



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104345593 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201410359845. X

(22) 申请日 2014. 07. 25

(30) 优先权数据

2013-158914 2013. 07. 31 JP

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 野村祥太郎 藤本雅己 山崎克久

西川浩司 吉羽大辅 秋山弘贵

(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 9/097(2006. 01)

G03G 9/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

调色剂

(57) 摘要

本发明涉及调色剂。一种调色剂,其包括:各自含有粘结剂树脂和脱模剂的调色剂颗粒;和有机-无机复合细颗粒,其中:所述有机-无机复合细颗粒包括:含有乙烯基系树脂的乙烯基系树脂颗粒,所述乙烯基系树脂以 95 质量%以上的量含有 THF- 不溶物;和露出各有机-无机复合细颗粒的表面的无机细颗粒,所述有机-无机复合细颗粒 1) 在其表面上具有多个来源于无机细颗粒的凸部, 2) 具有 70-500nm 的数均粒径,和 3) 具有 103-120 的在倍率 200,000 倍下测量的形状系数 SF-2,并且脱模剂的 SP 值和乙烯基系树脂的 SP 值之差的绝对值为 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

1. 一种调色剂,其包括:
各自包含粘结剂树脂和脱模剂的调色剂颗粒;和
有机-无机复合细颗粒,
其特征在于:
所述有机-无机复合细颗粒包括:
含有乙烯基系树脂的乙烯基系树脂颗粒,所述乙烯基系树脂以 95 质量%以上的量含有 THF- 不溶物;和
露出各有机-无机复合细颗粒的表面的无机细颗粒,
所述有机-无机复合细颗粒
 - 1) 在其表面上具有多个来源于所述无机细颗粒的凸部,
 - 2) 具有 70nm 以上且 500nm 以下的数均粒径,和
 - 3) 具有 103 以上且 120 以下的在倍率为 200000 倍下测量的形状系数 SF-2;以及所述脱模剂的 SP 值和所述乙烯基系树脂的 SP 值之差的绝对值为 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。
2. 根据权利要求 1 所述的调色剂,其中所述有机-无机复合细颗粒具有 110 以上且 140 以下的在倍率为 200000 倍下测量的形状系数 SF-1。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相法、静电记录法、磁记录法等中的调色剂。

背景技术

[0002] 近年来,已需要电子照相设备比过去更加节能化和长寿命化。用于实现节能化的手段可包括电子照相设备的机械驱动部的节能化和信息处理器的节能化。特别地,热定影设备的节能化是有效的手段。具体手段可包括热定影设备中构件的小型化和发热效率的改善,并且特别有效的手段是降低热定影期间的温度。

[0003] 为了实现在比过去更低的温度下热定影,调色剂颗粒趋于具有更加容易对热软化且容易熔融的结构。然而,当软化的调色剂颗粒受到机械载荷时,外部添加剂容易嵌入其中,不能容易地实现长寿命化。因此,目前已提出了具有不能容易地嵌入到调色剂表面中的大粒径的外部添加剂的许多提案。

[0004] 日本专利申请特开 2002-318467 和 2007-279702 已提出使用二氧化硅颗粒作为具有大粒径的外部添加剂。日本专利申请特开 2005-202131 和 W02013/063291 已提出使用有机-无机复合细颗粒作为具有大粒径的外部添加剂。然而,这些外部添加剂未显示改善由于热污损引起的熔融调色剂对定影单元构件的附着和累积以及由于其附着和累积引起的图像缺陷的产生的效果。定影单元构件被熔融调色剂的污染(即,热污损)渐渐变为伴随电子照相设备长寿命化的严重问题,已寻求所述问题的解决方案。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供能够解决上述问题的调色剂。具体地,本发明的目的是提供低温定影性优异、即使打印许多张也抑制热污损的发生和定影单元构件的污染并能够获得具有稳定图像浓度的图像的调色剂。

[0006] 本发明涉及调色剂,其包括:各自包含粘结剂树脂和脱模剂的调色剂颗粒和有机-无机复合细颗粒,其中:所述有机-无机复合细颗粒包括:含有乙烯基系树脂的乙烯基系树脂颗粒,所述乙烯基系树脂以 95 质量%以上的量含有 THF-不溶物;和露出各有机-无机复合细颗粒的表面的无机细颗粒,所述有机-无机复合细颗粒 1) 在其表面上具有多个来源于无机细颗粒的凸部,2) 具有 70nm 以上且 500nm 以下的数均粒径,和 3) 具有 103 以上且 120 以下的在倍率为 200,000 倍下测量的形状系数 SF-2;并且其中脱模剂的 SP 值和乙烯基系树脂的 SP 值之差的绝对值为 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。

[0007] 本发明可提供低温定影性优异、即使打印多张也抑制热污损的发生和定影单元构件的污染并能够获得具有稳定图像浓度的图像的调色剂。

[0008] 从示例性实施方案的以下描述中本发明另外的特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0009] 现将详细描述本发明的优选实施方案。

[0010] 通过添加具有大粒径的外部添加剂,即使当使用低温定影性优异的调色剂基础颗粒时也可实现长寿命化。

[0011] 然而,随着长寿命化,熔融调色剂对定影单元构件的污染即热污损变得严重。

[0012] 因此,作为本发明人研究的结果,发现,即使对于低温定影性优异的调色剂基础颗粒,通过使用具有控制的粒径和形状的有机-无机复合细颗粒以及另外通过控制包含于有机-无机复合细颗粒中的树脂的 SP 值与包含于调色剂基础颗粒中的脱模剂的 SP 值之差的绝对值在适当地范围内,也可解决如上所述的问题。下面详细说明。

[0013] 首先,低温定影性优异的调色剂基础颗粒对热具有高追随性(followability)并容易熔融和软化。因此,认为与常规调色剂基础颗粒相比,不能充分确保热定影期间树脂的弹性,由此产生热污损。然而,由于存在低温定影性的前提,难以采用将调色剂树脂硬化和增加弹性的措施。

[0014] 因此,本发明人设计了赋予耐热污损性而不防止热定影期间调色剂树脂软化的技术。一般而言,为了改善热污损性,需要(1)确保调色剂树脂的弹性和(2)用脱模剂覆盖调色剂表面以确保脱模性。本发明人设计了对于具有低温定影性的调色剂基础颗粒也实现这些条件的技术。

[0015] 此时当将微小刚体分散于流体中时产生的增稠效果引起关注。这是当将微小刚体例如外部添加剂分散于流体例如熔融树脂中时,在刚体颗粒和与刚体颗粒接触的流体之间发生摩擦从而降低流动速度,由此增加流体整体的粘性和弹性的效果。以该效果为指导,本发明人将在树脂中显示增稠效果的有机-无机复合细颗粒外部添加到调色剂基础颗粒的表面。由此,已发现,通过嵌入的外部添加剂颗粒使调色剂表面层增稠,即使在发生热污损的定影单元温度下调色剂基础颗粒熔融的状态中也显示高弹性并显示出耐热污损性。

[0016] 然而,该嵌入的外部添加剂将成为阻挡脱模剂渗出到调色剂表面的路径的障碍。因此,为了即使外部添加剂嵌入调色剂树脂中也不干扰脱模剂渗出到调色剂表面,本发明人已关注到有机-无机复合细颗粒的有机材料部与脱模剂之间的相容性。具体地,已发现,通过将 SP 值接近于有机-无机复合细颗粒的乙烯基系树脂的 SP 值的脱模剂与有机-无机复合细颗粒组合,可实现热定影期间脱模剂的快速渗出并且可显示高耐热污损性。SP 值为称作溶解度参数的材料的极性和相容性的指标。当考虑到润湿时,已知具有相近 SP 值的材料迅速在广泛范围内变湿。

[0017] 本发明人研究的结果揭示,重要的是,作为使得在起到外部添加剂作用的同时显示期望的增稠效果的有机-无机复合细颗粒的形状,有机-无机复合细颗粒具有无机细颗粒嵌入乙烯基系树脂颗粒的表面的结构。而且,有机-无机复合细颗粒需要在其表面上具有多个来源于无机细颗粒的凸部。注意,无机细颗粒可存在于有机-无机复合细颗粒的表面上,并且不特别限定在乙烯基系树脂颗粒的内部无机细颗粒的有无。

[0018] 而且,已发现,为了使得有机-无机复合细颗粒显示期望的增稠效果,重要的是控制颗粒的形状、尺寸和 THF-不溶物的量。

[0019] 作为有机-无机复合细颗粒形状的指标,使用利用扫描电子显微镜在倍率为 200,000 倍下拍摄的有机-无机复合细颗粒的放大图像测量的形状系数 SF-2 需要为 103 以上且 120 以下。形状系数 SF-2 为颗粒的凹凸度的指标,并且当所述值为 100 时颗粒的形状为真圆,凹凸度随着数值增加而增加。

[0020] 当 SF-2 为 103 以上时,有机-无机复合细颗粒和周围熔融树脂之间的接触界面的量将充分的大,由此增加摩擦从而显示充足的增稠效果。例如,在其表面上几乎没有凸部的颗粒例如一般的树脂颗粒和溶胶-凝胶二氧化硅颗粒的情况下,难以获得增稠效果。另一方面,当有机-无机复合颗粒具有大于 120 的形状系数 SF-2 时,增稠效果将过度,并且低温定影性趋于降低。

[0021] 另外,需要有机-无机复合细颗粒的数均粒径为 70nm 以上且 500nm 以下。当数均粒径为大于 500nm 时,表面积将相对地降低。因此,不能充分确保流体和刚体之间的摩擦,并且不能充分显示增稠效果。当数均粒径小于 70nm 时,粒径本身将过小。因此,即使 SF-2 在上述范围内,表面凹凸的范围也可过小而不能充分显示增稠效果。而且,有机-无机复合细颗粒容易过度嵌入低温定影性优异的柔软的调色剂基础颗粒中并且当长时间使用时不能发挥外部添加剂的作用。

[0022] 另外,有机-无机复合细颗粒的数均粒径可为 80nm 以上且 120nm 以下,这是因为这样的有机-无机复合细颗粒作为外部添加剂向调色剂赋予充分的流动性并且即使当长时间使用时也可充分保持作为外部添加剂的功能而不嵌入。

[0023] 在有机-无机复合细颗粒中包含的构成乙烯基系树脂颗粒的乙烯基系树脂的 THF-不溶物的量需要为 95 质量%以上。这是因为,为了使有机-无机复合细颗粒在热定影期间在调色剂表面层树脂中显示增稠效果,即使在发生热污损的定影单元温度范围中颗粒也需要保持形状。而且,当在有机-无机复合细颗粒中的 THF-不溶物的量为 95 质量%以上时,树脂具有弹性从而改善调色剂表面层的弹性,由此增强耐热污损性。而且,当有机-无机复合细颗粒的树脂中的 THF-不溶物的量小于 95 质量%时,有机-无机复合细颗粒在发生热污损的定影单元温度范围中能够熔融且不能保持其形状,并且在调色剂表面层树脂中不能充分显示增稠效果,由此降低耐热污损性。

[0024] 优选有机-无机复合细颗粒在差示扫描热量法 (DSC) 测量时在 20℃至 220℃的范围内不具有放热峰、吸热峰和玻璃化转变点 (T_g)。这表明,当发生热污损时,调色剂的表面温度将增加至约 200℃,但是当满足上述要求时,有机-无机复合细颗粒中的树脂将不容易变形至少直至达到 220℃温度。

[0025] 另外,构成在有机-无机复合细颗粒中包含的乙烯基系树脂颗粒的乙烯基系树脂的 SP 值与脱模剂的 SP 值之差的绝对值需要为 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下。当 SP 值差的绝对值为 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下时,存在于调色剂基础颗粒表面上的有机-无机复合细颗粒的乙烯基系树脂部分在热定影期间迅速被溶解的脱模剂覆盖。因此,显示高耐热污损性。如果 SP 值之差的绝对值大于 $0.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,则有机-无机复合细颗粒的乙烯基系树脂部分被脱模剂的覆盖将不足,并且可降低耐污损性。

[0026] 通过费多尔法 (Fedors method) 计算 SP 值。具体地,所述方法详细描述于聚合物工程与科学 (Polymer Engineering and Science),第 14 卷,第 147 至 154 页等,并且可通过下式计算 SP 值。

[0027] 式: $\text{SP 值} = \sqrt{(E_v/v)} = \sqrt{(\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)}$

[0028] (其中, E_v : 蒸发能 (cal/mol), v : 摩尔体积 ($\text{cm}^3/\text{摩尔}$), Δe_i : 各原子或原子团的蒸发能, Δv_i : 各原子或原子团的摩尔体积)

[0029] 作为根据本发明的有机-无机复合细颗粒的形状指标,使用利用扫描电子显微镜

在倍率为 200,000 倍下拍摄的有机-无机复合细颗粒的放大图像测量的形状系数 SF-1 可为 110 以上且 140 以下,这是因为更显著地显示表面层增稠效果。形状系数 SF-1 为颗粒圆度的指标,其表示当所述值为 100 时颗粒的形状为真圆并且随着数值增大由圆偏离为不定形状。当 SF-1 在上述范围内时,有机-无机复合细颗粒可充分地显示增稠效果同时保持作为外部添加剂的作用。

[0030] 本发明的有机-无机复合细颗粒的无机细颗粒可为二氧化硅或金属氧化物细颗粒。二氧化硅或金属氧化物细颗粒的带电性质优异,可向调色剂赋予充足的流动性能并且可满意地发挥作为外部添加剂的作用。

[0031] 下面示出有机-无机复合细颗粒的结构。

[0032] 有机-无机复合细颗粒可例如根据 WO 2013/063291 中实施例的说明来制造。

[0033] 有机-无机复合细颗粒的数均粒径、SF-1 和 SF-2 可通过改变用于有机-无机复合细颗粒的无机细颗粒的粒径以及无机细颗粒与树脂的量比来适当地控制。

[0034] 添加到调色剂基础颗粒的本发明的有机-无机复合细颗粒的量可根据增稠效果的程度来适当地调节。所述量可为 0.1 质量份以上且 4.0 质量份以下,基于 100 质量份调色剂基础颗粒。

[0035] 将描述用于调色剂基础颗粒的粘结剂树脂。

[0036] 粘结剂树脂的实例包括聚酯树脂、乙烯基系树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。本发明中,粘结剂树脂可为在上述树脂中乙烯基系树脂和聚酯树脂部分反应的杂化树脂。

[0037] 乙烯基系聚合物的 SP 值接近于在有机-无机复合细颗粒中包含的乙烯基系树脂的 SP 值。因此,在热定影期间加速有机-无机复合细颗粒的嵌入,并且显示高增稠效果。而且,聚酯聚合物和脱模剂之间的 SP 值的差大。因此,聚酯聚合物和脱模剂在调色剂中彼此几乎不相溶,由此促进脱模剂区域的形成。因此,在热定影期间以形成区域的状态存在的脱模剂将迅速渗出。

[0038] 粘结剂树脂可具有长链烷基键合到聚合物链的一部分的结构。当具有与脱模剂类似结构的长链烷基存在于聚合物中时,可促进脱模剂在树脂中的微分散从而实现在热定影期间迅速和均匀地渗出。而且,当存在 SP 值接近于乙烯基系树脂的 SP 值的长链烷基时,可促进热定影期间有机-无机复合细颗粒的嵌入,并且可显示高增稠效果。

[0039] 作为使得这样的部位存在的手段,可将长链脂肪酸或长链醇(以下,这两者统称为“长链单体”)键合到粘结剂树脂的聚酯部分的末端。通过在聚酯末端组装长链单体,可容易地控制长链单体存在的部位,并且熔融部位可均匀地组装到聚酯部分中。

[0040] 优选将具有 20 个以上且 100 个以下碳原子的长链单体,更优选具有 30 个以上且 80 个以下碳原子的长链单体键合到聚酯树脂末端。

[0041] 长链脂肪酸的具体实例包括饱和脂肪酸例如硬脂酸、花生酸、蜡酸、二十七酸、褐煤酸、蜂花酸、漆蜡酸(Lacceric acid)、四十烧酸(tetracontanoic acid)和五十烧酸(pentacontanoic acid);和不饱和脂肪酸例如油酸、亚油酸和亚麻酸。长链醇的实例包括饱和醇例如十八醇、山嵛醇、蜡醇、蜂花醇、四十烧醇(tetracontanol)和五十烧醇(pentacontanol);和不饱和醇例如油醇和亚麻醇(linoleyl alcohol)。

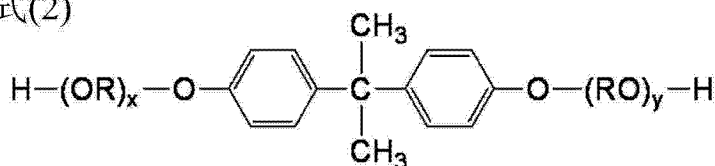
[0042] 可用于合成杂化树脂中的聚酯树脂成分的醇成分和酸成分如下。

[0043] 醇成分的实例包括以下:乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、

二甘醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇和氢化双酚 A。芳族二醇的实例包括由下式 [2] 表示的双酚及其衍生物和由下式 [3] 表示的二醇。

[0044]

式(2)



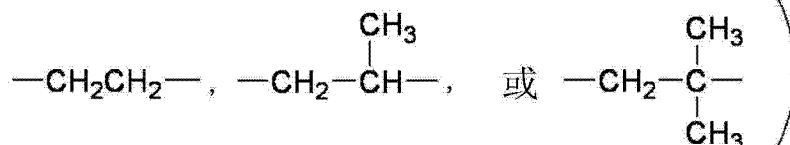
其中, R 表示亚乙基或亚丙基; x 和 y 各自为 1

以上的整数; 且(x+y)的平均值为 2-10。

式(3)



其中 R' 表示



[0045] 酸成分的实例包括以下: 苯二甲酸例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其酸酐例如邻苯二甲酸酐; 烷基二羧酸例如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸及其酸酐; 被具有 6 个以上且 18 个以下碳原子的烷基或烯基取代的琥珀酸及其酸酐; 和不饱和二羧酸例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸及其酸酐。

[0046] 三元以上的多元醇成分的实例包括山梨醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、丙三醇、2-甲基戊三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和 1,3,5-三羟基苯。

[0047] 三价或以上的羧酸成分的实例包括偏苯三酸、苯均四酸、1,2,4-苯三羧酸、1,2,5-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸、Empol 三聚物酸 (Empol trimer acid) 及其酸酐。

[0048] 通过缩聚获得聚酯树脂。

[0049] 另一方面, 用于生产杂化树脂中的乙烯基系树脂成分的乙烯基系单体的实例包括以下。

[0050] 苯乙烯; 苯乙烯衍生物如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯、对乙基苯乙烯、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、对正癸基苯乙烯和对正十二烷基苯乙烯; 不饱和单烯烃类例如乙烯、丙烯、丁烯和异丁烯; 不饱和聚烯烃类例如丁二烯和异戊二烯; 卤乙烯类例如乙烯基氯、偏二氯乙烯、乙烯基溴和乙烯

基氟；乙烯基酯类例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯； α -亚甲基脂族单羧酸类例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯；丙烯酸酯类例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸 2-氯乙酯和丙烯酸苯酯；乙烯醚类例如乙烯基甲醚、乙烯基乙醚和乙烯基异丁醚；乙烯基酮类例如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和甲基异丙基酮；N-乙烯基化合物类例如 N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基萘；和丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物例如丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺。

[0051] 实例进一步包括以下：不饱和二元酸例如马来酸、柠康酸、衣康酸、烯基琥珀酸、富马酸和中康酸；不饱和二元酸酐例如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和烯基琥珀酸酐；不饱和二元酸类的半酯例如马来酸甲基半酯、马来酸乙基半酯、马来酸丁基半酯、柠康酸甲基半酯、柠康酸乙基半酯、柠康酸丁基半酯、衣康酸甲基半酯、烯基琥珀酸甲基半酯、富马酸甲基半酯和中康酸甲基半酯；不饱和二元酸酯例如二甲基马来酸酯和二甲基富马酸酯； α , β -不饱和酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和肉桂酸； α , β -不饱和酸酐例如巴豆酸酐和肉桂酸酐以及 α , β -不饱和酸和低级脂肪酸的酸酐；以及各自具有羧基的单体例如烯基丙二酸、烯基戊二酸和烯基己二酸、及其酸酐和单酯。

[0052] 实例进一步包括丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类例如丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和甲基丙烯酸 2-羟基丙酯；和具有羟基的单体类例如 4-(1-羟基-1-甲丁基)苯乙烯和 4-(1-羟基-1-甲己基)苯乙烯。

[0053] 本发明的调色剂中，乙烯基系树脂或乙烯基系聚合物单元可具有与具有两个以上的乙烯基的交联剂交联的交联结构。在该情况中使用的交联剂的实例包括以下：芳族二乙烯基化合物（二乙烯基苯和二乙烯基萘）；与烷基链键合的二丙烯酸化合物类（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和通过用“甲基丙烯酸酯”替换上述化合物的“丙烯酸酯”获得的化合物）；与含醚键的烷基链键合的二丙烯酸酯化合物类（例如，二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯、聚乙二醇 #600 二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯和通过用“甲基丙烯酸酯”替换上述化合物的“丙烯酸酯”获得的化合物）；与含芳族基团和醚键的链键合的二丙烯酸酯化合物类[聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯和通过用“甲基丙烯酸酯”替换上述化合物类的“丙烯酸酯”获得的化合物]；和聚酯型二丙烯酸酯化合物类（“MANDA”，由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造）。

[0054] 多官能交联剂的实例包括以下：季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基甲烷四丙烯酸酯、寡聚酯丙烯酸酯和通过用“甲基丙烯酸酯”替换上述化合物的“丙烯酸酯”获得的化合物；和氰脲酸三烯丙酯和偏苯三酸三烯丙酯。

[0055] 基于 100 质量份其它单体成分，这些交联剂可以优选 0.01 质量份以上且 10.00 质量份以下，更优选 0.03 质量份以上且 5.00 质量份以下的量使用。

[0056] 这些交联剂中,考虑到低温定影性和耐污损性而在树脂成分中适当使用的交联剂的实例包括芳族二乙烯基化合物(特别是二乙烯基苯)和与含芳族基团和醚键的链键合的二丙烯酸酯化合物类。

[0057] 用于乙烯基系树脂或乙烯基系聚合物单元的聚合的聚合引发剂的实例包括以下: 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基-2, 2'-偶氮二异丁酸酯、1, 1'-偶氮双(1-环己烷甲腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2, 2'-偶氮双(2, 4, 4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮-2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈和 2, 2'-偶氮双(2-甲基丙烷);过氧化酮类例如过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮和过氧化环己酮;和 2, 2-双(叔-丁基过氧化)丁烷、叔丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、1, 1, 3, 3-四甲基丁基氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α, α' -双(叔丁基过氧化异丙基)苯、异丁基过氧化物、过氧化物辛酰、过氧化物癸酰、过氧化物月桂酰、过氧化物 3, 5, 5-三甲基己酰、过氧化物苯甲酰、过氧化物间甲苯酰、二异丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧化二碳酸酯、二甲氧基异丙基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧化碳酸酯、过氧化物乙酰基环己基磺酰、叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化月桂酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、二叔丁基过氧化异酞酸酯、叔丁基过氧化烯丙基碳酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、二叔丁基过氧化六氢对苯二甲酸酯和二叔丁基过氧化壬二酸酯。

[0058] 当在本发明中使用杂化树脂时,乙烯基系树脂和/或聚酯树脂成分可包含可与这两种树脂成分反应的单体成分。构成聚酯树脂成分的单体中可与乙烯基系树脂反应的单体的实例包括不饱和二羧酸例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸及其酸酐。在构成乙烯基系树脂成分的单体中可与聚酯树脂成分反应的单体的实例包括各自具有羧基或羟基的单体;和丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类。

[0059] 用于获得乙烯基系树脂和聚酯树脂的反应产物的方法可为其中在包含可与各上述乙烯基系树脂和聚酯树脂反应的单体成分的聚合物存在下,通过引起与所述树脂之一或两者的聚合反应获得反应产物的方法。

[0060] 在本发明中使用的脱模剂可为具有 85 至 120℃熔点的脱模剂,该熔点为由 DSC 测量的吸热峰温度。

[0061] 在本发明中使用的脱模剂的实例包括以下:脂族烃系蜡例如聚烯烃共聚物、聚烯烃蜡、微晶蜡、石蜡和费托蜡。也可使用具有比上述脱模剂更尖锐的分子量分布的脱模剂。所述脱模剂通过加压发汗法 (press sweating process)、溶剂法、重结晶法、真空蒸馏法、超临界气相萃取法或熔体结晶法获得。

[0062] 脱模剂的具体实例包括 Sasol H1、H2、C80、C105 和 C77 (Schumann Sasol GmbH); HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11 和 HNP-12 (NIPPON SEIRO CO., LTD.); UNILIN(R) 350、425、550 和 700 以及 UNICID(R)、UNICID(R) 350、425、550 和 700 (Toyo Petrolite Co., Ltd.)。

[0063] 本发明的调色剂可包含磁性材料。注意,磁性材料一般还起到着色剂的作用。

[0064] 本发明的调色剂中包含的磁性材料的实例包括例如磁铁矿、赤铁矿和铁氧体等氧

化铁；金属例如铁、钴和镍；这些金属与例如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、铋、铈、钙、锰、钛、钨和钒等金属的合金；和它们的混合物。

[0065] 这些磁性材料优选具有 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下，更优选 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下的数均粒径。调色剂中包含的这些磁性材料的量基于 100 质量份粘结剂树脂优选为 30 质量份以上且 120 质量份以下，基于 100 质量份粘结剂树脂特别优选 40 质量份以上且 110 质量份以下。

[0066] 关于在本发明中使用的着色剂，可使用炭黑、接枝炭 (grafted carbon) 和通过由下述黄色 / 品红色 / 青色着色剂获得的黑色作为黑色着色剂。

[0067] 黄色着色剂的实例包括例如缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和芳基酰胺化合物等化合物。

[0068] 品红色着色剂的实例包括缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、蒽醌、喹吖啶酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物和茈化合物。

[0069] 青色着色剂的实例包括铜酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物和碱性染料色淀化合物。这些着色剂可单独或组合使用，并且也可以固溶体的状态使用。

[0070] 本发明的着色剂根据色相角、色度、明度、耐候性、OHP 透明性和调色剂中的分散性来选择。着色剂的添加量基于 100 质量份树脂为 1 质量份以上且 20 质量份以下。

[0071] 本发明的调色剂可包含结晶性树脂。

[0072] 结晶性树脂的实例包括结晶性聚酯。可使用至少具有 4 个以上且 20 个以下的碳原子的脂族二醇和多价羧酸作为结晶性聚酯的原料。

[0073] 另外，脂族二醇可为直链型。当脂族二醇为直链型时，可容易地增加树脂的结晶性。

[0074] 可用于合成结晶性聚酯的脂族二醇的实例包括，但不局限于以下：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。注意，这些二醇还可组合使用。

[0075] 还可使用具有双键的脂族二醇。具有双键的脂族二醇的实例包括以下：2-丁烯-1,4-二醇、3-己烯-1,6-二醇和 4-辛烯-1,8-二醇。

[0076] 可用于合成结晶性聚酯的多价羧酸的实例可包括芳族二羧酸和脂肪族二羧酸。其中，优选脂肪族二羧酸，并且从结晶性的观点，特别优选直链型二羧酸。

[0077] 脂肪族二羧酸的实例包括，但不局限于以下：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-壬烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸、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、1,16-十六烷二羧酸和 1,18-十八烷二羧酸。注意这些二羧酸还可组合使用。另外的实例包括低级烷基酯及其酸酐。其中，优选癸二酸、己二酸、1,10-癸烷二羧酸或更低级的烷基酯及其酸酐。

[0078] 芳族二羧酸的实例包括以下：对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和 4,4'-二苯基二羧酸。其中，从获得容易性和形成低熔点聚合物的容易性的观点，优选对苯二甲酸。

[0079] 还可使用具有双键的二羧酸。此类二羧酸的实例包括富马酸、马来酸、3-己烯二酸和 3-辛烯二酸。另外的实例包括低级烷基酯及其酸酐。其中，根据成本，优选富马酸和马

来酸。

[0080] 用于生产结晶性聚酯的方法不特别限定,但是结晶性聚酯可通过其中使得酸成分和醇成分彼此反应的常规聚酯聚合方法来生产。例如,可根据单体类型通过适当使用直接缩聚和酯交换法来生产结晶性聚酯。

[0081] 可在 180℃ 以上且 230℃ 以下的聚合温度下生产结晶性聚酯,并且可在任选地降低反应体系中的压力下,在除去缩合期间产生的水和醇的同时进行反应。当单体在反应温度下不是可溶的或相溶的时,可添加高沸点溶剂作为增溶剂来溶解单体。在蒸馏掉增溶用溶剂的同时进行缩聚反应。当在共聚反应中存在低相容性的单体时,可将低相容性的单体预先与要与单体进行缩聚的酸或醇缩合,然后与主要成分一起进行缩聚。

[0082] 可用于生产结晶性聚酯的催化剂的实例包括以下:钛催化剂例如四乙氧基钛(titanium tetraethoxide)、四丙氧基钛、四异丙氧基钛和四丁氧基钛;和锡催化剂例如二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡和二苯基氧化锡。

[0083] 为了使本发明的调色剂的带电性稳定化,在调色剂中可使用电荷控制剂。有机金属配合物和螯合化合物作为电荷控制剂是有效的,并且其实例包括单偶氮金属配合物;乙酰丙酮金属配合物;和芳族羟基羧酸或芳族二羧酸的金属配合物或金属盐。

[0084] 电荷控制剂的具体实例包括 Spilon Black TRH、T-77 和 T-95 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 和 BONTRON(R) S-34、S-44、S-54、E-84、E-88 和 E-89 (Orient Chemical industries Co., Ltd.)。另外,电荷控制树脂可单独或与上述电荷控制剂组合使用。

[0085] 生产根据本发明的调色剂基础颗粒的方法不特别限定,例如,可使用已知的制造方法例如粉碎法、悬浮聚合法、溶解悬浮法、乳液聚集法和分散聚合法。特别地,优选粉碎法,这是因为该方法提供高的材料分散的均匀性并且从脱模剂渗出的观点是有利的。

[0086] 在粉碎法中,可通过以下步骤获得调色剂基础颗粒:

[0087] i) 在混合机例如亨舍尔混合机和球磨机中混合粘结剂树脂、脱模剂及其它添加剂;

[0088] ii) 使用热混炼机例如双轴混炼挤出机、加热辊、混炼机和挤出机将所得混合物熔融混炼;

[0089] iii) 通过冷却使熔融混炼物固化,随后粉碎;和

[0090] iv) 将所得细粉碎物分级。

[0091] 粉碎法可进一步包括在粉碎或分级后的表面处理以控制调色剂基础颗粒的形状和表面性质。

[0092] 混合机的实例包括以下:亨舍尔混合机(由 Mitsui Mining Co., Ltd. 制造;超级混合机(由 Kawata Mfg. Co, Ltd. 制造);Ribocone(由 Okawara Mfg. Co., Ltd. 制造);诺塔混合机、Turbulizer、Cyclomix(由 Hosokawa Micron Corp. 制造);Spiral Pin Mixer(由 Pacific Machinery Engineering Co., Ltd. 制造);和 Loedige Mixer(由 Matsubo Corporation 制造)。

[0093] 混炼机的实例包括以下:KRC 混炼机(由 Kurimoto Ltd. 制造);Buss Co-kneader(由 Buss AG 制造);TEM-型挤出机(由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制造);TEX 双轴混炼机(由 Japan Steel Works, Ltd. 制造);PCM 混炼机(由 Ikegai Iron Works Co., Ltd. 制造);Triple 辊磨机、混合辊磨机(Mixing roll mill)和混炼机(由 Inoue

Mfg., Inc. 制造);Kneadex(由Mitsui Mining Co.,Ltd. 制造);MS型加压混炼机和混炼机Ruder(由Moriyama Mfg. Works, Ltd. 制造);和班伯里密炼机(由Kobe Steel, Ltd. 制造)。

[0094] 粉碎机的实例包括以下:Counter喷射磨、Micron Jet和Inomizer(由Hosokawa Micron Corp. 制造);IDS型磨和PJM喷射磨(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造);Cross喷射磨(由Kurimoto, Ltd. 制造);Ulmax(由Nisso Engineering Co., Ltd. 制造);SK Jet-O-Mill(由Seishin Enterprise Co., Ltd. 制造);Kripton(由Kawasaki Heavy Industries, Ltd. 制造);涡轮磨(由Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造);和Super Rotor(由Nisshin Engineering Inc. 制造)。

[0095] 分级机的实例包括以下:Classiel、Micron分级机和Spedic分级机(由Seishin Enterprise Co., Ltd. 制造);涡轮分级机(由Nisshin Engineering Inc. 制造);Micron分离机、Turboplex(ATP)和TSP分离机(由Hosokawa Micron Corp.) ;Elbow-Jet(由Nittetsu Mining Co., Ltd. 制造);分散分离机(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造);和YM Microcut(由Yasukawa Shoji K. K. 制造)。

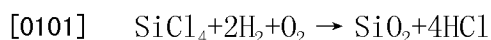
[0096] 表面改性设备的实例包括Faculty(由Hosokawa Micron Corp. 制造)、Mechanofusion(由Hosokawa Micron Corp. 制造)、Nobilta(由Hosokawa Micron Corp. 制造)、Hybridizer(由Nara Machinery Co., Ltd. 制造)、Inomizer(由Hosokawa Micron Corp. 制造)、Theta Composer(由Tokuju Corporation 制造)和Mechanomill(由Okada Seiko Co., Ltd. 制造)。

[0097] 用于筛分粗颗粒的筛分设备的实例包括以下:Ultra Sonic(由Koei Sangyo Co., Ltd. 制造);Rezona Sieve和Gyro Shifter(由Tokuju Corporation 制造);Vibrasonic System(由Dalton Corporation 制造);Soniclean(由Shinto Kogyo K. K. 制造);涡轮筛选机(由Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造);Micro Sifter(由Makino mfg. Co., Ltd 制造);和圆振动筛(circular vibrating sieve)。

[0098] 本发明的调色剂可包含除有机-无机复合细颗粒外的外部添加剂。特别地,为了改善调色剂的流动性和带电性,可添加具有小粒径(一次颗粒的数均粒径为约5至30nm)的流动性改进剂作为其它外部添加剂。

[0099] 流动性改进剂的实例包括:氟树脂粉末例如偏二氟乙烯细粉末和聚四氟乙烯细粉末;细粉末二氧化硅例如湿法二氧化硅和干法二氧化硅,细粉末氧化钛,细粉末氧化铝和通过用硅烷化合物、钛偶联剂或硅油将细粉末二氧化硅表面处理而制备的经处理的二氧化硅;氧化物例如氧化锌和氧化锡;复合氧化物例如钛酸锶、钛酸钡、钛酸钙、锆酸锶和锆酸钙;和碳酸盐化合物例如碳酸钙和碳酸镁。

[0100] 优选的流动性改进剂为通过卤化硅的气相氧化生产的细粉末,其为所谓的干法二氧化硅或气相二氧化硅。例如,利用在四氯化硅气体的氢氧焰中的热分解氧化反应,并且基础反应式如下。



[0102] 在该生产步骤中通过使用其它金属卤化物例如氯化铝或氯化钛与卤化硅还可以获得二氧化硅与其它金属氧化物的复合细粉末,并且这些复合细粉末也包括于二氧化硅中。

[0103] 通过卤化硅的气相氧化生产的商购可得的二氧化硅细粉末的实例包括以下：AEROSIL(Nippon AEROSIL Co., Ltd.) 130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80 和 COK84, Ca-O-SiL(CABOT Co., Ltd.) M-5、MS-7、MS-75、HS-5 和 EH-5, Wacker HDK N20(WACKER-CHEMIE GMBH) V15、N20E、T30 和 T40, D-C 细二氧化硅(Dow Corning Corp.) 和 Fransol(Fransil Co., Ltd.)。

[0104] 另外, 更优选通过由卤化硅的气相氧化生产的二氧化硅细粉末的疏水化处理制备的经处理的二氧化硅细粉末作为本发明中使用的流动性改进剂。

[0105] 流动性改进剂可具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下的通过由 BET 吸附法测量的氮吸附测定的比表面积。

[0106] 流动性改进剂的总添加量基于 100 质量份调色剂基础颗粒优选为 0.01 质量份以上且 8 质量份以下, 更优选 0.1 质量份以上且 4 质量份以下。

[0107] 接下来, 将描述根据本发明的物理性质的测量方法。

[0108] <有机-无机复合细颗粒/粘结剂树脂的放热峰、吸热峰>S

[0109] 本发明中粘结剂树脂的 DSC 曲线的最大值、最小值和吸热量根据 ASTM D3418-82 使用差示扫描热量设备“Q1000”(由 TA Instruments Inc. 制造)来测量。

[0110] 将铟和锌的熔点用于设备检测元件的温度校正, 并且将铟的熔解热用于热量的校正。

[0111] 具体地, 精确称量约 5mg 样品并放入铝盘中。使用空铝盘作为参比在 20 至 220°C 的测量温度范围中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率对该样品进行测量。注意, 在测量时, 温度一次升至 220°C , 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降低至 20°C , 然后再次升温。由在该第二次加热过程中在 20 至 220°C 的温度范围的 DSC 曲线的吸热峰求得本发明中规定的物理性质。在该加热过程中获得比热变化。此时, 出现比热变化前后的基线中点的线与差热曲线的交点定义为粘结剂树脂的玻璃化转变温度 T_g 。

[0112] 在该加热过程中在 20 以上且 220°C 以下的温度范围中, 将玻璃化转变温度 T_g 后获得的放热峰定义为最大值, 将通过进一步升温获得的吸热峰定义为最小值。另一方面, 通过求得上述放热峰和吸热峰的积分值可获得这些放热峰和吸热峰的吸热量 ΔH 。

[0113] 当测量有机-无机复合细颗粒时, 如下从调色剂基础颗粒分离有机-无机复合细颗粒。首先, 将调色剂在添加数滴“Contaminon N”(用于清洁精密测量设备的中性洗涤剂的 10 质量%水溶液, 所述中性洗涤剂包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助剂且具有 7 的 pH, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)的离子交换水中超声波分散, 并使所得分散液静置 24 小时。通过收集上清液、随后干燥可分离外部添加剂。当外部添加多种外部添加剂到调色剂时, 可通过将上清液离心分离来分离有机-无机复合细颗粒。

[0114] <外部添加剂(有机-无机复合细颗粒)的数均粒径的测量方法>

[0115] 外部添加剂的一次颗粒的数均粒径的测量使用扫描电子显微镜“S-4800”(商品名: 由 Hitachi Ltd. 制造)来进行。观察外部添加有外部添加剂的调色剂, 在通过最大 200,000 倍放大的视野中随机测量 100 个外部添加剂的一次颗粒的长轴以测定数均粒径。根据外部添加剂的大小来适当调节观察倍率。

[0116] <有机-无机复合细颗粒的形状系数 SF-1 和 SF-2 的测量方法>

[0117] 使用扫描电子显微镜 (SEM) "S-4800" (由 Hitachi Ltd. 制造) 观察外部添加有有机-无机复合细颗粒的调色剂。

[0118] 在放大 200,000 倍的视野中,使用图像处理软件 "Image-Pro Plus 5.1J" (由 Media Cybernetics, Inc. 制造) 来计算 100 个有机无机复合细颗粒的一次颗粒的周长和面积。

[0119] 通过以下表达式计算各有机-无机复合细颗粒的 SF-1 和 SF-2,将 100 个颗粒的平均值定义为本发明规定的 SF-1 和 SF-2。

[0120] $SF-1 = (\text{颗粒的最大长度})^2 / \text{颗粒面积} \times \pi / 4 \times 100$

[0121] $SF-2 = (\text{颗粒周长})^2 / \text{颗粒面积} \times 100 / 4 \pi$

[0122] < 在有机-无机复合细颗粒的树脂中的 THF 不溶物的测量方法 >

[0123] 有机-无机复合细颗粒的树脂中 THF 不溶物定量测定如下。

[0124] 精确称取约 0.1g 有机-无机复合细颗粒 (W_c [g]) 并放入预先称重的离心分离瓶 (例如,商品名 "Oak Ridge Centrifugation Tube 3119-0050" (尺寸:28.8×106.7mm),由 Nalgene Nunc International 制造)。向其添加 20gTHF,并使所得混合物在室温静置 24 小时以提取 THF 可溶性物质。接下来,将该离心分离瓶设置于离心机 "himac CR22G" (由 Hitachi Koki Co.,Ltd. 制造),并在 20℃ 的设定温度下在 15,000rpm 下离心分离 1 小时,由此使有机-无机复合细颗粒全体的 THF 不溶物完全沉降。取出离心分离瓶,并分离和除去 THF 可溶性物质的提取物。然后,其中包含内含物的离心分离瓶在 40℃ 下真空干燥 8 小时。称重所得离心分离瓶,并从含内含物的所得离心分离瓶的质量减去预先称量的离心分离瓶的质量,由此求得在有机-无机复合细颗粒全体中的 THF 不溶物的质量 (W_r [g])。

[0125] 通过下式计算有机-无机复合细颗粒树脂中的 THF 不溶物 [质量%],其中有机-无机复合细颗粒中无机细颗粒的含量定义为 W_i [质量%]。

[0126] 有机-无机复合细颗粒的树脂中的 THF 不溶物 [质量%] = $\{(W_r - W_c \times W_i / 100) / W_c \times (100 - W_i) / 100\} \times 100$

[0127] 注意,有机-无机复合细颗粒中的无机细颗粒的含量 W_i [质量%] 如下测量。使用热重分析仪 (TGA) "Q5000IR 型" (由 TA Instruments Inc. 制造) 来测量。

[0128] 将约 0.03g 有机-无机复合细颗粒作为样品放入 "Q5000IR type" 专用的盘中,将盘设置至分析仪。此时,考虑到有机-无机复合细颗粒的蓬松度 (bulkiness) 适当地调节样品量。在常压 50℃ 下使样品达到平衡状态并保持平衡 10 分钟,然后测量样品质量 (A)。随后,向样品供给氮气并在常压氮气氛中以 20℃ /min 的加热速率加热至 900℃ 的温度,然后测量样品质量 (B)。

[0129] W_i [质量%] 是指相对于在 50℃ 保持 10 分钟后样品的质量 (A) 加热至 900℃ 后样品的质量 (B),并由下式求得。

[0130] W_i [质量%] = $(B/A) \times 100$

[0131] < 有机颗粒的树脂的 THF 不溶物的测量方法 >

[0132] 以与有机-无机复合细颗粒的树脂中 THF 不溶物的测量方法相同的方式求得有机颗粒的树脂中的 THF 不溶物。然而,由于有机颗粒不含无机细颗粒,因此通过将 W_i 定义为 0 来进行计算。

[0133] 实施例

[0134] 将参考实施例和比较例更详细地描述本发明,但是本发明绝不局限于这些实施例。注意实施例和比较例中的“份”均基于质量,除非另作说明。

[0135] < 杂化树脂 1 的制造例 >

[0136]

-双酚A-环氧乙烷加成物(2.2mol加成)	100.0份
-对苯二甲酸	60.0份
-偏苯三酸酐	20.0份
-丙烯酸	10.0份

[0137] 将具有 70 个碳原子的直链饱和烃的一个氢原子被羟基取代的 2 级一元醇(长链单体)添加到上述聚酯单体,从而使 2 级一元醇的量基于 100 质量份要获得的树脂可为 5.0 质量份。将 60 份所得混合物投入装备有减压设备、水分离设备、氮气引入设备、温度测量设备和搅拌设备的四颈烧瓶中,然后在 160℃下在氮气气氛中搅拌混合物。由滴液漏斗经 4 小时向其逐滴添加 40 份乙烯基系共聚单体(苯乙烯)和 2.0 质量份作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。然后,使所得混合物在 160℃下反应 5 小时,然后加热至 230℃,并向其添加 0.2 质量%的二丁基氧化锡。

[0138] 反应完成后从容器除去所得物,冷却并粉碎以获得杂化树脂 1。杂化树脂 1 具有 61℃的 T_g 和 130℃的软化点。

[0139] < 杂化树脂 2 的制造例 >

[0140]

-双酚A-环氧乙烷加成物(2.2mol加成)	100.0份
-对苯二甲酸	60.0份
-偏苯三酸酐	20.0份
-丙烯酸	10.0份

[0141] 将 60 份上述混合物投入装备有减压设备、水分离设备、氮气引入设备、温度测定设备和搅拌设备的四颈烧瓶中,然后在 160℃在氮气气氛中搅拌混合物。由滴液漏斗经 4 小时向其逐滴添加 40 份乙烯基系共聚单体(苯乙烯)和 2.0 质量份作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。然后,使所得混合物在 160℃下反应 4 小时,然后加热至 230℃,并向其添加 0.2 质量%的二丁基氧化锡。

[0142] 反应完成后从容器除去所得物,冷却并粉碎以获得杂化树脂 2。杂化树脂 2 具有 61℃的 T_g 和 129℃的软化点。

[0143] < 乙烯基系树脂 1 的制造例 >

[0144]

-苯乙烯	70质量份
-丙烯酸正丁酯	24质量份
-马来酸单丁酯	6质量份
-过氧化苯甲酰	2质量份

[0145] 在四颈烧瓶中搅拌 200 质量份二甲苯的同时通过氮充分置换四颈烧瓶中的空气。将烧瓶中的二甲苯加热至 120℃,然后将各上述成分经 3.5 小时逐滴地添加到四颈烧瓶内部。此外,在二甲苯回流下完成聚合,并通过在减压下蒸馏除去溶剂,从而获得乙烯基系树脂 1。乙烯基系树脂 1 具有 60℃的 T_g 和 129℃的软化点。

[0146] < 聚酯树脂 1 的制造例 >

[0147] - 双酚 A- 环氧丙烷加成物 (2.2mol 加成) 60.0 份

[0148] - 双酚 A- 环氧乙烷加成物 (2.2mol 加成) 40.0 份

[0149] - 对苯二甲酸 77.0 份

[0150] 将上述聚酯单体混合物与基于单体总量为 0.2 质量%的量的二丁基氧化锡一起投入 5- 升高压釜中。高压釜装备有回流冷凝器、水分离设备、N₂ 气体引入管、温度计和搅拌设备,并在引入 N₂ 气体到高压釜中的同时将混合物在 230℃进行缩聚反应。调节反应时间以便可获得期望的软化点,并在反应完成后从高压釜除去所得物,冷却并粉碎以获得聚酯树脂 1。聚酯树脂 1 具有 59℃的 T_g 和 131℃的软化点。

[0151] < 聚酯树脂 2 的制造例 >

[0152] - 双酚 A- 环氧丙烷加成物 (2.2mol 加成) 60.0 份

[0153] - 双酚 A- 环氧乙烷加成物 (2.2mol 加成) 40.0 份

[0154] - 对苯二甲酸 77.0 份

[0155] 将上述聚酯单体混合物投入 5- 升高压釜中。高压釜装备有回流冷凝器、水分离设备、N₂ 气体引入管、温度计和搅拌设备,并在引入 N₂ 气体到高压釜中的同时将混合物在 230℃下进行缩聚反应。调节反应时间以便可获得期望的软化点,并在反应完成后从高压釜除去所得物,冷却并粉碎以获得聚酯树脂 2。聚酯树脂 2 具有 60℃的 T_g 和 130℃的软化点。

[0156] < 结晶性聚酯树脂 1 的制造例 >

[0157] -1,12- 十二烷二醇 100.0 份

[0158] - 癸二酸 100.0 份

[0159] 将上述原料和基于单体总量为 0.2 质量%的量的二丁基氧化锡投入具有氮引入管、脱水管、搅拌设备和热电偶的 10-L 四颈烧瓶中,然后使得在 180℃下反应 4 小时。然后将反应混合物以 10℃ /1 小时加热至 210℃,210℃下保持 8 小时,使得在 8.3kPa 下反应 1 小时,从而获得结晶性聚酯树脂 1。所得结晶性聚酯树脂具有 82.0℃的熔点。

[0160] < 调色剂基础颗粒 1 的制造例 >

[0161]

-杂化树脂1	60.0份
-聚酯树脂1	40.0份
-结晶性聚酯树脂 1	2.5份
-球状磁性氧化铁颗粒(数均粒径=0.20 μ m, Hc=11.5kA/m, σ_s =88Am ² /kg, σ_r =14Am ² /kg)	60.0份
-脱模剂(费托蜡(C105, 熔点: 105℃, 由Sasol Corp.制造)	2.0份
-电荷控制剂(T-77: 由Hodogaya Chemical Co., Ltd.制造)	2.0份

[0162] 首先将上述材料在亨舍尔混合机中混合,然后在双轴混炼挤出机中熔融混炼。

[0163] 冷却所得混炼物,用锤磨机进行粗粉碎,然后用机械粉碎机(T-250,由Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造)粉碎。用使用柯恩达效应的多级分级机分级所得细粉碎的粉末,从而获得具有7.0 μ m重均粒径(D4)的负带电性的原料调色剂颗粒。

[0164] 用表面改性设备Faculty(由Hosokawa Micron Corp. 制造)将原料调色剂颗粒进行表面改性。改性时,分散转子的旋转圆周速度设定至150m/sec;带电的细粉碎物的量设定至每1循环7.6kg;并且表面改性时间(=循环时间,从原料供给完成至排出阀打开的时间)设定至82秒。排出调色剂基础颗粒期间的温度为44℃。通过上述步骤获得调色剂基础颗粒1。

[0165] <调色剂基础颗粒2的制造例>

[0166] 除了使用杂化树脂2代替杂化树脂1以外,以与调色剂基础颗粒1相同的方式获得调色剂基础颗粒2。

[0167] <调色剂基础颗粒3的制造例>

[0168] 除了使用乙烯基系树脂1代替杂化树脂1以外,以与调色剂基础颗粒1相同的方式获得调色剂基础颗粒3。

[0169] <调色剂基础颗粒4的制造例>

[0170] 除了使用聚酯树脂2代替杂化树脂1以外,以与调色剂基础颗粒1相同的方式获得调色剂基础颗粒4。

[0171] <调色剂基础颗粒5的制造例>

[0172] 除了将脱模剂变为FNP90(烃蜡,熔点:91℃,Nippon Seiro Co., Ltd.)以外,以与调色剂基础颗粒1相同的方式获得调色剂基础颗粒5。

[0173] <调色剂基础颗粒6的制造例>

[0174] 除了将脱模剂变为VISCOL 660P(聚丙烯蜡,熔点:145℃,由Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)并将杂化树脂1变为乙烯基系树脂1以外,以与调色剂基础颗粒1相同的方式获得调色剂基础颗粒6。

[0175] <有机-无机复合细颗粒1至5、7和8的制造例>

[0176] 可根据WO 2013/063291的实施例的描述制造有机-无机复合细颗粒。

[0177] 制备使用表1所示的二氧化硅根据WO 2013/063291的实施例1制造的有机-无

机复合细颗粒作为如下述实施例中使用的有机-无机复合细颗粒。有机-无机复合细颗粒 1 至 5、7 和 8 的物理性质示于表 1 中。

[0178] 在差示扫描热量法 (DSC) 的测量中,有机-无机复合细颗粒 1 至 5、7 和 8 在 20℃ 至 220℃ 的范围中没有放热峰、吸热峰和玻璃化转变点 (T_g)。

[0179] < 有机-无机复合细颗粒 6 的制造例 >

[0180] 制备使用表 1 所示的二氧化硅根据 WO 2013/063291 的比较例 1 制造的有机-无机复合细颗粒作为有机-无机复合细颗粒 6。有机-无机复合细颗粒 6 的物理性质示于表 1 中。有机-无机复合细颗粒不具有放热峰和吸热峰,但是具有 55℃ 的 T_g。

[0181] < 有机-无机复合细颗粒 9 的制造例 >

[0182] 制备使用表 1 所示的二氧化硅根据日本专利 4321272 的实施例 1 制造的有机-无机复合细颗粒作为有机-无机复合细颗粒 9。有机-无机复合细颗粒 9 的物理性质示于表 1 中。在差示扫描热量法 (DSC) 测量中,有机-无机复合细颗粒 9 在 20℃ 至 220℃ 范围中不具有放热峰、吸热峰和玻璃化转变点 (T_g)。

[0183] < 二氧化硅附着的树脂细颗粒 10 的制造例 >

[0184] 使用亨舍尔混合机来混合 100 质量份具有 100nm 数均粒径的聚苯乙烯颗粒和 4 质量份具有 25nm 数均粒径的胶体二氧化硅以获得二氧化硅附着到树脂颗粒的二氧化硅附着的树脂细颗粒 10。有机-无机复合细颗粒 10 的物理性质示于表 1 中。在差示扫描热量法 (DSC) 的测量中,有机-无机复合细颗粒 10 具有 100℃ 的 T_g 并且在 20℃ 至 220℃ 范围内不具有放热峰和吸热峰。

[0185] < 有机-无机复合细颗粒 11 的制造例 >

[0186] 制备使用表 1 所示的二氧化硅根据日本专利 4321272 的实施例 10 制造的有机-无机复合细颗粒作为有机-无机复合细颗粒 11。有机-无机复合细颗粒 11 的物理性质示于表 1 中。在差示扫描热量法 (DSC) 测量中,有机-无机复合细颗粒 11 具有 80℃ 的 T_g, 并且在 20℃ 至 220℃ 范围中不具有放热峰和吸热峰。

[0187] [表 1]

[0188]

	有机-无机复合细颗粒 中的无机细颗粒		有机-无机复合细颗粒				
	种类	粒径 [nm]	无机细颗粒 的含量 [质量%]	数均粒 径[nm]	SF-1	SF-2	树脂中的 THF 不溶 物[%]
有机-无机复合细颗粒1	胶体二氧化硅	25	67%	106	122	115	99
有机-无机复合细颗粒2	胶体二氧化硅	25	49%	130	135	117	99
有机-无机复合细颗粒3	胶体二氧化硅	15	46%	99	110	103	98
有机-无机复合细颗粒4	胶体二氧化硅	25	28%	335	122	106	99
有机-无机复合细颗粒5	胶体二氧化硅	20	68%	71	105	108	99
有机-无机复合细颗粒6	胶体二氧化硅	25	30%	150	105	110	30
有机-无机复合细颗粒7	胶体二氧化硅	50	33%	210	120	120	98
有机-无机复合细颗粒8	胶体二氧化硅	15	64%	62	105	104	99
有机-无机复合细颗粒9	胶体二氧化硅	7.9	11%	270	105	110	99
有机-无机复合细颗粒10	胶体二氧化硅	15	4%	100	-	-	99
有机-无机复合细颗粒11	胶体二氧化硅	25	50%	190	130	108	75

[0189] < 其它添加剂 >

[0190] 下述调色剂的制造例中,作为除上述有机-无机复合细颗粒之外使用的添加剂,无机细颗粒1和有机细颗粒1的物理性质示于表2中。使用由Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的EPOSTAR S6作为有机细颗粒。

[0191] [表2]

[0192]

	数均粒径[nm]	SF-1	SF-2	树脂中的THF不溶物[%]
无机细颗粒1 (胶体二氧化硅)	100	100	100	-
有机细颗粒1	300	100	100	99

[0193] < 磁性调色剂1的制造例 >

[0194] 向100.0份调色剂基础颗粒中,添加1.1份有机-无机复合细颗粒1和0.5份表面用六甲基二硅氮烷处理的疏水性二氧化硅细粉末(一次颗粒的数均粒径:10nm),并将所

得物在亨舍尔混合机中以 3200rpm 混合 2 分钟,从而获得磁性调色剂 1。在有机-无机复合细颗粒中使用的脱模剂和树脂成分的 SP 值示于表 3 中。

[0195] < 磁性调色剂 2 至 17 的制造例 >

[0196] 除了将使用的调色剂基础颗粒和具有大粒径的外部添加剂的种类变为表 3 中所示以外,以与磁性调色剂 1 相同的方式获得磁性调色剂 2 至 17。在有机-无机复合细颗粒中使用的脱模剂和树脂成分的 SP 值示于表 3 中。

[0197] [表 3]

[0198]

	基体	具有大粒径的外部添加剂的种类	具有大粒径的外部添加剂的性质			脱模剂的熔点 [°C]	脱模剂的 SP 值 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	有机-无机复合细颗粒中树脂成分的 SP 值 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	SP 值之差的绝对值 [(cal/cm ³) ^{1/2}]
			数均粒径 [nm]	SF-1	SF-2				
磁性调色剂 1	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 1	106	121	115	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 2	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 2	130	135	118	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 3	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 3	99	110	103	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 4	磁性调色剂颗粒 2	有机-无机复合细颗粒 1	107	123	116	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 5	磁性调色剂颗粒 3	有机-无机复合细颗粒 1	105	122	115	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 6	磁性调色剂颗粒 4	有机-无机复合细颗粒 1	106	122	116	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 7	磁性调色剂颗粒 5	有机-无机复合细颗粒 1	106	122	115	91	8.54	9.04	0.50
磁性调色剂 8	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 4	335	123	105	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 9	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 5	71	106	107	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 10	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 7	210	120	121	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 11	磁性调色剂颗粒 6	有机-无机复合细颗粒 6	151	104	112	145	7.28	9.04	1.76
磁性调色剂 12	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 8	62	105	103	105	8.55	9.04	0.49
磁性调色剂 13	磁性调色剂颗粒 1	无机细颗粒 1	102	101	101	105	8.55	17.80	9.25
磁性调色剂 14	磁性调色剂颗粒 1	有机细颗粒 1	305	100	102	105	8.55	8.50	0.05
磁性调色剂 15	磁性调色剂颗粒 6	有机-无机复合细颗粒 9	272	106	112	145	7.28	8.50	1.22
磁性调色剂 16	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 10	101	-	-	105	8.55	9.09	0.54
磁性调色剂 17	磁性调色剂颗粒 1	有机-无机复合细颗粒 11	192	130	108	105	8.55	9.04	0.49

[0199] < 实施例 1>

[0200] 磁性调色剂 1 的评价如下。评价结果示于表 4 中。

[0201] [调色剂的耐久性的评价]

[0202] 通过将初始处理速度改造为 400mm/s 的更高速度来使用 HP LaserJet Enterprise 600 M603dn(由 HP Company 制造)。

[0203] 制备各自填充有 982g 磁性调色剂 1 的两个预定的处理盒。如下设置打印模式 : 在片材上打印具有 5% 打印率的横线图案 ; 将两片材的打印定义为一个任务 ; 并且在开始下一任务前在任务之间停机一次。在通过一个盒打印 35000 张的同一打印机上进行图像输出试验, 并且每个盒打印总计 70000 张。在第 35000 张和第 70000 张测量图像浓度, 并同时检查加压辊上是否发生污染。在软化调色剂基础颗粒的粘结剂树脂并促进外部添加剂的嵌入的严酷条件的高温、高湿环境 (32.5℃, 85% RH) 中进行评价。

[0204] 通过借助于作为反射浓度计的 Macbeth 浓度计 (由 Macbeth Co., Ltd. 制造) 经过 SPI 滤波器测量 5-mm 圆的实黑图像的反射密度来测定图像浓度。表明数值越大显影性越好。具体评价标准如下所示。

[0205] A: 1.45 以上

[0206] B: 1.40 以上且小于 1.45

[0207] C: 1.35 以上且小于 1.40

[0208] D: 小于 1.35

[0209] [加压辊上污染的评价]

[0210] 目视评价由于热污损的累积引起的加压辊上的污染程度。评价标准如下所示。注意, 污染趋于从驱动侧端部发生, 这是因为驱动侧机械高负荷并容易升温。接下来, 污染趋于在相对侧的端部发生, 并且在整个表面上以最弱的水平发生污染。

[0211] A: 没有污染

[0212] B: 在驱动侧端部发生污染

[0213] C: 在两端部发生污染

[0214] D: 在整个表面上发生污染

[0215] [低温定影性的评价]

[0216] 改造 HP LaserJet Enterprise600 M603dn(由 HP Company 制造) 以使其中的定影设备的定影温度可任意设定。

[0217] 使用该设备, 在 170℃ 以上且 220℃ 以下的温度范围中以 5℃ 的间隔控制定影单元的温度, 并在证券纸 (bond paper) (基重 :75g/m²) 上输出半色调图像从而图像浓度可为 0.60 至 0.65。所得图像用 Silbon 纸在 4.9kPa 负荷下往复摩擦 5 次, 测量摩擦前后图像浓度的浓度降低率。由定影温度和浓度降低率之间的关系计算浓度降低率为 10% 时的温度, 并基于以下标准评价低温定影性。表明上述温度越低, 低温定影性越好。在低温、低湿环境 (7.5℃ /15% RH) 中评价低温定影性。

[0218] A : 浓度降低率为 10% 时的温度小于 205℃

[0219] B : 浓度降低率为 10% 时的温度为 205℃ 以上且小于 210℃

[0220] C : 浓度降低率为 10% 时的温度为 210℃ 以上且小于 215℃

[0221] D: 浓度降低率为 10% 时温度为 215℃ 以上

[0222] < 实施例 2 至 10 和比较例 1 至 7>

[0223] 除了使用磁性调色剂 2 至 17 以外, 以与实施例 1 相同的方式进行评价。评价结果

示于表 4 中。

[0224] [表 4]

[0225]

	调色剂	加压辊污染		图像浓度		低温定影性 [°C]
		第35000张	第70000张	第35000张	第70000张	
实施例1	磁性调色剂1	A	B	A (1.55)	A (1.42)	A (203)
实施例2	磁性调色剂2	A	C	A (1.54)	A (1.40)	A (202)
实施例3	磁性调色剂3	A	B	A (1.55)	B (1.39)	A (202)
实施例4	磁性调色剂4	A	C	A (1.53)	A (1.50)	A (204)
实施例5	磁性调色剂5	B	C	A (1.45)	A (1.45)	A (202)
实施例6	磁性调色剂6	A	C	A (1.42)	A (1.42)	A (203)
实施例7	磁性调色剂7	A	B	A (1.50)	A (1.41)	A (203)
实施例8	磁性调色剂8	A	C	A (1.52)	B (1.36)	A (201)
实施例9	磁性调色剂9	A	C	A (1.50)	B (1.37)	A (202)
实施例10	磁性调色剂10	A	B	A (1.50)	A (1.40)	B (206)
比较例1	磁性调色剂11	D	D	B (1.55)	D (1.29)	C (212)
比较例2	磁性调色剂12	C	D	B (1.38)	D (1.29)	B (206)
比较例3	磁性调色剂13	D	D	A (1.50)	A (1.42)	D (216)
比较例4	磁性调色剂14	D	D	D (1.29)	D (1.28)	A (200)
比较例5	磁性调色剂15	D	D	B (1.35)	D (1.22)	D (216)
比较例6	磁性调色剂16	D	D	D (1.28)	D (1.25)	B (207)
比较例7	磁性调色剂17	D	D	B (1.37)	D (1.28)	B (206)

[0226] 虽然已参考示例性实施方案描述了本发明,但是应理解本发明不局限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围符合最宽解释以便包括所有此类改良和等同及功能。