



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103282834 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201180063219. 0

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

(22) 申请日 2011. 12. 13

11398

代理人 魏启学

(30) 优先权数据

2010-291641 2010. 12. 28 JP

(51) Int. Cl.

G03G 9/087(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/079279 2011. 12. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02012/090741 EN 2012. 07. 05

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 森部修平 山崎克久 吉羽大辅

高桥彻 辻本大祐 藤本雅己

权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

调色剂

(57) 摘要

一种包括调色剂颗粒的调色剂,各所述调色剂颗粒含有粘结剂树脂和着色剂,其中所述粘结剂树脂包括在由差示扫描量热计测定的 DSC 曲线中在 55℃至 120℃的温度下具有吸热峰的树脂;所述调色剂的软化点 T_m 为 90℃至 140℃;在 6.28rad/sec 频率下测定的调色剂粘弹性特性中,在 180℃温度下的贮能弹性模量为 1.0×10^2 Pa 至 1.0×10^4 Pa;在 x 轴为温度且 y 轴为损耗角正切 $\tan \delta$ 的图表中, $\tan \delta$ 在 50℃至 70℃范围内具有至少一个具有峰顶的峰;在峰顶温度下的 $\tan \delta (P)$ 为 2.0 至 10.0;在峰顶温度下的 $\tan \delta (P)$ 与 T_m 温度下的 $\tan \delta (T_m)$ 的比 ($\tan \delta (P)/\tan \delta (T_m)$) 在 2.5 至 8.0 的范围内。

1. 一种调色剂,其包括调色剂颗粒,各所述调色剂颗粒含有粘结剂树脂和着色剂,其中所述粘结剂树脂包括在由差示扫描量热计测定的 DSC 曲线中在不低于 55℃但不超过 120℃的温度下具有吸热峰的树脂,

所述调色剂的软化点 T_m 不低于 90℃但不超过 140℃,并且其中

在 6.28rad/sec 频率下测定的所述调色剂的粘弹性特性中,

i) 在 180℃温度下的贮能弹性模量 (G'_{180}) 不低于 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 但不超过 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$;

ii) 在 x 轴为温度且 y 轴为损耗角正切 $\tan \delta$ 的图表中,

a) $\tan \delta$ 在不低于 50℃但不超过 70℃的温度范围内存在至少一个具有峰顶的峰;

b) $\tan \delta (P)$ 不低于 2.0 但不超过 10.0,其中在赋予所述峰的峰顶的峰顶温度下的损耗角正切为 $\tan \delta (P)$;并且

c) $\tan \delta (P)$ 与 $\tan \delta (T_m)$ 的比 ($\tan \delta (P)/\tan \delta (T_m)$) 在不低于 2.5 但不超过 8.0 的范围内,其中在所述调色剂的软化点 T_m 下的损耗角正切为 $\tan \delta (T_m)$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂具有各自具有不同软化点的粘结剂树脂 (A) 和粘结剂树脂 (B),所述粘结剂树脂 (A) 具有软化点 $T_A(^{\circ}\text{C})$,所述粘结剂树脂 (B) 具有软化点 $T_B(^{\circ}\text{C})$,所述软化点 $T_A(^{\circ}\text{C})$ 低于所述软化点 $T_B(^{\circ}\text{C})$,并且所述软化点 $T_A(^{\circ}\text{C})$ 不低于 70℃但不超过 100℃,所述粘结剂树脂 (A) 在由差示扫描量热计测定的 DSC 曲线中在不低于 55℃但不超过 120℃的温度下具有吸热峰。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂 (B) 为聚酯单元化学键合到乙烯基共聚单元的杂化树脂。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于采用电子照相法、静电记录法或调色剂喷射记录法的图像形成方法的调色剂。

背景技术

[0002] 近来,用户更加经常有机会将通过数码相机、数码摄像机和移动终端拍摄的图像数据以及例如海报的图形图像,采用例如数码复印机和数码 LBP 的图像形成装置来输出。

[0003] 在将图像输出到在该用途中使用的高光泽纸上例如涂布纸和铜版纸的情况下,如果图像的光泽小于纸的光泽,图像会产生昏暗印象,并损害图像的画质和质感。因此,对于该用途需要形成高光泽的图像。

[0004] 在图形图像中,通常要输出图形部分和文字部分混合的并且具有不同调色剂承载量的图像。在此类图像中,需要输出没有光泽差异且具有灰度再现性的图像。

[0005] 在只追求高光泽图像的情况下,降低调色剂的粘度是有效的。另一方面,破坏了高温耐污损(off-set)性。特别是在图形应用的情况下,在许多情况下,要连续进给从例如明信片大小或 L 尺寸照片的小尺寸到 A3 尺寸的各种尺寸的纸。在该情况下,如果在连续输出小尺寸的纸后,立即进给例如 A3 纸的大尺寸纸, A3 纸的两端都被端部过热的加热辊固定,并在纸的端部非期望地产生高温污损(在下文中,该现象称作“端部污损”)。

[0006] 于是,为了同时满足高光泽性和高温耐污损性,已经提出了多种调色剂。

[0007] PTL1 提出一种方法,其中在结晶性聚酯树脂和非结晶性聚酯树脂中含有铝元素和锡元素,以控制树脂之间的交联度;由此,可以获得较高光泽,并可以防止高温污损现象。然而,在加入例如结晶性聚酯的定影助剂的情况下,在结晶性组分和其它树脂组分之间产生了熔融速度的差异,造成不均匀的光泽。这特别是在图像的画质和质感很重要的图形应用中可能是个问题,存在很大的改进空间。

[0008] PTL2 提出一种通过非结晶性嵌段组分与结晶性嵌段组分共聚获得的聚酯树脂,其中结晶性嵌段组分与非结晶性嵌段组分的软化点不同。在本提议中,结晶性聚酯嵌段与非结晶性聚酯嵌段共聚。从而使树脂部分相容化。结果,在调色剂中产生了较高粘性的部分和较低粘性的部分,产生了不均匀的调色剂粘度,导致图像的光泽不均匀。

[0009] PTL3 提出通过采用三种不同结晶状态的粘结剂树脂来改善不均匀的光泽。这可以有效地作为提供较高光泽并改善不均匀光泽的方法,但却需要大幅改善高温污损性,特别是端部污损。

[0010] 如上所述,在达到较高光泽和光泽均匀性的同时防止端部污损方面存在很多的技术问题,并且还有改善的空间。

[0011] 引文列表

[0012] 专利文献

[0013] PTL1: 日本专利申请特开号 2009-122522

[0014] PTL2: 日本专利申请特开号 2005-062509

[0015] PTL3: 日本专利申请特开号 2008-165017

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明的目的是提供一种解决上述问题的调色剂。即：本发明的目的是要提供一种呈现高且均匀的光泽、并能够防止端部污损的调色剂。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明涉及一种包括调色剂颗粒的调色剂，各调色剂颗粒含有粘结剂树脂和着色剂，其中粘结剂树脂包括在由差示扫描量热计测定的 DSC 曲线中在不低于 55℃ 但不超过 120℃ 的温度下具有吸热峰的树脂，调色剂的软化点 T_m 不低于 90℃ 但不超过 140℃，在 6.28rad/sec 频率下测定的调色剂粘弹性特性中，

[0020] i) 在 180℃ 温度下的贮能弹性模量 (G'_{180}) 不低于 $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 但不超过 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ；

[0021] ii) 在 x 轴为温度且 y 轴为损耗角正切 $\tan \delta$ 的图表中，

[0022] a) $\tan \delta$ 在不低于 50℃ 但不超过 70℃ 范围内具有至少一个具有峰顶的峰；

[0023] b) $\tan \delta (P)$ 不低于 2.0 但不超过 10.0，其中在赋予峰的峰顶的峰顶温度下的损耗角正切为 $\tan \delta (P)$ ；并且

[0024] c) $\tan \delta (P)$ 与 $\tan \delta (T_m)$ 的比 ($\tan \delta (P) / \tan \delta (T_m)$) 在不低于 2.5 但不超过 8.0 的范围内，其中在调色剂软化点 T_m 下的损耗角正切为 $\tan \delta (T_m)$ 。

[0025] 发明的有益效果

[0026] 将包含在特定温度范围内具有吸热峰的粘结剂树脂的调色剂的贮能弹性模量控制在预定的范围内，并控制调色剂在特定温度下的 $\tan \delta$ 。从而，能够实现高且均匀的光泽。此外，还能够防止端部污损。

附图说明

[0027] 图 1 为由流动测试仪测得的本发明调色剂的流动曲线的示意图。

具体实施方式

[0028] 通常，为了实现高光泽，众所周知的是要将作为调色剂主要成分的粘结剂树脂的熔体粘度设计成低的。然而，如果将粘结剂树脂本身的熔体粘度设计成低的，则对在高温下的耐污损性影响非常大。

[0029] 于是，已经检测了多种方法，其中使用定影助剂（例如低熔点蜡和结晶性聚酯等的添加剂）来控制由可塑效果控制的粘合树脂的熔融性质，由此同时达到较高光泽和高温下的耐污损性。

[0030] 然而，通过添加其它物质来控制可塑效果导致了一个问题，也就是：与粘结剂树脂的相容性的问题。即，只有相容部分的粘结剂树脂的粘度降低，从而在降低粘度的部分与其它部分之间的熔融速度产生差异。该差异导致不均匀的光泽和高温污损。特别是，例如在其中灰度比较重要的图形图像的图像中，在熔融速度上的差异很容易造成不均匀的光泽。

[0031] 通常，具有大的调色剂承载量的实心图像比具有小的调色剂承载量的半色调图像

的热传导性要差。因此,在定影时采用前述方法熔融实心图形的情况下,只有部分的相容粘结剂树脂被熔融,不能立即降低全体树脂的粘度。结果,虽然具有小的调色剂承载量的半色调图像在某种程度上得到高光泽,由于不能充分进行熔融,实心图像不能实现高光泽。这导致图像中的光泽不均匀。

[0032] 然而,本发明人发现,可以通过提供在粘结剂树脂的同一分子内熔融性能变化的点而不是简单地添加赋予可塑效果的组分来解决上述问题。

[0033] 即:本发明的特征是,在粘结剂树脂内设计通过分子链的部分取向得到的结晶态或接近于结晶的状态。该取向的分子部分具有结晶态或接近于结晶的状态。因此,当温度达到定影温度区域时,调色剂中的粘结剂树脂从取向分子部分开始熔融。结果,全体调色剂的熔融速度加快,并且主要在取向的分子部分的粘度瞬时降低,使得能够获得较高光泽。

[0034] 在添加结晶性树脂的情况下,只在结晶性树脂周围的非常小的部分中的熔融速度加快。与此相比,在本发明中,由于取向的分子部分位于粘结剂树脂内,在粘结剂树脂周围的所有树脂中的熔体粘度降低。结果,在全体树脂中的粘度瞬时降低,由此实现较高的光泽。此外,全体树脂的熔融速度高且均一。因此,无论调色剂承载量多少,都能够产生均一的熔融状态。结果,即使在具有不同灰度的图像中,能够得到均一的光泽。

[0035] 本发明的粘结剂树脂在由差示扫描量热计测得的 DSC 曲线中在不低于 55℃ 但不超过 120℃、更优选不低于 80℃ 但不超过 110℃ 的温度下具有吸热峰。

[0036] 峰温度显示调色剂中的粘结剂树脂从该温度开始熔融。因此,如果吸热峰低于 55℃,在纸进入定影单元后,取向的分子部分的熔融会急剧降低。结果,在取向的分子部分周围的聚合物的熔融速度和周围聚合物组分的熔融速度之间的差异过大。因此,虽然实现了高光泽,但产生了不均匀的光泽,或者增加了端部污损。另一方面,如果吸热峰高于 120℃,则不能实现较高的光泽。

[0037] 尽管在后面会描述差示扫描量热法的细节,本发明的吸热峰是根据将树脂一次加热到 200℃ 以熔融、并冷却以固化、再将温度升高以熔融粘结剂树脂时所吸收的热量。即使在第二次升温的过程中,也出现吸热峰。这表明,本发明的粘结剂树脂具有高结晶性,并且分子容易取向。由于这种树脂,即使将树脂熔融捏合并形成调色剂,作为包含在调色剂中的树脂,该树脂仍能够保持吸热峰。

[0038] 本发明的调色剂具有如上所述的特征,此外,控制调色剂的粘弹性非常重要。

[0039] 在以 6.28rad/sec 频率测定的调色剂的粘弹性特性中,在 180℃ 温度下的贮能弹性模量 (G'_{180}) 不低于 $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 但不超过 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 。此外,在 x 轴为温度且 y 轴为损耗角正切 $\tan \delta$ 的图表中, $\tan \delta$ 在不低于 50℃ 但不超过 70℃ 范围内具有至少一个具有峰顶的峰。此外,在赋予峰的峰顶的峰顶温度下的损耗角正切 $\tan \delta (P)$ 不低于 2.0 但不超过 10.0;并且 $\tan \delta (P)$ 与 $\tan \delta (T_m)$ 的比 ($\tan \delta (P)/\tan \delta (T_m)$) 在不低于 2.5 但不超过 8.0,其中 $\tan \delta (T_m)$ 为在调色剂软化点 T_m 下的损耗角正切。

[0040] 调色剂的贮能弹性模量 G' 表示在该温度下的弹性项。

[0041] 在使用定影助剂(例如低熔点蜡和结晶性聚酯等的添加剂)的情况下,通过可塑效果来控制粘结剂树脂的熔融性能,由于定影助剂与粘结剂树脂的相容性,只有部分粘结剂树脂的粘度降低。于是,在粘度降低的部分与其它部分之间产生熔融速度的差异。结果,熔融状态变得不均匀,并且部分地出现污损部分。

[0042] 另一方面,用于本发明的粘结剂树脂中,在分子内形成结晶状态,从而控制全体粘结剂树脂的熔融速度。因此,能够均匀地控制弹性状态。结果,在调色剂熔融之后,调色剂具有最佳的弹性并实现了高光泽,并且防止了端部污损。

[0043] 本发明调色剂在 180℃ 温度下的贮能弹性模量 (G'_{180}) 不低于 $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 但不超过 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 。贮能弹性模量 (G'_{180}) 更优选不低于 $3.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 但不超过 $8.0 \times 10^3 \text{Pa}$, 且特别优选不低于 $5.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 但不超过 $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

[0044] 贮能弹性模量 (G'_{180}) 低于 $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 表示调色剂不具有足够的弹性,并且端部污损增加。另一方面,在超过 $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 的贮能弹性模量 (G'_{180}) 下,调色剂中的弹性过高,且不能形成充分的熔融状态。结果,可能在定影图像的极少部分中出现黑点。

[0045] 损耗角正切 $\tan \delta$ 为损耗弹性模量 (G'') 与贮能弹性模量 (G') 的比 (G''/G')。通常,损耗弹性模量表示粘度,贮能弹性模量表示弹性。即: $\tan \delta$ 为表示粘性与弹性之间平衡的指标: 当 $\tan \delta$ 大时,粘度高;反之,当 $\tan \delta$ 小时,弹性高。

[0046] 此外, $\tan \delta$ 中的峰顶温度等于调色剂中粘结剂树脂由玻璃态转变为热可变形状态的温度,并且表明形成粘结剂树脂的分子链的微布朗运动在该温度下被活化。因此,峰温度也是调色剂开始赋予熔融特性例如光泽的温度。在峰温度低于 50℃ 下,调色剂软化,并且很容易产生端部污损。相反地,在峰温度高于 70℃ 下,抑制高光泽化。

[0047] 因此,在峰顶温度的 $\tan \delta (P)$ 规定了当分子链的微布朗运动被活化时的粘性和弹性状态。因此,不低于 2.0 的 $\tan \delta (P)$ 表示当微布朗运动开始时粘度较高,且粘结剂树脂无需施加外力即可容易流动变形。结果,在定影温度区域内的熔融速度加快。

[0048] 低于 2.0 的 $\tan \delta (P)$ 表示弹性的影响大,且在定影温度范围内难以大幅降低粘度。结果,抑制高光泽化。另一方面,在大于 10.0 的 $\tan \delta (P)$ 下,在低温范围内树脂已经明显软化,并且增加了端部污损。

[0049] 进一步地, $\tan \delta (P)$ 与为调色剂开始熔融的温度的软化点 T_m 下的 $\tan \delta (T_m)$ 的比 ($\tan \delta (P)/\tan \delta (T_m)$) 不低于 2.5 但不超过 8.0, 更优选不低于 3.0 但不超过 5.0。

[0050] 该比不低于 2.5 表明: 以绝对值计, $\tan \delta (P)$ 大且 $\tan \delta (T_m)$ 小。即: 它表明粘性组分在峰温度附近有强烈的影响, 且弹性组分在软化点附近有强烈的影响。

[0051] 因此, 该比表明: 在峰温度附近, 取向的分子部分周围的熔融加速的状态, 以及在软化点 (即当调色剂熔融的时候) 附近树脂具有某种程度的弹性的状态。因此, 低于 2.5 或高于 8.0 的比例表明: 熔融速度的控制与熔融之后弹性状态之间不平衡, 导致不均匀的光泽。

[0052] 为了实现上述物理性能, 在本发明的调色剂中, 调色剂的软化点 T_m 需要不低于 90℃ 但不超过 140℃。

[0053] 在低于 90℃ 的软化点下, 调色剂的粘度过度降低, 增加了端部污损。在超过 140℃ 的软化点下, 抑制高光泽化。

[0054] 如上所述, 在粘结剂树脂中分子中的某些聚合物部分地取向从而形成结晶态或接近于结晶的状态, 并将使用该粘结剂树脂的调色剂的粘弹特性控制在预定的范围内。从而, 能够得到可以提供均匀且高光泽的图像并防止端部污损的调色剂。

[0055] 采用下面的方法测量本发明粘结剂树脂的 DSC 曲线中的吸热峰和吸收的热量。

[0056] 采用差示扫描量热计“Q1000” (由 TA Instruments, Inc. 制造)、按照 ASTM

D3418-82 来测量粘结剂树脂吸热峰的峰温度。

[0057] 使用锡和锌的熔点对仪器中的检测单元进行温度校正,并使用锡的熔融热来校正热量。具体而言,准确称量大约 5mg 的粘结剂树脂,并放入铝盘中。使用空的铝盘作为参比,在 30℃至 200℃的测试温度下以 10℃/min 的升温速度进行测试。在测试中,温度一旦升至 200℃,随即以 10℃/min 的降温速度降至 30℃。随后,再次以 10℃/min 的升温速度升温。在这个升温过程中,获得比热的改变。来自比热改变前后基线中点的线与 DSC 曲线的交点被定义为粘结剂树脂的玻璃化转变温度 T_g 。

[0058] 在第二次升温过程中,在不低于 30℃但不超过 200℃的温度范围内,在不低于玻璃化转变温度 T_g 的温度下获得的吸热峰被定义为本发明的吸热峰。吸热峰吸收的热量 ΔH 可以通过测定由 DSC 曲线和基线(吸热峰)所环绕的区域的积分值获得。

[0059] 通常,在粘结剂树脂中观察到的吸热峰是归因于结晶性组分的焓弛豫或熔融热的峰。

[0060] 焓弛豫为:如果提高非晶粘结剂树脂的温度,在玻璃化转变温度发生由玻璃态到超冷液体的转变。焓弛豫为在相转变中归因于体积(焓)膨胀(弛豫)的吸热峰。峰的存在/不存在受到粘结剂树脂聚合物链形状的影响。具有线性聚合物链的粘结剂树脂更倾向于具有该峰。

[0061] 结晶性组分的熔融热为:如在结晶性聚酯和蜡中所熟知的,切断相同取向分子之间的相互作用从而产生从结晶(固体)状态至液体状态的相转变所需要的热能。

[0062] 即:本发明 DSC 曲线中的吸热峰表明发生了粘结剂树脂组分的相转变。认为当发生相转变时,粘结剂树脂聚合物链的分子运动加速。因此,在粘结剂树脂中观察到的吸热峰可以为与焓弛豫有关的峰以及归因于结晶性组分熔融热的峰。

[0063] 通过下面方法测定本发明调色剂的粘弹性特性。

[0064] 作为测量设备,采用旋转平板型流变仪“ARES”(由 TA Instruments, INC. 制备)。作为测试用样品,使用的是在 25℃的环境温度下,采用压片机,将调色剂加压成型为直径 7.9mm、厚度 2.0 ± 0.3 mm 的盘状样品。将样品放置在平行板上。在 15 分钟内将温度由室温(25℃)升高到 100℃,并调整样品的形状。随后,将温度降至测试粘弹性的测试起始温度,并开始测试。此时,重要的是要设定样品,使得初始法向力为零。此外,如下所述,在随后的测试中,能够通过自动张力调整(Auto Tension Adjustment ON)来消除初始法向力的影响。

[0065] 在下面条件下进行测试:

[0066] (1) 使用直径 7.9mm 的平行板。

[0067] (2) 频率(Frequency)为 6.28rad/sec(1.0Hz)。

[0068] (3) 施加应变(Strain)的起始值设定为 0.1%。

[0069] (4) 在 30℃至 200℃范围内,以 2.0℃/min 的升温速度(Ramp Rate)进行测试。在下面自动调整模式的设定条件下进行测试。在自动应变调整模式(Auto Strain)下进行测试。

[0070] (5) 最大施加应变(Max Applied Strain)设定为 20.0%。

[0071] (6) 最大扭矩(Max Allowed Torque)设定为 200.0g·cm,且最小扭矩(Min Allowed Torque)设定为 0.2g·cm。

[0072] (7) 应变调整 (Strain Adjustment) 设定为当前应变 (Current Strain) 的 20.0%。在测试中,使用自动张力调整模式 (Auto Tension)。

[0073] (8) 自动张力方向 (Auto Tension Direction) 设定为压缩 (Compression)。

[0074] (9) 初始静力 (Initial Static Force) 设定为 10.0g,且自动张力敏感度 (Auto Tension Sensitivity) 设定为 40.0g。

[0075] (10) 作为自动张力 (Auto Tension) 的操作条件,样品模量 (Sample Modulus) 不低于 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

[0076] 本发明调色剂和粘结剂树脂的软化点是采用恒定负荷挤出型毛细管流变仪“流动特性评价装置 FLOWtester CFT-500D”(由 SHIMADZU Corporation 制造)、根据设备所附的手册、采用下面的方法测定。

[0077] 在该设备中,当通过活塞从样品的顶部向测试样品施加恒定负荷时,升高填入圆筒中的测试样品的温度,来熔融样品。从圆筒底部的模具挤出熔融的测试样品。能够得到显示此时活塞下行距离与温度之间关系的流动曲线。

[0078] 在本发明中,将根据“流动特性评价装置 FLOWtester CFT-500D”所附手册的“1/2 方法中的熔融温度”定义为软化点。按照以下来计算在 1/2 方法中的熔融温度。

[0079] 下面,将利用图 1 来描述该计算。

[0080] 首先,确定出:流动完成时活塞下行的距离 $S_{\max}$ 与开始流动时活塞下行的距离 $S_{\min}$ 之间差值的 1/2(该值被定义为 X , $X = (S_{\max} - S_{\min}) / 2$)。

[0081] 随后,当流动曲线中活塞的下行距离为 X 与 $S_{\min}$ 之和时,流动曲线中的温度为 1/2 方法中的熔融温度。

[0082] 作为测试的样品,使用的是:使用锭剂成型压缩机(例如 NT-100H,由 NPa SYSTEM CO., LTD. 制造),在 25℃的环境下和大约 10MPa 下,将大约 1.0g 样品加压成型大约 60 秒,制成的直径大约 8mm 的圆柱形样品。

[0083] CFT-500D 的测试条件如下:

[0084] 测试模式:升温法

[0085] 起始温度:30℃

[0086] 目标温度:200℃

[0087] 测量间隔:1.0℃

[0088] 升温速度:4.0℃/min

[0089] 活塞截面积:1.000cm²

[0090] 测试负载(活塞负荷):10.0kgf(0.9807MPa)

[0091] 预热时间:300 秒

[0092] 模具的口直径:1.0mm

[0093] 模具的长度:1.0mm

[0094] 为了获得上述的调色剂粘度,在本发明的调色剂中,THF 可溶物的由凝胶渗透色谱(GPC)测得的峰分子量(M_p)优选在不低于 3000 但不超过 10000 的范围内具有至少一个峰。

[0095] 进一步地,为了获得上述的储能弹性模量(G'),调色剂优选含有不低于 20 质量%但不超过 40 质量%、更优选不低于 25 质量%但不超过 35 质量%的 THF 不溶物。

[0096] 从高光泽性和高温耐污损性的观点考虑,调色剂的玻璃化转变温度优选不低于 45

但不超过 60℃,且更优选不低于 45 但不超过 58℃。

[0097] 作为本发明中使用的粘结剂树脂,从分子部分取向提供结晶性的观点考虑,优选聚酯树脂。其中,特别优选线性聚酯。特别优选用于本发明的线性聚酯树脂的组分如下。

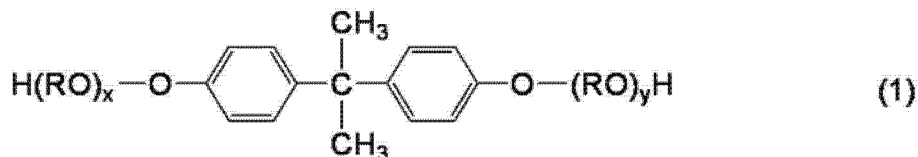
[0098] 二价酸组分的例子包括如下的二羧酸或其衍生物:苯二酸、其酸酐或其低烷基酯,例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐;烷基二羧酸、其酸酐或其低烷基酯,例如丁二酸、己二酸、癸二酸和壬二酸;烯基丁二酸或烷基丁二酸、其酸酐或其低烷基酯,例如正十二烯基丁二酸和正十二烷基丁二酸;以及不饱和二羧酸、其酸酐或其低烷基酯,例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸。

[0099] 作为本发明的特征,粘结剂树脂的部分分子链取向以提供结晶性。为此,优选芳族二羧酸,因为它们具有坚固的平面结构,包括大量未被 π 电子系统局域化的电子,因此可容易由 $\pi-\pi$ 相互作用使分子取向。特别优选的是容易具有线性结构的对苯二甲酸和间苯二甲酸。从控制吸热峰的温度的观点来看,基于形成聚酯树脂的 100.0mol% 酸组分,芳香族二羧酸的含量优选不低于 50.0mol%。该含量更优选不低于 70.0mol%,且特别优选不低于 80.0mol%。

[0100] 二价醇组分的例子包括以下组分:乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、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-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、氢化双酚A、由式(1)表示的双酚:

[0101] [式 1]

[0102]



[0103] (其中 R 为亚乙基或亚丙基, x 和 y 各自为不低于 0 的整数,且 x+y 的平均值为 0 至 10) 及其衍生物;由式(2)表示的二醇:

[0104] [式 2]

[0105]



[0106] (其中 R' 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。)

[0107] 其中,从将分子部分取向以提供结晶性的观点来看,优选具有不超过 6 个碳原子的、容易具有线性结构的脂族醇。然而,如果只使用这种醇,则结晶度过高,损失了非晶性。因此,需要部分破坏由上述酸和醇组合得到的聚酯树脂的结晶性结构。为此,特别优选使用具有线性结构并且侧链中具有取代基、其中能够立体地破坏结晶性的新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇等。基于总的醇组分,这些醇组分优选不低于 20mol% 但不超过 50mol%,且更优选不低于 25mol% 但不超过 40mol%。

[0108] 除了上述的二价羧酸化合物和二价醇化合物外,本发明使用的聚酯树脂可以含有作为组分的单价羧酸化合物、单价醇化合物、具有 3 或更高价的羧酸化合物以及具有 3 或更

高价的醇化合物。

[0109] 单价羧酸化合物的例子包括：具有不超过 30 个碳原子的芳族羧酸，例如苯甲酸和对甲基苯甲酸；和具有不超过 30 个碳原子的脂族羧酸，例如硬脂酸和山萘酸。

[0110] 单价醇化合物的例子包括：具有不超过 30 个碳原子的芳族醇，例如苯甲醇；和具有不超过 30 个碳原子的脂族醇，例如月桂醇、鲸蜡醇、硬脂醇和山萘醇。

[0111] 不特别限定具有 3 或更高价的羧酸化合物，其例子包括偏苯三酸、偏苯三酸酐和均苯四酸。

[0112] 具有 3 或更高价的醇化合物的例子包括三羟甲基丙烷、季戊四醇和甘油。

[0113] 不特别限定制备本发明聚酯树脂的方法，可以使用已知的方法。例如，将前述羧酸化合物和醇化合物一起制备，进行酯化反应或酯交换反应以及要聚合的缩合反应。由此，制得聚酯树脂。在聚酯树脂的聚合中，例如，可以使用聚合催化剂，例如四丁氧基钛、二丁基氧化锡、乙酸锡、乙酸锌、二硫化锡、三氧化锑和二氧化锆。不特别限定聚合温度，并优选不低于 180℃ 但不超过 290℃ 的范围。

[0114] 作为粘结剂树脂，可以单独使用上述树脂。优选混合使用两种或多种具有不同软化点的粘结剂树脂（粘结剂树脂 A 和粘结剂树脂 B）。粘结剂树脂 A 的软化点低于粘结剂树脂 B 的软化点。因此，粘结剂树脂 A 被写做低软化点树脂，且粘结剂树脂 B 被写做高软化点树脂。

[0115] 这两种具有不同软化点的树脂，即：低软化点树脂和高软化点树脂，优选以 50:50 至 20:80 的质量比混合使用。

[0116] 在两者中，将低软化树脂设计为使得低软化点树脂的分子链部分取向来提供结晶性。该设计为更优选的实施方案。这是因为树脂的熔融速度由于粘结剂树脂的峰温度和低软化点树脂的软化温度存在于大致相同的温度区域内而可以被进一步加速。为此，低软化树脂的软化点 TA 优选不低于 70℃ 但不超过 100℃，且更优选不低于 75℃ 但不超过 95℃。

[0117] 因此，具有低熔融速度的高软化点树脂起到涂覆低软化点树脂以在定影温度范围内防止端部污损的作用。

[0118] 优选地，高软化点树脂的软化点 TB 为不低于 120℃ 但不超过 180℃，且优选不低于 130℃ 但不超过 150℃。

[0119] 在本发明中使用的高软化点树脂优选为聚酯单元化学键合到乙烯基共聚单元的杂化树脂。这是因为：各自具有不同熔体粘度的聚酯树脂部分和乙烯基树脂部分在高软化点树脂中形成粘度梯度，有助于光泽的均匀。

[0120] 在定影温度区域中，首先将具有高熔融速度的低软化点树脂熔融。随后，将熔融速度比低软化点树脂低的高软化点树脂中的聚酯部分熔融。在该阶段，具有相同聚酯组成的两者彼此充分混合，以形成平滑的定影表面。然而，在纸表面具有凹凸的情况下，可反映凹凸，结果，还可能在定影调色剂的表面上产生非常微小的凹凸，导致不均匀。在该情况下，由于存在为具有低熔融速度的高软化点树脂的乙烯基树脂，因此乙烯基树脂优先熔入凹部中，以提高光泽的均匀性。

[0121] 此外，由于乙烯基树脂化学键合到聚酯单元上，乙烯基树脂不会引起由相分离产生的不均匀定影。

[0122] 另一方面，在使用单一杂化树脂的情况下，聚酯树脂部分的分子链被部分取向。由

此,能够提供结晶性。

[0123] 聚酯单元与乙烯基共聚单元的混合比优选为 50:50 至 90:10 的质量比。如果聚酯单元的含量低于 50 质量 %, 粘度不会快速降低, 并抑制了高光泽性。

[0124] 如果含量超过 90 质量 %, 可能产生不均匀光泽。

[0125] 制备用于本发明粘结剂树脂的乙烯基共聚单元的乙烯基单体的例子包括如下的苯乙烯单体和丙烯酸单体。苯乙烯单体的例子包括苯乙烯和邻甲基苯乙烯, 丙烯酸单体的例子包括丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯。

[0126] 乙烯基共聚单元可以为采用聚合引发剂制备的树脂。作为聚合引发剂, 可以使用下面已知的引发剂。聚合引发剂的例子包括: 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈) 和 2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)。从效率的观点来看, 基于 100 质量份的单体, 这些聚合引发剂的使用比例优选不低于 0.05 质量份但不超过 10 质量份。

[0127] 更优选用作本发明粘结剂树脂的杂化树脂为: 其中聚酯单元和乙烯基共聚单元直接或间接化学键合的树脂。

[0128] 为此, 采用与聚酯树脂单体和乙烯基树脂单体都反应的化合物(以下称作“双反应性化合物”)来进行聚合反应。该双反应性化合物的例子包括在缩聚树脂单体和加成聚合树脂单体中的富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、柠康酸、马来酸和富马酸二甲酯的化合物。其中, 优选使用富马酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0129] 基于全部原料单体, 双反应性化合物的用量不低于 0.1 质量 % 但不超过 20.0 质量 %, 并优选不低于 0.2 质量 % 但不超过 10.0 质量 %。

[0130] 优选地, 粘结剂树脂在通过四氢呋喃(THF)可溶物的凝胶渗透色谱(GPC)测量的分子量分布中具有下面的分子量分布。

[0131] 用作高软化点树脂的高软化点树脂的峰分子量 MpB 优选不低于 5000 但不超过 20000, 并且重均分子量 MwB 优选不低于 10000 但不超过 500000。用作低软化点树脂的低软化点树脂的峰分子量 MpA 优选不低于 2000 但不超过 10000, 且重均分子量 MwA 优选不低于 4000 但不超过 20000。

[0132] 从赋予调色剂以弹性并进一步改善材料分散性的观点来看, 高软化点树脂优选含有不低于 10.0 质量 % 但不超过 60.0 质量 % 的 THF 不溶组分, 并优选不低于 20.0 质量 % 但不超过 50.0 质量 % 的 THF 不溶组分。

[0133] 进一步地, 为了获得均匀且所需的光泽, 由本发明粘结剂树脂的 DSC 曲线得到的吸热峰吸收的热量优选不低于 0.30J/g 但不超过 2.00J/g, 且更优选不低于 0.50J/g 但不超过 1.50J/g。

[0134] 在本发明中, 为了给调色剂赋予剥离性, 当需要时可以使用脱模剂(蜡)。

[0135] 作为蜡, 由于易于分散在调色剂中且剥离性高, 优选的是烃类蜡, 例如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、微晶蜡和石蜡。当需要时, 少量的一种或两种或多种蜡可以组合使用。

[0136] 具体而言, 蜡的例子包括: VISCOL(注册商标)330-P、550-P、660-P 和 TS-200(Sanyo Chemical Industries, Ltd.); Hi-WAX400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P 和 110P(Mitsui Chemicals, Inc.); SASOL H1、H2、C80、C105 和 C77(Schumann Sasol); HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11 和 HNP-12(Nippon Seiro Co., Ltd.);

UNILIN(注册商标)350、425、550、700 和 UNICID(注册商标)、UNICID(注册商标)350、425、550 和 700(Toyo-Petrolite Co.,Ltd.);日本蜡、蜂蜡、米蜡、小烛树蜡和棕榈蜡(可由 CERARICA NODA Co.,Ltd. 购得)。

[0137] 蜡的加入时机可以为:制备调色剂期间的熔融粘合时或者制备粘结剂树脂时。从现有方法中适当选择。这些蜡可以单独或组合使用。

[0138] 优选地,基于 100 质量份粘结剂树脂,蜡的添加量不低于 1 质量份但不超过 20 质量份。

[0139] 本发明的调色剂可以为磁性调色剂和非磁性调色剂。如果使用磁性调色剂,调色剂优选含有磁性铁氧化物。作为磁性铁氧化物,使用例如磁铁矿、磁赤铁矿和铁氧体等的铁氧化物。此外,为了提高调色剂颗粒中的微分散性,优选将磁性铁氧化物进行向制备期间的浆液施加剪切力的处理,以一次破碎该磁性铁氧化物。

[0140] 在本发明调色剂中磁性铁氧化物的含量优选在调色剂中不低于 25 质量%但不超过 45 质量%,且更优选不低于 30 质量%但不超过 45 质量%。

[0141] 在这些磁性体中,在 795.8kA/m 下施加的磁性为不低于 1.6kA/m 但不超过 12.0kA/m 的矫顽力,且饱和磁化强度不小于 50.0Am²/kg 但不超过 200.0Am²/kg(优选不小于 50.0Am²/kg 但不超过 100.0Am²/kg)。进一步地,残余磁化强度优选不小于 2.0Am²/kg 但不超过 20.0Am²/kg。

[0142] 可以采用振动样品磁力计例如 VSM P-1-10(由 Toei Industry Co.,Ltd. 制备)来测定磁性铁氧化物的磁性。

[0143] 在使用非磁性调色剂的情况下,可以使用炭黑以及一种或两种或多种其它通常已知的颜料或染料作为着色剂。

[0144] 着色剂的量优选不低于 0.1 质量份但不超过 60.0 质量份,并更优选不低于 0.5 质量份但不超过 50.0 质量份,基于 100.0 质量份的树脂组分。

[0145] 在本发明的调色剂中,可以使用电荷控制剂来稳定其带电性能。取决于电荷控制剂的种类和其它调色剂颗粒形成材料的物理性质,调色剂颗粒一般优选含有不低于 0.1 但不超过 10.0 质量份的电荷控制剂,基于 100.0 质量份的粘结剂树脂。

[0146] 作为电荷控制剂,已知调色剂用负电荷控制剂和调色剂用正电荷控制剂。根据调色剂的种类和用途,可以使用一种或两种或多种不同的电荷控制剂。

[0147] 作为调色剂用负电荷控制剂,有效的例如为有机金属配合物和螯合物。它们的例子包括单偶氮金属配合物;乙酰丙酮金属配合物;芳族羟基羧酸或芳族二羧酸的金属配合物或金属盐。除了这些,调色剂用负电荷控制剂的例子包括芳族单羧酸和芳族多羧酸、其金属盐及其酸酐;以及酯和双酚的酚类衍生物。

[0148] 调色剂用正电荷控制剂的例子包括:苯胺黑和用脂肪酸金属盐改性的产物;季铵盐,例如三丁基苄基铵-1-羟基-4-萘磺酸盐和四丁基铵四氟硼酸盐,例如为其类似物的鎓盐等的鎓盐,及其色淀颜料;三苯基甲烷染料及其色淀染料(作为色淀化剂,磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、单宁酸、月桂酸、没食子酸、氰铁酸和铁氰化合物);以及高级脂肪酸的金属盐。在本发明中,可以使用它们的一种,或者可以组合使用它们的两种或多种。其中,作为调色剂用正电荷控制剂,特别优选使用苯胺黑化合物、三苯基甲烷色淀染料和季铵盐。

[0149] 使用的电荷控制剂的具体例子包括 Spilon Black TRH、T-77、T-95 和

TN-105(HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.) 以及 BONTRON(注册商标)S-34、S-44、E-84 和 E-88(ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.)。正电荷控制剂的优选例子可以包括 TP-302 和 TP-415(HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.);BONTRON(注册商标)N-01、N-04、N-07 和 P-51(ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.);以及 Copy Blue PR(Clariant International Ltd.)。

[0150] 此外,可以使用乙烯基单体与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的共聚物的电荷控制树脂,并且可以与前述电荷控制剂组合使用。本发明调色剂的带电性能可以为正电或负电之一。调色剂优选具有负带电性,因为作为优选粘结剂树脂的聚酯树脂本身具有高的负带电性。

[0151] 此外,在本发明的调色剂中,作为无机细粉,可以使用具有高的向调色剂颗粒表面赋予流动性的能力的流动改性剂,其中一次颗粒的数均粒径小,并且 BET 比表面积不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 但不超过 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。如果流动改性剂可以外部添加到调色剂颗粒中以使添加后与添加前相比增加流动性,则可以使用任何流动改性剂。流动改性剂的例子包括:氟树脂粉末,例如偏二氟乙烯细粉和聚四氟乙烯细粉;细粉状二氧化硅,例如湿法二氧化硅和干法二氧化硅,以及通过用硅烷偶合剂钛、偶联剂或硅油表面处理这些二氧化硅获得的处理过的二氧化硅。优选的流动性改进剂是通过卤化硅气相氧化制备的细粉,这被称作干法二氧化硅或气相法二氧化硅。例如,该过程使用四氯化硅气体在氧气和氢气中的热分解氧化反应,反应式为:



[0153] 优选的流动改性剂可以为二氧化硅和其它氧化物的复合细粉,所述复合细粉是通过在该制备步骤中组合使用金属卤化物(例如氯化铝或氯化钛)和卤化硅而得到。优选使用平均一次粒径在不低于 $0.001\mu\text{m}$ 但不超过 $2\mu\text{m}$ 范围内的二氧化硅细粉,特别优选在不低于 $0.002\mu\text{m}$ 但不超过 $0.2\mu\text{m}$ 范围内。

[0154] 更优选地,使用将由卤化硅气相氧化制备的二氧化硅细粉疏水化处理得到的经处理的二氧化硅细粉。在经处理的二氧化硅细粉中,处理为由甲醇滴定测试滴定的疏水化程度指定为在不低于 30 但不超过 80 范围内的值的二氧化硅细粉是特别优选的。

[0155] 作为疏水化方法,通过与二氧化硅细粉反应或物理吸附二氧化硅细粉的有机硅化合物进行化学处理。作为优选的方法,将通过卤化硅气相氧化制备的二氧化硅细粉采用有机硅化合物处理。此类有机硅化合物的例子包括:六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、乙烯基二甲基丙烯酰氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、1-六甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷、以及每个分子具有 2 至 12 个硅氧烷单元并且在位于末端的每个单元中含有最多一个与 Si 键合的羟基的二甲基聚硅氧烷。使用它们中的一种或者其两者或多种的混合物。

[0156] 可以用硅油处理二氧化硅细粉,或者可以与疏水化结合进行处理。

[0157] 优选地,使用 25°C 粘度不低于 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 但不超过 $1000\text{mm}^2/\text{s}$ 的硅油。例如,二甲基

硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性硅油是特别优选的。

[0158] 硅油处理所用方法的例子包括：通过混合器例如亨舍尔混合器将用硅烷偶联剂处理的二氧化硅细粉与硅油直接混合的方法；将硅油喷雾到作为基底的二氧化硅细粉上的方法；以及将硅油溶解或分散在合适的溶剂中，将二氧化硅细粉加入到该溶液中，混合溶液并除去溶剂的方法。在硅油处理的二氧化硅中，更优选的是在用硅油处理之后，将二氧化硅在惰性气体中在不低于 200℃（更优选不低于 250℃）的温度下加热，以稳定表面的涂层。

[0159] 优选的硅烷偶联剂的例子包括六甲基二硅氮烷（HMDS）。

[0160] 在本发明中，优选的是：预先采用偶联剂处理二氧化硅再用硅油处理二氧化硅的方法处理的二氧化硅；或者同时采用偶联剂和硅油处理二氧化硅的方法处理的二氧化硅。

[0161] 无机细粉的使用量优选不低于 0.01 质量份但不超过 8.00 质量份，更优选不低于 0.10 质量份但不超过 4.00 质量份，基于 100.00 质量份的调色剂颗粒。

[0162] 当需要时，本发明的调色剂中还可以加入其它外部添加剂。外部添加剂的例子包括带电助剂、导电剂、流动剂、防结块剂、通过热辊定影时的脱模剂、润滑剂以及作为研磨剂的树脂细颗粒和无机细颗粒。

[0163] 润滑剂的例子包括聚氟乙烯粉末、硬脂酸锌粉末和聚偏二氟乙烯粉末。其中优选聚偏二氟乙烯粉末。研磨剂的例子包括氧化铈粉末、碳化硅粉末和钛酸锶粉末。采用如亨舍尔混合机的混合机将这些外部添加剂与调色剂颗粒充分混合。由此，可以得到本发明的调色剂。

[0164] 在制备本发明调色剂的过程中，采用混合器例如亨舍尔混合器和球磨机将粘结剂树脂、着色剂和其它添加剂充分混合。将混合物采用热捏合机例如热辊、捏合机和挤出机熔融捏合。随后，将捏合产物冷却固化，然后粉碎、分级。当需要时，可进一步将所得产物和所需添加剂通过混合机例如亨舍尔混合机充分混合。由此，可以得到本发明的调色剂。

[0165] 测试本发明调色剂物理性能的方法如下所示。下述实施例也同样根据该方法进行测试。

[0166] < 在粘结剂树脂和调色剂中 THF 不溶物的测定 >

[0167] 称量大约 1.0g 的树脂和调色剂 (W1g)，并放在圆筒形滤纸内（例如，86 号，R 尺寸 28×100mm，由 Advantec Toyo Kaisha, Ltd. 制造）。将滤纸装入索氏萃取器中，使用 200ml THF 作为溶剂萃取 16 小时。

[0168] 此时，在使得溶剂的萃取循环周期为每次大约 4 分钟的回流速度下进行萃取。

[0169] 在完成萃取后，拿出圆筒形滤纸，在 40℃ 下真空干燥 8 小时。随后称量萃取残留物的重量 (W2g)。

[0170] 在调色剂的情况下，按照下面方法测定调色剂中灰分的重量 (W3g)。将大约 2g 的样品放置在预先精确称量过的 30ml 磁坩埚中，并精确称量样品的质量 (W_a g)。将坩埚放在电炉中，在大约 900℃ 下加热大约 3 小时，并在电炉中原样冷却。在常温下，将坩埚原样在干燥器中冷却不低于 1 小时，并精确称量坩埚的质量。由此，可以测定灰分 (W_b g) 的含量。

[0171] $(W_b/W_a) \times 100 =$ 灰分的百分含量 (质量 %)

[0172] 由此百分比，来确定样品中灰分的质量 (W3g)。

[0173] 由下式来确定调色剂中的 THF 不溶物：

[0174] 调色剂中 THF 不溶物 (%) = $([W_2 - W_3] / [W_1 - W_3]) \times 100$

[0175] 此外,在粘结剂树脂中 THF 不溶物的测试中,由下式确定 THF 不溶物:THF 不溶物 (%) = $(W2/W1) \times 100$

[0176] 在测定具有高结晶性树脂的情况下,作为 THF 不溶物,可计算部分的结晶性组分。

[0177] <通过 GPC 测定分子量分布>

[0178] 将柱在 40℃ 的热室内稳定化。在该温度下,以 1ml/min 的流速 THF 作为溶剂流入柱中,并注射大约 100 μ l 的 THF 样品溶液。由此,进行测量。在样品的分子量测试中,通过由几种单分散聚苯乙烯参考样品产生的校准曲线的对数值与计数值之间的关系来计算样品具有的分子量分布。作为产生标准曲线用的标准聚苯乙烯样品,例如使用由 Tosoh Corporation 或 Showa Denko K. K. 制造的分子量大约 10^2 至 10^7 的标准聚苯乙烯样品。优选使用具有至少 10 个点标准聚苯乙烯样品。作为检测器,使用 RI (折射率) 检测器。柱可以为多个市售聚苯乙烯凝胶柱的组合。其例子可以包括由 Showa Denko K. K. 制造的 Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807 和 800P 的组合;以及由 Tosoh Corporation. 制造的 TSKgel G1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL) 和 TSKgurd 柱的组合。

[0179] 按照下面方法制备样品。

[0180] 将样品放在 THF 中,并在 25℃ 下放置几小时。随后,通过振荡将样品与 THF 充分混合(直至样品的凝聚消失),再将它原样放置不小于 12 小时。此时,将样品置于 THF 中的时间为 24 小时。随后,使混合物穿过样品处理过滤器(孔尺寸不低于 0.2 μ m 但不超过 0.5 μ m,例如可以使用 MAISHORI DISK H-25-2(由 Tosoh Corporation 制造)),所得产物被用作 GPC 的样品。调节样品的浓度,使得树脂组分不低于 0.5mg/ml 但不超过 5.0mg/ml。

[0181] <测量重均粒径(D4)的方法>

[0182] 按照下面方法测量调色剂的重均粒径(D4)。使用包括 100 μ m 口管的精密粒径分布测量装置“COULTER COUNTER Multisizer3”(注册商标,由 Beckman Coulter, Inc. 制造),根据孔电阻法和 COULTER COUNTER Multisizer3 上所附用于设定测定条件并分析测试结果的专用软件“Beckman Coulter Multisizer3Version3.51”(由 Beckman Coulter, Inc. 制造),在 25,000 个有效测量通道下进行测量。分析测试数据。由分析数据计算重均粒径(D4)。

[0183] 作为测量用电解水溶液,可以使用通过将特级氯化钠溶于去离子水中得到浓度大约 1 质量% 制备的那些,例如“ISOTON II”(由 Beckman Coulter, Inc. 制备)。

[0184] 在测试和分析之前,按照如下设定专用软件。

[0185] 在专用软件的“标准测定方法(SOM)的变更”画面上,控制模式的总计数设为 50000 个颗粒,测试的次数设为 1,且 Kd 值设为采用“10.0 μ m 标准颗粒”(由 Beckman Coulter, Inc. 制造)得到的值。按下阈值/噪音水平测试按钮来自动设置阈值和噪音水平。电流设为 1600 μ A,增益(gain)设为 2,且电解液设为 ISOTON II。检测在测量后口管的冲洗。

[0186] 在专用软件的“脉冲至粒径的转换设定”画面上,将元件间隔设定为对数粒径,将粒径元件设为 256 粒径元件,并将粒径设定在 2 μ m 至 60 μ m 的范围内。

[0187] 具体测试方法如下:

[0188] (1) 向 250ml 的 Multisizer3 专用玻璃烧杯中,放入大约 200ml 的电解质水溶液。

将烧杯放在样品台上,随后通过搅拌棒以 24rpm/sec 的速度逆时针搅拌。然后,通过分析软件的“口管清洗”功能移除口管的污物和气泡。

[0189] (2) 将大约 30ml 的电解质水溶液放入 100ml 的平底玻璃烧杯中。向其中加入大约 0.3ml 的稀释溶液作为分散剂,稀释溶液是通过用 3 倍质量的水稀释“CONTAMINON N”(pH 值 7 的 10 质量 % 的中性清洁剂溶液,用以冲洗精确测量装置,包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂 (organic builder),由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 制得的。

[0190] (3) 将预定量的离子交换水放入电输出为 120W 的超声分散器“Ultrasonic Dispersion System Tetora150”(由 Nikkaki-Bios Co., Ltd. 制造) 的水槽中,其中内置了一个振荡器的相位与另一个偏移 180° 的两个振荡频率 50kHz 的振荡器。向水槽中加入大约 2ml 的 CONTAMINON N。

[0191] (4) 将 (2) 中的烧杯放在超声分散器的烧杯固定孔中,并开启超声分散器。调整烧杯的高度位置,使在烧杯中的电解水溶液表面的共振状态最大。

[0192] (5) 在超声波施加到 (4) 中烧杯电解质水溶液的状态下,将大约 10mg 的调色剂一点点地加入到电解质水溶液中,并将其分散。再继续超声分散 60 秒。在超声分散中,适当调整水槽中的水温,使其不低于 10°C 但不超过 40°C。

[0193] (6) 使用移液管,将 (5) 中含有分散调色剂的电解质水溶液滴入放在样品台上的 (1) 中的圆底烧杯中。调整测试浓度,使其大约为 5%。随后进行测量,直至测试的颗粒数量达到 50000 个。

[0194] (7) 通过装置所附的专用软件分析数据,并计算重均粒径 (D4)。重均粒径 (D4) 为当通过专用软件设定了图形 / 体积 % 时,在分析 / 体积统计值 (算术平均) 屏幕上显示的“平均直径”。

[0195] < 测定磁性铁氧化物颗粒的磁性 >

[0196] 使用由 Toei Industry Co., Ltd. 制造的振动样品磁力计 VSM-P7,在 25°C 的样品温度和 795.8kA/m 的外部磁场下进行测试。

[0197] < 测定磁性铁氧化物颗粒的平均一次粒径 >

[0198] 为了得到平均一次粒径,使用了扫描电子显微镜 (放大倍数 40000 倍),测量 200 个颗粒的费雷特直径,并确定数均粒径。在本实施例中,采用 S-4700 (由 Hitachi, Ltd. 制造) 作为扫描电子显微镜。

[0199] 实施例

[0200] 如上所述,已经描述了本发明的基本构成和特征。在下文中,将根据实施例来具体描述本发明。然而,本发明的实施方案将不局限于这些。

[0201] < 粘结剂树脂 L-1 的制备例 >

[0202] 对苯二甲酸 :100.0mol 份

[0203] 乙二醇 :60.0mol 份

[0204] 新戊二醇 :40.0mol 份

[0205] 将聚酯单体和酯化催化剂 (二丁基氧化锡) 置于 5L 的高压釜中。高压釜上连接了回流冷却器、水分分离器、氮气导入管、温度计和搅拌器。在将氮气引入到高压釜时,在 230°C 下进行缩聚反应。进行反应,同时利用粘度来检测反应进行的程度。当反应进行到后

半段时,加入 5.0mol 份的偏苯三酸酐。因此,在反应的后半段加入偏苯三酸酐。由此能够调整酸值,而不影响聚酯的基本结构。在完成反应之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到粘结剂树脂 L-1。树脂的物理性能示于表 2 中。

[0206] < 粘结剂树脂 L-2 至 L-9、H-6、H-8 和 H-9 的制备例 >

[0207] 将表 1 中所示的单体和酯化催化剂(二丁基氧化锡)置于 5L 的高压釜中。高压釜上连接了回流冷却器、水分分离器、氮气导入管、温度计和搅拌器。在将氮气引入到高压釜时,在 230℃下进行缩聚反应。表 1 中所示的单体“后添加”在缩聚反应的后半段加入,来调节酸值或羟基值。在完成反应之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到粘结剂树脂 L-2 至 L-9、H-6、H-8 和 H-9。这些树脂的物理性能示于表 2 和表 3 中。在表 1 中,长链二醇中的符号 C 代表碳原子数, Mn 代表数均分子量。计算长链二醇的摩尔份数,其中 Mn 值为分子量。

[0208] < 粘结剂树脂 H-1 的制备例 >

[0209] 乙氧基化双酚 A(2.2mol 的加合物):48.5mol 份

[0210] 对苯二甲酸:34.5 摩尔份

[0211] 己二酸:6.5 摩尔份

[0212] 偏苯三酸酐:5.0 摩尔份

[0213] 富马酸:1.5 摩尔份

[0214] 丙烯酸:4.0 摩尔份

[0215] 将聚酯单体置于四颈烧瓶中。烧瓶上连接了减压装置、水分分离器、氮气导入装置、温度测量装置和搅拌器,在氮气气氛中于 160℃下进行搅拌。从滴液漏斗中经 4 小时向单体中滴加乙烯基共聚单体(苯乙烯:85.0 摩尔份和丙烯酸 2-乙基己酯:15.0 摩尔份)和 2.0 摩尔份的作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。随后,在 160℃下反应 5 小时。然后,升温至 230℃,加入 0.2 质量%的二丁基氧化锡,进行 6 小时的缩聚反应。

[0216] 在完成反应之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到粘结剂树脂 H-1。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0217] < 粘结剂树脂 H-2 的制备例 >

[0218] 将与 H-1 情况下同样的聚酯单体置于四颈烧瓶中。烧瓶上连接有减压装置、水分分离器、氮气导入装置、温度测量装置和搅拌器,在氮气气氛中于 160℃下进行搅拌。从滴液漏斗中经 4 小时向单体中滴加与 H-1 情况下相同的乙烯基共聚单体和 4.0 摩尔份的作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。随后,在 160℃下反应 5 小时。然后,升温至 230℃,加入 0.2 质量%的二丁基氧化锡,进行 4 小时的缩聚反应。

[0219] 在反应完成之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到粘结剂树脂 H-2。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0220] < 粘结剂树脂 H-3 的制备例 >

[0221] 将与 H-1 情况下同样的聚酯单体置于四颈烧瓶中。烧瓶上连接有减压装置、水分分离器、氮气导入装置、温度测量装置和搅拌器,在氮气气氛中于 160℃下进行搅拌。从滴液漏斗中经 4 小时向单体中滴加与 H-1 情况下相同的乙烯基共聚单体和 1.0 摩尔份的作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。随后,在 160℃下反应 5 小时。然后,升温至 230℃,加入 0.2 质量%的二丁基氧化锡,进行 8 小时的缩聚反应。

[0222] 在反应完成之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到粘结剂树脂 H-3。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0223] < 粘结剂树脂 H-4 的制备例 >

[0224] 对苯二甲酸 :80.0 摩尔份

[0225] 偏苯三酸酐 :15.0 摩尔份

[0226] 丙烯酸 :5.0 摩尔份

[0227] 1,6- 己二醇 :60.0 摩尔份

[0228] 新戊二醇 :40.0 摩尔份

[0229] 除了使用上述的聚酯单体,以与在粘结剂树脂 H-1 情况下相同的方法得到粘结剂树脂 H-4。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0230] < 粘结剂树脂 H-5 的制备例 >

[0231] 对苯二甲酸 :80.0 摩尔份

[0232] 偏苯三酸酐 :10.0 摩尔份

[0233] 丙烯酸 :5.0 摩尔份

[0234] 硬脂酸 :5.0 摩尔份

[0235] 乙二醇 :60.0 摩尔份

[0236] 新戊二醇 :40.0 摩尔份

[0237] 除了使用上述的聚酯单体,以与在粘结剂树脂 H-1 情况下相同的方法得到粘结剂树脂 H-5。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0238] < 粘结剂树脂 H-7 的制备例 >

[0239] 苯乙烯 80.0 质量份

[0240] 丙烯酸正丁酯 18.0 质量份

[0241] 甲基丙烯酸 2.0 质量份

[0242] 2,2- 双 (4,4- 二叔丁基过氧化环己基) 丙烷 2.4 质量份

[0243] 在四颈烧瓶中搅拌 200 质量份二甲苯的同时,用氮气充分置换容器内气体,并升温至 120℃。随后,经 4 小时滴加上述各组分。进一步地,将它们在甲苯回流下保持 10 小时后,反应完成。在减压下,蒸馏除去溶剂。从而得到粘结剂树脂 H-7。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0244] < 粘结剂树脂 H-10 的制备例 >

[0245] 新戊二醇 :36.0 摩尔份

[0246] 乙二醇 :36.0 摩尔份

[0247] 1,4- 环己二醇 :28.0 摩尔份

[0248] 对苯二甲酸二甲酯 :90.0 摩尔份

[0249] 邻苯二甲酸酐 :10.0 摩尔份

[0250] 将上述聚酯单体和酯化催化剂 (二丁基氧化锡) 置于 5L 的高压釜中。高压釜上连接了回流冷却器、水分分离器、氮气导入管、温度计和搅拌器。在将氮气引入到高压釜时,在 230℃ 下进行缩聚反应。在完成反应之后,从容器中取出制备的树脂,冷却并研磨以得到聚脂 A。

[0251] 将所得聚脂 A :80 摩尔份、1,4- 丁二醇 :10 摩尔份和对苯二甲酸二甲酯 :10 摩尔份

的混合物与酯化催化剂（二丁基氧化锡）在 230℃ 下以与上面相同的方式进行缩聚反应。在完成反应之后，从容器中取出制备的树脂，冷却并研磨以得到粘结剂树脂 H-10。树脂的物理性能示于表 3 中。

[0252] 实施例 1

[0253] 粘结剂树脂 L-1 30 质量份

[0254] 粘结剂树脂 H-1 70 质量份

[0255] 磁性铁氧化物颗粒 90 质量份

[0256] （平均粒径 = 0.20 μm , $H_c = 11.5 \text{ kA/m}$, $\delta_s = 88 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $\delta_r = 14 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ）

[0257] 市售的低分子聚丙烯蜡 : VISCOL660-P4 质量份

[0258] 电荷控制剂 (T-77, 由 HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. 制造) 2 质量份

[0259] 将上述材料通过亨舍尔混合机预混合，并通过双螺杆捏合挤出机熔融捏合。将所得捏合产物冷却，用锤磨机粉碎，并用喷射磨研磨。使用多分级器利用附壁效应 (Coanda effect) 将所得研磨粉末分级，得到重均粒径 (D4) 7.2 μm 并具有负带电性的磁性调色剂颗粒。

[0260] 向 100 质量份的磁性调色剂颗粒中，外部添加 1.0 质量份疏水性二氧化硅细粉 (BET 比表面积 150 m^2/g , 通过用 30 质量份六甲基二硅氮烷 (HMDS) 和 10 质量份二甲基硅油疏水处理 100 质量份二氧化硅细粉得到) 和 3.0 质量份的钛酸锶 (D50 : 1.0 μm)。将混合物用具有 150 μm 开口的筛网过筛，得到调色剂 1。调色剂的配方和所得物理性能示于表 4 中。

[0261] 用于评价本实施例的机器为市售的数码复印机 imagePress1135 (Canon Inc. 制造)。在评价机器中，用本实施方案制备的调色剂代替调色剂，并进行下面的评价。

[0262] < 光泽评价 >

[0263] 使用 170 g/m^2 的 Aurora Coat 纸 (由 Nippon Paper Industries Co., Ltd. 制造)，打印三行三列排列的九个 20-mm 正方形实心图像 (调色剂承载量 : 0.6 mg/cm^2)。用便携光泽计 PG-3D (由 Tokyo Denshoku Co., Ltd. 制造) 在光入射角为 75° 的条件下测量图像的光泽，确定九个正方形的平均光泽值。确定的是：光泽值越高，图像的表面就越平滑，且图像更明亮并有更高的饱和度。反之，如果光泽值低，确定的是图像较暗并有较低的饱和度，图像的表面粗糙。评价结果示于表 5 中。

[0264] A : 光泽不低于 20

[0265] B : 光泽不低于 17 但低于 20

[0266] C : 光泽不低于 15 但低于 17

[0267] D : 光泽不低于 12 但低于 15

[0268] E : 光泽低于 12

[0269] < 光泽均匀性评价 >

[0270] 使用 170 g/m^2 的 Aurora Coat 纸 (由 Nippon Paper Industries Co., Ltd. 制造)，以 0.3 mg/cm^2 的调色剂承载量，在一张纸上印上三行三列排列的九个 20-mm 正方形实心图像。

[0271] 接着，以 0.4 mg/cm^2 的调色剂承载量，在一张纸上印上同样的图像。

[0272] 因此，以 0.1 mg/cm^2 的增量从 0.3 mg/cm^2 至 0.8 mg/cm^2 调节的调色剂承载量，以各

调色剂承载量在一张纸上打印图像,总共输出六张纸。

[0273] 用便携光泽计 PG-3D(由 Tokyo Denshoku Co., Ltd. 制造)在光入射角为 75° 的条件下测量各个图像的光泽,确定九个正方形的平均光泽值。

[0274] 基于六张纸中光泽值的最大值与最小值之间的差值,按照以下标准评价光泽均匀性。评价结果示于表 5 中。

[0275] A:普通纸的光泽最大值与最小值之间的差值不超过 1

[0276] B:普通纸的光泽最大值与最小值之间的差值大于 2 但不超过 3

[0277] C:普通纸的光泽最大值与最小值之间的差值大于 3 但不超过 4

[0278] D:普通纸的光泽最大值与最小值之间的差值大于 4 但不超过 5

[0279] E:普通纸的光泽最大值与最小值之间的差值不低于 6

[0280] <端部污损>

[0281] 从市售的数码复印机 imagePress1135(Canon Inc. 制造)上拆下定影单元。在拆下的定影单元上连接外部驱动装置和温度控制装置。进行改造,使得处理速度为 665mm/sec,且定影辊隙宽度为 10mm。

[0282] 在 100 张 A5 尺寸纸上,以 2% 的打印率输出水平线图案的图像。随后,在一张 A4 尺寸的纸上,输出实心白色图像。同时,使用改造的定影单元,以 5℃ 的增量将定影温度由 220℃ 升高至 240℃,并在每个定影温度下输出图像。在每个设定温度下,用肉眼观察调色剂在 A4 尺寸纸上的实心白色图像的端部是否污损。

[0283] 将观察到污损的温度定义为端部污损产生温度。评价结果示于表 5 中。

[0284] A:在 240℃ 下没有端部污损

[0285] B:在 240℃ 下产生端部污损

[0286] C:在 235℃ 下产生端部污损

[0287] D:在 230℃ 下产生端部污损

[0288] E:在 225℃ 下产生端部污损

[0289] F:在 220℃ 下产生端部污损

[0290] <白点>

[0291] 在常温和常湿(25℃, 60% RH) 环境下,将黑色实心图像输出到 100 张 A4 尺寸纸上。肉眼观察所有 100 张图像,统计白点的数量。评价结果示于表 5 中。

[0292] A:没有发现白点

[0293] B:在 100 张图像中发现一个白点

[0294] C:在 100 张图像中发现两个白点

[0295] D:在 100 张图像中发现不少于三个白点

[0296] 在实施例 1 中,在所有上述评价中都得到了好的结果。

[0297] 实施例 2 至 9

[0298] 除了采用表 4 中所示配方中的粘结剂树脂种类和树脂组分比例,以与实施例 1 相同的方式制备调色剂 2 至 9。调色剂的物理性质示于表 4 中。

[0299] 此外,以与上述相同的方式进行评价,结果示于表 5 中。

[0300] 比较例 1 至 5

[0301] 除了采用表 4 中所示配方中的粘结剂树脂种类和树脂组分比例,以与实施例 1

相同的方式制备调色剂 10 至 14。调色剂的物理性质示于表 4 中。此外,以与上述相同的方式进行评价,结果示于表 5 中。

[0302] [表 1]

[0303]

树脂编号	单体组成(摩尔份)					
L-1	TPA (100.0)	EG (60.0)	NPG (40.0)	TMA (5.0)后添 加	-	-
L-2	TPA (100.0)	EG (60.0)	NPG (40.0)	TMA (5.0)后添 加	-	长链二醇 B (2.0)
L-3	TPA (70.0)	FA (30.0)	1,6-己二醇(80.0)	NPG(20.0)	-	长链二醇 A (3.0)
L-4	TPA (100.0)	BPAEO (50.0)	BPAP0 (50.0)	-	-	-
L-5	TPA (90.0)	FA (10.0)	EG (70.0)	1,3-丙二醇(5.0)	NPG (25.0)	长链二醇 C (3.0)
L-6	AA (25.0)	FA (75.0)	1,6-己二醇 (100.0)	-	-	-
L-7	TPA (30.0)	FA (70.0)	BPAP0 (100.0)	-	-	-
L-8	AA (25.0)	FA (75.0)	1,6-己二醇 (100.0)	-	-	-
L-9	FA (100.0)	1,6-己二醇 (100.0)	-	-	-	-
H-6	TPA (80.0)	TMA (20.0)	BPAP0 (70.0)	EG(30.0)	-	-
H-8	FA (100.0)	1,4-丁二醇 (82.0)	1,6-己二醇(20.0)	-	-	-
H-9	IFA (100.0)	1,4-丁二醇 (70.0)	1,6-己二醇(30.0)	-	-	-

[0304]

TPA:对苯二甲酸	EG:乙二醇	长链二醇 A:C32, Mn420, 熔点
TMA: 偏苯三酸酐	NPG:新戊二醇	82°C
FA: 富马酸	BPA-PO:双酚 A 环氧丙烷加合物	长链二醇 B:C54, Mn740,熔点
AA: 己二酸	BPA-EO:双酚 A 环氧乙烷加合物	109°C
IFA: 间苯二甲酸		长链二醇 C:C72, Mn1050, 熔点
		121°C

[0305] [表 2]

[0306]

树脂编号	峰温度(°C)	软化点 TA (°C)	在吸热峰处吸收的 热量 (J/g)	MpA (-)	MwA (-)	THF 不溶物 (质量%)
L-1	65	82	1.02	8000	9500	0
L-2	109	82	1.05	6500	7000	0
L-3	82	82	0.98	9500	11000	0
L-4	60	72	0.50	5000	6500	0
L-5	118	97	0.80	8000	8500	0
L-6	53	60	0.21	750	1200	0
L-7	-	96	-	5000	6000	0
L-8	82	72	1.48	1500	2000	0
L-9	92	94	3.61	1300	1800	0

[0307] [表 3]

[0308]

树脂编号	峰温度 (°C)	软化点 TB (°C)	在吸热峰处吸收的热量(J/g)	MpB (-)	MwB (-)	THF 不溶物 (质量%)
H-1	-	140	-	8500	20000	40
H-2	-	125	-	6000	18000	36
H-3	-	151	-	12000	25000	51
H-4	65	128	1.82	6500	15000	30
H-5	118	128	1.06	6600	15000	30
H-6	-	138	-	9000	21000	32
H-7	-	145	-	12000	25000	52
H-8	125	131	2.41	21000	50000	75
H-9	115	125	8.10	18000	30000	60
H-10	75	135	2.10	6000	8000	20

[0309] [表 4]

[0310]

	调色剂 编号	低软化 点树脂 编号 (L 型)	高软化 点树脂 编号 (H 型)	L/H 比例 (-)	吸热峰 温度(°C)	Tm (°C)	G'(180) (Pa)	tanδ 峰 温度(°C)	tanδ (P) (-)	tanδ(P)/ tanδ(Tm) (-)	THF 不 溶物(质 量%)	Mp (-)	Tg (°C)
实施例 1	1	L-1	H-1	30/70	65	122	2.0×10^3	65	3.0	4.0	28	8200	55
实施例 2	2	L-3	H-1	30/70	82	122	2.0×10^3	65	3.1	4.8	28	8800	56
实施例 3	3	L-2	H-1	30/70	109	122	2.0×10^3	65	3.0	3.1	28	7800	55
实施例 4	4	L-4	H-2	50/50	60	93	1.0×10^2	62	2.1	7.8	18	5500	54
实施例 5	5	L-5	H-3	20/80	118	138	9.0×10^3	66	4.1	2.5	41	11000	58
实施例 6	6	-	H-4	0/100	65	128	2.0×10^3	65	2.1	2.6	30	6500	54
实施例 7	7	-	H-5	0/100	118	128	2.0×10^3	65	4.3	7.5	30	6600	54
实施例 8	8	L-1	H-6	30/70	100	122	4.0×10^2	58	2.7	5.2	22	8700	55
实施例 9	9	L-1	H-7	30/70	100	122	7.0×10^3	68	3.3	2.7	36	11000	57
比较例 1	10	L-6	H-6	30/70	53	120	9.0×10^3	40	4.1	5.0	18	6000	54
比较例 2	11	L-7	H-8	30/70	125	128	9.0×10^1	90	2.2	2.2	65	14000	58
比较例 3	12	L-8	H-9	30/70	85/115	120	6.0×10^1	45	4.5	8.1	42	12000	54
比较例 4	13	L-8		100	75	120	7.0×10^1	48	4.0	7.6	18	6000	55
比较例 5	14	L-9	-	100/0	90	91	无法测 量	40	2.2	8.3	0	1300	47

[0311] [表 5]

[0312]

	高光泽	光泽均匀性	端部污损	白点
实施例 1	A	A	A	A
实施例 2	A	A	A	A
实施例 3	A	A	A	A
实施例 4	A	C	D	A
实施例 5	D	C	A	C
实施例 6	B	C	C	A
实施例 7	C	C	A	A
实施例 8	A	B	B	A
实施例 9	B	B	A	B
比较例 1	A	D	E	D
比较例 2	E	B	E	A
比较例 3	E	E	E	A
比较例 4	B	E	E	B
比较例 5	B	E	F	B

[0313] 虽然已经参考示例性实施方案描述了本发明,应该理解本发明并不局限于公开的示例性实施方案。下面权利要求的范围应被赋予最广义的解释,以涵盖所有这类改进以及等同结构和功能。

[0314] 本申请要求 2010 年 12 月 28 日提交的日本专利申请号 2010-291641 的权益,其全部内容通过引用的方式引入本文中。

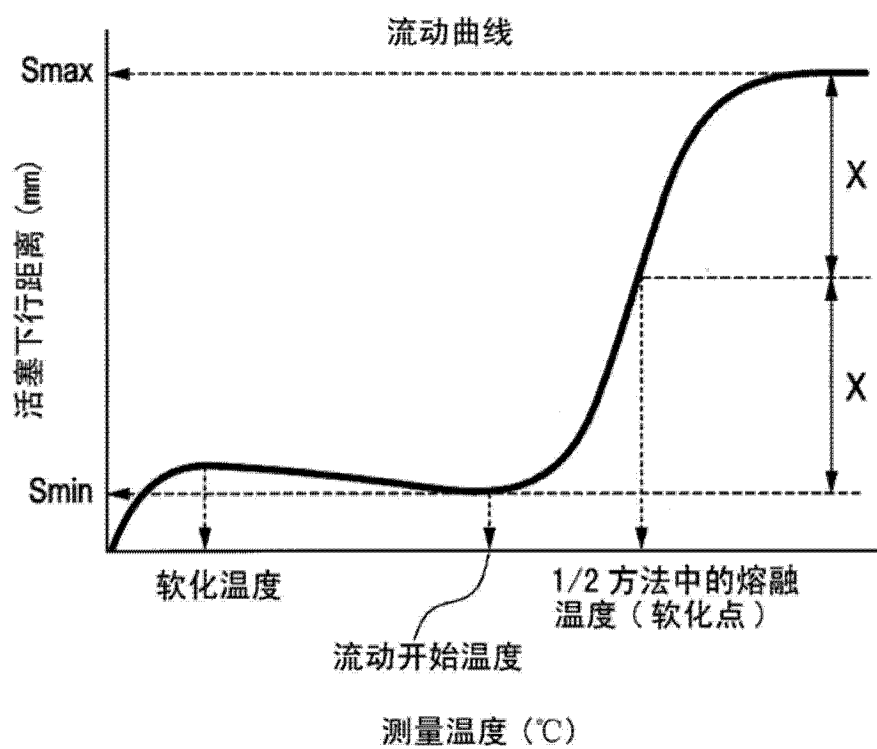


图 1