



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106249558 B

(45)授权公告日 2020.01.24

(21)申请号 201610425405.9

(22)申请日 2016.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106249558 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(30)优先权数据  
2015-120215 2015.06.15 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 浜雅之 菅野伊知朗 桥本武  
小松望 小堀尚邦 藤川博之

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所  
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

(56)对比文件

US 2011151368 A1,2011.06.23,  
CN 102081316 A,2011.06.01,  
CN 1776533 A,2006.05.24,  
CN 102466995 A,2012.05.23,  
CN 104364718 A,2015.02.18,  
CN 102193356 A,2011.09.21,  
CN 103728851 A,2014.04.16,

审查员 韩超

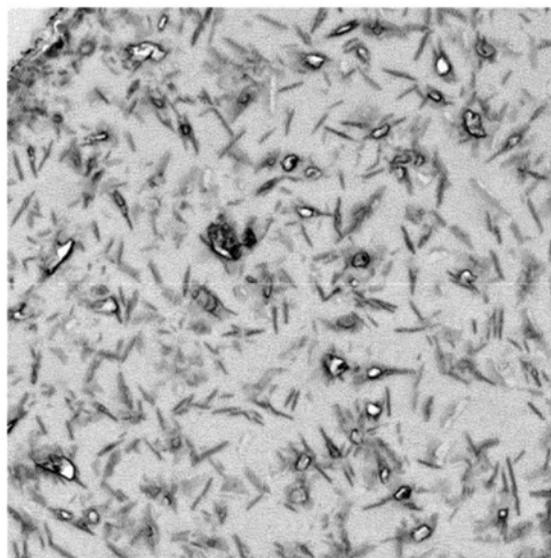
权利要求书1页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

本发明涉及调色剂。所述调色剂包括含有非晶性聚酯树脂、结晶性聚酯树脂和蜡的调色剂颗粒,其中在调色剂通过透射型电子显微镜(TEM)的截面中,存在蜡的区域和结晶性聚酯树脂的晶体,由蜡的区域占据的面积为调色剂截面积的0.5%至8.0%,和由结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积为调色剂截面积的0.5%至8.0%,蜡的区域的数均直径 $D_w$ 为60nm至240nm,结晶性聚酯树脂的晶体的纵横比为5.0至25.0,和结晶性聚酯树脂的晶体的长轴长度的数均直径 $D_c$ 为 $D_w$ 的0.8至2.0倍。



1. 一种调色剂,其包括含有非晶性聚酯树脂、结晶性聚酯树脂和蜡的调色剂颗粒,其特征在于,  
在通过透射型电子显微镜TEM观察的所述调色剂的截面中,  
存在所述蜡的区域和所述结晶性聚酯树脂的晶体,  
由所述蜡的所述区域占据的面积为所述调色剂的截面积的0.5%至8.0%,和由所述结晶性聚酯树脂的所述晶体占据的面积为所述调色剂的截面积的0.5%至8.0%,  
所述蜡的所述区域的数均直径 $D_w$ 为60nm至240nm,  
所述结晶性聚酯树脂的所述晶体的纵横比为5.0至25.0,和  
所述结晶性聚酯树脂的所述晶体的长轴长度的数均直径 $D_c$ 为所述蜡的所述区域的数均直径 $D_w$ 的0.8至2.0倍。
2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述数均直径 $D_c$ 为280nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的调色剂,所述数均直径 $D_w$ 的标准偏差为100nm以下,和所述数均直径 $D_c$ 的标准偏差为100nm以下。
4. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中所述调色剂颗粒含有无机细颗粒作为内部添加剂。
5. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其在比所述蜡的熔点高至少40°C的温度下热处理。

## 调色剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相系统、静电记录系统、静电打印系统和调色剂喷射系统的调色剂。

### 背景技术

[0002] 近年来随着电子照相彩色复印机变得普及,对较高打印速度和能量节省的需求增加。为了实现较高的打印速度,已研究了定影工序期间更快速地熔融调色剂的技术。另外,为了节省能量,已研究了在较低的定影温度下将调色剂定影以减少定影工序期间的能量消耗的技术。

[0003] 用于改进与高速打印兼容的调色剂的低温定影性的方法包括降低调色剂中粘结剂树脂的玻璃化转变点或软化点,和使用具有迅速熔融性的粘结剂树脂。近年来,在粘结剂树脂中包含结晶性聚酯树脂的调色剂已发展为进一步改进迅速熔融性的方法。由于包含结晶性聚酯的调色剂在定影温度下迅速熔融但是在直至定影温度的温度下维持其硬度,所以其可具有改进的贮存稳定性和耐久性。

[0004] 在含有结晶性聚酯的调色剂的情况下,已提出与调色剂中的结晶性聚酯的状态相关的各种技术。

[0005] 在日本专利申请特开2011-145587号公报公开的技术中,在包含结晶性聚酯和蜡的调色剂的截面中,调色剂中的结晶性聚酯的区域(domains)面积为蜡的区域面积的0.2至0.8倍。已示出,通过该技术减少调色剂的破损并且所得调色剂是非常耐久的。此外,最优化平衡蜡渗出至调色剂表面的速度与调色剂粘结剂树脂的熔融速度,导致低温定影性和良好的定影分离性二者。

[0006] 在日本专利申请特开2012-63559号公报中,除了主要的粘结剂树脂和结晶性聚酯以外使用结晶性聚酯分散剂并明确各自的溶解度参数。此处的目的是减少结晶性聚酯在调色剂的表层上的露出,并使结晶性聚酯微分散在调色剂颗粒的内部,从而抑制调色剂在其它构件上的成膜(filming)并改进耐热污损性。

[0007] 日本专利申请特开2012-18391号公报提出一种含有微分散的结晶性树脂的调色剂,其中调色剂颗粒的表层覆盖有非晶性树脂。因此在含有结晶性聚酯的具有优良的低温定影性的调色剂中实现耐热贮存性、耐久性和稳定性。

[0008] 日本专利申请特开2004-279476号公报提出通过使得调色剂中的结晶性聚酯的晶体的长轴直径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且不大于调色剂的直径的 $1/2$ 来改进耐热污损性。

### 发明内容

[0009] 尽管如上所述已研究了通过添加结晶性聚酯来控制损害同时改进调色剂的低温定影性的技术,但是在低温定影条件下长期图像输出耐久性的评价揭示了定影构件的调色剂污染的严重问题。

[0010] 本发明的目的在于提供解决这些问题的调色剂。具体地,目的在于提供能够在低

温定影期间定影构件污染少的良好长期图像形成的调色剂。

[0011] 本发明为包括含有非晶性聚酯树脂、结晶性聚酯树脂和蜡的调色剂颗粒的调色剂,其中

[0012] 在调色剂通过透射型电子显微镜(TEM)的截面中,

[0013] 存在蜡的区域和结晶性聚酯树脂的晶体,

[0014] 由蜡的区域占据的面积为调色剂截面积的0.5%至8.0%,和由结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积为调色剂截面积的0.5%至8.0%,

[0015] 蜡的区域的数均直径(Dw)为60nm至240nm,

[0016] 结晶性聚酯树脂的晶体的纵横比为5.0至25.0,和

[0017] 结晶性聚酯树脂的晶体的长轴长度的数均直径(Dc)为蜡的区域的数均直径(Dw)的0.8至2.0倍。

[0018] 本发明可提供具有低温定影性的调色剂,借此通过减少定影设备中的能量消耗能够节省能量,同时即使在持续纸进给的低温定影期间仍控制定影构件的污染,从而延长定影设备的寿命。

[0019] 由示例性实施方案的下述描述(参考附图),本发明的进一步特征将变得明显。

#### 附图说明

[0020] 图1示出在透射型电子显微镜下的本发明的调色剂的截面;

[0021] 图2示出调色剂截面中结晶性聚酯的长轴长度和蜡的长度;和

[0022] 图3为可用于本发明的调色剂的表面处理设备的截面。

#### 具体实施方式

[0023] 本发明的调色剂中,结晶性聚酯树脂的晶体和蜡的区域存在(优选分散)于调色剂截面中。重要的是,结晶性聚酯树脂的晶体的长轴长度的数均直径(以下有时称作“Dc”)为蜡的区域的数均直径(以下有时称作“Dw”)的0.8至2.0倍。可确认的是如果制备满足这些条件的调色剂,则可控制低温定影期间调色剂在定影构件上的污损(冷污损)。

[0024] 此处的机理被认为是,低温定影期间随着树脂熔融,蜡作为整体更易于渗透至结晶性聚酯树脂的熔融区域,促进蜡至调色剂表面的传导。事实上,在高温定影范围内确认由于结晶性聚酯树脂的存在,蜡的渗出效果大,但是通过本发明的调色剂,该效果在低温定影范围内更大。数均直径Dc优选为Dw的1.0至1.5倍。

[0025] 本发明的调色剂颗粒的特征在于它们包含非晶性聚酯树脂、结晶性聚酯树脂和蜡。

[0026] (非晶性聚酯树脂)

[0027] 本发明的调色剂包含非晶性聚酯树脂作为粘结剂树脂。该非晶性聚酯树脂优选包括由芳族二醇主要组成的重均分子量小的聚酯树脂A、和由芳族二醇主要组成的重均分子量大的聚酯树脂B。聚酯树脂A的重均分子量(Mw)优选3000至10000。聚酯树脂B的重均分子量(Mw)优选30000至300000。

[0028] 通过使用具有不同重均分子量的两种聚酯作为粘结剂树脂,由于低重均分子量聚酯的效果能够改进调色剂的低温定影性,同时由于高重均分子量聚酯的效果能够改进耐热

污损性。

[0029] 调色剂颗粒中聚酯树脂A和聚酯树脂B的含量的总和优选60质量%至99质量%。

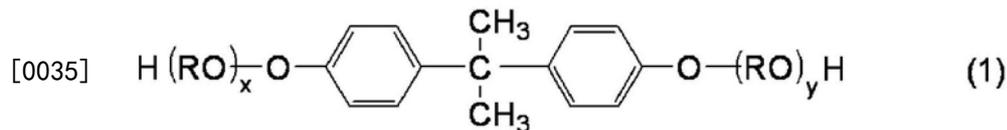
[0030] 本发明中,聚酯树脂B相对于聚酯树脂A的含量比(A/B)以质量计为60/40至80/20。如果(A/B)在该范围内则可实现低温定影性和耐热污损性的良好平衡。

[0031] 聚酯树脂A和聚酯树脂B二者优选具有多元醇单元和多元羧酸单元。在本发明中,多元醇单元为源自用于聚酯的缩聚的多元醇组分的构成要素(constituent)。本发明中,多元羧酸单元为源自用于聚酯的缩聚的多元羧酸或酸酐或它们的低级烷基酯的构成要素。

[0032] 本发明中聚酯A和聚酯B二者优选具有多元醇单元和多元羧酸单元,并且源自芳族二醇的多元醇单元构成多元醇单元的总摩尔的90摩尔%至100摩尔%。如果源自芳族二醇的多元醇单元构成多元醇单元的总摩尔的90摩尔%以上,则可控制雾化。

[0033] 聚酯树脂A的多元醇单元以及聚酯B共同具有源自芳族二醇的结构的事实使得它们更加相容并改进聚酯A和聚酯B的分散性。

[0034] 源自芳族二醇的组分的实例包括由式(1)表示的双酚,及其衍生物。



[0036] [式中,R为亚乙基或亚丙基,x和y各自为0或大于0的整数,和x+y的平均值为0至10。]

[0037] 期望的是式(1)中聚酯树脂A和聚酯树脂B的R值相同,这是因为这使得熔融混炼期间它们更加相容。从带电稳定性的观点,期望的是例如其中两种情况下R为亚丙基且x+y的平均值为2至4的双酚A环氧丙烷加成物。

[0038] (非晶性聚酯树脂A)

[0039] 本发明的非晶性聚酯树脂A优选具有多元醇单元和多元羧酸单元,并且源自芳族二醇的多元醇单元构成多元醇单元的总摩尔的90摩尔%至100摩尔%。如果源自芳族二醇的多元醇单元构成多元醇单元的总摩尔的90摩尔%以上,则可控制雾化。本发明中为了确保与聚酯B的相容性,它们优选构成95摩尔%以上,或者更优选100摩尔%。

[0040] 除了芳族二醇以外可使用下述多元醇组分作为用于形成聚酯树脂A的多元醇单元的组分:乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,4-丁烯二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚亚丁基二醇、山梨糖醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟甲基苯。

[0041] 本发明的聚酯树脂A中,源自芳族二元羧酸或其衍生物的多元羧酸单元优选构成多元羧酸单元的总摩尔的90摩尔%至99.9摩尔%。

[0042] 如果源自芳族二元羧酸或其衍生物的多元羧酸单元的百分比在该范围内,则改进与聚酯A的相容性,并且能够控制长期打印后的浓度波动和雾化。

[0043] 芳族二元羧酸或其衍生物的实例包括芳族二元羧酸类如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸,和它们的酸酐。

[0044] 此外,以多元羧酸单元的总摩尔的0.1摩尔%至10.0摩尔%的量包括源自脂族二

元羧酸或其衍生物多元羧酸单元是期望的,以进一步改进调色剂的低温定影性。

[0045] 脂族二元羧酸或它们的酸酐的实例包括烷基二元羧酸类如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸、或它们的酸酐;被 $C_{6-18}$ 烷基或烯基取代的琥珀酸或它们的酸酐;和不饱和二元羧酸类如富马酸、马来酸和柠康酸、或它们的酸酐。其中,期望的是琥珀酸、己二酸、富马酸和它们的酸酐及低级烷基酯。

[0046] 除了这些以外的多元羧酸单元的实例包括三元或四元羧酸如偏苯三酸、苯均四酸、二苯甲酮四羧酸(benzophenonetetracarboxylic acid)和它们的酸酐等。

[0047] (非晶性聚酯树脂B)

[0048] 除了上述芳族二醇和苯酚酚醛树脂(phenolic novolac resins)的氧化烯醚以外,可使用与结晶性聚酯树脂A中的那些类似多元醇组分作为非晶性聚酯树脂B的多元醇单元的组分。

[0049] 出于改进树脂相互之间的分散性的目的,本发明的非晶性聚酯树脂B优选以多元羧酸单元的总摩尔的15摩尔%至50摩尔%的量包含源自具有 $C_{4-16}$ 线性烃作为主链且两端具有羧基的脂族二元羧酸的多元羧酸单元。

[0050] 当具有 $C_{4-16}$ 线性烃作为主链且两端具有羧基的脂族二元羧酸与醇组分反应时,由于聚酯主链内的线性烃结构而使主链获得部分挠性的结构。因此,在调色剂熔融混炼步骤当具有低软化点的非晶性聚酯树脂A与具有源于这个挠性结构的高软化点的该非晶性聚酯B混合时,非晶性聚酯树脂B盘绕(entwines)非晶性聚酯树脂A的主链,改进其分散性并且还改进结晶性聚酯树脂的分散性。

[0051] 具有 $C_{4-16}$ 线性烃作为主链且两端具有羧基的脂族二元羧酸的实例包括烷基二元羧酸如己二酸、壬二酸、癸二酸、十四烷二酸和十八烷二酸和它们的酸酐及低级烷基酯。其它实例包括在主链的一部分具有支链结构和甲基、乙基、辛基或其它烷基或亚烷基的此类化合物。线性烃的碳原子数优选4至12,或更优选4至10。

[0052] 聚酯树脂B中包括的其它多元羧酸单元的实例包括芳族二元羧酸类如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸,和它们的酸酐;被 $C_{6-18}$ 烷基或烯基取代的琥珀酸,或它们的酸酐;和不饱和二元羧酸类如富马酸、马来酸和柠康酸,或它们的酸酐。其中,优选具有芳环的羧酸或其衍生物如对苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸、苯均四酸、二苯甲酮四羧酸或它们的酸酐以易于改进耐热污损性。

[0053] (其它粘结剂树脂)

[0054] 除了上述聚酯树脂A和聚酯树脂B以外,在本发明的调色剂中可以不抑制以改进颜料分散性或者增加调色剂的带电稳定性或耐粘连性为目标的本发明的效果的量将下述聚合物D添加为粘结剂树脂。

[0055] 聚合物D具有包括结合至乙烯类树脂组分的烃化化合物的结构。该聚合物D优选为包括结合至乙烯类树脂组分的聚烯烃的聚合物,或具有包括结合至聚烯烃的乙烯类单体的乙烯类树脂组分的聚合物。认为该聚合物D增加聚酯树脂与蜡之间的亲和性。即使当定影单元的表面温度高时,这通过完全控制蜡至无机细颗粒部位的调色剂最外表面的渗出(seepage)而有助于改进光泽均匀性。

[0056] 聚合物D相对于100质量份的非晶性聚酯树脂的含量优选2至10质量份,或更优选3至8质量份。如果聚合物D的含量在该范围内,则可进一步改进光泽均匀性同时维持调色剂

的低温定影性。

[0057] 不特别限制聚合物D中的聚烯烃,只要其为具有一个双键的不饱和烃单体的聚合物或共聚物即可,并且可使用各种聚烯烃。特别期望是聚乙烯或聚丙烯聚烯烃。

[0058] 以下为用于聚合物D的乙烯类树脂组分的乙烯类单体的实例:

[0059] 苯乙烯类单体如苯乙烯、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,和它们的衍生物;

[0060] 含有氨基的 $\alpha$ -亚甲基脂族一元羧酸酯类,如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯;和含有N原子的乙烯类单体,如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺和其它丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物;

[0061] 不饱和二元酸如马来酸、柠康酸、衣康酸、烯基琥珀酸、富马酸和中康酸;不饱和二元酸酐,如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和烯基琥珀酸酐;不饱和二元酸半酯如马来酸甲基半酯(maleic methyl half ester)、马来酸乙基半酯、马来酸丁基半酯、柠康酸甲基半酯、柠康酸乙基半酯、柠康酸丁基半酯、衣康酸甲基半酯、烯基琥珀酸甲基半酯、富马酸甲基半酯和中康酸甲基半酯;不饱和二元酸酯如马来酸二甲酯和富马酸二甲酯; $\alpha, \beta$ -不饱和酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和肉桂酸; $\alpha, \beta$ -不饱和酸酐如巴豆酸酐和肉桂酸酐,和这些 $\alpha, \beta$ -不饱和酸与低级脂肪酸的酸酐;含有羧基的乙烯类单体如烯基丙二酸、烯基戊二酸、烯基己二酸,和它们的酸酐及单酯;

[0062] 丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类如丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯和甲基丙烯酸-2-羟丙酯;含有羟基的乙烯类单体,如4-(1-羟基-1-甲基丁基)苯乙烯和4-(1-羟基-1-甲基己基)苯乙烯;

[0063] 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、丙烯酸丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸-2-氯乙酯和丙烯酸苯酯;和

[0064] 甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、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-乙基己酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯,和其它 $\alpha$ -亚甲基脂族一元羧酸酯类。

[0065] 为了用于本发明,具有由乙烯类树脂组分与烃化合物的反应导致的结构的聚合物D可通过已知方法获得,如通过上述乙烯类单体之间的反应或者一种聚合物与另一种聚合物的单体原料之间的反应。

[0066] 乙烯类树脂组分的结构单元优选包括苯乙烯类单元、酯类单元以及丙烯腈单元或甲基丙烯腈单元。

[0067] 本发明中,其它树脂优选作为分散剂包括在调色剂中以改进脱模剂和颜料的分散性,而且有助于改进表面的结晶性聚酯树脂的微晶体的分散性。

[0068] 可用作在本发明的调色剂中的粘结剂树脂的其它树脂包括下述树脂例如:苯乙烯和取代苯乙烯的单一聚合物,如聚苯乙烯、聚-对氯苯乙烯和聚乙烯基甲苯;苯乙烯类共聚物如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯

乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -氯代甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲酮共聚物和苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物；聚氯乙烯、酚醛树脂、天然变性的酚醛树脂、天然树脂变性的马来酸树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、聚乙酸乙烯酯、硅酮树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、和石油类树脂等。

[0069] (蜡(脱模剂))

[0070] 以下为用于本发明的调色剂中的蜡的实例：烃类蜡如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、烯烃共聚物、微晶蜡、固体石蜡和费托蜡；烃类蜡的氧化物，如氧化聚乙烯蜡，和其嵌段共聚物；主要由脂肪酸酯组成的蜡类，如巴西棕榈蜡；和包括部分或全部脱氧化脂肪酸酯类的蜡，如脱氧巴西棕榈蜡。一些其它的实例为：饱和线性脂肪酸类如棕榈酸、硬脂酸和廿九烷酸(montanoic acid)；不饱和脂肪酸类如巴西烯酸、桐酸和十八碳四烯酸；饱和醇类如硬脂醇、芳烷基醇、山萘醇、巴西棕榈醇、蜡醇、和蜂花醇；多元醇类如山梨糖醇；诸如棕榈酸、硬脂酸、山萘酸和廿九烷酸等脂肪酸类与诸如硬脂醇、芳烷基醇、山萘醇、巴西棕榈醇、蜡醇和蜂花醇等醇类的酯类；脂肪酸酰胺类如亚油酸酰胺、油酸酰胺和月桂酸酰胺；饱和脂肪酸双酰胺类如亚甲基双-硬脂酰胺、亚乙基双-癸酰胺、亚乙基双-月桂酰胺和亚己基双-硬脂酰胺；不饱和脂肪酸酰胺类如亚乙基双-油酰胺、亚己基双-油酰胺；N,N'-二油基己二酰二胺(dioleoyladipic amide)、和N,N'-二油基癸二酰胺；芳族双酰胺类如间-二甲苯双-硬脂酰胺和N,N'-二硬脂基间苯二甲酰胺；脂族金属盐(通常称作金属皂)如硬脂酸钙、月桂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸镁；通过使用乙烯类单体如苯乙烯或丙烯酸接枝脂族烃类蜡而获得的蜡类；脂肪酸与多元醇的部分酯化物，如山萘酸单甘油酯；和由植物性油脂加氢获得的含有羟基的甲酯化合物。

[0071] 这些蜡中，烃类蜡如固体石蜡或费托蜡、或脂肪酸酯蜡如巴西棕榈蜡是期望的，以改进低温定影性和耐热污损性。本发明中，更优选烃类蜡以分别分散结晶性聚酯树脂和蜡并进一步改进分散性。

[0072] 本发明中，优选以相对于100质量份非晶性聚酯树脂为1至20质量份的量使用蜡。

[0073] 此外，在温度升高期间由差示扫描量热计(DSC)获得的吸热曲线中蜡的最大吸热峰的峰温度优选45°C至140°C。蜡的最大吸热峰的峰温度优选在该范围内以实现调色剂的贮存性和耐热污损性二者。

[0074] (着色剂)

[0075] 下述为可包括在调色剂内的着色剂的实例。

[0076] 黑色着色剂的实例包括炭黑和通过混合黄色、品红色和青色着色剂来调色的黑色。颜料可单独用作着色剂，但是考虑到彩色图像的图像品质，期望的是通过组合染料和颜料来改进颜色的鲜明度。

[0077] 下述为品红调色剂用颜料的实例：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、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269、282；C.I. 颜料紫19；C.I. 还原红1、2、10、13、15、23、29、35。

[0078] 以下为品红调色剂用染料的实例：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、121；C.I. 分散红9；C.I. 溶剂紫8、13、14、21、27；和C.I. 分散紫1；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、40；和C.I. 碱性紫1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28。

[0079] 以下为青色调色剂用颜料的实例：C.I. 颜料蓝2、3、15:2、15:3、15:4、16、17；C.I. 还原蓝6；C.I. 酸性蓝45；和酞菁骨架中取代有1至5个酞酰亚氨基甲基 (phthalimidomethyl groups) 的铜酞菁颜料。

[0080] C.I. 溶剂蓝70为青色调色剂用染料。

[0081] 以下为黄色调色剂用颜料的实例：C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；和C.I. 还原黄1、3、20。

[0082] C.I. 溶剂黄162为黄色调色剂用染料。

[0083] 优选以相对于100质量份非晶性聚酯树脂为0.1至30质量份的量使用着色剂。

[0084] (电荷控制剂)

[0085] 必要时电荷控制剂可包括在调色剂中。已知的试剂可用作调色剂中的电荷控制剂，但是无色且能够维持调色剂的快速带电速度和稳定的带电量的芳族羧酸金属化合物是特别期望的。

[0086] 负电性电荷控制剂的实例包括水杨酸金属化合物、萘甲酸金属化合物、二元羧酸金属化合物、侧链上具有磺酸或羧酸的聚合物型化合物、侧链上具有磺酸盐或磺酸酯的聚合物型化合物、侧链上具有羧酸盐或羧酸酯的聚合物型化合物、硼化合物、脲化合物、硅化合物、和杯芳烃。正电性电荷控制剂的实例包括季铵盐类、侧链上具有这些季铵盐的聚合物型化合物、胍化合物、和咪唑化合物。电荷控制剂可内部或外部添加至调色剂颗粒。电荷控制剂的添加量优选相对于100质量份的非晶性聚酯树脂为0.2至10质量份。

[0087] (结晶性聚酯树脂)

[0088] 本发明的调色剂包含结晶性聚酯树脂。

[0089] 本发明的调色剂中，调色剂颗粒中包含的结晶性聚酯树脂优选通过含有C<sub>2-22</sub>脂族二醇和C<sub>2-22</sub>脂族二元羧酸作为主组分的单体组合物的缩聚反应来获得。

[0090] 本文中结晶性树脂定义为在由使用差示扫描量热计测量比热变化获得的可逆比热变化曲线中显示出清晰的吸热峰(熔点)的树脂。

[0091] 不特别限制C<sub>2-22</sub> (优选C<sub>4-12</sub>) 脂族二醇，但是优选链状(更优选线性)脂族二醇，且实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁二烯二醇 (butadiene glycol)、亚丙基二醇 (trimethylene glycol)、亚丁基二醇 (tetramethylene glycol)、亚戊基二醇 (pentamethylene glycol)、亚己基二醇 (hexamethylene glycol)、亚辛基二醇 (octamethylene glycol)、亚壬基二醇 (nonamethylene glycol)、亚癸基二醇 (decamethylene glycol) 和新戊二醇。这些中，特别期望的实例为线性脂族 $\alpha$ ,  $\omega$ -二醇如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、和1,6-己二醇。

[0092] 选自C<sub>2-22</sub>脂族二醇的醇优选构成醇组分的50质量%至100质量%，或者更优选至少70质量%。

[0093] 除上述脂族二醇以外的多元醇单体还可用于本发明中。多元醇单体中，二元醇单

体的实例包括芳族醇类如聚氧化乙烯化 (polyoxyethylenated) 双酚A和聚氧化丙烯化 (polyoxypropylenated) 双酚A;和1,4-环己烷二甲醇等。此外,多元醇单体中,三元以上的多元醇单体的实例包括芳族醇类如1,3,5-三羟甲基苯;和脂族醇类如季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、和三羟甲基丙烷等。

[0094] 此外,本发明中还可使用一元醇至其不减损结晶性聚酯树脂性质的程度。该一元醇的实例包括正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正己醇、正辛醇、月桂醇、2-乙基己醇、癸醇、环己醇、苜醇、十二烷醇和其它单官能醇等。

[0095] 同时,不特别限制C<sub>2-22</sub>(优选C<sub>6-14</sub>)脂族二元羧酸,但是优选链状(更优选线性)脂族二元羧酸。具体实例包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、戊烯二酸 (glutaconic acid)、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸 (undecanedicarboxylic acid)、十二烷二羧酸 (dodecanedicarboxylic acid)、马来酸、富马酸、中康酸、柠康酸和衣康酸,以及这些的酸酐或氢化的低级烷基酯。

[0096] 本发明中,选自C<sub>2-22</sub>脂族二元羧酸的羧酸优选构成该羧酸组分的50质量%至100质量%,或者更优选至少70质量%。

[0097] 除了上述C<sub>2-22</sub>脂族二元羧酸以外的多元羧酸也可用于本发明中。其它多元羧酸单体中,二元羧酸的实例包括芳族羧酸如间苯二甲酸和对苯二甲酸;脂族羧酸如正十二烷基琥珀酸和正十二碳烯琥珀酸;和脂环族羧酸如环己烷二羧酸,以及它们的酸酐或低级烷基酯。其它羧酸单体中,三元以上的多元羧酸的实例包括芳族羧酸如1,2,4-苯三甲酸(偏苯三甲酸)、2,5,7-萘三甲酸 (naphthalene tricarboxylic acid)、1,2,4-萘三甲酸、和苯均四酸,和脂族羧酸如1,2,4-丁烷三甲酸、1,2,5-己烷三甲酸、和1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷,以及它们的酸酐或低级烷基酯。

[0098] 此外,本发明中还可使用一价羧酸 (monovalent carboxylic acid) 至其不减损结晶性聚酯树脂性质的程度。一价羧酸的实例包括苯甲酸、萘甲酸、水杨酸、4-甲基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、苯氧基乙酸、联苯基甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、癸酸、十二烷酸、硬脂酸和其它一元羧酸。

[0099] 本发明中结晶性聚酯树脂可通过常规聚酯合成方法来制造。例如,期望的结晶性聚酯树脂可通过下述来获得:使羧酸单体和醇单体进行酯化反应或酯交换反应,接着在减压或引入氮气下通过常规方法进行缩聚反应。

[0100] 必要时该酯化或酯交换反应可使用常规的酯化催化剂或酯交换催化剂如硫酸、丁醇钛 (titanium butoxide)、二丁基氧化锡、乙酸锰或乙酸镁等来进行。

[0101] 缩聚反应可使用常规的聚合催化剂如丁醇钛、二丁基氧化锡、乙酸锡、乙酸锌、二硫化锡、三氧化铋或二氧化锆来进行。不特别限制聚合温度和催化剂的量,并且可适当地决定。

[0102] 在酯化或酯交换反应或缩聚反应中,可使用方法如将全部单体一并加入以增加所得结晶性聚酯树脂的强度,或者首先使二价单体反应、然后将三价以上的单体添加并反应以减少低分子量组分。

[0103] (无机细颗粒)

[0104] 必要时无机细颗粒可包括在本发明的调色剂中。无机细颗粒可作为内部添加剂内

部添加至调色剂颗粒,或者作为外部添加剂与调色剂颗粒混合。

[0105] 使用20nm至200nm的无机细颗粒作为内部添加剂有助于赋予在制造期间调色剂内的材料分散性,并维持高温贮存期间材料的分散状态,有助于本发明的效果。硅氧化物(二氧化硅)、钛氧化物(二氧化钛)、氧化铝(铝氧化物)和钛酸锶颗粒期望为内部添加的无机细颗粒,并且特别期望为硅氧化物颗粒。内部添加剂的优选添加量相对于100质量份的非晶性聚酯树脂为0.02至3.00质量份。

[0106] 无机细颗粒如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝优选作为外部添加剂。这些无机细颗粒优选使用疏水剂如硅烷化合物、硅油或它们的混合物来疏水化。

[0107] 比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的无机细颗粒期望为外部添加剂以改进流动性,而比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的无机细颗粒期望于使耐久性稳定。比表面积在这些范围内的不同无机细颗粒可组合以实现改进的流动性和稳定耐久性二者。

[0108] 优选以相对于100质量份调色剂颗粒为0.1至10.0质量份的量使用外部添加剂。调色剂颗粒和外部添加剂可使用已知的混合设备如亨舍尔混合机来混合。

[0109] (显影剂)

[0110] 本发明的调色剂可用作单组分显影剂,但是优选通过将调色剂和磁性载体混合而获得的双组分显影剂以改进点再现性(dot reproducibility)并获得长期稳定的图像。

[0111] 磁性载体可为公知载体,如表面氧化的铁粉末或未氧化的铁粉末,或金属颗粒如铁、锂、钙、镁、镍、铜、锌、钴、锰、铬和稀土金属、或它们的合金或氧化物颗粒,磁性体如铁素体,或包含磁性载体和保持磁性载体为分散状态的粘结剂树脂的磁性体分散树脂载体(所谓的树脂载体)。

[0112] 关于载体混合比,当本发明的调色剂与磁性载体混合并用作双组分显影剂时,如果双组分显影剂中调色剂浓度为2质量%至15质量%,或优选4质量%至13质量%,则通常可获得良好的结果。

[0113] (制造方法)

[0114] 调色剂的优选制造方法为粉碎法,其中将粘结剂树脂与蜡和必要时的着色剂一起熔融混炼,并冷却混炼产物,粉碎和分级。

[0115] 使用粉碎法的调色剂制造过程如下所述。

[0116] 在原料混合步骤中,将调色剂颗粒的构成材料如非晶性聚酯树脂、结晶性聚酯树脂和蜡以及着色剂,和必要时的电荷控制剂和其它组分以特定量称量、共混并混合。混合装置的实例包括双锥混合机、V型混合机、鼓型混合机、高速混合机、亨舍尔混合机、纳乌塔混合机(Nauta mixer)和Mechano-Hybrid(Nippon Coke&Engineering)。

[0117] 接下来,将混合材料熔融混炼以使蜡和结晶性聚酯树脂等分散在非晶性聚酯树脂中。混炼排出温度优选 $100^\circ\text{C}$ 至 $170^\circ\text{C}$ 。混炼期间旋转速度优选约250至450rpm。压力混炼机、班伯里混合机或其它批式混合机,或连续混炼机可用于熔融混炼步骤,但是主要使用单轴或双轴挤出机,这是因为它们有利于连续生产。实例包括购自Kobe Steel,Ltd.的KTK双轴挤出机、购自Toshiba Machine Co.,Ltd.的TEM双轴挤出机、购自Ikegai Ironworks Corp.的PCM混炼机、购自K.C.K.Co.的双轴挤出机、购自Buss Corp.的共混炼机(co-kneader)、和购自Nippon Coke&Engineering的Kneadex。然后通过熔融混炼获得的树脂组合体可使用双辊等来压延,并在冷却步骤中用水等冷却。冷却速度优选1至 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0118] 接下来,在粉碎步骤中将冷却的树脂组合物粉碎至期望的粒径。粉碎步骤可包括使用例如压碎机、锤磨机、削磨机(feather mill)或其它压碎设备的粗粉碎,接着使用微粉碎设备如购自Kawasaki Heavy Industries Ltd.的Kryptron粉碎机、购自Nisshin Engineering Inc.的Super Rotor、购自Turbo Kogyo Co.,Ltd.的Turbo Mill或以空气喷射体系为例的细粉碎设备的细粉碎。

[0119] 然后必要时可使用筛分机或分级机来分级,如使用惯性分级的Elbow Jet (Nittetsu Mining Co.,Ltd.)、使用离心分级的Turboplex (Hosokawa Micron Corporation)、TSP分离机(Hosokawa Micron Corporation)、或Faculty (Hosokawa Micron Corporation)等。

[0120] 接下来,必要时可添加和混合(外部添加)已选择的无机细颗粒、树脂颗粒或其它外部添加剂。例如,可添加外部添加剂以赋予流动性并获得热处理前的调色剂颗粒。

[0121] 可使用具有装备有搅拌器的旋转构件并还具有通过间隙与搅拌器分离的主机壳的混合设备来进行混合。此类混合设备的实例包括Henschel Mixer (Mitsui Mining Co., Ltd.)、Super Mixer (Kawata Mfg Co.,Ltd.)、Ribocone (Okawara Mfg.Co.,Ltd.)、Nauta Mixer、Turbulizer、Cyclomix (Hosokawa Micron Corporation)、Spiral Pin Mixer (Pacific Machinery&Engineering Co.,Ltd.)、Lödige Mixer (Matsubo Corporation)和Nobilta (Hosokawa Micron Corporation)。特别期望Henschel Mixer (Mitsui Mining Co.,Ltd.)以实现均匀混合并使二氧化硅凝集体破裂。

[0122] 混合的装置条件包括处理量、搅拌轴旋转数、搅拌时间、搅拌桨形状、和槽内温度等,其可根据调色剂颗粒性质和添加剂类型适当地选择而不需要特别限制,以实现期望的调色剂性质。

[0123] 还可将热或机械载荷施加至通过该制造方法等获得的调色剂颗粒以增加调色剂颗粒表面的疏水性或通过表面形状平滑化来改性颗粒。

[0124] 作为表面改性步骤,可通过使用以如图3所示的表面处理设备为例的热气流(hot air current)来进行表面处理。

[0125] 混合物通过原料定量进给手段1定量供给,并通过由压缩气体调节手段2调节的压缩气体引导至配置在与原料进给手段相同的铅垂线上的导入管3。通过导入管之后,混合物通过配置在原料进给手段的中央的圆锥状突起状构件4而均匀分散。然后被引导至沿8方向呈放射状延伸的进给管5,并引导至用于热处理的处理室6。

[0126] 供给至处理室的混合物流通过处理室内的用于调节混合物流的调节手段9来调节。因此,供给至处理室的混合物在处理室内循环的同时热处理并冷却。

[0127] 用于热处理供给混合物的热通过热风供给手段7供给并通过分布构件12分布,并且用于循环热气流的循环构件13在呈螺旋形循环的同时将热气流导入至处理室。在该构型中,用于循环热气流的循环构件13可具有多个刮板以便通过刮板的数量的角度来控制热气流的循环。关于处理室内供给的热气流,热风供给手段7的出口处温度优选为结晶性聚酯树脂的晶体的熔点以上,并且比调色剂颗粒的软化点 $T_m$ 高 $20^{\circ}\text{C}$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ 。例如,期望是 $120^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 。如果热风供给手段的出口处温度在该范围内,则能够防止仅在调色剂颗粒表面进行均匀的表面改性处理的同时由混合物的过热导致的调色剂颗粒的熔融附着和聚结。热气流从热风供给手段出口11供给。热气流的温度优选比蜡的熔点高至少 $40^{\circ}\text{C}$ (优选 $42^{\circ}\text{C}$ 至 $75^{\circ}\text{C}$ )

以使本发明调色剂中接近调色剂表层的蜡可薄地扩散在调色剂表面上,使得调色剂表面更加疏水化并防止高湿环境下的调色剂凝集。

[0128] 然后通过由冷风供给手段8供给的冷气流来冷却经热处理的调色剂颗粒,由冷风供给手段8供给的空气温度优选为-40℃至20℃。如果冷气流的温度在该范围内,则可有效地冷却经热处理的调色剂颗粒,并且由于已共混于调色剂颗粒的表层的结晶性聚酯以非常细微的晶体析出,可防止经热处理的调色剂颗粒的熔融附着和聚结。冷气流的绝对水含量优选0.5g/m<sup>3</sup>至15.0g/m<sup>3</sup>。冷气流的体积优选1至30m<sup>3</sup>/分钟。

[0129] 接下来,通过处理室底部的收集手段10收集冷却的经热处理的调色剂颗粒。鼓风机(未示出)设置在收集手段的端部以通过吸力传送颗粒。

[0130] 以下述方式设置粉体颗粒进给口14:供给混合物的循环方向与热气流的循环方向相同,并且表面处理单元的收集手段10设置在处理室的外周部以维持循环粉体颗粒的循环方向。此外,将装置如此构型以使由冷风供给手段8供给的冷气流水平切线地从设备的外周部供给至处理室的内周面。从粉体供给口供给的热处理前的调色剂颗粒的循环方向、从冷风供给手段供给的冷气流的循环方向、和从热风供给手段供给的热气流的循环方向全部为相同方向。这意味着在处理室内不发生湍流,强化装置内的循环流以使热处理前的调色剂颗粒经受强力离心力,从而进一步改进热处理前的调色剂颗粒的分散性并导致含有少量聚结颗粒的经热处理的调色剂颗粒。

[0131] 此外,为了在将调色剂导入热处理设备之前赋予流动性的在调色剂颗粒中预先外部添加和混合细颗粒还可用来改进设备内的调色剂的分散性,减少聚结颗粒并控制颗粒间的表面改性的变化。

[0132] 必要时可添加混合(外部添加)选择的无机细颗粒、树脂颗粒或其它外部添加剂以便例如赋予流动性或改进带电稳定性,并生产调色剂。可通过具有装备有搅拌器的旋转构件并且具有经由间隙与搅拌器分离的主机壳的混合设备来进行混合。

[0133] 此类混合设备的实例包括Henschel Mixer (Mitsui Mining Co.,Ltd.)、Super Mixer (Kawata Mfg Co.,Ltd.)、Ribocone (Okawara Mfg.Co.,Ltd.)、Nauta Mixer、Turbulizer、Cyclomix (Hosokawa Micron Corporation)、Spiral Pin Mixer (Pacific Machinery&Engineering Co.,Ltd.)、**Lödige** Mixer (Matsubo Corporation) 和Nobilta (Hosokawa Micron Corporation)。特别期望Henschel Mixer (Mitsui Mining Co.,Ltd.) 以实现均匀混合并使二氧化硅凝集体破裂。

[0134] 混合的装置条件包括处理量、搅拌轴旋转数、搅拌时间、搅拌桨形状、和槽内温度等,其可根据调色剂颗粒性质和添加剂类型适当地选择而不需要特别限制,以实现期望的调色剂性质。

[0135] 在其中例如添加剂的粗凝集体游离地存在于所得调色剂中的情况下,必要时还可使用筛分机等。

[0136] 调色剂和原料的各种物性和测量方法如下所述。

[0137] (通过TEM的调色剂截面的评价)

[0138] 如下所述通过调色剂的透射型电子显微镜(TEM)的截面观察来评价结晶性聚酯树脂和蜡区域(wax domains)。

[0139] 使用钌染色调色剂的截面以获得结晶性聚酯树脂的清晰对比。由于染料的强弱反

映钨原子的量的差异,所以强染色部分表明这些原子多的区域,并且在图像中呈现为黑色这是因为电子束没有透过,而弱染色部分呈现为白色这是因为电子束容易透过。结晶性聚酯树脂染色得比构成调色剂内部的有机组分弱。认为这是因为由于浓度差异等,染色材料在结晶性聚酯树脂中的渗透比在调色剂内部的有机组分中的渗透弱。无法渗透结晶性聚酯内部的钨染料可能残存在结晶性聚酯树脂与非晶性聚酯树脂之间的界面,并且当晶体为针状时,结果结晶性聚酯树脂呈现为黑色。由于钨染料的渗透在蜡中更容易受到抑制,所以其呈现为几乎白色。

[0140] 使用Osmium Plasma Coater (Filgen, Inc., OPC80T), 给调色剂提供钨膜(5nm)和萘膜(20nm)作为保护膜, 嵌入光固化性树脂D800 (JEOL Ltd.) 中, 之后使用超声波 Ultramicrotome (Leica Microsystems, UC7) 以1mm/s的切削速度制备截面60nm(或70nm)厚的调色剂。

[0141] 在RuO<sub>4</sub>气体500Pa气氛下使用真空电子染色设备 (Filgen, Inc., VSC4R1H) 将所得截面染色15分钟, 并通过使用具有1nm STEM探针尺寸和1024×1024像素的图像尺寸的TEM (JEOL, JEM2800) 的STEM观察来观察。

[0142] 使用图像处理软件 (Media Cybernetics, Inc. "Image-Pro Plus") 将所得图像二值化(阈值120/255阶段)。

[0143] 二值化之前的所得截面图像如图1所示。如图1所示, 结晶性聚酯树脂的晶体区域 (crystal domains) 可确认为黑色针状, 并且通过将所得图像二值化, 能够取出晶体区域并测量它们的尺寸。二值化阈值为210, 则将呈现为白色的部分确认为蜡, 并测量它们的尺寸。

[0144] 在直径为本发明的调色剂颗粒的重均粒径 (D<sub>4</sub>) 的±25%内的调色剂颗粒中随机选择20个调色剂颗粒的截面观察中, 测量全部的蜡直径和结晶性聚酯树脂的可测量的晶体区域的全部长轴长度。然而, 不计算调色剂最表面的蜡区域。

[0145] 如图2所示, 结晶性聚酯树脂的晶体区域的长轴长度为截面图像中晶体区域的最大距离(图2中的a)。短轴长度为晶体长轴的中点位置的最短距离, 并且通过将长轴长度除以短轴长度来求出结晶性聚酯晶体的纵横比, 并计算平均值。

[0146] 本发明中“针状”表示长、细且非常直的形状, 并意味着短轴长度为40nm以下且纵横比(长轴/短轴)为3以上, 当在晶体的长轴方向的两端部沿短轴方向的中心之间绘制直线, 从该直线起的晶体轮廓的偏差在晶体的短轴的100%以内。

[0147] 为了控制由结晶性聚酯树脂的晶体的凝集引起的不均分布, 优选数均纵横比为3以下的蜡区域形状。

[0148] 蜡区域的直径为通过测量如图2所示的长轴b和短轴c, 将它们相加并将总和除以2获得的蜡直径。

[0149] 求出测量的蜡直径和结晶性聚酯树脂的长轴长度的个数平均值并称作D<sub>w</sub>和D<sub>c</sub>。如上所述使用图像处理软件通过将图像二值化来测量结晶性聚酯树脂和蜡区域的总面积, 并求出调色剂截面中的面积比。

[0150] 面积比计算如下。

[0151] 为了确定结晶性聚酯树脂的晶体面积, 使用图像处理软件计数结晶性聚酯树脂的晶体截面中的像素, 并将一个调色剂颗粒中包含的总面积以像素计。

[0152] 为了确定蜡区域的面积, 通过图像处理软件计数蜡区域截面中的像素, 并将一个

调色剂颗粒中包含的总面积以像素计。(然而,不计算调色剂最表面的蜡区域)。

[0153] 类似地计数一个调色剂颗粒截面中的像素数,并将结晶性聚酯树脂的晶体的像素和蜡区域的像素除以调色剂截面中的像素数然后乘以100以求出各截面各自相对于一个调色剂颗粒的各面积比。将其对截面中观察的20个调色剂颗粒进行,并将平均值视作调色剂截面中各截面的面积比。

[0154] 本发明中,由蜡区域占据的面积为调色剂截面积的0.5%至8.0%,并且由结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积为0.5%至8.0%。当由蜡区域和结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积各为调色剂截面积的0.5%以上时,定影期间可实现低温定影性和定影分离性。当由蜡区域和结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积各为调色剂截面积的8.0%以下时,调色剂由于摩擦带电的带电量可能在有用的范围内。由蜡区域和结晶性聚酯树脂的晶体占据的面积优选2.0%至7.0%。

[0155] 可通过控制蜡的添加量来控制由蜡区域占据的面积。

[0156] 可通过控制结晶性聚酯树脂的添加量和结晶性聚酯与非晶性树脂之间的极性差(相容性)来控制由结晶性聚酯树脂的区域占据的面积。

[0157] 结晶性聚酯的晶体内部不包含着色剂。因此,从调色剂着色强度的观点,期望结晶性聚酯树脂晶体的长轴长度的数均直径 $D_c$ 为280nm以下(优选250nm以下)以防止调色剂粘结剂树脂中着色剂的不均分布。 $D_c$ 为30nm以上也是期望的。

[0158] 可通过控制结晶性聚酯与非晶性树脂之间的极性差(相容性)和调色剂颗粒熔融混炼之后的冷却温度(冷却速度)来控制结晶性聚酯树脂晶体的长轴长度的数均直径 $D_c$ 。

[0159] 此外,出于防止调色剂在高温下长期贮存期间调色剂内部的蜡区域的逐渐凝集现象,期望的是结晶性聚酯树脂的数均直径 $D_c$ 的标准偏差为100nm以下(更优选90nm以下),并且蜡的数均直径 $D_w$ 的标准偏差也为100nm以下(更优选90nm以下)。由此能够防止当被放置在此类贮存环境下的调色剂在显影设备中进行机械载荷时,大的蜡区域从调色剂渗出并污染显影设备。

[0160] 数均直径的标准偏差计算如下。

[0161] 将由TEM观察和图像处理软件计算的数均直径数据放入Excel(Microsoft Corporation)电子表格软件,并使用统计计算用STDEVP公式来计算标准偏差值。

[0162] 本发明中,蜡区域的数均直径 $D_w$ 为60nm至240nm,或优选80nm至200nm。如果 $D_w$ 在该范围内,则调色剂定影期间蜡至调色剂表面的渗出可能快速且均匀,并且能够控制低温定影期间定影构件的污染。可通过控制调色剂材料的熔融混炼期间的混炼旋转数和混炼温度以及蜡的种类(树脂和极性差)来控制蜡区域的数均直径。

[0163] 本发明中结晶性聚酯晶体优选针状。结晶性聚酯晶体的纵横比为5.0至25.0,或优选6.0至16.0。纵横比在该范围内,则调色剂定影期间蜡至调色剂表面的渗出可能快速且均匀,并且能够控制低温定影期间定影构件的污染。可通过控制熔融混炼之后调色剂的冷却温度(冷却速度)、和结晶性聚酯树脂与非晶性聚酯树脂之间的极性差(相容性)来控制纵横比。

[0164] (树脂的重均分子量的测量方法)

[0165] 如下通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量树脂的THF可溶物的分子量分布。

[0166] 首先,在室温下将调色剂溶解在四氢呋喃(THF)中24小时。然后使用孔径为0.2 $\mu$ m

的耐溶剂性膜过滤器(“Pretreatment Disk”, Tosoh Corporation) 过滤所得溶液以获得样品溶液。将样品溶液调整为THF可溶组分的浓度为约0.8质量%。然后在下述条件下使用样品溶液进行测量。

[0167] 设备:HLC8120GPC(检测器:RI) (Tosoh Corporation)

[0168] 柱:7连:Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807 (Showa Denko K.K.)

[0169] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0170] 流速:1.0ml/分钟

[0171] 炉温:40.0°C

[0172] 样品的注入量:0.10ml

[0173] 使用利用标准聚苯乙烯树脂(例如,TSK Standard Polystyrene<sup>TM</sup>F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500”, Tosoh Corporation) 绘制的分子量校准曲线来计算样品的分子量。

[0174] (蜡的熔点测量)

[0175] 在下述条件下使用DSC Q1000差示扫描量热计(TA Instruments.) 测量本发明的调色剂中的蜡的熔点。

[0176] 升温速度:10°C/分钟

[0177] 测量开始温度:20°C

[0178] 测量最终温度:180°C

[0179] 使用铟和锌的熔点来校准单元的检测部,而使用铟的熔解热来校准热量。

[0180] 具体地,精确称量5mg的样品,放入银盘中,并测量一次。使用空银盘作为参照。

[0181] 在上述条件下测量的DSC曲线中,由蜡吸热的吸热开始点求出蜡的熔点。

[0182] (无机细颗粒的BET比表面积的测量)

[0183] 根据JIS Z8830(2001) 测量无机细颗粒的BET比表面积。具体测量方法如下。

[0184] 将利用恒定容积气体吸附测量系统的自动表面积和孔隙率分析仪Tristar 3000 (Shimadzu Corporation) 用作测量设备。使用附属的专用软件“TriStar 3000 Version 4.00”设定测量条件并分析测量数据,并将真空泵、氮气管和氦气管附加至设备。将氮气用作吸附气体,并将由BET多点法计算的值视作本发明的无机细颗粒的BET比表面积。

[0185] BET比表面积计算如下。

[0186] 首先,由无机细颗粒吸附氮气,并且此时测量样品室内的平衡压力P(Pa) 和外部添加剂的氮吸附量 $V_a$  (moles  $\cdot$  g<sup>-1</sup>)。然后将样品室内的平衡压力P(Pa) 除以氮的饱和蒸汽压 $P_0$  (Pa) 以获得绘制在横轴上的相对压力值 $P_r$ , 而将氮吸附量 $V_a$  (moles  $\cdot$  g<sup>-1</sup>) 绘制在纵轴上以获得等温吸附线。接下来,通过下述BET式求出单层吸附量 $V_m$  (moles  $\cdot$  g<sup>-1</sup>), 其为在外部添加剂的表面形成单层所必需的吸附量:

[0187] 
$$P_r/V_a(1-P_r) = 1/(V_m \times C) + (C-1) \times P_r/(V_m \times C)$$

[0188] (其中C为BET参数,根据测量样品的类型、吸附气体的类型和吸附温度而变化的变量)。

[0189] 根据具有绘制在X轴上的 $P_r$ 和在Y轴上的 $P_r/V_a(1-P_r)$ 、斜率为 $(C-1)/(V_m \times C)$ 和截距为 $1/(V_m \times C)$ 的直线(称作BET图)来理解BET式。

[0190] 线的斜率 =  $(C-1)/(V_m \times C)$

[0191] 线的截距 =  $1/(V_m \times C)$

[0192] 通过绘制在图表上的  $P_r$  和  $P_r/V_a(1-P_r)$  的实际测量值,由最小二乘法绘制直线,并可计算出该线的斜率和截距值。然后通过使用这些值计算  $V_m$  和  $C$  以解出斜率和截距的联合方程。

[0193] 还根据下式由计算的  $V_m$  和氮分子的分子截面积 ( $0.162\text{nm}^2$ ) 来计算无机细颗粒的 BET 比表面积  $S(\text{m}^2/\text{g})$ 。

[0194]  $S = V_m \times N \times 0.162 \times 10^{-18}$

[0195] (其中  $N$  为阿佛加德罗数 (Avogadro's number,  $\text{mole}^{-1}$ ))。

[0196] 根据附件“TriStar 3000 Manual V.4.0”进行使用该设备的测量,并且测量过程具体如下。

[0197] 精确称量完全洗净且干燥的专用玻璃样品室(杆径 3/8", 容积约 5ml) 的皮重 (tare)。然后通过漏斗将约 0.1g 外部添加剂供给至该样品室。

[0198] 然后将包含无机细颗粒的样品室放在连接至真空泵和氮气管的预处理设备 VacuPrep 061 (Shimadzu Corporation), 并在  $23^\circ\text{C}$  下连续真空脱气约 10 小时。调整阀以逐渐进行真空脱气以使无机细颗粒不会被真空泵吸入。随着脱气的进行室内压力逐渐降低,最终变为约 0.4Pa (约 3 毫托 (millitorr))。真空脱气完成之后,逐渐注入氮气以恢复样品室内的大气压力,然后将其从预处理设备中取出。然后精确称量该样品室的质量,并由它与皮重之间的差计算外部添加剂的精确质量。称量过程期间用橡胶塞覆盖样品室以使样品室的外部添加剂不会被来自大气中的水分等污染。

[0199] 接下来,将专用“等温夹套”附加至包含无机细颗粒的样品室的主干。然后将专用的填料棒插入该样品室,并将样品室放在设备的分析部。“等温夹套”为通过使毛细管作用至一定水平而能够吸收液氮的管状构件,并且具有内壁为多孔性材料且外壁为不渗透性材料的构型。

[0200] 接下来,测量包括附属装置的样品室内的自由空间 (free space)。通过在  $23^\circ\text{C}$  下由氮气测量的样品室的容积与和氮气类似地在用液氮冷却室之后测量的样品室的容积之间的差来计算自由空间。使用设备的内置  $P_o$  管单独自动地测量氮的饱和蒸汽压  $P_o$  (Pa)。

[0201] 接下来,将样品室的内部真空脱气,并且在用液氮冷却室时继续真空脱气。接下来,将氮气阶段性导入至样品室以吸附无机细颗粒中的氮分子。在该过程期间通过测量任何时刻的平衡压力  $P$  (Pa) 可获得等温吸附线,并将该等温吸附线转变为 BET 图。设定总计为 6 个的相对压力  $P_r$  点以收集数据: 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 和 0.30。通过最小二乘法由所得测量数据创建直线,并由该线的斜率和截距计算  $V_m$ 。然后如上所述使用该  $V_m$  值来计算无机细颗粒的 BET 比表面积。

[0202] (调色剂颗粒的重均粒径 ( $D_4$ ) 的测量方法)

[0203] 使用基于细孔电阻法借助  $100\mu\text{m}$  口管的 Multisizer®3 Coulter Counter 精密粒度分布分析仪 (Beckman Coulter, Inc.) 以及用于设定测量条件和分析测量数据的附属专用的 Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51 软件 (Beckman Coulter, Inc.), 通过 25,000 个有效测量通道测量颗粒,并分析测量数据以计算调色剂颗粒的重均粒径 ( $D_4$ )。

[0204] 用于测量的电解质水溶液可为特级氯化钠溶解在离子交换水至浓度约为 1 质量% 的溶液,例如 ISOTON II (Beckman Coulter, Inc.)。

[0205] 在测量和分析之前如下进行专用软件的设置。

[0206] 在专用软件的“标准测量方法(SOM)变更”界面上,将控制模式的总计数设定为50000颗粒,测量数设定为1,并将Kd值设定为由“标准颗粒10.0 $\mu\text{m}$ ”(Beckman Coulter, Inc.)获得的值。通过按压“阈值/噪音水平测量按钮”自动设定阈值噪音水平。将电流设定为1600 $\mu\text{A}$ ,增益设定为2,并将电解溶液设定为ISOTON II,并在测量后进入口管冲洗的检查。

[0207] 在专用软件的“从脉冲至粒径的变换设定”界面上,将二值间隔设定为对数粒径,将粒径二值设定为256,并将粒径范围设定为2 $\mu\text{m}$ 至60 $\mu\text{m}$ 。

[0208] 具体的测量方法如下。

[0209] (1) 将约200ml的电解质水溶液添加至Multisizer 3专用的250ml圆底烧杯,将烧杯放置在样品台上,并通过搅拌棒逆时针方向以24转/秒的速度进行搅拌。然后通过专用软件的“孔洗”机能除去口管内的污染物和气泡。

[0210] (2) 将30ml相同的电解质水溶液放入100ml的玻璃制平底烧杯,并添加用离子交换水以3质量倍稀释的“Contaminon N”(用于洗净精密测量装置的中性洗涤剂的10质量%水溶液,由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂形成且pH为7,由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)的稀释液约0.3ml。

[0211] (3) 将特定量的离子交换水放入装备有振荡频率为50kHz的两个内置振子且它们的相彼此位移180°、电力输出为120W的超声波分散器(Ultrasonic Dispersion System Tetora 150, Nikkaki Bios Co., Ltd.)的水槽内,并将约2ml的Contaminon N添加至该水槽中。

[0212] (4) 将上述(2)的烧杯放置在超声波分散器的烧杯固定孔,并运行超声波分散器。调整烧杯的高度位置以使烧杯内的电解质水溶液的液面的共振状态最大化。

[0213] (5) 随着(4)的烧杯内的电解质水溶液暴露至超声波,将约10mg调色剂少量地添加至电解质水溶液,并分散。然后使超声波分散另外持续60秒。在超声波分散期间,将槽内的水温适当地调整为10 $^{\circ}\text{C}$ 至40 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0214] (6) 使用移液管将其内分散有调色剂的(5)的电解质水溶液滴入至放置在样品台上的(1)的圆底烧杯,并将测量浓度调整为约5%。然后进行测量直至测量颗粒的数量达到50000。

[0215] (7) 使用设备附属的专用软件分析测量数据,并计算重均粒径(D4)。当在专用软件中设定图/体积%时,“分析/体积统计值(算术平均)”界面上的“平均直径”对应为重均粒径(D4)。

[0216] [实施例]

[0217] (非晶性聚酯树脂A1制造例)

[0218] • 聚氧化丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.9质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0219] • 对苯二甲酸:26.8质量份(0.16摩尔;多元羧酸的总摩尔的96.0摩尔%)

[0220] • 四丁醇钛:0.5质量份

[0221] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200 $^{\circ}\text{C}$ 温度下通过搅拌进行反应4小时。

- [0222] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。
- [0223] • 无水偏苯三酸:1.3质量份(0.01摩尔;多元羧酸的总摩尔的4.0摩尔%)
- [0224] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为180℃时进行反应1小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为5000的非晶性聚酯树脂A1。
- [0225] (非晶性聚酯树脂A2制造例)
- [0226] • 聚氧化乙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.9质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)
- [0227] • 对苯二甲酸:26.8质量份(0.16摩尔;多元羧酸的总摩尔的96.0摩尔%)
- [0228] • 四丁醇钛:0.5质量份
- [0229] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应4小时。
- [0230] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。
- [0231] • 无水偏苯三酸:1.3质量份(0.01摩尔;多元羧酸的总摩尔的4.0摩尔%)
- [0232] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为180℃时进行反应1小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为4800的非晶性聚酯树脂A2。
- [0233] (非晶性聚酯树脂A3制造例)
- [0234] • 聚氧化丁烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.9质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)
- [0235] • 对苯二甲酸:26.8质量份(0.16摩尔;多元羧酸的总摩尔的96.0摩尔%)
- [0236] • 四丁醇钛:0.5质量份
- [0237] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应4小时。
- [0238] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。
- [0239] • 无水偏苯三酸:1.3质量份(0.01摩尔;多元羧酸的总摩尔的4.0摩尔%)
- [0240] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为180℃时进行反应1小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为5300的非晶性聚酯树脂A3。
- [0241] (非晶性聚酯树脂A4制造例)
- [0242] • 2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.9质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)
- [0243] • 对苯二甲酸:26.8质量份(0.16摩尔;多元羧酸的总摩尔的96.0摩尔%)
- [0244] • 四丁醇钛:0.5质量份
- [0245] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应4小时。
- [0246] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。
- [0247] • 无水偏苯三酸:1.3质量份(0.01摩尔;多元羧酸的总摩尔的4.0摩尔%)

[0248] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为180℃时进行反应1小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为4900的非晶性聚酯树脂A4。

[0249] (非晶性聚酯树脂A5制造例)

[0250] 制备作为制造聚酯A的醇组分的双酚A环氧丙烷加成物100g和作为聚酯A的酸组分的对苯二甲酸100g,并在装备有氮气导入管和脱水管的烧瓶中在200℃条件下反应6小时。将气氛压力改变为8kPa,使混合物额外反应一小时,将所得反应产物视作非晶性聚酯树脂A5。非晶性聚酯树脂A5的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>(℃)的测量值为58℃。

[0251] (非晶性聚酯树脂B1制造例)

[0252] • 聚氧化丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.8质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0253] • 对苯二甲酸:15.0质量份(0.09摩尔;多元羧酸的总摩尔的55.0摩尔%)

[0254] • 己二酸:6.0质量份(0.04摩尔;多元羧酸的总摩尔的25.0摩尔%)

[0255] • 四丁醇钛:0.5质量份

[0256] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应2小时。

[0257] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。

[0258] • 无水偏苯三酸:6.4质量份(0.03摩尔;多元羧酸的总摩尔的20.0摩尔%)

[0259] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为160℃时进行反应15小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为100000的非晶性聚酯树脂B1。

[0260] (非晶性聚酯树脂B2制造例)

[0261] • 聚氧化乙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.8质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0262] • 对苯二甲酸:15.0质量份(0.09摩尔;多元羧酸的总摩尔的55.0摩尔%)

[0263] • 己二酸:6.0质量份(0.04摩尔;多元羧酸的总摩尔的25.0摩尔%)

[0264] • 四丁醇钛:0.5质量份

[0265] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应2小时。

[0266] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。

[0267] • 无水偏苯三酸:6.4质量份(0.03摩尔;多元羧酸的总摩尔的20.0摩尔%)

[0268] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为160℃时进行反应15小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为110000的非晶性聚酯树脂B2。

[0269] (非晶性聚酯树脂B3制造例)

[0270] • 聚氧化丁烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.8质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0271] • 对苯二甲酸:15.0质量份(0.09摩尔;多元羧酸的总摩尔的55.0摩尔%)

[0272] • 己二酸:6.0质量份(0.04摩尔;多元羧酸的总摩尔的25.0摩尔%)

[0273] • 四丁醇钛:0.5质量份

[0274] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应2小时。

[0275] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。

[0276] • 无水偏苯三酸:6.4质量份(0.03摩尔;多元羧酸的总摩尔的20.0摩尔%)

[0277] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为160℃时进行反应15小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为120000的非晶性聚酯树脂B3。

[0278] (非晶性聚酯树脂B4制造例)

[0279] • 2,2-双(4-羟苯基)丙烷:71.8质量份(0.20摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0280] • 对苯二甲酸:15.0质量份(0.09摩尔;多元羧酸的总摩尔的55.0摩尔%)

[0281] • 己二酸:6.0质量份(0.04摩尔;多元羧酸的总摩尔的25.0摩尔%)

[0282] • 四丁醇钛:0.5质量份

[0283] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在200℃温度下通过搅拌进行反应2小时。

[0284] 将反应槽内的压力降低至8.3kPa,维持1小时,然后恢复至大气压力(第一反应步骤)。

[0285] • 无水偏苯三酸:6.4质量份(0.03摩尔;多元羧酸的总摩尔的20.0摩尔%)

[0286] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为160℃时进行反应15小时(第二反应步骤)以获得重均分子量(Mw)为110000的非晶性聚酯树脂B4。

[0287] (结晶性聚酯树脂C1制造例)

[0288] • 1,6-己二醇:34.5质量份(0.29摩尔;多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0289] • 十二烷二酸:65.5质量份(0.28摩尔;多元羧酸的总摩尔的100.0摩尔%)

[0290] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在140℃温度下通过搅拌进行反应3小时。

[0291] • 2-乙基己酸锡:0.5质量份

[0292] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为200℃时进行反应4小时以获得结晶性聚酯树脂C1。所得结晶性聚酯树脂C1具有清晰的吸热峰。

[0293] (结晶性聚酯树脂C2制造例)

[0294] • 1,4-丁二醇:27.4质量份(0.29摩尔,多元醇的总摩尔的100.0摩尔%)

[0295] • 十四烷二酸:72.6质量份(0.28摩尔;多元羧酸的总摩尔的100.0摩尔%)

[0296] 将这些材料称量至装备有冷却管、搅拌器、氮气导入管和热电偶的反应槽中。用氮气置换烧瓶内部,在搅拌下逐渐升高温度,并在140℃温度下通过搅拌进行反应3小时。

[0297] • 2-乙基己酸锡:0.5质量份

[0298] 然后添加该材料,将反应槽内的压力降低至8.3kPa,并随着维持温度为200℃时进行反应4小时以获得结晶性聚酯树脂C2。所得结晶性聚酯树脂C2具有清晰的吸热峰。

[0299] (乙烯类树脂聚合物D制造例)

- 具有1个以上的不饱和键的聚乙烯(Mw: 1400, Mn: 850, DSC吸热峰: 100°C) 20质量份
- [0300] • 苯乙烯 59质量份
- 丙烯酸正丁酯 18.5质量份
- 丙烯腈 2.5质量份

[0301] 将这些原料装入高压灭菌釜,用氮气置换体系内部,并在升温搅拌时使混合物维持在180°C。将二-叔丁基过氧化物的2质量%二甲苯溶液50质量份连续滴入体系5小时,冷却之后分离并除去溶剂以获得包括接枝至聚乙烯的共聚物的乙烯类树脂聚合物D。所得乙烯类树脂聚合物D的软化点为110°C且玻璃化转变温度为64°C,并且根据THF可溶物的GPC的聚合物D的分子量为7400的重均分子量(Mw)和2800的数均分子量(Mn)。不确认对应于原料的具有一个以上的不饱和键的聚乙烯的峰。

[0302] (调色剂制造例1)

- 非晶性聚酯树脂A1 70质量份
- 非晶性聚酯树脂B1 30质量份
- 结晶性聚酯树脂C1 7.5质量份
- 乙烯类树脂聚合物D 5质量份
- [0303] • 烃蜡(最大吸热峰温度90°C) 5质量份
- C.I.颜料蓝15:3 5质量份
- 3,5-二-叔丁基水杨酸铝化合物 0.5质量份
- 二氧化硅细颗粒(一次平均粒径100nm) 1质量份
- 二氧化钛细颗粒(一次平均粒径30nm) 0.1质量份

[0304] 在亨舍尔混合机(FM-75,Mitsui Mining Co.,Ltd.)中以1200rpm和5分钟旋转时间将该配方的原料混合,然后在设定为获得135°C排出温度的温度下,在旋转速度设定为350rpm的双螺杆挤出机(PCM-30,Ikegai Ironworks Corp.)中混炼它们。以20°C/分钟的冷却速度将所得混炼产物冷却,并在锤磨机中粗粉碎至1mm以下。在机械粉碎机(T-250,Turbo Kogyo Co.,Ltd.)中将所得粗粉碎产物细粉碎。然后使用旋转分级机(200TSP,Hosokawa Micron Corporation)进行分级以获得调色剂颗粒。对于旋转分级机(200TSP,Hosokawa Micron Corporation)的操作条件,分级转子的转速为3000rpm。所得调色剂颗粒的重均粒径(D4)为5.7μm。

[0305] 将一次平均粒径为110nm的二氧化硅细颗粒0.5质量份添加至100质量份的所得调色剂颗粒,并在亨舍尔混合机(FM-75,Mitsui Mining Co.,Ltd.)中以1800s<sup>-1</sup>转速和10分钟旋转时间混合。使用如图3所示的表面处理设备在所得混合物上进行热处理以获得经热处

理的调色剂颗粒。操作条件为：进给=5kg/小时，热气流温度=135℃，热气流流速=6m<sup>3</sup>/分钟，冷气流温度=0℃，冷气流流速=4m<sup>3</sup>/分钟，冷气流绝对水含量=3g/m<sup>3</sup>，鼓风量=20m<sup>3</sup>/分钟，注射空气量=1m<sup>3</sup>/分钟。所得经热处理的调色剂颗粒的重均粒径(D4)为6.2μm。

[0306] 将一次平均粒径为13.0nm的二氧化硅细颗粒1.0质量份添加至100质量份的所得经热处理的调色剂颗粒，然后在亨舍尔混合机(FM75,Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery,Co.,Ltd.)中以45m/秒的周速度混合5分钟，并通过54μm网筛的超声波振动筛以获得调色剂1。

[0307] (调色剂制造例2至16)

[0308] 如表1所示由调色剂制造例1改变树脂A、树脂B、树脂C、树脂D和蜡的量和类型、混炼后的冷却速度和热处理温度，以制造调色剂2至16。用两阶段的混炼后冷却速度来制造调色剂10和11。混炼期间不使用二氧化硅细颗粒或二氧化钛细颗粒来制造调色剂14至16。不需要使用热气流的热处理来制造调色剂16。另外，配方和条件与调色剂制造例1相同。

[0309] (调色剂制造例17至23)

[0310] 由调色剂制造例16改变树脂A、树脂B、树脂D和蜡的量和类型、和混炼后的冷却速度，以制造调色剂17至23。调色剂17、18和20中，将熔点为78℃的烃蜡用作蜡。用两阶段的混炼后冷却速度来制造调色剂20。另外，配方和条件与调色剂制造例16相同。

[0311] 表1示出调色剂1至23的材料配方和制造条件。调色剂1至23中，在调色剂截面的TEM观察中，结晶性聚酯树脂的晶体呈现针状。此外，在调色剂1至23的差示扫描量热中观察结晶性聚酯的晶体熔融峰。所得调色剂的截面观察的测量结果如表2所示。

[0312] [表1]

[0313] (调色剂配方和制造条件)

调色剂No.	树脂A No.	树脂B No.	结晶性树脂No.	树脂C的添加量(质量份)	树脂D的添加量(质量份)	蜡的熔点(°C)	蜡的添加量(质量份)	混炼旋转速度(rpm)	混炼排出温度(°C)	混炼后冷却速度(°C/分钟)	热处理设备	
											热气流温度(°C)	冷却温度(°C)
1	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	350	135	20	135	0
2	A2	B2	C1	7.5	5	90	5	400	135	10	135	0
3	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	350	135	15	135	0
4	A2	B2	C1	7.5	5	90	5	420	135	9	135	0
5	A3	B3	C1	7.5	5	90	5	260	135	13	135	0
6	A2	B2	C1	7.5	5	90	5	390	135	12	135	0
7	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	390	135	16	135	0
8	A3	B3	C2	7.5	5.5	90	5	280	135	12	135	0
9	A3	B3	C2	7.5	5.5	90	5	280	135	11	135	0
10	A1	B1	C1	7.5	4.5	90	5	350	135	15→25	135	0
11	A1	B1	C1	7.5	4	90	5	350	135	12→28	135	0
12	A1	B1	C1	1	1	90	1	390	135	16	135	0
13	A1	B1	C1	12	7	90	10	390	135	16	135	0
14	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	350	135	20	135	0
15	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	350	135	20	120	0
16	A1	B1	C1	7.5	5	90	5	350	135	20	未处理	
17	A1	B1	C1	7.5	5	78	5	250	135	15	未处理	
18	A1	B1	C1	7.5	5	78	5	280	135	15	未处理	
19	A3	B3	C1	7.5	4.5	90	4.5	350	135	13	未处理	
20	A3	B3	C1	7.5	5	78	5	230	135	10→20	未处理	
21	A2	B2	C1	7.5	5	90	4.5	460	135	16	未处理	
22	A2	B2	C1	7.5	5	90	5	460	135	20	未处理	
23	A3	B3	C1	7.5	5	90	5	250	135	9	未处理	

[0314]

[0315] [表2]

[0316] (调色剂性质)

调色剂 No.	结晶性聚 酯的纵横 比	数均直径 Dc(nm)	Dc的标准 偏差 (nm)	数均直径 Dw (nm)	Dw的标准 偏差 (nm)	Dc/Dw	结晶性聚 酯的面积 比 (%)	蜡的面积 比 (%)
1	12.2	122	59	109	76	1.12	5.5	3.6
2	7.4	74	28	73	30	1.01	5.2	3.8
3	16.0	160	82	109	76	1.47	5.5	3.5
4	7.7	77	34	65	24	1.18	5.1	3.7
5	24.7	247	79	236	86	1.05	5.8	3.4
6	6.3	63	21	77	28	0.82	5.3	3.7
7	14.9	149	77	76	28	1.96	5.5	3.8
8	11.2	280	123	178	71	1.57	5.9	3.3
9	11.7	293	111	176	66	1.66	5.7	3.2
10	12.5	125	97	107	98	1.17	5.6	3.9
11	12.1	121	111	109	107	1.11	5.4	4.0
12	13.6	136	72	69	29	1.97	0.5	0.6
13	15.1	151	73	78	27	1.94	7.9	7.6
14	11.9	119	53	102	65	1.17	5.5	3.8
15	11.9	119	53	102	65	1.17	5.5	3.8
16	11.9	119	53	102	65	1.17	5.5	3.8
17	15.7	157	81	220	157	0.71	5.5	3.8
18	16.0	160	82	205	98	0.78	5.4	3.8
19	24.2	242	78	111	78	2.18	5.8	3.1
20	21.0	210	128	249	127	0.84	5.9	3.9
21	5.6	56	37	50	39	1.12	5.3	3.0
22	4.2	42	31	51	41	0.82	5.2	3.5
23	26.5	265	128	222	163	1.19	5.4	3.6

[0317] (磁性核颗粒制造例)

[0318] 步骤1 (称量和混合步骤) :

[0319] 以下述量称量铁素体原料:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$             60.2质量%

$\text{MnCO}_3$             33.9质量%

[0320]

$\text{Mg}(\text{OH})_2$         4.8质量%

$\text{SrCO}_3$             1.1质量%

[0321] 然后在使用氧化锆球( $\phi$  10mm)的干式球磨机中将它们粉碎并混合2小时。

[0322] 步骤2 (预烧成步骤 (Pre-firing step))

[0323] 粉碎混合之后,在焚烧式烧成炉中在1000℃大气中将其烧成3小时以制备预烧成铁素体。铁素体的组成如下。

[0324]  $(\text{MnO})_a (\text{MgO})_b (\text{SrO})_c (\text{Fe}_2\text{O}_3)_d$

[0325] 式中,  $a=0.39, b=0.11, c=0.01, d=0.50$ 。

[0327] 步骤3(粉碎步骤)

[0328] 在压碎机中粉碎至约0.5mm之后,通过相对于100质量份的预烧成铁素体添加30质量份水,在使用氧化锆球( $\phi$  10mm)的湿式球磨机中将其粉碎2小时。

[0329] 在使用氧化锆球( $\phi$  1.0mm)的湿式球磨机中将该浆料粉碎4小时以获得铁素体浆料。

[0330] 步骤4(造粒步骤)

[0331] 相对于100质量份的预烧成浆料,将2.0质量份的聚乙烯醇作为粘结剂添加至铁素体浆料,然后在喷雾干燥机(Ohkawara Kakohki Co.,Ltd.制造)中将其造粒为约36 $\mu$ m的球状颗粒。

[0332] 步骤5(主烧成步骤(Main baking step))

[0333] 然后在氮气气氛(氧浓度为1.00体积%以下)中在电气炉内在1150 $^{\circ}$ C下将其烧成4小时以控制烧成气氛。

[0334] 步骤6(选择步骤)

[0335] 将凝集的颗粒压碎,并通过在250 $\mu$ m网筛中筛分来除去粗颗粒以获得磁性核颗粒。

[0336] (涂布树脂制造例)

[0337] 甲基丙烯酸环己酯单体 26.8质量份

甲基丙烯酸甲酯单体 0.2质量份

甲基丙烯酸甲酯大分子单体 8.4质量份

[0338] (一端具有甲基丙烯酰基的重均分子量为5000的大分子单体)

甲苯 31.3质量份

甲基乙基酮 31.3质量份

[0339] 将这些材料添加至附带有回流冷却器、温度计、氮气导入管和搅拌器的四颈烧瓶中,并导入氮气以获得充足的氮气气氛。然后将其加热至80 $^{\circ}$ C,添加2.0质量份的偶氮二异丁腈,将混合物回流5小时以进行聚合。将己烷注入所得反应产物以使共聚物沉淀,滤出沉淀物并真空干燥以获得涂布树脂。

[0340] (磁性载体制造例)

[0341] 涂布树脂 20.0质量%

[0342] 甲苯 80.0质量%

[0343] 在珠磨机中将这些材料分散混合以获得树脂液体。

[0344] 将100质量份的磁性核颗粒放入纳乌塔混合机中,然后将树脂液体以树脂组分的2.0质量份的量添加至纳乌塔混合机。在减压下在70 $^{\circ}$ C下将其加热,以100rpm混合,并进行溶剂除去和涂布操作4小时。将所得样品转移至朱丽亚混合机(Julia mixer),在氮气气氛中在100 $^{\circ}$ C下热处理2小时,并用70 $\mu$ m网筛分级以获得磁性载体。基于体积分布的磁性载体的50%粒径(D50)为38.2 $\mu$ m。

[0345] 在V型混合机(V-10:Tokuju Corporation)中以0.5s $^{-1}$ 将上述调色剂1至23各自与

该磁性载体混合5分钟直至调色剂浓度为8.0质量%以获得双组分显影剂1至23。

[0346] (实施例1至16,比较例1至7)

[0347] 根据下述评价方法和标准来评价双组分显影剂1至23。评价结果如表3所示。

[0348] (定影构件耐久性和污染评价)

[0349] 将Canon imageRUNNER ADVANCE C9075PRO彩色复印机的定影温度设定为120℃,并在常温常湿环境(23℃,50%Rh)下进行图像输出耐久性试验。将输出图像调整为单色模式以使在青色的10cm宽的纵带(vertical bands)的4A横向图像(landscape image)上,青色在纸上的反射浓度为1.40。评价用纸为GF-C081复印纸(A4,重量81.4g/m<sup>2</sup>,购自Canon Marketing Japan Inc.)。在图像输出耐久性评价期间检查输出图像,并基于附着至定影构件的调色剂污染变得肉眼可见的输出张数来评价定影构件的污染水平。

[0350] (评价标准:归因于发生定影构件污染的图像品质下降的张数)

[0351] A:150,000以上 (优异)

[0352] B:100,000至小于150,000 (优良)

[0353] C:50,000至小于100,000 (非常良好)

[0354] D:20,000至小于50,000 (良好)

[0355] E:3,000至小于20,000 (常规技术水平)

[0356] F:小于3,000 (差)

[0357] (调色剂着色力(tinting strength)评价)

[0358] 在常温常湿环境(23℃,50%Rh)下通过作为图像形成设备的Canon imageRUNNER ADVANCE C9075PRO彩色复印机使用双组分显影剂1至23来评价调色剂着色力。使用CS-814复印纸(A4,重量81.4g/m<sup>2</sup>,购自Canon Marketing Japan Inc.)作为评价用纸,通过将青色的反射浓度调整为1.40来测量调色剂的载荷量(mg/cm<sup>2</sup>),并通过下述标准评价。使用X-Rite颜色反射浓度仪(500系列:X-Rite, Incorporated.)测量反射浓度。

[0359] (评价标准:反射浓度为1.40时调色剂的载荷量)

[0360] A:小于0.275mg/cm<sup>2</sup> (优良)

[0361] B:0.275mg/cm<sup>2</sup>至小于0.285mg/cm<sup>2</sup> (非常良好)

[0362] C:0.285mg/cm<sup>2</sup>至小于0.295mg/cm<sup>2</sup> (良好)

[0363] D:0.295mg/cm<sup>2</sup>以上 (常规技术水平)

[0364] (定影设备污染评价)

[0365] 将显影剂1至23放置在高温低湿环境(48℃/12%Rh)中一个月,并在常温常湿环境(23℃,50%Rh)下在Canon imageRUNNER ADVANCE C9075PRO彩色复印机上以0.5%图像率通过打印10,000张来进行线图像输出耐久性试验。图像输出试验之后从显影设备除去显影剂而不扫除显影辊,并将设备用作污染评价显影设备。将已贮存在常温常湿环境(23℃,50%Rh)下的新的显影剂装入该污染评价显影设备,用于在4A纸的整个表面上打印实心图像,并根据下述标准评价通过新的显影设备和污染评价显影设备的图像输出期间的图像浓度的变化。设定图像输出设置以获得纸在新的显影设备上的反射浓度为1.40。使用X-Rite颜色反射浓度仪(500系列:X-Rite, Incorporated.)测量图像浓度。

[0366] (评价标准:污染评价显影设备的图像浓度变化 $\Delta$ )

[0367] A:小于 $\Delta$ 0.02 (优良)

- [0368] B:  $\Delta 0.02$ 至小于 $\Delta 0.05$  (非常良好)
- [0369] C:  $\Delta 0.05$ 至小于 $\Delta 0.09$  (良好)
- [0370] D:  $\Delta 0.09$ 至小于 $\Delta 0.16$  (常规技术水平)
- [0371] E:  $\Delta 0.16$ 以上 (差)
- [0372] (调色剂凝集性评价)
- [0373] 将显影剂1至23各自放置在高温高湿环境(30°C/95%Rh)中三个月,在常温常湿环境(23°C,50%Rh)下使用Canon imageRUNNER ADVANCE C9075PRO彩色复印机输出300张4A全面半色调图像,并评价每张A4半色调输出图像上确认的调色剂凝集体斑痕(blemishes)的数量。设定图像输出设置以获得半色调图像在纸上的反射浓度为0.80。使用X-Rite颜色反射浓度仪(500系列:X-Rite, Incorporated.)测量图像浓度。
- [0374] (评价标准:每张A4图像的图像斑痕的数量)
- [0375] A: 小于0.01 (优异)
- [0376] B: 0.01至小于0.05 (优良)
- [0377] C: 0.05至小于0.1 (非常良好)
- [0378] D: 0.1至小于0.5 (良好)
- [0379] E: 0.5至小于3.0 (常规技术水平)
- [0380] F: 3.0以上 (差)
- [0381] [表3]
- [0382] (评价结果)

	显影剂 No.	调色剂 No.	定影构件污染 (单位:万张)	着色力 (mg/cm <sup>2</sup> )	显影设备污染 (Δ)	凝集性 (个/张)
实施例 1	1	1	A (19.3)	A (0.268)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 2	2	2	A (16.8)	A (0.268)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 3	3	3	A (15.9)	A (0.272)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 4	4	4	C (7.9)	A (0.267)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 5	5	5	C (5.4)	A (0.273)	A (0.01)	A (0.00)
实施例 6	6	6	C (8.6)	A (0.266)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 7	7	7	C (7.7)	A (0.271)	A (0.00)	A (0.00)
实施例 8	8	8	B (13.0)	B (0.280)	C (0.06)	A (0.00)
实施例 9	9	9	B (13.1)	C (0.288)	C (0.06)	A (0.00)
实施例 10	10	10	A (17.1)	A (0.270)	B (0.03)	A (0.00)
实施例 11	11	11	A (17.6)	A (0.270)	C (0.08)	A (0.00)
实施例 12	12	12	C (5.1)	A (0.269)	A (0.00)	B (0.02)
实施例 13	13	13	A (17.5)	B (0.282)	B (0.03)	A (0.00)
实施例 14	14	14	B (14.6)	B (0.276)	B (0.02)	A (0.00)
实施例 15	15	15	B (14.7)	B (0.276)	B (0.02)	C (0.07)
实施例 16	16	16	B (14.2)	B (0.279)	B (0.02)	D (0.23)
比较例 1	17	17	E (1.0)	B (0.277)	D (0.11)	D (0.35)
比较例 2	18	18	E (1.2)	B (0.276)	B (0.04)	D (0.46)
比较例 3	19	19	E (1.9)	C (0.286)	B (0.04)	D (0.38)
比较例 4	20	20	E (0.9)	C (0.286)	D (0.14)	D (0.29)
比较例 5	21	21	E (1.7)	B (0.275)	B (0.04)	D (0.30)
比较例 6	22	22	E (1.1)	A (0.273)	B (0.03)	D (0.48)
比较例 7	23	23	E (1.7)	C (0.289)	D (0.13)	D (0.30)

[0383]

[0384] 这些结果示出,通过本发明能够获得借此可防止低温定影的连续输出期间定影构件的污染的调色剂。

[0385] 尽管已参考示例性实施方案来描述本发明,但应理解的是本发明不限于公开的示例性实施方案。所附权利要求的范围应符合最宽泛的解释以涵盖全部此类变更及等同的结构和功能。

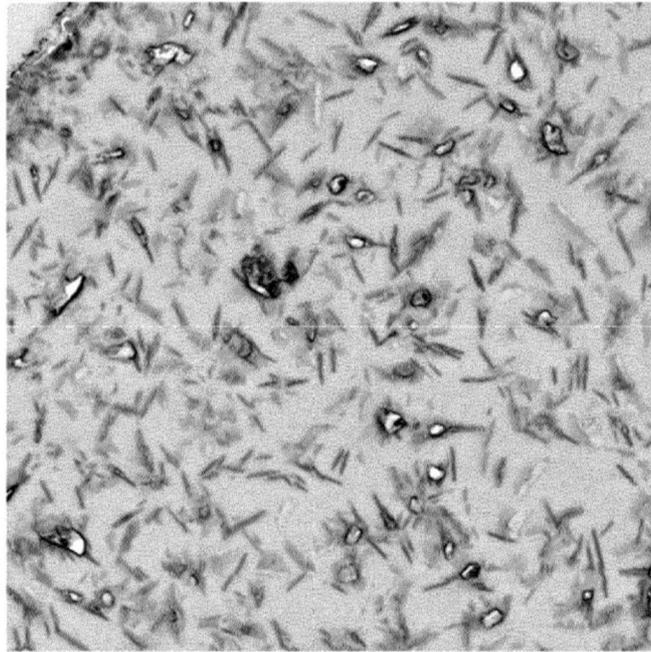


图1

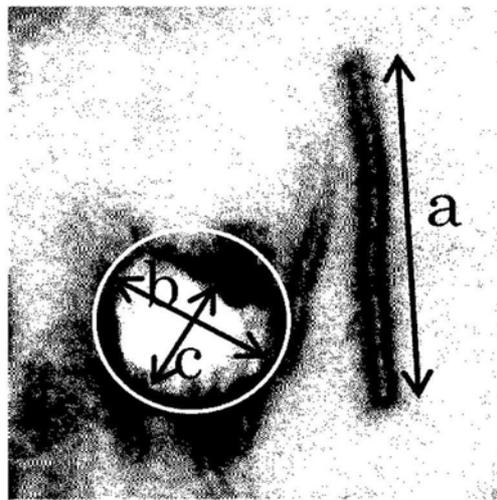


图2

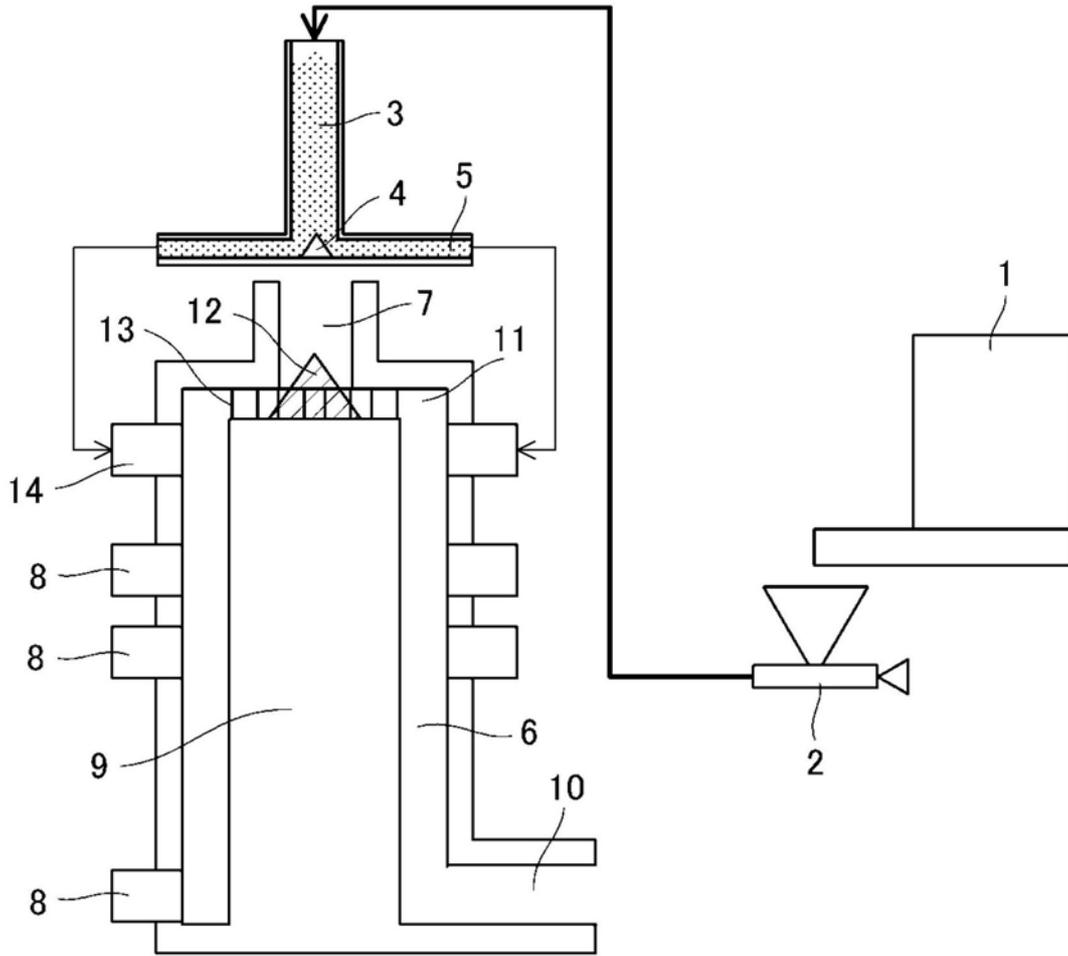


图3