



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104678723 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201410697194.5

(22)申请日 2014.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104678723 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(30)优先权数据

2013-247690 2013.11.29 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 吉田祐 田中正健 中川义广

矶野直也 岛野努 野地慎太郎

(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 9/087(2006.01)

(56)对比文件

CN 101203811 A, 2008.06.18,

CN 101203811 A, 2008.06.18,

US 5260159 A, 1993.11.09,

CN 1954268 A, 2007.04.25,

CN 102169299 A, 2011.08.31,

审查员 胡欢

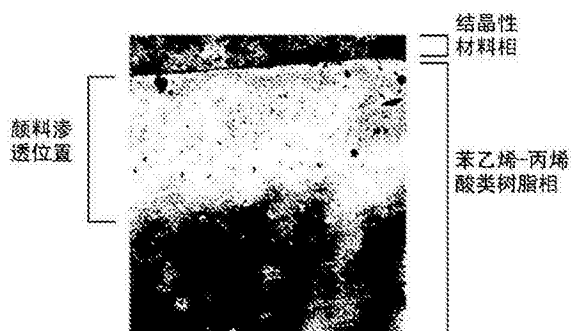
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

本发明涉及调色剂。本发明提供显示出优良的着色剂分散性并因此维持高品质图像的形成,能够低温定影,且具有令人满意的耐热保存性和令人满意的耐久性的调色剂,其中所述调色剂包括含有着色剂和粘结剂树脂的调色剂颗粒,所述粘结剂树脂含有苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂,其中所述苯乙烯-丙烯酸类树脂和所述结晶性树脂之间的相容性参数(V)满足 $0.40 \leq V \leq 1.10$ 。



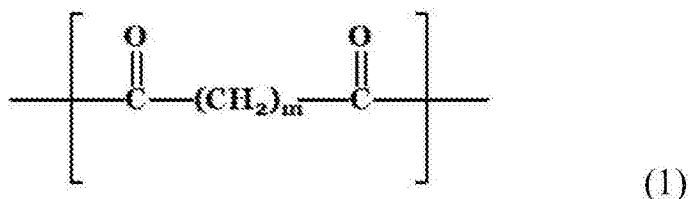
1. 一种调色剂,其包括含有着色剂和粘结剂树脂的调色剂颗粒,所述粘结剂树脂含有苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂,

其特征在于:

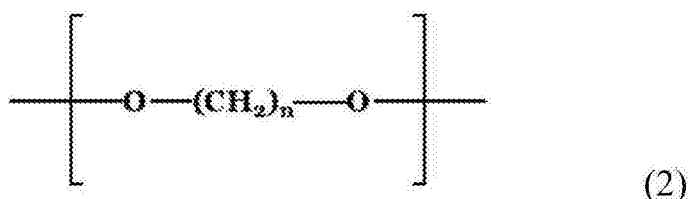
所述苯乙烯-丙烯酸类树脂和所述结晶性树脂之间的相容性参数 V 满足 $0.40 \leq V \leq 1.10$,和

其中

所述结晶性树脂为具有聚酯部位和乙烯基聚合物部位的嵌段聚合物,且所述聚酯部位具有由下式(1)表示的结构和由下式(2)表示的结构:



其中,式(1)中, m 表示至少6且不大于14的整数,



其中,式(2)中, n 表示至少6且不大于16的整数。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述聚酯部位和所述乙烯基聚合物部位之间的质量比为40:60至80:20。

3. 根据权利要求2所述的调色剂,其中所述聚酯部位和所述乙烯基聚合物部位之间的质量比为40:60至70:30。

4. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中所述乙烯基聚合物部位的重均分子量与所述乙烯基聚合物部位的数均分子量的比为至少1.5且不大于3.5。

5. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中所述乙烯基聚合物部位的重均分子量为至少4,000且不大于15,000。

6. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶性树脂的熔点为至少55℃且不大于90℃。

7. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂中的所述结晶性树脂的含量为至少2.0质量%且不大于50.0质量%。

8. 根据权利要求7所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂中的所述结晶性树脂的含量为至少6.0质量%且不大于50.0质量%。

9. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶性树脂的重均分子量为至少15,000且不大于45,000。

10. 根据权利要求9所述的调色剂,其中所述结晶性树脂的重均分子量为至少20,000且不大于45,000。

11. 根据权利要求9所述的调色剂,其中所述结晶性树脂的重均分子量与所述结晶性树脂的数均分子量的比为至少1.5且不大于3.5。

12. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂颗粒为由悬浮聚合法生产的调色剂颗粒。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于图像形成方法如电子照相法、静电记录法和调色剂喷射法的调色剂。

背景技术

[0002] 近年来已要求在例如复印机和打印机中的低能量消耗。用于做到这一点的有效手段为降低定影构件的设定温度。然而，作为调色剂的性质，这需要在较低温度发生软化。另外，复印机和打印机现用于不同的区域和环境，且因此必须还提供在高温下的保存性（耐热保存性）。已研究使用结晶性材料用于这些问题。

[0003] 结晶性材料的性质为它们显示出高达熔点粘度几乎不变且当超过熔点时一次全部熔融（迅速熔融性（sharp melt property））。通过将结晶性材料引入调色剂中，定影期间通过加热降低粘结剂的玻璃化转变温度（ T_g ）而不引起耐热保存性恶化（deterioration），且在低设定温度下可改进定影性（低温定影性）。

[0004] 日本专利申请特开2006-106727号公报提供一种使用结晶性材料的调色剂。然而，当此处教导的调色剂在定影期间经历熔融时，粘结剂树脂和结晶性材料可能以分离告终，于是在定影图像的颜料分散性下降且图像的外观品质经历下降。出于相同的原因，定影期间粘结剂树脂的玻璃化转变温度（ T_g ）的降低效果也可能不会令人满意。

[0005] 为了应对这个问题，日本专利申请特开2012-128071号公报提出结晶性材料和非晶性材料的复合树脂。此处，非晶性部位（amorphous segment）通过接枝聚合引入结晶性材料中。然而，从生产方法的观点，当寻求引入大量非晶性组分时，发生不利效果如分子量因交联反应而增加，且因此未解决争议中的问题。

[0006] 另外，考虑到该问题，日本专利申请特开S62-273574号公报提出使用结晶性嵌段树脂和非晶性嵌段树脂作为粘结剂树脂。然而，当使用这种调色剂时，因为主粘结剂树脂为嵌段树脂，为结晶性材料的嵌段树脂存在于调色剂表面。因为结晶性材料的性质为其相对于外力是脆的，所以当进行连续高速打印时，与高耐久性的苯乙烯-丙烯酸粘结剂树脂相比，未得到令人满意的耐久性，且这成为引起图像缺陷，例如显影条纹（development stripes）的因素。

发明内容

[0007] 本发明提供解决如上所述迄今为止遇到的问题的问题的调色剂。因此，本发明提供显示出优良的着色剂分散性并因此保持高品质图像的形成、能够低温定影、且具有令人满意的耐热保存性和令人满意的耐久性的调色剂。

[0008] 根据该应用的本发明涉及包括含有着色剂和粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂，所述粘结剂树脂含有苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂，其中所述苯乙烯-丙烯酸类树脂和所述结晶性树脂之间的相容性参数（ V ）满足 $0.40 \leq V \leq 1.10$ 。

[0009] 本发明可提供显示出优良的着色剂分散性并因此保持高品质图像的形成、能够低

温定影、且具有令人满意的耐热保存性和令人满意的耐久性的调色剂。

[0010] 本发明的进一步特征通过以下示例性实施方案的描述(参考附图)将变得明显。

附图说明

[0011] 图1为示出用于测量本发明所参考的相容性参数的实验技术的图;和

[0012] 图2为测量本发明所参考的相容性参数的测量后图像的二值化图像。

具体实施方式

[0013] 以下具体描述本发明的实施方案。

[0014] 在目前的情况下,本发明人专注于调色剂熔融时苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性材料(例如,结晶性树脂)之间的相容现象。作为广泛研究的结果,发现本发明的调色剂由于经由粘结剂树脂的组成和结构的改良而实现的将相容性参数控制在规定范围内而显示出其效果。

[0015] 详细机制不清楚,但在短时间加热现象如电子照相法中的定影过程中,粘结剂树脂和结晶性树脂之间的相容速度(每单位时间的相容量,下文中称为相容性参数(V))越快,提供越均一的定影期间和定影后调色剂的组成状态,且因此在定影图像中不存在苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的分离,且不劣化着色剂分散性。认为出于相同的原因,在降低定影期间调色剂的玻璃化转变温度(Tg)方面得到大的效果,于是改进低温定影性。本发明中相容性参数的测量过程如下所述。

[0016] 本发明中,苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的相容速度(相容性参数)使用着色剂渗透度作为指标来评价。在其中熔融时两种不同的聚合物相互相容的体系中,认为这些聚合物之间的界面推测为相容状态,于是着色剂易于从一种转移到另一种,且归因于着色剂的着色面积经历增加。还认为在其中抑制相容的体系中,因液-液相分离还抑制着色剂转移的发生。

[0017] 本发明中通过将该着色剂渗透定量并计算作为时间的函数的渗透量而得到相容性参数(V)。为了验证本发明的方法中是否实际发生相容,当使用红外显微镜(IR显微镜)使苯乙烯-丙烯酸类树脂相的着色剂渗透部分成像时,观察源于结晶性树脂的峰。当对冷却样品使用激光显微镜使表面凹凸(unevenness)成像时,发现着色剂渗透度和源于结晶性树脂的凹凸图像的渗透度之间的关联。基于前面得出结论,相容速度的定量作为本发明中的相容性参数是妥当的。

[0018] 对于本发明的调色剂,苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的相容性参数(V)满足 $0.40 \leq V \leq 1.10$ 。当相容性参数(V)的值超过1.10时,调色剂生产期间加热时苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的相容发生过度,由于生产后的调色剂过度软化而导致耐热保存性和耐久性的恶化。当相容性参数(V)的值低于0.40时,得不到充分的相容效果,且不能改进着色剂分散性和低温定影性。相容性参数(V)的优选范围为 $0.65 \leq V \leq 0.95$ 。对于控制相容性参数(V)的方法,调色剂生产期间,推测苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂为相分离结构,且必须选择该结构从而使定影期间(加热期间)相容易于进行;然而,例如,如下所述,通过粘结剂树脂中的苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂的组成和结构的适当组合可控制相容性参数(V)。

[0019] 具体地,通过例如以下方法可进行控制。

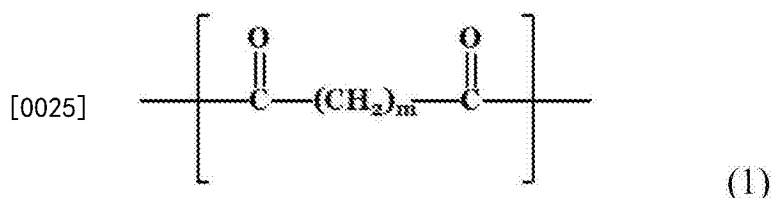
[0020] 当下述嵌段聚合物具有较大比率的非晶性部位时提供较大相容性参数(V),而当非晶性部位的比率较低时提供较小相容性参数(V)。另外,当结晶性树脂具有较低重均分子量时提供较大相容性参数(V)。

[0021] 苯乙烯-丙烯酸类树脂优选为存在于本发明的调色剂颗粒中的粘结剂树脂的主组分。此处,主组分意味着粘结剂树脂中苯乙烯-丙烯酸类树脂的含量为至少50质量%。

[0022] 当粘结剂树脂中苯乙烯-丙烯酸类树脂的含量为至少50质量%时,可维持耐热保存性,这是因为调色剂颗粒生产期间易于发生与结晶性树脂的相分离,且可抑制玻璃化转变温度(Tg)的下降。此外,维持耐久性所必需的弹性,即使在长期打印期间也抑制显影条纹的生产,并可得到优良的图像。

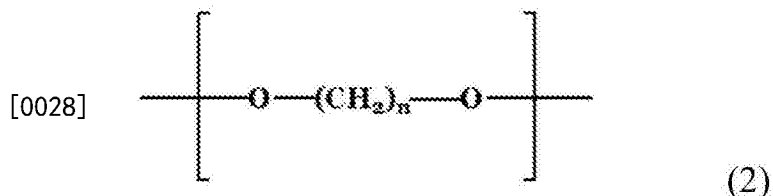
[0023] 本发明的结晶性树脂优选为具有聚酯部位(polyester segment)和乙烯基聚合物部位(vinyl polymer segment)的嵌段聚合物,其中该聚酯部位具有由下式(1)表示的结构(式(1)单元)和由下式(2)表示的结构(式(2)单元)。

[0024] [化学式1]



[0026] (式(1)中,m表示至少6且不大于14(优选至少7且不大于12)的整数)

[0027] [化学式2]



[0029] (式(2)中,n表示至少6且不大于16(优选至少8且不大于14)的整数)

[0030] 该聚酯部位可通过例如由下式(A)表示的二羧酸或其烷基酯或酸酐,和由下式(B)表示的二醇来生产。该聚酯部位由它们的缩聚来生产。

[0031] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ 式(A)

[0032] (式中的m表示至少6且不大于14(优选至少7且不大于12)的整数)

[0033] $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 式(B)

[0034] (式中的n表示至少6且不大于16(优选至少8且不大于14)的整数)

[0035] 只要在所述聚酯部位生产相同的部分骨格(skeleton),所述二羧酸可使用其中羧基已烷基(具有优选至少1个且不大于4个碳原子)酯化的化合物或由转化为酸酐提供的化合物的形式。

[0036] 此处,本发明的“结晶性树脂”是指在差示扫描量热测量(DSC)中,存在缺少阶段状吸热量变化的明显吸热峰。

[0037] 即使当结晶性树脂具有结晶性部位(crystalline segments)和非晶性部位的嵌段整体的形式时,当明显吸热峰存在于差示扫描热量测量(DSC)时,这也包括在结晶性树脂

的种类中。

[0038] 当将具有乙烯基聚合物部位的结晶性树脂添加至包含苯乙烯-丙烯酸类树脂的粘结剂树脂中时,加热调色剂时,立即发生相容和均一化,且易于发挥T_g的降低效果。通过含有具有由式(1)表示的结构和由式(2)表示的结构的聚酯部位,维持调色剂生产后与苯乙烯-丙烯酸类树脂的相分离状态,并抑制耐热保存性的下降,并抑制如结块(blocking)的问题。当前述式中的二醇和二羧酸的碳数在规定的范围内,聚酯部位具有高结晶度且由于此相分离优良且可维持耐热保存性。此外,因为未发生过强的结晶化,结晶性树脂在苯乙烯-丙烯酸类树脂中的分散性未劣化,且抑制定影期间着色剂分散性的降低。

[0039] 结晶性树脂的熔点优选为至少55℃且不大于90℃。对于55℃以上,抑制调色剂中结块的发生并进一步改进耐热保存性。另一方面,当熔点不大于90℃时,则熔融结晶性树脂需要低温,结果易于获得低温定影性。熔点的更优选范围为至少60℃且不大于82℃。

[0040] 结晶性树脂的熔点可例如,通过改变构成的二醇和构成的二羧酸来控制至上述范围内。

[0041] 乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)优选至少4,000且不大于15,000,且乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)与乙烯基聚合物部位的数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)优选至少1.5且不大于3.5。当乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)为至少4,000时,其易于起到与苯乙烯-丙烯酸类树脂相容的开始点的作用,且因此可进一步改进低温定影性。此外,于是易于发挥乙烯基聚合物部位的性质且易于抑制耐热保存性和耐久性的降低。另一方面,当乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)为不大于15,000时,更易维持由聚酯部位赋予的迅速熔融性并升高对低温定影性的效果。

[0042] 当乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)与乙烯基聚合物部位的数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)为至少1.5时,由于所得的分子量的宽度使得结晶性树脂的定影区域趋于变宽。另一方面,当M_w/M_n不大于3.5时,趋于抑制由于低分子量组分导致的耐热保存性下降和耐久性下降的发生,且趋于抑制由于高分子量组分导致的光泽下降的发生。

[0043] 乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)的更优选范围为至少6,000且不大于13,000,且其M_w/M_n的更优选范围为至少1.7且不大于3.3。通过调整单体浓度、引发剂浓度和温度可控制乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)和其M_w/M_n至上述范围。

[0044] 粘结剂树脂中结晶性树脂的含量优选为至少2.0质量%且不大于50.0质量%,且更优选为至少6.0质量%且不大于50.0质量%。当粘结剂树脂中结晶性树脂的含量为至少2.0质量%(更优选至少6.0质量%)时,熔融时降低苯乙烯-丙烯酸类树脂的T_g,并抑制熔融时苯乙烯-丙烯酸类树脂与结晶性树脂的分离(其为本发明的效果),且进一步改进定影期间着色剂分散性和低温定影性。另一方面,当该含量不大于50.0质量%时,可维持耐应力性并进一步提高耐久性,并抑制图像问题例如显影条纹等等的发生。

[0045] 结晶性树脂含量的优选范围为至少15.0质量%且不大于45.0质量%,且更优选范围为至少20.0质量%且不大于40.0质量%。

[0046] 本发明中,结晶性树脂中聚酯部位和乙烯基聚合物部位之间的质量比优选40:60至80:20,且更优选40:60至70:30。当对于聚酯部位的质量比为至少40时,令人满意地发挥聚酯部位的性质,且更易发挥迅速熔融性的效果。另一方面,当对于聚酯部位的质量比不大于80(且更优选不大于70)时,则易于维持乙烯基聚合物部位的性质,并因此抑制耐热保存

性下降的发生。结晶性树脂中聚酯部位和乙烯基聚合物部位之间的质量比的更优选范围为45:55至60:40。

[0047] 本发明中结晶性树脂的重均分子量(Mw)优选至少15,000且不大于45,000,且更优选至少20,000且不大于45,000。结晶性树脂的重均分子量(Mw)与结晶性树脂的数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)优选至少1.5且不大于3.5。当结晶性树脂的重均分子量(Mw)为至少15,000(更优选至少20,000)时,则维持结晶性树脂的机械强度,并易于获得高耐久性。另一方面,在45,000以下时,易于发生分子移动,于是趋于易得到熔融时的增塑效果。结晶性树脂的重均分子量(Mw)的更优选范围为至少23,000且不大于40,000,且甚至更优选的范围为至少25,000且不大于37,000。

[0048] 当结晶性树脂的重均分子量(Mw)与结晶性树脂的数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)为至少1.5时,由于所得的分子量的宽度使得结晶性树脂的定影区域趋于变宽。另一方面,当Mw/Mn不大于3.5时,趋于抑制由于低分子量组分导致的耐热保存性下降和耐久性下降的发生,且趋于抑制由于高分子量组分导致的光泽下降的发生。Mw/Mn的更优选范围为至少1.7且不大于2.8。

[0049] 通过调整,例如,结晶性树脂生产期间单体添加时机和温度等等来控制结晶性树脂的重均分子量(Mw)和Mw/Mn至上述范围。

[0050] 自由基可聚合的乙烯系可聚合单体(radical-polymerizable vinylic polymerizable monomer)可在本发明中用作构成苯乙烯-丙烯酸类树脂的可聚合单体。从定影前调色剂中苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的相分离的观点,和从控制定影期间相容性参数至规定范围内的观点,单官能性可聚合单体或多官能性可聚合单体可用作该乙烯系可聚合单体。

[0051] 单官能性可聚合单体可示例如下:苯乙烯和苯乙烯衍生物类如 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对-正丁基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-正己基苯乙烯、对-正辛基苯乙烯、对-正壬基苯乙烯、对-正癸基苯乙烯、对-正十二烷基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯、和对-苯基苯乙烯;

[0052] 丙烯酸系可聚合单体类如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、磷酸二甲酯丙烯酸乙酯(dimethyl phosphate ethyl acrylate)、磷酸二乙酯丙烯酸乙酯(diethyl phosphate ethyl acrylate)、磷酸二丁酯丙烯酸乙酯(dibutyl phosphate ethyl acrylate)、和2-苯甲酰基氧基丙烯酸乙酯(2-benzoyloxyethyl acrylate);和

[0053] 甲基丙烯酸系可聚合单体类如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、磷酸二乙酯甲基丙烯酸乙酯(diethyl phosphate ethyl methacrylate)、和磷酸二丁酯甲基丙烯酸乙酯(dibutyl phosphate ethyl methacrylate)。

[0054] 多官能性可聚合单体可示例为二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯(tripropylene glycol diacrylate)、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯

酰氧基二乙氧基) 苯基) 丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基二乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2'-双(4-(甲基丙烯酰氧基聚乙氧基) 苯基) 丙烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基萘、和二乙烯基醚。

[0055] 可使用单独单官能性可聚合单体,或可使用两种以上的组合;或可使用单官能性可聚合单体和多官能性可聚合单体的组合;或可使用单独多官能性可聚合单体或可使用两种以上的组合。

[0056] 这些乙烯系可聚合单体中,从调色剂的耐久性和显影特性的观点,优选使用苯乙烯或苯乙烯衍生物作为单一选择或作为混合物选择或作为其与另一乙烯系可聚合单体的混合物。

[0057] 任何生产方法可用于本发明中作为用于生产调色剂颗粒的生产方法;然而,为了维持定影之前调色剂中苯乙烯-丙烯酸类树脂和结晶性树脂之间的相分离,调色剂颗粒优选通过其中可聚合单体组合物在水系介质中造粒的调色剂颗粒生产方法,如悬浮聚合法、乳液聚合法或悬浮造粒法而得到。

[0058] 以下使用在本发明可使用的调色剂颗粒生产方法中最有利的悬浮聚合法来描述调色剂颗粒生产方法。

[0059] 使用分散装置如均化器、球磨机、胶体磨或超声波分散机将如上所述构成苯乙烯-丙烯酸类树脂的可聚合单体、结晶性树脂、着色剂、和其它任选的添加剂溶解或分解至均一,并溶解聚合引发剂于其中以生产可聚合单体组合物。然后通过在该可聚合单体组合物悬浮于包含分散稳定剂的水系介质的情况下将其聚合而生产调色剂颗粒。

[0060] 聚合引发剂可与其它添加剂同时添加至可聚合单体中,或其可在水性介质中悬浮之前即刻混合。另外,溶解在溶剂或可聚合单体中的聚合引发剂,可在造粒后即刻或开始聚合反应之前添加。

[0061] 在使用水系介质的聚合方法如悬浮聚合法的情况下,极性树脂可添加至前述可聚合单体组合物中。通过该极性树脂的添加可促进结晶性树脂的内包化(encapsulation)。

[0062] 该极性树脂优选聚酯系树脂和含羧基的苯乙烯系树脂。通过将聚酯系树脂或含羧基的苯乙烯系树脂用于极性树脂,这些树脂不均匀地(unevenly)分布在调色剂颗粒的表面以形成壳(shell),且可期待这些树脂自身的润滑性。

[0063] 示例如下的由酸组分单体和醇组分单体的缩聚形成的树脂可作为用作极性树脂的聚酯系树脂来使用。酸组分单体可示例为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、樟脑酸、环己烷二羧酸(cyclohexanedicarboxylic acid)、和偏苯三酸。

[0064] 醇组分单体可示例为乙二醇、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、1,4-二(羟基甲基) 环己烷(1,4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane)的聚亚烷基二醇类和聚亚烷基二醇类(polyalkylene glycols)、双酚A、氢化双酚、双酚A的氧化乙烯加合物、双酚A的氧化丙烯加合物、甘油、三羟甲基丙烷、和季戊四醇。

[0065] 用作极性树脂的含羧基的苯乙烯系树脂优选,例如,苯乙烯系丙烯酸共聚物、苯乙

烯系甲基丙烯酸共聚物、或苯乙烯系马来酸共聚物,其中苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸共聚物支持易于控制带电量,因此优选。

[0066] 含羧基的苯乙烯系单体更优选引入具有伯羟基或仲羟基的单体。具体的聚合物组合物可示例为苯乙烯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、和苯乙烯- α -甲基苯乙烯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物。引入具有伯羟基或仲羟基的单体的树脂具有高极性并提供更好的长期放置期间的稳定性。

[0067] 该极性树脂的含量,相对于每100.0质量份粘结剂树脂,优选为至少1.0质量份且不大于20.0质量份,且更优选至少2.0质量份且不大于10.0质量份。

[0068] 已知的蜡可用于本发明中。具体实例为石油系蜡如石蜡、微晶蜡和矿脂,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;以聚乙烯为代表的聚烯烃蜡及其衍生物;和天然蜡如巴西棕榈蜡和小烛树蜡,及其衍生物,其中衍生物包括氧化物、以及与乙烯基单体的嵌段共聚物和接枝改性物(graft modifications)。其它实例为醇如高级脂族醇;脂肪酸如硬脂酸和棕榈酸,及其酰胺、酯和酮;氢化蓖麻油及其衍生物;植物蜡;和动物蜡。可单独使用这些的单独一种或组合使用。

[0069] 前述中,聚烯烃、由费托法得到的烃蜡、或石油系蜡的使用提供耐久性和转印性的甚至更大的改进。氧化防止剂可在对调色剂带电性不发挥影响的范围内添加至这些蜡中。这些蜡优选以相对于每100.0质量份粘结剂树脂为至少1.0质量份且不大于30.0质量份的量使用。

[0070] 本发明中蜡的熔点优选在至少30℃且不大于120℃的范围内,而更优选至少60℃且不大于100℃的范围。

[0071] 通过使用具有这种热特性的蜡,从所得调色剂的优良的定影性开始,将有效发挥由蜡赋予的脱模效果,并将维持令人满意的定影区域。

[0072] 以下的有机颜料、有机染料和无机颜料为可用于本发明的着色剂的实例。

[0073] 青色系着色剂可示例为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。具体实例为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、和C.I.颜料蓝66。

[0074] 品红色系着色剂可示例为缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、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、和茚化合物,且可具体示例如下: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.颜料紫19、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150、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、和C.I.颜料红254。

[0075] 黄色系着色剂可示例为缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物,且可具体示例如下: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97、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄111、C.I. 颜料黄120、C.I. 颜料黄127、C.I. 颜料黄128、C.I. 颜料黄129、C.I. 颜料黄147、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄168、C.I. 颜料黄174、C.I. 颜料黄175、C.I. 颜料黄176、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄181、C.I. 颜料黄185、C.I. 颜料黄191、和C.I. 颜料黄194。

[0076] 黑色着色剂可示例为炭黑和通过使用上述黄色系、品红色系和青色系着色剂调色以给出黑色而提供的黑色着色剂。

[0077] 这些着色剂可单独或以混合物使用且可以固溶体(solid solution)的形式使用。用于本发明的着色剂应考虑到色相角、色度、亮度、耐光性、OHP透明性和调色剂颗粒中的分散性来选择。

[0078] 着色剂优选以相对于100.0质量份粘结剂树脂为1.0质量份且不大于20.0质量份使用。

[0079] 当使用悬浮聚合法得到调色剂颗粒时,考虑到着色剂具有的聚合抑制作用和其水相迁移行为,优选使用不抑制聚合的物质进行疏水处理着色剂。使染料进行疏水化处理的优选方法中,可聚合单体在染料的存在下预先聚合以得到着色聚合物(colored polymer)且将如此得到的着色聚合物添加至可聚合单体组合物中。

[0080] 对于炭黑,可进行与前述染料相同的疏水处理,另外,除了所述处理之外,还可使用与炭黑上的表面官能团反应的物质(聚有机硅氧烷)来进行。

[0081] 电荷控制剂或电荷控制树脂可用于本发明。

[0082] 已知的电荷控制剂可用于该电荷控制剂,而特别地优选支持快速摩擦带电(triboelectric charging)速度、并能稳定维持恒定的或规定的摩擦带电量的电荷控制剂。此外,当通过悬浮聚合法生产调色剂颗粒时,特别优选显示出极小的对聚合的抑制效果且基本上不溶于水系介质的电荷控制剂。

[0083] 电荷控制剂包括控制调色剂为负带电性(negative chargeability)的那些,和控制调色剂为正带电性的那些。控制调色剂为负带电性的电荷控制剂可示例如下:单偶氮金属化合物;乙酰丙酮金属化合物;芳族羟基羧酸、芳族二羧酸、羟基羧酸系和二羧酸的金属化合物;芳族羟基羧酸、芳族单羧酸和芳族聚羧酸及它们的金属盐、酸酐和酯类;苯酚衍生物如双酚;尿素衍生物;含金属的水杨酸系化合物;含金属的萘甲酸系化合物;硼化合物;季铵盐;杯芳烃;和电荷控制树脂。

[0084] 另一方面,控制调色剂为正带电性的电荷控制剂可示例如下:胍化合物;咪唑化合物;季铵盐如三丁基苄基铵-1-羟基-4-萘磺酸盐(tributylbenzylammonium-1-hydroxy-4-naphthosulfonate)和四丁基铵四氟硼酸盐(tetrabutylammonium tetrafluoroborate)和如磷盐的类似物鎓盐,及它们的色淀颜料;三苯甲烷染料及其色淀颜料(色淀化剂(laking agents)可示例为磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、单宁酸、月桂酸、鞣酸、铁氰化物和亚铁氰化物);高级脂肪酸的金属盐;和电荷控制树脂。

[0085] 可添加单独的这些电荷控制剂和电荷控制树脂,或可添加两种以上的组合。

[0086] 这些电荷控制剂中,优选含金属的水杨酸系化合物,且特别优选其中金属为铝或锆的含金属的水杨酸系化合物。

[0087] 电荷控制剂或电荷控制树脂的添加量,相对于每100.0质量份粘结剂树脂,优选至

少0.01质量份且不大于20.0质量份,且更优选至少0.5质量份且不大于10.0质量份。

[0088] 具有磺酸基团、磺酸盐基团或磺酸酯基团的聚合物或共聚物可用作电荷控制树脂。特别地,具有磺酸基团、磺酸盐基团或磺酸酯基团的聚合物优选包含至少2质量%且更优选至少5质量%(以共聚比计)的含磺酸基团的丙烯酰胺系单体或含磺酸基团的甲基丙烯酰胺系单体。

[0089] 电荷控制树脂优选具有至少35℃且不大于90℃的玻璃化转变温度(Tg),至少10,000且不大于30,000的峰值分子量(Mp),和至少25,000且不大于50,000的重均分子量(Mw)。使用这种电荷控制树脂可有助于良好的摩擦带电特性而不影响调色剂颗粒所需的热特性。此外,因为电荷控制树脂包含磺酸基团,改进含着色剂的可聚合单体组合物中的电荷控制剂树脂自身的分散性,和着色剂的分散性,这可引起着色力、透明性和摩擦带电特性的额外改进。

[0090] 聚合引发剂可示例为有机过氧化物系引发剂和偶氮系聚合引发剂。有机过氧化物系引发剂可示例如下:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、二- α -枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧化)己烷、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、叔丁基过氧化马来酸酯、双(叔丁基过氧化)间苯二甲酸酯、甲乙基酮过氧化物、叔丁基过氧化2-乙基己酸酯、二异丙基过氧化碳酸酯、氢过氧化枯烯、过氧化2,4-二氯苯甲酰、和叔丁基过氧化新戊酸酯。

[0091] 偶氮系聚合引发剂可示例为2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、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、和偶氮双甲基丁腈(azobismethylbutyronitrile)。

[0092] 作为氧化性物质和还原性物质的组合的氧化还原系引发剂也可用作聚合引发剂。氧化性物质可示例为无机过氧化物如过氧化氢和过硫酸盐(钠盐、钾盐和铵盐),和氧化性金属盐如铈(IV)盐。还原性物质可示例为还原性金属盐(铁(II)盐、铜盐(I)、和铬(III)盐);氨;低级胺(具有约至少1个且不大于6个碳的胺,如甲胺和乙胺);氨基化合物如羟胺;还原性硫化物如硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、和甲醛合次硫酸氢钠;低级醇(至少1个且不大于6个碳);抗坏血酸及其盐,和低级醛(至少1个且不大于6个碳)。

[0093] 参考10小时半衰期温度来选择聚合引发剂,且可使用单独的聚合引发剂或聚合引发剂的混合物。聚合引发剂的添加量随所需聚合度而改变,但一般添加至少0.5质量份且不大于20.0质量份,相对于每100.0质量份可聚合单体。

[0094] 为了控制聚合度还可添加并使用已知的链转移剂,且还可添加并使用聚合抑制剂。

[0095] 当可聚合单体聚合时,还可使用各种交联剂。交联剂可示例为多官能性化合物如二乙烯基苯、4,4'-二乙烯基联苯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0096] 已知的无机化合物分散稳定剂和已知的有机化合物分散稳定剂可作用于水系介质的制备的分散稳定剂。无机化合物分散稳定剂可示例为磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、

二氧化硅、和氧化铝。另一方面,有机化合物分散稳定剂可示例为聚乙烯醇、明胶、甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素的钠盐、聚丙烯酸及其盐、和淀粉。这些分散稳定剂的使用量优选至少0.2质量份且不大于20.0质量份,相对于每100.0质量份可聚合单体。

[0097] 这些分散稳定剂中,当使用无机化合物分散稳定剂时,可原样使用商业可得的无机化合物分散稳定剂,但为了得到具有较细粒径的分散稳定剂,还可在水系介质中生成无机化合物。例如,在磷酸三钙的情况下,其可通过在高速搅拌下混合磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液而得到。

[0098] 赋予调色剂各种特性的外部添加剂可外部添加至调色剂颗粒中。用于改进调色剂流动性的外部添加剂可示例为无机细颗粒如二氧化硅细颗粒、氧化钛细颗粒和它们的复合氧化物细颗粒。这些无机细颗粒中,优选二氧化硅细颗粒和氧化钛细颗粒。

[0099] 本发明的调色剂可通过例如,外部混合无机细颗粒和调色剂颗粒以使前者附着至调色剂颗粒的表面来得到。已知的方法可用作无机细颗粒的外部添加的方法。此处实例为使用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)进行混合处理的方法。

[0100] 二氧化硅细颗粒可示例为由卤化硅的气相氧化生产的干法二氧化硅或气相法二氧化硅,和由水玻璃生产的湿法二氧化硅。无机细颗粒优选在二氧化硅细颗粒的表面和内部具有极少硅醇基团且具有极少 Na_2O 和 SO_3^{2-} 的干法二氧化硅。另外,在生产工序中,干法二氧化硅可为如通过使用其它金属卤化物化合物如氯化铝或氯化钛与卤化硅化合物的组合而提供的二氧化硅和其它金属氧化物的复合细颗粒。

[0101] 通过使用处理剂对无机细颗粒的表面进行疏水化处理,可调整调色剂的摩擦带电量,可改进环境稳定性,并可改进高温高湿下的流动性,结果优选使用疏水化处理的无机细颗粒。当外部添加至调色剂的无机细颗粒为吸湿的时,降低调色剂的摩擦带电量及其流动性,并易于生产耐久性和转印性的降低。

[0102] 在无机细颗粒上实施疏水化处理的处理剂可示例为未改性的有机硅清漆、各种改性的有机硅清漆、未改性的硅油、各种改性的硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂、其它有机硅化合物和有机钛化合物。前述中,优选硅油。可使用单独的这些处理剂或可使用这些处理剂的组合。

[0103] 无机细颗粒的添加总量,相对于每100.0质量份调色剂颗粒,优选为至少1.0质量份且不大于5.0质量份,且更优选至少1.0质量份且不大于2.5质量份。从当添加至调色剂时耐久性的观点考虑,外部添加剂优选具有不大于调色剂颗粒的平均粒径的1/10的粒径。

[0104] 根据本发明的各种物理性质的测量方法如下所述。

[0105] <相容性参数(V)的测量方法>

[0106] 本发明规定的相容性参数(V)按如下测量。

[0107] (1) 在150℃混合并加热1.0质量份着色剂(C.I.颜料蓝15:3,颜料)和99.0质量份结晶性树脂以得到混炼材料(A)。该混炼材料(A)和苯乙烯-丙烯酸类树脂(B)用玻璃板(Matsunami覆盖玻璃(No.1) 18mm×18mm)上下夹持并形成具有0.3mm厚度的斑点(spots)。图1中示出测量构成。将该样品以40℃/分钟加热至120℃的温度,以使斑点的面积变宽并使混炼材料(A)与苯乙烯-丙烯酸类树脂(B)接触以形成界面。维持温度在120℃的同时,从用

显然镜 (500X) 观察形成的界面的时间点开始, 样品保持10分钟、20分钟或30分钟后回到室温。将该时间定义为T (分钟)。

[0108] (2) 使用如下装置和条件记录在界面形成时刻 (0分钟后) 的图像 (数码照片)、10分钟后的图像、20分钟后的图像、和30分钟后的图像。在各时间 (T) 在5点记录界面图像。

[0109] 装置: VK-X200形状测量激光显微镜 (Keyence Corporation)

[0110] 记录条件

[0111] 焦点: 设定为与样品上部的树脂表面 (与热源相反侧) 匹配 (match); 亮度设定值: 45; 增益: 0dB; 白平衡: R=140, B=155

[0112] (3) 在记录的图像中从界面区域的 $400 \times 600 \mu\text{m}^2$ 视野内抽出着色剂 (颜料) 着色区域的颜色。对抽出区域和未抽出区域进行二值化。该二值化进行时, 使用下述图像处理条件, 并计算面积。将二值化处理的面积除以总图像处理的面积 ($400 \times 600 \mu\text{m}^2$) 而给出的值定义为A%。A的值取为五点的图像的平均值。二值化的记录图像如图2所示。图2中, 白色区域表示被颜料着色的面积, 且黑色区域表示未着色的苯乙烯-丙烯酸类树脂相或结晶性树脂相。

[0113] (4) 使用T (分钟) 为横轴, 且A (%) 为纵轴, 并使T=0分钟为0%着色面积, 绘制T=10分钟的A值、T=20分钟的A值、T=30分钟的A值, 且将由线性近似求得的直线的斜率视为相容性参数 (V)。

[0114] 图像处理程序: VK-X200观察应用

[0115] 二值化处理:

[0116] 使用界面作为横方向, 使二值化处理的总面积为将界面作为一边的、长 $600 \mu\text{m}$ 和宽 $400 \mu\text{m}$ 的长方形的范围。

[0117] 在设定颜色公差=20且透明度=0时抽出苯乙烯-丙烯酸类树脂的颜料-染色区域并进行二值化处理。在设定为20像素时进行噪音消除之后, 在设定为10像素时运行空白填充处理并进行面积的测量。该处理进行3次且将平均值取为所述面积。

[0118] <其中结晶性树脂与苯乙烯-丙烯酸类树脂混合的树脂的生产>

[0119] 当使用悬浮聚合法生产调色剂颗粒时, 将除了未使用用于各调色剂颗粒的颜料蓝15:3、极性树脂、蜡、和结晶性树脂之外, 按与各调色剂颗粒的生产方法相同的方式进行生产的树脂, 用作本发明的苯乙烯-丙烯酸类树脂。此处, 当未使用各材料提供的苯乙烯-丙烯酸类树脂的重均分子量 (Mw) 与调色剂颗粒的重均分子量 (Mw) 偏差3,000以上时, 调整条件如聚合引发剂的量和聚合温度以校正重均分子量的偏差。各苯乙烯-丙烯酸类树脂如本发明中的实施例所示来生产。

[0120] <分子量的测量方法>

[0121] 树脂和聚合物的重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 使用凝胶渗透色谱 (GPC) 如下所述来测量。

[0122] 首先, 在室温下将树脂或聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中。使所得溶液通过具有 $0.2 \mu\text{m}$ 的孔径的“MaishoriDisk” (Tosoh Corporation) 耐溶剂性膜过滤器过滤, 从而得到样品溶液。调整该样品溶液以使THF可溶组分的浓度为0.8质量%。使用该样品溶液在以下条件下进行测量。

[0123] 设备: “HLC-8220GPC” 高性能GPC设备 (Tosoh Corporation)

- [0124] 柱:2×LF-604 (Showa Denko Kabushiki Kaisha)
- [0125] 洗脱液:THF
- [0126] 流速:0.6mL/分钟
- [0127] 烘箱温度:40℃
- [0128] 样品注射量:0.020mL
- [0129] 样品的分子量使用由标准聚苯乙烯树脂(例如,商品名:“TSK Standard Polystyrene 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和A-500”,来自Tosoh Corporation)制作的分子量校准曲线来求得。
- [0130] 在结晶性树脂的聚酯部位的水解之后,进行结晶性树脂的乙烯基聚合物部位的分子量的测量。
- [0131] 具体方法如下。将5ml的二噁烷和1ml 10质量%的氢氧化钾水溶液添加至30mg的结晶性树脂中,并通过在70℃的温度下振荡6小时使聚酯部位水解。然后干燥该溶液以制备用于乙烯基聚合物部位的分子量测量的样品。之后的操作按与上述用于测量树脂和聚合物的方法相同的方式进行。
- [0132] <结晶性树脂中聚酯部位和乙烯基聚合物部位之间的质量比(C/A比)的测量方法>
- [0133] 结晶性树脂中聚酯部位和乙烯基聚合物部位之间的质量比使用核磁共振光谱(¹H-NMR) [400MHz、CDCl₃、室温(25℃)]来测量。
- [0134] 测量仪器:JNM-EX400FT-NMR设备(JEOL Ltd.)
- [0135] 测量频率:400MHz
- [0136] 脉冲条件:5.0μs
- [0137] 频率范围:10500Hz
- [0138] 积分(integrations)次数:64
- [0139] 聚酯部位和乙烯基聚合物部位之间的质量比(C/A比)从所得光谱的积分值来计算。
- [0140] <熔点(T_m)的测量方法>
- [0141] 例如,结晶性树脂等的熔点(T_m)基于ASTM D 3418-82使用“Q1000”差示扫描量热仪(TA Instruments)来测量。铜和锌的熔点用于设备检测部分的温度校正,且铜的熔化热用于热量校正。
- [0142] 具体地,精确称量5mg样品并引入铝盘中,使用空的铝盘作为参照,在30℃至200℃的测量温度范围内以10℃/分钟的升温速度进行测量。通过升高至200℃,然后冷却至30℃,然后再次升高来进行测量。将在该第二次升温过程在温度为30℃至200℃的温度范围内DSC曲线的最大吸热峰的峰值温度(℃)视为熔点(T_m)。
- [0143] 实施例
- [0144] 通过以下提供的实施例更具体地描述本发明,但本发明不局限于或仅为这些实施例。除非另有说明,用于实施例和比较例中的份数和%均基于质量。
- [0145] 首先描述用于实施例中的结晶性材料。
- [0146] <结晶性材料(结晶性树脂)1的生产>
- [0147] 将100.0份癸二酸和108.0份1,12-十二烷二醇添加至装有搅拌机、温度计、氮气导入管、水分离管和减压装置的反应器中,并在搅拌的同时加热至130℃的温度。添加0.7份异丙醇钛(IV)(titanium(IV) isopropoxide)作为酯化催化剂并升高温度至160℃,并进行缩

聚5小时。之后,升高温度至180℃并在减压的同时进行反应直到达到所期望的分子量,这产生聚酯(1)。聚酯(1)的重均分子量(Mw)通过前述方法测量为18,000,且其熔点(Tm)为88℃。

[0148] 将100.0份聚酯(1)和440.0份干燥的氯仿添加至装有搅拌机、温度计、氮气导入管的反应器中。完全溶解后,添加5.0份三乙胺并在冰冷却的情况下逐渐添加15.0份2-溴代异丁酰基溴化物(2-bromoisobutyryl bromide)。接着在室温(25℃)下搅拌24小时。

[0149] 将该树脂溶液逐滴加入容纳550.0份甲醇的容器中使所述树脂级分(fraction)再沉淀,接着过滤、纯化并干燥以得到聚酯(2)。

[0150] 然后,将100.0份由此得到的聚酯(2)、300.0份苯乙烯、3.0份溴化亚铜(I)、和8.5份五甲基二亚乙基三胺添加至装有搅拌机、温度计、氮气导入管的反应器中,并在搅拌的同时在110℃的温度下进行聚合反应。一旦达到所期望的分子量时停止反应,接着用250.0份甲醇再沉淀,过滤、纯化并去除未反应的苯乙烯和催化剂。随后使用设定至50℃的真空干燥机进行干燥以得到结晶性材料1。得到的结晶性材料的性质示出于表3中。

[0151] <结晶性材料2至13、15、16、19、21、23和24的生产>

[0152] 除了将原料和生产条件改为如表1所示之外,按结晶性材料1的生产进行而得到结晶性材料2至13、15、16、19、21、23和24。得到的结晶性材料的性质示出于表3中。

[0153] <结晶性材料14的生产>

[0154] 在进行氮气置换的同时添加100.0质量份二甲苯至装有搅拌机、温度计、氮气导入管和减压装置的反应器中,并在140℃的液体温度下回流加热。将100.0质量份苯乙烯和6.0质量份二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate))的混合物经3小时逐滴加入该溶液中,并在完成逐滴添加之后,搅拌溶液3小时。接着在160℃和1hPa下去除二甲苯和残余的苯乙烯以得到乙烯基聚合物(1)。

[0155] 接着,在装有搅拌机、温度计、氮气导入管、水分离管和减压装置的反应器中,将0.43份异丙醇钛(IV)作为酯化催化剂添加至100.0质量份由此得到的乙烯基聚合物(1)、88.0质量份作为有机溶剂的二甲苯和74.2质量份1,12-十二烷二醇中,并在150℃在氮气气氛下反应4小时。接后添加63.0质量份癸二酸并在150℃下反应3小时,在180℃下反应4小时。接后在180℃和1hPa下额外反应直到达到所期望的重均分子量(Mw)以得到结晶性材料14。

[0156] <结晶性材料17、18、20、以及22和25、27和28的生产>

[0157] 除了将原料和生产条件改为如表2所示之外,按结晶性材料14的生产进行而得到结晶性材料17、18、20、以及22和25、27和28。得到的结晶性材料的性质示出于表3中。

[0158] <结晶性材料26的生产>

[0159] 将100.0质量份癸二酸和93.5质量份1,10-癸二醇添加至装有搅拌机、温度计、氮气导入管、水分离管和减压装置的反应器中,并在搅拌的同时加热至130℃的温度。添加0.7质量份异丙醇钛(IV)且然后将温度升高至160℃并进行缩聚5小时。经1小时逐滴加入15.0质量份丙烯酸和140.0质量份苯乙烯。在维持160℃的同时继续搅拌1小时,接着在8.3kPa下去除苯乙烯系树脂组分的单体1小时。然后升高温度至210℃并进行反应直到达到所期望的分子量,从而得到结晶性材料26。得到的结晶性树脂材料26的性质示出于表3中。

[0160] 表1

[0161]

结晶性 材料 编号	聚酯部位					乙烯基聚合物部位		
	酸单体	质量份	醇单体	质量份	反应条件	乙烯基单体	质量份	反应温度
1	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	300.0	110°C
2	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	160°C/5H	苯乙烯	300.0	110°C
3	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	250.0	110°C
4	辛二酸	100.0	1,7-庚二醇	79.4	160°C/5H	苯乙烯	300.0	110°C
5	十二烷二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	94.0	160°C/5H	苯乙烯	250.0	110°C
6	癸二酸	100.0	1,6-己二醇	83.0	160°C/5H	苯乙烯	450.0	110°C
7	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	300.0	110°C
8	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	200.0	110°C
9	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	83.0	160°C/5H	苯乙烯	450.0	110°C
10	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	250.0	110°C
11	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	350.0	110°C
12	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	250.0	110°C
13	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	140°C/7H	苯乙烯	250.0	110°C
15	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	250.0	110°C
16	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	130°C/7H	苯乙烯	300.0	110°C
19	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	300.0	100°C
21	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	108.0	160°C/5H	苯乙烯	300.0	90°C
23	十二烷二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	84.0	160°C/5H	苯乙烯	450.0	110°C
24	庚二酸	100.0	1,6-己二醇	54.4	160°C/5H	苯乙烯	300.0	110°C

[0162] 表2

结晶性 材料 编号	聚酯部位		乙烯基聚合物部位		
	酸单体	醇单体	乙烯基单体	引发剂的份数	反应温度 (°C)
14	癸二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	6.0	140
17	癸二酸	1,9-壬二醇	苯乙烯	6.0	140
18	癸二酸	1,9-壬二醇	苯乙烯	6.0	140
20	癸二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	10.0	140
22	癸二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	10.0	130
25	十二烷二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	6.0	140
27	癸二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	6.0	140
28	癸二酸	1,12-十二烷二醇	苯乙烯	6.0	140

[0163]

[0164] 表3

[0165]

结晶性 材料 编号	聚酯部位		乙烯基聚合物部位		全部结晶性树脂			
	Mw	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Mw	Mw/Mn	c/A比	Tm (°C)
1	18000	88	7500	1.8	33000	1.7	55/45	78
2	18500	73	7500	1.8	33000	1.7	55/45	63
3	16000	88	6200	1.8	32500	1.7	65/35	78
4	18500	68	7500	2.4	33000	2.1	55/45	62
5	20000	89	7500	1.8	33000	1.7	55/45	83
6	18500	73	7500	1.8	34000	1.7	55/45	59
7	10500	88	4000	1.8	21000	1.7	55/45	78
8	26000	88	13500	2.8	44000	1.7	55/45	78
9	13000	88	9500	1.8	32000	1.7	40/60	77
10	11000	88	6200	1.8	36000	1.7	70/30	79
11	6000	88	10200	1.8	31500	1.7	35/65	76
12	26000	88	5400	1.8	37000	1.7	75/25	80
13	12000	88	5000	1.8	21000	1.5	60/40	78
14	-	-	12000	1.8	43000	3.3	55/45	78
15	10500	88	4500	1.8	19000	1.8	55/45	78
16	11000	88	4500	1.8	19000	1.3	55/45	78
17	-	-	13500	1.8	46000	3.5	55/45	63
18	-	-	13500	1.8	46000	3.8	55/45	63
19	19000	88	7500	1.6	36000	1.7	55/45	78
20	-	-	6800	3.4	36000	1.7	55/45	78
21	18500	88	7500	1.3	36000	1.6	55/45	78
22	-	-	6300	3.8	38000	3.3	55/45	78
23	19500	89	17500	1.8	55000	1.7	65/35	82
24	18500	53	7500	1.8	33000	1.7	55/45	53
25	-	-	13500	1.8	46000	3.8	65/35	82
26	-	-	-	-	78500	4.2	60/40	78
27	-	-	7000	1.8	15000	3.3	55/45	78
28	-	-	7000	1.8	14000	3.3	55/45	76

[0166] <调色剂1的生产>

[0167] 通过添加9.0质量份磷酸三钙至1300.0质量份加热至60℃温度的去离子水,并用TK均质混合器(Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)以15,000rpm的搅拌速度搅拌来制备水系介质。

[0168] 通过用螺旋桨式搅拌设备以100rpm的搅拌速度搅拌来混合以下粘结剂树脂材料以制备混合物。

[0169]

- 苯乙烯 50.7质量份
- 丙烯酸正丁酯 14.3质量份
- 结晶性材料1 35.0质量份

然后添加下述至该溶液中:

- 青色着色剂(C.I.颜料蓝15:3) 6.5质量份
- 负带电性电荷控制剂 0.5质量份
(BONTRON E-88, 来自Orient Chemical Industries Co., Ltd.)
- 烃蜡($T_m=78^{\circ}\text{C}$) 9.0质量份
- 负带电性电荷控制树脂 0.7质量份

(苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸共聚物
=88.0/6.0/5.0(质量基准), $M_w=33,000$, $T_g=83^{\circ}\text{C}$)

- 极性树脂 5.0质量份

[0170] (苯乙烯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 酸值 = 10mgKOH/g, $T_g=80^{\circ}\text{C}$, $M_w=15,000$)

[0171] 随后加热混合物至 65°C 的温度,接着用TK均质混合器(Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.)以10,000rpm的搅拌速度搅拌以进行溶解和分散,并生产可聚合单体组合物。

[0172] 将该可聚合单体组合物引入前述水系介质中并添加以下物质作为聚合引发剂并通过使用TK均质混合器以15,000rpm的搅拌速度在 70°C 的温度下搅拌进行造粒:

[0173] • Perbutyl PV 6.0质量份

[0174] (10小时半衰期温度= 54.6°C (NOF Corporation))

[0175] 转移到螺旋桨式搅拌机同时以200rpm的搅拌速度搅拌之后,将作为可聚合单体组合物中的可聚合单体的苯乙烯和丙烯酸正丁酯,在 85°C 的温度下聚合5小时以生产含调色剂颗粒的浆料。完成聚合反应之后冷却所述浆料。通过添加盐酸至冷却的浆料中将pH调整为1.4,并通过搅拌1小时溶解磷酸钙盐。然后进行用相对于浆料10倍的水洗净,接着过滤、干燥并随后通过分级调整粒径以得到调色剂颗粒。调色剂颗粒包含65.0质量份苯乙烯-丙烯酸类树脂、35.0质量份结晶性材料(结晶性树脂)、6.5质量份青色着色剂、9.0质量蜡、0.5质量份负带电性电荷控制剂、0.7质量负带电性电荷控制树脂、和5.0质量份极性树脂。

[0176] 通过将100.0质量份这些调色剂颗粒与1.5质量份为疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm, BET比表面积:130m²/g)的形式的外部添加剂(所述疏水性二氧化硅细颗粒通过用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细颗粒而提供),用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.)以3,000rpm的搅

拌速度混合15分钟而得到调色剂1。调色剂1的性质如表4所示。此处,D1为数均粒径且D4为重均粒径。

[0177] <调色剂2至30和调色剂34至41的生产>

[0178] 除了如表4所示改变原料和添加份之外,如调色剂1的生产方法进行而得到调色剂2至30和调色剂34至41。调色剂2至30和调色剂34至41的物理性质示出于表4中。

[0179] <调色剂31的生产>

[0180]

- 苯乙烯-丙烯酸类树脂 65.0质量份
(苯乙烯:丙烯酸正丁酯=75:25(质量比)的共聚物($M_w=30,000$, $T_g=55^{\circ}\text{C}$))

[0181]

- 结晶性材料1 35.0质量份
- 甲基乙基酮 100.0质量份
- 乙酸乙酯 100.0质量份
- 烃蜡($T_m=78^{\circ}\text{C}$) 9.0质量份
- 青色着色剂(C. I. 颜料蓝15:3) 6.5质量份
- 负带电性电荷控制树脂 1.0质量份

[0182] (苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸=88.0/6.0/5.0(质量基准)的共聚物, $M_w=33,000$, $T_g=83^{\circ}\text{C}$)

[0183] 使用磨碎机(Mitsui Mining&Smelting Co.,Ltd.)分散这些材料3小时以得到着色剂分散溶液。另一方面,通过将27.0质量份磷酸钙添加至3000.0质量份加热至 60°C 温度的去离子水,接着用TK均质混合器(Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)以10,000rpm的搅拌速度搅拌来制备水系介质。将着色剂分散溶液添加至水系介质中,接着在 N_2 气氛中在 65°C 温度下用TK均质混合器以12,000rpm的搅拌速度搅拌15分钟而将着色剂颗粒造粒。之后,用普通螺旋桨式搅拌机代替TK均质混合器,在维持搅拌机的搅拌速度在150rpm的同时,升高内部温度至 95°C 温度并通过保持3小时从分散液中去除溶剂,由此生产调色剂颗粒的分散液。将盐酸添加至所得调色剂颗粒分散液以将pH调整为1.4,并通过搅拌1小时来溶解磷酸钙盐。将分散液在加压过滤器上过滤并洗涤以得到调色剂聚集物(aggregate)。随后将该调色剂聚集物粉碎并干燥以得到调色剂颗粒。调色剂颗粒包含65.0质量份苯乙烯-丙烯酸类树脂、35.0质量份结晶性材料、6.5质量份青色着色剂、9.0质量份蜡、1.0质量份负带电性电荷控制树脂。通过将100.0质量份这些调色剂颗粒与1.5质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm,BET比表面积: $130\text{m}^2/\text{g}$)的形式的外部添加剂(所述疏水性二氧化硅细颗粒通过用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细颗粒而提供),用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)以3,000rpm的搅拌速度混合15分钟而得到调色剂31。调色剂31的性质如表4所示。

[0184] <调色剂32的生产>

[0185] (树脂颗粒分散液1的生产)

[0186] • 苯乙烯 78.0质量份

[0187] • 丙烯酸正丁酯 22.0质量份

[0188] 将前述混合与溶解;将其分散并乳化在其中溶解有1.5质量份非离子性表面活性剂(Sanyo Chemical Industries,Ltd.:Nonipol 400)和2.2质量份阴离子性表面活性剂(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.:Neogen SC)的120.0质量份去离子水中;在混合的同时经10分钟逐渐引入溶解在10.0质量份去离子水中的1.5质量份聚合引发剂过硫酸铵。氮气置换之后,在搅拌的同时将内容物加热至70℃温度并在这些条件下继续乳化聚合4小时以生产具有0.29μm的平均粒径的树脂颗粒分散于其中的树脂颗粒分散液1。

[0189] (树脂颗粒分散液2的制备)

[0190] • 结晶性材料1 100.0质量份

[0191] 将上述的溶液分散并乳化在溶解有1.5质量份非离子性表面活性剂(Sanyo Chemical Industries,Ltd.:Nonipol 400)和2.2质量份阴离子性表面活性剂(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.:Neogen SC)的120.0质量份去离子水中。生产具有0.31μm的平均粒径的树脂颗粒分散于其中的树脂颗粒分散液2。

[0192] (着色剂颗粒分散液的生产)

• 青色着色剂(C.I.颜料蓝15:3) 20.0质量份

• 阴离子性表面活性剂 3.0质量份

[0193]

(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: Neogen SC)

• 去离子水 78.0质量份

[0194] 将前述混合并使用砂磨机(Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.)分散。当使用粒度分布分析仪(LA-700,来自Horiba,Ltd.)测量该着色剂颗粒分散液的粒度分布时,包含于其中的着色剂颗粒的平均粒径为0.20μm,并且未观察到超过1μm的粗颗粒。

[0195] (蜡颗粒分散液的生产)

• 烃蜡(T_m=78℃) 50.0质量份

• 阴离子性表面活性剂 7.0质量份

[0196]

(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: Neogen SC)

• 去离子水 200.0质量份

[0197] 加热前述至95℃的温度;使用均化器(IKA:Ultra-Turrax T50)进行分散;然后使用压力喷射均化器进行分散处理以生产其中分散有0.50μm的平均粒径的蜡的蜡颗粒分散液。

[0198] (电荷控制颗粒分散液的生产)

[0199]

- 二烷基水杨酸的金属化合物 5.0质量份

(负带电性电荷控制剂, BONTRON E-84, 来自Orient Chemical Industries Co., Ltd.)

- 阴离子性表面活性剂 3.0质量份

(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: Neogen SC)

- 去离子水 78.0质量份

将前述混合并使用砂磨机分散。

(混合液生产)

- 树脂颗粒分散液1 150.0质量份
- 树脂颗粒分散液2 77.5质量份
- 着色剂颗粒分散液 27.5质量份
- 蜡颗粒分散液 45.0质量份

[0200] 将前述引入装有搅拌机、回流冷凝器和温度计的1公升可分离烧瓶中并搅拌。用1mol/L氢氧化钾将所得混合物调整为pH=5.2。将120.0质量份8%氯化钠水溶液作为聚结剂逐滴加入该混合液中,并在搅拌的同时进行加热至55℃温度。达到该温度时,添加10.0质量份电荷控制颗粒分散液。保持在55℃温度2小时之后,用光学显微镜的观察显示已形成具有3.3μm的平均粒径的聚集颗粒。

[0201] 随后补充添加3.0质量份阴离子性表面活性剂(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.:Neogen SC),接着在继续搅拌的同时加热至95℃温度然后保持4.5小时。接着冷却,过滤反应产物,用去离子水彻底洗净,然后在45℃温度下进行流化床干燥以得到调色剂颗粒。这些调色剂颗粒包含65.0质量份苯乙烯-丙烯酸类树脂、35.0质量份结晶性材料、5.5质量青色着色剂、9.0质量份蜡、和0.6质量份负带电性电荷控制树脂。

[0202] 通过将100.0质量份这些调色剂颗粒与1.5质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)的形式的外部添加剂(所述疏水性二氧化硅细颗粒通过用相对于二氧化硅细颗粒为20.0质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细颗粒而提供),用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)以3,000rpm的搅拌速度混合15分钟而得到调色剂32。调色剂32的性质如表4所示。

[0203] <调色剂33的生产>

[0204] 将以下材料预先混合接着用双螺杆挤出机熔融混炼,并用锤磨机(Hosokawa Micron Corporation)粉碎冷却的混炼材料,并分级所得粉碎材料以得到调色剂颗粒。

- 粘结剂树脂 65.0质量份
- (苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物树脂($M_w=30,000$, $T_g=50^{\circ}\text{C}$))
- [0205] • 结晶性材料1 35.0质量份
- C. I.颜料蓝15:3 5.5质量份
- 二烷基水杨酸的金属化合物 3.0质量份
- [0206] (Orient Chemical Industries Co., Ltd.: BONTRON E88)
- 烃蜡($T_m=78^{\circ}\text{C}$) 6.0质量份
- [0207] 通过将100.0质量份所得调色剂颗粒与1.5质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm, BET比表面积:130m²/g)的形式的外部添加剂(所述疏水性二氧化硅细颗粒通过用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%二甲基硅油处理二氧化硅细颗粒而提供),用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.)以3,000rpm的搅拌速度混合15分钟而得到调色剂33。调色剂33的性质如表4所示。
- [0208] 表4

调色剂编号	粘结剂树脂				D1 (μm)	D4 (μm)	Mw	V
	结晶性树脂(结晶性材料)编号	质量份	苯乙烯-丙烯酸类树脂	质量份				
1	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.7	33000	0.71
2	2	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.6	31500	0.90
3	3	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.3	33000	0.48
4	4	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.2	5.8	30000	1.10
5	5	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.0	5.6	38000	0.50
6	6	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.1	5.5	34500	1.05
7	7	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.2	5.9	34000	0.55
8	8	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.5	34000	0.60
9	1	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	5.2	5.8	30000	0.71
10	1	50.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	50.0	5.0	5.6	38000	0.71
11	1	5.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	95.0	5.1	5.5	34500	0.71
12	1	55.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	45.0	5.2	5.9	34000	0.71
13	9	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.5	34000	0.50
14	10	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.9	5.5	35000	0.45
15	11	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.6	32000	0.41
16	12	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	5.7	34000	0.42
17	13	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.8	29000	0.90
18	14	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.9	6.1	39000	0.42
19	15	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.0	5.9	28000	0.94
20	16	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	6.0	39500	0.97
21	17	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.6	5.6	29500	0.45
22	18	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	5.8	38500	0.42
23	19	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.9	5.4	33000	0.70
24	20	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	5.0	6.1	35000	0.71
25	21	35.0	苯乙烯:丙烯酸异丁酯 69:31	65.0	5.1	5.8	34000	0.71
26	22	35.0	苯乙烯:丙烯酸丙酯 74:26	65.0	4.5	5.9	33000	0.71
27	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸2-乙基己酯 85:15	65.0	4.9	5.6	35000	0.71
28	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸叔丁酯 28:72	65.0	4.8	5.7	33000	0.71
29	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 80:20	65.0	4.9	5.9	35000	0.71
30	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 80:20	65.0	4.7	5.7	34000	0.71
31	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 75:25	65.0	5.0	5.8	36000	0.71
32	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	5.6	32000	0.71
33	1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.4	33000	0.71
34	23	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.9	6.0	34000	0.35
35	24	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	5.5	35000	1.21
36	25	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.3	5.9	32000	0.38
37	26	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	6.1	55000	0.24
38	1	2.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	95.0	5.2	6.2	34500	0.71
39	1	1.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	95.0	5.1	6.0	35500	0.71
40	27	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.8	6.0	36500	0.97
41	28	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	5.8	33000	0.98

[0210] <定影图像的着色剂分散性>

[0211] 使用已部分改造的Satera LBP5050市售彩色激光打印机(Canon, Inc.)进行该评价。改造包括通过去除定影单元能输出未定影图像的改变,和用控制器调整图像浓度的能

力。另一改造能够用仅安装单色的处理盒来操作。

[0212] 抽出市售的盒中的调色剂;用鼓风机清洁内部;随后安装试验调色剂(30g)并将调色剂承载构件按照在盒中。

[0213] 将该盒安装在打印机中;在转印材料的5点处即左上部、右上部、中心、左下部、和右下部输出1cm×1cm片图像(patch image);用控制器调整以使各片的调色剂承载量(laid-on amount)为0.30g/m²。之后,安装定影单元并输出该片图像的定影图像。基于该片图像中五个片区域的图像浓度来评价调色剂的着色力。图像浓度使用“MacBeth RD918反射浓度计”(MacBeth Corporation)来测量;相对浓度是参照浓度为0.00的白色背景区域的打印图像来测量的;并计算五片的平均值。评价标准如下。信纸大小的HP Brochure纸150g、光面纸(HP,150g/m²)用作转印材料。

[0214] (评价标准)

[0215] A:至少1.30(定影图像的着色剂分散性特别优良)

[0216] B:至少1.15但小于1.30(定影图像的着色剂分散性优良)

[0217] C:至少1.05但小于1.15(定影图像的着色剂分散性没有问题)

[0218] D:小于1.05(从使用观点,定影图像的着色剂分散性有问题)

[0219] <低温定影性>

[0220] 准备已去除定影单元的彩色激光打印机(HP Color LaserJet 3525dn,Hewlett-Packard);从青色盒中去除调色剂;填充待评价的调色剂做为替代。然后,使用填充的调色剂,在图像接收纸(Office Planner,来自Canon,Inc.,64g/m²)上在距沿通纸方向的上端部1.0cm的位置,形成长2.0cm宽15.0cm的未定影调色剂图像(0.6mg/cm²)。改造去除的定影单元以调整定影温度和处理速度并用于在未定影图像上进行定影试验。

[0221] 首先,在常温常湿环境下(23℃,60%RH)以250mm/s的处理速度操作,并将定影线性压力设定为27.4kgf并将最初温度设定为100℃,在以5℃增量顺序升高设定温度的同时,在各温度水平下定影未定影图像。

[0222] 低温定影性的评价标准如下。低温侧定影开始点定义如下:在图像的中心区域沿纵方向折叠并使用4.9kPa(50g/cm²)的荷重制成折痕;沿与第一折痕正交的方向类似地制成折痕;用4.9kPa(50g/cm²)的荷重的镜头清洁纸(Dusper K-3)以0.1m/秒的速度摩擦折痕的交叉点5次;低温侧定影开始点视为摩擦前后浓度下降率为10%以下时的最低温度。

[0223] (评价标准)

[0224] A:低温侧定影开始点等于或小于115℃(低温定影性特别优良)

[0225] B:低温侧定影开始点为120℃或125℃(优良的低温定影性)

[0226] C:低温侧定影开始点为130℃或135℃(没有问题的低温定影性)

[0227] D:低温侧定影开始点为140℃或145℃(略差的低温定影性,从使用观点,有问题)

[0228] E:低温侧定影开始点为150℃以上(差的低温定影性,从使用观点,有问题)

[0229] <高温定影性>

[0230] 使用上述评价方法类似地评价高温定影性。

[0231] (评价标准)

[0232] A:在210℃不存在污损(特别优良的高温定影性)

[0233] B:在200℃产生污损(高温定影性优良)

[0234] C:在190℃产生污损(没有问题的高温定影性)

[0235] D:在180℃产生污损

[0236] <光泽>

[0237] 当前述评价方法中的定影温度设定至160℃时,在提供的实心图像(调色剂承载量:0.6mg/cm²)上,使用PG-3D(Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.)测量75℃的光泽值。信纸大小的普通纸(Xerox 4200纸,来自Xerox Corporation,75g/m²)用作转印材料。

[0238] (评价标准)

[0239] A:光泽值为至少30

[0240] B:光泽值为至少20但小于30

[0241] C:光泽值为至少15但小于20

[0242] D:光泽值为小于15

[0243] <耐久性>

[0244] 使用彩色激光打印机(HP Color LaserJet 3525dn,HP),在常温常湿环境下(23℃温度/60%RH湿度:NH)和高温高湿环境下(33℃温度/85%RH湿度:HH)在打印试验中打印具有1%打印率的20,000张横线图像。完成打印试验之后,将半色调(调色剂载量:0.6mg/cm²)图像打印在信纸大小的Xerox 4200纸(Xerox Corporation,75g/m²)上,并进行显影条纹的评价。耐久性越低越容易产生显影条纹。

[0245] (评价标准)

[0246] A:未产生

[0247] B:在1个位置且不大于3个位置处产生显影条纹

[0248] C:在4个位置且不大于6个位置处产生显影条纹

[0249] D:在7个以上的位置处产生显影条纹,或产生具有至少0.5mm的宽度的显影条纹

[0250] <耐热保存性>

[0251] 将5g各调色剂放置在50cc塑料杯中并在50℃温度/10%RH湿度下保持3天,然后通过检查聚集块(aggregate lumps)的有/无来进行评价。

[0252] (评价标准)

[0253] A:未产生聚集块(特别优良的耐热保存性)

[0254] B:产生轻微聚集块,通过轻轻振荡崩裂(优良的耐热保存性)

[0255] C:产生轻微聚集块,用手指轻压崩裂(耐热保存性没有问题)

[0256] D:产生聚集块,但即使用手指轻压也不崩裂(差耐热保存性,从使用观点,有问题)

[0257] <实施例1至37>

[0258] 在使用各调色剂1至33和38至41作为调色剂的实施例1至37中进行上述评价。这些评价的结果如表5所示。

[0259] <比较例1至4>

[0260] 在使用各调色剂34至37作为调色剂的比较例1至4中进行上述评价。这些评价的结果如表5所示。

[0261] 表5

	调色剂编号	着色剂分散性	耐热保存性	低温定影性	高温定影性	光泽	耐久性	
							NN	HH
实施例 1	1	A	A	A(110°C)	A	A(31)	A(0)	A(0)
实施例 2	2	A	A	A(110°C)	A	A(33)	A(0)	A(0)
实施例 3	3	B	A	A(115°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 4	4	A	C	A(110°C)	B	A(35)	B(2)	B(3)
实施例 5	5	A	A	B(120°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 6	6	A	C	A(110°C)	A	A(34)	A(0)	B(1)
实施例 7	7	A	A	C(130°C)	A	A(31)	B(1)	B(1)
实施例 8	8	A	A	C(130°C)	A	B(28)	B(1)	B(1)
实施例 9	9	A	A	B(120°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 10	10	A	B	A(110°C)	A	A(30)	A(0)	B(1)
实施例 11	11	A	A	C(130°C)	A	B(27)	A(0)	A(0)
实施例 12	12	A	B	A(110°C)	A	A(31)	B(1)	C(5)
实施例 13	13	A	A	B(120°C)	A	B(26)	A(0)	A(0)
实施例 14	14	B	B	A(115°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 15	15	B	A	C(130°C)	A	B(22)	A(0)	A(0)
实施例 16	16	B	C	A(115°C)	A	A(30)	A(0)	B(1)
实施例 17	17	A	B	A(110°C)	A	A(33)	A(0)	B(3)
实施例 18	18	B	A	B(120°C)	A	B(27)	A(0)	B(1)
实施例 19	19	A	C	A(110°C)	A	A(35)	B(1)	B(2)
实施例 20	20	A	C	A(110°C)	B	A(31)	B(1)	B(1)
实施例 21	21	C	A	C(130°C)	A	B(25)	A(0)	B(2)
实施例 22	22	C	A	C(130°C)	B	B(28)	B(1)	B(2)
实施例 23	23	A	A	A(110°C)	B	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 24	24	A	A	A(110°C)	A	B(22)	A(0)	B(2)
实施例 25	25	A	A	A(110°C)	C	A(31)	A(0)	A(0)
实施例 26	26	A	A	A(110°C)	A	C(17)	B(1)	C(5)
实施例 27	27	A	A	A(110°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 28	28	A	A	A(110°C)	A	A(31)	A(0)	A(0)
实施例 29	29	A	C	A(110°C)	A	A(31)	B(2)	C(6)
实施例 30	30	A	A	C(130°C)	A	A(30)	A(0)	A(0)
实施例 31	31	A	A	A(110°C)	A	A(32)	A(0)	B(2)
实施例 32	32	A	A	A(110°C)	A	A(30)	A(0)	B(2)
实施例 33	33	A	B	A(110°C)	A	A(31)	A(0)	B(2)
实施例 34	38	A	A	C(130°C)	A	B(26)	A(0)	A(0)
实施例 35	39	A	A	C(135°C)	A	B(26)	A(0)	A(0)
实施例 36	40	A	C	A(110°C)	B	A(31)	B(1)	B(1)
实施例 37	41	A	C	A(110°C)	B	A(31)	B(2)	B(3)
比较例 1	34	D	A	D(140°C)	A	D(14)	A(0)	A(0)
比较例 2	35	A	D	A(110°C)	A	A(37)	C(4)	D(10)
比较例 3	36	D	A	C(130°C)	C	C(18)	A(0)	A(0)
比较例 4	37	D	D	D(140°C)	C	C(16)	C(4)	C(6)

[0262] 虽然参照示例性实施方案描述本发明,要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广泛的解释以包含所有变更和相等的结构和功能。

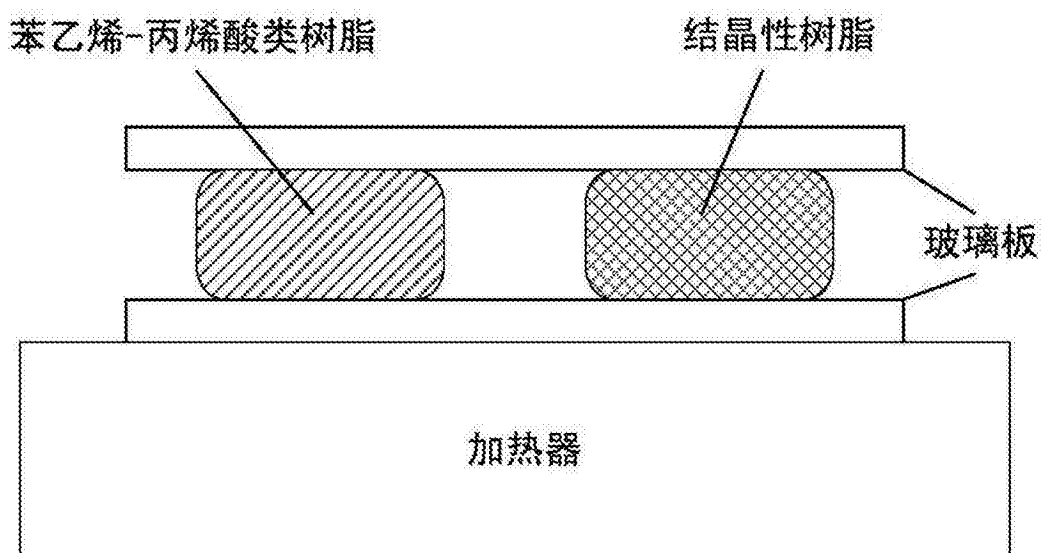


图1

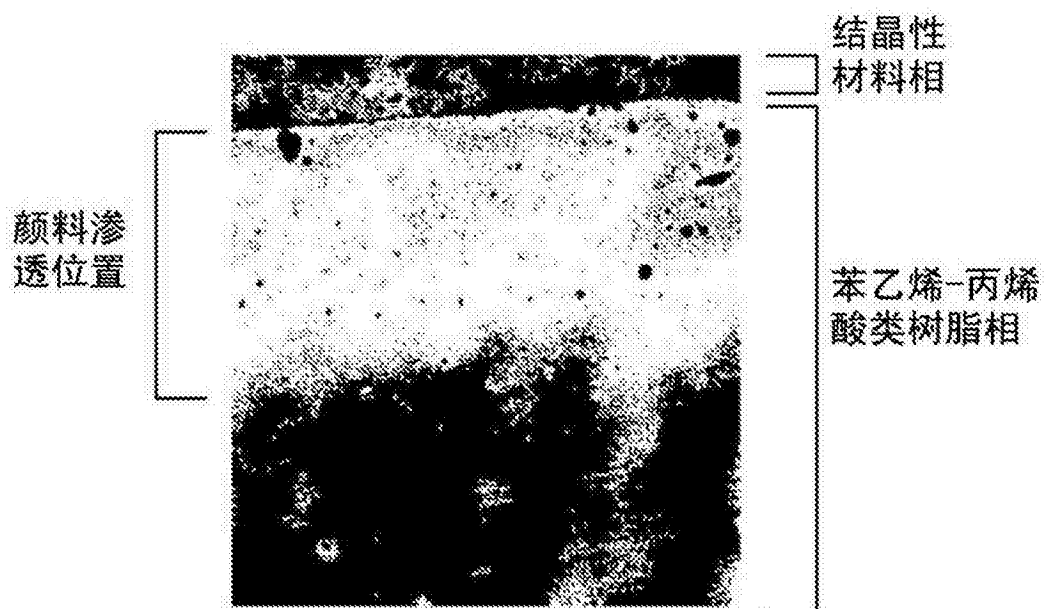


图2