



(10) 授权公告号 CN 110597029 B

(45) 授权公告日 2025.01.03

(21) 申请号 201910507003.7

(22) 申请日 2019.06.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110597029 A

(43) 申请公布日 2019.12.20

(30) 优先权数据
2018-113067 2018.06.13 JP
2019-074943 2019.04.10 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 佐伯达也 渡边俊太郎 秋山弘贵
香川浩辉 松井崇

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

专利代理师 闫宇 白玉

(51) Int.Cl.
G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101004563 A, 2007.07.25

审查员 孔艳月

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

调色剂和调色剂的制造方法

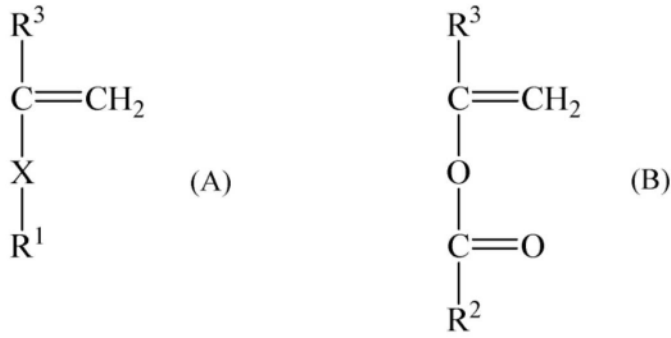
(57) 摘要

本发明涉及调色剂和调色剂的制造方法。一种调色剂,其包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,调色剂在150°C下的贮存弹性模量 G_t' (150) 为 1.0×10^4 Pa以上,粘结剂树脂包含具有源自第一聚合性单体的第一单体单元和源自不同于第一聚合性单体的第二聚合性单体的第二单体单元的聚合物A,第一聚合性单体选自特定的(甲基)丙烯酸酯,聚合物A中第一单体单元和第二单体单元的含量在特定的范围内,第一单体单元和第二单体单元的SP值在特定的范围内。

1. 一种调色剂,其包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,其特征在于,
 所述调色剂在150°C下的贮存弹性模量 Gt' (150) 为 1.0×10^4 Pa以上,
 所述粘结剂树脂包含作为包含第一聚合性单体和不同于所述第一聚合性单体的第二聚合性单体的组合物的聚合物的聚合物A,
 所述第一聚合性单体为选自由具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,
 所述组合物还包含与所述第一聚合性单体和所述第二聚合性单体不同的第三聚合性单体,
 所述第三聚合性单体为选自由苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组中的至少一种,
 所述组合物中所述第一聚合性单体的含量为所述组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的5.0mol%至60.0mol%,
 所述组合物中所述第二聚合性单体的含量为所述组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的20.0mol%至95.0mol%,
 所述第一聚合性单体的SP值为 $SP_{12} (J/cm^3)^{0.5}$ 、所述第二聚合性单体的SP值为 $SP_{22} (J/cm^3)^{0.5}$,并且满足下式(2):

$$0.60 \leq (SP_{22} - SP_{12}) \leq 15.00 \quad (2),$$
 所述第一聚合性单体和所述第二聚合性单体各自的SP值 $= (4.184 \times \sum \Delta ei / \sum \Delta vi)^{0.5}$,
 Δei 表示所述第一聚合性单体和所述第二聚合性单体各自的分子结构中的原子或原子团的单位为cal/mol的蒸发能,和 Δvi 表示所述第一聚合性单体和所述第二聚合性单体各自的分子结构中的原子或原子团的单位为 cm^3/mol 的摩尔体积,和
 所述粘结剂树脂中所述聚合物A的含量为40质量%至100质量%。
2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂中所述聚合物A的含量为50质量%至90质量%。
3. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂包含与所述聚合物A不同的聚合物B,并且所述聚合物B包含具有源自多元醇的单体单元和源自多元羧酸的单体单元的聚酯树脂。
4. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述粘结剂树脂包含与所述聚合物A不同的聚合物B,
 所述聚合物B包含具有源自多元醇的单体单元和源自多元羧酸的单体单元的聚酯树脂,以及
 当所述多元羧酸的SP值为 $SP_{42} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,满足下式(4):

$$0.0 \leq |SP_{42} - SP_{22}| \leq 5.0 \quad (4),$$
 所述多元羧酸的SP值 $= (4.184 \times \sum \Delta ei / \sum \Delta vi)^{0.5}$, Δei 表示所述多元羧酸的分子结构中的原子或原子团的单位为cal/mol的蒸发能,和 Δvi 表示所述多元羧酸的分子结构中的原子或原子团的单位为 cm^3/mol 的摩尔体积。
5. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述第二聚合性单体为选自由下式(A)和(B)组成的组中的至少一种:



其中,在所述式(A)中,X表示单键或C₁₋₆亚烷基,和

R¹表示腈基-C≡N、

酰氨基-C(=O)NHR¹⁰,其中R¹⁰为氢原子或C₁₋₄烷基、

羟基、

-COOR¹¹,其中R¹¹为C₁₋₆羟基烷基、

脲基-NH-C(=O)-N(R¹³)₂,其中各R¹³独立地为氢原子或C₁₋₆烷基、-COO(CH₂)₂NHCOOR¹⁴,其中R¹⁴为C₁₋₄烷基,或者

-COO(CH₂)₂-NH-C(=O)-N(R¹⁵)₂,其中各R¹⁵独立地为氢原子或C₁₋₆烷基,和

R³为氢原子或甲基,以及

在所述式(B)中,R²为C₁₋₄烷基,和R³为氢原子或甲基。

6. 根据权利要求1所述的调色剂,其中在所述调色剂的四氢呋喃可溶性组分的分子量分布测量中,重均分子量为30,000以上。

7. 根据权利要求1所述的调色剂,其中在所述调色剂的四氢呋喃可溶性组分的粘弹性测量中,在50°C下的贮存弹性模量Gk'(50)和在100°C下的贮存弹性模量Gk'(100)满足下式(5)和(6):

$$Gk'(50) \geq 1.0 \times 10^7 \text{Pa} \quad (5)$$

$$Gk'(100) \leq 1.0 \times 10^4 \text{Pa} \quad (6)$$

8. 根据权利要求1所述的调色剂,其中在所述调色剂的四氢呋喃不溶性组分的DSC测量中,吸热量为4.0J/g以下。

9. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂为粉碎的调色剂。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述方法包括使所述聚合物A熔融混炼的步骤。

调色剂和调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相法、静电记录法、和磁记录法等调色剂,以及调色剂的制造方法。

背景技术

[0002] 最近在电子照相设备中要求更高的打印速度。该要求逐年增加,并且为了减少定影时间的目的,正在改善调色剂的低温定影性。

[0003] 为了改善低温定影性,已经提出用于降低作为普通调色剂的主要组分的非结晶性粘结剂树脂的玻璃化转变温度的方法。然而,由于当玻璃化转变温度降低时耐热贮存稳定性下降,因此为了满足低温定影性的要求而设计的具有低玻璃化转变温度的调色剂具有在高温下长期贮存和输送期间耐热贮存稳定性不充分的问题。

[0004] 因此,已经研究结晶性树脂作为可以提供低温定影性和耐热贮存稳定性两者的粘结剂树脂。与非结晶性树脂不同,结晶性树脂不具有清晰的玻璃化转变点,并且具有在熔点之前不改变它们的状态的性质。此外,由于它们形成规则的分子排列,因此它们具有在熔点下快速熔融的迅速熔融性。因此,它们具有能够提供耐热贮存稳定性和低温定影性两者的特征。

[0005] 例如,作为获得迅速熔融性的改进,日本专利申请特开No.2014-130243提出使用通过使具有长链烷基的聚合性单体和非结晶性聚合性单体共聚而获得的结晶性乙烯基树脂作为调色剂的粘结剂树脂。

[0006] 日本专利申请特开No.2003-107774提出通过使用三维交联树脂作为粘结剂树脂,改善定影期间的图像浓度不均匀。

发明内容

[0007] 然而,当如日本专利申请特开No.2014-130243中通过使用大量结晶性乙烯基树脂来改善迅速熔融性时,小的温度变化导致调色剂的熔融状态的大的变化。结果已经发现,在高速机器中更可能发生定影期间图像浓度不均匀的问题。认为这是因为在高速机器中通过定影单元所花费的时间较短,因此由调色剂接受的温度受到纸的凹凸的很大影响。

[0008] 在高速机器中也发现显影性的问题,其中如在整体实心图像的情况下,当用大量调色剂打印图像时图像浓度降低。认为这是因为由于结晶性部位中降低的电流密度而可能发生电荷泄漏,因此调色剂整体不能充分地带电。

[0009] 另一方面,尽管用日本专利申请特开No.2003-107774的方法在一定程度上改善了图像浓度不均匀,但是当三维交联树脂与结晶性树脂一起使用时,仍发现这是不充分的。认为这是因为在熔融期间结晶性部位和不溶部位不均匀地存在于调色剂中。而且,这仍没有解决整体实心图像的浓度问题。

[0010] 因此,满足显影性和图像浓度不均匀,同时还改善耐热贮存稳定性和低温定影性的所有要求是极其困难的。

[0011] 本发明提供具有优异的耐热贮存稳定性和低温定影性,并且可以高水平地提供图像浓度均匀性和显影性的调色剂。

[0012] 本发明的第一实施方案涉及包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂,其中

[0013] 调色剂在150°C下的贮存弹性模量 Gt' (150)为 1.0×10^4 Pa以上,

[0014] 粘结剂树脂包含具有源自第一聚合性单体的第一单体单元和源自不同于第一聚合性单体的第二聚合性单体的第二单体单元的聚合物A,

[0015] 第一聚合性单体为选自由具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,

[0016] 聚合物A中第一单体单元的含量为聚合物A中所有单体单元的总摩尔数的5.0mol%至60.0mol%,

[0017] 聚合物A中第二单体单元的含量为聚合物A中所有单体单元的总摩尔数的20.0mol%至95.0mol%,以及

[0018] 当第一单体单元的SP值为 $SP_{11} (J/cm^3)^{0.5}$,和第二单体单元的SP值为 $SP_{21} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,满足下式(1):

[0019] $3.00 \leq (SP_{21} - SP_{11}) \leq 25.00$ (1)。

[0020] 本发明的第二实施方案涉及包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒的调色剂,其中

[0021] 调色剂在150°C下的贮存弹性模量 Gt' (150)为 1.0×10^4 Pa以上,

[0022] 粘结剂树脂包含作为包含第一聚合性单体和不同于第一聚合性单体的第二聚合性单体的组合物的聚合物的聚合物A,

[0023] 第一聚合性单体为选自由具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,

[0024] 组合物中第一聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的5.0mol%至60.0mol%,

[0025] 组合物中第二聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的20.0mol%至95.0mol%,以及

[0026] 当第一聚合性单体的SP值为 $SP_{12} (J/cm^3)^{0.5}$ 、和第二聚合性单体的SP值为 $SP_{22} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,满足下式(2):

[0027] $0.60 \leq (SP_{22} - SP_{12}) \leq 15.00$ (2)。

[0028] 本发明可以提供具有优异的耐热贮存稳定性和低温定影性,同时高水平地提供图像浓度均匀性和显影性两者的调色剂。

[0029] 从以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0030] 除非另有说明,否则本发明中如“A以上且B以下”或者“A至B”等数值范围的描述包括该范围的上限和下限的数值。

[0031] 在本发明中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0032] 在本发明中,“单体单元”是指聚合物中单体物质的反应形式。

[0033] 结晶性树脂是在差示扫描量热法(DSC)中显示清晰的吸热峰的树脂。

[0034] 为了给予调色剂迅速熔融性和耐热贮存稳定性两者,使用结晶性树脂作为调色剂

中粘结剂树脂的主要组分是有效的。然而,当结晶性树脂为主要组分时,它会在显影期间抑制带电,并且在定影期间不利地影响均匀的湿扩散。

[0035] 因此,在具有低温定影性和耐热贮存性稳定的调色剂中,在定影期间提高显影性和图像浓度均匀性是必要的。然而,实现所有这些并不容易。当然,通过包含大量的如结晶性树脂或低熔点蜡等物质,可以在促进迅速熔融性的同时,改善耐热贮存稳定性。然而,由于此类物质具有低电阻,它们会引起电子照相系统中调色剂的显影性的问题。此外,当强调迅速熔融性时,调色剂的熔融状态会受到小的温度变化的影响。

[0036] 鉴于这些问题,我们发现在本发明中可以在高水平地提供低温定影性和耐热贮存稳定性的同时实现显影性。本发明的调色剂可以用于更高速的机器中,并且在定影期间还具有良好的图像浓度均匀性,这与低温定影性的折衷有关。

[0037] 在本发明中,调色剂在150°C下的贮存弹性模量 Gt' (150) 必须为 1.0×10^4 Pa以上。

[0038] 当将调色剂暴露于刚好足够的热以使其从外部熔融时,其粘弹性自然地下降,但是认为贮存弹性模量在高温下保持恒定的值,因为调色剂的不溶性组分使调色剂整体维持恒定的粘弹性。

[0039] 如果调色剂的贮存弹性模量在高温下高,则定影期间的图像浓度不均匀可以是良好的,因此在150°C下的贮存弹性模量的值必须为 1.0×10^4 Pa以上、并且优选为 2.0×10^4 Pa以上、或者更优选为 2.7×10^4 Pa以上。没有特别的上限,但是其优选为 1.0×10^7 Pa以下、或者更优选为 1.0×10^6 Pa以下。该值可以通过控制粘结剂树脂的分子量和交联密度来控制。

[0040] 在本发明的第一实施方案中,粘结剂树脂包含具有源自第一聚合性单体的第一单体单元和源自不同于第一聚合性单体的第二聚合性单体的第二单体单元的聚合物A。此外,第一聚合性单体为选自具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,并且聚合物A中第一单体单元的含量为聚合物A中所有单体单元的总摩尔数的5.0mol%至60.0mol%,而聚合物A中第二单体单元的含量为聚合物A中所有单体单元的总摩尔数的20.0mol%至95.0mol%。此外,当第一单体单元的SP值为 $SP_{11} (J/cm^3)^{0.5}$,和第二单体单元的SP值为 $SP_{21} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,满足下式(1):

$$[0041] \quad 3.00 \leq (SP_{21} - SP_{11}) \leq 25.00 \quad (1)。$$

[0042] 在本发明的第二实施方案中,粘结剂树脂包含作为包含第一聚合性单体和不同于第一聚合性单体的第二聚合性单体的组合物的聚合物的聚合物A。第一聚合性单体为选自具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种,组合物中第一聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的5.0mol%至60.0mol%,和组合物中第二聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的20.0mol%至95.0mol%。此外,当第一聚合性单体的SP值为 $SP_{12} (J/cm^3)^{0.5}$ 、和第二聚合性单体的SP值为 $SP_{22} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,满足下式(2):

$$[0043] \quad 0.60 \leq (SP_{22} - SP_{12}) \leq 15.00 \quad (2)。$$

[0044] 此处“SP”值为溶解度参数的缩写,并且用作溶解性的指标。计算方法如下所述。

[0045] 本发明中的SP值以 $(J/m^3)^{0.5}$ 为单位给出,但是可以使用式 $1 (cal/cm^3)^{0.5} = 2.045 \times 10^3 (J/m^3)^{0.5}$ 将其转换为 $(cal/cm^3)^{0.5}$ 的单位。

[0046] 在本发明中, $SP_{21} - SP_{11}$ 的值为3.00至25.00、或者优选为5.00至22.00、或者更优选为6.00至20.00。

[0047] 在第二实施方案中, $SP_{22}-SP_{12}$ 的值为 0.60 至 15.00、或者优选为 3.00 至 12.00。

[0048] 如果满足上述条件, 则在不降低聚合物 A 的结晶性的情况下维持熔点。因此可以实现低温定影性和耐热贮存稳定性两者。认为其机理如下。

[0049] 当将第一单体单元引入聚合物 A 中并且第一单体单元聚集在一起时显示结晶性, 但是通常由于通过引入其它单体单元而抑制结晶化, 因此难以在聚合物中显示结晶性。当聚合物的单个分子中第一单体单元和其它单体单元随机键合时, 该趋势特别明显。

[0050] 然而, 在本发明中, 认为由于聚合物 A 使用使得 $SP_{22}-SP_{12}$ 在上述范围内的聚合性单体而构成, 或者由使得 $SP_{21}-SP_{11}$ 在上述范围内的单体单元构成, 因此第一聚合性单体和第二聚合性单体可以在聚合期间在一定程度上连续地键合而不是随机地键合。因此在聚合物 A 中第一单体单元可以聚集在一起, 并且即使引入其它单体单元, 也由于可以提高结晶性因此可以维持熔点。

[0051] 此外, 认为如果 $SP_{21}-SP_{11}$ 在上述范围内, 则可以在聚合物 A 中形成清晰的相分离状态而没有第一单体单元和第二单体单元的相互溶解, 使得结晶性不降低并且熔点得以维持。

[0052] 聚合物 A 优选具有包含源自第一聚合性单体的第一单体单元的结晶性部位。聚合物 A 还优选具有包含源自第二聚合性单体的第二单体单元的非结晶性部位。

[0053] 如果 $SP_{22}-SP_{12}$ 小于 0.60, 则聚合物 A 的熔点降低, 并且耐热贮存稳定性下降。另一方面, 如果它超过 15.00, 则认为聚合物 A 的共聚性将是差的, 导致不均匀化和低温定影性的降低。

[0054] 类似地, 如果 $SP_{21}-SP_{11}$ 小于 3.00, 则聚合物 A 的熔点降低, 并且耐热贮存稳定性下降。另一方面, 如果它超过 25.00, 则认为聚合物 A 的共聚性将是差的, 导致不均匀化和低温定影性的降低。

[0055] 重要的是第一聚合性单体为选自由具有 (优选为直链) C_{18-36} 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯组成的组中的至少一种。如果第一聚合性单体为特定的 (甲基) 丙烯酸酯, 则聚合物 A 具有结晶性, 并且可以借助迅速熔融性在改善低温定影性的同时实现贮存性。

[0056] 从改善低温定影性的观点, 第一聚合性单体优选为选自由具有 30 个碳原子以下的 (优选为直链) 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯组成的组中的至少一种。从改善贮存性的观点, 第一聚合性单体优选为选自由具有 22 个碳原子以上的 (优选为直链) 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯组成的组中的至少一种。

[0057] 此外, 在第一实施方案中, 聚合物 A 中第一单体单元的含量为聚合物 A 中所有单体单元的总摩尔数的 5.0mol% 至 60.0mol%。

[0058] 在第二实施方案中, 组合物中第一聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的 5.0mol% 至 60.0mol%。

[0059] 第一单体单元或第一聚合性单体的含量优选为 10.0mol% 至 60.0mol%、或者更优选为 20.0mol% 至 40.0mol%。如果该含量在该范围内, 则调色剂的结晶性部分显示良好的迅速熔融性, 并且低温定影性得以改善。

[0060] 此外, 在第一实施方案中, 聚合物 A 中第二单体单元的含量为聚合物 A 中所有单体单元的总摩尔数的 20.0mol% 至 95.0mol%。在第二实施方案中, 组合物中第二聚合性单体的含量为组合物中所有聚合性单体的总摩尔数的 20.0mol% 至 95.0mol%。

[0061] 第二单体单元或第二聚合性单体的含量优选为40.0mol%至95.0mol%、或者更优选为40.0mol%至70.0mol%。如果该含量在该范围内,则聚合物A中第一单体单元的结晶度提高,导致良好的低温定影性和贮存性。

[0062] 除第一单体单元和第二单体单元以外,源自上述式(1)或(2)任一者的范围之外的第三聚合性单体的第三单体单元也可以包含在聚合物A中。在该情况下,在第一实施方案中,当第三单体单元的SP值为 $SP_{31} (J/cm^3)^{0.5}$ 时, SP_{31} 优选为 SP_{11} 以上但是小于 SP_{21} 。在第二实施方案中,当第三聚合性单体的SP值为 $SP_{32} (J/cm^3)^{0.5}$ 时, SP_{32} 优选为 SP_{12} 以上但是小于 SP_{22} 。在该范围内,聚合物A中第一单体单元的结晶度提高,导致良好的贮存性。

[0063] 重要的是第一聚合性单体为选自具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。

[0064] 具有 C_{18-36} 烷基的(甲基)丙烯酸酯的实例包括具有 C_{18-36} 直链烷基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸硬脂醇酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸山萘醇酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸蜡醇酯、(甲基)丙烯酸二十八烷基酯、(甲基)丙烯酸蜂花醇酯、(甲基)丙烯酸三十二烷基酯等]和具有 C_{18-36} 支化烷基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸-2-癸基十四烷基酯等]。

[0065] 其中,选自具有 C_{18-36} 直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种是优选的,选自具有 C_{18-30} 直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种是更优选的,并且选自自由直链的(甲基)丙烯酸硬脂醇酯和(甲基)丙烯酸山萘醇酯组成的组中的至少一种是还要更优选的。

[0066] 对于第一聚合性单体,可以单独使用一种单体,或者组合使用两种以上。

[0067] 例如,在下面给出的那些中,符合式(1)或(2)的聚合性单体可以用作第二聚合性单体。对于第二聚合性单体,可以单独使用一种单体,或者组合使用两种以上。

[0068] 具有腈基的单体:例如,丙烯腈、和甲基丙烯腈等。

[0069] 具有羟基的单体:例如,(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、和(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯等。

[0070] 具有酰氨基的单体:例如,丙烯酰胺和通过借助公知的方法使 C_{1-30} 胺与具有烯属不饱和键的 C_{2-30} 羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸等)反应而获得的单体。

[0071] 具有氨基甲酸酯基团的单体:例如,通过借助公知的方法使具有烯属不饱和键的 C_{2-22} 醇(甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙烯醇等)与 C_{1-30} 异氰酸酯[单异氰酸酯化合物(苯磺酰基异氰酸酯、甲苯磺酰基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、对氯苯基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、己基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、辛基异氰酸酯、2-乙基己基异氰酸酯、十二烷基异氰酸酯、金刚烷基异氰酸酯、2,6-二甲基苯基异氰酸酯、3,5-二甲基苯基异氰酸酯、和2,6-二丙基苯基异氰酸酯等)、脂肪族二异氰酸酯化合物(三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等)、脂环族二异氰酸酯化合物(1,3-环戊烯二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯和氢化四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等)和芳香族二异氰酸酯化合物(亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯基二异氰酸酯、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯、

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯和亚二甲苯基二异氰酸酯等)等]反应而获得的单体,以及

[0072] 通过借助公知的方法使 C_{1-26} 醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、戊醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、月桂醇、十二烷醇、肉豆蔻醇、十五烷醇、鲸蜡醇、十七烷醇、硬脂醇、异硬脂醇、反油醇、油醇、亚油醇、亚麻醇、十九烷醇、二十一烷醇、山萘醇、瓢儿菜醇(erucyl alcohol)等)与具有烯属不饱和键的 C_{2-30} 异氰酸酯[(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、2-(0-[1'-甲基丙叉基氨基]羧基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-[(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基]乙基(甲基)丙烯酸酯和1,1-(双(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯等]反应而获得的单体。

[0073] 具有脲基的单体:例如,通过借助公知的方法使 C_{3-22} 胺[伯胺(正丁胺、叔丁胺、丙胺、和异丙胺等)、仲胺(二正乙胺、二正丙胺、二正丁胺等)、苯胺、和环己胺等]与具有烯属不饱和键的 C_{2-30} 异氰酸酯反应而获得的单体。具有羧基的单体:例如,甲基丙烯酸-2-羧基乙酯。

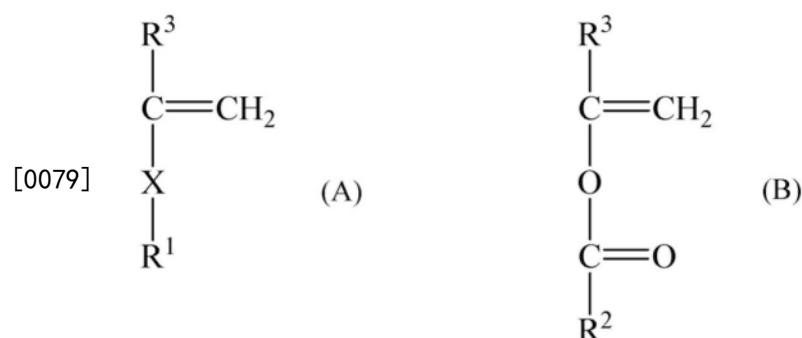
[0074] 其中,期望使用具有腈基、酰氨基、氨基甲酸酯基、羟基或脲基的单体。具有烯属不饱和键和至少一种选自由腈基、酰氨基、氨基甲酸酯基、羟基和脲基组成的组中的官能团的单体是还要更优选的。

[0075] 作为第二聚合性单体,还可以优选使用如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯(vinyl caprylate)、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和辛酸乙烯酯(vinyl octylate)等乙烯基酯类。

[0076] 乙烯基酯类为非共轭单体,并且可以容易地维持与第一聚合性单体的适度的反应性,所以变得更容易提高聚合物A的结晶性并且更好地实现低温定影性和耐热贮存稳定性两者。

[0077] 第二聚合性单体优选具有烯属不饱和键,并且更优选具有一个烯属不饱和键。

[0078] 此外,第二聚合性单体优选为选自由下式(A)和(B)组成的组中的至少一种。



[0080] (在式中,X表示单键或 C_{1-6} 亚烷基,和 R^1 表示腈基(-C≡N)、酰氨基(-C(=O)NHR¹⁰(R^{10} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基))、羟基、-COOR¹¹(R^{11} 为 C_{1-6} (优选为 C_{1-4})烷基或 C_{1-6} (优选为 C_{1-4})羟基烷基)、氨基甲酸酯基(-NHCOOR¹²(R^{12} 为 C_{1-4} 烷基))、脲基(-NH-C(=O)-N(R^{13})₂(其中各 R^{13} 独立地为氢原子或 C_{1-6} (优选为 C_{1-4})烷基))、-COO(CH₂)₂NHCOOR¹⁴(R^{14} 为 C_{1-4} 烷基)或者-COO(CH₂)₂-NH-C(=O)-N(R^{15})₂(其中 R^{15} 各自独立地为氢原子或 C_{1-6} (优选为 C_{1-4})烷基)。

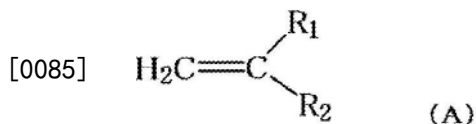
[0081] 优选地 R^1 为腈基(-C≡N)、酰氨基(-C(=O)NHR¹⁰(R^{10} 为氢原子或 C_{1-4} 烷基))、羟基、-

COOR¹¹ (R¹¹为C₁₋₆ (优选为C₁₋₄) 烷基或C₁₋₆ (优选为C₁₋₄) 羟基烷基)、脲基(-NH-C(=O)-N(R¹³)₂) (其中各R¹³独立地为氢原子或C₁₋₆ (优选为C₁₋₄) 烷基)、-COO(CH₂)₂NHCOOR¹⁴ (R¹⁴为C₁₋₄ 烷基) 或者-COO(CH₂)₂-NH-C(=O)-N(R¹⁵)₂ (其中R¹⁵各自独立地为氢原子或C₁₋₆ (优选为C₁₋₄) 烷基)。

[0082] R²为C₁₋₄ 烷基, 并且R³各自独立地为氢原子或甲基。

[0083] 本发明中的单体单元定义为在聚合物中由聚合的乙烯基系单体组成的主链中的一个碳-碳键合区间。

[0084] 乙烯基系单体可以由下式(A)表示。



[0086] [在式(A)中, R₁表示氢原子或烷基(优选为C₁₋₃ 烷基、或者更优选为甲基), 和R₂表示任意任选的取代基。]

[0087] 当在本发明的聚合物A中存在满足第一单体单元的条件多种单体单元时, 式(1)中的SP₁₁的值为这些单体单元中的每一个的SP值的加权平均值。例如, 如果聚合物包含基于满足第一单体单元的条件单体单元的总摩尔数为A mol %的SP值为SP₁₁₁的单体单元A, 和基于满足第一单体单元的条件单体单元的总摩尔数为(100-A) mol %的SP值为SP₁₁₂的单体单元B, 则SP值(SP₁₁)为:

[0088]
$$\text{SP}_{11} = (\text{SP}_{111} \times A + \text{SP}_{112} \times (100 - A)) / 100.$$

[0089] 当包含三种以上满足第一单体单元的条件单体单元时, 计算是类似的。类似地, SP₁₂也表示基于各第一聚合性单体的摩尔比而计算的平均值。

[0090] 此外, 本发明中的第二单体单元对应于满足式(1)的SP₂₁值与通过上述方法计算的SP₁₁值组合的所有单体单元。类似地, 第二聚合性单体对应于满足式(2)的SP₂₂值与通过上述方法计算的SP₁₂值组合的所有聚合性单体。

[0091] 即, 当第二聚合性单体为两种以上聚合性单体时, SP₂₁表示源自各聚合性单体的单体单元的SP值, 并且对于源自各第二聚合性单体的单体单元确定SP₂₁-SP₁₁。类似地, SP₂₂表示各聚合性单体的SP值, 并且对于各第二聚合性单体确定SP₂₂-SP₁₂。

[0092] 聚合物A也可以包含源自式(1)和(2)的范围之外(即, 与第一聚合性单体和第二聚合性单体不同)的第三聚合性单体的第三单体单元, 只要第一单体单元和第二单体单元的摩尔比保持在规定的范围内即可。

[0093] 第三聚合性单体的实例包括如苯乙烯和邻甲基苯乙烯等苯乙烯类和它们的衍生物, 以及如(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸酯类。

[0094] 为了改善调色剂的贮存性, 第三聚合性单体优选为选自由苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组中的至少一种。

[0095] 聚合物A优选为乙烯基聚合物。乙烯基聚合物可以为例如包含烯属不饱和键的单体聚合物。烯属不饱和键为可自由基聚合的碳-碳双键, 并且实例包括乙烯基、丙烯基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基等。

[0096] 聚合物A中的第一单体单元的含量优选为粘结剂树脂中总单体单元的7 mol %以

上、或者更优选地15mol %以上。没有特别的上限,但是优选地该含量为80mol %以下、或者更优选为60mol %以下。如果聚合物A中的第一单体单元以该量被包含在粘结剂树脂中,则由于迅速熔融性得以改善,因此低温定影性良好。

[0097] 聚合物A的酸值优选为30.0mgKOH/g以下、或者更优选为20.0mgKOH/g以下。没有特别的下限,但是优选为0mgKOH/g以上。如果酸值为30.0mgKOH/g以下,则由于不太可能抑制聚合物A的结晶化,因此维持良好的熔点。

[0098] 通过凝胶渗透色谱测量的聚合物A的四氢呋喃(THF)可溶性组分重均分子量(Mw)优选为8,000至200,000、或者更优选为12,000至100,000。如果Mw在该范围内,则获得调色剂在室温附近的良好脆性。

[0099] 聚合物A的熔点优选为50°C至80°C、或者更优选为53°C至70°C。如果聚合物A的熔点在该范围内,则获得良好的耐热贮存稳定性和低温定影性。

[0100] 调色剂颗粒中包含的粘结剂树脂优选包含与聚合物A不同的聚合物B。

[0101] 聚合物B的实例包括乙烯基系树脂、聚酯树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。为了控制高温下的粘弹性的目的,特别期望包括乙烯基系树脂或聚酯树脂以使得更容易控制交联密度。为了实现聚合物B在调色剂中的良好分散性,特别期望包括SP值接近聚合物A的非结晶性部分的SP值的聚酯树脂。

[0102] 从耐热贮存稳定性的观点,聚合物B的玻璃化转变温度(Tg)优选为55°C以上、或者更优选为60°C以上、或者还要更优选为65°C以上。从不抑制聚合物A的低温定影性的观点,玻璃化转变温度(Tg)优选为90°C以下、或者更优选为80°C以下。

[0103] 粘结剂树脂中聚合物A的含量优选为40质量%至100质量%、或者更优选为50质量%至90质量%。

[0104] 粘结剂树脂中聚合物B的含量优选为0质量%至60质量%、或者更优选为10质量%至50质量%。

[0105] 可以用于乙烯基系树脂的聚合性单体的实例包括可用作上述第一聚合性单体、第二聚合性单体和第三聚合性单体的聚合性单体。可以根据需要组合使用其两种以上。

[0106] 当乙烯基系树脂用于聚合物B时,乙烯基系树脂优选具有与具有两个以上乙烯基的交联剂交联而获得的交联结构。用于该情况的交联剂的实例包括以下:

[0107] 芳香族二乙烯基化合物(二乙烯基苯、二乙烯基萘);通过烷基链连接的二丙烯酸酯化合物类(乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯,和用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯的这些化合物);通过包含醚键的烷基链连接的二丙烯酸酯化合物类(例如,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#400二丙烯酸酯、聚乙二醇#600二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯,和用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯的这些化合物);通过包含芳香族基团和醚键的链连接的二丙烯酸酯化合物类[聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯,和用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯的这些化合物];以及聚酯二丙烯酸酯化合物类。

[0108] 以下为多官能交联剂的实例:季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯,和用甲基丙烯酸酯代替丙烯酸酯的这些化合物;以及三烯丙基氰尿酸酯和偏苯三酸三烯丙基酯。

[0109] 以相对于100质量份除交联剂以外的单体组分优选为0.01至10.00质量份、或者更优选为0.03至5.00质量份的量使用这些交联剂。

[0110] 在这些交联剂中,从粘结剂树脂的耐污损性和定影性的观点,芳香族二乙烯基化合物(特别是二乙烯基苯)和通过包含芳香族基团和醚键的链连接的二丙烯酸酯化合物类是可以有利地使用的交联剂的实例。

[0111] 此外,聚合物B优选包含具有源自多元醇的单体单元和源自多元羧酸的单体单元的聚酯树脂。如果聚合物B包含聚酯树脂,则初始显影性较好。

[0112] 作者认为由于聚合物B的SP值接近聚合物A的第二单体单元的SP值,并且聚合物A和聚合物B非常靠近,因此存在较少的聚合物A单元彼此的聚集部分,结果抑制了电荷泄漏。

[0113] 多元羧酸的实例包括以下化合物:如琥珀酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、丙二酸和十二烯基琥珀酸等二元酸、和它们的酸酐和低级烷基酯,以及如马来酸、富马酸、衣康酸和柠康酸等脂肪族不饱和二羧酸;以及1,2,4-苯三甲酸、1,2,5-苯三甲酸、和它们的酸酐和低级烷基酯。可以单独使用它们中的一种,或者组合使用其两种以上。

[0114] 多元醇的实例包括以下化合物:亚烷基二醇(乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇);亚烷基醚二醇(聚乙二醇和聚丙二醇);脂环族二醇(1,4-环己烷二甲醇);双酚类(双酚A);和脂环族二醇或双酚类的烯化氧(环氧乙烷和环氧丙烷)加合物。

[0115] 亚烷基二醇和亚烷基醚二醇的烷基部分可以为直链的或支化的。其它实例包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、和季戊四醇。可以单独使用它们中的一种,或者组合使用其两种以上。

[0116] 也可以根据需要使用如乙酸或苯甲酸等一元酸、或者如环己醇或苄醇等一元醇来调整酸值或羟基值。

[0117] 此外,在第一实施方案中,优选地聚合物B包含具有源自多元醇的单体单元和源自多元羧酸的单体单元的聚酯树脂,并且当源自多元羧酸的单体单元的SP值为 $SP_{41} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,优选地满足下式(3)、或者更优选地满足下式(3)'。

$$[0118] \quad 0.0 \leq | (SP_{41} - SP_{21}) | \leq 6.5 \quad (3)$$

$$[0119] \quad 0.0 \leq | (SP_{41} - SP_{21}) | \leq 5.5 \quad (3)'$$

[0120] 在第二实施方案中,优选地聚合物B包含具有源自多元醇的单体单元和源自多元羧酸的单体单元的聚酯树脂,并且当多元羧酸的SP值为 $SP_{42} (J/cm^3)^{0.5}$ 时,优选地满足下式(4)、或者更优选地满足下式(4)'。

$$[0121] \quad 0.0 \leq | (SP_{42} - SP_{22}) | \leq 6.0 \quad (4)$$

$$[0122] \quad 0.0 \leq | (SP_{42} - SP_{22}) | \leq 5.0 \quad (4)'$$

[0123] 认为如果SP值的差在该范围内,则聚合物B显示与聚合物A的第二单体单元接近的亲水性,并且聚合物A和聚合物B更可能非常靠近。作者认为这减少了聚合物A的第一单体单元之间的聚集部分,从而抑制了电荷泄漏。

[0124] 交联剂也可以用于使聚合物B的聚酯树脂三维交联。交联剂没有特别限定,但是优选为三元以上的多元羧酸、三元以上的多元醇、或者它们的衍生物。

[0125] 三元以上的多元醇组分的实例包括山梨糖醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨糖醇、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、三羟甲基丙烷和1,3,5-三羟基苯。

[0126] 三价以上的多元羧酸组分的实例包括偏苯三酸、均苯四酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,5-苯三甲酸、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸、Empol 三聚酸(Empol trimer)、和它们的酸酐。

[0127] 其中,偏苯三酸和/或偏苯三酸酐是期望的,因为它作为交联剂反应性更高并且能够更容易地形成均匀的交联结构。

[0128] 粘结剂树脂还优选地以5质量%以上、或者更优选为10质量%以上的量包含四氢呋喃不溶性组分。没有特别的上限,但是优选地该含量为40质量%以下、或者优选为20质量%以下。

[0129] 如果粘结剂树脂中THF不溶性组分的含量在该范围内,则可以改善定影期间的图像浓度不均匀。认为这是因为不溶性组分可以存在于整个调色剂颗粒中,因此调色剂的粘弹性可以在高温下维持在一定水平以上。THF不溶性组分的量可以通过控制聚合物B的交联密度来控制。

[0130] 在调色剂的四氢呋喃可溶性组分的分子量分布测量中,重均分子量优选为30,000以上、或者更优选为40,000以上。没有特别的上限,但是优选为200,000以下、或者更优选为100,000以下。

[0131] 如果分子量在该范围内,则聚合物A中的第一单体单元变得与聚合物B较难相容,由于调色剂在加热时整体均匀地熔融,导致良好的定影不均匀性。

[0132] 此外,在调色剂的四氢呋喃可溶性组分的粘弹性测量中,在50℃下的贮存弹性模量 $Gk'(50)$ 优选符合下式(5):

[0133] $Gk'(50) \geq 1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ (5)。

[0134] $Gk'(50)$ 更优选为 $1.5 \times 10^7 \text{Pa}$ 以上、或者还更优选为 $2.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以上。没有特别的上限,但是优选地其为 $1.0 \times 10^{10} \text{Pa}$ 以下、或者更优选为 $1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 以下。

[0135] 如果 $Gk'(50)$ 在该范围内,则调色剂的熔点和玻璃化转变点是令人满意的,并且贮存稳定性得以改善。 $Gk'(50)$ 可以通过控制粘结剂树脂的分子量来控制。

[0136] 此外,在调色剂的四氢呋喃可溶性组分的粘弹性测量中,在100℃下的贮存弹性模量 $Gk'(100)$ 优选符合下式(6):

[0137] $Gk'(100) \leq 1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ (6)。

[0138] $Gk'(100)$ 更优选为 $0.9 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下、或者还更优选为 $0.8 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下。没有特别的下限,但是优选地其为 $1.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 以上、或者更优选为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上。

[0139] 如果 $Gk'(100)$ 在该范围内,则由于迅速熔融性优异,低温定影性良好。 $Gk'(100)$ 可以通过控制聚合物A中的第一单体单元的量等来控制。

[0140] 此外,在调色剂的四氢呋喃不溶性组分的DSC测量中,吸热量优选为4.0J/g以下、或者更优选为3.5J/g以下、或者还更优选为2.0J/g以下。没有特别的下限,但是优选地其为0J/g以上。吸热量越低越好。吸热量可以通过控制聚合物A的交联密度来控制。

[0141] 如果四氢呋喃不溶性组分的吸热量在该范围内,则显影性得以改善。认为这是因为聚合物A中的第一单体单元变得与聚合物B较难相容,使得带电性维持在均匀的状态。此外,由于THF不溶性组分不再塑化,因此定影期间的图像不均匀减少。

[0142] 详细描述除用于调色剂颗粒的粘结剂树脂以外的材料。

[0143] 调色剂也可以作为包含磁性铁氧化物颗粒的磁性调色剂使用。在该情况下,磁性铁氧化物颗粒也用作着色剂。

[0144] 磁性铁氧化物颗粒的实例包括如磁铁矿、赤铁矿和铁氧体等铁氧化物,如铁、钴和镍等金属,或者这些金属与如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、锑、铋、钙、锰、钛、钨和钒等其它金属的合金,以及它们的混合物。

[0145] 这些磁性铁氧化物颗粒的平均粒径优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、或者更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 。在调色剂中的含量相对于100质量份粘结剂树脂优选为20至200质量份、或者更优选为40至150质量份。

[0146] 也可以在调色剂中使用着色剂。下面给出着色剂的实例。

[0147] 作为黑色着色剂,可以使用炭黑、接枝碳和通过使下面的黄色、品红色和青色着色剂共混而获得的黑色。

[0148] 黄色着色剂的典型实例包括缩合偶氮化合物、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。品红色着色剂的实例包括缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吡啉酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物和茈化合物。青色着色剂的实例包括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。

[0149] 这些着色剂可以单独使用,或者以混合物使用,或者以固溶体使用。基于色相角、色度、亮度、耐候性、OHP透明性、和调色剂中的分散性的考虑来选择着色剂。着色剂的含量相对于100.0质量份粘结剂树脂优选为1至20质量份。

[0150] 也可以在调色剂中包含蜡以赋予定影期间的脱模性。该蜡的实例包括聚烯烃共聚物,如聚烯烃蜡、微晶蜡、石蜡和费-托蜡等脂肪族烃系蜡,以及酯蜡等。

[0151] 蜡的含量相对于100.0质量份粘结剂树脂优选为1.0至30.0质量份。

[0152] 可以在调色剂中包含电荷控制剂以稳定摩擦带电性。电荷控制剂的实例包括赋予调色剂负带电性的那些和赋予调色剂正带电性的那些,并且可以根据调色剂的种类和用途选择一种或两种以上的各种电荷控制剂。

[0153] 用于赋予调色剂负带电性的电荷控制剂的实例包括有机金属配合物(单偶氮金属配合物、乙酰丙酮金属配合物),和芳香族羟基羧酸或芳香族二羧酸的金属盐或金属配合物。其它实例包括芳香族单羧酸和多羧酸,以及它们的金属盐和酸酐;以及酯类和如双酚等酚衍生物。

[0154] 用于赋予调色剂正带电性的电荷控制剂的实例包括苯胺黑和脂肪酸金属盐的变性产物;如三丁基苄基铵-1-羟基-4-萘磺酸盐和四丁基四氟硼酸铵等季铵盐,以及它们的衍生物;如磷盐等鎓盐,和这些的色淀颜料;三苯甲烷染料及其色淀颜料(用磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、鞣酸、月桂酸、没食子酸、铁氰酸或亚铁氰化合物作为固色剂(laking agent));和高级脂肪酸的金属盐。

[0155] 调色剂颗粒的制造方法没有特别限定,并且可以为粉碎法或者如乳液聚合法、悬浮聚合法或溶解悬浮法等聚合法。

[0156] 从通过维持高温下的粘弹性来降低定影期间的浓度不均匀的观点,粉碎法是优选的,因为它使在高温下不溶的组分整体分散在整个调色剂中。此外,调色剂制造方法优选包

括使聚合物A熔融混炼的步骤。

[0157] 在粉碎法中,首先将用于构成调色剂颗粒的聚合物A与根据需要的聚合物B、着色剂、蜡、电荷控制剂和其它添加剂在如亨舍尔混合机或球磨机等混合设备中充分地混合在一起(混合步骤)。接着,将所得混合物用如双螺杆混炼挤出机、加热辊、捏合机或挤出机等加热混炼设备来熔融混炼(熔融混炼步骤)。在冷却和固化后,将熔融混炼物粉碎(粉碎步骤),并且根据需要进行分级。因此,可以获得调色剂颗粒。

[0158] 在混合步骤之前,优选包括在添加交联剂以使混合物交联的同时使聚合物A和B熔融混炼的步骤。由于一部分粘结剂树脂在高温下不溶,这使得可以增加高温下的粘弹性。

[0159] 调色剂颗粒可以原样用作调色剂。它也可以根据需要进行添加剂在如亨舍尔混合机等混合设备中充分地混合,以获得调色剂。

[0160] 以下描述本发明中调色剂和调色剂材料的各种物理性质的计算方法和测量方法的实例。

[0161] <聚合物A中源自各种聚合性单体的单体单元的含量的测量方法>

[0162] 聚合物A中源自各种聚合性单体的单体单元的的含量在以下条件下通过¹H-NMR来测量。

[0163] 测量单元:FT NMR单元JNM-EX400(JEOL Ltd.)

[0164] 测量频率:400MHz

[0165] 脉冲条件:5.0μs

[0166] 频率范围:10500Hz

[0167] 累积次数:64

[0168] 测量温度:30°C

[0169] 样品:通过将50mg测量样品置于内径为5mm的样品管中,添加作为溶剂的氘代氯仿(CDCl₃),并且将混合物溶解在40°C的恒温槽中来制备。

[0170] 在所得¹H-NMR图中可归因于源自第一聚合性单体的单体单元的构成元素的峰中,选择与可归因于源自其它的单体单元的构成元素的峰无关的峰,并且计算该峰的积分值S₁。类似地,从可归因于源自第二聚合性单体的单体单元的构成元素的峰中选择与可归因于源自其它的单体单元的构成元素的峰无关的峰,并且计算该峰的积分值S₂。

[0171] 当使用第三聚合性单体时,从可归因于源自第三聚合性单体的单体单元的构成元素的峰中选择与可归因于源自其它的单体单元的构成元素的峰无关的峰,并且计算该峰的积分值S₃。

[0172] 源自第一聚合性单体的单体单元的的含量使用积分值S₁、S₂和S₃如下求得。n₁、n₂和n₃是对于各部分,观察到的峰所归属的构成元素中的氢原子数。

[0173] 源自第一聚合性单体的单体单元的比例(mol%) = { (S₁/n₁) / ((S₁/n₁) + (S₂/n₂) + (S₃/n₃)) } × 100

[0174] 如下所示以相同的方式求得源自第二聚合性单体和第三聚合性单体的单体单元的比例。

[0175] 源自第二聚合性单体的单体单元的比例(mol%) = { (S₂/n₂) / ((S₁/n₁) + (S₂/n₂) + (S₃/n₃)) } × 100

[0176] 源自第三聚合性单体的单体单元的比例(mol%) = { (S₃/n₃) / ((S₁/n₁) + (S₂/n₂) + (S₃/n₃)) } × 100

$(S_3/n_3) \times 100$

[0177] 当在聚合物A中使用除乙烯基以外的构成元素中不含氢原子的聚合性单体时,使用 ^{13}C 作为测量的核的 ^{13}C -NMR以单脉冲模式进行测量,并且通过 ^1H -NMR以相同的方式计算该比例。

[0178] 当通过悬浮聚合法制造调色剂时,由于蜡和其它树脂的峰重叠,不会观察到独立的峰。因此,不能计算聚合物A中源自各种聚合性单体的单体单元的比例。在该情况下,在不使用脱模剂或其它树脂的情况下通过进行类似的悬浮聚合来制造聚合物A'并且作为聚合物A来分析。

[0179] <贮存弹性模量的测量方法>

[0180] 作为测量单元,使用“ARES”旋转平板流变仪(TA Instruments)。

[0181] 在压片机中在 25°C 下将调色剂加压成形为直径为 8.0mm 、厚度为 $2.0 \pm 0.3\text{mm}$ 的圆板状,以用作测量样品。

[0182] 将样品安装在平行板上,并且经15分钟的过程将温度从室温(25°C)升高至 55°C ,以使样品成形,然后将其冷却至用于粘弹性测量的初始温度,并且开始测量。此处重要的是,设定样品使得初始法向力为0。此外,如下所述,在随后的测量中通过自动张力调整(Auto Tension Adjustment ON)也消除了法向力的影响。

[0183] 在以下条件下进行测量。

[0184] (1) 使用直径为 7.9mm 的平行板。

[0185] (2) 频率为 6.28rad/sec (1.0Hz)。

[0186] (3) 将初始施加的应变(Strain)设定为 0.1% 。

[0187] (4) 在 30°C 和 200°C 之间以 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行测量。在以下自动调整模式的设定条件下进行测量。在自动应变调整模式(Auto Strain)中进行测量。

[0188] (5) 将最大应变(Max Applied Strain)设定为 20.0% 。

[0189] (6) 将最大扭矩(Max Allowed Torque)设定为 $200.0\text{g} \cdot \text{cm}$,并且将最小扭矩(Min Allowed Torque)设定为 $0.2\text{g} \cdot \text{cm}$ 。

[0190] (7) 将应变调整(Strain Adjustment)设定为当前应变(Current Strain)的 20.0% 。在测量期间使用自动张力调整模式(Auto Tension)。

[0191] (8) 将自动张力方向(Auto Tension Direction)设定为压缩(Compression)。

[0192] (9) 将初始静力(Initial Static Force)设定为 10.0g ,并且将自动张力灵敏度(Auto Tension Sensitivity)设定为 40.0g 。

[0193] (10) 自动张力(Auto Tension)的操作条件是样品模量(Sample Modulus)为 $1.0 \times 10^3\text{Pa}$ 以上。

[0194] 当将调色剂的THF可溶性组分用作样品时,通过以下方法来制备样品。

[0195] 精确称量用于测量贮存弹性模量的 1.5g 调色剂,放在圆筒滤纸(产品名:No. 86R, $28 \times 100\text{mm}$, Advantech Toyo Corp.)中,并且置于索氏提取器中。

[0196] 使用 200mL 四氢呋喃(THF)作为溶剂,以溶剂的提取周期为约每5分钟一次的回流速度将其提取18小时。

[0197] 提取结束后,用蒸发器从提取的THF溶液中除去THF,并且将剩余物在 40°C 下真空干燥8小时,以获得THF可溶性组分。在 25°C 的环境下使用压片机,将提取的THF可溶性组分

加压成形为直径为8.0mm、和厚度为 2.0 ± 0.3 mm的圆板状,并且用作样品。

[0198] <SP值的计算方法>

[0199] SP_{12} 、 SP_{22} 、 SP_{32} 和 SP_{42} 按照Fedors提出的计算方法如下确定。

[0200] 对于各种聚合性单体的分子结构中的原子或原子团,从“Polym.Eng.Sci.,14(2),147-154(1974)”中记载的表中确定蒸发能(Δei) (cal/mol)和摩尔体积(Δvi) (cm^3/mol),并且 $(4.184 \times \Sigma \Delta ei / \Sigma \Delta vi)^{0.5}$ 作为SP值(J/cm^3)^{0.5}给出。

[0201] 对于双键通过聚合而断裂的相同聚合性单体的分子结构中的原子或原子团,通过类似方法计算 SP_{11} 、 SP_{21} 、 SP_{31} 和 SP_{41} 。

[0202] <玻璃化转变温度Tg的测量方法>

[0203] 玻璃化转变温度Tg使用“Q2000”差示扫描量热计(TA Instruments)根据ASTM D3418-82来测量。钢和锌的熔点用于装置检测部的温度校正,并且钢的熔化热用于热值的校正。

[0204] 具体地,精确称量约2mg样品并且放在铝盘中,并且使用空铝盘作为参照,在-10℃至200℃的测量温度范围内以10℃/min的升温速度进行测量。对于该测量,首先将温度升高至200℃,然后降低至-10℃,然后再次升温。在第二次升温期间,在30℃至100℃的范围内获得比热变化。玻璃化转变温度Tg为差热曲线与在比热变化之前和之后的基线的中间点之间绘制的直线之间的交点。

[0205] <重均分子量Mw的测量(调色剂的THF可溶性组分的分子量分布的测量)>

[0206] 聚合物A的THF可溶性组分的分子量(Mw)通过凝胶渗透色谱法(GPC)如下测量。

[0207] 首先,将样品在室温下经24小时的过程溶解于四氢呋喃(THF)中。将所得溶液通过孔径为0.2 μm 的耐溶剂性膜滤器“Maishori Disk”(Tosoh Corp.)过滤,以获得样品溶液。将样品溶液中THF可溶性组分的浓度调整为约0.8质量%。使用该样品溶液在以下条件下进行测量。

[0208] • 系统:HLC8120GPC(检测器:RI)(Tosoh Corp.)

[0209] • 柱:Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807(7联接)(Showa Denko K.K.)

[0210] • 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0211] • 流速:1.0mL/min

[0212] • 烘箱温度:40.0℃

[0213] • 样品注射体积:0.10mL

[0214] 使用标准聚苯乙烯树脂(产品名: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-2500、A-1000、A-500,Tosoh Corp.)制作的分子量校准曲线用于计算样品的分子量。

[0215] <熔点的测量方法>

[0216] 聚合物A和脱模剂等的熔点使用DSC Q1000(TA Instruments)在以下条件下测量。

[0217] 升温速度:10℃/min

[0218] 测量开始温度:20℃

[0219] 测量结束温度:180℃

[0220] 钢和锌的熔点用于装置检测部的温度校正,并且钢的熔化热用于热值的校正。

[0221] 具体地,将5mg样品精确称量至铝盘中,并且进行差示扫描量热测定。空的银盘用

作参照。

[0222] 第一次升温期间的最大吸热峰的峰值温度作为熔点给出。

[0223] 当存在多个峰时,最大吸热峰为吸热量最大的峰。

[0224] <四氢呋喃 (THF) 不溶性组分的测量方法>

[0225] 精确称量用于测量THF不溶性组分的1.5g调色剂(当测量单独的树脂的THF不溶性组分时为0.7g) (W_1 g),放在预先称重的圆筒滤纸(产品名:No.86R,28×100mm,Advantech Toyo Corp.)中,并且置于索氏提取器中。

[0226] 使用200mL四氢呋喃 (THF) 作为溶剂,以溶剂的提取周期为约每5分钟一次的回流速度将其提取18小时。

[0227] 提取结束后,将圆筒滤纸取出并且风干,然后在40℃下真空干燥8小时,精确称量包括提取残余物的圆筒滤纸的质量,并且减去圆筒滤纸的重量以计算提取残余物的质量 (W_2 g)。

[0228] 接着,通过以下过程确定除树脂组分以外的组分的含量 (W_3 g) (当测量单独的树脂的THF不溶性组分时, W_3 为0g)。

[0229] 将约2g调色剂精确称量 (W_a g) 至预先称重的30mL磁性坩埚中。

[0230] 将磁性坩埚放在电炉中,并且在约900℃下加热约3小时,在电炉中冷却,然后在常温下在干燥器中放置至冷却1小时以上,然后称量包括残余燃烧灰的坩埚的质量,并且减去坩埚的质量以计算残余燃烧灰含量 (W_b g)。

[0231] 然后样品 W_1 g中残余燃烧灰的质量 (W_3 g) 通过下式 (A) 来计算。

$$[0232] \quad W_3 = W_1 \times (W_b / W_a) \quad (A)$$

[0233] 在该情况下,THF不溶性组分由下式 (B) 来求得。

$$[0234] \quad \text{THF不溶性组分(质量\%)} = \{(W_2 - W_3) / (W_1 - W_3)\} \times 100 \quad (B)$$

[0235] <调色剂的四氢呋喃不溶性组分的吸热量的测量>

[0236] 调色剂的四氢呋喃不溶性组分的吸热量使用DSC Q1000 (TA Instruments) 在以下条件下测量。

[0237] 升温速度:10℃/min

[0238] 测量开始温度:20℃

[0239] 测量结束温度:180℃

[0240] 铜和锌的熔点用于装置检测部的温度校正,并且铜的熔化热用于热值的校正。

[0241] 具体地,将约5mg用于测量THF不溶性组分的方法中描述的提取残余物放在铝盘中,并且进行差示扫描量热测定。空的铝盘用作参照。对于该测量,首先将温度升高至200℃,然后降低至10℃,然后再次升温。在从该升温过程中获得的DSC曲线中,确定在10℃至200℃的温度范围内的最大吸热峰的峰顶温度。吸热峰的吸热量 (ΔH) 为该吸热峰的积分值。

[0242] 实施例

[0243] 下面使用实施例和比较例更详细地说明本发明,但是本发明决不受这些实施例的限制。除非另有说明,否则实施例中使用的份均基于质量。

[0244] 聚合物A1的制造例

[0245] • 在氮气氛中将以下材料添加至配备有回流冷凝管、搅拌器、温度计和氮气导入

管的反应器中。

[0246] • 溶剂: 甲苯100.0份

[0247] • 单体组合物: 100.0份

[0248] (单体组合物是以下比例的以下的丙烯酸山萘醇酯、甲基丙烯腈和苯乙烯的混合物)

[0249] • 丙烯酸山萘醇酯(第一聚合性单体) 67.0份 (28.9mol %)

[0250] • 甲基丙烯腈(第二聚合性单体) 22.0份 (53.8mol %)

[0251] • 苯乙烯(第三聚合性单体) 11.0份 (17.3mol %)

[0252] • 叔丁基过氧化新戊酸酯(Perbutyl PV, NOF Corp.) 3.0份

[0253] 将反应器内容物在200rpm下搅拌, 加热至70°C, 并且聚合12小时, 以获得溶解于甲苯中的单体组合物的聚合物的溶液。接着, 将该溶液冷却至25°C, 并且在搅拌下添加至1, 000.0份甲醇以使甲醇不溶性组分沉淀。将所得的甲醇不溶性组分滤出, 用甲醇洗涤, 并且在40°C下真空干燥24小时以获得聚合物A1。聚合物A1的重均分子量为20100, 酸值为0.0mgKOH/g, 和熔点为62°C。

[0254] 该聚合物A1的NMR分析显示它包含28.9mol %源自丙烯酸山萘醇酯的单体单元、53.8mol %源自甲基丙烯腈的单体单元和17.3%源自苯乙烯的单体单元。

[0255] 具有氨基甲酸酯基的单体的制备

[0256] 将50.0份甲醇装入反应器中, 然后在搅拌下在40°C下滴加5.0份KarenzMOI (甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯, Showa Denko)。滴加结束后, 在温度维持在40°C的情况下将其搅拌2小时。然后在蒸发器中除去未反应的甲醇以制备具有氨基甲酸酯基的单体。

[0257] 具有脲基的单体的制备

[0258] 将50.0份二丁胺装入反应器中, 然后在搅拌下在40°C下滴加5.0份KarenzMOI (甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯, Showa Denko)。滴加结束后, 将其搅拌2小时。然后在蒸发器中除去未反应的二丁胺以制备具有脲基的单体。

[0259] 聚合物A2至A25的制造例

[0260] 通过如表1所示从聚合物A1的制造例中改变单体配方来获得聚合物A2至A25。聚合物A1至A25的物理性质示于表2中。

[0261] [表1]

[0262]

聚合物A		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	
单体配方 (份)	第一单体 单元	丙烯酸山萘醇酯	67	40	89	61	40	34	67	50	60	60	65	61	
		丙烯酸硬脂醇酯													67
		丙烯酸蜂花醇酯													
		丙烯酸二十八烷基酯													
		丙烯酸十六烷基酯													
	第二单体 单元	丙烯腈							22						
		甲基丙烯腈	22	40	11	9	60	11							22
		丙烯酸												9	
		HPMA								40					
		乙酸乙烯酯									30				
		丙烯酸甲酯										30			
		丙烯酰胺											25		
		UT													
	UR														
	第三单体 单元	苯乙烯	11	20		30		55	11	10	10	10	10		11
甲基丙烯酸甲酯													30		
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

聚合物A		A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24	A25
单体配方 (份)	第一单体 单元	丙烯酸山萘醇酯			63	63	47	40	40	66.6	90	61	60
		丙烯酸硬脂醇酯					20						
		丙烯酸蜂花醇酯	67										
		丙烯酸二十八烷基酯		67									
		丙烯酸十六烷基酯										61	
	第二单体 单元	丙烯腈						27.5	27.5				
		甲基丙烯腈	22	22	7	15	22				10	7	26
		丙烯酸			7	7				4.8			
		HPMA											
		乙酸乙烯酯											
		丙烯酸甲酯											
		丙烯酰胺											
		UT						2.5					
	UR							2.5					
	第三单体 单元	苯乙烯	11	11	23	15	11	30	30			32	13
甲基丙烯酸甲酯									28.6				29
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0263] 表1和2中的缩写如下定义。

[0264] HPMA: 甲基丙烯酸-2-羟基丙酯

[0265] UT: 具有氨基甲酸酯基的单体

[0266] UR: 具有脲基的单体

[0267] [表2]

[0268]

聚合物 A		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	
MoI%	第一 单体	丙烯酸山萘醇酯	28.9	11.8	58.8	27.5	10.5	11.4	25.3	26	26.2	26.2	27.6	27.4	
		丙烯酸硬脂醇酯													32.3
		丙烯酸蜂花醇酯													
		丙烯酸二十八烷基酯													
		丙烯酸十六烷基酯													
	第二 单体	丙烯腈							59.5						
		甲基丙烯腈	53.8	66.7	41.2	23	89.5	21							51.2
		丙烯酸												21.4	
		HPMA								55					
		乙酸乙烯酯									57.9				
		丙烯酸甲酯										57.9			
		丙烯酸酰胺												56.9	
		UT													
	UR														
第三 单体	苯乙烯	17.3	21.5		49.5		67.6	15.2	19	15.9	15.9	15.5		16.5	
	甲基丙烯酸甲酯												51.2		
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
物理 性质	SP 值	S P _{2.1} - S P _{1.1}	7.71	7.71	7.71	7.71	7.71	7.71	11.19	5.87	3.35	3.35	21.01	10.47	7.57
		S P _{2.2} - S P _{1.2}	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	5.05	4.36	0.61	0.61	11.43	4.97	4.25
	熔点	Tm (°C)	62	55	62	57	56	53	62	59	56	54	59	57	54
	分子量	Mw	20100	18500	19400	19000	19600	19000	19700	19900	19000	19500	18800	18500	19500

[0269]

聚合物 A		A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24	A25	
MoI%	第一 单体	丙烯酸山萘醇酯			28.2	26.3	20	11.4	11.4	33.2	61.3	28		28.5
		丙烯酸硬脂醇酯					10							
		丙烯酸蜂花醇酯	23.9											
		丙烯酸二十八烷基酯		25										
		丙烯酸十六烷基酯												28.6
	第二 单体	丙烯腈							56	56.3				
		甲基丙烯腈	57.6	56.8	17.7	35.5	53				38.7	18.2	54	
		丙烯酸			16.5	15.4				12.6				
		HPMA												
		乙酸乙烯酯												
		丙烯酸甲酯												
		丙烯酸酰胺												
		UT						1.4						
	UR							1						
第三 单体	苯乙烯	18.5	18.2	37.6	22.8	17	31.2	31.3			53.8	17.4	19.1	
	甲基丙烯酸甲酯								54.2				52.4	
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
物理 性质	SP 值	S P _{2.1} - S P _{1.1}	7.88	7.85	7.71	7.71	7.67	11.19	11.19	10.47	7.71	7.71	7.49	2.07
		S P _{2.2} - S P _{1.2}	4.32	4.32	4.28	4.28	4.27	5.05	5.05	4.97	4.28	4.28	4.23	0.57
	熔点	Tm (°C)	76	78	58	61	58	55	55	56	62	56	45	52
	分子量	Mw	18500	19000	19900	19000	19400	18800	20000	21200	22400	20600	22200	21300

[0270] 聚合物B1的制造例

- 双酚A环氧丙烷加合物(2.0mol加合物) 30.0份
- 双酚A环氧乙烷加合物(2.0mol加合物) 15.0份
- [0271] • 对苯二甲酸 33.0份
- 己二酸 15.0份
- 偏苯三酸 7.0份

[0272] 将该聚酯单体混合物装入5升高压釜中,并且添加相对于聚酯单体混合物的总量为0.05质量%的钛酸四异丁酯。安装回流冷凝器、水分分离器、氮气导入管、温度计和搅拌器,并且随着在230℃下进行缩聚反应,将氮气引入高压釜中。调整反应时间以获得表4中所示的分子量。反应结束后,将内容物从容器中取出,冷却,并且粉碎以获得聚合物B1。所得聚合物B1的重均分子量为 M_w 45,000,和 T_g 为62℃。

[0273] 聚合物B2至B5的制造例

[0274] 通过如表3所示从聚合物B1的制造例中改变单体配方来获得聚合物B2至B5。聚合物B2至B5的物理性质示于表4中。

[0275] [表3]

聚合物 B		B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
醇	双酚 A 环氧丙烷 2.0mol 加合物	30	45	20	30	15
	双酚 A 环氧乙烷 2.0mol 加合物	15		25	15	30
酸	对苯二甲酸	33	31	33	31	42
	己二酸	15	15	15	14	10
	偏苯三酸	7	9		10	
	1,2,6-己烷三羧酸			7		3
总计		100	100	100	100	100

[0277] [表4]

聚合物 B		B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
物理性质	分子量 M_w	45000	32000	24000	18000	25000	21000	18000	28000
	玻璃化转变温度 T_g (°C)	62	64	60	59	59	58	57	55
	THF 不溶性组分(质量%)	40	50	30	25	20	35	35	15

[0279] 聚合物B6的制造例

- 双酚A环氧乙烷加合物(2.0mol加合物) 30.0份
- 双酚A环氧丙烷加合物(2.0mol加合物) 28.0份
- [0280] • 对苯二甲酸 30.0份
- 偏苯三酸酐 7.0份
- 丙烯酸 5.0份

[0281] 将这些聚酯单体装入四颈烧瓶中,安装减压器、水分分离器、氮气导入装置、温度计和搅拌器,并且将混合物在氮气氛中在160℃下搅拌。然后经40小时的过程通过滴液漏斗滴加40份用于构成乙烯基聚合物部位的乙烯基系聚合单体(苯乙烯:60.0份,丙烯酸-2-乙基己酯:40.0份)和2.0份作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。然后将其在160℃下反应5小时,将温度升高至230℃,添加0.05质量%的钛酸四异丁酯,并且调整反应时间以获得表4所示的分子量。反应结束后,将反应物从反应器中取出,冷却,并且粉碎以获得聚合物B6。所得聚合物B6的物理性质示于表4中。

[0282] 聚合物B7的制造例

- 双酚A环氧乙烷加合物(2.0mol加合物) 30.0份
- 双酚A环氧丙烷加合物(2.0mol加合物) 28.0份
- [0283] • 对苯二甲酸 30.0份
- 偏苯三酸酐 7.0份
- 丙烯酸 5.0份

[0284] 将这些聚酯单体装入四颈烧瓶中,安装减压器、水分分离器、氮气导入装置、温度计和搅拌器,并且将混合物在氮气氛中在160℃下搅拌。然后经40小时的过程通过滴液漏斗滴加40份用于构成乙烯基聚合物部位的乙烯基系聚合单体(苯乙烯:60.0份,丙烯酸-2-乙基己酯:40.0份)和2.0份作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合物。然后将其在160℃下反应5小时,将温度升高至230℃,添加0.05质量%的钛酸四异丁酯,并且调整反应时间以获得表4所示的分子量。反应结束后,将反应物从反应器中取出,冷却,并且粉碎以获得聚合物B7。所得聚合物B7的物理性质示于表4中。

[0285] 聚合物B8的制造例

[0286] 将300份二甲苯装入4颈烧瓶中,在搅拌下用氮气充分地吹扫容器内部,并且将温度升高至回流。

- [0287] • 苯乙烯 78.0份
- [0288] • 丙烯酸正丁酯 21.0份
- [0289] • 二乙烯基苯 1.0份

[0290] 在回流下经4小时的过程滴加上述混合物,并且维持2小时以完成聚合并且获得聚合物B8的溶液。从该溶液中蒸馏出有机溶剂,并且将所得树脂冷却和固化,然后粉碎以获得聚合物B8。聚合物B8的物理性质示于表4中。

[0291] 聚合物A26的制造例

[0292] • 聚合物A1: 70.0份

[0293] • 聚合物B1: 30.0份

[0294] 将这些材料在FM混合机(Nippon Coke&Engineering)中预混合,并且以10kg/小时的速度供给至双螺杆挤出机(Ikegai Iron Works,PCM-30)。同时,以0.20kg/小时的速度供给叔丁基过氧化新戊酸酯(Perbutyl PV,NOF Corp.)以进行交联反应。将所得树脂冷却,固化,然后粉碎以获得聚合物A26。

[0295] 聚合物A27的制造例

[0296] 在聚合物26的制造例中,用聚合物A5代替聚合物A1,以获得聚合物A27。

[0297] 聚合物A28的制造例

[0298] 在聚合物26的制造例中,用聚合物A6代替聚合物A1,以获得聚合物A28。

[0299] 调色剂颗粒1的制造例

• 聚合物A1: 60.0份

• 聚合物B1: 40.0份

• 球形磁性铁氧化物颗粒(一次颗粒的数均粒径: $0.20\mu\text{m}$, $H_c = 6.0\text{kA/m}$,[0300] $\sigma_s = 85.2\text{Am}^2/\text{kg}$, $\sigma_r = 6.5\text{Am}^2/\text{kg}$): 95.0份

• C105(Sasol): 4.0份

• T-77(Hodogaya Chemical Co.): 2.0份

[0301] 将这些材料在FM混合机(Nippon Coke&Engineering)中预混合,然后在双螺杆挤出机(Ikegai Iron Works,PCM-30)中熔融混炼。

[0302] 将所得的混炼物冷却,在锤磨机中粗粉碎,然后在机械式粉碎机(Turbo Kogyo T-250)中粉碎,并且用使用附壁效应(Coanda effect)的多级分级机对所得的细粉碎粉末分级,以获得重均粒径(D4)为 $7.5\mu\text{m}$ 的负带电性的调色剂颗粒1。

[0303] 调色剂1的制造例

[0304] • 调色剂颗粒1: 100份

[0305] • 疏水性二氧化硅细粉末(一次颗粒的数均粒径: 10nm ,原体二氧化硅的BET比表面积: $200\text{m}^2/\text{g}$) 1份

[0306] 在FM混合机(Nippon Coke&Engineering)中将这此材料外部添加和混合以获得调色剂1。调色剂1的物理性质示于表5中。

[0307] 调色剂2至32的制造例

[0308] 通过如表6所示改变调色剂颗粒1的制造例中使用的材料来获得调色剂颗粒2至32。然后,除改变调色剂颗粒以外,以与调色剂1的制造例相同的方式获得调色剂2至32。

[0309] [表5]

[0310]

调色剂 No.	Gt'(150) ($\times 10^4$ Pa)	SP ₄₁ -SP ₂₁	SP ₄₂ -SP ₂₂	THF 不溶 性组分的 含量(%)	THF 可溶性 组分的重 均分子量	Gk'(50) ($\times 10^7$ Pa)	Gk'(100) ($\times 10^4$ Pa)	THF 不溶 性组分的 吸热量 (J/g)
1	3.0	2.8	1.2	16	43000	2.5	0.60	0
2	5.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.80	0
3	5.0	2.8	1.2	20	42000	2.5	0.50	0
4	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.65	0
5	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.90	0
6	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.80	0
7	3.0	6.2	0.4	12	42000	2.5	0.60	0
8	3.0	0.9	1.1	12	42000	2.5	0.60	0
9	3.0	1.6	4.9	12	42000	2.5	0.60	0
10	3.0	1.6	4.9	12	42000	2.5	0.60	0
11	3.0	16.1	5.9	12	42000	2.5	0.65	0
12	3.0	5.5	0.5	12	42000	2.5	0.65	0
13	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.60	0
14	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.60	0
15	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.60	0
16	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.65	0
17	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.65	0
18	3.0	2.8	1.2	12	42000	2.5	0.55	0
19	3.0	0.6	1.3	12	42000	2.5	0.80	0
20	3.0	1.5	2.3	12	43000	2.5	0.80	0
21	1.9	2.8	1.2	8	31000	1.8	0.55	0
22	1.6	2.8	1.2	12	21000	1.5	0.65	0
23	3.0	2.8	1.2	16	43000	2.5	0.65	0
24	3.0	2.8	1.2	18	41000	2.8	0.75	3.4
25	3.0	2.8	1.2	12	41000	3.2	0.65	4.2
26	3.0	2.8	1.2	12	41000	2.5	0.95	4.2
27	3.0	2.8	1.2	12	41000	2.5	1.20	4.2
28	1.5	7.4	3.4	11	24000	1.5	0.60	0
29	1.1	7.4	3.4	11	18000	1.5	0.60	0
30	1.4	2.8	1.2	8	43000	2.5	0.60	0
31	1.2	2.8	1.2	5	43000	2.5	0.55	0
32	1.3	2.8	1.2	5	43000	2.5	0.60	0
比较调色剂 1	0.8	5.5	0.5	4	42000	1.4	0.65	0
比较调色剂 2	1.8	5.5	0.5	13	42000	1.4	0.65	0
比较调色剂 3	3.0	2.8	1.2	10	41000	2.5	0.50	0
比较调色剂 4	3.0	2.8	1.2	6	41000	2.5	0.60	0
比较调色剂 5	3.0	2.8	1.2	6	41000	2.5	0.60	0
比较调色剂 6	3.0	2.9	4.9	6	41000	1.5	0.60	0
比较调色剂 7	0.8	2.8	1.2	4	21000	2.5	0.55	0

[0311] [表6]

[0312]

调色剂 No.	聚合物A		聚合物B		蜡		着色剂		电荷控制剂	
1	A 1	60	B 1	40	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
2	A 2	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
3	A 3	50	B 1	50	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
4	A 4	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
5	A 5	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
6	A 6	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
7	A 7	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
8	A 8	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
9	A 9	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
10	A 1 0	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
11	A 1 1	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
12	A 1 2	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
13	A 1 3	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
14	A 1 4	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
15	A 1 5	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
16	A 1 6	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
17	A 1 7	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
18	A 1 8	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
19	A 1 9	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
20	A 2 0	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
21	A 1	80	B 2	20	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
22	A 1	60	B 3	40	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
23	A 1	60	B 1	40	C 1 0 5	4	CB	10	T 7 7	2
24	A 2 6	80	B 1	20	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
25	A 2 6	100	-	0	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
26	A 2 7	100	-	0	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
27	A 2 8	100	-	0	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
28	A 1	70	B 6	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
29	A 1	70	B 7	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
30	A 1	80	B 7	20	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
31	A 1	80	B 7	20	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
32	A 1	60	B 8	40	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂1	A 2 1	70	B 4	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂2	A 2 1	30	B 5	70	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂3	A 2 2	50	B 1	50	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂4	A 2 3	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂5	A 2 4	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂6	A 2 5	70	B 1	30	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2
比较调色剂7	A 1	80	B 3	20	C 1 0 5	4	Mo	95	T 7 7	2

[0313] 在表中,Mo表示“磁性铁氧化物”,和CB表示“炭黑”。表中材料的量表示份。

[0314] 比较调色剂1至7的制造例

[0315] 通过如表6所示改变调色剂颗粒1的制造例中使用的材料来获得比较调色剂颗粒1至7。然后,除改变调色剂颗粒以外,以与调色剂1的制造例相同的方式获得比较调色剂1至

7。

[0316] 实施例1

[0317] 用于这些实施例的评价设备为商购HP LaserJet Enterprise M609dn磁性单组分打印机 (Hewlett Packard:处理速度420mm/s)。使用该打印机如下所示评价调色剂1。Vitality (Xerox,基重75g/cm²,信纸尺寸) 用作评价纸。评价结果示于表7中。

[0318] 实施例2至32

[0319] 使用调色剂2至32与实施例1相同地进行评价。由于调色剂23不是磁性的,因此使用Color Laser Jet CP4525商购彩色打印机 (HP) 评价它。评价结果示于表7中。

[0320] 比较例1至7

[0321] 使用比较调色剂1至7与实施例1相同地进行评价。比较调色剂1至7的评价结果示于表7中。

[0322] 低温定影性的评价

[0323] 为了评价低温定影性,将定影单元从改造的评价设备中取出,改造它使得可以随意设定温度,并且给定520mm/sec的处理速度,以获得改造的外部定影单元。使用该单元,在120℃至180℃的温度范围内以5℃的增量控制温度,并且输出图像浓度为0.60至0.65的半色调图像。用Silbon纸在4.9kPa的负荷下将所得图像来回摩擦5次,并且测量摩擦前后的图像浓度降低率。

[0324] 在横轴上绘制定影单元的设定温度,并且在坐标平面的纵轴上绘制浓度降低率,用直线连接所有的点,并且在图像浓度降低率为10%时的定影单元的定影温度作为调色剂的定影开始温度给出的情况下,根据以下标准评价低温定影性。在对于热定影调色剂不利的低温、低湿度环境(7.5℃/15%RH)下进行低温定影性评价。认为C以上的得分为良好。

[0325] • 评价标准

[0326] • A:定影开始温度小于145℃

[0327] • B:定影开始温度为145℃以上且小于150℃

[0328] • C:定影开始温度为150℃以上且小于155℃

[0329] • D:定影开始温度为155℃以上

[0330] 图像不均匀的评价

[0331] 在常温常湿环境(23℃,60%RH)下连续地输出100张整体实心图像作为样品图像,并且取出最后5张。从所得图像的总实心图像浓度中均等地选择9个点,并且使用具有SPI滤波器的麦克白反射浓度计 (Macbeth) 测量反射浓度。从9个点的最大值和最小值计算差,并且基于5张的平均差评价定影期间的图像不均匀。认为C以上的得分为良好。

[0332] • 评价标准

[0333] • A:小于0.04

[0334] • B:0.04以上且小于0.06

[0335] • C:0.06以上且小于0.08

[0336] • D:0.08以上

[0337] 初始显影性的评价

[0338] 在常温常湿环境(23℃,60%RH)下输出5张整体实心图像作为样品图像。在使用SPI滤波器的麦克白浓度计 (Macbeth) 的情况下测量所得整体实心图像的中心1个点的反射

浓度,并且基于5张的平均浓度评价初始显影性。认为C以上的得分为良好。

[0339] • 评价标准

[0340] • A:1.25以上

[0341] • B:1.15以上且小于1.25

[0342] • C:1.05以上且小于1.15

[0343] • D:小于1.05

[0344] 贮存性的评价

[0345] 将10g调色剂称入50mL树脂杯中,并且各在从50℃开始温度相差2℃的6个恒温槽中的每个中放置3天。3天后,目视观察调色剂,并且基于当转动杯时调色剂块变小和破碎的最高温度评价贮存性。认为C以上的得分为良好。

[0346] • 评价标准

[0347] • A:58℃以上

[0348] • B:54℃以上且小于58℃

[0349] • C:50℃以上且小于54℃

[0350] • D:小于50℃

[0351] [表7]

[0352]

实施例 No.	调色剂No.	贮存性		低温定影性		定影不均匀		初始显影性	
		温度	等级	温度	等级	数值	等级	数值	等级
1	1	60°C	A	144°C	A	0.02	A	1.30	A
2	2	56°C	B	141°C	A	0.02	A	1.30	A
3	3	60°C	A	137°C	A	0.02	A	1.10	C
4	4	56°C	B	144°C	A	0.02	A	1.20	B
5	5	56°C	B	153°C	C	0.02	A	1.30	A
6	6	52°C	C	153°C	C	0.02	A	1.30	A
7	7	60°C	A	141°C	A	0.02	A	1.16	B
8	8	56°C	B	139°C	A	0.02	A	1.20	B
9	9	54°C	B	138°C	A	0.02	A	1.20	B
10	10	52°C	C	137°C	A	0.02	A	1.20	B
11	11	56°C	B	145°C	B	0.02	A	1.07	C
12	12	56°C	B	144°C	A	0.02	A	1.18	B
13	13	52°C	C	141°C	A	0.02	A	1.20	B
14	14	60°C	A	153°C	C	0.02	A	1.20	B
15	15	60°C	A	154°C	C	0.02	A	1.20	B
16	16	56°C	B	141°C	A	0.02	A	1.20	B
17	17	60°C	A	141°C	A	0.02	A	1.20	B
18	18	56°C	B	141°C	A	0.02	A	1.10	C
19	19	52°C	C	150°C	C	0.02	A	1.27	A
20	20	50°C	C	151°C	C	0.02	A	1.30	A
21	21	60°C	A	139°C	A	0.03	A	1.10	C
22	22	60°C	A	143°C	A	0.04	B	1.10	C
23	23	60°C	A	137°C	A	0.02	A	1.20	B
24	24	60°C	A	146°C	B	0.04	B	1.27	A
25	25	60°C	A	143°C	A	0.06	C	1.20	B
26	26	60°C	A	154°C	C	0.06	C	1.20	B
27	27	60°C	A	154°C	C	0.06	C	1.20	B
28	28	56°C	B	140°C	A	0.05	B	1.10	C
29	29	56°C	B	140°C	A	0.07	C	1.10	C
30	30	56°C	B	138°C	A	0.06	C	1.20	B
31	31	54°C	B	138°C	A	0.07	C	1.20	B
32	32	56°C	B	140°C	A	0.07	C	1.10	C
比较 1	比较 1	52°C	C	141°C	A	0.12	D	1.02	D
比较 2	比较 2	小于50°C	D	145°C	B	0.05	B	1.06	C
比较 3	比较 3	60°C	A	135°C	A	0.04	B	1.02	D
比较 4	比较 4	50°C	C	143°C	A	0.02	A	1.02	D
比较 5	比较 5	小于50°C	D	139°C	A	0.02	A	1.02	D
比较 6	比较 6	小于50°C	D	142°C	A	0.09	D	1.02	D
比较 7	比较 7	60°C	A	140°C	A	0.09	D	1.04	D

[0353] 虽然已经参照示例性实施方案描述了本发明,但是应当理解,本发明不限于所公开的示例性实施方案。所附权利要求的范围符合最宽泛的解释以涵盖所有此类改进以及等

同的结构和功能。