



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110196536 A

(43)申请公布日 2019.09.03

(21)申请号 201910136310.9

(22)申请日 2019.02.22

(30)优先权数据

2018-032099 2018.02.26 JP

(71)申请人 京瓷办公信息系统株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 角冈奖

(74)专利代理机构 北京航忱知识产权代理事务

所(普通合伙) 11377

代理人 陈立航

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

G03G 9/093(2006.01)

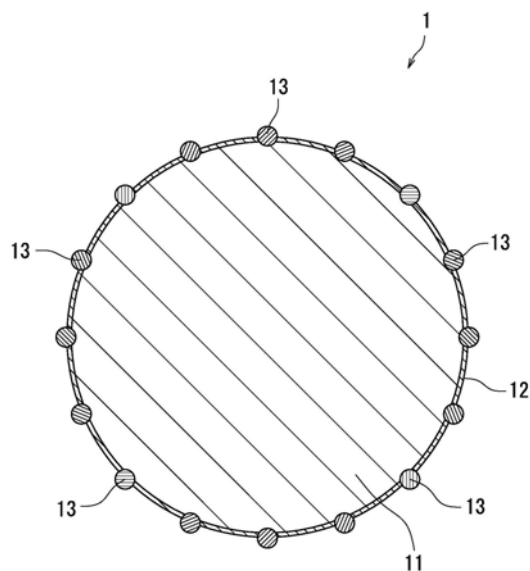
权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

本发明提供一种调色剂。调色剂包含调色剂颗粒。调色剂颗粒具备核、壳层及外部添加剂,该核含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂,壳层局部地覆盖核的表面,外部添加剂附着于核的表面中没有被壳层覆盖的位置。外部添加剂包含外部添加剂颗粒。外部添加剂颗粒比壳层的表面更突出到核的径向外侧。外部添加剂颗粒的表面的至少一部分从壳层露出。壳层具有热固性树脂或软化点高于核的软化点的第二热塑性树脂。壳层的厚度为5nm以上。



1. 一种调色剂, 包含调色剂颗粒, 其特征在于:

所述调色剂颗粒具有核、壳层及外部添加剂, 所述核含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂, 所述壳层局部地覆盖所述核的表面, 所述外部添加剂附着在所述核的表面中没有被所述壳层覆盖的位置,

所述外部添加剂含有外部添加剂颗粒,

所述外部添加剂颗粒比所述壳层的表面更突出到所述核的径向外侧,

所述外部添加剂颗粒的表面的至少一部分从所述壳层露出,

所述壳层含有第二热塑性树脂或热固性树脂, 所述第二热塑性树脂的软化点高于所述核的软化点,

所述壳层的厚度为5nm以上。

2. 根据权利要求1所述的调色剂, 其特征在于:

所述壳层含有所述第二热塑性树脂,

所述第二热塑性树脂的软化点比所述核的软化点高25℃以上。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂, 其特征在于:

所述壳层含有所述第二热塑性树脂,

所述壳层的厚度为40nm以上50nm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的调色剂, 其特征在于:

所述外部添加剂颗粒的数均一次粒径为100nm以上200nm以下。

5. 根据权利要求1或2所述的调色剂, 其特征在于:

所述核的表面中, 被所述外部添加剂覆盖的区域的面积比例为20%以上30%以下。

6. 根据权利要求1或2所述的调色剂, 其特征在于:

所述壳层及所述外部添加剂的带电极性都与所述核的带电极性相反。

7. 根据权利要求6所述的调色剂, 其特征在于:

所述壳层及所述外部添加剂具有带正电性,

所述核具有带负电性。

8. 根据权利要求7所述的调色剂, 其特征在于:

所述第二热塑性树脂是包含季胺阳离子基的热塑性树脂。

## 调色剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种调色剂。

### 背景技术

[0002] 已知一种包含调色剂颗粒的调色剂,该调色剂颗粒具备核以及覆盖核的表面的壳层。通过壳层来覆盖核,能够提高调色剂的耐热贮存性。

### 发明内容

[0003] 然而,仅通过壳层来覆盖核,却难以提高调色剂的耐热贮存性及抗热应力性两者。

[0004] 本发明鉴于上述技术问题,目的在于提供一种能够提高耐热贮存性及抗热应力性的调色剂。

[0005] 本发明涉及的调色剂包含调色剂颗粒。所述调色剂颗粒具有核、壳层及外部添加剂,所述核含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂;所述壳层局部地覆盖所述核的表面;所述外部添加剂附着于所述核的表面中没有被所述壳层覆盖的位置。所述外部添加剂包含外部添加剂颗粒。所述外部添加剂颗粒从所述壳层的表面突出到所述核的径向外侧。所述外部添加剂颗粒的表面的至少一部分从所述壳层露出。所述壳层含有第二热塑性树脂或热固性树脂,所述第二热塑性树脂的软化点高于所述核的软化点。所述壳层的厚度为5nm以上。

[0006] 本发明的调色剂能够提高耐热贮存性及抗热应力性。

### 附图说明

[0007] 图1是本发明实施方式所涉及的调色剂中含有的调色剂颗粒的断面结构的一例图。

[0008] 图2是图1所示的调色剂颗粒的表层的局部放大图。

[0009] 图3是抗热应力性的评价方法的说明图。

### 具体实施方式

[0010] 以下对本发明的优选实施方式进行说明。此外,调色剂是调色剂颗粒的聚集体(如粉末)。外部添加剂是外部添加剂颗粒的聚集体(如粉末)。有关粉末(更具体地,调色剂颗粒的粉末等)的评价结果(表示形状、物理性质等的值),若无特别规定,从粉末选取大量颗粒,并对这些颗粒的每一个进行测量,所得的值的个数平均即是评价结果。

[0011] 若无特别规定,粉末的体积中位径( $D_{50}$ )的测量值是使用激光衍射/散射式粒度分布测量装置(株式会社堀场制作所制造“LA-950”)测量出的中值粒径;粉末的数均一次粒径(颗粒的数均一次粒径)是用扫描电子显微镜测量的、100个一次颗粒的圆相当径(投影面积圆相当径:面积与一次颗粒的投影面积相同的圆的直径)的个数平均值。

[0012] 若无特别规定,带电性表示摩擦起电的带电性。摩擦起电的带正电性的强度(或者带负电性的强度)能够通过众所周知的带电序列等进行确认。例如,就调色剂而言,日本图

像学会提供的标准载体(负带电极性调色剂用标准载体:N-01;正带电极性调色剂用标准载体:P-01)进行混合搅拌来使测量对象摩擦带电。摩擦带电之前与之后分别使用如吸引式小型带电量测量装置(TREK公司制造“MODEL 212HS”)来对测量对象的带电量进行测量,摩擦带电的前后的带电量的变化大的测量对象的带电性越强。

[0013] 若无特别规定,软化点( $T_m$ )的测量值是用高化式流动试验仪(株式会社岛津制作所制造“CFT-500D”)测量而得到的值。使用高化式流动试验仪测量的S曲线(横轴:温度;纵轴:冲程)中,冲程为“(基线冲程值+最大冲程值)/2”时的温度相当于 $T_m$ (软化点)。若无特别规定,熔点( $M_p$ )的测量值是使用差示扫描量热仪(精工仪器株式会社制造“DSC-6220”)测量的吸热曲线(纵轴:热流量(DSC信号);横轴:温度)中的最大吸热峰的温度。该吸热峰是由于结晶部位的融解而产生的。若无特别规定,玻璃化转变温度( $T_g$ )的测量值是用差示扫描量热仪(精工仪器株式会社制造“DSC-6220”)按照“JIS(日本工业标准)K7121-2012”测量的值。通过差示扫描量热仪测量的吸热曲线(纵轴:热流(DSC信号);横轴:温度)中,因玻璃化转变而导致的拐点(具体地,基线的外推线与下降线的外推线的交点的温度)相当于 $T_g$ (玻璃化转变温度)。

[0014] 若无特别规定,材料的“主要成分”是指材料中含有质量最多的成分。

[0015] 若无特别规定,数均分子量( $M_n$ )及重均分子量( $M_w$ )各自的测量值是使用凝胶渗透色谱法测量的值。

[0016] 圆形度(=与颗粒的投影面积相等的圆的周长/颗粒的周长)是用流动式颗粒图像分析装置(希森美康株式会社制造“FPIA(日本注册商标)-3000”),对相当数量(例如,3000个)的颗粒进行测量,所测量的值的个数平均。

[0017] 若无特别规定,界达电位(Zeta potential)的测量值是在pH被调整为4的25℃的水性介质中通过激光多普勒的电泳法测量的值。测量对象为带正电性的情况下,界达电位的测量值为正值。此外,测量对象为带负电性的情况下,界达电位的测量值为负值。

[0018] 以下,有时在化合物名称之后加上“类”来统称该化合物及其衍生物。在化合物名称之后加上“类”来表示聚合物名称的情况下,表示聚合物的重复单元源自该化合物或者其衍生物。有时将丙烯基和甲基丙烯基统称为“(甲基)丙烯基”,有时将丙烯酸和甲基丙烯酸统称为“(甲基)丙烯酸”。丙烯腈及甲基丙烯腈有时统称为“(甲基)丙烯腈”。

[0019] <调色剂>

[0020] 本实施方式所涉及的调色剂例如能够较佳地用于静电潜像的显影。本实施方式所涉及的调色剂可以用作单组分显影剂。此外,也可以使用混合装置(例如,球磨机)将调色剂与载体混合来制备双组分显影剂。

[0021] 本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒具有核、壳层及外部添加剂,所述核含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂,所述壳层局部地覆盖所述核的表面,所述外部添加剂附着于核的表面中没有被壳层覆盖的位置。外部添加剂包含外部添加剂颗粒。外部添加剂颗粒比壳层的表面更突出到核的径向外侧。外部添加剂颗粒的表面的至少一部分从壳层露出。壳层含有第二热塑性树脂或热固性树脂,所述第二热塑性树脂的软化点高于核的软化点。壳层的厚度为5nm以上。壳层的厚度的测量方法是与后述的实施例相同的方法或与之类似的方法。根据需要,核也可以含有内部添加剂(例如,着色剂、脱模剂、电荷控制剂及磁性粉末中的至少1种)。

[0022] 本实施方式所涉及的调色剂通过具备上述的结构,能够提高耐热贮存性及抗热应力性。其理由推测如下。

[0023] 本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒中,外部添加剂颗粒附着于核的表面上没有被壳层覆盖的位置,该核含有第一热塑性树脂。此外,壳层含有第二热塑性树脂或热固性树脂,该第二热塑性树脂的软化点高于核的软化点。即,本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒中,表面硬度较高的壳层露出于调色剂颗粒的表面,并且,外部添加剂颗粒附着于表面硬度较低的核上。由此,能够抑制外部添加剂颗粒从核脱离,并能够抑制调色剂颗粒的凝集,因此,可以认为本实施方式所涉及的调色剂能够提高耐热贮存性。

[0024] 此外,本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒中,外部添加剂颗粒的表面的至少一部分从壳层露出。此外,外部添加剂颗粒比壳层的表面更突出到核的径向外侧。而且,壳层的厚度为5nm以上。因此,对调色剂施加热压力的情况下,也能够抑制调色剂颗粒的核彼此之间进行接触,因此,可以认为本实施方式所涉及的调色剂能够提高抗热应力性。

[0025] 调色剂颗粒的核的表面上,被外部添加剂覆盖的区域的比例(以下,有时记载为外部添加剂的覆盖率)优选为20%以上30%以下。通过使外部添加剂的覆盖率为20%以上30%以下,能够抑制外部添加剂颗粒从核脱离,并能够抑制调色剂颗粒的凝集,因而能够进一步提高耐热贮存性。外部添加剂的覆盖率的测量方法是与后述的实施例相同的方法或与之类似的方法。

[0026] 以下参照附图对本实施方式所涉及的调色剂进行详细说明。

[0027] [调色剂颗粒的结构]

[0028] 以下参照图1及图2,对本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒的结构进行说明。图1是本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒的断面结构的一例图。图2是图1所示的调色剂颗粒的表层的局部放大图。

[0029] 如图1所示,调色剂颗粒1具有核11、壳层12及外部添加剂,核11含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂,壳层12局部地覆盖核11的表面,外部添加剂附着于核11的表面上没有被壳层12覆盖的位置。外部添加剂包含外部添加剂颗粒13。壳层12含有第二热塑性树脂或热固性树脂,该第二热塑性树脂的软化点高于核11的软化点。壳层12的厚度为5nm以上。

[0030] 外部添加剂既可以覆盖核11的表面上整个没有被壳层12覆盖的位置,也可以局部地覆盖没有被壳层12覆盖的位置。但是,为了进一步提高耐热贮存性及抗热应力性,优选为外部添加剂覆盖核11的表面上整个没有被壳层12覆盖的位置。

[0031] 如图2所示,外部添加剂颗粒13的表面的至少一部分从壳层12露出。此外,外部添加剂颗粒13从壳层12的表面12A突出于核11的径向 $D_r$ 的外侧。为了进一步提高抗热应力性,外部添加剂颗粒13的突出高度 $H$ 优选为30nm以上。此外,为了抑制外部添加剂颗粒13从核11脱离的同时,抑制调色剂颗粒1的凝集,外部添加剂颗粒13的突出高度 $H$ 优选为200nm以下。外部添加剂颗粒13的突出高度 $H$ 可以通过改变壳层12的厚度及外部添加剂颗粒13的粒径的至少一者来进行调整。此外,图2中,外部添加剂颗粒13是以镶嵌在核11中的状态来进行附着的,但外部添加剂颗粒13也可以不是以镶嵌在核11中的状态来进行附着。但是,为了提高外部添加剂颗粒13与核11之间的粘着性,优选为外部添加剂颗粒13以镶嵌在核11中的状态来进行附着。此外,图2中,壳层12的表面12A记为直线,实际的调色剂颗粒中,壳层的表面为球面形状。

[0032] 壳层12可以实质上由热固性树脂构成,也可以实质上由第二热塑性树脂构成,也可以含有热固性树脂和第二热塑性树脂的两者。此外,壳层12的结构材料可以使用树脂中添加了添加剂(例如电荷控制剂)的材料。为了进一步提高抗热应力性及耐热贮存性,壳层12的结构材料中,热固性树脂及第二热塑性树脂中至少一者的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,尤其优选为100质量%。

[0033] 壳层12含有第二热塑性树脂的情况下,为了进一步提高耐热贮存性及抗热应力性,第二热塑性树脂的软化点优选为比核11的软化点高25℃以上。此外,壳层12含有第二热塑性树脂的情况下,为了提高调色剂的低温定影性,第二热塑性树脂的软化点优选为核11的软化点+35℃以下。

[0034] 壳层12含有第二热塑性树脂的情况下,为了进一步提高耐热贮存性及抗热应力性,壳层12的厚度优选为40nm以上。此外,壳层12含有第二热塑性树脂的情况下,为了提高调色剂的低温定影性,壳层12的厚度优选为50nm以下。

[0035] 壳层12含有热固性树脂的情况下,为了提高调色剂的低温定影性,壳层12的厚度优选为6nm以下。

[0036] 为了进一步提高耐热贮存性及抗热应力性,外部添加剂颗粒13的数均一次粒径优选为100nm以上。此外,为了抑制外部添加剂颗粒13从核11脱离的同时,抑制调色剂颗粒1的凝集,外部添加剂颗粒13的数均一次粒径优选为200nm以下。

[0037] 为了获得适于图像形成的调色剂,调色剂颗粒1的体积中位径(D<sub>50</sub>)优选为4μm以上9μm以下。

[0038] 壳层12及外部添加剂优选为带电极性都与核11的带电极性相反。壳层12及外部添加剂的结构是带电极性与核11的带电极性相反的情况下,通过后述的制造方法A能够容易地制造本实施方式所涉及的调色剂。例如,结构是壳层12及外部添加剂为带正电性且核11为带负电性(以下,有时记载为带正电性调色剂结构)的情况下,通过后述的制造方法A,能够容易地制造带正电性调色剂来作为本实施方式所涉及的调色剂。

[0039] 为了使壳层12及外部添加剂的带电极性都为与核11的带电极性相反的结构,优选为壳层12及外部添加剂由与核11的带电极性不同的材料构成。要获得带正电性调色剂结构的调色剂,优选的是壳层12及外部添加剂的结构材料使用带正电性材料(例如,通过与载体的摩擦而带正电的材料),并且,核11的结构材料使用带负电性材料(例如,通过与载体的摩擦而带负电的材料)。

[0040] 带正电性材料例如具有阳离子性官能团的材料。阳离子性官能团例如:氨基、季胺阳离子基、酰胺基及含氮杂环基。含氮杂环基例如:吡啶环基、吡嗪环基、哒嗪环基、嘧啶环基及三嗪环基。此外,带正电性材料也可以使用带正电性电荷控制剂。

[0041] 带负电性材料例如具有阴离子性官能团的材料。阴离子性官能团例如:酯基、羧基、醚基及酸性基团。此外,带负电性材料也可以使用带负电性电荷控制剂。

[0042] [调色剂颗粒的要素]

[0043] 接下来,对本实施方式所涉及的调色剂所含的调色剂颗粒的要素进行说明。(粘结树脂)

[0044] 粘结树脂占核的成分的大部分(例如,70质量%以上)。因此,可以认为粘结树脂的性质较大地影响核整体的性质。通过组合若干种树脂来用作粘结树脂,能够调整粘结树脂

的性质(更具体地,软化点、酸值等)。此外,通过改变粘结树脂的软化点,能够调整核的软化点。

[0045] 核含有第一热塑性树脂来作为粘结树脂。第一热塑性树脂例如:苯乙烯类树脂、丙烯酸酯类树脂(更具体地,丙烯酸酯聚合物、甲基丙烯酸酯聚合物等)、烯炔类树脂(更具体地,聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等)、乙烯基树脂(更具体地,氯乙烯树脂、聚乙烯醇、乙烯基醚树脂、N-乙烯基树脂等)、聚酯树脂、聚酰胺树脂及聚氨基甲酸酯树脂。此外,上述各个树脂的共聚物,即,上述树脂中导入了任意重复单元的共聚物(更具体地,苯乙烯-丙烯酸酯类树脂、苯乙烯-丁二烯类树脂等)也可以用作第一热塑性树脂。

[0046] 第一热塑性树脂通过将一种以上的热塑性单体进行加成聚合、共聚或缩聚而获得。并且,热塑性单体是通过均聚而成为热塑性树脂的单体(更具体地,丙烯酸酯类单体、苯乙烯类单体等),或者是通过缩聚而成为热塑性树脂的单体(例如,通过缩聚而成为聚酯树脂的多元醇及多元羧酸的组合)。

[0047] 要获得带正电性调色剂结构的调色剂,第一热塑性树脂优选的是聚酯树脂。

[0048] 聚酯树脂通过将一种以上的多元醇与一种以上的多元羧酸缩聚而获得。用于合成聚酯树脂的醇例如以下所示的二元醇(更具体地,二醇类、双酚类等)及三元以上的醇。用于合成聚酯树脂的羧酸例如以下所示的二元羧酸及三元以上的羧酸。此外,也可以使用通过将多元羧酸的酸酐、多元羧酸卤化物等进行缩聚而能够形成酯键的多元羧酸衍生物来代替多元羧酸。

[0049] 二醇类的优选例如:乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇、1,5-戊二醇、2-戊烯-1,5-二元醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、一缩二丙二醇、1,4-苯二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、及聚四甲撑二醇。

[0050] 双酚类的优选例如:双酚A、氢化双酚A、双酚A环氧乙烷加成物及双酚A环氧丙烷加成物。

[0051] 三元以上的醇的优选例如:山梨糖醇、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、二丙三醇、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷及1,3,5-三羟基甲苯。

[0052] 二元羧酸的优选例如:马来酸、富马酸、柠康酸、甲叉琥珀酸、戊烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、丙二酸、琥珀酸、烷基琥珀酸(更具体地,正丁基琥珀酸、异丁基琥珀酸、正辛基琥珀酸、正十二烷基琥珀酸、异十二烷基琥珀酸等)及烯基琥珀酸(更具体地,正丁烯基琥珀酸、异丁烯基琥珀酸、正辛烯基琥珀酸、正十二烯基琥珀酸、异十二烯基琥珀酸等)。

[0053] 三元以上的羧酸的优选例如:1,2,4-苯三甲酸(偏苯三甲酸)、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、1,2,4-丁烷三甲酸、1,2,5-己烷三甲酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、1,2,4-环己烷三甲酸、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四甲酸、均苯四酸及Empol三聚酸。

[0054] (着色剂)

[0055] 核也可以含有着色剂。着色剂可以结合调色剂的颜色来使用周知的颜料或染料。为了使用调色剂来形成高画质的图像,相对于粘结树脂100质量份,着色剂的量优选为1质量份以上20质量份以下。

[0056] 核也可以含有黑色着色剂。黑色着色剂例如碳黑。此外,黑色着色剂也可以是使用黄色着色剂、品红色着色剂和青色着色剂调色成黑色的着色剂。

[0057] 核也可以含有彩色着色剂。彩色着色剂例如:黄色着色剂、品红色着色剂及青色着色剂。

[0058] 黄色着色剂例如可以使用缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属络合物、次甲基化合物及芳酰胺化合物构成的组中选择的一种以上的化合物。黄色着色剂例如:C.I.颜料黄(3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191及194)、萘酚黄S、汉莎黄G以及C.I.还原黄。

[0059] 品红色着色剂例如可以使用缩合偶氮化合物、吡咯并吡咯二酮化合物、蒽醌化合物、喹吡啶酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物及花化合物构成的组中选择的一种以上的化合物。品红色着色剂例如:C.I.颜料红(2、3、5、6、7、19、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221及254)。

[0060] 青色着色剂例如可以使用铜酞菁化合物、蒽醌化合物及碱性染料色淀化合物构成的组中选择的一种以上的化合物。青色着色剂例如:C.I.颜料蓝(1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62及66)、酞菁蓝、C.I.还原蓝以及C.I.酸性蓝。

[0061] (脱模剂)

[0062] 核也可以含有脱模剂。脱模剂例如可以用来提高调色剂的耐高温污损性。为了提高调色剂的耐高温污损性,相对于粘结树脂100质量份,脱模剂的量优选为1质量份以上20质量份以下。

[0063] 脱模剂例如可以较佳地使用:低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚烯烃蜡、微晶蜡、石蜡、费托蜡等的脂肪烃蜡;氧化聚乙烯蜡、氧化聚丙烯蜡的嵌段共聚物等的脂肪烃蜡的氧化物;小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本木蜡、西蒙得木蜡、米糠蜡等的植物性蜡;蜂蜡、羊毛脂蜡、鲸蜡等动物性蜡;地蜡、纯地蜡、矿脂等矿物类蜡;褐煤酸酯蜡、蓖麻蜡等以脂肪酸酯为主要成分的酯蜡;部分或全部将脂肪酸酯脱氧化后的蜡(例如,脱氧巴西棕榈蜡)。本实施方式中,可以单独使用一种脱模剂,也可以若干种脱模剂并用。

[0064] (电荷控制剂)

[0065] 电荷控制剂例如可以用来提高调色剂的带电稳定性或带电增长特性。调色剂的带电增长特性是短时间内能否使调色剂带电为规定的带电水平的指标。但是,在已经确保了调色剂具有充分的带电性的情况下,无需使调色剂核含有电荷控制剂。

[0066] 通过使核含有带负电性电荷控制剂,能够增强核的阴离子性。此外,通过使核含有带正电性电荷控制剂,能够增强核的阳离子性。

[0067] 带正电性电荷控制剂例如:哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,2-恶嗪、1,3-恶嗪、1,4-恶嗪、1,2-噻嗪、1,3-噻嗪、1,4-噻嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-恶二嗪、1,3,4-恶二嗪、1,2,6-恶二嗪、1,3,4-噻二嗪、1,3,5-噻二嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,5-四嗪、1,2,4,6-恶三嗪、1,3,4,5-恶三嗪、酞嗪、喹啉、喹啉等的吡嗪化合物;吡嗪坚牢红FC、吡嗪坚牢红12BK、吡嗪紫BO、吡嗪棕3G、吡嗪浅棕GR、吡嗪深绿BH/C、吡嗪深黑EW、吡嗪深黑3RL等直接染料;苯胺黑BK、苯胺黑NB、苯胺黑Z等酸性染料;萘酸的金属盐类;高级有



机羧酸的金属盐类;烷氧基胺;烷基酰胺;苄基癸基己基甲基氯化铵、癸基三甲基氯化铵、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基丙烯酰胺氯甲基季盐等季胺盐。

[0068] 带负电性电荷控制剂例如:作为螯合物的有机金属络合物。有机金属络合物例如优选为:乙酰丙酮金属络合物、水杨酸类金属络合物及它们的盐。

[0069] 本实施方式中,可以只使用一种电荷控制剂,也可以组合二种以上的电荷控制剂来使用。为了提高带电稳定性,相对于粘结树脂100质量份,电荷控制剂的含量优选为0.1质量份以上10质量份以下。

[0070] (磁性粉末)

[0071] 核也可以含有磁性粉末。磁性粉末的材料例如:强磁性金属(更具体地,铁、钴、镍等)及其合金、强磁性金属氧化物(更具体地,铁氧体、磁铁矿、二氧化铬等)以及经过了强磁性化处理的材料(更具体地,通过热处理而具有强磁性的碳材料等)。本实施方式中,可以单独使用一种磁性粉末,也可以若干种磁性粉末并用。

[0072] (壳层)

[0073] 壳层包含热固性树脂及第二热塑性树脂的至少一者。第二热塑性树脂只要是软化点高于核的软化点的热塑性树脂即可,没有特别限制,例如可以使用上述核中含有的第一热塑性树脂例示的热塑性树脂。

[0074] 壳层含有热固性树脂的情况下,要获得带正电性调色剂结构的调色剂,热固性树脂优选为从脲醛树脂、三聚氰胺树脂及苯代三聚氰胺树脂构成的组中选择一种以上,更优选为三聚氰胺树脂。

[0075] 壳层含有第二热塑性树脂的情况下,要获得带正电性调色剂结构的调色剂,第二热塑性树脂优选为含有季胺阳离子基的热塑性树脂。

[0076] 包含季胺阳离子基的热塑性树脂例如:包含季胺阳离子基的乙烯基化合物的聚合物、及包含季胺阳离子基的乙烯基化合物与其他乙烯基化合物的共聚物。并且,乙烯基化合物是具有乙烯基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )的化合物或具有乙烯基中的氢被取代基取代了的化合物(更具体地,乙烯、丙烯、丁二烯、氯化乙烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯腈、苯乙烯等)。就乙烯基化合物而言,通过将上述乙烯基等中含有的碳碳双键( $\text{C}=\text{C}$ )进行加成聚合,能够得到高分子(树脂)。

[0077] 包含季胺阳离子基的乙烯基化合物例如:乙烯基苄基三烷基铵盐、2-(丙烯酰氧基)乙基三烷基铵盐及2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三烷基铵盐。此外,包含季胺阳离子基的乙烯基化合物也可以使用将包含甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙基等叔胺基的乙烯基化合物季胺化了的化合物。

[0078] 乙烯基苄基三烷基铵盐例如:乙烯基苄基三甲基铵盐(更具体地,乙烯基苄基三甲基氯化铵等)、乙烯基苄基三乙基铵盐(更具体地,乙烯基苄基三乙基氯化铵等)、乙烯基苄基二甲基乙基铵盐(更具体地,乙烯基苄基二甲基乙基氯化铵等)、乙烯基苄基二甲基异丙基铵盐(更具体地,乙烯基苄基二甲基异丙基氯化铵等)、乙烯基苄基正丁基二甲基铵盐(更具体地,乙烯基苄基正丁基二甲基氯化铵等)及乙烯基苄基二甲基戊基铵盐(更具体地,乙烯基苄基二甲基戊基氯化铵等)。

[0079] 2-(丙烯酰氧基)乙基三烷基铵盐例如:2-(丙烯酰氧基)乙基三甲基铵盐(更具体地,2-(丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵等)、2-(丙烯酰氧基)乙基二甲基乙基铵盐(更具体

地,2-(丙烯酰氧基)乙基二甲基乙基氯化铵等)、2-(丙烯酰氧基)乙基三乙基铵盐(更具体地,2-(丙烯酰氧基)乙基三乙基氯化铵等)及2-(丙烯酰氧基)乙基二甲基正戊基铵盐(更具体地,2-(丙烯酰氧基)乙基二甲基正戊基氯化铵等)。

[0080] 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三烷基铵盐例如:2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基铵盐(更具体地,2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵等)、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基二甲基乙基铵盐(更具体地,2-(甲基丙烯酰氧基)乙基二甲基乙基氯化铵等)及2-(甲基丙烯酰氧基)乙基二甲基正戊基铵盐(更具体地,2-(甲基丙烯酰氧基)乙基二甲基正戊基氯化铵等)。

[0081] 可与包含季胺阳离子基的乙烯基化合物共聚的其他乙烯基化合物例如:苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲苯苯乙烯、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等的苯乙烯类化合物;(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)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯基等的丙烯酸酯类化合物;(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯腈。包含季胺阳离子基的乙烯基化合物可以与上述其他的乙烯基化合物的一种共聚,也可以与上述其他乙烯基化合物的二种以上进行共聚。

[0082] (外部添加剂)

[0083] 外部添加剂中含有的外部添加剂颗粒优选为无机颗粒,更优选为二氧化硅颗粒及金属氧化物(更具体地,氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化锌、钛酸锶、钛酸钡等)的颗粒。本实施方式中,可以单独使用一种外部添加剂颗粒,也可以若干种外部添加剂颗粒并用。

[0084] 可以对外部添加剂颗粒进行表面处理。例如,外部添加剂颗粒使用二氧化硅颗粒的情况下,可以通过表面处理剂使二氧化硅颗粒的表面具有疏水性及/或带正电性。表面处理剂例如:偶联剂(更具体地,硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等)、硅氮烷化合物(更具体地,链状硅氮烷化合物、环状硅氮烷化合物等)及硅油(更具体地,二甲基硅油等)。表面处理剂尤其优选为硅烷偶联剂及硅氮烷化合物。硅烷偶联剂的优选例如硅烷化合物(更具体地,甲基三甲氧基硅烷、氨基硅烷等)。硅氮烷化合物的优选例如HMDS(六甲基二硅氮烷)。二氧化硅基体(未处理的二氧化硅颗粒)的表面通过表面处理剂进行处理后,二氧化硅基体的表面上存在的大量羟基(-OH)被源自表面处理剂的官能团部分或整体地进行取代。从而,获得表面具有源自表面处理剂的官能团(具体地,疏水性及/或带正电性比羟基强的官能团)的二氧化硅颗粒。

[0085] 要获得带正电性调色剂结构的调色剂,外部添加剂颗粒优选为用氨基硅烷进行了表面处理的带正电性二氧化硅颗粒、及用氨基硅烷进行了表面处理的带正电性二氧化钛颗粒。氨基硅烷例如:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0086] 为了提高调色剂的流动性或可处理性,相对于核100质量份,外部添加剂的量优选为0.1质量份以上20质量份以下。

[0087] (材料的组合)

[0088] 要进一步提高耐热贮存性及抗热应力性,且要获得带正电性调色剂结构的调色剂,优选的是,核含有聚酯树脂来作为粘结树脂,壳层含有包含季胺阳离子基的热塑性树脂

及三聚氰胺树脂的至少一者,外部添加剂含有用氨基硅烷进行了表面处理的带正电性二氧化硅颗粒及用氨基硅烷进行了表面处理的带正电性二氧化钛颗粒的至少一方。

[0089] [调色剂的制造方法]

[0090] 接下来,对本实施方式所涉及的调色剂的优选制造方法(以下,有时记载为制造方法A)进行说明。制造方法A具备:核的制备工序(核制备工序)、外部添加剂的附着工序(外部添加剂附着工序)及壳层的形成工序(壳层形成工序)。此外,制造方法A在壳层形成工序以后,还可以具备清洗工序、干燥工序及粉碎工序。实施例中将对清洗工序、干燥工序及粉碎工序的各个工序的一例进行说明。

[0091] (核制备工序)

[0092] 核制备工序中,例如通过粉碎法或凝聚法来制备核。

[0093] 一种粉碎法是首先将粘结树脂及根据需要添加的内部添加剂混合。接着,用熔融混炼装置(例如,单轴或双轴挤压机),将得到的混合物进行熔融混炼。接着,将得到的熔融混炼物进行粉碎及分级。由此得到核。

[0094] 例如,一种凝聚法是首先在包含粘结树脂及根据需要添加的内部添加剂的各个微粒的水性介质中,使这些微粒凝集为所需粒径。由此,形成含有粘结树脂等的凝集颗粒。接着,将得到的凝集颗粒进行加热,使凝集颗粒中含有的成分一体化。由此得到核。

[0095] (外部添加剂附着工序)

[0096] 接着,在核的表面的一部分上附着外部添加剂。通过该工序,获得具备核以及核的表面一部分上附着了外部添加剂的外部添加剂附着核。核的表面的一部分附着外部添加剂的方法例如使用混合装置,通过将核与外部添加剂颗粒进行搅拌混合,来使核的表面的一部分上附着外部添加剂颗粒。

[0097] (壳层形成工序)

[0098] 接着,在外部添加剂附着核的表面上没有附着外部添加剂的位置形成壳层。壳层的形成方法例如:原位聚合法、液体中覆膜固化法及凝聚法。更具体的方法例如,向水性介质中加入用于形成壳层的原料(壳原料)和外部添加剂附着核以后,通过将该水性介质进行加热,来在外部添加剂附着核的表面进行壳原料的反应(例如热固化反应),从而在外部添加剂附着核的表面形成壳层。该方法可以通过改变壳原料的使用量来对壳层的厚度进行调整。此外,通过使用带电极性不同的材料来构成壳原料、外部添加剂和核,壳原料的反应可以选择性地在外部添加剂附着核的表面上没有附着外部添加剂的位置进行。要获得带正电性调色剂结构的调色剂,优选的是,壳原料及外部添加剂的结构材料使用带正电性材料,并且,核的结构材料使用带负电性材料。

[0099] 此外,壳原料也可以使用树脂颗粒的分散液。例如,形成具有带正电性的壳层的情况下,可以使用包含带正电性材料的树脂颗粒的分散液(带正电性树脂颗粒分散液)。此外,形成具有带负电性的壳层的情况下,可以使用包含带负电性材料的树脂颗粒的分散液(带负电性树脂颗粒分散液)。更具体的方法是,向水性介质中加入了外部添加剂附着核和树脂颗粒的分散液以后,通过对该水性介质进行加热,来在外部添加剂附着核的表面进行树脂颗粒的成膜(树脂颗粒彼此的结合),从而在外部添加剂附着核的表面形成壳层。该方法中,通过改变树脂颗粒的分散液的使用量,能够对壳层的厚度进行调整。此外,树脂颗粒及外部添加剂与核通过用带电极性不同的材料来构成,树脂颗粒的成膜可以选择性地在外部添加

剂附着核的表面中没有附着外部添加剂的位置进行。要获得带正电性调色剂结构的调色剂,优选的是,树脂颗粒及外部添加剂的结构材料使用带正电性材料,并且,构成核的材料使用带负电性材料。为了进一步提高低温定影性及耐热贮存性,树脂颗粒的数均一次粒径优选为40nm以上60nm以下。

[0100] 通过上述说明的制造方法A,能够容易地制造本实施方式所涉及的调色剂。并且,本实施方式所涉及的调色剂的制造方法不限于上述的制造方法A。例如,也可以通过用壳层将核的表面进行局部覆盖后,在核的表面中没有被壳层覆盖的位置附着外部添加剂的方法来制造本实施方式所涉及的调色剂。

[0101] 【实施例】

[0102] 以下,对本发明的实施例进行说明。首先,对软化点及玻璃化转变温度的测量方法进行说明。

[0103] <软化点(T<sub>m</sub>)的测量>

[0104] 向高化式流动试验仪(株式会社岛津制作所制造“CFT-500D”)充填样品(更具体地,核、热塑性树脂等)。接着,在模具毛细孔径1mm、柱塞负荷20kg/cm<sup>2</sup>、升温速度6℃/分的条件下,使1cm<sup>3</sup>的样品熔融流出,得到样品的S型曲线(横轴:温度;纵轴:冲程)。从得到的S型曲线读取样品的软化点。S型曲线中,冲程的最大值为S<sub>1</sub>,低温侧的基线的冲程值为S<sub>2</sub>时,S型曲线中的冲程的值达到“(S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>)/2”时的温度相当于样品的软化点(T<sub>m</sub>)。

[0105] <玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的测量>

[0106] 测量装置使用差示扫描量热仪(精工仪器株式会社制造“DSC-6220”)。将样品(更具体地,核、热塑性树脂等)10mg装入铝制器皿(铝制容器),将该铝制器皿安装至测量装置的测量部。此外,使用空的铝制器皿来作为参照物。接着,使测量部的温度从测量开始温度-20℃开始以10℃/分的速度升温至150℃(第一次升温:RUN1)。然后,使测量部的温度从150℃开始以10℃/分的速度降温至-20℃。接着,使测量部的温度再次从-20℃开始以10℃/分的速度升温至150℃(第二次升温:RUN2)。经过RUN2,得到样品的吸热曲线(纵轴:热流(DSC信号);横轴:温度)。从得到的吸热曲线读取样品的T<sub>g</sub>。RUN2的吸热曲线中,由玻璃转变引起的拐点(基线的外推线与下降线的外推线的交点)的温度(起始温度)相当于样品的T<sub>g</sub>。

[0107] <核CA的制备>

[0108] 将具备温度计(热电偶)、脱水管、氮气导入管、精馏塔及搅拌装置的、容量5L的四口烧瓶安装至油浴,并向该烧瓶内加入1,2-丙二醇1200g、对苯二甲酸1700g、辛酸亚锡3g。接着,于氮气气氛下,在温度230℃的条件下使烧瓶内含物反应15小时(具体地,缩合反应)。接着,将烧瓶内减压,并在减压气氛(压力8.0kPa)且温度230℃的条件下,使烧瓶内含物反应,直到反应产物(聚酯树脂)的T<sub>m</sub>达到规定的温度(100℃)为止。从而,得到T<sub>g</sub>48℃且T<sub>m</sub>100℃的聚酯树脂。

[0109] 使用FM mixer(NIPPON COKE&ENGINEERING.CO.,LTD.“FM-10C/I”),将如上述那样得到的聚酯树脂100质量份、着色剂(C.I.颜料蓝15:3;成分:铜酞菁颜料)5质量份、脱模剂(日油株式会社制造“NISSAN ELECTOL(日本注册商标)WEP-3”,熔点73℃的酯蜡)5质量份以转速2400rpm进行混合(干式混合)。

[0110] 接着,使用双螺杆挤出机(株式会社池贝制造“PCM-30”)将得到的混合物进行熔融混炼。然后,将所得到的混炼物冷却。接着,使用机械式粉碎机(FREUND-TURBO CORPORATION

制造“涡轮粉碎机(turbo mill) T250”),在设定粒径 $5.6\mu\text{m}$ 的条件下,将所冷却的混炼物进行粉碎。接着,使用分级机(日铁矿业株式会社制造“Elbow-Jet EJ-LABO型”),将得到的粉碎物进行分级。从而得到体积中位径( $D_{50}$ )为 $6.0\mu\text{m}$ 的核CA的粉末。就所得到的核CA而言,圆形度为0.931, $T_g$ 为 $50^\circ\text{C}$ , $T_m$ 为 $98^\circ\text{C}$ ,pH4时的界达电位为 $-20\text{mV}$ 。此外,所得到的核CA与标准载体N-01(由日本图像学会提供的负带电极性调色剂用标准载体)的摩擦带电量为 $-20\mu\text{C/g}$ 。根据界达电位及摩擦带电量的数据,显然核CA具有阴离子性(带负电性)。

[0111] <带正电性树脂颗粒分散液的制备>

[0112] [带正电性树脂颗粒分散液PA的制备]

[0113] 向具备温度计(热电偶)、氮气导入管、搅拌装置及冷凝器(热交换器)的、容量2L的烧瓶内加入异丁醇250g、甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙基6g、对甲苯磺酸甲基6g。接着,于氮气气氛中,在温度 $80^\circ\text{C}$ 下,使烧瓶内含物反应1小时(季胺化反应)。接着,一边向烧瓶内注入氮气,一边再向烧瓶内加入丙烯酸正丁酯230g、聚合引发剂(过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯:ARKEMAYoshitomi株式会社制造)12g。接着,将烧瓶内部温度保持在 $95^\circ\text{C}$ (聚合温度),并将烧瓶内含物搅拌3小时。然后,再向烧瓶内加入聚合引发剂(过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯:ARKEMA Yoshitomi株式会社制造)12g,将烧瓶内部温度保持为 $95^\circ\text{C}$ ,并将烧瓶内含物搅拌3小时。

[0114] 接着,在温度 $140^\circ\text{C}$ 且压力10kPa的环境下使烧瓶内含物干燥来去除异丁醇。接着,将烧瓶内含物粉碎,得到粗粉碎物。接着,使用机械式粉碎机(FREUND-TURBO CORPORATION制造“涡轮粉碎机(turbo mill) T250”),在设定粒径 $10\mu\text{m}$ 的条件下将上述粗粉碎物进一步粉碎,得到微粉碎物。接着,将得到的微粉碎物100g、阳离子表面活性剂(花王株式会社制造“QUARTAMIN(日本注册商标)24P”、浓度25质量%的月桂基三甲基氯化铵水溶液)2g及0.1摩尔/L的氢氧化钠水溶液25g混合,得到分散液。

[0115] 接着,向得到的分散液中加入离子交换水,来制备总量400g的浆料。然后,将得到的浆料加入不锈钢抗压圆底容器。接着,使用高速剪切乳化装置(M・Technique株式会社制造“clearmix(日本注册商标)CLM-2.2S”),在温度 $140^\circ\text{C}$ 且压力0.5MPa的环境下,在转子转速20000rpm的条件下将上述浆料剪切分散30分钟。然后,一边使容器内含物以 $5^\circ\text{C/分}$ 的速度冷却,直到容器内的温度达到 $50^\circ\text{C}$ 为止,一边在转子转速15000rpm的条件下将容器内含物进行搅拌,得到包含固体成分浓度30质量%的带正电性树脂颗粒(由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成的颗粒)的分散液(带正电性树脂颗粒分散液PA)。就所得到的带正电性树脂颗粒分散液PA中含有的带正电性树脂颗粒而言,数均一次粒径为50nm, $T_g$ 为 $59^\circ\text{C}$ , $T_m$ 为 $124^\circ\text{C}$ 、pH4时的界达电位为21mV。根据界达电位的数据,显然带正电性树脂颗粒分散液PA中含有的带正电性树脂颗粒具有阳离子性(带正电性)。

[0116] [带正电性树脂颗粒分散液PB的制备]

[0117] 对于季胺化反应后再向烧瓶内加入的单体及其添加量而言,除了将丙烯酸正丁酯230g改为苯乙烯155g及丙烯酸正丁酯75g以外,通过与制备带正电性树脂颗粒分散液PA同样的方法,得到包含固体成分浓度30质量%的带正电性树脂颗粒(由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成的颗粒)的分散液(带正电性树脂颗粒分散液PB)。就所得到的带正电性树脂颗粒分散液PB中含有的带正电性树脂颗粒而言,数均一次粒径为50nm, $T_g$ 为 $60^\circ\text{C}$ , $T_m$ 为 $125^\circ\text{C}$ ,pH4时的界达电位(Zeta potential)为20mV。根据界达电位(Zeta potential)的数据,

显然带正电性树脂颗粒分散液PB中含有的带正电性树脂颗粒具有阳离子性(带正电性)。

[0118] [带正电性树脂颗粒分散液PC的制备]

[0119] 对于季胺化反应后再向烧瓶内加入的单体及其添加量而言,除了将丙烯酸正丁酯230g改为苯乙烯120g及丙烯酸正丁酯110g以外,通过与制备带正电性树脂颗粒分散液PA同样的方法,得到包含固体成分浓度30质量%的带正电性树脂颗粒(由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成的颗粒)的分散液(带正电性树脂颗粒分散液PC)。并且,使苯乙烯与丙烯酸正丁酯共聚时,若减小苯乙烯的使用比例(摩尔比),则所得共聚物(热塑性树脂)的 $T_m$ 往往降低。就得到的带正电性树脂颗粒分散液PC中含有的带正电性树脂颗粒而言,数均一次粒径为50nm, $T_g$ 为40℃, $T_m$ 为95℃,pH4时的界达电位为20mV。根据界达电位的数据,显然带正电性树脂颗粒分散液PC中含有的带正电性树脂颗粒具有阳离子性(带正电性)。

[0120] <带负电性树脂颗粒分散液的制备>

[0121] [带负电性树脂颗粒分散液NA的制备]

[0122] 向具备温度计(热电偶)、氮气导入管、搅拌装置及冷凝器(热交换器)的、容量2L的烧瓶内加入异丁醇250g以后,一边向烧瓶内注入氮气,一边向烧瓶内加入丙烯酸正丁酯230g和聚合引发剂(过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯:ARKEMA Yoshitomi株式会社制造)24g。接着,将烧瓶内部温度保持为95℃(聚合温度),并将烧瓶内含物搅拌3小时。然后,向烧瓶内再加入聚合引发剂(过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯:ARKEMA Yoshitomi株式会社制造)12g,并将烧瓶内部温度保持为95℃,将烧瓶内含物搅拌3小时。

[0123] 接着,在温度140℃且压力10kPa的环境下使烧瓶内含物干燥,来去除异丁醇。接着,将烧瓶内含物粉碎来得到粗粉碎物。接着,使用机械式粉碎机(FREUND-TURBO CORPORATION制造“涡轮粉碎机(turbo mill)T250”),在设定粒径10 $\mu$ m的条件下将上述粗粉碎物进一步粉碎,得到微粉碎物。接着,将得到的微粉碎物100g、阳离子表面活性剂(花王株式会社制造“QUARTAMIN(日本注册商标)24P”、浓度25质量%的月桂基三甲基氯化铵水溶液)2g及0.1摩尔/L的氢氧化钠水溶液25g混合,得到分散液。

[0124] 接着,向得到的分散液中加入离子交换水,来制备总量400g的浆料。然后,将得到的浆料加入不锈钢抗压圆底容器。接着,使用高速剪切乳化装置(M·Technique株式会社制造“clearmix(日本注册商标)CLM-2.2S”),在温度140℃且压力0.5MPa的环境下,在转子转速20000rpm的条件下将上述浆料剪切分散30分钟。然后,一边将容器内含物以5℃/分的速度进行冷却,直到容器内的温度达到50℃为止,一边在转子转速15000rpm的条件下将容器内含物进行搅拌,得到包含固体成分浓度30质量%的带负电性树脂颗粒(由丙烯酸正丁酯聚合物构成的颗粒)分散液(带负电性树脂颗粒分散液NA)。就得到的带负电性树脂颗粒分散液NA中含有的带负电性树脂颗粒而言,数均一次粒径为50nm, $T_g$ 为58℃, $T_m$ 为122℃,pH4时的界达电位为-19mV。根据界达电位的数据,显然带负电性树脂颗粒分散液NA中含有的带负电性树脂颗粒具有阴离子性(带负电性)。

[0125] [带负电性树脂颗粒分散液NB的制备]

[0126] 向反应容器内加入:双酚A环氧丙烷加成物(环氧丙烷的平均加成摩尔数:2摩尔)25摩尔份、双酚A环氧乙烷加成物(环氧乙烷的平均加成摩尔数:2摩尔)25摩尔份、富马酸40摩尔份及偏苯三甲酸10摩尔份。接着,在氮气气氛中,在催化剂(二丁基氧化锡)的存在下使容器内含物反应,得到数均分子量( $M_n$ )5500、重均分子量( $M_w$ )11000、 $M_w/M_n$ (分子量分布)

2.0、T<sub>g</sub>59℃、T<sub>m</sub>122℃的聚酯树脂。

[0127] 将如上述那样得到的聚酯树脂1300g加入具备温度调节用夹套的混合装置( PRIMIX株式会社制造“T.K.HIVIS DISPER MIXHM-3D-5型”)的容器,在温度120℃的条件下将容器内含物进行熔融混炼。接着,向容器内加入三乙醇胺100g、浓度25质量%的阴离子表面活性剂(花王株式会社制造“EMAL(日本注册商标)0”,成分:月桂基硫酸钠)水溶液80g,并在行星齿轮转速50rpm的条件下将容器内含物捏和15分钟。接着,将温度98℃的离子交换水2870g以50g/分速度加入容器内,得到聚酯树脂的乳化液。然后,将容器内含物以5℃/分速度进行冷却直到容器内的温度达到50℃为止,得到包含固体成分浓度30质量%的带负电性树脂颗粒(由聚酯树脂构成的颗粒)的分散液(带负电性树脂颗粒分散液NB)。就所得到的带负电性树脂颗粒分散液NB中含有的带负电性树脂颗粒而言,数均一次粒径为50nm, T<sub>g</sub>为59℃, T<sub>m</sub>为122℃, pH4时的界达电位为-21mV。根据界达电位的数据,显然带负电性树脂颗粒分散液NB中含有的带负电性树脂颗粒具有阴离子性(带负电性)。

[0128] <外部添加剂的制备>

[0129] [外部添加剂EA的制备]

[0130] 向具备温度计及搅拌装置的容量2L的三口烧瓶内加入二氧化硅颗粒(信越化学工业株式会社制造“QSG-100”、带负电性二氧化硅颗粒)100g,用氮气对烧瓶内的空气进行置换,使烧瓶内为氮气气氛。接着,一边将烧瓶内含物进行搅拌,一边将含表面处理剂的液体(具体地,3-氨丙基三甲氧基硅烷15g溶解于甲苯100mL的液体)和适量的蒸馏水向烧瓶内进行喷雾,适量的蒸馏水用于促进二氧化硅颗粒表面的反应(具体地,水解反应)。然后,一边将烧瓶内含物进行搅拌,一边在温度250℃的条件下,使二氧化硅颗粒与表面处理剂(具体地,3-氨丙基三甲氧基硅烷)反应180分钟。从而得到外部添加剂EA(经过了表面处理的带正电性二氧化硅颗粒的粉末)。外部添加剂EA中含有的带正电性二氧化硅颗粒的数均一次粒径为100nm。

[0131] [外部添加剂EB的制备]

[0132] 向具备温度计及搅拌装置的容量2L的三口烧瓶内加入二氧化钛颗粒(Titan Kogyo, Ltd. 制造“KA-30”,带负电性二氧化钛颗粒)100g,并使用氮气对烧瓶内的空气进行置换,使烧瓶内为氮气气氛。接着,一边将烧瓶内含物进行搅拌,一边将含表面处理剂的液体(具体地,3-氨丙基三甲氧基硅烷15g溶解于甲苯100mL的液体)和适量的蒸馏水向烧瓶内进行喷雾,适量的蒸馏水用于促进二氧化钛颗粒表面的反应(具体地,水解反应)。然后,一边将烧瓶内含物进行搅拌,一边在温度250℃的条件下,使二氧化钛颗粒与表面处理剂(具体地,3-氨丙基三甲氧基硅烷)反应180分钟。从而得到外部添加剂EB(经过了表面处理的带正电性二氧化钛颗粒的粉末)。外部添加剂EB中含有的带正电性二氧化钛颗粒的数均一次粒径为200nm。

[0133] <调色剂的制造>

[0134] 以下,分别对调色剂TA-1~TA-8及TB-1~TB-5的制造方法进行说明。

[0135] [调色剂TA-1的制造]

[0136] (外部添加剂附着工序)

[0137] 使用FM mixer(NIPPON COKE&ENGINEERING.CO.,LTD.“FM-10B”),在转速3500rpm且夹套温度20℃的条件下,将100g的核CA与3g的外部添加剂EA混合5分钟。从而,使外部添

加剂EA(带正电性二氧化硅颗粒)附着于核CA的局部表面。接着,使用300目(孔径48 $\mu\text{m}$ )的筛网对所得到的粉末进行筛选,得到外部添加剂附着核CA-1。

[0138] (壳层形成工序)

[0139] 将具备温度计及搅拌叶片的容量2L的三口烧瓶安装于水浴槽。然后,向烧瓶内加入离子交换水300mL,使用水浴槽使烧瓶内的温度保持在30 $^{\circ}\text{C}$ 。接着,向烧瓶内加入盐酸,将烧瓶内含物的pH调整为4。

[0140] 接着,向烧瓶内加入300g的外部添加剂附着核CA-1和35g的带正电性树脂颗粒分散液PA,并以100rpm的转速将烧瓶内含物搅拌5分钟。接着,向烧瓶内追加离子交换水300mL,一边以100rpm的转速将烧瓶内含物进行搅拌,一边以1 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度使烧瓶内部温度升温至65 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在烧瓶内部温度达到65 $^{\circ}\text{C}$ 的时点停止加热,向烧瓶内加入冷水来以10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度使烧瓶内含物的温度降温至25 $^{\circ}\text{C}$ 。接着,使用氢氧化钠水溶液将烧瓶内含物的pH调整(中和)为7。从而得到调色剂颗粒的分散液,该调色剂颗粒是外部添加剂附着核CA-1的表面中没有附着外部添加剂EA的区域被壳层(由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成的层)覆盖。

[0141] (清洗工序)

[0142] 接着,使用布氏漏斗将得到的调色剂颗粒的分散液进行过滤(固液分离),得到湿滤饼状的调色剂颗粒。接着,将所得到的湿滤饼状的调色剂颗粒在离子交换水中进行再分散后,使用布氏漏斗进行过滤。然后,反复进行5次再分散和过滤,对调色剂颗粒进行清洗。

[0143] (干燥工序及粉碎工序)

[0144] 接着,在温度35 $^{\circ}\text{C}$ 且压力10kPa的气氛下,将清洗后的调色剂颗粒静置48小时来使之干燥。接着,使用FM mixer(NIPPON COKE&ENGINEERING.CO.,LTD.“FM-10B”),将干燥的调色剂颗粒进行30秒的粉碎处理,得到带正电性的调色剂TA-1。就调色剂TA-1中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为6.0 $\mu\text{m}$ ,圆形度为0.965。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-1中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-1中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-1中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0145] [调色剂TA-2的制造]

[0146] 壳层形成工序中,除了使用35g的带正电性树脂颗粒分散液PB来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法来得到带正电性的调色剂TA-2。调色剂TA-2中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TA-2中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为6.1 $\mu\text{m}$ ,圆形度为0.964。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-2中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-2中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-2中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0147] [调色剂TA-3的制造]



[0148] 外部添加剂附着工序中,除了使用10g的外部添加剂EB来代替3g的外部添加剂EA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到带正电性的调色剂TA-3。调色剂TA-3中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TA-3中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.1 $\mu$ m,圆形度为0.963。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-3中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EB覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-3中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-3中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0149] [调色剂TA-4的制造]

[0150] 壳层形成工序中,除了使用2.0mL的六羟甲基三聚氰胺初始聚合物的水溶液(昭和电工株式会社制造“MIRBANE(日本注册商标)Resin SM-607”、固体成分浓度80质量%)来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法来得到带正电性的调色剂TA-4。调色剂TA-4中含有的调色剂颗粒具备的壳层由三聚氰胺树脂构成。此外,就调色剂TA-4中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.2 $\mu$ m,圆形度为0.964。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-4中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-4中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-4中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0151] [调色剂TA-5的制造]

[0152] 壳层形成工序中,除了将带正电性树脂颗粒分散液PA的使用量改为28g以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到带正电性的调色剂TA-5。调色剂TA-5中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TA-5中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.1 $\mu$ m,圆形度为0.960。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-5中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-5中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-5中含有的调色剂颗粒的断面,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0153] [调色剂TA-6的制造]

[0154] 壳层形成工序中,除了使用1.7mL的六羟甲基三聚氰胺初始聚合物的水溶液(昭和电工株式会社制造“MIRBANE(日本注册商标)Resin SM-607”、固体成分浓度80质量%)来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到带正电性的调色剂TA-6。调色剂TA-6中含有的调色剂颗粒具备的壳层由三聚氰胺树脂构成。此外,就调色剂TA-6中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.0 $\mu$ m,圆形度为0.965。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-6中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-6中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒

的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-6中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0155] [调色剂TA-7的制造]

[0156] 壳层形成工序中,除了将带正电性树脂颗粒分散液PA的使用量改为40g以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到带正电性的调色剂TA-7。调色剂TA-7中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TA-7中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为 $6.0\mu\text{m}$ ,圆形度为0.965。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-7中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-7中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-7中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0157] [调色剂TA-8的制造]

[0158] 壳层形成工序中,除了使用2.3mL的六羟甲基三聚氰胺初始聚合物的水溶液(昭和电工株式会社制造“MIRBANE(日本注册商标) Resin SM-607”、固体成分浓度80质量%)来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到带正电性的调色剂TA-8。调色剂TA-8中含有的调色剂颗粒具备的壳层由三聚氰胺树脂构成。此外,就调色剂TA-8中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为 $6.2\mu\text{m}$ ,圆形度为0.950。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TA-8中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TA-8中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TA-8中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0159] [调色剂TB-1的制造]

[0160] 壳层形成工序中,除了使用35g的带负电性树脂颗粒分散液NA来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到调色剂TB-1。调色剂TB-1中含有的调色剂颗粒具备由丙烯酸正丁酯聚合物构成的壳层。此外,就调色剂TB-1中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为 $6.0\mu\text{m}$ ,圆形度为0.964。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TB-1中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒被壳层覆盖。因此,调色剂TB-1中含有的调色剂颗粒中,外部添加剂颗粒的表面没有从壳层露出。

[0161] [调色剂TB-2的制造]

[0162] 壳层形成工序中,除了使用35g的带负电性树脂颗粒分散液NB来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到调色剂TB-2。调色剂TB-2中含有的调色剂颗粒具备的壳层由聚酯树脂构成。此外,就调色剂TB-2中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径( $D_{50}$ )为 $6.1\mu\text{m}$ ,圆形度为0.965。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TB-2中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒被壳层覆盖。因此,调色剂TB-2中含有的调色剂颗粒中,外部添加剂颗粒的表面没有从壳层露出。

[0163] [调色剂TB-3的制造]

[0164] 外部添加剂附着工序中,除了使用3g的二氧化硅颗粒(信越化学工业株式会社制

造“QSG-100”、带负电性二氧化硅颗粒)来代替3g的外部添加剂EA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到调色剂TB-3。调色剂TB-3中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TB-3中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.0 $\mu$ m,圆形度为0.964。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TB-3中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒被壳层覆盖。因此,调色剂TB-3中含有的调色剂颗粒中,外部添加剂颗粒的表面没有从壳层露出。

[0165] [调色剂TB-4的制造]

[0166] 壳层形成工序中,除了使用35g的带正电性树脂颗粒分散液PC来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到调色剂TB-4。调色剂TB-4中含有的调色剂颗粒具备的壳层由含季胺阳离子基的热塑性树脂构成。此外,就调色剂TB-4中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.0 $\mu$ m,圆形度为0.964。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TB-4中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TB-4中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TB-4中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0167] [调色剂TB-5的制造]

[0168] 壳层形成工序中,除了使用1.4mL的六羟甲基三聚氰胺初始聚合物的水溶液(昭和电工株式会社制造“MIRBANE(日本注册商标)Resin SM-607”、固体成分浓度80质量%)来代替35g的带正电性树脂颗粒分散液PA以外,通过与制造调色剂TA-1同样的方法得到调色剂TB-5。调色剂TB-5中含有的调色剂颗粒具备的壳层由三聚氰胺树脂构成。此外,就调色剂TB-5中含有的调色剂颗粒而言,体积中位径(D<sub>50</sub>)为6.1 $\mu$ m,圆形度为0.965。此外,后述的<外部添加剂的覆盖率的测量>中,观察调色剂TB-5中含有的调色剂颗粒的表面时,确认到外部添加剂EA覆盖了核CA的表面中整个没有被壳层覆盖的位置。此外,后述的<壳层的厚度的测量>中,观察调色剂TB-5中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。并且,观察调色剂TB-5中含有的调色剂颗粒的断面时,确认到外部添加剂颗粒从壳层的表面突出到核CA的径向外侧。

[0169] <壳层的厚度的测量>

[0170] 使作为测量对象的调色剂在常温固化性的环氧树脂中分散,并在温度40 $^{\circ}$ C的气氛下使其固化2天。用四氧化锇将所得到的固化物进行染色。通过该工序,只有调色剂颗粒中的壳层被选择性地染色。接着,使用具备金刚钻刀的超薄切片机(Leica Microsystems株式会社制造“EM UC6”),切取染色了的固化物,得到薄片样品。接着,使用透射电子显微镜(TEM)(Hitachi High-Technologies Corporation制造“H-7100FA”),以10万倍的倍率对所得到的薄片样品的断面进行拍摄。然后,使用图像解析软件(三谷商事株式会社制造“WinROOF”)对TEM拍摄图像进行解析,来测量壳层的厚度。具体地,画两条在调色剂颗粒的断面的大致中心正交的直线,分别在该2条直线与壳层相交的4个位置测量壳层的厚度。所测量的4个位置的厚度的算术平均值作为该调色剂颗粒的壳层的厚度。然后,对作为测量对象的调色剂中含有的10个调色剂颗粒分别测量壳层的厚度,测量出的厚度的个数平均值作为测量对象的调色剂的评价值(壳层的厚度)。

[0171] <外部添加剂的覆盖率的测量>

[0172] 在温度25℃的气氛下,将作为测量对象的调色剂在浓度5质量%四氧化钨水溶液2mL的蒸汽中曝露20分钟。由此,对调色剂进行钨染色。通过该工序,调色剂中含有的调色剂颗粒的表面中,只有壳层被选择性地染色,外部添加剂颗粒没有被染色。

[0173] 接下来,通过场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)(日本电子株式会社制造“JSM-7600F”)对染色了的调色剂进行拍摄,得到调色剂颗粒的背散射电子像(表面拍摄图像)。调色剂颗粒的表面区域中,被钨染色的区域(染色区域)比没有被钨染色的区域(非染色区域)被显示得更亮。并且,调色剂颗粒的背散射电子像的拍摄条件是:加速电压10.0kV、照射电流95μA、倍率250000倍、对比度4800、明度(明亮度)550。

[0174] 接着,使用图像解析软件(三谷商事株式会社制造“WinROOF”)来进行背散射电子像的图像解析。具体地,切取背散射电子像中调色剂颗粒的中央附近的表面区域(纵2μm×横2μm的矩形区域),对所得到的图像数据进行5×5的高斯滤波处理。并且,调色剂颗粒的中央附近的表面区域是背散射电子像中,以调色剂颗粒的大致中心为基点(矩形的重心)描绘纵2μm×横2μm的矩形区域。然后,得到经过了滤波处理的图像数据(区域:2μm×2μm;像素数:1280×1024)的亮度值直方图[纵轴:频度(像素的个数);横轴:亮度]。亮度值直方图示出调色剂颗粒的表面区域(染色区域及非染色区域)的亮度值的分布。

[0175] 就如上述那样得到的亮度值直方图而言,使用表计算软件(微软公司制造“MICROSOFT EXCEL(日本注册商标)”)的Solver,通过最小二乘法进行正态分布的拟合及波形分离。其结果,得到表示非染色区域的亮度值的分布(低亮度侧的正态分布)的非染色波形和表示染色区域的亮度值的分布(高亮度侧的正态分布)的染色波形。然后,根据所得到的2个波形的面积(RC:非染色波形的面积;RS:染色波形的面积),基于下述式求出外部添加剂的覆盖率(单位:%)。并且,可以认为,上述图像数据中,属于非染色波形的像素表示外部添加剂颗粒。此外,可以认为,上述图像数据中,属于染色波形的像素表示壳层。因此,通过下述式,能够求出调色剂颗粒的表面区域中的外部添加剂所覆盖的区域的面积比例(外部添加剂的覆盖率)。

[0176] 外部添加剂的覆盖率=100×RC/(RC+RS)

[0177] 表1分别具体表示调色剂TA-1~TA-8及TB-1~TB-5的核、壳层及外部添加剂。表1中,“PA-QA”表示包含壳层形成工序中所使用的带正电性树脂颗粒分散液PA中的季胺阳离子基的热塑性树脂。“PB-QA”表示包含壳层形成工序中所使用的带正电性树脂颗粒分散液PB中的季胺阳离子基的热塑性树脂。“PC-QA”表示包含壳层形成工序所使用的带正电性树脂颗粒分散液PC中的季胺阳离子基的热塑性树脂。“MR”表示三聚氰胺树脂。“BA”表示丙烯酸正丁酯聚合物。“PES”表示聚酯树脂。“P-Si”表示带正电性二氧化硅颗粒。“P-Ti”表示带正电性二氧化钛颗粒。“N-Si”表示带负电性二氧化硅颗粒。并且,壳层的树脂的软化点一栏中的“-”表示没有测量软化点。此外,外部添加剂的覆盖率一栏中,-”表示没有测量外部添加剂的覆盖率。

[0178] 【表1】

[0179]

调色剂	核		壳层				外部添加剂		
	带电 极性	软化点 [°C]	树脂		带电 极性	厚度 [nm]	种类	带电 极性	覆盖率 [%]
			种类	软化点 [°C]					
TA-1	负	98	PA-QA	124	正	50	P-Si	正	21
TA-2	负	98	PB-QA	125	正	49	P-Si	正	22
TA-3	负	98	PA-QA	124	正	50	P-Ti	正	21
TA-4	负	98	MR	-	正	6	P-Si	正	21
TA-5	负	98	PA-QA	124	正	40	P-Si	正	22
TA-6	负	98	MR	-	正	5	P-Si	正	21
TA-7	负	98	PA-QA	124	正	55	P-Si	正	22
TA-8	负	98	MR	-	正	7	P-Si	正	21
TB-1	负	98	BA	122	负	37	P-Si	正	-
TB-2	负	98	PES	122	负	35	P-Si	正	-
TB-3	负	98	PA-QA	124	正	39	N-Si	负	-
TB-4	负	98	PC-QA	95	正	50	P-Si	正	21
TB-5	负	98	MR	-	正	4	P-Si	正	22

[0180] &lt;评价方法&gt;

[0181] [双组分显影剂的制备]

[0182] 将各个原料(MnO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及SrO的各个原料)进行适量配合,以使得MnO换算为39.7摩尔%、MgO换算为9.9摩尔%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>换算为49.6摩尔%、SrO换算为0.8摩尔%,并向所配合的原料中加水。接着,用时10小时将使用湿式球磨机配合的原料进行粉碎并混合。接着,使所得到的混合物干燥。然后,将干燥的混合物在温度950°C下进行4小时热处理。

[0183] 接着,使用湿式球磨机,用时24小时将上述热处理后的混合物进行粉碎来制备浆料。接着,通过喷雾干燥器对所得到的浆料进行干燥及造粒。接着,将干燥的造粒物在温度1270°C且氧浓度2%的气氛中保持6小时以后进行粉碎。然后,通过进行粒度调整,得到Mn-Mg-Sr铁氧体颗粒(磁性载体核)的粉末(数均一次粒径35μm),该Mn-Mg-Sr铁氧体颗粒在3000(10<sup>3</sup>/4π·A/m)的施加磁场下的饱和磁化强度为70A·m<sup>2</sup>/kg。

[0184] 接着,通过甲基乙基酮将聚酰胺酰亚胺树脂(偏苯三酸酐与4,4'-二氨基二苯甲烷的共聚物)进行稀释,来制备固体成分浓度10质量%的树脂溶液。接着,在所得到的树脂溶液中使FEP(四氟乙烯-六氟丙烯共聚物)分散,并以相对于树脂整体量为2质量%的比例加入氧化硅,得到固体成分换算为150g的载体罩衣液。就所得到的载体罩衣液而言,聚酰胺酰亚胺树脂与FEP的质量比(聚酰胺酰亚胺树脂:FEP)为2:8。

[0185] 接着,使用转鼓式流化床涂布装置(冈田精工株式会社制造“SPIRA COTA(日本注册商标)SP-25”),使上述载体罩衣液包覆上述工序中得到的磁性载体核(Mn-Mg-Sr铁氧体颗粒)10kg。然后,在220°C对被树脂包覆的磁性载体核进行1小时的煅烧。从而得到评价用载体。评价用载体的树脂包覆量相对于整个载体为1.5质量%。

[0186] 使用球磨机,将如上述那样得到的评价用载体100质量份和样品(用于评价的调色剂)10质量份混合30分钟,得到双组分显影剂。

[0187] [低温定影性(最低定影温度)的评价]

[0188] 评价设备使用的是具备定影装置的彩色多功能一体机(将京瓷办公信息系统株式会社制造“TASKalfa5550ci”改造为可改变定影温度的评价设备)。定影装置的加热辊的表面材质是膜厚 $30\mu\text{m}\pm 10\mu\text{m}$ 、表面粗糙度(Ra:算术平均粗糙度) $5\mu\text{m}$ 的PFA(四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物)软管。将上述工序中制备的双组分显影剂加入评价设备的青色用显影装置,将用于评价的调色剂加入评价设备的青色用调色剂容器。

[0189] 使用上述评价设备,在温度 $25^{\circ}\text{C}$ 且湿度 $50\%\text{RH}$ 的环境下,在单位重量 $90\text{g}/\text{m}^2$ 的纸(A4大小的印刷纸张)上,以线速度 $300\text{mm}/\text{秒}$ (纸张朝向:横向输送),调色剂应用量 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 的条件,形成大小 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 的实心图像(具体地,未定影的调色剂像)。接着,使形成了图像的纸张通过评价设备的定影装置。此时,一边使定影装置的定影温度从 $80^{\circ}\text{C}$ 开始每次升高 $5^{\circ}\text{C}$ ,一边判断在各个定影温度下能否定影,测量实心图像(调色剂像)能够定影于纸张的最低温度(最低定影温度)。对于是否已使调色剂定影,通过如下的折叠摩擦试验来进行确认。具体地,将通过了定影装置的纸张以形成了图像的面为内侧,且以图像的中央为折缝折叠为一半,使用以织物包覆 $1\text{kg}$ 的黄铜制造的砝码,在折缝上摩擦5个来回。接着,展开纸张,观察纸张的折弯部(形成有实心图像的部分)。然后,测量折弯部上调色剂剥落的长度(剥落长度)。将定影温度中剥落长度为 $1\text{mm}$ 以下的最低温度作为最低定影温度。结果如表2所示。最低定影温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 以下则评价为低温定影性“特别好”,最低定影温度超过 $100^{\circ}\text{C}$ 且在 $105^{\circ}\text{C}$ 以下,评价低温定影性为“好”。此外,最低定影温度超过 $105^{\circ}\text{C}$ 的情况下,评价低温定影性为“不好”。

[0190] [耐热贮存性(凝集率)的评价]

[0191] 将 $3\text{g}$ 调色剂(用于评价的调色剂)装入聚乙烯容器(容量 $20\text{mL}$ ),并将聚乙烯容器密封。对密封的容器进行5分钟的拍打处理以后,将容器静置于被设定为 $60^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内8小时。然后,将从容器取出的调色剂冷却至室温( $25^{\circ}\text{C}$ ),得到评价对象。

[0192] 将得到的评价对象载置于质量已知的 $300$ 目(孔径 $48\mu\text{m}$ )筛网。然后,测量包含评价对象在内的筛网的质量,并求出筛选前的调色剂的质量。接着,将上述筛网安装至粉末特性评价装置(细川密克朗株式会社制造“Powder Tester(日本注册商标)PT-X”),按照粉末特性评价装置的使用手册,在振幅 $1.0\text{mm}$ 的条件下使筛网振动 $30$ 秒,来对评价对象进行筛选。筛选后,测量没有通过筛网的调色剂的质量。然后,基于筛选前的调色剂的质量与筛选后的调色剂的质量,按照下式求出凝集率(单位:质量%)。结果如表2所示。凝集率为 $10$ 质量%以下则评价耐热贮存性为“好”。此外,凝集率超过 $10$ 质量%的情况下,评价耐热贮存性为“不好”。并且,下述式中“筛选后的调色剂的质量”是没有通过筛网的调色剂的质量,且是筛选后残留在筛网上调色剂的质量。

[0193] 凝集率 $=100\times$ 筛选后的调色剂的质量/筛选前的调色剂的质量

[0194] [抗热应力性(旋转力矩为 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 时的温度)的评价]

[0195] 评价设备使用的是流变仪(Anton Paar Japan K.K.制造“MCR-301”)。图3示出该评价设备(流变仪rheometer)的概要。以下,参照图3,对抗热应力性的评价方法进行说明。

[0196] 如图3所示,评价设备30具备:铝制造的压头31、不锈钢(SUS)制造的平板32及加热装置33。压头31的形状是底面 $F20$ 的面积为 $0.785\text{cm}^2$ 的圆柱。平板32被固定,压头31被马达驱动而移动。压头31在与平板32的顶面正交的方向( $Z1$ 方向或 $Z2$ 方向)进行位移,从而压头31的底面 $F20$ 与平板32的顶面之间的距离发生变化。将调色剂颗粒34(用于评价的调色剂中

含有的调色剂颗粒)夹在压头31的底面F20与平板32的顶面之间,通过使压头31接近平板32(向Z2侧进行位移),能够对调色剂颗粒34施加规定的压力。此外,压头31被马达驱动而在与平板32的顶面正交的方向绕旋转轴旋转。

[0197] 抗热应力性的评价中,通过压头31以1Hz的频率每旋转偏向角 $0.01^\circ$ ,从而该压头31对1.0mg的调色剂颗粒34施加一定的按压负荷( $3.0\text{N}/\text{cm}^2$ ),以 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 使调色剂颗粒34的温度上升,测量压头31的旋转力矩为 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 时的温度。当调色剂颗粒开始溶解时,旋转力矩上升 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 以上,当调色剂颗粒溶解了一定程度时,旋转力矩有开始下降的趋势。旋转力矩为 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 时的温度在 $58^\circ\text{C}$ 以上,则评价抗热应力性为“好”,温度小于 $58^\circ\text{C}$ 则评价抗热应力性为“不好”。结果如表2所示。

[0198] 【表2】

[0199]

	调色剂	低温定影性 (最低定影温度)	耐热贮存性(凝集率)	抗热应力性 (为 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 时的温度)
		[ $^\circ\text{C}$ ]	[质量%]	[ $^\circ\text{C}$ ]
实施例1	TA-1	100	9	59
实施例2	TA-2	100	8	59
实施例3	TA-3	100	9	59
实施例4	TA-4	100	7	59
实施例5	TA-5	100	10	58
实施例6	TA-6	100	8	58
实施例7	TA-7	105	7	60
实施例8	TA-8	105	6	60
比较例1	TB-1	90	45	53
比较例2	TB-2	90	50	52
比较例3	TB-3	95	30	57
比较例4	TB-4	90	52	51
比较例5	TB-5	95	10	57

[0200] 调色剂TA-1~TA-8中,外部添加剂附着于调色剂颗粒的核的表面中没有被壳层覆盖的位置。调色剂TA-1~TA-8中,外部添加剂颗粒的表面的一部分从壳层露出。调色剂TA-1~TA-8中,外部添加剂颗粒比壳层的表面更突出到核的径向外侧。如表1所示,调色剂TA-1~TA-8中,壳层含有软化点高于核的软化点的热塑性树脂(第二热塑性树脂)或热固性树脂。调色剂TA-1~TA-8中,壳层的厚度为5nm以上。

[0201] 如表2所示,调色剂TA-1~TA-8中,凝集率为10质量%以下。因此,调色剂TA-1~TA-8的耐热贮存性好。调色剂TA-1~TA-8中,旋转力矩为 $5\text{mN}\cdot\text{m}$ 时的温度为 $58^\circ\text{C}$ 以上。因此,调色剂TA-1~TA-8的抗热应力性好。

[0202] 调色剂TB-1~TB-3中,外部添加剂颗粒的表面没有从壳层露出。如表1所示,调色

剂TB-4中,构成壳层的树脂是软化点低于核的软化点的热塑性树脂。调色剂TB-5中,壳层的厚度小于5nm。

[0203] 如表2所示,调色剂TB-1~TB-4中,凝集率超过10质量%。因此,调色剂TB-1~TB-4的耐热贮存性不好。调色剂TB-1~TB-5中,旋转力矩为5mN·m时的温度小于58℃。因此,调色剂TB-1~TB-5的抗热应力性不好。

[0204] 上述结果表示本发明所涉及的调色剂能够提高耐热贮存性及抗热应力性。



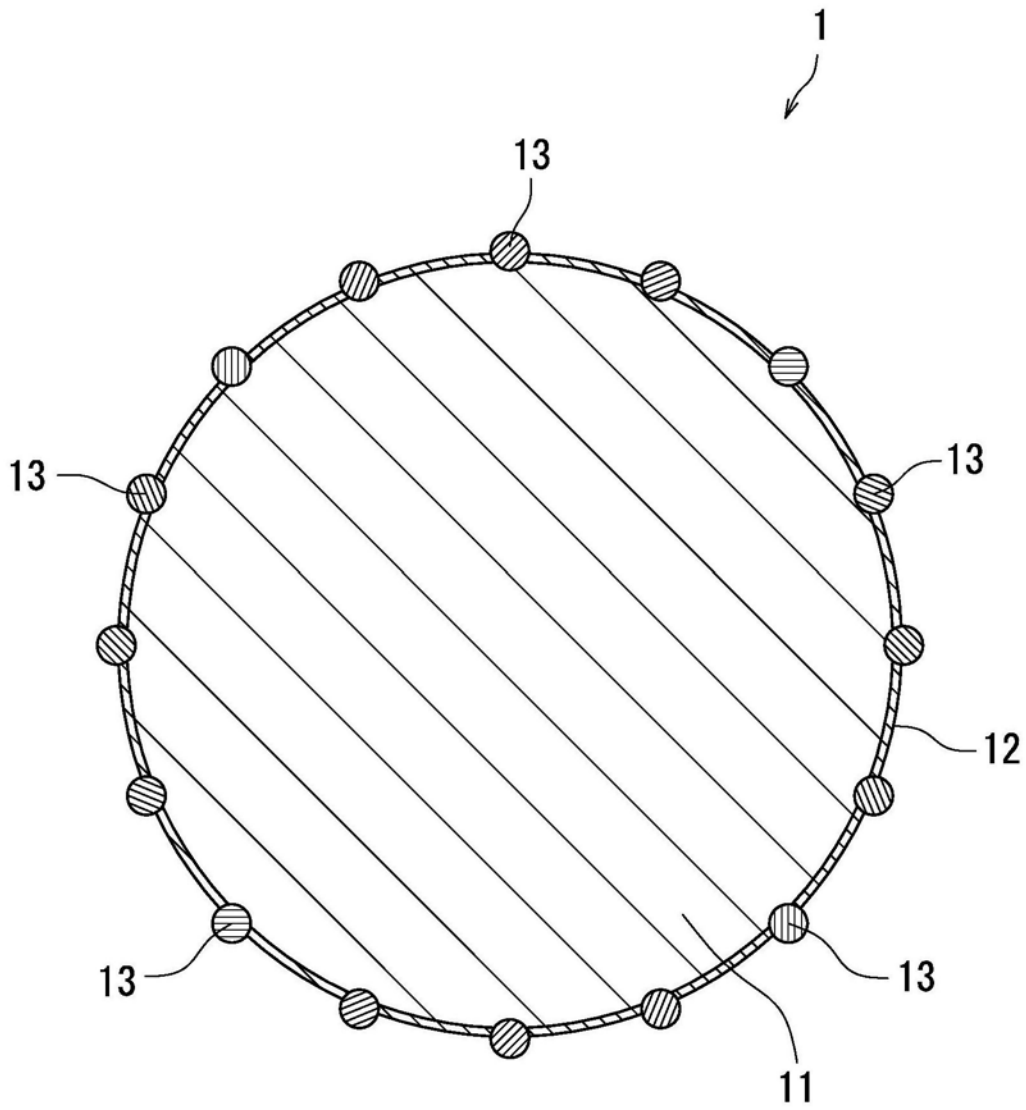


图1

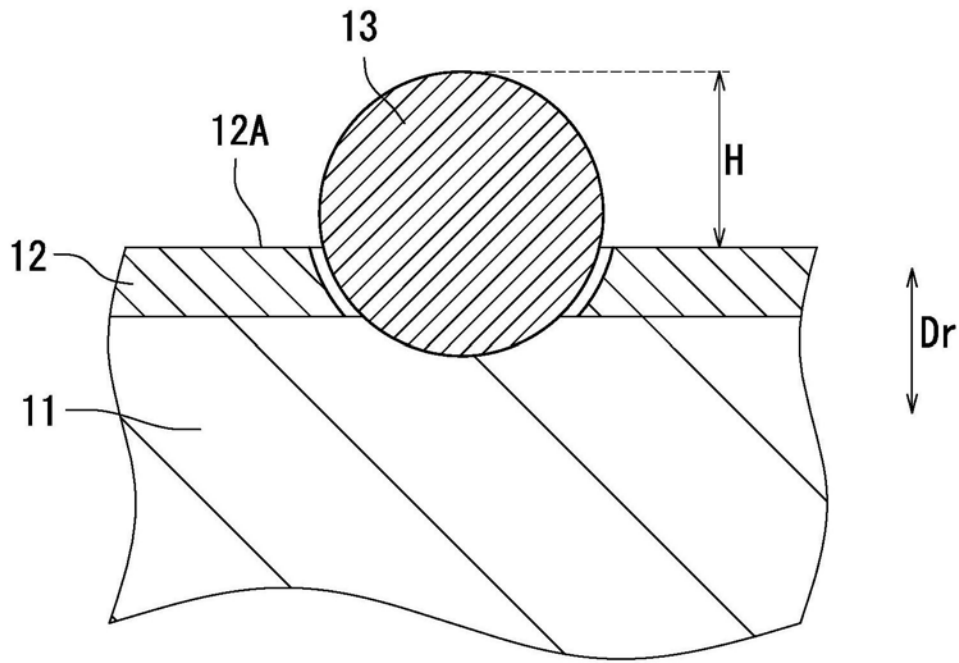


图2

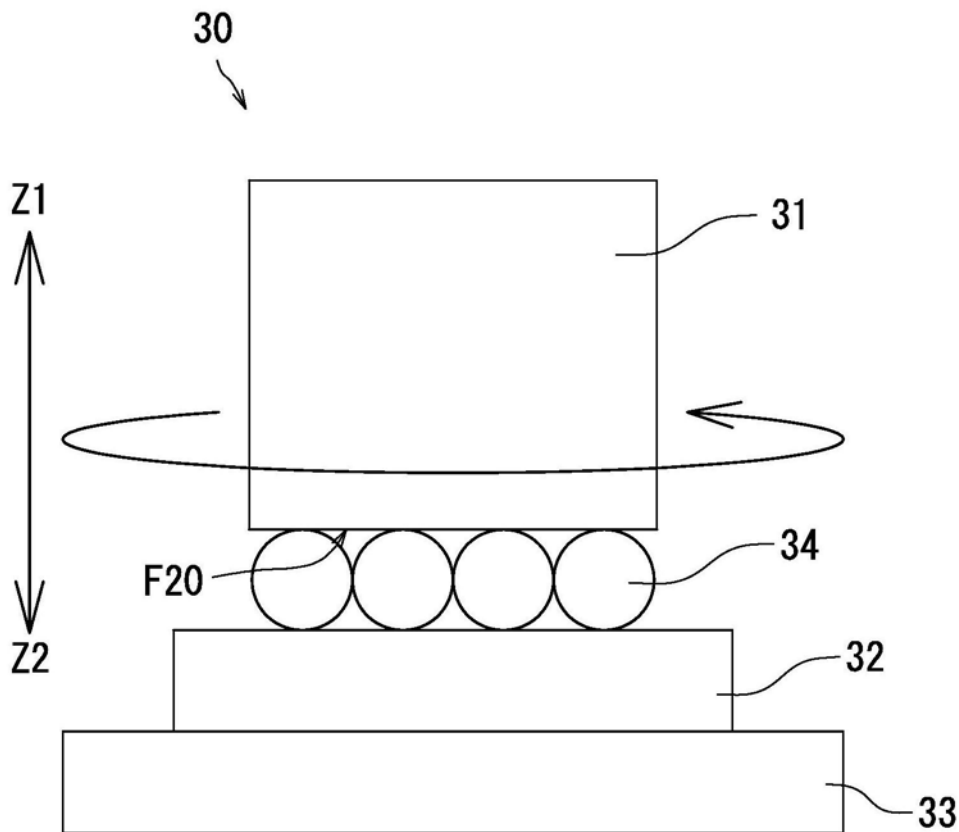


图3