

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115339.3

[43]公开日 2002年1月23日

[11]公开号 CN 1332393A

[22]申请日 2001.4.20 [21]申请号 01115339.3

[30]优先权

[32]2000.6.28 [33]JP [31]193806/2000

[32]2000.11.24 [33]JP [31]357420/2000

[71]申请人 富士施乐株式会社

地址 日本国东京都

[72]发明人 大门克己 福岛纪人 今井孝史

芹泽学 滨野弘一 市村正则

[74]专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

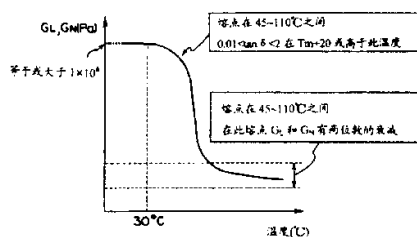
代理人 刘激扬

权利要求书2页 说明书57页 附图页数1页

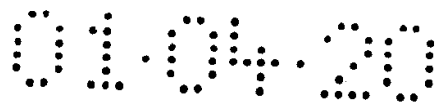
[54]发明名称 电照相调色剂及其制造法和电照相显影剂及图像形成法

[57]摘要

一种由粘合树脂和着色剂制成的电照相调色剂,所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂,结晶状聚酯树脂的酯密度M为0.01~0.02,该酯密度由下面的公式1确定: $M = K/A$ (公式1) 其中M表示酯密度,K表示聚合物中酯基的数量,A表示构成聚合物高分子链的原子数。



ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 一种由粘合树脂和着色剂制成的电照相调色剂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 $0.01\sim 0.02$ ，该酯密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度， K 表示聚合物中酯基的数量， A 表示构成聚合物高分子链的原子数。

2. 根据权利要求 1 所述的电照相调色剂，其中结晶状聚酯树脂是直链的脂族聚酯树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的电照相调色剂，其中结晶状聚酯树脂是聚酯，其包括作为共缩聚组份的含有磺酸基的二元羧酸和/或含有磺酸基的二元醇。

4. 根据权利要求 1 所述的电照相调色剂，其中结晶状聚酯树脂是聚酯，其包括作为共缩聚组份的脂族二醇。

5. 根据权利要求 1 所述的电照相调色剂，其中在 1 rad/sec 角频率和 30°C 的条件下，调色剂的存储模量 G_L 至少是 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 而所说调色剂的损耗模量 G_N 至少是 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的电照相调色剂，其中由于温度变化范围为 10°C ，所以在调色剂所具有的温度区间内存储模量 G_L 和损耗模量 G_N 的变化值为 10^2 Pa 。

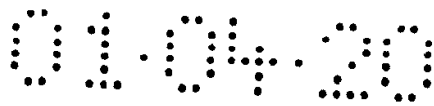
7. 制造电照相调色剂的方法，该方法包括以下步骤：

将结晶状聚酯树脂乳化；和

聚集和聚结乳化的结晶状聚酯树脂，

将结晶状聚酯树脂调节到调色剂尺寸，和

制备包含着色剂和粘合树脂的电照相调色剂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，而且结晶状聚酯树脂



的酯密度 M 为 0.01~0.12，该酯密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度，K 表示聚合物中酯基的数量，A 表示构成聚合物高分子链的原子数。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中结晶状聚酯树脂包括作为共缩聚组份的二价的或更多价的具有磺酸基的羧酸。

9. 一种包括载体和调色剂的电照相显影剂，其中调色剂是一种由粘合树脂和着色剂制成的电照相调色剂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 0.01~0.02，该酯密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度，K 表示聚合物中酯基的数量，A 表示构成聚合物高分子链的原子数。

10. 图像形成方法，包括以下步骤：

在潜像保持材料的表面上形成静电潜像；

提供由包含着色剂和粘合树脂的电照相调色剂构成的显影剂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，而且结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 0.01~0.12，该酯密度由下面的公式 1 确定：

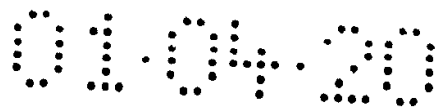
$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度，K 表示聚合物中酯基的数量，A 表示构成聚合物高分子链的原子数；

利用保持在显影剂保持部件上的显影剂由形成在潜像保持材料表面上的静电潜像形成调色剂图像；

将形成在潜像保持材料表面上的调色剂图像转印到转印材料的表面上；和

对转印到转印材料表面上的调色剂图像进行热定影。



说明书

电照相调色剂及其制造法和电照相显影剂及图像形成法

本发明涉及一种在例如采用电照相程序的复印机、打印机、传真机等电照相装置中使用的电照相调色剂，和生产这种调色剂的方法，电照相显影剂，和图像形成方法。

正如在日本专利申请公开第 23910/1967 号和类似文件中公开的那样，目前已知有多种电照相方法。通常，用各种方式之一在使用了光敏衬底的光感受器(潜像保持材料)表面上电性形成潜像。形成的潜像用调色剂进行显影，并因此形成调色剂图像。此后，通过或不通过中间转印材料将光感受器表面上的调色剂图像转印到纸或类似物等转印材料的表面上。使转印的图像经过例如加热、加压、加热-加压、溶剂蒸发等多道定影工序，从而形成定影图像。可根据需要用各种方法清除留在光感受器表面上的调色剂并再次执行上述多个工序。

一般公知的对转印到转印材料表面上的转印图像进行定影的定影技术有热辊定影方法。在这种方法中，将已经转印了调色剂图像的转印材料插入并固定在一对由热辊和加压辊形成的辊之间。此外，公知的同类技术还有用带形部件来代替一个或一对辊的技术。这些技术与其它定影方法相比，可迅速地获得快速定影图像，能效较高，而且因溶剂挥发等引起的对环境的损害很小。

另一方面，为了减少复印机或打印机使用的能量，需要用很小的能量使调色剂定影。因此，非常需要一种能在低温下定影的电照相调色剂。

降低调色剂定影温度的手段通常采用的是降低调色剂树脂



(粘合树脂)玻璃化温度的技术。

然而，如果玻璃化温度太低，容易出现细微颗粒凝聚(“结块”)并损失作为定影图像的调色剂的储存能力。因此，实际上最小的玻璃化温度是 60℃。玻璃化温度是目前可以使用的很多调色剂树脂的设计焦点。问题是不能简单地通过降低玻璃化温度的方法获得能在较低温度下进行定影的调色剂。此外，使用增塑剂也可以降低定影温度。然而，这样做的缺点是在储存调色剂时或在显影机中会出现结块。

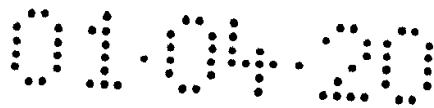
对于在温度达 60℃ 时仍具有图像存储能力和具有低温定影能力的防结块手段而言，目前已经考虑到和已经公知(JP - B - 56 - 13943 等)的是用结晶状树脂作为形成调色剂的粘合树脂的技术。此外，为防止偏差(JP - B - 62 - 39428)加压定影(JP - B - 63 - 25335)等而采用结晶状树脂的技术也已公知。

上述公开的技术中仍存在一些问题。例如，在 JP - B - 56 - 13943 公开的技术中，在调色剂中使用了具有烷基侧链的聚合物，所述聚合物具有 14 或更多个碳原子。该聚合物的熔点低达 62~66℃。由于温度极低，所以存在细微颗粒和图像的可靠性问题。然而，在 JP - B - 62 - 39428 和 JP - B - 63 - 25335 中描述的结晶状树脂中，存在着在纸上的定影特性不够的问题。

对纸的定影能力有所改善的结晶状树脂包括聚酯树脂。在 JP - B - 62 - 39428 中描述了用结晶状聚酯树脂作为调色剂的技术。在该技术中，将玻璃化温度为 40℃ 或高于 40℃ 的非晶状聚酯树脂和熔点为 130~200℃ 的结晶状聚酯树脂混合使用。

该技术提供了优异的粉磨能力和抗结块能力。然而，由于结晶状聚酯树脂的熔点很高，所以存在着不能实现低温定影的缺点。

为了解决上述缺点，建议使用将熔点为 110℃ 或更低的结



晶状树脂与非晶形树脂(JP - B - 4 - 30014)相混合的调色剂技术。

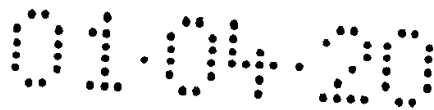
然而，如果将非晶形树脂与结晶状树脂相混合，将会出现调色剂的熔点降低，发生调色剂结块，图像的存储能力变坏等实际问题。此外，如果非晶形树脂组份的量太大，将明显反映出非晶形树脂组份的特性。因此，几乎不能将调色剂的定影温度降得比现有调色剂低。所以，应将结晶状树脂单独作为调色剂树脂使用，或者是，如果混合非晶形树脂的话，非晶形树脂的量必须很小，否则将会出现实际问题。

如上所述，需要一种用于尽可能用热辊定影的结晶状聚酯树脂。在日本专利申请公开(JP - A)第 4 - 120554, 4 - 239021, 5 - 165252 等中描述了使用结晶状聚酯树脂的技术。然而，在这些技术中，结晶状聚酯树脂是使用亚烷基二醇或脂环醇的树脂，这种树脂与对苯二甲酸的羧酸组份相比具有很少碳原子。

这些聚酯在上文中是作为晶体聚酯描述的。然而实际上这些都是单个晶体聚脂树脂。因此，调色剂(树脂)的粘度随温度的变化不明显。虽然在抗结块和图像存储能力方面没有问题，但是在热辊定影时不能实现低温定影。

另一方面，本发明人还在 JP - A - 11 - 300158 说明书中公开了一种调色剂，这种调色剂包括以交联结构作为主要组份的的结晶状聚酯树脂而具有优异的抗结块性，优异的图像存储能力，并能实现低温定影。然而，在这种调色剂中需要进一步提高特别是在两种组份中对载体充电的充电能力。

本发明的主题是解决上述传统问题并实现以下目的。即，本发明的目的是提供一种电照相调色剂，这种调色剂具有优异的抗结块性，优异的图像存储能力，极强的低温定影能力，和此外优异的充电能力；本发明还提供一种生产这种调色剂的方法。



法；电照相显影剂；和图像形成方法。

上述第一目的是按照下面的本发明实现的。即，本发明的第一方面是提供一种电照相调色剂，所述调色剂包括粘合树脂和着色剂。粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，而且结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 $0.01\sim 0.12$ ，该酯密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度， K 表示酯基在聚合物中的数量，和 A 表示构成聚合物高分子链的原子数量。

按照下述生产电照相调色剂的方法可实现本发明的第二目的。所述方法包括以下步骤：

使结晶状聚酯树脂乳化；和

使乳化的结晶状聚酯树脂聚集和聚结；

将结晶状聚酯树脂调到调色剂尺寸；和

制备包括着色剂和粘合树脂的电照相调色剂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，而且结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 $0.01\sim 0.12$ ，该密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度， K 表示聚合物中酯基的数量，和 A 表示构成聚合物高分子链的原子数量。

此外，优选的是结晶状聚酯树脂包括作为共缩聚组份的具有磺酸基的二价或多价羧酸。

按照下述方法可以实现本发明的第三目的。图像形成方法包括以下步骤：

在潜像保持材料上形成静电潜像；

提供由电照相调色剂构成的显影剂，所述调色剂包含着色剂和粘合树脂，所述粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯



树脂，而且结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为 $0.01\sim 0.12$ ，该密度由下面的公式 1 确定：

$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度， K 表示聚合物中酯基的数量，和 A 表示构成聚合物高分子链的原子数量；

通过使用保持在显影保持部件上的显影剂并根据形成在潜像保持材料表面上的静电潜像形成调色剂图像；

将形成在潜像保持材料表面上的调色剂图像转印到转印材料的表面上；和

对转印材料表面上转印的调色剂图像进行热定影。

上述结晶状聚酯树脂最好是直链脂族聚酯树脂。此外，构成晶体聚酯的组份最好包括具有至少一个磺酸基的二元羧酸和/或具有至少一个磺酸基的二元醇。

图 1 是表示本发明优选电照相调色剂特性的曲线图。用纵轴表示存储模量的常用对数 $\log G_L$ 或损失模量的常用对数 $\log G_N$ 而用水平轴表示温度。

下面将对本发明作详细描述。

电照相调色剂

本发明的电照相调色剂(下文可能将电照相调色剂简称为“调色剂”)包括粘合树脂和着色剂而且需要时还可包含其它组份。首先，将详细说明本发明所述电照相调色剂各组份。

粘合树脂

本发明所述调色剂中的粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，其酯密度 M 为大于或等于 0.01 小于或等于 0.12 ，该酯密度由下面公式 1 确定：



$$M = K/A \quad (\text{公式 1})$$

其中 M 表示酯密度, K 表示聚合物中的酯基数量, 和 A 表示构成聚合物高分子链的原子数。

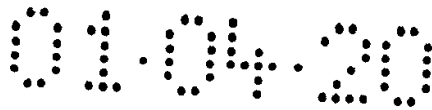
作为本发明特征的“酯密度 M”是表示包含在结晶状聚酯树脂聚合物中的酯基比例的比数。

换句话说, 在上述公式中用 K 表示的“聚合物中的酯基数量”是指包含在晶体聚酯树脂聚合物中的酯键数。

在上述公式中用 A 表示的“构成聚合物高分子链的原子数”是指构成结晶状聚酯树脂聚合物高分子链的原子总数。此外, 原子数包括与酯键相关的所有原子, 但不包括其它结构区中分枝部分的原子。即, 在上述原子数的计算中包括与酯键有关而且可由羧基或醇基以及构成高分子链的碳(例如芳香环中的六个碳)等衍生的碳原子和氧原子(在一个酯键中的氧原子数是 2)。然而在上述原子数的计算中不包括构成高分子链的氢原子, 例如芳香环或烷基及其取代基的原子或原子团中的氢原子。

下面用具体实施例进行说明。在构成高分子链的亚芳基的全部十个原子中, 有六个碳原子和四个氢原子, 其中只有六个碳原子包含在上述“构成聚合物高分子链的原子数”中。氢不包括在内。此外, 如果用任何取代基取代上述氢原子, 则构成取代基的原子也不包含在上述“构成聚合物高分子链的原子数”中。

当晶体聚酯树脂是仅由一个重复单元形成的单个聚合物时, 可以用以下方式得到酯密度 M。(例如, 如果用 $H-[OCOR^1COOR^2O-]_n-H$, 表示大分子, 则一个重复单元用 [] 内的内容表示。)在一个重复单元内, 例如有两个酯键。即, 在一个重复单元中作为酯基数的数 K' 是 2。因此, 可以从下式(1-1)



中得到酯密度 M 。

$$M = 2/A' \quad (\text{公式 } 1-1)$$

其中 M 表示酯密度， A' 表示在一个重复单元中构成高分子链的原子数。

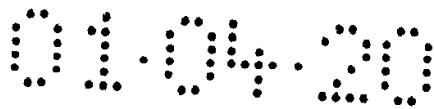
此外，当结晶状聚酯树脂是由多个共聚单元构成的共聚物时，可以按以下方式得到酯密度 M 。首先，在每个共聚单元中，求出酯基数 K^X 和构成高分子链的原子数 A^X 。将这些数乘以共聚比后分别求和。将所述和代入上述式 1 中，便可算出酯密度 M 。例如，按照以下公式(1-2)可以算出聚合单元为 X_a ， X_b 和 X_c 和其共聚比为 $a:b:c(a+b+c=1)$ 的复合物 $[(X_a)_a(X_b)_b(X_c)_c]$ 的酯密度 M 。

$$M = \{K^{X_a} \times a + K^{X_b} \times b + K^{X_c} \times c\} / \{A^{X_a} \times a + A^{X_b} \times b + A^{X_c} \times c\} \quad (\text{公式 } 1-2)$$

其中 M 表示酯密度； K^{X_a} 表示在共聚单元 X_a 中的酯基数， K^{X_b} 表示在共聚单元 X_b 中的酯基数， K^{X_c} 表示在共聚单元 X_c 中的酯基数；和 A^{X_a} 表示在共聚单元 X_a 中构成高分子链的原子数， A^{X_b} 表示在共聚单元 X_b 中构成高分子链的原子数， A^{X_c} 表示在共聚单元 X_c 中构成高分子链的原子数。)

本发明人的研究表明，当将结晶状聚酯树脂作为粘合树脂使用时，存在于聚合物中的酯基量将极大地影响调色剂的充电能力。因此提高充电能力的关键是将聚合物中的酯基量减少到不损害低温定影能力的范围内。在本发明中，由上述式 1 确定的作为调色剂粘合树脂使用的结晶状聚酯树脂的酯密度 M 减小到等于或大于 0.01 至等于或小于 0.12。因此，可以得到具有优异的调色剂抗结块性，优异的图像存储能力，极强的低温定影能力和优异的充电能力的调色剂。

如果酯密度 M 小于 0.01，充电能力良好。然而，由于树脂的熔点太高，所以降低了低温定影能力。酯密度 M 的下限优选



为 0.02，更优选为 0.04。

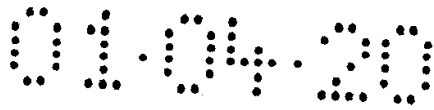
另一方面，如果酯密度 M 超过 0.12，充电能力下降，而且树脂的熔点太低。因此定影图像的稳定性和细微颗粒抗结块能力变坏。酯密度 M 的上限优选为 0.11，更优选为 0.10。

如上所述，本发明所述调色剂中的粘合树脂包括作为主要组份的结晶状聚酯树脂，根据公式 1 确定的该结晶状聚酯树脂的酯密度 M 为等于或大于 0.01 到等于或小于 0.12(下文可以将结晶状聚酯树脂简称为“特定聚酯树脂”)。在此所述的“主要组份”是指在构成上述粘合树脂的组份中的主要组份。更确切地说，主要组份表示在上述粘合树脂中占 50% 或更大量的组份。在本发明中，特定聚酯树脂优选占上述粘合树脂的 70% 或更多，更优选的是占 90% 或更多，特别优选的是占 100%。

包含特定聚酯树脂的所有聚酯树脂都是由酸(二元羧酸)组份和醇(二元醇)组份合成的。在以后的描述中，把在聚酯树脂合成前为酸组份的结构区称为“酸衍生的组成组份”并把在聚酯树脂合成前为醇组份的结构区称为“醇衍生的组成组份”。

本申请中调色剂的粘合树脂的主要组份必须是结晶状聚酯树脂。如果特定聚酯树脂不是结晶体，例如是非晶体，则不可能在保持良好的低温定影能力的同时保持抗调色剂结块性和图像储存能力。

在本发明中，“结晶状聚酯树脂”的“结晶度”表示树脂具有清晰的吸热峰而且在差示扫描量热法(DSC)中不会出现阶梯形的吸热量变化。此外，当用树脂作为调色剂时，吸热峰可以显示出 40~50℃ 宽范围的峰。在用上述晶体聚酯主链与其它组份共聚的聚合物中，只要其它组份为 50 重量% 或更少，则该共聚物仍然被称作晶体聚酯。



酸得到的组成组份

作为上述酸得到的组成组份的酸包括各种二元羧酸。得到特定的聚酯树脂组成组份的酸优选为芳族二元羧酸或脂族二元羧酸。其中，优选脂族二元羧酸，特别优选直链羧酸。

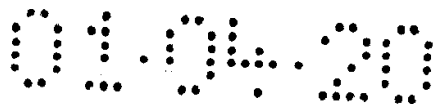
脂族二元羧酸的实施例包括：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1, 9-壬烷二羧酸、1, 11-十一烷二羧酸、1, 12-十二烷二羧酸、1, 13-十三烷二羧酸、1, 14-十四烷二羧酸、1, 16-十六烷二羧酸、1, 18-十八烷二羧酸等，及其低级烷基酯和酸酐。但是，脂族二元羧酸并不限于这些。其中，如果考虑到易于得到，优选癸二酸和 1, 10-癸烷二羧酸。

芳族二元羧酸的实施例包括：对苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、4, 4'-联苯二酸等。其中，考虑到易于得到，以及易于形成低熔点聚合物等，优选对苯二甲酸。

作为上述酸得到的组成组份，除了上述脂族二元羧酸得到的组成组份或芳族二元羧酸得到的组成组份外，还优选的是，树脂包括一种如下的组成组份，如具有双键的二元羧酸得到的组成组份、具有磺酸基团的二元羧酸得到的组成组份等。

应当指出，除了由具有双键的二元羧酸得到的组成组份外，上述具有双键的二元羧酸得到的组成组份还包括由具有双键的二元羧酸的低级烷基酯、酸酐等得到的组成组份。进而，除了具有磺酸基团的二元羧酸得到的组成组份外，上述具有磺酸基团的二元羧酸得到的组成组份包括具有磺酸基团的二元羧酸的低级烷基酯、酸酐等得到的组成组份。

由于整个树脂可采用双键进行交联，上述具有双键的二元羧酸可优先采用以防止在定影时的热粘附。二元羧酸的实施例包括：富马酸、马来酸、3-己烷二酸、3-辛烷二酸等。但是，二



元羧酸并不限于这些。进而，也可包括所述酸的低级烷基酯、酸酐等。考虑到成本，优选富马酸、马来酸等。

考虑到着色材料如颜料等可良好分散，上述具有磺酸基团的二元羧酸是有效的。进而，当整个树脂在水中乳化或悬浮并从而制得颗粒时，如果存在磺酸基团，则乳化或悬浮过程可不采用表面活性剂就可进行。具有磺酸基团的二元羧酸的实施例包括：2-磺基对苯二甲酸钠盐、5-磺基间苯二甲酸钠盐、磺基琥珀酸钠盐等。但是，具有磺酸基团的二元羧酸并不限于这些。进而，也包括这些酸的低级烷基酯、酸酐等。其中，考虑到成本，优选5-磺基间苯二甲酸钠盐。

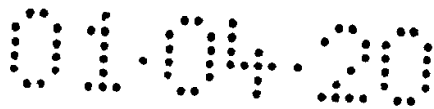
除脂族二元羧酸得到的组成组份和芳族二元羧酸得到的组成组份(即具有双键的二元羧酸得到的组成组份和/或具有磺酸基团的二元羧酸得到的组成组份)之外的酸得到的组成组份在所有酸得到的组成组份中的含量优选为1~20mol%(组成)，更优选2~10mol%(组成)。

如果上述含量低于1mol%(组成)，则颜料分散体就会较差，或者乳化后的粒径较大。结果，由于浮动，很难调节调色剂的大小。另一方面，如果该含量超过20mol%(组成)，则聚酯树脂的结晶度会降低，熔点下降，从而图像的可存储能力变劣。另外，乳化的粒径太小，颗粒会溶解于水中，从而不可能生成胶乳。

在本申请中，“mol%(组成)”是指在聚酯树脂中各组成组份(酸得到的组成组份或醇得到的组成组份)组成一个单位(mol)时的百分数。

醇得到的组成组份

成为醇得到的组成组份的醇优选脂族二元醇，更优选具有



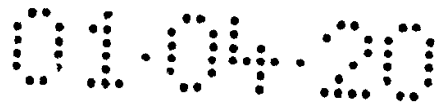
7~20 外链碳原子的直链型脂族二元醇。如果上述脂族二元醇为支链型，则聚酯树脂的结晶度低，熔点下降。因此，调色剂防结块性、图像可存储能力和低温定影能力均变差。进而，如果链碳原子的数目低于 7，当脂族二元醇与芳族二元羧酸进行缩聚时，则熔点会变高，难以进行低温定影。另一方面，如果链碳原子数超过 20，则很难获得实际材料。链碳原子数更优选为 14 或更小。

此外，当脂族二元醇与芳族二元羧酸进行缩聚，从而获得聚酯时，上述链碳原子的数目最好为奇数。在上述链碳原子数为奇数的情形下，较之与链碳原子数为偶数的情形，聚酯树脂的熔点较低。结果，更容易将熔点值落入数值范围的优选范围内，其在以后描述。

更具体地说、脂族二元醇的实施例包括：乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、1, 7-庚二醇、1, 8-辛二醇、1, 9-壬二醇、1, 10-癸二醇、1, 11-十一烷二醇、1, 12-十二烷二醇、1, 13-十三烷二醇、1, 14-十四烷二醇、1, 18-十八烷二醇、1, 20-二十烷二醇等。但是，脂族二元醇并不限于这些。其中，当考虑可利用性时，优选 1, 8-辛二醇、1, 9-壬二醇、1, 10-癸二醇。从低熔点的角度出发，首选 1, 9-壬二醇。

在上述醇得到的组成组份中，脂族二元醇得到的组成组份的含量为 80mol%(组成)或更大。醇得到的组成组份包括其它必要组份。在上述醇得到的组成组份中，上述脂族二元醇得到的组成组份的含量优选 90mol%(组成)或更大。

如果上述脂族二元醇得到的组成组份含量低于 80mol%(组成)，聚酯树脂的结晶度低，因此，熔点降低。结果，调色剂防结块性、图像可存储能力和低温定影能力均变差。



其它必要时可包含的组份为诸如具有双键的二元醇得到的组成组份、具有磺酸基团的二元醇得到的组成组份等在内的组成组份。

上述具有双键的二元醇得到的组成组份的实施例包括 2-丁烯-1, 4-二醇、3-丁烯-1, 6-二醇、4-丁烯-1, 8-二醇等。

上述具有磺酸基团的二元醇的实施例包括 1, 4-二羟基-2-磺酸苯钠盐、1, 3-二羟基甲基-5-磺酸苯钠盐、2-磺基-1, 4-丁二醇钠盐等。

如果加入除脂族二元醇得到的组成组份之外的醇得到的组成组份(即, 具有双键的二醇得到的组成组份和/或具有磺酸基团的二醇得到的组成组份), 则其它醇得到的组成组份的含量优选为 1~20mol%(组成), 更优选 2~10mol%(组成)。

如果上述脂族二元醇得到的组成组份的量低于 1mol%(组成), 则颜料分散液不好或者乳化后的颗粒尺寸较大。因此, 很难通过絮凝来调节调色剂的尺寸。另一方面, 如果上述含量超过 20mol%(组成), 则聚酯树脂的结晶度会降低, 或者熔点会下降, 从而使图像的可存储能力变差。或者, 乳化后的颗粒尺寸太小, 颗粒溶解于水中, 从而不能产生胶乳。

上述结晶状聚酯树脂的熔点优选为 60~120℃, 更优选 65~110℃, 还优选 70~100℃。

如果上述熔点低于 60℃, 则最后易于发生颗粒的絮凝作用, 或者定影后的图像的可存储能力变差。另一方面, 如果所述熔点超过 120℃, 则不可能进行低温定影。

在本发明中, 采用示差扫描量热法(DSC)测量上述聚酯树脂的熔点。采用放热峰的顶部值, 测量从室温至 150℃, 升温速率为每分钟 10℃。

上述结晶状聚酯树脂的生产方法并无特殊限制。结晶状聚

酯树脂可按照使酸组份与醇组份进行反应的一般聚酯聚合方法生产。例如，结晶状聚酯树脂采用直接缩聚法、酯交换法等按照单体类型进行生产。当上述酸组份和上述醇组份进行反应时，随着反应条件等不同使得摩尔比(酸组份/醇组份)变化，不可能概括具体的摩尔比范围。通常，所述摩尔比大约为 1:1。

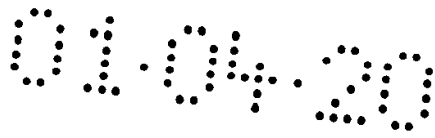
上述聚酯树脂可在 180~230℃的聚合温度下生产。反应系统的压力必要时可减压，反应进行过程中同时除去在缩聚过程中产生的水或醇。

如果在反应温度下单体不溶解或不相容，则可加入一种高沸点溶剂作为增溶剂，从而使单体溶解。聚缩反应过程同时通过蒸馏除去增溶剂。如果在共聚反应中存在相容性差的单体，则在按照安排与酸或醇进行缩聚反应之前进行缩合，然后缩聚后的产物再与主组份进行缩聚。

可用于上述聚酯树脂生产反应中的催化剂的实施例包括：碱金属如钠、锂等的化合物；碱土金属如镁、钙等的化合物；金属化合物如锌、锰、锑、钛、锡、锆、锗等；亚磷酸化合物；磷酸化合物；胺化合物等。更具体地说，包括下述化合物。

例如，这些化合物为乙酸钠、碳酸钠、乙酸锂、碳酸锂、乙酸钙、硬脂酸钙、乙酸镁、乙酸锌、硬脂酸锌、环烷酸锌、氯化锌、乙酸锰、环烷酸锰、四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、三氧化锑、三苯基锑、三丁基锑、甲酸锡、草酸锡、四苯基锡、二丁基锡二氯化物、二丁基锡氧化物、二苯基锡氧化物、四丁氧基锆、环烷酸锆、碳酸氧锆、乙酸氧锆、硬脂酸氧锆、门酸氧锆、氧化锗、三苯基亚磷酸酯、三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、乙基三苯基溴化磷、三乙胺、三苯胺等。

着色剂

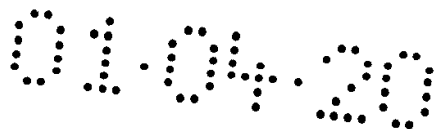


在本发明调色剂中的着色剂并无特殊限制。可采用公知的着色剂，并根据用途进行适当的选择。颜料可单独使用，或者两种或多种类型相似的颜料可混合后使用。

进而，两种或多种类型不同的颜料可混合后使用。更具体地说，上述着色剂的实施例包括：碳黑(炉法炭黑、槽法炭黑、乙炔黑、热碳黑等)，无机颜料如红铁氢氧化物、苯胺黑、铁蓝、二氧化钛、磁粉等；偶氮颜料如耐晒黄、单偶氮染料黄、双偶氮染料黄、吡唑酮红、螯合物红、亮胭脂红(3B、6B等)、偶合染料褐等；酞菁颜料如酞菁铜、非金属酞菁染料等；缩合多环颜料如黄烷士酮黄、二溴蒽酮橙、蓓红、喹吡啶酮红、二噁嗪紫等。

进而，着色剂的实施例包括各种颜料如铬黄、汉萨黄、联苯胺黄、thren黄、喹啉黄、永久橙GTR、吡唑酮橙、硫化橙、永久红、Dupont油红、立索红、硷性蕊香红B深红、深红C、孟加拉玫瑰、苯胺蓝、佛青蓝、Carcoyl蓝、亚甲基蓝氯化物、酞菁蓝、酞菁绿、Marakite绿草酸盐、偶合兼褐等；各种染料如吡啶、咕吨、偶氮、苯醌、氮杂苯类、蒽醌、二噁嗪、噻嗪、甲亚氨、靛蓝、硫靛蓝、酞菁染料、苯胺黑、多次甲基染料、三苯甲烷、二苯甲烷、噻唑、咕吨等等。黑色颜料如碳黑或染料可与这些着色剂混合至不会使透明度降低的程度。进而，也可以采用分散染料、油溶性染料等。

在本发明的电照相调色剂中的上述着色剂的用量优选为1~30重量份，以100重量份上述粘合剂树脂计。优选地，着色剂的用量在上述数值范围内应尽可能地大，但应在定影后图像表面的光滑度不受损害的范围。当着色剂的用量增加时，即使获得具有相同密度的图像，图像的厚度也会降低。因此，从有效地防止粘附的角度考虑是有利的。



其它组份

可用于本发明调色剂的上述其它组份并无特殊限制，根据目的不同可进行适当的选择。例如，其它组份包括各种公知添加剂如无机细颗粒、有机细颗粒、电荷控制剂、脱模剂等。

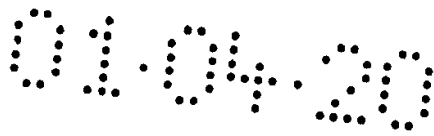
上述无机细颗粒通常用于改善调色剂的流动性。上述无机细颗粒的实施例包括：二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、钛酸钡、钛酸镁、钛酸钙、钛酸锶、氧化锌、硅砂、粘土、云母、硅灰石、硅藻土、氯化铈、红铁氧化物、氧化铬、氧化铈、三氧化铋、氧化镁、氧化锆、碳化硅、氮化硅等。其中，优选二氧化硅细颗粒，特别优选经疏水处理的二氧化硅细颗粒。

上述无机细颗粒的平均原始粒径(数均粒径)优选为1~1000nm，并且，以100重量份的调色剂计，其添加量(来自外部)优选为0.01~20重量份。

上述有机细颗粒通常用于改善清洁性能和转移性能。有机细颗粒的实施例包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氯乙烯等的细颗粒。

上述电荷控制剂通常用于改善充电能力。上述电荷控制剂的实施例包括水杨酸的金属盐、含金属的偶氮化合物、苯胺黑、季铵盐。

上述脱模剂通常用于增强脱模性能。脱模剂的具体实施例为低分子量的聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等；经加热具有软化点的硅氧烷；脂肪酸酰胺，如油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻油酸酰胺、硬脂酸酰胺等；植物蜡如巴西棕榈蜡、米糠蜡、小烛树蜡、榛子蜡、西蒙得木油等；动物蜡如蜂蜡等；地蜡/石油蜡如褐煤蜡、地蜡(ozokerite)、地蜡(ceresin)、石蜡、微晶蜡、Fischer-Tropsch蜡等；酯蜡如脂肪酸酯、褐煤酸酯、羧化物等。在本发明中，这些脱模剂可单独使用或以两种或多种组



合使用。

以整个调色剂的数量计，这些脱模剂的用量优选为 0.5~50 重量%，更优选 1~30 重量%，首选 5~15 重量%。如果所述用量低于 0.5 重量%，则加入的脱模剂无效。如果所述用量为 50 重量%或更多，则易于影响充电能力或调色剂易于在显影机中破坏。因此，脱模剂将会分裂成载体并会发生带电性等作用的降低。此外，例如，当使用彩色调色剂时，在定影时调色剂在图像表面上的浸渍将会不足，并且，脱模剂将残留于图像上。因此，透明度会变差，这是不希望出现的。

其它结构

本发明的电照相调色剂的表面可覆盖一层表面层。要求该表面层不会对整个调色剂的机械特性和熔体粘弹性特性有太大的影响。例如，如果调色剂被一种不融化表面层或高熔点表面层厚厚地覆盖，则使用结晶状聚酯树脂所获得的低温定影能力就不可能充分地表现出来。

因此，要求表面层的膜要薄一些。更具体地，表面层的膜厚度优为 0.001~0.5 μm 。

为了形成在上述范围内的该表面层，可适宜地采用一种化学处理颗粒表面的方法，所述颗粒包括粘合剂树脂、着色剂、必要时加入的无机细颗粒和其它合适的材料。

形成表面层的组份包括硅烷成色剂、异氰酸酯、乙烯基单体等。进而，优选极性基团引入所述组份中。通过经极性基团进行化学键合，在调色剂与转印材料如纸等间的粘合强度得到增强。

上述极性基团可为任一种基团，只要该极性基团为一种可极化的官能团。例如，极性基团包括羧基、羰基、环氧基团、



羟基、氨基、亚氨基、氰基、酰胺基团、酰亚胺基团、酯基、砜基等。

化学处理方法的实施例包括：通过强氧化物如过氧化物进行氧化、通过臭氧氧化、等离子体氧化等；或者，通过接枝聚合使包含极性基团的可聚合单体键合的方法等。经过化学处理，极性基团经共价键强烈地与结晶状树脂的分子链键合。

在本发明中，可将另一种可带电的材料化学或物理涂敷至调色剂颗粒的表面上。进而，为了改善充电性能、导电性、细颗粒的流动性、润滑性等，从外部加入细颗粒如金属、金属氧化物、金属盐、陶瓷、树脂，碳黑等。

本发明电照相调色剂的体积平均粒径优选为 $1\sim 20\mu\text{m}$ ，更优选 $1\sim 15\mu\text{m}$ ，首选 $2\sim 8\mu\text{m}$ 。进而，数均粒径优选 $1\sim 20\mu\text{m}$ ，更优选 $1\sim 15\mu\text{m}$ ，首选 $2\sim 8\mu\text{m}$ 。

上述体积平均粒径和数均粒径例如采用下述装置测量：Colter 计数器 TA-II 型(由 Colter Co.生产)，并采用孔径 $50\mu\text{m}$ 进行测量。此时，调色剂被分散于电解质水溶液(等渗性水溶液)中，并在测量之前，通过超声波分散 30 秒或更长时间。

本发明电照相调色剂的优选物理特性

要求本发明的电照相调色剂在常温下具有足够的硬度。更具体地，要求在角频率 1 拉德/秒及 30°C 下，调色剂的动力粘弹性应使得储能模量 $G_L(30)$ 为 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 或更大，损耗模量 $G_N(30)$ 为 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 或更大。应当指出，储能模量 G_L 和损耗模量 G_N 的详细定义在 JIS K 6900 中给出。

如果当调色剂与载体在显影机中混合时，在角频率 1 拉德/秒及 30°C 下，储能模量 $G_L(30)$ 低于 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，或者损耗模量 $G_N(30)$ 低于 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，则调色剂颗粒由于受到来自载体的压力



或剪切力将会变形。结果，有时将不能保持稳定的电荷显影特性。进而，当清洁于在潜像保持材料(光感受剂)上的调色剂时，调色剂颗粒将因来自清洁浆的剪切力的作用而变形，从而可能产生清洁缺陷。

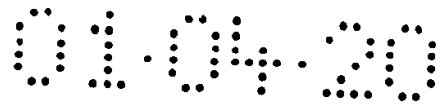
当在角频率 1 拉德/秒及 30℃ 下的储能模量 $G_L(30)$ 和损耗模量 $G_N(30)$ 落入上述范围内时，即使调色剂用于高速静电复印装置，在定影时调色剂的特性均是稳定的，这也是优选的。

本发明的电照相调色剂优选其熔点为 60~120℃。当温度高于熔点时，上述具体的聚酯树脂的粘度迅速降低。结果，如果具体的聚酯树脂在高于熔点的温度下贮藏时，可能发生调色剂的聚集和结块。从而，优选本发明包含上述具体聚酯树脂作为粘合剂树脂的电照相调色剂的熔点高于调色剂在贮藏期间或在使用期间的温度，即高于 60℃。另一方面，如果熔点高出 120℃，可能很难实现低温定影。更优选本发明的电照相调色剂的熔点在 65~110℃，首选 70~100℃。

本发明电照相调色剂的熔点可作为输入补偿示差扫描量热法的熔化峰值温度测得，如 JIS K 7121 所述。存在结晶状树脂具有多重熔化峰值的情形。但是，在本发明中，最大峰值被认为是熔点。

此外，优选本发明电照相调色剂具有温度间隔值，其中，由于温度变化 10℃(当温度升高 10℃ 时， G_L 和 G_N 变化原始值的百分之一或更小)，上述储能模量 G_L 和损耗模量 G_N 的值有两位数或更大的波动，即 10^2 Pa 或更大。即，上述储能模量 G_L 和损耗模量 G_N 的值会由于温度变化而变化，在 10℃ 的一段温度内至少变化 100 倍。

如果上述储能模量 G_L 和损耗模量 G_N 不具有上述温度响应，则定影温度就会升高。结果，调色剂不能充分在低温下进



行定影，在定影过程中的能量消耗就不可能降低。

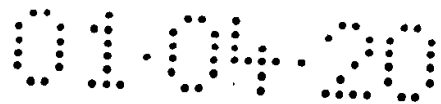
图 1 为显示本发明电照相调色剂的优选特性的曲线图。在图 1 中，储能模量的常用对数 $\log G_L$ 和损耗模量的常用对数 $\log G_N$ 由纵轴表示，温度由横轴表示。具有该特性的本发明电照相调色剂的弹性模量在 60~120℃ 的温度范围内熔点处迅速降低，进而，弹性模量在预定温度范围内是稳定的。因此，即使调色剂的温度在定影时较高，但其粘度也不会降低超过必要值。结果，调色剂过度浸渍于转印材料如纸等中，并且，可防止产生粘附。

上述本发明电照相调色剂的生产方法并无特殊限制。但是，以下给出一种特别优选的本发明电照相调色剂的生产方法。进而，由于上述本发明的电照相调色剂具有上述结构，调色剂具有优异的调色剂防结块性、优异的图像可存储能力以及优异的低温定影能力。此外，当上述具体的聚酯树脂具有通过不饱和键的交联结构时，特别是，可获得一种电照相调色剂，其具有更大定影范围和优良的耐粘附性并可满意地防止调色剂过度浸渍于记录材料如纸等中。进而，通过制备这种调色剂材料球，可实现转印效率改善。

双组份显影剂

本发明的电照相调色剂可用作单组份显影剂而没有任何改变，或者作为一种调色剂用于本发明的双组份显影剂中，其由一种载体和调色剂形成。以下描述本发明的双组份显影剂。

可用于上述双组份显影剂的载体并无特殊限制，可采用任一种公知载体。载体的实施例包括树脂涂层载体，在芯材料的表面上具有树脂涂敷层。进而，载体可为分散型树脂涂层载体，其中，将导电材料分散于基质树脂中。



用于载体的涂敷树脂/基质树脂的实施例包括：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚乙烯醚、聚乙烯酮、氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、将有机硅氧烷键合形成的直链硅氧烷树脂或其改性产物、含氟树脂、聚酯、聚碳酸酯、酚树脂、环氧树脂等。但是，涂敷树脂/基质树脂并不限于这些。

导电材料的实施例包括：金属(如金、银、铜等)、碳黑、二氧化钛、氧化锌、硫酸钡、硼酸铝、钛酸钾、氧化锡等。但是，导电材料并不限于这些。

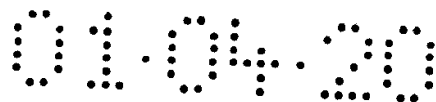
进而，载体的芯材料的实施例包括：磁性金属(如铁、镍、钴等)、磁性氧化物(如铁酸盐、磁铁矿等)、玻璃珠等。为了采用具有磁性刷方法的载体，芯材料优选为磁性材料。

载体的芯材料的体积平均粒径通常为 10~500 μm ，优选 30~100 μm 。

进而，为了树脂涂敷载体芯材料的表面，采用形成涂敷层溶液的方法，其中，将上述涂层树脂和必要时加入的各种添加剂溶解于适宜的溶剂中。溶剂并无特殊限制，可根据所采用的涂敷树脂、应用适用性等进行适当的选择。

具体的树脂涂层方法的具体实施例包括：浸入法，其中，将载体的芯材料浸入形成涂层的溶液中；喷雾法，其中，将形成涂层的溶液喷射至载体芯材的表面上；流化床法，其中，将形成涂层的溶液以其中载体的芯材通过流动而呈浮动状态下喷射；以及湿合涂层机法，其中，载体的芯材料和形成涂层的溶液在湿合涂层机中混合，然后除去溶剂。

本发明的电照相调色剂与上述载体间的上述双组份显影剂中的混合比(重量比)为 1:100~30:100，更优选 3:100~20:100。



图像形成方法

以下，描述本发明的图像形成方法，其中，采用本发明的电照相调色剂或双组份显影剂。

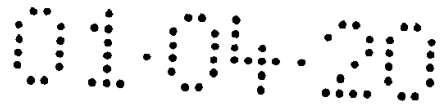
上述图像形成方法包括以下过程：潜像形成过程，其中，静电潜像在潜像保持材料的表面上形成；显影过程，其中，在潜像保持材料表面上形成的静电潜像用一种负载于显影剂负载材料上的显影剂显影，并且，其中，形成了调色剂图像；转印过程，其中，在潜像保持材料表面上形成的调色剂图像被转印至转印材料如纸等的表面上；以及定影过程，其中，转印至转印材料表面上的调色剂图像进行加热定影。本发明方法的特征在于，采用本发明的电照相调色剂或本发明的双组份显影剂作为上述显影剂。

显影剂可为任一种单组份体系和双组份体系。在单组份体系的情形下，采用本发明的电照相调色剂而没有任何改变。在双组份体系的情形下，采用本发明的双组份显影剂，其中，将上述载体与本发明的电照相调色剂混合。

在图像形成方法中的上述各个过程均可采用公知方法。

作为上述潜像保持材料，例如可采用静电复印感光剂，一种电介质记录材料等。

在静电复印感光剂的情形下，静电复印感光剂的表面上被均匀地通过线式电晕器起电装置(一种接触式起电装置)等充电，以后经暴露而形成静电潜像(潜像形成过程)。此后，通过与显影辊接触或接近而使调色剂颗粒与静电潜像依附，在其表面上形成显影剂层，并在静电复印感光剂上形成调色剂图像(显影过程)。形成的调色剂图像用线式电晕器起电装置等转印至转移材料如纸等的表面上(转印过程)。进而，通过定影机将转印至转印材料上的调色剂图像进行加热定影，形成了最后的调色



剂图像。

在通过上述定影机进行加热定影时，为了防止粘附，通常在上述定影机中的定影元件处供应脱模剂。

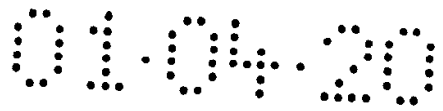
在本发明的电照相调色剂中(“调色剂”包括了其中调色剂包含于本发明双组份显影剂中的情形)，当在调色剂的粘合剂树脂中存在交联结构时，由于其所具有的作用，脱模能力是优异的。因此，定影过程中可减少脱模剂的用量或不用脱膜剂。

考虑到避免在转印材料上以及在定影后于图像上施以油，优选不采用上述脱模剂。但是，如果上述脱模剂的用量为 $0\text{mg}/\text{cm}^2$ ，当上述定影元件与转印材料如纸等在定影时接触时，定影元件的磨损量会增大，定影元件的耐久性会降低。结果，实践中优选在定影元件中加入少量的上述脱模剂，即，所述用量为 $8.0 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更少。

如果上述脱模剂的用量超过 $8.0 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{cm}^2$ ，则由于在定影后脱模剂涂敷于图像表面而使图像质量下降。特别是，当进行光传送时，如在 OHP 中使用时，这种现象可能是特别明显。进而，由于脱模剂至转印材料的应用变得很明显，转移材料可能会变粘。此外，上述脱模剂的用量越大，则贮藏脱模剂所用槽的尺寸就越大。从而，定影装置自身的尺寸也要增加。

上述脱模剂并无具体限制，其实实施例包括液体脱模剂，如二甲基硅油、含氟油、根皮硅油(phlorosilicon oil)、变性油(如氨基变性硅油等)等。其中，考虑到对上述定影元件表面的粘附以及形成均匀的脱模剂层，变性油如氨基变性硅烷等具有优异的对定影元件的涂敷性能，因而是优选的。进而，考虑到形成均匀的脱模剂层，优选含氟油和根皮硅油。

由于在不采用本发明的电照相调色剂的常规形成图像方法中脱模剂的用量不可能减少，从成本考虑，使用含氟油或根皮



硅烷作为脱模剂是不实际的。但是，当采用本发明的电照相调色剂时，可显著减少脱模剂的用量。因此，使用这些油不存在成本问题。

将脱模剂供给辊或带的表面的方法并无特殊限制，所述辊或带为定影元件，并用于上述加热及通过加压进行的粘附过程。所述方法包括：将液体脱模剂浸渍于垫中的衬垫法、网法、辊法、非接触型喷淋法(喷雾法)等。其中，优选采用网法和辊法。当采用这些方法时，有利的是，上述脱模剂可均匀供给，并且，易于控制供给量。当通过喷淋法将上述脱模剂均匀供给整个定影元件时，必须采用特定的叶片等。

脱模剂的用量可按照下述过程测量。

也就是说，当用于普通复印机的白纸(通常，一种由富士施乐株式会社生产的商品名为“J PAPER”的复印纸)通过供应脱模剂的定影元件时，脱模剂会粘附于白纸上。这种粘附的脱模剂须采用索氏萃取器萃取。其中采用己烷作为溶剂。

通过原子吸收分析装置测定包含于己烷中的脱模剂的数量，从而可测得粘附于白纸上的脱模剂的数量。该数量被定义为向定影元件供应的脱模剂的数量。

在其上转印调色剂图像的转印材料(记录材料)的实施例包括白纸、OHP纸等，如用于静电复印型复印机、打印机等。

为了改善定影后图像表面的光滑度，优选转印材料尽可能地光滑。例如，可适宜地采用铜版纸，其中，白纸的表面涂敷有一种树脂，还可采用美术印刷纸等。

在采用本发明的电照相调色剂的图像形成方法中不会有调色剂的絮凝现象。结果，可形成具有优异图像质量的图像，也可进行低温定影，形成的图像的可存储能力也是优异的。进而，当粘合剂树脂具有交联结构时，上述脱模剂几乎不会粘附于转



印材料上。从而，当采用转印材料如封条、胶带等(其中，粘合剂涂敷在背面)形成图像时，可以生产出在其上形成高图像质量和高密度的图像的封条、张贴物等。

电照相调色剂的生产方法

本发明的电照相调色剂的生产方法是一种可用于生产上述本发明的电照相调色剂的方法，该方法为一种湿法造粒方法。

上述湿法造粒方法的实施例包括公知的各种方法，如熔化和悬浮法、乳化和聚集法、溶解和悬浮法等。以下举例描述乳化和聚集法。

乳化和聚集法包括：乳化过程，其中，将在本发明上面“电照相调色剂”有关“粘合剂树脂”一节中描述过的具体的聚酯树脂乳化，形成乳化后的颗粒(液滴)；聚集过程，其中，形成乳化后颗粒(液滴)的聚集体；和聚结过程，其中，聚集体熔化并进行加热熔融。

乳化过程

在上述乳化过程中，通过向溶液施以剪切力而形成具体聚酯树脂的乳化后的颗粒(液滴)，其中，含水介质与一种混合溶液(聚合物溶液)混合，所述混合溶液包含一种被磺化的聚酯树脂以及必要时加入的着色剂。

此时，聚合物溶液的粘度通过加热或通过将聚酯树脂溶解于有机溶剂中而减小，从而形成乳化后的颗粒。进而，为了使乳化后的颗粒稳定并增加含水介质的粘度，可采用一种分散剂。乳化后颗粒的分散体在本文中被称之为“树脂颗粒分散体”。

上述分散剂的实施例包括：含水聚合物，如聚乙烯醇、甲

基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠等；表面活性剂(如阴离子表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钠、十八烷基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钾等；阳离子表面活性剂，如月桂基胺乙酸酯、硬脂基胺乙酸酯、月桂基三甲基氯化铵等；两性离子表面活性剂，如月桂基二甲基氧化胺等；非离子表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺等)；无机化合物，如磷酸三钙、氢氧化铝、硫酸钙、碳酸钙、碳酸钡等。

当采用无机化合物作为分散剂时，可采用商购产品。同样，为了获得细颗粒，可采用在分散剂中生成无机化合物细颗粒的方法。

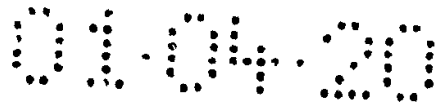
上述分散剂的用量优选为 0.01~20 重量份，以 100 重量份的上述聚酯树脂(粘合剂树脂)计。

在上述乳化过程中，当具有磺酸基团的二元羧酸与上述聚酯树脂进行共聚时(即，在酸得到的组成组份中包含适当数量的具有磺酸基团的二元羧酸得到的组成组份)，可减少分散稳定剂如表面活性剂等用量。或者，乳化后的颗粒可不采用分散稳定剂形成。

上述有机溶剂的实施例包括乙酸乙酯和甲苯，根据聚酯树脂适当地选择和使用有机溶剂。

上述有机溶剂的用量优选为 50~5000 重量份，更优选 120~1000 重量份，以 100 重量份的聚酯树脂与其它必要时使用的单体(以下聚酯树脂与单体的组合可简称“聚合物”)的总量计。在形成乳化后的颗粒之前，可使着色剂与有机溶剂混合。可采用的着色剂为那些在本发明电照相调色剂的“着色剂”一节中提及的那些着色剂。

当形成上述乳化后的颗粒时采用的乳化机的实施例包括：



均质器、均混器、密封捏合机、挤出机、介质分散机等。上述聚酯树脂乳化后的颗粒(液滴)的平均粒径(体积平均粒径)优选 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ ，更优选 $0.03\sim 0.3\mu\text{m}$ ，首选 $0.03\sim 0.4\mu\text{m}$ 。

采用例如旋转剪切型均质机、具有介质的球磨机、砂磨机、DYNO 碾磨机等常规分散方法可用作分散上述着色剂的方法。分散方法没有限制。

必要时，这些着色剂的水分散体可采用表面活性剂制备，或者采用分散剂制备这些着色剂的有机溶剂分散体。着色剂的分散体以下称之为“着色颗粒分散体”。用于分散体的表面活性剂或分散剂与当分散上述聚酯树脂中采用的分散剂相同。

上述着色剂的用量优选为 1~20 重量%，更优选 1~10 重量%，首选 2~7 重量%，以上述聚合物的总重量计。

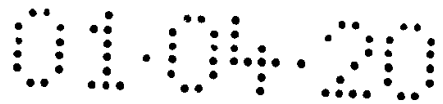
当着色剂在乳化过程中混合时，可通过将着色或着色剂的有机溶剂分散体与聚合物在有机溶剂中溶解的溶液混合来实现聚合物与着色剂的混合。

聚集过程

在聚集过程中，获得的乳化后的颗粒在某一温度下加热和聚集，所述温度接近上述聚酯树脂的熔点，但低于该熔点。从而形成聚集体。

乳化后颗粒的聚集体的形成是在搅拌下酸化乳化溶液的 pH 值实现的。pH 值优选为 2~6，更优选 2.5~5，首选 2.5~4。此时，采用一种聚集剂也是有效的。

可采用的聚集剂适宜地作为一种表面活性剂，该表面活性剂与用作分散剂表面活性剂具有相反的极性，无机金属盐，或二价或多价金属配合物(具有价态至少为 2 的金属配合物)。具体而言，由于所采用的表面活性剂的量可减少，并且改善了充



电特性，因而特别优选使用金属配合物。

上述无机金属盐的实施例包括：金属盐，如氯化钙、硝酸钙、氯化钡、氯化镁、氯化锌、氯化铝、硫酸铝等；无机金属盐聚合物，如聚(氯化铝)、聚(氢氧化铝)、多硫化钙等。其中，铝盐和其聚合物是特别适宜的。为了获得更窄的粒径分布，优选无机金属盐为二价金属盐而非单价金属盐，三价而非二价，四价而非三价，并且，如果无机金属盐为聚合型无机金属盐聚合物，优选价数相同。

聚结过程

在聚结过程中，在与聚集过程相同的搅拌下，通过改变聚集体的悬浮液 pH 值至 3~7 而停止絮凝发展。然后，将聚集体在高于聚酯树脂熔点的温度下将聚集体加热并熔化。

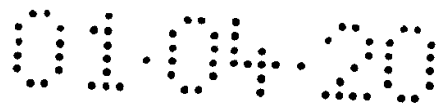
对高于聚酯树脂熔点用于加热的温度无需特别关心。

上述加热时间大约应使熔化完全，大约需要 0.5~10 小时。

通过熔点获得的熔化颗粒进行固-液分离，如经过滤、清洁过程以及必要时的干燥过程，成为调色剂颗粒。此时，为了保证调色剂具有足够的充电特性和可靠性，优选在清洁过程中充分清洁颗粒。

在干燥过程中，可采用任一种方法，如常规振动型流化干燥法、喷雾干燥法、冷冻干燥法、瞬间喷射法等。在干燥后调色剂颗粒的含水量最好调节至 1.0% 或更少，更优选调节至 0.5% 或更少。

当上述聚酯树脂在聚结过程中或在熔化结束后被加热至熔点或更高温度时，可能进行交联反应。此外，交联反应可与絮凝过程同时进行。当交联反应进行时，例如与双键组份共聚的不饱和磺化结晶状聚酯树脂用作粘合剂树脂，在树脂中引起自

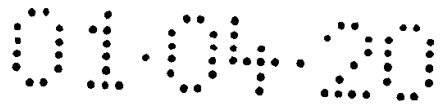


由基反应，引入交联结构。此时，采用如下所述的聚合引发剂。

聚合引发剂的实施例包括：过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过新戊酸枯基酯、过氧月桂酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、月桂酰过氧化物、辛酰过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、1, 1-二(叔丁基过氧)-3, 3, 5-三甲基环己烷、1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷、1, 4-二(叔丁基过氧羰基)环己烷、2, 2-二(叔丁基过氧)辛烷、4, 4-二(叔丁基过氧)valate、2, 2-二(叔丁基过氧)丁烷、1, 3-二(叔丁基过氧异丙基)苯、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(苯甲酰基过氧)己烷、二过氧间苯二甲酸二叔丁酯、2, 2-二(4, 4-二叔丁基过氧环己基)丙烷、二叔丁基过氧- α -甲基琥珀酸酯、二叔丁基过氧二甲基戊二酸酯、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、二叔丁基过氧壬二酸酯、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、二甘醇-二(叔本基过氧碳酸酯)、二叔丁基过氧三甲基己二酸酯、三(叔丁基过氧)三嗪、乙烯基三(叔丁基过氧)硅烷、2, 2'-偶氮二(2-甲基丙脒二盐酸盐)、2, 2'-偶氮二[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]、4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)等。

这些聚合引发剂可单独使用或以两种或多种组合使用。聚合引发剂的用量和类型可根据聚合物中不饱和区域的数量、同时存在的着色剂的类型和数量进行选择。

聚合引发剂可在乳化过程之前预先与聚合物混合，或者可在聚集过程中引入聚集体中。进而，聚合引发剂可在聚结过程中或在聚结过程后引入。当聚合引发剂在聚集过程中、聚结过程中或聚结过程后引入时，向颗粒分散体(树脂颗粒分散体等)



中加入聚合引发剂溶解或乳化形成的溶液。为控制聚合度，可向聚合引发剂中加入公知的交联剂、链转移剂、聚合抑制剂等。

按照上述生产本发明电照相调色剂的方法，可以提供具有优异调色剂防结块性、优异图像可储存性及优异低温定影能力的电照相调色剂。

实施例

以下，按照下述实施例描述本发明。但是，本发明并不受这些实施例的限制。

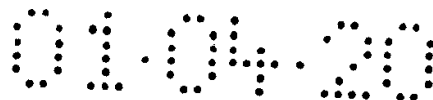
实施例 1

合成结晶状聚酯树脂 1

将 301 重量份的对苯二甲酸二甲酯、248 重量份的 1, 9-壬二醇和 0.3 重量份的作为催化剂的二丁基锡化合物放置在已经加热而干燥的双颈烧瓶中。然后，除去容器中的空气，通过减压操作用氮气形成惰性气氛，将混合的溶液在 180℃下通过机械搅拌 5 小时。

此后，在减压下将温度逐渐升至 230℃，将混合物搅拌 2 小时。当混合物呈粘稠状态时，通过空气将混合物冷却，使反应停止。从而合成出 340 重量份的结晶状聚酯树脂 1(一种结晶状聚酯树脂，其包含酸得到的组成组份，其中，芳族二元羧酸得到的组成组份的含量为 100mol%(组成)，和一种醇得到的组成组份，其中，脂族二元醇得到的组成组份的含量为 100mol%(组成))。

结晶状聚酯树脂 1 的重均分子量(Mw)(通过凝胶渗透色谱法对分子量测得获得(聚苯乙烯转化))为 27500，数均分子量(Mn)为 7200。



进而，根据上述测量方法，采用示差扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 1 的熔点(T_m)。熔点具有清晰的峰，峰尖端温度为 96°C 。

酯密度 M 经计算为 0.095。

制备电照相调色剂 1(溶解和悬浮法)

将 28 重量份的结晶状聚酯树脂 1、5 重量份的铜酞菁颜料(C.I.颜料蓝 15:3)和 60 重量份的甲苯通过砂磨机分散，从而获得一种分散体。

将 45 重量份的 40 重量%碳酸钙悬浮液和 45 重量份的水加至 36 重量份的 3.0 重量%羧甲基纤维素水溶液中。在 50°C 下，将所有的分散体加至该混合物中。在 50°C 和 10000rpm 下通过乳化机(商品名：Ultra TURRAX，由 JUNKE & KUNKEL 生产)将混合溶液搅拌并悬浮 3 分钟。结果，获得一种悬浮后的溶液。

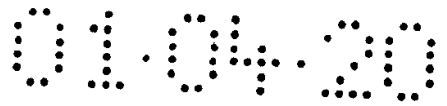
此后，在氮气氛下尽可能地将甲苯和水蒸发掉，获得一种交联颗粒分散体。向获得的交联颗粒分散体中加入交联颗粒分散体约 5 倍量的水。通过盐酸将碳酸钙溶解，重复用水洗涤。最后，通过减压并冷冻干燥生产出电照相调色剂 1。

采用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径： $50\mu\text{m}$ ，由 Colter Co. 生产)测量所获得的电照相调色剂 1 的平均粒径。体积平均粒径为 $6.5\mu\text{m}$ ，数均粒径为 $6.1\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 1 物理特性评价

粘弹性测量

采用转盘型电流计(由 Rheometric Scientific F. E. Ltd.: RDA, 2RHIOS SYSTEM ver. 4.3.2)测量获得的电照相调色剂 1 的粘弹性。



将样品放置于样品支架中。在 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的温度升高速度， 1rad/s 的频率，20%或更低的失真进行测量，并且，检测转矩范围在测量保证值内。必要时采用 8mm 的样品支架或 20mm 的样品支架。

获得了随温度变化储能模量 $G'(\text{Pa})$ 和损耗模量 $G''(\text{Pa})$ 的变化。表 1 和表 3 显示出温度 (T_1) 和 (T_2)，在 T_1 温度下，由于玻璃化转移或聚合物熔化，粘弹性有两位数或更多的剧烈变化(两个数量级或更多)，粘弹性 (G_L , G_N) thereat, 在 T_2 温度下，粘弹性值 (G_L , G_N) 为 $10000 \text{ Pa}\cdot\text{S}$ 。

细颗粒聚集能力的测量与评价

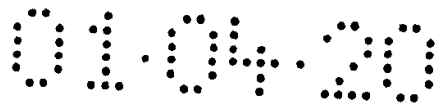
调色剂防结块性

采用粉末测量仪 (Hosokawa Micron Corporation)，以从顶部开始的顺序设置具有 $53\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 和 $38\mu\text{m}$ 开孔的筛子。将准确称重的 2g 电照相调色剂 1 加至 $53\mu\text{m}$ 筛的上部，在 1mm 的振幅对调色剂振动 90 秒。在振动后，测量在各个筛上的调色剂重量，分别增加 0.5g、0.3g 和 0.1g。以百分数加一称重值并计算。所采用的样品(电照相调色剂 1)在 $25^{\circ}\text{C}/50\% \text{ RH}$ 的环境下放置约 48 小时，测量在 $25^{\circ}\text{C}/50\% \text{ RH}$ 的环境下进行。表 1 给出了结果。

在本发明中，就上述细颗粒的聚集能力，如果在振动后调色剂的量为 80 重量%或更低，则调色剂通常在实际使用时没有问题。

低温定影能力评价

采用所获得的电照相调色剂 1，用 A COLOR FULL COLOR COPIER(由富士施乐株式会社生产)在记录纸表面上形成图



像，其中，定影机已进行了改造，评价电照相调色剂 1 的低温定影能力。按照下述过程进行评价。温度变化为 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，间隔为 10°C ，在每种温度下定影形成定影后的图像。此后，将获得的每一种定影后图像的图像表面弯成 V 形，观察图像的弯曲部分的剥离程度。图像难于剥离的最低定影温度设定为 MFT($^{\circ}\text{C}$)，并评价低温定影能力。表 1 给出了结果。

如果上述定影温度为 130°C 或更低，则低温定影能力可认为是优异的。

低温定影能力的实验条件如下。

[实验条件]

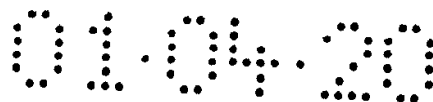
- 调色剂图像：原色图像(40 mm x 50 mm)
- 调色剂用量： $0.9\text{ mg}/\text{cm}^2$
- 记录纸：彩色复印纸(J PAPER)，由富士施乐株式会社生产
- 转送速度：160 mm/秒
- 硅油用量： $1.6 \times 10^{-3}\text{ mg}/\text{cm}^2$

图像可存储能力评价

将两种记录纸(在其上，于最低定影温度(MFT($^{\circ}\text{C}$))形成定影后的图像)在如下所述状态下于 60°C 和 85% 的湿度下放置 7 天，其中，图像表面重叠，并且，其中，施以 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 的负载。重叠后的图像剥离开，目视观察在记录纸间图像的融合和图像向无图像部分的转移。按照下述评价标准进行评价。结果在表 1 中给出。

评价标准：

- ○：图像可存储能力无问题
- △：观察到一些变化，但无实际问题
- ×：观察到很大的变化，不能实际使用



充电能力评价

制备 0.8 重量%的二氧化硅细颗粒(疏水性二氧化硅, 由 Nippon Aerosil Co.生产), 该细颗粒的原始粒径为 40nm, 进行了表面疏水处理。制备原始粒径为 20nm 的 1.0 重量%的偏钛酸化合物细颗粒, 它是偏钛酸与异丁基三甲氧基硅烷的反应产物(处理其中 100 重量份的偏钛酸和 50 重量份的异丁基三甲氧基硅烷的颗粒)。使二氧化硅细颗粒与偏钛酸化合物细颗粒加至电照相调色剂 1 中并混合。因此, 产生一种外加的电照相调色剂 1。

将 8 重量份的获得的外加电照相调色剂 1 与 92 重量份的甲基丙烯酸甲酯树脂涂敷的载体放置在 V-混合机中并搅拌 20 分钟。将混合物放置在显影机 A COLOR FULL COLOR COPIER (由富士施乐株式会社生产)中。在设置后, 加入的混合物的量通过 BLOW-OFF CHARGING AMOUNT MEASURING MACHINE (由 Toshiba Corp.生产)测量。(采用 20 μ m 开孔的筛子)。结果如表 1 所示。

实施例 2

合成结晶状聚酯树脂 2

除了在实施例 1 “合成结晶状聚酯树脂 1”中加入的对苯二甲酸二甲酯的量改变为 194 重量份, 248 重量份的 1, 9-壬二醇用 216 重量份的 1, 11-十一烷二醇代替, 以与实施例 1 相同的方式生产 330 重量份的结晶状聚酯树脂 2(一种结晶状聚酯树脂, 其包含一种酸得到的组成组份, 其中, 芳族二元羧酸得到的组成组份的含量为 100mol%(组成), 和一种醇得到的组成组份, 其中, 二元醇得到的组成组份的含量为 100mol%(组成))。

结晶状聚酯树脂 2 的重均分子量(Mw)(通过凝胶渗透色谱



法对分子量测得获得(聚苯乙烯转化))为 9300, 数均分子量(M_n)为 4400。

进而, 根据上述测量方法, 采用示差扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 2 的熔点(T_m)。熔点具有清晰的峰, 峰尖端温度为 97°C。

酯密度 M 经计算为 0.087。

制备电照相调色剂 2(溶解和悬浮法)

除了在实施例 1 中在“制备电照相调色剂 1(溶解和悬浮法)”中的结晶状聚酯树脂 1 用结晶状聚酯树脂 2 代替外, 以与实施例 1 相同的方式生产电照相调色剂 2。进而, 以与实施例 1 相同的方式测量电照相调色剂 2 的平均粒径。体积平均粒径为 8.2 μm , 数均粒径为 7.5 μm 。

电照相调色剂 2 物理特性评价

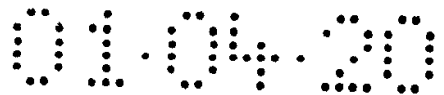
以与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”中所述相同的方式评价电照相调色剂 2 的物理特性。表 1 和表 3 给出结果。

实施例 3

合成结晶状聚酯树脂 3

除了实施例 1 “合成结晶状聚酯树脂 1”中加入的对苯二甲酸二甲酯的量改变为 200 重量份, 1, 9-壬二醇的用量改变为 188 重量份, 以及再加入 8.5 重量份的富马酸二甲酯, 26 重量份的 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠和 200 重量份的二甲亚砷, 以与实施例 1 相同的方式合成 340 重量份的结晶状聚酯树脂 3。

获得的结晶状树脂 3 按照 NMR 进行测量(溶剂: 二甲基甲



酰胺-d7, TMS 标准)。在酸得到的组成组份, 对苯二甲酸(8.1 ppm)得到的组成组份的含量为 87.5mol%(组成), 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠(8.5 ppm 和 8.6 ppm)得到的组成组份的含量为 7.5mol%(组成), 富马酸(6.8 ppm)得到的得到的组成组份的含量为 5mol%(组成)。在醇得到的组成组份中, 二元醇得到的组成组份的含量为 100mol%(组成)。

结晶状聚酯树脂 3 的重均分子量(Mw)(通过凝胶渗透色谱法对分子量测得获得(聚苯乙烯转化))为 12500, 数均分子量(Mn)为 6100。

进而, 根据上述测量方法, 采用示差扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 3 的熔点(Tm)。熔点具有清晰的峰, 峰尖端温度为 85℃。

酯密度 M 经计算为 0.096。

制备电照相调色剂 3(乳化和絮凝法)

在 95℃下, 将 10 重量份的结晶状聚酯树脂 3 和 90 重量份的蒸馏水搅拌并乳化, 用乳化机(Ultra TURRAX)在 10000rpm 下处理 3 分钟。从而获得乳化后的溶液。

将 4 重量份的铜酞菁颜料(C.I. 颜料蓝 15:3)分散体(固含量 0.4 重量份)加至 100 重量份的乳化后的溶液中。在搅拌下逐渐向乳化后的溶液中加入 10g 的 1 重量%硫酸铝溶液, 形成絮凝。将包含聚集体的混合物在 60℃下搅拌 2 小时, 然后将 pH 值调节至 4.5。此后, 将包含聚集体的混合物逐渐加热, 在 95℃下加热搅拌 20 分钟。再通过空气将聚集体冷却, 用离子交换水洗涤, 冷冻干燥。结果, 形成电照相调色剂 3。

采用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: 50μm, 由 Colter Co. 生产)测量所获得的电照相调色剂 3 的平均粒径。体积平均粒径

为 $8.5\mu\text{m}$ ，数均粒径为 $7.1\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 3 物理特性评价

以与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”中所述相同的方式评价电照相调色剂 3 的物理特性。表 1 和表 3 给出结果。

实施例 4

制备结晶状聚酯树脂 4(乳化-絮凝和交联)

将 100 重量份的实施例 3 获得的具有不饱和键的结晶状聚酯 3 与 2.5 重量份的月桂酰过氧化物溶解于 400 重量份的四氢呋喃中。在 25°C 下除去四氢呋喃，获得包含聚合引发剂的 102.5 重量份的聚酯树脂。

在 95°C 下，将包含聚合引发剂的 10 重量份的聚酯树脂和 90 重量份的蒸馏水搅拌并乳化，用乳化机(Ultra TURRAX)在 10000rpm 下处理 3 分钟。从而获得乳化后的溶液。

将 4 重量份的铜酞菁颜料(C.I.颜料蓝 15:3)分散体(固含量 0.4 重量份)加至 100 重量份的乳化后的溶液中。在搅拌下逐渐向乳化后的溶液中加入 10g 的 1 重量%硫酸铝溶液，溶液聚集。将包含聚集体的混合物在 60°C 下搅拌 2 小时，然后将 pH 值调节至 4.5。此后，聚集体逐渐加热，在 95°C 下加热搅拌 60 分钟。再通过空气将包含聚集体的混合物冷却，用离子交换水洗涤，冷冻干燥。结果，形成电照相调色剂 4。

采用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径： $50\mu\text{m}$ ，由 Colter Co. 生产)测量所获得的电照相调色剂 4 的平均粒径。体积平均粒径为 $9.1\mu\text{m}$ ，数均粒径为 $7.1\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 4 物理特性评价

以与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”中所述相同的方式评价电照相调色剂 4 的物理特性。表 1 和表 3 给出结果。

比较例 1

合成非晶形聚酯树脂 1

除了实施例 1“合成结晶状聚酯树脂 1”中加入的对苯二甲酸二甲酯的量改变为 194 重量份，248 重量份的 1, 9-壬二醇的用量改变为 90 重量份的 1, 3-丁二醇，以与实施例 1 相同的方式合成 240 重量份的非晶形聚酯树脂 1。

非晶形聚酯树脂 1 的重均分子量(Mw)(通过凝胶渗透色谱法对分子量测得获得(聚苯乙烯转化))为 10400, 数均分子量(Mn)为 4800。

进而，以与上述测量熔点相同的方法，采用示差扫描量热法(DSC)测量非晶形聚酯树脂 1 的 DSC 谱。不存在清晰的峰，观察到在放热量中逐步形成的变化。在放热量逐步形成变化的中间点为 49℃。

酯密度 M 经计算为 0.133。

制备电照相调色剂 5(溶解和悬浮法)

将 28 重量份的非晶形聚酯树脂 1、5 重量份的铜酞菁颜料(C.I.颜料蓝 15:3)和 60 重量份的乙酸乙酯通过砂磨机分散，从而获得一种分散体。

将 45 重量份的 40 重量%碳酸钙悬浮液和 45 重量份的水加至 36 重量份的 3.0 重量%羧甲基纤维素水溶液中。在 50℃下，将所有的分散体加至该混合物中。在 50℃和 10000rpm 下通过

乳化机(Ultra TURRAX)将混合溶液搅拌并悬浮 3 分钟。结果, 获得一种悬浮后的溶液。此后, 在氮气氛下尽可能地将乙酸乙酯和水蒸发掉, 获得一种交联颗粒分散体。向获得的交联颗粒分散体中加入交联颗粒分散体约 5 倍量的水。通过盐酸将碳酸钙溶解, 重复用水洗涤。最后, 通过减压并冷冻干燥生产出电照相调色剂 5。

采用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: $50\mu\text{m}$, 由 Colter Co. 生产)测量所获得的电照相调色剂 5 的平均粒径。体积平均粒径为 $7.7\mu\text{m}$, 数均粒径为 $6.1\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 5 物理特性评价

以与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”中所述相同的方式评价电照相调色剂 5 的物理特性。表 1 和表 3 给出结果。

比较例 2

合成非晶形聚酯树脂 2

将 35mol 份数的聚氧乙烯(2, 0)-2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷、65mol 份数聚氧丙烯(2, 2)-2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷、80mol 份数的对苯二甲酸、10mol 份数琥珀酸正十二碳烯酯、10mol 份数的苯三酸和相对于这些酸组份(对苯二甲酸、琥珀酸正十二碳烯酯和苯三酸的总摩尔数)0.05mol 份数的二丁基氧化锡放置于一个经加热干燥后的双颈烧瓶中。然后向容器中引入氮气, 从而使容器中的气氛保持惰性, 将温度升高。此后, 将混合物在 $150\sim 230^\circ\text{C}$ 下进行共聚反应约 12 小时。再在 $210\sim 250^\circ\text{C}$ 下将压力逐渐降低。从而合成出无定形聚酯树脂 2。

通过用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)对分子量测量得到

的非晶形聚酯树脂 2 的重均分子量(M_w)为 15400, 数均分子量(M_n)为 6800。

此外, 用与上述测量熔点相同的方式利用差示扫描量热法(DSC)来测量非结晶状聚酯树脂 2 的 DSC 光谱。没有出现明显的峰而且观察到了阶梯形吸热量变化。在吸热量阶梯形变化的中间点处, 玻璃化点是 65°C 。

酯密度 M 经计算为 0.067。

制备电照相调色剂 6(溶解和悬浮法)

把得到的 86 重量份的非结晶状聚酯树脂 2, 和 16 重量份的铜酞菁颜料(C.I 颜料蓝 15:3)熔化并用密炼型混合器混合。得到具有高密度的着色树脂组合物。将 25 重量份的着色树脂组合物和 75 重量份的非结晶状聚酯树脂 2 分散并溶解在 100 重量份的乙酸乙酯中。由此制得分散体。

将得到的分散体加入到 1 重量份的羧甲基纤维素、20 重量份的碳酸钙和 100 重量份的水的混合溶液中, 并由混合器在高速下对该混合物进行搅拌和分散。由此得到乳化液。将乳化液放入烧杯中并加入相当于乳化液 5 倍量的水。在搅拌的同时将混合物在 45°C 热浴中保持 10 小时使上述乙酸乙酯蒸发。用盐酸溶解碳酸钙并用水反复洗涤。这样, 便得到水和调色剂的混合物。最后, 用冷冻干燥器将水蒸发便可制得电照相调色剂 6。

用与实施例 1 相同的方式, 利用 Colter 计数器[TA-II]型(孔的尺寸: $50\mu\text{m}$, 由 Coter 公司制作)测量得到的电照相调色剂 6 的平均粒径。平均粒径是 $7.9\mu\text{m}$ 而数均粒径是 $7.3\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 6 物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方



式对电照相调色剂 6 的物理特性进行评价。表 1 和表 3 示出了评价结果。

实施例 5

合成结晶状聚酯树脂 4

将 17.4 重量份的 1, 10-癸二醇, 2.2 重量份的 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠, 10 重量份的二甲亚砷, 和 0.03 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后, 除去容器中的空气并通过减压操作用氮气制造惰性气氛, 并通过机械搅拦将混合溶液在 180℃ 下搅拌 3 小时。在降低压力的条件下, 通过蒸馏除去二甲亚砷。在氮气流下, 将 26.5 重量份的二甲基十二烷二酸加入混合物中, 并在 180℃ 下将混合物搅拌 1 小时。

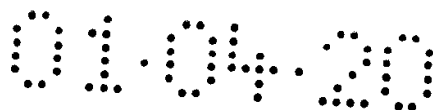
此后, 在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220℃ 并将混合物搅拌 30 分钟。当混合物呈现粘性状态时, 通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样, 便合成了 36 重量份的结晶状聚酯树脂 4。

根据凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)测量分子量得到的结晶状聚酯树脂 4 的重均分子量(Mw)是 9200 而其数均分子量(Mn)是 6000。

此外, 根据上述测量方法, 用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 4 的熔点(Tm)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端温度是 79℃。

根据 NMR 树脂光谱测得的共聚组份(5-磺基间苯二甲酸组份)与十二烷二酸组份的含量比是 7.5:92.5。

酯密度 M 经计算为 0.078。



制备电照相调色剂 7(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 1

将得到的 150 重量份的结晶状聚酯树脂 4 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 85℃ 的条件下，将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 1。

着色剂分散体的制备

将 250 重量份的酞菁颜料(由 Dainichiseika Color & Chemicals mfg.股份有限公司生产：PV FAST BLUE)，20 重量份的阴离子表面活性剂(由 Dai-ichi Kogyo Seiyaku 公司生产：NEOGEN RK)，和 730 重量份的离子交换水混合并溶解。随后，用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)将混合物分散。由此便制成了通过分散着色剂(酞菁颜料)而形成的着色剂分散体。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 1，100 重量份的着色剂分散体 1，63 重量份的脱模剂颗粒分散体，10 重量份的月桂酰过氧化物，5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造)，和 100 重量份的离子交换水装入不锈的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0，然后用均化器(由 IKA 公司生产：Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 74℃。在 74℃ 下将混合物保持 3 小时，之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 6.5μm 的聚集颗粒。此外，通过加热和搅拌将混合物在 74℃ 下保持 1 小时，然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形

成平均粒径约为 $7.3\mu\text{m}$ 的聚集颗粒。

聚结过程

含有聚集颗粒的混合物的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。由此, 将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 83°C 并在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤, 接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 7。

用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: $50\mu\text{m}$, 由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 7 的平均粒径。平均粒径是 $7.5\mu\text{m}$ 。

电照相调色剂 7 的物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方式对电照相调色剂 7 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

实施例 6

合成结晶状聚酯树脂 5

将 18.9 重量份的 1, 20 - 二十烷二醇, 1.3 重量份的 5 - 磺基间苯二甲酸二甲酯钠, 10 重量份的二甲亚砷, 和 0.03 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后, 除去容器中的空气并通过减压操作用氮气制造惰性气氛, 并通过机械搅拌将混合溶液在 180°C 下搅拌 3 小时。在降低压力的条件下, 通过蒸馏将二甲亚砷除去。在氮气流下, 将 15.9 重量份的二甲基十二烷二酸加入混合物中, 并在 180°C 下将



混合物搅拌 1 小时。

此后，在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220℃并将混合物搅拌 30 分钟。当混合物呈现粘性状态时，通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样，便合成了 33 重量份的结晶状聚酯树脂 5。

利用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)测量分子量得到的结晶状聚酯树脂 5 的重均分子量(Mw)是 10200 而其数均分子量(Mn)是 6100。

此外，根据上述测量方法，用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 5 的熔点(Tm)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端温度是 93℃。

根据 NMR 树脂光谱测得和算出的共聚组份(5-磺基间苯二酸组份)与十二烷二酸组份的含量比是 7.7:92.3。

酯密度 M 经计算为 0.056。

制备电照相调色剂 8(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 2

将 150 重量份的结晶状聚酯树脂 5 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 99℃的条件下，将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 2。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 2，100 重量份的着色剂分散体 1(在实施例 5 中得到)，63 重量份的脱模剂颗粒分散体，10 重量份的月桂酰过氧化物，5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造)，和 100 重量份的离子交换水装入不锈

的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0，然后用均化器(由 IKA 公司生产：Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 90℃。在 91℃下将混合物保持 3 小时，之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 6.1μm 的聚集颗粒。此外，通过加热和搅拌将混合物在 91℃下保持 1 小时，然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形成平均粒径约为 7.3μm 的聚集颗粒。

聚结过程

含有聚集颗粒的混合物的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。由此，将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 97℃并在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤，接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 8。

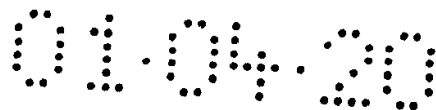
用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径：50μm，由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 8 的平均粒径。平均粒径是 7.5μm。

电照相调色剂 8 的物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方式对电照相调色剂 8 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

实施例 7

合成结晶状聚酯树脂 6



将 37.8 重量份的 1, 20 - 二十烷二醇, 2.7 重量份的 5 - 磺基间苯二甲酸二甲酯钠, 20 重量份的二甲亚砷, 和 0.07 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后, 除去容器中的空气并通过减压操作用氮气制造惰性气氛, 并通过机械搅拌将混合溶液在 180℃ 下搅拌 3 小时。在降低压力的条件下, 通过蒸馏将二甲亚砷除去。在氮气流下, 将 38.9 重量份的二甲基十二烷二酸加入混合物中, 并在 180℃ 下将混合物搅拌 1 小时。

此后, 在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220℃ 并将混合物搅拌 30 分钟。当混合物呈现粘性状态时, 通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样, 便合成了 72 重量份的结晶状聚酯树脂 6。由于得到的结晶状聚酯树脂 6 不溶于四氢呋喃, 所以不能进行分子量测量。

此外, 根据上述测量方法, 用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 6 的熔点(T_m)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端温度是 100℃。

根据 NMR 树脂光谱测得和算出的共聚组份(5 - 磺基间苯二甲酸组份)与十二烷二酸组份的含量比是 7.5:92.5。

酯密度 M 经计算为 0.044。

制备电照相调色剂 9(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 3

将 150 重量份的结晶状聚酯树脂 6 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 100℃ 的条件下, 将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产: Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 3。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 3, 100 重量份的着色剂分散体 1(在实施例 5 中得到), 63 重量份的脱模剂颗粒分散体, 10 重量份的月桂酰过氧化物, 5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造), 和 100 重量份的离子交换水装入不锈钢的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0, 然后用均化器(由 IKA 公司生产: Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 92℃。在 92℃ 下将混合物保持 3 小时, 之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 6.4μm 的聚集颗粒。此外, 通过加热和搅拌将混合物在 92℃ 下保持 1 小时, 然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形成平均粒径约为 7.3μm 的聚集颗粒。

聚结过程

含有聚集颗粒的混合物的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。由此, 将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 100℃并在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤, 接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 9。

用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: 50μm, 由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 9 的平均粒径。平均粒径是 7.5μm。

评价电照相调色剂 9 的物理特性



用与实施例 1 中“评价电照相调色剂 1 物理特性”相同的方式对电照相调色剂 9 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

实施例 8

合成结晶状聚酯树脂 7

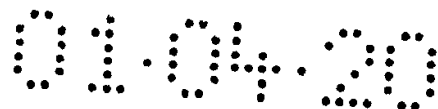
将 40 重量份的癸二酸二甲酯，32.8 重量份的 1, 10-癸二醇，4.2 重量份的 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠，27 重量份的二甲亚砷，和 0.03 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后，除去容器中的空气并通过减压操作氮制造惰性气氛，并通过机械搅拌将混合溶液在 180℃ 下搅拌 5 小时。在降低压力的条件下，通过蒸馏将二甲亚砷除去。此后，在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220℃ 并将混合物搅拌 2 小时。当混合物呈现粘性状态时，通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样，便合成了 65 重量份的结晶状聚酯树脂 7。

利用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)测量分子量得到的结晶状聚酯树脂 7 的重均分子量(Mw)是 6800 而其数均分子量(Mn)是 3600。

此外，根据上述测量方法，用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 7 的熔点(Tm)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端温度是 75℃。

根据 NMR 树脂光谱测得的共聚组份(5-磺基间苯二甲酸组份)与癸二酸组份的含量比是 7.5:92.5。

酯密度 M 经计算为 0.084。



制备电照相调色剂 10(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 4

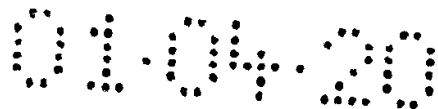
将 150 重量份的结晶状聚酯树脂 7 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 85℃ 的条件下，将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 4。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 4, 100 重量份的着色剂分散体 1(在实施例 5 中得到), 63 重量份的脱模剂颗粒分散体, 10 重量份的月桂酰过氧化物, 5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造), 和 100 重量份的离子交换水装入不锈钢的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0, 然后用均化器(由 IKA 公司生产：Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 70℃。在 70℃ 下将混合物保持 3 小时, 之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 5.9μm 的聚集颗粒。此外, 通过加热和搅拌将混合物在 70℃ 下保持 1 小时, 然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形成平均粒径约为 7.0μm 的聚集颗粒。

聚结过程

含有聚集颗粒的混合物的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。由此, 将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 80℃ 并



在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤，接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 10。

用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: 50 μm , 由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 8 的平均粒径。平均粒径是 7.2 μm 。

电照相调色剂 10 的物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方式对电照相调色剂 10 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

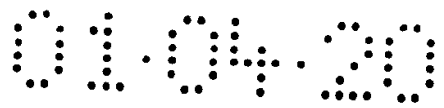
比较例 3

合成结晶状聚酯树脂 8

将 124 重量份的 1, 2-亚乙基二醇, 22.2 重量份的 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠, 213 重量份的癸二酸二甲酯, 和 0.3 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后, 除去容器中的空气并通过减压操作用氮气制造惰性气氛, 并通过机械搅拌将混合溶液在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 5 小时。此后, 在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220 $^{\circ}\text{C}$ 并将混合物搅拌 2 小时。当混合物呈现粘性状态时, 通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样, 便合成了 220 重量份的结晶状聚酯树脂 8。

利用由凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)测量分子量得到的结晶状聚酯树脂 8 的重均分子量(M_w)是 11000 而其数均分子量(M_n)是 4700。

此外, 根据上述测量方法, 用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 8 的熔点(T_m)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端



温度是 69℃。

根据 NMR 树脂光谱测得的共聚组份(5-磺基间苯二酸组份)与癸二酸组份的含量比是 7.5:92.5。

酯密度 M 经计算为 0.126。

制备电照相调色剂 11(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 5

将得到的 150 重量份的结晶状聚酯树脂 8 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 85℃的条件下，将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 5。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 5, 100 重量份的着色剂分散体 1(在实施例 5 中得到), 63 重量份的脱模剂颗粒分散体, 10 重量份的月桂酰过氧化物, 5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造), 和 100 重量份的离子交换水装入不锈的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0, 然后用均化器(由 IKA 公司生产：Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 65℃。在 65℃下将混合物保持 3 小时, 之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 6.0μm 的聚集颗粒。此外, 通过加热和搅拌将混合物在 65℃下保持 1 小时, 然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形成平均粒径约为 7.8μm 的聚集颗粒。

聚结过程

聚集颗粒的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 75℃并在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤,接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 11。

用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径: 50 μm , 由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 11 的平均粒径。平均粒径是 7.9 μm 。

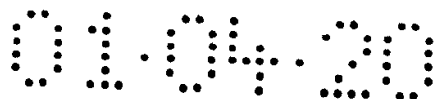
电照相调色剂 11 物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方式对电照相调色剂 11 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

比较例 4

合成结晶状聚酯树脂 9

将 90.1 重量份的 1, 4-丁二醇, 22.2 重量份的 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠, 161.1 重量份的己二酸二甲酯, 和 0.3 重量份的二丁基氧化锡作为催化剂放入通过加热干燥的三颈烧瓶中。然后, 除去容器中的空气并通过减压操作用氮气制造惰性气氛, 并通过机械搅拌将混合溶液在 180℃下搅拌 5 小时。此后, 在降低压力的条件下将温度逐渐升高到 220℃并将



混合物搅拌 2 小时。当混合物呈现粘性状态时，通过空气使混合物冷却并使反应停止。这样，便合成了 220 重量份的结晶状聚酯树脂 9。

利用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯转化)测量分子量得到的结晶状聚酯树脂 9 的重均分子量(Mw)是 11000 而其数均分子量(Mn)是 4700。

此外，根据上述测量方法，用差示扫描量热法(DSC)测量结晶状聚酯树脂 9 的熔点(Tm)。熔点具有清晰的峰而且峰尖端温度是 55℃。

根据 NMR 树脂光谱测得的共聚组份(5-磺基间苯二酸组份)与己二酸组份的含量比是 7.5:92.5。

酯密度 M 经计算为 0.141。

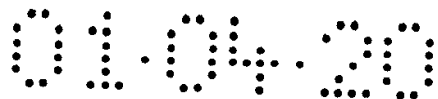
制备电照相调色剂 12(乳化和聚集法)

制备树脂颗粒分散体 6

将得到的 150 重量份的结晶状聚酯树脂 9 放入 850 重量份的蒸馏水中。在加热到 70℃的条件下，将混合物混合并用均化器(由日本的 IKA 公司生产：Ultra TURRAX)搅拌。由此便得到了树脂颗粒分散体 6。

聚集颗粒的制备

将 2400 重量份的树脂颗粒分散体 6，100 重量份的着色剂分散体 1(在实施例 5 中得到)，63 重量份的脱模剂颗粒分散体，10 重量份的月桂酰过氧化物，5 重量份的硫酸铝(由 Wako Pure 化学工业有限公司制造)，和 100 重量份的离子交换水装



入不锈的圆底烧瓶中。将该混合物的 pH 值调到 2.0，然后用均化器(由 IKA 公司生产：Ultra TURRAX T50)分散混合物。接着在加热的油浴中在搅拌的同时将混合物加热到 52℃。在 52℃下将混合物保持 3 小时，之后用光学显微镜观察混合物。观察发现已经形成了平均粒径约为 6.2μm 的聚集颗粒。此外，通过加热和搅拌将混合物在 52℃下保持 1 小时，然后用光学显微镜进行观察。观察发现已经形成平均粒径约为 7.5μm 的聚集颗粒。

聚结过程

含有聚集颗粒的混合物的 pH 值是 2.4。把将碳酸钠(由 Wako Pure 化学工业有限公司生产)稀释到 0.5 重量%的水溶液缓缓加到含有聚集颗粒的混合物中。将混合溶液的 pH 值调到 5.0。随后在连续搅拌的同时将混合溶液加热到 65℃并在此温度下保持 3 小时。

之后过滤反应产物和用离子交换水进行充分洗涤，接着用真空干燥器干燥。这样便得到了电照相调色剂 12。

用 Colter 计数器[TA-II]型(孔径：50μm，由 Colter 公司制造)测量得到的电照相调色剂 12 的平均粒径。平均粒径是 7.8μm。

电照相调色剂 12 物理特性评价

用与实施例 1 中“电照相调色剂 1 物理特性评价”相同的方式对电照相调色剂 12 的物理特性进行评价。表 2 和表 3 示出了评价结果。

表 1

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	
电照相调色剂	E.T. 1	E.T. 2	E.T. 3	E.T. 4	E.T. 5	E.T. 6	
酯密度 M	0.095	0.087	0.096	0.096	0.133	0.067	
粘弹性(明显 熔融能力)	T1(°C)	95	96	82	82	47	63
	T2(°C)	97.5	98	85	85	99	115
细微颗粒聚集能力 (重量%)	60	45	50	50	100	50	
低温定影能力(MFT) (°C)	130	130	120	120	140	160	
图像存储能力	○	○	○	○	×	△	
充电能力 (充电量: $\mu\text{C/g}$)	23	25	22	20	6	25	

E.T.: 电照相调色剂

表 2

实施例	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 3	比较例 4	
电照相调色剂	E.T. 7	E.T. 8	E.T. 9	E.T. 10	E.T. 11	E.T. 12	
酯密度 M	0.078	0.056	0.044	0.084	0.126	0.141	
粘弹性(明显 熔融能力)	T1(°C)	76	88	95	72	67	54
	T2(°C)	78	90	96	74	68	55
细微颗粒聚集能力 (重量%)	56	50	40	55	60	65	
低温定影能力(MFT) (°C)	110	120	130	100	90	80	
图像存储能力	○	○	○	○	○	×	
充电能力 (充电量: $\mu\text{C/g}$)	26	29	36	20	11	6	

E.T.: 电照相调色剂

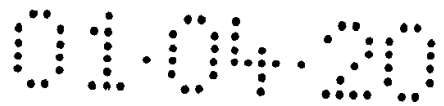
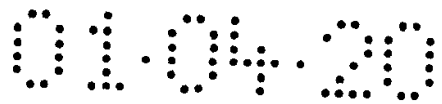


表 3

	30℃时的 $G_L(\text{Pa})$	30℃时的 $G_N(\text{Pa})$	T1 温度时 的 $G_L(\text{Pa})$	T1 温度时 的 $G_N(\text{Pa})$
实施例 1	9×10^7	4×10^7	8×10^7	1.2×10^6
实施例 2	9×10^7	4×10^7	8×10^7	1.2×10^6
实施例 3	7×10^7	8×10^6	9×10^6	3×10^6
实施例 4	6×10^7	8×10^6	4×10^6	1×10^6
比较例 1	1×10^8	1×10^7	9×10^7	2×10^6
比较例 2	1×10^9	5×10^7	5×10^8	1.5×10^8
实施例 5	5×10^8	5×10^7	1×10^7	5×10^6
实施例 6	3×10^9	3×10^8	1×10^7	5×10^6
实施例 7	2×10^8	1.5×10^7	5×10^6	2×10^6
实施例 8	5×10^8	6×10^7	1×10^7	4×10^6
比较例 3	1.5×10^8	1.5×10^7	5×10^6	2×10^6
比较例 4	8×10^7	7×10^6	9×10^6	3×10^6

根据表 1 和表 2 中“测量粘弹性”的结果可知，各电照相调色剂 1~4 的 T1 和 T2 之差的数量级是 10℃ 而各电照相调色剂 7~10 之间的温差是 5℃ 或更小。因此，几乎无法示出的这些根据晶状聚酯树脂推导出的 T1 和 T2 之间的差别和粘弹性随温度的明显变化。另一方面，各电照相调色剂 5、6 的 T1 和 T2 之差约为 50℃。当温度从玻璃化点附近上升时，显示出的特性是粘弹性慢慢下降。

在“测量和评价细微颗粒聚集能力(调色剂抗结块性)”方面，电照相调色剂 1~4 和 6~12 均表现出其良好的细微颗粒稳定性(细微颗粒聚集能力)。然而，由于玻璃化点较低，所以大多数电照相调色剂 5 将聚集。结果，电照相调色剂根本不实用。



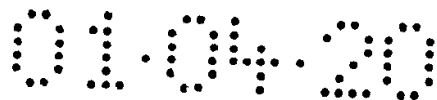
因此，可以确信电照相调色剂 5 的调色剂抗结块性将较差。

在“评价低温定影能力”方面，各电照相调色剂 1~4 均表现出良好的定影特性，其中在辊温为 130℃ 时弯曲部分的图像几乎没有剥脱。电照相调色剂 5 在 130℃ 也表现出优异的定影能力。此外，各调色剂 7~10 表现出良好的定影能力，其中当定影辊温度处于 100~130℃ 范围时，弯曲部分的图像几乎没有剥脱。而且，各电照相调色剂 11、12 在 80~90℃ 的温度范围展示出同样好的定影效果。然而，对电照相调色剂 6 来说，在上述定影条件下调色剂粘度并没完全降低，因此图像会令人不快地剥脱。为了用电照相调色剂展现良好的定影效果，需要将辊的温度提高到 160℃。

在“评价图像存储能力”方面，在各电照相调色剂 1~4 和 7~10 中，几乎不会出现图像熔融或图像转印到图像以外的非图像部分的现象。电照相调色剂 11 显示出同样好的图像存储能力。电照相调色剂 6 的均匀性好于电照相调色剂 5。然而，由于电照相调色剂 6 的玻璃化点低至 65℃，所以会出现一定的图像熔融和图像转印到图像以外的非图像部分的现象。由于电照相调色剂 5 的玻璃化点较低，所以会出现糟糕的图像熔融和图像转印到图像以外的非图像部分的现象。

在评价充电能力方面，各电照相调色剂 1~4 和 7~10 都显示出其良好的充电量。然而，在各电照相调色剂 5、6、11、12 中，由于具有较高的树脂酯基密度，而使充电量较低，所以调色剂会产生云斑或走光。因此，显然这些调色剂不适合作为显影剂。

如上所述，各电照相调色剂 5、11、12 的低温定影能力基本上能达到与本发明所述电照相调色剂相同的程度。然而，在电照相调色剂 5 中，细微颗粒容易聚集而且图像存储能力较



差。因此，显然电照相调色剂 5 不能同时提供低温定影、调色剂抗结块性和图像存储能力。此外，电照相调色剂 11 在充电能力上存在问题，电照相调色剂 12 在图像存储能力和充电能力方面存在问题。因此，电照相调色剂 11、12 显然不能同时提供低温定影，调色剂抗结块性，图像存储能力和充电能力。而且对电照相调色剂 6 而言，调色剂抗结块性达到基本上与本发明所述电照相调色剂相同的良好程度，然而其低温定影能力较差。因此，显然电照相调色剂 6 同样不能同时提供低温定影，调色剂抗结块性，和图像存储能力。

如上所述，按照本发明可以提供具有优异的低温定影能力，优异的调色剂抗结块能力，优异的图像存储能力，和优异的充电能力的电照相调色剂。此外，还提供了制造这种调色剂的方法、电照相显影剂和图像形成方法。

说明书附图

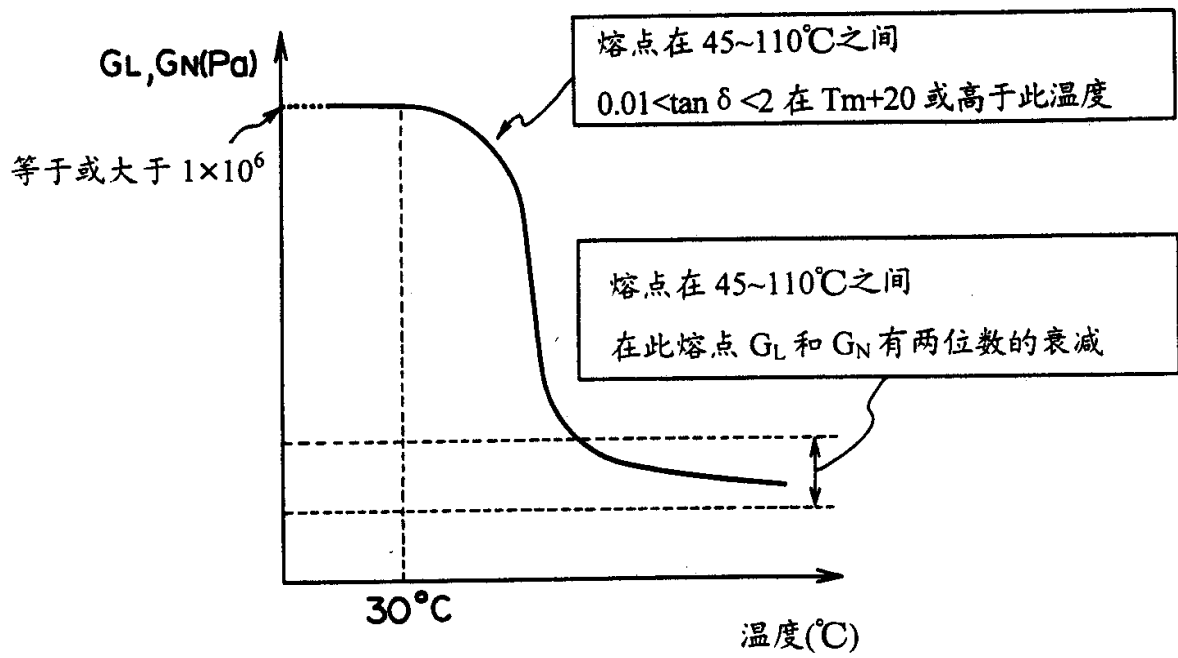


图 1