pH随特定的物质而变化,因此以反应最受阻碍的pH为中心的±0.5以内是优选的。

[0077] 优选使用进行了水解处理的有机硅化合物。例如,作为有机硅化合物的预处理,可以在单独的容器中预先进行水解。对于有机硅化合物的量使用100质量份,水解的供给浓度(charge concentration)优选为40质量份至500质量份、更优选为100质量份至400质量份已经除去离子成分的水,例如,去离子水或RO水。水解期间的条件优选pH为2至7,温度为15°C至80°C,和时间为30至600分钟。

[0078] 将所得水解溶液与调色剂基础颗粒分散液混合,并且进行调整至适于缩合的pH(优选为6至12或1至3,并且更优选为8至12)。通过将水解溶液的量调整为相对于100质量份调色剂基础颗粒为5.0质量份至30.0质量份的有机硅化合物,促进凸起形状的形成。凸起形状形成期间的缩合温度和时间优选在35°C至99°C下维持60分钟至72小时。

[0079] 考虑到调色剂颗粒表面上的凸起形状的控制,优选在两个阶段中进行pH的调整。调色剂颗粒表面上的凸起形状可以通过在适当地调整pH的调整之前的保持时间和第二阶段的pH的调整之前的保持时间的情况下进行有机硅化合物的缩合来控制。例如,优选在4.0至6.0的pH下进行保持0.5小时至1.5小时,然后在8.0至11.0的pH下保持3.0小时至5.0小时。凸起形状还可以通过将有机硅化合物的缩合温度调整在35°C至80°C的范围内来控制。

[0080] 例如,凸起宽度w可以使用例如,有机硅化合物的添加量、反应温度、第一阶段的反应pH、和反应时间来控制。例如,随着第一阶段的反应时间延长,凸起宽度倾向于增大。

[0081] 凸起直径D和凸起高度H可以通过例如,有机硅聚合物的添加量、反应温度、和第二阶段pH来控制。例如,随着第二阶段中的反应pH增大,凸起直径D和凸起高度H倾向于增大。

[0082] 以下描述具体的调色剂生产方法,但是不旨在作为限制或限于这些。

[0083] 优选地,在水系介质中生产调色剂基础颗粒,并且在调色剂基础颗粒的表面上形成含有机硅聚合物的凸部。

[0084] 悬浮聚合法、溶解悬浮法和乳液聚集法是调色剂基础颗粒的优选生产方法,其中悬浮聚合法是更优选的。悬浮聚合法有利于有机硅聚合物在调色剂基础颗粒的表面上的均匀沉积,支持有机硅聚合物的优异的粘接性,并且提供优异的环境稳定性,优异的电荷反转组分的抑制效果,和在长期使用期间优异的耐久持续性。以下进一步描述悬浮聚合法。

[0085] 在悬浮聚合法中通过使包含可以生产粘结剂树脂的聚合性单体,以及任选的如着色剂等添加剂的聚合性单体组合物在水系介质中造粒,然后使存在于聚合性单体组合物中

的聚合性单体聚合来获得调色剂基础颗粒。

[0086] 聚合性单体组合物还可以任选地包含脱模剂以及其它树脂。在聚合步骤完成后，生产的颗粒可以使用已知的方法来洗涤并且通过过滤而回收。可以在聚合步骤的后半部分升高温度。为了除去未反应的聚合性单体和副产物，也可以在聚合步骤的后半部分或者在聚合步骤完成后，从反应体系中蒸馏出一部分分散介质。

[0087] 优选地，使用上述方法和由此获得的调色剂基础颗粒形成有机硅聚合物的凸部。

[0088] 可以在调色剂中使用脱模剂。该脱模剂可以示例如下：

[0089] 如石蜡、微晶蜡和凡士林等石油系蜡，及其衍生物；褐煤蜡及其衍生物；通过费-托法生产的烃蜡，及其衍生物；如聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃蜡，及其衍生物；如巴西棕榈蜡和小烛树蜡等天然蜡，及其衍生物；高级脂肪醇；如硬脂酸和棕榈酸等脂肪酸，以及它们的酰胺、酯、和酮；氢化蓖麻油及其衍生物；以及植物系蜡、动物系蜡和硅酮树脂。

[0090] 衍生物包括氧化物以及与乙烯基系单体的嵌段共聚物和接枝改性物。可以使用单一的脱模剂，或者可以使用多种脱模剂的混合物。

[0091] 脱模剂的含量相对于100质量份粘结剂树脂或者生产粘结剂树脂的聚合性单体优选为2.0质量份至30.0质量份。

[0092] 例如，以下树脂可以用作其它树脂：

[0093] 苯乙烯或其衍生物的均聚物，例如聚苯乙烯和聚乙烯基甲苯；苯乙烯系共聚物，例如苯乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、苯乙烯-乙基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、和苯乙烯-马来酸酯共聚物；以及聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇缩丁醛、硅酮树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚丙烯酸系树脂、松香、改性松香、萜烯树脂、酚醛树脂、脂肪族烃系树脂、脂环族烃系树脂、和芳香族石油系树脂。可以使用这些中的一种，或者可以使用多种的混合物。

[0094] 以下乙烯基系聚合性单体是聚合性单体的有利实例：

[0095] 苯乙烯；苯乙烯衍生物，例如 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、和对苯基苯乙烯；丙烯酸系聚合性单体，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、二甲基磷酸酯乙基丙烯酸酯(dimethyl phosphate ethyl acrylate)、二乙基磷酸酯乙基丙烯酸酯)、二丁基磷酸酯乙基丙烯酸酯和丙烯酸2-苯甲酰氧基乙酯；甲基丙烯酸系聚合性单体，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、二乙基磷酸酯乙基甲

基丙烯酸酯(diethyl phosphate ethyl methacrylate)、和二丁基磷酸酯乙基甲基丙烯酸酯(dibutyl phosphate ethyl methacrylate)；亚甲基脂肪族单羧酸酯类；乙烯基酯类，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、和甲酸乙烯酯；乙烯基醚类，例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、和乙烯基异丁基醚；以及乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、和乙烯基异丙基酮。

[0096] 在这些乙烯基系单体中，苯乙烯、苯乙烯衍生物、丙烯酸系聚合性单体、和甲基丙烯酸系聚合性单体是优选的。

[0097] 可以添加聚合引发剂以使聚合性单体聚合。以下是聚合引发剂的实例：

[0098] 偶氮和重氮系聚合引发剂，例如2,2'-偶氮双(2,4-二戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、和偶氮双异丁腈；以及过氧化物系聚合引发剂，例如过氧化苯甲酰、过氧化甲基乙基酮、过氧化碳酸二异丙酯、氢过氧化枯烯、过氧化2,4-二氯苯甲酰、和过氧化月桂酰。

[0099] 优选以相对于100质量份聚合性单体为0.5质量份至30.0质量份的量添加这些聚合引发剂，并且可以使用单一的聚合引发剂或者可以组合使用多种聚合引发剂。

[0100] 为了控制构成调色剂基础颗粒的粘结剂树脂的分子量，可以在聚合性单体的聚合时添加链转移剂。优选的添加量相对于100质量份聚合性单体为0.001质量份至15.000质量份。

[0101] 为了控制构成调色剂基础颗粒的粘结剂树脂的分子量，可以在聚合性单体的聚合时添加交联剂。以下为实例：

[0102] 二乙烯基苯，双(4-丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷，乙二醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二丙烯酸酯，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，1,5-戊二醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，二甘醇二丙烯酸酯，三甘醇二丙烯酸酯，四甘醇二丙烯酸酯，聚乙二醇#200、#400和#600的二丙烯酸酯，二丙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，聚酯型二丙烯酸酯(MANDA, Nippon Kayaku Co., Ltd.)，和通过将前述丙烯酸酯改变为甲基丙烯酸酯而获得的交联剂。

[0103] 多官能交联性单体可以示例如下：季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯以及它们的甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基·聚乙氧基苯基)丙烷、邻苯二甲酸二丙烯酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、和氯菌酸二烯丙酯。

[0104] 优选的添加量相对于100质量份聚合性单体为0.001质量份至15.000质量份。

[0105] 当用于上述悬浮聚合的介质为水系介质时，可以使用以下物质作为聚合性单体组合物的颗粒的分散稳定剂：

[0106] 磷酸三钙、磷酸镁、磷酸锌、磷酸铝、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、二氧化硅、和氧化铝。

[0107] 以下是有机系分散剂的实例：聚乙烯醇，明胶，甲基纤维素，甲基羟丙基纤维素，乙基纤维素，羧甲基纤维素的钠盐，和淀粉。

[0108] 也可以使用商购可得的非离子性、阴离子性、或阳离子性表面活性剂。这些表面活性剂示例如下：十二烷基硫酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、和硬脂酸钾。

[0109] 可以在调色剂中使用着色剂;对着色剂没有特别的限定,并且可以使用已知的着色剂。

[0110] 着色剂含量相对于100质量份的粘结剂树脂或者可以生产粘结剂树脂的聚合性单体优选为3.0质量份至15.0质量份。

[0111] 在调色剂生产期间可以使用电荷控制剂,并且可以使用已知的电荷控制剂。电荷控制剂的添加量相对于100质量份的粘结剂树脂或聚合性单体优选为0.01质量份至10.00质量份。

[0112] 调色剂颗粒本身可以用作调色剂,或者可以将任意的各种有机或无机细粉末外部添加至调色剂颗粒。考虑到当添加至调色剂颗粒时的耐久性,对于该有机或无机细粉末,调色剂颗粒的重均粒径的十分之一以下的粒径是优选的。

[0113] 例如,以下物质用于有机或无机细粉末。

[0114] (1)流动性赋予剂:二氧化硅、氧化铝、氧化钛、炭黑、和氟化碳。

[0115] (2)研磨剂:金属氧化物(例如,钛酸锶、氧化铈、氧化铝、氧化镁、氧化铬),氮化物(例如氮化硅),碳化物(例如碳化硅),金属盐(例如硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙)。

[0116] (3)润滑剂:氟系树脂粉末(例如,偏二氟乙烯、聚四氟乙烯),脂肪酸的金属盐(例如,硬脂酸锌、硬脂酸钙)。

[0117] (4)电荷控制性颗粒:金属氧化物(例如,氧化锡、氧化钛、氧化锌、二氧化硅、氧化铝),炭黑。

[0118] 可以对有机或无机细粉末进行表面处理,以改善调色剂的流动性和提供更均匀的调色剂带电。用于对有机或无机细粉末进行疏水化处理的处理剂可以示例为未改性的硅酮清漆、各种改性的硅酮清漆、未改性的硅油、各种改性的硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂、除前述之外的有机硅化合物、和有机钛化合物。可以使用这些处理剂中的单独一种,或者可以组合使用多种。

[0119] 以下描述本发明所涉及的测量方法。

[0120] 用扫描透射型电子显微镜(STEM)观察调色剂截面的方法

[0121] 用扫描透射型电子显微镜(STEM)观察的调色剂截面如下进行制备。

[0122] 以下描述调色剂截面的制备方法。

[0123] 首先将调色剂在盖玻片(方形盖玻璃, Square No.1, Matsunami Glass Ind., Ltd.)上散布成单层,并且使用锇等离子涂布机(Osmium Plasma Coater (OPC80T, Filgen, Inc.))在其上施加Os膜(5nm)和萘膜(20nm)作为保护膜。

[0124] 然后将D800光固化性树脂(JEOL Ltd.)填充至PTFE制管(内径1.5mmØ×外径3mmØ×3mm)中,并且将上述盖玻片轻轻地放在管上,使调色剂面向该管以与D800光固化性树脂接触。将该组件暴露于光并且使树脂固化,然后除去盖玻片和管以生成其中调色剂包埋在最外表面侧的圆柱型的树脂。

[0125] 使用超声波超薄切片机(UC7, Leica),通过以0.6mm/s的切削速度从圆柱型的树脂的最表面侧以恰好调色剂的半径(例如,当重均粒径(D4)为8.0μm时为4.0μm)的长度切削,而产生调色剂的中心部的截面。

[0126] 然后通过在100nm的膜厚度下切削来制备调色剂截面的薄片样品。可以通过按照

该步骤切削而获得调色剂的中心部的截面。

[0127] 使用1nm的STEM探针尺寸和1024×1024像素的图像尺寸来获取图像。通过在明场图像的检测器控制(Detector Control)面板上将对照(Contrast)调整为1425和将亮度(Brightness)调整为3750,并且在图像控制(Image Control)面板上将对照调整为0.0,将亮度调整为0.5,和将Gamma调整为1.00来获取图像。如图1所示,图像放大倍率为100,000倍,并且进行图像获取以匹配一个调色剂颗粒的截面的周长的约四分之一至二分之一。

[0128] 通过使用图像处理软件(Image J(从<https://imagej.nih.gov/ij/>可得))对获得的图像进行图像处理来测量含有机硅聚合物的凸部。对30个STEM图像进行图像处理。

[0129] 首先,使用线绘制工具(在Straight选项卡上选择分段线(Segmented line))沿调色剂基础颗粒的圆周绘制线。在有机硅聚合物凸部包埋在调色剂基础颗粒中的区域中,将线平滑地连接,就像没有发生该包埋。

[0130] 基于该线进行向平面图像的转换(在编辑(Edit)选项卡上选用选择(Selection)并且使用属性将线宽转换为500像素,然后在编辑(Edit)选项卡上选用选择(Selection)并且执行Straightener)。使用上述方法,在平面图像中含有机硅聚合物的凸部的各单个位置处测量凸起宽度w、凸起直径D、和凸起高度H。根据30个STEM图像的测量结果计算P(D/w)。还产生凸起高度H的累积分布并且计算H80。

[0131] 另外,Σw用于存在于用于图像分析的平面图像中的凸起高度H为40nm至300nm的凸部的凸起宽度w的总和,并且圆周长度L用于图像处理用的平面图像的宽度。该平面图像的宽度对应于STEM图像中的调色剂基础颗粒的表面的长度。计算单个图像的Σw/L,并且使用30个STEM图像的算术平均值。

[0132] 凸部的测量的细节如前面的描述和图2至图4所示。

[0133] 在ImageJ中将图像上的刻度与Straight选项卡中的直线(Straight Line)重叠并且在Analyze选项卡中使用Set Scale设定图像上的刻度的长度后进行测量。用Straight选项卡中的直线(Straight Line)绘制对应于凸起宽度w和凸起高度H的线段,并且可以使用Analyze选项卡中的Measure进行测量。

[0134] 使用扫描电子显微镜(SEM)计算凸部的平均粒径的方法

[0135] SEM观察方法如下。使用用S-4800Hitachi超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation)拍摄的图像进行该方法。使用S-4800的图像获取条件如下。

[0136] (1) 样品制备

[0137] 将导电性糊剂(产品No.16053,PELCO Colloidal Graphite,Isopropanol Base,TED PELLA, Inc.)薄薄地涂布在样品台(15mm×6mm铝样品台)上,并且将调色剂喷涂至其上。在使用鼓风机从样品台除去过量调色剂之后,在15mA下进行铂气相沉积15秒。将样品台置于样品架中,并且使用样品高度计将样品台高度调整为30mm。

[0138] (2) 设定用S-4800观察的条件

[0139] 将液氮引入至连接至S-4800外壳的抗污染容器的边缘,并且进行静置30分钟。启动S-4800的“PC-SEM”并且执行闪光(flapping)(将作为电子源的FE尖端清洁)。点击屏幕上的控制面板中的加速电压显示区域,并且按下[闪光]按钮以打开闪光执行对话框。确认闪光强度为2并且进行执行。确认由闪光引起的发射电流为20至40μA。将样品架插入S-4800外

壳的样品室中。在控制面板上按下[home]，以将样品架转移至观察位置。

[0140] 点击加速电压显示区域以打开HV设定对话框，并且将加速电压设定为[2.0kV]，和将发射电流设定为[10 μ A]。在操作面板的[base]选项卡中，将信号选择设定为[SE]；对于SE检测器选择[lower (L)]；并且将仪器置于反向散射电子图像观察模式。类似地，在操作面板的[base]选项卡中，将电子光学系统条件块的探针电流设定为[Normal]；将聚焦模式设定为[UHR]；和将WD设定为[8.0mm]。按下控制面板的加速电压显示区域中的[开(ON)]按钮以施加加速电压。

[0141] (3) 聚焦调整

[0142] 通过在控制面板的放大显示区域内拖动，将放大倍率设定为5,000(5k)倍。旋转操作面板上的[COARSE]聚焦旋钮，在获得一定程度的聚焦的情况下进行光圈对准的调整。点击控制面板中的[Align]，并且显示对准对话框并且选择[光束(beam)]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，将显示的光束移动至同心圆的中心。

[0143] 然后选择[光圈(aperture)]并且一次旋转一次STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)并且进行调整以使图像的运动停止或者使运动最小化。关闭光圈对话框并且在自动聚焦的情况下进行聚焦。通过重复该操作另外的两次来进行聚焦。在将观察到的颗粒的最大直径的中心调整至测量屏幕的中心的情况下，通过在控制面板的放大显示区域内拖动而将放大倍率设定为10,000X(10k)。旋转操作面板上的[COARSE]聚焦旋钮，在获得一定程度的聚焦的情况下进行光圈对准的调整。点击控制面板中的[Align]，并且显示对准对话框并且选择[光束]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，将显示的光束移动至同心圆的中心。

[0144] 然后选择[光圈]并且一次旋转一次STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)并且进行调整以使图像的运动停止或者使运动最小化。关闭光圈对话框并且在自动聚焦的情况下进行聚焦。然后将放大倍率设定为50,000(50k)倍；使用聚焦旋钮和STIGMA/ALIGNMENT旋钮，如上进行聚焦调整；并且使用自动聚焦进行再次聚焦。重复该操作以实现聚焦。

[0145] (4) 图像贮存

[0146] 使用ABC模式进行亮度调整，并且拍摄和保存尺寸为640×480像素的照片。

[0147] 使用所获得的SEM图像，使用图像处理软件(ImageJ)计算存在于调色剂颗粒表面上的500个位置处的20nm以上凸部的数均直径(D1)。测量方法如下。

[0148] • 有机硅聚合物的凸部的数均直径的测量

[0149] 通过颗粒分析使图像中的凸部和调色剂基础颗粒二值化和颜色区分。然后，从测量指令中选择所选形状的最大直径，并且测量一个位置处的凸部的凸起直径R(最大直径)。将该操作进行多次，并且通过确定500个位置的算术平均值来计算凸起直径R的数均直径。

[0150] 有机硅聚合物的固着率的测量方法

[0151] 通过将160g蔗糖(Kishida Chemical Co.,Ltd.)添加至100mL去离子水中并且在水浴上加热的同时溶解来制备蔗糖浓缩液。将31g该蔗糖浓缩液和6mL Contaminon N(精密测量仪器清洁用中性pH7洗涤剂的10质量%水溶液，其包括非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂和有机助剂，Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)引入至离心分离管(50mL体积)中以制备分散液。将1.0g调色剂添加至该分散液中，并且使用例如，刮刀将调色剂的团块破碎。

[0152] 将离心分离管用振荡器以350冲程/分钟(spm)振荡20分钟。振荡后,将溶液转移至玻璃管(50mL体积)以使转子转动,并且使用离心分离器(H-9R,Kokusan Co.,Ltd.)在3,500rpm和30分钟的条件下进行分离。目视检查调色剂与水溶液的令人满意的分离,并且用例如,刮刀回收分离至最上层中的调色剂。将包含回收的调色剂的水溶液在真空过滤器上过滤,然后在干燥机中干燥1小时以上。用刮刀将干燥的产物压碎,并且通过X射线荧光测量硅的量。由水洗后的调色剂和起始调色剂之间的测量元素的量的比来计算固着率(%)。

[0153] 特定元素的X射线荧光的测量基于JIS K 0119-1969,并且具体如下。

[0154] 将“Axios”波长色散X射线荧光分析仪(PANalytical B.V.)用作测量仪器,并且使用仪器所附属的“SuperQ ver.4.0F”(PANalytical B.V.)软件以设定测量条件和分析测量数据。Rh用于X射线管阳极;对于测量气氛使用真空;测量直径(准直仪掩模直径)为10mm;和测量时间为10秒。在测量轻元素的情况下用比例计数器(proportional counter (PC))进行检测,并且在测量重元素的情况下利用闪烁计数器(scintillation counter (SC))进行检测。

[0155] 将约1g起始调色剂或水洗后的调色剂引入至直径为10mm的专用铝压实环中并且使其平滑,并且使用“BRE-32”压片成形机(Maekawa Testing Machine Mfg. Co.,Ltd.),通过借助在20MPa下压缩60秒成形为约2mm的厚度来生产丸粒,并且将该丸粒用作测量用样品。

[0156] 使用上述条件进行测量,并且基于所得X射线峰的位置来识别元素;它们的浓度由计数率(单位:cps),即每单位时间的X射线光子数来计算。

[0157] 例如,为了使调色剂中硅的量定量,例如,将0.5质量份二氧化硅(SiO₂)细粉末添加至100质量份调色剂颗粒中,并且使用咖啡磨进行充分的混合。将2.0质量份和5.0质量份的二氧化硅细粉末各自同样与调色剂颗粒混合,并且将它们用作校准曲线构造用样品。

[0158] 对于这些样品中的每一个,使用压片成形机如上所述制造校准曲线构造用样品的丸粒,并且使用用于分光晶体的PET,测量在衍射角(2θ)=109.08°处观察的Si-K_α线的计数率(单位:cps)。在该情况下,X射线发生器的加速电压和电流值分别为24kV和100mA。通过将获得的X射线计数率放置在纵轴上并且将各校准曲线用样品中的SiO₂添加量放置在横轴上来获得线性函数形式的校准曲线。

[0159] 然后使用压片成形机将待分析的调色剂制成如上所述的丸粒,并且进行其Si-K_α线计数率的测量。调色剂中有机硅聚合物的含量由上述校准曲线确定。确定通过该方法计算的水洗后的调色剂中的元素的量与起始调色剂中的元素的量的比,并且将其用作固着率(%)。

[0160] 实施例

[0161] 以下使用实施例具体描述本发明,但是本发明不限于这些实施例或者不受这些实施例限制。除非另外特别指出,否则用于实施例和比较例中的材料的“份”在所有情况下均基于质量。

[0162] 调色剂1的生产例

[0163] 水系介质1的制备步骤

[0164] 将14.0份磷酸钠(十水合物,RASA Industries,Ltd.)引入至安装有搅拌器、温度计、和回流冷凝器的反应器中的650.0份去离子水中,并且在用氮气吹扫的同时将其在65°C

下保持1.0小时。

[0165] 在使用T.K.Homomixer (Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.) 以15,000rpm搅拌的同时,将9.2份氯化钙(二水合物)溶解于10.0份去离子水中的氯化钙水溶液一次全部引入,以制备包含分散稳定剂的水系介质。将10质量%的盐酸引入至水系介质中以将pH调整为5.0,从而得到水系介质1。

[0166] 聚合性单体组合物的制备步骤

[0167] • 苯乙烯:60.0份

[0168] • C.I. 颜料蓝15:3:6.5份

[0169] 将这些材料引入至磨碎机 (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.) 中,并且使用直径为1.7mm的氧化锆颗粒以220rpm进行分散5.0小时以制备颜料分散液。将下列材料添加至该颜料分散液中。

[0170] • 苯乙烯:20.0份

[0171] • 丙烯酸正丁酯:20.0份

[0172] • 交联剂(二乙烯基苯):0.3份

[0173] • 饱和聚酯树脂:5.0份

[0174] (环氧丙烷改性双酚A(2mol加合物)和对苯二甲酸的缩聚物(摩尔比为10:12),玻璃化转变温度Tg=68°C,重均分子量Mw=10,000,分子量分布Mw/Mn=5.12)

[0175] • 费-托蜡(熔点:78°C):7.0份

[0176] 将其保持在65°C,并且通过使用T.K.Homomixer (Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.) 以500rpm溶解和分散至均匀来制备聚合性单体组合物。

[0177] 造粒步骤

[0178] 在将水系介质1的温度保持在70°C并且将T.K.Homomixer的转速保持在15,000rpm的同时,将聚合性单体组合物引入至水系介质1中并且添加10.0份聚合引发剂过氧化新戊酸叔丁酯。在用搅拌器维持15,000rpm的同时,进行造粒10分钟。

[0179] 聚合・蒸馏步骤

[0180] 在造粒步骤之后,将搅拌器转换成螺旋桨式叶轮并且在维持70°C且以150rpm搅拌的同时进行聚合5.0小时。然后将温度升高至85°C并且在加热的同时进行聚合反应2.0小时。

[0181] 随后将反应器上的回流冷凝器转换为冷凝器,并且通过将浆料加热至100°C进行蒸馏6小时,从而将未反应的聚合性单体蒸馏出并且得到调色剂基础颗粒分散液。

[0182] 有机硅化合物的聚合

[0183] 将60.0份去离子水计量加入安装有搅拌器和温度计的反应器中,并且用10质量%的盐酸将pH调整为4.0。在搅拌的同时将其加热,以使温度为40°C。然后添加40.0份有机硅化合物甲基三乙氧基硅烷,并且在搅拌的同时进行水解2小时以上。当没有发生油/水分离并且存在一层时,通过目视观察来确认水解的终点;然后冷却,得到有机硅化合物水解溶液。

[0184] 在将获得的调色剂基础颗粒分散液冷却至55°C之后,添加25.0份有机硅化合物水解溶液,并且引发有机硅化合物的聚合。在该条件下进行保持15分钟,然后使用3.0%的碳酸氢钠水溶液将pH调整为5.5。在55°C下继续搅拌的同时进行保持60分钟,之后使用3.0%

的碳酸氢钠水溶液将pH调整为9.5,然后另外地保持240分钟,从而获得调色剂颗粒分散液。

[0185] 洗涤和干燥步骤

[0186] 在聚合步骤完成后,将调色剂颗粒分散液冷却;将盐酸添加至调色剂颗粒分散液以将pH调整为1.5以下;在搅拌的同时进行保持1小时;并且在压滤器上进行固/液分离以获得调色剂饼。将其用去离子水再次浆化以获得另一分散液,然后在上述过滤器上进行固/液分离以获得调色剂饼。

[0187] 将所得的调色剂饼在40℃的恒温室中干燥72小时,并且分级以获得调色剂颗粒1。调色剂颗粒1的生产条件在表1中给出。

[0188] [表1]

[0189]

调色剂颗粒No.	有机硅化合物的种类	添加量	保持时间	缩合反应1		缩合反应2		温度℃	备注
				pH	时间	pH	时间		
1	甲基三乙氧基硅烷	10	0.25	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
2	甲基三乙氧基硅烷	12	0.25	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
3	甲基三乙氧基硅烷	16	0.25	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
4	甲基三乙氧基硅烷	10	0.25	7.0	1.5	9.5	3.5	55	
5	甲基三乙氧基硅烷	12	0.25	7.0	1.5	9.5	3.5	55	
6	甲基三乙氧基硅烷	16	0.25	7.0	1.5	9.5	3.5	55	
7	甲基三乙氧基硅烷	12	0.25	7.0	3.5	9.5	1.5	55	
8	甲基三乙氧基硅烷	16	0.25	4.0	1.0	9.5	3.5	55	
9	甲基三乙氧基硅烷	16	0.25	4.0	2.0	9.5	3.0	55	
10	甲基三甲氧基硅烷	10	0.50	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
11	甲基三乙氧基硅烷 /四乙氧基硅烷	9.5/0.5	0.50	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
12	甲基三乙氧基硅烷/乙烯基三乙氧基硅烷	9.0/1.0	0.50	5.5	1.0	9.5	4.0	55	
C.1	甲基三乙氧基硅烷	5	1.00	9.5	5.0	-	-	70	当添加有机硅化合物时,也使用溶胶-凝胶二氧化硅
C.2	3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷	30	5.00	9.5	10.0	-	-	70	
C.3	未使用		-	-	-	-	-	-	不使用有机硅化合物

[0190] 在表中,“C.”表示比较,时间的单位为h,和“添加量”为有机硅化合物的聚合步骤中有机硅化合物的添加量(份)。

[0191] 调色剂颗粒2至12的生产方法

[0192] 除改变为表1中所示的条件以外,与调色剂颗粒1同样地进行来获得调色剂颗粒2

至12。

[0193] 比较用调色剂颗粒1的生产方法

[0194] 除如下所示改变有机硅化合物的聚合以外,与调色剂颗粒1同样地进行来获得比较用调色剂颗粒1。

[0195] 有机硅化合物的聚合

[0196] 将60.0份去离子水计量加入安装有搅拌器和温度计的反应器中,并且用10质量%的盐酸将pH调整为4.0。在搅拌的同时将其加热,以使温度为40℃。然后添加40.0份有机硅化合物甲基三乙氧基硅烷,并且在搅拌的同时进行水解2小时以上。当没有发生油/水分离并且存在一层时,通过目视观察来确认水解的终点;然后冷却,得到有机硅化合物水解溶液。

[0197] 将所得调色剂基础颗粒分散液的温度冷却至70℃,然后用3.0%的碳酸氢钠水溶液将pH调整为9.5。在70℃下继续搅拌的同时,添加5.0份胶体二氧化硅(Snowtex ST-ZL,固成分=40%)和12.5份有机硅化合物水解溶液,并且引发有机硅化合物的聚合。将其原样保持300分钟以获得调色剂颗粒分散液。

[0198] 比较用调色剂颗粒2的生产方法

[0199] 除如下所示改变有机硅化合物的聚合以外,与调色剂颗粒1同样地进行来获得比较用调色剂颗粒2。

[0200] 有机硅化合物的聚合

[0201] 通过将1.0份聚乙烯醇溶解于20份乙醇/水=1:1(质量比)的混合溶剂中来制备混合介质,并且将该混合介质分散在调色剂基础颗粒分散液中。然后溶解30份硅化合物3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷并且进行搅拌另外的5小时,以通过3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷在调色剂颗粒内引起溶胀和引入。

[0202] 然后,在温度达到70℃后,用3.0%的碳酸氢钠水溶液将pH调整为9.5。通过在室温下搅拌10小时,在调色剂颗粒表面进行溶胶-凝胶反应,从而得到比较用调色剂颗粒2。

[0203] 比较用调色剂颗粒3的生产方法

[0204] 通过在调色剂颗粒1的生产例中不进行有机硅化合物的聚合来获得比较用调色剂颗粒3。

[0205] 实施例1

[0206] 调色剂颗粒1原样用作调色剂1,并且进行转印性和构件污染的以下耐久评价。结果在表2中给出。

[0207] [表2]

[0208]

调色剂颗粒No.	STEM图像的分析结果				R nm	X射线荧光分析的结果	
		P(D/w) 个数%	$\Sigma w/L$	H80 nm		硅量(质量%)	固着率%
调色剂1	1	89%	0.61	75	45	3.5	99
调色剂2	2	85%	0.60	80	40	4.3	98
调色剂3	3	82%	0.64	85	45	5.3	97
调色剂4	4	76%	0.33	80	30	3.6	99
调色剂5	5	72%	0.40	85	35	4.4	98
调色剂6	6	73%	0.42	90	40	5.4	95
调色剂7	7	90%	0.30	90	25	4.4	91
调色剂8	8	95%	0.83	75	60	5.4	84
调色剂9	9	85%	0.91	70	65	5.3	94
调色剂10	10	90%	0.62	80	40	3.4	94
调色剂11	11	87%	0.45	90	40	3.5	92
调色剂12	12	95%	0.85	70	55	3.4	99
比较用调色剂1	C.1	0%	0.75	65	60	5.3	92
比较用调色剂2	C.2	20%	0.20	45	30	3.5	78
比较用调色剂3	C.3	40%	0.20	75	180	4.4	68
比较用调色剂4	C.3	0%	0.30	60	80	4.2	85

[0209] 在表中,“C.”表示比较,和“R”表示凸起直径R的数均直径 (nm)。

[0210] 耐久评价方法

[0211] 来自Canon, Inc.的商业激光打印机LBP7700C以改造的形式使用。改造包括通过改变评价机的主单元和改变软件来提供旋转速度为360mm/sec的显影辊。

[0212] 将调色剂填充至LBP7700C的调色剂盒中,并且将该调色剂盒在常温常湿NN (25°C/50%RH) 环境下保持24小时。在该环境中放置24小时后,将调色剂盒安装在上述机器中。

[0213] 为了评价转印性和构件污染,在NN环境中在左右两侧页边空白 (margin) 为50mm的情况下在A4纸的中央沿横向方向打印出7,500张打印率为5.0%的图像。在初始打印之后和输出7,500张之后进行评价。

[0214] 转印性的评价

[0215] 如下评价转印性(未转印浓度)。输出实心图像,并且使用透明聚酯胶带通过粘贴来剥离实心图像的形成期间感光构件上的未转印调色剂。通过从粘贴在纸上的剥离的胶带的浓度减去粘贴在纸上的仅胶带的浓度来计算浓度差。在五个位置进行浓度测量,并且求得平均值。如下判定该浓度差值。

[0216] 使用X-Rite彩色反射浓度计(X-Rite 500 Series, X-Rite, Incorporated) 测量浓

度。将C以上看作优异。

[0217] 评价标准

[0218] A:浓度差小于0.030

[0219] B:浓度差为0.030以上,但是小于0.050

[0220] C:浓度差为0.050以上,但是小于0.100

[0221] D:浓度差为0.100以上

[0222] 构件污染的评价

[0223] 如下评价构件污染(实心/半色调灰度稳定性)。

[0224] 首先准备图像检查用鼓单元。然后在图像检查用鼓单元处安装调色剂评价用充电辊并且进行图像输出。对于图像,制作其中在整个面上打印半色调的图像。在由耐久试验提供的图像上,测量半色调图像的中央区域和左右50mm页边空白处的浓度,并且基于页边空白区域和中央区域之间的浓度差进行评价。

[0225] 已知当产生充电构件污染时在感光构件上产生不均匀带电,然后在半色调(HT)图像中产生图像浓度不均匀。

[0226] 使用X-Rite彩色反射浓度计(X-Rite 500 Series, X-Rite, Incorporated)测量浓度。将C以上看作优异。

[0227] 评价标准

[0228] A:输出7,500张之后半色调的浓度差小于0.030

[0229] B:输出7,500张之后半色调的浓度差为0.030以上,但是小于0.050

[0230] C:输出7,500张之后半色调的浓度差为0.050以上,但是小于0.100

[0231] D:输出7,500张之后半色调的浓度差为0.100以上

[0232] 调色剂1的耐久评价结果在表3中给出。

[0233] [表3]

[0234]

实施例 No.	调色剂 No.	转印性的评价				构件污染的评价	
		初始		7,500张后		7,500张后	判定
		未转印的浓 度	判定	未转印的浓 度	判定	HT浓度不均 匀	
1	1	0.016	A	0.022	A	0.012	A
2	2	0.014	A	0.024	A	0.016	A
3	3	0.012	A	0.024	A	0.012	A
4	4	0.016	A	0.078	C	0.040	B
5	5	0.012	A	0.032	B	0.070	C
6	6	0.006	A	0.062	C	0.080	C
7	7	0.014	A	0.062	C	0.034	B
8	8	0.024	A	0.032	B	0.019	A
9	9	0.034	B	0.042	B	0.011	A
10	10	0.016	A	0.022	A	0.020	A
11	11	0.016	A	0.022	A	0.040	B
12	12	0.032	B	0.042	B	0.032	B
C.E.1	C.1	0.020	A	0.102	D	0.118	D
C.E.2	C.2	0.150	D	0.370	D	0.276	D
C.E.3	C.3	0.098	C	0.350	D	0.306	D
C.E.4	C.4	0.052	C	0.506	D	0.324	D

[0235] 在表中,“C.”表示比较,和“C.E.”表示比较例。

[0236] 调色剂2至12和比较用调色剂1至4的评价

[0237] 将调色剂颗粒2至12和比较用调色剂颗粒1和2原样用作调色剂2至12和比较用调色剂1和2,并且对其进行评价。

[0238] 对于比较用调色剂3和4,通过使用以下条件对比较用调色剂颗粒3进行外部添加来制备调色剂,然后评价。

[0239] • 比较用调色剂3的生产

[0240] 首先如下所述合成有机硅细颗粒A。

[0241] 通过将500g去离子水引入至反应器中并且添加0.2g的48%氢氧化钠水溶液来制备水溶液。向该水溶液中添加65g甲基三甲氧基硅烷和50g四乙氧基硅烷;在将温度保持在13°C至15°C的同时,进行水解反应1小时;添加2.5g的20%十二烷基苯磺酸钠的水溶液;并且在相同温度下进行水解反应3小时。在约4小时内获得透明的含硅醇化合物的反应产物。

[0242] 然后在将所得反应产物的温度保持在70°C的同时,进行缩合反应5小时,以获得包含有机硅化合物的细颗粒的水性悬浮液。在膜滤器上将该水性悬浮液过滤;将滤液提供给离心分离器;并且将白色细颗粒分离。将分离的白色细颗粒用水洗涤,并且在150°C下进行

热风干燥5小时,以获得有机硅细颗粒A。

[0243] 用扫描电子显微镜对有机硅细颗粒A的观察显示该有机硅细颗粒A为中空的半球状体,并且通过半球的长径和短径的数均粒径(μm)的图像分析的计算得到长径为180nm,和短径为80nm。

[0244] 将3.0份有机硅细颗粒A添加至100份比较用调色剂颗粒3中,并且使用亨舍尔混合机以20m/s的搅拌叶片的圆周速度进行混合。然后通过使用亨舍尔混合机以20m/s的搅拌叶片的圆周速度混合1.5份数均粒径为12nm的六甲基二硅氮烷处理的疏水性二氧化硅,来制备比较用调色剂3。

[0245] • 比较用调色剂4的生产

[0246] 除以下改变:将有机硅细颗粒A改变为疏水性溶胶-凝胶二氧化硅(数均粒径=80nm,Nippon Aerosil Co.,Ltd.),并且将亨舍尔混合机的搅拌叶片的圆周速度从20m/s改变为40m/s以外,与比较用调色剂3的制备同样地制备比较用调色剂4。

[0247] 各调色剂的分析结果在表2中给出,并且耐久评价的结果在表3中给出。

[0248] 虽然已经参照示例性实施方案描述了本发明,但是应当理解,本发明不限于所公开的示例性实施方案。所附权利要求的范围符合最宽泛的解释以涵盖所有此类改进以及等同的结构和功能。

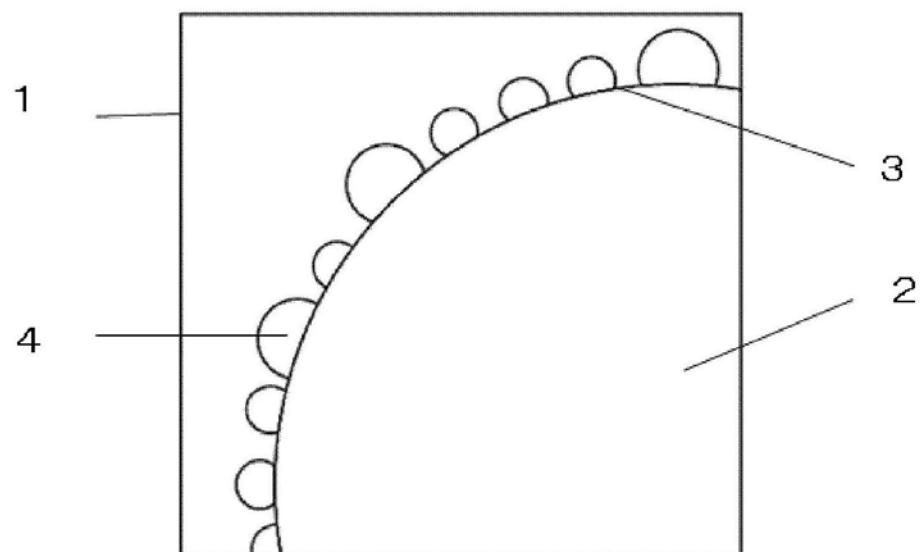


图1

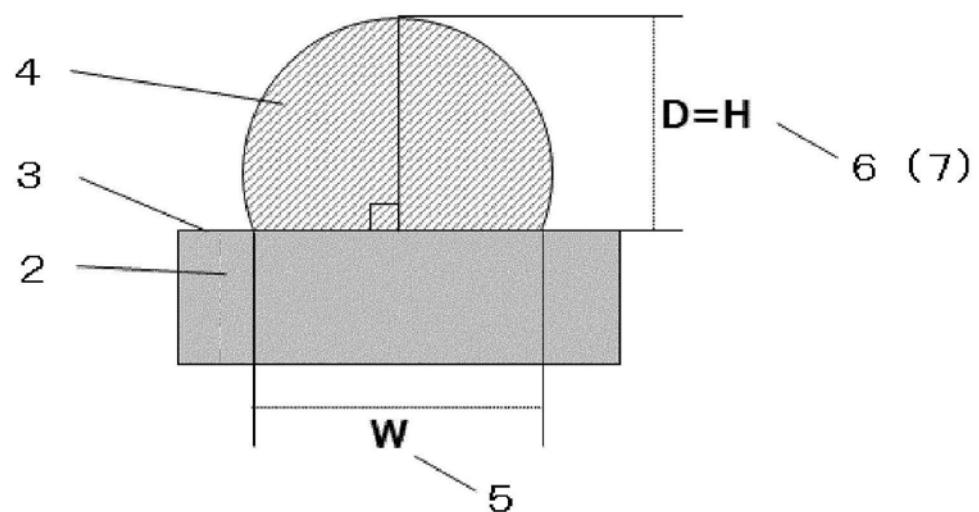


图2

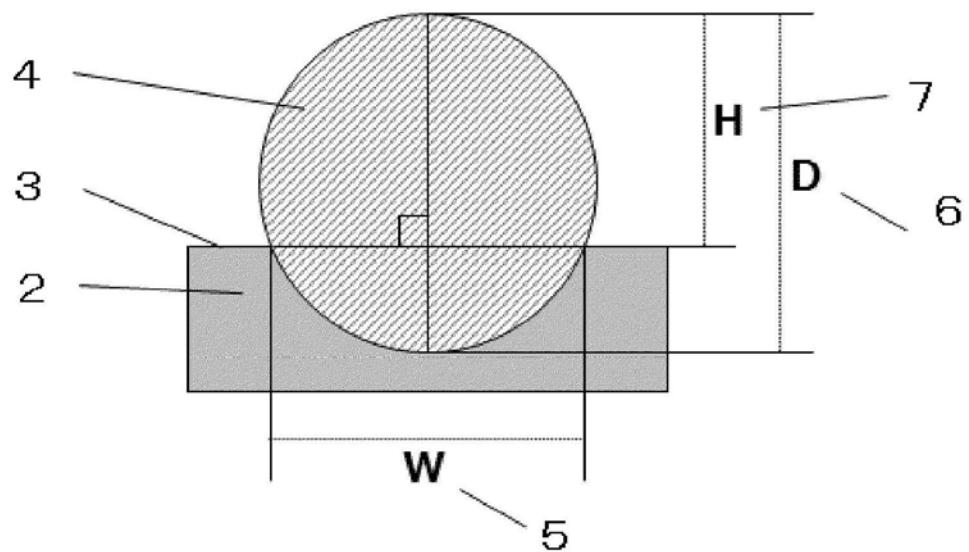


图3

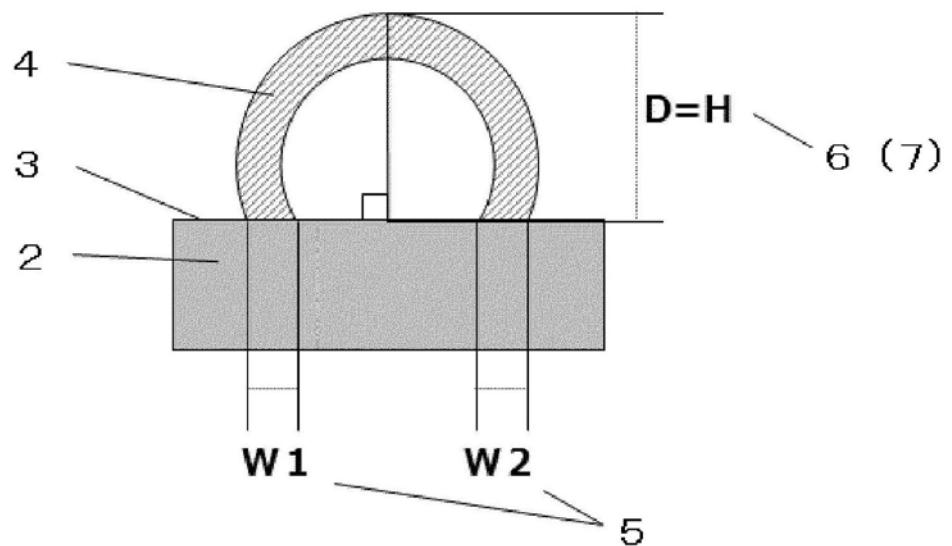


图4