



(21) 申请号 202010396831.0

(22) 申请日 2020.05.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111929997 A

(43) 申请公布日 2020.11.13

(30) 优先权数据

2019-090406 2019.05.13 JP

(73) 专利权人 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 山下麻理子 衣松徹哉 海野知浩

永田諒 福留航助

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

专利代理师 魏启学

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/083 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2016224251 A, 2016.12.28

审查员 陈雪红

权利要求书3页 说明书31页

(54) 发明名称

调色剂和调色剂的制造方法

(57) 摘要

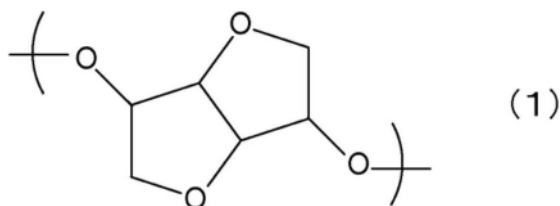
本发明涉及调色剂和调色剂的制造方法。所述调色剂包含包括粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中调色剂为使得:(1)当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25°C,并将升温速度设定为20°C/min时,在其中将温度(°C)绘制为横坐标和将贮能弹性模量E'(Pa)绘制为纵坐标的贮能弹性模量E'的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量E'降低50%时的温度为60°C至90°C,和(2)通过纳米压痕法确定的、将负荷(mN)绘制为纵坐标和将位移量(μm)绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上。

1. 一种调色剂,其包含包括粘结剂树脂和树脂C的调色剂颗粒,其特征在于,所述调色剂为使得:

(1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将单位为℃的温度绘制为横坐标和将单位为Pa的贮能弹性模量E'绘制为纵坐标的贮能弹性模量E'的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量E'降低50%时的温度为60℃至90℃,

(2) 通过纳米压痕法确定的、将单位为mN的负荷绘制为纵坐标和将单位为μm的位移量绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上,

所述树脂C为包括由下式(1)表示的异山梨醇单元的非结晶性聚酯树脂,



所述调色剂颗粒包括具有磁性体和在该磁性体的表面上的疏水化处理剂的经表面处理的磁性体A,所述疏水化处理剂包括具有疏水基团的有机化合物,

所述具有疏水基团的有机化合物包括具有碳原子数为8至16的烃基的硅烷化合物,和在所述经表面处理的磁性体A中源自所述硅烷化合物的碳的量为小于0.5质量%。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时, a 为1.40至2.10。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中

所述粘结剂树脂包括树脂B,和

当将所述树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $b \text{ MPa}^{1/2}$ 和将所述树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $c \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足 $b < c$ 。

4. 根据权利要求3所述的调色剂,其中

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$,

将所述树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $b \text{ MPa}^{1/2}$,和

将所述树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $c \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式

(1):

$$b < a < c \quad (1)。$$

5. 根据权利要求3所述的调色剂,其中

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$,

将所述树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $b \text{ MPa}^{1/2}$,和

将所述树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $c \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式

(2) 和 (3):

$$|b - a| \leq 1.10 \quad (2)$$

$$|c - a| \leq 4.60 \quad (3)。$$

6. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中

所述调色剂颗粒包括结晶性材料D,和

当将所述结晶性材料D的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $d \text{ MPa}^{1/2}$,并且将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(4):

$$|d-a| \leq 0.75 \quad (4)。$$

7.根据权利要求1或2所述的调色剂,其中

所述调色剂颗粒包括结晶性材料E

相对于100.0质量份的所述粘结剂树脂,所述结晶性材料E的量为5.0质量份以下,和

当将所述结晶性材料E的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $e \text{ MPa}^{1/2}$,并且将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(5):

$$|e-a| \geq 1.50 \quad (5)。$$

8.根据权利要求6所述的调色剂,其中

所述调色剂颗粒包括结晶性材料D,和

在用透射电子显微镜观察的所述调色剂的截面中,

将具有长径为500nm以上的所述结晶性材料D的域的调色剂的个数取作 $B1$,并且不具有长径为500nm以上的所述结晶性材料D的域的调色剂的个数取作 $C1$ 时,满足以下不等式(6):

$$B1/(B1+C1) \leq 0.20 \quad (6)。$$

9.根据权利要求1或2所述的调色剂,其中

在用透射电子显微镜观察的所述调色剂的截面中,

当在从所述调色剂颗粒的截面轮廓起朝向所述截面中的所述调色剂颗粒的重心的方向200nm以下的范围内,将所述经表面处理的磁性体A所占的面积比取作 $A1$ 时,所述面积比 $A1$ 为35%至80%。

10.一种调色剂的制造方法,所述调色剂包含包括粘结剂树脂和树脂C的调色剂颗粒,其特征在于,所述方法包括:

步骤(I):将包括能够形成所述粘结剂树脂的聚合性单体的聚合性单体组合物分散在水系介质中,并在所述水系介质中形成所述聚合性单体组合物的颗粒,和

步骤(II):使包括在所述聚合性单体组合物的所述颗粒中的所述聚合性单体聚合,其中

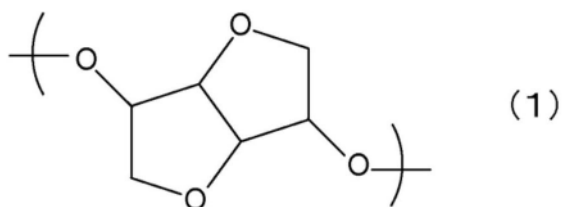
所述调色剂为使得

(1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为 25°C ,并将升温速度设定为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,在其中将单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度绘制为横坐标和将单位为Pa的贮能弹性模量 E' 绘制为纵坐标的贮能弹性模量 E' 的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度为 60°C 至 90°C ,和

(2) 通过纳米压痕法确定的、将单位为mN的负荷绘制为纵坐标和将单位为 μm 的位移量绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为 0.80mN 以上,和

所述聚合性单体组合物包括经表面处理的磁性体A和所述树脂C,

所述树脂C为包括由下式(1)表示的异山梨醇单元的非结晶性聚酯树脂,



所述调色剂颗粒包括具有磁性体和在该磁性体的表面上的疏水化处理剂的经表面处理的磁性体A,所述疏水化处理剂包括具有疏水基团的有机化合物,

所述具有疏水基团的有机化合物包括具有碳原子数为8至16的烷基的硅烷化合物,和在所述经表面处理的磁性体A中源自所述硅烷化合物的碳的量为小于0.5质量%。

11. 根据权利要求10所述的调色剂的制造方法,其中

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时, a 为1.40至2.10。

12. 根据权利要求10或11所述的调色剂的制造方法,其中

所述聚合性单体包括能够形成树脂B的聚合性单体b,以及

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$,

所述树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $b \text{ MPa}^{1/2}$,和

所述树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $c \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(1):

$$b < a < c \quad (1)。$$

13. 根据权利要求12所述的调色剂的制造方法,其中

当将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$,

所述树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $b \text{ MPa}^{1/2}$,和

所述树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $c \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(2)和(3):

$$|b - a| \leq 1.10 \quad (2)$$

$$|c - a| \leq 4.60 \quad (3)。$$

14. 根据权利要求10或11所述的调色剂的制造方法,其中

所述聚合性单体组合物包括结晶性材料D,以及

当将所述结晶性材料D的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $d \text{ MPa}^{1/2}$,并且所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(4):

$$|d - a| \leq 0.75 \quad (4)。$$

15. 根据权利要求10或11所述的调色剂的制造方法,其中

所述聚合性单体组合物包括结晶性材料E,

相对于100.0质量份能够形成所述粘结剂树脂的聚合性单体,所述结晶性材料E的量为5.0质量份以下,以及

当将所述结晶性材料E的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $e \text{ MPa}^{1/2}$,并且将所述经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 $a \text{ MPa}^{1/2}$ 时,满足以下不等式(5):

$$|e - a| \geq 1.50 \quad (5)。$$

调色剂和调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及适用于使用电子照相法、静电记录法、和调色剂喷射记录法的记录方法的调色剂,以及调色剂的制造方法。

背景技术

[0002] 电子照相图像形成设备需要具有更高的速度、更长的寿命、并且节能,并且为了应对这些需求,对调色剂还需要各种性能特性的进一步改善。特别地,从更快的速度和节能的观点,需要调色剂的低温定影性的进一步改善。调色剂在各种输送环境和使用环境中不变化也是重要的。特别地,在高温高湿下的输送和贮存容易影响调色剂,并且期望调色剂具有高的耐热贮存性能。

[0003] 为了实现低温定影性,有必要创造使定影时粘结剂树脂增塑并易于熔合的状态。一般地,可以通过使用具有设计为柔软的粘结剂树脂的调色剂来改善定影性能。然而,该方法的问题是,树脂不仅在定影期间柔软,并且耐热贮存稳定性和耐久性有问题。

[0004] 为了解决该问题,例如,提出具有核-壳结构的调色剂,由此提供具有低温定影性和耐久性二者的调色剂。

[0005] 日本专利文献公开No.2009-156902公开了具有使用第一粘结剂树脂和第二粘结剂树脂的核-壳结构的调色剂,由此提供调色剂颗粒的内侧柔软和外侧坚硬、并且其在抵抗机械应力的强度和定影性能方面令人满意的调色剂。

[0006] 此外,从延长使用寿命的观点,有必要提高调色剂表面的耐久性。调色剂盒中的调色剂受到例如由于在各种位置摩擦引起的强应力。随着显影操作的次数增多,调色剂受到应力的次数增多,这引起调色剂的破裂或破碎或者外部添加剂的嵌入。由于调色剂的破裂和破碎及外部添加剂的嵌入可能使调色剂的流动性或带电性能降低,需要使调色剂颗粒的表面变硬。

[0007] 日本专利文献公开No.2008-164771提出了使用NANOINDENTER®以便可以规定调色剂的弹性模量并且可以长时间稳定地获得高品质图像而制造的调色剂。

发明内容

[0008] 然而,即使用日本专利文献公开No.2009-156902中描述的调色剂,在高速电子照相图像形成设备中,耐久性也有改善的空间。

[0009] 此外,在日本专利文献公开No.2008-164771中描述的调色剂的情况下,获得在定影性能、浓度不均匀、起雾等方面的令人热满意的结果,但是调色剂的机械强度有改善的空间。

[0010] 本公开提供具有优异的低温定影性及优异的贮存稳定性和耐久性的调色剂,以及调色剂的制造方法。

[0011] 本公开的调色剂是包含包括粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂,其中

[0012] 调色剂为使得

[0013] (1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将温度(℃)绘制为横坐标和将储能弹性模量 E' (Pa)绘制为纵坐标的储能弹性模量 E' 的曲线上,在测量开始时的储能弹性模量 E' 降低50%时的温度为60℃至90℃,和

[0014] (2) 通过纳米压痕法确定的、将负荷(mN)绘制为纵坐标和将位移量(μm)绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上。

[0015] 本公开的调色剂的制造方法是包含包括粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂的制造方法,所述方法包括:

[0016] 步骤(I):将包括能够形成粘结剂树脂的聚合性单体的聚合性单体组合物分散在水系介质中,并在水系介质中形成聚合性单体组合物的颗粒,和

[0017] 步骤(II):使包括在聚合性单体组合物的颗粒中的聚合性单体聚合,其中

[0018] 调色剂为使得

[0019] (1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将温度(℃)绘制为横坐标和将储能弹性模量 E' (Pa)绘制为纵坐标的储能弹性模量 E' 的曲线上,在测量开始时的储能弹性模量 E' 降低50%时的温度为60℃至90℃,和

[0020] (2) 通过纳米压痕法确定的、将负荷(mN)绘制为纵坐标和将位移量(μm)绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上。

[0021] 根据本公开,可以提供具有优异的低温定影性及优异的贮存稳定性和耐久性的调色剂,以及调色剂的制造方法。

[0022] 通过以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0023] 在本公开中,除非另有说明,则表示数值范围的描述“从XX至YY”和“XX至YY”是指包括作为端点的上限和下限的数值范围。此外,描述“A和/或B”是包括A的情况、B的情况二者,以及A和B二者的情况的概念。

[0024] 本发明人全面研究了可以实现低温定影性、还有贮存稳定性和耐久性的调色剂。

[0025] 基于通过本发明人获得的结果,已经发现调色剂的耐久性在高温环境中变得更不利。其原因是在更高的环境温度下,调色剂可能软化,并且更可能在耐久输出时破裂和破碎。结果,调色剂的流动性下降,带电性能下降,并发生起雾。

[0026] 当如二氧化硅细颗粒等的无机细颗粒存在于调色剂颗粒的表面上时,更可能发生破裂和破碎。这是因为当调色剂在高温环境下软化时,调色剂颗粒表面上的无机细颗粒容易嵌入在调色剂中。在盒中长期使用期间,更容易发生调色剂内部无机细颗粒的嵌入。

[0027] 即,当调色剂颗粒经受机械应力时,例如,当无机细颗粒存在于调色剂颗粒的表面上时,调色剂的颗粒之间的接触面积减少,并且可以分散机械应力。然而,调色剂颗粒表面上的无机细颗粒可能由于在盒中长期使用而从调色剂颗粒的表面移动至调色剂颗粒的内部。结果,用于分散机械应力的调色剂颗粒表面上的无机细颗粒的个数实质上减少,所以调色剂容易破裂和破碎,并且带电性能下降。

[0028] 同时,当调色剂的硬度提高以便抑制调色剂的破裂和破碎时,定影时调色剂的熔

化和铺展趋于不充分,并且趋于发生后述的用作低温定影性的指标的后端污损(trailing edge offset)。

[0029] 一般地,膜定影在小热容和轻压下进行,从而可能不能使足够的热传递至调色剂。近年来,打印机经常在全世界的各种环境中使用。特别地,在高湿环境下,定影膜的热由水分带走,并且可以使给予调色剂的热量进一步减少。

[0030] 当定影膜的温度过低时,调色剂不充分熔融,在调色剂层内部产生温度梯度,以使调色剂层的最下表面和纸表面之间的边界面温度不会变成足以使调色剂熔融的温度,并且调色剂层断裂。导致的问题是如下的冷污损:其中调色剂在通过定影辊隙时附着至定影膜,在附着至膜的同时经过一周,并定影在纸上。

[0031] 当在诸如全表面实心黑色图像的高打印百分比的图像打印期间纸上的调色剂承载量增多时,施加至各个调色剂颗粒的热量减少,并且冷污损现象特别容易在后端部发生(这特别称为后端污损)。这是因为定影膜的热被放置在纸的前半部分的调色剂带走,从而使转印至纸的后端部的调色剂更难熔融。

[0032] 由本发明人进行的研究显示,具有在不发生后端污损的最低温度下定影的全表面实心黑色图像的纸上的调色剂是在粒块的约50%保持完好无损的同时熔融并连接的状态下定影,并且调色剂颗粒未充分接合(bonded)。即,发现后端污损是通过调色剂的颗粒之间的不充分粘合(adhesion)引起的现象。因此,发现,为了抑制后端污损,重要的是在更低的温度下使调色剂熔化,从而达到粘性状态,并且改善调色剂的颗粒之间的粘合性。

[0033] 然而,当单纯地将调色剂的熔融粘度降低以解决问题时,当使处理速度增加或使显影操作的次数增加时,可能发生调色剂本身的脆性断裂。

[0034] 如上所述,在抑制调色剂破裂和破碎与抑制后端污损之间存在折衷关系,当考虑在恶劣环境下使打印机的速度增加并且使用寿命延长时,难以实现它们二者。

[0035] 用本公开的调色剂,即使在高温环境下也可以在高水平下抑制调色剂的破裂和破碎,同时,即使在高湿环境下也可以获得没有后端污损的图像。

[0036] 即,本公开的调色剂是包含包括粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂,其中

[0037] 调色剂为使得

[0038] (1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将温度(℃)绘制为横坐标和将贮能弹性模量 E' 绘制为纵坐标的贮能弹性模量 E' (Pa)的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度为60℃至90℃,和

[0039] (2) 通过纳米压痕法确定的、将负荷(mN)绘制为纵坐标和将位移量(μm)绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上。

[0040] 本发明人首先研究了即使在高温环境下也能够维持强度的调色剂。在本公开中,采用纳米压痕法作为调色剂强度的指标。纳米压痕法是将金刚石压头推入放置在工作台上的样品中,测量负荷(压痕强度)和位移(压痕深度),并从获得的负荷-位移曲线分析机械特性的评价方法。

[0041] 作为调色剂的机械特性的评价方法,通常使用微压缩试验机。在微压缩试验中,压头比调色剂的尺寸大,并且试验适合评价调色剂的宏观机械特性。

[0042] 然而,作为本公开的焦点的调色剂的破裂和破碎,尤其是破裂,受调色剂的微机械

特性影响,所以需要在更小的区域中的特性评价。在通过纳米压痕法的测量中,压头具有三角锥的形状,并且压头的尖端比调色剂的尺寸小得多。因此,该方法适合评价调色剂的微机械特性。

[0043] 本发明人进行深入研究并发现,重要的是,将作为调色剂的微机械特性的在由使用纳米压痕法的测量获得的屈服点处的负荷控制在特定的范围内。

[0044] 即,在本公开的调色剂中,通过纳米压痕法确定的、在对应于当负荷 (mN) 绘制为纵坐标并且位移量 (μm) 绘制为横坐标时的位移-负荷曲线上的屈服点的负荷为0.80mN以上。

[0045] 在使用纳米压痕法的测量中,在连续改变调色剂上的极微小负荷的同时将压头推入样品,测量此时的位移,并且创建当负荷 (mN) 绘制为纵坐标并且位移量 (μm) 绘制为横坐标时的位移-负荷曲线。

[0046] 认为在通过将负荷-位移曲线对负荷微分而获得的微分曲线的最大值处的负载下,即,在负荷-位移曲线上的斜率最大的负荷下,调色剂经历大的变形,即发生对应于破裂的现象。因此,在本公开中,将负荷-位移曲线上的斜率最大的负荷取作调色剂破裂的负荷,并将该负荷定义为“屈服点”。换言之,斜率最大的负荷高表示调色剂破裂需要的负荷高,表示调色剂更难以破裂。

[0047] 发现,通过将与屈服点对应的负荷控制在0.80mN以上,可以在具有高速和长寿命的系统中获得特别是在高温环境下抑制调色剂破裂和破碎的效果。另外,高温环境下的贮存稳定性得到显著改善。

[0048] 与屈服点对应的负荷优选0.85mN以上,或更优选0.87mN以上。

[0049] 与屈服点对应的负荷的上限没有特别限制,因为值越高,调色剂的强度越高,越容易抑制调色剂的破裂。然而,当上限高于1.80mN时,趋于发生后端污损。因此,与屈服点对应的负荷优选为1.80mN以下,更优选1.50mN以下。

[0050] 可以将屈服点的数值范围任意组合。可以通过调节粘结剂树脂、结晶性材料D、和结晶性材料E的种类和量,以及后述的面积比A1来控制屈服点的数值范围。

[0051] 通过如上所述提高与屈服点对应的负荷,可以抑制调色剂的破裂和破碎。在本公开中,与抑制调色剂的破裂和破碎相结合,通过将调色剂设计为使内部容易熔融,即使在高湿环境下,也可以显著抑制后端污损的发生,所述后端污损是低温定影性的指标。

[0052] 具体地,本发明人研究调色剂的粘弹特性,以便设计可以抑制在高湿环境下的后端污损的调色剂。

[0053] 粉体动态粘弹性测量(在下文中,也称为DMA)是能够测量作为粉体的调色剂的粘弹特性的方法。作为本发明人进行的研究的结果,发现当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将温度(℃)绘制为横坐标和将贮能弹性模量 E' (Pa) 绘制为纵坐标的贮能弹性模量 E' 的曲线上,可以将测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度用于验证定影时调色剂的粘弹性。

[0054] 在传统的粘弹性测量中,通常用热或压力使调色剂成型之后进行测量,因此可以说测量结果表示整个调色剂的平均化的粘弹性特性,并且认为不能表示调色剂的定影时的特性。同时,认为由于粉体动态粘弹性测量可以测量在粉体状态的调色剂,结果可以令人满意地反映将调色剂定影时的状态。

[0055] 如上所述,具有在不发生后端污损的最低温度下定影的全表面实心黑色图像的纸

上的调色剂是在粒块的50%残留的同时熔融并连接的状态下定影,并且调色剂的颗粒未充分接合(bonded)。作为进一步研究的结果,发现在通过粉体动态粘弹性测量获得的贮能弹性模量 E' 的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度为调色剂的弹性模量降低并且调色剂开始获得粘性的温度。发现在此时,调色剂的颗粒之间发生粘合(adhesion),这与不发生后端污损的最低温度很好地相关。

[0056] 在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度为60℃至90℃。在该范围内,调色剂的熔融在更低的温度发生,并且抑制后端污损的发生。当温度低于60℃时,贮存稳定性降低,可能发生调色剂本身的脆性断裂,并且在长期使用之后发生起雾。同时,当温度高于90℃时,调色剂在更低的温度下不熔融,并且发生后端污损。

[0057] 在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度优选为70℃至84℃,并且更优选74℃至80℃。

[0058] 可以通过调节粘结剂树脂、结晶性材料D、和结晶性材料E的种类和量,以及下文中描述的面积比率A1来控制在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度。

[0059] 调色剂颗粒包括粘结剂树脂。粘结剂树脂的量基于调色剂颗粒优选为45质量%至70质量%,并且更优选50质量%至65质量%。

[0060] 粘结剂树脂没有特别限制,可以使用用于调色剂的已知树脂。粘结剂树脂优选包括树脂B,更优选以50质量%以上的量包括树脂B,并且进一步优选以100质量%的量包括树脂B。

[0061] 此外,树脂B优选为非结晶性树脂。

[0062] 当树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项为 b (单位: $\text{MPa}^{1/2}$)时, b 优选为1.0至3.5,并且更优选1.2至1.5。可以通过改变构成树脂B的单体的种类来控制 b 。

[0063] 此处,“汉森溶解度参数的偶极相互作用项”是指构成汉森溶解度参数的三个参数之中表示来自偶极相互作用的能量的极化项 δ_p (单位: $\text{MPa}^{1/2}$)。

[0064] 作为树脂B,使用例如乙烯基树脂。

[0065] 乙烯基树脂的制造中可用的单体,即,能够形成乙烯基树脂的聚合性单体可以示例为以下单体。以下单体可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0066] 脂肪族乙烯基烃:烯烃类,例如,乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、庚烯、二异丁烯、辛烯、十二碳烯、十八碳烯、和其他 α -烯烃;链二烯类,例如,丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,6-己二烯、和1,7-辛二烯。

[0067] 脂环族乙烯基烃:单环烯烃或二环烯烃和链二烯类,例如,环己烯、环戊二烯、乙烯基环己烯、乙叉基双环庚烯;萜烯类,例如,蒎烯、柠檬烯和蒎。

[0068] 芳族乙烯基烃:苯乙烯及其烃基(烷基,环烷基,芳烷基和/或烯基)取代基,例如, α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、苯基苯乙烯、环己基苯乙烯、苄基苯乙烯、巴豆基苯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、和三乙烯基苯;和乙烯基萘。

[0069] 含羧基的乙烯基系单体及其金属盐:具有3至30个碳原子的不饱和一元羧酸、不饱和二羧酸、其酸酐和其单烷基(1至27个碳原子)酯。例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、马来酸的单烷基酯、富马酸、富马酸的单烷基酯、巴豆酸、衣康酸、衣康酸的单烷基酯、衣康酸的二醇单醚、柠康酸、柠康酸的单烷基酯、和肉桂酸的含羧基乙烯基系单体。

[0070] 乙烯酯,例如,乙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯,邻苯二甲酸二烯丙基酯,己二酸二烯丙基酯,乙酸异丙烯酯,甲基丙烯酸乙酯,4-乙烯基苯甲酸甲酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸苄酯,丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸苯酯,甲氧基乙酸乙酯,苯甲酸乙酯, α -乙氧基丙烯酸乙酯,具有1至22个碳原子的烷基(直链或支链)的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯(丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯等),延胡索酸二烷基酯(富马酸的二烷基酯,两个烷基各自独立地为具有2至8个碳原子的直链、支链或脂环族基团),聚烯丙氧基烷烃类(二烯丙氧基乙烷、三烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、和四甲基烯丙氧基乙烷),具有聚亚烷基二醇链的乙烯基单体(聚乙二醇(分子量300)单丙烯酸酯、聚乙二醇(分子量300)单甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(分子量500)单丙烯酸酯、聚丙二醇(分子量500)单甲基丙烯酸酯、甲醇环氧乙烷(下文中将环氧乙烷缩写为E0)10mol加合物丙烯酸酯、甲醇环氧乙烷10mol加合物甲基丙烯酸酯、月桂醇E0 30mol加合物丙烯酸酯、月桂醇E0 30mol加合物甲基丙烯酸酯),多丙烯酸酯类和多甲基丙烯酸酯类(多元醇类的多丙烯酸酯和多甲基丙烯酸酯:乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)。

[0071] 含羧基的乙烯酯:例如,具有碳原子数为3至20的烷基链的丙烯酸羧基烷基酯,和具有碳原子数为3至20的烷基链的甲基丙烯酸羧基烷基酯。

[0072] 作为乙烯基树脂的制造中可用的单体,即,能够形成乙烯基树脂的聚合性单体,除以上单体以外,还可以使用丙烯腈等。

[0073] 调色剂颗粒优选包括着色剂。着色剂的实例包括颜料、染料、磁性体等。这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0074] 黑色颜料的实例包括炭黑,例如炉黑、槽黑、乙炔黑、热黑、灯黑等。这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0075] 可以将颜料或染料用作适合黄色的着色剂。颜料的实例包括C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、17、23、62、65、73、74、81、83、93、94、95、97、98、109、110、111、117、120、127、128、129、137、138、139、147、151、154、155、167、168、173、174、176、180、181、183和191,以及C.I. 瓮黄1、3和20。染料的实例包括C.I. 溶剂黄19、44、77、79、81、82、93、98、103、104、112和162。这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0076] 可以将颜料或染料用作适合青色的着色剂。颜料的实例包括C.I. 颜料蓝1、7、15、15;1、15;2、15;3、15;4、16、17、60、62和66,C.I. 瓮蓝6,以及C.I. 酸性蓝45。染料的实例包括C.I. 溶剂蓝25、36、60、70、93和95。这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0077] 可以将颜料或染料用作适合品红色的着色剂。颜料的实例包括C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、48;2、48;3、48;4、49、50、51、52、53、54、55、57、57;1、58、60、63、64、68、81、81;1、83、87、

88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238和254,C.I.颜料紫19,以及C.I.瓮红1、2、10、13、15、23、29和35。

[0078] 用于品红色的染料的实例包括:油溶染料,例如C.I.溶剂红1、3、8、23、24、25、27、30、49、52、58、63、81、82、83、84、100、109、111、121和122,C.I.分散红9,C.I.溶剂紫8、13、14、21和27,以及C.I.分散紫1;碱性染料,例如C.I.碱性红1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39和40,C.I.碱性紫1、3、7、10、14、15、21、25、26、27和28。这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0079] 调色剂颗粒优选包括磁性体作为着色剂。

[0080] 磁性体的实例包括铁氧化物,例如磁铁矿、磁赤铁矿、铁氧体等;金属,例如铁、钴、和镍;或这些金属与铝、铜、镁、锡、锌、铍、钙、锰、硒、钛、钨、和钒的合金或混合物。

[0081] 磁性体的一次颗粒的数均粒径优选为500nm以下,更优选50nm至350nm。

[0082] 可以使用透射电子显微镜测量调色剂颗粒中存在的磁性体的一次颗粒的数均粒径。

[0083] 具体地,将待观察的调色剂充分地分散在环氧树脂之后,在温度40℃的气氛中使调色剂固化2天以获得固化产物。将固化产物用作用切片片机获得的薄片样品,用透射电子显微镜(下文中也称为TEM)拍摄具有10,000至40,000倍的放大倍率的图像,并测量图像中100个磁性体的一次颗粒的投影面积。将与投影面积相等的圆的当量直径定义为磁性体的一次颗粒的粒径,并将100个颗粒的平均值定义为磁性体的一次颗粒的数均粒径。

[0084] 相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,磁性体的量优选为35.0质量份至100.0质量份,更优选45.0质量份至90.0质量份,并且甚至更优选50.0质量份至70.0质量份。

[0085] 当磁性体的量在以上范围内时,与显影套筒中的磁辊的磁吸引力变得适度。此外,调色剂表面的硬度变得适度,并且可以容易地将与屈服点对应的负荷调节在以上范围内。

[0086] 可以使用Perkin Elmer Corp.制造的热分析仪TGA Q5000IR测量调色剂中磁性体的量。在测量中,在氮气气氛下,以25℃/min的升温速度,将磁性调色剂从常温加热至900℃,将100℃至750℃的质量损失取作将磁性体从调色剂中排除之后的组分的质量,并且将残存的质量取作磁性体的质量。

[0087] 可以通过例如以下方法制造磁性体。

[0088] 以铁组分的当量以上的量将如氢氧化钠的碱添加至亚铁盐水溶液,以制备包含氢氧化亚铁的水溶液。将制备的水溶液的pH值维持在7以上的同时将空气吹入,并将水溶液加热到70℃以上的同时进行氢氧化亚铁的氧化反应,以首先生成用作磁性氧化铁的核的晶种。

[0089] 接着,基于之前添加的碱的量,将包含约1当量硫酸亚铁的水溶液添加至包含晶种的浆液。将混合液的pH值维持在5至10,在将空气吹入的同时进行氢氧化亚铁的反应,并在晶种周围生长磁性氧化铁。这时,可以通过选择任意的pH、反应温度、和搅拌条件来控制磁性体的形状和磁特性。随着氧化反应进行,混合液的pH移动至酸性侧,但是混合液的pH优选为5以上。可以通过将如此获得的磁性体通过常规方法过滤、洗涤和干燥来获得磁性体。

[0090] 调色剂颗粒优选包含经表面处理的磁性体A,所述经表面处理的磁性体A具有磁性

体和在磁性体的表面上的包含具有疏水基团的有机化合物的疏水化处理剂。

[0091] 通过用包含具有疏水基团的有机化合物的疏水化处理剂表面处理来获得经表面处理的磁性体A。

[0092] 疏水基团可以是,例如,具有8至16个碳原子的烃基。

[0093] 当经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项为a(单位:MPa^{1/2})时,a优选为1.40至2.10,更优选1.70至2.04,并且甚至更优选1.80至2.00。可以通过改变疏水化处理剂的种类来控制a的值。

[0094] 具有疏水基团的有机化合物的实例包括具有碳原子数为8至16的烃基的硅烷化合物。硅烷化合物的实例包括硅烷偶联剂。

[0095] 硅烷偶联剂更优选由下式(I)表示的烷基三烷氧基硅烷偶联剂。

[0096]
$$\text{C}_p\text{H}_{2p+1}-\text{Si}-(\text{OC}_q\text{H}_{2q+1})_3 \quad (\text{I})$$

[0097] 在式(I)中,p表示8至16的整数,和q表示1至3的整数。

[0098] 当式(I)中的p为8以上时,可以赋予充分的疏水性。优选p为16以下,因为可以均匀地处理磁性体的表面,并且可以抑制磁性体的聚结。

[0099] 通过用疏水化处理剂通过例如后述的处理方法处理,即使羟基部分地残存在磁性体的表面上的状态下,也可以提高疏水性。

[0100] 在经表面处理的磁性体A中,源自硅烷化合物的碳的量优选为小于0.5质量%,并且更优选小于0.4质量%。碳含量优选为0.2质量%以上。

[0101] 可以将以上数值范围任意组合。此外,可以通过改变磁性体的表面处理方法和疏水化处理剂的添加量来调节以上数值范围。

[0102] 可以例如通过以下方法处理磁性体的表面,但是不限于该方法。

[0103] 为了使疏水化处理剂在磁性体的颗粒表面上均匀地反应以表现疏水性并且同时,在磁性体的表面上的羟基没有完全疏水化而部分地残存的目的,优选使用轮形捏合机或磨机以干式进行表面处理。

[0104] 此处,作为轮形捏合机可以采用混磨机(Mix-Muller)、Multi-Mul、Stotts磨机、逆流捏合机(backflow kneader)、Erich-磨机(Erich-mil)等,并且优选使用混磨机。

[0105] 当使用轮形捏合机或磨机时,可以显示压缩作用、剪切作用和刮铲作用的三个功能。

[0106] 通过压缩作用将磁性体的颗粒之间存在的疏水化处理剂压向磁性体的表面,从而提高与颗粒表面的粘合性和反应性。通过用剪切作用将剪切力施加至各疏水化处理剂和磁性体,可以使疏水化处理剂延伸并且可以使磁性体的颗粒分裂开以使聚集体解开。此外,用刮铲作用,可以使磁性颗粒表面上存在的疏水化处理剂如同用刮铲一样均匀地铺开。

[0107] 作为连续并反复地表现出以上三个作用的结果,可以在使颗粒聚集体分裂开并分离为单个颗粒而不再聚集的同时,使各个磁性体颗粒的表面均匀地处理。

[0108] 通常,由式(I)表示并具有相对大的碳原子数的疏水化处理剂,因为试剂的分子大并且体积大,因此不太可能在分子水平均匀地处理磁性体的颗粒表面,但是通过以上方法的处理是优选的,因为可以稳定地进行处理。

[0109] 当通过轮形捏合机或磨机通过使用由式(I)表示的疏水化处理剂进行磁性体的表面处理时,可以形成在其上与疏水化处理剂反应的部分和残余的未反应的羟基交替存在并

共存的磁性体的颗粒表面。

[0110] 通过将磁性体的颗粒表面设置在这样的状态,可以在提高疏水性的同时赋予一定的吸水性。此外,通过这样的方法,例如,可以将经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项 a 调节至以上范围内。

[0111] 同时,当通过诸如桨式搅拌等的湿式方法进行表面处理时,难以获得上述压缩作用和剪切作用,并且难以发挥吸水性。

[0112] 当用诸如亨舍尔混合机等的不具有搅拌作用的装置进行表面处理时,尽管这是干式处理,但是同样难以显示一定的吸水性能。

[0113] 调色剂颗粒优选包括除粘结剂树脂之外的树脂C。

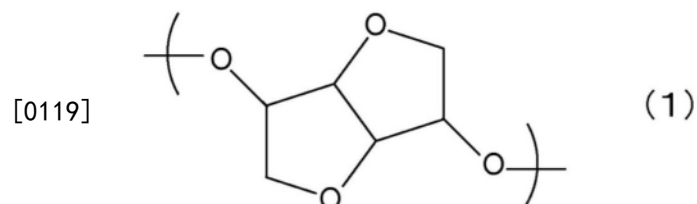
[0114] 此外,树脂C优选为非结晶性树脂。

[0115] 此处,非结晶性树脂是在差示扫描量热测定(DSC)中未观察到明确的吸热峰(熔点)的树脂。

[0116] 当树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 c (单位: $\text{MPa}^{1/2}$)时, c 优选为5.80至6.60,并且更优选6.00至6.30。可以通过改变形成树脂C的单体的种类来控制 c 。

[0117] 树脂C的玻璃化转变温度(T_g)优选 60.0°C 至 90.0°C ,并且更优选 70.0°C 至 82.0°C 。

[0118] 树脂C优选非结晶性聚酯树脂,并且还优选为包括由下式(1)表示的异山梨醇单元的非结晶性聚酯树脂。



[0120] 更优选的是树脂C为包括异山梨醇单元的非结晶性聚酯树脂,因为经表面处理的磁性体A和树脂C之间的亲和性提高。这显然是因为异山梨醇具有其中氧原子比常规使用的醇单体(例如,双酚A的环氧烷加合物)中的更向外侧定向,从而容易与经表面处理的磁性体A形成氢键的结构。

[0121] 优选的是树脂C中的异山梨醇单元的量 $0.1\text{mol}\%$ 至 $30.0\text{mol}\%$,因为上述氢键的效果更显著,并且与经表面处理的磁性体A的亲和性趋于更高。还优选的是树脂C中的异山梨醇单元的量 $30.0\text{mol}\%$ 以下,因为即使在高温高湿下也容易维持显影性能。树脂C中的异山梨醇单元的量更优选为 $0.1\text{mol}\%$ 至 $5.0\text{mol}\%$ 。

[0122] 可以通过多元羧酸(二元或三元以上的羧酸)、其酸酐或低级烷基酯和多元醇(二元或三元以上的醇)的缩聚制备非结晶性聚酯树脂。当多元醇包括异山梨醇时,可以获得包括由上式(1)表示的异山梨醇单元的非结晶性聚酯树脂。具体地,这样的树脂可以通过以羧基残余的组成比、在氮气气氛中,在 180°C 至 260°C 的反应温度下的脱水缩合的方法来制备。

[0123] 可以在非结晶性聚酯树脂的制造中使用的单体的实例包括常规已知的二元或三元以上的羧酸和常规已知的二元或三元以上的醇。这些单体的具体实例在下文中列出。

[0124] 二元羧酸的实例包括二羧酸,例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬二羧酸、1,10-癸二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,13-十三烷二羧酸、1,14-十四烷二羧酸、1,16-十六烷二羧酸、1,18-十八烷二羧酸。

酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸,二羧酸例如十二碳烯基琥珀酸、其酸酐或其低级烷基酯,和脂肪族不饱和二羧酸例如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸等。也可以使用这些二羧酸的低级烷基酯和酸酐。

[0125] 三元以上的羧酸的实例包括1,2,4-苯三羧酸、1,2,5-苯三羧酸、其酸酐、其低级烷基酯等。

[0126] 这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0127] 二元醇的实例包括亚烷基二醇(1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,18-十八烷二醇、和1,20-二十烷二醇);亚烷基醚二醇(聚乙二醇和聚丙二醇);脂环族二醇(1,4-环己烷二甲醇);双酚类(双酚A);脂环族二醇的环氧烷(环氧乙烷和环氧丙烷)加合物,和双酚类的环氧烷(环氧乙烷和环氧丙烷)加合物(双酚A的环氧烷加合物)。

[0128] 亚烷基二醇和亚烷基醚二醇的烷基部分可以是直链或支链的。也可以优选使用具有支链结构的亚烷基二醇。

[0129] 另外,可以使用具有双键的脂肪族二醇。具有双键的脂肪族二醇的实例包括以下化合物。

[0130] 2-丁烯-1,4-二醇、3-己烯-1,6-二醇、和4-辛烯-1,8-二醇。

[0131] 另外,三元以上的醇的实例包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0132] 这些可以单独或者以两种或更多种的组合使用。

[0133] 为了调节酸值和羟值的目的,可以根据需要使用诸如乙酸和苯甲酸等的一元酸,和诸如环己醇和苄醇等的一元醇。

[0134] 优选的是醇组分包括选自双酚类和双酚类的环氧烷加合物组成的组中的至少一种。

[0135] 相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,树脂C的量优选为1.5质量份至10.0质量份,并且更优选3.0质量份至6.0质量份。

[0136] 优选的是调色剂颗粒包括结晶性材料D。

[0137] 当结晶性材料D的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作d(单位: $\text{MPa}^{1/2}$)时,d优选为0.50至2.50,并且更优选1.10至2.10。可以通过改变构成结晶性材料D的单体的种类来控制d。

[0138] 结晶性材料D的熔点优选为60.0℃至75.0℃,并且更优选65.0℃至70.0℃。

[0139] 从低温定影性的观点,优选的是结晶性材料D包括具有酯键的结晶性高分子化合物。

[0140] 相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,结晶性材料D的量可以为2.0质量份至35.0质量份,并且更优选5.0质量份至30.0质量份。

[0141] 结晶性材料D可以包括具有酯键的蜡。

[0142] 此处,蜡是在差示扫描量热测定(DSC)中观察到明确的吸热峰(熔点)的蜡。

[0143] 蜡没有特别地限制,只要其具有酯键和结晶性即可,可以使用已知的蜡。蜡的实例包括天然的蜡,例如巴西棕榈蜡、小烛树蜡等,及其衍生物,和酯蜡。

[0144] 此处,衍生物包括氧化物、与乙烯基系单体的嵌段共聚物、和接枝改性产物。

[0145] 酯蜡的实例包括在一个分子中具有一个酯键的单酯化合物,和多官能酯化合物,例如在一个分子中具有两个酯键的二酯化和物、在一个分子中具有四个酯键的四官能酯化合物、在一个分子中具有六个酯键的六官能酯化合物等。

[0146] 蜡优选包括选自由单酯化合物和二酯化和物组成的组中的至少一种化合物。

[0147] 它们之中,单酯化合物在低温定影性上更优异,因为酯化合物趋于是直链的,并与苯乙烯系树脂具有高相容性。

[0148] 单酯化合物的具体实例包括主要包括脂肪酸酯的蜡,例如巴西棕榈蜡、褐煤酸酯蜡等;通过将酸组分从这样的脂肪族酯类部分或全部除去酸组分而获得的化合物,例如脱氧巴西棕榈蜡等;通过使植物油进行氢化等获得的化合物;具有羟基的甲酯化合物;和饱和脂肪酸单酯,例如硬脂酸硬脂酯,硬脂酸山嵛酯,山嵛酸山嵛酯等。

[0149] 二酯化和物的具体的实例包括癸二酸二山嵛酯,壬二醇二山嵛酸酯,对苯二甲酸山嵛酯,对苯二甲酸硬脂酯等。

[0150] 另外,可以单独使用一种蜡,或者可以组合使用两种或更多种。

[0151] 另外,从低温定影性的观点,结晶性材料D可以包括结晶性聚酯。

[0152] 结晶性聚酯是在差示扫描量热测定(DSC)中观察到明确的吸热峰(熔点)的聚酯。

[0153] 结晶性聚酯可以示例为包括脂肪族二醇的醇组分和包括脂肪族二羧酸的酸组分的缩聚物。

[0154] 它们之中,包括具有2至12个碳原子的脂肪族二醇的醇组分和包括具有2至12个碳原子的脂肪族二羧酸的酸组分的缩聚物是优选的。

[0155] 具有2至12个碳原子的脂肪族二醇的实例包括以下化合物。

[0156] 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、和1,12-十二烷二醇。

[0157] 此外,可以使用具有双键的脂肪族二醇。具有双键的脂肪族二醇的实例包括以下化合物。

[0158] 2-丁烯-1,4-二醇、3-己烯-1,6-二醇、和4-辛烯-1,8-二醇。

[0159] 具有2至12个碳原子的脂肪族二羧酸的实例包括以下化合物。

[0160] 草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬二羧酸、1,10-癸二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、和1,12-十二烷二羧酸。也可以使用这些脂肪族二羧酸的低级烷基酯和酸酐。

[0161] 它们中,癸二酸、己二酸、和1,10-癸二羧酸及其低级烷基酯和酸酐是优选的。这些可以单独或者以两种或更多种的混合物使用。

[0162] 此外,也可使用芳香族二羧酸。芳香族二羧酸的实例包括以下化合物。

[0163] 对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和4,4'-联苯二羧酸。

[0164] 它们中,对苯二甲酸是优选的,因为其容易获得并且容易形成具有低熔点的聚合物。

[0165] 此外,也可以使用具有双键的二羧酸。可以适当地使用具有双键的二羧酸以抑制定影时的热污损,因为全部树脂可以通过利用酸的双键而交联。

[0166] 二羧酸可以示例为富马酸、马来酸、3-己烯二酸、和3-辛烯二酸。其他实例包括其低级烷基酯和酸酐。它们中,优选富马酸和马来酸。

[0167] 结晶性聚酯的制造方法没有特别地限制,并且可以通过其中使酸组分和醇组分反应的一般的聚酯缩聚法来制造结晶性聚酯。根据单体的种类,可以通过使用,例如,直接缩聚法或酯交换法制造结晶性聚酯。

[0168] 调色剂颗粒优选包括结晶性材料E。

[0169] 当结晶性材料E的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 e (单位: $\text{MPa}^{1/2}$)时, e 优选为0.00至1.50,并且更优选0.00至0.50。可以通过改变构成结晶性材料E的单体的种类来控制 e 。

[0170] 结晶性材料E的熔点优选为65.0℃至80.0℃,并且更优选68.0℃至77.0℃。

[0171] 结晶性材料E可以示例为诸如石蜡、微晶蜡、己内酰胺等石油系蜡及其衍生物,通过费-托法获得的烃蜡及其衍生物,由聚乙烯和聚丙烯代表的聚烯烃蜡及其衍生物。

[0172] 它们中,石蜡是优选的。当结晶性材料E为石蜡时,改善膜定影期间定影膜和调色剂之间的脱模性。石蜡的具体实例包括,但不局限于,HNP-51(由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造)。

[0173] 相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,结晶性材料E的量优选为5.0质量份以下,并且更优选3.0质量份以下。此外,结晶性材料E的量优选为1.0质量份以上。可以将数值范围任意组合。当结晶性材料E的量在该范围内时,可以在确保定影时脱模性的同时抑制向调色剂表面的迁移。

[0174] 本公开的调色剂的制造方法是包含包括粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂的制造方法,所述方法包括:

[0175] 将包括能够形成粘结剂树脂的聚合性单体的聚合性单体组合物分散在水系介质中,并在水系介质中形成聚合性单体组合物的颗粒的步骤(I),和

[0176] 使包括在聚合性单体组合物的颗粒中的聚合性单体聚合的步骤(II),其中

[0177] 调色剂为使得

[0178] (1) 当使用粉体动态粘弹性测量法,将测量开始温度设定为25℃,并将升温速度设定为20℃/min时,在其中将温度(℃)绘制为横坐标和将贮能弹性模量 E' (Pa)绘制为纵坐标的贮能弹性模量 E' 的曲线上,在测量开始时的贮能弹性模量 E' 降低50%时的温度为60℃至90℃,和

[0179] (2) 通过纳米压痕法确定的、将负荷(mN)绘制为纵坐标和将位移量(μm)绘制为横坐标的位移-负荷曲线的屈服点处的负荷为0.80mN以上。

[0180] 此处,将描述构成调色剂颗粒的原材料之间的关系。

[0181] 调色剂颗粒优选包括树脂C,并且粘结剂树脂优选包括树脂B。

[0182] 关于制造方法,聚合性单体优选包括能够形成树脂B的聚合性单体b,和

[0183] 聚合性单体组合物优选包括用包括具有疏水基团的有机化合物的疏水化处理剂表面处理的经表面处理的磁性体A。

[0184] 另外,优选的是聚合性单体组合物包括树脂C。

[0185] 此外,当树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 b ($\text{MPa}^{1/2}$)并且树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 c ($\text{MPa}^{1/2}$)时,优选的是满足 $b < c$ 。

[0186] 当经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 a ($\text{MPa}^{1/2}$),树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 b ($\text{MPa}^{1/2}$),并且树脂C的汉森溶解度参数的偶

极相互作用项取作 c ($\text{MPa}^{1/2}$) 时,优选的是满足由以下不等式 (1) 表示的关系:

[0187] $b < a < c$ (1)。

[0188] 通过控制汉森溶解度参数的偶极相互作用项以便满足不等式 (1) 的关系,可以将构成调色剂颗粒的树脂B、经表面处理的磁性体A、和树脂C配置在调色剂颗粒中的合适的位置。此外,认为即使在高温高湿环境(例如,温度:32.5℃和相对湿度:80%)下长期使用也可以在抑制后端污损的发生的同时抑制起雾的发生。

[0189] 另外,步骤(I)可以进一步包括:

[0190] 将经表面处理的磁性体A分散在能够形成树脂B的聚合性单体b中,以获得经表面处理的磁性体分散液的步骤,和

[0191] 将树脂C溶解在经表面处理的磁性体分散液中,以获得聚合性单体组合物的步骤。

[0192] 聚合性单体组合物可以根据需要包括结晶性材料D和/或结晶性材料E。

[0193] 由于疏水性和比重的差异,即使增加溶解强度,树脂、聚合性单体、和磁性体也趋于不均匀地分布。

[0194] 通过保持形成调色剂颗粒的表面层结构的树脂B、经表面处理的磁性体A、和树脂C之间的亲和性的平衡,可以将调色剂的表面层控制为特定的结构。

[0195] 具体地,调色剂颗粒优选具有如下的核-壳结构:其中调色剂的最外层包括树脂C,第二层是包括经表面处理的磁性体A的壳,以及核包括树脂B。

[0196] 当以上三种化合物满足不等式 (1) 的关系时,容易形成特定的壳结构。结果,可以将与屈服点对应的负荷容易地控制在以上范围内。

[0197] 接着,将描述构成调色剂颗粒的原材料之间的亲和性。

[0198] 当经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 a ($\text{MPa}^{1/2}$),

[0199] 树脂B的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 b ($\text{MPa}^{1/2}$),

[0200] 树脂C的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 c ($\text{MPa}^{1/2}$) 时,优选的是满足以下不等式 (2) 和 (3):

[0201] $|b-a| \leq 1.10$ (2)

[0202] $|c-a| \leq 4.60$ (3)。

[0203] 关于不等式 (2),当 $|b-a|$ 的值为1.10以下时,经表面处理的磁性体A和树脂B之间的亲和性提高,并且材料之间的粘合性容易增强。因此,即使长期使用期间也可以抑制调色剂的劣化。 $|b-a|$ 的值优选为0.70以下,更优选0.60以下,并且甚至更优选0.50以下。 $|b-a|$ 的值优选为0.20以上。可以将数值范围任意组合。

[0204] 此外,关于不等式 (3),当 $|c-a|$ 的值为4.60以下时,树脂C和经表面处理的磁性体A之间的亲和性提高,并且材料之间的粘合性容易增强。因此,即使长期使用期间也可以抑制调色剂的劣化。 $|c-a|$ 的值优选为4.40以下,更优选4.20以下。 $|c-a|$ 的值优选为1.20以上。可以将数值范围任意组合。

[0205] 当结晶性材料D的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 d ($\text{MPa}^{1/2}$),并且经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 a ($\text{MPa}^{1/2}$) 时,满足以下不等式 (4):

[0206] $|d-a| \leq 0.75$ (4)。

[0207] 通过控制汉森溶解度参数的偶极相互作用项以便满足不等式 (4) 的关系,除定影

期间之外,可以将结晶材料D保持在调色剂内部而不迁移至调色剂表面。从贮存稳定性的观点,这是优选的。优选地, $|d-a| \leq 0.70$, 更优选地, $|d-a| \leq 0.35$, 甚至更优选地, $|d-a| \leq 0.30$, 并且特别优选地, $|d-a| \leq 0.25$ 。此外, $|d-a| \geq 0.05$ 是优选的, 并且 $|d-a| \geq 0.10$ 是更优选的。可以将数值范围任意组合。

[0208] 当结晶性材料E的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 e ($\text{MPa}^{1/2}$), 并且经表面处理的磁性体A的汉森溶解度参数的偶极相互作用项取作 a ($\text{MPa}^{1/2}$) 时, 满足以下不等式 (5):

[0209] $|e-a| \geq 1.50$ (5)。

[0210] 优选地, $|e-a| \geq 1.80$, 更优选地, $|e-a| \geq 2.00$ 。优选的是 $|e-a| \leq 2.10$ 。可以将数值范围任意组合。

[0211] 在用扫描电子显微镜观察的调色剂的截面中,

[0212] 当具有长径为500nm以上的结晶性材料D的域的调色剂的个数取作 $B1$, 并且不具有长径为500nm以上的结晶性材料D的域的调色剂的个数取作 $C1$ 时, 满足以下不等式 (6):

[0213] $B1/(B1+C1) \leq 0.20$ (6)。

[0214] 优选地, $B1/(B1+C1)$ 为0.15以下, 更优选地, 0.10以下。优选地, $B1/(B1+C1)$ 为0.00以上。可以将数值范围任意组合。

[0215] 通过将 $B1/(B1+C1)$ 设定为0.20以下, 与粘结剂树脂具有小的界面的结晶性材料D的域的数量减少, 并且有效的定影是可能的。结果, 低温定影性和光泽均匀性得到改善。可以通过改变结晶性材料D的种类或组合, 或者通过使用将结晶性材料D从结晶性材料D与粘结剂树脂相容的状态急速冷却并结晶的制造方法来制造调色剂颗粒来控制 $B1/(B1+C1)$ 。

[0216] 在用扫描电子显微镜观察的调色剂的截面中,

[0217] 在从调色剂颗粒的截面轮廓起朝向截面中的调色剂颗粒的重心的方向200nm以下的范围内, 经表面处理的磁性体A所占的面积比取作 $A1$ 时,

[0218] 面积比 $A1$ 优选为35%以上, 或者优选38%以上, 并且甚至更优选45%以上。此外, 面积比 $A1$ 优选为80%以下, 并且更优选75%以下。可以将数值范围任意组合。面积比 $A1$ 可以为, 例如35%至80%。

[0219] 当面积比 $A1$ 为35%以上时, 与屈服点对应的负荷容易调节至以上范围, 并且容易抑制调色剂本身的脆性断裂。同时, 当面积比 $A1$ 为80%以下时, 不容易损害低温定影性。当面积比在以上范围内时, 可以以高水平实现低温定影性和耐久性二者。

[0220] 可以通过改变磁性体的数量、调色剂制造时介质的种类、磁性体的种类、和表面处理剂的种类来控制面积比 $A1$ 。

[0221] 调色剂颗粒可以包括电荷控制剂。调色剂优选为负带电性的调色剂。

[0222] 作为用于负带电的电荷控制剂, 有机金属配位化合物和螯合化合物是有效的, 其实例包括单偶氮金属配位化合物; 乙酰丙酮金属配位化合物; 芳香族羟基羧酸或芳族二羧酸的金属配位化合物等。

[0223] 市售产品的具体实例包括Spilon Black TRH、T-77、T-95 (Hodogaya Chemical Industry Co., Ltd.) 和BONTRON® S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、和E-89 (Orient Chemical Industry Co., Ltd.)。

[0224] 电荷控制剂可以单独或以两种或更多种的组合使用。

[0225] 从带电量的观点,相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,电荷控制剂的量优选为0.1质量份至10.0质量份,并且更优选0.1质量份至5.0质量份。

[0226] 调色剂颗粒可以包括交联剂。相对于100.0质量份的粘结剂树脂或能够形成粘结剂树脂的聚合性单体,交联剂的优选的添加量为0.01质量份至5.00质量份。

[0227] 作为交联剂,可以主要使用具有两个或更多个可聚合的双键的化合物。具体地,可以使用例如,芳族二乙烯基化合物,例如二乙烯基苯、二乙烯基萘等;具有两个双键的羧酸酯,例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯等;二乙烯基化合物,例如二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫、二乙烯基砷等;具有三个或更多个乙烯基的化合物。这些可以单独或者以两种或更多种的混合物使用。

[0228] 调色剂的制造方法不局限于上述悬浮聚合法,并且可以使用干式制造法(例如,捏合粉碎法等)和湿式制造法(例如,乳液聚集法、溶液悬浮法等)的任一种。

[0229] 它们中,优选的是使用上述悬浮聚合法。具体地,例如,可以使用以下制造方法,但不限于该制造方法。

[0230] 在通过悬浮聚合法的调色剂颗粒制造中,可以使用聚合引发剂。聚合反应期间具有0.5小时至30小时的半衰期的聚合引发剂是优选的。此外,相对于100质量份的聚合性单体,聚合引发剂的添加量优选为0.5质量份至20质量份。在该情况下,可以获得最大分子量在5,000和50,000之间的聚合物,并且调色剂颗粒可以具有优选的强度和适当的熔融特性。

[0231] 聚合引发剂的具体的实例包括偶氮系或重氮系聚合引发剂,例如2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮二异丁腈等;和过氧化物系聚合引发剂,例如过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、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、过氧化月桂酰、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯等。

[0232] 它们中,过氧化新戊酸叔丁酯是优选的。

[0233] 将聚合性单体组合物分散在其中的水系介质可以包括分散稳定剂。作为分散稳定剂,可以使用已知的表面活性剂、有机分散剂和无机分散剂。它们中,无机分散剂是优选的,因为它们具有由于它们的空间位阻引起的分散稳定性,因此即使改变反应温度,也几乎不会失去稳定性,容易洗涤,并且调色剂几乎不会因此受到不利影响。

[0234] 这样的无机分散剂的实例包括多价金属磷酸盐,例如磷酸三钠、磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、羟基磷灰石等;碳酸盐,例如碳酸钙、碳酸镁等;无机盐,例如偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、氯化钙等;无机化合物,例如氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝等。

[0235] 相对于100质量份的聚合性单体,这些无机分散剂的使用量优选为0.2质量份至20质量份。此外,分散稳定剂可以单独或以两种或更多种的组合使用。此外,表面活性剂可以以0.001质量份至0.1质量份的量组合使用。当使用这些无机分散剂时,可以原样使用它们,但是为了获得更细的颗粒,可以在水系介质中生成并使用无机分散剂颗粒。

[0236] 例如,在磷酸三钙的情况下,可以在高速搅拌下将磷酸钠的水溶液和氯化钙的水溶液混合以生成水不溶性磷酸钙,并且可以获得更均匀和细的分散。此时,可以同时副生水

溶性氯化钠盐,但是优选的是水溶性盐存在于水系介质中,因为抑制聚合性单体在水中的溶解,并且不太可能通过乳液聚合产生超细调色剂。

[0237] 表面活性剂的实例包括十二烷基苯硫酸钠、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、硬脂酸钠、硬脂酸钾等。

[0238] 在将聚合性单体聚合的步骤中,通常将聚合温度设置为40℃以上,优选50℃至90℃。当在该温度范围内进行聚合时,通过相分离使待密封在内部的脱模剂析出,并且内包化变得更加完全。

[0239] 其后,进行从约50℃至90℃的反应温度冷却的冷却步骤以使聚合反应步骤终止。

[0240] 此处,通过使用下述方法,可以将用扫描电子显微镜观察的调色剂的截面中具有特定长径的结晶性材料D的域的存在状态容易地控制在上述范围内。

[0241] 例如,将聚合性单体聚合以获得树脂颗粒之后,将树脂颗粒分散在水系介质中的分散体的温度升高至超过结晶性材料D的熔点的温度。然而,当聚合温度超过熔点时,不需要该操作。

[0242] 升温之后,冷却步骤可以通过将分散体以3℃/min至200℃/min(优选3℃/min至150℃/min)的冷却速度冷却至室温左右来实施,以便提高结晶性材料D的结晶度。

[0243] 通过以特定的速度冷却,可以容易制造满足不等式(6)的调色剂。

[0244] 冷却步骤后,可以将分散体加热至约50℃,并进行热处理。

[0245] 热处理优选进行约1小时至24小时,更优选约2小时至10小时。

[0246] 完成聚合性单体的聚合后,通过已知的方法将获得的聚合物颗粒过滤、洗涤并干燥以获得调色剂颗粒。

[0247] 可以通过将下述外部添加剂与调色剂颗粒混合并使外部添加剂附着至调色剂颗粒的表面来获得调色剂。此外,可以将获得的调色剂颗粒直接用作调色剂。也可以在制造过程中引入分级步骤,以切割包括在调色剂颗粒中的粗粉和细粉。

[0248] 如果需要,可以将调色剂颗粒与用于改善调色剂的流动性和/或带电性能的外部添加剂混合以形成磁性调色剂。可以将诸如亨舍尔混合机的已知装置用于混合外部添加剂。

[0249] 外部添加剂的实例包括一次颗粒的数均粒径为4nm至80nm的无机细颗粒,并且更优选数均粒径为6nm至40nm的无机细颗粒。外部添加剂可以单独或以两种或更多种的组合使用。

[0250] 当将无机细颗粒进行疏水化处理时,可以进一步改善带电性能和环境稳定性。疏水化处理中使用的处理剂的实例包括有机硅清漆、各种改性的有机硅清漆、硅油、各种改性的硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂、其他有机硅化合物、有机钛化合物等。处理剂可以单独或以两种或更多种的组合使用。

[0251] 可以使用通过扫描电子显微镜(SEM)放大并拍摄的调色剂的图像来计算无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径。

[0252] 在通过悬浮聚合法制造调色剂颗粒的方法中,一般地,将通过适当地添加上述调色剂组合物并用诸如均质混合器、球磨机、超声波分散器等分散器均匀地溶解或分散而获得的聚合性单体优选分散在包括分散剂的水系介质中。

[0253] 此时,当使用诸如高速搅拌器或超声波分散器的高速分散器时,获得的调色剂颗

粒的粒径变得更锐利。添加聚合引发剂的时间可以与其他添加剂添加至聚合性单体时的相同,或者可以是分散在水系介质之前即刻。此外,可以在造粒后即刻并在开始聚合反应之前添加溶解在聚合性单体或溶剂中的聚合引发剂。

[0254] 造粒之后,可以使用常规的搅拌器进行维持颗粒状态并防止颗粒漂浮和沉降的程度的搅拌。

[0255] 无机细颗粒的实例包括二氧化硅细颗粒、氧化钛细颗粒、氧化铝细颗粒等。作为二氧化硅细颗粒,可以使用例如,被称为干式法二氧化硅或气相二氧化硅的、通过卤化硅的气相氧化生成的所谓干式二氧化硅,和从水玻璃等制造的所谓湿式二氧化硅二者。

[0256] 然而,在表面和二氧化硅细颗粒的内部具有较少硅烷醇基并且具有更少的诸如 Na_2O 和 SO_3^{2-} 的制造残渣的干式二氧化硅是更优选的。

[0257] 此外,在气相二氧化硅的情况下,在制造过程中,例如,也可以通过与卤化硅一起使用诸如氯化铝、氯化钛等其他金属卤化物获得二氧化硅和其他金属氧化物的复合细颗粒。也可以将复合细颗粒用作无机细颗粒。

[0258] 相对于100质量份的调色剂颗粒,无机细颗粒的量优选为0.1质量份至3.0质量份。无机细颗粒的量可以使用荧光X射线分析仪从由标准样品制作的校准曲线来定量。

[0259] 调色剂颗粒可以在不产生实质性不利影响的范围内进一步包括其他其他添加剂。

[0260] 其他添加剂的实例包括润滑剂粉末,例如氟树脂粉末、硬脂酸锌粉末、和聚偏二氟乙烯粉末;磨料,例如氧化铈粉末、碳化硅粉末、钛酸锶粉末等;抗结块剂;等。添加剂可以在将其表面进行疏水处理之后使用。

[0261] 调色剂的玻璃化转变温度(T_g)优选为45.0℃至65.0℃,并且更优选50.0℃至65.0℃。

[0262] 当玻璃化转变温度在以上范围内时,可以以高水平实现贮存稳定性和低温定影性二者。可以通过粘结剂树脂的组成、结晶性材料的种类、粘结剂树脂的分子量等来控制玻璃化转变温度。

[0263] 调色剂的重均粒径(D_4)优选为3.0 μm 至8.0 μm ,并且更优选5.0 μm 至7.7 μm 。

[0264] 通过将调色剂的重均粒径(D_4)设置在以上范围内,可以在改善调色剂的操作性的同时充分地满足点再现性。

[0265] 此外,磁性调色剂的重均粒径(D_4)与数均粒径(D_1)的比(D_4/D_1)优选为小于1.25。

[0266] 以下描述物理性能的测量方法。

[0267] <汉森溶解度参数的偶极相互作用项的测量方法>

[0268] 当获得调色剂的原材料时,首先,对于经表面处理的磁性体A,指定疏水处理剂的原料的分子结构,并且对于树脂B和树脂C,指定各个原材料的分子结构。用于指定分子结构的手段没有特别限制,但是例如可以使用诸如安全数据表(SDS)的技术。

[0269] 基于指定的分子结构,从计算机软件计算汉森溶解度参数的偶极相互作用项。计算机软件没有特别限制。例如,可以使用HSPiP(可以从<http://pirika.com/JP/HSP/index.html>获得)。

[0270] 当不能直接获得原材料,或将现有的调色剂用作样品时,通过使用诸如核磁共振设备(NMR)和气相色谱/质谱分析法(GC/MS)的分析仪器鉴定调色剂的构成材料和构成材料的分子结构来计算汉森溶解度参数的偶极相互作用项。

[0271] <调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)的测量方法>

[0272] 调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)计算如下。

[0273] 将基于细孔电阻法并装备有100- μm 口管的精密粒径分布测量设备“Coulter Counter Multisizer 3[®]”(由Beckman Coulter, Inc.制造)用作测量装置。将专用软件“Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51”(由Beckman Coulter, Inc.制造)用于设置测量条件和分析测量数据。用25,000个有效测量通道进行测量。

[0274] 通过将特级氯化钠溶解在离子交换水中至约1质量%的浓度而制备的溶液,例如,“ISOTON II”(由Beckman Coulter, Inc.制造)可以用作用于测量的电解水溶液。

[0275] 在测量和分析之前,将专用软件以如下方式设置。

[0276] 在专用软件的“改变标准测量方法(SOM)”屏幕中,将控制模式的总计数设定为50,000个颗粒,测量次数设定为1,并将使用“标准颗粒10.0 μm ”(由Beckman Coulter, Inc.制造)获得的值设定为Kd值。通过按下“阈值/噪音水平”自动设定阈值和噪音水平。进一步,将电流设定为1,600 μA ,增益设定为2,电解液设定为ISOTON II,并勾选“每次测量后”的“口管冲洗”。

[0277] 在专用软件的“脉冲至粒径的转换设定”屏幕中,元件间隔设定为对数粒径,粒径元件设定为256-粒径元件,并且粒径范围设定为2 μm 至60 μm 。

[0278] 在下文中描述具体的测量方法。

[0279] (1)将大约200mL的上述电解水溶液放置在Multisizer 3专用的250mL的圆底玻璃烧杯中,将烧杯放置在样品台中,并以每秒钟24转逆时针进行用搅拌棒的搅拌。通过专用软件的“口管冲洗”功能除去口管内的污物和气泡。

[0280] (2)将大约30mL的电解水溶液放置在玻璃制100mL的平底烧杯中。然后,向其中添加大约0.3mL的通过将“Contaminon N”(用于洗涤pH 7的精密测量仪器的中性洗涤剂的10质量%水溶液,由非离子表面活性剂,阴离子表面活性剂和有机助洗剂组成,由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)用离子交换水稀释约3倍质量而制备的稀释液作为分散剂。

[0281] (3)准备具有120W电力输出、其中两个振荡频率为50kHz的振荡器以180度相位偏移内置的超声分散器“Ultrasonic Dispersion System Tetora150”(由Nikkaki Bios Co., Ltd.制造)。将总计约3.3L的离子交换水放置在超声分散器的水槽中,并将约2mL的Contaminon N添加至水槽。

[0282] (4)将在上述(2)的烧杯设置在超声波分散器的烧杯固定孔中,并启动超声波分散器。然后,调节烧杯的高度位置以使烧杯中电解水溶液的液面的共振状态最大。

[0283] (5)在用超声波照射上述(4)的烧杯中的电解水溶液的状态下,将大约10mg的调色剂逐渐添加至电解水溶液并分散于其中。然后,超声波分散处理进一步继续60秒。在超声波分散处理中,将水槽中的水温适当地调节为10℃至40℃的温度。

[0284] (6)将分散有调色剂的上述(5)的电解水溶液通过使用移液管滴入设置在样品台上的上述(1)的圆底烧杯中,并将测量浓度调节为约5%。然后,进行测量,直到测量的颗粒数达到50,000个。

[0285] (7)用装置附属的专用软件分析测量数据,并计算重均粒径(D4)和数均粒径(D1)。当在专用软件中设置图表/体积%时,获得的“分析/体积统计值(算术平均)”屏幕上“平均

直径”为重均粒径(D4),并且当在专用软件中设置图表/个数%时,获得的”分析/个数统计值(算术平均)”屏幕上”平均直径”为数均粒径(D1)。

[0286] <最大吸热峰的峰值温度(熔点)的测量方法>

[0287] 通过使用差示扫描量热计(DSC)Q2000(由TA Instruments制造)在以下条件下测量诸如调色剂或树脂的样品的最大吸热峰的峰值温度。

[0288] 升温速度:10°C/min

[0289] 测量开始温度:20°C

[0290] 测量终止温度:180°C

[0291] 铟和锌的熔点用于设备检测单元的温度校正,并且将铟的熔化热用于热值的校正。

[0292] 具体地,精确称量5mg的样品并放置在铝盘中,并测量一次。将铝制的空盘用作参比。确定这时DSC曲线中的最大吸热峰的峰值温度。将该最大吸热峰的峰值温度取作熔点。

[0293] <玻璃化转变温度(Tg)的测量方法>

[0294] 诸如调色剂、树脂等的样品的玻璃化转变温度使用通过最大吸热峰的峰值温度的差示扫描量热法获得的温度升高时的可逆热流曲线确定,是与通过延长比热变化前后的基线获得的直线在纵轴方向上等距的直线,和在可逆热流曲线中玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线彼此相交的点处的温度(°C)。

[0295] <重均分子量(Mw)和峰值分子量(Mp)的测量方法>

[0296] 诸如树脂和其他材料的样品的峰值分子量(Mp)通过凝胶渗透色谱法(GPC)以以下方式测量。

[0297] (1) 测量样品的制备

[0298] 将样品和四氢呋喃(THF)以5.0mg/mL的浓度混合,使其在室温放置5小时至6小时,然后充分振荡,将THF和样品充分混合,直到样品不再聚结为止。使混合物进一步在室温下静置12小时以上。此时,将从样品与THF的混合开始至静置终止的时间设定为72小时以上,获得样品的四氢呋喃(THF)可溶物质。

[0299] 其后,通过耐溶剂性膜过滤器(孔径:0.45μm至0.50μm,Maishori Disk H-25-2[由Tosoh Corporation制造])将混合物过滤以获得样品溶液。

[0300] (2) 样品测量

[0301] 通过使用获得的样品溶液在以下条件下进行测量。

[0302] 装置:高速GPC装置LC-GPC 150C(由Waters Corp.制造)

[0303] 柱:Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806和807的7套(由Showa Denko K.K.制造)

[0304] 流动相:THF

[0305] 流速:1.0mL/min

[0306] 柱温度:40°C

[0307] 样品注入体积:100μL

[0308] 检测器:RI(折射率)检测器

[0309] 当测量样品的分子量时,从由几种单分散聚苯乙烯标准样品制作的校准曲线的对数值和计数之间的关系计算样品的分子量分布。

[0310] 用于制作校准曲线的标准聚苯乙烯样品由Pressure Chemical Co.或Toyo Soda Kogyo Co.,Ltd.制造,并且分子量为 6.0×10^2 、 2.1×10^3 、 4.0×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2.0×10^6 和 4.48×10^6 。

[0311] <通过纳米压痕法对用作屈服点的负荷的测量方法>

[0312] 将由Fisher Instrument Co.,Ltd.制造的PICODENTOR HM500用于通过纳米压痕法测量对应于屈服点的负荷。使用软件WIN-HCU。使用维氏硬度计压头(角度:130°)作为压头。

[0313] 测量包括将压头推入预定时间直到获得预定负荷的步骤(在下文中,称为“压痕步骤”)。在该测量中,通过改变设定时间和负荷来改变负荷施加速度。

[0314] 首先,将显微镜聚焦在连接至显示在软件上的显微镜的摄像机屏幕上。将用于进行以下描述的Z-轴对准的玻璃板(硬度: $3,600\text{N/mm}^2$)作用于聚焦的对象。此时,从放大倍率为5的物镜至放大倍率为20的物镜和放大倍率为50的物镜依次进行聚焦。其后,用放大倍率为50的物镜进行调节。

[0315] 接着,使用如上所述聚焦的玻璃板进行“接近参数设定”操作,并进行压头的Z-轴对准。其后,用亚克力板替代玻璃板,并进行“压头清洁”操作。“压头清洁”操作是用乙醇沾湿的棉棒清洁压头尖端以及使由软件指示的压头位置与硬件上的压头位置一致,即,压头的XY轴对准操作。

[0316] 其后,用附着有调色剂的载玻片替换亚克力板,并将显微镜聚焦在待测量的调色剂上。用于将调色剂附着至载玻片的方法如下:

[0317] 首先,将待测量的调色剂附着至棉棒的尖端,将过量的调色剂在瓶的边缘筛落。然后,在将棉棒轴压靠在载玻片的边缘的同时,将附着至棉棒的调色剂敲落在载玻片上获得调色剂单层。

[0318] 然后,将已经如上所述附着有调色剂单层的载玻片设定在显微镜上,用放大倍率为50的物镜将显微镜聚焦在调色剂上,在软件上将压头尖端设置成在调色剂颗粒的中心。待选择的调色剂限于长径和短径为约 $D4(\mu\text{m}) \pm 1.0\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0319] 通过在以下条件下实施压痕步骤来进行测量。

[0320] (压痕步骤1)

[0321] -最大压痕负荷=1.25mN

[0322] -压痕时间=300秒

[0323] 在以上条件下,可以设定 $0.42\mu\text{N/秒}$ 的压痕速度。

[0324] 在压痕步骤中,获得其中负荷(mN)绘制为纵坐标和位移(μm)绘制为横坐标的负荷-位移曲线。接着,使用电子数据表软件(Microsoft Excel),确定所获得的负荷-位移曲线的每个曲线的斜率,由此获得通过负荷-位移曲线对小负荷进行微分而获得的微分曲线。从所获得的微分曲线中,确定具有最大值的负荷,并获得对应于屈服点的负荷。将最初测量到正的负荷处的位移定义为位移的初始值。

[0325] 对调色剂的30个颗粒进行以上测量,并使用算术平均值。

[0326] 在测量中,对各个颗粒测量总是进行上述“压头清洁”操作(包括压头的XY轴对准)。

[0327] <调色剂的粉末动态粘弹性的测量方法>

[0328] 使用动态粘弹性测量装置DMA8000(由Perkin Elmer Corp.制造)进行测量。

[0329] 测量夹具:材料袋(P/N:N533-0322)

[0330] 将总计80mg的调色剂插入材料袋,将材料袋附接至单悬臂并通过用转矩扳手拧紧螺丝来固定。

[0331] 专用软件“DMA Control Software”(由Perkin Elmer Corp.制造)用于测量。测量条件如下。由该测量获得的储能弹性模量E'的曲线(将温度(°C)绘制为横坐标,将储能弹性模量E'(Pa)绘制为纵坐标),确定测量开始时(25°C)的储能弹性模量E'降低50%时的温度。

[0332] 炉:标准空气炉

[0333] 测量类型:温度扫描

[0334] DMA条件:单频率/失真(G)

[0335] 频率:1Hz

[0336] 应变:0.05mm

[0337] 测量开始温度:25°C

[0338] 结束温度:180°C

[0339] 升温速率:20°C/分钟

[0340] 变形模式:单悬臂(B)

[0341] 截面:长方体(R)

[0342] 试验片尺寸(长度):17.5mm

[0343] 试验片尺寸(宽度):7.5mm

[0344] 试验片尺寸(厚度):1.5mm

[0345] <面积比A1的测量方法>

[0346] 用透射电子显微镜(TEM)观察的调色剂的截面中磁性体的表面不均匀度的测量方法如下。

[0347] 首先,通过以下方法获得调色剂的TEM图像。

[0348] <调色剂的截面观察>

[0349] 用透射电子显微镜(TEM)的调色剂的截面观察如下进行。通过用钌染色观察调色剂的截面。例如,用钌将包含在调色剂中的结晶性树脂等比诸如粘结剂树脂的非晶树脂更多地染色,使得对比度变得清楚且有利于观察。由于钌原子的量取决于染色的强弱而不同,强染色的部分包括许多这些原子,不透过电子束,在观察的图像上变黑,弱染色的部分容易透过电子束且在观察的图像上变白。

[0350] 首先,使调色剂散布在盖玻片(Matsunami Glass Co.,Ltd.,角盖玻片,正方形No.1)上以形成单层,通过使用钨等离子镀膜仪(Osmium Plasma Coater)(filgen,Inc.,OPC80T)涂布Os膜(5nm)和萘膜(20nm)作为保护膜。

[0351] 接着,将PTFE管(ϕ 1.5mm \times ϕ 3mm \times 3mm)用光固化性树脂D800(JEOL,Ltd.)填充,以使得调色剂接触光固化性树脂D800的取向将盖玻片静置在管上。在此状态下在通过用光照射使树脂固化之后,移除盖玻片和管以形成其中调色剂嵌在最外表面上的圆柱型树脂。

[0352] 通过使用ULTRASONIC ULTRAMICROTOME(Leica Microsystems Inc.,UC7)以0.6mm/s的切割速度以距最外表面等于调色剂的半径(当重均粒径(D4)为8.0 μ m时为4.0 μ m)的距离切割圆柱型树脂,以打开调色剂的截面。接着,进行切割以获得250nm的膜厚度并制

备具有调色剂截面的薄片样品。通过以这样的方式切割,获得调色剂中心部分的截面。

[0353] 在500Pa气氛下在 RuO_4 气体中,使用真空电子染色设备(filgen, Inc., VSC4R1H,)将获得的薄片样片染色15分钟,使用TEM(JEOL, Ltd., JEM2800)进行TEM观察。

[0354] 获取TEM探针尺寸为1nm且图像尺寸为1,024像素 \times 1,024像素的图像。此外,将图像视场的探测器控制(Detector Control)面板的对比度(Contrast)调节为1425,亮度调节为3750,图像控制面板的对比度调节为0.0,亮度调节为0.5, γ 调节为1.00。

[0355] 接着,使用图像处理软件“ImageJ”(可从<https://imagej.nih.gov/ij/>获得)将获得的TEM图像二值化。其后,由截面的二值化图像获得圆当量直径(投影面积圆当量直径),并选择圆当量直径的值包含在调色剂的数均粒径(D1) (μm) 的 $\pm 5\%$ 范围内的截面。

[0356] 从对应颗粒的TEM图像,使用“ImageJ”遮盖除了测量所需的那些之外的区域,计算调色剂轮廓内部的未盖住区域的面积和未盖住区域中存在的磁性体的总面积。下文中将具体描述使用该方法获得面积比A1的方法。

[0357] 首先,将获得的调色剂截面的轮廓的TEM图像(下文中,称为图像1)二值化,以使调色剂颗粒的轮廓和内部是白色的并且其它的背景部分是黑色的(下文中,称为图像2)。

[0358] 接着,为了计算掩模的倍率,计算图像1中每单位像素数的长度。接着,从计算的值,计算多少像素符合从调色剂颗粒的轮廓起朝向调色剂颗粒的重心200nm的范围(下文中称为x1)。类似地,计算多少像素符合通过使用上述方法测量的调色剂颗粒直径(下文中称为x2)。然后,由以下计算掩模的倍率M:

[0359] $M = (x2 - x1) / x2$ 。

[0360] 接着,将图像2缩小至算出的倍率M(缩小的图像记为图像3)。在图像3中,以使调色剂颗粒的轮廓和内部是黑色的并且其他背景部分是透明的方式处理图像。

[0361] 接着,将图像2和图像3叠加。此时,使用作为“ImageJ”的功能的“图像计算器”将图像2和图像3叠加,并且创建其中从调色剂颗粒的轮廓起朝向调色剂颗粒的重心200nm的区域为白色并且其他部分为黑色的图像4。测量图像4中的白色区域的面积S1。

[0362] 接着,使用“图像计算器”将创建的图像4和图像1同样地叠加,以创建其中将除了从调色剂颗粒的轮廓起朝向调色剂颗粒的重心200nm范围之外的区域盖住的图像5。将图像5二值化,并且测量范围内由经表面处理的磁性体A占据的面积S2。

[0363] 最后,计算面积比a1作为S2/S1。

[0364] 在100个调色剂颗粒上进行以上操作,并将获得的100个面积比a1的算术平均值定义为面积比A1。

[0365] <B1/(B1+C1)的计算方法>

[0366] 通过上述用于观察调色剂的截面的方法进行观察,选择50个直径在数均粒径的 $\pm 2.0\mu\text{m}$ 内的调色剂并拍摄其图像以获得截面图像。

[0367] 与非结晶性树脂或磁性体相比,结晶性材料未用Ru染色,并且在截面图像中看起来是黑色至灰色。

[0368] 从获得截面图像的50个调色剂中,将具有500nm以上的域的调色剂的个数取作B1,不具有500nm以上的域的调色剂的个数取作C1,并且具有500nm以上的域的调色剂颗粒的存在率由B1/(B1+C1)确定。

[0369] <在经表面处理的磁性体A中源自硅烷化合物的碳量的测量方法>

[0370] 使用由HORIBA Co.制造的碳/硫分析仪(EMIA-320V)测量经表面处理的磁性体A的每单位重量的碳量。将通过该操作获得的碳的量定义为源自硅烷化合物的碳的量(单位:质量%)。在测量中,将用EMIA-320V测量时的样品负载量设置为0.20g,并将钨和锡的混合物用作助燃剂。

[0371] <结晶性材料E的量的测量方法>

[0372] 当结晶性材料E的原材料不可获得时,用以下方式进行分离操作。

[0373] 首先,将调色剂分散在对于调色剂是不良溶剂的乙醇中,并升温至超过结晶性材料E的熔点的温度。此时,根据需要施加压力。在该时间点,超过熔点的结晶性材料D和E已经熔融。其后,可以通过固-液分离从调色剂收集结晶性材料D和E的混合物。通过将各个分子量的该混合物分类,可以将结晶性材料E分离。

[0374] 从通过以上方法从调色剂分离的结晶性材料E的质量和原始调色剂的质量确定结晶性材料E的量。

[0375] 实施例

[0376] 在下文中,将参考实施例和比较例具体地描述本公开,但是本公开不限于此。在实施例和比较例中,除非另有说明,否则所有份和百分比均基于质量。

[0377] <树脂C1的制造例>

[0378] 将总计100份通过将除了偏苯三酸酐之外的原材料单体以下表1示出的负载量混合获得的混合物,和0.52份作为催化剂的二(2-乙基己酸)锡放置在装备有氮气导入线、脱水线和搅拌器的聚合罐中。

[0379] 接着,将聚合罐的内部设置为氮气气氛之后,在200℃加热的同时进行缩聚反应6小时。此外,升温至210℃之后,添加偏苯三酸酐,将聚合罐内的压力减小至40kPa,然后进一步进行缩合反应,以获得非结晶性聚酯树脂C1。表1示出获得的非结晶性聚酯树脂C1的Tg和汉森溶解度参数的偶极相互作用项c。

[0380] <树脂C2和C3的制造例>

[0381] 通过使用表1中示出的原材料单体的负载量,通过进行与树脂C1的制造相同的操作来制造非结晶性聚酯树脂C2和非结晶性聚酯树脂C3。表1示出获得的非结晶性聚酯树脂C2和非结晶性聚酯树脂C3的汉森溶解度参数的偶极相互作用项c和玻璃化转变温度(Tg)。

[0382] [表1]

树脂C	醇组分 (摩尔份)			酸组分 (摩尔份)		汉森偶极相互作用项c (MPa ^{1/2})	Tg (°C)
	BPA (2摩尔PO)	EG	异山梨醇	TPA	TMA		
树脂C1	60.0	36.0	5.0	86.0	4.0	6.00	77.0
树脂C2	55.0	40.0	0.0	120.0	5.0	6.60	82.0
树脂C3	70.0	30.0	0.0	120.0	5.0	6.30	85.0

[0384] 表1中的缩写如下。

[0385] BPA(2摩尔PO):双酚A环氧丙烷2摩尔加合物

[0386] EG:乙二醇

[0387] TPA:对苯二甲酸

[0388] TMA:偏苯三酸酐

[0389] <结晶性材料D1的制造例>

[0390] -癸二酸 100.0份

[0391] -1,9-壬二醇 100.0份

[0392] -二丁基氧化锡 0.1份

[0393] 将以上材料放置在加热干燥的二颈烧瓶中,将氮气引入容器以保持非活性气氛,并在搅拌的同时升高温度。其后,在180℃进行搅拌6小时。

[0394] 其后,在继续搅拌的同时,在减压下逐渐升温至230℃,并进一步保持2小时。当混合物变得粘稠时,将混合物空冷以使反应停止,由此获得结晶性材料D1。

[0395] 表2示出获得的结晶性材料D1的汉森溶解度参数的偶极相互作用项d和熔点。

[0396] <结晶性材料D2至D4>

[0397] 表2示出在本实施例和比较例中使用的结晶性材料D2至D4。

[0398] [表2]

结晶性材料D	材料名	汉森偶极相互作用项d (MPa ^{1/2})	熔点 (°C)
[0399] 结晶性材料D1	结晶性聚酯	2.10	66.0
结晶性材料D2	癸二酸二山嵛酯	1.70	74.0
结晶性材料D3	山嵛酸山嵛酯	1.10	74.0
结晶性材料D4	硬脂酸山嵛酯	1.30	68.0

[0400] <结晶性材料E>

[0401] 表3示出在本实施例和比较例中使用的结晶性材料E。

[0402] [表3]

结晶性材料E	材料名	汉森偶极相互作用项e (MPa ^{1/2})	熔点 (°C)
[0403] 结晶性材料E1	石蜡	0.00	75.0

[0404] <磁性氧化铁1的制造例>

[0405] 在硫酸亚铁水溶液混合相对于铁离子为1.0当量的苛性钠溶液(相对于Fe,以P计含有1质量%的六偏磷酸钠),以制备包括氢氧化亚铁的水溶液。在将水溶液的pH维持在9的同时,将空气吹入其中以80℃下进行氧化反应,以制备用于生成晶种的浆液。

[0406] 接着,将硫酸亚铁水溶液添加至浆液,以使相对于初始碱量(苛性钠的钠组分)的当量为1.0当量。将浆液维持在pH 8下,以在吹入空气的同时进行氧化反应,并在氧化反应结束时将pH值调节为6,随后洗涤并干燥,以获得为球形磁铁矿颗粒的形式并且一次颗粒的数均粒径为200nm的磁性氧化铁1。

[0407] <磁性氧化铁2的制造例>

[0408] 除了将磁性氧化铁1的制造例中氧化反应期间的液体温度从80℃改变为65℃之外,以与磁性氧化铁1的制造例相同的方式获得磁性氧化铁2。磁性氧化铁2为球形磁铁矿颗粒的形式,并且一次颗粒的数均粒径为300nm。

[0409] <磁性氧化铁3的制造例>

[0410] 除了将磁性氧化铁1的制造例中氧化反应期间的液体温度从80℃改变为74℃之

外,以与磁性氧化铁1的制造例相同的方式获得磁性氧化铁3。磁性氧化铁3为球形磁铁矿颗粒的形式,并且一次颗粒的数均粒径为260nm。

[0411] <硅烷化合物1的制造例>

[0412] 在搅拌的同时将总计30份正癸基三甲氧基硅烷逐滴添加至70份离子交换水。其后,将水溶液保持在5.5的pH和55℃的温度下,并使用分散叶片在0.46m/s的圆周速度下分散120min以进行水解。其后,将水溶液的pH调节至7.0,并将溶液冷却至10℃以停止水解反应。由此,获得包括正癸基三甲氧基硅烷的水解产物的水溶液(硅烷化合物1)。

[0413] <硅烷化合物2至4的制造例>

[0414] 除了将正癸基三甲氧基硅烷替换为表4中示出的原材料之外,以与硅烷化合物1的制造例中相同的方式获得硅烷化合物2至4。

[0415] [表4]

[0416]	硅烷化合物	原材料
	硅烷化合物1	正癸基三甲氧基硅烷
	硅烷化合物2	正辛基三甲氧基硅烷
	硅烷化合物3	正丁基三甲氧基硅烷
	硅烷化合物4	正十四烷三甲氧基硅烷

[0417] <经表面处理的磁性体A1的制造例>

[0418] 将总计100份磁性氧化铁1投入Simpson混磨机(型号MSG-0L,由SINTOKOGIO,LTD.制造)并粉碎30min。

[0419] 其后,将0.94份硅烷化合物1作为疏水化处理剂添加至设备内,操作设备1小时以获得经表面处理的磁性体A1。

[0420] 获得的经表面处理的磁性体A1具有球形颗粒形状,并且一次颗粒的数均粒径为200nm。

[0421] 表5示出获得的经表面处理的磁性体A1的汉森溶解度参数的偶极相互作用项a和物理性质。

[0422] <经表面处理的磁性体A2、A3、和A4的制造>

[0423] 在经表面处理的磁性体A1的制造方法中,如表5中所示适当地改变硅烷化合物的种类和量。由此,获得经表面处理的磁性体A2、A3、和A4。获得的经表面处理的磁性体A2、A3、和A4的颗粒形状全都为球形,并且一次颗粒的数均粒径分别为300nm、200nm、和200nm。

[0424] 表5示出获得的经表面处理的磁性体A2、A3、和A4的汉森溶解度参数的偶极相互作用项a和物理性质。

[0425] [表5]

[0426]

经表面处理的磁性体A	磁性氧化铁	处理剂	处理方法	处理剂的添加量 (份)	源自硅烷化合物的碳的量 (质量%)	汉森偶极相互作用项 a (MPa ^{1/2})
经表面处理的磁性体A1	磁性氧化铁1	硅烷化合物1	混磨机	0.94	0.4	1.80
经表面处理的磁性体A2	磁性氧化铁2	硅烷化合物1	混磨机	0.70	0.4	1.80
经表面处理的磁性体A3	磁性氧化铁1	硅烷化合物2	混磨机	1.50	0.4	2.04
经表面处理的磁性体A4	磁性氧化铁1	硅烷化合物4	混磨机	0.72	0.4	1.34

[0427] <经表面处理的磁性体A5的制造>

[0428] 将100份磁性氧化铁1放置在亨舍尔混合机(Nippon Coke Industry Co.,Ltd.)内,在以34.5m/s的转速将磁性氧化铁1分散的状态下在将硅烷化合物1(1.12份)喷雾的同时添加。接着,在相同的状态下分散10min之后,取出其上吸附有硅烷化合物1的磁性氧化铁1,并使磁性氧化铁1在160℃下静置2小时的同时将其干燥,并进行硅烷化合物1的缩聚反应。其后,使混合物通过开口为100 μ m的筛子以获得经表面处理的磁性体A5。

[0429] 获得的经表面处理的磁性体A5具有球形颗粒形状,并且一次颗粒的数均粒径为200nm。表6示出获得的经表面处理的磁性体A5的汉森溶解度参数的偶极相互作用项a和物理性质。

[0430] [表6]

[0431]

经表面处理的磁性体A	磁性氧化铁	处理剂	处理方法	处理剂的添加量 (份)	源自硅烷化合物的碳的量 (质量%)	汉森偶极相互作用项 a (MPa ^{1/2})
经表面处理的磁性体A5	磁性氧化铁1	硅烷化合物1	亨舍尔混合机	1.12	1.1	1.80

[0432] <经表面处理的磁性体A6的制造>

[0433] 将总计100份磁性氧化铁3和1.00份硅烷化合物3分散在水系介质中,充分搅拌,并通过湿式法进行疏水处理。通过常规方法将生成的疏水性磁性氧化铁洗涤、过滤并干燥。其后,获得通过开口为100 μ m的筛子的磁性体作为经表面处理的磁性体A6。获得的经表面处理的磁性体A6具有球形颗粒形状,并且一次颗粒的数均粒径为260nm。表7示出获得的经表面处理的磁性体A6的汉森溶解度参数的偶极相互作用项a和物理性质。

[0434] [表7]

[0435]

经表面处理的磁性体A	磁性氧化铁	处理剂	处理方法	处理剂的添加量 (份)	源自硅烷化合物的碳的量 (质量%)	汉森偶极相互作用项 a (MPa ^{1/2})
经表面处理的磁性体A6	磁性氧化铁3	硅烷化合物3	湿式	1.00	0.5	2.50

[0436] <调色剂颗粒1的制造>

[0437] 将总计450份0.1mol/L- Na_3PO_4 水溶液添加至720份离子交换水,随后加热至60℃的温度,然后添加67.7份1.0mol/L- CaCl_2 水溶液以获得包括分散稳定剂的水系介质。

	-苯乙烯	75.0份
	-丙烯酸正丁酯	25.0份
[0438]	-交联剂(1,6-己二醇二丙烯酸酯)	1.5份
	-树脂C1	5.0份
	-负带电控制剂T-77	1.0份

[0439] (由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)

[0440] -经表面处理的磁性体A1 65.0份

[0441] 使用磨碎机(Nippon Coke Industry Co.,Ltd.)将以上材料均匀地分散并混合。将该单体组合物加热至60℃的温度,并且将以下材料混合并溶解在其中以获得聚合性单体组合物。

[0442] -结晶性材料D1 10.0份

[0443] -结晶性材料E1 3.0份

[0444] (HNP-51:由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造)

[0445] -聚合引发剂 10.0份

[0446] (过氧化新戊酸叔丁酯(25%甲苯溶液))

[0447] 将聚合性单体组合物投入水系介质,并在60℃的温度下在N₂气氛中通过用T.K.均质混合器(Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)以10,000rpm的转速搅拌来造粒。其后,用桨式搅拌叶片搅拌混合物,在70℃的反应温度下进行聚合反应300min。

[0448] 反应结束之后,升温至98℃并进行蒸馏3小时以获得反应浆。其后,作为冷却步骤,将0℃的水投入悬浊液,并且以100℃/min的速度将悬浊液从100℃冷却至30℃,然后加热至50℃并保持6小时。

[0449] 然后在室温下将悬浊液自然冷却至25℃。此时的冷却速度为1℃/min。其后,将盐酸添加至悬浊液用于充分洗涤,由此使分散稳定剂溶解,随后过滤并干燥,以获得调色剂颗粒1。表8示出获得的调色剂颗粒1的配方。

[0450] [表8]

[0451]

调色剂颗粒	经表面处理的磁性体A		树脂B				树脂C		结晶性材料D		结晶性材料E		冷却至30°C的冷却速度(°C/min)
	种类	添加量(份)	苯乙烯的添加量(份)	丙烯酸正丁酯的添加量(份)	丙烯酸酯的添加量(份)	汉森偶极相互作用项b(MPa ^{1/2})	种类	添加量(份)	种类	添加量(份)	种类	添加量(份)	
1	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	100
2	A1	75.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	3
3	A1	90.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	3
4	A1	50.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	100
5	A2	40.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	100
6	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	5.0	3
7	A1	50.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	10.0	3
8	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D2	5.0	E1	3.0	3
9	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D3	5.0	E1	15.0	3
10	A3	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D4	10.0	E1	3.0	100
11	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	30.0	E1	3.0	3
12	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C2	5.0	D1	10.0	E1	5.0	3
13	A1	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C3	5.0	D1	10.0	E1	3.0	3
14	A3	65.0	67.0	22.0	11.0	2.9	C1	5.0	D1	35.0	E1	3.0	100
15	A3	65.0	65.0	22.0	13.0	3.3	C1	5.0	D1	35.0	E1	3.0	100
16	A4	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	10.0	E1	3.0	100
17	A1	40.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	35.0	E1	3.0	3
18	A1	90.0	80.0	20.0	0.0	1.1	C1	5.0	D1	3.0	E1	3.0	3
19	A5	65.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D4	10.0	E1	15.0	50
20	A6	50.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D4	10.0	E1	10.0	3
21	A1	50.0	75.0	25.0	0.0	1.2	C1	5.0	D1	30.0	E1	3.0	3

[0452] <调色剂颗粒2至21的制造>

[0453] 除了将调色剂颗粒1的制造中经表面处理的磁性体A的种类和量,构成树脂B、树脂C、结晶性材料D和结晶性材料E的单体的种类和量,和冷却步骤中的冷却速度改变如表8所示的之外,通过进行与调色剂颗粒1的制造中相同的操作来获得调色剂颗粒2至21。生产的调色剂颗粒的物理性质示出在上表8中。

[0454] <调色剂1的制造例>

[0455] 将总计0.3份一次颗粒的数均粒径为115nm的溶胶-凝胶二氧化硅细颗粒添加至100份调色剂颗粒1,并使用FM混合器(由Nippon Coke Industries,Ltd.制造)进行混合。其后,进一步添加0.9份通过将一次颗粒的数均粒径为12nm的二氧化硅细颗粒用六甲基二硅氮烷处理、然后用硅油处理而获得的并且处理后BET比表面积值为120m²/g的疏水性二氧化硅细颗粒,随后同样用FM混合器(由Nippon Coke Industries,Ltd.制造)混合,以获得调色剂1。

[0456] 获得的调色剂1的结果示出在下表9中。

[0457] [表9]

[0458]

调色剂	调色剂颗粒	*1	*2	面积比 A1 (%)	B1/ (B1+C1)	调色剂 Tg (°C)	调色剂 D4 (μm)	b<c	b<a<c	b-a	c-a	d-a	e-a
1	1	79	0.87	53	0.00	60.1	7.2	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
2	2	84	0.91	79	0.00	59.8	7.5	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
3	3	90	1.60	85	0.00	59.7	7.5	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
4	4	74	0.82	38	0.00	60.0	7.3	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
5	5	70	0.80	33	0.00	59.8	7.3	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
6	6	80	0.82	40	0.20	59.7	7.7	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
7	7	85	0.80	38	0.50	59.9	7.6	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
8	8	90	0.90	50	0.00	60.8	7.5	满足	满足	0.60	4.20	0.10	1.80
9	9	86	0.85	50	0.60	60.9	7.5	满足	满足	0.60	4.20	0.70	1.80
10	10	80	0.83	40	0.00	60.0	7.3	满足	满足	0.84	3.96	0.74	2.04
11	11	60	0.83	55	0.00	59.6	7.2	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
12	12	80	0.81	45	0.20	59.7	7.7	满足	满足	0.60	4.80	0.30	1.80
13	13	80	0.80	40	0.00	59.8	7.7	满足	满足	0.60	4.50	0.30	1.80
14	14	70	0.80	30	0.00	59.6	7.2	满足	不满足	0.86	3.96	0.06	2.04
15	15	71	0.80	27	0.00	59.5	7.2	满足	不满足	1.26	3.96	0.06	2.04
16	16	85	0.80	29	0.00	59.7	7.2	满足	满足	0.14	4.66	0.76	1.34
17	17	50	0.50	20	0.00	60.0	8.0	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80
18	18	110	1.60	50	0.00	70.0	7.9	满足	满足	0.70	4.20	0.30	1.80
19	19	75	0.42	30	0.60	60.1	8.0	满足	满足	0.60	4.20	0.50	1.80
20	20	71	0.60	32	0.50	60.0	8.0	满足	满足	1.30	3.50	1.20	2.50
21	21	55	0.80	34	1.00	58.9	8.3	满足	满足	0.60	4.20	0.30	1.80

[0459] *1: 当开始测量的贮能弹性模量E'降低50%时的温度(°C)

[0460] *2: 在屈服点的负荷(mN)

[0461] <调色剂2至21的制造例>

[0462] 除了在调色剂1的制造例中使用表9示出的调色剂颗粒之外,以与调色剂1的制造例中相同的方式获得调色剂2至21。表9示出了调色剂2至21的物理性质。

[0463] <图像形成设备>

[0464] 将单组分接触显影系统的LaserJet Pro M12(由Hewlett-Packard Co.制造)在改造为比原始处理速度更快的200mm/sec后使用。表10示出评价结果。各个评价中的评价方法和评价标准如下。

[0465] <贮存稳定性的评价>

[0466] 在贮存稳定性的试验中,在高温高湿环境(32.5°C,80%RH)下输出实心图像之后,将各个显影装置在恶劣环境(45.0°C,90%RH)下贮存30天。贮存之后,在高温高湿环境(32.5°C,80%RH)下输出实心图像,通过使用贮存前后的图像浓度差,根据以下标准进行评价。用麦克白(Macbeth)反射浓度计(由Macbeth Co.制造)测量实心图像的浓度。

[0467] A: 图像浓度差小于0.05

[0468] B: 图像浓度差为0.05以上且小于0.10

[0469] C: 图像浓度差为0.10以上且小于0.20

[0470] D: 图像浓度差为0.20以上

[0471] <后端污损(低温定影性)的评价>

[0472] 在常温高湿环境(25.0°C,80%RH)下评价低温定影性。

[0473] 作为评价图像,在佳能A4尺寸的Oce Red Label纸(基重80g/m²)上在调整为左右页边空白为5mm,上下页边空白为5mm的情况下绘制纵条带实心图像。作为以该方式将图像

设置为不放置在定影装置的热敏电阻部分中的调色剂上的结果,不进行温度控制,从而使评价条件变得更严苛。

[0474] 使用该图像,在170℃至200℃的定影温度范围内每5℃改变设定温度控制的同时,目视确认在各个定影温度下后端污损的存在与否。

[0475] 基于以下标准作出评价。

[0476] A:在170℃没有后端污损

[0477] B:在175℃没有后端污损

[0478] C:在180℃没有后端污损

[0479] D:在185℃以上发生后端污损

[0480] <在高温高湿环境下白后纸(Post-White Paper)上的起雾>

[0481] 在高温高湿环境(32.5℃,80%RH)下进行白后纸上起雾的评价。使用由Tokyo Denshoku Co.,Ltd.制造的REFLECTMETER MODEL TC-6DS进行起雾的测量。将绿色滤光片用作滤光片。

[0482] 通过使用上述图像形成设备打印1,500张和3,000张之后在中心粘贴有Post-it®的纸上输出白色图像,并从去除Post-it®的部分的纸上的反射率中减去除Post-it®以外的白色背景部分的反射率来计算“白后纸上的起雾”。

[0483] A:小于5.0%

[0484] B:5.0%以上且小于10.0%

[0485] C:10.0%以上且小于15.0%

[0486] D:15.0%以上

[0487] [表10]

[0488]

	调色剂	储存稳定性	后端污损	白后纸上的起雾	
				1500张	3000张
实施例1	1	A(0.03)	A(170)	A(2.4)	A(4.3)
实施例2	2	A(0.03)	A(170)	A(2.5)	A(4.4)
实施例3	3	A(0.01)	B(175)	A(2.5)	A(4.2)
实施例4	4	B(0.05)	A(170)	B(5.1)	B(8.9)
实施例5	5	B(0.07)	A(170)	B(6.5)	B(9.5)
实施例6	6	B(0.08)	B(175)	B(5.3)	B(9.0)
实施例7	7	B(0.07)	B(175)	B(6.7)	B(9.8)
实施例8	8	A(0.04)	C(180)	A(3.7)	A(4.8)
实施例9	9	C(0.18)	C(180)	A(3.9)	A(4.9)
实施例10	10	C(0.19)	B(175)	A(4.2)	A(4.6)
实施例11	11	C(0.15)	A(170)	C(12.8)	C(14.7)
实施例12	12	B(0.08)	B(175)	C(11.8)	C(14.1)
实施例13	13	B(0.09)	B(175)	C(12.7)	C(14.9)
实施例14	14	C(0.16)	A(170)	C(12.1)	C(14.0)
实施例15	15	C(0.16)	A(170)	C(12.8)	C(14.8)
实施例16	16	A(0.03)	B(175)	C(12.7)	C(14.6)
比较例1	17	D(0.35)	A(170)	D(20.1)	D(25.4)
比较例2	18	B(0.07)	D(200)	B(6.9)	B(9.9)
比较例3	19	D(0.28)	B(175)	D(25.1)	D(38.2)
比较例4	20	D(0.31)	B(175)	D(21.1)	D(28.2)
比较例5	21	D(0.35)	B(175)	D(25.4)	D(30.2)

[0489] 虽然已参考示例性实施方式描述了本发明,但应理解本发明不限于公开的示例性实施方式。所附权利要求的范围应符合最宽泛的解释以涵盖全部此类变更及等同的结构和功能。