



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106154779 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201610318126.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.05.12

603G 9/087(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106154779 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2016.11.23

US 4931375 A,1990.06.05,
JP 2008224976 A,2008.09.25,
CN 101203811 A,2008.06.18,
JP H01161257 A,1989.06.23,
JP H01161258 A,1989.06.23,
CN 102087490 A,2011.06.08,
CN 1128871 A,1996.08.14,

(30)优先权数据

2015-098778 2015.05.14 JP

审查员 韩超

(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 田中正健 中川義广 犢野直也

高田晴美 田川丽央

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

调色剂及其生产方法

(57)摘要

本发明涉及调色剂及其生产方法。提供一种调色剂,其包含含有接枝聚合物的调色剂颗粒,其中:接枝聚合物具有结晶性聚酯部位和非结晶性乙烯基聚合物部位;结晶性聚酯部位具有源自特定单体(a)的单元和源自特定单体(b)的单元;由特定式计算的源自单体(b)的单元的含量X(mol%)为1.0mol%以上且24mol%以下;并且接枝聚合物的熔点为50°C以上且85°C以下。

1. 一种调色剂, 其包含含有粘结剂树脂的调色剂颗粒, 其特征在于, 所述粘结剂树脂包含接枝聚合物, 所述接枝聚合物具有:

(i) 非结晶性乙烯基聚合物部位, 和从所述非结晶性乙烯基聚合物部位分支的结晶性聚酯部位; 或

(ii) 结晶性聚酯部位, 和从所述结晶性聚酯部位分支的非结晶性乙烯基聚合物部位; 所述结晶性聚酯部位包含源自单体a的单元和源自单体b的单元, 所述单体a为选自由下述单体组A组成的组的一种以上; 和所述单体b为选自由下述单体组B组成的组的一种以上; 所述结晶性聚酯部位具有由下式(1)计算的所述源自单体b的单元以mol%计的含量X为1.0mol%以上且20mol%以下:

$$X = \{Mb / (Ma + Mb)\} \times 100 \quad (1)$$

其中:

以mol/g计的Ma为每单位质量中所述源自单体a的单元的摩尔数; 和以mol/g计的Mb为每单位质量中所述源自单体b的单元的摩尔数, 和所述接枝聚合物的熔点为50℃以上且85℃以下:

单体组A:

具有2个以上且11个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇; 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸; 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸; 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐; 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯; 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯; 和具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物,

单体组B:

具有12个以上且22个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇; 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸; 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸; 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐; 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯; 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯; 和具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物。

2. 根据权利要求1所述的调色剂, 其中所述接枝聚合物的含量相对于所述粘结剂树脂的总质量为1.0质量%以上且35质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的调色剂, 其中在所述接枝聚合物中所述结晶性聚酯部位与所述非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比, 即, C/A比为40/60以上且90/10以下。

4. 根据权利要求1所述的调色剂, 其中所述接枝聚合物中的所述非结晶性乙烯基聚合物部位的重均分子量Mw为3,000以上且20,000以下。

5. 根据权利要求1所述的调色剂, 其中所述接枝聚合物的重均分子量Mw为15,000以上

且100,000以下。

6. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶性聚酯部位为三元共聚物。

7. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述源自单体b的单元以mol%计的含量X为3.0mol%以上且20mol%以下。

8. 根据权利要求1所述的调色剂,其中:

所述单体组A为:

所述具有2个以上且11个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇、所述具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸,或所述具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸;和

所述单体组B为:

所述具有12个以上且22个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇、所述具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸,或所述具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸。

9. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂还包含苯乙烯-丙烯酸系树脂。

10. 一种权利要求1-9任一项所述的调色剂的生产方法,其特征在于,所述方法包括,将包含能够形成所述粘结剂树脂的可聚合单体和所述接枝聚合物的可聚合单体组合物在水系介质中造粒,使所述可聚合单体组合物聚合。

调色剂及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于如电子照相法、静电记录法和调色剂喷射法等图像形成法的调色剂,还涉及该调色剂的生产方法。

背景技术

[0002] 近几年,已经要求打印机或复印机高速化和电力消耗低,因此,需要开发实现耐热贮存稳定性和低温定影性二者的调色剂。为了应对此要求,研究了很多各自使用含有结晶性树脂的粘结剂树脂的调色剂。结晶性树脂在低于其熔点的温度范围内作为固体显示高粘弹性,并且在超过熔点的温度下粘弹性急剧降低,因此,可以期待由利用该性质的树脂获得耐热贮存稳定性和低温定影性二者。

[0003] 然而,使用含有结晶性树脂的粘结剂树脂的调色剂在结晶性树脂与任何其它粘结剂树脂组分之间的亲和性差,因此,结晶性树脂在粘结剂树脂中的分散性变得不充分并且不能获得令人满意的低温定影性。

[0004] 为了应对该问题,在日本专利申请特开No.2011-53494和中国专利申请No.102654736中,各自公开了由包含特定的缩聚系树脂和苯乙烯系树脂的复合树脂形成的结晶性树脂的使用改进结晶性树脂在粘结剂树脂中的分散性,由此,改进低温定影性。

发明内容

[0005] 本发明的发明人进行了研究,结果,发现日本专利申请特开No.2011-53494和中国专利申请No.102654736各自公开的调色剂改进了低温定影性,但涉及结晶性树脂通过与苯乙烯系树脂配混而降低结晶性的问题,因此,调色剂的耐热贮存稳定性和耐久性降低。

[0006] 本发明的目的是提供以较高水平实现低温定影性与耐热贮存稳定性和耐久性二者的调色剂。

[0007] 根据本发明的一个实施方案,提供一种调色剂,其包含含有粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0008] 粘结剂树脂包含接枝聚合物,所述接枝聚合物具有:

[0009] (i) 非结晶性乙烯基聚合物部位,和从非结晶性乙烯基聚合物部位分支的结晶性聚酯部位;或

[0010] (ii) 结晶性聚酯部位,和从结晶性聚酯部位分支的非结晶性乙烯基聚合物部位;

[0011] 结晶性聚酯部位具有源自单体(a)的单元和源自单体(b)的单元;

[0012] 所述单体(a)为选自由下述单体组A组成的组的一种以上;和

[0013] 所述单体(b)为选自由下述单体组B组成的组的一种以上;

[0014] 结晶性聚酯部位具有由下式(1)计算的源自单体(b)的单元的含量X(mol%)为1.0mol%以上且24mol%以下:

$$[0015] X = \{Mb / (Ma + Mb)\} \times 100 \quad (1)$$

[0016] 其中:

[0017] Ma (mol/g) 为每单位质量中源自单体 (a) 的单元的摩尔数; 和
[0018] Mb (mol/g) 为每单位质量中源自单体 (b) 的单元的摩尔数, 和
[0019] 所述接枝聚合物的熔点为50°C以上且85°C以下:
[0020] 单体组A:
[0021] 具有2个以上且11个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇;
[0022] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸;
[0023] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸;
[0024] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐;
[0025] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯;
[0026] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯; 和
[0027] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物,
[0028] 单体组B:
[0029] 具有12个以上且22个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇;
[0030] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸;
[0031] 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸;
[0032] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐;
[0033] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯;
[0034] 具有13个以上且23各以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯; 和
[0035] 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物。
[0036] 从以下示例性实施方案的描述中, 本发明的进一步特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0037] 以下更详细地描述本发明的调色剂。
[0038] 本发明的发明人为了解决该问题进行了深入研究, 结果, 发现当调色剂包括包含含有具有特定结构的接枝聚合物的粘结剂树脂的调色剂颗粒时获得以较高水平实现低温定影性与耐热贮存稳定性和耐久性二者的调色剂。由此, 本发明人获得本发明。
[0039] 即, 根据本发明的一个实施方案的调色剂为包含含有粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂,
[0040] 其中:
[0041] [I] 粘结剂树脂包含接枝聚合物, 所述接枝聚合物具有:
[0042] (i) 非结晶性乙烯基聚合物部位, 和从非结晶性乙烯基聚合物部位分支的结晶性聚酯部位; 或
[0043] (ii) 结晶性聚酯部位, 和从结晶性聚酯部位分支的非结晶性乙烯基聚合物部位。
[0044] 结晶性聚酯部位包含源自单体 (a) 的单元和源自单体 (b) 的单元;
[0045] 所述单体 (a) 为选自由下述单体组A组成的组的一种以上; 和
[0046] 所述单体 (b) 为选自由下述单体组B组成的组的一种以上。

[0047] 结晶性聚酯部位具有由下式(1)计算的源自单体(b)的单元的含量X(mol%)为1.0mol%以上且24mol%以下。

[0048] $X = \{Mb / (Ma + Mb)\} \times 100$ (1)

[0049] (在式(1)中:Ma(mol/g)表示每单位质量中源自单体(a)的单元的摩尔数;和Mb(mol/g)表示每单位质量中源自单体(b)的单元的摩尔数。)

[0050] [单体组A:

[0051] 具有2个以上且11个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇;

[0052] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸;

[0053] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸;

[0054] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐;

[0055] 具有2个以上且13个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯;

[0056] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯;和

[0057] 具有2个以上且12个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物]

[0058] [单体组B:

[0059] 具有12个以上且22个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇;

[0060] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸;

[0061] 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸;

[0062] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的分子内酸酐;

[0063] 具有14个以上且24个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的烷基酯;

[0064] 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的烷基酯;和

[0065] 具有13个以上且23个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的内酯化化合物]

[0066] [II]接枝聚合物的熔点为50℃以上且85℃以下。

[0067] 本发明的发明人认为本发明的调色剂表现出效果的机理如下所述。

[0068] 具有结晶性聚酯部位和非结晶性乙烯基聚合物部位的传统的接枝聚合物改进接枝聚合物在粘结剂树脂中的分散性从而改进低温定影性。然而,通过配混非结晶性乙烯基聚合物来降低聚合物的结晶性,并且通过使粘结剂部分塑化来降低耐热贮存稳定性。此外,由机械强度降低的劣化调色剂引起的以下耐久性降低发生:图像上产生与感光鼓的长度方向垂直的条纹状图像空白(显影条纹)。

[0069] 另外,对于传统的接枝聚合物,通过使具有11个以下的亚甲基的单体(a)进行反应获得的结晶性聚酯低温定影性优异,并且其结晶性低,以及其耐热贮存稳定性和耐久性也低。通过使具有12个以上的亚甲基的单体(b)进行反应获得的结晶性聚酯具有以下折衷关系:尽管其结晶性高,但聚酯低温定影性差,并且其耐热贮存稳定性和耐久性也高。另外,同样对于仅组合使用单体(a)和单体(b)的结晶性聚酯,其低温定影性及其耐热贮存稳定性和耐久性同样为折衷关系。

[0070] 本发明的结晶性聚酯部位为通过使单体(a)和单体(b)彼此反应获得的树脂(具有源自单体(a)的单元和源自单体(b)的单元的树脂)。另外,源自单体(b)的单元的含量X

(mol%) 为 1.0 mol% 以上且 24 mol% 以下。因此, 可以实现低温定影性与耐热贮存稳定性和耐久性二者。这可能是因为源自单体 (b) 的具有 12 个以上的亚甲基的亚烷基链在接枝聚合物中的存在, 所述接枝聚合物表现出在调色剂中接枝聚合物结晶化时作为结晶的起点的成核作用。可能由于上述结果, 尽管结晶性聚酯部位的主成分为源自单体 (a) 的单元的事实, 但其结晶性显著改进, 因此, 表现出本发明的效果。含量 X (mol%) 由下式 (1) 来计算, 其中每单位质量中源自单体 (a) 的单元的摩尔数定义为 Ma (mol/g) 和每单位质量中源自单体 (b) 的单元的摩尔数定义为 Mb (mol/g)。短语“每单位质量”是指构成结晶性聚酯部位的全部单体单元的量定义为 1g。

$$[0071] X = \{Mb / (Ma + Mb)\} \times 100 \quad (1)$$

[0072] 接枝聚合物的定义如下: 具有连接至主链的作为侧链的一种以上的单元 (block), 所述侧链具有不同于主链的构成 (化学结构) 或构造特征的高分子 (高分子科学学会, 日本, 由 IUPAC 联合高分子命名法委员会的“高分子科学基本术语词汇表”)。本发明也遵从该定义。

[0073] 本发明的接枝聚合物具有非结晶性乙烯基聚合物部位和从非结晶性乙烯基聚合物部位分支的结晶性聚酯部位。可选择地, 接枝聚合物具有结晶性聚酯部位和从结晶性聚酯部位分支的非结晶性乙烯基聚合物部位。术语结晶性聚酯部位的“结晶性”是指该部位在后述差示扫描量热测量 (DSC) 中具有明确的吸热峰。另一方面, 没有示出任何明确的吸热峰的树脂解释为是非结晶性的。

[0074] 单体组 A 中具有 2 个以上且 11 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇的实例包括乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和 1,11-十一烷二醇。这些二醇可以作为混合物使用。

[0075] 单体组 A 中具有 2 个以上且 13 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的实例包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬二羧酸、1,10-癸二羧酸和 1,11-十一烷二羧酸。这些酸可以作为混合物使用。这些酸在反应中可以各自以以下形式使用: 通过使其羧基转化为分子内酸酐获得的化合物或者通过使羧基转化为烷基酯获得的化合物。

[0076] 单体组 A 中具有 2 个以上且 12 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的实例包括羟基乙酸、3-羟基丙酸、4-羟基丁酸、5-羟基戊酸、6-羟基己酸、7-羟基庚酸、8-羟基辛酸、9-羟基壬酸、10-羟基癸酸、11-羟基十一烷酸和 12-羟基十二烷酸。这些酸可以作为混合物使用。这些酸在反应中可以各自以化合物的内酯化化合物的形式或化合物的烷基酯的形式使用。

[0077] 单体组 A 更优选为具有 2 个以上且 11 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇, 具有 2 个以上且 13 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸, 或具有 2 个以上且 12 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族一羟基单羧酸。

[0078] 单体组 B 中具有 12 个以上且 22 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二醇的实例包括 1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,17-十七烷二醇、1,18-十八烷二醇、1,19-十九烷二醇、1,20-二十烷二醇、1,21-二十一烷二醇和 1,22-二十二烷二醇。这些二醇可以作为混合物使用。

[0079] 单体组 B 中具有 14 个以上且 24 个以下的碳原子的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的实例

包括1,12-十二烷二羧酸、1,13-十三烷二羧酸、1,14-十四烷二羧酸、1,15-十五烷二羧酸、1,16-十六烷二羧酸、1,17-十七烷二羧酸、1,18-十八烷二羧酸、1,19-十九烷二羧酸、1,20-二十烷二羧酸、1,21-二十一烷二羧酸和1,22-二十二烷二羧酸。这些酸可以作为混合物使用。这些酸在反应中可以各自以以下形式使用：通过使其羧基转化为分子内酸酐获得的化合物或者通过使羧基转化为烷基酯获得的化合物。

[0080] 单体组B中具有13个以上且23个以下的碳原子的 α , ω -直链脂肪族一羟基单羧酸的实例包括13-羟基十三烷酸、14-羟基十四烷酸、15-羟基十五烷酸、16-羟基十六烷酸、17-羟基十七烷酸、18-羟基十八烷酸、19-羟基十九烷酸、20-羟基二十烷酸、21-羟基二十一烷酸、22-羟基二十二烷酸和23-羟基二十三烷酸。这些酸可以作为混合物使用。这些酸在反应中可以各自以化合物的内酯化化合物的形式或化合物的烷基酯的形式使用。

[0081] 单体组B更优选为具有12个以上且22个以下的碳原子的 α , ω -直链脂肪族二醇，具有14个以上且24个以下的碳原子的 α , ω -直链脂肪族二羧酸，或具有13个以上且23个以下的碳原子的 α , ω -直链脂肪族一羟基单羧酸。

[0082] 结晶性聚酯部位为通过使两种单体(a)和一种单体(b)，或者一种单体(a)和两种单体(b)进行缩聚获得的三元共聚物的情况在以下方面是优选的：三元共聚物低温定影性优异的事实；和原料获得容易性。

[0083] 本发明的接枝聚合物中的结晶性聚酯部位可以通过以下来获得：以不损害本发明的目的的程度进一步使除了选自单体组A和单体组B的单体以外的单体进行反应。该单体的实例包括芳香族二羧酸、支化的脂肪族二羧酸、环式脂肪族二羧酸、芳香族二醇、支化的脂肪族二醇和环式脂肪族二醇。当添加其它单体时，源自单体(a)的单元和源自单体(b)的单元的总含量相对于构成结晶性聚酯部位的全部单体单元优选为80mol%以上且100mol%以下、更优选90mol%以上且100mol%以下、特别优选95mol%以上且100mol%以下。

[0084] 芳香族二羧酸的具体实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。支化的脂肪族二羧酸的实例包括二甲基丙二酸、异丙基丙二酸、二乙基丙二酸、1-甲基丁基丙二酸、二丙基丙二酸和二异丁基丙二酸。

[0085] 环式脂肪族二羧酸的实例包括1,4-环己烷二羧酸和1,3-金刚烷二羧酸。

[0086] 芳香族二醇的实例包括2,2-双(4-羟基苯基)丙烷-聚氧丙烯加成物和2,2-双(4-羟基苯基)丙烷-聚氧乙烯加成物。

[0087] 支化的脂肪族二醇的实例包括3-甲基-1,3-丁二醇、新戊二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和3,5-二甲基-2,4-二十二烷二醇。

[0088] 环式脂肪族二醇的实例包括1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和2,2-双(4-羟基环己基)丙烷。

[0089] 另外，接枝聚合物可以以不损害本发明的目的的程度使用封端剂。封端剂的使用能够简单调节例如，接枝聚合物的分子量、酸值和羟值。封端剂的实例包括一价酸或其衍生物、和一元醇。

[0090] 一价酸或其衍生物的具体实例包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、苯甲酸及其酸酐。

[0091] 一元醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇。

[0092] 源自单体(b)的单元(部分结构)的含量X更优选为3.0mol%以上且20mol%以下、还更优选5.0mol%以上且15mol%以下,因为调色剂低温定影性优异且耐热贮存稳定性更优异。

[0093] 通过在生产接枝聚合物的结晶性聚酯部位时原料的装载量可以控制含量X。

[0094] 在本发明中,引入至调色剂颗粒的粘结剂树脂中接枝聚合物的含量相对于粘结剂树脂的总质量优选为1.0质量%以上且35质量%以下、更优选5.0质量%以上且20质量%以下。当接枝聚合物在粘结剂树脂中的含量为1.0质量%以上(更优选5.0质量%以上)时,低温定影性进一步改进。同时,当接枝聚合物在粘结剂树脂中的含量为35质量%以下时,调色剂的机械强度几乎不降低,因此,其耐久性几乎不降低并且图像缺陷如显影条纹几乎不产生。

[0095] 引入至调色剂颗粒的粘结剂树脂中接枝聚合物的含量可以通过生产调色剂时原料的装载量来控制。

[0096] 在本发明中,接枝聚合物中结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比(C/A比)优选为40/60以上且90/10以下。

[0097] 当C/A比为90/10以下时,更令人满意地表现非结晶性乙烯基聚合物部位的特性。另外,通过改进调色剂凝固时接枝聚合物在调色剂颗粒中的分散性来改进低温定影性,并且也改进耐热贮存稳定性和耐久性。同时,当C/A比为40/60以上时,更令人满意地表现结晶性聚酯部位的特性,因此,低温定影性改进。接枝聚合物中结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比(C/A比)更优选为70/30以上且85/15以下。

[0098] 通过生产接枝聚合物时原料的装载量可以控制C/A比。

[0099] 在本发明中,接枝聚合物中非结晶性乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)优选为3,000以上且20,000以下。当非结晶性乙烯基聚合物部位的重均分子量为3,000以上时,调色剂通过改进调色剂的机械强度来改进调色剂的耐久性。同时,当非结晶性乙烯基聚合物部位的重均分子量为20,000以下时,低温定影性改进,因为接枝聚合物在熔融时其本身的粘度降低大。

[0100] 可以通过例如,引发剂的量、添加引发剂的时机和反应温度将接枝聚合物中非结晶性乙烯基聚合物部位的重均分子量(M_w)控制在上述范围内。

[0101] 非结晶性乙烯基聚合物部位优选由一种或两种以上的选自以下组的可聚合单体来生产。可聚合单体的实例包括:如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -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等苯乙烯系可聚合单体;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(dimethyl phosphate ethyl acrylate)、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-苯甲酰氧基乙酯等丙烯酸系可聚合单体;以及甲基丙烯酸系可聚合单体如甲基丙烯酸甲酯、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。其中,从原料获得的容易性和接枝聚合物生产容易性的观点,苯乙烯是优选的。

[0102] 在本发明中,接枝聚合物的重均分子量 (M_w) 优选为15,000以上且100,000以下、更优选20,000以上且45,000以下。当接枝聚合物的重均分子量 (M_w) 为15,000以上时,耐热贮存稳定性和耐久性改进,因为接枝聚合物的结晶性改进或机械强度改进。同时,当接枝聚合物的重均分子量 (M_w) 为100,000以下时,接枝聚合物的分子移动几乎不变得缓慢并且在调剂剂熔融时接枝聚合物对粘结剂树脂的塑化效果改进,因此,低温定影性改进。

[0103] 可以通过例如,引发剂的量、添加引发剂的时机和反应温度将接枝聚合物的重均分子量 (M_w) 控制在上述范围内。

[0104] 接枝聚合物的熔点为50℃以上且85℃以下,并且可以通过例如,构成结晶性聚酯部位的单体和接枝聚合物中结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比 (C/A比) 将熔点控制在上述范围内。

[0105] 聚酯系树脂或苯乙烯-丙烯酸系树脂等可以用作本发明的粘结剂树脂。其中,苯乙烯-丙烯酸系树脂是优选的,因为源自单体 (b) 的单元的引入改进树脂与任何其它粘结剂树脂组分之间的亲和性,从而进一步改进低温定影性。

[0106] 在本发明中,能够自由基聚合的乙烯基系可聚合单体可以用作构成苯乙烯-丙烯酸系树脂的可聚合单体。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。

[0107] 单官能可聚合单体的实例包括:如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -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等苯乙烯衍生物;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-苯甲酰氧基乙酯等丙烯酸系可聚合单体;以及如甲基丙烯酸甲酯、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等甲基丙烯酸系可聚合单体。

[0108] 多官能可聚合单体的实例包括二甘醇二丙烯酸酯、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。

[0109] 可以单独使用单官能可聚合单体中的一种,或者可以组合使用其两种以上。可选择地,组合使用单官能可聚合单体和多官能可聚合单体。可选择地,单独使用多官能可聚合单体中的一种,或者组合使用其两种以上。在可聚合单体中,从调色剂的显影特性和耐久性的观点,以下单体优先用于生产苯乙烯-丙烯酸系树脂:单独使用苯乙烯和苯乙烯衍生物中的一种,或者将其两种以上混合,并且此类单体或单体混合物与丙烯酸系可聚合单体混合。

[0110] 在本发明中,对调色剂颗粒的生产方法没有特别地限定,但优先通过像悬浮聚合法、乳液聚合法或悬浮造粒法等涉及在水系介质使可聚合单体组合物造粒的调色剂颗粒的生产方法获得调色剂颗粒。

[0111] 以下通过采取作为用于本发明的调色剂颗粒的生产方法中最合适的悬浮聚合法作为实例来说明调色剂颗粒的生产方法。

[0112] 将能够形成粘结剂树脂的可聚合单体和特定的接枝聚合物、以及根据需要如着色剂或蜡等任何其它添加剂用如均化器、球磨机、胶体磨或超声波分散机等分散机均匀地溶解分散,并且将聚合引发剂溶解在所得物中。由此,制备可聚合单体组合物。接着,使可聚合单体组合物悬浮在包含分散稳定剂的水系介质中,并且使悬浮液聚合。由此,生产调色剂颗粒。

[0113] 聚合引发剂可以在添加其它添加剂的同时添加至可聚合单体,或者可以在水系介质中悬浮前即刻混合。另外,可以在造粒后即刻且聚合反应引发前添加溶解在可聚合单体或溶剂中的聚合引发剂。

[0114] 在像悬浮聚合法等涉及使用水系介质的聚合法的情况下,极性树脂优先添加至可聚合单体组合物中。极性树脂的添加可以促进接枝聚合物和蜡的内包。

[0115] 当极性树脂存在于在水系介质中悬浮的可聚合单体组合物中时,极性树脂不均匀地分布在调色剂颗粒的表面,因为通过树脂与组合物之间对水的亲和性的差异极性树脂容易迁移至水系介质与可聚合单体组合物之间的界面附近。结果,调色剂颗粒具有核-壳结构。

[0116] 另外,当选择具有高熔融温度的树脂作为用于壳的极性树脂时,即使在为了低温定影的目的进行粘结剂树脂在较低的温度下熔融的设计的情况下,也可以抑制在调色剂的贮存期间结块的发生。

[0117] 作为极性树脂,优先聚酯系树脂或含羧基苯乙烯系树脂。在聚酯系树脂或含羧基苯乙烯系树脂用作极性树脂的情况下,当树脂不均匀地分布在调色剂颗粒的表面以形成壳时可以期待树脂本身的润滑性。

[0118] 通过使以下列出的酸组分单体和醇组分单体进行缩聚获得的树脂可以用作作为极性树脂的聚酯系树脂。酸组分单体的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、樟脑酸、环己烷二羧酸和偏苯三酸。

[0119] 醇组分单体的实例包括乙二醇、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-双(羟甲基)环己烷的亚烷基二醇类和聚亚烷基二醇类、双酚A、氢化双酚、双酚A-环氧乙烷加成物、双酚A-环氧丙烷加成物、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0120] 用作极性树脂的含羧基苯乙烯系树脂优先为例如,苯乙烯系丙烯酸共聚物、苯乙烯系甲基丙烯酸共聚物或苯乙烯系马来酸共聚物。其中,苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸系共聚

物是特别优选的,因为其带电量容易控制。

[0121] 另外,含羧基苯乙烯系树脂更优选包含具有伯羟基或仲羟基的单体。聚合物组合物的具体实例包括苯乙烯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物和苯乙烯- α -甲基苯乙烯-甲基丙烯酸2-羟乙酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物。包含具有伯羟基或仲羟基的单体的树脂具有大的极性和更令人满意的长期放置稳定性。

[0122] 极性树脂的含量相对于100质量份粘结剂树脂优选为1质量份以上且20质量份以下、更优选2质量份以上且10质量份以下。

[0123] 已知的蜡可以用于本发明。其具体实例包括由石蜡、微晶蜡或凡士林代表的石油系蜡及其衍生物,褐煤蜡及其衍生物,基于费-托法的烃类蜡及其衍生物,由聚乙烯代表的聚烯烃蜡及其衍生物,和由巴西棕榈蜡或小烛树蜡代表的天然蜡及其衍生物,并且衍生物包括氧化物、与乙烯基单体的嵌段共聚物及其接枝改性物。另外,其具体实例还包括:如高级脂肪族醇等醇;如硬脂酸或棕榈酸等脂肪酸,及其酰胺、酯和酮;以及氢化蓖麻油及其衍生物、植物蜡和动物蜡。可以单独使用这些蜡中的一种,或者可以组合使用其两种以上。

[0124] 其中,优选使用聚烯烃、基于费-托法的烃类蜡或石油系蜡,因为调色剂的显影性和转印性倾向于改进。可以以不影响调色剂的带电性的程度将抗氧化剂添加至任意此类蜡中。另外,优选以相对于100质量份粘结剂树脂为1质量份以上且30质量份以下的量使用任意此类蜡。

[0125] 用于本发明的蜡的熔点优选为30°C以上且120°C以下、更优选60°C以上且100°C以下。

[0126] 当使用显示如上所述的此类热特性的蜡时,有效表现剥离效果,因此,确保充分的定影区域。

[0127] 已知的着色剂可以用于本发明。着色剂的实例包括以下有机颜料、有机染料和无机颜料。

[0128] 作为青色系着色剂,给出例如,铜酞菁化合物及其衍生物,蒽醌化合物和碱性染料色淀化合物。其具体实例为C.I.颜料蓝1,7,15,15:1,15:2,15:3,15:4,60,62或66。

[0129] 作为品红色系着色剂,给出例如,缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吖啶酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物和花化合物。其具体实例包括C.I.颜料红2,3,5,6,7,23,48:2,48:3,48:4,57:1,81:1,122,144,146,150,166,169,177,184,185,202,206,220,221或254以及C.I.颜料紫19。

[0130] 作为黄色系着色剂,给出例如,缩合偶氮化合物、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。其具体实例为C.I.颜料黄12,13,14,15,17,62,74,83,93,94,95,97,109,110,111,120,127,128,129,147,151,154,155,168,174,175,176,180,181,185,191或194。

[0131] 作为黑色系着色剂,给出例如,炭黑和用黄色系着色剂、品红色系着色剂和青色系着色剂调色为黑色的着色剂。

[0132] 可以单独使用这些着色剂中的一种,或者可以作为混合物或以固溶体的状态使用其两种以上。就色相角、色度、亮度、耐光性、OHP透明性和在调色剂颗粒中的分散性而言,选择用于本发明的着色剂。

[0133] 优选以相对于100质量份粘结剂树脂为1质量份以上且20质量份以下的量使用着色剂。

[0134] 当通过使用悬浮聚合法获得调色剂颗粒时,考虑到着色剂的聚合抑制性和水相迁移性,优选使用用不抑制聚合的物质进行疏水化处理的着色剂。使染料进行疏水化处理的优选方法为,例如,涉及在此染料的存在下使可聚合单体预先聚合以获得着色聚合物,并且将所得着色聚合物添加至可聚合单体组合物中的方法。

[0135] 另外,炭黑可以用与炭黑的表面官能团反应的物质(聚有机硅氧烷)以及与染料相同的疏水化处理进行处理。

[0136] 在本发明中,可以使用电荷控制剂或电荷控制树脂。

[0137] 作为电荷控制剂,可以利用已知的试剂,并且特别优选具有快的摩擦带电速度并且可以稳定地维持恒定的摩擦带电量的电荷控制剂。此外,当通过悬浮聚合法生产调色剂颗粒时,特别优选具有低聚合抑制性并且基本上不包含任何可溶于水系介质中的物质的电荷控制剂。

[0138] 电荷控制剂分为控制调色剂使得调色剂可以为负电荷性的电荷控制剂和控制调色剂使得调色剂可以为正电荷性的电荷控制剂。控制调色剂使得调色剂可以为负电荷性的电荷控制剂的实例包括:单偶氮金属化合物;乙酰丙酮金属化合物;芳香族羟基羧酸(oxycarboxylic acid)-、芳香族二羧酸-、羟基羧酸-和二羧酸-系金属化合物;芳香族羟基羧酸和芳香族一元羧酸或多元羧酸和金属盐,及其酸酐和酯类;如双酚等苯酚衍生物;脲衍生物;含金属水杨酸系化合物;含金属萘甲酸系化合物;硼化合物;季铵盐;杯芳烃;和电荷控制树脂。

[0139] 控制调色剂使得调色剂可以为正电荷性的电荷控制剂的实例包括:胍化合物;咪唑化合物;季铵盐如1-羟基-4-萘基磺酸三丁基苄基铵或四氟硼酸四丁基铵,其类似物,即,如𬭸盐等𬭸盐,及其色淀颜料;三苯甲烷染料及其色淀颜料(作为固色剂,给出例如,磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、丹宁酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物和亚铁氰化物);高级脂肪酸的金属盐;及电荷控制树脂。

[0140] 可以单独添加这些电荷控制剂或电荷控制树脂中的一种,或者可以组合添加其两种以上。

[0141] 在这些电荷控制剂中,含金属水杨酸系化合物是优选的,并且特别优选的是,金属为铝或锆。

[0142] 电荷控制剂或电荷控制树脂的添加量相对于100质量份粘结剂树脂优选为0.01质量份以上且20质量份以下、更优选0.5质量份以上且10质量份以下。

[0143] 同时,具有磺酸基、磺酸盐基或磺酸酯基的聚合物或共聚物可以用作电荷控制树脂。特别是,具有磺酸基、磺酸盐基或磺酸酯基的聚合物优选以2.0质量%以上、更优选5.0质量%以上的共聚合比包含含磺酸基丙烯酰胺系单体或含磺酸基甲基丙烯酰胺系单体。

[0144] 电荷控制树脂的玻璃化转变温度(T_g)优选为35°C以上且90°C以下,峰值分子量(M_p)为10,000以上且30,000以下,和重均分子量(M_w)为25,000以上且50,000以下。树脂的使用可以赋予调色剂颗粒优选的摩擦带电特性而不影响要求调色剂颗粒具有的热特性。此外,电荷控制树脂包含磺酸基。因此,例如,电荷控制树脂本身在可聚合单体组合物中的分散性或者着色剂等在其中的分散性改进,因此,调色剂的着色力、透明性和摩擦带电特性可

以进一步改进。

[0145] 聚合引发剂的实例包括有机过氧化物系引发剂和偶氮系聚合引发剂。有机过氧化物系引发剂的实例包括过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二- α -枯基、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧基)己烷、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧基)环十二烷、叔丁基过氧化顺丁烯二酸、双(叔丁基过氧基)间苯二甲酸酯、过氧化甲基乙基酮、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、二异丙基过氧化碳酸酯、氢过氧化枯烯、2,4-二氯过氧化苯甲酰和过氧化新戊酸叔丁酯。

[0146] 偶氮系聚合引发剂的实例包括2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮双甲基丁腈和2,2'-偶氮双-(异丁酸甲酯)。

[0147] 通过组合氧化性物质和还原性物质获得的氧化还原系引发剂也可以用作聚合引发剂。氧化性物质的实例包括:过氧化氢;如过硫酸盐(钠盐、钾盐和铵盐)等无机过氧化物;以及如四价铈盐等氧化性金属盐。还原性物质的实例包括:还原性金属盐(二价铁盐、一价铜盐和三价铬盐);氨;低级胺(如甲胺和乙胺等各自具有约1个以上且6个以下的碳原子的胺);如羟胺等氨基化合物;如硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠和甲醛次硫酸氢钠等还原性硫化合物;低级醇(各自具有1个以上且6个以下的碳原子);抗坏血酸或其盐;以及低级醛(各自具有1个以上且6个以下的碳原子)。

[0148] 聚合引发剂参考其10小时半衰期温度来选择,并且单独利用聚合引发剂中的一种,或者作为混合物利用其两种以上。依赖于目标聚合度而改变的聚合引发剂的添加量相对于100质量份可聚合单体一般为0.5质量份以上且20质量份以下。

[0149] 另外,为了控制粘结剂树脂的聚合度,可以进一步添加已知的链转移剂和已知的聚合抑制剂。

[0150] 当可聚合单体聚合时,也可以使用各种交联剂。交联剂的实例包括多官能化合物如二乙烯基苯、4,4'-二乙烯基联苯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0151] 已知的基于无机化合物的分散稳定剂和已知的基于有机化合物的分散稳定剂可以各自用作用于制备水系介质的分散稳定剂。基于无机化合物的分散稳定剂的实例包括磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸钙、碳酸镁、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、二氧化硅和氧化铝。另一方面,基于无机化合物的分散稳定剂的实例包括聚乙烯醇,明胶,甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素的钠盐,聚丙烯酸及其盐,和淀粉。优选以相对于100质量份可聚合单体为0.2质量份以上且20质量份以下的量使用分散稳定剂。

[0152] 当使用这些分散稳定剂中的基于无机化合物的分散稳定剂时,商购的分散稳定剂可以原样使用,或者为了获得具有微细粒径的分散稳定剂可以在水系介质中生成无机化合物。例如,通过在高速搅拌下将磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液混合来获得磷酸三钙。

[0153] 可以将外部添加剂外部添加至调色剂颗粒以赋予调色剂各种特性。用于改进调色剂的流动性的外部添加剂为例如,如二氧化硅细颗粒、氧化钛细颗粒及其双氧化物细颗粒等无机细颗粒。在无机细颗粒中,二氧化硅细颗粒和氧化钛细颗粒是优选的。

[0154] 本发明的调色剂可以通过例如,将无机细颗粒外部添加并混合至调色剂颗粒从而使无机细颗粒附着至调色剂颗粒的表面来获得。作为无机细颗粒的外部添加方法,仅需要采用已知的方法。例如,涉及用Mitsui Henschel混合机(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd. (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery,Co.,Ltd.) 制造)进行混合处理的方法是可用的。

[0155] 二氧化硅细颗粒的实例包括:通过卤化硅的气相氧化生产的干式二氧化硅或气相二氧化硅;和由水玻璃生产的湿式二氧化硅。作为无机细颗粒,优选具有在表面上和二氧化硅细颗粒内部存在的少量硅烷醇基并且具有少量Na₂O和SO₃²⁻的干式二氧化硅。另外,干式二氧化硅可以为通过在二氧化硅生产工序中与卤化硅一起使用如氯化铝或氯化钛等金属卤化物的二氧化硅和任何其它金属氧化物的复合细颗粒。

[0156] 当无机细颗粒的表面用处理剂进行疏水化处理时,可以实现调色剂的摩擦带电量的调节、其环境稳定性的改进及其在高温高湿下流动性的改进。因此,优选使用进行疏水化处理的无机细颗粒。当外部添加至调色剂的无机细颗粒吸湿时,调色剂的摩擦带电量和流动性降低,因此,其显影性和转印性降低易于发生。

[0157] 用于使无机细颗粒进行疏水化处理的处理剂的实例包括未改性的硅酮清漆、各种改性的硅酮清漆、未改性的硅油、各种改性的硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂和其它有机硅化合物,以及有机钛化合物。其中,硅油是优选的。可以单独使用这些处理剂中的一种,或者可以组合使用其两种以上。

[0158] 无机细颗粒的总添加量相对于100质量份调色剂颗粒优选为1质量份以上且5质量份以下、更优选1质量份以上且2.5质量份以下。就调色剂的耐久性而言,外部添加剂的粒径优选为调色剂颗粒的平均粒径的1/10以下。

[0159] 以下描述根据本发明的各种物理性质的测量方法。

[0160] <分子量的测量方法>

[0161] 接枝聚合物的重均分子量(M_w)如下所述通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测量。

[0162] 首先,在室温下将接枝聚合物溶解在四氢呋喃(THF)中。然后,用孔径为0.2μm的耐溶剂性膜滤器“MyShoriDisk”(由Tosoh Corporation制造)过滤所得溶液,从而获得试样溶液。将THF-可溶性组分在试样溶液中的浓度调节为0.8质量%。在以下条件下用试样溶液进行测量。

[0163] 设备:高速GPC设备“HLC-8220GPC”[由Tosoh Corporation制造]

[0164] 柱:LF-604两联柱[由Showa Denko K.K.制造]

[0165] 洗脱液:THF

[0166] 流速:0.6ml/min

[0167] 烘箱温度:40°C

[0168] 试样注入量:0.020ml

[0169] 在计算试样的分子量时,使用由标准聚苯乙烯树脂(如产品名称“TSK标准聚苯乙烯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-1000和A-500”,由Tosoh Corporation制造)制作的分子量校准曲线。

[0170] 例如,在接枝聚合物的结晶性聚酯部位水解之后通过将乙烯基聚合物部位分离来进行接枝聚合物的乙烯基聚合物部位的分子量的测量。

[0171] 具体方法如下所述。将5.0ml二噁烷和1.0ml 10质量%的氢氧化钾水溶液添加至30mg的接枝聚合物，并且通过将混合物在70℃的温度下振动6小时而使结晶性聚酯部位水解。非结晶性乙烯基聚合物部位通过渗析或各种层析的任意一种来提取并干燥。由此，获得非结晶性乙烯基聚合物部位。任何后续操作与接枝聚合物相同地进行。

[0172] <接枝聚合物中结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比 (C/A比) 的测量方法>

[0173] 接枝聚合物中结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比 (C/A比) 通过使用核磁共振波谱 (¹H-NMR) [400MHz, CDCl₃, 室温 (25℃)] 来测量。

[0174] 测量设备:FT NMR设备JNM-EX400 (由JEOL Ltd.制造)

[0175] 测量频率:400MHz

[0176] 脉冲条件:5.0μs

[0177] 频率范围:10,500Hz

[0178] 扫描次数:64次

[0179] 结晶性聚酯部位与非结晶性乙烯基聚合物部位的质量比 (C/A比) 由所得的光谱的积分值来计算。

[0180] <熔点的测量方法>

[0181] 接枝聚合物的熔点 (T_m) 用差示扫描量热计“Q1000”(由TA Instruments制造) 根据ASTM D3418-82来测量。

[0182] 钨和锌的熔点用于设备的检测部的温度校正，并且钨的熔解热用于热量的校正。

[0183] 具体地，精确称量5.00mg接枝聚合物并且装入由铝制成的盘中。通过使用空的由铝制成的盘作为参照在30℃以上且200℃以下的测量温度范围内以10℃/min的升温速度进行测量。在测量时，将接枝聚合物的温度一次升高至200℃，随后以10℃/min的温度降低速度降低至30℃，然后再次升高。在第二次升温过程中在30℃以上且200℃以下的温度范围内的DSC曲线的最大吸热峰定义为接枝聚合物的DSC测量的熔点 (T_m)。

[0184] <从调色剂中分离接枝聚合物和其它粘结剂树脂>

[0185] 以下方法希望地用作从调色剂中分离接枝聚合物和任何其它粘结剂树脂的方法。通过以下方法进行分离，并且进行如接枝聚合物和其它粘结剂树脂的结构的识别等各物理性质的识别。

[0186] (通过制备型凝胶渗透色谱法 (GPC) 从调色剂中分离粘结剂树脂和蜡)

[0187] 将调色剂溶解在四氢呋喃 (THF) 中并且通过减压蒸馏从所得可溶性物质中除去溶剂。由此，获得调色剂的四氢呋喃 (THF) -可溶性组分。

[0188] 制备调色剂的所得四氢呋喃 (THF) -可溶性组分在氯仿中的溶液，并且用制备型GPC设备将源自蜡的低分子量组分和源自树脂的高分子量组分分级。

[0189] 制备型GPC设备:由Japan Analytical Industry Co.,Ltd.制造的制备型HPLC Model LC-980型

[0190] 制备柱:JAIGEL 3H和JAIGEL 5H(由Japan Analytical Industry Co.,Ltd.制造)

[0191] 洗脱液:氯仿

[0192] 流速:3.5ml/min

[0193] 试样浓度:25mg/ml

[0194] 试样量:3.5ml

[0195] 在将源自树脂的高分子量组分分级之后,通过减压蒸馏除去溶剂,并且将残留物在90℃的气氛中在减压下干燥24小时。重复上述操作直到获得约100mg树脂组分。

[0196] (接枝聚合物和其它粘结剂树脂)

[0197] 将500ml丙酮添加至100mg通过上述操作获得树脂中,并且通过将混合物加热至70℃将树脂完全溶解。其后,通过将混合物逐渐冷却至25℃使接枝聚合物再结晶。通过使接枝聚合物进行吸滤将所得混合物分离为结晶性接枝聚合物和滤液。

[0198] 接着,通过将分离的滤液逐渐添加至500ml甲醇中使残留的粘结剂树脂再沉淀。其后,用吸滤器除去粘结剂树脂。

[0199] 将由此获得的接枝聚合物和其它粘结剂树脂在减压下在40℃下干燥24小时。

[0200] <接枝聚合物和其它粘结剂树脂的结构的识别>

[0201] 接枝聚合物和其它粘结剂树脂的结构通过使用核磁共振波谱(¹H-NMR) [400MHz, CDCl₃, 室温(25℃)]来识别。

[0202] 测量设备:FT NMR设备JNM-EX400(由JEOL Ltd.制造)

[0203] 测量频率:400MHz

[0204] 脉冲条件:5.0μs

[0205] 频率范围:10,500Hz

[0206] 扫描次数:64次

[0207] <接枝聚合物的结晶性聚酯部位中源自单体(b)的部分结构的含量X的测量>

[0208] 接枝聚合物的结晶性聚酯部位中源自单体(b)的部分结构的含量X由接枝聚合物的核磁共振波谱(¹H-NMR)光谱的积分值来计算。

[0209] 测量设备:FT NMR设备JNM-EX400(由JEOL Ltd.制造)

[0210] 测量频率:400MHz

[0211] 脉冲条件:5.0μs

[0212] 频率范围:10,500Hz

[0213] 扫描次数:64次

[0214] <来自调色剂的粘结剂树脂中接枝聚合物的含量的测量>

[0215] 基于接枝聚合物和其它粘结剂树脂的各核磁共振波谱(¹H-NMR)光谱由调色剂的核磁共振波谱(¹H-NMR)光谱的积分值计算接枝聚合物的含量。

[0216] 测量设备:FT NMR设备JNM-EX400(由JEOL Ltd.制造)

[0217] 测量频率:400MHz

[0218] 脉冲条件:5.0μs

[0219] 频率范围:10,500Hz

[0220] 扫描次数:64次

[0221] 实施例

[0222] 通过实施例更详细地描述本发明,但本发明不限于下述实施例。

[0223] <接枝聚合物1的生产>

[0224] 将139质量份选自单体组A的1,6-己二醇和55.5质量份选自单体组B的1,12-十二烷二醇装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且将混

合物加热至170℃。将100质量份苯乙烯、5.93质量份丙烯酸和7.42质量份过氧化二枯基的混合溶液在1小时内滴加至混合物中。在滴加完成后,使所得物进一步进行反应3小时。其后,将303质量份选自单体组A的1,10-癸烷二羧酸和相对于生产结晶性聚酯的全部单体其量为0.25mol% (1.97质量份) 的用作酯化催化剂的异丙醇钛(IV)添加至所得物中,并且使混合物在160℃下进行反应3小时。其后,使所得物在180℃下进行反应3小时,并且在180℃且8kPa下进行反应直到获得期望的分子量。由此,获得接枝聚合物1。所得接枝聚合物1的物理性质示于表2。接枝聚合物1具有包含源自苯乙烯和丙烯酸的单元的非结晶性乙烯基聚合物部位,和从丙烯酸分支的包含源自二醇和二羧酸的单元的结晶性聚酯部位。

[0225] <接枝聚合物2-7和12-23的生产>

[0226] 除了将原料改变为如表1所示以外,以与接枝聚合物1的生产相同的方式获得接枝聚合物2-7和12-23。所得接枝聚合物2-7和12-23的物理性质示于表2。这些接枝聚合物各自具有包含源自苯乙烯和丙烯酸的单元的非结晶性乙烯基聚合物部位,和从丙烯酸分支的包含源自二醇和二羧酸的单元的结晶性聚酯部位。

[0227] <接枝聚合物8的生产>

[0228] 将选自单体组A的用作单体的162质量份1,6-己二醇和347质量份1,10-癸烷二羧酸,选自单体组B的用作单体的66.6质量份1,12-十二烷二醇,和相对于生产结晶性聚酯的全部单体其量为0.25mol% (1.95质量份) 的用作酯化催化剂的异丙醇钛(IV)装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且将混合物加热至160℃并且进行反应3小时。其后,将9.45质量份甲基丙烯酸添加至所得物中,并且使混合物在160℃下进行反应3小时。将100质量份苯乙烯和29.7质量份过氧化二枯基的混合溶液在1小时内滴加至所得物。在滴加完成后,使混合物进行反应1小时。其后,使所得物在180℃且8kPa下进行反应直到获得期望的分子量。由此,获得接枝聚合物8。所得接枝聚合物8的物理性质示于表2。接枝聚合物8具有包含源自二醇和二羧酸的单元的结晶性聚酯部位,和在结晶性聚酯部位末端从二醇(1,6-己二醇或1,12-十二烷二醇)分支的包含源自苯乙烯和甲基丙烯酸的单元的非结晶性乙烯基聚合物部位。

[0229] <接枝聚合物9-11的生产>

[0230] 除了将原料改变为如表1所示以外,以与接枝聚合物8的生产相同的方式获得接枝聚合物9-11。所得接枝聚合物9-11的物理性质示于表2。这些接枝聚合物各自具有包含源自二醇和二羧酸的单元的结晶性聚酯部位,和在结晶性聚酯部位末端从二醇(1,6-己二醇或1,12-十二烷二醇)分支的包含源自苯乙烯和甲基丙烯酸的单元的非结晶性乙烯基聚合物部位。

[0231] <粘结剂树脂用聚合物1的生产>

[0232] 将22.6质量份对苯二甲酸、1.80质量份偏苯三酸酐、75.6质量份聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷和0.200质量份二羟基双(三乙醇胺)钛装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且将混合物加热至200℃,并且在引入氮气且除去生成的水的同时进行反应8小时。其后,使所得物在8kPa下进行反应直到获得期望的分子量。由此,合成粘结剂树脂用聚合物1。所得粘结剂树脂用聚合物1的重均分子量(Mw)为8,000。

[0233] <比较聚合物1的生产>

[0234] 将194质量份1,9-壬二醇和31.3质量份KALCOL 6870(由Kao Corporation制造)装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且将混合物加热至170℃。将100质量份苯乙烯、6.44质量份丙烯酸和8.03质量份过氧化二枯基的混合溶液在1小时内滴加至混合物中。在滴加完成后,使所得物进一步进行反应1小时。其后,将211质量份癸二酸、1.50质量份异丙醇钛(IV)和0.250质量份叔丁基邻苯二酚添加至所得物,并且使混合物在180℃下进行反应10小时。其后,将12.2份偏苯三酸酐添加至所得物中,并且使混合物在180℃且8kPa下进行反应直到获得期望的分子量。由此,获得比较聚合物1。所得比较聚合物1的物理性质示于表2。

[0235] <比较聚合物2的生产>

[0236] 将50.0质量份二甲苯装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且在氮气气氛下加热至100℃。将60.0质量份甲基丙烯酸甲酯、5.00质量份甲基丙烯酸4-羟基丁基酯、35.0质量份甲基丙烯酸异丁酯和1.40质量份偶氮二异丁腈的混合溶液在1小时内滴加至二甲苯中。在滴加完成后,使混合物在140℃下进行反应1小时,并且在140℃且8kPa下除去溶剂和残留的单体。由此,获得官能性丙烯酸酯预聚物。其重均分子量(M_w)为30,000。

[0237] 将100质量份官能性丙烯酸酯预聚物、184质量份1,10-癸烷二羧酸、182质量份1,12-十二烷二醇、丁基三(2-乙基己酰氧基)锡(IV)和亚磷酸酯装入具有搅拌机、温度计、氮气导入管、脱水管和减压设备的反应容器中,并且使混合物在氮气气氛下在200℃下进行反应1小时。其后,使所得物在230℃下进行反应,并且当理论上回收95%的冷凝水时,将50.0质量份对苯二甲酸添加至残留物,并且使混合物在250℃下进行反应2小时。其后,使所得物在250℃且8kPa下进行反应直到获得期望的分子量。由此,获得比较聚合物2。所得比较聚合物2的物理性质示于表2。

[0238] 表1

	结晶性聚酯部位				非结晶性乙烯基聚合物部位			
	单体组A		单体组B		单体	质量份	引发剂	质量份
	单体	质量份	单体	质量份				
接枝聚合物1	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	303 139	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物2	癸二酸 1,6-己二醇	1.39×10 ³ 720	1,12-十二烷 二醇	305	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物3	癸二酸 1,9-壬二醇	566 404	1,12-十二烷 二醇	122	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物4	癸二酸 1,10-癸二醇	38.8 37.3	1,12-十二烷 二醇	9.44	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物5	1,10-癸烷二羧酸 1,10-癸二醇	32.9 29.2	1,12-十二烷 二醇	7.22	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物6	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	253 152	15-羟基十五 烷酸	70.9	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物7	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	221 169	1,22-二十二 烷二羧酸	109	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物8	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	347 162	1,12-十二烷 二醇	66.6	苯乙烯 甲基丙烯酸	100 9.45	过氧化 二枯基	29.7
接枝聚合物9	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	341 152	1,12-十二烷 二醇	63.8	苯乙烯 甲基丙烯酸	100 9.45	过氧化 二枯基	19.8
接枝聚合物10	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	284 117	1,12-十二烷 二醇	63.8	苯乙烯 甲基丙烯酸	100 7.09	过氧化 二枯基	2.97
接枝聚合物11	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	284 117	1,12-十二烷 二醇	63.8	苯乙烯 甲基丙烯酸	100 7.09	过氧化 二枯基	2.72
接枝聚合物12	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	291 152	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物13	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	291 152	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物14	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	303 146	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物15	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	316 136	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物16	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	316 136	1,12-十二烷 二醇	55.5	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42
接枝聚合物17	10-羟基癸酸	413	15-羟基十五 烷酸	63.8	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化 二枯基	7.42

[0240] 表1 (续)

接枝聚合物18	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	310 178	1,12-十二烷二醇	5.55	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42
接枝聚合物19	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	310 169	1,12-十二烷二醇	17.2	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42
接枝聚合物20	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	284 100	1,12-十二烷二醇	105	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42
接枝聚合物21	1,10-癸烷二羧酸 1,6-己二醇	284 87.5	1,12-十二烷二醇	133	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42
接枝聚合物22	1,10-癸烷二羧酸 乙二醇	373 102	1,12-十二烷二醇	34.4	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42
接枝聚合物23	癸二酸 1,3-丙二醇	344 132	1,12-十二烷二醇	36.6	苯乙烯 丙烯酸	100 5.93	过氧化二 枯基	7.42

[0241]

[0242] 表2

聚合物	源自单体(b)的单元的含量 X[mol%]	非结晶性乙 烯基聚合物 部位的Mw	接枝聚合物			
			质量比 (聚酯部位/乙 烯基聚合物部位)	Mw	熔点 [°C]	
接枝聚合物1	10	8,000	80/20	25,000	64	
接枝聚合物2	10	8,000	95/5.0	25,000	60	
接枝聚合物3	10	8,000	90/10	25,000	62	
接枝聚合物4	10	8,000	40/60	25,000	65	
接枝聚合物5	10	8,000	35/65	25,000	69	
接枝聚合物6	10	8,000	80/20	25,000	64	
接枝聚合物7	10	8,000	80/20	25,000	64	
接枝聚合物8	10	2,000	80/20	25,000	64	
接枝聚合物9	10	3,000	80/20	25,000	64	
接枝聚合物10	10	20,000	80/20	25,000	63	
[0243]	接枝聚合物11	10	22,000	80/20	25,000	63
	接枝聚合物12	10	8,000	80/20	14,000	62
	接枝聚合物13	10	8,000	80/20	15,000	62
	接枝聚合物14	10	8,000	80/20	45,000	65
	接枝聚合物15	10	8,000	80/20	100,000	66
	接枝聚合物16	10	8,000	80/20	120,000	66
	接枝聚合物17	10	8,000	80/20	25,000	75
	接枝聚合物18	1.0	8,000	80/20	25,000	65
	接枝聚合物19	3.0	8,000	80/20	25,000	64
	接枝聚合物20	20	8,000	80/20	25,000	65
	接枝聚合物21	24	8,000	80/20	25,000	65
	接枝聚合物22	5.0	8,000	80/20	25,000	82
	接枝聚合物23	5.0	8,000	80/20	25,000	52
	比较聚合物1	0	8,000	80/20	30,000	64
	比较聚合物2	53	30,000	77/23	100,000	75

[0244] <调色剂1的生产>

[0245] 将9.00质量份磷酸三钙添加至加温至60°C的温度的 1.30×10^3 质量份离子交换水中, 并且用T.K.HOMOMIXER(由PRIMIX Corporation (Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd.) 制造)以15,000rpm的搅拌速度搅拌混合物, 从而制备水系介质。

[0246] 另外, 以下粘结剂树脂材料在用螺旋桨式搅拌设备以100rpm的搅拌速度搅拌的同时混合。由此, 制备溶解液。

[0247] • 苯乙烯 70.0质量份

[0248] • 丙烯酸正丁酯 20.0质量份

[0249] • 接枝聚合物1 10.0质量份

[0250] 接着, 将以下材料添加至溶解液中。

[0251] • 青色着色剂(C.I.颜料蓝15:3) 6.50质量份

[0252] • 负电荷控制剂(BONTRON E-84, 由Orient Chemical Industries Co.,Ltd. 制造) 0.500质量份

[0253] • 烷蜡(熔点=78°C) 9.00质量份

[0254] • 负电荷性控制树脂1 0.700质量份

[0255] (苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸共聚物,酸值:14.5mgKOH/g,Tg=83°C,Mw=33,000)

[0256] • 极性树脂 5.00质量份

[0257] (苯乙烯/甲基丙烯酸2-羟乙酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物,酸值:10mgKOH/g,Tg=80°C,Mw=15,000)

[0258] 其后,将混合液加温至65°C的温度,然后通过用T.K.HOMOMIXER以10,000rpm的搅拌速度搅拌混合液将材料溶解并分散在溶解液中。由此,制备可聚合单体组合物。

[0259] 随后,将可聚合单体组合物投入水系介质中,将6.00质量份PERBUTYL PV(10小时半衰期温度:54.6°C(由NOF Corporation(Nippon Oil&Fats Co.,Ltd.)制造))作为聚合引发剂添加至混合物中,并且全部通过用T.K.HOMOMIXER在70°C的温度和15,000rpm的搅拌速度下搅拌20分钟来造粒。

[0260] 将所得物转移至螺旋桨式搅拌设备并且以200rpm的搅拌速度搅拌。在搅拌期间,用作可聚合单体组合物中的可聚合单体的苯乙烯和丙烯酸正丁酯在85°C的温度下进行聚合反应5小时,从而生产包含调色剂颗粒的浆料。在聚合反应完成后,将浆料冷却。添加盐酸以将浆料冷却,从而将其pH调节为1.4,并且通过将混合物搅拌1小时来溶解磷酸钙盐。其后,用大至浆料的量的10倍的量的水洗涤所得物、过滤并干燥,接着分级以调节粒径。由此,获得调色剂颗粒。调色剂颗粒包含90.0质量份苯乙烯-丙烯酸系树脂、10.0质量份接枝聚合物、6.50质量份青色着色剂、9.00质量份蜡、0.500质量份负电荷控制剂、0.700质量份负电荷性控制树脂1和5.00质量份极性树脂。

[0261] 通过使用Mitsui Henschel混合机(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery,Co.,Ltd.)制造)以3,000rpm的搅拌速度,将用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理的1.50质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)作为外部添加剂混合入100质量份的调色剂颗粒15分钟。由此,获得调色剂1。调色剂1的物理性质示于表3。D1表示数均粒径和D4表示重均粒径。所得调色剂1的差示扫描量热测量示出调色剂具有源自结晶性聚酯的吸热峰。

[0262] <调色剂2-26的生产>

[0263] 除了将原料及其添加的份数改变为如表3所示以外,通过与调色剂1相同的生产方法获得调色剂2-26。调色剂2-26的物理性质示于表3。所得调色剂2-26各自的差示扫描量热测量示出调色剂具有源自结晶性聚酯的吸热峰。

[0264] 表3

调色剂	粘结剂树脂							
	接枝聚合物	质量份	苯乙烯-丙烯酸系树脂	质量份	D1 (μm)	D4 (μm)	Mw	
调色剂1	接枝聚合物1	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.7	28,000	
调色剂2	接枝聚合物2	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	29,000	
调色剂3	接枝聚合物3	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.7	27,000	
调色剂4	接枝聚合物4	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	5.8	27,000	
调色剂5	接枝聚合物5	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.7	29,000	
调色剂6	接枝聚合物6	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	27,000	
调色剂7	接枝聚合物7	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.8	29,000	
[0265]	调色剂8	接枝聚合物1	1.00	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	99.0	4.3	5.8	28,000
	调色剂9	接枝聚合物1	35.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	65.0	4.7	5.7	28,000
	调色剂10	接枝聚合物1	40.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	60.0	4.9	5.8	29,000
	调色剂11	接枝聚合物8	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	5.7	27,000
	调色剂12	接枝聚合物9	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	5.7	28,000
	调色剂13	接枝聚合物10	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.9	5.9	27,000
	调色剂14	接枝聚合物11	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	27,000
	调色剂15	接枝聚合物12	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	31,000
	调色剂16	接枝聚合物13	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.8	28,000
	调色剂17	接枝聚合物14	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	28,000

[0266]	调色剂18	接枝聚合物15	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	5.7	29,000
	调色剂19	接枝聚合物16	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.9	31,000
	调色剂20	接枝聚合物17	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.5	5.7	29,000
	调色剂21	接枝聚合物18	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	5.7	27,000
	调色剂22	接枝聚合物19	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	31,000
	调色剂23	接枝聚合物20	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.3	6.1	29,000
	调色剂24	接枝聚合物21	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.7	5.9	27,000
	调色剂25	接枝聚合物22	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.8	5.8	27,000
	调色剂26	接枝聚合物23	10.0	苯乙烯:丙烯酸正丁酯 78:22	90.0	4.9	6.2	31,000

[0267] <调色剂27的生产>

[0268] 预先将以下材料混合,并且用双轴捏合机将混合物熔融捏合。将捏合产物冷却并且用锤磨机粉碎,并且将所得粉碎物分级,从而获得调色剂颗粒。

- [0269] • 粘结剂树脂 90.0质量份
- [0270] [苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚树脂($M_w=30,000$, $T_g=58^\circ\text{C}$)]
- [0271] • 接枝聚合物1 10.0质量份
- [0272] • C.I. 颜料蓝15:3 5.50质量份
- [0273] • 二烷基-水杨酸的金属化合物 3.00质量份
- [0274] [由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造:BONTRON E-84]
- [0275] • 烃蜡(熔点=78°C) 6.00质量份
- [0276] 通过使用Mitsui Henschel混合机(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd. (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery,Co.,Ltd.)制造)以3,000rpm的搅拌速度,将用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理的1.50质量份的疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)作为外部添加剂混合入100质量份的所得调色剂颗粒15分钟。由此,获得调色剂27。调色剂27的D1为4.5μm和D4为5.9μm。

[0277] <调色剂28的生产>

[0278] (树脂颗粒分散液1的制备)

	·粘结剂树脂用聚合物1	100质量份
[0279]	·NONIPOL 400(由Sanyo Chemical Industries, Ltd.制造)	1.50质量份
	·NEOGEN SC(由DKS Co., Ltd.制造)	2.20质量份
	·甲基乙基酮	300质量份
[0280]	将上述材料混合,并且将混合物在60℃下加热并搅拌使得其它三种材料溶解在甲基乙基酮中。将800质量份离子交换水添加至溶液中,然后通过在50℃以下蒸馏除去甲基乙基酮。由此,制备通过使平均粒径为0.28μm的树脂颗粒分散而获得的树脂颗粒分散液1。	
[0281]	(树脂颗粒分散液2的制备)	
	·接枝聚合物1	100质量份
[0282]	·NONIPOL 400(由Sanyo Chemical Industries, Ltd.制造)	1.50质量份
	·NEOGEN SC(由DKS Co., Ltd.制造)	2.20质量份
	·甲基乙基酮	300质量份
[0283]	将上述材料混合,并且将混合物在60℃下加热并搅拌使得其它三种材料溶解在甲基乙基酮中。将800质量份离子交换水添加至溶液中,然后通过在50℃以下蒸馏除去甲基乙基酮。由此,制备通过使平均粒径为0.36μm的树脂颗粒分散而获得的树脂颗粒分散液2。	
[0284]	(着色剂颗粒分散液的制备)	
[0285]	·青色着色剂(C.I.颜料蓝15:3)	20.0质量份
[0286]	·NEOGEN SC(由DKS Co.Ltd.制造)	3.00质量份
[0287]	·离子交换水	78.0质量份
[0288]	将上述材料混合,并且用砂磨机(sand grinder mill)将其它两种材料分散在离子交换水中。着色剂颗粒分散液中的粒度分布用粒度测量设备(由Horiba, Ltd., LA-700制造)来测量。结果,分散液中着色剂颗粒的平均粒径为0.20μm,并且没有观察到直径大于1μm的粗颗粒。	
[0289]	(蜡颗粒分散液的制备)	
[0290]	·烃蜡(熔点=78℃)	50.0质量份
[0291]	·NEOGEN SC(由DKS Co.Ltd.制造)	7.00质量份
[0292]	·离子交换水	200质量份
[0293]	将上述材料加热至95℃的温度,并且用均化器(由IKA制造:ULTRA-TURRAX T50)将其它两种材料分散在离子交换水中。其后,用压力喷射型均化器使所得物进行分散处理。由此,制备通过使平均粒径为0.50μm的蜡分散而获得的蜡颗粒分散液。	
[0294]	(电荷控制颗粒分散液的制备)	
[0295]	·二烷基-水杨酸的金属化合物	5.00质量份
[0296]	(负电荷控制剂,BONTRON E-84,由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)	
[0297]	·NEOGEN SC(由DKS Co.,Ltd.制造)	3.00质量份
[0298]	·离子交换水	78.0质量份

[0299] 将上述材料混合,并且用砂磨机将其它两种材料分散在离子交换水中。

[0300] (混合液的制备)

·树脂颗粒分散液1 810质量份

·树脂颗粒分散液2 91.0质量份

[0301] ·着色剂颗粒分散液 28.0质量份

·蜡颗粒分散液 47.0质量份

[0302] 将上述材料装入具有搅拌设备、冷凝器和温度计的1升可分离式烧瓶中并搅拌。用1.0mol/L的氢氧化钾将混合液的pH调节为5.2。

[0303] 将120质量份8.0%的氯化钠水溶液作为聚集剂滴加至混合液,并且将混合物在搅拌的同时加热至55℃的温度。将10.5质量份电荷控制颗粒分散液在该温度下添加至混合物。在55℃的温度下保持2小时之后,用光学显微镜观察所得物。结果,确认形成平均粒径为3.2μm的聚集颗粒。

[0304] 其后,将3.00质量份NEOGEN SC(由DKS Co.,Ltd.制造)添加至所得物。其后,在持续搅拌的同时,将混合物加热至95℃的温度并且在该温度下保持4.5小时。然后,将混合物冷却,然后过滤反应产物并且用离子交换水充分洗涤。其后,在45℃的温度下进行流化床干燥。由此,获得调色剂颗粒。调色剂颗粒包含90.0质量份粘结剂树脂用聚合物1、10.0质量份接枝聚合物、5.50质量份青色着色剂、9.00质量份蜡和0.600质量份负电荷控制剂。

[0305] 通过使用Mitsui Henschel混合机(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery,Co.,Ltd.)制造)以3,000rpm的搅拌速度,将用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理的1.50质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)作为外部添加剂混合入100质量份所得调色剂颗粒15分钟。由此,获得调色剂28。调色剂28的D1为4.5μm和D4为6.1μm。

[0306] <调色剂29的生产>

·粘结剂树脂用聚合物1 90.0质量份

·接枝聚合物1 10.0质量份

·甲基乙基酮 100质量份

[0307] ·乙酸乙酯 100质量份

·烃蜡(熔点=78℃) 9.00质量份

·青色着色剂(C.I.颜料蓝15:3) 6.50质量份

[0308] ·负电荷性控制树脂1 1.00质量份

[0309] (苯乙烯/丙烯酸2-乙基己酯/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸共聚物,酸值:14.5mgKOH/g,Tg=83℃,Mw=33,000)

[0310] 用磨碎机(由Nippon Coke&Engineering Co.,Ltd.(Mitsui Miike Chemical

Engineering Machinery, Co., Ltd.) 制造) 将上述材料分散3小时, 从而获得着色剂分散液。

[0311] 同时, 将27.0质量份磷酸钙添加至3,000.0质量份加温至60℃的温度的离子交换水, 并且用T.K.HOMOMIXER以10,000rpm的搅拌速度搅拌混合物, 从而制备水系介质。将着色剂分散液投入水系介质中, 并且将混合物在65℃的温度下在N₂气氛下用T.K.HOMOMIXER以12,000rpm的搅拌速度搅拌15分钟。由此, 生产着色剂颗粒。其后, 将T.K.HOMOMIXER改变为通常的螺旋桨搅拌设备, 搅拌设备的搅拌速度维持在150rpm, 并且设备中的温度升高至95℃的温度并且在该温度下保持3小时, 接着从分散液中除去溶剂。由此, 制备调色剂颗粒分散液。

[0312] 将盐酸添加至所得调色剂颗粒分散液中以将其pH调节为1.4, 并且通过将混合物搅拌1小时来溶解磷酸钙盐。将分散液用压滤器过滤并洗涤, 从而获得调色剂聚集物。其后, 将调色剂聚集物粉碎并干燥, 从而获得调色剂颗粒。调色剂颗粒包含90.0质量份粘结剂树脂用聚合物1、10.0质量份接枝聚合物、6.50质量份青色着色剂、9.00质量份蜡和1.00质量份负电荷性控制树脂1。

[0313] 通过使用Mitsui Henschel混合机(由Nippon Coke&Engineering Co., Ltd. (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery, Co., Ltd.) 制造) 以3,000rpm的搅拌速度, 将用相对于二氧化硅细颗粒为20质量%的二甲基硅油处理的1.50质量份疏水性二氧化硅细颗粒(一次粒径: 7nm, BET比表面积: 130m²/g) 作为外部添加剂混合入100质量份所得调色剂颗粒15分钟。由此, 获得调色剂29。调色剂29的D1为3.9μm和D4为6.3μm。

[0314] <比较调色剂1的生产>

[0315] 除了在调色剂1生产时, 将接枝聚合物1(10.0质量份) 改变为比较聚合物1(10.0质量份) 以外, 通过与调色剂1相同的生产方法获得比较调色剂1。比较调色剂1的D1为4.1μm和D4为5.8μm。

[0316] <比较调色剂2的生产>

[0317] 除了在调色剂1生产时, 将接枝聚合物1(10.0质量份) 改变为比较聚合物2(10.0质量份) 以外, 通过与调色剂1相同的生产方法获得比较调色剂2。比较调色剂2的D1为4.2μm和D4为5.8μm。

[0318] <调色剂评价>

[0319] [耐热贮存稳定性(结块)]

[0320] 将5g各调色剂装入50cm³聚合物杯中, 并且在55℃的温度且10%RH的湿度下放置3天。然后, 通过检查聚集块的有无来评价调色剂。在本发明中, C以上的水平为获得本发明效果的水平。

[0321] (评价标准)

[0322] A: 没有产生聚集块。

[0323] B: 产生轻微的聚集块但当用手指轻微地压时坍塌。

[0324] C: 产生聚集块并且即使当用手指轻微地压时也没有坍塌。

[0325] D: 调色剂完全聚集。

[0326] <图像评价>

[0327] 在将商购彩色激光打印机[HP Color LaserJet 3525dn]部分改造之后, 进行图像评价。将打印机改造为即使当仅将一种颜色的处理盒安装至其上时也运行。另外, 将打印机

改造为其定影单元的温度可以改变为任意值。

[0328] 从盒中去除安装至彩色激光打印机上的黑色调色剂用处理盒中贮存的调色剂，并且通过吹气清洁盒的内部。其后，将各调色剂(300g)加入至处理盒中，并且将重新填充有调色剂的处理盒安装至彩色激光打印机，并且进行以下图像评价。具体的图像评价项目如下所述。

[0329] [低温定影性]

[0330] 使实心图像(调色剂承载量:0.9mg/cm²)转印至转印材料，并且在改变定影温度的同时评价图像。定影温度为通过用非接触温度计测量定影辊表面的温度获得的值。信纸尺寸的普通纸(XEROX 4200Paper,由Xerox Corporation制造,75g/m²)用作转印材料。在本发明中,D以上的水平为获得本发明效果的水平。

[0331] (评价基准)

[0332] A:在120°C下没有发生偏移(offset)。

[0333] B:在120°C下发生偏移。

[0334] C:在125°C下发生偏移。

[0335] D:在130°C下发生偏移。

[0336] E:在135°C下发生偏移。

[0337] [耐久性]

[0338] 各自在常温常湿环境(温度为23°C和湿度为60%RH),和高温高湿环境(温度为33°C和湿度为85%RH)下进行以下打印输出试验:在35,000张纸上打印出打印率为1%的横线图像。在试验完成后,在信纸尺寸的普通纸(XEROX4200Paper,由Xerox Corporation制造,75g/m²)上打印出半色调图像(调色剂承载水平:0.6mg/cm²),并且基于显影条纹的发生状况评价调色剂的耐久性。在本发明中,C以上的水平为获得本发明效果的水平。

[0339] (评价基准)

[0340] A:没有发生显影条纹。

[0341] B:在1个以上且3个以下的位置发生显影条纹。

[0342] C:在4个以上且6个以下的位置发生显影条纹。

[0343] D:在7个以上的位罝发生显影条纹,或者发生宽度为0.5mm以上的显影条纹。

[0344] [实施例1-29]

[0345] 在实施例1-29中,通过分别使用调色剂1-29进行评价。评价结果示于表4。

[0346] [比较例1和2]

[0347] 在比较例1和2中,通过分别使用比较调色剂1和2进行评价。评价结果示于表4。

[0348] 表4

[0349]	实施例	调色剂	低温定影性	结块	显影条纹
	实施例1	调色剂1	A	A	A (0)
	实施例2	调色剂2	B	A	C (4)
	实施例3	调色剂3	A	A	B (1)
	实施例4	调色剂4	C	A	A (0)
	实施例5	调色剂5	D	A	A (0)
	实施例6	调色剂6	A	A	A (0)

实施例7	调色剂7	A	A	A (0)
实施例8	调色剂8	C	A	A (0)
实施例9	调色剂9	A	B	B (1)
实施例10	调色剂10	A	B	C (4)
实施例11	调色剂11	A	A	C (4)
实施例12	调色剂12	B	A	B (2)
实施例13	调色剂13	B	A	A (0)
实施例14	调色剂14	C	A	A (0)
实施例15	调色剂15	A	C	C (4)
实施例16	调色剂16	A	B	B (2)
实施例17	调色剂17	B	A	A (0)
实施例18	调色剂18	C	A	A (0)
实施例19	调色剂19	D	A	A (0)
实施例20	调色剂20	C	A	A (0)
实施例21	调色剂21	A	C	A (0)
实施例22	调色剂22	A	B	A (0)
实施例23	调色剂23	A	A	A (0)
实施例24	调色剂24	C	A	A (0)
实施例25	调色剂25	B	A	A (0)
实施例26	调色剂26	A	C	B (2)
实施例27	调色剂27	A	B	C (6)
实施例28	调色剂28	A	C	C (6)
实施例29	调色剂29	A	C	C (5)
比较例1	比较调色剂1	C	D	D (4mm)
比较例2	比较调色剂2	E	B	D (9)

[0350] 虽然参考示例性实施方案已描述了本发明,但应理解本发明并不局限于公开的示例性实施方案。权利要求书的范围符合最宽泛的解释以涵盖所有此类改进以及等同的结构和功能。