



(10) 授权公告号 CN 111929998 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202010400207.3

(22) 申请日 2020.05.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111929998 A

(43) 申请公布日 2020.11.13

(30) 优先权数据
2019-090407 2019.05.13 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 发明人 久岛浩史 盐足吉彬 野地慎太郎
加藤舞

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

专利代理师 魏启学

(51) Int.Cl.
G03G 9/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101809506 A, 2010.08.18
JP S57178249 A, 1982.11.02

审查员 陈雪红

权利要求书2页 说明书33页

(54) 发明名称
调色剂和调色剂的制造方法

(57) 摘要
本发明涉及调色剂和调色剂的制造方法。一种调色剂,其包含调色剂颗粒,该调色剂颗粒包括粘结剂树脂,其中在调色剂的动态粘弹性测定中,该调色剂的70℃下的贮能弹性模量为0.10MPa至3.00MPa,并且在调色剂的纳米压痕测定中,该调色剂的25℃、150μN负荷下的表面贮能弹性模量为2.80GPa至4.50GPa。

1. 一种调色剂的制造方法,其特征在于,

所述调色剂包括调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包括粘结剂树脂,其中在所述调色剂的动态粘弹性测定中,所述调色剂的70℃下的贮能弹性模量为0.10MPa至3.00MPa,和

在所述调色剂的纳米压痕测定中,所述调色剂的25℃、150μN负荷下的表面贮能弹性模量为2.80GPa至4.50GPa,和

所述制造方法包括造粒步骤,其中在水系介质中形成含有极性树脂A和用于生产粘结剂树脂的可聚合单体的可聚合单体组合物的颗粒,

接着聚合步骤,其中使所述可聚合单体组合物的颗粒中含有的所述可聚合单体聚合以生产树脂颗粒,其中

所述聚合步骤包括将水溶性金属盐添加至水系介质中的添加步骤,以及将含有所得树脂颗粒的水系介质维持在7.5至10.0的pH的步骤,

所述极性树脂A具有酸基,所述极性树脂A的酸解离常数pKa为7.5以下,和

所述水溶性金属盐是二价以上的金属的盐。

2. 根据权利要求1所述的调色剂的制造方法,其中所述添加步骤以所述可聚合单体的50%至100%的聚合物转化率进行。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中所述添加步骤以所述可聚合单体的75%至100%的聚合物转化率进行。

4. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中所述水溶性金属盐是选自由Al、Ca、Mg和Fe组成的组的至少一种金属的盐。

5. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中所述可聚合单体是选自由苯乙烯系单体和(甲基)丙烯酸酯单体组成的组的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中在所述添加步骤中所述水系介质中的所述水溶性金属盐的浓度为0.2mmol/L至40.0mmol/L。

7. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中当将所述水溶性金属盐添加至所述水系介质中时,所述水系介质的pH为4.0至9.0。

8. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中在所述调色剂的纳米压痕测定中,所述调色剂的25℃、30μN负荷下的表面贮能弹性模量为3.50GPa至8.00GPa。

9. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中在所述调色剂的纳米压痕测定中,所述调色剂的25℃、30μN负荷下的表面损耗模量为0.25GPa至1.20GPa。

10. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中将所述调色剂颗粒的通过飞行时间二次离子质谱TOF-SIMS获得的Mg、Al、Ca和Fe的峰强度的总和作为P(M),将所述调色剂颗粒的通过TOF-SIMS获得的C的峰强度作为P(C),满足下式(1):

$$2.0 \leq P(M)/P(C) \leq 30.0 \quad (1)。$$

11. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中所述调色剂颗粒在其表面上包括极性树脂A,

所述极性树脂A具有酸值,

所述酸值为2mg KOH/g至30mg KOH/g,和

所述极性树脂A通过多价金属交联。

12. 根据权利要求11所述的调色剂的制造方法,其中所述多价金属是选自由Al、Ca、Mg

和Fe组成的组的至少一种。

13. 根据权利要求11所述的调色剂的制造方法,其中所述极性树脂A含有聚酯树脂。

14. 根据权利要求1或2所述的调色剂的制造方法,其中所述调色剂含有调色剂颗粒和外部添加剂。

调色剂和调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于显影静电图像的调色剂及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,诸如用于通过静电潜像显影图像数据的电子照相方法等的方法已经在各个领域中使用,并且除了高图像品质化和高速化以外,现在还要求复印机和打印机小型化、节能化和长寿命化。

[0003] 特别需要减少复印机和打印机的运行成本。为此,需要节能性优异且允许用单盒进行长期打印的长寿命化的机器。特别是为了节能性,需要具有优异的低温定影性的调色剂以在加热和定影期间节省电力。

[0004] 在长寿命的显影系统中,显影设备内的热或来自包括显影辊和显影刮板的构件的机械应力长时间影响调色剂。调色剂在这种热和应力下变形,结果会破裂或碎裂。当破裂或碎裂的调色剂附着至其它构件上时,不能从诸如显影刮板等的构件上向调色剂施加适当的电荷,并且调色剂会转移至打印图像的非图像部分,导致称为起雾的图像缺陷。

[0005] 此外,如果调色剂进一步附着并积聚在已经附着至其它构件上的物质上,则会在打印图像的半色调部分上在出纸方向上引起称为显影条纹的竖条纹。在这样的长寿命的显影系统中,需要具有优异的显影耐久性的调色剂,该调色剂在长时间内不会出现这种起雾和显影条纹的图像缺陷。

[0006] 为了实现低温定影性和显影耐久性这两方面,调色剂的粘弹性和熔融粘度是令人关注的。调色剂在显影设备中受到热和机械应力的作用,导致调色剂破裂和碎裂。增加调色剂的粘弹性和熔融粘度对于改善显影耐久性是有用的,因为它使调色剂耐外部热和应力引起的变形。

[0007] 另一方面,在定影步骤中,降低调色剂的粘弹性和熔融粘度对于改善低温定影性是有用的,因为可以在较低温度下将调色剂定影在纸上。因此,低温定影性和显影耐久性是相互矛盾的特性,并且过去对满足这两者的方法已经进行了大量的研究。

[0008] 日本特开2014-164274号公报提出了一种调色剂,其中通过纳米压痕法测定的表面硬度和位移在特定范围内。

[0009] 日本特开2015-64449号公报提出了一种包含特定的无定形聚酯树脂、结晶性聚酯和铝元素的调色剂颗粒,其中表面层含有具有烯键式不饱和双键的无定形聚酯。

发明内容

[0010] 通过这些技术,已经可以在维持低温定影性的同时改善显影耐久性。然而,满足最近对进一步节能和更长使用寿命的更多的需求已经变得困难。存在进一步改进的空间,以实现节能性和长寿命化。

[0011] 本发明提供解决现有技术的上述问题的调色剂。即,本发明提供具有令人满意的显影性能的调色剂,由此可以在长寿命的显影系统中在维持低温定影性的同时抑制起雾和

显影条纹的图像缺陷。

[0012] 一种调色剂,其包含调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包括粘结剂树脂,其中在调色剂的动态粘弹性测定中,该调色剂的70℃下的储能弹性模量为0.10MPa至3.00MPa,和

[0013] 在调色剂的纳米压痕测定中,调色剂的25℃、150 μ N负荷下的表面储能弹性模量为2.80GPa至4.50GPa。

[0014] 本发明可以提供一种具有令人满意的显影性能的调色剂,由此可以在长寿命的显影系统中在维持低温定影性的同时抑制起雾和显影条纹的图像缺陷。

[0015] 本发明的其它特征将从以下示例性实施方案的描述中变得显而易见。

具体实施方式

[0016] 除非另有说明,否则表示数值范围的表述“从XX至YY”或“XX至YY”是指包括作为端点的下限和上限的数值范围。

[0017] 下面详细解释本发明。

[0018] 因为本发明的调色剂具有高的调色剂表面的储能弹性模量,所以即使在显影期间受到来自显影辊和显影刮板的长期应力也不太可能变形。因此,可以在长寿命的显影系统中在维持低温定影性的同时满足对高调色剂显影性能的需求。

[0019] 发明人认为获得这些效果的确切原因如下。

[0020] 在调色剂定影步骤中,从诸如定影辊等构件施加热和压力以将调色剂定影在纸张上。常规地,定影温度和通过调色剂的动态粘弹性测定而获得的调色剂的储能弹性模量值之间存在相关性是存在争论的。过去通常使用100℃下的储能弹性模量,但是最近由于节能的需求,定影温度已趋于降低。

[0021] 在这种情况下,发明人的研究表明,与100℃下的储能弹性模量相比,70℃下的储能弹性模量与定影温度的相关性更高。即,在调色剂的动态粘弹性测定中,调色剂的70℃下的储能弹性模量必须在0.10MPa至3.00MPa的范围内。

[0022] 如果调色剂的70℃下的储能弹性模量为3.00MPa以下,则调色剂具有优异的低温定影性。另一方面,70℃下的储能弹性模量为0.10MPa以上,因为调色剂具有合适的储能弹性模量,所以导致调色剂具有优异的显影耐久性,并抵抗热变形。

[0023] 调色剂的70℃下的储能弹性模量更优选在0.20MPa至2.50MPa的范围内。在此范围内,可以在更高水平上满足对显影耐久性和低温定影性两者的需求。可以通过控制粘结剂树脂的种类或构成粘结剂树脂的单体的种类或比例来控制70℃下的储能弹性模量。

[0024] 此外,在调色剂的纳米压痕测定中,调色剂的25℃、150 μ N负荷下的表面储能弹性模量必须在2.80GPa至4.50GPa的范围内。这里的表面储能弹性模量表示非常靠近调色剂表面的部分的储能弹性模量,并且发明人的研究已表明,这与显影耐久性相关。

[0025] 如上所述,当调色剂在显影期间受到来自诸如显影辊和显影刮板等的构件的反复应力时,发生调色剂破裂和碎裂。如果表面储能弹性模量为2.80GPa以上,则即使在长寿命的显影系统中经受反复的应力,调色剂也抵抗变形,并且可以抑制起雾和显影条纹的图像缺陷。

[0026] 为了带电辅助和流动性改善的目的,还根据需要将称为外部添加剂的无机或有机颗粒外部添加至调色剂颗粒表面。这意味着如果表面储能弹性模量为4.50GPa以下,则所得

调色剂具有优异的显影耐久性,这是因为外部添加剂可以适度固着至在调色剂颗粒表面上并且可以长期有效地用作外部添加剂。

[0027] 表面贮能弹性模量更优选在3.00GPa至4.50GPa的范围内。在此范围内,调色剂具有甚至更好的显影耐久性。可以通过调色剂颗粒表面上树脂的T_g和酸值以及表面的金属离子量来控制150μN负荷下的表面贮能弹性模量。

[0028] 此外,在调色剂颗粒的纳米压痕测定中,调色剂的25℃、30μN负荷下的表面贮能弹性模量优选在3.50GPa至8.00GPa的范围内,或更优选在4.50GPa至6.50GPa的范围内。

[0029] 在30μN负荷下的纳米压痕测定,与在150μN负荷下测定相比,测定更靠近调色剂颗粒表面的部分的粘弹性。因此,在30μN负荷下的纳米压痕测定用于尚未被外部添加剂覆盖的调色剂颗粒。

[0030] 如果调色剂颗粒的30μN负荷下的表面贮能弹性模量在该范围内,则仅调色剂颗粒的最外表面具有高的贮能弹性模量,导致调色剂具有定影阻碍少的优异低温定影性,同时也具有高的显影性能。在30μN负荷下的表面贮能弹性模量可以通过调色剂颗粒表面上树脂的T_g和酸值以及表面的金属离子量来控制。

[0031] 此外,在调色剂颗粒的纳米压痕测定中,调色剂的25℃、30μN负荷下的表面损耗模量优选在0.25GPa至1.20GPa的范围内,或更优选在0.30GPa至

[0032] 1.00GPa的范围内。

[0033] 表面损耗模量表示调色剂颗粒表面的粘弹性的粘性项(viscosity term)。如果调色剂颗粒的表面损耗模量低,则调色剂类似于弹性体,并且抵抗由外部施加的反复应力而引起的变形。另一方面,如果表面损耗模量高,则调色剂类似于粘性体,并且由于其消散过度的瞬时外力或换句话说冲击力而不太可能破裂。

[0034] 也就是说,如果表面损耗模量在上述范围内,则调色剂具有适当的弹性和粘性,不太可能被外力损坏,并且由于其消散过度的冲击力而抗破裂。

[0035] 结果,调色剂具有高显影耐久性。30μN负荷下的表面损耗模量可以通过调色剂颗粒表面上树脂的T_g和酸值以及表面的金属离子量来控制。

[0036] 此外,将调色剂颗粒的通过飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)获得的Mg、Al、Ca和Fe的峰强度的总和作为P(M),将调色剂颗粒的通过TOF-SIMS获得的C的峰强度作为P(C),优选满足下式(1):

$$[0037] \quad 2.0 \leq P(M)/P(C) \leq 30.0 \quad (1)$$

[0038] 或更优选:

$$[0039] \quad 2.5 \leq P(M)/P(C) \leq 25.0。$$

[0040] 认为在满足该式的调色剂颗粒中,最外表面通过多价金属(Mg、Al、Ca和/或Fe)离子交联。如果P(M)/P(C)为2.0以上,则意味着调色剂颗粒表面充分交联,不太可能响应于外部应力而变形,并且可以抑制碎裂。

[0041] 另一方面,如果P(M)/P(C)为30.0以下,则意味着调色剂由于适度的交联而具有合适的粘度,因此由于冲击力消散而抗破裂。

[0042] P(M)/P(C)可以通过多价金属离子的添加量来控制。

[0043] 还优选地,调色剂颗粒在其表面上含有极性树脂A,该极性树脂A具有酸值A_v,并且该酸值A_v在2mg KOH/g至30mg KOH/g的范围内。极性树脂A也优选通过多价金属交联。酸值

更优选在5mg KOH/g至25mg KOH/g的范围内。

[0044] 认为当通过在水系介质中造粒的方法制造调色剂颗粒时,具有对水的亲和性的极性树脂其自身配置在与水的界面处,并且极性基团在最外表面上取向。当在此取向上添加带有极性基团的二价以上的水溶性金属盐时,该水溶性金属盐溶于水系介质中,产生二价以上的金属离子。认为这些二价以上的金属离子与极性基团配位,使极性树脂交联并形成硬的调色剂颗粒表面。

[0045] 如果极性树脂A的酸值为2mg KOH/g以上,则调色剂颗粒表面上存在更多的交联,使得响应于外部应力而变形的可能性较小,并且可以抑制碎裂。如果酸值为30mg KOH/g以下,则由于适度的交联,所得到的调色剂具有一定的粘度,因此由于冲击力消散而抗破裂。

[0046] 极性树脂A的含量(添加量)相对于100质量份粘结剂树脂或生产该粘结剂树脂的可聚合单体优选为1至20质量份,或更优选为2至10质量份。

[0047] 多价金属优选为选自Al、Ca、Mg和Fe组成的组的至少一种。可以单独使用这些金属中的一种或多种的组合。这些金属是与调色剂颗粒表面上的极性树脂A强烈交联的二价以上的金属。这产生抗破裂和碎裂的调色剂。优选选自三价金属Al和Fe组成的组的金属,并且更优选Al。

[0048] 对于三价金属盐,由于与极性树脂A具有更多的交联点,因此调色剂更抗破裂和碎裂。此外,Al的离子半径小于Fe,并且更强烈地吸引树脂的极性基团,从而导致更强的交联和更抗破裂和碎裂的调色剂。

[0049] 极性树脂A优选含有聚酯树脂,更优选为聚酯树脂。因为聚酯树脂与纸具有强密着性,所以当调色剂熔化时它会密着至纸上并且不易脱落。因此,与其它树脂相比,它具有好的低温定影性。

[0050] 调色剂颗粒的制造方法没有特别限制,但优选包括将水溶性金属盐添加至含有具有粘结剂树脂的调色剂颗粒的水系介质中的添加步骤,以及在pH7.5至10的情况下维持该水系介质pH的步骤。

[0051] 优选地,调色剂的制造方法具有造粒步骤,其中在水系介质中形成含有极性树脂A的可聚合单体组合物的颗粒和用于生产粘结剂树脂的可聚合单体的颗粒;接着聚合步骤,其中使可聚合单体组合物的颗粒中含有的可聚合单体聚合以生产树脂颗粒,其中

[0052] 聚合步骤包括将水溶性金属盐添加至水系介质中的添加步骤,以及将含有所得树脂颗粒的水系介质维持在7.5至10.0的pH的步骤,

[0053] 极性树脂A具有酸基,极性树脂A的酸解离常数pKa为7.5以下,和

[0054] 水溶性金属盐是二价以上的金属的盐。

[0055] 如上所述,认为当通过在水系介质中造粒的方法制造调色剂颗粒时,具有对水的亲和性高的极性树脂其自身配置在与水的界面处,并且极性基团在最外层的表面取向。当在该取向上以极性基团添加二价以上的水溶性金属盐时,极性树脂交联,从而形成硬的调色剂颗粒表面。

[0056] 已知当在低pH状态下通过二价以上的金属离子发生交联时,二价以上的金属离子附着至最外层的极性基团,而极性基团没有充分解离。这是调色剂耐久性低的原因之一。

[0057] 这就是用于生产树脂颗粒的聚合步骤包括添加二价以上的金属的盐及然后将含有所得树脂颗粒的水系介质的pH维持在7.5至10.0范围内的步骤(保持步骤)的原因。这些

步骤引起树脂颗粒表面上的极性基团解离并且使二价以上的金属离子与离子化的极性基团配位。结果,调色剂颗粒表面彻底交联,并且可以制造具有优异的显影耐久性的调色剂。保持步骤中的pH优选在8.0至9.0的范围内。

[0058] 保持步骤中的温度优选在70℃至95℃的范围内,或更优选在75℃至90℃的范围内。时间优选在约5分钟至120分钟的范围内,或更优选在约10分钟至90分钟的范围内。

[0059] 优选地,极性树脂A具有酸基,极性树脂的酸解离常数pKa为7.5以下。如果pKa为7.5以下,则二价以上的金属离子可实现强交联。pKa更优选在5.0至7.0的范围内。

[0060] 在该范围内,将pH维持在7.5至10.0范围内的步骤可容易引起树脂颗粒表面上的极性基团解离和二价以上的金属离子和离子化的极性基团之间的配位。因此,可以制造具有优异的显影耐久性的调色剂,其中调色剂颗粒表面是强交联的。

[0061] 水溶性金属盐优选为二价以上的金属的盐。二价以上的金属的盐与极性树脂A更强地交联,得到硬调色剂颗粒表面。因此,可以制造耐久性更强并抑制显影期间的图像缺陷的调色剂。

[0062] 水溶性金属盐更优选为三价金属盐。如果水溶性金属盐是三价的,则它更容易与极性树脂交联,从而产生耐久性更强并抑制显影期间的图像缺陷的调色剂。

[0063] 选自Al、Ca、Mg和Fe组成的组的至少一种金属的盐是优选的。选自Al和Fe组成的组的至少一种的盐是更优选的,并且Al的盐仍是更优选的。

[0064] 盐的类型没有特别限制,但是优选地可以使用氯化物盐、氢氧化物盐或磷酸盐等,并且氯化物盐是更优选的。

[0065] 在添加步骤中,可聚合单体的聚合物转化率(polymer conversion rate)优选在50%至100%的范围内。随着可聚合单体的聚合进行,发生聚合物收缩。如果聚合物转化率为50%以上,则由于表面通过金属离子交联,硬质表面层更容易追从由聚合引起的收缩,导致表面层与聚合物之间的良好密着性。因此,可以制造具有强显影耐久性的调色剂,其中极性树脂和金属离子彻底交联。

[0066] 更优选地,添加步骤以可聚合单体的聚合物转化率在75%至100%的范围内进行。结果,进一步提高表面层与聚合物之间的密着性,并且可以制造高度耐久的调色剂,其中极性树脂和金属离子更彻底交联。

[0067] 添加步骤优选在pH为7.5至10.0的范围的条件下维持水系介质的pH的步骤(保持步骤)之前进行。在添加步骤之后进行保持步骤用于彻底解离极性树脂A的酸基。因此可以进一步促进金属离子和酸基之间的交联,并且可以制造具有强显影耐久性的调色剂。

[0068] 添加水溶性金属盐时的水系介质的pH(添加步骤前即刻水系介质的pH)没有特别限制,但优选为约4.0至9.0,更优选为约4.0至8.7。

[0069] 同样,可聚合单体优选为选自苯乙烯系单体和(甲基)丙烯酸酯单体组成的组的至少一种。使用这种单体使调色剂颗粒的组成均一。结果,响应于外部应力,裂纹不太可能从调色剂颗粒内部开始,并且显影耐久性优异。

[0070] 更优选地,可聚合单体是苯乙烯和选自(甲基)丙烯酸酯单体组成的组的至少一种。下文讨论苯乙烯系单体和(甲基)丙烯酸酯单体。

[0071] 在添加步骤中的水系介质中的水溶性金属盐的浓度优选在0.2mmol/L至40.0mmol/L的范围内,或更优选在0.5mmol/L至20.0mmol/L的范围内。

[0072] 如果水溶性金属盐的浓度为0.2mmol/L以上,则其可以与极性树脂充分地交联,使得可以制造耐久性高并抑制显影期间的图像缺陷的调色剂。40.0mmol/L以下的浓度可在极性树脂与金属离子之间产生适当程度的交联,使得可以制造抗破裂的调色剂。

[0073] 接下来,使用步骤和可用材料的实例详细解释调色剂颗粒的制造方法,但是这些实例不是限制性的。

[0074] 调色剂颗粒的制造方法没有特别限制。下面说明使用悬浮聚合的制造方法。

[0075] <调色剂颗粒的制造方法>

[0076] 使用悬浮聚合的制造方法优选包括以下制造步骤,但不限于以下方法。

[0077] • 制备步骤,制备含有难水溶性无机细颗粒的分散液

[0078] • 造粒步骤,将含有用于生产粘结剂树脂的可聚合单体、极性树脂A以及根据需要的着色剂、脱模剂和其它添加剂的可聚合单体组合物添加至分散液中,并在分散液中形成可聚合单体组合物的颗粒。

[0079] • 聚合步骤(悬浮聚合步骤),聚合可聚合单体组合物中含有的可聚合单体以生产调色剂颗粒

[0080] • 添加步骤,在聚合步骤期间或聚合步骤后向水系介质添加水溶性金属盐

[0081] • 保持步骤(碱处理步骤),在添加步骤后将水系介质的pH维持在7.5至10.0范围内

[0082] 例如,在造粒步骤之前还可以包括以下组合物制备步骤。

[0083] • 组合物制备步骤,将用于生产粘结剂树脂的可聚合单体、极性树脂A以及根据需要的着色剂、脱模剂和其它添加剂混合在一起以制备可聚合单体组合物。

[0084] 由聚合步骤获得的调色剂颗粒(含有调色剂颗粒的聚合反应溶液)也可以进行以下蒸馏步骤以及洗涤、过滤和干燥步骤。通过这些步骤获得的调色剂颗粒也可以进行以下外部添加步骤。

[0085] • 蒸馏步骤,蒸馏所得含有调色剂颗粒的聚合反应溶液

[0086] • 洗涤、过滤和干燥步骤,洗涤、过滤和干燥所得的调色剂颗粒(或含有调色剂颗粒的分散液)

[0087] • 外部添加步骤,将外部添加剂(例如无机细粉)添加至所得调色剂颗粒

[0088] 即,调色剂颗粒的制造方法优选包括分散液制备步骤,组合物制备步骤,造粒步骤,聚合步骤(包括聚合期间的升温步骤),添加步骤,蒸馏步骤,保持步骤,洗涤、过滤和干燥步骤,以及外部添加步骤,优选依次进行。

[0089] 接下来详细说明每个步骤。

[0090] [分散液制备步骤]

[0091] 首先,制备含有难水溶性无机细颗粒作为分散剂的分散液。

[0092] (分散液)

[0093] 含有难水溶性无机细颗粒的分散液可以是含有难水溶性无机细颗粒和水的分散液(水分散液)。该分散液还可以含有在生产难水溶性无机细颗粒、或者添加酸(例如盐酸或硫酸)或碱(例如氢氧化钠或碳酸钠)来调节pH等的过程中产生的抗衡离子。然而,分散液也可以仅由难水溶性无机细颗粒和水组成。

[0094] • 水

[0095] 例如,离子交换水可以用作分散液中的水(分散介质)。每100质量份可聚合单体优选使用100质量份以上的水制备分散液。如果水的用量为100质量份以上,则可以容易地形成油滴(可聚合单体组合物颗粒)而不会引起油水逆转。

[0096] • 难水溶性无机细颗粒

[0097] 难水溶性无机细颗粒在造粒步骤中用作分散液中的可聚合单体组合物的分散稳定剂。此处,难水溶性的细颗粒是指平均体积粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以下、溶解度(在测定温度 60°C)为10以下(表示溶质可以在特定的pH(例如4.0至10.0范围内的pH)中溶于100g水中的质量(g))的细颗粒。

[0098] 无机和有机分散稳定剂均已知为用于悬浮聚合的分散稳定剂,但是无机分散稳定剂是优选的。有机分散稳定剂(例如表面活性剂)也可以与难水溶性无机细颗粒组合使用。

[0099] 难水溶性无机细颗粒的实例包括无机分散稳定剂(难水溶性无机分散稳定剂),例如磷酸钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸镁、碳酸钙、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、二氧化硅、氧化铝等。

[0100] 其中,优选磷酸钙作为难水溶性无机细颗粒,以促进粒径控制。可以使用一种难水溶性无机细颗粒或多种的组合。

[0101] • 分散液的制备方法

[0102] 当制备分散的难水溶性无机细颗粒的分散液时,市售分散稳定剂可以原样使用或者分散在水中作为难水溶性无机细颗粒。然而,为了获得具有均一的细粒径的难水溶性无机细颗粒(分散稳定剂细颗粒),优选在水中高速搅拌下生产和制备难水溶性无机细颗粒。

[0103] 例如,当将磷酸钙用作难水溶性无机细颗粒时,可按如下制备。即,难水溶性无机细颗粒可通过在 60°C 以下的低温范围下在高速搅拌下将磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液混合以在水中形成磷酸钙的细颗粒而获得。

[0104] [造粒步骤]

[0105] 将含有可聚合单体、极性树脂A、以及根据需要的着色剂、脱模剂和其它添加剂的可聚合单体组合物分散在含有难水溶性无机细颗粒的分散液中,使可聚合单体组合物的颗粒造粒。即,通过造粒步骤,可以得到含有可聚合单体组合物颗粒和作为分散稳定剂的难水溶性无机细颗粒的分散液(分散液)。

[0106] 添加至分散液中的所有可聚合单体组合物不必构成可聚合单体组合物颗粒,并且所添加的可聚合单体组合物的一部分(例如聚合引发剂)也可以包含在分散介质中。

[0107] 因此,难水溶性无机细颗粒和可聚合单体组合物的各组分相对于可聚合单体和可聚合单体组合物的相对使用量以可聚合单体和可聚合单体组合物的输入量为基础。

[0108] 此外,如上所述,还可以预先混合可聚合单体、极性树脂A以及根据需要的着色剂、脱模剂和其它添加剂以制备可聚合单体组合物(组合物制备步骤),然后将所制备的可聚合单体组合物分散在分散液中以制备可聚合单体组合物的颗粒。

[0109] 可以使用诸如TK混合器(产品名称,Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)等的搅拌设备来将可聚合单体组合物的颗粒造粒。

[0110] (可聚合单体组合物)

[0111] 除了可聚合单体以外,可聚合单体组合物还可含有极性树脂A和诸如聚合引发剂、电荷控制剂、链转移剂、阻聚剂和交联剂等添加剂。可聚合单体组合物可以通过将可聚合单

体和添加剂混合而获得。

[0112] • 可聚合单体

[0113] 可以根据所制备的调色剂颗粒适当地选择可聚合单体,但是例如可以使用自由基可聚合的乙烯基系可聚合单体。

[0114] 单官能可聚合单体或多官能可聚合单体可以用作乙烯基系可聚合单体。

[0115] 单官能可聚合单体的实例包括以下:苯乙烯系单体,例如苯乙烯和苯乙烯衍生物,例如 α -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对-正丁基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、对-正己基苯乙烯、对-正辛基苯乙烯、对-正壬基苯乙烯、对-正癸基苯乙烯、对-正十二烷基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯和对-苯基苯乙烯;

[0116] (甲基)丙烯酸酯单体包括例如丙烯酸系可聚合单体,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、磷酸二甲酯丙烯酸乙酯、磷酸二乙酯丙烯酸乙酯、磷酸二丁酯丙烯酸乙酯和丙烯酸2-苯甲酰氧基乙酯;和甲基丙烯酸系可聚合单体,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、磷酸二乙酯甲基丙烯酸乙酯和磷酸二丁酯甲基丙烯酸乙酯;和

[0117] 亚甲基脂肪族单羧酸酯;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和甲酸乙烯酯;乙烯基醚,例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基异丁基醚;以及乙烯基酮,例如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和乙烯基异丙基酮。

[0118] 多官能可聚合单体的实例包括以下:二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基)丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基)丙烷、2,2'-双(4-(甲基丙烯酰氧基-聚乙氧基)苯基)丙烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基萘和二乙烯基醚等。

[0119] 可以使用单独一种可聚合单体或多种的组合。

[0120] 从固着的角度来看,可聚合单体的用量优选为总可聚合单体组合物的50质量%以上。

[0121] • 极性树脂

[0122] 聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、酚树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂、纤维素树脂、苯乙烯丙烯酸系树脂等可以用作极性树脂。可以使用单独一种极性树脂或多种的混合物。

[0123] 极性树脂优选包括聚酯树脂。聚酯树脂优选为非晶性的。非晶性树脂可以赋予耐热贮存性。根据DSC测定的熔点的存在与否可以用来确定该树脂是否为非晶性的。

[0124] 聚酯树脂优选为多元醇与多元羧酸的缩聚物。

[0125] 多元醇组分的实例包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、丁烯二醇、辛烯二醇、环己烯二甲醇、氢化双酚A、双酚A环氧乙烷加合物和双酚A环氧丙烷加合物。

[0126] 多元羧酸的实例包括苯二羧酸及其酸酐,例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐;烷基二羧酸及其酸酐,例如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸。

[0127] • 聚合引发剂

[0128] 当聚合可聚合单体时,油溶性引发剂或水溶性引发剂中的任一种或两者均可用作聚合引发剂。

[0129] 油溶性引发剂的实例包括腈类引发剂,例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)和2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈;和过氧化物引发剂,例如乙酰基环己基磺酰过氧化物、二异丙基过氧碳酸酯、二癸酰基过氧化物(decanonyl peroxide)、过氧化月桂酰、过氧化硬脂酰、过氧化丙酰、过氧化乙酰、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化二枯基、氢过氧化叔丁基、过氧化二叔丁基和氢过氧化枯烯。

[0130] 水溶性引发剂的实例包括过硫酸铵、过硫酸钾、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁脒(isobutyroamidine))盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)盐酸盐(2,2'-azobis(2-aminodinopropane)hydrochloride)、偶氮二(异丁基脒)盐酸盐、2,2'-偶氮二异丁腈磺酸钠、硫酸亚铁和过氧化氢。

[0131] 从聚合效率和安全性的观点出发,这些聚合引发剂的用量优选相对于100质量份可聚合单体在0.1至20质量份的范围内,或更优选在0.1至15质量份的范围内。在参考10小时的半衰期之后,可以使用单独一种聚合引发剂或两种以上的混合物。

[0132] • 交联剂

[0133] 当聚合可聚合单体时,可以使用交联剂以增加调色剂颗粒的耐应力性并控制调色剂颗粒的组成分子的分子量。

[0134] 具有两个以上的可聚合双键的化合物可以用作交联剂。具体的实例包括芳香族二乙烯基化合物,例如二乙烯基苯和二乙烯基萘;和具有两个双键的羧酸酯,例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯;二乙烯基化合物,例如二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫化物和二乙烯基砜;和具有三个以上的乙烯基的化合物。可以单独使用这些交联剂中的一种或两种以上的混合物。

[0135] 考虑调色剂的定影性能和耐污损性,这些交联剂的用量优选相对于100质量份可聚合单体为0.05至10质量份,或更优选为0.10至5质量份。

[0136] • 着色剂

[0137] 在考虑色相角、色度、亮度、耐候性、OHT透明性和在调色剂中的分散性等之后,着色剂可以从调色剂领域中的已知着色剂中适当地选择。具体实例包括以下描述的黑色、黄色、品红色和青色颜料,以及根据需要的其它着色剂,例如染料。

[0138] 可以使用单独一种着色剂或多种的混合物。着色剂也可以固溶体形式使用。

[0139] 着色剂的含量(添加量)相对于100质量份粘结剂树脂或用于生产粘结剂树脂的可

聚合单体优选为1至20质量份。如果添加1质量份以上的着色剂,则容易获得着色强度,而如果添加20质量份以下,则可以获得更清晰的粒径分布。为了将颜料或其它着色剂分散在调色剂颗粒中,可以首先将着色剂分散在溶剂中,并且可以将可聚合单体(例如苯乙烯)用作该溶剂。

[0140] 黑色着色剂

[0141] 调色剂领域中已知的黑色着色剂可以用作黑色着色剂。黑色着色剂的具体实例包括炭黑和通过将下述黄色、品红色和青色着色剂混合而获得的黑色。

[0142] 炭黑没有特别限制,例如,可以使用通过热法、乙炔法、槽法、炉法或灯黑法等制造方法得到的炭黑。可以使用单独一种炭黑或两种以上的混合物。炭黑可以是粗制颜料,也可以是制备的颜料组合物,只要不显著抑制颜料分散剂的效果即可。

[0143] 炭黑的一次颗粒的平均粒径优选在14nm至80nm的范围内,或更优选在25nm至50nm的范围内。如果平均粒径为14nm以上,则调色剂不显示出红色调,并且黑色对于形成全色图像是期望的。如果炭黑的平均粒径为80nm以下,则其易于分散,并且由于着色强度不过低,因此可以容易地赋予合适的着色强度。

[0144] 用扫描电子显微镜拍摄的放大照片用于测量炭黑的平均粒径。测量在放大的照片中作为一次颗粒观察到的黑色颗粒的最长轴(长轴)和最短轴(短轴),并且计算长轴和短轴的平均值,并将其作为每个所测量的颗粒的粒径。测量100个炭黑颗粒的直径,将其平均值作为平均粒径。扫描电子显微镜的倍率可以是区分炭黑的一次颗粒的任何倍率。

[0145] 黄色着色剂

[0146] 调色剂领域中已知的黄色着色剂可以用作黄色着色剂。

[0147] 颜料系黄色着色剂的典型实例包括缩合多环系颜料、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物。具体实例包括C.I. 颜料黄3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191:1、191、192、193和199。

[0148] 染料系黄色着色剂的实例包括C.I. 溶剂黄33、56、79、82、93、112、162和163以及C.I. 分散黄42、64、201和211。

[0149] 品红色着色剂

[0150] 调色剂领域中已知的品红色着色剂可以用作品红色着色剂。

[0151] 例如缩合多环系颜料、二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吡啉酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫代靛蓝化合物或茈化合物可以用作品红色着色剂。具体实例包括C.I. 颜料红2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254和269以及C.I. 颜料紫19。

[0152] 青色着色剂

[0153] 调色剂领域中已知的青色着色剂可以用作青色着色剂。酞菁化合物或衍生物、蒽醌化合物或碱性染料色淀化合物可以用作青色着色剂。具体实例包括C.I. 颜料蓝1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62和66。

[0154] • 脱模剂

[0155] 调色剂颗粒还可含有脱模剂。脱模剂的实例包括以下:脂肪族烃蜡类,例如低分子

量聚乙烯、低分子量聚丙烯、微晶蜡、费托蜡和石蜡；脂肪族烃蜡的氧化物类，例如聚环氧乙烷蜡、以及它们的嵌段共聚物；主要由脂肪酸酯组成的蜡类，例如巴西棕榈蜡和褐煤酸酯蜡，以及诸如脂肪酸酯已被部分或全部脱氧的脱氧巴西棕榈蜡等的那些；饱和直链脂肪酸类，例如棕榈酸、硬脂酸和褐煤酸；不饱和脂肪酸类，例如巴西烯酸、桐酸和十八碳四烯酸；饱和醇类，例如硬脂醇、芳烷基醇、山嵛醇、巴西棕榈醇、蜡醇和蜂花醇；多元醇类，例如山梨糖醇；脂肪酸酰胺类，例如亚油酰胺、油酰胺和月桂酰胺；饱和脂肪酸双酰胺类，例如亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双己酰胺、亚乙基双月桂酰胺和六亚甲基双硬脂酰胺；不饱和脂肪酸酰胺类，例如亚乙基双油酰胺、六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油酰己二酰胺(N,N'-dioleyladipamide)和N,N'-二油酰癸二酰胺(N,N'-dioleylsebacamide)；芳香族双酰胺类，例如间二甲苯基双硬脂酰胺和N,N'-二硬脂基间苯二甲酰胺；脂肪酸金属盐(通常称为金属皂)，例如硬脂酸钙、月桂酸钙，硬脂酸锌和硬脂酸镁；通过将脂肪族烃蜡与如苯乙烯和丙烯酸等乙烯基系单体接枝获得的蜡；脂肪酸和多元醇的偏酯化合物，例如山嵛酸单甘油酯；和通过植物油脂的氢化得到的含羟基的甲酯化合物。

[0156] 从脱模性能和造粒稳定性的观点出发，脱模剂的总含量(添加量)优选相对于100质量份粘结剂树脂或用于生产粘结剂树脂的可聚合单体在2.5至25.0质量份的范围内。如果脱模剂的量为2.5质量份以上，则在定影期间脱模更容易，而如果25.0质量份以下，则可以容易地形成均匀的表面层而不干扰粒径分布。

[0157] • 电荷控制剂

[0158] 电荷控制剂也可以用于与环境无关地稳定地维持调色剂颗粒的带电性能。

[0159] 可以使用已知的电荷控制剂，并且优选可以提供快速充电速度并稳定地维持恒定电荷量的电荷控制剂。当通过直接聚合法制造调色剂颗粒时，优选具有低聚合抑制并且在水系分散介质中实际上不溶于水的电荷控制剂。

[0160] 负电荷控制剂的具体实例包括芳香族羧酸的金属化合物，例如水杨酸、烷基水杨酸、二烷基水杨酸、萘甲酸和二羧酸，偶氮染料或偶氮颜料的金属盐或金属配合物，以及硼化合物、硅化合物和杯芳烃。

[0161] 正电荷控制剂的实例包括季铵盐，在侧链上具有此类季铵盐的高分子型化合物，以及胍化合物、苯胺黑系化合物和咪唑化合物。

[0162] 可以使用一种电荷控制剂或两种以上的组合。

[0163] 除了树脂系电荷控制剂以外，优选含金属的水杨酸系化合物作为电荷控制剂，特别期望其中金属为铝或锆的含金属的水杨酸系化合物。水杨酸铝化合物尤其期望用作电荷控制剂。

[0164] 树脂系电荷控制剂的实例包括具有磺酸基、磺酸盐基、磺酸酯基、水杨酸部位或苯甲酸部位的聚合物或共聚物。

[0165] 电荷控制剂的含量(配混量)相对于100.00质量份粘结剂树脂或用于生产粘结剂树脂的可聚合单体优选在0.01至20.00质量份的范围内，或更优选在0.05至10.00质量份的范围内。

[0166] • 链转移剂、阻聚剂

[0167] 也可以添加链转移剂和阻聚剂以控制可聚合单体的聚合度。

[0168] 例如 α -甲基苯乙烯二聚体、叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、正辛基硫醇、四氯

化碳或四溴化碳等可以用作链转移剂。

[0169] 例如醌化合物例如对苯醌、氯苯胺、蒽醌、菲醌或二氯苯醌,有机羟基化合物例如苯酚、叔丁基邻苯二酚、对苯二酚、邻苯二酚或羟基单甲醚,硝基化合物例如二硝基苯、二硝基甲苯或二硝基苯酚,亚硝基化合物例如亚硝基苯或亚硝基萘酚,氨基化合物例如甲基苯胺、对苯二胺、N,N'-四乙基-对苯二胺或二苯胺,或有机硫化合物例如四烷基铈二硫化物或二硫代苯甲酰二硫化物等可以用作阻聚剂。

[0170] [聚合步骤]

[0171] 在含有难水溶性无机颗粒和可聚合单体组合物颗粒的分散液中,将可聚合单体组合物颗粒中的可聚合单体聚合(悬浮聚合),从而生产调色剂颗粒。优选在该聚合步骤后半加入水溶性金属盐以抑制破裂。这可以在蒸馏步骤期间或在蒸馏步骤完成之后添加。

[0172] [蒸馏步骤]

[0173] 为了去除诸如未反应的可聚合单体和副产物等挥发性杂质,可以在聚合完成之后蒸馏含有通过聚合步骤获得的颗粒的聚合反应溶液,以馏去一部分分散液。蒸馏步骤可以在常压(101325Pa)或减压(0.5kPa至0.95MPa的范围内)下进行。

[0174] [保持步骤(碱处理步骤)]

[0175] 为了在添加水溶性金属盐之后使调色剂颗粒表面交联,优选进行将pH维持在7.5至10.0的范围内的保持步骤。该碱处理步骤可以在聚合后半或者蒸馏期间或之后进行。

[0176] [洗涤、过滤和干燥步骤]

[0177] 为了去除附着至聚合物颗粒表面的分散稳定剂,也可以用酸或碱处理含有从蒸馏步骤等得到的调色剂颗粒等的聚合物颗粒的分散液。在这种情况下,通过常规的固液分离方法将聚合物颗粒例如调色剂颗粒从液相中分离,但是为了完全去除酸或碱和溶于其中的分散稳定剂组分,再次加入水以洗涤聚合物颗粒。在将该洗涤步骤重复几次以进行彻底洗涤之后,通过进一步的固液分离获得调色剂颗粒。然后可以根据需要通过已知的干燥方法干燥所得调色剂颗粒。

[0178] [外部添加步骤]

[0179] 调色剂颗粒可以原样用作调色剂。优选地,将外部添加剂附着至调色剂颗粒表面以赋予调色剂各种性质。调色剂优选含有调色剂颗粒和外部添加剂。

[0180] 考虑到将外部添加剂添加至调色剂颗粒时的耐久性,外部添加剂的粒径优选为添加外部添加剂之前的调色剂颗粒的平均粒径的1/10以下。

[0181] 外部添加剂的实例包括金属氧化物,例如氧化铝、氧化钛、钛酸锶、氧化铈、氧化镁、氧化铬、氧化锡和氧化锌;氮化物,例如氮化硅;碳化物,例如碳化硅;无机金属盐,例如硫酸钙、硫酸钡和碳酸钙;脂肪酸金属盐,例如硬脂酸锌和硬脂酸钙;以及炭黑和二氧化硅。其中,优选二氧化硅。

[0182] 外部添加剂的含量优选相对于100质量份调色剂颗粒在0.01质量份至10质量份的范围内,或更优选在0.05质量份至5质量份的范围内。可以使用单独一种外部添加剂或多种的组合。从电荷稳定性的观点出发,这些外部添加剂的表面优选进行疏水处理。

[0183] 疏水处理剂的实例包括硅烷偶联剂,例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷和六亚甲基二硅氮烷等。

[0184] • 调色剂颗粒

[0185] 调色剂颗粒(调色剂)可以应用于使用已知的单组分显影系统和双组分显影系统的图像形成方法。

[0186] 调色剂颗粒(调色剂)可以在任何系统中使用。例如,其可以应用于使用已知的单组分显影系统和双组分显影系统的图像形成方法,例如高速系统用调色剂、无油定影用调色剂、无清洁剂系统用调色剂、和其中依次回收在显影装置中经长时间劣化的载体并供给新鲜的载体的显影系统用调色剂。

[0187] 下面说明本发明中使用的测定方法。

[0188] <调色剂的动态粘弹性测定>

[0189] Ares旋转板流变仪(TA Instruments制造)用作测定装置。

[0190] 对于测定样品,在25℃的环境下用压片机将0.1g的调色剂加压成形为直径为7.9mm且厚度为 2.0 ± 0.3 mm的圆盘。在15MPa、60秒的条件下进行加压成形。

[0191] 将样品安装在平行板上,在15分钟内将温度从室温(25℃)升高至120℃以调整样品的形状,然后冷却至用于测定粘弹性的测定起始温度,开始测定。设定样品使得初始法向力为0。此外,如下所述,在随后的测定中,通过将“自动拉伸调整”设为“开”,可以抵消法向力的影响。

[0192] 在以下条件下进行测定。

[0193] (1) 使用直径为7.9mm的平行板。

[0194] (2) 频率设定为1.0Hz。

[0195] (3) 将施加应变的初始值(Strain)设定为0.1%。

[0196] (4) 在30℃至200℃之间以2.0℃/min的升温速率进行测定。在以下自动调整模式设定条件下进行测定。在自动应变调整模式(Auto Strain)下进行测定。

[0197] (5) 最大应用应变设定为20.0%

[0198] (6) 最大允许扭矩设定为200.0g·cm,最小允许扭矩设定为0.2g·cm。

[0199] (7) 应变调整设定为当前应变的20.0%。在自动拉伸调整模式(Auto Tension)下进行测定。

[0200] (8) 自动拉伸方向设定为压缩

[0201] (9) 初始静态力设置为10.0g,自动拉伸灵敏度设定为40.0g。

[0202] (10) 自动拉伸操作条件是样品模量为 1.0×10^3 (Pa)以上。

[0203] 通过上述测定确定70℃下的贮能弹性模量。

[0204] <调色剂(调色剂颗粒)的表面粘弹性测定>

[0205] 通过纳米压痕法的调色剂或调色剂颗粒的表面贮能弹性模量的测定使用TI-950System Triboindenter(Hysitron制造)来进行。

[0206] 对于测定样品,在25℃的环境下,将调色剂或调色剂颗粒(以下简称为调色剂)附着至Johnson棉棒的尖端,并将0.1mg的调色剂散布在1cm×1cm的硅片上。

[0207] 将样品安装在样品台上,使用玻氏金刚石压头(TI-0039,角度142.3°,由Hysitron制造)在室温(25℃)下在纳米压痕条件下开始测定。

[0208] 在此重要的是,在开始测定之前对测定样品进行聚焦设置,以便在统一(uniform)聚焦条件下进行测定。

[0209] 使用显微镜将测定样品聚焦在软件上。此时,将物镜依次以5倍、20倍和50倍放大倍率聚焦。随后,将物镜调整为50倍。

[0210] 接下来,使用专用的A1板校准测定空间和负荷力。还配置压头尖端的位置和显微镜相机的焦点位置,并且压头的Z轴对齐。

[0211] 然后将压头尖端与附着的调色剂移动至硅片上方,并将显微镜聚焦在要测定的调色剂上。

[0212] 经过这些校准后,在以下条件下进行测定。

[0213] 在压头负荷条件为30 μ N的情况下,以0.5 μ N/s的速率在0 μ N和30 μ N之间施加负荷。然后以频率和时间分别为3.0Hz和3秒、30Hz和5秒、150Hz和15秒、301.5Hz和40秒依次施加振动,并测定纳米粘弹性。随着频率的变化,每个频率之间会提供1秒的稳定时间。数据图的数量以100pts/sec设定为200点,并计算平均值。

[0214] 开始测定,将横轴计算为频率(Hz),将纵轴计算为储能弹性模量(GPa)和损耗模量(GPa)。

[0215] 以这种方式测定30个调色剂颗粒,并使用平均值。

[0216] 每次测定1颗粒时始终清洁压头(X和Y轴杆)。

[0217] 当负荷条件为150 μ N时,除了以0.5 μ N/s的速率在0 μ N和150 μ N之间施加负荷以外,与负荷条件为30 μ N时一样进行测定。

[0218] (调色剂颗粒从调色剂中的分离)

[0219] 当使用调色剂颗粒作为样品时,使用通过以下方法从调色剂去除外部添加剂而获得的调色剂颗粒。

[0220] 从调色剂去除外部添加剂的具体方法例如包括以下方法。

[0221] (1) 将5g添加有外部添加剂的调色剂置于样品瓶中,并添加200ml的甲醇。根据需要还需加入几滴表面活性剂。可以将“Contaminon N”(10质量%的pH 7的精密测定仪器清洁用中性洗涤剂的水溶液,包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂,由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)用作表面活性剂。

[0222] (2) 用超声波清洗机将样品分散5分钟以分离外部添加剂。

[0223] (3) 使用10 μ m的膜滤器通过吸滤将外部添加剂与调色剂颗粒分离。

[0224] (4) 上述步骤(2)和(3)进行3次。

[0225] 通过这些操作,可以得到去除了外部添加剂的调色剂颗粒。

[0226] <调色剂颗粒的表面金属含量测定>

[0227] 调色剂颗粒表面上的金属元素使用TOF-SIMS (TRIVAC-IV,由ULVAC-PHI,Inc.制造)测定。分析条件如下。

- 滴定单元(unit): AT-510电位滴定仪(商品名称, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)
- 电极: 双结(double junction)型复合玻璃电极(Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)
- [0239] 滴定单元控制软件: AT-WIN
- 滴定分析软件: Tview
- 如下设定滴定时的滴定参数和控制参数。
- [0240] 滴定参数
- 滴定模式: 空白滴定
- 滴定方式: 全滴定
- 最大滴定量: 20ml
- 滴定前的等待时间: 30秒
- 滴定方向: 自动
- 控制参数
- [0241] 终点判断电位: 30dE
- 终点判断电位值: 50dE/dml
- 端点检测判断: 未设定
- 控制速度模式: 标准
- 增益: 1
- 数据采集电位: 4mV
- 数据采集滴定量: 0.1ml
- [0242] 主试验
- [0243] 将0.100g的测定样品(极性树脂)精确地称量至250ml高的烧杯中,添加150ml的甲苯/乙醇(3:1)混合溶液,并在1小时内将样品溶解。使用上述电位滴定仪用氢氧化钾乙醇溶液进行滴定。
- [0244] 空白试验
- [0245] 通过相同的操作进行滴定,但不使用样品(即仅使用甲苯/乙醇(3:1)混合溶液)。
- [0246] 将结果输入以式以计算极性树脂的酸值(Av):
- [0247]
$$Av = [(C-B) \times f \times 5.61] / S$$
- [0248] (在式中,Av为酸值(mg KOH/g),B为空白试验中氢氧化钾乙醇溶液的添加量(ml),C为在主试验中氢氧化钾乙醇溶液的添加量(ml),f是氢氧化钾乙醇溶液的系数,S是样品

(极性树脂)的质量(g)。

[0249] 因为pKa为与达到中和点所需的0.1mol/l氢氧化钾乙醇溶液一半体积的pH相同的值,所以从滴定曲线中读取一半体积处的pH值。

[0250] <极性树脂的玻璃化转变温度(Tg)的测定>

[0251] 极性树脂的Tg使用差示扫描量热仪(DSC测量单元)进行测定。

[0252] 使用Q1000差示扫描量热仪(由TA Instruments制造),根据ASTM D3418-82如下进行测量。精确称量3mg的测定样品(极性树脂)并将其放在铝盘中,并使用空铝盘作为参考。在20℃下维持平衡5分钟,然后在20℃至180℃的测定范围内以10℃/min的升温速率进行测定。玻璃化转变温度通过中点法确定。

[0253] <可聚合单体的聚合物转化率的测定>

[0254] 通过气相色谱法(GC)如下测定调色剂中的可聚合单体的聚合物转化率。

[0255] 将2.55mg的DMF(二甲基甲酰胺)添加至100ml的丙酮中以制备含有内标的溶剂。然后精确称量0.2g聚合物浆料,并与10ml上述溶剂制成溶液。将其在超声振荡器中处理30分钟,然后静置1小时。然后将其用0.5μm的膜滤器过滤,并通过气相色谱分析4μl滤液。

[0256] 预先制备校准曲线,并确定可聚合乙烯基系单体与内标DMF的质量比/面积比。由所得色谱图计算未反应的可聚合单体的量,并将其用于确定聚合物转化率。

[0257] 测定单元和测定条件如下。

[0258] GC:Shimadzu Corporation GC-14A

[0259] 柱:J&W Scientific DB-WAX(249μm×0.25μm×30m)

[0260] 载气:N₂炉:(1)在70℃保持2分钟,(2)以5℃/min的速率升温至220℃

[0261] 注入口:200℃

[0262] 分流比:1:20

[0263] 检测器:200℃(FID)

[0264] 实施例

[0265] 下面详细说明本发明的实施例。本发明不限于这些实施例。除非另有说明,否则实施例和比较例中的份为质量份。

[0266] <极性树脂的制造>

[0267] (聚酯树脂1的制造例)

[0268] 将表1所示量的单体置于装备有氮气导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的反应罐中,并相对于100份总单体添加1.5份的量的作为催化剂的二丁基氧化锡。然后在氮气气氛中,在常压下将温度迅速升高至180℃,然后在180℃至210℃之间以10℃/小时的速率升高以馏去水并进行缩聚。

[0269] 一旦温度达到210℃,将反应槽减压至5kPa以下,在210℃、5kPa的条件下进行缩聚,从而获得聚酯树脂1。在该过程中,调整聚合时间,以使所得聚酯树脂A1的转化率为表2所示的值(126℃)。聚酯树脂1的物理性质示于表2。

[0270] 聚酯树脂1的组成分析通过¹H-NMR进行。具体的测定方法如下。

	测定单元:	JNM-EX400 FT-NMR单元(JEOL Ltd.)
	测定频率:	400MHz
	脉冲条件:	5.0 μ s
[0271]	频率范围:	10500Hz
	积分数:	64
	测定温度:	30°C

[0272] 将50mg样品置于内径为5mm的样品管中,加入氘代氯仿(CDC1₃)作为溶剂,并将其在40°C的恒温槽中溶解以制备测定样品。使用该测定样品在上述条件下进行测定。

[0273] <聚酯树脂2至4的制造>

[0274] 通过与聚酯树脂1相同的操作来制造聚酯树脂2至4,不同之处在于改变如表1所示酸组分和醇组分的输入量。还适当地调整反应时间来调整物理性质例如每种聚酯树脂的酸值。

[0275] [表1]

聚酯树脂	单体组成: 输入(摩尔比)					树脂的物理性质		
	酸			醇		Tg	酸值 mgKOH/g	pKa
	TPA	IPA	TMA	BPA-PO	BPA-EO			
[0276] 聚酯树脂 1	40.00	3.00	5.00	43.00	9.00	77.50	6	5.3
聚酯树脂 2	40.00	3.50	7.50	41.00	8.00	77.00	15	5.3
聚酯树脂 3	40.00	2.00	2.50	56.50	0.00	75.50	2	5.3
聚酯树脂 4	41.00	0.00	1.50	59.00	0.00	76.50	1	5.3

[0277] Tg以°C为单位。表中的缩写如下。

[0278] TPA:对苯二甲酸

[0279] IPA:间苯二甲酸

[0280] TMA:苯三酸

[0281] BPA-PO:双酚A环氧丙烷2摩尔加合物

[0282] BPA-EO:双酚A环氧乙烷2摩尔加合物

[0283] (含极性基团的苯乙烯系树脂1的制造例)

[0284] 将300份二甲苯(沸点144°C)加入可加压和可减压的烧瓶中搅拌,并用氮气彻底吹扫系统,并升温回流。

[0285] 在回流下加入以下组分的混合物,并在175°C的聚合温度和反应期间的0.100MPa的压力下聚合5分钟。

- 苯乙烯 88.50份
- 甲基丙烯酸甲酯 2.50份
- [0286] • 甲基丙烯酸2-羟乙酯 5.00份
- 甲基丙烯酸 4.00份
- 过氧化二叔丁基 2.00份

[0287] 然后在减压下进行溶剂去除步骤3小时来去除二甲苯,将产物粉碎,从而获得含极性基团苯乙烯系树脂1。

[0288] (含极性基团的苯乙烯系树脂2的制造例)

[0289] 通过改变表2所示的含极性基团的苯乙烯系树脂1的制造例中的单体组成比获得含极性基团的苯乙烯系树脂2。

[0290] [表2]

	组成比				Tg	酸值 mgKOH/g	pKa
	St	MMA	2HEMA	MAA			
含极性基团的苯乙烯系树脂1	88.5	2.5	5.0	4.0	90.0	30	5.5
[0291] 含极性基团的苯乙烯系树脂2	86.0	3.5	6.5	4.0	92.0	32	5.5
含极性基团的苯乙烯系树脂3	说明书中描述				68.9	18	-0.6
含极性基团的苯乙烯系树脂4	说明书中描述				105.0	25	7.3

[0292] Tg以℃为单位。表中的缩写如下。

[0293] St: 苯乙烯

[0294] MMA: 甲基丙烯酸甲酯

[0295] 2HEMA: 甲基丙烯酸2-羟乙酯

[0296] MAA: 甲基丙烯酸

[0297] (含极性基团的苯乙烯系树脂3的制造例)

[0298] 将200份二甲苯置于装备有搅拌器、冷凝器、温度计和氮气导入管的反应器中,在氮气流中回流。混合以下单体,在搅拌下滴入反应器中,并维持10小时。

[0299] • 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸 6.0份

[0300] • 苯乙烯 72.0份

[0301] • 丙烯酸2-乙基己酯 18.0份

[0302] 然后馏去溶剂,并将产物在40℃减压干燥,从而获得含极性基团的苯乙烯系树脂3。

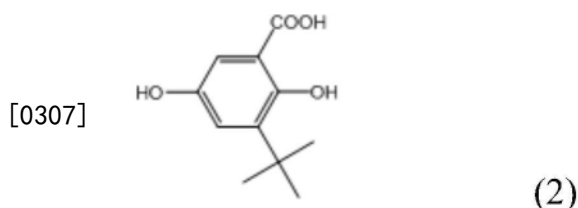
[0303] (含极性基团的苯乙烯系树脂4的制造例)

[0304] • 步骤1可聚合单体M的中间合成

[0305] 将100g的2,5-二羟基苯甲酸和1441g的80%硫酸在50℃下加热混合。向该分散液中加入144g叔丁醇,然后在50℃下搅拌30分钟。然后,进行3次添加144g叔丁醇并搅拌30分

钟的操作。

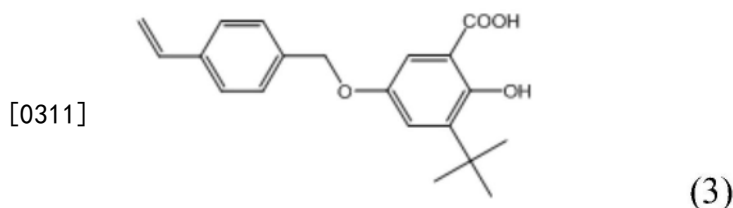
[0306] 将反应溶液冷却至室温,并缓慢注入1kg冰水中。滤出沉淀物,用水洗涤,然后用己烷洗涤。将该沉淀物溶于200mL甲醇中,并用3.6L水再沉淀。过滤后,将其在80℃下干燥,从而获得74.9g由以下结构式(2)表示的水杨酸中间体。



[0308] • 步骤2可聚合单体M的合成

[0309] 将25.0g所得水杨酸中间体溶于150ml甲醇中,加入36.9g碳酸钾,并将混合物加热至65℃。将18.7g 4-(氯甲基)苯乙烯和100ml甲醇的混合物滴加至该反应溶液中,然后使其在65℃下反应3小时。将反应溶液冷却并过滤,并将滤液浓缩,从而获得粗产物。将粗产物分散在1.5L的pH 2水中,并通过添加乙酸乙酯来提取。

[0310] 然后将其水洗并用硫酸镁干燥,并在减压下馏去乙酸乙酯,从而获得沉淀物。将沉淀物用己烷洗涤,并通过用甲苯和乙酸乙酯重结晶来进行纯化,从而获得20.1g由以下结构式(3)表示的可聚合单体M。



[0312] • 步骤3含极性基团的苯乙烯系树脂4的合成

[0313] 将9.2g由结构式(3)表示的可聚合单体M和60.8g苯乙烯溶于42.0ml DMF中,在氮气鼓泡下搅拌1小时,然后加热至110℃。将作为引发剂的45ml甲苯和1.8g叔丁基过氧异丙烯单碳酸酯(tert-butyl peroxyisopropyl monocarbonate) (NOF Corp., 产品名称 Perbutyl I) 的混合物滴加至该反应溶液中。然后使其在100℃下进一步反应5小时。然后将其冷却,并滴入1L甲醇中,从而获得沉淀物。

[0314] 将所得沉淀物溶于120ml THF中,并滴加至1.80L甲醇中,从而析出白色析出物,然后将其过滤并在100℃减压下干燥,从而获得含极性基团的苯乙烯系树脂4。

[0315] <调色剂1的制造>

[0316] (分散液的制备)

[0317] 将100.0份离子交换水、2.0份磷酸钠和0.9份10质量%的盐酸加入造粒槽中来制备磷酸钠水溶液,然后将其加热至50℃。然后将1.2份六水合氯化钙溶于8.2份离子交换水中的氯化钙水溶液添加至该造粒槽中,然后将混合物用TK均质混合器(产品名称, Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.)以25m/s搅拌30分钟。以此方式获得含有磷酸钙(的细颗粒)作为难水溶性无机细颗粒的分散液(水分散液)(分散液制备步骤)。

[0318] (颜料分散组合物的制备)

[0319] • 可聚合单体(苯乙烯) 39.0份

[0320] • 着色剂(C.I. 颜料蓝15:3) 7.0份

[0321] 将这些材料引入磨碎机(Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.)中,并在25℃、200rpm下用直径为1.25mm的氧化锆珠搅拌180分钟以制备颜料分散组合物。

[0322] (含着色剂组合物的制备)

[0323] 将以下材料引入同一容器中,并用TK均质混合器(产品名称,Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)以20m/s的圆周速度混合和分散。

	•以上颜料分散组合物	46.0份
	•可聚合单体: 苯乙烯	31.0份
[0324]	•可聚合单体: 丙烯酸正丁酯	30.0份
	•极性树脂: 聚酯树脂1	2.0份

[0325] 将其进一步加热至60℃,加入10.0份山嵛醇山嵛酸酯作为脱模剂,并将混合物分散并混合30分钟以制备含着色剂的组合物。

[0326] (可聚合单体组合物颗粒的制备)

[0327] 将上述含有着色剂的组合物添加至含有磷酸钙细颗粒的分散液中,用TK均质混合器(产品名称,Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.)以30m/s的圆周速度在氮气气氛中在60℃的温度下搅拌。向其中添加9.0份的聚合引发剂叔丁基过氧化新戊酸酯(NOF Corp.,产品名称“Perbutyl PV”,分子量174.2,10小时半衰期温度58℃),从而制备含有可聚合单体组合物颗粒的分散液(造粒步骤)。

[0328] (调色剂颗粒1的制备)

[0329] 将上述可聚合单体组合物颗粒的分散液转移至另一个槽中,随着温度升高至70℃,用桨式搅拌叶片搅拌,并反应1小时。此处,可聚合单体的转化率为45.0%。使其进一步反应4小时,然后在温度升至80℃之后反应4小时(升温步骤)。此时的聚合物浆料的pH为5.0。然后在80℃下添加氯化铝至2.0mmol/L的浓度(添加步骤)。此时的可聚合单体的转化率为100.0%。然后将其在相同条件下进一步反应2小时。以这种方式获得含有调色剂颗粒1的聚合物反应溶液(聚合物浆料)(聚合步骤)。

[0330] 聚合步骤完成后,开始以5kg/hr的流量向聚合物浆料中供给120℃的水蒸气(steam)。在水蒸气供给开始后,一旦达到98℃就开始蒸馏,并且进行蒸馏8小时(蒸馏步骤)。

[0331] 蒸馏步骤结束后,添加7.0质量%的碳酸钠水溶液,使聚合物浆料的pH为8.5,将浆料在80℃下维持30分钟(保持步骤(碱处理步骤))。

[0332] 将其冷却,添加盐酸至pH为1.4,并将浆料搅拌2小时以将难水溶性无机细颗粒溶于调色剂颗粒表面上。滤出调色剂颗粒分散液,水洗,并在40℃下干燥48小时,从而获得调色剂颗粒1(洗涤/过滤/干燥步骤)。

[0333] 如下制备表面上具有无机细粉的调色剂1(外部添加步骤)。

[0334] 将1.5份无机细粉与100.0份调色剂颗粒1用亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)以3,000rpm(min^{-1})混合15分钟,从而获得表面上具有无机细粉的调色剂1。

[0335] 无机细粉为疏水性二氧化硅细颗粒(一次颗粒的数均粒径为10nm,BET比表面积为

170m²/g),其已经用二甲基硅油(20质量%)处理以提高流动性和摩擦带电至与无机细颗粒添加之前的调色剂颗粒1相同的极性(负极性)。

[0336] 表3示出用于制造调色剂颗粒1的极性树脂和添加水溶性金属盐的各种条件。

[0337] <调色剂2的制造>

[0338] 除了具有表3所示的变化以外,通过用于调色剂1的相同的制造方法获得调色剂颗粒2。

[0339] 此外,除了将调色剂1的外部添加步骤中使用的1.5份的疏水性二氧化硅细颗粒(一次颗粒的数均粒径为10nm,BET比表面积为170m²/g)改为1.0份疏水性二氧化硅细颗粒和0.5份钛酸锶细颗粒(用4.5质量%异丁基三甲氧基硅烷和4.5%三氟丙基三甲氧基硅烷进行疏水处理的钛酸锶细颗粒,一次颗粒的数均粒径为35nm,BET比表面积为60m²/g)的组合以外,还通过与调色剂1相同的外部添加步骤获得调色剂2。

[0340] <调色剂3至21的制造>

[0341] 除了具有表3所示的变化以外,通过用于调色剂1的相同的制造方法获得调色剂颗粒3至21。还通过与调色剂1相同的外部添加步骤获得调色剂3至21。

[0342] 通过添加10质量%碳酸钠水溶液来控制水溶性金属盐添加步骤前浆料的pH。

[0343] [表3]

[0344]

调色剂 颗粒No.	极性树脂	水溶性金属盐	水溶性金属 盐浓度 mmol/L	水溶性金属 盐添加时的 转化率 (%)	水溶性金属盐添加 步骤前浆 料的pH	碱处理步 骤中的pH
1	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	100	5.0	8.5
2	聚酯树脂2	氯化铝	2.0	100	5.0	8.5
3	聚酯树脂1	氯化铝	0.2	100	5.0	8.5
4	聚酯树脂1	氯化铝	40.0	100	5.0	8.5
5	聚酯树脂3	氯化铝	1.0	100	5.0	8.5
6	含极性基团的苯 乙烯系树脂1	氯化铝	2.0	100	5.0	8.5
7	聚酯树脂1	氯化铝	0.1	100	5.0	8.5
8	聚酯树脂1	氯化铝	45.0	100	5.0	8.5
9	聚酯树脂4	氯化铝	1.0	100	5.0	8.5
10	含极性基团的苯 乙烯系树脂2	氯化铝	2.0	100	5.0	8.5
11	聚酯树脂1	氯化铁(III)	2.0	100	5.0	8.5
12	聚酯树脂1	氯化镁	2.0	100	5.0	8.5
13	聚酯树脂1	氯化钙	2.0	100	5.0	8.5
14	含极性基团的苯 乙烯系树脂3	氯化铝	2.0	100	4.0	7.5
15	含极性基团的苯 乙烯系树脂4	氯化铝	2.0	100	6.0	10.0
16	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	100	8.5	8.5
17	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	75	5.0	8.5
18	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	60	5.0	8.5
19	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	50	5.0	8.5
20	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	30	5.0	8.5
21	聚酯树脂1	氯化铝	2.0	0	5.0	8.5

[0345] <调色剂22的制造>

[0346] (聚酯树脂5的制造)

[0347] 将20份环氧丙烷改性的双酚A(2摩尔加合物)、80份环氧丙烷改性的双酚A(3摩尔加合物)、80份对苯二甲酸、20份间苯二甲酸和0.50份四丁氧基钛置于装备有搅拌器、温度计和流出冷却器的反应设备中,并且在190℃下进行酯化反应。然后添加1份偏苯三酸酐(TMA),随着体系内的压力逐渐降低,温度升高至220℃,并在150Pa下进行缩聚反应,从而获得聚酯树脂5。聚酯树脂5的酸值为12mg KOH/g,并且Tg为57℃。

[0348] (粘结剂树脂颗粒分散液1的制备)

[0349] • 聚酯树脂5 200.0份

[0350] • 离子交换水 500.0份

[0351] 将这些材料置于不锈钢容器中,温浴下95℃加热熔融,并用均质混合器(IKA Ultra-Turrax T50)在7800rpm下彻底搅拌,同时向其中添加0.1mol/L碳酸氢钠,从而将pH提高至大于7.0。然后将3份十二烷基苯磺酸钠和297份离子交换水的混合溶液缓慢滴入来

乳化和分散该混合物并获得粘结剂树脂颗粒分散液1。

[0352] 用粒径测定装置(Horiba LA-920)测定该粘结剂树脂颗粒分散液1的粒径分布时,所含有的粘结剂树脂颗粒的数均粒径为 $0.25\mu\text{m}$,没有观察到大于 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒。

[0353] (蜡颗粒分散液的制备)

[0354] • 离子交换水 500.0份

[0355] • 蜡(山嵛醇山嵛酸酯,熔点 72.1°C) 250.0份

[0356] 将这些材料置于不锈钢容器中,温浴下 95°C 加热熔融,并用均质混合器(IKA Ultra-Turrax T50)在7800rpm下彻底搅拌,同时向其中添加 0.1mol/L 碳酸氢钠,从而将pH提高至大于7.0。然后将5份十二烷基苯磺酸钠和245份离子交换水的混合溶液缓慢滴入来乳化和分散该混合物。

[0357] 用粒径测定装置(Horiba LA-920)测定该蜡颗粒分散液中含有的蜡颗粒的粒径分布时,所含有的蜡颗粒的数均粒径为 $0.35\mu\text{m}$,没有观察到大于 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒。

[0358] (着色剂颗粒分散液的制备)

[0359] • C.I. 颜料蓝15:3 100.0份

[0360] • 十二烷基苯磺酸钠 5.0份

[0361] • 离子交换水 400.0份

[0362] 将这些材料混合,然后用手动研磨机分散。用粒径测定装置(Horiba LA-920)测定该着色剂颗粒分散液中含有的着色剂颗粒的粒径分布时,所含有的着色剂颗粒的数均粒径为 $0.2\mu\text{m}$,且没有观察到大于 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒。

[0363] 调色剂颗粒22的制备

• 粘结剂树脂颗粒分散液1 500.0份

• 着色剂颗粒分散液 50.0份

[0364] • 蜡颗粒分散液 50.0份

• 十二烷基苯磺酸钠 5.0份

[0365] 将粘结剂树脂颗粒分散液1、蜡颗粒分散液和十二烷基苯磺酸钠装入反应器(1-L 烧瓶,带挡板的固定翼)中,并均匀地混合。同时,将着色剂颗粒分散液在500ml烧杯中均匀混合并搅拌,同时将其逐渐加入反应器中,从而获得混合分散液。搅拌所得的混合分散液,滴加以固成分计为1.0份的量的硫酸镁水溶液,从而形成聚集颗粒。

[0366] 滴加完成后,用氮气吹扫该体系,并在 50°C 下维持1小时,在 55°C 下维持1小时。在 55°C 下添加氯化铝至 2.0mmol/L 的浓度。

[0367] 然后升高温度,在 80°C 下添加7.0质量%的碳酸钠水溶液至pH为8.5,并将体系在 80°C 下维持30分钟。然后将温度降至 63°C 并维持3小时从而形成熔融颗粒。该反应在氮气气氛下进行。在预定时间后,以 0.5°C/min 的冷却速率将温度降低至室温。

[0368] 冷却后,将反应产物在10L压力过滤器中在 0.4MPa 的压力下进行固液分离,从而获得调色剂滤饼。然后加入离子交换水直至压力过滤器装满,并在 0.4MPa 的压力下洗涤滤饼。然后重复相同的洗涤,总共洗涤3次。将该调色剂滤饼分散在1000份含有0.15份溶解的非离子表面活性剂的甲醇/水的50:50混合溶剂中,从而获得经表面处理的调色剂颗粒分散物。

[0369] 将该调色剂颗粒分散物注入压力过滤器中,并加入5L离子交换水。然后在0.4MPa的压力下进行固液分离,并在45℃下进行流化床干燥,从而获得调色剂颗粒1。

[0370] (外部添加步骤)

[0371] 除了使用调色剂颗粒22以外,与调色剂颗粒1外部添加步骤一样获得调色剂颗粒22。

[0372] <调色剂23的制造>

[0373] (粘结剂树脂颗粒分散液2的制备)

[0374] 混合并溶解78.0份苯乙烯、20.7份丙烯酸丁酯、1.3份作为供羧基单体的丙烯酸和3.2份正月桂基硫醇。将溶解于150份离子交换水中的1.5份Neogen RK(DKS Co.,Ltd.)的水溶液加入该溶液中并分散。

[0375] 然后将其缓慢搅拌10分钟,同时加入10份离子交换水中0.3份过硫酸钾的水溶液。氮气吹扫后,在70℃下进行乳液聚合6小时。聚合结束后,将反应溶液冷却至室温,添加离子交换水,从而获得固体浓度为12.5质量%、体积基准的中值粒径为0.2μm的粘结剂树脂颗粒分散液2。

[0376] (调色剂颗粒23的制备)

•粘结剂树脂颗粒分散液2 2500份

•着色剂颗粒分散液 50份

[0377]

•蜡颗粒分散液 50份

•十二烷基苯磺酸钠 5份

[0378] 将粘结剂树脂颗粒分散液2、蜡颗粒分散液和十二烷基苯磺酸钠装入反应器(1-L烧瓶,带挡板的固定翼)中,并均匀地混合。同时,将着色剂颗粒分散液在500ml烧杯中均匀混合并搅拌,同时将其逐渐加入反应器中从而获得混合分散液。搅拌所得的混合分散液,滴加以固成分计为1.0份的量的硫酸镁水溶液,从而形成聚集颗粒。

[0379] 滴加完成后,用氮气吹扫该体系,并在50℃下维持1小时,在55℃下维持1小时。在55℃下添加氯化铝至2.0mmol/L的浓度。

[0380] 然后升高温度,在80℃下添加7.0质量%的碳酸钠水溶液至pH为8.5,并将体系在80℃下维持30分钟。然后将温度降至63℃并维持3小时从而形成熔融颗粒。该反应在氮气气氛下进行。在预定时间后,以0.5℃/min的冷却速率将温度降低至室温。

[0381] 冷却后,将反应产物在10L压力过滤器中在0.4MPa的压力下进行固液分离,从而获得调色剂滤饼。然后加入离子交换水直至压力过滤器装满,并在0.4MPa的压力下洗涤滤饼。然后重复相同的洗涤,总共洗涤3次。将该调色剂滤饼分散在1000份含有0.15份溶解的非离子表面活性剂的甲醇/水的50:50混合溶剂中,从而获得经表面处理的调色剂颗粒分散物。

[0382] 将该调色剂颗粒分散物注入压力过滤器中,并加入5L离子交换水。然后在0.4MPa的压力下对其进行固液分离,然后在45℃下进行流化床干燥,从而获得调色剂颗粒23。

[0383] (外部添加步骤)

[0384] 除了使用调色剂颗粒23以外,通过用于调色剂颗粒1的相同的外部添加步骤获得调色剂23。

[0385] <调色剂24的制造>

[0386] (调色剂颗粒24的制备)

• 聚酯树脂5 100份

• 蜡(山嵛醇山嵛酸酯, 熔点72.1°C) 10份

[0387]

• C.I.颜料蓝15:3 6份

• 乙酸乙酯 200份

[0388] 将这些组分在球磨机中分散10小时,并将所得分散液添加至2000份的含有3.5质量%的磷酸三钙的离子交换水中,并在TK均质混合器高速混合设备中以15000rpm造粒10分钟。然后将其用三合一马达在150rpm的搅拌下在水浴中75°C下维持4小时,从而去除溶剂。

[0389] 然后添加氯化铝至2.0mmol/L的浓度,并将温度升至80°C。在80°C下添加7.0质量%的碳酸钠水溶液直至pH为8.5,并在80°C下维持温度30分钟。将浆料冷却,加入盐酸使冷却的浆料的pH为1.4,并将浆料搅拌1小时,从而溶解磷酸钙盐。然后将其用浆料的10倍水体积洗涤,过滤并干燥,然后进行分级来调整粒径并获得调色剂颗粒24。

[0390] (外部添加步骤)

[0391] 除了使用调色剂颗粒24以外,通过用于调色剂颗粒1的相同的外部添加步骤获得调色剂24。

[0392] <调色剂25的制造>

[0393] 当制备用于制造调色剂1的含着色剂的组合物时,替换以下材料,并且在聚合步骤中不添加氯化铝。

• 颜料分散组合物 46.0份

• 可聚合单体: 苯乙烯 39.0份

[0394]

• 可聚合单体: 丙烯酸正丁酯 22.0份

• 极性树脂: 聚酯树脂1 2.0份

[0395] 而且,在完成蒸馏步骤之后,在没有碱处理的情况下进行冷却。除了这些步骤以外,以与调色剂1相同的方式获得调色剂25。

[0396] <调色剂26的制造>

[0397] 在调色剂1的制造的聚合步骤中不添加氯化铝。另外,在完成蒸馏步骤之后,在没有碱处理的情况下进行冷却。除了这些步骤以外,以与调色剂1相同的方式获得调色剂26。

[0398] <调色剂27的制造>

[0399] 当制备用于制造调色剂1的含着色剂的组合物时,替换以下材料,并且在聚合步骤中不添加氯化铝。

- 颜料分散组合物 46.0份
- 可聚合单体：苯乙烯 31.0份
- [0400] •可聚合单体：丙烯酸正丁酯 30.0份
- 极性树脂：聚酯树脂1 2.0份
- 双硬脂酸铝 1.0份
- [0401] 而且,在完成蒸馏步骤之后,在没有碱处理的情况下进行冷却。除了这些步骤以外,以与调色剂1相同的方式获得调色剂27。
- [0402] <调色剂28的制造>
- [0403] 当在调色剂22的制造例中制备调色剂颗粒22时,在聚集体颗粒形成之后将温度在50℃下维持1小时并且在55℃下维持1小时,并且不添加氯化铝。除了这些步骤以外,以与调色剂22相同的方式获得调色剂28。
- [0404] <调色剂29的制造>
- [0405] (聚酯树脂6的制造)
- [0406] 将20份环氧丙烷改性的双酚A (2摩尔加合物)、80份环氧丙烷改性的双酚A (3摩尔加合物)、20份对苯二甲酸、80份富马酸和0.50份四丁氧基钛置于装备有搅拌器、温度计和流出冷却器的反应单元中,并在190℃下进行酯化反应。
- [0407] 然后加入1份偏苯三酸酐 (TMA),随着体系逐渐减压将温度升至220℃,并在150Pa下进行缩聚反应,从而获得聚酯树脂6。聚酯树脂6的酸值为11mg KOH/g, Tg为62℃。
- [0408] (粘结剂树脂颗粒分散液3的制备)
- [0409] • 聚酯树脂6 200.0份
- [0410] • 离子交换水 500.0份
- [0411] 将这些材料置于不锈钢容器中,温浴下95℃加热熔融,并用均质混合器 (IKA Ultra-Turrax T50) 在7800rpm下彻底搅拌,同时向其中加入0.1mol/L碳酸氢钠,从而将pH提高至大于7.0。然后将3.5份十二烷基苯磺酸钠和297份离子交换水的混合溶液缓慢滴入来乳化和分散该混合物,从而获得粘结剂树脂颗粒分散液3。
- [0412] 用粒径测定装置 (Horiba LA-920) 测定该粘结剂树脂颗粒分散液3的粒径分布时,所含有的粘结剂树脂颗粒的数均粒径为0.19 μm ,没有观察到大于1 μm 的粗颗粒。
- [0413] (调色剂颗粒29的制备)
- 粘结剂树脂颗粒分散液1 150.0份
- [0414] •粘结剂树脂颗粒分散液3 150.0份
- 着色剂颗粒分散液 50.0份
- 蜡颗粒分散液 50.0份
- [0415] •十二烷基苯磺酸钠 5.0份
- [0416] 将粘结剂树脂颗粒分散液1、粘结剂树脂颗粒分散液3、蜡颗粒分散液和十二烷基苯磺酸钠装入反应器 (1-L烧瓶,带挡板的固定翼) 中,并均匀地混合。同时,将着色剂颗粒分

散液在500ml烧杯中均匀混合并搅拌,同时将其逐渐加入反应器中从而获得混合分散液。搅拌所得的混合分散液,滴加以固成分计为1.0份的量的硫酸镁水溶液,从而形成聚集颗粒。一旦粒径达到 $5.0\mu\text{m}$,则加入100份粘结剂树脂颗粒分散液1和100份粘结剂树脂颗粒分散液3的混合物,并维持60分钟。

[0417] 然后将温度升至 85°C ,加入3份羟基氨基二琥珀酸钠,并加入氢氧化钠水溶液直至pH为9.0。然后加入溶于150份离子交换水中的15份过硫酸钾(KPS)的溶液,并将混合物在 85°C 下维持30分钟。在预定时间后,将混合物以每分钟 0.5°C 的速率冷却至室温。

[0418] 冷却后,将反应产物在10L压力过滤器中在0.4MPa的压力下进行固液分离,从而获得调色剂滤饼。然后加入离子交换水直至压力过滤器装满,并在0.4MPa的压力下洗涤滤饼。然后以相同的方式进行洗涤,总共洗涤3次。将该调色剂滤饼分散在1000份含有0.15份溶解的非离子表面活性剂的甲醇/水的50:50混合溶剂中,从而获得经表面处理的调色剂颗粒分散物。

[0419] 将该调色剂颗粒分散物注入压力过滤器中,并加入5L离子交换水。然后在0.4MPa的压力下进行固液分离,然后在 45°C 下进行流化床干燥,从而获得调色剂颗粒29。

[0420] (外部添加步骤)

[0421] 除了使用调色剂颗粒29以外,通过用于调色剂颗粒1的相同的外部添加步骤获得调色剂29。

[0422] <调色剂30的制造>

[0423] (聚酯树脂7的制造)

[0424] 将20份环氧丙烷改性的双酚A(2摩尔加合物)、70份环氧丙烷改性的双酚A(3摩尔加合物)、20份乙二醇,80份对苯二甲酸、20份间苯二甲酸和0.50份四丁氧基钛置于装备有搅拌器、温度计和流出冷却器的反应单元中,并在 190°C 下进行酯化反应。

[0425] 然后加入1份偏苯三酸酐(TMA),随着体系内部压力逐渐降低,将温度升至 220°C ,并在150Pa下进行缩聚反应,从而获得聚酯树脂7。聚酯树脂7的酸值为 11mg KOH/g , T_g 为 39°C 。

[0426] (粘结剂树脂颗粒分散液4的制备)

[0427] • 聚酯树脂7 200.0份

[0428] • 离子交换水 500.0份

[0429] 将这些材料置于不锈钢容器中,温浴下 95°C 加热熔融,并用均质混合器(IKA Ultra-Turrax T50)在7800rpm下彻底搅拌,同时向其中加入 0.1mol/L 碳酸氢钠,从而将pH提高至大于7.0。然后缓慢滴入3.5份十二烷基苯磺酸钠和297份离子交换水的混合溶液来乳化和分散该混合物并获得粘结剂树脂颗粒分散液4。

[0430] 用粒径测定装置(LA-920,由Horiba,Ltd.制造)测定该粘结剂树脂颗粒分散液4的粒径分布时,所含有的粘结剂树脂颗粒的数均粒径为 $0.17\mu\text{m}$,没有观察到大于 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒。

[0431] (调色剂颗粒30的制备)

[0432] 除了用粘结剂树脂颗粒分散液4代替粘结剂树脂颗粒分散液3以外,以与调色剂颗粒29相同的方式获得调色剂颗粒30。

[0433] (外部添加步骤)

[0434] 除了使用调色剂颗粒30以外,通过用于调色剂颗粒1的相同的外部添加步骤获得调色剂30。

[0435] <调色剂31的制造>

[0436] (粘结剂树脂颗粒分散液5的制备)

[0437] 混合并溶解73.0份苯乙烯、15.7份丙烯酸甲酯、3.1份作为供羧基单体的甲基丙烯酸和1.5份正月桂基硫醇。将溶解于150份离子交换水中的1.5份Neogen RK(DKS Co.,Ltd.)的水溶液加入该溶液中并分散。然后将其缓慢搅拌10分钟,同时加入10份离子交换水中0.15份过硫酸钾的水溶液。氮气吹扫后,在70℃下进行乳液聚合6小时。聚合结束后,将反应溶液冷却至室温,添加离子交换水,从而获得固体浓度为12.5质量%、体积基准的中值粒径为0.15 μm 的粘结剂树脂颗粒分散液5。

[0438] (调色剂颗粒31的制备)

•粘结剂树脂颗粒分散液5	475.0份
•着色剂颗粒分散液	50.0份
[0439] •蜡颗粒分散液	50.0份
•十二烷基苯磺酸钠	5.0份

[0440] 将粘结剂树脂颗粒分散液5、蜡颗粒分散液和十二烷基苯磺酸钠装入反应器(1-L烧瓶,带挡板的固定翼)中,并均匀混合。同时,将着色剂颗粒分散液在500ml烧杯中均匀混合并搅拌,同时将其逐渐加入反应器中从而获得混合分散液。搅拌所得的混合分散液,滴加以固成分计为1.0份的量的硫酸镁水溶液,从而形成聚集颗粒。一旦粒径达到5.0 μm ,则添加25份的粘结剂树脂颗粒分散液5并维持60分钟。

[0441] 滴加完成后,用氮气吹扫该体系,并在50℃下维持1小时,在55℃下维持1小时。然后将温度降至63℃并维持3小时从而形成熔融颗粒。该反应在氮气气氛下进行。在预定时间后,以0.5℃/min的冷却速率将温度降低至室温。

[0442] 冷却后,将反应产物在10L压力过滤器中在0.4MPa的压力下进行固液分离,从而获得调色剂滤饼。然后加入离子交换水直至压力过滤器装满,并在0.4MPa的压力下洗涤滤饼。以相同的方式再次洗涤,共3次。将该调色剂滤饼分散在1000份含有0.15份溶解的非离子表面活性剂的甲醇/水的50:50混合溶剂中,从而获得经表面处理的调色剂颗粒分散液。

[0443] 将该调色剂颗粒分散液注入压力过滤器中,并加入5L离子交换水。然后在0.4MPa的压力下进行固液分离,并在45℃下进行流化床干燥,从而获得调色剂颗粒31。

[0444] (外部添加步骤)

[0445] 除了使用调色剂颗粒31以外,通过用于调色剂颗粒1的相同的外部添加步骤获得调色剂31。

[0446] <图像评价>

[0447] 将改造的LBP712Ci(Canon Inc.)用作评价设备。主单元的处理速度改造为270mm/sec。然后进行必要的调整,从而允许在这些条件下的图像形成。从黑色盒中取出调色剂,然后向其中填充200g调色剂1。

[0448] <高温高湿环境下的耐久起雾评价>

[0449] 在高温高湿环境(30℃,80%RH)下评价起雾。使用Xerox 4200纸(Xerox Co.,75g/m²)作为评价纸。

[0450] 通过高温高湿环境下以每4秒2张的输出速率打印20000张打印率1%的字母E图像来进行间歇耐久打印。

[0451] 然后输出实心白色图像,将Ds作为白色背景的反射浓度的最差值,将Dr作为图像形成之前转印材料的平均反射浓度,将Dr-Ds作为起雾值。

[0452] 使用琥珀色滤光片,用反射浓度计(反射计型号TC-6DS,Tokyo Denshoku Co.,Ltd.)测定白色背景的反射浓度。

[0453] 较低的值表示较好的起雾水平。评价标准如下。

[0454] (评价标准)

[0455] A:小于0.5%

[0456] B:0.5%以上且小于1.5%

[0457] C:1.5%以上且小于3.0%

[0458] D:3.0%以上

[0459] <显影条纹的评价>

[0460] 显影条纹是由于调色剂碎裂或破裂而产生的大约0.5mm的竖条纹,当输出整页半色调图像时,容易观察到这种图像缺陷。

[0461] 在低温低湿环境(15℃,10%RH)下评价显影条纹。

[0462] 使用Xerox 4200纸(Xerox Co.,75g/m²)作为评价纸。

[0463] 通过低温低湿环境下以每4秒2张的输出速率打印20000张打印率1%的字母E图像来进行间歇耐久打印。然后输出整页半色调图像,并观察条纹的存在与否。结果示于表4。

[0464] (评价标准)

[0465] A:没有条纹

[0466] B:1至3个位置发生显影条纹

[0467] C:4至6个位置发生显影条纹

[0468] D:在7个以上的位置发生显影条纹,或者发生宽度在0.5mm以上的显影条纹

[0469] <低温定影性>

[0470] 使用已从中移除定影单元的LBP712Ci彩色激光打印机(Canon Inc.),从黑色盒中移除调色剂,然后用评价用调色剂填充。彩色激光复印纸(Canon Inc.,80g/m²)用作记录介质。接着使用新的调色剂,在进纸方向上距纸的上端部1.0cm的部分中以0.20mg/cm²的调色剂承载量形成2.0cm长和15.0cm宽的未定影图像。然后,对移除的定影单元进行改造,以便可以调整定影温度和处理速度,并将其用于进行未定影图像的定影试验。

[0471] 在常温常湿环境(23℃,60%RH)下,首先将处理速度设定为270mm/s,将定影线压力(fixing line pressure)设定为27.4kgf,并将设定温度从110℃的初始温度以5℃的增量升高,以使未定影的图像在各温度下定影。

[0472] 低温定影性的评价标准如下。低温定影起始点是当在4.9kPa(50g/cm²)负荷下用Silbon纸(Dusper K-3)以0.2m/秒的速度对图像表面摩擦5次时,磨耗后的图像浓度降低为10.0%以下的最低温度。当无法正确定影时,图像浓度降低率趋于增加。使用500系列光谱浓度计(X-Rite Inc.)测定图像浓度。

[0473] (评价标准)

[0474] A:低温定影起始点为120℃以下

[0475] B:低温定影起始点为125℃或130℃

[0476] C:低温定影起始点为135℃或140℃

[0477] D:低温定影起始点为145℃以上

[0478] [实施例1至24]

[0479] 在实施例1至24中,对调色剂1至24进行上述图像评价、调色剂贮能弹性模量测定、表面粘弹性测定和表面金属含量测定。结果示于表4中。

[0480] [比较例1至6]

[0481] 在比较例1至6中,对调色剂25至30进行上述图像评价、调色剂贮能弹性模量测定、表面粘弹性测定和表面金属含量测定。结果示于表4中。

[0482] [表4]

[0483]

实施例 No.	调色 剂No.	评价结果			调色剂性质		调色剂颗粒性质		
		低温定影 性	起雾	显影条纹	贮能弹 性模量 MPa	150μN负荷下 的表面贮能弹 性模量 GPa	30μN负荷下 的表面贮能 弹性模量 GPa	30μN负荷下 的表面损耗 模量 GPa	P(M) /P(C)
1	1	A 115°C	A 0.4%	A	1.05	3.49	5.65	0.62	5.4
2	2	A 120°C	A 0.4%	A	1.91	3.57	5.81	0.45	12.9
3	3	A 110°C	B 1.2%	A	0.83	3.02	4.52	0.99	2.5
4	4	A 120°C	A 0.2%	A	2.20	3.85	6.48	0.48	29.3
5	5	A 110°C	B 1.4%	B	0.66	2.95	4.59	1.11	2.1
6	6	C 135°C	A 0.3%	B	2.83	4.34	7.83	0.29	24.5
7	7	A 110°C	C 1.7%	B	0.72	2.82	4.41	1.05	1.6
8	8	B 130°C	A 0.2%	A	2.34	3.92	6.60	0.42	33.5
9	9	A 110°C	C 2.2%	C	0.41	2.83	4.28	1.23	1.3
10	10	C 140°C	A 0.2%	C	2.97	4.47	7.95	0.26	25.0
11	11	A 115°C	B 1.3%	A	0.95	3.08	4.71	0.59	6.1
12	12	A 115°C	C 1.8%	B	0.81	2.89	4.33	0.33	6.6
13	13	A 115°C	C 1.9%	B	0.83	2.95	4.24	0.38	5.8
14	14	B 125°C	A 0.3%	B	2.50	3.87	7.01	0.34	10.2
15	15	C 140°C	A 0.1%	A	2.63	4.32	7.53	0.35	24.3
16	16	A 115°C	A 0.3%	A	1.02	3.43	5.71	0.6	5.6
17	17	A 115°C	A 0.4%	A	1.07	3.33	5.60	0.65	5.0
18	18	A 115°C	B 0.8%	A	1.17	3.12	5.33	0.45	3.9
19	19	A 120°C	B 1.2%	A	1.14	3.15	5.29	0.46	4.1
20	20	A 120°C	C 1.6%	C	1.25	2.99	4.83	0.25	2.3
21	21	A 120°C	C 2.3%	C	1.26	2.95	4.70	0.23	2.4
22	22	A 105°C	C 2.8%	C	0.21	2.81	4.01	0.22	39.8
23	23	A 110°C	C 2.2%	C	0.53	2.93	4.22	0.2	30.3
24	24	A 110°C	C 2.1%	C	0.55	3.10	4.39	0.56	6.1
C.E. 1	25	D 145°C	A 0.1%	A	3.25	3.51	5.65	0.35	0.2
C.E. 2	26	A 110°C	D 7.0%	C	1.02	2.43	3.58	1.10	0.2
C.E. 3	27	A 115°C	D 3.1%	D	1.06	2.45	3.53	0.20	36.1
C.E. 4	28	A 105°C	D 9.2%	D	0.09	2.08	3.12	0.21	0.0
C.E. 5	29	D 145°C	A 0.1%	B	3.15	4.63	7.00	0.19	0.0
C.E. 6	30	C 135°C	C 2.9%	D	2.85	2.63	3.79	0.22	0.0
C.E. 7	31	B 125°C	D 6.8%	D	2.58	2.55	3.68	0.98	0.0

[0484] 在表中,“C.E.”表示“比较例”,“贮能弹性模量MPa”是指在调色剂的动态粘弹性测定中的70°C下的贮能弹性模量。

[0485] 虽然已参考示例性的实施方案描述了本公开,但将理解本公开不局限于所公开的示例性的实施方案。所附权利要求的范围符合最宽泛的解释,以涵盖所有此类改变以及等

同的结构和功能。