



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104380207 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201380033066.4

(22)申请日 2013.06.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104380207 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据
2012-141022 2012.06.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/003766 2013.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/190819 JA 2013.12.27

(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 森部修平 福留航助 三田聪司
寺内和男 堀田洋二郎 井田哲也

(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)

审查员 胡欢

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

提供一种甚至长时间贮存也提供稳定的调色剂图像并且甚至在具有其中定影辊隙内的压力低的显影单元构造的高速显影体系中也显示良好的定影性的调色剂。调色剂包括含有聚酯树脂(A)、聚酯树脂(B)和着色剂的调色剂颗粒,并且其特征在于:聚酯树脂(A)具有结晶成核剂部和具有能够具有结晶结构的部位并且结晶成核剂部与聚酯部的末端结合的聚酯部;聚酯树脂(B)为不具有能够具有结晶结构的部位的树脂;聚酯树脂(B)具有通过THF可溶物的GPC测定的3000~100,000(包含)的重均分子量(Mwb);并且如果 $Sa((cal/cm^3)^{1/2})$ 为聚酯树脂(A)的聚酯部的SP值和 $Sb((cal/cm^3)^{1/2})$ 为聚酯树脂(B)的SP值,则Sa和Sb满足以下关系式, $9.00 \leq Sa \leq 10.50$, $-0.40 \leq Sb - Sa \leq 0.80$ 。

1. 一种调色剂,其包括各自含有聚酯树脂A、聚酯树脂B和着色剂的调色剂颗粒,其特征在于:所述聚酯树脂A具有包括能够形成结晶结构的部位的聚酯部和与所述聚酯部的末端结合的结晶成核剂部,

用于形成所述结晶成核部的结晶成核剂以基于所述聚酯树脂A的聚酯分子链的100摩尔份原料单体为0.2摩尔份以上且5.0摩尔份以下的含量包含在所述聚酯树脂A中,和

所述聚酯树脂B为不含有任何能够形成结晶结构的部位的树脂,

所述聚酯树脂A的THF可溶物的重均分子量 M_{wa} 为12000以上且45000以下,

所述聚酯树脂B的THF可溶物具有3000以上且100000以下的重均分子量 M_{wb} ,并且其中:

当所述聚酯树脂A的聚酯部的SP值由 S_a 表示和所述聚酯树脂B的SP值由 S_b 表示、且 S_a 和 S_b 的单位均为 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时,所述SP值 S_a 和 S_b 满足以下关系:

$$9.00 \leq S_a \leq 10.50$$

$$-0.40 \leq S_b - S_a \leq 0.80。$$

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂颗粒中的所述聚酯树脂A和所述聚酯树脂B之间的质量基准的含量比为5:95~40:60。

3. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶成核剂部源自选自由具有10个以上且30个以下的碳原子的脂肪族羧酸和具有10个以上且30个以下的碳原子的脂肪族醇组成的组的至少一种化合物。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述的调色剂,其中当所述聚酯树脂A的THF可溶物的重均分子量由 M_{wa} 表示时,所述 M_{wa} 和所述 M_{wb} 满足 $M_{wb} < M_{wa}$ 的关系。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相、使静电荷图像可视化的图像形成方法和调色剂喷射的调色剂。

背景技术

[0002] 为了降低电子照相设备的功耗和缩短电子照相设备的等待时间,通过将具有小的热容的陶瓷加热器与膜组合而获得的按需型定影设备已经作为定影设备投入实际应用。在此定影设备中,从延长寿命和对各种介质的适用性的观点,已经做出降低其定影辊隙内压的尝试。

[0003] 此外,根据近年来打印速度的增加,调色剂和介质如纸通过定影设备的辊隙的时间已经逐年变短。

[0004] 此外,近年来,使用者通过使用图像形成设备如激光打印机(LBP)输出如通过数字照相机、便携式终端等获取的图像数据的具有高打印率的图形图像,或海报的机会增加。

[0005] 本文中,存在即使在更苛刻的定影条件下,例如,使用低的辊隙内部定影压力在短时间内形成具有高打印率的图像的条件下,调色剂也能够显示优异的低温定影性的需求。为了满足此类条件,已经提出了大量的使用结晶性树脂作为粘结树脂的调色剂。

[0006] PTL 1描述了:结晶性树脂在其玻璃化转变温度附近的温度下快速熔融,以及调色剂的低温定影性可以通过增加结晶性树脂和非结晶性树脂的相容性而改进。然而,当二者之间的相容性太高时,得到的调色剂的耐热贮存性和结晶性反而劣化。

[0007] 与此相对,当非晶性树脂和结晶性树脂之间的相容性降低时,结晶性树脂的结晶易于容易地形成,但是这些树脂即使在其熔点以上的温度下也难以彼此相容,因此,特别是当定影时间短或辊隙内压低时难以改进低温定影性。

[0008] PTL 2描述了:结晶性树脂的重结晶通过额外进行在调色剂的生产过程中在特定的温度下进行热处理的步骤而促进。当使用PTL 2中描述的方法时,确定可以获得含有结晶性树脂的结晶的调色剂。然而,如果调色剂一旦在定影步骤中熔融,则结晶性树脂和非结晶性树脂完全相容并且不能恢复至初始的结晶状态,因此,定影之后获得的调色剂图像在高温高湿的苛刻环境下可能粘连(block)。

[0009] 同时,提出通过添加结晶成核剂至调色剂而促进结晶性树脂的结晶的方法。PTL 3描述使用二氧化硅等的细颗粒的无机结晶成核剂作为结晶成核剂。此外,PTL 4描述使用金属苯甲酸盐(metal benzoate)、脂肪酰胺等有机结晶成核剂作为结晶成核剂。然而,如果二氧化硅等的无机结晶成核剂的含量大,结晶成核剂可能显示填料的效果从而增加得到的调色剂的熔融粘度,这可能抑制低温定影性。此外,无机结晶成核剂影响调色剂的带电特性,因此,在许多情况下可能难以控制调色剂的带电性。另一方面,在很多情况下有机成核剂为低分子化合物如金属苯甲酸盐或脂肪酸金属盐,并且此类成核剂在调色剂的表面上偏析并且显示出作为结晶成核剂的不充分的效果。结果,在某些情况下调色剂的贮存性可能劣化或调色剂图像的贮存稳定性可能劣化。

[0010] 此外,即使在定影之后将一部分结晶重结晶,该结晶也处于不完全的结晶状态。因此,如果将定影图像长时间放置,结晶部分和相容部分之间发生相分离,并且由于结晶部分中发生的体积收缩,在某些情况下定影图像可能卷曲。

[0011] 这样,为了得到优异的低温定影性能和定影图像的长期贮存稳定性,仍然存在改进的空间。

[0012] 引用列表

[0013] 专利文献

[0014] PTL 1:日本专利申请特开No.2010-102058

[0015] PTL 2:日本专利申请特开No.2010-152102

[0016] PTL 3:日本专利申请特开No.2007-033773

[0017] PTL 4:日本专利申请特开No.2006-113473

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 本发明的目的在于提供即使在苛刻的定影条件下,例如,在进行快速显影并且使用具有有低的定影辊隙内压的结构的定影器下,也显示优异的定影性的调色剂。此外,本发明的目的在于提供在其中即使当长时间贮存时、也可以抑制定影图像的剥离和转印介质的卷曲的定影图像的形式中,显示优异的贮存性的调色剂。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 根据本发明的一个方面,提供一种调色剂,其包括各自含有聚酯树脂A、聚酯树脂B和着色剂的调色剂颗粒,其中聚酯树脂A包括具有能够形成结晶结构的部位的聚酯部和与聚酯部的末端结合的结晶成核剂部,聚酯树脂B为不含有任何能够形成结晶结构的部位的树脂,聚酯树脂B的四氢呋喃(THF)可溶物具有3000以上且100000以下的重均分子量 M_{wb} 。以及聚酯树脂A的聚酯部的SP值由 $S_a((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ 表示和聚酯树脂B的SP值由 $S_b((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ 表示,SP值 S_a 和 S_b 满足以下关系:

[0022] $9.00 \leq S_a \leq 10.50$; 和

[0023] $-0.40 \leq S_b - S_a \leq 0.80$ 。

具体实施方式

[0024] 为了将具有大的调色剂承载量的图像,如图形图像,快速地并且在低压力下定影,在定影操作时,需要配置在图像上层中的调色剂和配置在图像下层中的调色剂瞬时熔融从而将调色剂定影在记录介质上。为此目的,要求调色剂具有迅速熔融性。

[0025] 本发明中,使用具有与能够形成结晶结构的聚酯部的末端结合的结晶成核剂部的聚酯树脂A和不具有能够形成结晶结构的部位的聚酯树脂B。本发明中,能够形成结晶结构的部位指用扫描差示量热仪(DSC)测量时升温时具有吸热峰和降温时具有放热峰的部位,并且测量根据“ASTM D3418-82”的测量方法来进行。

[0026] 本发明中,控制聚酯树脂A的聚酯部和聚酯树脂B之间的SP值的差以得到本发明的效果。本发明人推测其原因如下:

[0027] 当在定影操作中加热本发明的调色剂时,聚酯树脂B通过聚酯树脂A而塑化,并且

聚酯树脂A和聚酯树脂B变得彼此相容。因此,调色剂的玻璃化转变温度(T_g)大大降低,熔融粘度也降低,因此改进调色剂的低温定影性。同时,定影操作之前或已经在记录介质上定影的定影图像中,调色剂中的聚酯树脂A和聚酯树脂B之间发生相分离,并且聚酯树脂A具有高的结晶性。换言之,本发明的调色剂中,可以发生聚酯树脂的可逆的相转移。

[0028] 此外,本发明的调色剂具有其中高温下的相容状态和室温下的相分离状态之间的状态改变可以在极短的时间内发生的特性。因此,定影操作时处于相容的状态的聚酯树脂A和聚酯树脂B在记录介质上定影之后快速地恢复相分离的结构。

[0029] 此外,室温下聚酯树脂A和B彼此相容可以是调色剂的耐热贮存性劣化的因素。此外,如果相容部分大量存在于定影图像中存在的调色剂中,则定影图像的长期贮存稳定性劣化。

[0030] 为了增加聚酯树脂A的结晶度,聚酯树脂A的聚酯部的SP值 $Sa((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ 应为9.00以上且10.50以下。此外, Sa 值可以为9.70以上且10.20以下。聚酯树脂A中,低SP值意味着聚酯树脂A中含有的脂肪族羧酸和/或脂肪族醇的碳原子数大。

[0031] 从增加聚酯树脂A的聚酯部的结晶度的观点,较大的碳原子数,即,较低的SP值是优选的。然而,如果聚酯树脂A的聚酯部的SP值太低,则定影温度区域中与聚酯树脂B的相容性劣化。因此,如果SP值 Sa 低于9.00,则定影操作时聚酯树脂A和聚酯树脂B彼此不相容,因此,快速显影体系中得到的低温定影性(高速定影性)不充分。另一方面,如果SP值 Sa 高于10.50,则定影时聚酯树脂A和聚酯树脂B几乎以完全的状态彼此相容,因此,定影图像中存在的调色剂在高温下的图像贮存性不良,并且特别是当图像弯折时,图像可以容易地剥离。

[0032] 这可能是由于以下原因:如果调色剂以相容的状态存在于定影图像中,则存在于定影图像中的调色剂的 T_g 降低,因此,在高温环境中,存在于图像中的调色剂的熔融粘度显著降低。结果,当图像弯折时,纸和调色剂之间的粘附力降低,因此调色剂容易剥离。

[0033] 此外,本发明中使用的SP值根据通常使用的Okitsu方法基于树脂中含有的单体的种类和比例来计算。

[0034] 为了增加聚酯树脂A的聚酯部的结晶度,除了如上所述调节SP值以外,需要使结晶成核剂部与聚酯部的末端结合。

[0035] 通常,结晶部位在结晶核形成之后在结晶生长时形成。本发明中,由于聚酯部的末端含有结晶成核剂,可以加速在能够形成结晶结构的部位(下文中有时称为“部位a”)的结晶生长,并且可以改进聚酯树脂A的结晶速度。如果结晶成核剂没有与聚酯部结合,则聚酯树脂的结晶生长的速度如此低使得不能发生调色剂的可逆的相转移。可选择地,如果结晶成核剂存在于聚合物中而不与其结合,由于结晶成核剂通常为低分子化合物,该试剂易于在调色剂的表面上析出,因此,存在调色剂的耐热贮存性劣化的可能性。

[0036] 对用于形成结晶成核剂部的成核剂没有特别的限制,只要结晶成核剂为比部位a具有更高的结晶速度的化合物即可。然而,从高的结晶速度的观点,优选使用具有含有烃部位的主链并且具有与聚酯部的末端反应的一个以上官能团的化合物。更优选使用具有直链烃部位并且具有一个与聚酯部反应的官能团的化合物。从改进结晶成核剂和聚酯部的末端之间的反应性的观点,结晶成核剂的分子量优选为100–10,000,并且更优选为150–5,000。

[0037] 对成核剂没有特别的限制,只要结晶成核剂可以与聚酯部的末端结合即可,并且可以为具有10个以上且30个以下的碳原子的脂肪族羧酸和/或具有10个以上且30个以下的

碳原子的脂肪族醇。具有给出的数目以上的碳原子的结晶成核剂是优选的,因为此类结晶成核剂提供更高的结晶度、提供比聚酯树脂A的部位a更高的分子运动性,并且能够增加作为结晶核的结晶速度。

[0038] 从改进结晶速度的观点,基于聚酯树脂A的聚酯分子链的100摩尔份原料单体,结晶成核剂可以以0.1摩尔份以上且7.0摩尔份以下,并且优选为0.2摩尔份以上且5.0摩尔份以下的含量包含在聚酯树脂A中。如果该含量落入此范围内,则可以适当地调节聚酯树脂A和聚酯树脂B的相容性,并且可以抑制弯折定影图像时引起的图像剥离。特别地,甚至在其中用低的定影压力进行定影操作的图像形成设备中,也可以得到良好的定影性(低压定影性)。

[0039] 通过以下分析可以确定结晶成核剂是否与聚酯部结合。

[0040] 通过准确称量2mg样品并且将称量的样品溶解于添加至其中的2ml氯仿中来制备样品溶液。将聚酯树脂A用作树脂样品,但是如果聚酯树脂A不容易获得,则可以使用含有聚酯树脂A的调色剂代替作为样品。

[0041] 接着,通过准确称量20mg 2,5-二羟基苯甲酸(DHBA)并且将称量的DHBA溶解于添加至其中的1ml氯仿中来制备基质溶液。此外,通过准确称量3mg三氟乙酸钠(NaTFA)并且将称量的NaTFA溶解于添加至其中的1ml丙酮中来制备离子化助剂溶液。

[0042] 通过混合由此制备的25 μ l样品溶液、50 μ l基质溶液和5 μ l离子化助剂溶液,将得到的混合物滴加至MALDI分析用样品板上并且干燥滴加的混合物来获得测量样品。通过使用MALDI-TOFMS(由Bruker Daltonics制造,Reflex III)作为分析仪来获得质谱。由此获得的质谱中,获得低聚物区域中的各峰的归属(具有2000以下的m/Z),从而确定是否存在对应于与分子末端结合的结晶成核剂的组成的峰。

[0043] 为了获得其中在聚酯树脂A和聚酯树脂B中可以发生可逆的相转移的结构,除了使用结晶成核剂以外,需要得到聚酯树脂A的聚酯部的SP值和聚酯树脂B的之间特定的关系。具体地,要求聚酯树脂A的聚酯部的SP值Sa和聚酯树脂B的SP值Sb满足以下关系:

[0044] $-0.40 \leq Sb - Sa \leq 0.80$ 。

[0045] 此外,聚酯树脂A的聚酯部的SP值Sa和聚酯树脂B的SP值Sb能够满足以下关系:

[0046] $0.20 \leq Sb - Sa \leq 0.70$ 。

[0047] SP值(溶解度参数)通常用作与将各树脂混合或将树脂和蜡等混合的容易性相对应的指数。Sb-Sa的值为与当热熔融时使得聚酯树脂A和聚酯树脂B彼此相容以及室温下在其中发生相分离的容易性相对应的指数。当聚酯树脂A在聚酯部的末端具有结晶成核剂部并且Sa值和Sb值满足以上关系时,可以发生可逆的相转移。然而,当Sa值和Sb值不满足以上关系时,即使聚酯树脂A在聚酯部的末端具有结晶成核剂部,也不能发生可逆的相转移。

[0048] 如果SP值的差落入前述范围内,则相容性和相分离良好地平衡,因此,在其中用低的定影压力进行定影操作的图像形成设备中,可以得到良好的定影性(低压定影性)。此外,即使当将定影图像在高温环境中长时间放置时,在形成定影图像的调色剂中结晶部分和相容部分之间的相分离的发生也被抑制,因此,可以抑制定影图像的卷曲的发生。

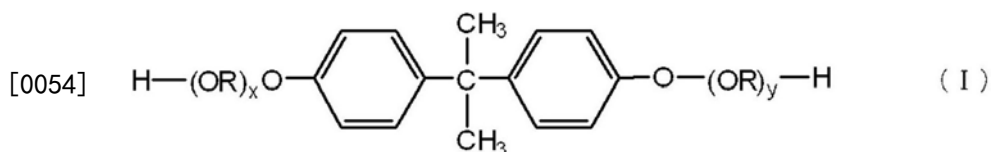
[0049] 聚酯树脂B的四氢呋喃(THF)可溶物应具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的3000以上且100000以下的重均分子量Mwb。该重均分子量Mwb可以为4000以上且50000以下。重均分子量Mwb是聚酯树脂A和聚酯树脂B形成可逆的相转移结构的一个重要因素。

[0050] 如果重均分子量 M_{wb} 小于3000,则聚酯树脂A能够容易地进入聚酯树脂B,因此聚酯树脂A和聚酯树脂B能够容易地变得彼此相容。结果,定影操作之后,定影图像中调色剂的重结晶易于不充分,并且当长时间贮存时,图像中容易发生卷曲。另一方面,如果重均分子量 M_{wb} 大于100000,则容易将聚酯树脂A和聚酯树脂B置于相分离状态,因此,使用其中用低的定影压力进行定影操作的图像形成设备时,不能充分得到定影性。

[0051] 如前所述,当聚酯树脂A在聚酯分子链的末端具有结晶成核剂部并且将聚酯树脂A的聚酯部和聚酯树脂B的SP值以及聚酯树脂B的重均分子量控制在前述范围内时,聚酯树脂A和聚酯树脂B中可以发生可逆的相转移。结果,即使在其中使用具有低的定影压力的定影器并且进行快速显影的图像形成设备中,也能够得到良好的定影性,并且即使在苛刻的条件下长时间贮存定影图像,也能够抑制图像的卷曲等的发生。

[0052] 从改进聚酯的结晶性的观点,作为用作聚酯树脂A用原料单体的醇组分,可以使用具有6-18个碳原子的脂肪族二醇。特别地,从定影性和耐热稳定性的观点,可以使用具有6-12个碳原子的脂肪族二醇。脂肪族二醇的例子包括1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇和1,12-十二烷二醇。从进一步改进聚酯树脂A的结晶性的观点,醇组分中脂肪族二醇的含量可以为80-100mol%。

[0053] 除了脂肪族二醇以外,用于获得聚酯树脂A的醇组分可以包括多元醇组分。例子包括芳香族二醇如由以下式(I)表示的双酚A的烯化氧加成产物,包括2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷的聚氧丙烯加成产物和2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷的聚氧乙烯加成产物;以及三元以上的醇如丙三醇、季戊四醇和三羟甲基丙烷:



[0055] 其中R表示具有2个或3个碳原子的亚烷基,x和y各自表示正数,以及x和y的和为1-16,并且优选为1.5-5。

[0056] 作为用作聚酯树脂A用原料单体的羧酸组分,从改进聚酯树脂A的结晶性的观点,可以使用具有6-18个碳原子的脂肪族二羧酸化合物。特别地,从调色剂的定影性和耐热稳定性的观点,可以使用具有6-12个碳原子的脂肪族二羧酸化合物。脂肪族二羧酸化合物的例子包括1,8-辛二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,11-十一烷二酸和1,12-十二烷二酸。羧酸化合物中具有6-18个碳原子的脂肪族二羧酸化合物的含量可以为80-100mol%。

[0057] 用于获得聚酯树脂A的羧酸组分可以含有除了脂肪族二羧酸组分以外的羧酸组分。例子包括但不限于芳香族二羧酸化合物和具有3价以上的芳香族多羧酸化合物。芳香族二羧酸化合物包括芳香族二羧酸衍生物。芳香族二羧酸化合物的具体的例子包括如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸等芳香族二羧酸,这些酸的酸酐及其烷基(具有1-3个碳原子)酯。烷基酯中含有的烷基的例子包括甲基、乙基、丙基和异丙基。具有3价以上的多羧酸化合物的例子包括如1,2,4-苯三羧酸(偏苯三酸)、2,5,7-萘三羧酸和苯均四酸等芳香族羧酸,以及这些酸的酸酐及其衍生物如烷基(具有1-3个碳原子)酯。

[0058] 用作聚酯树脂A的原料单体的醇组分和羧酸组分之间的摩尔比(羧酸组分/醇组分)可以为0.80以上且1.20以下。

[0059] 从定影性和耐热贮存性的观点,聚酯树脂A的重均分子量 M_{wa} 为8000以上且100,

000以下,并且优选为12,000以上且45,000以下。此外,重均分子量 M_{wa} 和聚酯树脂B的重均分子量 M_{wb} 能够满足 $M_{wb} < M_{wa}$ 的关系。因此,可以容易地获得可逆的相转移结构,并且可以进一步改进调色剂的低温定影性和定影图像的长期贮存稳定性。

[0060] 本发明中使用的聚酯树脂A可以具有100J/g以上且140J/g以下的熔解热量(ΔH),其基于用差示扫描量热仪(DSC)测量时、温度升高时观察到的吸热峰的面积而获得。此外,从调色剂的低温定影性的观点,聚酯树脂A的熔点优选为60℃以上且120℃以下,并且更优选为70℃以上且90℃以下。

[0061] 从得到调色剂的良好带电特性的观点,聚酯树脂A的酸值可以为2mgKOH/g以上且40mgKOH/g以下。从定影性和贮存稳定性的观点,聚酯树脂A的羟基值可以为2mgKOH/g以上且40mgKOH/g以下。

[0062] 用于获得聚酯树脂B的醇组分的例子包括以下:二元醇组分的例子包括由上式(I)表示的双酚A的烯化氧加成产物、乙二醇、1,3-丙二醇和新戊二醇,由上式(I)表示的双酚A的烯化氧加成产物包括2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷的聚氧丙烯加成产物和2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷的聚氧乙烯加成产物。三元以上的醇组分的例子包括山梨糖醇、季戊四醇和二季戊四醇。可以单独使用这些二元醇组分和三元以上的多元醇组分之一或者可以组合使用这些化合物的多种。

[0063] 用于获得聚酯树脂B的羧酸组分的例子包括以下:二元羧酸组分的例子包括马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、正十二烯基琥珀酸和这些酸的酸酐或低级烷基酯,以及具有三价以上的多元羧酸组分的例子包括1,2,4-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、苯均四酸、EMPOL三聚酸和这些酸的酸酐或低级烷基酯。

[0064] 聚酯树脂可以使用醇组分和羧酸组分通过酯化反应或酯交换反应来生产。对于缩聚反应,可以适当使用已知的酯化催化剂等如氧化二丁基锡用于促进反应。

[0065] 从定影性和贮存性的观点,聚酯树脂B的玻璃化转变温度(T_g)可以为45℃以上且70℃以下。从调色剂的低温定影性的观点,聚酯树脂B的软化点优选为80℃以上且130℃以下,并且更优选为90℃以上且120℃以下。

[0066] 从得到调色剂的良好带电特性的观点,聚酯树脂B的酸值可以为2mgKOH/g以上且40mgKOH/g以下。从定影性和贮存稳定性的观点,聚酯树脂B的羟基值可以为2mgKOH/g以上且40mgKOH/g以下。

[0067] 调色剂颗粒中,从低温定影性和图像的长期贮存稳定性的观点,聚酯树脂A和聚酯树脂B之间的质量基准的含量比可以为5:95~40:60。

[0068] 含有聚酯树脂A和聚酯树脂B的本发明的调色剂在室温下具有相分离结构。因此,由调色剂显示的各种性质可以与具有相分离结构的调色剂的那些调色剂性质具有明显相似的值。

[0069] 从调色剂的低温定影性的观点,调色剂的软化点可以为80℃以上且120℃以下。从定影性和防止高温污损的观点,调色剂的重均分子量可以为3000以上且100,000以下。

[0070] 本发明中,聚酯树脂A和聚酯树脂B起到粘结树脂的作用,但是可以添加任意已知的树脂作为另一调色剂粘结树脂,只要不损害本发明的效果即可。

[0071] 为了改进调色剂的脱模性,必要时可以将蜡用于调色剂中。作为蜡,从在调色剂中良好的分散性和高的脱模性的观点,可以使用烃蜡如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、微

晶蜡或石蜡。根据需要,可以一起使用两种以上的蜡。

[0072] 蜡的具体的例子包括以下:Biscol(注册商标)330-P、550-P、660-P和TS-200(由Sanyo Chemical Industries,Ltd.制造),Hi-wax 400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P和110P(由Mitsui Chemicals,Inc.制造),Sasol H1、H2、C80、C105和C77(由Schumann Sasol Ltd.制造),HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11和HNP-12(由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造),Unilin(注册商标)350、425、550和700,Unicid(注册商标)350、425、550和700(由Toyo Petrolite Co.,Ltd.制造),浊蜡(haze wax),蜂蜡、米蜡、小烛树蜡和巴西棕榈蜡(购自Cerarica Noda Co.,Ltd.)。

[0073] 如果通过粉碎法生产调色剂,则可以在熔融/捏合时添加蜡。可选择地,可以在生产聚酯树脂B时添加蜡。

[0074] 调色剂可以以基于100质量份聚酯树脂A和B为1质量份以上且20质量份以下的含量含有蜡。

[0075] 本发明的调色剂可以为磁性调色剂或非磁性调色剂。当用作磁性调色剂时,可以使用磁性铁氧化物作为磁性物质。作为磁性铁氧化物,使用如磁铁矿、磁赤铁矿或铁素体等铁氧化物。基于100质量份聚酯树脂A和B,调色剂中含有的磁性铁氧化物的含量优选为25质量份以上且45质量份以下,并且更优选为30质量份以上且45质量份以下。

[0076] 当本发明的调色剂用作非磁性调色剂时,可以使用任意已知的颜料和染料,如炭黑,作为着色剂。可以单独使用颜料和染料的一种或一起使用它们的两种以上。基于100.0质量份树脂A和B,调色剂中含有的着色剂的含量优选为0.1质量份以上且60.0质量份以下,并且更优选为0.5质量份以上且50.0质量份以下。

[0077] 调色剂可以含有流动性改进剂,如无机细粉。流动性改进剂的例子包括以下:氟系树脂粉末如偏二氟乙烯细粉或聚四氟乙烯细粉;细粉二氧化硅如湿法二氧化硅或干法二氧化硅,和通过将此类二氧化硅用硅烷偶联剂、钛偶联剂、或硅油等进行表面处理而获得的处理二氧化硅。流动性改进剂的优选的例子包括通过硅卤化合物的气相氧化而生产的细粉、干法二氧化硅和气相二氧化硅。

[0078] 其中,适当地使用通过将经硅卤化合物的气相氧化而生产的二氧化硅细粉的疏水化处理而获得的处理二氧化硅细粉。处理二氧化硅细粉通过甲醇滴定试验而测量的疏水度可以为30以上且98以下。

[0079] 二氧化硅细粉的疏水化的方法的例子包括其中使用与二氧化硅细粉反应或物理吸附在二氧化硅细粉上的有机硅化合物进行化学处理的方法。例如,将通过硅卤化合物的气相氧化而生产的二氧化硅细粉可以用有机硅化合物处理。该有机硅化合物的例子包括以下:六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、1-六甲基二硅氧烷、1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷和每分子中具有2-12个硅氧烷单元并且在位于各末端的单元中具有一个与Si键合的羟基的二甲基聚硅氧烷。可以单独使用这些化合物的一种或者将它们的两种以上作为混合物使用。

[0080] 二氧化硅细粉可以用硅油处理或者用硅油和前述有机硅化合物处理。作为硅油,使用25℃下的粘度为30mm²/s以上且1000mm²/s以下的硅油。例子包括二甲基硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性的硅油。

[0081] 用硅油进行二氧化硅细粉的疏水化处理的方法的例子包括以下:其中将已经用硅烷偶联剂处理的二氧化硅细粉和硅油通过使用混合机如亨舍尔混合机彼此直接混合的方法;和其中将硅油喷雾至用作基材的二氧化硅细粉上的方法。另一例子包括其中将硅油溶解或分散于合适的溶剂中,将二氧化硅细粉添加至其中并且混合,以及除去溶剂的方法。更优选,用硅油处理之后,将硅油处理的二氧化硅在200℃以上(更优选250℃以上)的温度下在惰性气体中加热以使其表面形成的涂层稳定的方法。

[0082] 基于100质量份调色剂颗粒,无机细粉的含量优选为0.01质量份以上且8.0质量份以下并且更优选为0.10质量份以上且4.0质量份以下。

[0083] 根据需要,调色剂可以进一步含有另外的外部添加剂。该添加剂的例子包括带电助剂、导电性赋予剂、结块防止剂、用于热辊定影的脱模剂、润滑剂和起研磨剂作用的树脂细颗粒或无机细颗粒。

[0084] 润滑剂的例子包括聚氟乙烯粉末、硬脂酸锌粉末和聚偏二氟乙烯粉末。特别地,适当地使用聚偏二氟乙烯粉末。研磨剂的例子包括氧化铈粉末、碳化硅粉末和钛酸锶粉末。

[0085] 本发明的调色剂可以用作单组分显影剂,但是可以与磁性载体混合以用作双组分显影剂。作为磁性载体,可以使用任意已知的载体,如铁素体和其中将磁性物质分散在粘结树脂如聚酯树脂中的磁性物质分散树脂载体(所谓的树脂载体)。如果调色剂与磁性载体混合以用作双组分显影剂,则显影剂中的调色剂浓度可以为2质量%以上且15质量%以下。

[0086] 对生产本发明的调色剂的方法没有特别的限制,但是从获得具有更好的低温定影性的调色剂的观点而言,可以使用粉碎法。在使用粉碎法时,由于当将材料在熔融/捏合过程中使用剪切混合时,聚酯树脂A的分子链能够容易地进入聚酯树脂B,定影操作时可以使聚酯树脂A和聚酯树脂B很好地彼此相容。因此,可以改进调色剂的低温定影性。

[0087] 传统技术中,如果通过粉碎法生产调色剂,则难以保持聚酯树脂的结晶性,因此,当各树脂一旦在熔融/捏合过程中变得彼此相容时,调色剂中难以形成结晶部位。然而,由于聚酯树脂A的分子末端含有结晶成核剂且控制聚酯树脂A的聚酯部与聚酯树脂B之间的SP值的差以及聚酯树脂B的分子量,即使当将粉碎法用于生产时,也可以获得具有令人满意的结晶部位的调色剂。

[0088] 现在,将描述通过粉碎法获得本发明的调色剂的方法。

[0089] 材料混合过程中,作为调色剂颗粒用材料,将聚酯树脂A、聚酯树脂B、着色剂和其它添加剂等以前述量称量以共混和混合。混合机的例子包括双锥混合机、V型混合机、鼓型混合机、高速混合机、亨舍尔混合机、诺塔混合机和Mechano Hybrid(由Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.制造)。

[0090] 接着,将混合的材料熔融并捏合以将着色剂等分散在聚酯树脂中。熔融/捏合过程中,可以使用压力捏合机,间歇式捏合机如班伯里混合机,或连续式捏合机。由于可以进行连续生产的优势,主要使用单螺杆或双螺杆挤出机。例子包括KTK双螺杆挤出机(由Kobe Steel, Ltd.制造)、TEM双螺杆挤出机(由Toshiba Machine Co., Ltd.制造)、PCM捏合机(由Ikegai Ltd.制造)、双螺杆挤出机(由KCK Corporation制造)、Ko-捏合机(由Buss Co.,

Ltd.制造)和kneadex(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.制造)。此外,从熔融/捏合得到的树脂组合物可以用两个辊等压延并且在冷却过程中用水等冷却。

[0091] 随后,将冷却的树脂组合物在粉碎过程中粉碎成期望的粒径。在粉碎过程中,首先将组合物通过使用,例如,粉碎机如破碎机、锤磨机或削磨机粗粉碎,并且然后通过使用,例如,Criptron系统(由Kawasaki Heavy Industries,Ltd.制造)、Super Rotor(由Nisshin Engineering Inc.制造)涡轮研磨机(由Turbo Kogyo Co.,Ltd.制造)或空气喷射型磨碎机微细粉碎。随后,如必要,将由此获得的粉碎产物通过使用分级机或筛分级机,如采用惯性分极体系的Elbow-Jet(由Nittetsu Mining Co.,Ltd.制造)、采用离心分级体系的Turboplex(由Hosokawa Micron Corporation制造)、TSP分离器(由Hosokawa Micron Corporation制造)或Faculty(由Hosokawa Micron Corporation制造)而分极,由此,获得调色剂颗粒。

[0092] 粉碎之后,根据需要,可以通过使用混杂体系(由Nara Machinery Co.,Ltd.制造)、机械熔合体系(由Hosokawa Micron Corporation制造)、Faculty(由Hosokawa Micron Corporation制造)或Meteo Rainbow MR型(由Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.制造)进行调色剂颗粒的表面处理如球形化处理。

[0093] 此外,如必要,可以通过使用混合机如亨舍尔混合机充分地混合期望的添加剂。

[0094] 树脂和调色剂的物理性质如下测量。下述例子中,根据以下测量方法获得物理性质的值。

[0095] <通过GPC的重均分子量的测量>

[0096] 将柱在40℃下的热室中稳定,并且将用作溶剂的THF在此温度下以1ml/min的流速流至柱,并且然后,注射大约100 μ l THF样品溶液用于测量。在样品的分子量的测量中,样品的分子量分布基于计数值和通过使用几种单分散的聚苯乙烯标准样品制作的校准曲线的对数之间的关系而计算。作为用于制作校准曲线的标准聚苯乙烯样品,使用由Tosoh Corporation或Showa Denko K.K.制造的、具有大约 10^2 - 10^7 的分子量的那些,并且适当地使用至少10个标准聚苯乙烯样品。此外,将RI(折射率)检测器用作检测器。此外,可以将多种商购可得的聚苯乙烯凝胶柱的组合用作柱,并且组合的例子包括由Showa Denko K.K.制造的shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807和800P的组合,以及由Tosoh Corporation制造的TSKgel G1000H(H_{XL})、G2000H(H_{XL})、G3000H(H_{XL})、G4000H(H_{XL})、G5000H(H_{XL})、G6000H(H_{XL})、G7000H(H_{XL})和TSK保护柱(guard column)的组合。

[0097] 此外,如下制备样品。

[0098] 将样品放入THF中之后,将所得物在25℃下静置几个小时,并且然后充分地振荡使得样品与THF良好混合(直至样品的聚结产物消失),并且将所得物再静置12小时以上。此时,将其中样品在THF中放置的持续时间调整为总共24小时。此后,使得到的溶液通过样品处理过滤器(具有0.2 μ m以上且0.5 μ m以下的孔径,如Mishoridisk H-25-2(由Tosoh Corporation制造))以获得作为GPC用样品的滤液。此外,调节样品的浓度以具有0.5mg/ml以上且5.0mg/ml以下的树脂组分。

[0099] <聚酯树脂和蜡的熔点与熔解热量的测量>

[0100] 测量的DSC曲线中,对于各聚酯树脂和蜡,根据ASTM D3418-82通过使用差示扫描量热仪“Q2000”(由TA Instruments Inc.制造),将最大吸热峰的峰值温度定义为熔点,并

且将基于峰面积获得的热量定义为熔解热量。

[0101] 对于所用设备的检测单元的温度校正,使用铟和锌的熔点,并且对于热量的校正,使用铟的熔解热。具体地,准确称量大约2mg样品并且将称量的样品放入铝盘,并且将空的铝盘用作参比,在30-200℃的测量温度范围内以10℃/min的升温速率进行测量。此外,测量中,将温度一次升高至200℃,随后降低至30℃,并且此后,再次升高温度。在此第二次升温中,获得在30-200℃的温度范围内的DSC曲线的最大吸热峰温度作为熔点,并且将基于该峰面积获得的热量定义为熔解热量。

[0102] <聚酯树脂的Tg的测量>

[0103] 聚酯树脂和调色剂的Tg根据ASTM D3418-82通过使用差示扫描量热仪“Q2000”(由TA Instruments Inc.制造)来测量。对于所用设备的检测单元的温度校正,使用铟和锌的熔点,并且对于热量的校正,使用铟的熔解热。具体地,准确称量大约2mg样品并且将称量的样品放入铝盘,并且将空的铝盘用作参比,在30-200℃的测量范围内以10℃/min的升温速率进行测量。此外,在测量中,将温度一次升高至200℃,随后降低至30℃,并且此后,再次升高温度。在此第二次升温中,在40℃-100℃的温度范围内获得比热的变化。将差热曲线与通过比热变化出现之前和之后的基线的中点的线的交叉点定义为聚酯树脂的玻璃化转变温度Tg。

[0104] <聚酯树脂和调色剂的软化点的测量>

[0105] 聚酯树脂和调色剂的软化点通过使用恒定负荷挤出毛细管流变仪、“流动性评价设备、流动试验仪CFT-500D”(由Shimadzu Corporation制造)根据设备附带的手册来测量。此设备中,在通过活塞从测量样品的上部施加恒定负载的同时,将充填在筒体中的测量样品的温度升高以使测量样品熔融,并且将熔融的测量样品通过配置在筒体底部的模具挤出,以获得与温度和活塞下降水平之间的关系相对应的流动曲线。

[0106] 将“流动性评价设备,流动试验仪CFT-500D”附带的手册中提到的“1/2法中获得的熔融温度”设为软化点。此外,1/2法中的熔融温度为如下计算的值:首先,获得当样品已完全地流出的时间点活塞的下降水平Smax和当样品开始流出的时间点活塞的下降水平Smin之间的差的1/2的值(其值由X表示; $X = (S_{\max} - S_{\min}) / 2$)。然后,将当活塞的下降水平等于X和Smin的和时间点,流动曲线上的温度定义为1/2法中获得的熔融温度。

[0107] 测量样品为通过将大约1.0g样品通过使用压片机(如NT-100H,由NPa System Co.,Ltd.制造)在大约10MPa下在25℃的环境下压缩成型大约60秒而获得的、直径为大约8mm的圆柱状样品。

[0108] 用CFT-500D测量的条件如下:

[0109] 试验模式:升温法

[0110] 升温速率:4℃/min

[0111] 开始温度:50℃

[0112] 最终温度:200℃

[0113] <聚酯树脂的酸值的测量>

[0114] 酸值为用于中和1g样品中含有的酸所需要的氢氧化钾的mg值。聚酯树脂的酸值根据JIS K 0070-1992测量,并且具体地如下测量:

[0115] (1) 试剂的制备

[0116] 通过将1.0g酚酞溶解于90ml乙醇(95体积%)中并且将离子交换水添加至其中而得到100ml的总量而获得酚酞溶液。

[0117] 将7g特级氢氧化钾溶解于5ml水中,并且将乙醇(95体积%)添加至其中以得到总量为1升。将得到的溶液放入耐碱的容器中使得不与二氧化碳气体等接触,并且放置3天,并且将得到的溶液过滤以给出氢氧化钾溶液。将由此获得的氢氧化钾溶液贮存在耐碱的容器中。氢氧化钾溶液的因子如下获得:将25ml 0.1mol/l盐酸放入锥形瓶中,将几滴酚酞溶液添加至其中,将得到的溶液用氢氧化钾溶液滴定,并且基于用于中和所需要的氢氧化钾溶液的量而获得因子。根据JIS K 8001-1998制备0.1mol/l盐酸用于使用。

[0118] (2) 操作

[0119] (A) 本试验 (Run Proper)

[0120] 以2.0g的量准确称量粉碎的聚酯树脂的样品并且将称量的样品放入200ml锥形瓶中,将甲苯/乙醇(2:1)的100ml混合溶液添加至其中,并且经5小时将样品溶解至其中。随后,添加几滴酚酞溶液作为指示剂,并且将所得溶液用氢氧化钾溶液滴定。滴定的终点确定为指示剂的浅红色持续约30秒的时间点。

[0121] (B) 空白试验

[0122] 除了不使用样品以外(即,仅使用甲苯/乙醇(2:1)的混合溶液),用与上述相同的方式进行滴定。

[0123] (3) 酸值通过将获得的结果代入以下方程中来计算:

$$[0124] \quad A = [(C-B) \times f \times 5.61] / S$$

[0125] 其中A表示酸值(mgKOH/g),B表示空白试验中添加的氢氧化钾溶液的量(ml),C表示本试验中添加的氢氧化钾溶液的量(ml),f表示氢氧化钾溶液的因子,和S表示样品的重量(g)。

[0126] <聚酯树脂的羟基值的测量>

[0127] 羟基值指用于中和在乙酰化的1g样品中与羟基键合的乙酸所需要的氢氧化钾的mg值。聚酯树脂的羟基值根据JIS K 0070-1992测量,并且具体地如下测量:

[0128] (1) 试剂的制备

[0129] 通过将25g特级乙酸酐放入100ml容量瓶中,添加吡啶至其中以得到100ml总量,并且充分地振荡得到的溶液而获得乙酰化试剂。将由此获得的乙酰化试剂贮存在棕色瓶中以使得不与水分、二氧化碳气体等接触。

[0130] 通过将1.0g酚酞溶解于90ml乙醇(95体积%)中并且将离子交换水添加至其中以得到100ml的总量而获得酚酞溶液。

[0131] 将35g特级氢氧化钾溶解于20ml水中,并且将乙醇(95体积%)添加至其中以得到1升的总量。将得到的溶液放入耐碱的容器中使得不与二氧化碳气体等接触,并且放置3天,并且将得到的溶液过滤以给出氢氧化钾溶液。将由此获得的氢氧化钾溶液贮存在耐碱的容器中。氢氧化钾溶液的因子如下获得:将25ml 0.1mol/l盐酸放入锥形瓶中,将几滴酚酞溶液添加至其中,用氢氧化钾溶液滴定得到的溶液,并且基于用于中和所需要的氢氧化钾溶液的量而获得因子。根据JIS K 8001-1998制备0.5mol/l盐酸用于使用。

[0132] (2) 操作

[0133] (A) 本试验

[0134] 以1.0g的量准确称量粉碎的聚酯树脂的样品并且将称量的样品放入200ml圆底烧瓶中,并且将5.0ml乙酰化试剂用定量移液管准确地添加至其中。此时,如果样品难以溶解在乙酰化试剂中,则添加少量的特级甲苯用于溶解。

[0135] 在烧瓶口上放置小漏斗的情况下,随着在其大约1cm的底部浸入大约97℃的甘油浴中,加热烧瓶。此时,为了防止烧瓶颈由于浴的热量而导致的温度升高,可以将具有圆孔的厚纸放在烧瓶颈的基部。

[0136] 1小时后,将烧瓶从甘油浴中取出并且放置冷却。放置冷却之后,通过漏斗添加1ml水,并且振荡烧瓶以水解乙酸酐。为进一步完成水解,将烧瓶在甘油浴中再加热10分钟。放置冷却之后,用5ml乙醇洗涤漏斗和烧瓶的内壁。

[0137] 添加几滴酚酞溶液作为指示剂,并且用氢氧化钾溶液滴定所得溶液。此外,将滴定的终点确定为指示剂的浅红色持续约30秒的时间点。

[0138] (B) 空白试验

[0139] 除了不使用聚酯树脂的样品以外,用与上述相同的方式进行滴定。

[0140] (3) 羟基值通过将获得的结果代入以下方程中来计算:

$$[0141] \quad A = [\{(B-C) \times 28.05 \times f\} / S] + D$$

[0142] 其中

[0143] A表示羟基值 (mgKOH/g),

[0144] B表示空白试验中添加的氢氧化钾溶液的量 (ml),

[0145] C表示本试验中添加的氢氧化钾溶液的量 (ml),

[0146] f表示氢氧化钾溶液的因子,

[0147] S表示样品的重量 (g),和

[0148] D表示聚酯树脂的酸值 (mgKOH/g)。

[0149] <重均粒径 (D4) 的测量方法>

[0150] 调色剂的重均粒径 (D4) 通过使用装备有100μm口管的精密粒度分布测量设备和采用孔电阻法,“Coulter Counter Multisizer 3”(注册商标,由Beckman Coulter, Inc.制造)以及用于设定测量条件和分析测量数据的附带的专用软件,“Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51”(由Beckman Coulter, Inc.制造)通过经具有25000个有效测量通道的测量而获得的测量数据的分析而计算。

[0151] 作为测量中使用的电解质水溶液,可以使用通过将特级氯化钠溶解于离子交换水中至大约1质量%的浓度而获得电解质水溶液,如“ISOTON II”(由Beckman Coulter, Inc.制造)。

[0152] 此外,在测量和分析之前,专用软件设置如下。

[0153] 在专用软件的“改变标准操作方法 (SOM) 的界面”中,将控制模式中的总计数设为50000个颗粒,测量数设为1,和Kd值设为通过使用“10.0μm的标准颗粒”(Beckman Coulter, Inc.)而获得的值。阈值和噪声水平通过按压阈值/噪声水平测量按钮自动设定。此外,将电流设为1600μA,增益设为2,电解质水溶液设为ISOTON II,并且将检查放在测量之后进行口管冲洗的项目。

[0154] 在专用软件的“设定从脉冲到粒径的转换的界面”中,将元件间隔设为对数粒径,粒径元件数设为256,以及粒径范围设为2μm-60μm。

[0155] 测量方法具体如下进行。

[0156] 1.将大约200ml上述电解质水溶液放入专用于Multisizer 3的250ml圆底玻璃烧杯中,并且将烧杯放置在样品台中并以24转/秒进行用搅拌棒的逆时针搅拌。口管内的污物和气泡通过分析软件的“口冲洗”功能已经预先除去。

[0157] 2.将大约30ml上述电解质水溶液放入100ml平底玻璃烧杯中,并且向此烧杯中,添加大约0.3ml通过用3质量倍的离子交换水稀释“Contaminon N”(用于清洁精密测量仪器的,含有非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂的中性pH7洗涤剂的10质量%水溶液,由Wako Pure Chemistry Industries,Ltd.制造)而制备的稀释液作为分散剂。

[0158] 3.在“超声波分散体系Tetora 150”(Nikkaki Bios Co.,Ltd.),即,具有120W的电输出、装备有以它们的相位偏移180°配置的振荡频率为50kHz的两个振荡器的超声波分散机中,将上述量的离子交换水引入超声波分散机的水箱中并且将大约2ml Contaminon N添加至水箱。

[0159] 4.将第2项中描述的烧杯放入超声波分散机的烧杯固定孔中并且开启超声波分散机。将烧杯的高度以使得烧杯中电解质水溶液的表面的共振状态为最大水平的方式来调节。

[0160] 5.将如第4项中所述而设置的烧杯内的电解质水溶液用超声波照射的情况下,将大约10mg调色剂以小等分量添加至电解质水溶液以分散在其中。将超声波分散处理再持续60秒。此外,超声波分散期间将水箱中的水温适当控制在10℃以上且40℃以下。

[0161] 6.通过使用移液管将如第5项中描述的含有分散的调色剂的电解质水溶液滴加至设置在如第1项中描述的样品台中的圆底烧杯中,以进行调节得到大约5%的测量浓度。然后进行测量直至测量颗粒数达到50000个。

[0162] 7.通过设备附带的上述专用软件来分析测量数据,并且计算重均粒径(D4)。此外,在专用软件中设定图表/体积%下在分析/体积统计值(算数平均)界面中显示的“平均尺寸”对应于重均粒径(D4)。

[0163] 实施例

[0164] 下述实施例中,术语“份”以质量基准使用。

[0165] <聚酯树脂A1-1的生产>

[0166] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的反应容器以表1中示出的量装入用作醇单体的1,10-癸二醇和用作羧酸单体的1,10-癸二酸。然后,以基于100质量份单体的总量为1质量份的量添加作为催化剂的二辛酸锡(tin dioctylate),并且将得到的溶液在氮气气氛下加热至140℃以在常压下进行反应6小时同时蒸发除去水。随后,在以10℃/小时将温度升高至200℃的同时进行反应,并且达到200℃的温度之后进行反应2小时之后,将反应容器内的压力降至5kPa以下,并且将反应在200℃下进行3小时。

[0167] 此后,将反应容器内的压力逐渐释放以恢复至常压,将表1中示出的结晶成核剂(正十八烷酸)添加至其中,并且将反应在200℃在常压下进行2小时。然后,将反应容器内的压力再降至5kPa以下,并且将反应在200℃下进行3小时,因此,获得聚酯树脂A1-1。在由此获得的树脂A1-1通过使用MALDI-TOFMS测量的质谱中,发现源自含有与树脂A的分子末端结合的正十八烷酸的组成的峰,因此,确认结晶成核剂与树脂A的分子末端结合。聚酯树脂A1-1的物理性质示于表2中。

[0168] <聚酯树脂A1-2、A1-3和A2~A15的生产>

[0169] 除了将单体、结晶成核剂及其含量如表1中所示改变以外,聚酯树脂A1-2、A1-3、A2~A15用与聚酯树脂A1-1中相同的方式获得。由此获得的树脂A1-2、A1-3、A2~A11、A13和A15通过使用MALDI-TOFMS测量质谱,结果发现源自含有与聚酯部的末端结合的结晶成核剂的组成的峰,并且确认结晶成核剂与分子末端结合。

[0170] 聚酯树脂A1-2、A1-3和A2~A15的物理性质示于表2中。

[0171] 表1

[0172]

	单体组成							
	醇组分	SP 值	摩尔比	酸组分	SP 值	摩尔比	结晶成核剂	摩尔比
聚酯树脂 A1-1	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,10-癸二酸	9.97	100.0	正十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A1-2	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,10-癸二酸	9.97	100.0	正十八烷酸	0.4
聚酯树脂 A1-3	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,10-癸二酸	9.97	100.0	正十八烷酸	10.0
聚酯树脂 A2	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,8-辛二酸	10.41	100.0	1-十八烷醇	4.0
聚酯树脂 A3	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,12-十二烷二酸	9.66	100.0	正十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A4	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,8-辛二酸	10.41	100.0	正十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A5	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,6-己二酸	11.10	100.0	正十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A6	1,12-十二烷二醇	9.57	100.0	1,14-十四烷二酸	9.44	100.0	正十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A7	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,6-己二酸	11.10	100.0	正十二烷酸	4.0
聚酯树脂 A8	1,12-十二烷二醇	9.57	100.0	1,14-十四烷二酸	9.44	100.0	正二十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A9	1,18-十八烷二醇	9.08	100.0	1,18-十八烷二酸	9.14	100.0	正二十八烷酸	4.0
聚酯树脂 A10	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,6-己二酸	11.10	100.0	正辛酸	4.0
聚酯树脂 A11	1,18-十八烷二醇	9.08	100.0	1,18-十八烷二酸	9.14	100.0	正三十二烷酸	4.0
聚酯树脂 A12	1,10-癸二醇	9.84	100.0	1,6-己二酸	11.10	100.0	-	0.0
聚酯树脂 A13	1,8-辛二醇	10.23	100.0	1,4-丁二酸	12.35	100.0	正十二烷酸	4.0
聚酯树脂 A14	1,8-辛二醇	10.23	100.0	1,4-丁二酸	12.35	100.0	-	0.0
聚酯树脂 A15	1,6-己二醇	10.83	112.0	1,12-十二烷二酸	9.66	100.0	正十八烷酸	16.0

[0173] 表2

[0174]

	物理性质					
	SP 值	熔点	ΔH	重均分子量	酸值	羟基值
	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g	-	mgKOH/g	mgKOH/g
聚酯树脂 A1-1	9.91	76	125	19000	2	14
聚酯树脂 A1-2	9.91	76	125	19000	2	22
聚酯树脂 A1-3	9.91	76	125	19000	2	6
聚酯树脂 A2	10.13	71	115	17000	3	18
聚酯树脂 A3	9.75	81	130	45000	2	14
聚酯树脂 A4	10.13	71	115	12000	2	14
聚酯树脂 A5	10.47	67	108	16000	4	16
聚酯树脂 A6	9.51	91	130	20000	2	14
聚酯树脂 A7	10.47	67	110	16000	4	16
聚酯树脂 A8	9.51	91	130	20000	2	14
聚酯树脂 A9	9.11	95	135	25000	2	14
聚酯树脂 A10	10.47	67	105	16000	5	18
聚酯树脂 A11	9.11	95	136	25000	2	14
聚酯树脂 A12	10.47	67	95	16000	6	18
聚酯树脂 A13	11.29	60	88	16000	7	18
聚酯树脂 A14	11.29	60	78	16000	7	18
聚酯树脂 A15	10.25	70	108	11000	1	14

[0175] 表中示出的各SP值为相应聚酯树脂的聚酯部的SP值。

[0176] <聚酯树脂B1的生产>

[0177] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的反应容器装入以表3中示出的共混量的单体,并且将作为催化剂的二丁基锡以基于100质量份单体的总量为1.5质量份的量添加至其中。随后,在氮气气氛和常压下将温度快速升高至180℃,并且在以10℃/小时的速度从180℃加热至210℃的同时,在蒸馏出水的同时进行缩聚。当达到210℃的温度时,将反应容器内的压力降至5kPa以下,并且在210℃和5kPa以下的条件下进行缩聚,因此,获得聚酯树脂B1。此时,调整聚合时间使得得到的聚酯树脂B1能够达到具有表4中示出的值的软化点(100℃)。聚酯树脂B1的物理性质示于表4中。

[0178] <聚酯树脂B2~B13的生产>

[0179] 除了将单体及其含量如表3中所示改变以外,用与聚酯树脂B1相同的方式获得聚酯树脂B2~B13。聚酯树脂B2~B13的物理性质示于表4中。

[0180] 表3

[0181]

		酸(摩尔份)					醇(摩尔份)				
	单体种类	TPA	IPA	TMA	FA	DSA	EPA-PO	EPA-EO	EG	PG	NPG
	SP 值	10.28	10.28	11.37	11.10	9.33	9.51	9.74	14.11	12.70	8.37
聚酯树脂 B1		89	0	0	0	0	44	38	18	0	0
聚酯树脂 B2		100	0	4	2	0	44	36	20	0	0
聚酯树脂 B3		85	0	0	0	0	44	38	16	0	0
聚酯树脂 B4		100	0	0	0	0	0	0	42	0	63
聚酯树脂 B5		90	0	6	0	0	65	35	7	0	0
聚酯树脂 B6		90	0	0	2	0	46	38	14	0	0
聚酯树脂 B7		90	0	6	0	0	65	35	7	0	0
聚酯树脂 B8		74	0	0	0	0	65	35	0	0	0
聚酯树脂 B9		90	0	0	2	0	46	38	14	0	0
聚酯树脂 B10		64	0	0	0	0	100	0	0	0	0
聚酯树脂 B11		65	0	6	0	0	65	35	0	0	0
聚酯树脂 B12		66	30	0	0	18	105	75	0	0	0
聚酯树脂 B13		1	0	0.36	0	0	0	0	0	3	0

TPA: 对苯二甲酸

BPA-PO: 双酚 A 和 2mol 环氧丙烷的加成产物

[0182]

IPA: 间苯二甲酸

BPA-EO: 双酚 A 和 2mol 环氧乙烷的加成产物

TMA: 偏苯三酸

EG: 乙二醇

FA: 富马酸

PG: 丙二醇

[0183] 表4

[0184]

	SP 值	重均分子量	Tg	软化点	酸值	羟基值
	(cal/cm ³) ^{1/2}	Mwb	℃	℃	mgKOH/g	mgKOH/g
聚酯树脂 B1	10.36	6000	54	100	12	25
聚酯树脂 B2	10.44	9000	56	110	18	27
聚酯树脂 B3	10.32	6000	54	100	12	22
聚酯树脂 B4	10.48	9000	56	115	12	32
聚酯树脂 B5	10.10	4000	54	85	20	20
聚酯树脂 B6	10.29	45000	58	115	14	22
聚酯树脂 B7	10.10	3200	53	82	20	20
聚酯树脂 B8	9.88	92000	60	128	18	19
聚酯树脂 B9	10.29	120000	62	132	18	22
聚酯树脂 B10	9.81	3200	53	82	18	18
聚酯树脂 B11	9.92	92000	60	128	22	18
聚酯树脂 B12	9.81	2800	51	79	10	16
聚酯树脂 B13	12.04	4200	58	96	40	55

[0185] <实施例1>

聚酯树脂A1-1	20.0质量份
聚酯树脂B1	80.0质量份
[0186] 炭黑	5.0质量份
费托蜡(DSC峰值温度: 105℃)	5.0质量份
3,5-二-叔丁基水杨酸铝化合物	0.5质量份

[0187] 将上述材料通过使用亨舍尔混合机(FM-75,由Mitsui Miike Chemistry Engineering Machinery Co.,Ltd.制造)混合,并且将得到的混合物通过使用双螺杆捏合机(由Ikegai Ltd.制造,PCM-30)在 3.3s^{-1} 的旋转速度和 120°C 的捏合温度的条件下捏合。将由此捏合的产物冷却,并且通过使用锤磨机粗粉碎成 1mm 以下的尺寸以给出粗粉碎产物。将粗粉碎产物通过使用机械式粉碎机(由Turbo Kogyo Co.,Ltd.制造,T-250)微细粉碎。将由此获得的微细粉碎的粉末通过使用采用柯恩达效应(Coanda effect)的多级分级机而分级,由此获得重均粒径为 $7.0\mu\text{m}$ 的可带负电的调色剂颗粒。

[0188] 向100质量份获得的调色剂颗粒中,添加1.0质量份已用15质量%的异丁基三甲氧基硅烷表面处理并且具有 50nm 的一次颗粒的平均粒径的氧化钛细颗粒,和0.8质量份已用20质量%的六甲基二硅氮烷表面处理并且具有 16nm 的一次颗粒的平均粒径的疏水性二氧化硅细颗粒,并且将得到的混合物通过使用亨舍尔混合机(由Mitsui Miike Chemsitry Engineering Machinery Co.,Ltd.制造,FM-75)混合,由此获得调色剂1。

[0189] 调色剂1的各种物理性质示于表5中。

[0190] 对于实施例的评价,使用商购可得的彩色激光打印机,Color Laser Jet CP4525(由HP制造)。将本实施例中生产的调色剂用于作出如下评价。

[0191] (1) 高速定影性

[0192] 将定影器从前述评价设备中取出,并且代替使用其中定影设备的定影温度、定影辊隙压力和处理速度可以任意设定的外部定影器。作为记录介质,使用彩色激光复印机用纸(由Cannon Inc.制造, $80\text{g}/\text{m}^2$)。然后,将产品调色剂从商购可得的黑色盒中取出,将盒的内部通过空气刷清洁并且然后将处理盒用 150g 的调色剂1充填。此外,在品红色、黄色和青色各位置中,插入已经从中取出产品调色剂并且使调色剂残留量检测机构无效的品红色、黄色和青色盒。

[0193] 在 23°C 的温度和50%的相对湿度的环境下,输出具有 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的调色剂承载量的未定影黑色图像。

[0194] 在将定影器的定影温度设为 150°C 的情况下,处理速度以 $20\text{mm}/\text{sec}$ 从 $300\text{mm}/\text{sec}$ 增加至 $500\text{mm}/\text{sec}$,以在各处理速度下使未定影黑色图像定影。将由此获得的各黑色图像在施加大约 100g 载荷下通过使用镜头清洁纸5次往复摩擦,并且将由摩擦导致的图像浓度降低的比例为10%以下时的点设为最大可定影处理速度。随着最大可定影速度越高,调色剂的高速定影性越好。评价结果示于表6中。本发明中,将评价为C以上级别的调色剂认为是可允许的水平。

[0195] A:最大可定影处理速度为 $400\text{mm}/\text{sec}$ 以上。

[0196] B:最大可定影处理速度为350mm/sec以上且小于400mm/sec。

[0197] C:最大可定影处理速度为300mm/sec以上且小于350mm/sec。

[0198] D:最大可定影处理速度为小于300mm/sec。

[0199] (2) 低压定影性

[0200] 在前述定影试验中,在将定影器的定影温度设为150℃的情况下,将定影辊隙压力以0.02MPa从0.08MPa增加至0.24MPa,以在各定影压力下使未定影黑色图像定影。将由此获得的各黑色图像在施加大约100g载荷下通过使用镜头清洁纸5次往复摩擦,并且将由摩擦导致的图像浓度降低的比例为10%以下时的点设为最小可定影辊隙表面压力。随着最小可定影辊隙表面压力越低,调色剂的低压定影性越好。评价结果示于表6中。本发明中,将评价为C以上级别的调色剂认为是可允许的水平。

[0201] A:最小可定影辊隙表面压力为小于0.10MPa。

[0202] B:最小可定影辊隙表面压力为0.10MPa以上且小于0.14MPa。

[0203] C:最小可定影辊隙表面压力为0.14MPa以上且小于0.20MPa。

[0204] D:最小可定影辊隙表面压力为0.20MPa以上。

[0205] (3) 高温放置下的弯折试验

[0206] 在前述定影试验中,将未定影黑色图像在150℃的定影温度、0.25MPa的定影辊隙压力和200mm/sec的处理速度下定影。将由此获得的黑色图像在40℃的温度和50%的相对湿度的环境试验实验室中放置7天,并且之后,将承载定影图像的转印材料在图像承载部弯折。作为弯折条件,将平的重量用于将100g的载荷施加至弯折部并且将该重量5次往复移动。之后,将图像承载部的弯折部在施加大约100g载荷下通过使用镜头清洁纸5次往复摩擦,并且测量由摩擦导致的图像浓度降低的比例。评价结果示于表6中。本发明中,将评价为C以上级别的调色剂认为是可允许的水平。

[0207] A:浓度降低的比例为小于5%。

[0208] B:浓度降低的比例为5%以上且小于10%。

[0209] C:浓度降低的比例为10%以上且小于15%。

[0210] D:浓度降低的比例为15%以上且小于20%。

[0211] E:浓度降低的比例为20%以上。

[0212] (4) 长期贮存稳定性(卷曲性评价)

[0213] 在前述定影试验中,将未定影黑色图像在150℃的定影温度、0.25MPa的定影辊隙压力和200mm/sec的处理速度下定影。将由此获得的黑色图像在40℃的温度和50%的相对湿度的环境试验实验室中放置30天。之后,将图像放置在平台上将图像的长边侧用胶带固定至其上。此时,测量当另一边卷起时形成的角度以评价卷曲性。随着角度越小,可以说定影图像具有越好的长期贮存性。评价结果示于表6中。本发明中,将评价为C以上级别的调色剂认为是可允许的水平。

[0214] A:角度为小于10°。

[0215] B:角度为10°以上且小于20°。

[0216] C:角度为20°以上且小于30°。

[0217] D:角度为30°以上且小于40°。

[0218] E:角度为40°以上。

[0219] 在全部的上述评价中,实施例1的调色剂显示良好的结果。

[0220] <实施例2~19>

[0221] 除了将材料的组成如表5中所示改变以外,调色剂2~19用与实施例1中相同的方式来获得。调色剂2~19的物理性质示于表5中。此外,用与实施例1中相同的方式来评价各调色剂。所得结果示于表6中。

[0222] <比较例1~8>

[0223] 除了将材料的组成如表5中所示改变以外,调色剂20~27用与实施例1中相同的方式来获得。调色剂20~27的物理性质示于表5中。此外,用与实施例1中相同的方式来评价各调色剂,并且结果示于表6中。

[0224] 表5

[0225]

	调色剂 编号	聚酯树脂 A		聚酯树脂 B			Sb-Sa	A:B	Tm	Mw
		编号	SP 值 Sa	编号	Mwb	SP 值 Sb			℃	-
实施例 1	调色剂 1	A1-1	9.91	B1	6000	10.36	0.45	20:80	95	8600
实施例 2	调色剂 2	A1-2	9.91	B1	6000	10.36	0.45	20:80	95	8600
实施例 3	调色剂 3	A1-3	9.91	B1	6000	10.36	0.45	20:80	95	8600
实施例 4	调色剂 4	A2	10.13	B1	6000	10.36	0.23	20:80	94	8200
实施例 5	调色剂 5	A3	9.75	B2	9000	10.44	0.69	20:80	105	16500
实施例 6	调色剂 6	A4	10.13	B3	6000	10.32	0.19	20:80	94	8500
实施例 7	调色剂 7	A3	9.75	B4	9000	10.48	0.73	20:80	108	16000
实施例 8	调色剂 8	A5	10.47	B5	4000	10.10	-0.37	20:80	81	6400
实施例 9	调色剂 9	A6	9.51	B6	45000	10.29	0.78	20:80	110	40000
实施例 10	调色剂 10	A7	10.47	B5	4000	10.10	-0.37	20:80	81	6400
实施例 11	调色剂 11	A8	9.51	B6	45000	10.29	0.78	20:80	110	40000
实施例 12	调色剂 12	A7	10.47	B7	3200	10.10	-0.37	20:80	84	5800
实施例 13	调色剂 13	A9	9.11	B8	92000	9.88	0.77	20:80	121	79000
实施例 14	调色剂 14	A7	10.47	B7	3200	10.10	-0.37	8:92	81	5000
实施例 15	调色剂 15	A9	9.11	B8	92000	9.88	0.77	36:64	116	68000
实施例 16	调色剂 16	A7	10.47	B7	3200	10.10	-0.37	4:96	81	4500
实施例 17	调色剂 17	A9	9.11	B8	92000	9.88	0.77	42:58	114	64000
实施例 18	调色剂 18	A10	10.47	B7	3200	10.10	-0.37	20:80	80	5800
实施例 19	调色剂 19	A11	9.11	B8	92000	9.88	0.77	20:80	121	79000
比较例 1	调色剂 20	A12	10.47	B7	3200	10.10	-0.37	20:80	80	5800
比较例 2	调色剂 21	A8	9.51	B9	120000	10.29	0.78	20:80	124	102000
比较例 3	调色剂 22	A7	10.47	B10	3200	9.81	-0.66	20:80	80	6000
比较例 4	调色剂 23	A9	9.11	B11	92000	9.92	0.81	20:80	122	740000
比较例 5	调色剂 24	A13	11.29	B10	3200	9.81	-1.48	20:80	81	5800
比较例 6	调色剂 25	A13	11.29	B12	2800	9.81	-1.48	20:80	79	5500
比较例 7	调色剂 26	A14	11.29	B12	2800	9.81	-1.48	5:95	79	5500
比较例 8	调色剂 27	A15	10.25	B13	4200	12.04	1.79	50:50	96	7600

[0226] 表6

[0227]

	调色剂 编号	高速定影性 (处理速度)	低压定影性 (定影压力)	弯折试验 (浓度降低比例)	长期贮存稳定性 (卷曲角度)
实施例 1	调色剂 1	A(420)	A(0.08)	A(0)	A(2)
实施例 2	调色剂 2	A(420)	A(0.08)	A(0)	A(2)
实施例 3	调色剂 3	A(420)	A(0.08)	A(0)	A(2)
实施例 4	调色剂 4	A(420)	A(0.08)	A(2)	A(2)
实施例 5	调色剂 5	A(400)	A(0.08)	A(0)	A(2)
实施例 6	调色剂 6	A(420)	A(0.08)	A(2)	B(10)
实施例 7	调色剂 7	A(400)	B(0.10)	A(0)	A(0)
实施例 8	调色剂 8	A(420)	A(0.08)	B(5)	B(15)
实施例 9	调色剂 9	B(380)	B(0.12)	A(0)	A(2)
实施例 10	调色剂 10	A(420)	A(0.08)	B(5)	B(18)
实施例 11	调色剂 11	B(380)	B(0.12)	A(0)	A(2)
实施例 12	调色剂 12	A(420)	A(0.08)	B(7)	C(22)
实施例 13	调色剂 13	B(360)	C(0.14)	A(0)	A(2)
实施例 14	调色剂 14	A(420)	A(0.08)	B(8)	C(25)
实施例 15	调色剂 15	B(360)	C(0.16)	A(0)	A(2)
实施例 16	调色剂 16	A(420)	A(0.08)	C(10)	C(25)
实施例 17	调色剂 17	C(340)	C(0.18)	A(0)	A(2)
实施例 18	调色剂 18	A(420)	A(0.08)	C(12)	C(28)
实施例 19	调色剂 19	C(320)	C(0.14)	A(0)	A(5)
比较例 1	调色剂 20	B(380)	B(0.10)	E(20)	D(30)
比较例 2	调色剂 21	C(340)	D(0.20)	B(5)	B(10)
比较例 3	调色剂 22	B(380)	B(0.10)	D(15)	D(36)
比较例 4	调色剂 23	D(240)	D(0.22)	B(5)	B(10)
比较例 5	调色剂 24	B(380)	B(0.10)	D(18)	D(38)
比较例 6	调色剂 25	B(380)	B(0.10)	D(18)	D(38)
比较例 7	调色剂 26	B(360)	B(0.10)	E(24)	E(45)
比较例 8	调色剂 27	B(360)	D(0.32)	E(20)	B(10)

[0228] 本申请基于并要求2012年6月22日提交的在先的日本专利申请No.2012-141022的优先权的权益,通过参考将其全部内容并入本文。