



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104570633 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201410525148.7

(22)申请日 2014.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104570633 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

2013-212262 2013.10.09 JP

2014-127242 2014.06.20 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 阿部浩次 照井雄平 桂大侍
野中克之

(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)

(56)对比文件

EP 1003080 A1,2000.05.24,

US 5153089 A,1992.10.06,

CN 101004563 A,2007.07.25,

CN 102736455 A,2012.10.17,

审查员 陈琳

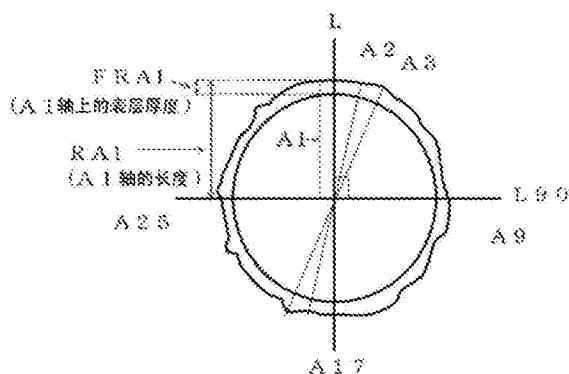
权利要求书1页 说明书54页 附图2页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

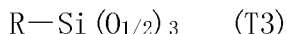
本发明为一种调色剂,其具有调色剂颗粒,所述调色剂颗粒具有含有有机硅聚合物的表层,前述有机硅聚合物具有特定的部分结构,前述调色剂颗粒的四氢呋喃不溶性物质的 ^{29}Si -NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、该部分结构的峰面积的比例[ST3]满足 $\text{ST3} \geq 0.40$ 的关系。



1. 一种调色剂,其特征在于,具有调色剂颗粒,所述调色剂颗粒具有含有有机硅聚合物的表层,

所述有机硅聚合物具有下述式 (T3) 所示的部分结构,

所述调色剂颗粒的四氢呋喃不溶性物质的²⁹Si-NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、下述式 (T3) 所示的部分结构的峰面积的比例ST3满足ST3≥0.40的关系,

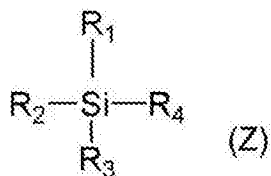


式 (T3) 中,R表示碳数1以上且6以下的烷基或苯基,

使用X射线光子能谱分析ESCA的测定中,调色剂颗粒的表层中的、相对于硅原子的浓度dSi、氧原子的浓度dO和碳原子的浓度dC的总和的硅原子的浓度dSi即dSi/[dSi+dO+dC]为2.5原子%以上。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其特征在于,所述调色剂颗粒的四氢呋喃不溶性物质的²⁹Si-NMR的测定中,相对于所述有机硅聚合物的总峰面积的、与硅键合的O_{1/2}的数量为2.0的结构的峰面积的比例SX2和所述ST3满足ST3/SX2≥1.00的关系。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其特征在于,所述有机硅聚合物为使具有下述式 (Z) 所示结构的有机硅化合物聚合而得到的有机硅聚合物,



式 (Z) 中,R₁表示碳数1以上且6以下的烷基或苯基,R₂、R₃及R₄各自独立地表示卤素原子、羟基、乙酰氧基、或烷氧基。

4. 根据权利要求3所述的调色剂,其特征在于,所述式 (Z) 中的R₁为甲基、乙基、丙基、或苯基。

5. 根据权利要求3所述的调色剂,其特征在于,所述R₁为碳数1以上且3以下的烷基。

6. 根据权利要求5所述的调色剂,其特征在于,所述烷基为甲基、乙基、或丙基。

7. 根据权利要求3所述的调色剂,其特征在于,所述式 (Z) 中的R₂、R₃及R₄各自独立地为烷氧基。

8. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其特征在于,所述调色剂颗粒通过在水系介质中形成聚合性单体组合物的颗粒并使所述聚合性单体聚合而制造,所述聚合性单体组合物含有:

用于形成所述有机硅聚合物的有机硅化合物、以及
聚合性单体。

9. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其特征在于,所述dSi/[dSi+dO+dC]为5.0原子%以上。

10. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其特征在于,所述dSi/[dSi+dO+dC]为10.0原子%以上。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及电子照相和静电印刷那样的图像形成方法中使用的用于显影静电图像(静电潜像)的调色剂。

背景技术

[0002] 近年来,随着计算机和多媒体的发展,自办公室至家庭的广泛领域中,需要输出高精度的全彩图像的装置。

[0003] 另外,大量进行复印或打印那样的办公室中的使用中,要求即使进行许多张的复印或打印也不会导致图像质量降低的高耐久性。另一方面,小型办公室、家庭中的使用中,从获得高图像质量的图像、且节省空间、节能、轻量化的观点出发,要求图像形成装置的小型化。为了应对上述要求,需要进一步提高环境稳定性、构件污染、低温定影性、显影耐久性、及保存稳定性之类的调色剂的性能。

[0004] 特别是全彩图像的情况下,叠加彩色调色剂而形成图像,各颜色的彩色调色剂若不能同样地被显影,则颜色重现性降低,产生颜色不均匀。作为调色剂的着色剂而使用的颜料、染料在调色剂颗粒的表面析出时,对显影性造成影响,有时产生颜色不均匀。

[0005] 进而,在全彩图像的形成中,定影时的定影性及混色性是重要的。例如,为了达成所需要的高速化,选择与低温定影性相应的粘结树脂,该粘结树脂对彩色调色剂的显影性及耐久性造成的影响也较大。

[0006] 进而,在温度和湿度不同的各种环境中,需要可以长期使用的输出高精度的全彩图像的装置。为了应对这种需要,需要解决由温度和湿度的使用环境的差异而产生的调色剂的带电量的变化、调色剂的表面性质的变化之类的问题。另外,需要解决对显影辊、带电辊、控制刮板及感光鼓那样的构件的污染之类的问题。因此,要求开发即使在各种环境下长期保存也具有稳定的带电性、不产生构件污染的稳定的显影耐久性的调色剂。

[0007] 作为由温度和湿度造成的调色剂的保存稳定性、带电量的变动的原因之一,可列举出:发生调色剂的脱模剂、树脂成分自调色剂颗粒的内部渗出至表面的现象(以下也称为“渗出(bleed)”),使调色剂的表面性质变化。

[0008] 作为解决这种问题的手段之一,有用树脂覆盖调色剂颗粒的表面的方法。

[0009] 日本特开2006-146056号公报中,作为高温保存性及图像输出时的常温常湿环境下、高温高湿环境下的打印耐久性优异的调色剂,公开了在表面上牢固地固着有无机微粒的调色剂。

[0010] 然而,即使将无机微粒牢固地固着于调色剂颗粒,也会发生脱模剂、树脂成分自无机微粒彼此的间隙渗出、耐久劣化引起的无机微粒游离,因此对于严酷环境下的耐久性及构件污染需要进一步改善。

[0011] 另外,日本特开平03-089361号公报中,为了获得着色剂、极性物质不在调色剂颗粒的表面露出、具有窄的带电量分布、带电量的湿度依赖性少的调色剂,公开了在反应体系中添加硅烷偶联剂为特征的聚合调色剂的制造方法。

[0012] 然而,这种方法中,硅烷化合物向调色剂颗粒表面的析出量、硅烷化合物的水解及缩聚不充分,对于环境稳定性及显影耐久性需要进一步改善。

[0013] 进而,日本特开平09-179341号公报中,作为进行调色剂的带电量控制、不依赖于温度、湿度的环境地形成优质的输出图像的方法,公开了使用包含以连续的薄膜的形态施于表面部的硅化合物的聚合调色剂的方法。

[0014] 然而,有机官能团的极性大,硅烷化合物向调色剂颗粒表面的析出量、硅烷化合物的水解及缩聚不充分,交联度弱,对于高温高湿下的带电性的变化所导致的图像浓度变化、耐久劣化所导致的构件污染需要进一步改善。

[0015] 进而,日本特开2001-75304号公报中,作为改善流动性、流动化剂的游离、低温定影性、结块性的调色剂,公开了具有通过包含硅化合物的颗粒状块彼此被固着而形成的覆盖层的聚合调色剂。

[0016] 然而,对于由于脱模剂、树脂成分自包含硅化合物的颗粒状块的间隙渗出的渗出现象的发生、硅烷化合物向调色剂颗粒表面的析出量、硅烷化合物的水解及缩聚不充分而发生的高温高湿下的带电性的变化所导致的图像浓度变化、由调色剂熔接导致的构件污染的发生、保存稳定性,需要进一步改善。

发明内容

[0017] 本发明的目的在于提供显影耐久性、保存稳定性、环境稳定性、耐构件污染及低温定影性优异的调色剂。

[0018] 本发明涉及一种调色剂,其特征在于,具有调色剂颗粒,所述调色剂颗粒具有含有有机硅聚合物的表层,前述有机硅聚合物具有下述式(T3)所示的部分结构,

[0019] 前述调色剂颗粒的四氢呋喃(THF)不溶性物质的²⁹Si-NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、下述式(T3)所示的部分结构的峰面积的比例[ST3]满足 $ST3 \geq 0.40$ 的关系。

[0020] [化学式1]

[0021] $R-Si(O_{1/2})_3$ (T3)

[0022] (式(T3)中,R表示碳数为1以上且6以下的烷基或苯基。)

[0023] 根据本发明,能够提供显影耐久性、保存稳定性、环境稳定性、耐构件污染及低温定影性优异的调色剂。

附图说明

[0024] 图1为TEM观察所得到的调色剂颗粒截面的说明图。

[0025] 图2为本发明的调色剂颗粒的²⁹Si-NMR的测定图。

[0026] 图3为示出本发明的调色剂的DSC测定所得到的可逆热流曲线的图。

[0027] 图4为示出本发明中使用的图像形成装置的一个例子的结构示意图。

具体实施方式

[0028] 以下,详细说明本发明,但并不限定于这些说明。

[0029] 本发明的调色剂的特征在于,其具有调色剂颗粒,所述调色剂颗粒具有含有有机

硅聚合物的表层,前述有机硅聚合物具有下述式(T3)所示的部分结构,

[0030] 前述调色剂颗粒的四氢呋喃(THF)不溶性物质的 ^{29}Si -NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、下述式(T3)所示的部分结构的峰面积的比例[ST3]满足 $\text{ST3} \geq 0.40$ 的关系。

[0031] [化学式2]

[0032] $\text{R-Si}(\text{O}_{1/2})_3$ (T3)

[0033] (式(T3)中,R表示碳数为1以上且6以下的烷基或苯基。)

[0034] 本发明中,通过一种调色剂,其具有调色剂颗粒,所述调色剂颗粒具有含有有机硅聚合物的表层,前述有机硅聚合物具有下述式(T3)所示的部分结构,从而能够提高有机结构所带来的疏水性,能够得到环境稳定性优异的调色剂。

[0035] 通过调色剂颗粒的THF不溶性物质的 ^{29}Si -NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、上述式(T3)所示的部分结构(以下也称为T3结构)的峰面积的比例[ST3]满足 $\text{ST3} \geq 0.40$ 的关系,从而能够降低调色剂颗粒的表面的表面自由能,因此对环境稳定性及耐构件污染具有优异的效果。

[0036] 另外,由于有机硅聚合物的T3结构所带来的耐久性、和上述式(T3)中的R的疏水性及带电性,所以在比表层更内部存在的、容易渗出的低分子量($M_w 1000$ 以下)树脂、及低 T_g (40°C 以下)树脂、以及根据情况的脱模剂的渗出受到抑制。其结果,能够获得调色剂的搅拌性良好,保存稳定性、以及打印率为30%以上的高打印率图像输出耐久时的环境稳定性及显影耐久性优异的调色剂。

[0037] 关于ST3,优选满足 $1.00 \geq \text{ST3} \geq 0.40$ 的关系,更优选满足 $0.80 \geq \text{ST3} \geq 0.50$ 的关系。从带电性、耐久性的观点出发,ST3优选为1.00以下、更优选为0.90以下、进一步优选为0.80以下。

[0038] ST3可以利用有机硅聚合物形成中使用的有机硅化合物的种类和量、以及有机硅聚合物形成时的水解、加聚和缩聚的反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。

[0039] 本发明中,调色剂颗粒的四氢呋喃(THF)不溶性物质的 ^{29}Si -NMR的测定中,相对于有机硅聚合物的总峰面积的、与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为2.0的结构(以下也称为X2结构)的峰面积的比例[SX2]与上述ST3优选满足 $\text{ST3}/\text{SX2} \geq 1.00$ 的关系。

[0040] 通过上述ST3与SX2相比为同等或其以上,从而硅氧烷结构的交联结构所带来的耐久性与带电性的平衡变得良好。因此,环境稳定性、保存稳定性、显影耐久性更加优异,在各种环境下起雾、图像浓度稳定性均优异。更优选满足 $\text{ST3}/\text{SX2} \geq 1.50$ 的关系,进一步优选满足 $\text{ST3}/\text{SX2} \geq 2.00$ 的关系。

[0041] $\text{ST3}/\text{SX2}$ 的值可以利用有机硅聚合物形成中使用的有机硅化合物的种类和量、以及有机硅聚合物形成时的水解、加聚和缩聚的反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。

[0042] 上述式(T3)所示的部分结构中,R是碳数为1以上且6以下的烷基或苯基。R的疏水性大时,在各种环境下存在带电量变动增大的倾向。特别优选环境稳定性优异的、碳数为1以上5以下的烷基。

[0043] 本发明中,上述R是碳数为1以上且3以下的烷基对于带电性及起雾防止的进一步提高而言是更优选的方式。带电性良好时,转印性好,转印残余调色剂少,因此鼓、带电构件及转印构件的污染良好。

[0044] 作为碳数为1以上且3以下的烃基,可以优选地例示出甲基、乙基、或丙基。从环境稳定性和保存稳定性的观点出发,R进一步优选为甲基。

[0045] 作为本发明中使用的有机硅聚合物的代表性的制造例,可列举出被称为溶胶凝胶法的方法。

[0046] 溶胶凝胶法为使用金属醇盐 $M(OR)_n$ (M:金属、O:氧、R:烃、n:金属的氧化数)作为起始原料,在溶剂中进行水解及缩聚,经过溶胶状态,进行凝胶化的方法,用于合成玻璃、陶瓷、有机-无机杂合物、纳米复合物的方法。使用该制造方法时,能够自液相在低温下制作表层、纤维、块体、微粒等各种形状的功能性材料。

[0047] 在调色剂颗粒的表层存在的有机硅聚合物具体而言优选通过以烷氧基硅烷为代表的硅化合物的水解及缩聚而生成。

[0048] 通过在调色剂颗粒上均匀地设置含有该有机硅聚合物的表层,从而即使像现有的调色剂那样不进行无机微粒的固着、附着,也能够得到环境稳定性提高、且长期使用时的调色剂的性能降低不易发生、保存稳定性优异的调色剂。

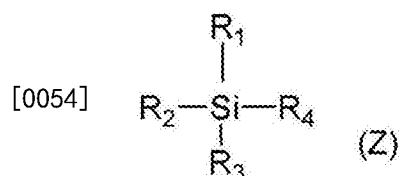
[0049] 进而,溶胶凝胶法由于自溶液出发、将其溶液凝胶化而形成材料,因此能够制作各种微细结构及形状。特别是在水系介质中制造调色剂颗粒时,由于有机硅化合物的硅烷醇基那样的亲水基所带来的亲水性而变得易于在调色剂颗粒的表面析出。

[0050] 然而,有机硅化合物的疏水性大时(例如为有机硅化合物的烃基的碳数超过6的烃基的情况下),具有在调色剂颗粒的表面上容易形成调色剂颗粒的重均粒径(μm)的1/10以下的聚集体的倾向。另一方面,有机硅化合物的烃基的碳数为0时,疏水性变弱,因此调色剂的带电稳定性恶化。上述微细结构及形状可以利用反应温度、反应时间、反应溶剂、pH、有机金属化合物的种类及量等来调整。

[0051] 本发明中,调色剂颗粒具有含有有机硅聚合物的表层,所述有机硅聚合物具有上述式(T3)所示的部分结构。

[0052] 前述有机硅聚合物优选为使具有下述式(Z)所示结构的有机硅化合物聚合而得到的有机硅聚合物。

[0053] [化学式3]



[0055] (式(Z)中, R_1 表示碳数1以上且6以下的烷基或苯基, R_2 、 R_3 及 R_4 各自独立地表示卤素原子、羟基、乙酰氧基、或烷氧基。)

[0056] 利用 R_1 的烷基或苯基而能够提高疏水性,能够得到环境稳定性优异的调色剂颗粒。作为 R_1 ,优选为碳数1以上且6以下的烷基或苯基。 R_1 的疏水性大时,在各种环境下表现出带电量变动增大的倾向,因此鉴于环境稳定性, R_1 更优选为碳数1以上且3以下的烷基。

[0057] 作为碳数为1以上且3以下的烷基,可以优选地例示出甲基、乙基、或丙基。另外,作为 R_1 ,也可以优选地例示出苯基。此时,带电性及起雾防止变得良好。从环境稳定性和保存稳定性的观点出发, R_1 进一步优选为甲基。

[0058] R_2 、 R_3 及 R_4 各自独立地为卤素原子、羟基、乙酰氧基、或烷氧基(以下也称为反应基

团)。这些反应基团发生水解、加聚及缩聚而形成交联结构,能够得到耐构件污染及显影耐久性优异的调色剂。从水解性在室温下稳定、调色剂颗粒向表面的析出性和覆盖性的观点出发,优选为烷氧基,进一步优选为甲氧基、乙氧基。另外, R_2 、 R_3 及 R_4 的水解、加聚及缩聚可以利用反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。

[0059] 为了获得本发明中使用的有机硅聚合物,将上述示出的式(Z)中不包括 R_1 在一分子中具有3个反应基团(R_2 、 R_3 及 R_4)的有机硅化合物(以下也称为三官能性硅烷)使用1种或组合使用多种是较好的。

[0060] 另外,本发明中,有机硅聚合物的含量在调色剂颗粒中优选为0.50质量%以上且50.00质量%以下、更优选为0.75质量%以上且40.00质量%以下。

[0061] 作为上述式(Z),可列举出以下的物质。

[0062] 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、甲基二乙氧基羟基硅烷那样的三官能性的甲基硅烷。

[0063] 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、己基三羟基硅烷那样的三官能性的硅烷。

[0064] 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、苯基三羟基硅烷那样的三官能性的苯基硅烷。

[0065] 本发明中使用的有机硅聚合物中,式(T3)所示的T单元结构在有机硅聚合物中优选为50摩尔%以上、更优选为60摩尔%以上。通过将式(T3)所示的T单元结构的含量设为50摩尔%以上,能够进一步提高调色剂的环境稳定性。

[0066] 另外,本发明中,也可以以不损害本发明的效果的水平使用与具有式(T3)所示的T单元结构的有机硅化合物一起组合使用一分子中具有4个反应基团的有机硅化合物(四官能性硅烷)、一分子中具有2个反应基团的有机硅化合物(二官能性硅烷)或具有1个反应基团的有机硅化合物(一官能性硅烷)而得到的有机硅聚合物。作为可以组合使用的有机硅化合物,可列举出如下的物质。

[0067] 二甲基二乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、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、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙

氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、六甲基二硅烷、四异氰酸酯硅烷、甲基三异氰酸酯硅烷；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、乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲氧基二氯硅烷、乙烯基乙氧基二氯硅烷、乙烯基二甲氧基氯硅烷、乙烯基甲氧基乙氧基氯硅烷、乙烯基二乙氧基氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基甲氧基硅烷、乙烯基二乙氧基乙氧基硅烷、乙烯基乙氧基二甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基乙氧基二乙氧基硅烷、乙烯基三羟基硅烷、乙烯基甲氧基二羟基硅烷、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、乙烯基二乙氧基羟基硅烷那样的三官能性的乙烯基硅烷。

[0068] 烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三羟基硅烷那样的三官能性的烯丙基硅烷。

[0069] 叔丁基二甲基氯硅烷、叔丁基二甲基甲氧基硅烷、叔丁基二甲基乙氧基硅烷、叔丁基二苯基氯硅烷、叔丁基二苯基甲氧基硅烷、叔丁基二苯基乙氧基硅烷、氯(癸基)二甲基硅烷、甲氧基(癸基)二甲基硅烷、乙氧基(癸基)二甲基硅烷、氯二甲基苯基硅烷、甲氧基二甲基苯基硅烷、乙氧基二甲基苯基硅烷、氯三甲基硅烷、甲氧基三甲基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、三苯基氯硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、氯甲基(二氯)甲基硅烷、氯甲基(二甲氧基)甲基硅烷、氯甲基(二乙氧基)甲基硅烷、二叔丁基二氯硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二乙氧基硅烷、二丁基二氯硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二丁基二乙氧基硅烷、二氯癸基甲基硅烷、二甲氧基癸基甲基硅烷、二乙氧基癸基甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二氯(甲基)正辛基硅烷、二甲氧基(甲基)正辛基硅烷、二乙氧基(甲基)正辛基硅烷。

[0070] 已知通常在溶胶凝胶反应中,根据反应介质的酸度,所生成的硅氧烷键的键合状态不同。具体而言,反应介质为酸性时,氢离子与1个反应基团(例如,烷氧基(-OR基))的氧亲电加成。接着,水分子中的氧原子与硅原子配位,通过取代反应而形成氢化甲硅烷基。水充分存在时,1个 H^+ 攻击1个反应基团(例如,烷氧基(-OR基))的氧,因此反应介质中的 H^+ 的含有率少时,生成羟基的取代反应变慢。因此,在硅原子上带有的反应基团全部水解之前发生缩聚反应,比较容易生成一维的线形高分子、二维的高分子。

[0071] 另一方面,反应介质为碱性时,氢氧根离子与硅加成,经由5配位中间体。因此全部的反应基团(例如,烷氧基(-OR基))变得容易离去,容易被硅烷醇基取代。特别是使用在同一硅原子上具有3个以上反应基团的硅化合物时,水解及缩聚三维地发生,形成三维的交联结合多的有机硅聚合物。另外,反应也在短时间内结束。

[0072] 因此,为了形成有机硅聚合物,优选在反应介质为碱性的状态下进行溶胶凝胶反应,在水系介质中制造时,具体而言,优选为pH8.0以上。由此,能够形成强度更高、耐久性优异的有机硅聚合物。另外,溶胶凝胶反应优选以反应温度90℃以上、且反应时间5小时以上进行。

[0073] 通过上述反应温度及反应时间进行该溶胶凝胶反应,从而能够抑制由调色剂颗粒的表面的溶胶、凝胶的状态的硅烷化合物彼此键合而成的聚集颗粒的形成。

[0074] 进而,也可以以不损害本发明的效果的水平与上述有机硅化合物一起使用有机钛

化合物、有机铝化合物。

[0075] 作为有机钛化合物,可列举出以下的物质。

[0076] 甲醇钛、乙醇钛、正丙醇钛、四异丙醇钛、四正丁醇钛、异丁醇钛、丁醇钛二聚体、四-2-乙基己醇钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、四乙酰丙酮钛、二-2-乙基己氧基双(2-乙基-3-羟基己醇)钛、二异丙氧基双(乙基乙酰乙酸)钛、四(2-乙基己氧基)钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、乳酸钛、甲基丙烯酸酯异丙醇钛、三异丙氧基钛酸酯、甲氧基丙醇钛、硬脂醇钛。

[0077] 作为有机铝化合物,可列举出以下的物质。

[0078] 正丁醇铝(III)、仲丁醇铝(III)、仲丁醇铝(III)双(乙酰乙酸乙酯)、叔丁醇铝(III)、二仲丁醇铝(III)乙酰乙酸乙酯、二异丙醇铝(III)乙酰乙酸乙酯、乙醇铝(III)、乙氧基乙氧基乙醇铝(III)、六氟戊二酮铝、3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮(pyronate)合铝(III)、异丙醇铝(III)、9-十八碳烯基乙酰乙酸酯二异丙醇铝、2,4-戊二酮铝(III)、苯酚铝、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮铝(III)。

[0079] 需要说明的是,这些化合物可以单独使用,也可以使用多种。通过将它们适当组合、或改变添加量,从而可以调节带电量。

[0080] 关于本发明的调色剂,调色剂颗粒的表层(表面层、最表层)的使用X射线光电子能谱分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)的测定中,调色剂颗粒的表层中的、相对于硅原子的浓度 d_{Si} 和氧原子的浓度 d_O 和碳原子的浓度 d_C 的总和($d_{Si}+d_O+d_C$)的硅原子的浓度 d_{Si} ($d_{Si}/[d_{Si}+d_O+d_C]$)优选为2.5原子%以上、更优选为5.0原子%以上、进一步优选为10.0原子%以上。

[0081] 上述ESCA进行自调色剂颗粒的表面至调色剂颗粒的中心(长轴的中点)的几nm的厚度中存在的表层的元素分析。通过该调色剂颗粒的表层中的硅原子的浓度($d_{Si}/[d_{Si}+d_O+d_C]$)为2.5原子%以上,从而能够减小表层的表面自由能。通过将前述硅原子的浓度调整至2.5原子%以上,从而流动性进一步提高,能够进一步抑制构件污染、起雾的产生。

[0082] 另一方面,前述调色剂颗粒的表层中的硅原子的浓度($d_{Si}/[d_{Si}+d_O+d_C]$)从带电性的观点出发优选为33.3原子%以下。更优选为28.6原子%以下。

[0083] 前述调色剂颗粒的表层中的硅原子的浓度可以利用上述式(T3)中的R的结构、有机硅聚合物形成时的调色剂颗粒的制造方法、反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。另外,也可以利用有机硅聚合物的含量来控制。需要说明的是,本发明中,调色剂颗粒的表层是指,自调色剂颗粒的表面向调色剂颗粒中心(长轴的中点)的0.0nm以上且10.0nm以下的厚度中存在的层。

[0084] 关于本发明的调色剂,在调色剂颗粒的表层的使用X射线光电子能谱分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)的测定中,硅原子的浓度 d_{Si} (原子%)与碳原子的浓度 d_C (原子%)的比 $[d_{Si}/d_C]$ 优选为0.15以上且5.00以下。通过将 $[d_{Si}/d_C]$ 设为上述范围,从而能够减小表面自由能,对保存稳定性及耐构件污染具有效果。为了使保存稳定性及耐构件污染更良好, $[d_{Si}/d_C]$ 更优选为0.20以上且4.00以下、进一步优选为0.30以上。

[0085] 另外,硅原子的浓度 d_{Si} (原子%)与碳原子的浓度 d_C (原子%)的比 $[d_{Si}/d_C]$ 低于0.15时,调色剂颗粒的表层的碳量相对变多,表面自由能变大,因此颗粒彼此的聚集、与构

件的亲和性变强,存在构件污染恶化的倾向。另一方面,[dSi/dC]超过5.00时,起因于碳原子的疏水性变得过少,存在环境稳定性变差的倾向。需要说明的是,[dSi/dC]可以利用上述式(T3)中的R的结构、有机硅聚合物形成时的调色剂颗粒的制造方法、反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。

[0086] 本发明中,调色剂颗粒的使用透射电子显微镜(TEM)的截面观察中,将调色剂颗粒截面的长轴L与通过长轴L的中心且垂直的轴L90的交点作为中心,将调色剂颗粒截面均等地分割为16份,自前述中心朝向调色剂颗粒的表面的分割轴分别设为An($n=1\sim 32$)时,前述分割轴上的32个位置的调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度Dav.优选为5.0nm以上且150.0nm以下。本发明中,含有有机硅聚合物的表层与调色剂颗粒表层以外的部分(所谓芯部分)优选无间隙地接触。换言之,优选不是像日本特开2001-75304号公报中公开那样的颗粒状块的覆盖层。由此,调色剂颗粒的比表层更内部的树脂成分、脱模剂等等的渗出的发生受到抑制,能够得到保存稳定性、环境稳定性及显影耐久性优异的调色剂。

[0087] 从保存稳定性的观点出发,调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度Dav.更优选为7.5nm以上且125.0nm以下、进一步优选为10.0nm以上且100.0nm以下。调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度Dav.低于5.0nm时,调色剂颗粒中的树脂成分、脱模剂等等的渗出容易发生。因此,调色剂颗粒的表面性质变化,存在环境稳定性、显影耐久性变差的倾向。调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度Dav.超过150.0nm时,存在低温定影性变差的倾向。

[0088] 前述调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度Dav.可以利用有机硅聚合物形成时的调色剂颗粒的制造方法、上述式(T3)中的烃基的碳数、亲水性基团的数量、有机硅聚合物形成时的加聚及缩聚的反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。另外,也可以利用有机硅聚合物的含量来控制。

[0089] 本发明中,调色剂颗粒的使用透射电子显微镜(TEM)的截面观察中,将调色剂颗粒截面的长轴L与通过长轴L的中心且垂直的轴L90的交点作为中心,将调色剂颗粒截面均等地分割为16份,将自前述中心朝向调色剂颗粒的表面的分割轴分别设为An($n=1\sim 32$)时,存在32条的各分割轴上的调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的厚度为5.0nm以下的分割轴的数量比率(以下,也称为含有有机硅聚合物的表层的厚度5.0nm以下的比率)优选为20.0%以下、更优选为10.0%以下、进一步优选为5.0%以下(参见图1)。

[0090] 含有有机硅聚合物的表层的厚度5.0nm以下的比率为上述范围内时,能够减少调色剂颗粒的比含有有机硅聚合物的表层更内部的树脂成分、脱模剂等等的渗出的发生,因此环境稳定性、保存稳定性、显影耐久性良好。另外,通过含有有机硅聚合物的表层的厚度5.0nm以下的比率为20.0%以下,能够得到在各种环境下起雾、图像浓度稳定性均优异的调色剂。

[0091] 前述含有有机硅聚合物的表层的厚度5.0nm以下的比率可以利用有机硅聚合物形成时的调色剂颗粒的制造方法、上述式(T3)中的烃基的碳数、亲水性基团的数量、有机硅聚合物形成时的加聚及缩聚的反应温度、反应时间、反应溶剂及pH来控制。另外,也可以利用有机硅聚合物的含量来控制。

[0092] 接着,对调色剂颗粒的制造方法进行说明。

[0093] 以下,对于使调色剂颗粒的表层中含有有机硅聚合物的具体的方式进行说明,但

本发明不限于这些此。

[0094] 作为第一制法,可列举出:在水系介质中形成聚合性单体组合物的颗粒,使聚合性单体聚合,从而获得调色剂颗粒的方式(以下也称为悬浮聚合法),所述聚合性单体组合物含有用于形成有机硅聚合物的有机硅化合物、及用于形成粘结树脂的聚合性单体。

[0095] 作为第二制法,可列举出:首先获得调色剂颗粒母体后,将调色剂颗粒母体投入到水系介质中,在水系介质中在调色剂颗粒母体上形成有机硅聚合物的表层的方式。调色剂颗粒母体可以通过将粘结树脂熔融混炼并粉碎而得到,也可以通过使粘结树脂颗粒在水系介质中聚集并缔合而得到,此外还可以如下得到:将粘结树脂溶解于有机溶剂而制造有机相分散液,使该有机相分散液在水系介质中悬浮,形成颗粒(造粒),使其聚合,然后去除有机溶剂,从而得到。

[0096] 作为第三制法,可列举出:将粘结树脂、及用于形成有机硅聚合物的有机硅化合物溶解于有机溶剂而制造有机相分散液,使该有机相分散液在水系介质中悬浮,形成颗粒(造粒),使其聚合,然后去除有机溶剂,从而得到调色剂颗粒的方式。

[0097] 作为第四制法,可列举出:使粘结树脂颗粒、及溶胶或凝胶状态的用于形成有机硅聚合物的含有机硅化合物颗粒在水系介质中聚集并缔合而形成调色剂颗粒的方式。

[0098] 作为第五制法,可列举出:将含有用于在调色剂颗粒母体的表面上形成有机硅聚合物的有机硅化合物的溶剂通过喷雾干燥法喷射到调色剂颗粒母体表面上,通过热风及冷却使表面聚合或干燥,从而在调色剂颗粒的表层形成有机硅聚合物的方式。调色剂颗粒母体可以将粘结树脂熔融混炼并粉碎而得到,也可以使粘结树脂颗粒在水系介质中聚集并缔合而得到,也可以如下得到:将粘结树脂溶解于有机溶剂而制造有机相分散液,使该有机相分散液在水系介质中悬浮,形成颗粒(造粒),使其聚合,然后去除有机溶剂,从而得到。

[0099] 通过这些制造方法制造的调色剂颗粒由于有机硅聚合物形成在调色剂颗粒的表面附近,因此环境稳定性(特别是严酷环境下的带电性)变得良好。另外,即使在严酷环境下,存在于调色剂内部的树脂、根据需要添加的脱模剂的渗出所导致的调色剂颗粒的表面状态的变化也受到抑制。

[0100] 本发明中,也可以使用热风对得到的调色剂颗粒或调色剂进行表面处理。通过使用热风进行调色剂颗粒或调色剂的表面处理,从而能够促进调色剂颗粒的表面附近的有机硅聚合物的缩聚,提高环境稳定性和显影耐久性。

[0101] 作为上述使用热风的表面处理,只要是可采用能用热风处理调色剂颗粒或调色剂的表面、且能用冷风冷却用热风处理后的调色剂颗粒或调色剂的方式的手段,则任意均可。

[0102] 作为进行使用热风的表面处理的装置,可列举出Hybridization System(奈良机械制作所制)、Mechanofusion System(Hosokawa Micron Group制)、Faculty(Hosokawa Micron Group制)、METEORAINBOW MR Type(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.制)。

[0103] 上述制造方法中,水系介质可列举出以下的物质。

[0104] 水;甲醇、乙醇、和丙醇那样的醇类、以及它们的混合溶剂。

[0105] 作为本发明的调色剂颗粒的制造方法,在上述制造方法当中,优选第一制法即悬浮聚合法。悬浮聚合法中,有机硅聚合物容易在调色剂颗粒的表面均匀地析出,表层与内部的粘接性优异,保存稳定性、环境稳定性及显影耐久性变得良好。以下,对于悬浮聚合法进

一步进行说明。

[0106] 上述聚合性单体组合物中,也可以根据需要添加着色剂、脱模剂、极性树脂、及低分子量树脂。另外,聚合工序结束后,将生成的颗粒通过清洗、过滤回收,使其干燥,得到调色剂颗粒。此外,也可以在上述聚合工序的后半进行升温。进而,为了去除未反应的聚合性单体或副产物,也可以在聚合工序后半或聚合工序结束后将一部分散介质自反应体系蒸馏除去。

[0107] 需要说明的是,以下记载的材料不仅适用于悬浮聚合法,也能够适用于上述其它的制法。

[0108] 作为上述悬浮聚合法中的聚合性单体,可以适宜地例示出以下所示的乙烯基系聚合性单体。苯乙烯; 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、对苯基苯乙烯那样的苯乙烯衍生物;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、丙烯酸苄基酯、磷酸二甲酯丙烯酸乙酯、磷酸二乙酯丙烯酸乙酯、磷酸二丁酯丙烯酸乙酯、丙烯酸2-苯甲酰氧基乙酯那样的丙烯酸类聚合性单体;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、磷酸二乙酯甲基丙烯酸乙酯、磷酸二丁酯甲基丙烯酸乙酯那样的甲基丙烯酸类聚合性单体;亚甲基脂肪族单羧酸酯类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、甲酸乙烯酯那样的乙烯基酯;乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、乙烯基异丁醚那样的乙烯基醚;乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、乙烯基异丙基酮。

[0109] 上述聚合性单体的聚合时,也可以添加聚合引发剂。作为聚合引发剂,可列举出以下的物质。

[0110] 2,2'-偶氮双-(2,4-二戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮二异丁腈那样的偶氮系、或重氮系聚合引发剂;过氧化苯甲酰、甲乙酮过氧化物、过氧化碳酸二异丙酯、异丙苯过氧化氢、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、过氧化月桂酰那样的过氧化物系聚合引发剂。这些聚合引发剂相对于聚合性单体优选添加0.5质量%以上且30.0质量%以下,可以单独或组合使用。

[0111] 为了控制构成调色剂颗粒的粘结树脂的分子量,也可以在聚合性单体的聚合时添加链转移剂。作为链转移剂的添加量,优选为聚合性单体的0.001质量%以上且15.000质量%以下。

[0112] 另一方面,为了控制构成调色剂颗粒的粘结树脂的分子量,也可以在聚合性单体的聚合时添加交联剂。作为交联剂,可列举出以下的物质。

[0113] 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、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇#200、#400、#600的各二丙烯酸酯、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日本化药株式会社)、以及将以上的丙烯酸酯变为甲基丙烯酸酯而成的物质。

[0114] 另外,作为多官能的交联剂,可列举出以下的物质。

[0115] 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、低聚酯丙烯酸酯及其甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、二丙烯酰基邻苯二甲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基偏苯三酸酯、二烯丙基氯菌酸酯。作为交联剂的添加量,相对于聚合性单体优选为0.001质量%以上且15.000质量%以下。

[0116] 上述聚合性单体的聚合时使用的介质为水系介质时,作为聚合性单体组合物的颗粒的水系介质中的分散稳定剂,可以使用以下的物质。

[0117] 作为无机分散稳定剂,可列举出磷酸三钙、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、氧化铝。

[0118] 另外,作为有机系分散稳定剂,可列举出聚乙烯醇、明胶、甲基纤维素、甲基羟基丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素的钠盐、淀粉。

[0119] 进而,也可以利用市售的非离子、阴离子、阳离子型的表面活性剂。作为这种表面活性剂,可列举出以下的物质。

[0120] 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、硬脂酸钾。

[0121] 本发明中,使用难水溶性无机分散稳定剂制备水系介质时,这些分散稳定剂的添加量相对于100.0质量份聚合性单体优选为0.2质量份以上且2.0质量份以下。另外,优选相对于100质量份聚合性单体组合物使用300质量份以上且3000质量份以下的水制备水系介质。

[0122] 本发明中,制备分散有如上所述的难水溶性无机分散剂的水系介质时,也可以直接使用市售的分散稳定剂。另外,为了得到具有微细且均匀的粒度的分散稳定剂,也可以在水那样的液体介质中、高速搅拌下生成难水溶性无机分散剂。具体而言,使用磷酸三钙作为分散稳定剂时,通过在高速搅拌下混合磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液形成磷酸三钙的微粒,从而能够得到优选的分散稳定剂。

[0123] 本发明中,调色剂颗粒中使用的粘结树脂没有特别限定,可以使用现有公知的物质。调色剂颗粒中使用的粘结树脂可以优选地例示出乙烯基系树脂、聚酯树脂等。乙烯基系树脂通过前述乙烯基系聚合性单体的聚合而生成是较好的。例如,乙烯基系树脂的环境稳定性优异。另外,乙烯基系树脂由于使具有上述式(Z)所示结构的有机硅化合物聚合而得到的有机硅聚合物向调色剂颗粒的表面的析出性、表面均匀性、长期保存稳定性优异,故而优选。

[0124] 另一方面,作为聚酯树脂,可以使用由下述列举的羧酸成分和醇成分缩聚而成的物质。

[0125] 作为羧酸成分,可列举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、环己烷二甲酸、和偏苯三酸。

[0126] 作为醇成分,可列举出双酚A、氢化双酚、双酚A的环氧乙烷加成物、双酚A的环氧丙烷加成物、甘油、三羟甲基丙烷、及季戊四醇。

[0127] 另外,聚酯树脂也可以为含有脲基的聚酯树脂。

[0128] 另一方面,作为上述乙烯基系树脂、聚酯树脂及其它粘结树脂,可以例示出以下的树脂或聚合物。

[0129] 聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯那样的苯乙烯及其取代物的均聚物;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-乙烯基甲醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、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、苯乙烯-马来酸酯共聚物那样的苯乙烯系共聚物;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、有机硅树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、聚丙烯酸类树脂、松香、改性松香、萜烯树脂、酚醛树脂、脂肪族或脂环族烃树脂、芳香族系石油树脂。这些粘结树脂可以单独使用或混合使用。

[0130] 本发明的调色剂中,以高温时的调色剂的粘度变化的改良为目的,树脂也可以具有聚合性官能团。作为聚合性官能团,可列举出乙烯基、异氰酸酯基、环氧基、氨基、羧酸基、羟基。

[0131] 本发明中,调色剂颗粒也可以含有极性树脂。作为前述极性树脂,可以优选地例示出饱和或不饱和的聚酯树脂。

[0132] 作为该聚酯树脂,可以使用由下述列举的羧酸成分和醇成分缩聚而成的物质。

[0133] 作为羧酸成分,可列举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、环己烷二甲酸、及偏苯三酸。

[0134] 作为醇成分,可列举出双酚A、氢化双酚、双酚A的环氧乙烷加成物、双酚A的环氧丙烷加成物、甘油、三羟甲基丙烷、及季戊四醇。

[0135] 另外,前述聚酯树脂也可以为含有脲基的聚酯树脂。

[0136] 本发明中,极性树脂的重均分子量优选为4000以上且低于100000。另外,极性树脂的含量以调色剂颗粒中所含的粘结树脂成分为基准优选为3.0质量%以上且70.0质量%以下、更优选为3.0质量%以上且50.0质量%以下、进一步优选为5.0质量%以上且30.0质量%以下。

[0137] 本发明中,作为构成调色剂颗粒的材料之一,优选含有脱模剂。作为前述调色剂颗粒中可使用的脱模剂,可列举出石蜡、微晶蜡、凡士林那样的石油系蜡及其衍生物;褐煤蜡及其衍生物;由费托法得到的烃蜡及其衍生物;聚乙烯、聚丙烯那样的聚烯烃蜡及其衍生物;巴西棕榈蜡、小烛树蜡那样的天然蜡及其衍生物;高级脂肪族醇;硬脂酸、棕榈酸那样的脂肪酸、或其酰胺、酯、或酮;氢化蓖麻油及其衍生物;植物系蜡;动物性蜡;有机硅树脂。

[0138] 需要说明的是,衍生物包括氧化物、与乙烯基系单体的嵌段共聚物、接枝改性物。

[0139] 此外,脱模剂的含量相对于100.0质量份粘结树脂或聚合性单体优选为5.0质量份以上且20.0质量份以下。

[0140] 本发明中,调色剂颗粒也可以含有着色剂。作为前述着色剂,没有特别限定,可使用以下示出的公知的物质。

[0141] 作为黄色颜料,可以使用黄色氧化铁、拿浦黄(naples yellow)、萘酚黄S、汉撒黄G、汉撒黄10G、联苯胺黄G、联苯胺黄GR、喹啉黄色淀、永固黄NCG、柠檬黄色淀等缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属络合物、次甲基化合物、烯丙基酰胺化合物。具体而言,可列举出以下的物质。

[0142] C.I. 颜料黄12、C.I. 颜料黄13、C.I. 颜料黄14、C.I. 颜料黄15、C.I. 颜料黄17、C.I. 颜料黄62、C.I. 颜料黄74、C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄93、C.I. 颜料黄94、C.I. 颜料黄95、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄111、C.I. 颜料黄128、C.I. 颜料黄129、C.I. 颜料黄147、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄168、C.I. 颜料黄180。

[0143] 作为橙色颜料,可列举出以下的物质。

[0144] 永久橙GTR、吡唑啉酮橙、伍尔坎橙(Vulcan Orange)、联苯胺橙G、阴丹士林亮橙RK、阴丹士林亮橙GK。

[0145] 作为红色颜料,可列举出印度红、永固红4R、立索尔大红、吡唑啉酮红、颜色红钙盐(watching red calcium salt)、色淀红C、色淀红D、亮胭脂红6B、荧光桃红3B、曙红色淀、若丹明色淀B、茜素色淀等缩合偶氮化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌、喹吡啉酮化合物、碱染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物、花化合物。具体而言,可列举出以下的物质。

[0146] C.I. 颜料红2、C.I. 颜料红3、C.I. 颜料红5、C.I. 颜料红6、C.I. 颜料红7、C.I. 颜料红23、C.I. 颜料红48:2、C.I. 颜料红48:3、C.I. 颜料红48:4、C.I. 颜料红57:1、C.I. 颜料红81:1、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红144、C.I. 颜料红146、C.I. 颜料红166、C.I. 颜料红169、C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红184、C.I. 颜料红185、C.I. 颜料红202、C.I. 颜料红206、C.I. 颜料红220、C.I. 颜料红221、C.I. 颜料红254。

[0147] 作为蓝色颜料,可列举出碱蓝色淀、维多利亚蓝色淀、酞菁蓝、无金属酞菁蓝、酞菁蓝部分氯化物、耐晒蓝、阴丹士林蓝BG等酞菁铜化合物及其衍生物、蒽醌化合物、碱染料色淀化合物等。具体而言,可列举出以下的物质。

[0148] C.I. 颜料蓝1、C.I. 颜料蓝7、C.I. 颜料蓝15、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:4、C.I. 颜料蓝60、C.I. 颜料蓝62、C.I. 颜料蓝66。

[0149] 作为紫色颜料,可列举出耐晒紫B、甲基紫色淀。

[0150] 作为绿色颜料,可列举出颜料绿B、孔雀石绿色淀、Final Yellow Green G。作为白色颜料,可列举出锌白、氧化钛、锑白、硫化锌。

[0151] 作为黑色颜料,可列举出炭黑、苯胺黑、非磁性铁氧体、磁铁体、使用上述黄色系着色剂、红色系着色剂及蓝色系着色剂调色成黑色的物质。这些着色剂可以单独或混合使用,进而可以在固溶体的状态下使用。

[0152] 另外,根据调色剂的制造方法,优选对着色剂所具有的聚合抑制性、分散介质迁移性加以注意。根据需要,也可以利用不会抑制聚合的物质实施着色剂的表面处理来进行表面改性。特别是染料、炭黑当中具有聚合抑制性的物质较多,因此使用时需要注意。

[0153] 另外,作为处理染料的优选的方法,可列举出:事先在染料的存在下使聚合性单体聚合而得到着色聚合物,将该着色聚合物添加到聚合性单体组合物中的方法。另一方面,关于炭黑,除与上述染料同样的处理之外,也可以利用与炭黑的表面官能团反应的物质(例如,有机硅氧烷等)进行处理。

[0154] 需要说明的是,着色剂的含量相对于100.0质量份粘结树脂或聚合性单体优选为3.0质量份以上且15.0质量份以下。

[0155] 本发明中,调色剂颗粒也可以含有电荷控制剂。作为电荷控制剂,可以使用公知的物质。特别优选带电速度快、且能稳定地维持一定带电量的电荷控制剂。进而,通过直接聚合法制造调色剂颗粒时,特别优选聚合抑制性低、实质上不存在向水系介质中的可溶化物的电荷控制剂。

[0156] 关于电荷控制剂,作为将调色剂颗粒控制为负电荷性的电荷控制剂,可列举出以下的物质。

[0157] 作为有机金属化合物和螯合物,可列举出单偶氮金属化合物、乙酰丙酮金属化合物、芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、羟基羧酸及二羧酸系的金属化合物。此外,还包括芳香族羟基羧酸、芳香族单羧酸和多羧酸及其金属盐、酐、或酯类、双酚那样的酚衍生物类等。进而,可列举出尿素衍生物、含金属水杨酸系化合物、含金属萘甲酸系化合物、硼化合物、季铵盐、杯芳烃。

[0158] 另一方面,作为将调色剂颗粒控制为正电荷性的电荷控制剂,可列举出以下的物质。

[0159] 苯胺黑及由脂肪酸金属盐那样的化合物得到的苯胺黑改性物;胍化合物;咪唑化合物;1-羟基-4-萘磺酸-三丁基苄基铵、四氟硼酸四丁基铵那样的季铵盐、以及它们的类似物即磷盐那样的鎓盐及它们的色淀颜料;三苯基甲烷染料及它们的色淀颜料(作为色淀化剂,磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、鞣酸、月桂酸、五倍子酸、铁氰化物、亚铁氰化物等);高级脂肪酸的金属盐;树脂系电荷控制剂。

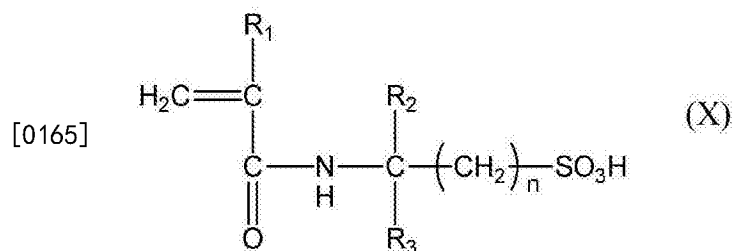
[0160] 这些电荷控制剂可以单独含有或组合2种以上含有。这些电荷控制剂当中,优选含金属水杨酸系化合物,特别优选其金属为铝或锆。作为最优选的电荷控制剂,有3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物。

[0161] 另外,作为树脂系电荷控制剂,优选具有磺酸系官能团的聚合物。具有磺酸系官能团的聚合物是指具有磺基(磺酸基)、磺酸盐基或磺酸酯基的聚合物或共聚物。

[0162] 作为具有磺基、磺酸盐基或磺酸酯基的聚合物或共聚物,可列举出在侧链具有磺基的高分子型化合物等。特别优选含有以共聚比计2质量%以上、优选为5质量%以上的含磺基(甲基)丙烯酰胺系单体、且玻璃化转变温度(T_g)为40℃以上且90℃以下的苯乙烯和/或苯乙烯(甲基)丙烯酸酯共聚物这种高分子型化合物。高湿下的带电稳定性良好。

[0163] 作为上述含磺基(甲基)丙烯酰胺系单体,优选下述式(X)所示的物质,具体而言,可列举出2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸等。

[0164] [化学式4]



[0166] (式(X)中,R₁表示氢原子、或甲基,R₂和R₃各自独立地表示氢原子、碳数1以上且10

以下的烷基、链烯基、芳基、或烷氧基,n表示1以上且10以下的整数。)

[0167] 通过在调色剂颗粒中相对于100质量份粘结树脂含有0.1质量份以上且10.0质量份以下的上述具有磺基的聚合物,从而能够使调色剂颗粒的带电状态更加良好。

[0168] 作为这些电荷控制剂的添加量,相对于100.00质量份粘结树脂或聚合性单体,优选为0.01质量份以上且10.00质量份以下。

[0169] 本发明的调色剂可以为了赋予各种特性而利用各种有机微粒或无机微粒处理调色剂颗粒的表面来制成调色剂。前述有机微粒或无机微粒从添加于调色剂颗粒时的耐久性出发优选为调色剂颗粒的重均粒径的1/10以下的粒径。

[0170] 作为有机微粒或无机微粒,可使用以下那样的物质。

[0171] (1) 流动性赋予剂:二氧化硅、氧化铝、氧化钛、炭黑及氟化碳。

[0172] (2) 研磨剂:钛酸锶、氧化铈、氧化铝、氧化镁、氧化铬那样的金属氧化物、氮化硅那样的氮化物、碳化硅那样的碳化物、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙那样的金属盐。

[0173] (3) 润滑剂:偏二氟乙烯、聚四氟乙烯那样的氟系树脂粉末、硬脂酸锌、硬脂酸钙那样的脂肪酸金属盐。

[0174] (4) 电荷控制性颗粒:氧化锡、氧化钛、氧化锌、二氧化硅、氧化铝那样的金属氧化物、炭黑。

[0175] 有机微粒或无机微粒为了调色剂的流动性的改良及调色剂的带电均匀化而处理调色剂颗粒的表面。通过对有机微粒或无机微粒进行疏水化处理,从而能够达成调色剂的带电性的调整、高湿环境下的带电特性的改善,因此优选使用疏水化处理过的有机微粒或无机微粒。作为有机微粒或无机微粒的疏水化处理的处理剂,可以举出未改性的有机硅清漆、各种改性有机硅清漆、未改性的硅油、各种改性硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂、其它有机硅化合物、有机钛化合物。这些处理剂可以单独或组合使用来使用。

[0176] 其中,优选使用硅油处理过的无机微粒。更优选为在将无机微粒用偶联剂进行疏水化处理的同时或处理后用硅油处理而得到的物质。从即使在高湿环境下也维持较高的调色剂的带电量、降低选择显影性的方面出发,用硅油处理过的疏水化处理无机微粒是优选的。

[0177] 这些有机微粒或无机微粒的添加量相对于100.00质量份调色剂颗粒优选为0.01质量份以上且10.00质量份以下,更优选为0.02质量份以上且5.00质量份以下是理想的,进一步优选为0.03质量份以上且1.00质量份以下。通过添加量的优化,有机微粒或无机微粒向调色剂颗粒中的嵌入、游离造成的构件污染良好。这些有机微粒或无机微粒可以单独使用、也可以组合使用多种。

[0178] 本发明中,有机微粒或无机微粒的BET比表面积优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $450\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0179] 有机微粒或无机微粒的比表面积BET可以根据BET法(优选为BET多点法)、通过基于动态恒压法的低温气体吸附法而求出。例如,使用比表面积测定装置(商品名:Gemini2375Ver.5.0、株式会社岛津制作所制),使氮气吸附于试样表面,使用BET多点法进行测定,从而能够算出BET比表面积(m^2/g)。

[0180] 有机微粒或无机微粒也可以牢固地固着、附着于调色剂颗粒的表面。作为用于使有机微粒或无机微粒牢固地固着或附着于调色剂颗粒的表面的外部添加混合机,可列举出亨舍尔混合机、Mechanofusion、Cyclomix、Turbulizer、Flexomix、Hybridization、Mechano-hybrid、Nobilta。另外,通过加快旋转圆周速度、延长处理时间,从而能够使有机

微粒或无机微粒牢固地固着、附着。

[0181] 以下,对调色剂的物性进行说明。

[0182] 本发明的调色剂中,用恒载荷挤出方式的毛细管流变仪测定的80℃下的粘度优选为1000Pa·s以上且40000Pa·s以下。通过该80℃粘度为1000Pa·s以上且40000Pa·s以下,从而调色剂的低温定影性优异。80℃粘度更优选为2000Pa·s以上且20000Pa·s以下。需要说明的是,本发明中,上述80℃粘度可以利用低分子量树脂的添加量、粘结树脂制造时的单体种类、引发剂量、反应温度及反应时间来调整。

[0183] 调色剂用恒载荷挤出方式的毛细管流变仪测定的80℃下的粘度的值可以通过以下方法求出。

[0184] 作为装置,使用流动试验仪(Flow Tester)CFT-500D(株式会社岛津制作所制),在下述条件下进行测定。

[0185] • 样品:称量约1.0g的调色剂,将其在100kg/cm²的载荷下使用加压成型器进行1分钟成型,制成样品。

[0186] • 模具孔径:1.0mm

[0187] • 模具长度:1.0mm

[0188] • 机筒压力:9.807×10⁵(Pa)

[0189] • 测定模式:升温法

[0190] • 升温速度:4.0℃/分钟

[0191] 通过上述方法,测定30℃以上且200℃以下的调色剂的粘度(Pa·s),求出80℃的粘度(Pa·s)。将该值作为调色剂用恒载荷挤出方式的毛细管流变仪测定的80℃粘度。

[0192] 本发明的调色剂的重均粒径(D4)优选为4.0μm以上且9.0μm以下、更优选为5.0μm以上且8.0μm以下、进一步优选为5.0μm以上且7.0μm以下。

[0193] 本发明的调色剂的玻璃化转变温度(Tg)优选为35℃以上且100℃以下、更优选为40℃以上且80℃以下、进一步优选为45℃以上且70℃以下。通过玻璃化转变温度为上述范围,从而能够进一步提高抗结块性、低温抗污损性、高射投影仪用薄膜的透过图像的透明性。

[0194] 本发明的调色剂的四氢呋喃不溶性物质的含量相对于调色剂的除着色剂及无机微粒以外的调色剂成分优选低于50.0质量%、更优选为0.0质量%以上且低于45.0质量%、进一步优选为5.0质量%以上且低于40.0质量%。通过使THF不溶性物质的含量低于50.0质量%,从而能够提高低温定影性。

[0195] 上述调色剂的THF不溶性物质的含量是指对于THF溶剂为不溶性的超高分子聚合物成分(实质上为交联聚合物)的质量比率。本发明中,调色剂的THF不溶性物质的含量是指如下测定的值。

[0196] 称量调色剂1.0g(W1g)放入到圆筒滤纸(例如东洋滤纸株式会社制造的No.86R)中,安装于索氏提取器,作为溶剂使用THF200mL,提取20小时,将被溶剂提取的可溶性成分浓缩,然后在40℃下进行几小时的真空干燥,称量THF可溶性树脂成分量(W2g)。将调色剂中的着色剂那样的树脂成分以外的成分的质量设为(W3g)。THF不溶性物质的含量由下述式求出。

[0197] THF不溶性物质的含量(质量%) = { (W1 - (W3 + W2)) / (W1 - W3) } × 100

[0198] 调色剂的THF不溶性物质的含量可以利用粘结树脂的聚合度、交联度来调整。

[0199] 本发明中,调色剂的四氢呋喃(THF)可溶性物质的用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量(Mw)(以下也称为调色剂的重均分子量)优选为5000以上且50000以下。通过调色剂的重均分子量(Mw)为上述范围内,从而能够使抗结块性及显影耐久性、低温定影性及图像的高光泽成立。需要说明的是,本发明中,调色剂的重均分子量(Mw)可以利用低分子树脂的添加量及重均分子量(Mw)、调色剂颗粒制造时的反应温度、反应时间、聚合引发剂量、链转移剂量及交联剂量来调整。

[0200] 本发明中,调色剂的四氢呋喃(THF)可溶性物质的用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量分布中,重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比[Mw/Mn]优选为5.0以上且100.0以下、更优选为5.0以上且30.0以下。通过[Mw/Mn]为上述范围内,从而可以拓宽可定影的温度范围。

[0201] (调色剂颗粒或调色剂的物性的测定方法)

[0202] (调色剂颗粒的四氢呋喃(THF)不溶性物质的制备法)

[0203] 调色剂颗粒的四氢呋喃(THF)不溶性物质如下制备。

[0204] 称量调色剂颗粒10.0g放入到圆筒滤纸(东洋滤纸株式会社制造的No.86R)中,安装于索氏提取器,作为溶剂使用THF200mL,提取20小时,将圆筒滤纸中的过滤物质在40℃下进行几小时的真空干燥,将由此得到的物质作为NMR测定用的调色剂颗粒的THF不溶性物质。

[0205] 需要说明的是,本发明中,用上述有机微粒或无机微粒处理过调色剂颗粒的表面时,通过下述方法去除前述有机微粒或无机微粒,得到调色剂颗粒。

[0206] 在离子交换水100mL中加入蔗糖(KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd.制)160g,边水浴边使其溶解,制备蔗糖浓溶液。在离心分离用管中加入上述蔗糖浓溶液31.0g、和CONTAMINON N(商品名)(由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、有机增效剂(builder)组成的pH7的精密测定器清洗用中性洗涤剂的10质量%水溶液、和光纯药工业株式会社制)6mL,制作分散液。在该分散液中添加调色剂1.0g,用刮铲等松解调色剂的块。

[0207] 将离心分离管用振荡器以350spm(strokes per min;冲程/每分钟)、20分钟进行振动。振动后,将溶液移到水平转子用玻璃管(50mL)中,用离心分离机在3500rpm、30分钟的条件下进行分离。通过目视确认调色剂与水溶液充分分离,用刮铲等收集分离在最上层的调色剂。将收集的调色剂用减压过滤器过滤后,用干燥机干燥1小时以上。用刮铲粉碎干燥品,得到调色剂颗粒。

[0208] (式(T3)所示的部分结构的确认方法)

[0209] 调色剂颗粒中所含的有机硅聚合物中的、式(T3)所示的部分结构的确认使用以下的方法。

[0210] 式(T3)的R所示的烷基或苯基的有无通过¹³C-NMR确认。另外,式(T3)的详细结构通过¹H-NMR、¹³C-NMR及²⁹Si-NMR确认。使用的装置及测定条件示于以下。

[0211] (测定条件)

[0212] 装置:BRUKER制造AVANCE III 500

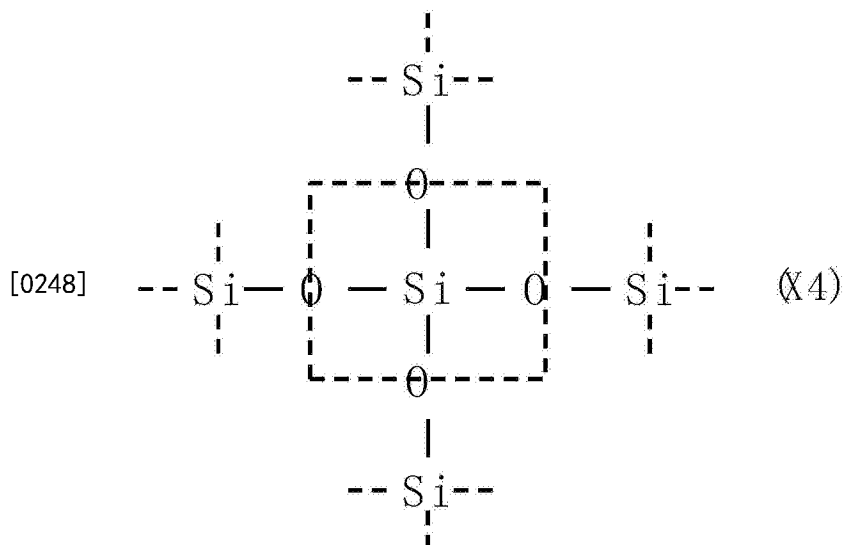
[0213] 探针:4mm MAS BB/1H

[0214] 测定温度:室温

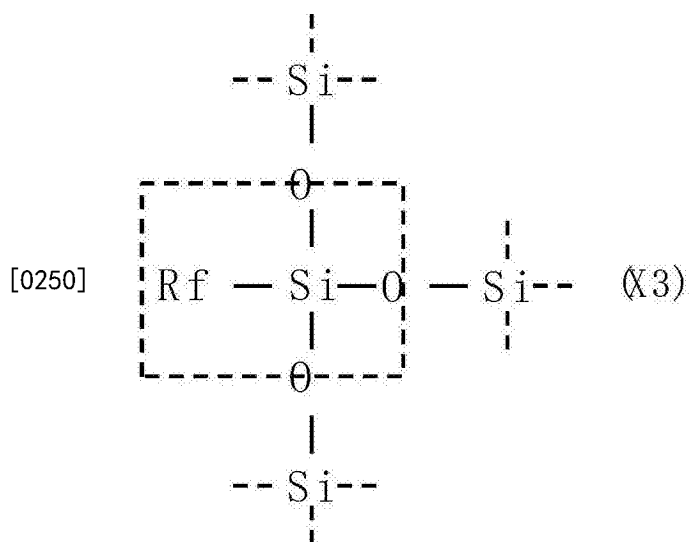
- [0215] 试样转速:6kHz
- [0216] 试样:将测定试样(NMR测定用的调色剂颗粒的THF不溶性物质)150mg放入到直径4mm的样品管中。
- [0217] 通过该方法确认式(T3)的R所示的烷基或苯基的有无。信号得以确认后,记作“有”式(T3)的结构。
- [0218] (^{13}C -NMR(固体)的测定条件)
- [0219] 测定核频率:125.77MHz
- [0220] 标准物质:甘氨酸(外标:176.03ppm)
- [0221] 观测宽度:37.88kHz
- [0222] 测定法:CP/MAS
- [0223] 接触时间:1.75ms
- [0224] 重复时间:4s
- [0225] 累计次数:2048次
- [0226] LB值:50Hz
- [0227] (^{29}Si -NMR(固体)的测定方法)
- [0228] (测定条件)
- [0229] 装置:BRUKER制造AVANCE III 500
- [0230] 探针:4mm MAS BB/1H
- [0231] 测定温度:室温
- [0232] 试样转速:6kHz
- [0233] 试样:将测定试样(NMR测定用的调色剂颗粒的THF不溶性物质)150mg放入到直径4mm的样品管中。
- [0234] 测定核频率:99.36MHz
- [0235] 标准物质:DSS(外标:1.534ppm)
- [0236] 观测宽度:29.76kHz
- [0237] 测定法:DD/MAS、CP/MAS
- [0238] ^{29}Si 90°脉冲宽度:4.00 μs @-1dB
- [0239] 接触时间:1.75ms~10ms
- [0240] 重复时间:30s(DD/MAS)、10s(CP/MAS)
- [0241] 累计次数:2048次
- [0242] LB值:50Hz
- [0243] (调色剂颗粒中所含的有机硅聚合物中的、式(T3)所示的部分结构(T3结构)及与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为2.0的结构(X2结构)的比率的算出方法)
- [0244] (T3结构、X1结构、X2结构、X3结构、X4结构的确认及定量方法)
- [0245] T3、X1、X2、X3及X4的部分结构可以通过 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及 ^{29}Si -NMR确认。
- [0246] 调色剂颗粒的THF不溶性物质的 ^{29}Si -NMR测定后,将调色剂颗粒的取代基和结合基团不同的多种硅烷成分通过曲线拟合峰分离为下述通式(X4)所示的与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为4.0的X4结构、下述通式(X3)所示的与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为3.0的X3结构、下述式(X2)所示的与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为2.0的X2结构、下述式(X1)所示的与硅键合的 $\text{O}_{1/2}$ 的数量为1.0

的X1结构、式(T3)所示的T单元结构,由各峰的面积比算出各成分的摩尔%。

[0247] [化学式5]

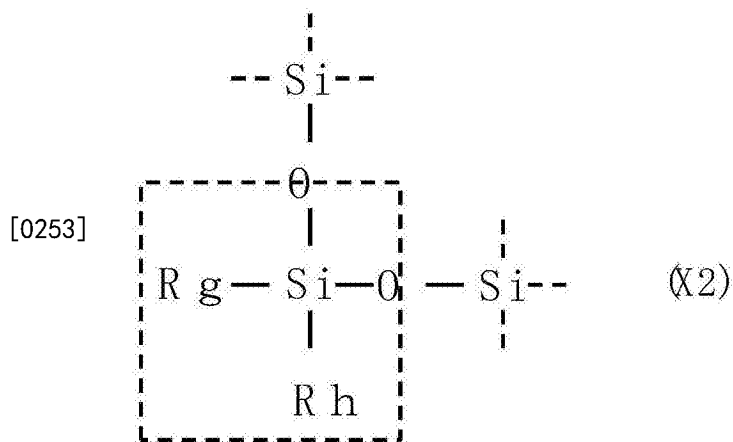


[0249] [化学式6]



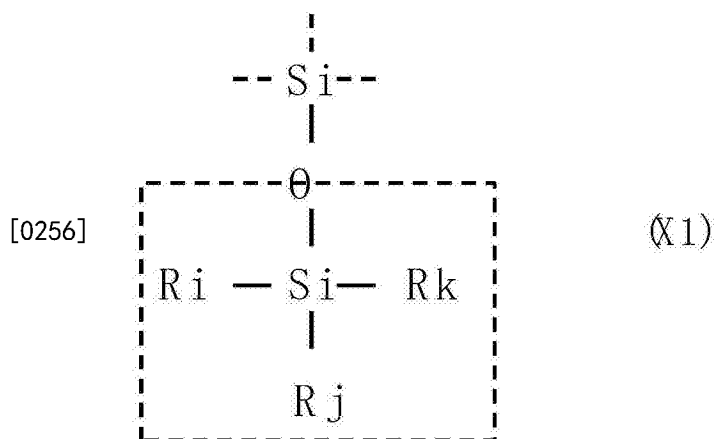
[0251] (式(X3)中的Rf为键合于硅的有机基团、卤素原子、羟基或烷氧基)

[0252] [化学式7]



[0254] (式(X2)中的Rg、Rh为键合于硅的有机基团、卤素原子、羟基或烷氧基)

[0255] [化学式8]



[0257] (式(X1)中的Ri、Rj、Rk为键合于硅的有机基团、卤素原子、羟基或烷氧基)

[0258] 曲线拟合使用日本电子株式会社制造的JNM-EX400用软件的EXcalibur for Windows (商品名) version 4.2 (EX series)。自菜单图标点击“1D Pro”读取测定数据。接着,自菜单栏的“Command”选择“Curve fitting function”,进行曲线拟合。将该一个例子示于图2。以合成峰(b)与测定结果(d)的差即合成峰差(a)的峰达到最小的方式进行峰分割。

[0259] 求出X1结构的面积、X2结构的面积、X3结构的面积、X4结构的面积,通过以下的式子求出SX1、SX2、SX3、SX4。

[0260] 本发明中,用化学位移值确定硅烷单体,调色剂颗粒的²⁹Si-NMR的测定中,将自总峰面积中扣除单体成分而得到的X1结构的面积、X2结构的面积、X3结构的面积和X4结构的面积的总和作为有机硅聚合物的总峰面积。

[0261] $SX1 + SX2 + SX3 + SX4 = 1.00$

[0262] $SX1 = \{X1结构的面积 / (X1结构的面积 + X2结构的面积 + X3结构的面积 + X4结构的面积)\}$

[0263] $SX2 = \{X2结构的面积 / (X1结构的面积 + X2结构的面积 + X3结构的面积 + X4结构的面积)\}$

[0264] $SX3 = \{X3结构的面积 / (X1结构的面积 + X2结构的面积 + X3结构的面积 + X4结构的面积)\}$

[0265] $SX4 = \{X4结构的面积 / (X1结构的面积 + X2结构的面积 + X3结构的面积 + X4结构的面积)\}$

[0266] $ST3 = \{T3结构的面积 / (X1结构的面积 + X2结构的面积 + X3结构的面积 + X4结构的面积)\}$

[0267] X1结构、X2结构、X3结构和X4结构中的硅的化学位移值示于以下。

[0268] X1结构的一个例子(Ri=Rj=-OC₂H₅、Rk=-CH₃):-47ppm

[0269] X2结构的一个例子(Rg=-OC₂H₅、Rh=-CH₃):-56ppm

[0270] X3结构的一个例子(Rf=-CH₃):-65ppm

[0271] 另外,为X4结构时的硅的化学位移值示于以下。

[0272] X4结构:-108ppm

[0273] (通过使用透射电子显微镜(TEM)的调色剂颗粒的截面观察测定的、调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 D_{av} 、及含有有机硅聚合物的表层的厚度为5.0nm以下的比率的测定)

[0274] 本发明中,调色剂颗粒的截面观察通过以下的方法进行。

[0275] 作为观察调色剂颗粒的截面的具体的方法,在常温固化性的环氧树脂中使调色剂颗粒充分分散后,在40℃的气氛下进行2天固化。自得到的固化物使用具备金刚石刃的切片机制出薄片状的样品。将该样品用透射电子显微镜(商品名:电子显微镜Tecnai TF20XT、FEI公司制)(TEM)放大至1万~10万倍的倍率,观察调色剂颗粒的截面。

[0276] 本发明中,利用所使用的树脂与有机硅化合物中的原子的原子量的差异,利用原子量大时对比度变亮的现象进行确认。进而,为了赋予材料间的对比度,使用三氧化四钨染色法及三氧化四钼染色法。调色剂颗粒中的各种元素的存在状态可以使用透射电子显微镜利用各种元素的映射来确认。

[0277] 关于该测定中使用的颗粒,由通过上述TEM的显微镜照片得到的调色剂颗粒的截面求出当量圆直径 D_{tem} ,该值包括在通过后述方法求出的调色剂颗粒的重均粒径的 $\pm 10\%$ 的范围内。

[0278] 如上所述,使用透射电子显微镜(商品名:电子显微镜Tecnai TF20XT、FEI公司制),在加速电压200kV下获取调色剂颗粒截面的明场图像。接着使用EELS检测器(商品名:GIF Tridiem、Gatan公司制),利用Three Window法获取Si-K端(99eV)的EF映射图像,确认表层中存在有机硅聚合物。接着,对于1个当量圆直径 D_{tem} 包括在调色剂颗粒的重均粒径的 $\pm 10\%$ 的范围内的调色剂颗粒,以调色剂颗粒截面的长轴L与通过长轴L的中心且垂直的轴L90的交点为中心,将调色剂颗粒截面均等地分割为16份(参见图1)。接着,将自前述中心朝向调色剂颗粒的表层的分割轴分别设为 A_n ($n=1\sim 32$),将分割轴的长度设为 RA_n ,将调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的厚度设为 FR_{An} 。

[0279] 然后,求出前述分割轴上的32个位置的调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 D_{av} 。然后,求出存在32条的各分割轴上的调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的厚度为5.0nm以下的分割轴的数量比率。

[0280] 本发明中,为了平均化,进行10个调色剂颗粒的测定,计算每1个调色剂颗粒的平均值。

[0281] (利用由透射电子显微镜(TEM)照片得到的调色剂颗粒的截面求出的当量圆直径(D_{tem}))

[0282] 利用由TEM照片得到的调色剂颗粒的截面求出的当量圆直径(D_{tem})通过以下的方法求出。首先,相对于1个调色剂颗粒,根据下述式求出利用由TEM照片得到的调色剂颗粒的截面求出的当量圆直径(D_{tem})。

[0283] (利用由TEM照片得到的调色剂颗粒的截面求出的当量圆直径(D_{tem})) = $(RA_1+RA_2+RA_3+RA_4+RA_5+RA_6+RA_7+RA_8+RA_9+RA_{10}+RA_{11}+RA_{12}+RA_{13}+RA_{14}+RA_{15}+RA_{16}+RA_{17}+RA_{18}+RA_{19}+RA_{20}+RA_{21}+RA_{22}+RA_{23}+RA_{24}+RA_{25}+RA_{26}+RA_{27}+RA_{28}+RA_{29}+RA_{30}+RA_{31}+RA_{32})/16$

[0284] 求出10个调色剂颗粒的当量圆直径,计算每1个颗粒的平均值,作为由调色剂颗粒的截面求出的当量圆直径(D_{tem})。

[0285] (调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 D_{av} 。)

[0286] 调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 D_{av} .通过以下的方法求出。

[0287] 首先,通过以下的方法求出1个调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 $D^{(n)}$ 。

[0288] $D^{(n)} = (\text{轴上的含有有机硅聚合物的表层的厚度的32个位置的总计}) / 32$

[0289] 对10个调色剂颗粒进行该计算。由得到的调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的厚度 $D^{(n)}$ (n 为1~10的整数)、根据下述式计算每1个调色剂颗粒的平均值,求出调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的平均厚度 D_{av} 。

[0290] $D_{av} = \{D^{(1)} + D^{(2)} + D^{(3)} + D^{(4)} + D^{(5)} + D^{(6)} + D^{(7)} + D^{(8)} + D^{(9)} + D^{(10)}\} / 10$

[0291] (含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率)

[0292] 含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率通过以下的方法求出。

[0293] 首先,对于1个调色剂颗粒,根据以下的式子求出含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率。

[0294] (含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率) = ((含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的数量) / 32) $\times$ 100

[0295] 对10个调色剂颗粒进行该计算。由得到的含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率求出平均值,作为调色剂颗粒的含有有机硅聚合物的表层的厚度FRAn为5.0nm以下的含有有机硅聚合物的表层的比率。

[0296] (调色剂颗粒的表层中存在的硅元素的浓度(原子%))

[0297] 调色剂颗粒的表层中存在的硅原子的浓度[dSi] (原子%)、碳原子的浓度[dC] (原子%)、及氧原子的浓度[dO] (原子%) 使用X射线光电子能谱分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)进行表面组成分析来算出。本发明中,ESCA的装置和测定条件如下所述。

[0298] 使用装置:ULVAC-PHI公司制造Quantum2000

[0299] X射线光电子能谱分析仪测定条件:X射线源Al K α

[0300] X射线:100 μ m 25W 15kV

[0301] 光栅:300 μ m $\times$ 200 μ m

[0302] PassEnergy:58.70eV StepSize:0.125eV

[0303] 中和电子枪:20 μ A、1V Ar离子枪:7mA、10V

[0304] Sweep数:Si 15次、C 10次、O 5次

[0305] 本发明中,由测定的各元素的峰强度、使用ULVAC-PHI公司提供的相对灵敏度因子算出调色剂颗粒的表层中存在的、硅原子的浓度[dSi]、碳原子的浓度[dC]、以及氧原子的浓度[dO] (均为原子% (与atomic%相同))。

[0306] (调色剂(颗粒)和各种树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及主峰分子量(Mp)的测定)

[0307] 调色剂(颗粒)和各种树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及主峰分子量(Mp)使用凝胶渗透色谱法(GPC)根据下述条件测定。

[0308] (测定条件)

[0309] • 柱(昭和电工株式会社制):Shodex GPC KF-801、KF-802、KF-803、KF-804、KF-805、KF-806、KF-807(直径8.0mm、长度30cm)的7个串联

[0310] • 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0311] • 温度:40℃

[0312] • 流速:0.6mL/分钟

[0313] • 检测器:RI

[0314] • 试样浓度和量:0.1质量%的试样10μL

[0315] (试样制备)

[0316] 将测定对象(调色剂(颗粒)、各种树脂)0.04g分散于四氢呋喃20mL中使其溶解后,静置24小时,用0.2μm过滤器(商品名:MyShoriDisk H-25-2、东曹株式会社制)过滤,将该滤液用作试样。

[0317] 标准曲线使用利用单分散聚苯乙烯标准试样制作的分子量校正曲线。作为标准曲线制作用的标准聚苯乙烯试样,使用东曹株式会社制造的TSK标准聚苯乙烯F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500,此时使用至少10点左右的标准聚苯乙烯试样。

[0318] GPC的分子量分布的制作中,高分子量侧从谱图自基线上升的起点开始测定,低分子量侧测定至分子量约400。

[0319] (调色剂(颗粒)、各种树脂的玻璃化转变温度(Tg)及热量积分值的测定)

[0320] 调色剂(颗粒)和各种树脂的玻璃化转变温度(Tg)及热量积分值使用差示扫描量热计(DSC)M-DSC(商品名:Q2000、TA INSTRUMENTS, INC.制)按照下述步骤测定。精确称量测定的试样(调色剂(颗粒)、各种树脂)3mg。将其放入铝盘中,作为参照使用空的铝盘,在测定温度范围20℃以上且200℃以下之间、以升温速度1℃/分钟、常温常湿下进行测定。此时以调制振幅±0.5℃、频率1/分钟进行测定。由得到的可逆热流曲线计算玻璃化转变温度(Tg:℃)。关于Tg,将吸热前后的基线与吸热曲线的切线的交点的中心值作为Tg(℃)而求出。由DSC测定的升温时的吸热图中,测定由吸热主峰的峰面积表示的每1g调色剂(颗粒)的热量积分值(J/g)。将调色剂的由DSC测定得到的可逆流曲线的一个例子示于图3。

[0321] 热量积分值(J/g)使用由上述测定得到的可逆流曲线求出。计算中使用分析软件Universal Analysis 2000for Windows(商品名)2000/XP Version4.3A(TA INSTRUMENTS, INC.制),使用Integral Peak Linear的功能,利用由连接35℃与135℃下的测定点的直线和吸热曲线围成的区域求出热量积分值(J/g)。

[0322] (调色剂(颗粒)的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)的测定)

[0323] 调色剂(颗粒)的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)使用具备100μm的孔管(aperture tube)的基于孔电阻法的精密粒度分布测定装置(商品名:Coulter Counter Multisizer 3、Beckman Coulter, Inc.制)、和用于测定条件设定及测定数据分析的附带的专用软件(商品名:Beckman Coulter Multisizer 3Version3.51、Beckman Coulter, Inc.制),以有效测定通道数2万5千通道进行测定,进行测定数据的分析,从而算出。

[0324] 测定中使用的电解水溶液是将特级氯化钠溶解于离子交换水使其浓度约为1质量%而成的溶液,例如可以使用Beckman Coulter, Inc.制造的ISOTON II(商品名)。

[0325] 需要说明的是,在进行测定、分析前,如下所述地进行前述专用软件的设定。

[0326] 前述专用软件的“变更标准测定方法(SOM)的界面”中,将控制模式的总计数数设定为50000个颗粒,设定测定次数1次、Kd值设定使用(标准颗粒10.0 μ m、Beckman Coulter, Inc.制)而得到的值。通过按压阈值/噪音水平的测定按钮,自动设定阈值和噪音水平。另外,将电流设定为1600 μ A,将增益设定为2,将电解液设定为ISOTON II(商品名),勾选测定后的孔管的冲洗。

[0327] 专用软件的“自脉冲向粒径的变换设定界面”中,将元件间隔设定为对数粒径,将粒径元件设定为256粒径元件,将粒径范围设定为2 μ m以上且60 μ m以下。

[0328] 具体的测定法如下所述。

[0329] (1) 在Multisizer 3专用的玻璃制250mL圆底烧杯中放入前述电解水溶液约200mL,安装于样品台,以逆时针旋转在24转/秒下进行搅拌棒的搅拌。此外,利用专用软件的“孔的冲洗”功能,去除孔管内的污垢和气泡。

[0330] (2) 在玻璃制的100mL平底烧杯中放入前述电解水溶液约30mL,向其中加入将作为分散剂的CONTAMINON N(商品名)(由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、有机增效剂组成的pH7的精密测定器清洗用中性洗涤剂的10质量%水溶液、和光纯药工业株式会社制)用离子交换水稀释至3质量倍而得到的稀释液约0.3mL。

[0331] (3) 在以相位错开180度的状态内置2个振荡频率50kHz的振荡器、电输出120W的超声波分散器(商品名:Ultrasonic Dispersion System Tetora150、Nikkaki Bios Co., Ltd.制)的水槽内加入规定量的离子交换水,在该水槽中添加CONTAMINON N(商品名)约2mL。

[0332] (4) 将前述(2)的烧杯安装于前述超声波分散器的烧杯固定孔,运行超声波分散器。然后,以烧杯内的电解水溶液的液面的共振状态达到最大的方式调整烧杯的高度位置。

[0333] (5) 在对前述(4)的烧杯内的电解水溶液照射超声波的状态下、将调色剂(颗粒)约10mg每次少量地逐次添加到前述电解水溶液中,使其分散。然后,再继续60秒超声波分散处理。需要说明的是,超声波分散时,以水槽的水温达到10℃以上且40℃以下的方式适当调节。

[0334] (6) 在设置于样品台内的前述(1)的圆底烧杯中使用移液器滴加分散有调色剂(颗粒)的前述(5)的电解水溶液,以测定浓度达到约5%的方式进行调整。然后,进行测定直至测定颗粒数达到50000个。

[0335] (7) 对测定数据利用装置附带的前述专用软件进行分析,算出重均粒径(D4)。需要说明的是,专用软件中设定为图表/体积%时的、分析/体积统计值(算术平均)界面的“平均直径”为重均粒径(D4),专用软件中设定为图表/个数%时的、“分析/个数统计值(算术平均)”界面的“平均直径”为数均粒径(D1)。

[0336] (调色剂(颗粒)的平均圆度的测定方法)

[0337] 调色剂(颗粒)的平均圆度的测定中,使用流动式颗粒图像分析装置“FPIA-3000型”(SYSMEX CORPORATION制),在校正操作时的测定/分析条件下进行测定。

[0338] 在离子交换水20mL中适量加入作为分散剂的表面活性剂、烷基苯磺酸盐后,加入测定试样0.02g,使用振荡频率50kHz、电输出150瓦特的台式超声波清洗器分散机(商品名:VS-150、VELVO-CLEAR株式会社制)进行2分钟分散处理,制成测定用的分散液。此时,以分散液的温度达到10℃以上且40℃以下的方式适当冷却。

[0339] 测定中使用搭载有标准物镜(10倍)的前述流动式颗粒图像分析装置,鞘液(sheath liquid)使用颗粒鞘“PSE-900A”(SYSMEX CORPORATION制)。将按照前述步骤调制的分散液导入前述流动式颗粒图像分析装置,在HPF测定模式下、以总计数模式测量3000个调色剂(颗粒),将颗粒分析时的2值化阈值设为85%,将分析粒径限定为当量圆直径1.98 μm 以上且19.92 μm 以下,求出调色剂(颗粒)的平均圆度。

[0340] 测定时,在测定开始前使用标准乳胶颗粒(例如,将Duke Scientific公司制造的5100A(商品名)用离子交换水稀释)进行自动调焦。然后,优选自测定开始起每2小时实施调焦。

[0341] 另外,调色剂(颗粒)的圆度分布中,模式圆度为0.98以上且1.00以下时,意味着调色剂(颗粒)大多具有近似圆球的形状。起因于镜像力、范德华力等的调色剂(颗粒)向感光体的附着力的降低变得更加明显,转印效率变高,是优选的。

[0342] 此处,模式圆度是指如下的圆度:将0.40至1.00的圆度以0.40以上且低于0.41、0.41以上且低于0.42、 $\cdots$ 0.99以上且低于1.00以及1.00的方式每隔0.01分割成61份,将测定的各颗粒的圆度分别划归为各分割范围,圆度频率分布中频率值达到最大的分割范围的圆度。

[0343] 实施例

[0344] 以下,列举实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,以下的配方中的份数在没有特别说明的情况下表示质量份。

[0345] 对于本发明中使用的电荷控制树脂的制造例进行说明。

[0346] (电荷控制树脂1的制造例)

[0347] 在具备回流管、搅拌机、温度计、氮气导入管、滴加装置及减压装置的反应容器中添加作为溶剂的甲醇250质量份、2-丁酮150质量份及2-丙醇100质量份、作为单体的苯乙烯88质量份、丙烯酸2-乙基己酯6.0质量份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸6.0质量份,边搅拌边在常压回流下加热。用30分钟滴加将聚合引发剂2,2'-偶氮二异丁腈1.2质量份用2-丁酮20质量份稀释而成的溶液,继续搅拌5小时。然后,用30分钟滴加将2,2'-偶氮二异丁腈1.0质量份用2-丁酮20质量份稀释而成的溶液,进一步在常压回流下搅拌5小时,完成聚合。

[0348] 接着,将减压蒸馏除去聚合溶剂后得到的聚合物用安装有150目的筛网的切碎机粗粉碎至100 μm 以下,然后用喷射磨机微粉碎。将该微粒用250目的筛子分级,分离得到60 μm 以下的颗粒。接着,以10%的浓度加入甲乙酮使前述颗粒溶解,将得到的溶液缓慢投入到甲乙酮的20倍量的甲醇中进行再沉淀。将得到的沉淀物用再沉淀中使用的量的二分之一的甲醇清洗,进行过滤,将由此得到的颗粒在35 $^{\circ}\text{C}$ 下进行48小时真空干燥。

[0349] 然后,以10%的浓度加入甲乙酮使前述真空干燥后的颗粒再溶解,将得到的溶液缓慢投入到甲乙酮的20倍量的正己烷中进行再沉淀。将得到的沉淀物用再沉淀中使用的量的二分之一的正己烷清洗,进行过滤,将由此得到的颗粒在35 $^{\circ}\text{C}$ 下进行48小时真空干燥。由此得到的电荷控制树脂的 T_g 约为82 $^{\circ}\text{C}$,主峰分子量(M_p)为19600,数均分子量(M_n)为11700,重均分子量(M_w)为20600,酸值为17.4mgKOH/g。将得到的树脂作为电荷控制树脂1。

[0350] (聚酯树脂(1)的制造例)

[0351] • 对苯二甲酸:11.1mol

[0352] • 双酚A-环氧丙烷2摩尔加成物:11.0mol (PO-BPA)

[0353] 将上述单体与酯化催化剂一起投入到高压釜中,将减压装置、水分离装置、氮气导入装置、温度测定装置及搅拌装置安装于高压釜,在氮气气氛下边减压边利用常法在210℃下进行反应直至Tg达到66℃,得到聚酯树脂(1)。重均分子量(Mw)为7100,数均分子量(Mn)为3030。

[0354] (聚酯树脂(2)的制造例)

[0355] (含异氰酸酯基预聚物的合成)

[0356] • 双酚A环氧乙烷2摩尔加成物730质量份

[0357] • 邻苯二甲酸295质量份

[0358] • 二丁基氧化锡3.0质量份

[0359] 在220℃下搅拌进行7小时反应,然后在减压下进行5小时反应后,冷却至80℃,在乙酸乙酯中与异佛尔酮二异氰酸酯190质量份进行2小时反应,得到含异氰酸酯基聚酯树脂。使含异氰酸酯基聚酯树脂25质量份与异佛尔酮二胺1质量份在50℃下进行2小时反应,得到以含脲基的聚酯为主要成分的聚酯树脂(2)。得到的聚酯树脂(2)的重均分子量(Mw)为23300,数均分子量(Mn)为3010,峰分子量为7300。

[0360] (调色剂颗粒1的制造例)

[0361] 在具备回流管、搅拌机、温度计、氮气导入管的四口容器中添加离子交换水700质量份、0.1mol/L的 Na_3PO_4 水溶液1000质量份和1.0mol/L的HCl水溶液24.0质量份,一边使用高速搅拌装置TK均质机(TK-homomixer)以12000rpm搅拌一边保持在60℃。向其中缓慢添加1.0mol/L的 CaCl_2 水溶液85质量份,制备包含微细的难水溶性分散稳定剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水系分散介质。

[0362] • 苯乙烯 70.0质量份

[0363] • 丙烯酸正丁酯 30.0质量份

[0364] • 甲基三乙氧基硅烷 10.0质量份

[0365] • 酞菁铜颜料 6.5质量份

[0366] (颜料蓝15:3) (P.B.15:3)

[0367] • 聚酯树脂(1) 4.0质量份

[0368] • 电荷控制剂1 0.5质量份

[0369] (3,5-二叔丁基水杨酸的铝化合物)

[0370] • 电荷控制树脂1 0.4质量份

[0371] • 脱模剂 10.0质量份

[0372] (山嵛酸山嵛酯、熔点:72.1℃)

[0373] 将上述材料用磨碎机进行3小时分散,将由此得到的聚合性单体组合物1在60℃下保持20分钟。然后,将在聚合性单体组合物1中添加作为聚合引发剂的过氧化新戊酸叔丁酯16.0质量份(甲苯溶液50%)而得到的聚合性单体组合物1投入到水系介质中,将高速搅拌装置的转速维持在12000rpm进行10分钟造粒。然后,将高速搅拌装置改变为螺旋桨式搅拌器,将内温升温至70℃,一边慢慢搅拌一边进行5小时反应。此时水系介质的pH为5.1。接着,加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份,使其为pH8.0,将容器内升温至温度90℃维持7.5小时。然后,加入10%盐酸4.0质量份和离子交换水50质量份,使pH为5.1。接着,添加离子交换水300质量份,拆除回流管,安装蒸馏装置。进行5小时的容器内的温度为100℃的蒸

馏,得到聚合物浆料1。蒸馏馏分为300质量份。在包含冷却至30℃后的聚合物浆料1的容器内添加稀盐酸,去除分散稳定剂。然后,进行过滤、清洗、干燥,得到重均粒径为5.6 μm 的调色剂颗粒。将该调色剂颗粒作为调色剂颗粒1。将调色剂颗粒1的配方和条件示于表1,将物性示于表5。在调色剂颗粒1的TEM观察中进行硅映射(silicon mapping),确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。以下的实施例和比较例中也同样地对含有有机硅聚合物的表层利用硅映射进行确认。

[0374] (调色剂颗粒2的制造例)

[0375] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为苯基三甲氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒2。将调色剂颗粒2的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒2的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0376] (调色剂颗粒3的制造例)

[0377] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为乙基三甲氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒3。将调色剂颗粒3的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒3的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0378] (调色剂颗粒4的制造例)

[0379] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为正丙基三乙氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒4。将调色剂颗粒4的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒4的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0380] (调色剂颗粒5的制造例)

[0381] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为正丁基三乙氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒5。将调色剂颗粒5的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒5的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0382] (调色剂颗粒6的制造例)

[0383] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷7.0质量份、乙烯基三氯硅烷3.0质量份。在刚刚将添加有作为聚合引发剂的过氧化新戊酸叔丁酯16.0质量份(甲苯溶液50%)的聚合性单体组合物1投入到水系介质之后加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液2.0质量份,将高速搅拌装置的转速维持在12000rpm进行10分钟造粒,将pH调整至5.1,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒6。将调色剂颗粒6的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒6的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0384] (调色剂颗粒7的制造例)

[0385] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三甲氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒7。将调色剂颗粒7的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒7的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0386] (调色剂颗粒8的制造例)

[0387] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三异丙氧基硅烷10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒8。将调色剂颗粒8的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒8的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0388] (调色剂颗粒9的制造例)

[0389] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基二乙氧基氯硅烷7.5质量份,用1.0N-NaOH水溶液1.5质量份将pH调整为5.1,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒9。将调色剂颗粒9的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒9的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0390] (调色剂颗粒10的制造例)

[0391] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷30.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒10。将调色剂颗粒10的配方和条件示于表1,将物性示于表5。调色剂颗粒10的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0392] (调色剂颗粒11的制造例)

[0393] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷5.4质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒11。将调色剂颗粒11的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒11的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0394] (调色剂颗粒12的制造例)

[0395] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷4.5质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒12。将调色剂颗粒12的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒12的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0396] (调色剂颗粒13的制造例)

[0397] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷4.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒13。将调色剂颗粒13的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒13的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0398] (调色剂颗粒14的制造例)

[0399] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷3.5质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒14。将调色剂颗粒14的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒14的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0400] (调色剂颗粒15的制造例)

[0401] 调色剂颗粒1的制造例中,将在水系分散介质的制备中添加1.0mol/L的HCl水溶液24.0质量份时的24.0质量份变更为添加30.0质量份,从而将水系介质的pH变更为4.1,将在

加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份使其为pH8.0时的10.0质量份变更为加入0.0质量份,使在将10%盐酸4.0质量份加入到离子交换水50质量份中使pH为5.1时的10%盐酸4.0质量份变更为0.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒15。将调色剂颗粒15的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒15的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0402] (调色剂颗粒16的制造例)

[0403] 调色剂颗粒1的制造例中,将在加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份使其为pH8.0时的1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份变更为1.0mol/L的氢氧化钠水溶液20.0质量份,将pH8.0变更为pH10.2,反应2结束后加入盐酸将pH调整至5.1,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒16。将调色剂颗粒16的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒16的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0404] (调色剂颗粒17制造例)

[0405] 调色剂颗粒1的制造例中,将在加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份使其为pH8.0时的1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份变更为1.0mol/L的氢氧化钠水溶液15.0质量份,将pH8.0变更为pH9.0,反应2结束后加入盐酸将pH调整至5.1,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒17。将调色剂颗粒17的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒17的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0406] (调色剂颗粒18的制造例)

[0407] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷5.0质量份、乙基三乙氧基硅烷5.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒18。将调色剂颗粒18的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒18的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0408] (调色剂颗粒19的制造例)

[0409] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷7.5质量份、四乙氧基硅烷2.5质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒19。将调色剂颗粒19的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒19的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0410] (调色剂颗粒20的制造例)

[0411] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷5.0质量份、甲基三甲氧基硅烷5.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒20。将调色剂颗粒20的配方和条件示于表2,将物性示于表6。调色剂颗粒20的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0412] (调色剂颗粒21的制造例)

[0413] 调色剂颗粒1的制造例中,将升温至温度90℃维持7.5小时变更为升温至温度95℃

维持10小时,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒21。将调色剂颗粒21的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒21的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0414] (调色剂颗粒22的制造例)

[0415] 调色剂颗粒1的制造例中,将升温至温度90℃维持7.5小时变更为升温至温度100℃维持10小时,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒22。将调色剂颗粒22的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒22的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0416] (调色剂颗粒23的制造例)

[0417] (调色剂母体23的制造)

[0418] • 聚酯树脂(1) 60.0质量份

[0419] • 聚酯树脂(2) 40.0质量份

[0420] • 酞菁铜颜料(颜料蓝15:3) 6.5质量份

[0421] • 电荷控制剂1 0.5质量份

[0422] (3,5-二叔丁基水杨酸的铝化合物)

[0423] • 电荷控制树脂1 0.6质量份

[0424] • 脱模剂 10.0质量份

[0425] (山嵛酸山嵛酯、熔点:72.1℃)

[0426] 将上述材料用亨舍尔混合机混合后,用双螺杆混炼挤出机在135℃下进行熔融混炼,将混炼物冷却后用切碎机粗粉碎,利用使用喷射气流的微粉碎机进行粉碎,然后使用风力分级机进行分级,从而得到重均粒径5.6μm的调色剂母体23。

[0427] (调色剂颗粒23的制造)

[0428] 在装备有李比希回流管的四口容器中添加离子交换水700质量份、0.1mol/L的 Na_3PO_4 水溶液1000质量份和1.0mol/L的HCl水溶液24.0质量份,一边使用高速搅拌装置TK均质机以12000rpm搅拌一边保持在60℃。向其中缓慢添加1.0mol/L的 CaCl_2 水溶液85质量份,制备包含微细的难水溶性分散稳定剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水系分散介质。

[0429] 接着,将调色剂母体23100.0质量份、甲基三乙氧基硅烷10.0质量份用亨舍尔混合机混合后,边用TK均质机以5000rpm搅拌边投入调色剂材料进行5分钟搅拌。

[0430] 接着,将该混合液在70℃下保持5小时。pH为5.1。接着加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份,使pH为8.0,然后升温至90℃保持7.5小时。然后,加入10%盐酸4.0质量份和离子交换水50质量份,使pH为5.1。添加离子交换水300质量份,拆除回流管,安装蒸馏装置。接着,进行5小时的容器内的温度为100℃的蒸馏,得到聚合物浆料23。蒸馏馏分为320质量份。在包含聚合物浆料23的容器内添加稀盐酸,去除分散稳定剂。进行过滤、清洗、干燥,得到重均粒径为5.6μm的调色剂颗粒。将该调色剂颗粒作为调色剂颗粒23。调色剂颗粒23的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒23的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0431] (调色剂颗粒24的制造例)

[0432] • 聚酯树脂(1) 60.0质量份

[0433] • 聚酯树脂(2) 40.0质量份

- [0434] • 酞菁铜颜料(颜料蓝15:3) 6.5质量份
- [0435] • 电荷控制剂1 0.5质量份
- [0436] (3,5-二叔丁基水杨酸的铝化合物)
- [0437] • 电荷控制树脂1 0.4质量份
- [0438] • 甲基三乙氧基硅烷 10.0质量份
- [0439] • 脱模剂 10.0质量份
- [0440] (山嵛酸山嵛酯、熔点:72.1℃)
- [0441] 将上述材料溶解于甲苯400质量份,得到溶解液。
- [0442] 在装备有李比希回流管的四口容器中添加离子交换水700质量份、0.1mol/L的 Na_3PO_4 水溶液1000质量份和1.0mol/L的HCl水溶液24.0质量份,一边使用高速搅拌装置TK均质机以12000rpm搅拌一边保持在60℃。向其中缓慢添加1.0mol/L的 CaCl_2 水溶液85质量份,制备包含微细的难水溶性分散稳定剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水系分散介质。
- [0443] 接着,将上述溶解液100质量份一边用TK均质机以12000rpm搅拌一边投入并进行5分钟搅拌。接着将该混合液在70℃下保持5小时。pH为5.1。加入1.0mol/L的氢氧化钠水溶液10.0质量份,使pH为8.0。接着,升温至90℃保持7.5小时。然后,加入10%盐酸4.0质量份和离子交换水50质量份,使pH为5.1。添加离子交换水300质量份,拆除回流管,安装蒸馏装置。接着,进行5小时的容器内的温度为100℃的蒸馏,得到聚合物浆料24。蒸馏馏分为320质量份。在包含聚合物浆料24的容器内添加稀盐酸,去除分散稳定剂。然后,进行过滤、清洗、干燥,得到重均粒径为5.6 μm 的调色剂颗粒。将该调色剂颗粒作为调色剂颗粒24。将调色剂颗粒24的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒24的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。
- [0444] (调色剂颗粒25的制造例)
- [0445] (非晶性聚酯树脂(1)的合成)
- [0446] • 双酚A环氧乙烷2摩尔加成物:9摩尔份
- [0447] • 双酚A环氧丙烷2摩尔加成物:95摩尔份
- [0448] • 对苯二甲酸:50摩尔份
- [0449] • 富马酸:30摩尔份
- [0450] • 十二碳烯基琥珀酸:25摩尔份
- [0451] 在具备搅拌装置、氮气导入管、温度传感器、精馏塔的烧瓶中投入上述单体,以1小时升温至195℃,确认反应体系内均匀搅拌。相对于这些单体的总质量投入1.0质量%二硬脂酸锡。然后边将生成的水蒸馏除去边用5小时自195℃升温至250℃,在250℃下进一步进行2小时脱水缩合反应。其结果,得到玻璃化转变温度为60.2℃、酸值为13.8mgKOH/g、羟值为28.2mgKOH/g、重均分子量为14200、数均分子量为4100、软化点111℃的非晶性聚酯树脂(1)。
- [0452] (非晶性聚酯树脂(2)的合成)
- [0453] • 双酚A环氧乙烷2摩尔加成物:48摩尔份
- [0454] (两末端换算2摩尔加成物)
- [0455] • 双酚A环氧丙烷2摩尔加成物:48摩尔份
- [0456] (两末端换算2摩尔加成物)

[0457] • 对苯二甲酸:65摩尔份

[0458] • 十二碳烯基琥珀酸:30摩尔份

[0459] 在具备搅拌装置、氮气导入管、温度传感器、精馏塔的烧瓶中投入上述单体,以1小时升温至195℃,确认反应体系内均匀搅拌。相对于这些单体的总质量投入0.7质量%二硬脂酸锡。然后边将生成的水蒸馏除去边用5小时自195℃升温至240℃,在240℃下进一步进行2小时脱水缩合反应。接着,将温度降低至190℃,缓慢投入偏苯三酸酐5摩尔份,在190℃下继续1小时反应。其结果,得到玻璃化转变温度为55.2℃、酸值为14.3mgKOH/g、羟值为24.1mgKOH/g、重均分子量为53600、数均分子量为6000、软化点108℃的非晶性聚酯树脂(2)。

[0460] (树脂颗粒分散液(1)的制备)

[0461] • 非晶性聚酯树脂(1):100质量份

[0462] • 甲乙酮:50质量份

[0463] • 异丙醇:20质量份

[0464] 在容器中投入甲乙酮、异丙醇。然后,缓慢投入上述树脂,进行搅拌,使其完全溶解,得到非晶性聚酯树脂(1)溶解液。将放入有该非晶性聚酯溶解液的容器设定为65℃,边搅拌边以总计5质量份的方式缓慢滴加10%氨水溶液,然后以10mL/分钟的速度缓慢滴加离子交换水230质量份,进行转相乳化。然后用蒸发器减压进行脱溶剂,得到非晶性聚酯树脂(1)的树脂颗粒分散液(1)。该树脂颗粒的体积平均粒径为135nm。另外,树脂颗粒固体分量用离子交换水调整为20%。

[0465] (树脂颗粒分散液(2)的制备)

[0466] • 非晶性聚酯树脂(2):100质量份

[0467] • 甲乙酮:50质量份

[0468] • 异丙醇:20质量份

[0469] 在容器中投入甲乙酮、异丙醇。然后,将上述材料缓慢投入,进行搅拌,使其完全溶解,得到非晶性聚酯树脂(2)溶解液。将放入有该非晶性聚酯树脂(2)溶解液的容器设定为40℃,边搅拌边以总计3.5质量份的方式缓慢滴加10%氨水溶液,然后以10mL/分钟的速度缓慢滴加离子交换水230质量份,进行转相乳化。然后减压进行脱溶剂,得到非晶性聚酯树脂(2)的树脂颗粒分散液(2)。树脂颗粒的体积平均粒径为155nm。另外,树脂颗粒固体分量用离子交换水调整为20%。

[0470] (树脂颗粒分散液(1)的溶胶凝胶溶液的制备)

[0471] 在树脂颗粒分散液(1)100质量份(固体成分20.0质量份)中加入甲基三乙氧基硅烷20.0质量份,边搅拌边在70℃下保持1小时后,以升温速度20℃/1h升温,在95℃下保持3小时。然后进行冷却,得到树脂微粒被溶胶凝胶覆盖了的树脂颗粒分散液(1)的溶胶凝胶溶液。该树脂颗粒的体积平均粒径为210nm。另外,树脂颗粒固体分量用离子交换水调整为20%。树脂颗粒分散液(1)的溶胶凝胶溶液边搅拌边在10℃以下保存,在制备后48小时以内使用。颗粒的表面为粘性高的溶胶或凝胶状态时,颗粒彼此的粘接性变得良好,故而优选。

[0472] (着色剂颗粒分散液1的制备)

[0473] • 酞菁铜(颜料蓝15:3):45质量份

[0474] • 离子性表面活性剂NEOGEN RK(第一工业制药株式会社制):5质量份

[0475] • 离子交换水:190质量份

[0476] 将上述成分混合,利用均化器(IKA制造的ULTRA-TURRAX)分散10分钟后,使用Ultimizer(对向碰撞型湿式粉碎机:SUGINO MACHINE LIMITED,制)在压力250MPa下进行20分钟分散处理,得到着色剂颗粒的体积平均粒径为120nm且固体成分量为20%的着色剂颗粒分散液1。

[0477] (脱模剂颗粒分散液的制备)

[0478] • 烯蜡(熔点:84℃):60质量份

[0479] • 离子性表面活性剂NEOGEN RK(第一工业制药株式会社制):2.0质量份

[0480] • 离子交换水:240质量份

[0481] 将以上物质加热至100℃,用IKA制造的ULTRA-TURRAXT50充分分散后,用压力喷出型Gaulin均化器加温至115℃,进行1小时的分散处理,得到体积平均粒径160nm、固体成分量20%的脱模剂颗粒分散液。

[0482] (调色剂颗粒25的制作)

[0483] • 树脂颗粒分散液(1):100质量份

[0484] • 树脂颗粒分散液(2):300质量份

[0485] • 树脂颗粒分散液(1)的溶胶凝胶溶液:300质量份

[0486] • 着色剂颗粒分散液1:50质量份

[0487] • 脱模剂颗粒分散液:50质量份

[0488] 在烧瓶中加入2.2质量份离子性表面活性剂NEOGEN RK后,将以上的材料搅拌。接着,滴加1mol/L的硝酸水溶液使其为pH3.7后,向其中加入聚合硫酸铝0.35质量份,用IKA制造的ULTRA-TURRAX进行分散。在加热用油浴中将烧瓶边搅拌边加热至50℃。在50℃下保持40分钟后,向其中缓慢追加树脂颗粒分散液(1)的溶胶凝胶溶液300质量份的混合液。然后,添加1mol/L的氢氧化钠水溶液使体系内的pH为7.0后,将不锈钢制烧瓶密闭,边继续搅拌边缓慢加热至90℃,在90℃下保持5小时。进而,在95℃下保持7.5小时。然后,加入2.0质量份离子性表面活性剂NEOGEN RK,在100℃下进行5小时反应。反应结束后,通过减压蒸馏在85℃下回收320质量份的馏分。然后,进行冷却、过滤、干燥。在40℃的离子交换水5L中再分散,用搅拌翼(300rpm)搅拌15分钟,进行过滤。

[0489] 重复该再分散和过滤的清洗,在电导率变为6.0μS/cm以下时结束清洗,得到调色剂颗粒25。将调色剂颗粒25的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒25的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0490] (调色剂颗粒26的制造例)

[0491] 将调色剂母体23 100.0质量份边在亨舍尔混合机中搅拌边将有机硅聚合物溶解液3.5质量份喷雾并均匀混合,所述有机硅聚合物溶解液是将甲苯10.0质量份、乙醇5.0质量份、水5.0质量份和甲基三乙氧基硅烷10.0质量份在90℃下反应5小时而得到的。

[0492] 然后,将颗粒在入口温度90℃、出口温度45℃的条件下在流动层干燥机内循环30分钟,进行干燥及聚合。与得到的处理调色剂同样地,相对于100质量份处理调色剂将前述有机硅聚合物溶解液3.5质量份在亨舍尔混合机内喷雾,在入口温度90℃、出口温度45℃的条件下在流动层干燥机内循环30分钟。

[0493] 同样地重复总计10次的有机硅聚合物溶解液的喷雾和干燥,得到调色剂颗粒26。将调色剂颗粒26的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0494] (调色剂颗粒27的制造例)

[0495] 调色剂颗粒1的制造例中,将酞菁铜6.5质量份变更为炭黑10.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒27。将调色剂颗粒27的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒27的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0496] (调色剂颗粒28的制造例)

[0497] 将调色剂颗粒1的制造例中使用的苯乙烯70.0质量份变更为60.0质量份,将丙烯酸正丁酯30.0质量份变更为40.0质量份,加入四正丙醇钛1.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒28。将调色剂颗粒28的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒28的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0498] (调色剂颗粒29的制造例)

[0499] 将调色剂颗粒1的制造例中使用的酞菁铜(颜料蓝15:3)6.5质量份变更为颜料红122(P.R.122)8.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒29。将调色剂颗粒29的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒29的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0500] (调色剂颗粒30的制造例)

[0501] 将调色剂颗粒1的制造例中使用的酞菁铜(颜料蓝15:3)6.5质量份变更为颜料黄155(P.Y.155)6.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到调色剂颗粒30。将调色剂颗粒30的配方和条件示于表3,将物性示于表7。调色剂颗粒30的TEM观察中进行硅映射,确认到,表层中存在均匀的硅原子,并非由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层。

[0502] (比较调色剂颗粒1的制造例)

[0503] 代替调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷10.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,除此之外与调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒1。将比较调色剂颗粒1的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒1的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0504] (比较调色剂颗粒2的制造例)

[0505] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为四乙氧基硅烷10.0质量份,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒2。将比较调色剂颗粒2的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒2的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中存在不均匀的硅原子。

[0506] (比较调色剂颗粒3的制造例)

[0507] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷10.0质量份,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒3。将比较调色剂颗粒3的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒3的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0508] (比较调色剂颗粒4的制造例)

[0509] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷10.0质量份,使在将容器内升温至温度90℃维持7.5小时时的温度90℃变更为70℃,使在将内温升温至100℃时的内温变更为70℃,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒4。将比较调色剂颗粒4的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒4的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0510] (比较调色剂颗粒5的制造例)

[0511] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷10.0质量份,使在将容器内升温至70℃时的内温变更为80℃,使在将容器内升温至温度90℃维持7.5小时时的温度变更为80℃,使在将内温升温至100℃时的内温变更为80℃,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒5。将比较调色剂颗粒5的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒5的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0512] (比较调色剂颗粒6的制造例)

[0513] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷3.1质量份,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒6。将比较调色剂颗粒6的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒6的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0514] (比较调色剂颗粒7的制造例)

[0515] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷2.0质量份,使在将容器内升温至温度90℃时的内温变更为70℃,使在将容器内升温至温度100℃时的内温变更为70℃,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒7。将比较调色剂颗粒7的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒7的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0516] (比较调色剂颗粒8的制造例)

[0517] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为甲基三乙氧基硅烷2.0质量份,使在将容器内升温至温度70℃时的内温变更为55℃,使在将容器内升温至温度90℃时的内温变更为70℃,使在将容器内升温至温度100℃时的温度变更为70℃,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒8。将比较调色剂颗粒8的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒8的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0518] (比较调色剂颗粒9的制造例)

[0519] 代替比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份,变更为氨基丙基三甲氧基硅烷11.0质量份,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒9。将比较调色剂颗粒9的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒9的TEM观察中进行硅映射,确认到表层中稍微存在硅原子。

[0520] (比较调色剂颗粒10的制造例)

[0521] 将比较调色剂颗粒1的制造例中使用的甲基三乙氧基硅烷1.0质量份变更为0.0质

量份,除此之外与比较调色剂颗粒1的制造例同样操作,得到比较调色剂颗粒10。将比较调色剂颗粒10的配方和条件示于表4,将物性示于表8。比较调色剂颗粒10的TEM观察中进行硅映射,但表层中不存在硅原子。

[0522] (比较调色剂颗粒11的制造例)

[0523] 在具备高速搅拌装置TK均质机的四口烧瓶中添加离子交换水900质量份和聚乙烯醇95质量份,边以转速1300rpm搅拌边加热至55℃,制成水系分散介质。

[0524] (单体分散液的组成)

[0525] • 苯乙烯 70.0质量份

[0526] • 丙烯酸正丁酯 30.0质量份

[0527] • 炭黑 10.0质量份

[0528] • 脱模剂(山嵛酸山嵛酯、熔点:72.1℃) 10.0质量份

[0529] 将上述材料用磨碎机分散3小时后,添加作为聚合引发剂的过氧化新戊酸叔丁酯14.0质量份,制备单体分散液。

[0530] 接着,将得到的单体分散液投入到上述四口烧瓶内的分散介质中,维持上述转速进行10分钟的造粒。接着,在50rpm的搅拌下、在55℃下进行1小时的聚合,接着在65℃下进行4小时的聚合,再在80℃下进行5小时的聚合。上述聚合结束后,将浆料冷却,重复用纯化水清洗,从而去除分散剂。然后,通过进行清洗、干燥,从而得到作为母体的黑色调色剂颗粒。重均粒径为5.7μm。

[0531] 在将乙酸异戊酯2质量份和作为硅化合物的四乙氧基硅烷4.0质量份、甲基三乙氧基硅烷0.5质量份混合而成的溶液中投入0.3质量份%十二烷基苯磺酸钠溶液3质量份,使用超声波均化器进行搅拌,从而制备乙酸异戊酯、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷的硅烷混合溶液A。

[0532] 在0.3质量%的十二烷基苯磺酸钠水溶液30质量份中加入母体的黑色调色剂颗粒1.0质量份,制备黑色调色剂颗粒分散液A。接着,在黑色调色剂颗粒分散液A中投入上述硅烷混合溶液A,接着投入30质量%NH₄OH水溶液5质量份,在室温(25℃)下搅拌15小时进行反应。将得到的反应产物用乙醇清洗后、用纯化水清洗,过滤除去颗粒,使其干燥,从而得到比较调色剂颗粒11。得到的调色剂颗粒的重均粒径为5.6μm。比较调色剂颗粒11的TEM观察中进行硅映射,确认到由颗粒状块彼此固着而形成的覆盖层中稍微存在硅原子。

[0533] (调色剂1的制造例)

[0534] 相对于调色剂颗粒1100质量份,用亨舍尔混合机(三井矿山株式会社(现NIPPON COKE&ENGINEERING CO.,LTD.)制)混合基于BET法的比表面积为200m²/g的六甲基二硅氮烷3.0质量%、用100cps的硅油3质量%对表面进行过疏水化处理的疏水性二氧化硅0.3质量份和基于BET法的比表面积为50m²/g的氧化铝0.1质量份,得到调色剂,将该调色剂作为调色剂1。

[0535] (调色剂2~30的制造例)

[0536] 调色剂1的制造例中将调色剂颗粒1变更为调色剂颗粒2~30,除此之外与调色剂1的制造例同样操作,得到调色剂2~30。

[0537] (比较调色剂1~11的制造例)

[0538] 调色剂1的制造例中将调色剂颗粒1变更为比较调色剂颗粒1~11,除此之外与调

色剂1的制造例同样操作,得到比较调色剂1~11。

[0539] (调色剂1的清洗后的物性评价)

[0540] 在离子交换水100mL中加入蔗糖(KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd.制)160g,边水浴边使其溶解,制备蔗糖浓溶液。在离心分离用管中放入上述蔗糖浓溶液31.0g、和CONTAMINON N(商品名)(由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、有机增效剂组成的pH7的精密测定器清洗用中性洗涤剂的10质量%水溶液、和光纯药工业株式会社制)6mL,制作分散液。在该分散液中添加调色剂1.0g,用刮刀等松解调色剂的块。

[0541] 将离心分离管用振荡器以350spm(strokes per min;冲程/每分钟)振动20分钟。振动后,将溶液移到水平转子用玻璃管(50mL)中,用离心机在3500rpm、30分钟的条件下进行分离。通过目视确认调色剂与水溶液充分分离,用刮铲等收集分离在最上层的调色剂。将收集的调色剂用减压过滤器过滤后,用干燥机干燥1小时以上。用刮铲粉碎干燥品,得到清洗调色剂颗粒1。

[0542] 将得到的清洗调色剂颗粒1干燥,测定物性,结果清洗调色剂颗粒1与调色剂颗粒1的调色剂物性的结果大致相同。

[0543] (调色剂2~30的清洗后的物性评价和比较调色剂1~11的清洗后的物性评价)

[0544] 调色剂1的清洗后的物性评价中,将调色剂1变更为调色剂N(N=2~30)及比较调色剂M(M=1~11),除此之外同样操作,实施清洗后的物性评价,结果清洗调色剂颗粒N及清洗比较调色剂颗粒M分别与调色剂颗粒N及比较调色剂颗粒M的调色剂物性的结果(表5~表8)大致相同。

[0545] (实施例1)

[0546] 使用调色剂1进行以下的评价。将评价结果示于表13。

[0547] (环境稳定性及显影耐久性的评价)

[0548] 在具有图4那样的结构的串联方式的佳能制造的激光束打印机LBP9600C的调色剂盒中装填调色剂1220g。

[0549] 图4中,符号1表示感光体,符号2表示显影辊,符号3表示调色剂供给辊,符号4表示调色剂,符号5表示控制刮板,符号6表示显影装置,符号7表示激光,符号8表示带电装置,符号9表示清洁装置,符号10表示清洁用带电装置,符号11表示搅拌叶片,符号12表示驱动辊,符号13表示转印辊,符号14表示偏置电源,符号15表示张力辊,符号16表示转印输送带,符号17表示从动辊,符号18表示纸,符号19表示供纸辊,符号20表示吸附辊,符号21表示定影装置。

[0550] 然后,将该调色剂盒在低温低湿L/L(温度10℃/湿度15%RH)、常温常湿N/N(25℃/50%RH)、高温高湿H/H(32.5℃/85%RH)的各环境下放置24小时。将在各环境下放置24小时后的调色剂盒安装于上述LBP9600C,沿A4纸横向打印出35.0%的打印比率的图像直至1000张,进行初始与输出1000张时的实心图像浓度(调色剂承载量 $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$)和起雾、输出1000张时的构件污染(成膜、显影条纹、鼓熔接)的评价。

[0551] 另外,在具有图4那样的结构的串联方式的佳能制造的激光束打印机LBP9600C的调色剂盒中装填调色剂1220g,将该调色剂盒在严酷环境(40℃/90%RH)下放置168小时。然后,在超高温高湿SHH(35.0℃/85%RH)放置24小时后,打印出35.0%的打印比率的图像直至1000张,进行初始的上述实心图像浓度(调色剂承载量 $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$)和起雾、输出1000张

时的构件污染(成膜、显影条纹、鼓熔接)的评价。

[0552] (调色剂颗粒及调色剂的摩擦带电量的测定)

[0553] 调色剂颗粒及调色剂的摩擦带电量通过以下所示的方法求出。

[0554] 首先,将调色剂颗粒或调色剂和带负电极性调色剂用标准载体(商品名:N-01、日本画像学会制)在以下的环境下分别放置规定时间。

[0555] 低温低湿(10℃/15%RH)下放置24小时;常温常湿(25℃/50%RH)下放置24小时;高温高湿(32.5℃/85%RH)下放置24小时;严酷环境(40℃/90%RH)下放置168小时后在超高温高湿(35.0℃/85%RH)下放置24小时。上述放置后,将调色剂颗粒或调色剂和标准载体以调色剂颗粒或调色剂的质量为5质量%的方式在各环境下使用turbula混合器混合120秒,得到二成分显影剂。

[0556] 接着,将该混合后的二成分显影剂在混合后1分钟以内常温常湿(25℃/50%RH)的环境下放入到在底部安装有20μm开口的导电性筛网的金属制的容器中,用吸引机进行吸引,测定吸引前后的质量差、以及与容器连接的电容器中蓄积的电位。此时,将吸引压力设为4.0kPa。由前述吸引前后的质量差、蓄电的电位、及电容器的容量、使用下述式算出调色剂颗粒或调色剂的摩擦带电量。

[0557] 需要说明的是,测定中使用的带负电极性调色剂用标准载体(商品名:N-01、日本画像学会制)使用通过250目筛子而得到的载体。

[0558] $Q = (A \times B) / (W1 - W2)$

[0559] Q (mC/kg): 调色剂颗粒或调色剂的摩擦带电量

[0560] A (μF): 电容器的容量

[0561] B (V): 电容器中蓄积的电位差

[0562] $W1 - W2$ (kg): 吸引前后的质量差

[0563] (图像浓度的评价)

[0564] 关于图像浓度,使用安装有SPI辅助过滤器的、Macbeth浓度计(商品名:RD-914、Macbeth公司制),测定在上述低温低湿(L/L)(10℃/15%RH)下、在常温常湿(N/N)(25℃/50%RH)下、在高温高湿(H/H)(32.5℃/85%RH)下、以及在严酷环境(40℃/90%RH)下放置168小时后在超高温高湿(35.0℃/85%RH)下放置24小时后的环境下输出的、初始和耐久输出1000张后的实心图像的定影图像部的图像浓度。

[0565] 需要说明的是,图像浓度的评价基准如下所述。转印纸使用70g/m²的A4尺寸,沿A4横向打印。

[0566] A: 1.45以上

[0567] B: 1.40以上且低于1.45

[0568] C: 1.30以上且低于1.40

[0569] D: 1.25以上且低于1.30

[0570] E: 1.20以上且低于1.25

[0571] F: 不足1.20

[0572] (起雾的评价)

[0573] 由在初始的0%的打印比率的图像及耐久输出1000张后的0%的打印比率的图像中,利用“反射计”(TokyoDenshoku.Co.,Ltd.制)测定的输出图像的白底部分的白色度与转

印纸的白色度之差、算出起雾浓度(%)。另外,将该起雾浓度按照下述基准作为图像起雾来评价。转印纸使用70g/m²的A4尺寸,沿A4横向打印。

[0574] A:低于1.0%

[0575] B:1.0%以上且低于1.5%

[0576] C:1.5%以上且低于2.0%

[0577] D:2.0%以上且低于2.5%

[0578] E:2.5%以上且低于3.0%

[0579] F:3.0%以上

[0580] (构件污染评价)

[0581] 关于构件污染,在耐久输出1000张后,输出前半部分以半色调图像(调色剂承载量0.25mg/cm²)的方式输出且后半部分为实心图像(调色剂承载量0.40mg/cm²)的混合图像,根据下述基准进行评价。需要说明的是,转印纸使用70g/m²的A4尺寸,沿A4横向打印。

[0582] A:在显影辊上、在半色调部、实心部的图像上均没有观察到排纸方向的纵条纹、浓度不同的点。

[0583] B:在显影辊的两端存在1条以上且2条以下的圆周方向的细条纹或在感光鼓上存在1个以上且3个以下的熔接物,但在半色调部、实心部的图像上没有观察到排纸方向的纵条纹、浓度不同的点。

[0584] C:在显影辊的两端存在3条以上且5条以下的圆周方向的细条纹或在感光鼓上存在3个以上且5个以下的熔接物,但在半色调部、实心部的图像上仅稍微观察到排纸方向的纵条纹、浓度不同的点。但是,其为可以通过图像处理消除的水平。

[0585] D:在显影辊的两端存在6条以上且20条以下的圆周方向的细条纹或在感光鼓上存在6个以上且20个以下的熔接物,在半色调部、实心部的图像上也观察到几条细条纹、浓度不同的点。无法依靠图像处理来消除。

[0586] E:在显影辊上和半色调部的图像上观察到21条以上的条纹、浓度不同的点,无法依靠图像处理来消除。

[0587] (低温定影性的评价(低温污损结束温度))

[0588] 将佳能制造的激光束打印机LBP9600C的定影单元改造为能够调整定影温度。使用该改造后的LBP9600C、以处理速度230mm/sec将调色剂承载量为0.40mg/cm²的未定影调色剂图像以无油方式热压到显像纸上,在显像纸上形成定影图像。

[0589] 关于定影性,使用Kimwipe(商品名:S-200、NIPPON PAPER CRECIA Co.,LTD.),施加75g/cm²的载荷对定影图像进行10次摩擦、将摩擦前后的浓度降低率低于5%的温度作为低温污损结束温度。评价在常温常湿(25℃/50%RH)下实施。

[0590] (保存稳定性的评价)

[0591] (保存性的评价)

[0592] 将10g的调色剂1放入到100mL玻璃瓶中,在温度50℃、湿度20%下放置15天后通过目视判定。

[0593] A:无变化

[0594] B:存在聚集体,但能很快松解

[0595] C:产生难以松解的聚集体

[0596] D:无流动性

[0597] E:发生明显的结块

[0598] (长期保存性的评价)

[0599] 将10g的调色剂1放入到100mL玻璃瓶中,在温度45℃、湿度95%下放置3个月后通过目视判定。

[0600] A:无变化

[0601] B:存在聚集体,但能很快松解

[0602] C:产生难以松解的聚集体

[0603] D:无流动性

[0604] E:发生明显的结块

[0605] (实施例2~30)

[0606] 除了将实施例1的调色剂1变更为调色剂2~30之外,进行与实施例1同样的评价。将其结果示于表13、表14及表15。

[0607] (比较例1~11)

[0608] 除了将实施例1的调色剂1变更为比较调色剂1~11之外,进行与实施例1同样的评价。将其结果示于表16。

[0609] (实施例31)

[0610] 除了将实施例1的调色剂1变更为调色剂颗粒1之外,进行与实施例1同样的评价。将其结果示于表15。其结果,调色剂1和调色剂颗粒1的评价结果为并不逊色的结果。

[0611] (实施例32)

[0612] 使用具有图4的结构的串联方式的佳能制造的激光束打印机LBP9600C的调色剂盒,装填调色剂1(蓝色)240g。同样地分别在LBP9600C的调色剂盒中各填充240g调色剂27(黑色)、调色剂29(洋红)、调色剂30(黄色)。将前述4种颜色的墨盒组分别在低温低湿L/L(10℃/15%RH)、常温常湿N/N(25℃/50%RH)、高温高湿H/H(32.5℃/85%RH)的各环境下放置24小时。在各环境下放置24小时后将蓝色、黑色、洋红、黄色的墨盒安装于LBP9600C,沿A4纸横向打印出35.0%的打印比率的图像直至1000张,进行初始和输出1000张时的实心图像浓度和起雾、输出1000张时的构件污染(成膜、显影条纹、调色剂向感光鼓上的熔接)的评价。其结果,实用上没有问题,得到良好的结果。

[0613] 另外,使用具有图4那样的结构的串联方式的佳能制造的激光束打印机LBP9600C的调色剂盒,装填调色剂1(蓝色)240g。同样地分别在LBP9600C的调色剂盒各填充240g调色剂27(黑色)、调色剂29(洋红)、调色剂30(黄色)。将前述4种颜色的墨盒组在严酷环境(40℃/90%RH)下放置168小时。然后,在超高温高湿SHH(35.0℃/85%RH)放置24小时后,将蓝色、黑色、洋红、黄色的墨盒安装于LBP9600C,打印出35.0%的打印比率的图像直至1000张,进行初始的上述实心图像浓度和起雾、输出1000张时的构件污染(成膜、显影条纹、调色剂向感光鼓上的熔接)的评价。其结果,实用上没有问题,得到良好的结果。

[0614] [表1]

[0615]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
调色剂颗粒			调色剂颗粒 1	调色剂颗粒 2	调色剂颗粒 3	调色剂颗粒 4	调色剂颗粒 5	调色剂颗粒 6	调色剂颗粒 7	调色剂颗粒 8	调色剂颗粒 9	调色剂颗粒 10
单体	苯乙烯	质量份	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	丙烯酸正丁酯	质量份	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	二乙氧基苯	质量份	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	硅烷	硅烷 1	甲基三乙氧基硅烷	苯基三乙氧基硅烷	乙基三乙氧基硅烷	正丙基三乙氧基硅烷	正丁基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基二乙氧基硅烷	苯基三乙氧基硅烷
		硅烷 1 质量份	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	7.0	10.0	10.0	7.5	30.0
		硅烷 2	-	-	-	-	-	乙烯基三乙氧基硅烷	-	-	-	-
		硅烷 2 质量份	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-
聚酯树脂	种类	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	质量份	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
脱模剂	种类	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇	山萘酸 山萘醇
	质量份	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	熔点(°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	吸热值(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剂	着色剂种类	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜
	质量份	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
电荷控制树脂 1	质量份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
电荷控制剂 1	质量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
油性引剂	种类	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯
	添加量	质量份	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
聚合条件	反应 1	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		保持时间(小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	反应 2	温度	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		保持时间(小时)	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h
		pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	反应 3	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		保持时间(小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

[0616]

[表2]

[0617]

			实施例 1 1	实施例 2 2	实施例 3 3	实施例 4 4	实施例 5 5	实施例 6 6	实施例 7 7	实施例 8 8	实施例 9 9	实施例 10 10
调色剂颗粒			调色剂颗粒 11	调色剂颗粒 12	调色剂颗粒 13	调色剂颗粒 14	调色剂颗粒 15	调色剂颗粒 16	调色剂颗粒 17	调色剂颗粒 18	调色剂颗粒 19	调色剂颗粒 20
单体	苯乙烯	质量份	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	丙烯酸正丁酯	质量份	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	二乙基马来	质量份	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	硅烷	硅烷 1	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷
		硅烷 1 质量份	5.4	4.5	4.0	3.5	10.0	10.0	10.0	5.0	7.5	5.0
		硅烷 2	-	-	-	-	-	-	-	乙基三乙氧基硅烷	四乙氧基硅烷	甲基三甲氧基硅烷
		硅烷 2 质量份	-	-	-	-	-	-	-	5.0	2.5	5.0
颗粒树脂	种类	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	质量份	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
胶凝剂	种类	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇
	质量份	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	熔点(°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	吸热量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剂	着色剂种类	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜	酞菁铜
	质量份	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
电荷控制树脂 1	质量份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
电荷控制剂 1	质量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
油溶性引发剂	种类	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯
	添加量	质量份	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
聚合条件	反应 1	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		保持时间(小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	4.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	反应 2	温度	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		保持时间(小时)	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h
		pH	8.0	8.0	8.0	8.0	4.1	10.2	8.0	8.0	8.0	8.0
	反应 3	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		保持时间(小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	4.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

[0618]

[表3]

[0619]

			实施例 2 1	实施例 2 2	实施例 2 3	实施例 2 4	实施例 2 5	实施例 2 6	实施例 2 7	实施例 2 8	实施例 2 9	实施例 3 0
调色剂颗粒			调色剂颗粒 21	调色剂颗粒 22	调色剂颗粒 23	调色剂颗粒 24	调色剂颗粒 25	调色剂颗粒 26	调色剂颗粒 27	调色剂颗粒 28	调色剂颗粒 29	调色剂颗粒 30
单体	苯乙烯	质量份	70.0	70.0	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	70.0	60.0	70.0	70.0
	丙烯酸 正丁酯	质量份	30.0	30.0					30.0	40.0	30.0	30.0
	二乙 烯基苯	质量份	0.0	0.0					0.0	0.0	0.0	0.0
	硅烷	硅烷 1	甲基三 乙氧基 硅烷	甲基三 乙氧基 硅烷					甲基三 乙氧基 硅烷	甲基三 乙氧基 硅烷	甲基三 乙氧基 硅烷	甲基三 乙氧基 硅烷
		硅烷 1 质 量份	10.0	10.0					10.0	10.0	10.0	10.0
		硅烷 2		—						四正丙 醇钛		
		硅烷 2 质 量份		—						1.0		
	聚酯树脂	种类	(1)	(1)					(1)	(1)	(1)	(1)
		质量份	4.0	4.0					4.0	4.0	4.0	4.0
	脱模剂	种类	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇					山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇	山梨醇 山梨醇
		质量份	10.0	10.0					10.0	10.0	10.0	10.0
		熔点 (°C)	72.1	72.1					72.1	72.1	72.1	72.1
		吸热量 (J /g)	210.3	210.3					210.3	210.3	210.3	210.3
着色剂	着色剂种类	酞菁黄	酞菁黄	酞菁黄	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	炭黑	酞菁黄	PR122	P.Y.155
	质量份	6.5	6.5	6.5					10.0	6.5	6.0	6.0
电荷控制树脂 1	质量份	0.4	0.4	0.4	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	0.4	0.4	0.4	0.4
电荷控制剂 1	质量份	0.5	0.5	0.5					0.5	0.5	0.5	0.5
油溶性引 发剂	种类	过氧化 新戊酸 叔丁酯	过氧化 新戊酸 叔丁酯	过氧化 新戊酸 叔丁酯	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	过氧化 新戊酸 叔丁酯	过氧化 新戊酸 叔丁酯	过氧化 新戊酸 叔丁酯	过氧化 新戊酸 叔丁酯
	添加量	质量份	16.0	16.0					16.0	16.0	16.0	16.0
聚合 条件	反应 1	温度	70	70	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	说明书 中记载	70	70	70	70
		保持时间 (小时)	5h	5h					5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1					5.1	5.1	5.1	5.1
		温度	95	100					90	90	90	90
	反应 2	保持时间 (小时)	10h	10h					7.5h	7.5h	7.5h	7.5h
		pH	6.0	6.0					6.0	6.0	6.0	6.0
		温度	100	100					100	100	100	100
		保持时间 (小时)	5h	5h					5h	5h	5h	5h
	反应 3	pH	5.1	5.1					5.1	5.1	5.1	5.1
		温度	100	100					100	100	100	100

[0620]

[表4]

[0621]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
调色剂颗粒			比较调色剂颗粒 1	比较调色剂颗粒 2	比较调色剂颗粒 3	比较调色剂颗粒 4	比较调色剂颗粒 5	比较调色剂颗粒 6	比较调色剂颗粒 7	比较调色剂颗粒 8	比较调色剂颗粒 9	比较调色剂颗粒 10	比较调色剂颗粒 11
单体	苯乙烯	质量份	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	丙烯酸正丁酯	质量份	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	二乙基马来酸	质量份	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	硅烷	硅烷 1	甲基三乙氧基硅烷	四乙氧基硅烷	3-甲基丙氧基丙基三乙氧基硅烷	3-甲基丙氧基丙基三乙氧基硅烷	3-甲基丙氧基丙基三乙氧基硅烷	3-甲基丙氧基丙基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	氨基丙基三甲氧基硅烷	—	—
		硅烷 1 质量份	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0	3.1	2.0	2.0	11.0	3.0	—
		硅烷 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		硅烷 2 质量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚酯树脂	种类	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
		质量份	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	颜填料	种类	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇	山梨醇山梨醇
		质量份	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		熔点 (°C)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
		吸热值 (J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剂	着色剂种类	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝	酞菁蓝
	质量份	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
电荷控制剂 1	质量份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
电荷控制剂 1	质量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
油性引发剂	种类	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯	过氧化新戊酸叔丁酯
	添加量	质量份	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
聚合条件	反应 1	温度	70	70	70	70	80	70	70	55	70	70	70
		保持时间 (小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	反应 2	温度	90	90	90	70	90	90	70	70	60	90	90
		保持时间 (小时)	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h	7.5h
		pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	反应 3	温度	100	100	100	70	90	100	70	70	100	100	100
		保持时间 (小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	反应 4	温度	100	100	100	70	90	100	70	70	100	100	100
		保持时间 (小时)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h

说明书中记载

[0622]

[表5]

[0623]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
	调色剂颗粒	调色剂颗粒 1	调色剂颗粒 2	调色剂颗粒 3	调色剂颗粒 4	调色剂颗粒 5	调色剂颗粒 6	调色剂颗粒 7	调色剂颗粒 8	调色剂颗粒 9	调色剂颗粒 10
调色剂物性	THF 不溶性物质 (%)	0.8	9.4	1.2	1.2	1.3	29.7	1.3	1.3	1.4	1.2
	平均圆度	0.981	0.976	0.983	0.982	0.982	0.981	0.983	0.982	0.982	0.982
	模式圆度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	调色剂颗粒的重均分子量	24200	24100	24300	24300	24500	27800	23900	26100	25100	22100
	调色剂颗粒的重均分子量 / 数均分子量	8.4	8.6	8.4	8.6	8.1	12.1	8.2	8.1	8.3	8.1
	由调色剂的截面积求出的当量圆直径 $D_{t\text{em}} (\mu\text{m})$	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	重均粒径 (μm)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6
	数均粒径 (μm)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸热主峰温度 ($^{\circ}\text{C}$)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.3	70.4	70.3	70.4
	热累积分值 (J/g)	22.3	22.1	22.1	22.1	22.1	22.3	22.2	22.1	22.3	22.2
	玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	49.6	50.4	51.2	52.0	52.1	48.6	51.7	49.6	49.9	50.2
	流动试验仪 80 $^{\circ}\text{C}$ 粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{S}$)	14100	17400	15200	15100	14100	16400	14300	14200	14200	12200

[0624] [表6]

[0625]

		实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 2
	调色剂颗粒	调色剂颗粒 11	调色剂颗粒 12	调色剂颗粒 13	调色剂颗粒 14	调色剂颗粒 15	调色剂颗粒 16	调色剂颗粒 17	调色剂颗粒 18	调色剂颗粒 19	调色剂颗粒 20
调色剂物性	THF 不溶性物质 (%)	1.3	1.3	1.2	1.2	1.4	1.5	1.2	1.2	1.3	1.1
	平均圆度	0.981	0.982	0.981	0.981	0.982	0.982	0.982	0.981	0.981	0.982
	模式圆度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	调色剂颗粒的重均分子量	24700	24500	23200	24100	23100	22600	22800	23100	24000	23900
	调色剂颗粒的重均分子量 / 数均分子量	8.4	8.6	8.4	8.0	8.2	8.1	8.1	8.2	8.3	8.4
	由调色剂的截面积求出的当量圆直径 $D_{t\text{em}} (\mu\text{m})$	5.8	5.7	5.7	5.7	5.7	5.6	5.7	5.7	5.7	5.7
	重均粒径 (μm)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6
	数均粒径 (μm)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.4	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸热主峰温度 ($^{\circ}\text{C}$)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3
	热累积分值 (J/g)	22.1	22.3	22.3	22.4	22.3	22.1	22.3	22.1	22.3	22.4
	玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	45.2	54.1	52.0	49.2	49.9	49.9	49.8	49.9	50.1	50.8
	流动试验仪 80 $^{\circ}\text{C}$ 粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{S}$)	12400	12800	15000	15200	14000	14200	14300	14500	12700	14100

[0626] [表7]

[0627]

		实施例 2 1	实施例 2 2	实施例 2 3	实施例 2 4	实施例 2 5	实施例 2 6	实施例 2 7	实施例 2 8	实施例 2 9	实施例 3 0
调色剂颗粒		调色剂颗粒 21	调色剂颗粒 22	调色剂颗粒 23	调色剂颗粒 24	调色剂颗粒 25	调色剂颗粒 26	调色剂颗粒 27	调色剂颗粒 28	调色剂颗粒 29	调色剂颗粒 30
调色剂物性	THF不溶物质(%)	1.6	1.2	1.1	1.2	0.8	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0
	平均圆度	0.983	0.981	0.973	0.971	0.964	0.981	0.980	0.980	0.980	0.980
	模式圆度	1.00	1.00	0.98	0.98	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	调色剂颗粒的重均分子量	20000	18700	13100	13200	52200	34000	19300	29800	28200	22300
	调色剂颗粒的重均分子量/数均分子量	8.2	8.0	8.6	8.1	8.0	8.3	8.1	8.1	8.2	8.3
	由调色剂的截面积求出的当量圆直径 $D_{t_{eqm}}(\mu m)$	5.7	5.6	5.6	5.6	5.7	5.7	5.6	5.6	5.7	5.7
	重均粒径(μm)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	数均粒径(μm)	5.3	5.4	5.3	5.3	5.3	5.4	5.3	5.4	5.4	5.3
	吸热主峰温度($^{\circ}C$)	70.3	70.3	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.4	70.5	70.6
	热量积分值(J/g)	22.1	22.4	22.5	22.1	22.4	22.3	22.5	22.2	22.6	22.1
	玻璃化转变温度($^{\circ}C$)	48.4	48.6	49.7	49.3	49.3	49.7	48.9	40.1	50.6	49.4
	流动试验仪 80 $^{\circ}C$ 粘度(Pa·S)	12200	11800	11200	21900	14200	14200	14500	14300	16200	13900

[0628] [表8]

[0629]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
调色剂颗粒		比较调色剂颗粒 1	比较调色剂颗粒 2	比较调色剂颗粒 3	比较调色剂颗粒 4	比较调色剂颗粒 5	比较调色剂颗粒 6	比较调色剂颗粒 7	比较调色剂颗粒 8	比较调色剂颗粒 9	比较调色剂颗粒 10	比较调色剂颗粒 11
调色剂物性	THF不溶物质(%)	1.2	1.2	11.0	10.4	11.2	11.0	11.3	10.1	1.1	1.2	1.1
	平均圆度	0.923	0.982	0.982	0.984	0.983	0.982	0.983	0.983	0.981	0.981	0.981
	模式圆度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	调色剂颗粒的重均分子量	24300	24200	25200	25000	25000	25100	25200	28100	23100	25100	25200
	调色剂颗粒的重均分子量/数均分子量	8.1	8.2	11.0	11.8	11.2	11.0	10.8	11.4	8.4	8.1	8.0
	由调色剂的截面积求出的当量圆直径 $D_{t_{eqm}}(\mu m)$	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	重均粒径(μm)	5.7	5.6	5.7	5.6	5.6	5.7	5.6	5.7	5.6	5.7	5.6
	数均粒径(μm)	5.3	5.3	5.4	5.3	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸热主峰温度($^{\circ}C$)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.3	70.4	70.3	70.4	70.3
	热量积分值(J/g)	22.6	22.6	22.5	22.6	22.6	22.6	22.5	22.6	22.6	22.7	22.3
	玻璃化转变温度($^{\circ}C$)	50.2	50.3	48.7	48.6	48.3	48.6	48.6	47.6	46.1	50.2	47.9
	流动试验仪 80 $^{\circ}C$ 粘度(Pa·S)	15200	15400	16100	16200	16100	16000	16000	15700	15200	14900	14900

[0630] [表9]

[0631]

调色剂颗粒 No.	调色剂颗粒 1	调色剂颗粒 2	调色剂颗粒 3	调色剂颗粒 4	调色剂颗粒 5	调色剂颗粒 6	调色剂颗粒 7	调色剂颗粒 8	调色剂颗粒 9	调色剂颗粒 10
式 (T3) 的结构	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
式 (Z) 中的 R1	甲基	苯基	乙基	正丙基	正丁基	甲基、 乙烯基	甲基	甲基	甲基	甲基
式 (Z) 中的 R1 的碳数	1	6	2	3	4	1 和 2	1	1	1	1
式 (Z) 中的 R2、R3、R4	乙氧基	甲氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	甲氧基	异丙氧基	氨基、 乙氧基	乙氧基
ST3	0.70	0.42	0.60	0.51	0.42	0.44	0.70	0.71	0.72	0.70
ST3/SX 2	2.34	2.36	2.10	1.82	1.45	2.14	2.34	2.36	2.34	2.36
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomic %)	23.40	7.60	16.80	16.40	11.40	15.80	16.80	16.70	16.30	24.20
[dSi/dC]	0.54	0.52	0.51	0.51	0.51	0.51	0.52	0.53	0.52	0.67
表面层的 平均厚度 D av. (nm)	30.2	5.4	8.2	7.1	6.1	28.6	31.2	32.0	28.1	84.3
表面层的厚度 为 5.0nm 以下 的比率 (%)	4.5	79.7	8.2	21.2	73.2	7.8	4.3	4.6	20.8	0.0
制造方法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法

[0632] [表10]

[0633]

调色剂颗粒 No.	调色剂颗粒 11	调色剂颗粒 12	调色剂颗粒 13	调色剂颗粒 14	调色剂颗粒 15	调色剂颗粒 16	调色剂颗粒 17	调色剂颗粒 18	调色剂颗粒 19	调色剂颗粒 20
式 (T3) 的 结构	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
式 (Z) 中的 R1	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基、 乙基	甲基	甲基
式 (Z) 中的 R1 的碳数	1	1	1	1	1	1	1	1和2	1	1
式 (Z) 中的 R2、R3、R4	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基、 乙氧基	乙氧基、 乙氧基	乙氧基、 甲氧基
ST3	0.70	0.71	0.69	0.70	0.69	0.70	0.69	0.65	0.42	0.70
ST3/SX 2	2.34	2.30	2.20	2.20	0.95	2.64	2.43	2.04	3.21	2.27
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomic %)	22.10	22.40	20.40	21.20	23.40	23.20	23.60	18.20	16.80	23.40
[dSi/dC]	0.40	0.32	0.28	0.21	0.51	0.51	0.50	0.57	0.46	0.52
表面层的 平均厚度 D av. (nm)	20.4	19.8	10.5	8.4	23.2	35.4	31.6	23.1	19.5	33.4
表面层的厚度 为 5.0nm 以下 的比率 (%)	15.6	13.4	18.6	20.8	18.6	0.0	3.4	22.5	8.6	4.6
制造方法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法

[0634] [表11]

[0635]

调色剂颗粒 No.	调色剂颗粒 21	调色剂颗粒 22	调色剂颗粒 23	调色剂颗粒 24	调色剂颗粒 25	调色剂颗粒 26	调色剂颗粒 27	调色剂颗粒 28	调色剂颗粒 29	调色剂颗粒 30
式 (T3) 的 结构	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
式 (Z) 中的 R1	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基
式 (Z) 中的 R1 的碳数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
式 (Z) 中的 R2、R3、R4	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基	乙氧基
ST3	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.70	0.70
ST3/SX ₂	3.42	3.76	2.31	2.36	2.15	2.23	2.26	2.33	2.35	2.35
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomic %)	23.20	22.80	19.80	19.40	19.30	19.70	23.10	22.40	22.90	22.60
[dSi/dC]	0.52	0.52	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.52	0.54	0.54
表面层的 平均厚度 D _{av} (nm)	30.1	30.3	34.2	34.2	34.1	34.2	29.8	33.4	30.2	30.1
表面层的厚度 为 5.0nm 以下 的比率 (%)	0.0	0.0	22.4	4.6	4.8	29.2	4.7	4.6	4.8	4.7
制造方法	第一制法	第二制法	第三制法	第四制法	第五制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法

[0636] [表12]

[0637]

调色剂颗粒 No.	比较用 调色剂 颗粒 1	比较用 调色剂 颗粒 2	比较用 调色剂 颗粒 3	比较用 调色剂 颗粒 4	比较用 调色剂 颗粒 5	比较用 调色剂 颗粒 6	比较用 调色剂 颗粒 7	比较用 调色剂 颗粒 8	比较用 调色剂 颗粒 9	比较用 调色剂 颗粒 10	比较用 调色剂 颗粒 11
式 (T3) 的 结构	有	无	无	无	无	无	有	有	无	无	有
式 (Z) 中的 R1	甲基	无	3- 甲基 丙烯酸 氨基丙 基	3- 甲基 丙烯酸 氨基丙 基	3- 甲基 丙烯酸 氨基丙 基	3- 甲基 丙烯酸 氨基丙 基	甲基	甲基	氨基丙基 三甲氨基	-	甲基
式 (Z) 中的 R1 的碳数	1	0	7	7	7	7	1	1	3	-	1
式 (Z) 中的 R2、R3、R4	乙氧基	乙氧基	甲氧基	甲氧基	甲氧基	甲氧基	乙氧基	乙氧基	甲氧基	-	乙氧基
ST3	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.21	0.00	0.00	0.30
ST3/SX 2	2.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.10	2.10	0.00	0.00	2.10
(dSi/[dSi +dO+dC]) (atomic %)	4.90	4.70	8.70	4.20	8.20	3.80	2.30	2.00	22.40	0.00	2.60
[dSi/dC]	0.13	0.34	0.03	0.02	0.02	0.01	0.09	0.08	0.01	0.00	0.09
表面层的 平均厚度 D av. (nm)	4.5	4.7	3.4	2.3	3.5	2.2	4.7	1.3	24.0	0.0	2.4
表面层的厚 度为 5.0nm 以下的比率 (%)	74.2	50.0	94.4	100.0	96.7	100.0	96.7	81.4	24.0	0.0	96.8
制造方法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	第一制法	-

[0638] [表13]

[0639]

				实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10										
				调色剂 1	调色剂 2	调色剂 3	调色剂 4	调色剂 5	调色剂 6	调色剂 7	调色剂 8	调色剂 9	调色剂 10										
耐热性	保存性(50℃/15天)			A	A	A	B	C	A	A	A	A	A										
	长期保存性(45℃/85% 3个月)			A	B	B	B	C	A	A	A	B	A										
环境稳定性	NN	初始	摩擦带电量(μC/g)	-44.2	-43.2	-43.1	-41.0	-39.4	-40.8	-44.2	-44.1	-41.0	-46.2										
			NN 起雾	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.3	A	0.1	A						
			浓度	1.55	A	1.54	A	1.55	A	1.54	A	1.53	A	1.55	A	1.54	A	1.52	A	1.55	A		
		耐久1000张后	NN 起雾	0.1	A	0.2	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.5	A	0.1	A
			浓度	1.55	A	1.53	A	1.53	A	1.52	A	1.50	A	1.54	A	1.53	A	1.52	A	1.48	A	1.54	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	LL	初始	摩擦带电量(μC/g)	-45.5	-45.5	-45.4	-41.8	-41.8	-44.9	-46.1	-46.0	-47.1	-48.9										
			LL 起雾	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.4	A	0.1	A		
			浓度	1.54	A	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.52	A	1.52	A	1.53	A	1.52	A	1.50	A	1.53	A
		耐久1000张后	LL 起雾	0.1	A	0.2	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A	0.5	A	0.1	A
			浓度	1.53	A	1.52	A	1.52	A	1.49	A	1.48	A	1.50	A	1.51	A	1.50	A	1.47	A	1.51	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	HH	初始	摩擦带电量(μC/g)	-42.1	-41.2	-41.1	-40.1	-37.8	-38.4	-41.1	-39.6	-37.2	-45.2										
			HH 起雾	0.2	A	0.3	A	0.3	A	0.4	A	0.5	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A	0.5	A	0.2	A
			浓度	1.54	A	1.47	A	1.53	A	1.52	A	1.50	A	1.48	A	1.53	A	1.52	A	1.49	A	1.54	A
		耐久1000张后	HH 起雾	0.2	A	0.4	A	0.3	A	0.5	A	0.6	A	0.5	A	0.4	A	0.4	A	0.7	A	0.2	A
			浓度	1.52	A	1.46	A	1.52	A	1.50	A	1.48	A	1.46	A	1.49	A	1.48	A	1.46	A	1.53	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	严酷环境下放置168小时后SHH	初始	摩擦带电量(μC/g)	-41.1	-40.2	-40.3	-39.5	-38.9	-36.2	-40.5	-40.2	-35.4	-44.1										
			SHH 起雾	0.2	A	0.5	A	0.6	A	0.8	A	1.4	B	0.4	A	0.5	A	0.5	A	0.7	A	0.2	A
			浓度	1.52	A	1.46	A	1.44	B	1.42	B	1.38	C	1.47	A	1.51	A	1.50	A	1.44	A	1.53	A
		耐久1000张后	SHH 起雾	0.3	A	0.6	A	0.9	A	1.1	B	1.6	C	0.5	A	0.6	A	0.6	A	0.9	A	0.3	A
			浓度	1.50	A	1.45	A	1.39	C	1.36	C	1.34	C	1.45	A	1.50	A	1.48	A	1.43	B	1.52	A
			构件污染	A	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A			
低温污染结束温度(℃)				105	105	105	105	105	105	105	105	105	115										

[0640] [表14]

[0641]

				实施例 1 1		实施例 1 2		实施例 1 3		实施例 1 4		实施例 1 5		实施例 1 6		实施例 1 7		实施例 1 8		实施例 1 9		实施例 2 O	
				调色剂 1 1		调色剂 1 2		调色剂 1 3		调色剂 1 4		调色剂 1 5		调色剂 1 6		调色剂 1 7		调色剂 1 8		调色剂 1 9		调色剂 2 O	
耐热性	保存性 (50℃/15天)			A		A		A		B		A		A		A		A		A		A	
	长期保存性 (45℃/95% 3个月)			A		A		B		C		B		A		A		A		A		A	
环境稳定性	NN	初始	摩擦带电量 (μC/g)	-43.4		-42.3		-42.6		-40.1		-41.1		-44.3		-44.1		-43.5		-41.0		-43.4	
			NN 起雾	0.2	A	0.3	A	0.4	A	0.5	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.2	A	0.1	A
			浓度	1.53	A	1.53	A	1.52	A	1.52	A	1.55	A	1.55	A	1.57	A	1.56	A	1.54	A	1.55	A
		耐久 1000 张后	NN 起雾	0.3	A	0.4	A	0.5	A	0.7	A	0.1	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.2	A
			浓度	1.50	A	1.50	A	1.47	A	1.46	A	1.53	A	1.55	A	1.56	A	1.55	A	1.52	A	1.53	A
			构件污染	A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
	LL	初始	摩擦带电量 (μC/g)	-44.9		-45.3		-46.3		-47.2		-47.3		-44.3		-44.8		-46.7		-45.6		-44.9	
			LL 起雾	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.6	A	0.1	A	0.2	A	0.1	A	0.1	A	0.3	A	0.2	A
			浓度	1.53	A	1.52	A	1.52	A	1.50	A	1.51	A	1.54	A	1.55	A	1.55	A	1.52	A	1.54	A
		耐久 1000 张后	LL 起雾	0.4	A	0.4	A	0.4	A	0.9	A	0.2	A	0.2	A	0.1	A	0.2	A	0.4	A	0.2	A
			浓度	1.51	A	1.50	A	1.50	A	1.45	B	1.50	A	1.52	A	1.54	A	1.54	A	1.50	A	1.51	A
			构件污染	A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
	HH	初始	摩擦带电量 (μC/g)	-39.2		-38.6		-38.5		-36.4		-41.0		-43.8		-43.2		-41.0		-40.0		-42.1	
			HH 起雾	0.4	A	0.5	A	0.5	A	0.7	A	0.3	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.4	A	0.3	A
			浓度	1.50	A	1.51	A	1.50	A	1.47	A	1.52	A	1.54	A	1.54	A	1.54	A	1.50	A	1.52	A
		耐久 1000 张后	HH 起雾	0.5	A	0.6	A	0.6	A	0.9	A	0.3	A	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.5	A	0.4	A
			浓度	1.48	A	1.47	A	1.47	A	1.44	A	1.51	A	1.53	A	1.53	A	1.52	A	1.47	A	1.51	A
			构件污染	A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
	严酷环境 下放置 168 小时 后 SHH	初始	摩擦带电量 (μC/g)	-37.4		-36.4		-36.2		-33.1		-38.2		-42.7		-42.0		-40.5		-37.4		-40.1	
			SHH 起雾	0.4	A	0.5	A	0.6	A	0.8	A	0.4	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.6	A	0.4	A
			浓度	1.53	A	1.46	A	1.44	A	1.42	B	1.51	A	1.53	A	1.53	A	1.53	A	1.48	A	1.50	A
		耐久 1000 张后	SHH 起雾	0.5	A	0.7	A	0.8	A	1.1	B	0.3	A	0.2	A	0.3	A	0.3	A	0.7	A	0.5	A
			浓度	1.48	A	1.44	B	1.41	B	1.38	C	1.50	A	1.52	A	1.52	A	1.51	A	1.46	A	1.47	A
			构件污染	A		B		B		C		A		A		A		A		A		A	
低温污染结束温度 (°C)				105		105		105		105		105		105		105		105		105			

[0642] [表15]

[0643]

				实施例 2 1	实施例 2 2	实施例 2 3	实施例 2 4	实施例 2 5	实施例 2 6	实施例 2 7	实施例 2 8	实施例 2 9	实施例 3 0	实施例 3 1			
				调色剂 2 1	调色剂 2 2	调色剂 2 3	调色剂 2 4	调色剂 2 5	调色剂 2 6	调色剂 2 7	调色剂 2 8	调色剂 2 9	调色剂 3 0	调色剂 3 1			
耐热性	保存性(50℃/15天)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
	长期保存性(45℃/95% 3个月)			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
环境稳定性	NN	初始	摩擦带电量(μC/g)	-44.8	-45.6	-40.1	-40.3	-40.2	-42.8	-42.3	-42.2	-42.3	-42.1	-43.8			
			NN 起雾	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.1	A		
			浓度	1.55	A	1.56	A	1.54	A	1.53	A	1.54	A	1.55	A	1.55	A
		耐久 1000 小时后	NN 起雾	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.4	A	0.3	A	0.2	A	0.2	A
			浓度	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.50	A	1.52	A	1.53	A	1.53	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	LL	初始	摩擦带电量(μC/g)	-45.9	-46.2	-42.3	-42.3	-42.2	-43.2	-44.1	-44.2	-44.1	-42.8	-44.8			
			LL 起雾	0.2	A	0.1	A	0.2	A	0.3	A	0.1	A	0.1	A	0.2	A
			浓度	1.53	A	1.55	A	1.53	A	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.54	A
		耐久 1000 小时后	LL 起雾	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.4	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A
			浓度	1.52	A	1.52	A	1.51	A	1.49	A	1.51	A	1.52	A	1.50	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	HH	初始	摩擦带电量(μC/g)	-42.6	-43.3	-38.8	-39.6	-39.4	-40.2	-42.0	-40.3	-41.2	-40.8	-41.8			
			HH 起雾	0.3	A	0.2	A	0.2	A	0.3	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A
			浓度	1.53	A	1.54	A	1.53	A	1.52	A	1.51	A	1.52	A	1.51	A
		耐久 1000 小时后	HH 起雾	0.4	A	0.3	A	0.4	A	0.4	A	0.3	A	0.3	A	0.3	A
			浓度	1.52	A	1.52	A	1.51	A	1.50	A	1.50	A	1.49	A	1.50	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	产酸环境 下放置 168 小时 后 SHH	初始	摩擦带电量(μC/g)	-41.5	-41.9	-35.4	-36.6	-36.8	-37.4	-40.2	-41.0	-40.7	-40.3	-40.8			
			SHH 起雾	0.4	A	0.3	A	0.4	A	0.5	A	0.3	A	0.2	A	0.3	A
			浓度	1.51	A	1.53	A	1.50	A	1.48	A	1.52	A	1.51	A	1.50	A
		耐久 1000 小时后	SHH 起雾	0.5	A	0.4	A	0.6	A	0.6	A	0.4	A	0.3	A	0.5	A
			浓度	1.50	A	1.52	A	1.48	A	1.48	A	1.49	A	1.48	A	1.48	A
			构件污染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
低温污损结束温度(℃)				105	105	105	105	105	105	105	110	105	105				

[0644] [表16]

[0645]

				比较例 1		比较例 2		比较例 3		比较例 4		比较例 5		比较例 6		比较例 7		比较例 8		比较例 9		比较例 10		比较例 11	
				比较调色剂 1		比较调色剂 2		比较调色剂 3		比较调色剂 4		比较调色剂 5		比较调色剂 6		比较调色剂 7		比较调色剂 8		比较调色剂 9		比较调色剂 10		比较调色剂 11	
耐热性	保存性(50℃/15天)			C		D		C		C		B		C		B		C		C		F		B	
	长期保存性(45℃/95% 3个月)			E		E		D		D				E		D		E		C		F		E	
环境稳定性	NN	初始	摩擦带电量(JC/g)	-37.0		-36.2		-35.2		-34.6		-36.7		-37.0		-36.8		-33.4		-8.2		-24.6		-37.8	
			NN起雾	0.8	A	1.3	B	0.9	A	1.3	B	0.7	A	1.6	C	0.9	A	0.9	A	7.8	F	4.7	F	0.6	A
			浓度	1.42	B	1.38	C	1.38	C	1.36	C	1.41	B	1.37	C	1.48	A	1.48	A	0.80	F	0.70	F	1.38	C
		耐久1000张后	NN起雾	1.0	B	1.6	C	1.1	B	1.5	C	1.1	B	1.9	C	1.2	B	1.4	B	8.2	F	5.4	F	0.6	A
			浓度	1.36	C	1.30	C	1.34	C	1.32	C	1.38	C	1.33	C	1.44	B	1.44	B	0.70	F	0.61	F	1.32	C
			构件污染	A		A		A		A		A		A		A		A		C		F		A	
	LL	初始	摩擦带电量(JC/g)	-46.4		-46.3		-37.9		-36.6		-37.7		-40.2		-42.6		-39.4		-10.3		-32.1		-43.2	
			LL起雾	1.1	B	1.5	C	1.1	B	1.7	C	0.8	A	1.8	C	1.3	B	1.5	C	7.9	F	5.1	F	0.8	A
			浓度	1.38	C	1.36	C	1.32	C	1.32	C	1.38	C	1.36	C	1.36	C	1.32	C	0.78	F	0.82	F	1.36	C
		耐久1000张后	LL起雾	1.3	B	1.6	C	1.3	B	1.9	C	1.0	B	1.5	C	1.6	C	1.8	C	8.2	F	6.4	F	0.8	A
			浓度	1.36	C	1.28	D	1.28	D	1.30	C	1.34	C	1.33	C	1.32	C	1.28	D	0.71	F	0.56	F	1.30	C
			构件污染	B		B		B		B		B		B		B		B		C		F		B	
	HH	初始	摩擦带电量(JC/g)	-24.4		-27.4		-29.2		-27.1		-32.2		-27.9		-29.8		-27.4		-5.9		-22.5		-25.4	
			HH起雾	1.5	C	2.0	D	1.8	C	1.9	C	0.9	A	2.2	D	1.5	C	1.8	C	8.1	F	5.8	F	0.9	A
			浓度	1.26	D	1.34	C	1.30	C	1.30	C	1.36	C	1.22	E	1.28	D	1.28	D	0.82	F	0.82	F	1.26	D
		耐久1000张后	HH起雾	1.7	C	2.3	D	2.0	D	2.1	D	1.1	B	2.5	E	1.8	C	2.2	D	8.5	F	6.4	F	0.9	A
			浓度	1.22	E	1.29	D	1.26	D	1.27	D	1.32	C	1.20	E	1.22	E	1.23	E	0.67	F	0.50	F	1.26	D
			构件污染	B		B		B		B		B		C		A		B		C		F		B	
	严寒环境下放置168小时后5HH	初始	摩擦带电量(JC/g)	-16.2		-17.2		-16.1		-15.1		-17.1		-11.0		-17.4		-13.9		-4.2		-12.5		-16.2	
			SHH起雾	2.8	E	2.6	E	3.2	F	2.5	E	2.1	D	2.6	E	2.9	E	2.4	D	9.5	F	5.8	F	1.8	C
			浓度	1.25	D	1.23	E	1.27	D	1.22	E	1.30	C	1.20	E	1.26	D	1.24	E	0.54	F	0.45	F	1.22	E
		耐久1000张后	SHH起雾	3.4	F	2.9	E	3.6	F	2.6	E	2.4	D	2.9	E	3.5	F	2.8	E	10.6	F	9.2	F	1.9	C
			浓度	1.18	F	1.20	E	1.23	E	1.20	E	1.26	D	1.15	F	1.19	F	1.19	F	0.50	F	0.26	F	1.15	F
			构件污染	D		D		D		D		D		E		D		D		F		F		D	
低温污染结束温度(°C)				105		105		115		115		115		115		105		105		105		105		105	

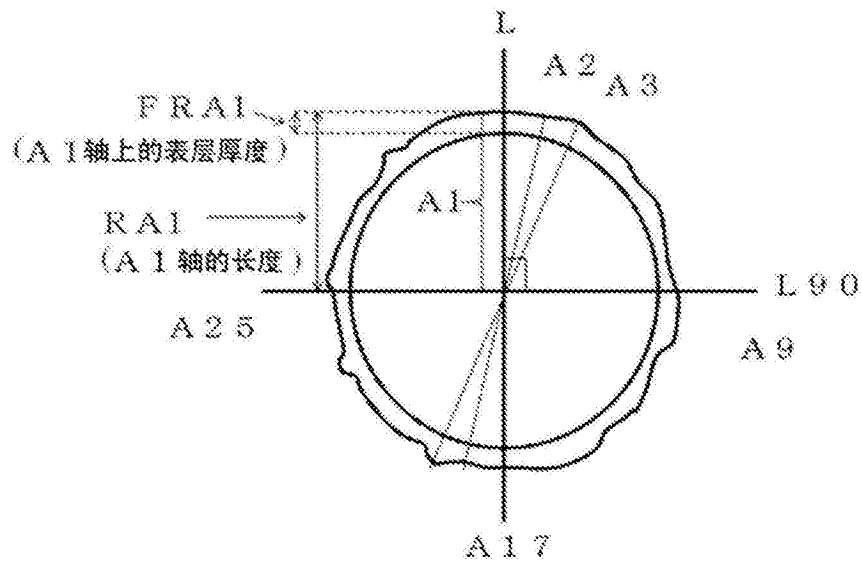


图1

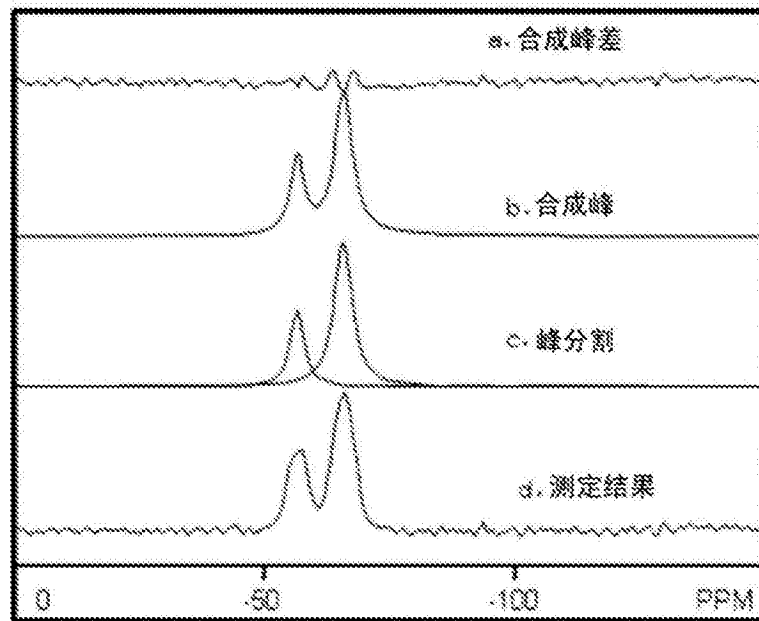


图2

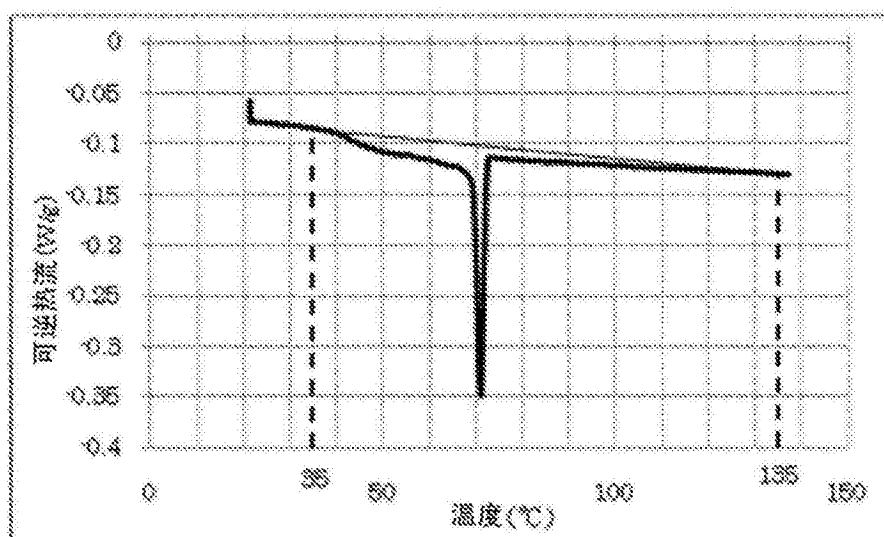


图3

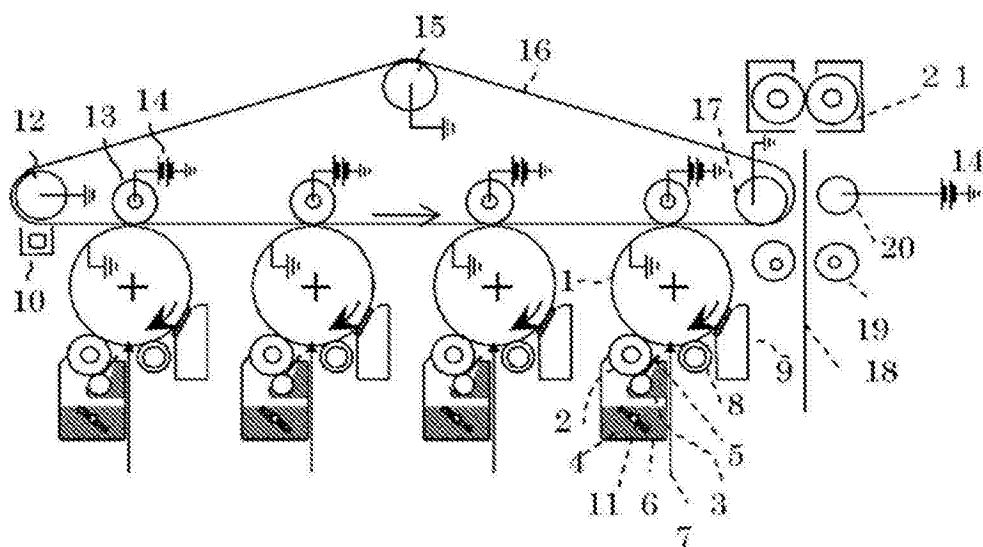


图4