



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965002 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

- (21) 申请号 200580015084.5 *C07C 303/26* (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
C07C 233/09 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
G03G 9/097 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
- (22) 申请日 2005.05.11
- (30) 优先权数据
 142882/2004 2004.05.12 JP
- (85) PCT申请进入国家阶段日
 2006.11.10
- (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2005/009015 2005.05.11
- (87) PCT申请的公布数据
 W02005/108441 EN 2005.11.17
- (73) 专利权人 佳能株式会社
 地址 日本东京都
- (72) 发明人 福井树 见目敬 草刈亚子
 三原知惠子 矢野哲哉 藤本则和
- (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所 11277
 代理人 刘新宇
- (51) Int. Cl.
C08F 20/58 (2006.01)
C07C 309/01 (2006.01)
C08F 246/00 (2006.01)

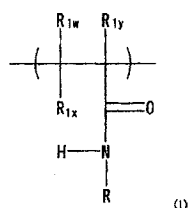
权利要求书 9 页 说明书 112 页 附图 9 页

(54) 发明名称

具有磺酸基或磺酸酯基和酰胺基的聚合物和
 生产它的方法

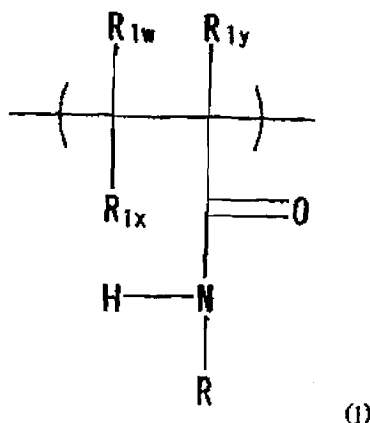
(57) 摘要

本发明提供了引入了磺酸基或其衍生基的聚合物。该聚合物包括以下化学式 (1) 表示的单元：其中 R 表示 $-A_1-SO_2R_1$ ； A_1 选自亚烷基，杂环，芳族环；和 $-SO_2R_1$ 是磺酸基或磺酸基的衍生基。



(1)

1. 含有各具有由化学式 (1) 表示的结构的一种或多种单元的聚合物：



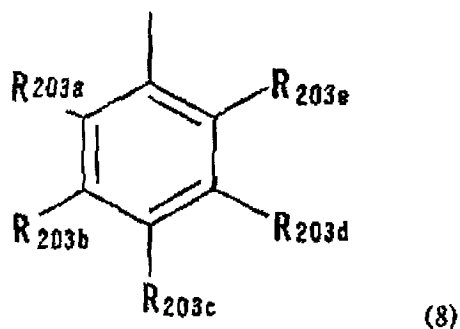
其中 R 表示 $-A_1-SO_2R_1$; R_{1w} , R_{1x} 和 R_{1y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合 ; 对于 (i) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (i-A) 到 (i-E-1) 项中描述的结合, 对于 (ii) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合 :

(i) R_{1w} 和 R_{1x} 各表示氢原子, 和 R_{1y} 表示 CH_3 基团或氢原子 ;

(i-A) A_1 表示由化学式 (104a) 或 (104b) 表示的未被取代的芳族环结构 ; 以及 R_1 表示 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构 ;

(i-B) A_1 表示由化学式 (105) 表示的未被取代的芳族环结构 ; 和 R_1 表示 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构 ;

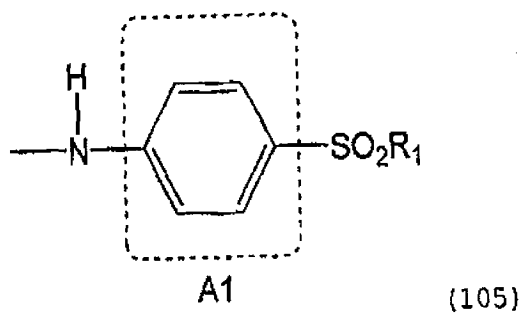
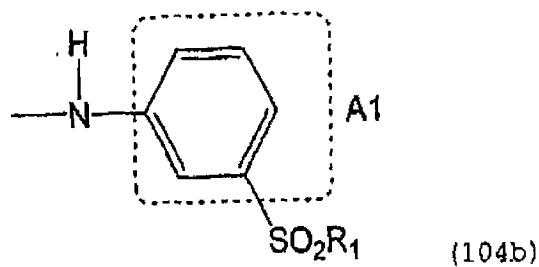
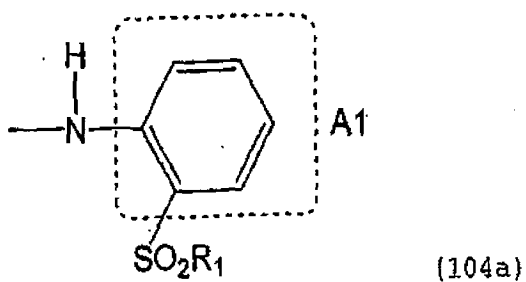
(i-E-1) $-A_1-SO_2R_1$ 表示通过化学式 (8) 表示的取代的芳族结构 :



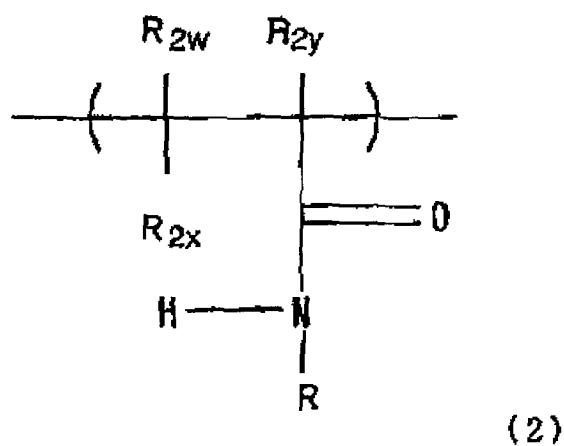
其中, R_{203a} 、 R_{203c} 和 R_{203e} 中的至少一个表示 SO_2R_{203f} , R_{203f} 表示 OH, ONa, OK, 或 OR_{203h} , 其中 R_{203h} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基 ; R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{203g}$, 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团, 其中 R_{203g} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子 ; R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的至多三个能够表示氢原子 ;

(ii) R_{1w} 和 R_{1x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子 ; R_{1y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子 ; R_{1w} 、 R_{1x} 和 R_{1y} 中的至少一个表示卤素原子 ;

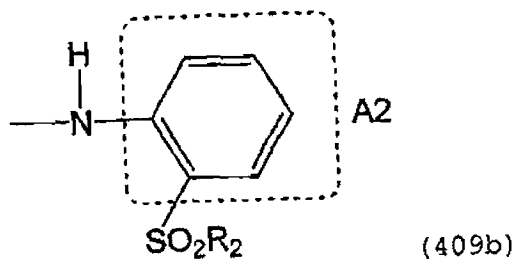
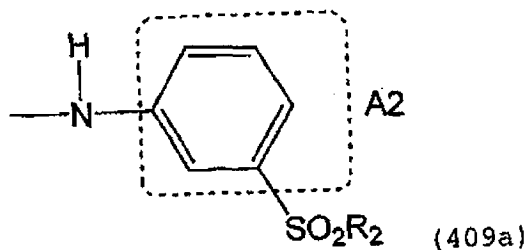
(ii-A) A_1 表示取代的或未被取代的芳族环结构 ; 和 R_1 表示表示 OH, ONa, OK, 或 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构 ;



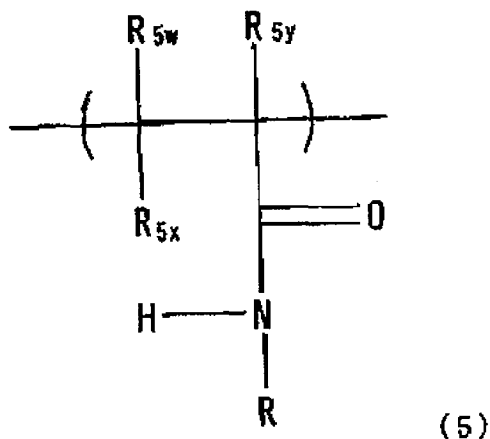
2. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (2):



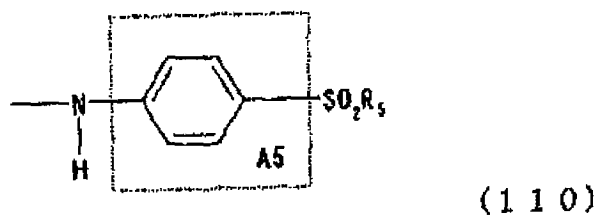
其中 R 表示 $-A_2-SO_2R_2$; R_{2w} 和 R_{2x} 各表示氢原子, 和 R_{2y} 表示 CH_3 基团或氢原子, A_2 表示由化学式 (409a) 或 (409b) 表示的未被取代的芳族环结构; R_2 表示 OR_{2a} ; R_{2a} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代或未被取代的苯基;



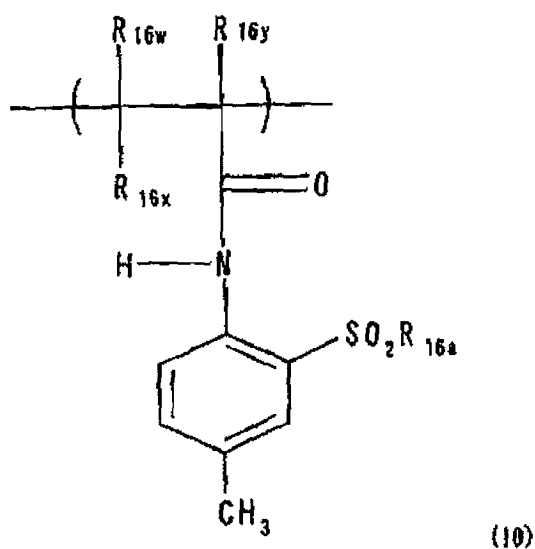
3. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (5):



其中 R 表示 $-A_5-SO_2R_5$; R_{5w} 和 R_{5x} 各表示氢原子, 和 R_{5y} 表示 CH_3 基团或氢原子; A_5 表示由化学式 (110) 表示的未被取代的芳族环结构; R_5 表示 OR_{5a} , 其中 R_{5a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代或未被取代的苯基;

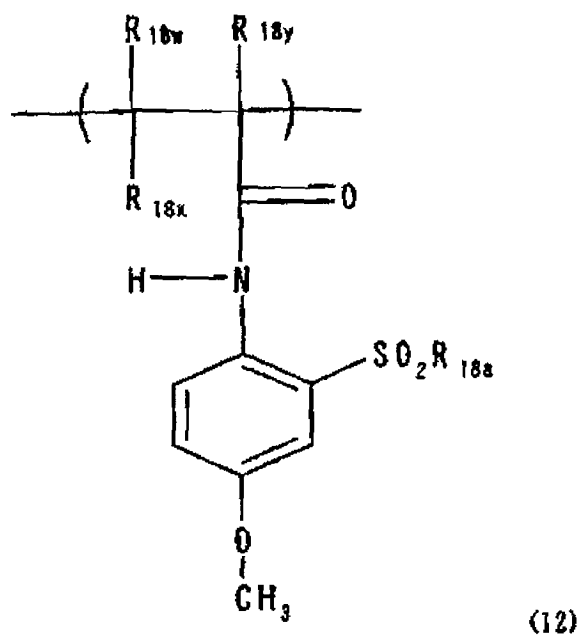


4. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (10):



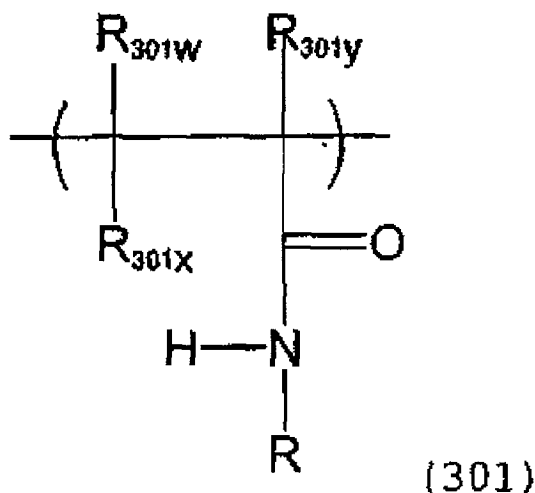
其中 R_{16w} 和 R_{16x} 各表示氢原子, 和 R_{16y} 表示 CH_3 基团或氢原子; A_{16a} 表示 OH , ONa , OK , 或 OR_{16b} , 其中 R_{16b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代或未被取代的苯基。

5. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (12) :



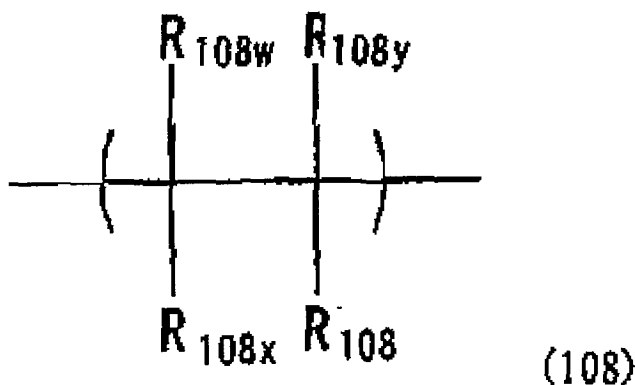
其中 R_{18w} 和 R_{18x} 各表示氢原子, 和 R_{18y} 表示 CH_3 基团或氢原子; R_{18a} 表示 OH , ONa , OK , 或 OR_{18b} , 其中 R_{18b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代或未被取代的苯基。

6. 根据权利要求 1 的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (301) :



其中 R 表示 $-A_{301}-SO_2R_{301}$; R_{301w} 和 R_{301x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子, 和 R_{301y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子; R_{301w} 、 R_{301x} 和 R_{301y} 中的至少一个表示卤素原子; A_{301} 表示取代的或未被取代的芳族环结构; R_{301} 表示 OH, ONa, OK, 或 OR_{301a} , 其中 R_{301a} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。

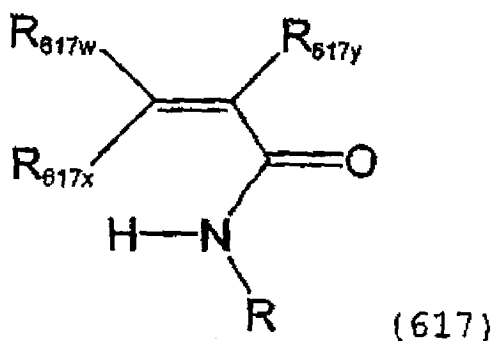
7. 根据权利要求1-6中任何一项的聚合物,除了由化学式(1)表示的单元之外,它进一步包括由化学式(108)表示的乙烯基型单体衍生的至少一种单元



其中 R_{108w} 和 R_{108x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子, 和 R_{108y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子; R_{108} 表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 取代的或未被取代的杂环结构, 卤素原子, $-CO-R_{108a}$, $-O-R_{108b}$, $-COO-R_{108c}$, $-OCO-R_{108d}$, $-CONR_{108e}$, R_{108f} , $-CN$, 或含有 N 原子的环结构; R_{108a} , R_{108b} , R_{108c} , R_{108d} , R_{108e} , 和 R_{108f} 各自独立地表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一项的聚合物,它具有 1,000 到 1,000,000 的数均分子量。

9. 生产具有由化学式 (1) 表示的单元的聚合物的方法, 它包括聚合由化学式 (617) 表示的化合物:



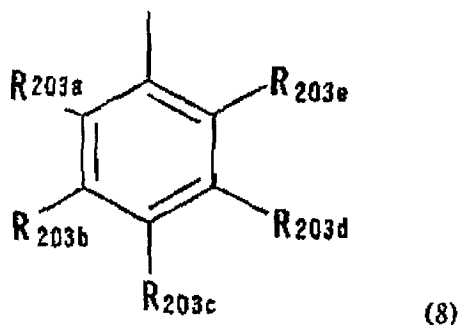
其中 R 表示 $-A_{617}-SO_2R_{617}$; R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合; 对于 (i) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (i-A) 到 (i-E-1) 项中描述的结合, 对于 (ii) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合:

(i) R_{617w} 和 R_{617x} 各表示氢原子, 和 R_{617y} 表示 CH_3 基团或氢原子;

(i-A) A_{617} 表示由化学式 (604a) 或 (604b) 表示的未被取代的芳族环结构; R_{617} 表示 OR_{617a} , 其中 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;

(i-B) A_{617} 表示由化学式 (605) 表示的未被取代的芳族环结构; R_{617} 表示 OR_{617a} , 其中 R_{617a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;

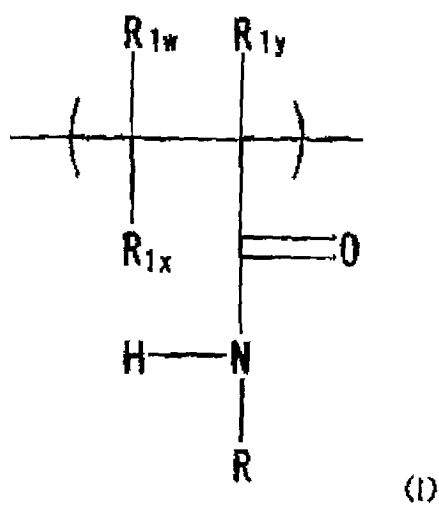
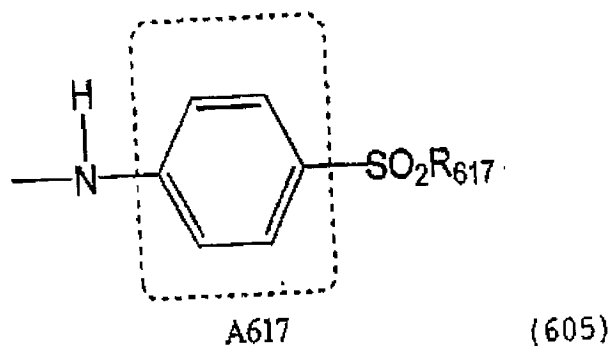
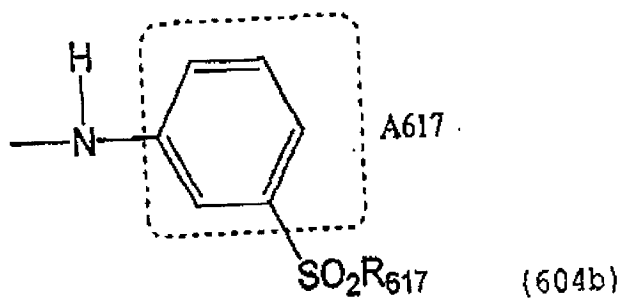
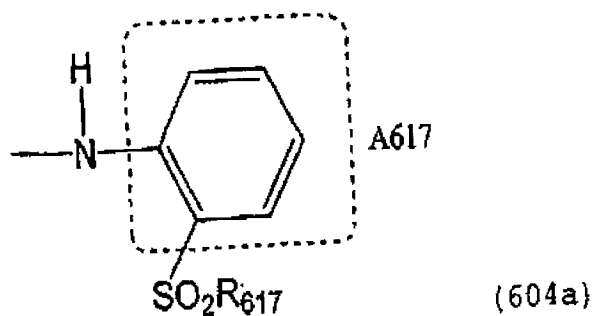
(i-E-1) $-A_{617}-SO_2R_{617}$ 表示通过化学式 (8) 表示的取代的芳族结构:



其中, R_{203a} , R_{203c} 和 R_{203e} 中的至少一个表示 SO_2R_{203f} , R_{203f} 表示 OH, ONa, OK, 或 OR_{203h} , 其中 R_{203h} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基; R_{203a} , R_{203b} , R_{203c} , R_{203d} 和 R_{203e} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{203g}$, 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团, 其中 R_{203g} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子; R_{203a} , R_{203b} , R_{203c} , R_{203d} 和 R_{203e} 中的至多三个能够表示氢原子;

(ii) R_{617w} 和 R_{617x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子; R_{617y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子; R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 中的至少一个表示卤素原子;

(ii-A) A_{617} 表示取代的或未被取代的芳族环结构; R_{617} 表示 OH, ONa, OK, 或 OR_{617a} , 其中 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;



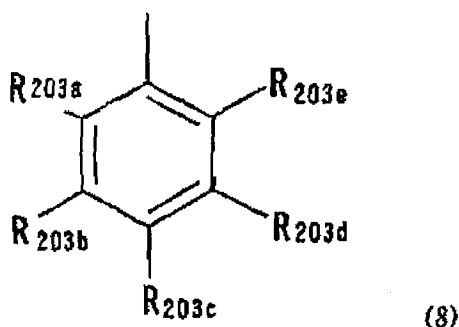
其中 R 表示 $-A_1-SO_2R_1$; R_{1w} , R_{1x} 和 R_{1y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合; 对于 (i) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (i-A) 到 (i-E-1) 项中描述的结合, 对于 (ii) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合:

(i) R_{1w} 和 R_{1x} 各表示氢原子, 和 R_{1y} 表示 CH_3 基团或氢原子;

(i-A) A_1 表示由化学式 (104a) 或 (104b) 表示的未被取代的芳族环结构; R_1 表示 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;

(i-B) A_1 表示由化学式 (105) 表示的未被取代的芳族环结构; R_1 表示 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;

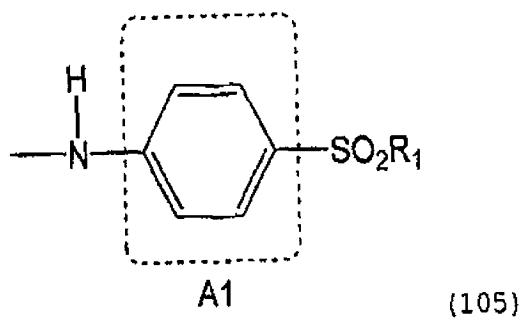
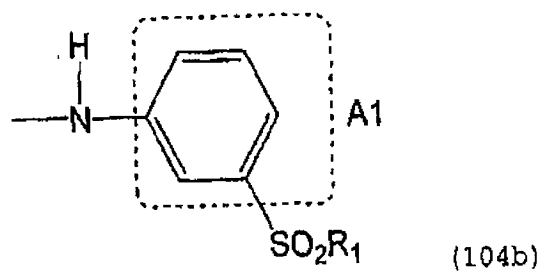
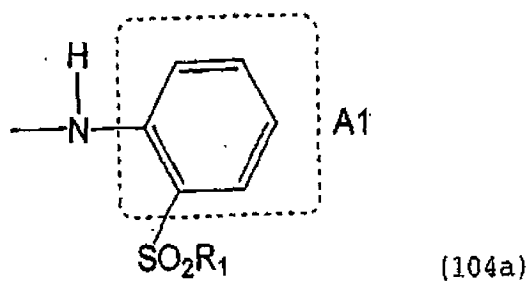
(i-E-1) $-A_1-\text{SO}_2R_1$ 表示通过化学式 (8) 表示的取代的芳族结构:



其中 R_{203a} , R_{203c} 和 R_{203e} 中的至少一个表示 SO_2R_{203f} , R_{203f} 表示 OH , ONa , OK , 或 OR_{203h} , 其中 R_{203h} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基; R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{203g} , 乙酰胺基团, OPh 基团, NHPH 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团, 其中 R_{203g} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子; R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的至多三个能够表示氢原子;

(ii) R_{1w} 和 R_{1x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子; R_{1y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子; R_{1w} , R_{1x} 和 R_{1y} 中的至少一个表示卤素原子;

(ii-A) A_1 表示取代的或未被取代的芳族环结构; R_1 表示 OH , ONa , OK , 或 OR_{1a} , 其中 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构;



具有磺酸基或磺酸酯基和酰胺基的聚合物和生产它的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及：具有磺酸基或磺酸基的衍生基的聚合物；生产该聚合物的方法；和用于生产该聚合物的新型化合物。

[0002] 本发明还涉及电荷控制剂，用于显影静电荷图像的调色剂，图像成型方法，和使用调色剂的图像成型装置，后者用于利用电子照相方法、静电记录方法、磁性记录方法等的记录方法。

背景技术

[0003] 具有亲水基团如磺酸基的聚合物预计可以在各种各样的应用中找到用途。

[0004] 另外，含有磺酸基的此类聚合物的合成一般限于牵涉到含有磺酸官能团的特定乙烯基单体的使用的合成。该单体的特定例子包括磺化苯乙烯和 AMPS (2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸) (例如参见 JP-A2002-351147)。

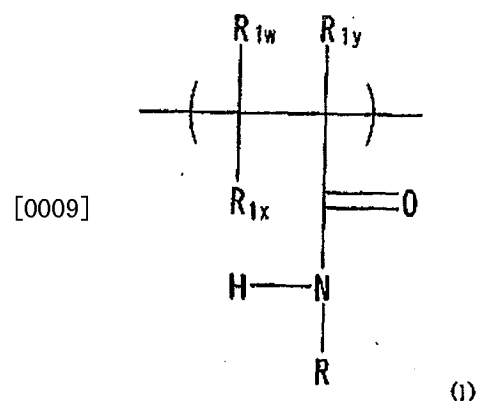
发明内容

[0005] 为了对以上期望作出响应，人们希望提供一种从除了如上所述的特定乙烯基单体之外的单体合成含有磺酸基的聚合物的方法以及得到含有磺酸基的新型聚合物。

[0006] 考虑到以上背景技术，本发明的目标是提供：引入了磺酸基或它的衍生基的聚合物；生产聚合物的方法；和用于生产聚合物的化合物。

[0007] 本发明的发明人进行了广泛研究，目标在于开发引入了亲水基团或极性基团的新型聚合物，它被认为可用于改进各种类型的官能团。结果，本发明人完成了以下所示的本发明。

[0008] 根据本发明的第一方面（对应于权利要求 1）的聚合物，其特征在于包括一种或多种单元，该单元各具有由下列化学式 (1) 表示的结构。



[0010] （在通式中，R 表示 $-A_1-SO_2R_1$ 。R_{1w}、R_{1x} 和 R_{1y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项，A₁ 和 R₁ 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项，A₁ 和 R₁ 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0011] (i) R_{1w} 和 R_{1x} 各表示氢原子，和 R_{1y} 表示 CH₃ 基团或氢原子。

[0012] (i-A) A₁ 表示亚甲基，亚乙基，具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基，选自化学式

(101) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基,选自化学式 (402) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基,具有 6 到 8 个碳原子的线性或支化亚烷基,由化学式 (104a) 或 (104b) 表示的未被取代的芳族环结构,或未被取代的杂环结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0013] (i-B) A_1 表示由化学式 (105) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示甲基,具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0014] (i-C) A_1 表示由化学式 (106) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基,具有 4 个碳原子的支链烷基,具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0015] (i-D) A_1 表示由化学式 (107) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0016] (i-E) A_1 表示取代的芳族环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

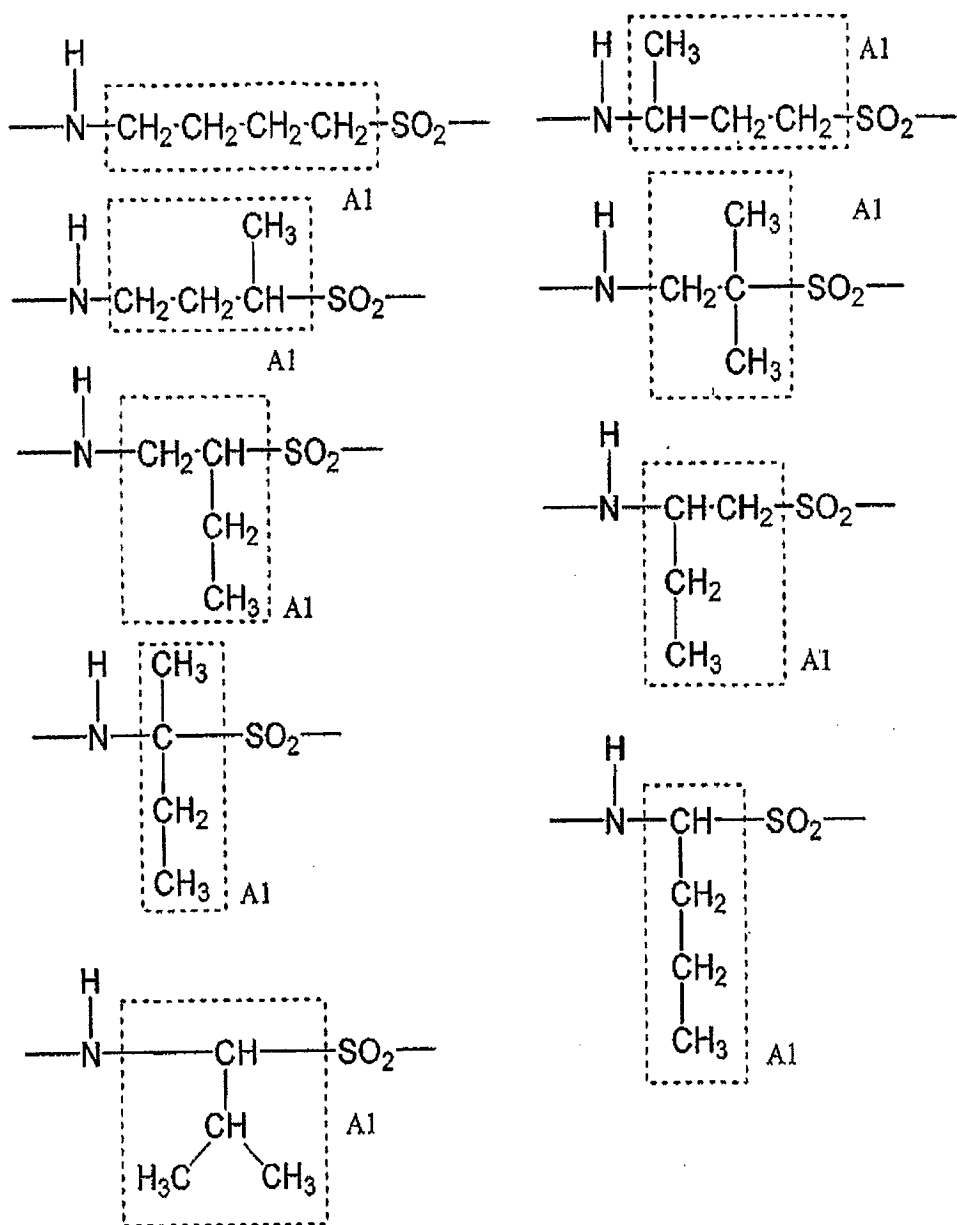
[0017] (i-F) A_1 表示取代的杂环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0018] (i-G) A_1 表示未被取代的萘结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0019] (ii) R_{1w} 和 R_{1x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{1y} 表示 CH_3 基团,卤素原子或氢原子。 R_{1w} , R_{1x} 和 R_{1y} 中的至少一个表示卤素原子。

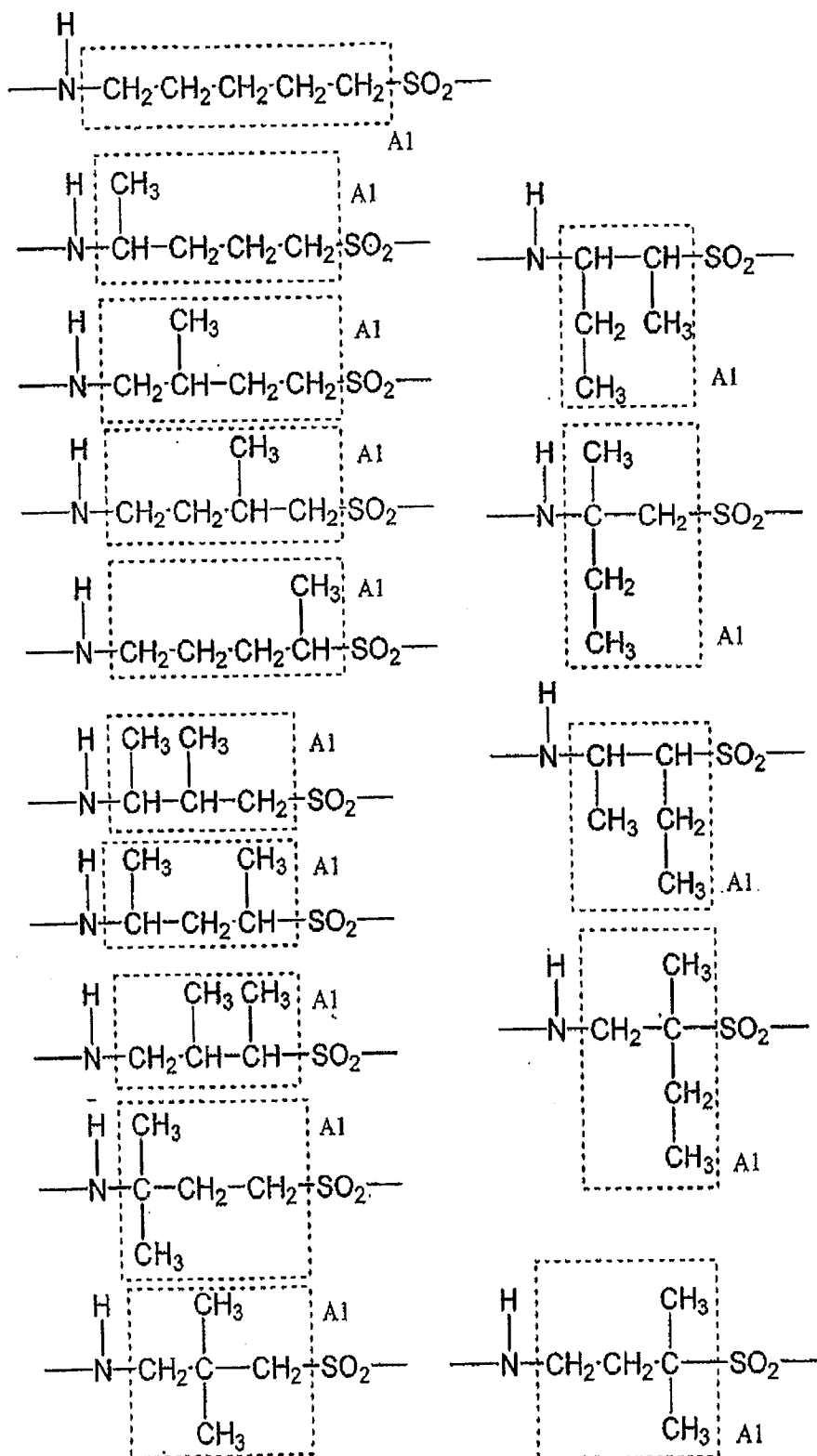
[0020] (ii-A) A_1 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0021]



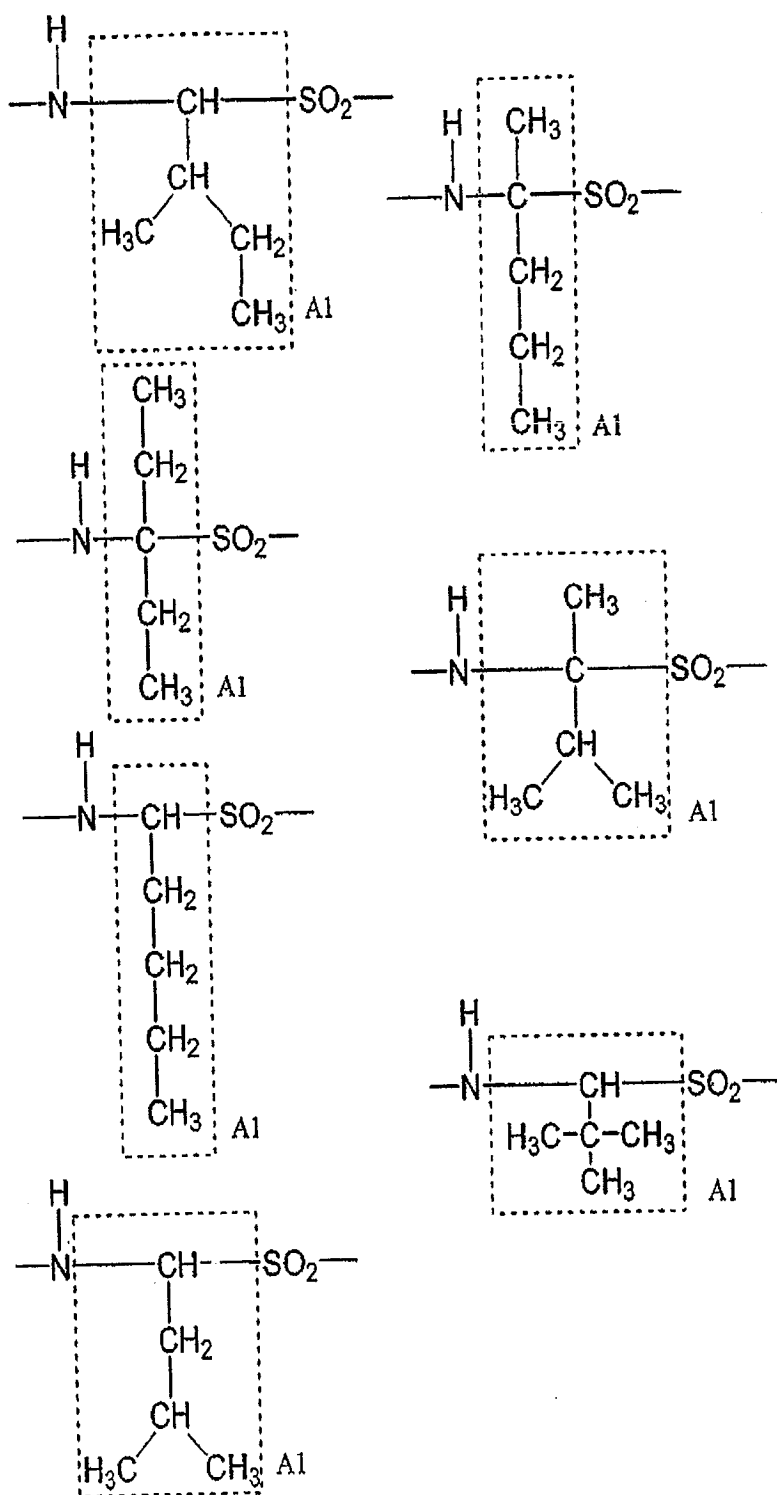
(101)

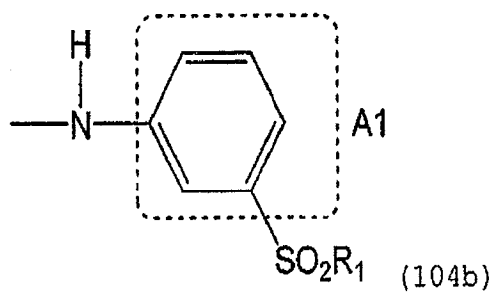
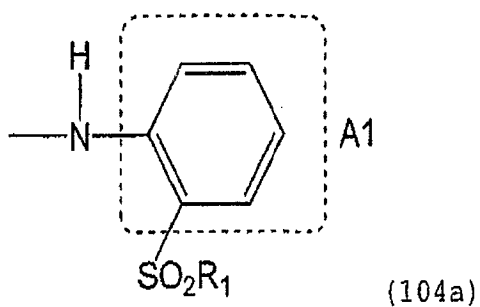
[0022]



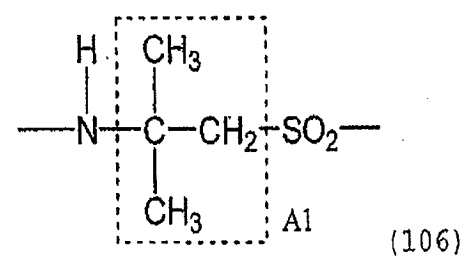
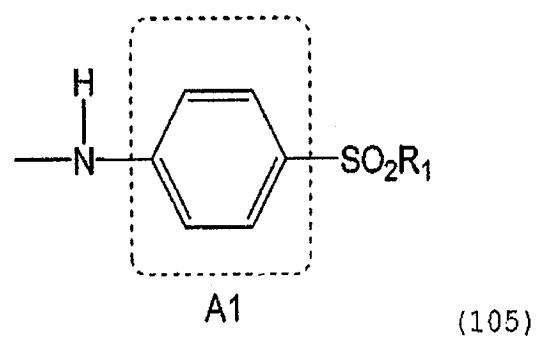
(402)

[0023]

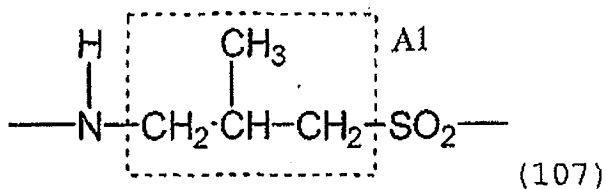




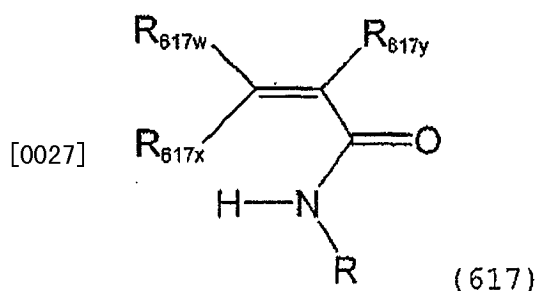
[0024]



[0025]



[0026] 根据本发明的第二方面的化合物（对应于权利要求 17）由化学式 (617) 表示。



[0028] (在通式中, R 表示 $-A_{617}-SO_2R_{617}$ 。 R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 选自下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0029] (i) R_{617w} 和 R_{617x} 各表示氢原子, 和 R_{617y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0030] (i-A) A_{617} 表示亚甲基, 亚乙基, 具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基, 选自化学式 (601) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基, 选自化学式 (602) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基, 具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 由化学式 (604a) 或 (604b) 表示的未被取代的芳族环结构, 或未被取代的杂环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0031] (i-B) A_{617} 表示由化学式 (605) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0032] (i-C) A_{617} 表示由化学式 (606) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基, 具有 4 个碳原子的支链烷基, 具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0033] (i-D) A_{617} 表示由化学式 (607) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0034] (i-E) A_{617} 表示取代的芳族环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0035] (i-F) A_{617} 表示取代的杂环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

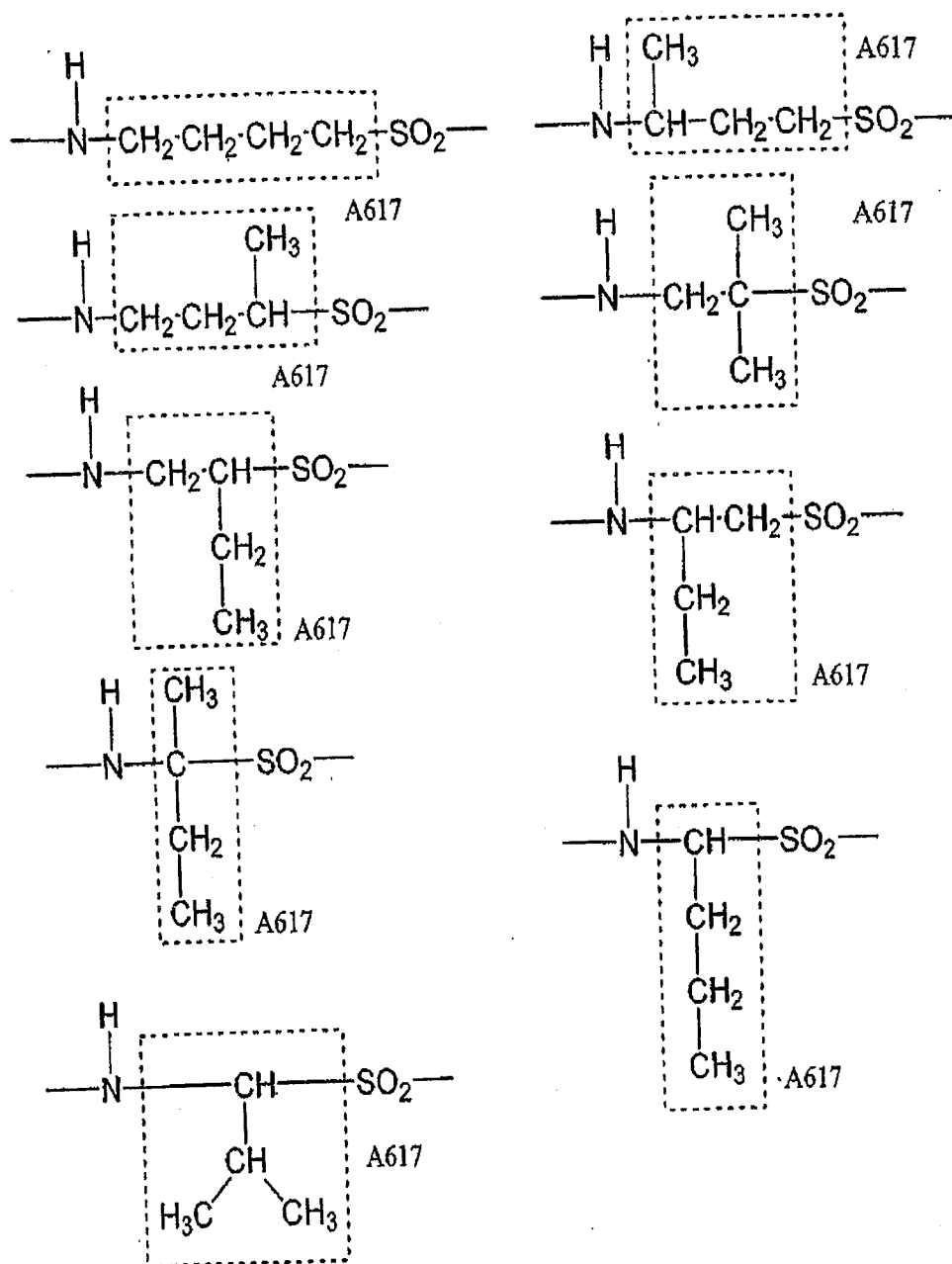
[0036] (i-G) A_{617} 表示未被取代的萘结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0037] (ii) R_{617w} 和 R_{617x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{617y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 中的至少一个表示卤素原子。

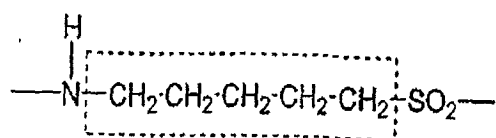
[0038] (ii-A) A_{617} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代

的杂环结构。)

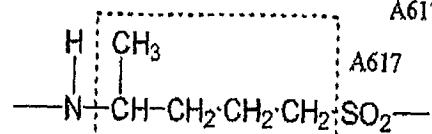
[0039]



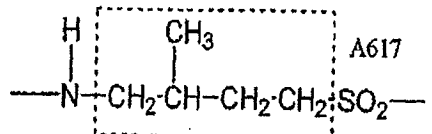
(601)



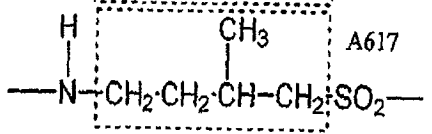
A617



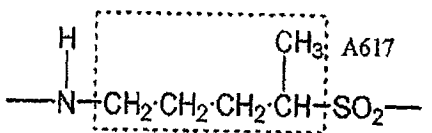
A617



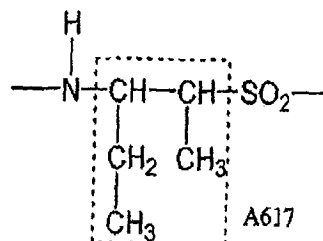
A617



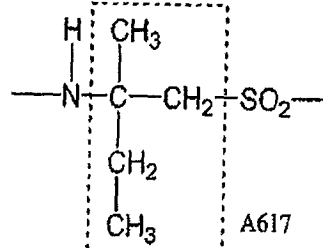
A617



A617

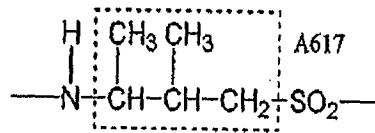


A617

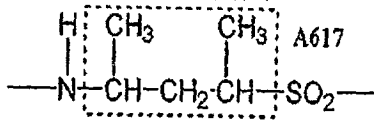


A617

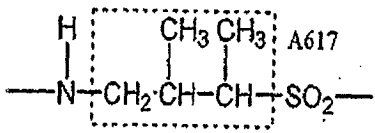
[0040]



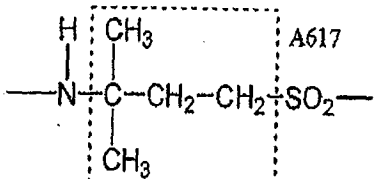
A617



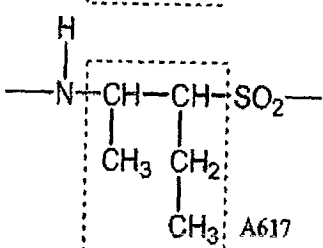
A617



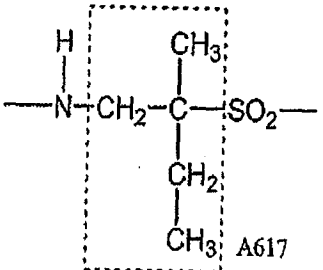
A617



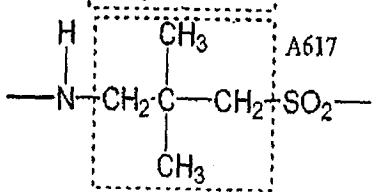
A617



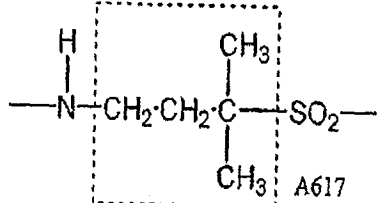
A617



A617



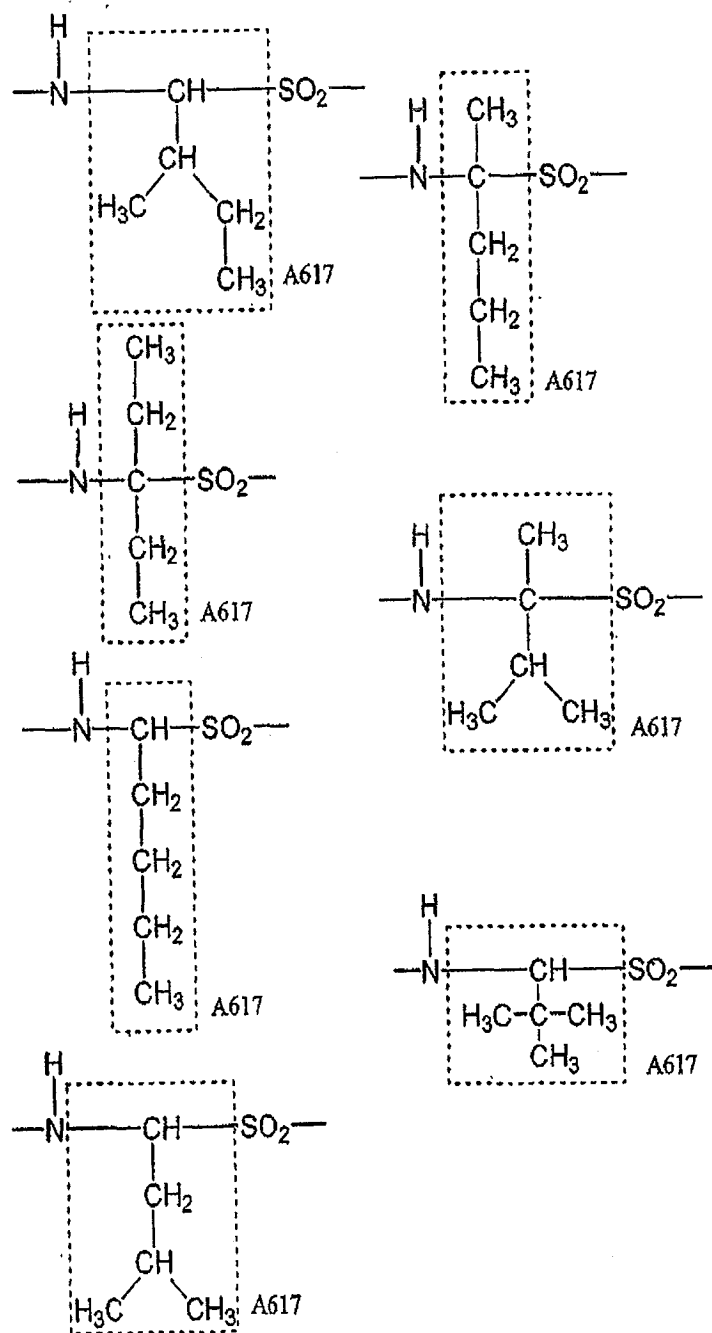
A617



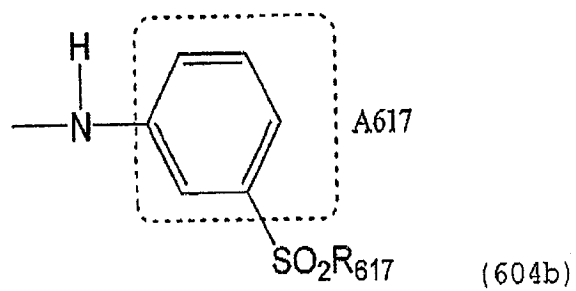
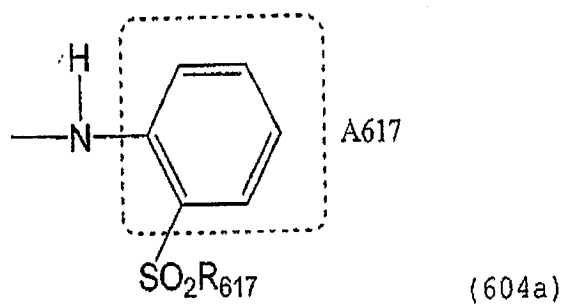
A617

(602)

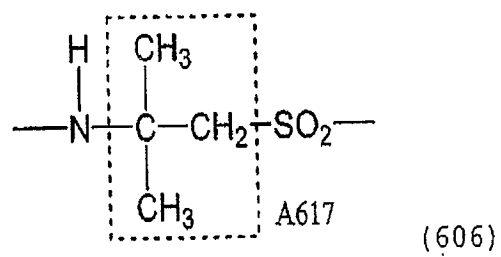
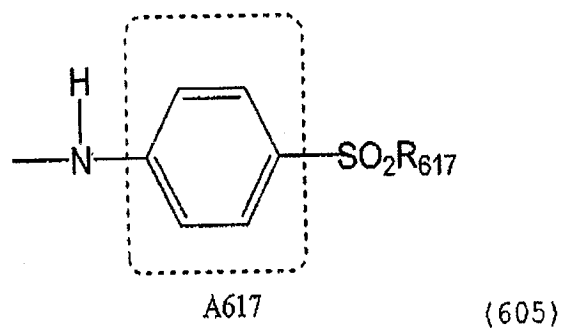
[0041]

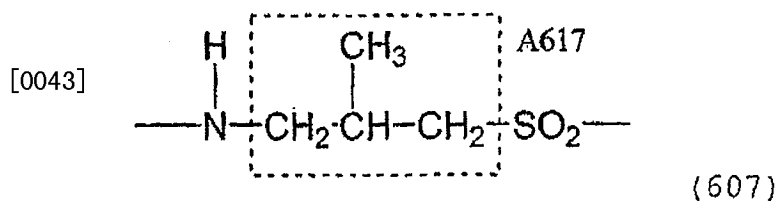


(602)

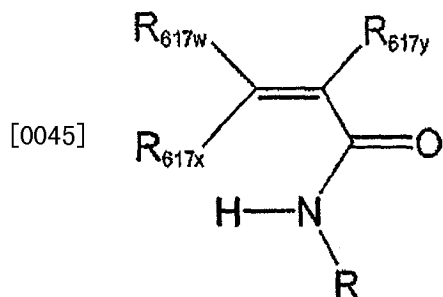


[0042]





[0044] 生产根据本发明的聚合物的方法（对应于权利要求 19）体现特征于它包括聚合由化学式 (617) 表示的化合物，得到具有由化学式 (1) 表示的单元的聚合物。



[0046] （在通式中，R 表示 $-\text{A}_{617}-\text{SO}_2\text{R}_{617}$ 。 R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 选自下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项， A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项， A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0047] (i) R_{617w} 和 R_{617x} 各表示氢原子，和 R_{617y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0048] (i-A) A_{617} 表示亚甲基，亚乙基，具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基，选自化学式 (601) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基，选自化学式 (602) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基，具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基，由化学式 (604a) 或 (604b) 表示的未被取代的芳族环结构，或未被取代的杂环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取代的杂环结构。

[0049] (i-B) A_{617} 表示由化学式 (605) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示甲基，具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取代的杂环结构。

[0050] (i-C) A_{617} 表示由化学式 (606) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基，具有 4 个碳原子的支链烷基，具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取代的杂环结构。

[0051] (i-D) A_{617} 表示由化学式 (607) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取代的杂环结构。

[0052] (i-E) A_{617} 表示取代的芳族环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取代的杂环结构。

[0053] (i-F) A_{617} 表示取代的杂环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构，取代的或未被取代的芳族环结构，或取代的或未被取

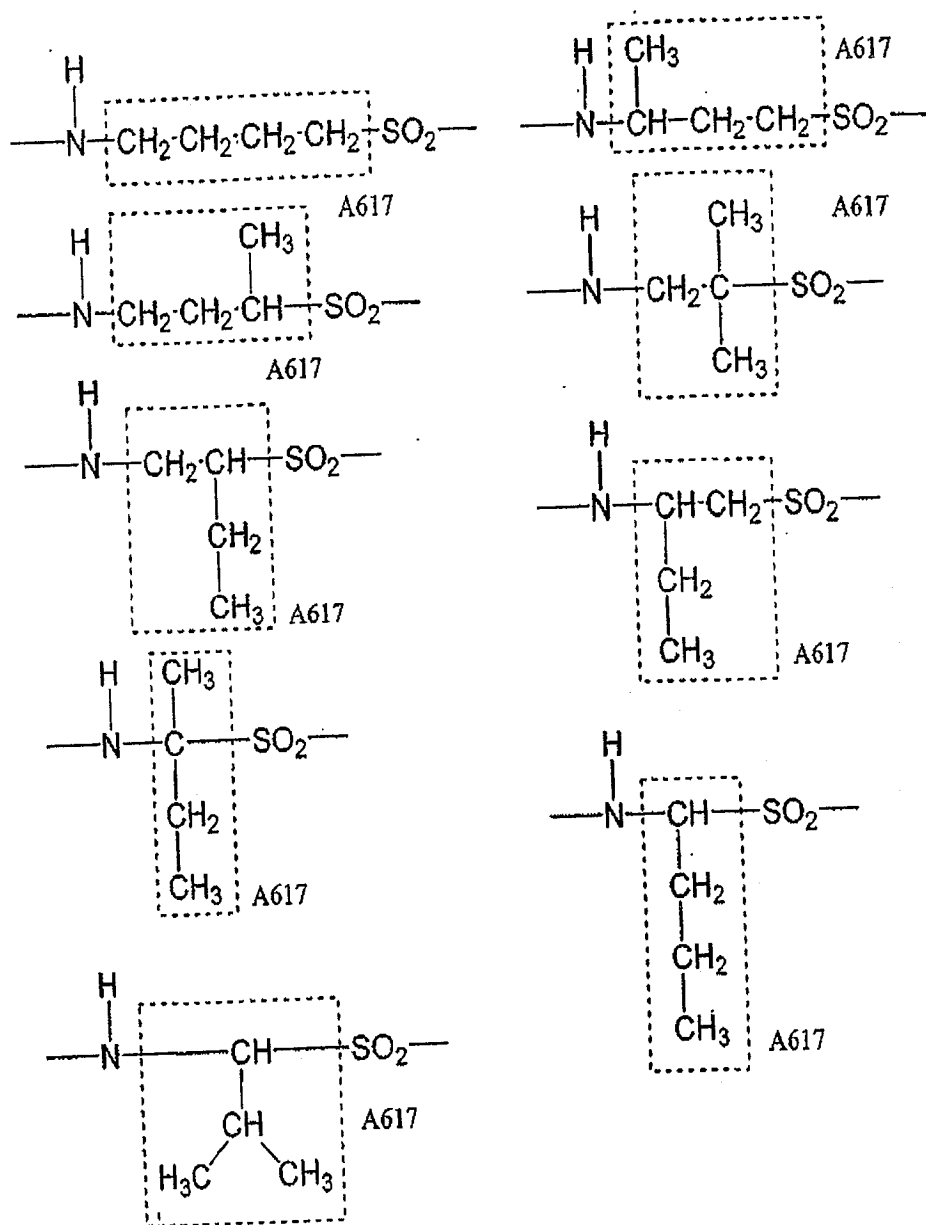
代的杂环结构。

[0054] (i-G)A₆₁₇ 表示未被取代的萘结构。R₆₁₇ 表示卤素原子或 OR_{617a}。R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0055] (ii)R_{617w} 和 R_{617x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。R_{617y} 表示 CH₃ 基团, 卤素原子或氢原子。R_{617w}, R_{617x} 和 R_{617y} 中的至少一个表示卤素原子。

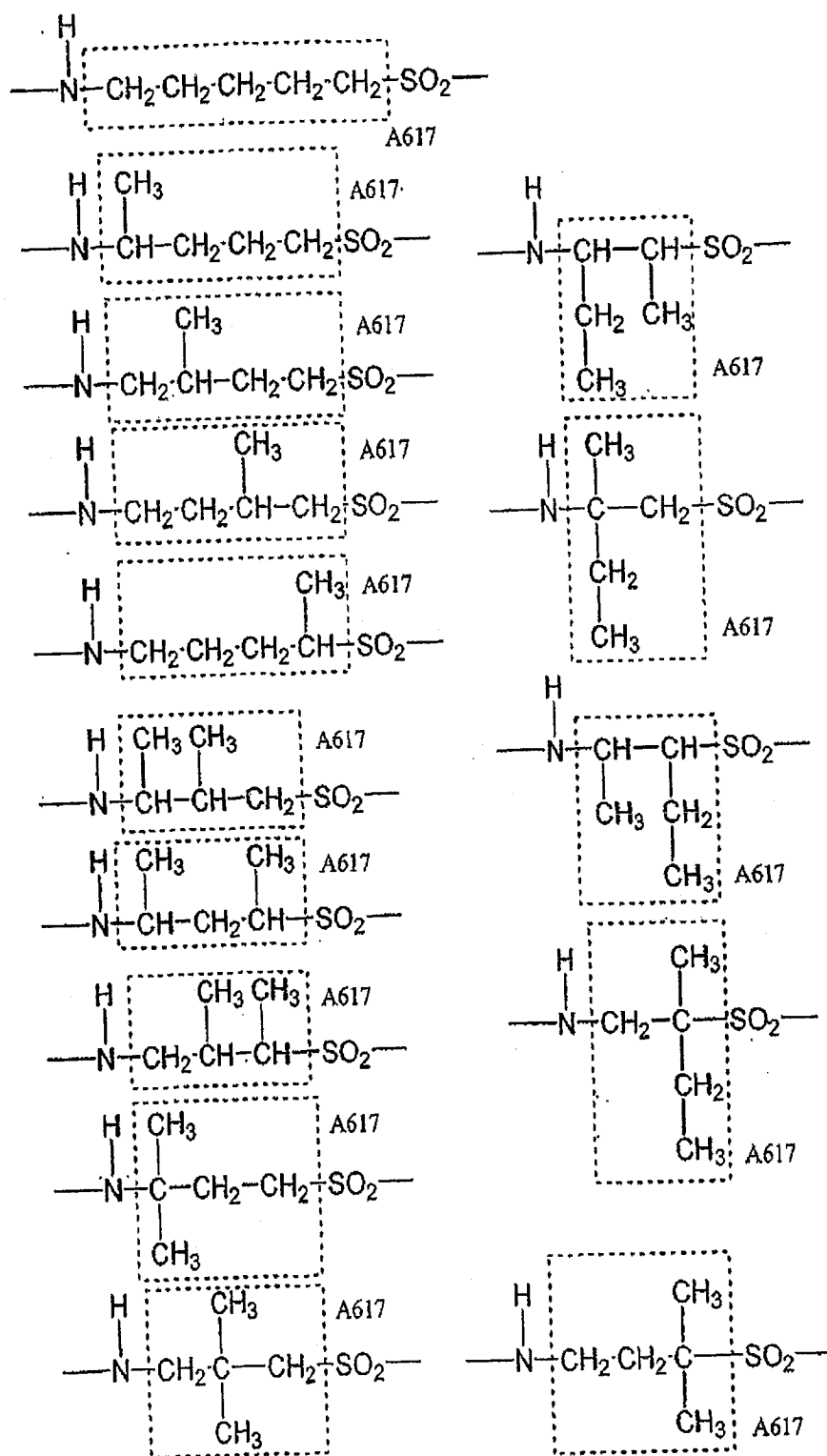
[0056] (ii-A)A₆₁₇ 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。R₆₁₇ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a}。R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0057]



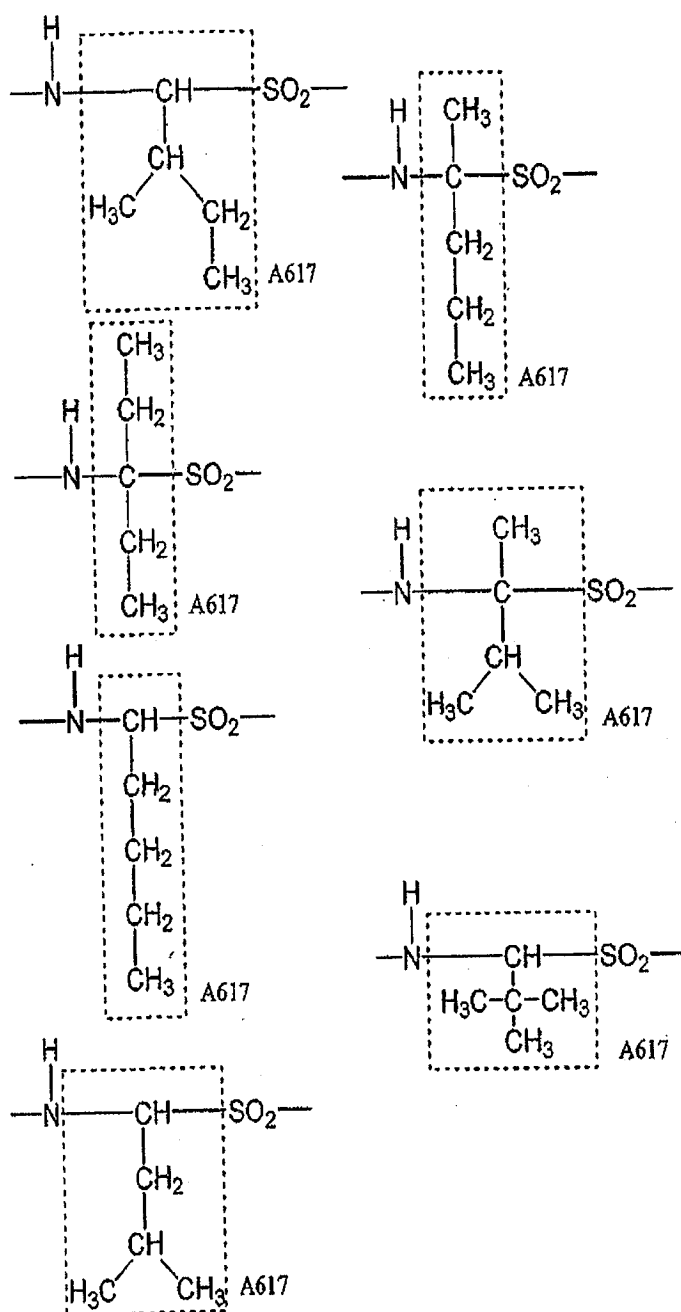
(601)

[0058]

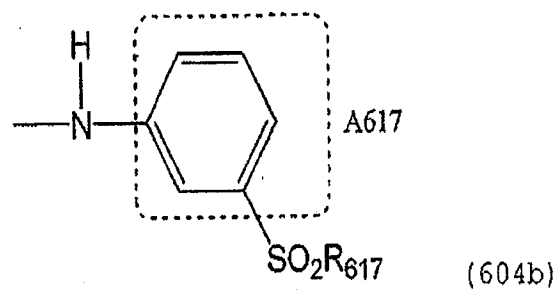
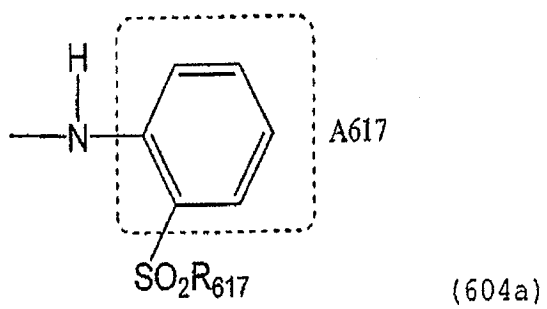


(602)

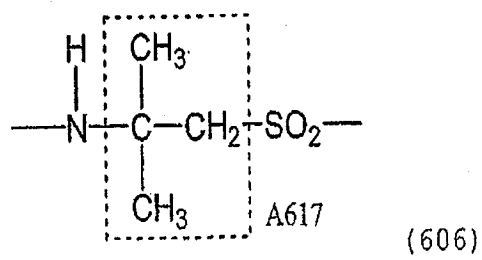
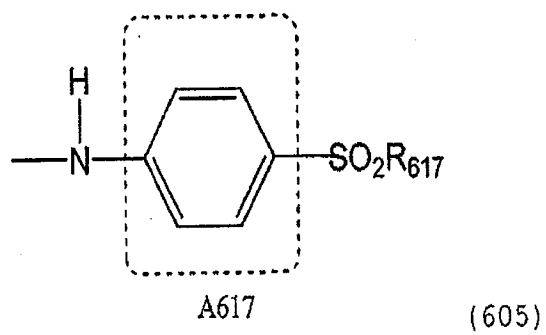
[0059]

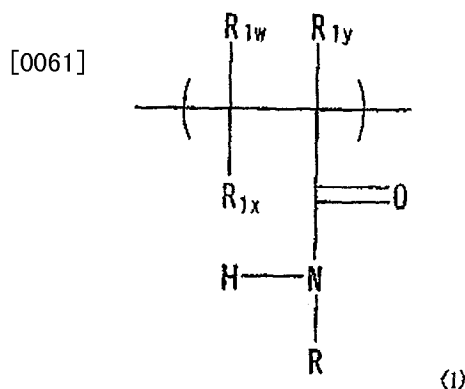
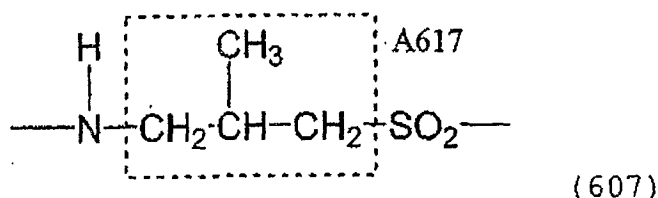


(602)



[0060]





[0062] (在通式中, R 表示 $-A_1-SO_2-R_1$ 。 R_{1w} , R_{617x} 和 R_{1y} 选自下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0063] (i) R_w 和 R_x 各表示氢原子, 和 R_v 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0064] (i-A)A₁ 表示亚甲基,亚乙基,具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基,选自化学式 (101) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基,选自化学式 (402) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基,具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基,由化学式 (104a) 或 (104b) 表示的未被取代的芳族环结构,或未被取代的杂环结构。R₁ 表示卤素原子或 OR_{1a}。R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0065] (i-B)A₁表示由化学式(105)表示的未被取代的芳族环结构。R₁表示卤素原子或OR_{1a}。R_{1a}表示甲基,具有3-8个碳原子的线性或支链烷基,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0066] (i-C)A₁表示由化学式(106)表示的具有4个碳原子的支化亚烷基。R₁表示卤素原子或OR_{1a}。R_{1a}表示具有3个碳原子的线性或支链烷基,具有4个碳原子的支链烷基,具有5-8个碳原子的线性或支链烷基,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0067] (i-D)A₁ 表示由化学式 (107) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。R₁ 表示卤素原子或 OR_{1a}。R_{1a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0068] (i-E)A₁ 表示取代的芳族环结构。R₁ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{1a}。R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0069] (i-F)A₁ 表示取代的杂环结构。R₁ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{1a}。R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的

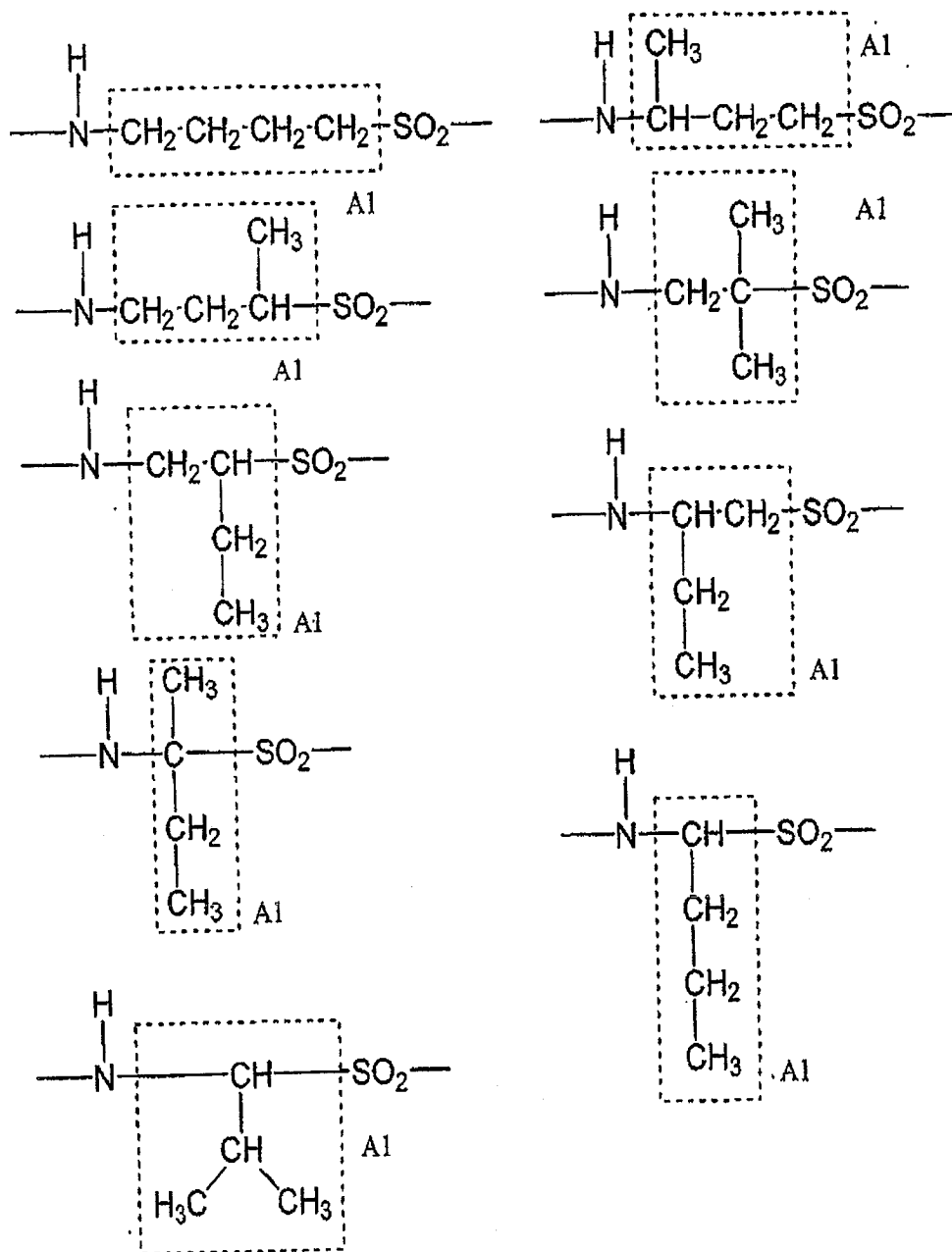
杂环结构。

[0070] (i-G)A₁ 表示未被取代的萘结构。R₁ 表示卤素原子或 OR_{1a}。R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。

[0071] (ii)R_{1w} 和 R_{1x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。R_{1y} 表示 CH₃ 基团,卤素原子或氢原子。R_{1w}、R_{1x} 和 R_{1y} 中至少一个表示卤素原子。

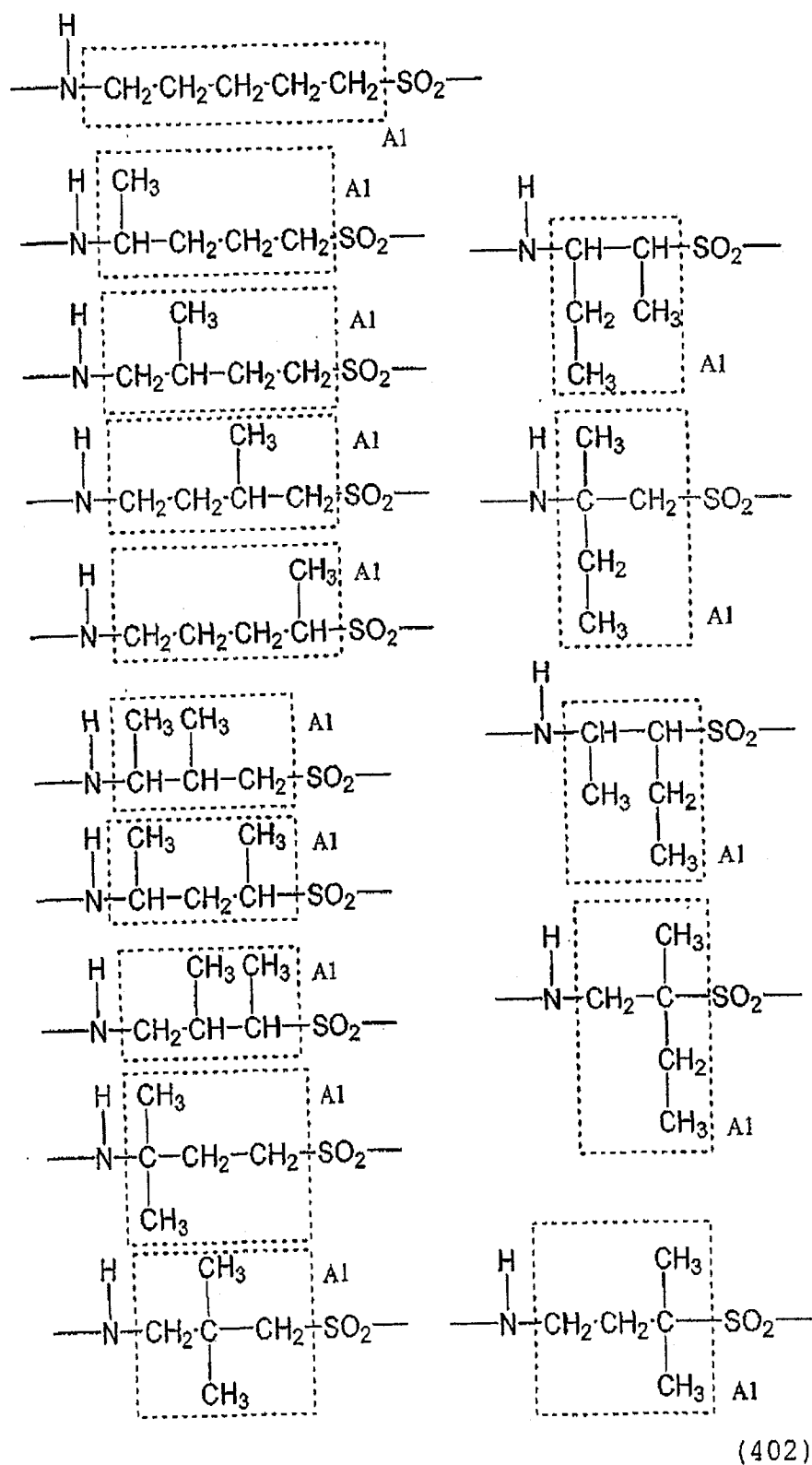
[0072] (ii-A)A₁ 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。R₁ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{1a}。R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0073]

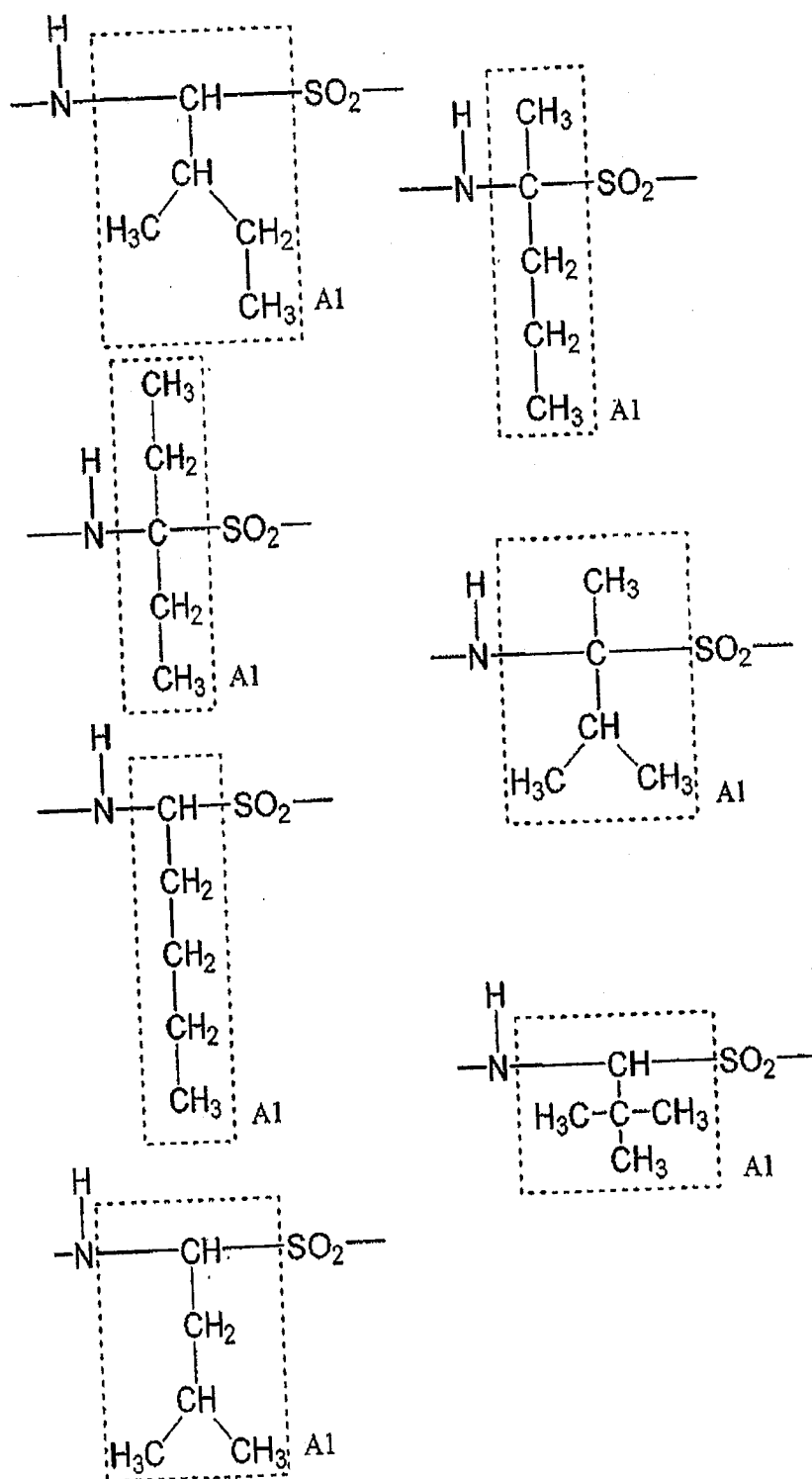


(101)

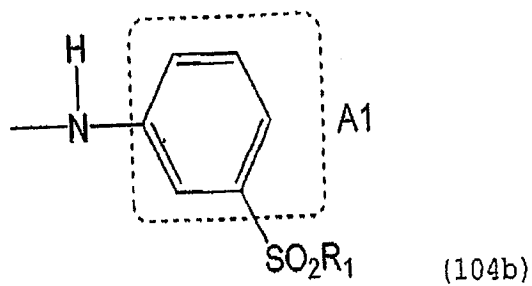
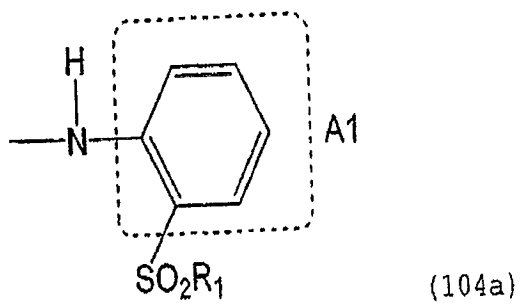
[0074]



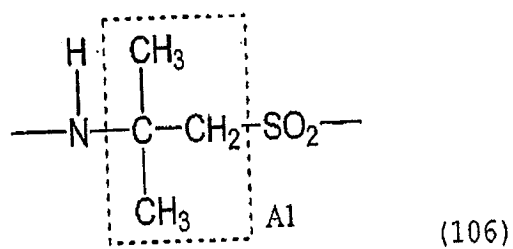
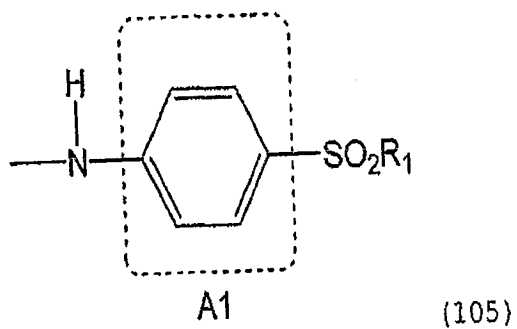
[0075]



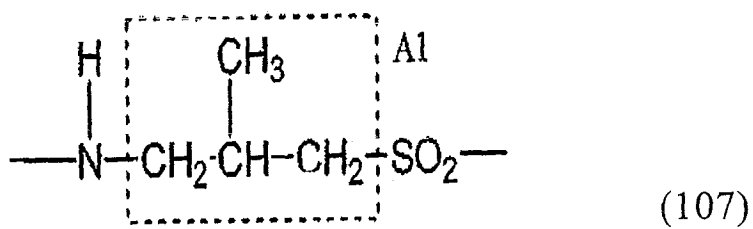
(402)



[0076]

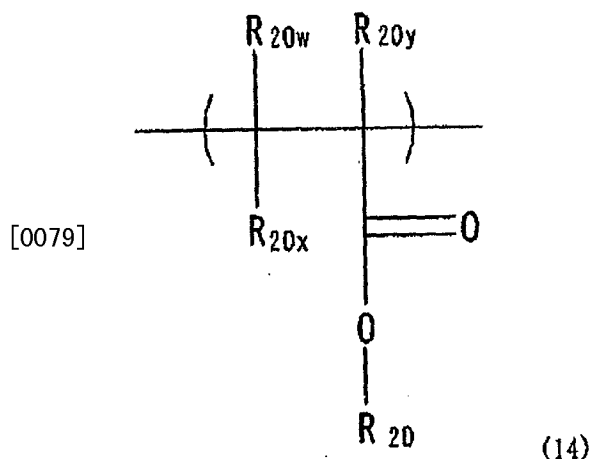


[0077]

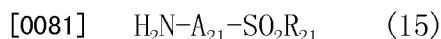


[0078] 生产根据本发明的由化学式 (16) 表示的聚合物的方法 (对应于权利要求 20) 体

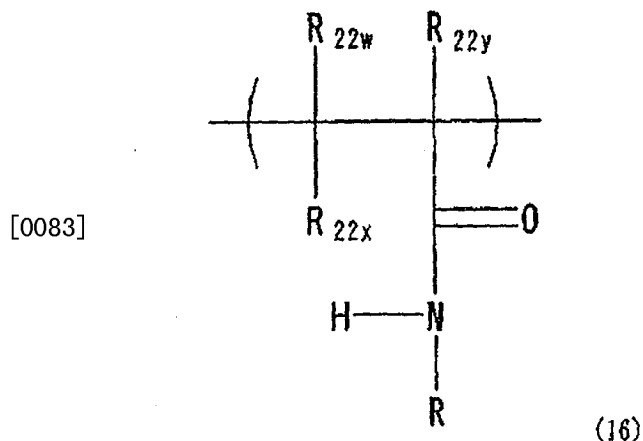
现特征于它包括让具有由化学式 (14) 表示的单元的聚合物和至少一种的由化学式 (15) 表示的胺化合物进行缩合反应,生产出具有由化学式 (16) 表示的单元的聚合物。



[0080] (在通式中, R_{20w} 和 R_{20x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{20y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{20} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。)



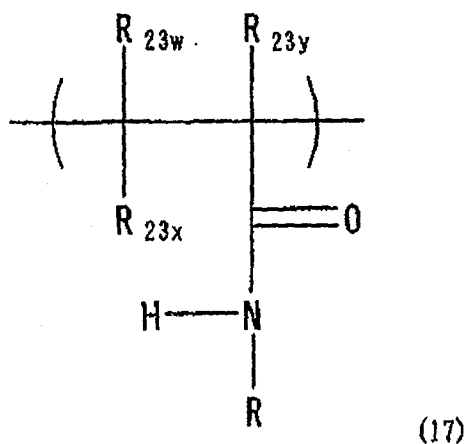
[0082] (在通式中, R_{21} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{21a} 。 A_{21} 和 R_{21a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)



[0084] (在通式中, R 表示 $-\text{A}_{22}-\text{SO}_2\text{R}_{22}$ 。 R_{22w} 和 R_{22x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{22y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{22} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{22a} 。 A_{22} 和 R_{22a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

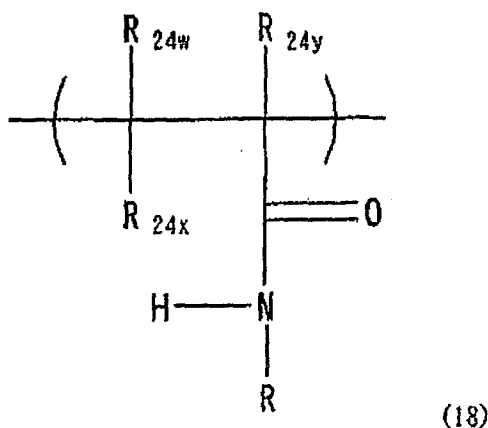
[0085] 生产根据本发明的具有由化学式 (18) 表示的单元的聚合物的方法 (对应于权利要求 25) 体现特征于它包括通过使用酯化剂将具有由化学式 (17) 表示的单元的聚合物加以酯化。

[0086]



[0087] (在通式中, R 表示 $-A_{23}-SO_2R_{23}$ 。 R_{23w} 和 R_{23x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{23y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{23} 表示 OH, 卤素原子, ONa, 或 OK。 A_{23} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

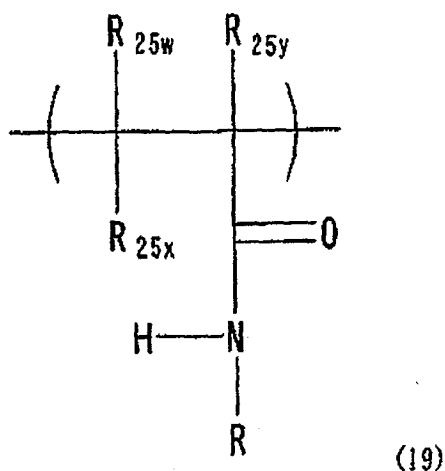
[0088]



[0089] (在通式中, R 表示 $-A_{24}-SO_3R_{24}$ 。 R_{24w} 和 R_{24x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{24y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 A_{24} 和 R_{24} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0090] 根据本发明的控制粉末的带电状态的电荷控制剂(对应于权利要求 28)体现特征于它包括具有由化学式 (19) 表示的结构单元的聚合物。

[0091]



[0092] (在通式中, R 表示 $-A_{25}-SO_2R_{25}$ 。 R_{25w} , R_{25x} 和 R_{25y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_{25} 和 R_{25} 选自在下面 (i-A) 和 (i-B) 中描述的结合。对于 (ii) 项,

A₂₅ 和 R₂₅ 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合。

[0093] (i) R_{25w} 和 R_{25x} 各表示氢原子, 和 R_{25y} 表示 CH₃ 基团或氢原子。

[0094] (i-A) A₂₅ 表示取代的或未被取代的脂族烃结构。R₂₅ 表示卤素原子或 OR_{25a}。R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0095] (i-B) A₂₅ 表示取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。R₂₅ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{25a}。R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0096] (ii) R_{25w} 和 R_{25x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。R_{25y} 表示 CH₃ 基团, 卤素原子, 或氢原子。R_{25w}、R_{25x} 和 R_{25y} 中至少一个表示卤素原子。

[0097] (ii-A) A₂₅ 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。R₂₅ 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{25a}。R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0098] 根据本发明的控制粉末的带电状态的电荷控制剂体现特征于它含有至少一种聚合物, 该聚合物含有各自具有由化学式 (1) 表示的结构的一种或多种单元。

[0099] 根据本发明的将静电荷图像显影的调色剂体现特征于它至少含有: 粘结剂树脂; 着色剂; 和具有由化学式 (1) 或化学式 (19) 表示的结构 of 电荷控制剂。

[0100] 根据本发明, 提供了一种图像形成方法, 该方法至少包括以下步骤: 从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件充电; 在带电荷的静电潜像携带元件上形成静电荷图像; 使用静电荷图像显影用调色剂将静电荷图像显影, 在静电潜像携带元件上形成调色剂图像; 将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到记录材料上; 和在加热下将调色剂图像定影在记录材料上, 其中使用具有以上结构的静电荷图像显影用调色剂。

[0101] 根据本发明, 提供图像形成装置, 该装置至少包括: 从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件充电的设备; 在带电荷的静电潜像携带元件上形成静电荷图像的设备; 使用静电荷图像显影用调色剂将静电荷图像显影, 从而在静电潜像携带元件上形成调色剂图像的设备; 将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到记录材料上的设备; 和在加热下将调色剂图像定影在记录材料上的设备, 其中具有以上结构的静电荷图像显影用调色剂用作静电荷图像显影用调色剂。

[0102] 本发明的效果

[0103] 本发明提供引入了磺酸基或磺酸基的衍生基团的聚合物, 生产它的方法, 和用于生产聚合物的化合物。

[0104] 附图的简述

[0105] 图 1 是解释用于实施例 31 到 36 和对比实施例 7 到 12 当中的每一个中的图像形成装置的示意性视图。

[0106] 图 2 是用于实施例 31 到 36 和对比实施例 7 到 12 当中的每一个中的双组分显影剂的显影设备的主要部件的剖视图。

[0107] 图 3 是解释用于实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15 当中的每一个中的具有调色剂再利用机构的图像形成装置的示意性视图。

[0108] 图 4 是用于实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15 当中的每一种中的单组分显影剂的显影设备的主要部件的剖视图。

[0109] 图 5 是用于本发明的各实施例中的定影设备的主要部件的分解透视图。

[0110] 图 6 是显示了在非驱动状态下膜状态的用于本发明各实施例中的定影设备的主要部件的放大剖视图。

[0111] 图 7 是显示了用于测量调色剂的电荷量的泄放电荷量测量设备的示意性视图。

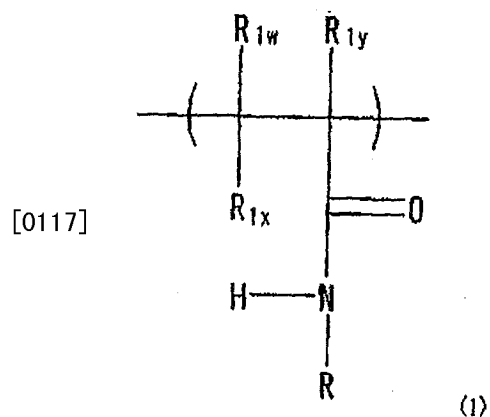
[0112] 图 8 显示了在实施例 L-1 中合适的化合物 L-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0113] 图 9 显示具有由通式 N-2 表示的单元的在实施例 N-2 中生产的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

[0114] 实施本发明的最佳方式

[0115] (根据本发明的聚合物和化合物)

[0116] (1) 根据第一个发明的聚合物,其特征不在于包括各自具有由下列化学式 (1) 表示的结构的一种或多种单元。



[0118] (在通式中, R 表示 $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ 。 R_{1w} , R_{617x} 和 R_{1y} 选自下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项, A_1 和 R_1 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0119] (i) R_{1w} 和 R_{1x} 各表示氢原子, 和 R_{1y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0120] (i-A) A_1 表示亚甲基, 亚乙基, 具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基, 选自化学式 (101) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基, 选自化学式 (402) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基, 具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 由化学式 (104a) 或 (104b) 表示的未被取代的芳族环结构, 或未被取代的杂环结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0121] (i-B) A_1 表示由化学式 (105) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0122] (i-C) A_1 表示由化学式 (106) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基, 具有 4 个碳原子的支链烷基, 具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0123] (i-D) A_1 表示由化学式 (107) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_1 表示卤素

原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0124] (i-E) A_1 表示取代的芳族环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

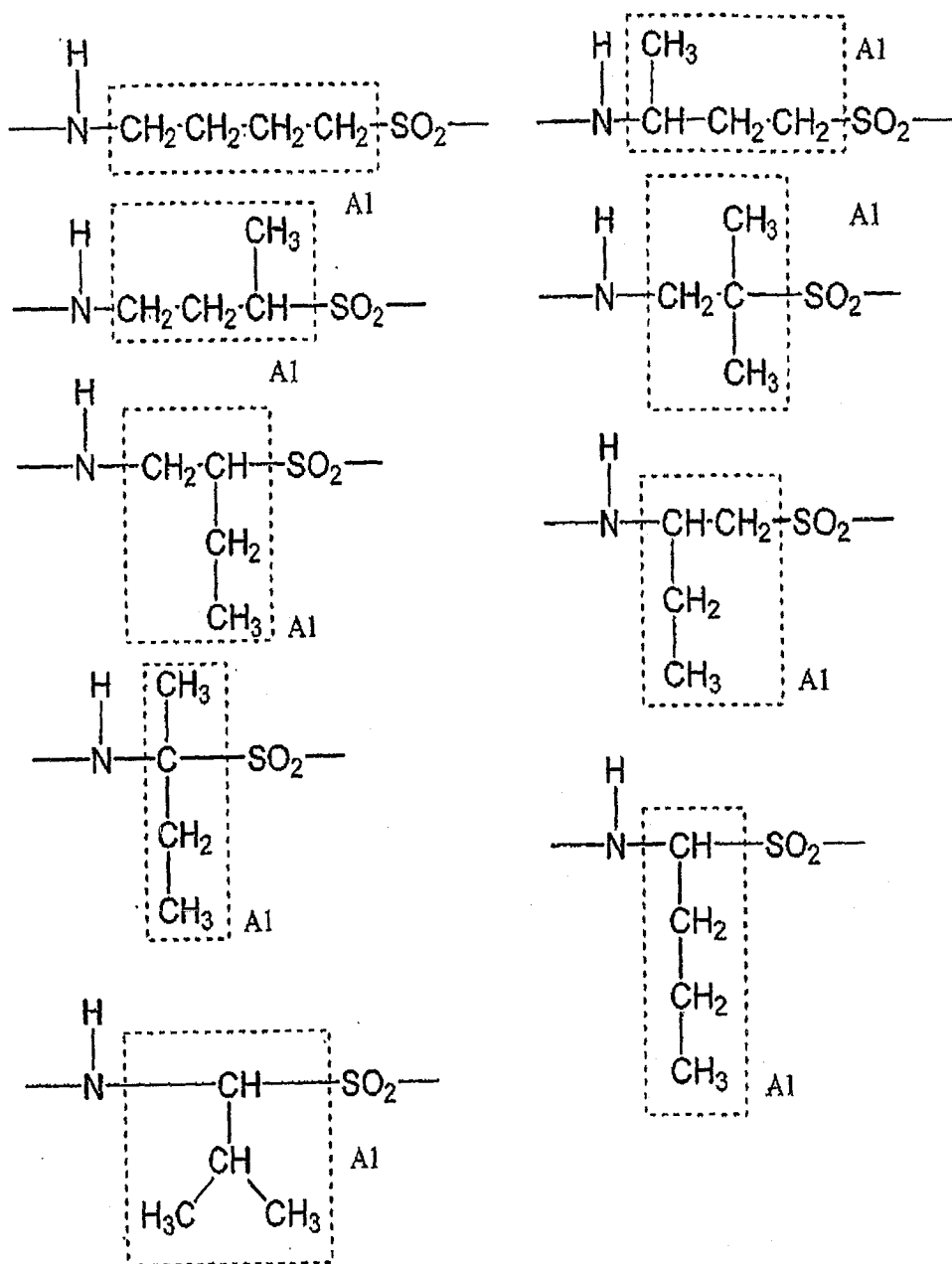
[0125] (i-F) A_1 表示取代的杂环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0126] (i-G) A_1 表示未被取代的萘结构。 R_1 表示卤素原子或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0127] (ii) R_{1w} 和 R_{1x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{1y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{1w} , R_{1x} 和 R_{1y} 中的至少一个表示卤素原子。

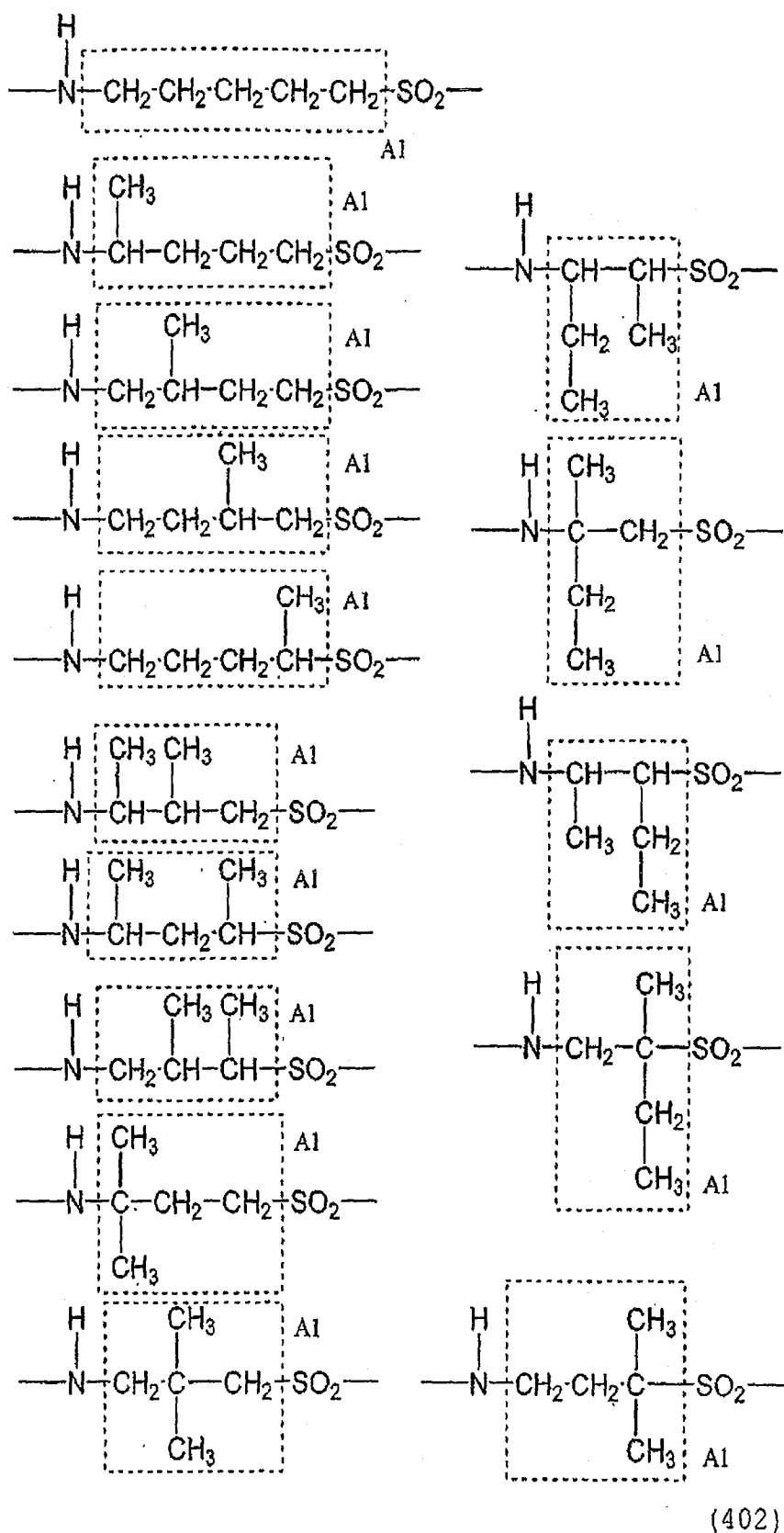
[0128] (ii-A) A_1 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{1a} 。 R_{1a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0129]

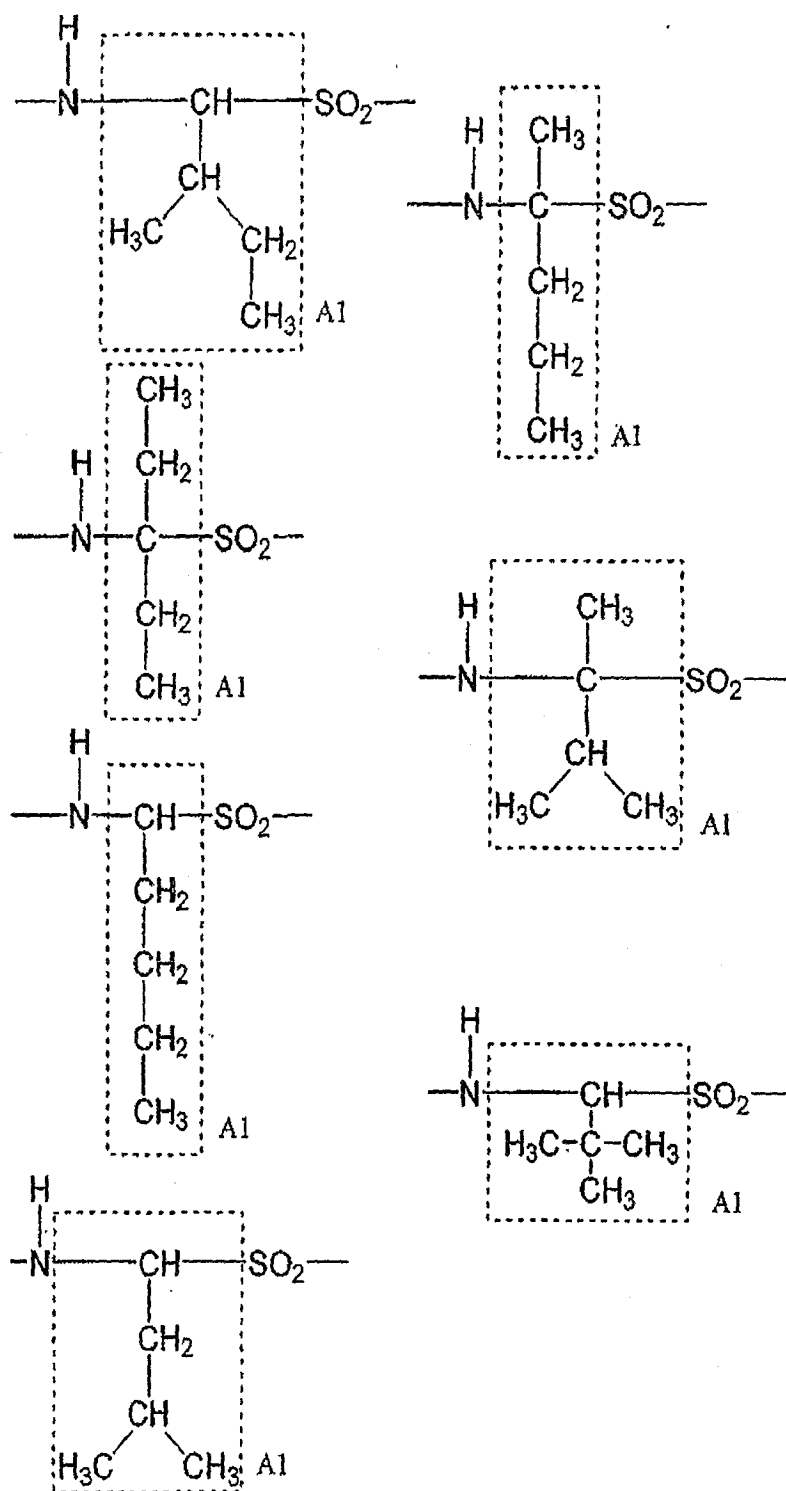


(101)

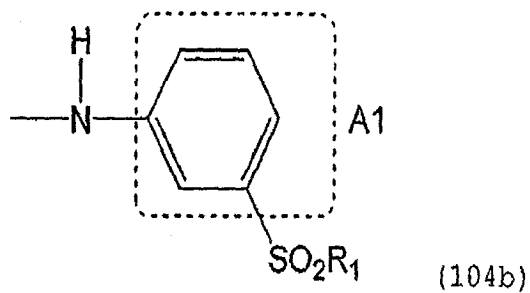
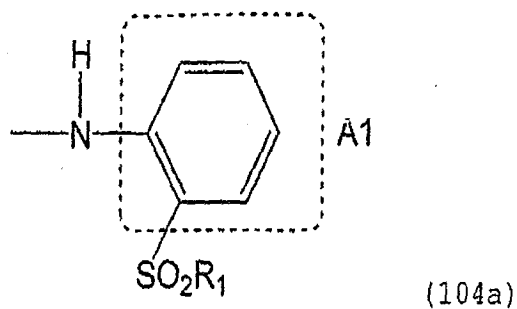
[0130]



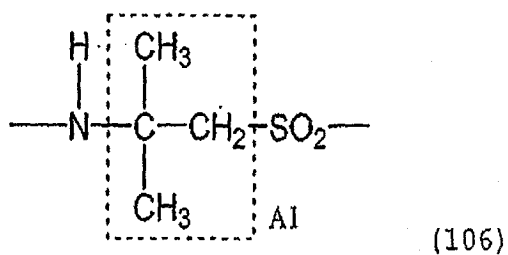
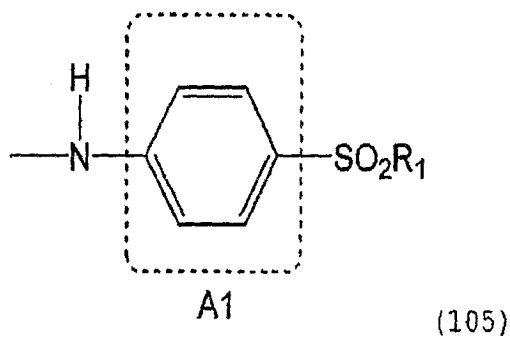
[0131]



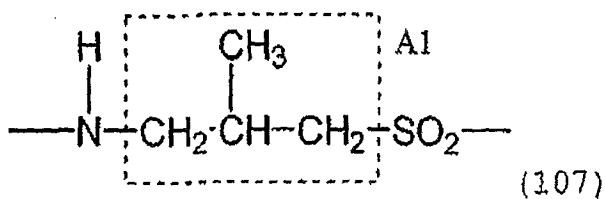
(402)



[0132]

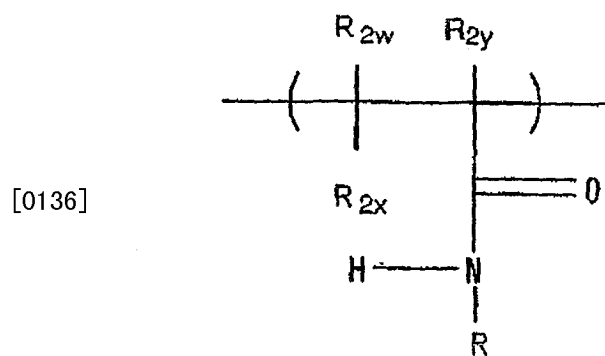


[0133]



[0134] 在本发明中,选自以上结合 (combinations) 中的多种类型的单元存在于聚合物中时,各单元彼此独立。也就是说,本发明包括其中聚合物由同一种的单元组成的情况和其中聚合物由彼此不同的单元组成的情况。

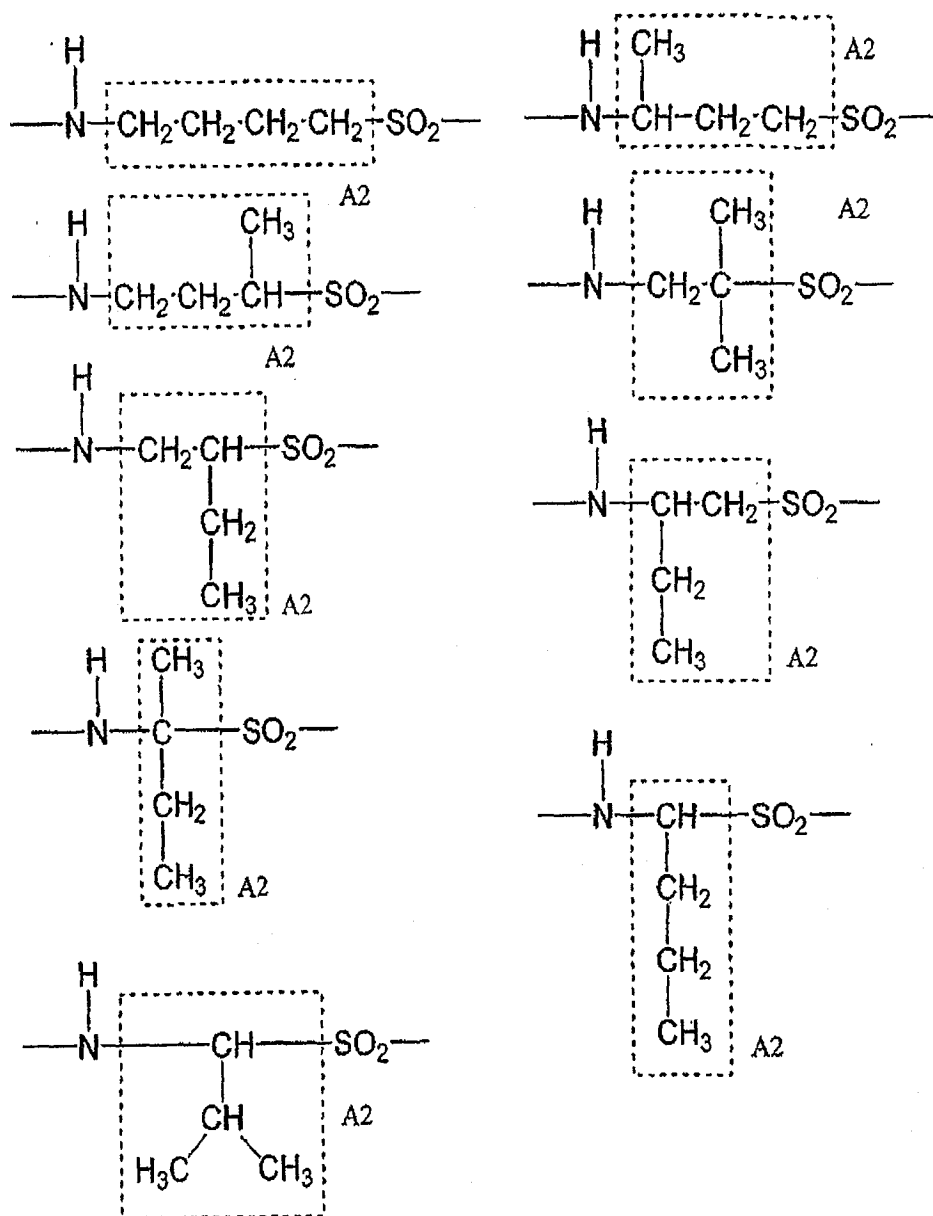
[0135] (2) 根据第二个发明的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (2)。



(2)

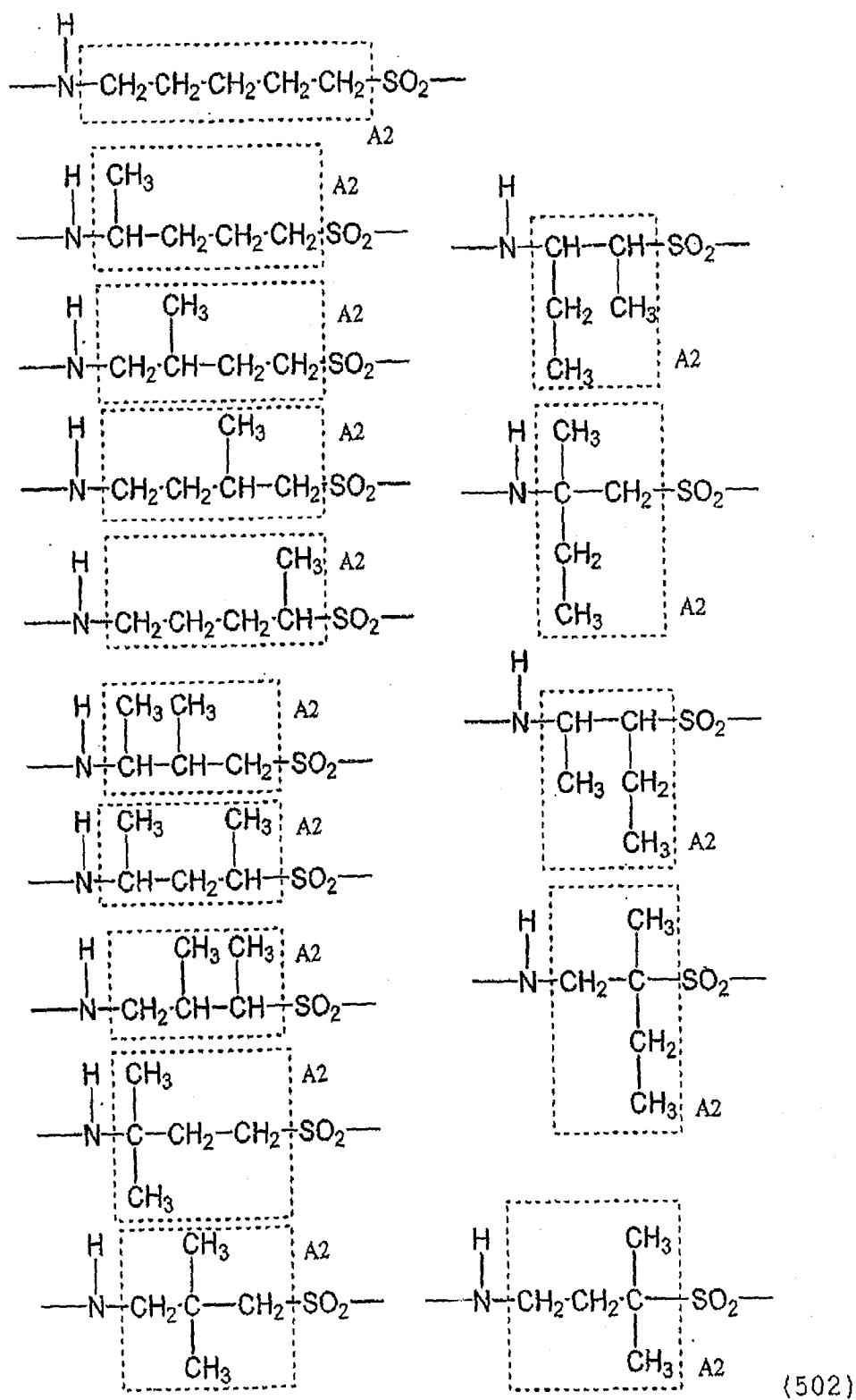
[0137] (在通式中, R 表示 $-A_2-SO_2R_2$ 。 R_{2w} 和 R_{2x} 各表示氢原子, 和 R_{2y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 A_2 表示亚甲基, 亚乙基, 具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基, 由化学式 (401) 表示的具有 4 个碳原子的亚烷基, 由化学式 (502) 表示的具有 5 个碳原子的亚烷基, 具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 由化学式 (409a) 或 (409b) 表示的未被取代的芳族环结构, 或未被取代的杂环结构。 R_2 表示卤素原子或 OR_{2a} 。 R_{2a} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

[0138]

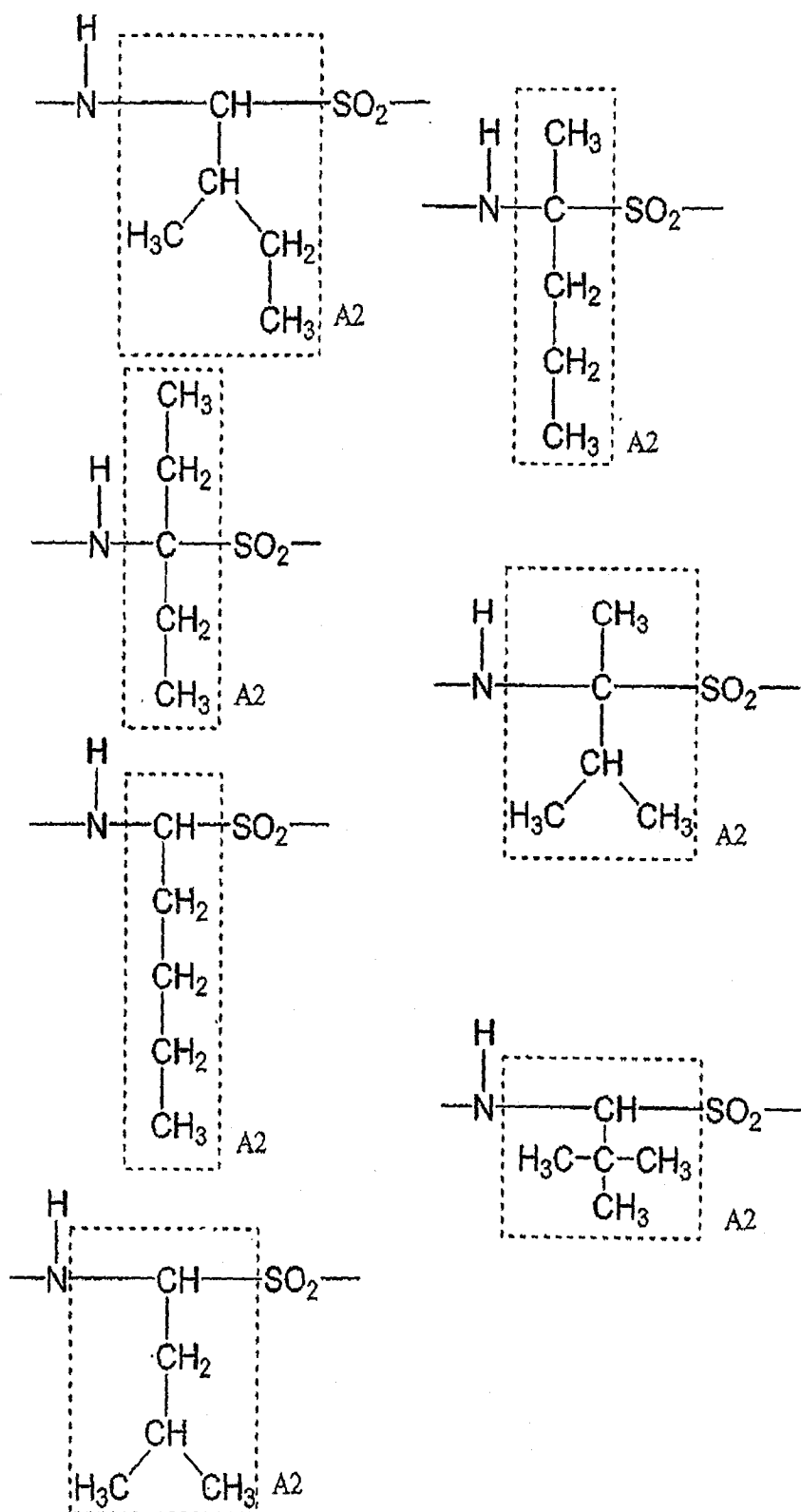


(401)

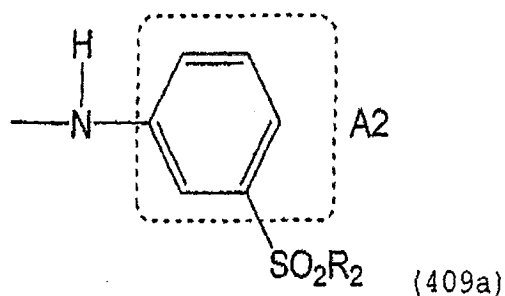
[0139]



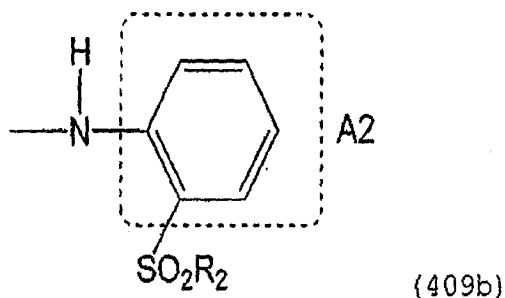
[0140]



(502)

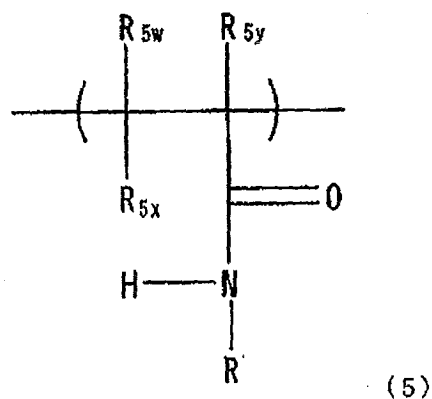


[0141]



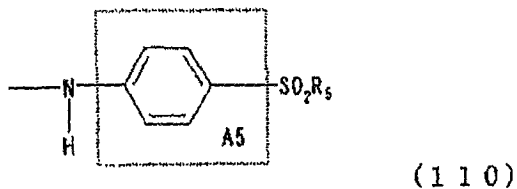
[0142] (3) 根据第三个发明的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (5)。

[0143]

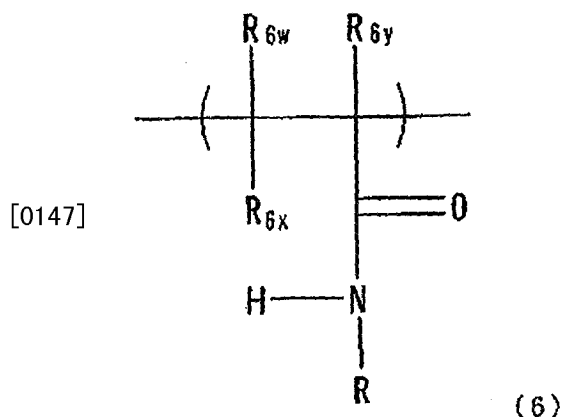


[0144] (在通式中, R 表示 $-A_5-SO_2R_5$ 。 R_{5w} 和 R_{5x} 各表示氢原子, 和 R_{5y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 A_5 表示由化学式 (110) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_5 表示卤素原子或 OR_{5a} 。 R_{5a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

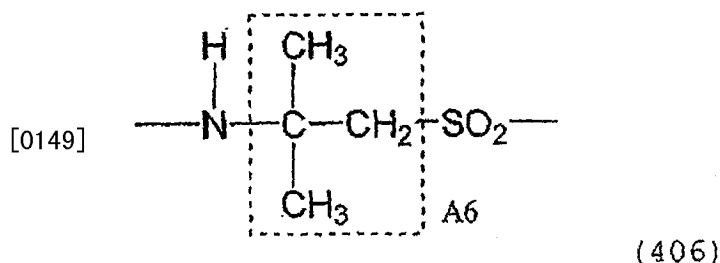
[0145]



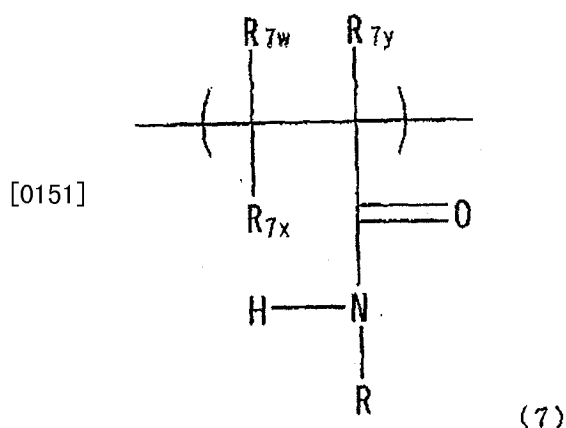
[0146] (4) 根据第四个发明的聚合物,其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (6)。



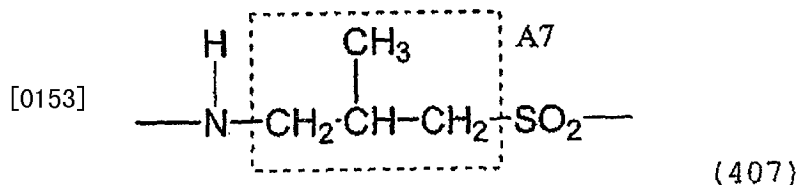
[0148] (在通式中, R 表示 $-A_6-SO_2R_6$ 。 R_{6w} 和 R_{6x} 各表示氢原子, 和 R_{6y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 A_6 表示由化学式 (406) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_6 表示卤素原子或 OR_{6a} 。 R_{6a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基, 具有 4 个碳原子的支链烷基, 具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)



[0150] (5) 根据第五个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (7)。

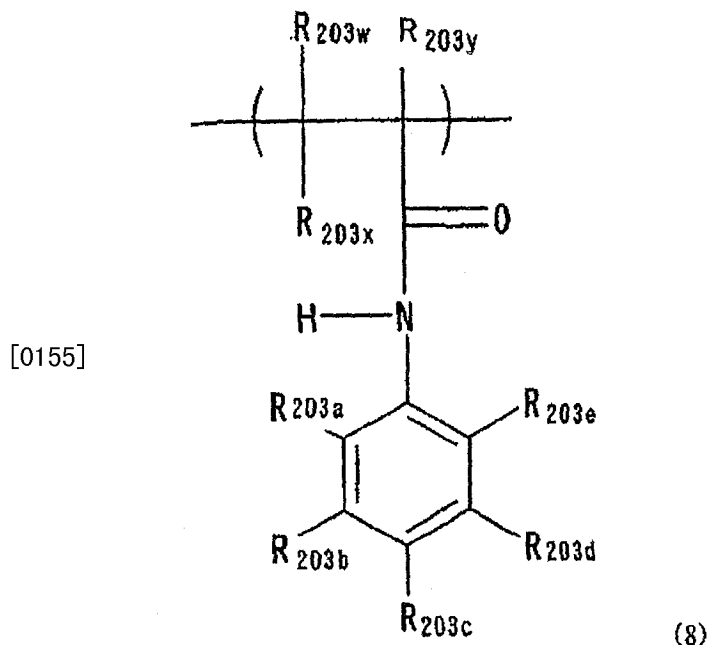


[0152] (在通式中, R 表示 $-A_7-SO_2R_7$ 。 R_{7w} 和 R_{7x} 各表示氢原子, 和 R_{7y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 A_7 表示由化学式 (407) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_7 表示卤素原子或 OR_{7a} 。 R_{7a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)



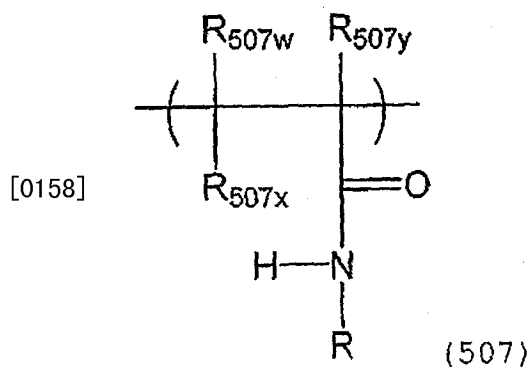
[0154] (6) 根据第六个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学

式 (8)。



[0156] (在通式中, R_{203w} 和 R_{203x} 各表示氢原子, 和 R_{203y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的至少一个表示 SO_2R_{203f} (R_{203f} 表示 OH , 卤素原子, ONa , OK , 或 OR_{203h} 。 R_{203h} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)。 R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{203g} (R_{203g} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。 R_{203a} 、 R_{203b} 、 R_{203c} 、 R_{203d} 和 R_{203e} 中的至多三个能够表示氢原子。)

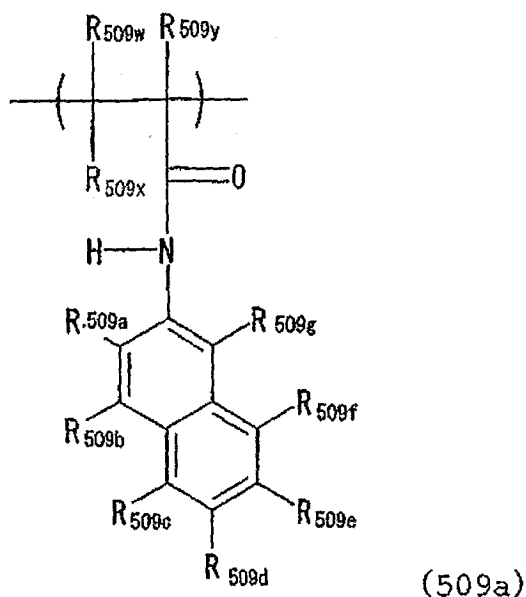
[0157] (7) 根据第七个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (507)。



[0159] (在通式中, R 表示 $-\text{A}_{507}-\text{SO}_2R_{507}$ 。 R_{507w} 和 R_{507x} 各表示氢原子, 和 R_{507y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 A_{507} 表示取代的杂环结构。 R_{507} 表示 OH , 卤素原子, ONa , OK , 或 OR_{507a} 。 R_{507a} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

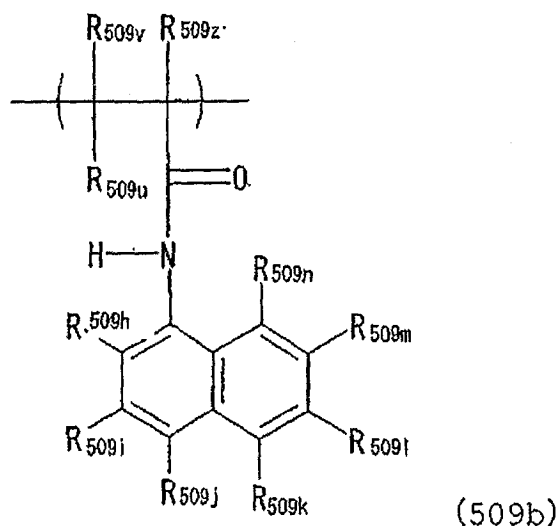
[0160] (8) 根据第八个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (509a) 或 (509b)。

[0161]



[0162] (在通式中, R_{509w} 和 R_{509x} 各表示氢原子, 和 R_{509y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{509a} 、 R_{509b} 、 R_{509c} 、 R_{509d} 、 R_{509e} 、 R_{509f} 和 R_{509g} 中的一个表示 SO_2R_{509o} (R_{509o} 表示卤素原子或 OR_{509s} 。 R_{509s} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)。其它表示氢原子。)

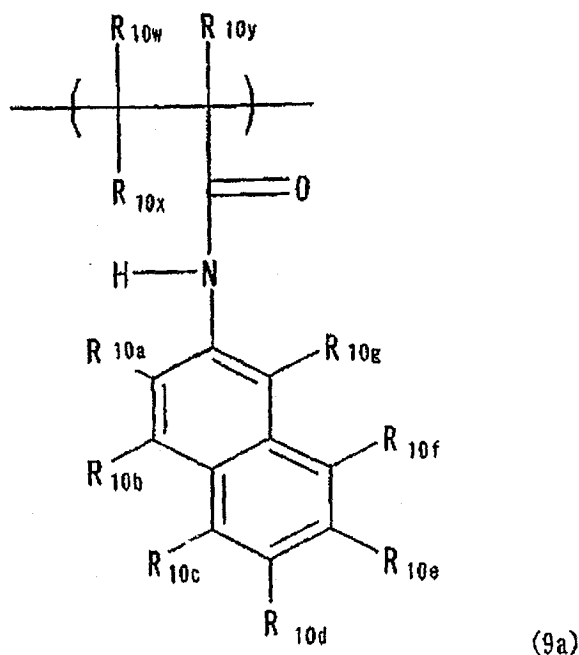
[0163]



[0164] (在通式中, R_{509v} 和 R_{509u} 各表示氢原子, 和 R_{509z} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{509h} 、 R_{509i} 、 R_{509j} 、 R_{509k} 、 R_{509l} 、 R_{509m} 和 R_{509n} 中的一个表示 SO_2R_{509q} (R_{509q} 表示卤素原子或 OR_{509t} 。 R_{509t} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)。其它表示氢原子。)

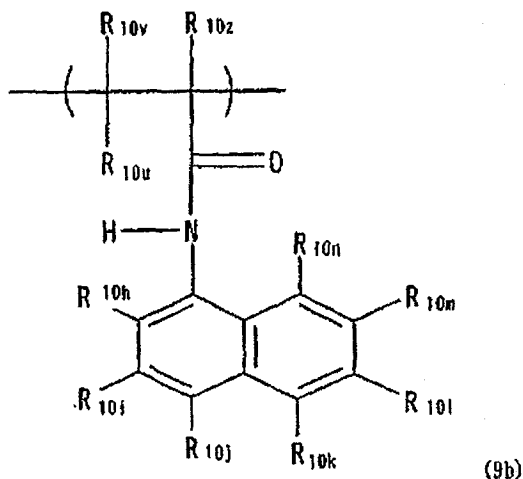
[0165] (9) 根据第九个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (9a) 或 (9b)。

[0166]



[0167] (在通式中, R_{10w} 和 R_{10x} 各表示氢原子, 和 R_{10y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} 、 R_{10d} 、 R_{10e} 、 R_{10f} 和 R_{10g} 中的至少一个表示 $\text{SO}_2\text{R}_{10o}$ (R_{10o} 表示 OH , 卤素原子, ONa , OK , 或 OR_{10s} 。 R_{10s} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)。 R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} , R_{10d} , R_{10e} , R_{10f} 和 R_{10g} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{10p} (R_{10p} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。 R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} , R_{10d} , R_{10e} , R_{10f} 和 R_{10g} 中的至多五个能够表示氢原子。)

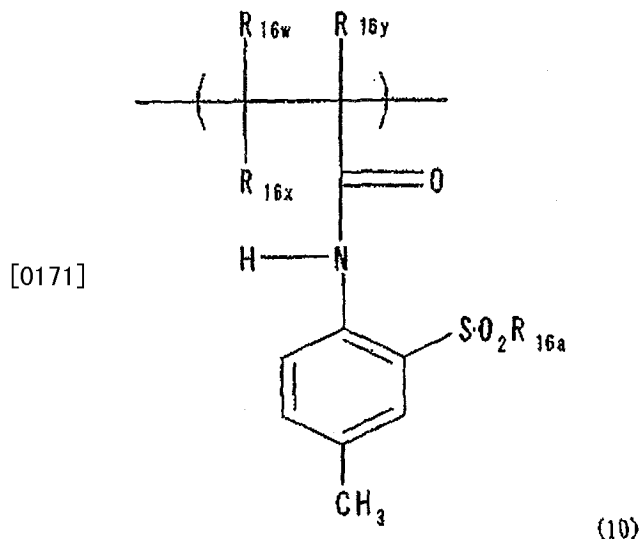
[0168]



[0169] (在通式中, R_{10v} 和 R_{10u} 各表示氢原子, 和 R_{10z} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{10h} , R_{10i} , R_{10j} , R_{10k} , R_{10l} , R_{10m} 和 R_{10n} 中的至少一个表示 $\text{SO}_2\text{R}_{10q}$ (R_{10q} 表示 OH , 卤素原子, ONa , OK , 或 OR_{10t} 。 R_{10t} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)。 R_{10h} , R_{10i} , R_{10j} , R_{10k} , R_{10l} , R_{10m} 和 R_{10n} 中的每一个选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{10r} (R_{10r} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。 R_{10h} , R_{10i} , R_{10j} , R_{10k} , R_{10l} , R_{10m} 和 R_{10n} 中的至多五个能够表示氢原子。)

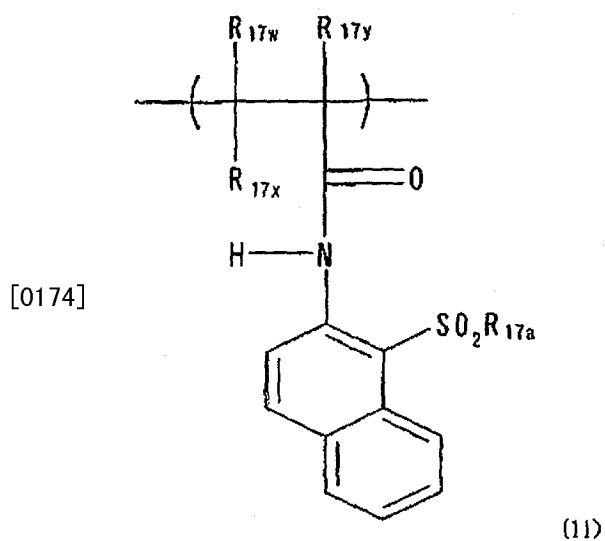
[0170] (10) 根据第十个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学

式 (10)。



[0172] (在通式中, R_{16w} 和 R_{16x} 各表示氢原子, 和 R_{16y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{16a} 表示 OH , 卤素原子, ONa , OK , 或 OR_{16b} 。 R_{16b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

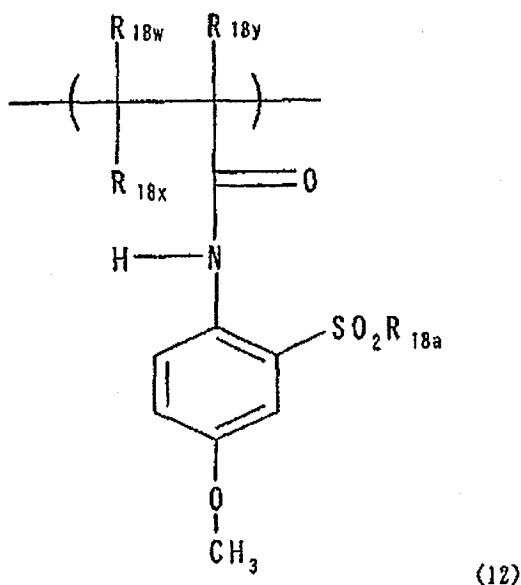
[0173] (11) 根据第十一个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (11)。



[0175] (在通式中, R_{17w} 和 R_{17x} 各表示氢原子, 和 R_{17y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{17a} 表示卤素原子或 OR_{17b} 。 R_{17b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

[0176] (12) 根据第十二个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (12)。

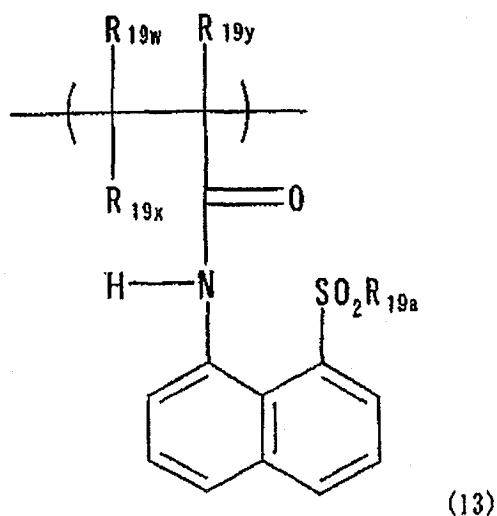
[0177]



[0178] (在通式中, R_{18w} 和 R_{18x} 各表示氢原子, 和 R_{18y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{18a} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{18b} 。 R_{18b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

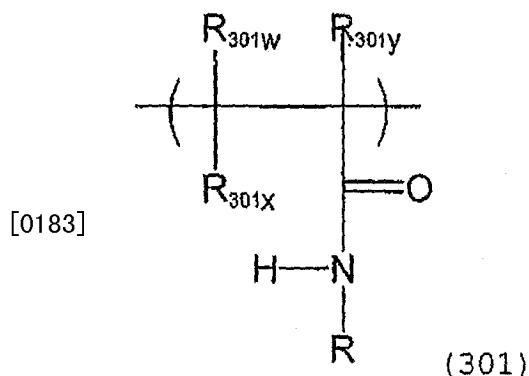
[0179] (13) 根据第十三个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (13)。

[0180]



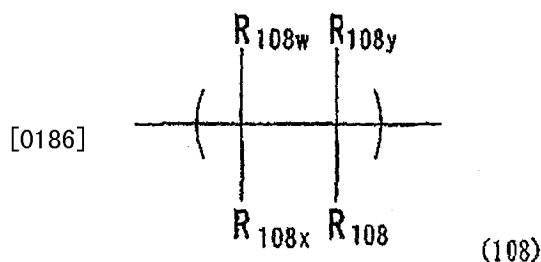
[0181] (在通式中, R_{19w} 和 R_{19x} 各表示氢原子, 和 R_{19y} 表示 CH_3 基团或氢原子。 R_{19a} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{19b} 。 R_{19b} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

[0182] (14) 根据第十四个发明的聚合物, 其特征在于由化学式 (1) 表示的结构对应于化学式 (301)。



[0184] (在通式中, R 表示 $-A_{301}-SO_2R_{301}$ 。 R_{301w} 和 R_{301x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子, 和 R_{301y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子。 R_{301w} 、 R_{301x} 和 R_{301y} 中的至少一个表示卤素原子。 A_{301} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{301} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{301a} 。 R_{301a} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支链烷基, 或取代的或未被取代的苯基。)

[0185] (15) 根据第十五个发明的聚合物体现特征于进一步包括从除了由化学式 (1) 表示的单元之外的由化学式 (108) 表示的乙烯基型单体衍生的至少一种单元。

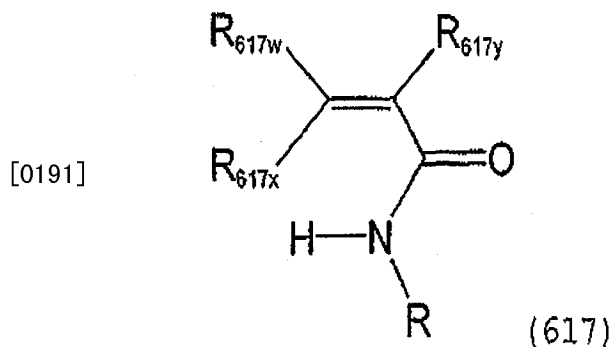


[0187] (在通式中, R_{108w} 和 R_{108x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子, 和 R_{108y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{108} 表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 取代的或未被取代的杂环结构, 卤素原子, $-CO-R_{108a}$, $-O-R_{108b}$, $-COO-R_{108c}$, $-OCO-R_{108d}$, $-CONR_{108e}R_{108f}$, $-CN$, 或含有 N 原子的环结构。 R_{108a} , R_{108b} , R_{108c} , R_{108d} , R_{108e} 和 R_{108f} 各自独立地表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0188] 理所当然的是, 第十五个发明能够适用于第二到第十四发明中的任何一个。

[0189] (16) 根据第十六个发明的聚合物, 特征在于根据第一个到第十五个发明中的任何一个的聚合物具有 1,000 到 1,000,000 的数均分子量。

[0190] (17) 根据第十七个发明的化合物, 体现特征于由化学式 (617) 表示。



[0192] (在通式中, R 表示 $-A_{617}-SO_2R_{617}$ 。 R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 选自下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (i-A) 到 (i-G) 中描述的结合。对于 (ii) 项, A_{617} 和 R_{617} 选自在下面 (ii-A) 中描述的结合。

[0193] (i) R_{617w} 和 R_{617x} 各表示氢原子, 和 R_{617y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0194] (i-A) A_{617} 表示亚甲基, 亚乙基, 具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基, 选自化学式 (601) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基, 选自化学式 (602) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基, 具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 由化学式 (604a) 或 (604b) 表示的未被取代的芳族环结构, 或未被取代的杂环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0195] (i-B) A_{617} 表示由化学式 (605) 表示的未被取代的芳族环结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示甲基, 具有 3-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0196] (i-C) A_{617} 表示由化学式 (606) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 3 个碳原子的线性或支链烷基, 具有 4 个碳原子的支链烷基, 具有 5-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0197] (i-D) A_{617} 表示由化学式 (607) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示具有 2-8 个碳原子的线性或支链烷基, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0198] (i-E) A_{617} 表示取代的芳族环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

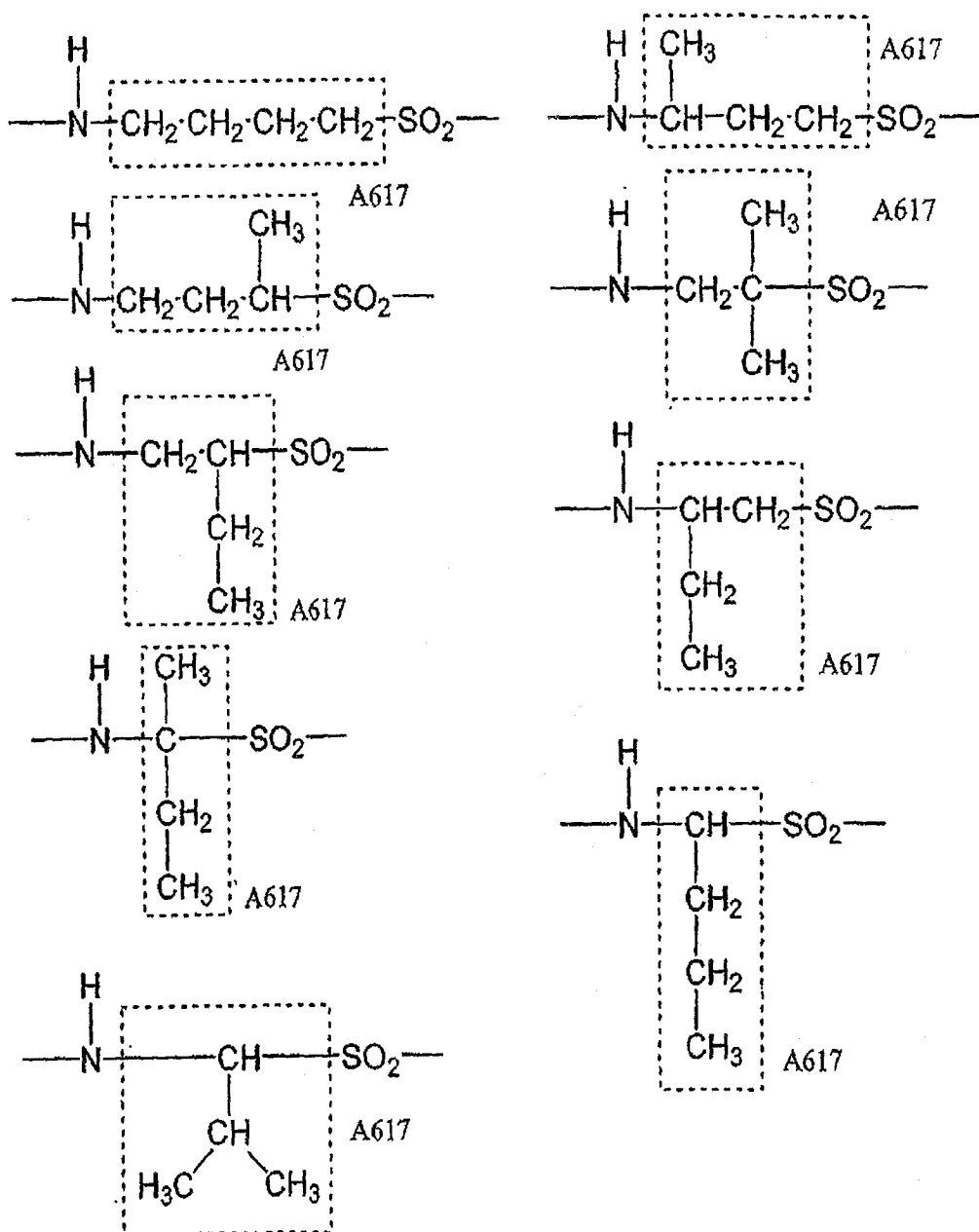
[0199] (i-F) A_{617} 表示取代的杂环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0200] (i-G) A_{617} 表示未被取代的萘结构。 R_{617} 表示卤素原子或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0201] (ii) R_{617w} 和 R_{617x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{617y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{617w} , R_{617x} 和 R_{617y} 中的至少一个表示卤素原子。

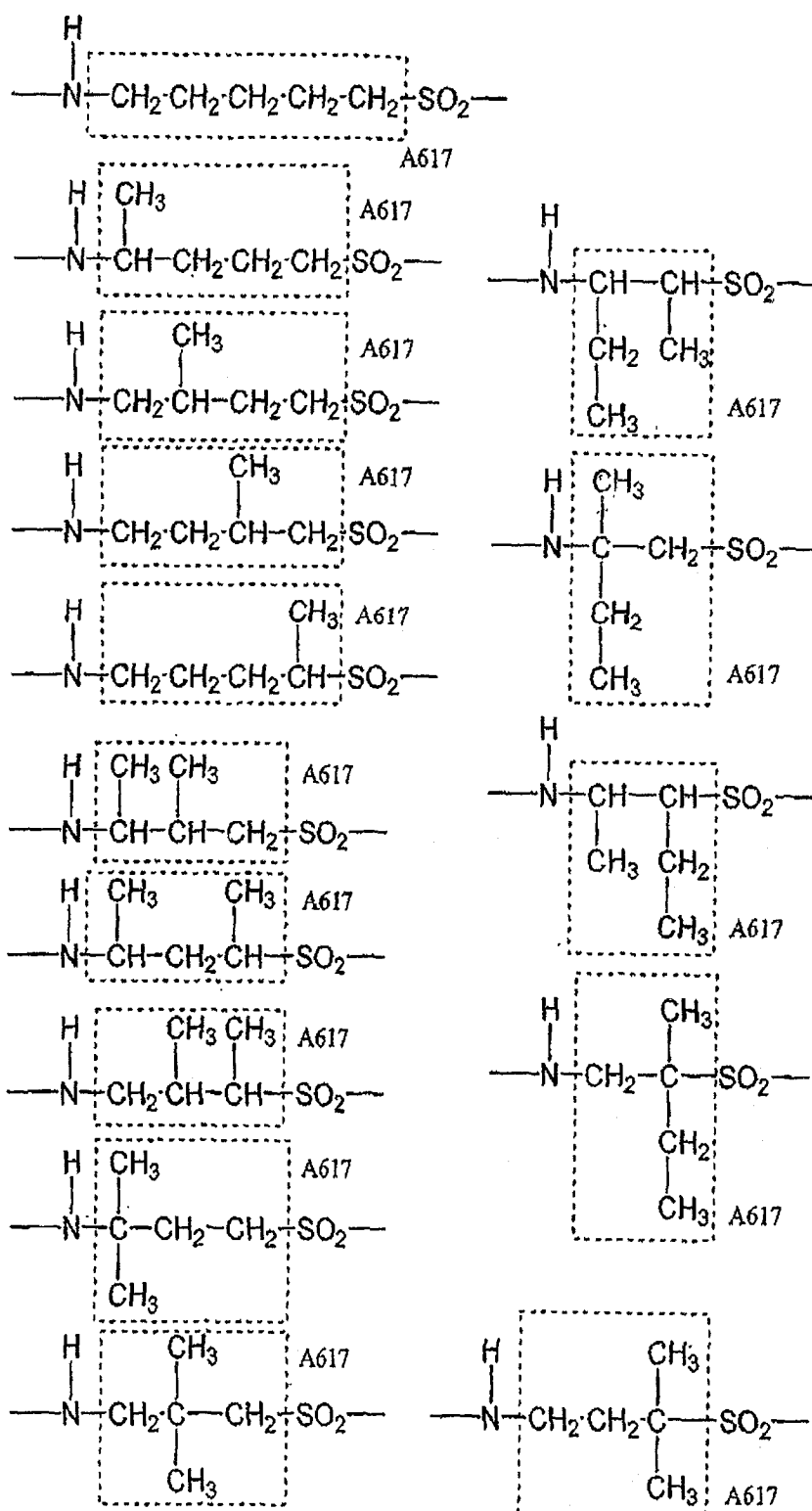
[0202] (ii-A) A_{617} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{617} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{617a} 。 R_{617a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0203]



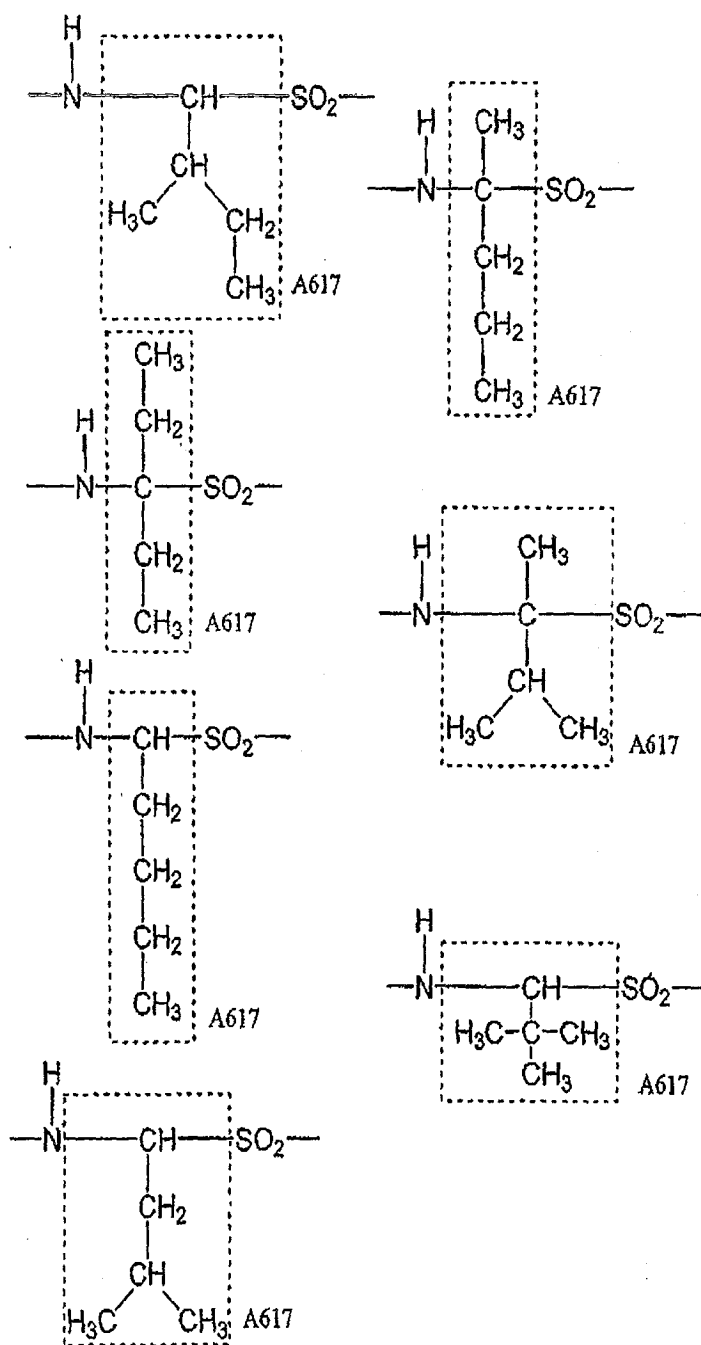
(601)

[0204]

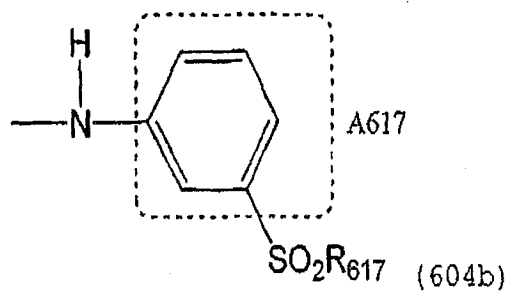
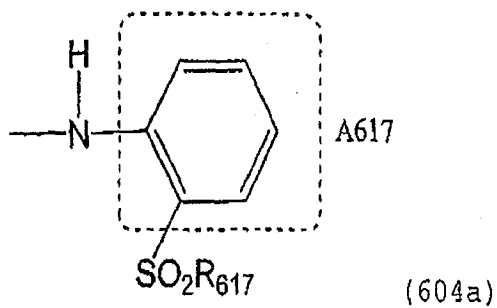


(602)

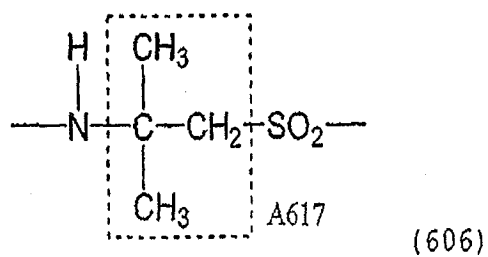
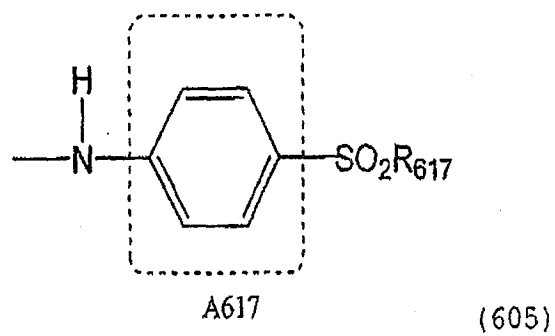
[0205]



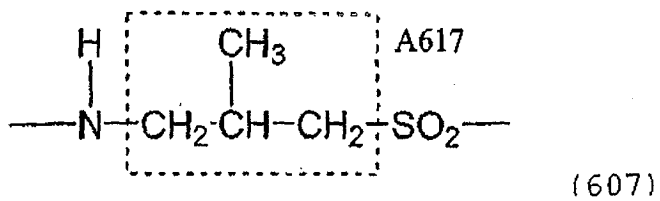
(602)



[0206]

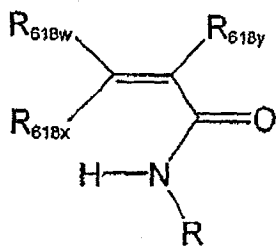


[0207]



[0208] (18) 根据第十八个发明的化合物特征在于由化学式 (617) 表示的化合物具有由化学式 (618) 表示的结构。

[0209]



(618)

[0210] (在通式中, R 表示 $-A_{618}-SO_2R_{618}$ 。 R_{618w} 、 R_{618x} 和 R_{618y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_{618} 和 R_{618} 选自在下面 (i-A) 到 (i-D) 项中描述的结合。对于 (ii) 项, A_{618} 和 R_{618} 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合。

[0211] (i) R_{618w} 和 R_{618x} 各表示氢原子, 和 R_{618y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0212] (i-A) A_{618} 表示亚甲基, 亚乙基, 具有 3 个碳原子的线性或支化亚烷基, 选自化学式 (701) 中的具有 4 个碳原子的亚烷基, 选自化学式 (702) 中的具有 5 个碳原子的亚烷基, 具有 6-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 未被取代的芳族环结构, 或未被取代的杂环结构。 R_{618} 表示卤素原子或 OR_{618a} 。 R_{618a} 表示甲基, 乙基或苯基。

[0213] (i-B) A_{618} 表示由化学式 (706) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{618} 表示卤素原子或 OR_{618a} 。 R_{618a} 表示苯基。

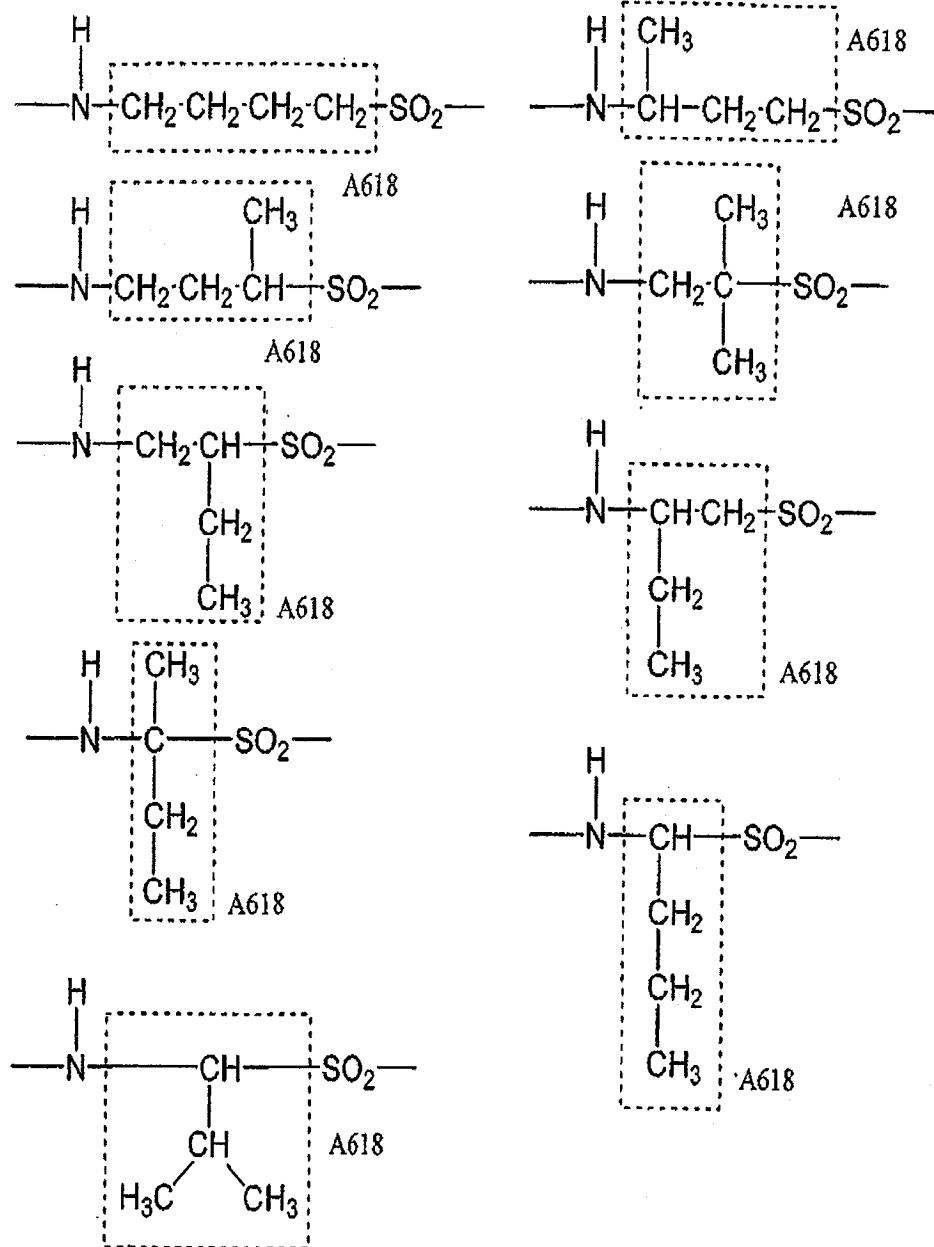
[0214] (i-C) A_{618} 表示由化学式 (707) 表示的具有 4 个碳原子的支化亚烷基。 R_{618} 表示卤素原子, OK, 或 OR_{618a} 。 R_{618a} 表示乙基或苯基。

[0215] (i-D) A_{618} 表示取代的芳族环结构或取代的杂环结构。 R_{618} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{618a} 。 R_{618a} 表示甲基, 乙基或苯基。

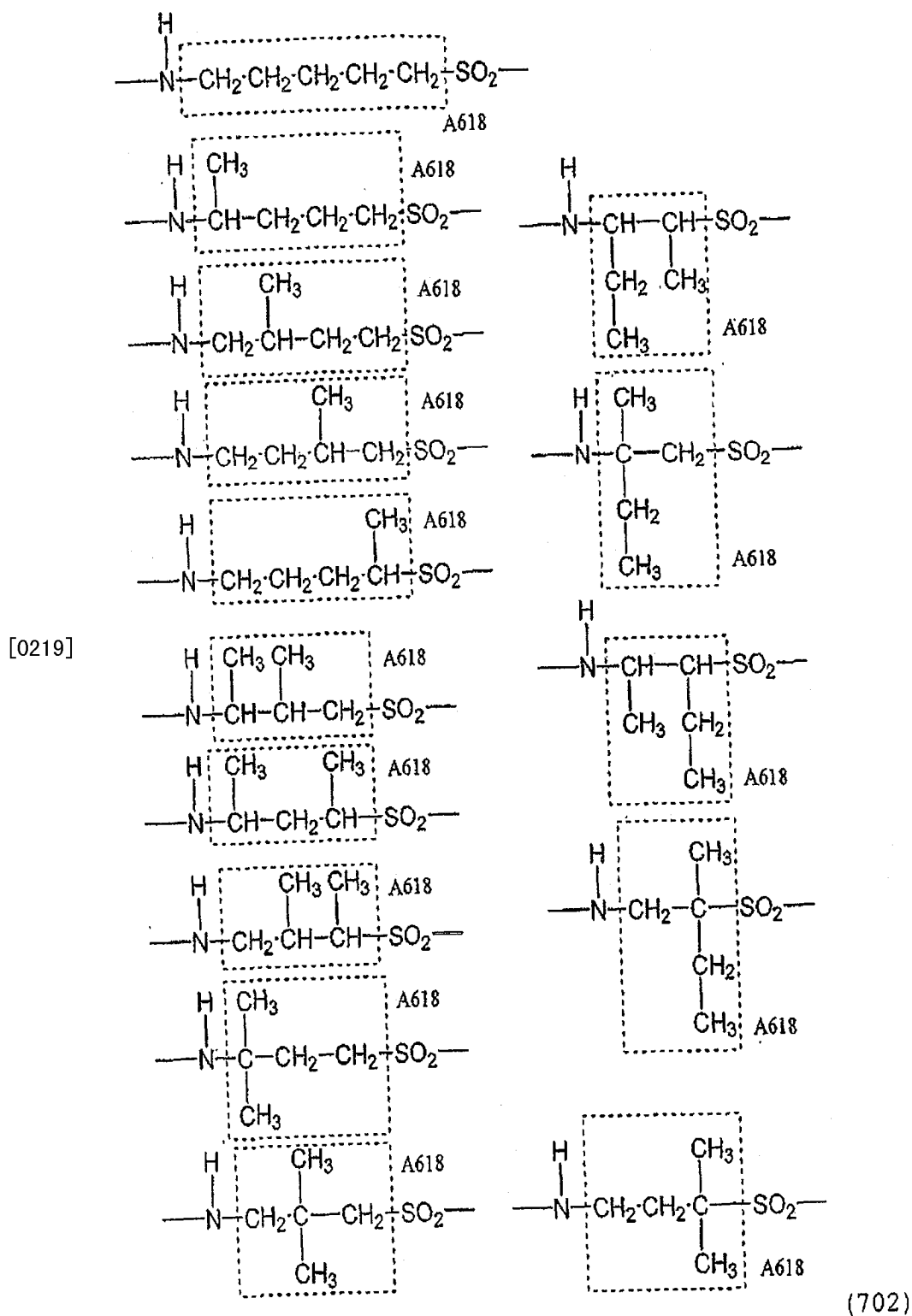
[0216] (ii) R_{618w} 和 R_{618x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{618y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子。 R_{618w} 、 R_{618x} 和 R_{618y} 中的至少一个表示卤素原子。

[0217] (ii-A) A_{618} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{618} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{618a} 。 R_{618a} 表示甲基, 乙基或苯基。)

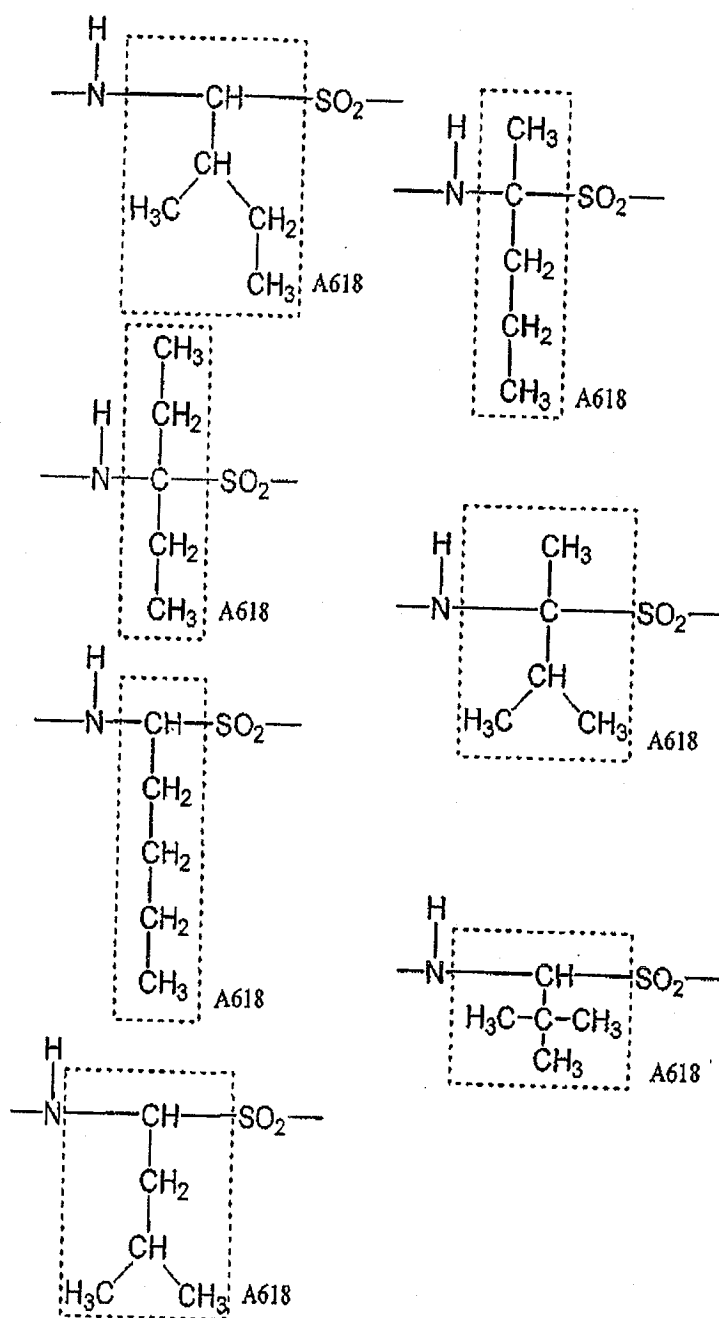
[0218]



(701)

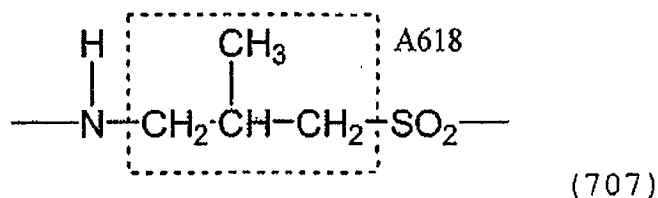
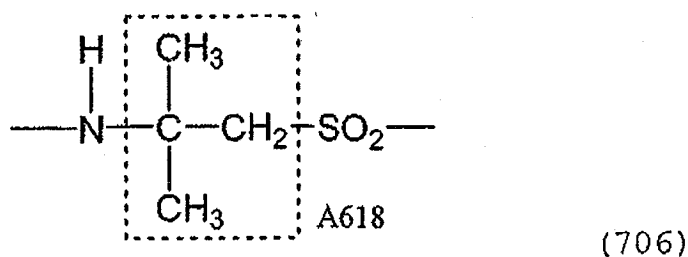


[0220]



(702)

[0221]

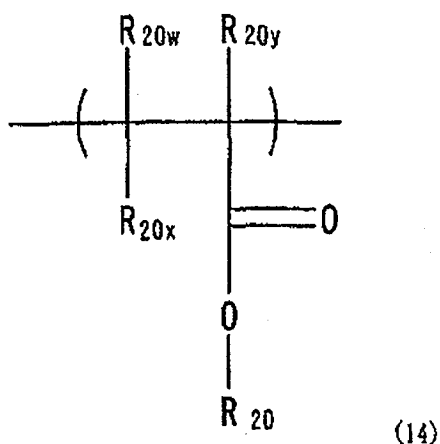


[0222] (生产方法)

[0223] 另外,具有由化学式(1)表示的单元的聚合物能够通过聚合根据第十七个发明的化合物即由化学式(617)表示的化合物来生产。

[0224] 生产根据第二十个发明的聚合物的方法体现特征于它包括让具有由化学式(14)表示的单元的聚合物和至少一种的由化学式(15)表示的胺化合物进行缩合反应,生产出具有由化学式(16)表示的单元的聚合物。

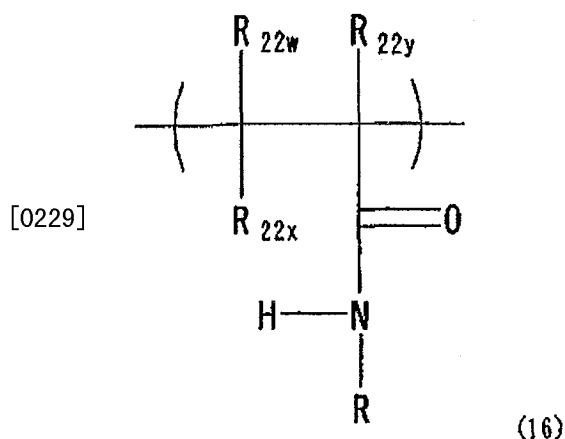
[0225]



[0226] (在通式中, R_{20w} 和 R_{20x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{20y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{20} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。)

[0227] $\text{H}_2\text{N-A}_{21}\text{-SO}_2\text{R}_{21}$ (15)

[0228] (在通式中, R_{21} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{21a} 。 A_{21} 和 R_{21a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

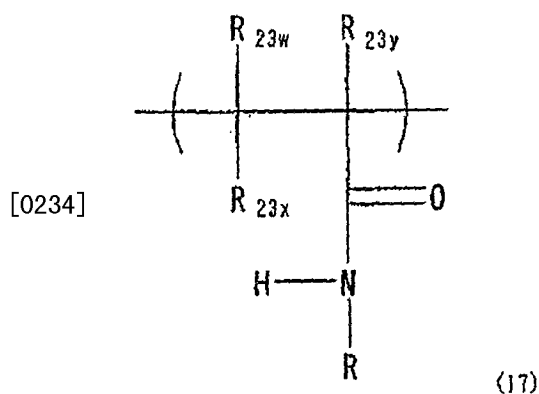


[0230] (在通式中, R 表示 $-A_{22}-SO_2R_{22}$ 。 R_{22w} 和 R_{22x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{22y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{22} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{22a} 。 A_{22} 和 R_{22a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

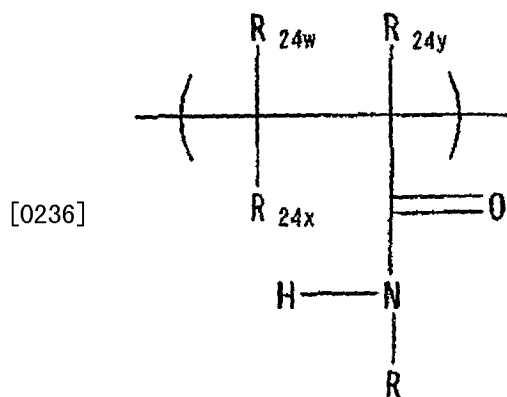
[0231] 在生产具有由化学式 (16) 表示的单元的聚合物的方法中, 缩合剂优选用于在相同的反应场中形成酰胺键。

[0232] 磷酸型缩合剂能够用作在这种情况下下的缩合剂。例如, 选自亚磷酸酯型缩合剂, 氯化磷型缩合剂, 磷酸酐型缩合剂, 磷酸酯型缩合剂, 和磷酰胺型缩合剂中的至少一种能够用作该磷酸型缩合剂。另外, 该缩合反应能够在吡啶存在下进行

[0233] 生产根据第二十五个本发明的具有由化学式 (18) 表示的单元的聚合物的方法体现特征于它包括通过使用酯化剂将具有由化学式 (17) 表示的单元的聚合物加以酯化, 以生产具有由化学式 (18) 表示的单元的聚合物。



[0235] (在通式中, R 表示 $-A_{23}-SO_2R_{23}$ 。 R_{23w} 和 R_{23x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{23y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{23} 表示 OH, 卤素原子, ONa, 或 OK。 A_{23} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)



(18)

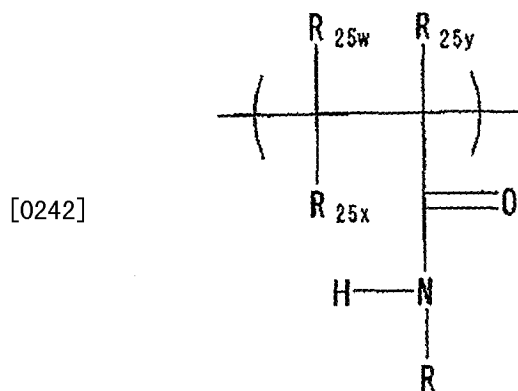
[0237] (在通式中, R 表示 $-A_{24}-SO_3R_{24}$ 。 R_{24w} 和 R_{24x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{24y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 A_{24} 和 R_{24} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0238] 用于生产具有由化学式 (18) 表示的单元的聚合物的方法中的酯化剂的例子包括三甲基甲硅烷基偶氮甲烷, 原甲酸三甲基酯, 和原甲酸三乙酯。

[0239] 合成含磺酸的聚合物的方法的例子包括通过酰胺基交换反应将相应的化学结构引入到水溶性聚丙烯酰胺中的方法。在该方法中, 作为原料的丙烯酰胺结构保留在所获得的聚合物中。因此, 在该方法中尚有改进余地。本发明比方法更有用。

[0240] (电荷控制剂)

[0241] 根据第二十八个发明的控制粉末的带电状态的电荷控制剂体现特征于它包括具有由化学式 (19) 表示的结构单元的聚合物。



(19)

[0243] (在通式中, R 表示 $-A_{25}-SO_2R_{25}$ 。 R_{25w} , R_{25x} 和 R_{25y} 选自在下面 (i) 和 (ii) 项中描述的结合。对于 (i) 项, A_{25} 和 R_{25} 选自在下面 (i-A) 和 (i-B) 中描述的结合。对于 (ii) 项, A_{25} 和 R_{25} 选自在下面 (ii-A) 项中描述的结合。

[0244] (i) R_{25w} 和 R_{25x} 各表示氢原子, 和 R_{25y} 表示 CH_3 基团或氢原子。

[0245] (i-A) A_{25} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构。 R_{25} 表示卤素原子或 OR_{25a} 。 R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0246] (i-B) A_{25} 表示取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{25} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{25a} 。 R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。

[0247] (ii) R_{25w} 和 R_{25x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{25y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子,

或氢原子。 R_{25w} 、 R_{25x} 和 R_{25y} 中至少一个表示卤素原子。

[0248] (ii-A) A_{25} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。 R_{25} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{25a} 。 R_{25a} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0249] 另外,该粉末优选是静电荷图像显影用的调色剂。

[0250] (图像形成方法)

[0251] 根据第三十二个发明的图像形成方法体现特征于包括以下步骤:从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件充电;在带电荷的静电潜像携带元件上形成静电荷图像;使用静电荷图像显影用调色剂将静电荷图像显影,从而在静电潜像携带元件上形成调色剂图像;将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到记录材料上;和在加热下将调色剂图像定影在记录材料上。该图像形成方法的特征在于使用具有以上构成的调色剂。

[0252] 在如上所述的图像形成方法中,可以使用转移步骤,该步骤由以下几个步骤组成:在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到中间转移元件上的第一转移步骤;和在中间转移元件上的调色剂图像转移到该记录材料上的第二转移步骤。

[0253] (图像形成装置)

[0254] 根据第三十三个发明的图像形成装置体现特征于包括以下设备:从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件充电的设备;在带电荷的静电潜像携带元件上形成静电荷图像的设备;使用静电荷图像显影用调色剂将静电荷图像显影,从而在静电潜像携带元件上形成调色剂图像的设备;将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到记录材料上的设备;和在加热下将调色剂图像定影在记录材料上的设备。

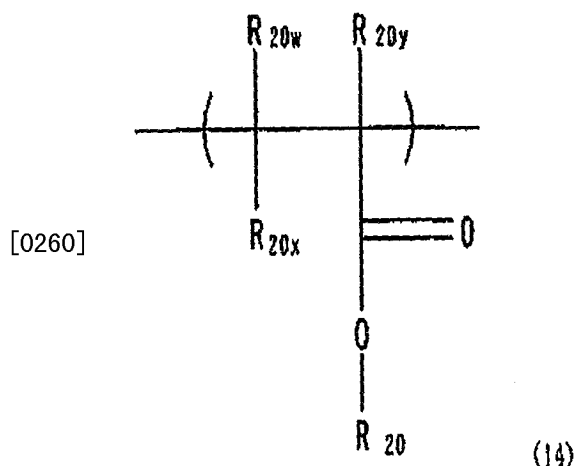
[0255] 该图像形成装置特征在于根据权利要求 31 的静电荷图像显影用调色剂用于显影静电荷图像。

[0256] 在图像形成装置中的转移设备可以由两个设备组成:将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到中间转移元件上的第一转移设备和将在中间转移元件上的调色剂图像转移到记录材料上的第二转移设备。

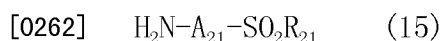
[0257] (生产根据本发明的聚合物的更具体方法)

[0258] 以下,经由优选实施方案更详细地描述本发明。具有如上所述的结构中的每一种的根据本发明的聚合物作为电荷控制剂显示出非常优异的性能,并且对于人体和环境是高度安全的。此外,当用于含有电荷控制剂的静电荷图像显影用调色剂中时,该聚合物显示显著的便利。当用于具有某些显影体系的图像形成装置中时,静电荷图像显影用调色剂也显示显著的优势。下列方法能够举例为生产聚合物的方法。

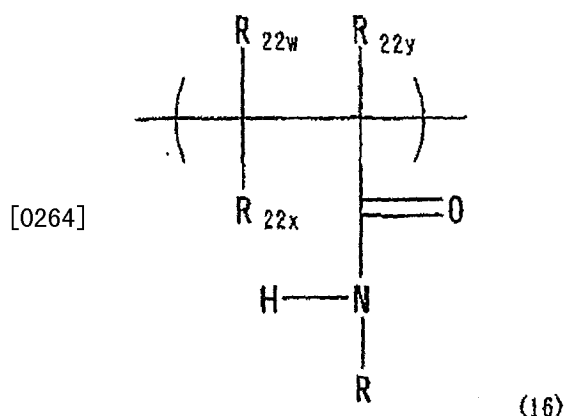
[0259] 例如,具有由化学式 (16) 表示的单元的聚合物能够通过用作起始原料的具有由化学式 (14) 表示的单元的聚合物与由化学式 (15) 表示的至少一种化合物之间的反应来生产。



[0261] (在通式中, R_{20w} 和 R_{20x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{20y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{20} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。当多种单元存在时, R_{20} , R_{20w} , R_{20x} 和 R_{20y} 各独立地具有以上对于各单元给出的意义。)



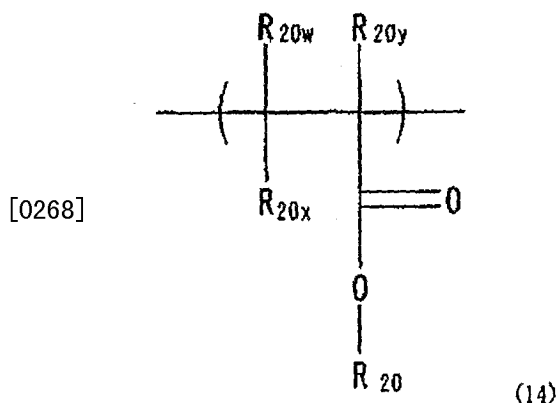
[0263] (在通式中, R_{21} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{21a} 。 A_{21} 和 R_{21a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)



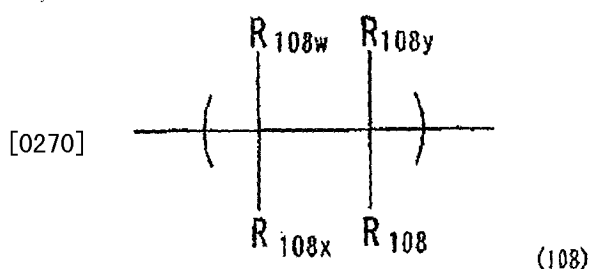
[0265] (在通式中, R 表示 $-\text{A}_{22}-\text{SO}_2\text{R}_{22}$ 。 R_{22w} 和 R_{22x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{22y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{22} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK 或 OR_{22a} 。 A_{22} 和 R_{22a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。当多种单元存在时, R, A_{22} , R_{22} , R_{22a} , R_{22w} , R_{22x} 和 R_{22y} 各独立地具有以上对于各单元给出的意义。)

[0266] (生产具有由化学式 (14) 表示的单元的聚合物的方法)

[0267] 由化学式 (14) 表示的具有羧基的聚合物能够通过使用通常已知的聚合方法和聚合物反应, 作为一种具有由除了化学式 (14) 之外的化学式 (108) 表示的乙烯基型单体单元的共聚物而生产。



[0269] (在通式中, R_{20w} 和 R_{20x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{20y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{20} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。当多种单元存在时, R_{20} , R_{20w} , R_{20x} 和 R_{20y} 各独立地具有以上对于各单元给出的意义。)



[0271] (在通式中, R_{108w} 和 R_{108x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子, 和 R_{108y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子或氢原子。 R_{108} 表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 取代的或未被取代的杂环结构, 卤素原子, $-\text{CO}-R_{108a}$, $-\text{O}-R_{108b}$, $-\text{COO}-R_{108c}$, $-\text{OCO}-R_{108d}$, $-\text{CONR}_{108e}R_{108f}$, $-\text{CN}$, 或含有 N 原子的环结构。 R_{108a} , R_{108b} , R_{108c} , R_{108d} , R_{108e} 和 R_{108f} 各自独立地表示氢原子, 取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。当多种单元存在时, R_{108} , R_{108a} , R_{108b} , R_{108c} , R_{108d} , R_{108e} , R_{108f} , R_{108w} , R_{108x} , 和 R_{108y} 各独立地具有以上对于各单元给出的定义。)

[0272] 由化学式 (108) 表示的乙烯基型单体的例子包括: 苯乙烯和它们的衍生物如苯乙烯, 邻-甲基苯乙烯, 间-甲基苯乙烯, 对-甲基苯乙烯, 对-甲氧基苯乙烯, 对-苯基苯乙烯, 对-氯苯乙烯, 3,4-二氯苯乙烯, 对-乙基苯乙烯, 2,4-二甲基苯乙烯, 对-正丁基苯乙烯, 对-叔丁基苯乙烯, 对-正己基苯乙烯, 对-正辛基苯乙烯, 对-正壬基苯乙烯, 对-正癸基苯乙烯, 和对-正十二烷基苯乙烯; 烯属不饱和单烯烃如乙烯, 丙烯, 丁烯, 和异丁烯; 卤代乙烯基化合物类如氯乙烯, 偏二氯乙烯, 乙烯基溴, 和氟乙烯; 乙烯基酯类, 如乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯基酯, 和苯甲酸乙烯基酯; α -甲基脂肪族单羧酸酯类, 如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙基酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸正辛酯, 甲基丙烯酸十二烷基酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸硬脂基酯, 甲基丙烯酸苯基酯, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯; 丙烯酸酯类, 如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸丙基酯, 丙烯酸正辛基酯, 丙烯酸十二烷基酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸硬脂基酯, 丙烯酸 2-氯乙基酯, 和丙烯酸苯基酯; 乙烯基醚类, 如乙烯基·甲基醚, 乙烯基·乙醚, 和乙烯基·异丁基醚; 乙烯基酮类, 如乙烯基·甲基酮, 乙烯基·己基酮, 和甲基·异丙烯基酮; N-乙烯基化合物类, 如 N-乙烯基吡咯, N-乙烯基呋唑, N-乙烯基吡啶, 和 N-乙烯基吡咯烷酮; 乙烯基萘; 和丙烯酸/甲基丙

烯酸衍生物类,如丙烯腈,甲基丙烯腈,和丙烯酰胺。

[0273] 作为由化学式 (14) 表示的具有羧基的聚合物的例子,可以列举通过部分地水解甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的均聚物所获得的、具有羧基的由甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸组成的共聚物或由丙烯酸酯和丙烯酸组成的共聚物。

[0274] 另外,另一种可聚合的单体与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物可以被合成,并且按照与如上所述的相同方法进行去酯化,据此能够容易地获得具有羧基的共聚物。

[0275] 具有羧基的共聚物也能够通过直接聚合丙烯酸或甲基丙烯酸和另一种可聚合的单体来获得。

[0276] (由化学式 (15) 表示的化合物)

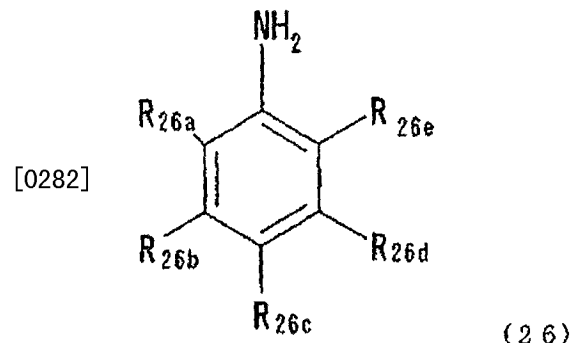
[0277] 用于本发明中的由化学式 (15) 表示的化合物的例子包括下列物质。

[0278] $\text{H}_2\text{N}-\text{A}_{21}-\text{SO}_2\text{R}_{21}$ (15)

[0279] (在通式中, R_{21} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{21a} 。 A_{21} 和 R_{21a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构)。更具体地说, A_{21} 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支化亚烷基, 取代的或未被取代的苯基, 取代的或未被取代的萘基, 或取代的或未被取代的杂环结构, 其中杂环结构中含有 N、S 和 O 中的一个或多个。当 A_{21} 表示环结构时, 未被取代的环可以进一步稠合。

[0280] 由 A_{21} 表示的具有 1-8 个碳原子的线性或支化亚烷基的特定例子包括 2-氨基乙烷磺酸(牛磺酸), 3-氨基丙烷磺酸, 4-氨基丁烷磺酸, 2-氨基-2-甲基丙烷磺酸, 和它们的碱金属盐。

[0281] 当 A_{21} 表示取代的或未被取代的苯基时, 该化合物由化学式 (26) 表示。

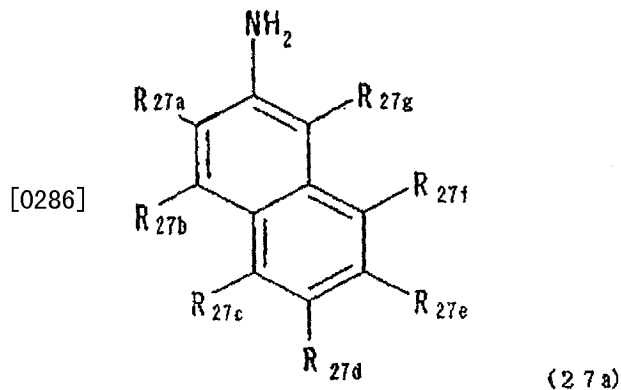


[0283] (在通式中, R_{26a} 、 R_{26b} 、 R_{26c} 、 R_{26d} 和 R_{26e} 中的至少一个表示 $\text{SO}_2\text{R}_{26f}$ (R_{26f} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{26h} 。 R_{26h} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。))。 R_{26a} 、 R_{26b} 、 R_{26c} 、 R_{26d} 和 R_{26e} 各自独立地选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{26g} (R_{26g} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NHPH 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。)

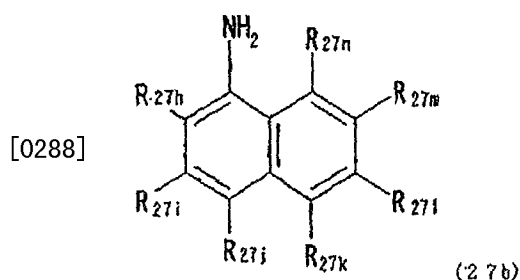
[0284] 由化学式 (26) 表示的化合物的例子包括: 各种氨基苯磺酸衍生物和它的盐, 如对-氨基苯磺酸(苯胺磺酸), 间-氨基苯磺酸, 邻-氨基苯磺酸, 间-甲苯胺-4-磺酸, 邻-甲苯胺-4-磺酸钠盐, 对-甲苯胺-2-磺酸, 4-甲氧基苯胺-2-磺酸, 邻-甲氧基苯胺-5-磺酸, 对-甲氧基苯胺-3-磺酸, 3-硝基苯胺-4-磺酸, 2-硝基苯胺-4-磺酸钠盐, 4-硝基苯胺-2-磺酸钠盐, 1,5-二硝基苯胺-4-磺酸, 2-氨基苯酚-4-羟基-5-硝基苯磺酸, 2,4-二甲苯胺-5-磺酸钠盐, 2,4-二甲基苯胺-6-磺酸, 3,4-二甲基苯胺-5-磺酸,

4-异丙基苯胺-6-磺酸,4-三氟甲基苯胺-6-磺酸,3-羧基-4-羟基苯胺-5-磺酸,和4-羧基苯胺-6-磺酸;和酯化产品,如各种氨基苯磺酸衍生物和它的盐的甲基酯化产品和苯基酯化产品,如2-氨基苯磺酸甲酯,4-氨基苯磺酸甲酯,2-氨基苯磺酸苯酯,和4-氨基苯磺酸苯酯。

[0285] 当 A_{27} 表示取代的或未被取代的萘基时,该化合物由化学式 (27a) 或 (27b) 表示。



[0287] (在通式中, R_{27a} , R_{27b} , R_{27c} , R_{27d} , R_{27e} , R_{27f} 和 R_{27g} 中的至少一个表示 SO_2R_{27o} (R_{27o} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{27s} 。 R_{27s} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)。 R_{27a} , R_{27b} , R_{27c} , R_{27d} , R_{27e} , R_{27f} 和 R_{27g} 各自独立地选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{27p}$ (R_{27p} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。)



[0289] (在通式中, R_{27h} , R_{27i} , R_{27j} , R_{27k} , R_{27l} , R_{27m} 和 R_{27n} 中的至少一个表示 SO_2R_{27q} (R_{27q} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{27t} 。 R_{27t} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)。 R_{27h} , R_{27i} , R_{27j} , R_{27k} , R_{27l} , R_{27m} , 和 R_{27n} 各自独立地选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{27r}$ (R_{27r} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。)

[0290] 由化学式 (27a) 或 (27b) 表示的化合物的例子包括: 各种萘胺磺酸衍生物和它的盐, 如 1-萘胺-4-磺酸, 1-萘胺-5-磺酸, 1-萘胺-6-磺酸, 1-萘胺-7-磺酸, 1-萘胺-8-磺酸, 2-萘胺-1-磺酸, 2-萘胺-5-磺酸, 1-萘胺-2-乙氧基-6-磺酸, 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸, 6-氨基-1-萘酚-3-磺酸, 1-氨基-8-萘酚-2,4-二磺酸单钠盐, 和 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐; 和各种萘胺磺酸衍生物和它的盐的酯化产品, 如甲基酯化产品和苯基酯化产品, 如 1-萘胺-8-磺酸甲酯, 2-萘胺-1-磺酸甲酯, 1-萘胺-8-磺酸苯酯, 和 2-萘胺-1-磺酸苯酯。

[0291] 当 A_{25} 表示含有在 N, S 和 O 当中的一个或多个原子的取代或未被取代的杂环结构,

环的例子包括吡啶环, 哌嗪环, 呋喃环, 和硫杂呋喃环 (thiol ring)。

[0292] (生产在分子中具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元的聚合物的方法)

[0293] 下面详细地描述在本发明中的具有由化学式 (14) 表示的单元的聚合物与由化学式 (15) 表示的氨基磺酸化合物的缩合反应。

[0294] 可用于羧基与氨基的缩合反应的方法的例子包括: 涉及到使用缩合剂的方法; 涉及到形成盐和通过脱水反应进行缩合的方法; 和涉及到使用脱水剂的方法。

[0295] 下面将详细描述作为本发明的生产方法的涉及到使用缩合剂的方法。

[0296] 磷酸型缩合剂, 碳化二亚胺型缩合剂等能够用作该缩合剂。可用的磷酸型缩合剂的例子包括亚磷酸酯型缩合剂, 氯化磷型缩合剂, 磷酸酐型缩合剂, 磷酸酯型缩合剂, 和磷酰胺型缩合剂。亚磷酸酯型缩合剂优选用于本发明的反应中。在这里使用的亚磷酸酯的例子包括, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸三甲基酯, 亚磷酸三乙基酯, 亚磷酸二苯基酯, 亚磷酸三-邻-甲苯基酯, 亚磷酸二-邻-甲苯基酯, 亚磷酸三-间-甲苯基酯, 亚磷酸二-间-甲苯基酯, 亚磷酸三-对-甲苯基酯, 亚磷酸二-对-甲苯基酯, 亚磷酸二-邻-氯苯基酯, 亚磷酸三-对-氯苯基酯, 以及亚磷酸二-对-氯苯基酯。这些当中, 亚磷酸三苯酯是优选使用的。

[0297] 缩合剂的用量是相对于由化学式 (15) 表示的化合物而言的 0.1- 倍或更高, 或优选 1- 倍或更高。

[0298] 缩合剂本身也能够用作反应溶剂。

[0299] 用于该方法中的由化学式 (15) 表示的化合物的量是相对于用作起始原料的由化学式 (14) 表示的单元而言的 0.1-50.0 倍 (摩尔), 或优选 1.0-20.0 倍 (摩尔) 的范围内。溶剂根据需要来用于本发明的反应中。可使用的溶剂的例子包括: 烃类, 如己烷, 环己烷和庚烷; 酮类, 如丙酮和甲基乙基酮; 醚类, 如二甲基醚, 二乙基醚和四氢呋喃; 卤代烃类, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 二氯乙烷和三氯乙烷; 芳族烃类, 如苯和甲苯; 非质子性极性溶剂, 如 N, N- 二甲基甲酰胺和二甲亚砷; 和吡啶衍生物。特别优选使用吡啶。溶剂的用量能够适当地根据起始原料和基础物质的类型, 反应条件等来确定。

[0300] 在该方法中反应温度没有特别限制, 但一般是在 0°C 至溶剂的沸点的范围内。然而, 优选的是在适合于所用缩合剂的最适温度下进行该反应。在本发明的方法中, 反应时间是在例如 1-48 小时的范围内。溶剂能够由常规方法如蒸馏法从含有聚合物的所得反应溶液中除去, 该聚合物在其分子中具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元。另外地, 通过使用溶剂, 例如水, 醇如甲醇或乙醇, 或醚如二甲醚, 二乙醚, 或四氢呋喃, 具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元的目标聚合物能够通过将不溶解该聚合物的溶剂与反应溶液均匀地混合来进行再沉淀和回收。在分子中具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元的所得聚合物能够根据需要来进行分离提纯。对于分离提纯的方法没有特别限制, 并且包括: 涉及到使用不溶解在分子中具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元的聚合物的溶剂所进行的再沉淀的一种方法, 根据柱色谱的一种方法, 等等。

[0301] 另外, 在具有各由化学式 (16) 表示的一种或多种单元的聚合物当中, 具有各由化学式 (1) 表示的一种或多种单元的聚合物能够通过使用由化学式 (617) 表示的化合物, 另一种可聚合的单体, 和聚合引发剂, 由共聚合反应来合成。

[0302] (生产由化学式 (617) 表示的化合物的方法)

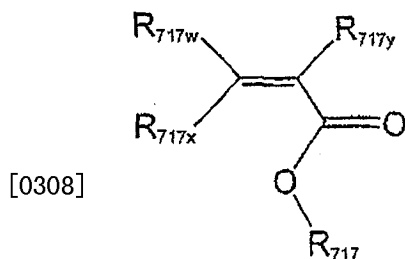
[0303] 在第十七个发明中显示的由化学式 (617) 表示的化合物能够根据下列方法来生产。

[0304] 下面将详细描述在本发明中合成由化学式 (617) 表示的化合物的方法。该化合物由下面组分的缩合反应合成：具有羧基的可聚合的单体如甲基丙烯酸或丙烯酸；其中羧基转化成酰氯的酸氯可聚合的单体，如丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯；和如下所述的由化学式 (817) 表示的具有氨基的各种化合物。

[0305] 可用于在羧基与氨基之间的缩合反应的方法的例子包括：涉及到使用缩合剂的方法；涉及到形成盐和通过脱水反应进行缩合的方法；涉及到使用脱水剂的方法；和涉及到将羧基转化成酰氯和让氨基与它反应的方法。

[0306] 下面将详细描述作为根据本发明的生产方法的涉及到将羧基转化成酰氯和让氨基与它反应的方法。

[0307] 由化学式 (717) 表示的可聚合的单体转化成酰氯能够通过使用亚硫酰氯的普通方法来进行。



(717)

[0309] (在通式中, R_{717w} 和 R_{717x} 各自独立地表示卤素原子或氢原子。 R_{717y} 表示 CH_3 基团, 卤素原子, 或氢原子。 R_{717} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。当多种单元存在时, R_{717} 、 R_{717w} 、 R_{717x} 和 R_{717y} 各独立地具有以上对于各单元给出的意义。)

[0310] 亚硫酰氯的用量是相对于由化学式 (717) 表示的化合物而言的 0.1 倍 -50.0 倍 (按摩尔), 或优选 1.0-20.0 倍 (摩尔)。亚硫酰氯本身还可以用作反应溶剂。

[0311] 用于该方法中的由如下所述的化学式 (817) 表示的化合物的量是相对于由化学式 (717) 表示的化合物而言的 0.1-50.0 倍 (摩尔), 或优选 1.0-20.0 倍 (摩尔) 的范围内。溶剂根据需要能够用于本发明的反应中。所使用溶剂的例子包括：烃类, 如己烷, 环己烷, 和庚烷；酮类, 如丙酮和甲基乙基酮；醚类, 如二甲醚, 二乙醚, 和四氢呋喃；卤代烃类, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 二氯乙烷, 和三氯乙烷；芳族烃类, 如苯和甲苯；非质子性极性溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砜；吡啶衍生物；和水。溶剂优选可溶于由如下所述的化学式 (817) 表示的化合物中。溶剂的用量能够适当地根据起始原料, 反应条件等来确定。

[0312] 在该方法中反应温度没有特别限制, 但一般是在 $-30^{\circ}C$ 至溶剂的沸点的范围内。然而, 优选的是在适合于由如下所述的化学式 (817) 表示的化合物和反应溶剂的最适温度下进行反应。在本发明的方法中, 不能唯一地确定的反应时间一般是在 1 小时至 48 小时之间。含有由化学式 (617) 表示的化合物的所生产的反应溶液能够通过普通方法如蒸馏法从而被去除。

[0313] 由化学式 (617) 表示的所得化合物能够根据需要来进行分离提纯。分离提纯的方

法没有特别限制,并且包括:涉及到采用溶剂(其中由化学式(617)表示的化合物几乎不溶于其中)的重结晶的一种方法,根据柱色谱的一种方法,等等。

[0314] (由化学式(817)表示的化合物)

[0315] 用于本发明中的由化学式(817)表示的化合物的例子包括下列物质。

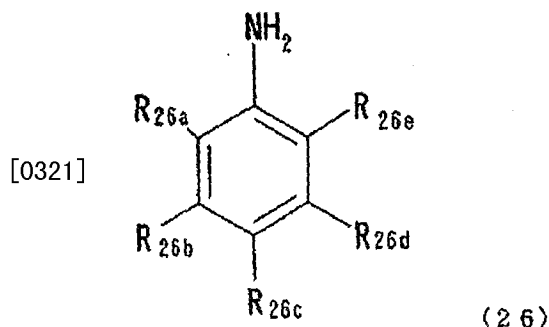
[0316] $\text{H}_2\text{N}-\text{A}_{817}-\text{SO}_2\text{R}_{817}$ (817)

[0317] (在通式中, R_{817} 表示OH,卤素原子,ONa,OK,或 OR_{817a} 。 A_{817} 和 R_{817a} 各自独立地表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。)

[0318] 更具体地说, A_{817} 表示具有1-8个碳原子的线性或支化亚烷基,取代的或未被取代的苯基,取代的或未被取代的萘基,或含有在N,S,和O当中的一个或多个原子的取代的或未被取代的杂环结构。当 A_{817} 表示环结构时,未被取代的环可以进一步稠合。

[0319] 由 A_{817} 表示的具有1-8个碳原子的线性或支化亚烷基的例子包括2-氨基乙烷磺酸(牛磺酸),3-氨基丙烷磺酸,4-氨基丁烷磺酸,2-氨基-2-甲基丙烷磺酸,和它们的碱金属盐。

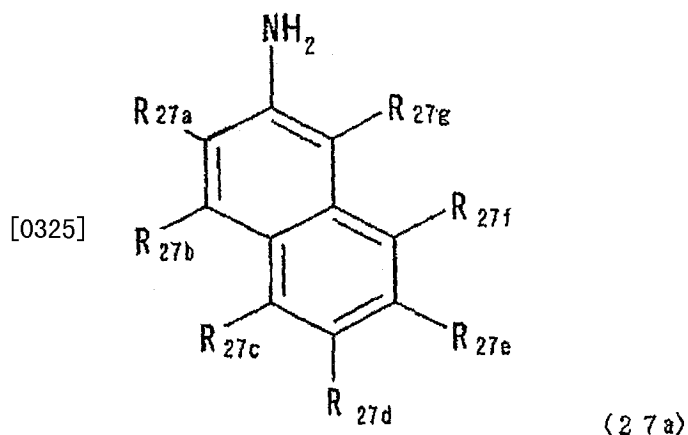
[0320] 当 A_{817} 表示取代的或未被取代的苯基时,该化合物由化学式(26)表示。



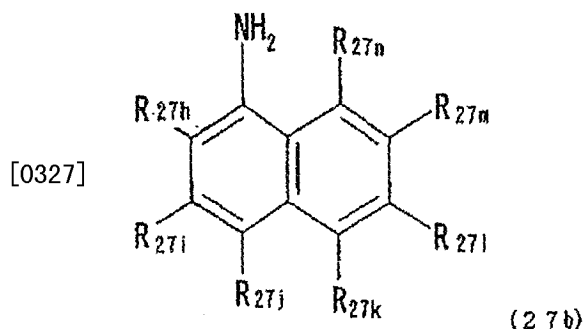
[0322] (在通式中, R_{26a} 、 R_{26b} 、 R_{26c} 、 R_{26d} 和 R_{26e} 中的至少一个表示 $\text{SO}_2\text{R}_{26f}$ (R_{26f} 表示OH,卤素原子,ONa,OK,或 OR_{26h} 。 R_{26h} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构,取代的或未被取代的芳族环结构,或取代的或未被取代的杂环结构。))。 R_{26a} 、 R_{26b} 、 R_{26c} 、 R_{26d} 和 R_{26e} 各自独立地选自氢原子,卤素原子,具有1-20个碳原子的烷基,具有1-20个碳原子的烷氧基,OH基团, NH_2 基团, NO_2 基团, COOR_{26g} (R_{26g} 表示H原子,Na原子,或K原子。),乙酰胺基团,OPh基团,NHPh基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团,和 C_3F_7 基团。)

[0323] 由化学式(26)表示的化合物的例子包括:各种氨基苯磺酸衍生物和它的盐,如对-氨基苯磺酸(苯胺磺酸),间-氨基苯磺酸,邻-氨基苯磺酸,间-甲苯胺-4-磺酸,邻-甲苯胺-4-磺酸钠盐,对-甲苯胺-2-磺酸,4-甲氧基苯胺-2-磺酸,邻-甲氧基苯胺-5-磺酸,对-甲氧基苯胺-3-磺酸,3-硝基苯胺-4-磺酸,2-硝基苯胺-4-磺酸钠盐,4-硝基苯胺-2-磺酸钠盐,1,5-二硝基苯胺-4-磺酸,2-氨基苯酚-4-羟基-5-硝基苯磺酸,2,4-二甲苯胺-5-磺酸钠盐,2,4-二甲基苯胺-6-磺酸,3,4-二甲基苯胺-5-磺酸,4-异丙基苯胺-6-磺酸,4-三氟甲基苯胺-6-磺酸,3-羧基-4-羟基苯胺-5-磺酸,和4-羧基苯胺-6-磺酸;和酯化产品,如各种氨基苯磺酸衍生物和它的盐的甲基酯化产品和苯基酯化产品,如2-氨基苯磺酸甲酯,4-氨基苯磺酸甲酯,2-氨基苯磺酸苯酯,和4-氨基苯磺酸苯酯。

[0324] 当 A_{817} 表示取代的或未被取代的萘基时,该化合物由化学式(27a)或(27b)表示。



[0326] (在通式中, R_{27a} , R_{27b} , R_{27c} , R_{27d} , R_{27e} , R_{27f} 和 R_{27g} 中的至少一个表示 SO_2R_{27o} (R_{27o} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{27s} 。 R_{27s} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)。 R_{27a} , R_{27b} , R_{27c} , R_{27d} , R_{27e} , R_{27f} , 和 R_{27g} 各自独立地选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{27p}$ (R_{27p} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。)



[0328] (在通式中, R_{27h} , R_{27i} , R_{27j} , R_{27k} , R_{27l} , R_{27m} 和 R_{27n} 中的至少一个表示 SO_2R_{27q} (R_{27q} 表示 OH, 卤素原子, ONa, OK, 或 OR_{27t} 。 R_{27t} 表示取代的或未被取代的脂族烃结构, 取代的或未被取代的芳族环结构, 或取代的或未被取代的杂环结构。)。 R_{27h} , R_{27i} , R_{27j} , R_{27k} , R_{27l} , R_{27m} , 和 R_{27n} 各自独立地选自氢原子, 卤素原子, 具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, OH 基团, NH_2 基团, NO_2 基团, $COOR_{27r}$ (R_{27r} 表示 H 原子, Na 原子, 或 K 原子。), 乙酰胺基团, OPh 基团, NPh 基团, CF_3 基团, C_2F_5 基团, 和 C_3F_7 基团。)

[0329] 由化学式 (27a) 或 (27b) 表示的化合物的例子包括: 各种萘胺磺酸衍生物和它的盐, 如 1-萘胺-4-磺酸, 1-萘胺-5-磺酸, 1-萘胺-6-磺酸, 1-萘胺-7-磺酸, 1-萘胺-8-磺酸, 2-萘胺-1-磺酸, 2-萘胺-5-磺酸, 1-萘胺-2-乙氧基-6-磺酸, 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸, 6-氨基-1-萘酚-3-磺酸, 1-氨基-8-萘酚-2,4-二磺酸单钠盐, 和 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐; 和各种萘胺磺酸衍生物和它的盐的酯化产品, 如甲基酯化产品和苯基酯化产品, 如 1-萘胺-8-磺酸甲酯, 2-萘胺-1-磺酸甲酯, 1-萘胺-8-磺酸苯酯, 和 2-萘胺-1-磺酸苯酯。

[0330] 当 A_{817} 表示含有一个或多个选自 N, S 和 O 的原子的取代或未被取代的杂环结构, 环的例子包括吡啶环, 哌嗪环, 呋喃环, 和硫杂呋喃环。

[0331] 另外, 对于各由化学式 (617) 表示的化合物当中, 当合成了不具有磺酸酯单元的化合物, 例如其中 R_{617} 表示 OH、卤素原子、ONa 或 OK 的化合物时, 具有磺酸酯单元的由化学

式 (617) 表示的化合物能够通过进一步使用酯化剂如三甲基甲硅烷基偶氮甲烷、原甲酸三甲基酯或原甲酸三乙酯来合成。下面将详细描述该反应。

[0332] 溶剂根据需要能够用于该反应中。所使用的溶剂的例子包括：烃类，如己烷，环己烷，和庚烷；醇类，如甲醇和乙醇；醚类，如二甲醚，二乙醚，四氢呋喃，和二噁烷；卤代烃类，如二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，和三氯乙烷；芳族烃类，如苯和甲苯；非质子性极性溶剂，如N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砷；和吡啶衍生物。氯仿或甲醇是特别优选使用的。溶剂的用量能够适当地根据起始原料，反应条件等来确定。

[0333] 酯化剂的用量是相对于其中在化学式 (617) 中的 R_{617} 表示 OH，卤素原子，ONa 或 OK 的不含磺酸酯单元的化合物而言的 0.1-50 倍（摩尔），或优选 1-20 倍（摩尔）的范围内。

[0334] 在该方法中反应温度没有特别限制，但一般是在 -20°C 至 30°C 的范围内。不能唯一地确定的反应时间一般是在 1 小时至 48 小时之间。

[0335] 含有具有磺酸酯单元的由化学式 (617) 表示的化合物的所生产的反应溶液能够通过普通方法如蒸馏法被去除。

[0336] 具有磺酸酯单元的由化学式 (617) 表示的所得化合物能够根据需要来进行分离提纯。分离提纯的方法没有特别限制，并且包括：涉及到采用溶剂（其中具有磺酸酯单元的由化学式 (617) 表示的化合物几乎不溶于其中）的重结晶的一种方法，根据柱色谱的一种方法，等等。

[0337] （聚合由化学式 (617) 表示的化合物的方法）

[0338] 各种通常已知的聚合反应中的任何一种能够用于聚合由化学式 (617) 表示的化合物的方法中。该化合物也能够与各种通常已知的单体中的任何一种进行共聚合。

[0339] 可共聚单体的例子包括：苯乙烯和它们的衍生物，如苯乙烯，邻-甲基苯乙烯，间-甲基苯乙烯，对-甲基苯乙烯，对-甲氧基苯乙烯，对-苯基苯乙烯，对-氯苯乙烯，3,4-二氯苯乙烯，对-乙基苯乙烯，2,4-二甲基苯乙烯，对-正丁基苯乙烯，对-叔丁基苯乙烯，对-正己基苯乙烯，对-正辛基苯乙烯，对-正壬基苯乙烯，对-正癸基苯乙烯，和对-正十二烷基苯乙烯；烯属不饱和单烯烃如乙烯，丙烯，丁烯，和异丁烯；卤代乙烯基化合物如氯乙烯，偏二氯乙烯，乙烯基溴，和氟乙烯；乙烯基酯类，如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯基酯，和苯甲酸乙烯基酯； α -亚甲基脂肪族单羧酸酯，如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙基酯，甲基丙烯酸正丁基酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸正辛酯，甲基丙烯酸十二烷基酯，甲基丙烯酸 2-乙基己基酯，甲基丙烯酸硬脂基酯，甲基丙烯酸苯基酯，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯；丙烯酸酯类，如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸丙基酯，丙烯酸正辛基酯，丙烯酸十二烷基酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，丙烯酸硬脂基酯，丙烯酸 2-氯乙基酯，和丙烯酸苯基酯；乙烯基醚，如乙烯基·甲基醚，乙烯基·乙基醚，和乙烯基·异丁基醚；乙烯基酮类，如乙烯基·甲基酮，乙烯基·己基酮，和甲基·异丙烯基酮；N-乙烯基化合物，如N-乙烯基吡咯，N-乙烯基吡啶，N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基萘；和丙烯酸/甲基丙烯酸衍生物，如丙烯腈，甲基丙烯腈，和丙烯酰胺。

[0340] 对于各由化学式 (617) 表示的化合物，当不具有磺酸酯单元的化合物，例如，其中 R_{617} 表示 OH、卤素原子、ONa 或 OK 的化合物进行聚合时，自由基聚合是特别优选使用的，因为聚合反应的条件能够相对容易地控制。

[0341] 当化合物具有磺酸酯单元时,离子聚合反应也可以使用。

[0342] 自由基聚合的引发剂的例子包括 2-乙基过氧己酸叔丁基酯,过新戊酸异丙苯,过氧月桂酸叔丁基酯,过氧化苯甲酰,过氧化月桂酰,过氧化辛酰,过氧化二叔丁基,叔丁基枯基过氧化物,过氧化二枯基,2,2'-偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈),2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷,1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷,1,4-双(叔丁基过氧羰基)环己烷,2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷,4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸正丁基酯,2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷,1,3-双(叔丁基过氧基-异丙基)苯,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷,二过氧间苯二甲酸二叔丁基酯,2,2-双(4,4-二叔丁基过氧基环己基)丙烷,过氧 α -甲基琥珀酸二叔丁基酯,过氧二甲基戊二酸二叔丁基酯,六氢对苯二甲酸过氧化二叔丁基酯,过氧壬二酸二叔丁基酯,二甘醇-双(叔丁基过氧碳酸酯),过氧三甲基己二酸二叔丁基酯,三(叔丁基过氧基)三嗪,和乙烯基三(叔丁基过氧基)硅烷。也能够使用水溶性的引发剂,如过硫酸钾或过硫酸铵。

[0343] 以上引发剂能够单独或以结合物的形式使用。

[0344] 引发剂的用量,它优选是在相对于可聚合的单体的总量而言的 0.0001-0.5 倍(摩尔)范围内,能够根据所使用的单体、用于共聚合的单体和所使用的引发剂的类型来适当地确定。

[0345] 根据需要,在本发明的聚合反应中使用溶剂。所使用溶剂的例子包括:烃类,如己烷,环己烷,和庚烷;酮类,如丙酮和甲基乙基酮;醚类,如二甲醚,二乙醚,和四氢呋喃;卤代烃类,如二氯甲烷,氯仿,四氯化碳,二氯乙烷,和三氯乙烷;芳族烃类,如苯和甲苯;和非质子性极性溶剂,如 N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砆。非质子性极性溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砆是特别优选使用的。溶剂的用量能够根据溶剂的类型,用于共聚合的单体,所使用的引发剂,反应条件等来适当地确定。

[0346] 在该方法中反应温度没有特别限制,但一般是在 76°C 至溶剂的沸点的范围内。然而,希望在适合于所用引发剂和用于共聚合的单体的最适温度下进行反应。在本发明的方法中,不能唯一地确定的反应时间,反应时间一般是在 0.5 小时至 48 小时之间。溶剂能够由常规方法如蒸馏法从含有聚合物的所得反应溶液中除去,该聚合物在其分子中具有各由化学式 (1) 表示的一种或多种单元。另外地,通过使用溶剂,例如水,醇如甲醇或乙醇,或醚如二甲醚,二乙醚,或四氢呋喃,在分子中具有各由化学式 (1) 表示的一种或多种单元的目标聚合物能够通过将不溶解该聚合物的溶剂与反应溶液均匀地混合来进行再沉淀和回收。在分子中具有各由化学式 (1) 表示的一种或多种单元的所得聚合物能够根据需要来进行分离提纯。对于分离提纯的方法没有特别限制,并且包括:涉及到使用不溶解在分子中具有各由化学式 (1) 表示的一种或多种单元的聚合物的溶剂所进行的再沉淀的一种方法,根据柱色谱的一种方法,等等。

[0347] (生产在分子中具有各由化学式 (18) 表示的一种或多种单元的聚合物的方法)

[0348] 如化学式 (17) 中所示,当在化学式 (17) 的 R_1 表示 OH, 卤素原子, ONa, 或 OK 时,其中在化学式 (18) 中的 R 表示 $-A_{24}-SO_3R_{24}$ 的聚合物能够通过使用三甲基甲硅烷基偶氮甲烷,原甲酸三甲基酯,或原甲酸三乙酯作为酯化剂来合成。下面将详细描述该反应。

[0349] 溶剂根据需要能够用于该反应中。所使用的溶剂的例子包括：烃类，如己烷，环己烷，和庚烷；醇类，如甲醇和乙醇；醚类，如二甲醚，二乙醚，四氢呋喃，和二噁烷；卤代烃类，如二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，和三氯乙烷；芳族烃类，如苯和甲苯；非质子性极性溶剂，如N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砷；和吡啶衍生物。氯仿或甲醇是特别优选使用的。溶剂的用量能够适当地根据起始原料，反应条件等来确定。

[0350] 酯化剂的用量是相对于由化学式(17)表示的单元而言的0.1倍-50.0倍（按摩尔），或优选1-20.0倍（摩尔）的范围内。

[0351] 在该方法中反应温度没有特别限制，但一般是在-20℃至30℃的范围内。不能唯一地确定的反应时间一般是在1小时至48小时之间。

[0352] 溶剂能够由常规方法如蒸馏法从含有聚合物的所得反应溶液中除去，该聚合物在其分子中具有各由化学式(18)表示的一种或多种单元。另外地，通过使用溶剂，例如醇类如甲醇或乙醇，或醚类如二甲醚，二乙醚，或四氢呋喃，在分子中具有各由化学式(18)表示的一种或多种单元的聚合物能够通过将不溶解该聚合物的溶剂与该溶液均匀地混合来进行再沉淀和回收。在分子中具有各由化学式(18)表示的一种或多种单元的所得聚合物能够根据需要来进行分离提纯。对于分离提纯的方法没有特别限制，并且包括：涉及到使用不溶解在分子中具有各由化学式(18)表示的一种或多种单元的聚合物的溶剂所进行的再沉淀的一种方法，根据柱色谱的一种方法，等等。

[0353] （应用于调色剂）

[0354] 根据本发明的聚合物的应用包括应用于静电荷图像显影用调色剂和使用调色剂的图像形成方法中。

[0355] 具体地说，聚合物能用作电荷控制剂以便内部或外部被加到调色剂中。也就是说，本发明涉及含有如上所述的聚合物的电荷控制剂以及含有该电荷控制剂的用于显影静电荷图像的调色剂。

[0356] 静电荷图像显影用调色剂用于如下所述的图像形成方法或图像形成装置。图像形成方法包括：从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件均匀地充电的充电步骤；在静电潜像携带元件上形成调色剂图像的显影步骤；经由或不经由中间转移元件将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到图像接收材料上的转移步骤；和在加热下将调色剂图像定影在图像接收材料上的热定影步骤。

[0357] 该图像形成装置包括分别地对应于该方法的各个步骤的设备，即，充电设备，显影设备，转移设备，和热定影设备。

[0358] 这里，将描述与调色剂有关的技术。

[0359] 已知大量的使用调色剂的电子照相方法。一般方法包括：通过使用各种设备，利用光电导物质在图像携带元件（光敏元件）上形成电潜像；用调色剂显影该潜像以形成可见图象；根据需要，将调色剂图像转移到图像接收材料如纸上；然后在加热和/或压力或类似条件下将调色剂图像定影到图像接收材料上而得到一个复制件。

[0360] 级联显影，磁刷显影，压印显影等已知是显现电潜像的方法。也已经使用了一种方法，它包括：使用磁性调色剂和为中心处具有磁极的旋转显影套筒；和在磁场中让磁性调色剂从显影套筒上的一个地方被吸引到在光敏元件上的一个地方。用于显影静电潜像的显影方法被分成：涉及到使用由调色剂和载体组成的双组分显影剂的双组分显影方法；和

涉及到使用仅仅由调色剂组成的单组分显影剂和不使用载体的单组分显影方法。这里,着色的细颗粒一般指调色剂含有粘结剂树脂和着色剂作为主要成分,和进一步含有电荷控制剂,磁粉末等,根据需要来定。根据本发明的聚合物能够用于此类调色剂。

[0361] 例如,由化学式(19)表示的聚合物化合物作为电荷控制剂用于静电荷图像显影用调色剂的组合物中,据此,提供优异的充电性能并能够提供该化合物在调色剂树脂中的良好分散性以及良好的抗耗尽(anti-spent)性能。

[0362] 另外,当使用根据本发明的聚合物时,能够提供静电荷图像显影用调色剂,它在由图像形成装置输出图像时防止发生图像翳影和提供优异的可转移性。

[0363] 此外,使用根据本发明的聚合物的电荷控制剂能够是无色的或具有弱的着色力。因此,根据调色剂所需要的色调来选择任意的着色剂。无色或具有弱的着色力的电荷控制剂是优选的,因为它几乎不影响染料或颜料的最初色调。

[0364] 此外,当静电荷图像显影用调色剂在构成之后不含重金属时,能够提供高度安全和工业上有用的调色剂。

[0365] (用作电荷控制剂)

[0366] 当根据本发明的聚合物用作电荷控制剂时,聚合物优选具有在其侧链中含有磺酸基或该磺酸基的衍生基的一种结构,如在由化学式(19)表示的单体单元中那样。

[0367] 具有阴离子或吸电子基的单元的存在使得聚合物显示出优异的带负电性。

[0368] 根据本发明的聚合物与调色剂的粘结剂树脂之间有良好的相容性。

[0369] 含有本发明的聚合物的调色剂具有高的比电荷量和随时间推移的良好稳定性。因此,生动的图像能够在静电图象形成中稳定地获得,即使调色剂被长时间贮存。另外,聚合物是无色的或具有极其弱的浅色,并且具有良好的带负电性。因此,能够生产出黑色带负电荷的调色剂和彩色调色剂中的每一种。此外,相容性能够通过适当地选择构成本发明聚合物的单体单元的类型/组成比来广泛地控制。

[0370] 这里,当要求电荷控制剂在调色剂粘结剂中具有微相分离的结构来选择树脂组合物时,电荷能够稳定地维持,因为不存在调色剂的电连续性。

[0371] 另外,本发明的聚合物不含重金属。因此,当利用悬浮聚合或乳液聚合来生产调色剂时,能够稳定地生产调色剂,因为有了在含金属的电荷控制剂中所观察到的由于重金属所引起的聚合抑制作用。

[0372] 这里,在下面详细描述电荷控制剂。

[0373] 粘结剂树脂本身的带电性能就可以使用,无需使用电荷控制剂为调色剂带电。然而,在这种情况下,随时间推移的充电稳定性以及抗湿性变差,并且在一些情况下无法获得良好的图像质量。

[0374] 因此,为了维持和控制调色剂的电荷,一般添加电荷控制剂。在目前的现有技术中通常已知的电荷控制剂的例子包括:各自具有摩擦带负电性的电荷控制剂,如偶氮染料金属配合物,芳族二羧酸的金属配合物,和水杨酸衍生物的金属配合物;和正电荷控制剂,如苯胺黑型染料,三苯基甲烷型染料,和包括各种季铵盐二丁基锡氧化物在内的有机锡化合物。

[0375] 当根据本发明的聚合物用于电荷控制剂时,聚合物可以与以上通常已知的电荷控制剂中的任何一种相结合使用。

[0376] 应该指出的是,例如,苯乙烯和 / 或 α -甲基苯乙烯和 (甲基)丙烯酸烷基酯或烷基 (甲基)丙烯酰胺的具有磺酸基的共聚物 (参见 JP-A08-179564, JP 08-012467 B, 和 JP 2807795 B, 它们分别称为专利文件 1 到 3) 常常用作通常已知的聚合物型电荷控制剂。

[0377] (在调色剂中添加根据本发明的聚合物)

[0378] 在本发明中,涉及到内部添加到调色剂中的方法或涉及到外部添加到调色剂中的方法可以用作将由如上所述的聚合物中的任何一种聚合物组成的电荷控制剂引入到调色剂中的方法。对于内部添加的情况电荷控制剂的添加量一般是相对于调色剂粘结剂和电荷控制剂的总重量而言的 0.1-50wt%, 或优选 0.2-20wt% 范围内。低于 0.1wt% 的添加量不是优选的,因为调色剂的充电率的改进程度是不够的。另一方面,从经济性考虑,超过 50wt% 的添加量不是优选的。对于外部添加的情况调色剂粘结剂与电荷控制剂的重量比优选是在相对于调色剂粘结剂和电荷控制剂的总重量而言的 0.01-5wt% 范围内。特别优选的是让电荷控制剂以机械化学方式粘附到调色剂表面上。本发明的聚合物也与通常已知的电荷控制剂联合使用。除了本发明的聚合物以外的电荷控制剂的量没有限制,只要电荷控制剂的添加具有效果并且使用本发明的聚合物的效果不受损害。

[0379] 用作电荷控制剂的本发明的聚合物具有一般 1,000 到 1,000,000, 或优选 1,000 到 300,000 的数均分子量。低于 1,000 的数均分子量将提供不足够的电荷量并且不利地影响调色剂的流动性,因为聚合物与调色剂粘结剂完全地相容和不连续的畴几乎不形成。另外,超过 1,000,000 的数均分子量使得难于将聚合物分散到调色剂中。

[0380] 本发明的聚合物的分子量利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测量。由 GPC 进行的特定的测量方法包括:预先将以上聚合物溶解在含有 0.1wt% LiBr 的二甲基甲酰胺 (DMF)、氯仿或类似物中;在同一移动相中测量许多样品;和从标准聚苯乙烯树脂的校正曲线测定分子量分布。

[0381] 另外,在本发明中,在以上聚合物当中,具有在 1-10 范围内的如上所述测量的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 的比率 (M_w/M_n) 的聚合物优选用作电荷控制剂。

[0382] 优选的是在本发明中作为电荷控制剂的聚合物具有在 20 至 150°C 之间,特别在 40 到 150°C 之间的熔点,或没有熔点,但具有在 10 至 150°C 之间,或特别在 20 到 150°C 之间的玻璃化转变温度。当聚合物具有低于 20°C 的熔点时,或没有熔点和具有低于 10°C 的玻璃化转变温度时,调色剂的流动性和贮存稳定性倾向于受到不利影响。另一方面,当聚合物具有高于 150°C 的熔点,或没有熔点和具有高于 150°C 的玻璃化转变温度时,难以将电荷控制剂捏合在调色剂中,并且电荷量分布倾向于在宽范围中。在这种情况下,熔点 T_m 和玻璃化转变温度 T_g 可以通过使用高精度的内部热输入补偿型的差示扫描量热计如由 PerkinElmer 制造的 DSC-7 来测量。

[0383] 本发明的静电荷图像显影用调色剂的组成一般是 0.1-50wt% 的电荷控制剂, 20-95wt% 的调色剂粘结剂,和 0-15wt% 的着色剂,以调色剂重量为基础。根据需要,调色剂可含有 60wt% 或更低的磁粉末 (例如,铁磁性金属如铁、钴或镍,或化合物如磁铁矿、赤铁矿或铁氧体,的粉末) 也可用作着色剂。调色剂可进一步含有各种添加剂 (如润滑剂 (例如聚四氟乙烯,低分子量聚烯烃,脂族酸或它的金属盐或酰胺) 和其它电荷控制剂 (例如,含金属的偶氮染料和水杨酸金属盐))。疏水性胶态氧化硅细粉末等等也可用于改进调色剂的流动性。这些添加剂的总量一般是 10wt% 或更低,以调色剂重量为基础。

[0384] 在本发明的调色剂中,在一个调色剂颗粒中,调色剂粘结剂的至少一部分优选形成连续相和电荷控制剂的至少一部分优选形成不连续的畴。与电荷控制剂与调色剂粘结剂完全地相容但没有形成不连续的畴的情况相比,所添加的电荷控制剂容易地暴露于调色剂表面,并且小的添加量能够发挥出效果。该畴具有在优选 0.01 至 4 μm 之间,或更优选 0.05 到 2 μm 范围内的分散粒度。超过 4 μm 的分散粒度不能提供足够的分散性,因此,会引起问题,使得电荷量分布变宽和调色剂的透明度变劣。另外,低于 0.01 μm 的分散粒度需要大添加量的电荷控制剂,与其中电荷控制剂完全地与调色剂粘结剂相容但没有形成不连续的畴的情况一样。电荷控制剂的至少一部分形成不连续的畴和该畴的分散粒度的事实能够通过透射电子显微镜或类似设备观察调色剂的截面来证实。为了清楚地观察界面,在截面用四氧化钨、四氧化锇等染色之后调色剂截面通过电子显微镜来观察。

[0385] 为了减少由本发明的聚合物形成的不连续畴的粒度,与本发明的聚合物相容和也与调色剂粘结剂相容的聚合物也作为相容剂被引入。相容剂的例子包括一种聚合物,其中含有 50mol% 或更多的具有基本上与本发明聚合物的组成单体相同的结构的单体的聚合物链及含有 50mol% 或更多的具有基本上与调色剂粘结剂的组成单体相同的结构的单体的聚合物链是以接枝方式或嵌段方式链接。相对于本发明聚合物,相容剂的用量一般是 30wt% 或更低,或优选 1-10wt%。

[0386] (其它组分)

[0387] 以下将描述构成本发明的静电荷图像显影用调色剂的其它组分。

[0388] 根据本发明的静电荷图像显影用调色剂可以含有粘结剂树脂,着色剂,和根据需要添加的其它添加剂以及以上电荷控制剂。

[0389] (粘结剂树脂)

[0390] 首先,一般的热塑性树脂能够用作该粘结剂树脂。可用的热塑性树脂的例子包括聚苯乙烯,聚丙烯酸酯,苯乙烯-丙烯酸酯共聚物,聚氯乙烯,聚乙酸乙烯酯,聚偏氯乙烯,酚醛树脂,环氧树脂,和聚酯树脂。一般用于生产调色剂的树脂中的任何一种都能够使用,并且所使用的树脂没有特别限制。

[0391] 另外,本发明的电荷控制剂能够在转化成调色剂之前与粘结剂树脂混合,并且该混合物能够用作具有电荷控制能力的本发明的调色剂粘结剂组合物。粘结剂树脂的例子包括苯乙烯型聚合物,聚酯型聚合物,环氧型聚合物,聚烯烃型聚合物,和聚氨酯型聚合物。这些树脂中的每一种都可以单独使用或联合使用。

[0392] 苯乙烯型聚合物的例子包括:苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯的共聚物以及它们和可与它们共聚的其它单体的共聚物;以及苯乙烯和二烯型单体(如丁二烯或异戊二烯)的共聚物以及它们与可与它们共聚的其它单体的共聚物。聚酯型聚合物的例子包括芳族二羧酸和芳族二醇的烯化氧加合物的缩聚物。环氧型聚合物的例子包括在芳族二醇和表氯醇之间的反应产物及其变性产品。聚烯烃型聚合物的例子包括聚乙烯,聚丙烯,和可与它们共聚的其它单体的共聚物链。聚氨酯型聚合物的例子包括由芳族二异氰酸酯和芳族二醇的烯化氧加合物的加聚获得的化合物。

[0393] 与本发明的电荷控制剂相结合使用的粘结剂树脂的特定例子包括:如下所述的可聚合的单体中的任何一种的聚合物;和通过使用可聚合的单体的混合物或两种或多种类型的可聚合的单体所获得的共聚合产品。此类粘结剂树脂的特定例子包括:苯乙烯型聚合物,

如苯乙烯-丙烯酸共聚物或苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物;聚酯型聚合物;环氧型聚合物;聚烯烃型聚合物;和聚氨酯型聚合物,它是优选使用的。

[0394] 可聚合的单体的例子包括:苯乙烯和它们的衍生物,如苯乙烯,邻-甲基苯乙烯,间-甲基苯乙烯,对-甲基苯乙烯,对-甲氧基苯乙烯,对-苯基苯乙烯,对-氯苯乙烯,3,4-二氯苯乙烯,对-乙基苯乙烯,2,4-二甲基苯乙烯,对-正丁基苯乙烯,对-叔丁基苯乙烯,对-正己基苯乙烯,对-正辛基苯乙烯,对-正壬基苯乙烯,对-正癸基苯乙烯,和对-正十二烷基苯乙烯;烯属不饱和单烯烃,如乙烯,丙烯,丁烯,和异丁烯;不饱和多烯烃,如丁二烯;卤代乙烯基化合物,如氯乙烯,偏二氯乙烯,乙烯基溴,和氟乙烯;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯,丙酸乙烯基酯,和苯甲酸乙烯基酯; α -甲基脂肪族单羧酸酯,如甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丙基酯,甲基丙烯酸正丁基酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸正辛酯,甲基丙烯酸十二烷基酯,甲基丙烯酸2-乙基己基酯,甲基丙烯酸硬脂基酯,甲基丙烯酸苯基酯,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯,和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯;丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸正丁酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸丙基酯,丙烯酸正辛基酯,丙烯酸十二烷基酯,丙烯酸2-乙基己基酯,丙烯酸硬脂基酯,丙烯酸2-氯乙基酯,和丙烯酸苯基酯;乙烯基醚,如乙烯基·甲基醚,乙烯基·乙基醚,和乙烯基·异丁基醚;乙烯基酮类,如乙烯基·甲基酮,乙烯基·己基酮,和甲基·异丙烯基酮;N-乙烯基化合物,如N-乙烯基吡咯,N-乙烯基呋唑,N-乙烯基吡啶,和N-乙烯基吡咯烷酮;乙烯基萘;丙烯酸/甲基丙烯酸衍生物,如丙烯腈,甲基丙烯腈,和丙烯酰胺;以上 α , β -不饱和酸的二酯和二元酸;二羧酸类,如马来酸,马来酸甲酯,马来酸丁基酯,马来酸二甲酯,邻苯二甲酸,琥珀酸,和对苯二甲酸;多元醇化合物,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,1,6-己二醇,双酚A,氢化双酚A,和聚氧化乙烯化双酚A;异氰酸酯如对-苯二异氰酸酯,对-亚二甲苯基二异氰酸酯,和1,4-四亚甲基二异氰酸酯;胺类,如乙胺,丁胺,乙二胺,1,4-苯二胺,1,4-二氨基丁烷,和一乙醇胺;和环氧化合物,如二缩水甘油醚,乙二醇二缩水甘油醚,双酚A缩水甘油醚,和氢醌二缩水甘油醚。

[0395] (交联剂)

[0396] 在生产与本发明的电荷控制剂相结合使用的粘结剂树脂时,根据需要,如下所述的交联剂的任何一种都可以使用。双官能的交联剂的例子包括二乙烯基苯,双(4-丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷,二丙烯酸乙二醇酯,1,3-丁二醇二丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯,1,5-戊二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,二丙烯酸新戊二醇酯,二丙烯酸二甘醇酯,二丙烯酸三甘醇酯,二丙烯酸四甘醇酯,聚乙二醇#200, #400, 和 #600 的二丙烯酸酯,二丙二醇二丙烯酸酯,聚丙二醇二丙烯酸酯,聚酯型二丙烯酸酯(MANDA Nippon Kayaku Co., Ltd.),以及通过将以上化合物中的“丙烯酸(酯)”改变为“甲基丙烯酸(酯)”所获得的化合物。

[0397] 双官能的或更多官能的多官能交联剂的例子包括:季戊四醇三丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,四羟甲基甲烷四丙烯酸酯,和低聚酯丙烯酸酯,和它们的甲基丙烯酸酯;2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷;邻苯二甲酸二烯丙酯;氰脲酸三烯丙酯;三烯丙基异氰脲酸酯;三烯丙基异氰脲酸酯;和氯茵酸二芳基酯。

[0398] (聚合引发剂)

[0399] 另外,在生产与本发明的电荷控制剂相结合使用的粘结剂树脂时,根据需要,如下所述的此类聚合引发剂中的任何一种都可以使用。聚合引发剂的例子包括 2-乙基过氧己酸叔丁基酯,过新戊酸异丙苯,过氧月桂酸叔丁基酯,过氧化苯甲酰,过氧化月桂酰,过氧化辛酰,过氧化二叔丁基,叔丁基枯基过氧化物,过氧化二枯基,2,2'-偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈),2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷,1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷,1,4-双(叔丁基过氧羰基)环己烷,2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷,4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸正丁基酯,2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷,1,3-双(叔丁基过氧基-异丙基)苯,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷,二过氧间苯二甲酸二叔丁基酯,2,2-双(4,4-二叔丁基过氧基环己基)丙烷,过氧 α -甲基琥珀酸二叔丁基酯,过氧二甲基戊二酸二叔丁基酯,六氢对苯二甲酸过氧化二叔丁基酯,过氧壬二酸二叔丁基酯,二甘醇-双(叔丁基过氧碳酸酯),过氧三甲基己二酸二叔丁基酯,三(叔丁基过氧基)三嗪,和乙烯基三(叔丁基过氧基)硅烷。它们中的每一种都可以单独使用或联合使用。聚合引发剂是以一般 0.05 重量份或更多(优选 0.1-15 重量份)的浓度使用,相对于 100 重量份的该单体。

[0400] 内部添加到粘结剂树脂中的本发明的电荷控制剂的比率一般是 0.1-50wt%,或优选 0.2-20wt%。当内部添加的电荷控制剂的重量比低于 0.1wt%时,电荷量是低的。当该重量比超过 50wt%时,调色剂的带电荷稳定性变劣。

[0401] (电荷控制剂:除本发明的聚合物之外)

[0402] 除本发明的电荷控制剂以外的通常使用的电荷控制剂可以与本发明电荷控制剂相结合使用。它的特定例子包括苯胺黑型染料,季铵盐,和单偶氮型金属配合物盐染料。电荷控制剂的添加量,它能够考虑诸如粘结剂树脂的充电率,包括添加量在内的生产方法和着色剂的分散方法,和其它添加剂的充电率之类的条件来确定,是 0.1 到 20 重量份,或优选 0.5 到 10 重量份,相对于 100 重量份的该粘结剂树脂。除以上物质之外,金属氧化物或类似物的无机颗粒,或表面已用以上有机物质中的任何一种进行处理的无机物质,都可以使用。这些电荷控制剂中的任何一种可以通过与粘结剂树脂混合和添加到粘结剂树脂中来使用,或可以通过让它粘附到调色剂颗粒表面上来使用。

[0403] <着色剂>

[0404] 一般用于生产调色剂的着色剂中的任何一种都能够作为包括在本发明的静电荷图像显影用调色剂中的着色剂,没有特殊的限制。可用的着色剂的例子包括颜料和/或染料,如炭黑,钛白,单偶氮型红色颜料,二偶氮型黄色颜料,喹吖啶酮型品红色颜料,和蒽醌染料。

[0405] 更具体地说,当本发明的静电荷图像显影用调色剂用作磁性调色剂时,所使用的着色剂的例子包括 C. I. 直接红 (Direct Red) 1, C. I. 直接红 4, C. I. 酸性红 1, C. I. 碱性红 1, C. I. 媒染剂红 (Mordant Red) 30, C. I. 直接蓝 1, C. I. 直接蓝 2, C. I. 酸性蓝 9, C. I. 酸性蓝 15, C. I. 碱性蓝 3, C. I. 碱性蓝 5, C. I. 媒染剂蓝 7, C. I. 直接绿 6, C. I. 碱性绿 4, 和 C. I. 碱性绿 6。颜料的例子包括铬黄,镉黄,矿物坚牢黄,脐黄 (navel yellow), 萘酚黄 S, 汉撒黄 G, 永久黄 NCG, 酒石黄色淀, 铬橙, 钼橙, 永久橙 GTR, 吡唑啉酮桔黄, 联苯胺橙 G, 镉红, 永久红 4R, 观看红 (watching red) 钙盐, 曙红色淀, 亮胭脂红 3B, 锰紫, 坚牢紫 B, 甲基紫色

淀,普鲁士蓝,钴蓝,碱性蓝色淀,维多利亚蓝色淀,酞菁蓝,坚牢天蓝色,阴丹士林蓝 BC,铅铬绿,氧化铬,颜料绿 B,孔雀绿色淀,和最终黄绿 (final yellow green)G。

[0406] 另外,当本发明的静电荷图像显影用调色剂用作双组分全色调色剂时,可以使用如下所述的此类着色剂中的任何一种。品红色调色剂的着色颜料的例子包括:C. I. 颜料红 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,21,22,23,30,31,32,37,38,39,40,41,48,49,50,51,52,53,54,55,57,58,60,63,64,68,81,83,87,88,89,90,112,114,122,123,163,202,206,207,和 209 ;C. I. 颜料紫 19 ;和 C. I. 瓮红 (Vat Red) 1,2,10,13,15,23,29,和 35。

[0407] 在本发明中,以上颜料中的每一种都可以单独使用,但优选将染料和颜料相结合使用以便改进就全色图像的图像质量而言的清晰度。在这种情况下使用的品红色染料的例子包括:油溶性染料,如 C. I. 溶剂红 1,3,8,23,24,25,27,30,49,81,82,83,84,100,109,和 121, C. I. 分散红 9, C. I. 溶剂紫 8,13,14,21,和 27,和 C. I. 分散紫 1 ;和碱性染料,如 C. I. 碱性红 1,2,9,12,13,14,15,17,18,22,23,24,27,29,32,34,35,36,37,38,39,和 40,和 C. I. 碱性紫 1,3,7,10,14,15,21,25,26,27,和 28。

[0408] 其它着色颜料的例子包括:青色颜料,如 C. I. 颜料蓝 2,3,15,16,和 17,C. I. 瓮蓝 6, C. I. 酸性蓝 45,和各具有被 1-5 个邻苯二甲酰亚胺甲基取代的酞菁骨架的铜酞菁颜料;和黄色着色颜料,如 C. I. 颜料黄 1,2,3,4,5,6,7,10,11,12,,13,14,15,16,17,23,65,73,和 83,和 C. I. 瓮黄 1,3,和 20。

[0409] 如上所述的染料和颜料中的每一种可以单独使用,和它们当中的两种或多种可以任意地混合以获得想要的调色剂色调。

[0410] 鉴于环境保护和对于人体的安全,食品颜料如各种食品色淀能够适宜地使用。它的例子包括食品红 No. 40 铝色淀,食品红 No. 2 铝色淀,食品红 No. 3 铝色淀,食品红 No. 106 铝色淀,食品黄 No. 5 铝色淀,食品黄 No. 4 铝色淀,食品蓝 No. 1 铝色淀,和食品蓝 No. 2 铝色淀。以上水不溶性的食品颜料中的任何一种也可用作电荷控制剂。在这种情况下,该铝色淀中的任何一种都能够用于带负电。用作如上所述的电荷控制剂的水不溶性食品颜料不仅改进调色剂的环境安全而且有助于降低调色剂的成本。

[0411] 如上所述的此类着色剂中的任何一种在调色剂中的含量可以根据所需要的着色效果等等来广泛地变化。为了获得最佳的调色剂性能,即,考虑到形成印刷字母的着色能力,调色剂的形状稳定性,调色剂的散布等等,相对于 100 重量份的粘结剂树脂,这些着色剂中的任何一种是以一般约 0.1-60 重量份,或优选约 0.5-20 重量份的量使用。

[0412] (调色剂的其它组分)

[0413] 本发明的静电荷图像显影用调色剂可以含有下列化合物中的任何一种以及如上所述的粘结剂树脂和着色剂组分,不至于使本发明的效果受到不利影响。该化合物的例子包括:硅树脂;聚酯;聚氨酯;聚酰胺;环氧树脂;聚乙烯醇缩丁醛;松香;变性松香;萜烯树脂;酚醛树脂;脂肪族或脂环烃树脂如低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯;芳族石油树脂;氯化石蜡;和石蜡。这些当中,优选使用的蜡的例子包括低分子量聚丙烯和它的副产物,低分子量聚酯和酯型蜡,和脂肪族衍生物。通过根据分子量来分级这些蜡所获得的蜡也优选用于本发明中。在分级之后也可以进行氧化,嵌段共聚,或接枝改性。

[0414] 尤其,本发明的静电荷图像显影用调色剂具有优异的性能,当调色剂含有如上所

述的此类蜡组分和这些蜡组分以基本上球形和 / 或纺锤型岛的方式 (对于利用透射电子显微镜 (TEM) 观察调色剂截面的情况) 被分散到粘结剂树脂中时。

[0415] (生产调色剂的方法)

[0416] 通常已知的方法中的任何一种方法能够用于具体地说生产具有如上所述的结构的本发明的静电荷图像显影用调色剂。本发明的静电荷图像显影用调色剂能够通过利用, 例如, 采用以下步骤获得调色剂的所谓粉碎方法来生产。即, 具体地说, 具有所需粒度的本发明的静电荷图像显影用调色剂能够通过如下方法获得: 通过使用混合器如 Henschel 混合器或球磨机充分地混合树脂如粘结剂树脂, 和电荷控制剂以及根据需要添加的蜡; 通过使用热捏合机如热辊、捏合机或挤出机来熔化和捏合该混合物以使这些树脂彼此相容; 在捏合的产物中分散或溶解作为着色剂的颜料或染料, 或磁性物质, 和根据需要添加的添加剂如金属化合物; 冷却所得产物使之固化; 利用粉碎机如喷射磨或球磨机粉碎该固化的产物; 和分选该粉碎产品。鉴于生产效率, 在分选步骤中优选使用多分区 (multi-division) 分选机。

[0417] 具有所希望粒度的本发明的静电荷图像显影用调色剂也能够通过如下获得: 将粘结剂树脂和电荷控制剂等溶解在溶剂 (例如, 芳族烃, 如甲苯或二甲苯, 卤代化合物, 如氯仿或二氯化乙烯, 酮, 如丙酮或甲基乙基酮, 或酰胺, 如二甲基甲酰胺) 中; 混合该溶液; 让溶液进行搅拌处理; 将所得产物置于水中进行再沉淀; 过滤和干燥该沉淀物; 利用粉碎机如喷射磨或球磨机粉碎固体化的产品; 和分选该粉碎产品。鉴于生产效率, 在分选步骤中优选使用多分区分选机。

[0418] 本发明的静电荷图像显影用调色剂也能够利用如下所述的所谓的聚合反应方法来生产。也就是说, 在这种情况下, 本发明的静电荷图像显影用调色剂能够通过如下获得: 混合并分散粘结剂树脂的可聚合的单体, 电荷控制剂, 作为着色剂的颜料或染料, 或磁性物质, 和根据需要来使用的材料如交联剂, 聚合引发剂, 蜡, 另一种粘结剂树脂, 和添加剂; 让所得混合物在水性分散介质中在表面活性剂或类似物的存在下进行悬浮聚合, 合成可聚合的着色的树脂颗粒; 让所得颗粒进行固液分离; 干燥所得产物; 和根据需要来分选所得产品。此外, 不包含电荷控制剂的着色细颗粒可以根据以上方法来制备, 和以上聚合物可以利用机械化学方法等单独或与外部添加剂如胶态氧化硅一起被固定和添加到颗粒表面上。

[0419] (硅石外部添加剂)

[0420] 在本发明中, 硅石细粉末优选外部地被添加到由如上所述的此类方法生产的调色剂中以改进充电稳定性、显影性、流动性和耐久性, 其中具有根据 BET 法由氮吸附测量的 $20\text{m}^2/\text{g}$ 或更多 (特别地 $30\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$) 的比表面积粉末可用来提供良好结果。在这种情况下使用的硅石细粉末的量是约 0.01-8 重量份, 或优选约 0.1-5 重量份, 相对于 100 重量份的调色剂颗粒。在此时使用的硅石细粉末优选处理剂如硅酮漆, 各种改性硅酮漆, 硅油, 各种改性硅油, 硅烷偶联剂, 各具有官能团的硅烷偶联剂, 和其它有机硅化合物中的任何一种来处理。这些处理剂可以在使用之前进行混合。

[0421] (无机粉末)

[0422] 如下所述的无机粉末中的任何一种也优选被添加来改进调色剂的显影性和耐久性。无机细粉末的例子包括: 金属如镁, 锌, 铝, 铈, 钴, 铁, 锆, 铬, 锰, 锆, 锡, 和铈的氧化物; 复合金属氧化物如钛酸钙, 钛酸镁, 和钛酸锆; 金属盐如碳酸钙, 碳酸镁, 和碳酸铝; 粘土矿

物如高岭土；磷酸化合物如磷灰石；硅化合物如碳化硅和氮化硅；和碳粉末如炭黑和石墨。这些当中，优选使用氧化锌，氧化铝，氧化钴，二氧化锰，钛酸锶，或钛酸镁的细粉末。

[0423] （润滑剂）

[0424] 如下所述的润滑剂粉末中的任何一种可以进一步被添加到调色剂中。润滑剂粉末的例子包括：氟树脂如特氟隆和聚偏二氟乙烯；氟化合物如碳氟化物；脂肪族金属盐如硬脂酸锌；脂族酸衍生物如脂族酸和脂肪族酯；和硫化钼。

[0425] （关于载体）

[0426] 本发明的静电荷图像显影用调色剂能够单个地用作非磁性的单组分显影剂，或能够应用于通常已知的各种调色剂中的任何一种中，如与磁性载体一起构成磁性双组分显影剂的非磁性调色剂和单个地用作磁性单组分调色剂的磁性调色剂。通常已知的载体中的任何一种能够作为载体用于双组分显影方法中。具体地说，具有 20-300 μm 的平均粒度并由金属如表面氧化或未氧化的铁，镍，钴，锰，铬，和稀土，和它们的合金或氧化物所形成的颗粒能够用作载体颗粒。在用于本发明的载体中，载体颗粒的表面优选附着或涂有了诸如苯乙烯型树脂，丙烯酸树脂，聚硅氧烷型树脂，氟型树脂，和聚酯树脂之类的物质。

[0427] （磁性调色剂）

[0428] 本发明的静电荷图像显影用调色剂可以在它的调色剂颗粒中含有磁性材料以便用作磁性调色剂。在这种情况下，该磁性材料也可以用作着色剂。在此时使用的磁性材料的例子包括：铁氧化物如磁铁矿，赤铁矿，和铁氧体；和金属如铁，钴，和镍，和这些金属与诸如铝，钴，铜，铅，镁，锡，锌，铋，铍，镉，钙，锰，硒，钛，钨，和钒之类的金属的合金和混合物。可被用于本发明中的磁性材料具有优选 2 μm 或更低，和更优选约 0.1 到 0.5 μm 的平均粒度。磁性材料在调色剂中的量优选是 20 到 200 重量份，或特别地优选 40 到 150 重量份，相对于 100 重量份的该粘结剂树脂。

[0429] 需要可能忠实地将更细的潜像点显影，以获得进一步改进的图像质量。为此目的，本发明的用于显影静电荷图像的调色剂颗粒的重均粒度优选被调节在 4 μm -9 μm 的范围内。即，重均粒度低于 4 μm 的调色剂颗粒不是优选的，因为转移效率降低和保留在光敏元件上的转移残留调色剂的量易于增加，这倾向于导致以翳影和不充分的转移为基础的图像不均匀度。具有超过 9 μm 的重均粒度的调色剂颗粒易于引起在字母或线图像周围的散布。

[0430] 在本发明中，调色剂的平均粒度和粒度分布是通过使用库尔特计数器 TA-II 或库尔特 Multisizer (由 Beckman Coulter 制造)，它与界面 (由 Nikkaki-Bios 制造) 和用于输出数量分布和体积分布的个人电脑相联，来测量的。通过使用一级氯化钠制备 1% NaCl 水溶液，作为在测量中使用的电解质。例如，商购 ISOTON R-II (由 Coulter Scientific Japan Ltd. 制造) 也可用作电解质。特定的测量方法是如下。100-150ml 的该电解质与 0.1-5ml 的作为分散剂的表面活性剂 (优选烷基苯磺酸盐) 一起添加进去。此外，添加 2-20mg 的所要测量的样品，以制备供测量用的样品。在测量时，通过使用超声波分散设备对悬浮有待测量的样品的电解质进行分散处理约 1-3 分钟，然后利用库尔特计数器 TA-II 使用 100 μm 孔对具有 2 μm 或更大的粒度的调色剂的体积和数量进行测量，以计算体积分布和数量分布。随后，分别地，从根据本发明的体积分布和数量分布确定体积基的重均粒度 (D4) 和数量基的长度平均粒度 (D1)。

[0431] （电荷量）

[0432] 本发明的静电荷图像显影用调色剂具有优选 -10 至 $-80 \mu\text{C/g}$, 和更优选 -15 至 $-70 \mu\text{C/g}$ 的电荷量 / 每单位重量 (双组分方法), 为的是在涉及到施加电压的转移元件的使用的转移方法中改进转移效率。

[0433] 下面将描述根据在本发明中使用的双组分方法来测量电荷量 (双组分摩擦起电) 的方法。在图 7 中所示的电荷量测量设备被用于该测量。首先, 在恒定的环境中, EFV 200/300 (由 Powder Tech 制造) 被用作载体, 以及通过将 0.5g 的待测量的调色剂添加到 9.5g 的载体中所获得的混合物被置于具有 $50\text{--}100\text{ml}$ 的体积的聚乙烯瓶子中。该瓶子固定在具有不变振幅的振荡器中, 然后在以下条件下振荡预定的时段: 100mm 的振幅; 和 100 个往复运动 / 分钟的振荡速度。

[0434] 接着, 将 $1.0\text{--}1.2\text{g}$ 混合物置于在图 7 中所示的电荷量测量设备 41 的金属测量容器 42 (它在底部具有 500- 目筛子 43), 和该容器用金属盖子 44 封盖。测量整个测量容器 42 的重量并指定为 $W1(\text{g})$ 。接着, 在容器中的调色剂利用抽吸器 (未显示) (与测量容器 42 接触的抽吸器的至少一部分是由绝缘体制成) 通过吸入孔 47 被抽吸, 和空气量调节阀 46 经过调节之后要求真空计 45 显示 $2,450\text{Pa}$ (250mmHg) 的压力。抽吸是在这一状态下进行 1min 以便抽吸和除去调色剂。电位计 49 的电位指定为 V (伏特)。这里, 参考数字 48 表示具有 $C(\mu\text{F})$ 的容量的电容器。另外, 在抽吸之后总测量设备的重量进行测量并指定为 $W2(\text{g})$ 。调色剂的摩擦带电量是根据下列方程式从这些测量值计算的。

[0435] 摩擦带电量 ($\mu\text{C/g}$) = $C \times V / (W1 - W2)$

[0436] (测量粘结剂树脂的分子量和分子量分布的方法)

[0437] 另外, 根据 GPC, 特别当由粉碎方法生产时, 用作本发明的静电荷图像显影用调色剂的成分的粘结剂树脂优选在分子量分布中具有在 $3,000$ 到 $15,000$ 范围的低分子量区域中的峰。即, 当在低分子量区域中的 GPC 峰超过 $15,000$ 时, 转移效率的改进是不够的。不希望使用在低于 $3,000$ 的低分子量区域中具有 GPC 峰的粘结剂树脂, 因为在表面处理时易于发生熔融。

[0438] 在本发明中, 粘结剂树脂的分子量利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测量。根据 GPC 的特定测量方法包括: 采用通过使用索氏萃取器用四氢呋喃 (THF) 溶剂萃取调色剂 20 小时所获得的测量用样品; 将由 Showa Denko K. K 制造的 A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 和 807 相连以构成一个柱; 然后通过使用由标准聚苯乙烯树脂描绘的校正曲线来测量分子量分布。另外, 在本发明中, 优选使用具有在 $2\text{--}100$ 范围内的如上所述测量的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 的比率 (M_w/M_n) 的粘结剂树脂

[0439] < 调色剂的玻璃化转变温度 >

[0440] 此外, 从定影性和贮存稳定性考虑, 本发明的调色剂是通过使用具有在优选 40°C 至 75°C 之间, 或更优选 52°C 到 70°C 的范围内的玻璃化转变温度的合适材料来制备的。在这种情况下, 玻璃化转变温度 T_g 可以通过使用高精度的内部热输入补偿型的差示扫描量热计如由 PerkinElmer 制造的 DSC-7 来测量。测量方法是根据 ASTM D 3418-82 来进行的。在本发明中, 推荐在测量玻璃化转变温度 T_g 时使用 DSC 曲线, 该曲线通过如下方法测量: 将所要测量的样品的温度一次提高以消除总体滞后; 骤冷该样品; 和在 $0\text{--}200^\circ\text{C}$ 的温度范围中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温升速度再次提高温度。

[0441] (图像形成方法和装置)

[0442] 具有如上所述的结构的本发明的静电荷图像显影用调色剂特别优选应用于图像形成方法和装置,该方法和装置分别包括以下步骤和各步骤所用的设备,从外部施加电压到充电元件上为静电潜像携带元件充电;在带电荷的静电潜像携带元件上形成静电荷图像;用静电荷图像显影用调色剂显影该静电荷图像,在静电潜像携带元件上形成调色剂图像;将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到记录材料上;和在加热下将调色剂图像定影在记录材料上,或应用于图像形成方法,其中转移步骤由以下步骤组成:将在静电潜像携带元件上的调色剂图像转移到中间转移元件上的第一转移步骤;和将在中间转移元件上的调色剂图像转移到记录材料上的第二转移步骤,和应用于图像形成装置,其中进行转移步骤的设备是由用于进行第一转移步骤的设备和用于进行第二转移步骤的设备组成。

[0443] 在本发明中,反应溶剂,在化学反应中的温度和时间,提纯方法,电荷控制剂等等不局限于如上所述的那些。

[0444] 本发明的发明人发现如上所述的聚合物具有非常优异的性能作为电荷控制剂。在将在下面描述的实施例中展示。

[0445] 需要指出的是,根据本发明的聚合物对于人体和环境具有高安全性。

实施例

[0446] 以下,本发明通过实施例来更详细地描述。

[0447] 首先,由实施例 A-1 到 R-2 来描述由本发明提供的生产聚合物的方法和化合物。接着,根据本发明的聚合物等的有用性将通过实施例 1 到 40,且同时使用对比实施例来进行描述。

[0448] 根据本发明的聚合物和化合物,和生产它们的方法不局限于下列实施例。

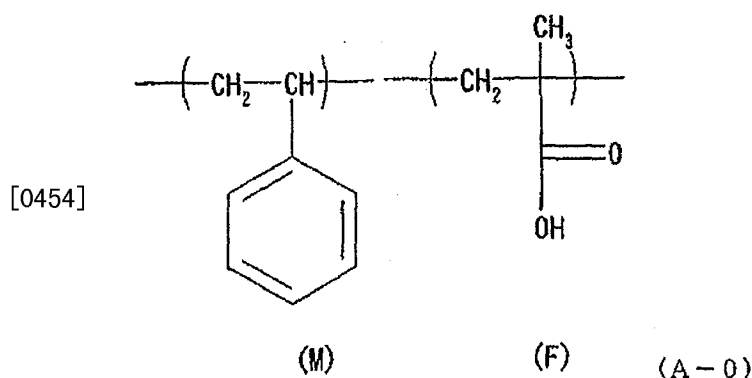
[0449] 下面实验的每一个中,所得聚合物的结构是通过根据 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR; Bruker DPX 400; 共振频率: 400MHz; 所测量的核物质: ^1H ; 所使用的溶剂: DMSO-d_6 ; 测量温度: 室温), 傅里叶变换 - 红外吸收 (FT-IR) 谱 (Nicolet AVATAR 360FT-IR) 的分析方法来测定的。

[0450] 所得聚合物的平均分子量是利用凝胶渗透色谱法 (GPC; Tosoh Corporation, column; Polymer Laboratories PLgel 5u MIXED-C, 溶剂: DMF/LiBr 0.1% (w/v), 依据聚苯乙烯) 来评价的。

[0451] 电位滴定设备 AT510 (由 Kyoto Electronics Manufacturing 制造) 用于酸值滴定。

[0452] 实施例 A-1

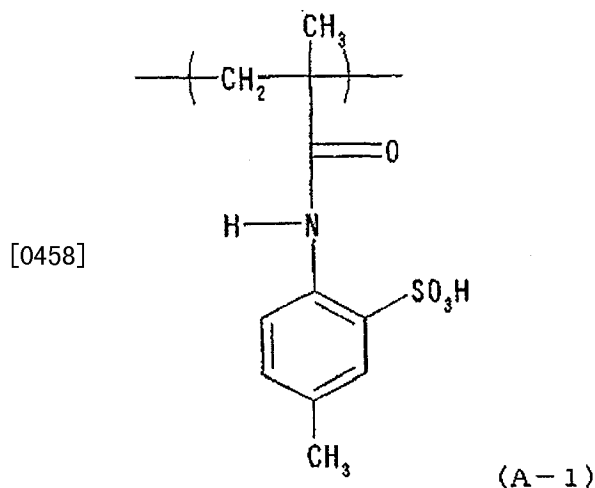
[0453] 参考 Makromol. Chem, 186, 1711-1720 (1985), 以 (M) : (F) = 90 : 10 的含量比 (mol%) 含有由下面通式 (A-0) 表示的单元的共聚物是通过甲基丙烯酸与苯乙烯的共聚反应来获得的并用于下面的实验。



[0455] 在氮气氛围中,将 1.4998g 的聚合物和 1.3710g 的对-甲苯胺-2-磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 3.84ml 的亚磷酸三苯酯,并且在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,然后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0456] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0457] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 10mol% 的由下面通式 (A-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于对-甲苯胺-2-磺酸的甲基的峰已发生位移。



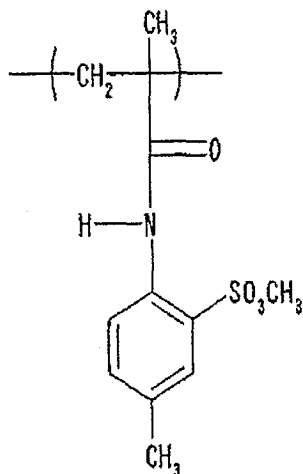
[0459] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 56,000 的重均分子量 M_w 。

[0460] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 A-1 和用于调色剂制备和评价。

[0461] 实施例 A-2

[0462] 将 0.9980g 的在实施例 A-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 4.89ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9772g 的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 10mol% 的由下面通式 (A-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。

[0463]



(A-2)

[0464] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸转变成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0465] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0466] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 A-2 和用于调色剂制备和评价。

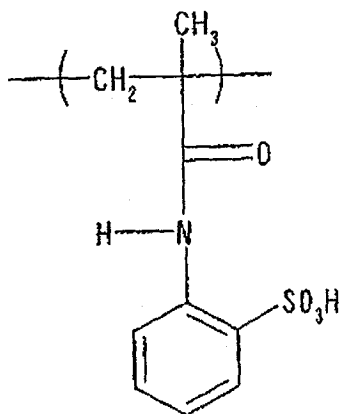
[0467] 实施例 B-1

[0468] 由 ALDRICH 制造的聚(甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸)用作原料聚合物。将聚合物溶于氯仿, 在甲醇中再沉淀 3 次, 然后用于反应。在氮气氛围中, 将 1.5024g 的聚合物和 3.3612g 的 2-氨基苯磺酸置于 200-ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中, 然后混合物进行搅拌。其后, 添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯, 并且整个物料在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后, 所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀, 随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天, 然后, 在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物, 随后在减压下干燥。

[0469] 作为 IR 测量的结果, 归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少, 从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0470] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 25mol% 的由下面通式 (B-1) 表示的单元的共聚物, 因为归属于 2-氨基苯磺酸结构的芳族环的峰已发生位移。

[0471]



(B-1)

[0472] 所得聚合物具有 14,000 的数均分子量 M_n 和 33,000 的重均分子量 M_w 。

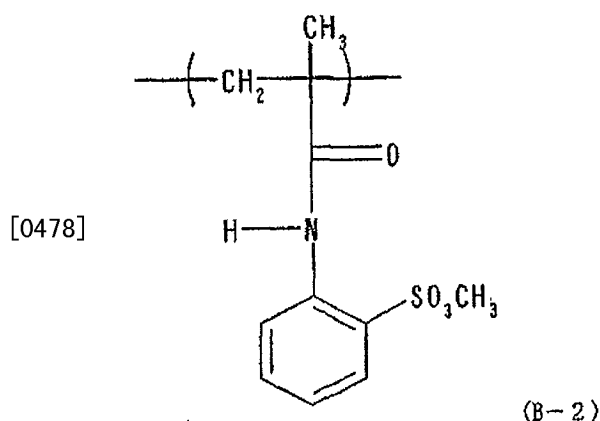
[0473] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 B-1 和用于调色剂制备和评价。

[0474] 实施例 B-2

[0475] 将 1.0020g 的在实施例 B-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 12.94ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。

[0476] 此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9445g 的聚合物。

[0477] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 24mol% 的由下面通式 (B-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0479] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0480] 所得聚合物具有 13,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

[0481] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 B-2 和用于调色剂制备和评价。

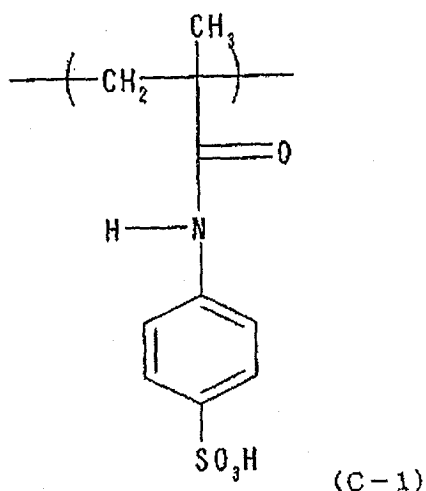
[0482] 实施例 C-1

[0483] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.5003g 的聚合物和 3.3620g 的 4-氨基苯磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0484] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0485] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 23mol% 的由下面通式 (C-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 4-氨基苯磺酸结构的芳族环的峰已发生位移。

[0486]



[0487] 所得聚合物具有 13,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

[0488] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 C-1 和用于调色剂制备和评价。

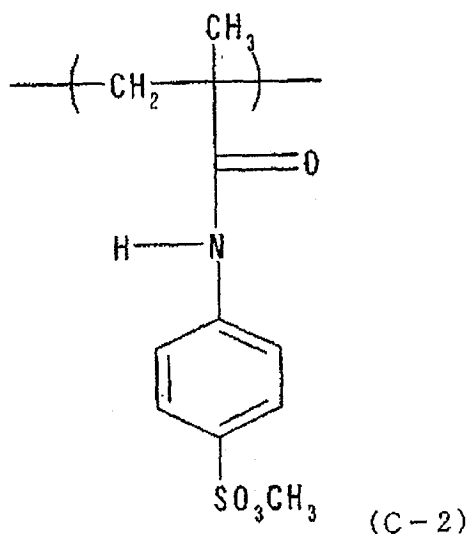
[0489] 实施例 C-2

[0490] 将 1.0012g 的在实施例 C-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 12.94ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。

[0491] 此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9332g 的聚合物。

[0492] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 22mol% 的由下面通式 (C-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。

[0493]



[0494] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0495] 所得聚合物具有 12,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

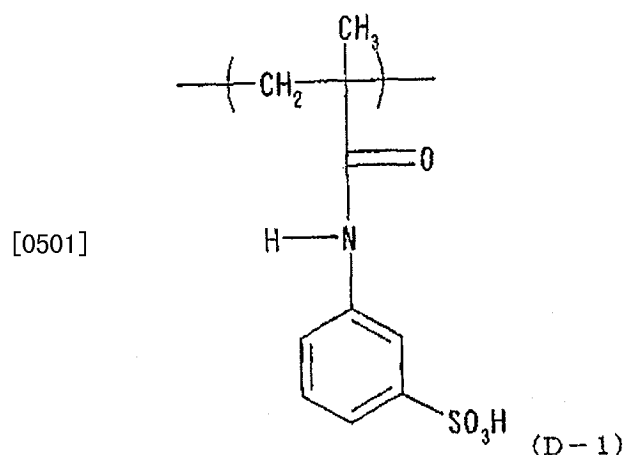
[0496] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 C-2 和用于调色剂制备和评价。

[0497] 实施例 D-1

[0498] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.4980g 的聚合物和 3.3650g 的 3-氨基苯磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。在此之后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0499] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0500] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 20mol% 的由下面通式 (D-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 3-氨基苯磺酸结构的芳族环的峰已发生位移。



[0502] 所得聚合物具有 11,000 的数均分子量 M_n 和 30,000 的重均分子量 M_w 。

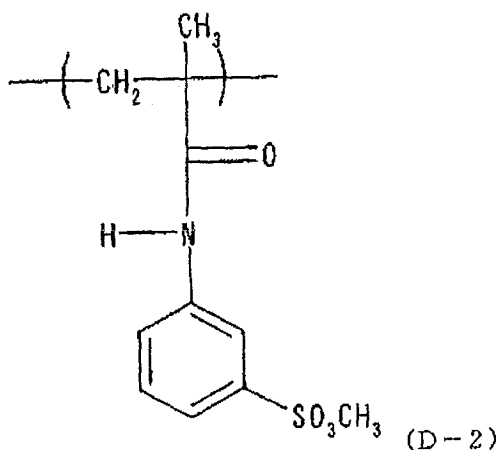
[0503] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 D-1 和用于调色剂制备和评价。

[0504] 实施例 D-2

[0505] 将 0.9975g 的在实施例 D-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 12.94ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,然后整个物料被搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9579g 的聚合物。

[0506] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 20mol% 的由下面通式 (D-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。

[0507]



[0508] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0509] 所得聚合物具有 10,000 的数均分子量 M_n 和 30,000 的重均分子量 M_w 。

[0510] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 D-2 和用于调色剂制备和评价。

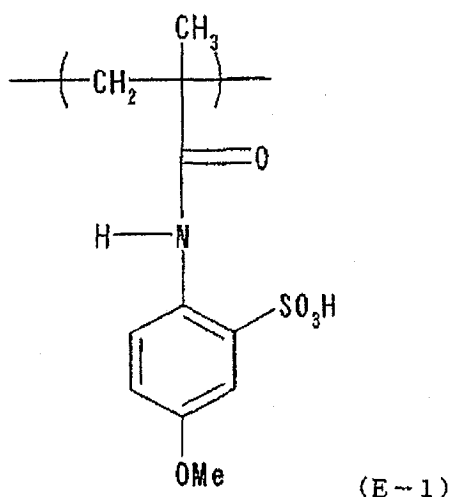
[0511] 实施例 E-1

[0512] 使用与在实施例 A-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.5012g 的聚合物和 1.4870g 的 4-甲氧基苯胺-2-磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。在此之后,添加 3.84ml 的亚磷酸三苯酯,并且在 120°C 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1-N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0513] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0514] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 9mol% 的由下面通式 (E-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 4-甲氧基苯胺-2-磺酸的甲氧基的峰已发生位移。

[0515]



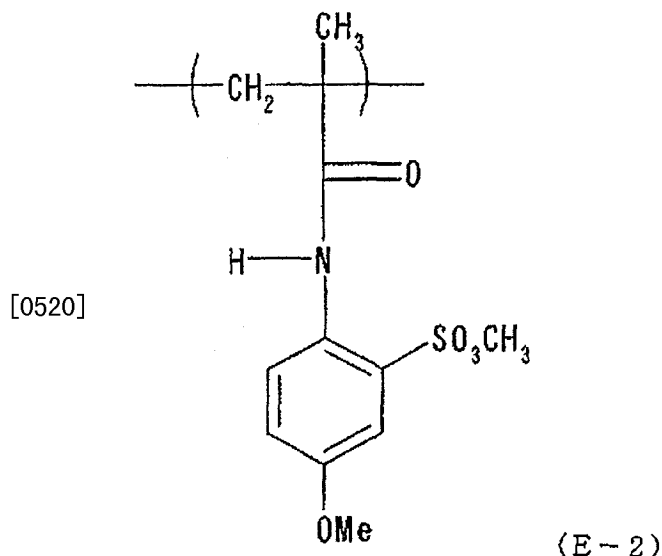
[0516] 所得聚合物具有 23,000 的数均分子量 M_n 和 56,000 的重均分子量 M_w 。该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 E-1 和用于调色剂制备和评价。

[0517] 实施例 E-2

[0518] 将 1.0045g 的在实施例 E-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加

70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 4.89ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9560g 的聚合物。

[0519] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 9mol% 的由下面通式 (E-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0521] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0522] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0523] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 E-2 和用于调色剂制备和评价。

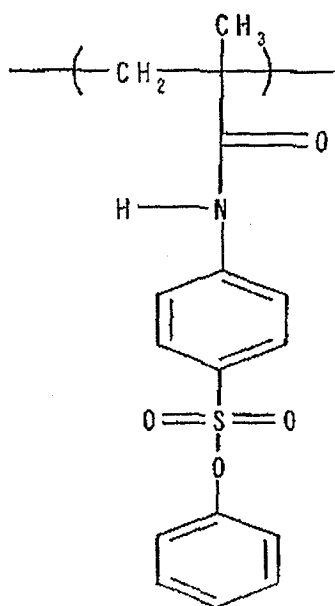
[0524] 实施例 F-1

[0525] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.5068g 的聚合物和 4.8362g 的 4-氨基苯磺酸苯基酯置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0526] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0527] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 25mol% 的由下面通式 (F-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 4-氨基苯磺酸苯基酯结构的芳族环的峰已发生位移。

[0528]



(F-1)

[0529] 所得聚合物具有 13,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

[0530] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 F-1 和用于调色剂制备和评价。

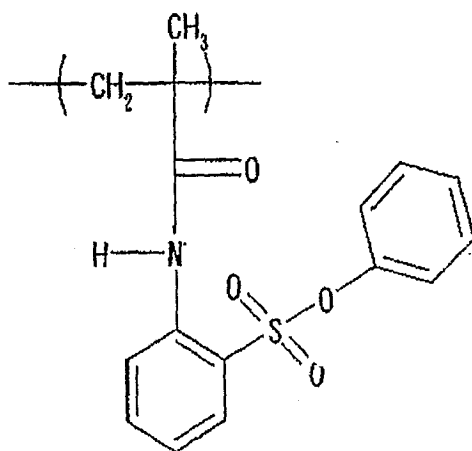
[0531] 实施例 G-1

[0532] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.4889g 的聚合物和 4.8381g 的 2-氨基苯磺酸苯基酯置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120°C 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0533] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0534] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 22mol% 的由下面通式 (G-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 2-氨基苯磺酸苯基酯结构的芳族环的峰已发生位移。

[0535]



(G-1)

[0536] 所得聚合物具有 13,000 的数均分子量 M_n 和 33,000 的重均分子量 M_w 。

[0537] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 G-1 和用于

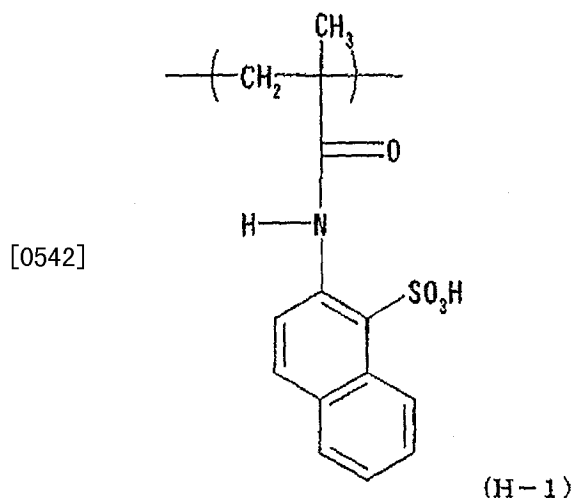
调色剂制备和评价。

[0538] 实施例 H-1

[0539] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛中,将 1.5001g 的聚合物和 4.3320g 的 2-氨基-1-萘磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。在此之后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,并且整个物料在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0540] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。

[0541] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 20mol% 的由下面通式 (H-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 2-氨基-1-萘磺酸的萘基结构的峰已发生位移。



[0543] 所得聚合物具有 12,000 的数均分子量 M_n 和 34,000 的重均分子量 M_w 。

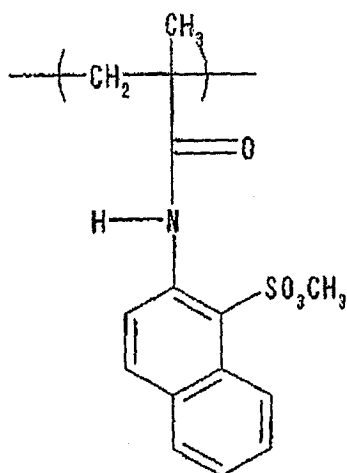
[0544] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 H-1 和用于调色剂制备和评价。

[0545] 实施例 H-2

[0546] 将 0.9879g 的在实施例 H-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 12.94ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9662g 的聚合物。

[0547] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 20mol% 的由下面通式 (H-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。

[0548]



(H-2)

[0549] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸转变成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0550] 所得聚合物具有 11,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

[0551] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 H-2 和用于调色剂制备和评价。

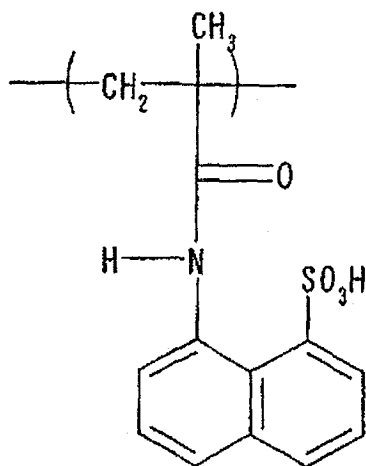
[0552] 实施例 I-1

[0553] 使用与在实施例 A-1 中相同的原料聚合物。

[0554] 在氮气氛围中, 将 1.5060g 的聚合物和 1.6342g 的 1-萘胺-8-磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中, 然后混合物进行搅拌。其后, 添加 3.84ml 的亚磷酸三苯酯, 然后在 120°C 下加热 6 小时。在反应完成之后, 所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀, 随后回收。所得聚合物用 1-N 盐酸洗涤 1 天, 然后, 在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物, 随后在减压下干燥。

[0555] 作为 IR 测量的结果, 归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少, 从在 $1,658\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。 $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 7mol% 的由下面通式 (I-1) 表示的单元的共聚物, 因为归属于 1-萘胺-8-磺酸的萘基结构的峰已发生位移。

[0556]



(I-1)

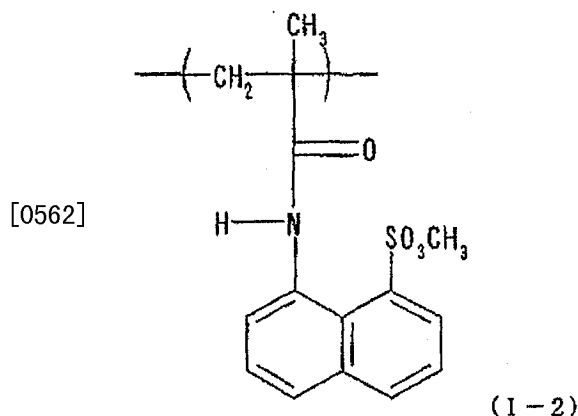
[0557] 所得聚合物具有 21,000 的数均分子量 M_n 和 48,000 的重均分子量 M_w 。

[0558] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 I-1 和用于调色剂制备和评价。

[0559] 实施例 I-2

[0560] 将 1.0025g 的在实施例 I-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 4.89ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,然后整个物料被搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9668g 的聚合物。

[0561] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 7mol% 的由下面通式 (I-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0563] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

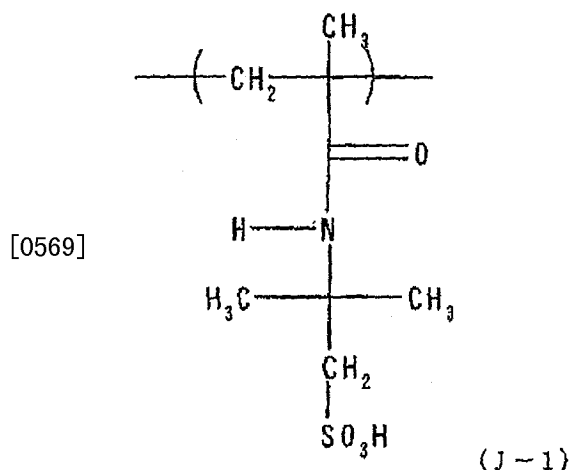
[0564] 所得聚合物具有 20,000 的数均分子量 M_n 和 46,000 的重均分子量 M_w 。

[0565] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 I-2 和用于调色剂制备和评价。

[0566] 实施例 J-1

[0567] 使用与在实施例 A-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.5052g 的聚合物和 1.1200g 的 2-氨基-2-甲基丙烷磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 3.84ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0568] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,668\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。 $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 8mol% 的由下面通式 (J-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 2-氨基-2-甲基丙烷磺酸的甲基的峰已发生位移。



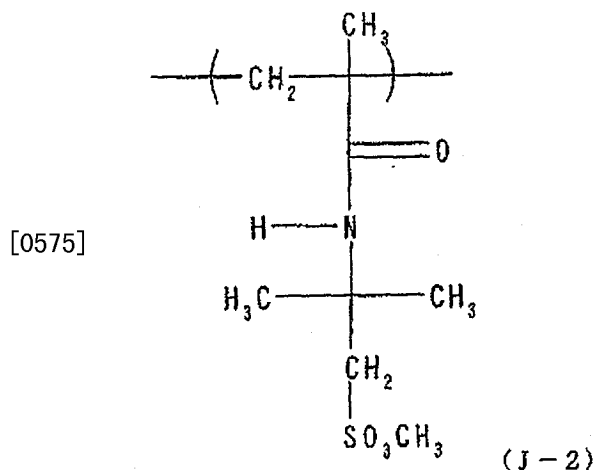
[0570] 所得聚合物具有 20,000 的数均分子量 M_n 和 46,000 的重均分子量 M_w 。

[0571] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 J-1 和用于调色剂制备和评价。

[0572] 实施例 J-2

[0573] 将 0.9985g 的在实施例 J-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 4.89ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9350g 的聚合物。

[0574] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 8mol% 的由下面通式 (J-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0576] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0577] 所得聚合物具有 18,000 的数均分子量 M_n 和 38,000 的重均分子量 M_w 。

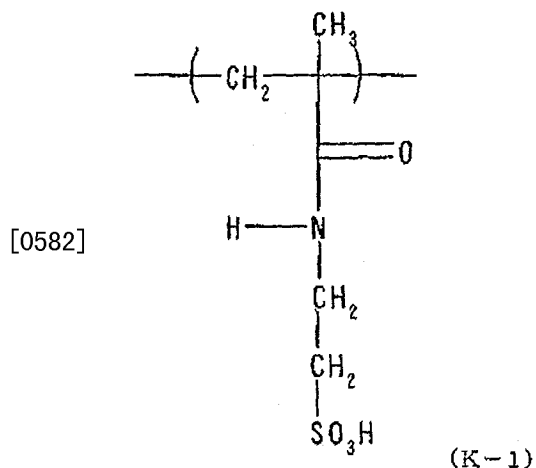
[0578] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 J-2 和用于调色剂制备和评价。

[0579] 实施例 K-1

[0580] 使用与在实施例 B-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中,将 1.5043g 的聚合物和

2.4256g 的牛磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 10.17ml 的亚磷酸三苯酯,并且在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成之后,所得产物在 565ml 的乙醇中再沉淀,随后回收。所得聚合物用 1N 盐酸洗涤 1 天,然后,在水中搅拌 1 天以洗涤聚合物,随后在减压下干燥。

[0581] 作为 IR 测量的结果,归属于羧酸的在 $1,695\text{cm}^{-1}$ 处的峰减少,从在 $1,668\text{cm}^{-1}$ 处新观察到归属于酰胺基的峰。 $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 15mol% 的由下面通式 (K-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于牛磺酸的亚甲基结构的峰已发生位移。



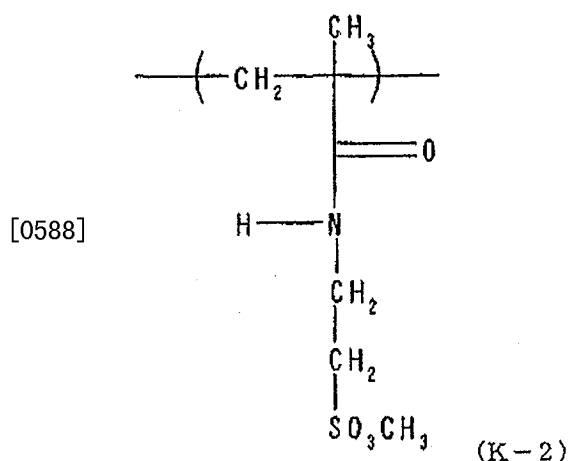
[0583] 所得聚合物具有 10,000 的数均分子量 M_n 和 33,000 的重均分子量 M_w 。

[0584] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 K-1 和用于调色剂制备和评价。

[0585] 实施例 K-2

[0586] 将 1.0002g 的在实施例 K-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后溶液冷却到 0℃。将 12.94ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9652g 的聚合物。

[0587] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 15mol% 的由下面通式 (K-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

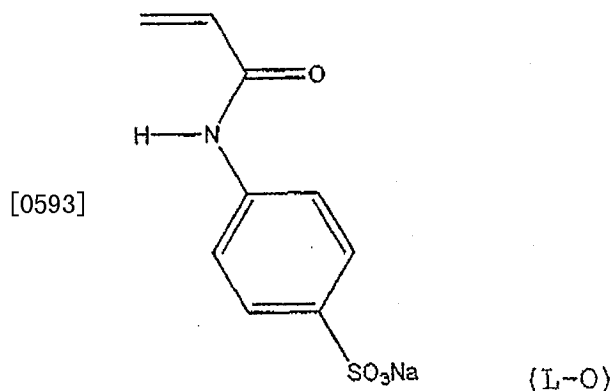


[0589] 所得聚合物具有 10,000 的数均分子量 M_n 和 32,000 的重均分子量 M_w 。

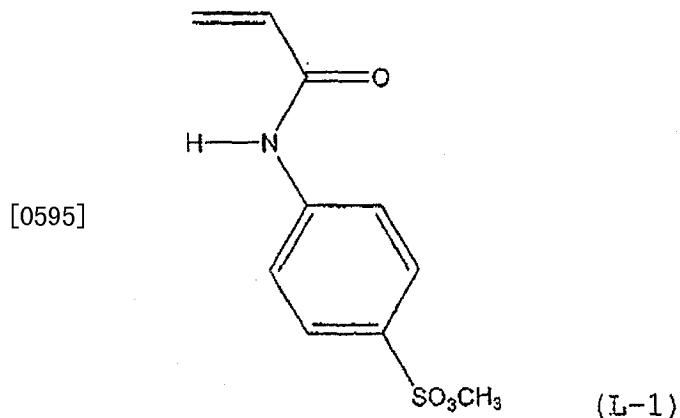
[0590] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 K-2 和用于调色剂制备和评价。

[0591] 实施例 L-1

[0592] 根据 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: Polymer Chemistry Edition, 15, 585-591 (1977), 合成 100g 的由下面通式 (L-0) 表示的化合物并用于实验。



[0594] 所得化合物通过使用离子交换树脂脱盐。参考 SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 15 (12), 21, 1057-1062 (1985), 合成由下面通式 (L-1) 表示的化合物。



[0596] 在氮气流中, 将 2.0010g 由化学式 (L-0) 表示的化合物的脱盐产品, 20ml 的原甲酸三甲基酯, 和作为聚合抑制剂的对苯醌置于烧瓶中, 然后在 70°C 下加热 5 小时。反应混合物被冷却和在减压下浓缩。所得产物用 3L 的水洗涤两次, 用 3L 的己烷洗涤两次, 然后溶解再次溶解在氯仿中。其后, 溶液用无水硫酸镁干燥, 以蒸馏除去溶剂。

[0597] 所得化合物的结构是利用 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR; Bruker DPX 400; 共振频率: 400MHz; 所测量的核物质: ^1H ; 所使用的溶剂: D_2O ; 测量温度: 室温) 来测定的。 $^1\text{H-NMR}$ 证实磺酸转化成磺酸甲酯, 因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。所得 $^1\text{H-NMR}$ 图示于图 8 中。

[0598] 另外, 元素分析证实 Na 的丰度是在检测极限之内。这提示已进行了甲基酯化。

[0599] 使用电位滴定设备 AT510 (由 Kyoto Electronics Manufacturing 制造) 的酸值滴定揭示了磺酸转化成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

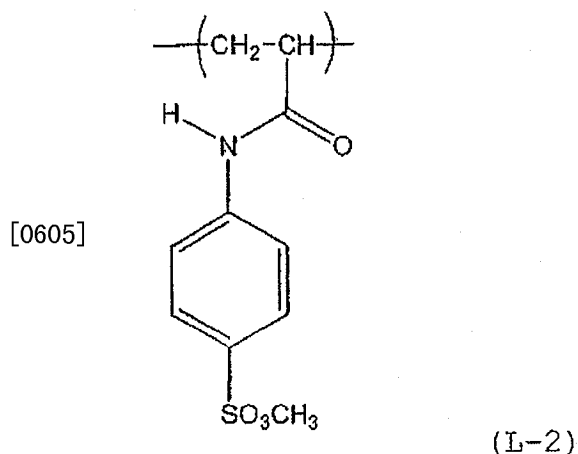
[0600] 该单体用于后续的聚合反应。

[0601] 实施例 L-2

[0602] 将 0.3015g 的在实施例 L-1 中获得的单体和 2.7ml 的苯乙烯置于装有毛玻璃塞子的 30mL 试管中, 然后添加 20ml 的二甲亚砷来溶解它们。所得混合物进行氮气鼓泡 12 小时使之脱气。

[0603] 将 41.2mg 的 2,2'-偶氮双(异丁腈)作为引发剂溶解在 5.0ml 的 DMSO 中, 然后被添加到试管中。然后, 混合物在 70°C 加热下搅拌。9 小时之后, 所形成的聚合物在甲醇中再沉淀, 然后, 用水洗涤以除去未反应的单体和 (L-1) 的均聚物, 因此回收 0.9681g 的聚合物。

[0604] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 5mol% 的由下面通式 (L-2) 表示的单元的共聚物。



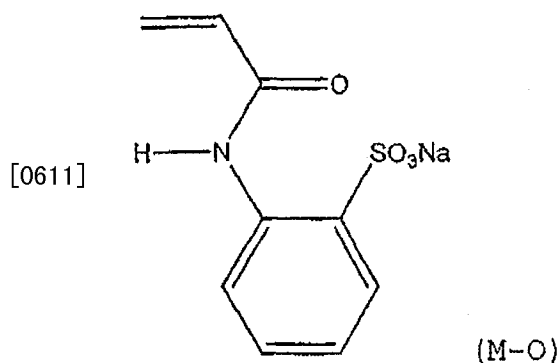
[0606] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸甲酯被进行聚合但没有去酯化, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0607] 所得聚合物具有 10,000 的数均分子量 M_n 和 22,000 的重均分子量 M_w 。

[0608] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 L-2 和用于调色剂制备和评价。

[0609] 实施例 M-0

[0610] 参 考 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: Polymer Chemistry Edition, 15, 585-591 (1977), 合成由下面通式 (M-0) 表示的化合物。



[0612] 2-氨基苯磺酸 (50.0g) 用氢氧化钠 (12.0g) 在 120ml 水中的溶液来中和, 然后溶液被加热溶解全部的盐。在添加碳酸氢钠 (24.5g) 和苦味酸 (1.8g) 后, 在室温下经过 2 小时滴加丙烯酰氯 (26.1g)。溶液搅拌 30 分钟和冷却到 0°C, 然后所得沉淀物通过过滤回收, 该沉淀物被洗涤生产 8.5g 的纯单体。

[0613] 所得化合物的结构是利用 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共振频率: 400MHz; 所测量的核物质: ^1H ; 所使用的溶剂: D_2O ; 测量温度: 室温) 来测定的。

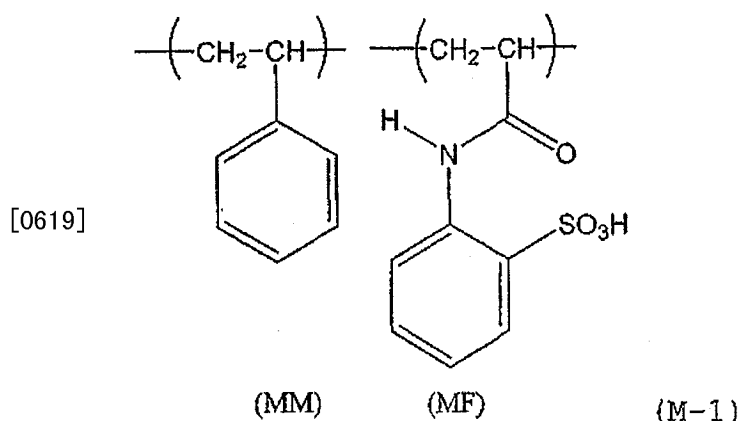
[0614] 这里获得的单体用于后续的聚合反应。

[0615] 实施例 M-1

[0616] 将 0.3117g 的在实施例 M-0 中获得的单体和 2.7ml 的苯乙烯置于装有毛玻璃塞子的 30mL 试管中, 然后添加 20ml 的 DMSO 来溶解它们。所得混合物进行氮气鼓泡 12 小时使之脱气。

[0617] 将 41.2mg 的 2,2'-偶氮双(异丁腈)作为引发剂溶解在 5.0ml 的 DMSO 中, 然后被添加到试管中。然后, 混合物在 70°C 加热下搅拌。9 小时之后, 所形成的聚合物通过使用渗析膜提纯, 然后, 用水和盐酸洗涤以除去未反应的单体和 (M-0) 的均聚物, 因此回收 0.9681g 的聚合物。

[0618] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是以 (MM) : (MF) = 95 : 5 的含量比 (mol%) 含有由下面通式 (M-1) 表示的单元的共聚物, 因为归属于 (M-0) 的苯基结构的峰已发生位移。



[0620] 所得聚合物具有 11,600 的数均分子量 M_n 和 23,500 的重均分子量 M_w 。

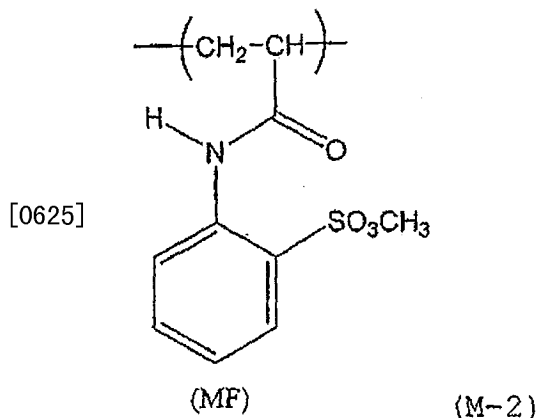
[0621] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 M-1 和用于调色剂制备和评价。

[0622] 实施例 M-2

[0623] 将 0.2995g 的在实施例 M-1 中获得的聚合物置于 100ml 圆底烧瓶中。然后, 添加

21ml 的氯仿和 5.25ml 的甲醇来溶解聚合物,然后冷却到 0℃。将 0.68ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 21ml 的氯仿和 5.25ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.2880g 的聚合物。

[0624] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 5mol% 的由下面通式 (M-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



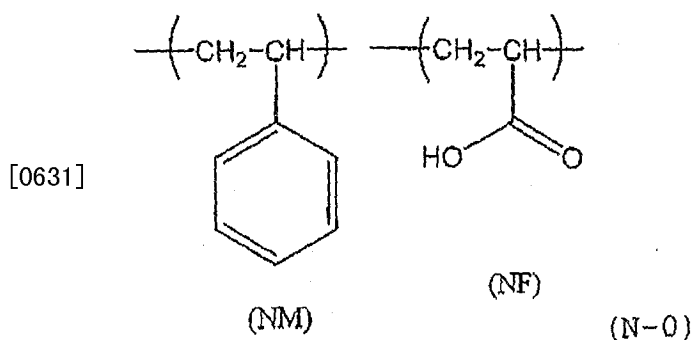
[0626] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0627] 所得聚合物具有 11,000 的数均分子量 M_n 和 23,000 的重均分子量 M_w 。

[0628] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 M-2 和用于调色剂制备和评价。

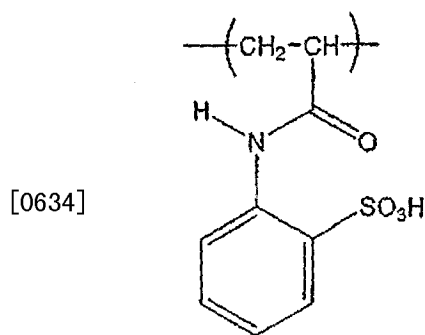
[0629] 实施例 N-1

[0630] 参 考 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: Polymer Chemistry Edition, 13, 1879-1887 (1975), 以 (NM) : (NF) = 94 : 6 的含量比率 (mol%) 含有由下面通式 (N-0) 表示的单元的共聚物是通过丙烯酸与苯乙烯的共聚合反应获得的并用于下面的实验。



[0632] 在氮气氛围中,将 1.5012g 的聚合物和 1.2868g 的 2-氨基苯磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后混合物进行搅拌。其后,添加 3.89ml 的亚磷酸三苯酯,并且在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成后,吡啶被蒸馏除去,残留物溶解在 150ml 的乙酸乙酯中。所得产物反复用 2N 盐酸进行分离洗涤 3 次来提纯。此外,溶剂蒸馏除去,将聚合物溶于 15ml 的 THF 中,然后在 200ml 的 2-丙醇中再沉淀。其后,该沉淀物由过滤回收并在减压下干燥。

[0633] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 6mol% 的由下面通式 (N-1) 表示的单元的共聚物, 因为归属于 2-氨基苯磺酸的苯基的峰已发生位移。



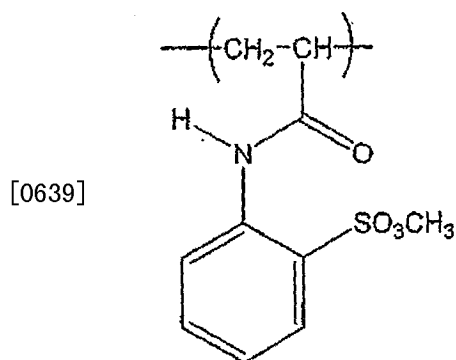
(N-1)

[0635] 所得聚合物具有 23,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0636] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 N-1 和用于调色剂制备和评价。

[0637] 实施例 N-2

[0638] 将 0.9980g 的在实施例 N-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后, 添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物, 然后冷却到 0°C 。将 4.95ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液 (由 Aldrich 制造) 添加到该溶液中, 并搅拌 4 小时。在反应完成之后, 溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去, 然后回收聚合物。此外, 添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后, 溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥, 得到 0.9898g 的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 6mol% 的由下面通式 (N-2) 表示的单元的共聚物, 因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。所得 $^1\text{H-NMR}$ 图示于图 9 中。



(N-2)

[0640] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸转变成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0641] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

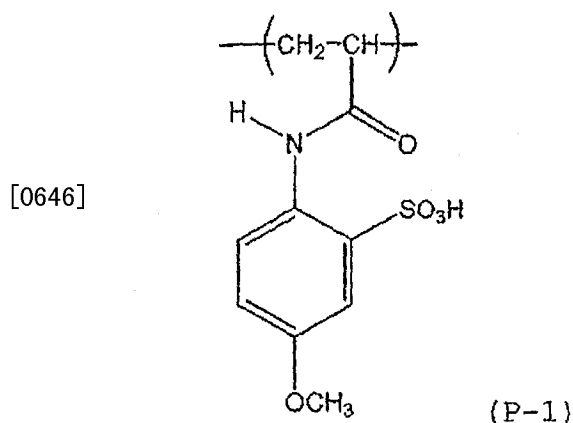
[0642] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 N-2 和用于调色剂制备和评价。

[0643] 实施例 P-1

[0644] 使用与在实施例 N-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛中, 将 1.4998g 的聚合物和 1.5099g 的 4-甲氧基苯胺-2-磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中, 然后进行搅拌。其后, 添加 3.89ml 的亚磷酸三苯酯, 然后在 120°C 下加热 6 小时。在

反应完成后,吡啶被蒸馏除去,残留物溶解在 150ml 的乙酸乙酯中。所得产物反复用 2N 盐酸进行分离洗涤 3 次来提纯。此外,溶剂蒸馏除去,将聚合物溶解到 15ml 的 THF 中,然后在 200ml 的 2-丙醇中再沉淀。在此之后,该沉淀物由过滤回收并在减压下干燥。

[0645] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 6mol% 的由下面通式 (P-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 4-甲氧基苯胺-2-磺酸的苯基的峰已发生位移。



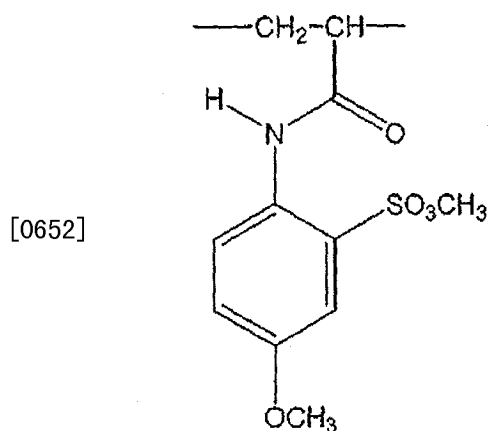
[0647] 所得聚合物具有 23,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0648] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 P-1 和用于调色剂制备和评价。

[0649] 实施例 P-2

[0650] 将 1.0045g 的在实施例 P-1 中获得的聚合物置于 300-ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后冷却到 0°C 。将 4.95ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9898g 的聚合物。

[0651] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 6mol% 的由下面通式 (P-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0653] 另外,酸值滴定揭示,磺酸转变成磺酸甲酯,因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

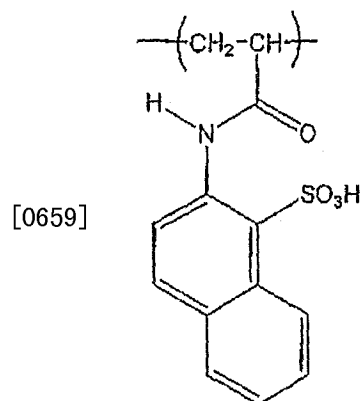
[0654] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0655] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 P-2 和用于调色剂制备和评价。

[0656] 实施例 Q-1

[0657] 使用与在实施例 N-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛中,将 1.4998g 的聚合物和 1.6588g 的 2-氨基-1-萘磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中,然后进行搅拌。其后,添加 3.89ml 的亚磷酸三苯酯,然后在 120℃ 下加热 6 小时。在反应完成后,吡啶被蒸馏除去,残留物溶解在 150ml 的乙酸乙酯中。所得产物反复用 2N 盐酸进行分离洗涤 3 次来提纯。此外,溶剂蒸馏除去,将聚合物溶于 15ml 的 THF 中,然后在 200ml 的 2-丙醇中再沉淀。其后,该沉淀物由过滤回收并在减压下干燥。

[0658] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 2mol% 的由下面通式 (Q-1) 表示的单元的共聚物,因为归属于 2-氨基-1-萘磺酸的萘基的峰已发生位移。



(Q-1)

[0660] 所得聚合物具有 23,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

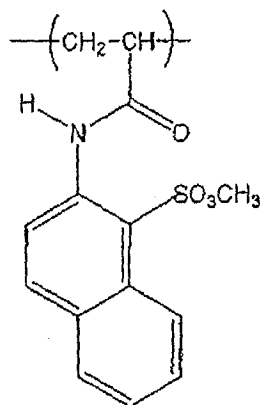
[0661] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 Q-1 和用于调色剂制备和评价。

[0662] 实施例 Q-2

[0663] 将 1.0054g 的在实施例 Q-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物,然后冷却到 0℃。将 4.95ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液(由 Aldrich 制造)添加到该溶液中,并搅拌 4 小时。在反应完成之后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去,然后回收聚合物。此外,添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后,溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥,得到 0.9898g 的聚合物。

[0664] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 2mol% 的由下面通式 (Q-2) 表示的单元的共聚物,因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。

[0665]



[0666] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸转变成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0667] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

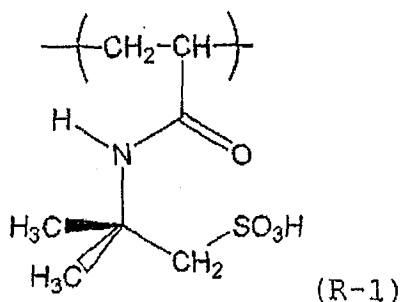
[0668] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 Q-2 和用于调色剂制备和评价。

[0669] 实施例 R-1

[0670] 使用与在实施例 N-1 中相同的原料聚合物。在氮气氛围中, 将 1.4998g 的聚合物和 1.1383g 的 2-氨基-2-甲基丙烷磺酸置于 200ml 三颈烧瓶中。将 56.5ml 的吡啶添加到该烧瓶中, 然后进行搅拌。其后, 添加 3.89ml 的亚磷酸三苯酯, 然后在 120°C 下加热 6 小时。在反应完成后, 吡啶被蒸馏除去, 残留物溶解在 150ml 的乙酸乙酯中。所得产物反复用 2N 盐酸进行分离洗涤 3 次来提纯。此外, 溶剂蒸馏除去, 将聚合物溶解到 15ml 的 THF 中, 然后在 200ml 的 2-丙醇中再沉淀。在此之后, 该沉淀物由过滤回收并在减压下干燥。

[0671] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 3mol% 的由下面通式 (R-1) 表示的单元的共聚物, 因为归属于 2-氨基-2-甲基丙烷磺酸的甲基的峰已发生位移。

[0672]

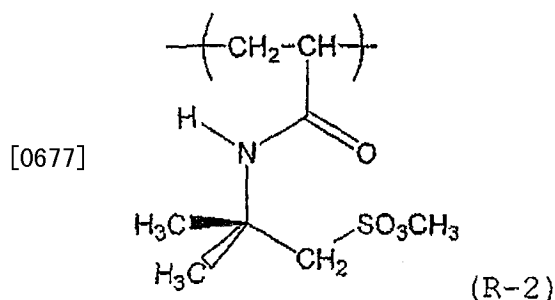


[0673] 所得聚合物具有 23,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0674] 实施例 R-2

[0675] 将 0.9985g 的在实施例 R-1 中获得的聚合物置于 300ml 圆底烧瓶中。然后, 添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇来溶解聚合物, 然后冷却到 0°C。将 4.95ml 的 2mol/L 三甲基甲硅烷基偶氮甲烷-己烷溶液 (由 Aldrich 制造) 添加到该溶液中, 并搅拌 4 小时。在反应完成之后, 溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去, 然后回收聚合物。此外, 添加 70ml 的氯仿和 17.5ml 的甲醇再次溶解聚合物。然后, 溶剂通过使用蒸发器被蒸馏除去。这一操作重复 3 次。回收的聚合物在减压下干燥, 得到 0.9898g 的聚合物。

[0676] $^1\text{H-NMR}$ 证实所得聚合物是含有 2mol% 的由下面通式 (R-2) 表示的单元的共聚物, 因为在 3-4ppm 处观察到归属于磺酸甲酯的峰。



[0678] 另外, 酸值滴定揭示, 磺酸转变成磺酸甲酯, 因为没有观察到归属于磺酸的当量点。

[0679] 所得聚合物具有 22,000 的数均分子量 M_n 和 54,000 的重均分子量 M_w 。

[0680] 该制备方法扩大为生产 50g 的化合物。该化合物指定为举例的化合物 R-2 和用于调色剂制备和评价。

[0681] 接着, 各种调色剂通过使用由选自本发明的方法中的一种方法生产的电荷控制剂来生产, 并进行评价 (实施例 1 到 40)。

[0682] 实施例 1

[0683] 首先, 将 Na_3PO_4 的水溶液添加到装有高速搅拌装置 TKHomomixer 的 2L 四颈烧瓶中。转速调节到 10,000rpm, 并且溶液被加热至 60°C 。将 CaCl_2 的水溶液逐渐地添加到该溶液中以制备含有微量和几乎不水溶的分散剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水性分散介质。同时, 使用球磨机将下列组合物分散 3 小时。然后, 添加 10 重量份的脱模剂 (酯蜡) 和 10 重量份的作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双 (2,4-二甲基戊腈) 以制备可聚合的单体组合物。

[0684] 苯乙烯单体: 82 重量份

[0685] 丙烯酸乙基己基酯: 18 重量份

[0686] 二乙烯基苯单体: 0.1 重量份

[0687] 青色着色剂 (C. I. 颜料蓝 15): 6 重量份

[0688] 聚氧化乙烯树脂 (具有 3,200 的分子量和 8 5 重量份

[0689] 的酸值):

[0690] 举例化合物 H-2: 2 重量份

[0691] 接着, 将所获得的可聚合的单体组合物添加到预先制备的水分散介质中, 然后在转速保持在 10,000rpm 下的同时进行粒化。其后, 所得混合物在用搅拌桨叶进行搅拌的同时在 65°C 反应 3 小时, 然后在 80°C 下聚合 6 小时以完成聚合反应。在反应完成后, 所得悬浮液被冷却, 在其中添加酸来溶解几乎不水溶的分散剂 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。然后, 所得产物进行过滤, 用水洗涤, 和干燥得到蓝色聚合颗粒 (1)。所得到的蓝色聚合颗粒 (1) 的粒度由库尔特计数器 Multisizer (由 Coulter 制造) 测量。该颗粒具有 $7.5\mu\text{m}$ 的重均粒度和 5.1 数量%的细粉末量 (在数量分布中各具有 $3.17\mu\text{m}$ 或更低的粒度的颗粒的丰度比) 的 5.1 数量%。

[0692] 1.3 重量份的作为流动性改进剂的已用六甲基二硅氮烷处理的疏水性硅石细粉末 ($\text{BET}: 270\text{m}^2/\text{g}$) 通过使用 Henschel 混合器与 100 重量份的所制备的蓝色聚合颗粒 (1) 进行干混并外部添加到该颗粒 (1) 中, 因此生产本实施例的蓝色调色剂 (1)。此外, 将 7 重量份的该蓝色调色剂 (1) 和 93 重量份的涂有树脂的磁性铁氧体载体 (平均粒度 $45\mu\text{m}$) 混合, 制备用于磁刷显影的双组分蓝色显影剂 (1)。

[0693] 实施例 2 到 5

[0694] 实施例 2-5 的蓝色调色剂 (2) 到 (5) 中的每一种按照与实施例 1 中相同的方式来生产,只是举例化合物 H-2 改变为举例化合物 B-1,F-1,H-1,和 P-1 中的任何一种。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,这些调色剂用来按照与实施例 1 中相同的方式制备实施例 2-4 的双组分蓝色显影剂 (2) 到 (5)。

[0695] 对比实施例 1

[0696] 按照与在实施例 1 中相同的方式制备对比实施例 1 的蓝色调色剂 (6),只是不使用举例化合物。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 1 中相同的方式制备对比实施例 1 的双组分蓝色调色剂 (6)。

[0697] (评价)

[0698] 在实施例 1 中制备的双组分蓝色显影剂 (1)-(5) 和在对比实施例 1 中制备的双组分蓝色显影剂 (6) 的调色剂电荷量,在常温和平常湿度 (25℃,60% RH) 环境和高温和高湿度 (30℃,80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒,通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后,双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位,所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0699] (充电率)

[0700] ◎:很好 (-20 μ C/g 或更低)

[0701] ○:良 (-19.9 到 -10.0 μ C/g)

[0702] △:行得通的 (-9.9 到 -5.0 μ C/g)

[0703] ×:行不通的 (-4.9 μ C/g 或更高)

[0704] 实施例 6 到 10

[0705] 按照与实施例 1 中相同的方式生产实施例 6-10 的黄色调色剂 (1) 到 (5) 中的每一种,只是:使用 2.0 重量份的举例化合物 B-2, L-1, M-1, J-2, 和 Q-1 中的每一种;和使用黄色着色剂 (汉撒黄 G) 代替青色着色剂。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 1 中相同的方式制备双组分黄色显影剂 (1)-(5)。

[0706] 对比实施例 2

[0707] 按照与实施例 1 中相同的方式生产对比实施例 2 的黄色调色剂 (6),只是:不使用举例化合物;和使用黄色着色剂 (汉撒黄 G) 代替青色着色剂。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 2 中相同的方式制备对比实施例 2 的双组分黄色调色剂 (6)。

[0708] (评价)

[0709] 在实施例 6-10 中制备的双组分黄色显影剂 (1)-(5) 和在对比实施例 2 中制备的双组分黄色显影剂 (6) 的调色剂电荷量,在常温和平常湿度 (25℃,60% RH) 环境和高温和高湿度 (30℃,80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒,通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后,双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位,所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0710] (充电率)

[0711] ◎:很好 (-20 μ C/g 或更低)

[0712] ○:良 (-19.9 到 -10.0 μ C/g)

[0713] Δ :行得通的 (-9.9 到 $-5.0 \mu\text{C/g}$)

[0714] $\times$:行不通的 ($-4.9 \mu\text{C/g}$ 或更高)

[0715] 实施例 11 到 15

[0716] 按照与实施例 1 中相同的方式生产实施例 11-15 的黑色调色剂 (1) 到 (5) 中的每一种,只是:使用 2.0 重量份的举例化合物 K-2, C-1, G-1, I-2, 和 N-1 中的每一种;和使用炭黑 (DBP, 油的吸收率 $110\text{mL}/100\text{g}$) 代替青色着色剂。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 1 中相同的方式制备双组分黑色显影剂 (1)-(5)。

[0717] 对比实施例 3

[0718] 按照与实施例 1 中相同的方式生产对比实施例 3 的黑色调色剂 (6),只是:不使用举例化合物;和使用炭黑 (DBP, 油吸收率 $110\text{mL}/100\text{g}$) 代替青色着色剂。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 1 中相同的方式制备对比实施例 3 的双组分黑色调色剂 (6)。

[0719] (评价)

[0720] 在实施例 11-15 中制备的双组分黑色显影剂 (1)-(5) 和在对比实施例 3 中制备的双组分黑色显影剂 (6) 的调色剂电荷量,在常温和平常湿度 (25°C , 60% RH) 环境和高温和高湿度 (30°C , 80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒,通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后,双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位,所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0721] (充电率)

[0722] $\odot$:很好 ($-20 \mu\text{C/g}$ 或更低)

[0723] $\bigcirc$:良 (-19.9 到 $-10.0 \mu\text{C/g}$)

[0724] Δ :行得通的 (-9.9 到 $-5.0 \mu\text{C/g}$)

[0725] $\times$:行不通的 ($-4.9 \mu\text{C/g}$ 或更高)

[0726] 实施例 16

[0727] 苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物树脂 (具有 70°C 100 重量份

[0728] 的玻璃化转变温度):

[0729] 品红色颜料 (C. I. 颜料红 114): 5 重量份

[0730] 举例化合物 N-2: 2 重量份

[0731] 以上组合物进行混合,然后混合物利用双轴挤出机 ($L/D = 30$) 来熔化和捏合。捏合的产物被冷却,利用锤磨机粗略地粉碎,然后利用喷射磨精细地粉碎。其后,该精细地粉碎产品被分选得到品红色颗粒 (1)。测量品红色颗粒 (1) 的粒度。该颗粒具有 $7.2 \mu\text{m}$ 的重均粒度和 5.7 数量%的细粉末量。

[0732] 1.5 重量份的作为流动性改进剂的已用六甲基二硅氮烷处理的疏水性硅石细粉末 ($\text{BET}: 250\text{m}^2/\text{g}$) 通过使用 Henschel 混合器与 100 重量份的品红色颗粒 (1) 进行干混,因此生产本实施例的品红色调色剂 (1)。此外,将 7 重量份的所得品红色调色剂 (1) 和 93 重量份的涂有树脂的磁性铁氧体载体 (平均粒度 $45 \mu\text{m}$) 混合,制备用于磁刷显影的双组分品红色显影剂 (1)。

[0733] 实施例 17 到 20

[0734] 实施例 17-20 的品红色调色剂 (2) 到 (5) 中的每一种按照与实施例 16 中相同的方式来生产,只是举例化合物 N-2 改变为举例化合物 C-2, I-1, R-2, 和 M-2 中的任何一种。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,这些调色剂用来按照与实施例 16 中相同的方式制备实施例 17-20 的双组分品红色显影剂 (2) 到 (5)。

[0735] 对比实施例 4

[0736] 按照与在实施例 16 中相同的方式制备对比实施例 4 的品红色调色剂 (6),只是不使用举例化合物。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。

[0737] 另外,该调色剂用来按照与在实施例 16 中相同的方式制备对比实施例 4 的双组分品红色调色剂 (6)。

[0738] (评价)

[0739] 在实施例 17-20 中制备的双组分品红色显影剂 (1)-(5) 和在对比实施例 4 中制备的双组分品红色显影剂 (6) 的调色剂电荷量,在常温和平常湿度 (25℃,60% RH) 环境和高温和高湿度 (30℃,80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒,通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后,双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位,所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0740] (充电率)

[0741] ◎:很好 (-20 μ C/g 或更低)

[0742] ○:良 (-19.9 到 -10.0 μ C/g)

[0743] △:行得通的 (-9.9 到 -5.0 μ C/g)

[0744] ×:行不通的 (-4.9 μ C/g 或更高)

[0745] 实施例 21 到 25

[0746] 按照与实施例 16 中相同的方式生产实施例 21-25 的黑色调色剂 (7) 到 (11) 中的每一种,只是:使用 2.0 重量份的举例化合物 A-2,D-1,E-2,P-2 和 M-2 中的每一种;和使用炭黑 (DBP,油吸收率 110mL/100g) 代替品红色颜料。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 16 中相同的方式制备双组分黑色显影剂 (7)-(11)。

[0747] 对比实施例 5

[0748] 按照与实施例 16 中相同的方式生产对比实施例 5 的黑色调色剂 (12),只是:不使用举例化合物;和使用炭黑 (DBP,油吸收率 110mL/100g) 代替品红色颜料。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外,该调色剂用来按照与在实施例 16 中相同的方式制备对比实施例 5 的双组分黑色调色剂 (12)。

[0749] (评价)

[0750] 在实施例 21-25 中制备的双组分黑色显影剂 (7)-(11) 和在对比实施例 5 中制备的双组分黑色显影剂 (12) 的调色剂电荷量,在常温和平常湿度 (25℃,60% RH) 环境和高温和高湿度 (30℃,80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒,通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后,双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位,所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0751] (充电率)

[0752] ◎:很好 (-20 μ C/g 或更低)

[0753] ○ :良 (-19.9 到 -10.0 $\mu\text{C/g}$)

[0754] △ :行得通的 (-9.9 到 -5.0 $\mu\text{C/g}$)

[0755] × :行不通的 (-4.9 $\mu\text{C/g}$ 或更高)

[0756] 实施例 26

[0757] 聚酯树脂 : 100 重量份

[0758] 炭黑 (DBP, 油吸收率 110mL/100g) : 5 重量份

[0759] 举例化合物 E-1 : 2 重量份

[0760] 该聚酯树脂合成如下。751 份的双酚 A 与 2 摩尔的环氧丙烷的加合物, 104 份的对苯二甲酸, 和 167 份的偏苯三酸酐通过使用 2 份的作为催化剂的二丁基锡氧化物进行缩合反应, 生产出具有 125°C 的软化点的聚酯树脂。

[0761] 以上组合物进行混合, 然后混合物利用双轴挤出机 ($L/D = 30$) 来熔化和捏合。捏合的产物被冷却, 利用锤磨机粗略地破碎, 然后利用喷射磨精细地粉碎。其后, 该精细地粉碎产品被分选得到黑色颗粒 (13)。测量该黑色颗粒 (13) 的粒度。该颗粒具有 7.6 μm 的重均粒度和 4.9 数量% 的细粉末量。

[0762] 1.5 重量份的作为流动性改进剂的己用六甲基二硅氮烷处理的疏水性硅石细粉末 ($BET : 250\text{m}^2/\text{g}$) 通过使用 Henschel 混合器与 100 重量份的黑色颗粒 (13) 进行干混, 因此生产本实施例的黑色调色剂 (13)。此外, 将 7 重量份的所得黑色调色剂 (13) 和 93 重量份的涂有树脂的磁性铁氧体载体 (平均粒度 45 μm) 混合, 制备用于磁刷显影的双组分黑色显影剂 (13)。

[0763] 实施例 27 到 30

[0764] 实施例 27-30 的黑色调色剂 (14) 到 (17) 中的每一种按照与实施例 26 中相同的方式来生产, 只是举例化合物 E-1 改变为举例化合物 A-1, D-2, Q-2, 和 N-2 中的任何一种。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外, 这些调色剂用来按照与实施例 26 中相同的方式制备实施例 27-30 的双组分黑色显影剂 (14) 到 (17)。

[0765] 对比实施例 6

[0766] 按照与在实施例 26 中相同的方式制备对比实施例 6 的黑色调色剂 (18), 只是不使用举例化合物。调色剂的性能按照与实施例 1 中相同的方式测量。表 1 显示了结果。另外, 该调色剂用来按照与在实施例 26 中相同的方式制备对比实施例 6 的双组分黑色调色剂 (18)。

[0767] (评价)

[0768] 在实施例 26-30 中制备的双组分黑色显影剂 (13)-(17) 和在对比实施例 6 中制备的双组分黑色显影剂 (18) 的调色剂电荷量, 在常温和平常湿度 (25°C, 60% RH) 环境和高温和高湿度 (30°C, 80% RH) 环境中搅拌之后 10 秒和 300 秒, 通过如上所述的测量电荷量的方法来测量。然后, 双组分泄放电荷量的测量值被四舍五入到第一个小数位, 所得值根据下列标准来评价。表 1 总结了结果。

[0769] (充电率)

[0770] ◎ :很好 (-20 $\mu\text{C/g}$ 或更低)

[0771] ○ :良 (-19.9 到 -10.0 $\mu\text{C/g}$)

[0772] △ :行得通的 (-9.9 到 -5.0 $\mu\text{C/g}$)

[0773] × :行不通的 ($-4.9 \mu\text{C/g}$ 或更高)

[0774] 表 1

[0775]

实施例	举例化合No.	调色剂 No.	粒度分布		充电率			
			平均粒度 (μm)	细粉末量 (%)	常温和常湿度 (Q/M)		高温和高湿度 (Q/M)	
					10 Sec	300 Sec	10 Sec	300 Sec
1	H-2	蓝色1	7.5	5.1	◎	◎	◎	◎
2	B-1	蓝色2	7.6	5.5	◎	◎	◎	◎
3	F-1	蓝色3	6.9	5.1	◎	◎	◎	◎
4	H-1	蓝色4	7.3	5.6	◎	◎	◎	◎
5	P-1	蓝色5	7.2	5.5	◎	◎	◎	◎
6	B-2	黄色1	7.4	5.0	◎	◎	◎	◎
7	L-1	黄色2	7.0	5.3	◎	◎	◎	◎
8	M-1	黄色3	7.0	5.2	◎	◎	◎	◎
9	J-2	黄色4	6.9	4.8	◎	◎	◎	◎
10	Q-1	黄色5	7.2	5.0	◎	◎	◎	◎
11	K-2	黑色1	7.4	5.1	◎	◎	◎	◎
12	C-1	黑色2	7.3	5.5	◎	◎	◎	◎
13	G-1	黑色3	7.3	5.1	◎	◎	◎	◎
14	I-2	黑色4	7.3	5.1	◎	◎	◎	◎
15	N-1	黑色5	7.2	5.0	◎	◎	◎	◎
16	N-2	品红色1	7.2	5.7	◎	◎	◎	◎
17	C-2	品红色2	7.3	5.4	◎	◎	◎	◎

[0776] (待续)

[0777] 表 1(续)

[0778]

18	I-1	品红色3	7.0	5.2	◎	◎	◎	◎
19	R-2	品红色4	7.1	5.9	◎	◎	◎	◎
20	M-2	品红色5	7.1	5.5	◎	◎	◎	◎
21	A-2	黑色7	7.2	4.8	◎	◎	◎	◎
22	D-1	黑色8	7.5	5.7	◎	◎	◎	◎
23	E-2	黑色9	7.1	5.4	◎	◎	◎	◎
24	P-2	黑色10	7.4	5.4	◎	◎	◎	◎
25	M-2	黑色11	7.2	5.4	◎	◎	◎	◎
26	E-1	黑色13	7.6	4.9j	◎	◎	◎	◎
27	A-1	黑色14	7.2	5.7	◎	◎	◎	◎
28	D-2	黑色15	7.2	5.6	◎	◎	◎	◎
29	Q-2	黑色16	7.5	5.5	◎	◎	◎	◎
30	N-2	黑色17	7.2	5.2n	◎	◎	◎	◎
对比例1	-	蓝色6	7.1	5.2	×	×	×	×
2	-	黄色6	7.3	5.4	×	×	×	×
3	-	黑色6	7.1	5.1	×	△	×	△
4	-	红色6	7.5	5.6	×	△	×	△
5	-	黑色12	7.6	5.7	×	△	×	×
6	-	黑色18	7.6	4.9	×	△	×	△

[0779] 实施例 31 到 36 和对比实施例 7 到 12

[0780] 首先,将描述用于实施例 31 到 36 和对比实施例 7 到 12 中的每一个的图像形成方法中的图像形成装置的例子。

[0781] 图 1 是解释用于进行本发明的实施例和对比实施例中的每一个的图像形成方法的图像形成装置的示意性剖视图。在图 1 中所示的光敏鼓 1 具有一种在基材 1b 上具有有机光电导体的光敏层 1a,并且经过结构设计之后可以在由箭头表示的方向上旋转。光敏鼓 1 的表面利用用作充电元件的充电辊 2 被充电至约 -600V 的表面电势,该充电辊 2 与光敏鼓 1 相对并且在与鼓接触时旋转。如图 1 中所示,充电辊 2 通过在芯棒 2b 上涂覆导电性弹性层 2a 来进行结构设计。

[0782] 接着,表面已带电荷的光敏鼓 1 暴露于光 3,其中通过使用光学多面体,根据数字图像信息来开 / 关该光,在光敏元件上形成具有 -100V 的曝光区域电位和 -600V 的黑暗区域电位的静电荷图像。随后,在光敏鼓 1 上的静电荷图像通过使用多个显影设备 4-1,4-2,4-3 和 4-4 来进行反转显影,然后显现。结果,在光敏鼓 1 上形成调色剂图像,其中在实施例 1,6,11,16,21 和 26 和对比实施例 1 到 6 中制备的双组分显影剂的每一种用作显影剂。因此,由黄色调色剂,品红色调色剂,青色调色剂,或黑色调色剂形成调色剂图像。图 2 是在此时使用的双组分显影剂的各显影设备 4 的放大剖视图。

[0783] 在图 2 中,参考数字 11 表示显影剂载体;13,光敏鼓;15,运输螺杆;16,搅拌螺杆;17,显影剂容器;和 18,显影剂调节元件。

[0784] 接着,在光敏鼓 1 上的调色剂图像被转移到在与光敏鼓 1 接触时旋转的中间转移元件 5 上。结果,在中间转移元件 5 上形成了具有 4 种彼此重叠的颜色的显现图像。没有转移但保留在光敏鼓 1 上的转移残留调色剂利用清洗元件 8 被回收在残留调色剂容器 9 中。

[0785] 如图 1 中所示,中间转移元件 5 由作为载体的芯棒 5b 和施涂在芯棒 5b 上的弹性层 5a 组成。在本实施例中,使用中间转移元件 5,后者是通过为管形芯棒 5b 涂覆了弹性层 5b(它通过将作为赋予导电性的材料的炭黑充分地分散在丁腈橡胶(NBR)中而获得)来获得的。根据“JISK-6301”测量的弹性层 5b 的硬度是 30 度,和该弹性层具有 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。从光敏鼓 1 上转移到中间转移元件 5 所需要的转移电流是大约 $5 \mu\text{A}$,它通过从电源对芯棒 5b 施加 +500V 来获得。

[0786] 在中间转移元件 5 上形成的具有 4 种彼此重叠的调色剂颜色的显现图像利用转移辊 7 被转移到图像接收材料如纸张上,然后由热定影设备 H 定影。转移辊 7 具有 10mm 外径的芯棒 7b,该芯棒涂有弹性层 7a(它通过将作为赋予导电性的材料的碳黑充分地分散到乙烯-丙烯-二烯型三元共聚物(EPDM)的泡沫体中来获得)。该弹性层具有 $106 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率和 35 度的硬度,根据“JIS K-6301”测量。通过对转移辊 7 施加电压,让 $15 \mu\text{A}$ 的转移电流流过。

[0787] 在图 1 中所示的装置中,在图 5 和图 6 的每一个图中显示的不具有施油机构的热辊定影设备用作热定影设备 H。在此时,具有由氟型树脂制成的表面层的辊用于上辊和下辊之中的每一个中。另外,各辊具有 60mm 的直径。在定影时的定影温度被设定在 160°C ,而辊隙宽度设置为 7mm。通过清洗所回收的在光敏鼓 1 上的转移残留调色剂由再利用机构传输到显影装置以供再循环用。

[0788] 在图 1 中,参考数字 6 表示图像接收材料,参考数字 10 表示清洗部分,和参考符号 H 表示热定影设备。

[0789] (评价)

[0790] 在以上条件下,通过使用由实施例 1,6,11,16,21 和 26 的调色剂制备的双组分显影剂和由对比实施例 1-6 的调色剂制备的双组分显影剂之中的每一种,在顺序供给该显影剂的同时,在 8 张(A_4 尺寸)/min 的打印速度下,在常温和常湿度(25°C , 60% RH) 环境和高温和高湿度(30°C , 80% RH) 环境中,按照单色间歇模式(即以下模式:每当 1 张纸被打印时显影装置悬挂 10 秒,和在重新开始由预备操作加速在调色剂中的劣化)来进行打印试验。所得到的打印图像评价下列各项。表 2 总结了评价的结果。

[0791] (打印图像评价)

[0792] 1. 图像密度

[0793] 打印了预定数量的供复印机用的普通纸($75\text{g}/\text{m}^2$)的纸片。根据在打印完成时一个图像保持它的图像密度的程度(与初始图像对比)来评价图像密度。具有 0.00 的初始密度的白色部分相对于打印图像的相对密度是通过使用 Macbeth 反射光密度计(由 Macbeth 制造)测量的,并且用于评价。

[0794] ◎:优异(在打印完成时的图像密度是 1.40 或更高)

[0795] ○:良(在打印完成时的图像密度是 1.35 或更高但低于 1.40)

[0796] △:可接受(在打印完成时的图像密度是 1.00 或更高但低于 1.35)

[0797] ×:不可接受(在打印完成时的图像密度是低于 1.00)

[0798] 2. 图像翳影

[0799] 打印了预定数量的供复印机用的普通纸 (75g/m²) 的纸片。在打印完成时实心白色图像被评价图像翳影。具体地说,该图像用下列方法来评价图像翳影。通过使用反射光密度计 (由 TOKYO DENSHOKU CO., LTD, REFLECTOMETER ODEL TC-6DS 制造) 所测量的在打印之后白色部分光反射密度的最坏值以及在打印之前纸张的平均光反射密度分别由 D_s 和 D_r 表示,并且从这些值计算 (D_s-D_r)。所得的值被定义为翳影量 (水平),并且根据下列标准进行评价。

- [0800] ◎ :很好 (翳影量是 0%或更多但低于 1.5%)
- [0801] ○ :好 (翳影量是 1.5%或更多但低于 3.0%)
- [0802] △ :行得通的 (翳影量是 3.0%或更多但低于 5.0%)
- [0803] × :行不通的 (翳影量是 5.0%或更多)

[0804] 3. 可转移性

[0805] 在预定数量的供复印机用的普通纸 (75g/m²) 的纸片上打印了实心黑色图像。目视检查在打印完成时图像的图像遗漏量,并根据下列标准进行评价。

- [0806] ◎ :很好 (几乎不发生图像遗漏)
- [0807] ○ :好 (稍微地发生图像遗漏)
- [0808] △ :行得通的
- [0809] × :行不通的

[0810] 另外,在实施例 31 到 36 和对比实施例 7 到 12 中的每一个中,视觉上评价以下情况:在光敏鼓和中间转移元件的表面上的瑕疵;和残余调色剂固定到表面上,以及瑕疵和残余调色剂对于打印图像的影响 (与图像形成装置相关),当输出 5,000 个图像时。在使用实施例 31 到 36 的双组分显影剂中的每一种的系统中,既没有观察到在光敏鼓和中间转移元件的表面上的瑕疵也没有观察到调色剂固定到表面上,因此与图像形成装置的匹配是好的。另一方面,在使用对比实施例 7 到 12 的双组分显影剂中的每一种的系统中,发现调色剂固定到光敏鼓的表面上。此外,在使用对比实施例 7 到 12 的双组分显影剂中的每一种的系统中,发现调色剂固定到中间转移元件的表面上和在该表面上的瑕疵。与图像形成装置匹配的问题如在图像上的纵向条痕状图像缺陷的发生将会遇到。

[0811] 表 2

[0812]

实施例	双组分调色剂	常温和常湿度			高温和高湿度		
		图像密度	图像翳影	可转移性	图像密度	图像翳影	可转移性
31	蓝色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
32	黄色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
33	黑色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
34	红色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
35	黑色7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
36	黑色13	◎	◎	◎	◎	◎	◎
对比例7	蓝色6	×	×	×	×	×	×
8	黄色6	×	×	×	×	×	×
9	黑色6	△	△	×	△	×	×
10	品红色6	△	△	×	△	×	×
11	黑色12	△	△	×	×	×	×
12	黑色18	△	△	×	△	×	×

[0813] 实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15

[0814] 在实施实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15 中的每一个的图像形成方法时人在实施例 1, 6, 和 11 和对比实施例 1 到 3 中生产的调色剂中的每一种用作显影剂。作为形成图像的设备, 使用通过为如图 3 中所示的商购激光束打印机 LBP-EX (由 Canon Inc. 制造) 提供再利用机构来加以改进的图像形成装置。也就是说, 在图 3 中所示的图像形成装置装有一个系统, 该系统进行: 通过使用与光敏鼓 20 贴近的清洗器 21 的弹性刮刀 22 刮削在转移之后保留在光敏鼓 20 上的未转移调色剂; 通过使用清洗辊将刮削的调色剂送至清洗器 21 的内部; 通过使用装有传输螺杆的供应管 24 经由清洗器再利用器 23 和进料斗 25 将调色剂送回显影装置 26 中; 和再循环所回收的调色剂。

[0815] 在图 3 中所示的图像形成装置中, 光敏鼓 20 的表面通过初级充电辊 27 充电。在其中分散了导电性碳的、涂有尼龙树脂的橡胶辊 (直径 12mm 和扩增压力 50gf/cm) 用作初级充电辊 27。通过激光辐照 (600dpi, 未显示) 在静电潜像携带元件 (光敏元件 20) 上形成具有 -700V 的黑暗区域电位 VD 和 -200V 的曝光区域电位 VL 的静电潜像。作为调色剂携带元件, 可以使用在其中分散了炭黑的、在表面上涂有树脂的表面粗糙度 Ra 为 1.1 的显影套筒 28。在图 3, 参考数字 29 表示刮刀。

[0816] 图 4 显示了用于实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15 当中的每一个中的单组分

显影剂的显影设备的主要部件的放大剖视图。至于显影静电潜像的条件,显影套筒 28 的速度被设定为光敏鼓 20 的表面的运行速度的 1.1 倍;和在光敏鼓 20 和显影套筒 28 之间(在 S-D 之间)的间隔 α 是 $270\text{ }\mu\text{m}$ 。由聚氨酯橡胶制成的刮刀 29 用作在贴靠在光敏元件的表面的同时调节调色剂层(T)的厚度的元件。定影调色剂图像的热定影设备的温度被设定为 160°C 。在图 5 和图 6 中的每一个中显示的定影设备用作该定影设备。

[0817] 在图 5,参考数字 30 表示停驻器(stay);33,加热辊;34,盘簧;35,膜边缘调节法兰;和 36,进给接头(feeder connector)。

[0818] 在图 6,参考数字 30 表示停驻器;31,加热元件;31a,加热器基材;31b,热发生器;31c,表面保护层;31d,感温元件;32,固定膜;33,加热辊;38,进口导板;和 39,出口导板(分离导板)。

[0819] 在以上条件下,在调色剂顺序地被供给的同时,在常温和常湿度(25°C , 60% RH)环境中,在 8 张(A_4 尺寸)/min 的打印速度下,按照连续模式(即,没有显影装置的悬挂,加速在调色剂中的劣化的模式)打印高达 30,000 张纸片。测量所得到的打印图像的图像密度,并根据下列标准对图像进行评价耐久性。另外,检查在第 10,000 张纸片上打印的图像并根据下列标准来评价图像翳影。同时,在耐久性试验之后构成图像形成装置的各设备的状态进行检查,以评价在各设备与每一种上述调色剂之间的匹配。表 3 总结了评价结果。

[0820] (耐久性试验中图像密度的转变)

[0821] 打印了预定数量的供复印机用的普通纸($75\text{g}/\text{m}^2$)的纸片。根据在打印完成时一个图像保持它的图像密度的程度(与初始阶段的图像对比)来评价图像密度。具有 0.00 的初始密度的白色部分相对于打印图像的相对密度是通过使用 Macbeth 反射光密度计(由 Macbeth 制造)测量的,并且用于评价。

[0822] ◎:优异(在完成时的图像密度是 1.40 或更高)

[0823] ○:良(在打印完成时的图像密度是 1.35 或更高但低于 1.40)

[0824] △:可接受(在打印完成时的图像密度是 1.00 或更高但低于 1.35)

[0825] ×:不可接受(在打印完成时的图像密度是低于 1.00)

[0826] (图像翳影)

[0827] 打印了预定数量的供复印机用的普通纸($75\text{g}/\text{m}^2$)的纸片。在打印完成时实心白色图像被评价图像翳影。具体地说,该图像用下列方法来评价图像翳影。通过使用反射光密度计(由 TOKYO DENSHOKU CO., LTD, REFLECTOMETER ODEL TC-6DS 制造)所测量的在打印之后白色部分光反射密度的最坏值以及在打印之前纸张的平均光反射密度分别由 D_s 和 D_r 表示,并且从这些值计算 ($D_s - D_r$)。所得的值被定义为翳影量,并且根据下列标准进行评价。

[0828] ◎:很好(翳影量是 0%或更多但低于 1.5%)

[0829] ○:好(翳影量是 1.5%或更多但低于 3.0%)

[0830] △:行得通的(翳影量是 3.0%或更多但低于 5.0%)

[0831] ×:行不通的(翳影量是 5.0%或更多)

[0832] (图像形成装置匹配评价)

[0833] 1. 与显影套筒的匹配

[0834] 在打印试验完成之后,视觉上评价残留调色剂在显影套筒的表面上的固定状态以及残留调色剂对于打印图像的影响。

- [0835] ⊙ :很好（没有固定发生）
- [0836] ○ :良（几乎没有固定发生）
- [0837] △ :行得通的（有固定发生,但较少影响图像）
- [0838] × :行不通的（固定是显著的,并且因此图像不均匀度）
- [0839] 2. 与光敏鼓的匹配
- [0840] 在视觉上评价以下情况 :在光敏鼓的表面上的瑕疵 ;和残留调色剂在表面上的固定 ;和该瑕疵和残留调色剂对于打印图像的影响。
- [0841] ⊙ :很好（既没有瑕疵也没有固定发生）
- [0842] ○ :良（瑕疵稍微地发生,但不影响图像）
- [0843] △ :行得通的（有固定和瑕疵发生,但不太多地影响图像）
- [0844] × :行不通的（固定是显著的,并且引起纵向条痕状图象缺陷）
- [0845] 3. 与固定装置的匹配
- [0846] 观察固定膜表面的状态,以及表面性质和残留调色剂的固定状态的结果一般取平均值来评价耐久性。
- [0847] (1) 表面性质
- [0848] 目视检查和评价在打印试验完成之后在固定膜表面上瑕疵或划痕的发生状态。
- [0849] ⊙ :很好（没有发生）
- [0850] ○ :良（几乎没有发生）
- [0851] △ :行得通的
- [0852] × :行不通的
- [0853] (2) 残留调色剂的固定状态
- [0854] 目视检查和评价在打印试验完成之后残留调色剂在固定膜表面上的固定状态。
- [0855] ⊙ :很好（没有发生）
- [0856] ○ :良（几乎没有发生）
- [0857] △ :行得通的
- [0858] × :行不通的
- [0859] 表 3
- [0860]

实施例	调色剂	打印图像评价					与各设备的匹配的评价			
		在持续时间内图像密度的转变				图像 显影, 10,000 张纸片	显影 套筒	光敏鼓	固定设备	
		开始时	1,000 张纸片	10,000 张纸片	30,000 张纸片				表面 性质	调色剂 固定
37	蓝色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
38	黄色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
39	黑色1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
对比例 13	蓝色6	△	×	×	×	×	×	×	×	×
14	黄色6	△	×	×	×	×	×	×	×	×
15	黑色6	○	△	×	×	×	×	×	×	×

[0861] 实施例 40

[0862] 在实施例 1 的蓝色调色剂 (1) 按照与实施例 37 中同样的方式被顺序供应的同时以连续模式 (即这样的模式: 没有显影装置的悬挂, 加速调色剂的消耗) 进行打印试验, 只是: 在图 3 中所示的图像形成装置的调色剂再利用机构被去掉; 和打印速度改变为 16 张纸片 (A_4 尺寸)/min。所得到的打印图像和与图像形成装置的匹配是对于与实施例 37 到 39 和对比实施例 13 到 15 的那些相同的项目进行评价。结果, 对于全部的项目获得了良好结果。

[0863] 工业实用性

[0864] 根据本发明的聚合物能够, 例如, 应用于在电子照相术所用的调色剂中的电荷控制剂。

[0865] 本申请要求了 2004 年 5 月 12 日提交的日本专利申请 No. 2004-142882 的优先权, 该申请被引入这里供参考。

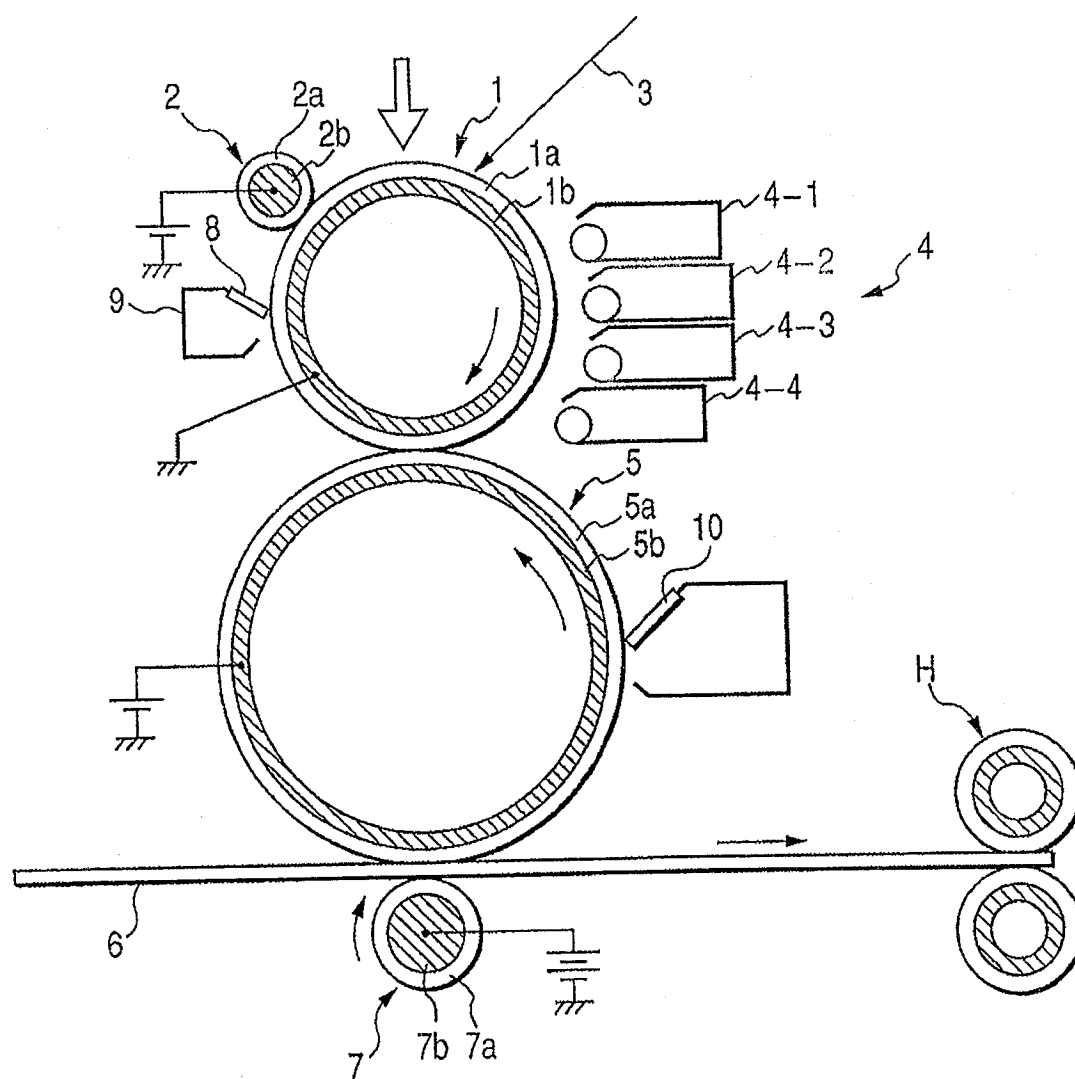


图 1

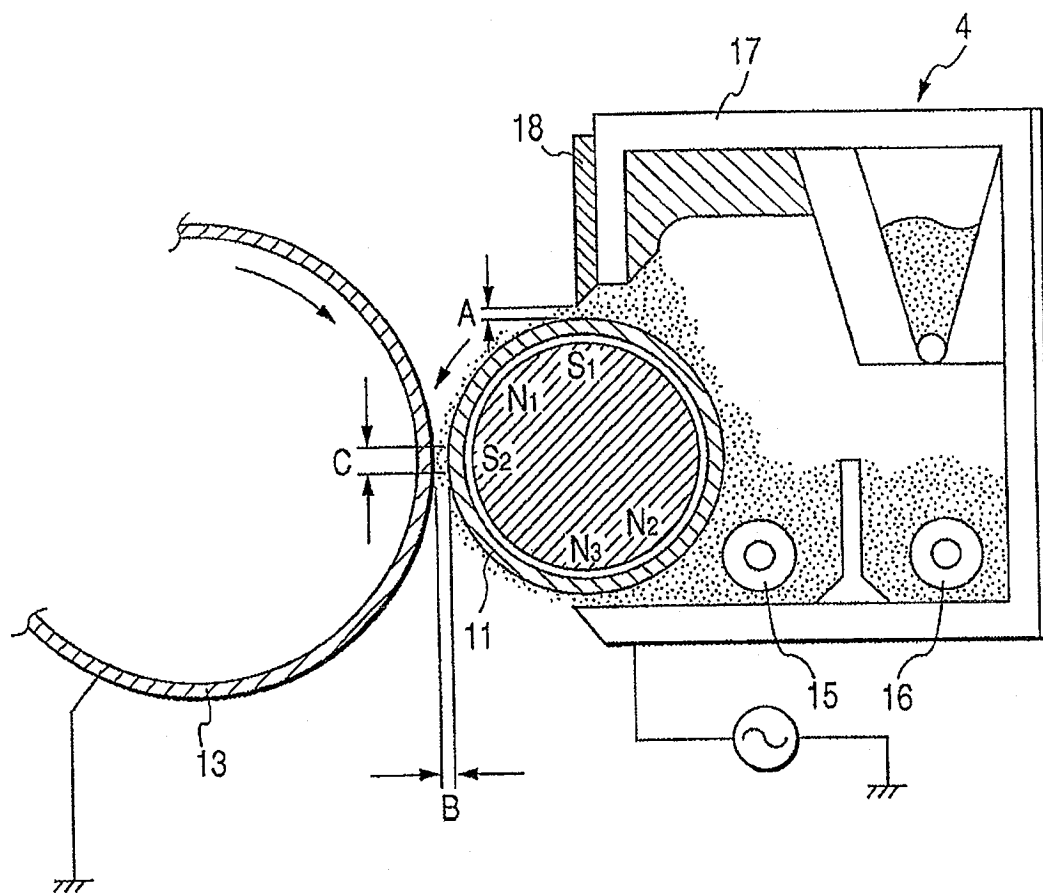


图 2

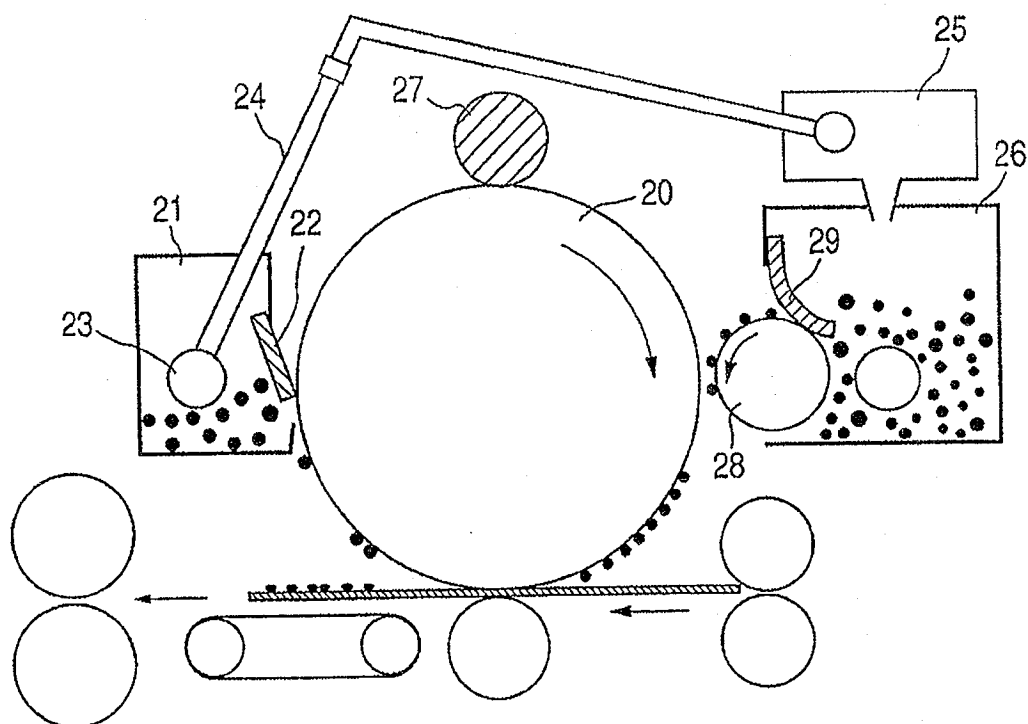


图 3

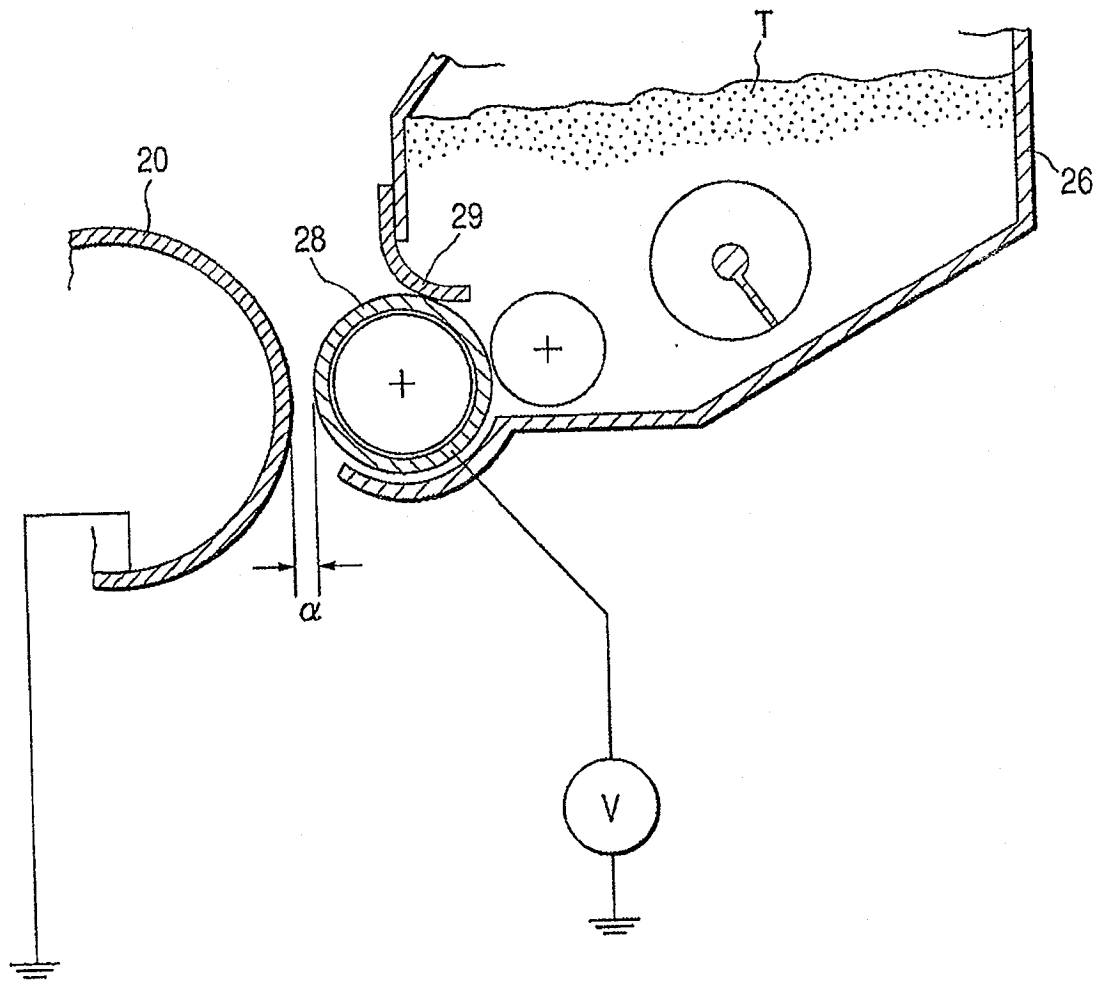


图 4

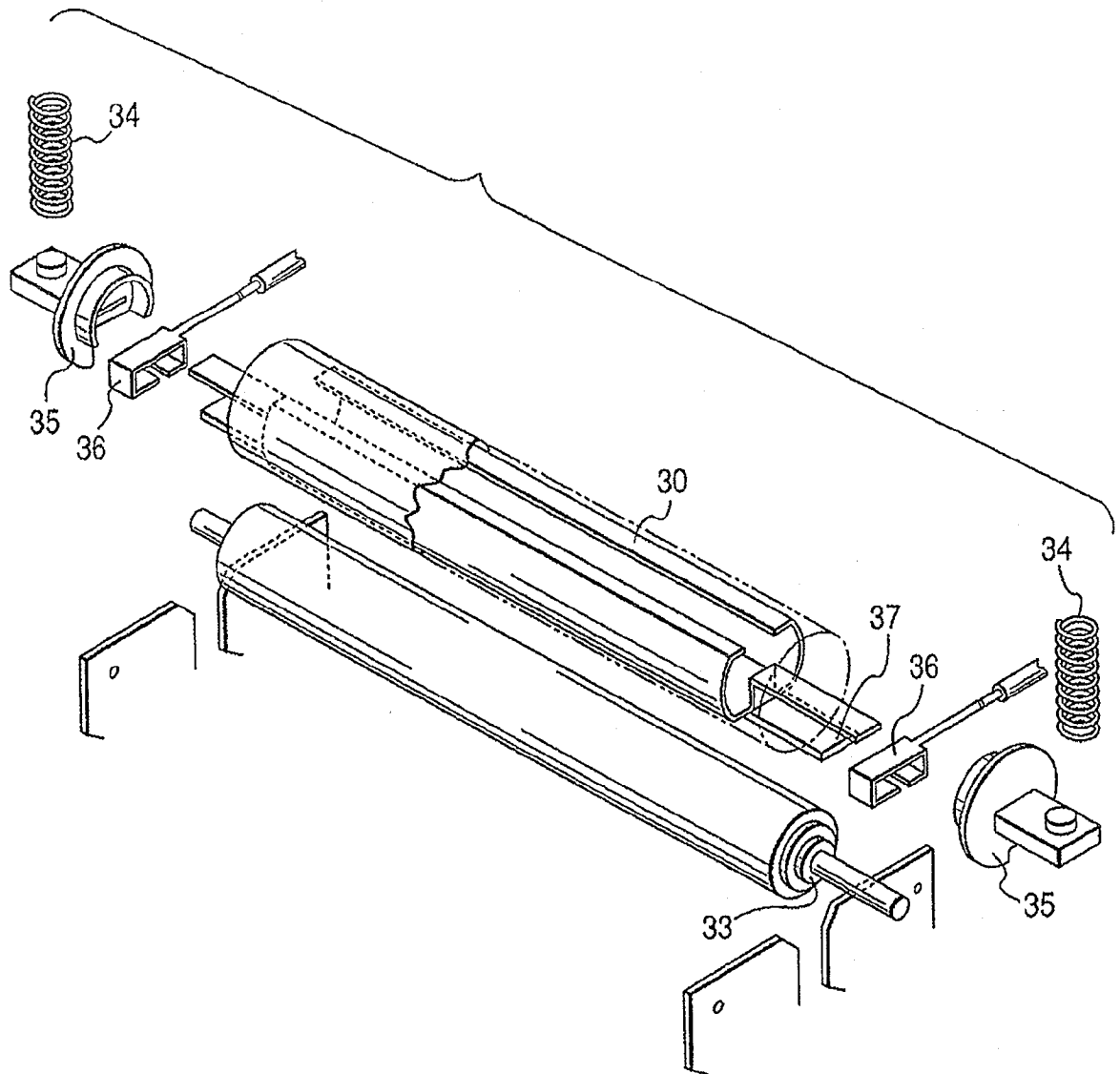


图 5

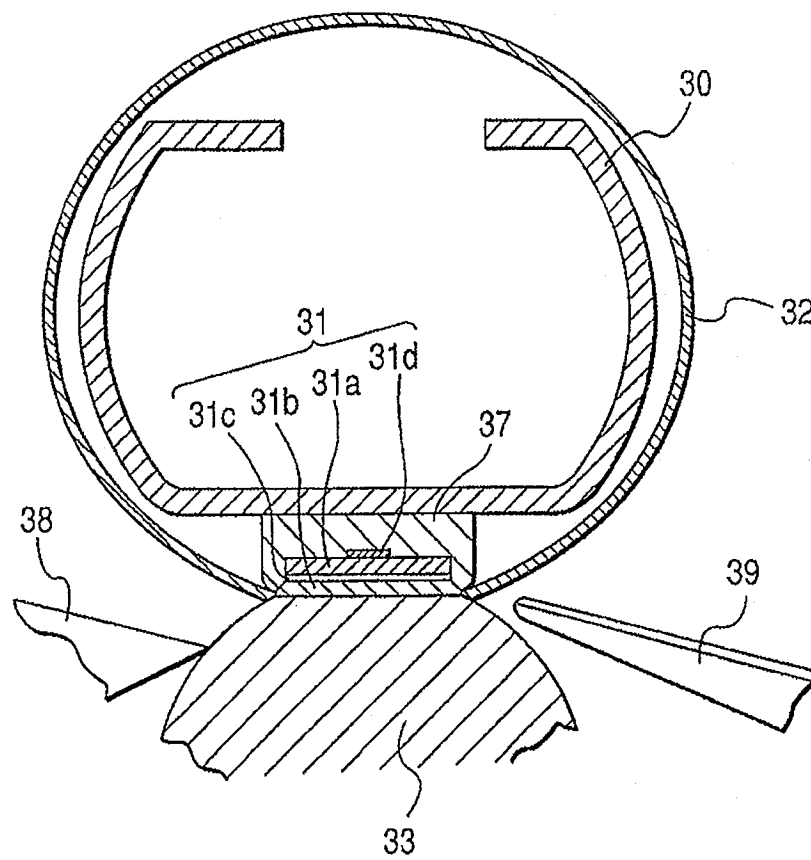


图 6

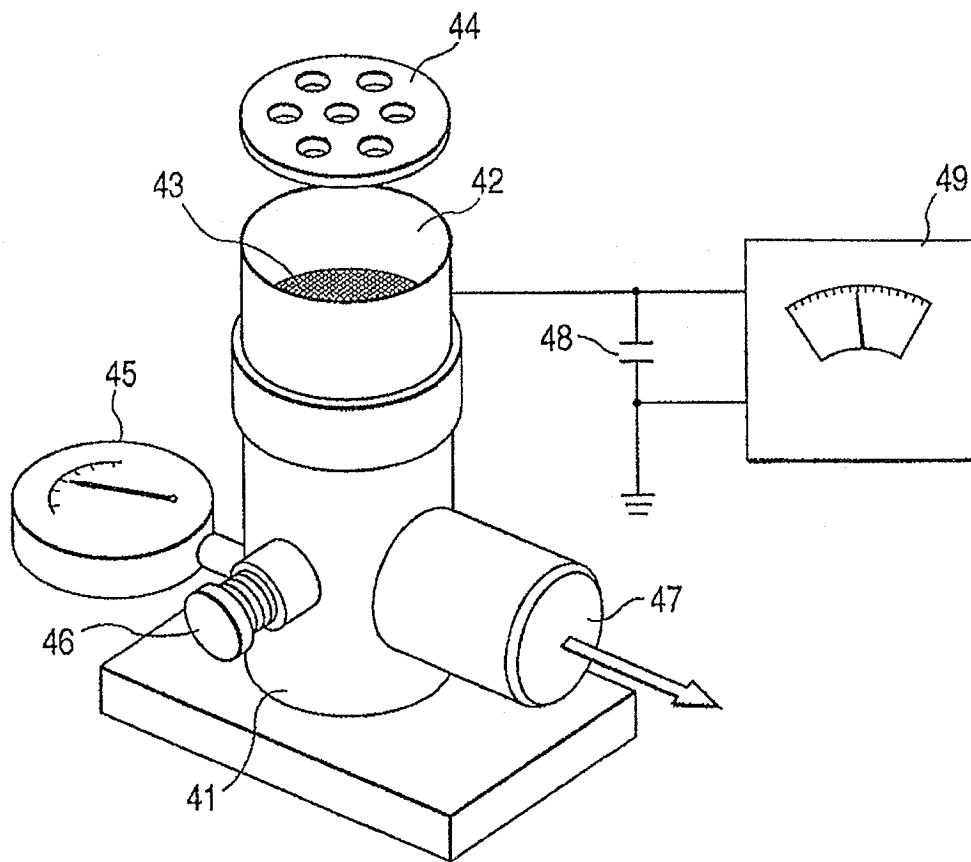


图 7

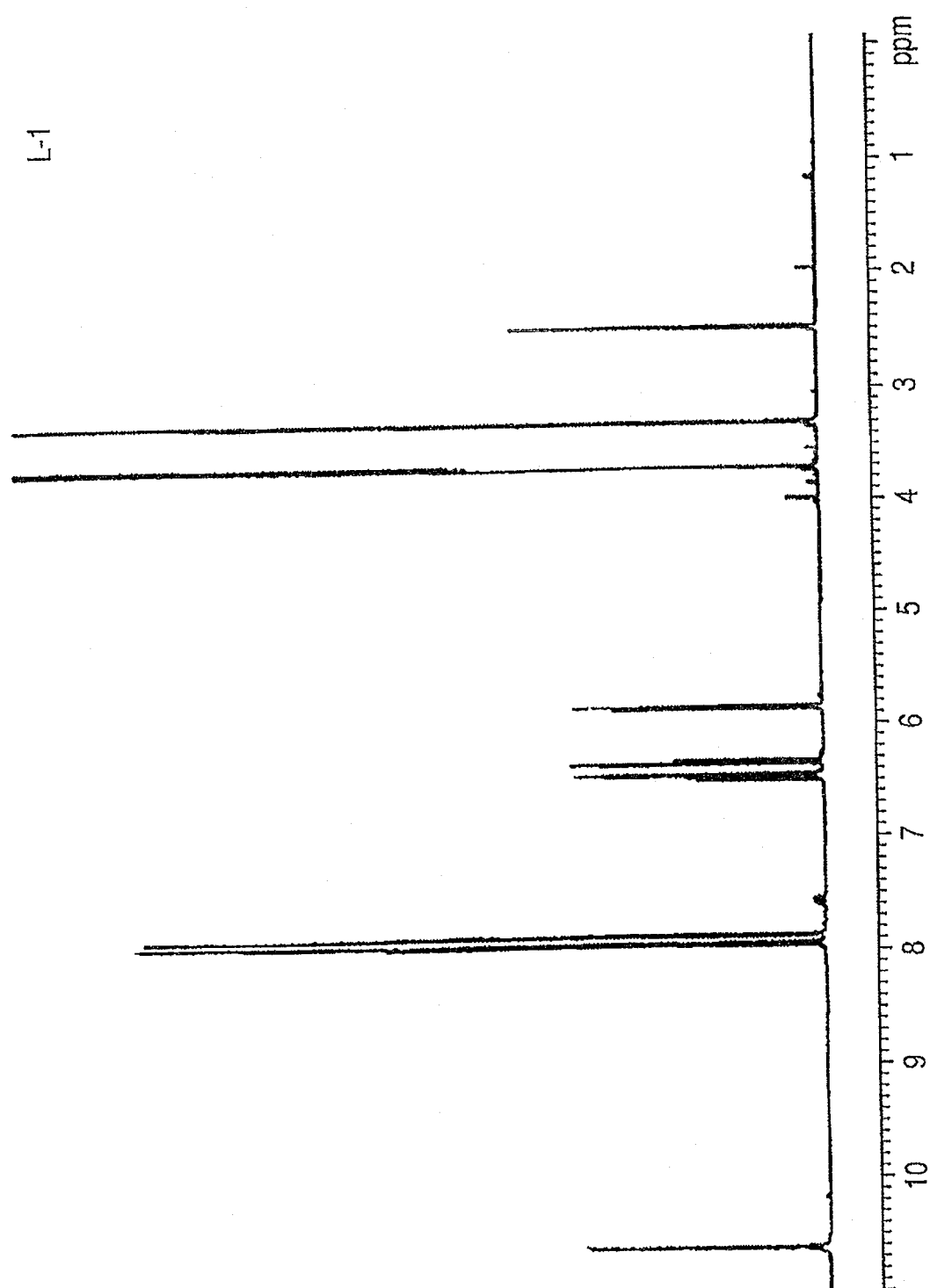


图 8

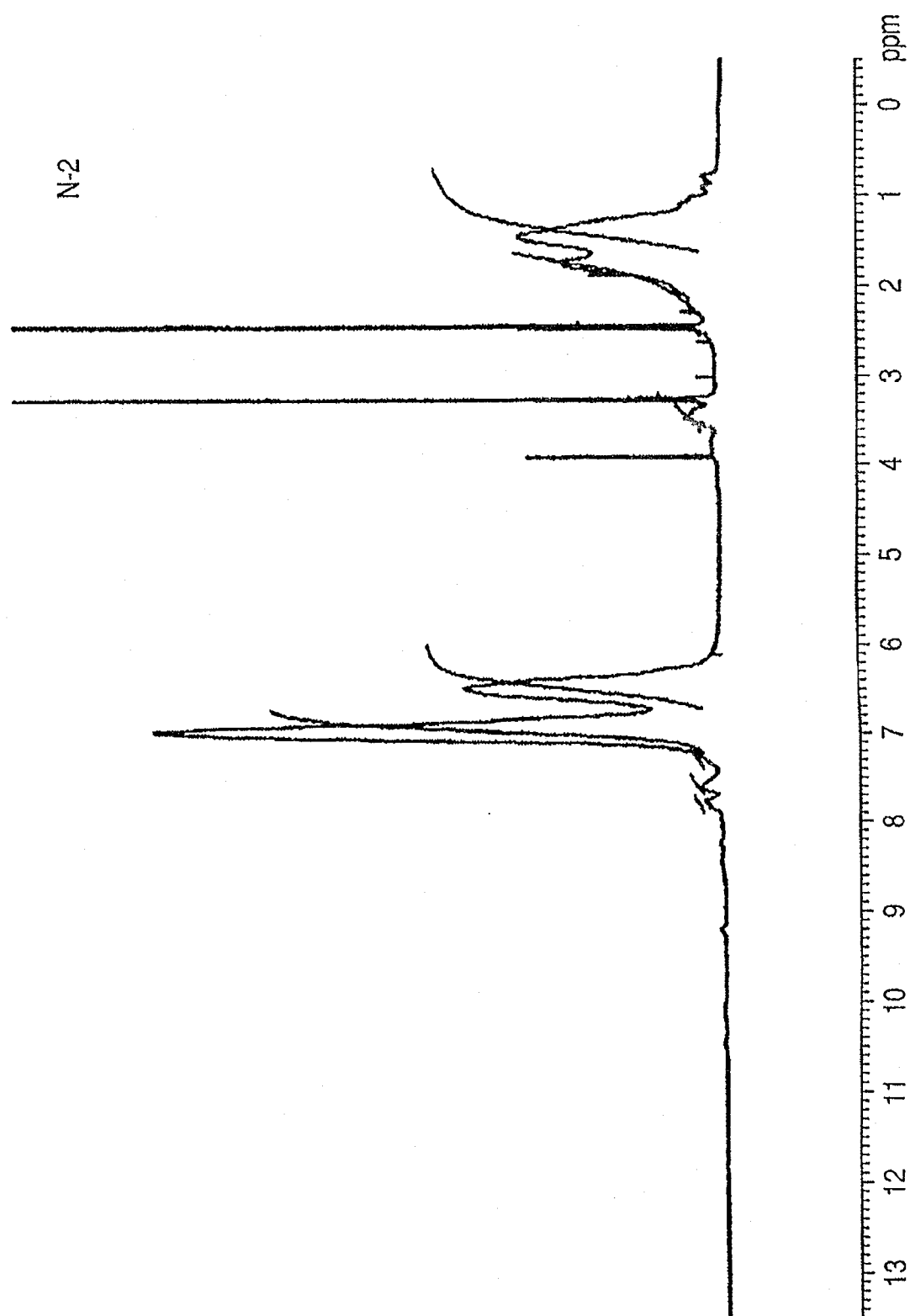


图 9