



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115903415 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(21) 申请号 202210995799.7

(22) 申请日 2022.08.18

(30) 优先权数据

2021-134035 2021.08.19 JP

(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 吉羽大辅 富永英芳 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 魏启学

(51) Int. Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书33页

(54) 发明名称

调色剂和调色剂的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及调色剂和调色剂的制造方法。一种调色剂,其包括含有粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中所述粘结剂树脂具有包含单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A由选自自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A制成,并且调色剂颗粒包含硼酸。

1. 一种调色剂,其包括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具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A由选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A构成,并且

所述调色剂颗粒包含硼酸。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中,所述粘结剂树脂中的所述侧链结晶性聚合物B的含量为50.0质量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中,所述侧链结晶性聚合物B具有由所述聚合性单体A构成的单体单元A和由与所述聚合性单体A不同的聚合性单体C构成的单体单元C。

4. 根据权利要求3所述的调色剂,其中

在所述侧链结晶性聚合物B中,所述单体单元A的SP值为 $SP_{11}(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 和所述单体单元C的SP值为 $SP_{21}(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$,并且

所述聚合性单体A的SP值为 $SP_{12}(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 和所述聚合性单体C的SP值为 $SP_{22}(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 的情况下,满足下式(1)和(2):

$$2.00 \leq (SP_{21} - SP_{11}) \leq 25.00 \quad (1)$$

$$0.50 \leq (SP_{22} - SP_{12}) \leq 15.00 \quad (2)。$$

5. 根据权利要求3所述的调色剂,其中,所述聚合性单体C为选自由丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯组成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求3所述的调色剂,其中

所述侧链结晶性聚合物B中的单体单元A的含有率为35.0至80.0质量%,和

所述侧链结晶性聚合物B中的单体单元C的含有率为15.0至55.0质量%。

7. 根据权利要求3所述的调色剂,其中

所述侧链结晶性聚合物B具有由与所述聚合性单体A和所述聚合性单体C不同的聚合性单体D构成的单体单元D,并且

所述聚合性单体D是苯乙烯。

8. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中,所述调色剂中的硼酸的含量为0.1至10.0质量%。

9. 根据权利要求1或2所述的调色剂,其中通过所述调色剂的差示扫描量热法测量的对应于所述侧链结晶性聚合物B的峰的半值宽为2.00°C以下。

10. 一种调色剂的制造方法,所述调色剂包括含有粘结剂树脂的调色剂颗粒,其特征在于,

所述方法包括以下步骤(1)至(3):

(1) 分散步骤,制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液,所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A;

(2) 聚集步骤,至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体;和

(3) 熔合步骤,将所述聚集体加热并熔合,并且

在所述步骤(1)至(3)中的至少一个中,硼酸存在于所述分散液中。

11. 一种调色剂的制造方法,所述调色剂包括含有粘结剂树脂的调色剂颗粒,其特征在

于，

所述方法包括以下步骤(1)至(3)：

(1) 分散步骤，制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液，所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B，所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A；

(2) 聚集步骤，至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体；和

(3) 熔合步骤，将所述聚集体加热并熔合，并且

在所述步骤(1)至(3)中的至少一个中将硼砂添加到所述分散液中。

12. 根据权利要求10或11所述的调色剂的制造方法，其包括在步骤(2)中混合所述分散液时，向所述分散液中添加硼砂水溶液并混合以使所述分散液呈酸性的步骤。

调色剂和调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于电子照相法、静电记录法和调色剂喷射记录法的调色剂(以下,可以简称为“调色剂”),以及该调色剂的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,节能也被认为是电子照相设备领域的主要技术问题,并且已经研究了定影装置所需热量的显著降低。特别是,关于调色剂,对能够以较低能量进行定影的所谓“低温定影性”的需求日益增加。

[0003] 降低调色剂中粘结剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)是能够在低温下定影的方法之一。然而,由于降低Tg导致降低调色剂的耐热贮存稳定性,因此用该方法难以同时实现调色剂的低温定影性和耐热贮存稳定性二者。

[0004] 因此,为了兼顾调色剂的低温定影性和耐热贮存稳定性,已经研究了使用具有结晶性的树脂(以下也称为结晶性树脂)作为粘结剂树脂的方法。通常用作调色剂用粘结剂树脂的非晶性树脂在差示扫描量热法(DSC)测量中不显示清晰的吸热峰,而结晶性树脂具有规则排列的分子链,因此在DSC测量中显现吸热峰(熔点)。结晶性树脂具有直到熔点都难以软化的性质。此外,结晶在熔点处迅速熔化,熔化伴随着粘度的急剧下降。因此,结晶性树脂作为迅速熔融性优异、且兼具低温定影性和耐热贮存稳定性的材料而受到关注。

[0005] 作为调色剂用结晶性树脂,优选使用乙烯基系结晶性树脂。通常,乙烯基系结晶性树脂在主链骨架中具有长链烷基作为侧链,侧链中的长链烷基相互结晶,从而树脂表现出结晶性。迄今为止,已经研究了通过使用乙烯基系结晶性树脂来改善低温定影性和耐热贮存稳定性。

[0006] 例如,日本专利申请公开No.2014-130243提出了一种调色剂,其使用通过使具有长链烷基的聚合性单体和非晶性聚合性单体共聚而获得的结晶性乙烯基树脂作为核。结果,可以同时实现低温定影性和耐热贮存性二者。

发明内容

[0007] 在日本专利申请公开No.2014-130243中描述的调色剂中,使用了通过使具有长链烷基的聚合性单体与非晶性聚合性单体共聚而获得的粘结剂树脂。这些树脂显示出良好的低温定影性。与此同时,根据本发明人等的研究,在使具有长链烷基的聚合性单体与非晶性聚合性单体共聚而获得的粘结剂树脂中有时无法获得充分的结晶性,且在高温环境中的保存稳定性仍有改善的余地。

[0008] 本公开提供能够以高水平同时实现低温定影性和耐热贮存稳定性二者的调色剂及其制造方法。

[0009] 本公开涉及一种调色剂,其包含具有粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0010] 所述粘结剂树脂包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A由选自具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合

性单体A构成,并且

[0011] 所述调色剂颗粒包含硼酸。

[0012] 此外,本公开涉及一种调色剂的制造方法,所述调色剂包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0013] 所述方法包括以下步骤(1)至(3):

[0014] (1)分散步骤,制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液,所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的中的至少一种聚合性单体A;

[0015] (2)聚集步骤,至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体;和

[0016] (3)熔合步骤,将所述聚集体加热并熔合,并且

[0017] 在所述步骤(1)至(3)中的至少一个中,硼酸存在于所述分散液中。

[0018] 此外,本公开涉及一种调色剂的制造方法,所述调色剂包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0019] 所述方法包括以下步骤(1)至(3):

[0020] (1)分散步骤,制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液,所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A;

[0021] (2)聚集步骤,至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体;和

[0022] (3)熔合步骤,将所述聚集体加热并熔合,并且

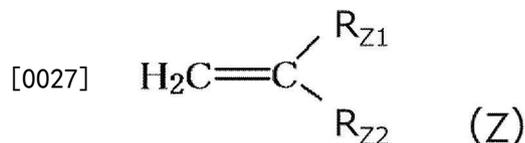
[0023] 在所述步骤(1)至(3)中的至少一个中将硼砂添加到所述分散液中。

[0024] 根据本公开,可以提供一种能够以高水平同时实现低温定影性和耐热贮存稳定性二者的调色剂。本发明的进一步特征将从以下示例性实施方案的描述中变得显而易见。

具体实施方式

[0025] 在本公开中,表示数值范围的术语“从XX至YY”或“XX至YY”是指包括作为范围端点的下限和上限的数值范围。在分段地表示数值范围的情况下,数值范围的上限和下限可以任意组合。

[0026] (甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。“单体单元”是指聚合物中单体物质的反应形式。例如,在聚合物中的乙烯基系单体聚合的主链中的一个碳-碳键片段被视为一个单元。乙烯基系单体可由下式(Z)表示。



[0028] 式(Z)中, R_{Z1} 表示氢原子或烷基(优选碳原子数为1至3个的烷基,更优选甲基), R_{Z2} 表示任意的取代基。

[0029] 结晶性树脂是指在差示扫描量热法(DSC)测量中显示出清晰的吸热峰的树脂。

[0030] 本公开涉及一种调色剂,该调色剂包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0031] 所述粘结剂树脂包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A由选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合

性单体A构成,并且

[0032] 所述调色剂颗粒包含硼酸。

[0033] 如上所述,为了兼顾调色剂的低温定影性和耐热贮存稳定性,研究了使用具有结晶性的树脂作为粘结剂树脂的方法,并且优选使用侧链结晶性树脂作为该结晶性树脂。侧链结晶性树脂是相对于有机结构的骨架(主链)在侧链具有长链烷基的树脂,这种树脂具有能够在这些侧链之间形成结晶结构的结构。

[0034] 认为以结晶性聚酯为代表的主链结晶性树脂通过折叠主链而结晶,而在侧链结晶性树脂中,侧链结晶在一起。因此,可以在非常窄的区域内结晶,并且认为与主链结晶性树脂相比,结晶性不太可能因周围环境而降低。因此,可设想通过使用侧链结晶性树脂作为粘结剂树脂,可以获得具有更好的迅速熔融性并且还具有低温定影性和耐热贮存稳定性的调色剂。

[0035] 作为这样的侧链结晶性树脂,优选使用乙烯基系结晶性树脂。在本公开中,从控制熔点和结晶性的观点来看,使用具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B:所述单体单元A由选自具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A构成。

[0036] 然而,即使使用侧链结晶性树脂,在调色剂的制造过程中在各种温度历程的影响下,在差示扫描量热法(DSC)中对应于结晶组分的峰的半值宽可能变宽并且结晶组分可能加宽,或熔点可能会降低。在结晶不充分的场合下,在高温环境下的调色剂的贮存稳定性可能会降低。

[0037] 为了解决这些问题,本发明人已经研究了在使用侧链结晶性树脂的调色剂中以高水平同时确保低温定影性和耐热贮存稳定性所必需的调色剂构造。本发明人发现,通过在使用如上所述具有侧链结晶性聚合物B的粘结剂树脂的调色剂颗粒中包含硼酸,由此改善侧链结晶性树脂的结晶性,可以解决上述问题。

[0038] 可以认为通过添加硼酸改善结晶性的原因如下。硼酸描述为 $B(OH)_3$ 并具有羟基。当硼酸用于侧链结晶性树脂时,预期硼酸的羟基和存在于结晶性树脂的单体单元A部分中的(甲基)丙烯酸酯的酯键部分松散地相互作用。认为,结果是通过硼酸促进单体单元A的长链烷基部分的取向,侧链结晶部分的结晶性改善,能够以高水平实现低温定影性和贮存稳定性。

[0039] 这些效果由于硼酸和具有侧链结晶性聚合物B的粘结剂树脂的共存而首次获得,并且难以用其它结晶性树脂获得。硼酸可以以未取代的硼酸的状态存在于调色剂颗粒中,也可以在用作原料的阶段中以有机硼酸、硼酸盐、或硼酸酯等的状态使用。

[0040] 在水系介质中制造调色剂的情况下,从反应性和制造稳定性的观点来看,硼酸优选以硼酸盐的形式添加,其具体实例包括四硼酸钠和硼酸铵,特别优选使用硼砂。由于硼砂是四硼酸钠($Na_2B_4O_7$)十水合物,在酸性水溶液中转化为硼酸,因此在水系介质中的酸性环境中使用硼酸的情况下,优选使用硼砂。

[0041] 此外,调色剂中硼酸的量优选为0.1质量%至10.0质量%。在硼酸的量为0.1质量%以上的场合下,容易得到促进结晶性的效果,在硼酸的量为10.0质量%以下的场合下,通过适度的交联,改善迅速熔融性。调色剂中硼酸的量优选为0.5质量%至8.0质量%,更优选为0.8质量%至6.0质量%。

[0042] 粘结剂树脂中侧链结晶性聚合物B的量优选为50.0质量%以上,更优选70.0质量%以上,还更优选80.0质量%以上。当该量为50.0质量%以上时,容易保持调色剂的迅速熔融性,并且进一步改善低温定影性。上限没有特别限制,但优选为100.0质量%以下。

[0043] 粘结剂树脂可以包括除侧链结晶性聚合物B之外的其它树脂。除了聚合物B之外可以用作粘结剂树脂的树脂的实例包括已知的乙烯基系树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、和环氧树脂等。其中,从电子照相特性的观点来看,乙烯基系树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂是优选的。

[0044] 侧链结晶性聚合物B优选具有由聚合性单体A构成的单体单元A和由与聚合性单体A不同的聚合性单体C构成的单体单元C。通过将聚合性单体C与聚合性单体A一起共聚,可以将烷基的含有率降低到一定程度以下,可以进一步改善在室温附近的弹性,从而进一步改善耐久性。

[0045] 此外,在单体单元A的SP值由 $SP_{11} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 表示并且单体单元C的SP值由 $SP_{21} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 表示的场合下,优选满足以下式(1)。另外,当聚合性单体A的SP值由 $SP_{12} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 表示、聚合性单体C的SP值由 $SP_{22} (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 表示时,优选满足以下式(2)。

$$[0046] \quad 2.00 \leq (SP_{21} - SP_{11}) \leq 25.00 \quad (1)$$

$$[0047] \quad 0.50 \leq (SP_{22} - SP_{12}) \leq 15.00 \quad (2)$$

[0048] 在此,SP值是溶解度参数的简称,是表示溶解度指标的值。下面将描述计算方法。SP值的单位为 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$,但可以通过 $1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5} = 2.045 \times 10^3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 换算为 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 的单位。

[0049] 通过满足上述式(1)或式(2),即使当侧链结晶性聚合物B中组合使用聚合性单体A和聚合性单体C时,也可能保持熔点而不降低结晶性。结果,易于以更高水平同时实现低温定影性和耐久性。提出了以下机制。

[0050] 使单体单元A引入到侧链结晶性聚合物B(下文中,也称为“聚合物B”)中,并且单体单元A彼此聚集以表现出结晶性。通常,如果在此引入其它单体单元,则抑制结晶,从而变得难以展现作为聚合物的结晶性。当单体单元A和其它单体单元在聚合物的一个分子中随机结合时,这种趋势变得显著。

[0051] 同时,认为通过使用 $SP_{22} - SP_{12}$ 在上式(2)的范围内的聚合性单体,聚合性单体A和聚合性单体C可以在聚合时以某种程度连续地而不是无规地结合。认为结果是,在聚合物B中,单体单元A彼此聚集,并且即使引入其它单体单元也可以改进聚合物的结晶性,从而可以保持熔点。即,聚合物B优选具有包含衍生自聚合性单体A的单体单元A的结晶性链段。另外,聚合物B优选具有包含衍生自聚合性单体C的单体单元C的非晶性链段。

[0052] 此外,认为当 $SP_{21} - SP_{11}$ 在式(1)的范围内时,在单体单元A和单体单元C彼此不相容的情形下聚合物B中可以形成清晰的相分离状态,认为可以在不降低结晶性的情况下保持熔点。

[0053] 当 $SP_{22} - SP_{12}$ 为0.50以上时,聚合物B的熔点在合适的范围内,耐热贮存稳定性进一步改进。另外,当 $SP_{22} - SP_{12}$ 为15.00以下时,聚合物B的共聚能力改善,低温定影性进一步改善。 $SP_{22} - SP_{12}$ 的下限更优选为0.60以上,进一步优选为2.00以上,甚至更优选为3.00以上。上限更优选为10.00以下,进一步优选为7.00以下。

[0054] 同样地,当 $SP_{21} - SP_{11}$ 为2.00以上时,聚合物B的熔点在合适的范围内,并且耐热贮

存稳定性进一步改善。另外,当 $SP_{21}-SP_{11}$ 为25.00以下时,聚合物B的共聚能力改善,并且低温定影性进一步改善。 $SP_{21}-SP_{11}$ 的下限更优选为3.00以上,进一步优选为4.00以上,甚至更优选为5.00以上。另外,上限更优选为20.00以下,进一步优选为15.00以下。

[0055] 当聚合物B中存在多种满足关于单体单元A的要求的单体单元时,式(1)中 SP_{11} 的值为各单体单元的SP值的加权平均值。例如,SP值为 SP_{111} 的单体单元 A^1 以基于满足关于单体单元A的要求的所有单体单元的摩尔数为 $A^1\text{mol}\%$ 包含时,以及SP值为 SP_{112} 的单体单元 A^2 以基于满足关于单体单元A的要求的所有单体单元的摩尔数为 $(100-A^1)\text{mol}\%$ 包含时,SP值(SP_{11})为

[0056] $SP_{11} = (SP_{111} \times A^1 + SP_{112} \times (100 - A^1)) / 100$ 。

[0057] 当包括三种以上的满足关于单体单元A的要求的单体单元时,进行相同的计算。同时, SP_{12} 同样表示通过各聚合性单体A的摩尔比计算的平均值。

[0058] 关于由聚合性单体C构成的单体单元C,在只有一种单体单元C的场合下,对于单体单元C和聚合性单体C计算式(1)和(2)的关系。当存在多种单体单元C时,对于单体单元C和聚合性单体C各自计算式(1)和(2)的关系。

[0059] 聚合物B中的单体单元A的含有率基于聚合物B中所有单体单元的总摩尔数优选为5.0mol%至79.0mol%,更优选为10.0mol%至60.0mol%,甚至更优选为20.0mol%至40.0mol%。

[0060] 聚合物B中的单体单元A的含有率优选为15.0质量%至90.0质量%,更优选为35.0质量%至80.0质量%,甚至更优选为50.0质量%至70.0质量%。

[0061] 用于制造聚合物B的聚合性单体组合物中的聚合性单体A的含有率基于该组合物中所有聚合性单体的总摩尔数优选为5.0mol%至79.0mol%,更优选为10.0mol%至60.0mol%,甚至更优选为20.0mol%至40.0mol%。

[0062] 另外,用于制造聚合物B的聚合性单体组合物中的聚合性单体A的含有率优选为15.0质量%至90.0质量%,更优选为35.0质量%至80.0质量%,甚至更优选为50.0质量%至70.0质量%。

[0063] 聚合物B中的单体单元C的含有率基于聚合物B中所有单体单元的总摩尔数优选为20.0mol%至94.0mol%,更优选为40.0mol%至85.0mol%,甚至更优选为40.0mol%至70.0mol%。

[0064] 聚合物B中的单体单元C的含有率优选为8.0质量%至75.0质量%,更优选为15.0质量%至55.0质量%,甚至更优选为20.0质量%至40.0质量%。

[0065] 用于制造聚合物B的聚合性单体组合物中的聚合性单体C的含有率基于该组合物中所有聚合性单体的总摩尔数优选为20.0mol%至94.0mol%,更优选为40.0mol%至85.0mol%,甚至更优选为40.0mol%至70.0mol%。

[0066] 另外,用于制造聚合物B的聚合性单体组合物中的聚合性单体C的含有率优选为8.0质量%至75.0质量%,更优选为15.0质量%至55.0质量%,甚至更优选为20.0质量%至40.0质量%。

[0067] 当聚合物B中的单体单元A的含有率和聚合性单体组合物中的聚合性单体A的含有率在上述范围内时,聚合物B表现出迅速熔融性。同时,保持室温附近的弹性。结果,调色剂的低温定影性和耐久性变得优异。

[0068] 当单体单元A和聚合性单体A的含有率为5.0mol%以上时,聚合物B的结晶量多,迅速熔融性改善,低温定影性改善。同时,当该含有率为80.0mol%以下时,在室温附近的弹性充分,从而进一步改善调色剂的耐久性。

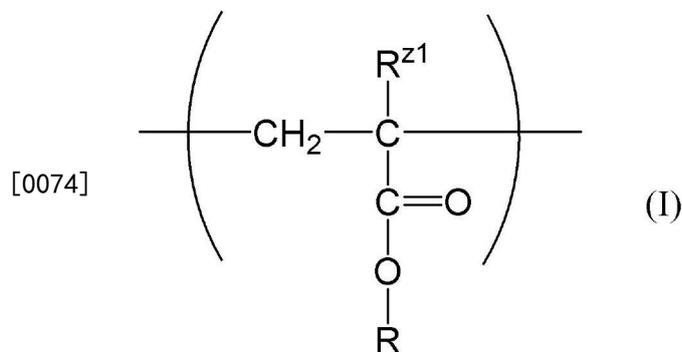
[0069] 当聚合物B中的单体单元C的含有率和聚合性单体组合物中的聚合性单体C的含有率在上述范围内时,可以改善在室温附近聚合物B的弹性,同时保持迅速熔融性。结果,调色剂在低温定影性和耐久性方面优异。另外,不太可能抑制聚合物B中的单体单元A的结晶,容易保持熔点。

[0070] 当单体单元C和聚合性单体C的含有率为20.0mol%以上时,聚合物B的弹性充分,从而调色剂的耐久性改善。同时,当含有率为95.0mol%以下时,聚合物B的迅速熔融性改善,并且低温定影性进一步改善。

[0071] 当聚合物B具有2种以上源自具有碳原子数为18至36个的烷基的(甲基)丙烯酸酯的单体单元A时,单体单元A的含有率表示其总摩尔比或其质量比。另外,当用于聚合物B的聚合性单体组合物包含2种以上的具有碳原子数为18至36个的烷基的(甲基)丙烯酸酯时,聚合性单体A的含有率同样表示其总摩尔比或其质量比。

[0072] 当聚合物B中存在2种以上源自满足式(1)的聚合性单体C的单体单元C时,单体单元C的比例表示其总摩尔比或质量比。另外,当用于聚合物B的聚合性单体组合物包含2种以上的聚合性单体C时,聚合性单体C的含有率同样表示其总摩尔比或其质量比。

[0073] 聚合物B优选包含具有由下式(I)表示的结构单体单元A。聚合物B具有源自存在于单体单元A中的长链烷基的结晶性链段。单体单元A(或C)是例如通过聚合性单体A(或C)的加成聚合(乙烯基聚合)而得到的单体单元。



[0075] 式(I)中, R^{z1} 表示氢原子或甲基,R表示碳原子数为18至36个的烷基(优选碳原子数为18至30个的直链烷基)。

[0076] 聚合性单体A是选自由具有碳原子数为18至36个的烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。

[0077] 具有碳原子数为18至36个的烷基的(甲基)丙烯酸酯的实例包括具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸十九酯、(甲基)丙烯酸二十酯、(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)丙烯酸蜡酯、(甲基)丙烯酸二十八酯、(甲基)丙烯酸蜂花酯、(甲基)丙烯酸三十二酯等]和具有碳原子数为18至36个的支链烷基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸2-癸基十四烷基酯等]。

[0078] 其中,从调色剂贮存稳定性的观点来看,优选选自由具有碳原子数为18至36个的

直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。更优选选自具有碳原子数为18至30个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种。甚至更优选选自直链状(甲基)丙烯酸硬脂酯和(甲基)丙烯酸山萘醇酯组成的组中的至少一种,还更优选选自直链状(甲基)丙烯酸山萘醇酯组成的组中的至少一种。

[0079] 聚合性单体A可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0080] 形成单体单元C的聚合性单体C的实例可包括在以下列出的聚合性单体中满足上述式(2)的聚合性单体。聚合性单体C可以是一种单体,或者是其两种以上的组合。

[0081] 具有腈基的单体;例如,丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0082] 具有羟基的单体:例如,(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、和(甲基)丙烯酸2-羟丙酯等。

[0083] 具有酰胺基的单体:例如,丙烯酰胺以及通过使碳原子数为1至30个的胺与碳原子数为2至30个的具有烯键式不饱和键的羧酸(丙烯酸、和甲基丙烯酸和等)通过已知方法反应而得到的单体。

[0084] 具有氨基甲酸酯基的单体:例如,通过使碳原子数为2至22个和具有烯键式不饱和键的醇(甲基丙烯酸2-羟乙酯、和乙烯醇等)与碳原子数为1至30个的异氰酸酯[单异氰酸酯化合物(苯磺酰异氰酸酯、甲苯磺酰异氰酸酯、异氰酸苯酯、异氰酸对氯苯酯、异氰酸丁酯、异氰酸己酯、异氰酸叔丁酯、异氰酸环己酯、异氰酸辛酯、异氰酸2-乙基己酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸金刚烷基酯、异氰酸2,6-二甲基苯酯、异氰酸3,5-二甲基苯酯、异氰酸2,6-二丙基苯酯等),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、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、和氢化四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等),芳香族二异氰酸酯化合物(苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、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、二甲苯二异氰酸酯等)]等通过已知方法反应而获得的单体;

[0085] 通过使碳原子数为1至26个的醇(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、十六烷醇、十七烷醇、硬脂醇、异硬脂醇、反油醇(elaidyl alcohol)、油醇、亚油醇、亚麻醇、十九烷醇、二十一烷醇、山萘醇、和瓢儿菜醇等)与碳原子数为2至30个和具有烯键式不饱和键的异氰酸酯[2-异氰酸根合(甲基)丙烯酸乙酯、2-(0-[1'-甲基丙叉基氨基]羧基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-[(3,5-二甲基吡啶基)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]通过已知方法反应而得到的单体;等等。

[0086] 具有脲基的单体;例如,通过使碳原子数为3至22个的胺[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、和二正丁胺等),苯胺,环己胺等]与碳原子数为2至30个和具有烯键式不饱和键的异氰酸酯通过已知方法反应而得到的单体。

[0087] 具有羧基的单体;例如,甲基丙烯酸、丙烯酸和(甲基)丙烯酸2-羧乙酯。

[0088] 其中,优选使用具有腈基、酰胺基、氨基甲酸酯基、羟基或脲基的单体。更优选地,聚合性单体C为具有烯键式不饱和键以及选自由腈基、酰胺基、羟基、氨基甲酸酯基和脲基

组成的组中的至少一种官能团的单体。

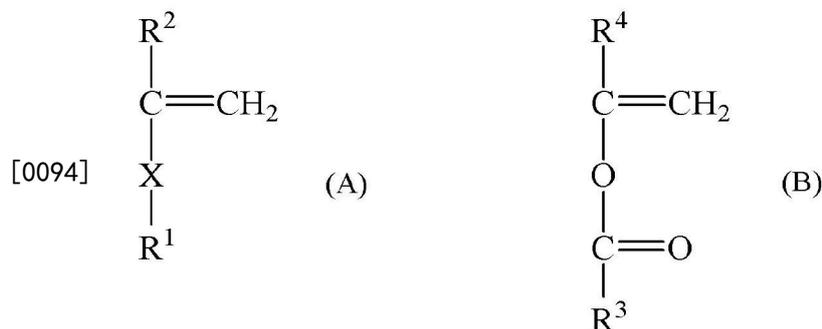
[0089] 通过具有这些, 聚合物B的熔点可能上升, 耐热贮存稳定性可能改善。另外, 在室温附近的弹性增加, 并且耐久性可能改善。

[0090] 作为聚合性单体C, 还优选使用乙烯基酯例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、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。

[0091] 乙烯基酯是非共轭单体, 可以易于保持其与聚合性单体A的反应性。因此, 认为变得容易在聚合物B中形成源自聚合性单体A的单体单元聚集并结合的状态, 聚合物B的结晶性提高, 可能兼顾实现低温定影性和耐热贮存性。

[0092] 聚合性单体C优选具有烯键式不饱和键, 更优选具有1个烯键式不饱和键。

[0093] 此外, 优选聚合性单体C为选自自由下式 (A) 和 (B) 组成的组中的至少一种。



[0095] 在式 (A) 中, X表示单键或碳原子数为1至6个的亚烷基。

[0096] R^1 是

[0097] $-C\equiv N$,

[0098] $-C(=O)NHR^{10}$ (R^{10} 表示氢原子或碳原子数为1至4个的烷基),

[0099] 羟基,

[0100] $-COOR^{11}$ (R^{11} 表示氢原子、碳原子数为1至6 (优选1至4) 个的烷基或碳原子数为1至6 (优选1至4) 个的羟烷基),

[0101] $-NHCOOR^{12}$ (R^{12} 表示碳原子数为1至4个的烷基),

[0102] $-NH-C(=O)-N(R^{13})_2$ (两个 R^{13} 独立地表示氢原子或碳原子数为1至6 (优选1至4) 个的烷基),

[0103] $-COO(CH_2)_2NHCOOR^{14}$ (R^{14} 表示碳原子数为1至4个的烷基), 或

[0104] $-COO(CH_2)_2-NH-C(=O)-N(R^{15})_2$ (两个 R^{15} 独立地表示氢原子或碳原子数为1至6 (优选1至4) 个的烷基)。

[0105] R^2 表示氢原子或甲基。

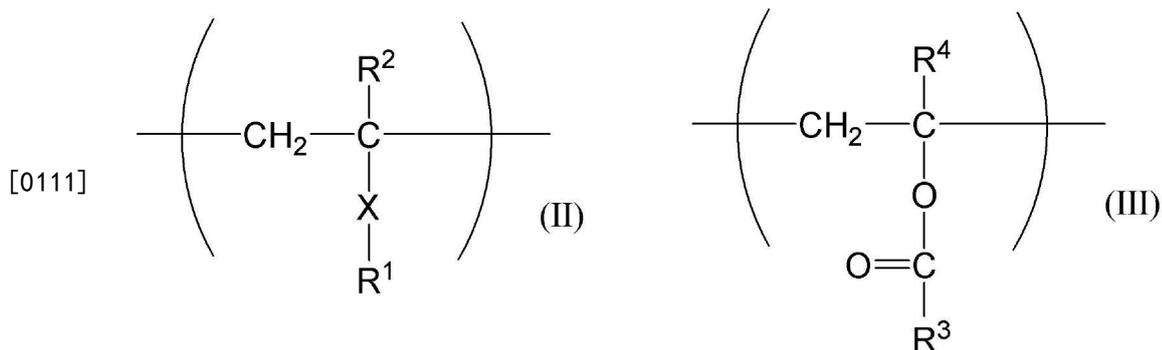
[0106] 在式 (B) 中, R^3 表示碳原子数为1至4个的烷基。

[0107] R^4 表示氢原子或甲基。

[0108] 聚合性单体C优选为选自自由丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯组成的组中的至少一种, 更优选为选自自由丙烯腈和甲基丙烯腈组成的组中的至少一种。

[0109] 聚合物B优选为乙烯基聚合物。乙烯基聚合物可以例举为包括烯键式不饱和键的单体的聚合物。烯键式不饱和键是指能够进行自由基聚合的碳-碳双键, 并且其实例包括乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、和甲基丙烯酰基。

[0110] 单体单元C优选为选自由下式(II)表示的单体单元和下式(III)表示的单体单元组成的组中的至少一种。



[0112] 在式(II)中,X表示单键或碳原子数为1至6个的亚烷基。

[0113] R^1 是

[0114] $-C\equiv N$,

[0115] $-C(=O)NHR^{10}$ (R^{10} 表示氢原子或碳原子数为1至4个的烷基),

[0116] 羟基,

[0117] $-COOR^{11}$ (R^{11} 表示氢原子、碳原子数为1至6(优选1至4)个的烷基或碳原子数为1至6(优选1至4)个的羟烷基),

[0118] $-NHCOOR^{12}$ (R^{12} 表示碳原子数为1至4个的烷基),

[0119] $-NH-C(=O)-N(R^{13})_2$ (两个 R^{13} 独立地表示氢原子或碳原子数为1至6(优选1至4)个的烷基),

[0120] $-COO(CH_2)_2NHCOOR^{14}$ (R^{14} 表示碳原子数为1至4个的烷基),或

[0121] $-COO(CH_2)_2-NH-C(=O)-N(R^{15})_2$ (两个 R^{15} 独立地表示氢原子或碳原子数为1至6(优选1至4)个的烷基)。

[0122] R^2 表示氢原子或甲基。

[0123] 在式(III)中, R^3 表示碳原子数为1至4个的烷基。

[0124] R^4 表示氢原子或甲基。

[0125] 除了由聚合性单体A构成的单体单元A和由聚合性单体C构成的单体单元C之外,聚合物B可以包括由与聚合性单体A和聚合性单体C不同的聚合性单体D构成的单体单元D。

[0126] 此外,除了聚合性单体A和聚合性单体C之外,形成聚合物B的聚合性单体组合物可以包括与聚合性单体A和聚合性单体C不同的聚合性单体D。

[0127] 作为聚合性单体D,在上述关于聚合性单体C的部分中列举的单体中,可以使用不满足式(2)的单体。

[0128] 此外,也可以使用以下不具有腈基、酰胺基、氨基甲酸酯基、羟基、脲基或羧基的单体。

[0129] 例如,苯乙烯及其衍生物如苯乙烯、和邻甲基苯乙烯等,以及(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(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。

[0130] 作为聚合性单体D,从与其它单体共聚的能力的观点来看,优选苯乙烯。

[0131] 聚合物B中的单体单元D的含有率基于聚合物B中所有单体单元的总摩尔数优选为

1.0mol%至25.0mol%，更优选为10.0mol%至20.0mol%。

[0132] 另外，聚合物B中的单体单元D的含有率优选为1.0质量%至20.0质量%，更优选为5.0质量%至15.0质量%。

[0133] 此外，通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的聚合物B的四氢呋喃(THF)可溶分的重均分子量(Mw)优选为10,000至200,000，更优选为20,000至150,000。当重均分子量(Mw)在上述范围内时，可以容易地保持室温附近的弹性。

[0134] 另外，聚合物B的熔点优选为50℃至80℃，更优选为53℃至70℃。当熔点在上述范围内时，低温定影性和耐热贮存稳定性进一步改善。聚合物B的熔点可以通过所使用的聚合性单体的种类和量、和硼酸的添加量等来调整。

[0135] 通过差示扫描量热法测量的调色剂的对应于聚合物B的峰的半值宽优选为2.00℃以下，更优选为1.85℃以下。半值宽越低，结晶性越高。因此，下限没有特别限定，但是优选为0.50℃以上。

[0136] 除聚合物B之外的树脂

[0137] 如果需要，粘结剂树脂可以包括除聚合物B之外的树脂。可以用于粘结剂树脂的除聚合物B之外的树脂的实例包括以下树脂。

[0138] 苯乙烯及其取代产物的均聚物，例如聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯、和聚乙烯基甲苯等；苯乙烯共聚物，例如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸 α -氯甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、和苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物等；聚氯乙烯、酚醛树脂、天然树脂改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、和石油树脂等。

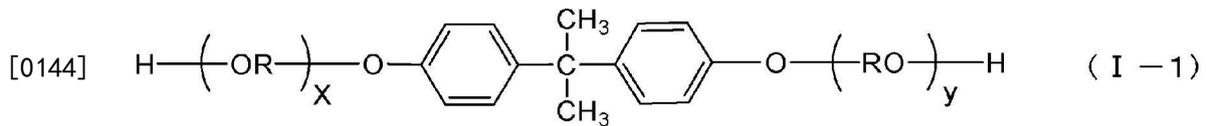
[0139] 其中，优选苯乙烯共聚物和聚酯树脂，并且更优选聚酯树脂。另外，除聚合物B之外的树脂优选为非晶性的。

[0140] 聚酯树脂优选为羧酸组分和醇组分的缩合聚合物。构成聚酯部位的二元羧酸组分的实例包括以下二羧酸或其衍生物。

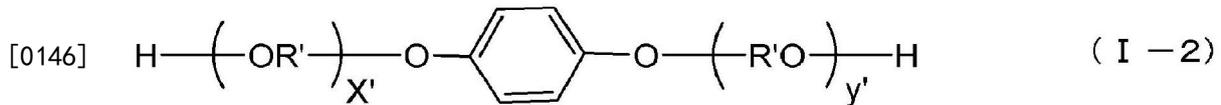
[0141] 例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸酐等苯二甲酸，其酸酐、及其低级烷基酯；例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸等烷基二羧酸，其酸酐、及其低级烷基酯；平均碳原子数为1至50个的烯基琥珀酸或烷基琥珀酸，其酸酐、及其低级烷基酯；例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸等不饱和二羧酸，其酸酐、及其低级烷基酯。

[0142] 同时，构成聚酯部位的二元醇组分的实例包括以下。

[0143] 乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-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(I-1)表示的双酚及其衍生物，以及由式(I-2)表示的二醇。



[0145] 式中,R为亚乙基或亚丙基,x和y为0以上的整数,x+y的平均值为0至10。



[0147] 式中,R'为亚乙基或亚丙基,x'和y'为0以上的整数,x'+y'的平均值为0至10。

[0148] 除了上述二元羧酸组分和二元醇组分之外,聚酯链段的构成组分还可以包括三元以上的羧酸组分和三元以上的醇组分。

[0149] 三元以上的羧酸组分没有特别限制,并且其实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐和均苯四酸等。三元以上的醇组分的实例包括三羟甲基丙烷、季戊四醇、和甘油等。

[0150] 脱模剂

[0151] 调色剂颗粒可以包含蜡作为脱模剂。蜡的实例包括下面列出的种类。

[0152] 烃蜡,例如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、烯烃共聚物、微晶蜡、石蜡和费托蜡;烃蜡的氧化物,例如氧化聚乙烯蜡,及其嵌段共聚物;主要包含脂肪酸酯的蜡,例如巴西棕榈蜡;以及通过将脂肪酸酯部分或全部脱氧而获得的蜡,例如脱氧巴西棕榈蜡。饱和直链脂肪酸如棕榈酸、硬脂酸和褐煤酸;不饱和脂肪酸,例如巴西烯酸、桐酸和十八碳四烯酸;饱和醇,例如硬脂醇、芳烷基醇、山萘醇、巴西棕榈醇、蜡醇和蜂花醇;多元醇,例如山梨糖醇;诸如棕榈酸、硬脂酸、山萘酸、和褐煤酸等脂肪酸与诸如硬脂醇、芳烷基醇、山萘醇、巴西棕榈醇、蜡醇、和蜂花醇等醇的酯;脂肪酸酰胺,例如亚油酸酰胺、油酸酰胺、和月桂酸酰胺;饱和脂肪酸双酰胺,例如亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双癸酸酰胺、亚乙基双月桂酰胺、六亚甲基双硬脂酰胺;不饱和脂肪酸酰胺,例如亚乙基双油酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、N,N'-二油烯基己二酸酰胺和N,N'-二油烯基癸二酸酰胺;芳族双酰胺,例如间二甲苯双硬脂酰胺和N,N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺;脂肪酸金属盐(通常称为金属皂),例如硬脂酸钙、月桂酸钙、硬脂酸锌、和硬脂酸镁;通过将如苯乙烯的乙烯基单体和丙烯酸接枝到脂肪族烃类蜡上获得的蜡;脂肪酸和多元醇的偏酯,例如山萘酸单甘油酯;以及通过使植物类油脂氢化获得的含羟基的甲基酯化合物。

[0153] 在这些蜡中,从改善低温定影性和定影分离性能的观点来看,优选例如固体石蜡和费托蜡等烃蜡,以及例如巴西棕榈蜡等脂肪酸酯类蜡。从进一步改善耐热污损性的观点来看,更优选烃蜡。蜡含量相对于100质量份粘结剂树脂优选为3至8质量份。

[0154] 另外,在使用差示扫描量热测量(DSC)设备测定的升温吸热曲线上蜡的最大吸热峰的峰值温度优选为45至140℃。如果蜡的最大吸热峰的峰值温度落在上述范围内,则可以在调色剂贮存性和耐热污损性之间实现更好的平衡。

[0155] 着色剂

[0156] 调色剂颗粒可以包含着色剂。着色剂的实例包括下面列出的那些。

[0157] 黑色着色剂的实例包括炭黑;以及通过使用黄色着色剂、品红色着色剂和青色着色剂而调色为黑色的材料。着色剂可以仅为颜料或者染料和颜料的组合。从全色图像的图像品质的观点来看,优选使用染料和颜料的组合。

[0158] 品红色调色剂用颜料的实例包括以下列出的那些。C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57:1、58、60、63、64、68、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269和282; C.I. 颜料紫19; 以及C.I. 还原红1、2、10、13、15、23、29和35。

[0159] 品红色调色剂用染料的实例包括以下列出的那些。油溶性染料如C.I. 溶剂红1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109和121; C.I. 分散红9; C.I. 溶剂紫8、13、14、21和27; 和C.I. 分散紫1, 以及碱性染料如C.I. 碱性红1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39和40; 和C.I. 碱性紫1、3、7、10、14、15、21、25、26、27和28。

[0160] 青色调色剂用颜料的实例包括以下列出的那些。C.I. 颜料蓝2、3、15:2、15:3、15:4、16和17; C.I. 还原蓝6; C.I. 酸性蓝45, 和其中酞菁骨架中的1至5个苯二甲酰亚氨基甲基被取代的铜酞菁颜料。青色调色剂用染料的实例为C.I. 溶剂蓝70。

[0161] 黄色调色剂用颜料的实例包括以下列出的那些。C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181和185; 以及C.I. 还原黄1、3和20。黄色调色剂用染料的实例为C.I. 溶剂黄162。

[0162] 这些着色剂可以单独使用或作为混合物使用, 也可以以固溶体的形式使用。考虑到色相角、色度、亮度、耐光性、OHP透明性和在调色剂中的分散性来选择这些着色剂。着色剂的含量相对于100质量份粘结剂树脂优选为0.1质量份至30.0质量份。

[0163] 电荷控制剂

[0164] 如果需要, 调色剂颗粒可以包括电荷控制剂。通过配混电荷控制剂, 可以稳定带电特性并根据显影系统控制最佳摩擦带电量。作为电荷控制剂, 可以使用公知的物质, 但特别优选无色、调色剂的带电速度快、并且能够稳定地保持恒定带电量的芳香族羧酸的金属化合物。

[0165] 负电荷控制剂的实例包括水杨酸金属化合物、萘甲酸金属化合物、二羧酸金属化合物、在侧链中具有磺酸或羧酸的高分子化合物、在侧链中具有磺酸盐或磺酸酯的高分子化合物、在侧链中具有羧酸盐或羧酸酯的高分子化合物、硼化合物、脲化合物、硅化合物和杯芳烃。

[0166] 电荷控制剂可以内部或外部添加到调色剂颗粒中。电荷控制剂的量相对于100质量份粘结剂树脂优选为0.2质量份至10.0质量份, 更优选为0.5质量份至10.0质量份。

[0167] 调色剂的制造方法

[0168] 调色剂的制造方法没有特别限制, 可以使用如粉碎法、溶解悬浮法、乳化聚集法、或分散聚合法等公知的方法。在任意一种这些调色剂颗粒的制造方法中, 优选通过在混合原料时添加硼酸源而得到调色剂颗粒。这里, 优选使用下述方法来制造调色剂。即, 调色剂优选使用乳化聚集法来制造。

[0169] 一种调色剂的制造方法, 该调色剂包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒, 其中

[0170] 该方法优选包括以下步骤(1)至(3):

[0171] (1) 分散步骤, 制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液, 所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B, 所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18

至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A;

[0172] (2) 聚集步骤,至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体;和

[0173] (3) 熔合步骤,将所述聚集体加热并熔合,并且

[0174] 在步骤(1)至(3)中的任一个中,硼酸存在于分散液或聚集体中。更优选的是,硼酸存在于步骤(1)或(2)中的分散液或聚集体中。甚至更优选的是,硼酸存在于在步骤(2)的混合期间的分散液中。

[0175] 当通过乳化聚集法制造调色剂时,硼酸可能均匀地分散在侧链结晶性聚合物B中,并且可能均匀地促进整个调色剂颗粒的结晶化。

[0176] 此外,优选地,一种调色剂的制造方法,所述调色剂包括包含粘结剂树脂的调色剂颗粒,其中

[0177] 该方法包括以下步骤(1)至(3):

[0178] (1) 分散步骤,制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液,所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少一种聚合性单体A;

[0179] (2) 聚集步骤,至少将所述树脂细颗粒的分散液混合并聚集以形成聚集体;和

[0180] (3) 熔合步骤,将所述聚集体加热并熔合,并且

[0181] 优选在步骤(1)至(3)中的至少一个中将硼砂添加到分散液或聚集体中。更优选的是,在步骤(1)或(2)中将硼砂添加至分散液或聚集体中。甚至更优选的是,至少在步骤(2)的聚集前分散液的混合期间将硼砂添加至分散液中。

[0182] 下面将描述乳化聚集法的细节。

[0183] 乳化聚集法

[0184] 乳化聚集法是如下的方法:其中通过首先制备包含调色剂颗粒的构成材料并且基本上小于所需粒径的细颗粒的水系分散液,然后将这些细颗粒在水系介质中聚集直至达到调色剂颗粒的粒径,然后进行加热等以使树脂熔合,来制造调色剂颗粒。

[0185] 即,在乳化聚集法中,通过进行以下步骤来制造调色剂:分散步骤,用于制造包含调色剂的构成材料的细颗粒分散液;聚集步骤,用于使包含调色剂的构成材料的细颗粒聚集以控制粒径直到达到调色剂的粒径;熔合步骤,用于使所得到的聚集颗粒中所含的树脂进行熔融粘合;之后的冷却步骤;金属除去步骤,用于过滤获得的调色剂并除去过量的多价金属离子;过滤/洗涤步骤,用于过滤获得的调色剂并用离子交换水等洗涤;以及从洗涤后的调色剂除去水并干燥的步骤。

[0186] 树脂细颗粒分散液的制备步骤(分散步骤)

[0187] 树脂细颗粒分散液可以使用公知的方法制备,但不限于这些方法。公知的方法的实例包括乳化聚合法、自乳化法、向溶解于有机溶剂中的树脂溶液添加水系介质以使树脂乳化的转相乳化法、或在不使用有机溶剂的水系介质中对树脂进行高温处理以使树脂强制乳化的强制乳化法等。

[0188] 具体而言,将粘结剂树脂溶解在能够溶解这些组分的有机溶剂中,添加表面活性剂和碱性化合物。在这种情况下,如果粘结剂树脂是具有熔点的结晶性树脂,则应该通过加热到树脂的熔点以上而使树脂熔化。接着,通过借助于均化器等搅拌的同时缓慢添加水系介质来使树脂细颗粒析出。然后通过加热或降低压力以除去溶剂来制备树脂细颗粒分散水

溶液。作为用于溶解树脂的有机溶剂,可以使用能够溶解上述树脂的任意溶剂,但从抑制生成粗颗粒的观点来看,优选使用如甲苯等与水形成均相的有机溶剂。

[0189] 上述乳化中使用的表面活性剂的种类没有特别限制,但其实例包括阴离子表面活性剂,例如硫酸酯盐类、磺酸盐类、羧酸盐类、磷酸酯类和皂类等;阳离子表面活性剂,例如胺盐型和季铵盐型等;和非离子表面活性剂,例如聚乙二醇类表面活性剂、环氧乙烷与烷基酚的加合物类和多元醇类表面活性剂等。可以单独使用这些表面活性剂中的一种,或其两种以上的组合。

[0190] 分散步骤中使用的碱性化合物的实例包括无机碱如氢氧化钠和氢氧化钾,以及有机碱如氨、三乙胺、三甲胺、二甲氨基乙醇和二乙氨基乙醇。可以单独使用这些碱性化合物中的一种,或其两种以上的组合。

[0191] 另外,树脂细颗粒分散水溶液中的粘结剂树脂细颗粒的体积基准的50%粒径(D50)优选为0.05 μm 至1.0 μm ,更优选为0.05 μm 至0.4 μm 。通过将体积基准的50%粒径(D50)调节在上述范围内,容易获得直径为3 μm 至10 μm (其是调色剂颗粒的合适的体积平均粒径)的调色剂颗粒。

[0192] 此外,使用动态光散射粒度分布分析仪(Nanotracs UPA-EX150,Nikkiso Co.,Ltd.制)测量体积基准的50%粒径(D50)。

[0193] 着色剂细颗粒分散液

[0194] 根据需要使用的着色剂细颗粒分散液可以使用下面给出的公知方法制备,但不限于这些方法。

[0195] 着色剂细颗粒分散液可以通过使用如搅拌机、乳化机、或分散机等公知的混合机混合着色剂、水系介质和分散剂来制备。作为该情况下使用的分散剂,可以使用如表面活性剂、或高分子分散剂等公知的分散剂。

[0196] 无论分散剂是表面活性剂还是高分子分散剂,都可以借助于后述的洗涤步骤除去分散剂,但从洗涤效率的观点来看,优选表面活性剂。

[0197] 表面活性剂的实例包括阴离子表面活性剂如硫酸酯盐类、磺酸盐类、磷酸酯类和皂类;阳离子表面活性剂,例如胺盐型和季铵盐型;和非离子表面活性剂,例如聚乙二醇型表面活性剂、环氧乙烷与烷基酚的加合物和多元醇类表面活性剂。

[0198] 其中,优选非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。此外,可以使用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的组合。可以单独使用这些表面活性剂中的一种,或其两种以上的组合。水系介质中的表面活性剂的浓度优选为0.5质量%至5质量%。

[0199] 着色剂细颗粒分散液中的着色剂细颗粒的含量没有特别限制,但相对于着色剂细颗粒分散液的总质量,优选为1质量%至30质量%。

[0200] 另外,从最终得到的调色剂中的着色剂的分散性的观点来看,着色剂细颗粒分散水溶液中着色剂细颗粒的分散粒径优选为使体积基准的50%粒径(D50)为0.5 μm 以下。基于类似的理由,体积基准的90%粒径(D90)优选为2 μm 以下。此外,使用动态光散射粒度分布分析仪(Nanotracs UPA-EX150,Nikkiso Co.,Ltd.制)测量着色剂细颗粒分散液中的着色剂细颗粒的分散粒径。

[0201] 在水系介质中分散着色剂时使用的如搅拌机、乳化机、和分散机等公知的混合机的实例包括超声波均质机、喷射研磨机、加压均质机、胶体研磨机、球磨机、砂磨机和油漆搅

拌机。可以单独使用这些混合机中的一种,或者它们的组合。

[0202] 脱模剂(脂肪族烃化合物)细颗粒分散液

[0203] 如果需要,可以使用脱模剂细颗粒分散液。脱模剂细颗粒分散液可以使用以下给出的公知的方法来制备,但不限于该公知的方法。

[0204] 脱模剂细颗粒分散液可以通过将脱模剂添加到含有表面活性剂的水系介质中,加热至脱模剂的熔点以上的温度,使用具有强剪切能力的均质机(例如,“Clearmix W-Motion”,M Technique Co.,Ltd.制)或压力排放式分散机(例如,“Gaulin homogenizer”,Gaulin制)分散成颗粒状,然后冷却至低于脱模剂熔点的温度来制备。

[0205] 另外,脱模剂的水系分散液中的脱模剂细颗粒分散液的分散粒径为使得体积基准的50%粒径(D50)优选为0.03 μm 至1.0 μm ,更优选为0.1 μm 至0.5 μm 。另外,优选不存在直径为1 μm 以上的粗大蜡颗粒。

[0206] 如果脱模剂细颗粒分散液中的分散粒径落在上述范围内,则脱模剂可以微细地分散在调色剂中,在定影时可以将外迁移(outmigration)效果发挥至最大可能程度,并且可以实现良好的分离性。另外,分散在水系介质中的脱模剂细颗粒分散液的分散粒径可以使用动态光散射粒度分布分析仪(Nanotracs UPA-EX150,Nikkiso Co.,Ltd.制)来测量。

[0207] 混合步骤

[0208] 在混合步骤中,通过混合树脂细颗粒分散液以及根据需要的选自脱模剂细颗粒分散液和着色剂细颗粒分散液中的至少一种来制备混合液。可以使用如均质机、或混合器等公知的混合设备。

[0209] 形成聚集体颗粒的步骤(聚集步骤)

[0210] 在聚集步骤中,使混合步骤中制备的混合液中所含的细颗粒聚集以形成具有目标粒径的聚集体。这里,通过添加和混合絮凝剂并根据需要适当地施加热和/或机械力,通过树脂细颗粒以及根据需要的脱模剂细颗粒和/或着色剂细颗粒的聚集来形成聚集体。

[0211] 絮凝剂的实例包括有机絮凝剂,例如季盐型阳离子表面活性剂和聚乙烯亚胺;无机絮凝剂,例如硫酸钠、硝酸钠、氯化钠、氯化钙、硝酸钙等无机金属盐;如硫酸铵、氯化铵和硝酸铵等无机铵盐;以及二价以上的金属配合物。此外,为了降低pH和实现软聚集,可以添加酸,并且可以使用硫酸、或硝酸等。

[0212] 絮凝剂可以以干粉或溶解在水系介质中的水溶液的形式添加,但优选以水溶液的形式添加絮凝剂以实现均匀的聚集。另外,优选在混合液中所含的树脂的玻璃化转变温度或熔点以下的温度下添加并混合凝聚剂。通过在这些温度条件下混合,聚集相对均匀地进行。当在混合液中混合絮凝剂时,可以使用如均质机、混合器等公知的混合设备。聚集步骤是在水系介质中形成调色剂颗粒大小的聚集体的步骤。在聚集步骤中生成的聚集体的体积平均粒径优选为3 μm 至10 μm 。体积平均粒径可以使用利用Coulter原理的粒度分布分析仪(Coulter Multisizer III:由Beckman Coulter,Inc.制造)来测量。

[0213] 获得含有调色剂颗粒的分散液的步骤(熔合步骤)

[0214] 在熔合步骤中,首先在聚集步骤中获得的含有聚集体的分散液中停止聚集,同时以与聚集步骤中相同的方式进行搅拌。通过添加如碱、螯合化合物、或如氯化钠等无机化合物等能够调节pH的聚集停止剂来停止聚集。

[0215] 在分散液中的聚集颗粒的分散状态由于聚集停止剂的作用而稳定后,使聚集颗粒

熔合,并且通过加热至粘结剂树脂的玻璃化转变温度或熔点以上的温度来实现所需粒径。此外,调色剂颗粒的体积基准的50%粒径(D50)优选为3 μm 至10 μm 。

[0216] 冷却步骤

[0217] 如果需要,在冷却步骤中将熔合步骤中获得的含有调色剂颗粒的分散液的温度降低至低于粘结剂树脂的结晶温度和/或玻璃化转变温度的温度。通过冷却至低于结晶化温度和/或玻璃化转变温度的温度,可以防止生成粗颗粒。具体的冷却速度可以是0.1 $^{\circ}\text{C}$ /分钟至50 $^{\circ}\text{C}$ /分钟。

[0218] 后处理步骤

[0219] 在调色剂的制造方法中,可以在冷却步骤之后进行如洗涤步骤、固液分离步骤、和干燥步骤等后处理步骤,并且通过进行这些后处理步骤,可以得到干燥状态的调色剂颗粒。

[0220] 外部添加步骤

[0221] 获得的调色剂颗粒可以原样地用作调色剂。

[0222] 在外部添加步骤中,如果需要,将无机细颗粒外部添加到干燥步骤中获得的调色剂颗粒中。具体而言,优选在干燥状态下施加剪切力的同时添加如二氧化硅等无机细颗粒或如乙烯基系树脂、聚酯树脂或有机硅树脂等树脂的细颗粒。

[0223] 在调色剂的制造方法中,优选硼酸存在于以下步骤(1)至(3)中的任一个中。调色剂的制造方法优选包括在步骤(1)至(3)中的至少一个中添加硼酸源(优选硼砂)的步骤。更优选地,在步骤(2)的聚集前的分散液的混合期间,向分散液中添加硼酸源(优选硼砂)。

[0224] 在下述步骤(1)至(3)的分散液或聚集体中存在硼酸的情况下,在最终的结晶步骤中变得容易获得结晶促进效果。

[0225] (1)分散步骤,制备包含粘结剂树脂的树脂细颗粒的分散液,所述粘结剂树脂至少包含具有单体单元A的侧链结晶性聚合物B,所述单体单元A源于选自由具有碳原子数为18至36个的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯中的至少一种聚合性单体A;

[0226] (2)聚集步骤,至少将树脂细颗粒分散液混合并聚集以形成聚集体;和

[0227] (3)熔合步骤,将聚集体加热并熔合,并且

[0228] 在聚集步骤中,硼酸可以在步骤中途加入。

[0229] 硼酸源可以是硼酸或在调色剂制造期间可以通过pH控制等变为硼酸的化合物。例如,可以添加硼酸源并可以进行控制,使得在至少步骤(3)的聚集体中含有硼酸。

[0230] 硼酸可以以未取代的状态存在于聚集体中。硼酸源优选为选自由有机硼酸、硼酸盐、和硼酸酯等组成的组中的至少一种。当在水系介质中制造调色剂时,从反应性和制造稳定性的观点来看,优选添加硼酸盐。具体而言,硼酸源更优选包含选自由四硼酸钠、硼砂、和硼酸铵等组成的组中的至少一种,甚至更优选硼砂。

[0231] 硼砂以四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的十水合物为代表并且在酸性水溶液中变为硼酸。因此,当在水系介质的酸性环境中使用硼酸时优选使用硼砂。作为添加方法,可以添加干粉或通过溶解在水系介质中获得的水溶液,但为了引起均匀聚集,优选以水溶液的形式添加硼砂。

[0232] 可以在步骤(1)至(3)的任一个中进行硼砂的添加。优选地,在步骤(1)和(2)中的至少一个中添加并混合硼砂。更优选地,当步骤(2)中的聚集前混合分散液时,向分散液中添加硼砂水溶液并与其混合,使分散液呈酸性。水溶液的浓度可以根据调色剂中含有的硼酸的浓度适当地改变,例如为1质量%至20质量%。为了变为硼酸,优选在混合前、混合期间

或添加后将pH设定为酸性条件。例如,可以将pH控制在1.5至5.0,优选2.0至4.0。

[0233] 接下来,将描述物性的测量方法。

[0234] 聚合物B中源自各种聚合性单体的单体单元的含有率的测量方法

[0235] 聚合物B中源自各种聚合性单体的单体单元的含有率通过¹H-NMR在以下条件下测量。

[0236] -测量装置:FT NMR装置JNM-EX400(由JEOL Ltd.制造)

[0237] -测量频率:400MHz

[0238] -脉冲条件:5.0μs

[0239] -频率范围:10,500Hz

[0240] -累计次数:64次

[0241] -测量温度:30℃

[0242] -样品:通过将50mg测量样品置于内径5mm的样品管中,加入氘代氯仿(CDC1₃)作为溶剂,并且在40℃的恒温浴中溶解来制备

[0243] 从得到的¹H-NMR图中,从归属于单体单元A的构成组分的峰中,选择独立于归属于其它来源的单体单元的构成组分的峰的峰,并计算该峰的积分值S₁。

[0244] 类似地,从归属于单体单元C的构成组分的峰中,选择独立于归属于其它来源的单体单元的构成组分的峰的峰,并计算该峰的积分值S₂。

[0245] 此外,在具有聚合性单体D的情况下,从归属于单体单元D的构成组分的峰中,选择独立于归属于其它来源的单体单元的构成组分的峰的峰,并计算该峰的积分值S₃。

[0246] 单体单元A的含有率使用上述积分值S₁、S₂、和S₃如下确定。这里,n₁、n₂和n₃是关于各片段的峰所归属的构成组分中的氢原子数。

[0247] 单体单元A的含有率(mol%) =

$$[0248] \quad \left\{ (S_1/n_1) / ((S_1/n_1) + (S_2/n_2) + (S_3/n_3)) \right\} \times 100$$

[0249] 类似地,单体单元C和单体单元D的含有率如下确定。

[0250] 单体单元C的含有率(mol%) =

$$[0251] \quad \left\{ (S_2/n_2) / ((S_1/n_1) + (S_2/n_2) + (S_3/n_3)) \right\} \times 100$$

[0252] 单体单元D的含有率(mol%) =

$$[0253] \quad \left\{ (S_3/n_3) / ((S_1/n_1) + (S_2/n_2) + (S_3/n_3)) \right\} \times 100$$

[0254] 当不含氢原子的聚合性单体用作聚合物B中的除乙烯基之外的构成组分时,使用¹³C-NMR将测量核设为¹³C,以单脉冲模式进行测量并以与¹H-NMR相同的方式进行计算。

[0255] 此外,当通过悬浮聚合法制造调色剂颗粒时,脱模剂和其它树脂的峰可能重叠,并且可能观察不到独立的峰。结果,可能无法计算聚合物B中源自各种聚合性单体的单体单元的含有率。在这种情况下,可以在不使用脱模剂或其它树脂的情况下,通过进行相同的悬浮聚合来制造聚合物B',并可以将聚合物B'看作为聚合物B来进行分析。

[0256] SP值的计算方法

[0257] 如SP₁₂、SP₂₂等SP值根据Fedors提出的计算方法如下获得。

[0258] 对于各聚合性单体,从记载于“Polym.Eng.Sci.,14(2),147-154(1974)”的表格来确定对于分子结构中的原子或原子团的蒸发能(Δei)(cal/mol)和摩尔体积(Δvi)(cm³/mol),并且 $(4.184 \times \sum \Delta ei / \sum \Delta vi)^{0.5}$ 定义为SP值(J/cm³)^{0.5}。

[0259] 同时,对于聚合性单体的双键通过聚合而裂解的分子结构的原子或原子团,通过与上述相同的计算方法计算 SP_{11} 和 SP_{21} 。

[0260] 调色剂中硼酸的识别和含量测定

[0261] 使用以下方法进行调色剂中所含硼酸的识别和含量测定。

[0262] 调色剂是否包含硼酸可以使用红外吸收光谱来确认。具体而言,将适量的调色剂或调色剂颗粒的样品树脂与溴化钾(KBr)混合并成型。使用它测量红外吸收光谱。因为在 1380cm^{-1} 的吸收波长处存在硼酸振动,所以可以确认硼酸的存在。

[0263] 另外,通过借助于能量色散型X射线光谱法(EDX)使用透射电子显微镜(TEM)进行元素分析,可以确认观察到的截面中是否存在源自硼酸的硼。

[0264] 当测量调色剂中所含硼酸的含量时,进行荧光X射线测量,并使用校准曲线确定含量。更具体地,将铝环(内径40mm、外径43mm、高度5mm)放置在半自动MiniPress机器(Specac制)的样品成型模具上。测量丸粒通过在该环中放置3g调色剂并在15t的压力下压制成型1分钟来制造。使用厚度约3mm和直径约40mm的成型丸粒。使用波长色散型X射线荧光分析设备(Axios, PANalytical制)和为了设定测量条件并分析测量数据的该设备的专用软件(SuperQ ver. 4.0F, PANalytical制)在以下条件下进行测量。使用Rh作为X射线管球的阳极,测量气氛为真空,测量直径(准直器掩模直径)为27mm,且测量时间为10秒。此外,在硼的情况下,使用比例计数器(PC)进行检测。

[0265] X射线发生器的加速电压为32kV,电流为125mA。

[0266] 在上述条件下进行测量,基于获得的X射线峰位置识别硼,并且测量作为每单位时间的X射线光子数的计数率(单位:cps)。此外,调色剂中硼酸的量(质量%)由单独制作的硼酸校准曲线确定。

[0267] 为了消除由外部添加剂引起的影响,如果需要,可以使用通过用以下方法从调色剂中除去外部添加剂而获得的调色剂颗粒进行测量。

[0268] 通过将160g蔗糖(Kishida Chemical Co., Ltd.制)添加至100mL离子交换水中,并且浸渍于热水中溶解蔗糖,制备浓缩蔗糖溶液。将31g浓缩蔗糖溶液和6mL的Contaminon N(用于清洁精密测量仪器的中性洗涤剂的10质量%水溶液,其pH为7,并且包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂,Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制)置于离心分离管(容量50mL)中。向其中添加1.0g调色剂并使用抹刀等将调色剂块破碎成更小的碎片。使用振荡器(AS-1N, As One Corporation制)以300spm(每分钟冲程)的速度将离心分离管振荡20分钟。振荡后,将溶液转移至(50mL)摆动转子玻璃管中,使用离心分离机(H-9R, Kokusan Co., Ltd.制)以3500rpm进行分离30分钟。

[0269] 在此过程中,调色剂颗粒与外部添加剂分离。通过目视检查确认调色剂颗粒从水溶液中充分分离,分离到最上层中的调色剂颗粒使用抹刀等收集。通过使用真空过滤装置过滤收集的调色剂颗粒,然后使用干燥器干燥1小时或更长时间,获得测量样品。该过程进行多次以确保所需的量。

[0270] 聚合物B和非晶性树脂的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的测量方法

[0271] 聚合物B和非晶性树脂的四氢呋喃(THF)可溶分重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱法(GPC)以下述方式测量。

[0272] 首先,将样品在室温下溶解在四氢呋喃(THF)中24小时。然后,将所得溶液用孔径

为0.2 μ m的耐溶剂膜过滤器“Maishori Disk”(由Tosoh Corporation制造)过滤以获得样品溶液。调整样品溶液以使可溶于THF的组分的浓度为0.8质量%。该样品溶液在以下条件下用于测量。

[0273] -装置:HLC8120 GPC(检测器:RI)(由Tosoh Corporation制造)

[0274] -柱:Shodex KF-801、802、803、804、805、806、和807的7根柱(由Showa Denko K.K.制造)

[0275] -洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0276] -流速:1.0mL/min

[0277] -烘箱温度:40.0 $^{\circ}$ C

[0278] -样品注射量:0.10mL

[0279] 在计算样品的分子量时,使用利用标准聚苯乙烯树脂(商品名“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和A-500”,由Tosoh Corporation制造)制成的分子量校准曲线。

[0280] 酸值的测量方法

[0281] 酸值是中和1g样品中所含的酸所需的氢氧化钾的毫克数。如聚合物B等树脂的酸值根据JIS K 0070-1992测量,但是具体而言,按照以下过程测量。

[0282] (1) 试剂的制备

[0283] 将总共1.0g酚酞溶解在90mL乙醇(95体积%)中,加入离子交换水至100mL,得到酚酞溶液。

[0284] 将总共7g特级氢氧化钾溶解于5mL水中,加入乙醇(95体积%)至1L。将溶液置于耐碱容器中,以防止接触二氧化碳气体,使其静置3天,然后过滤以获得氢氧化钾溶液。将所得氢氧化钾溶液贮存在耐碱容器中。将总共25mL的0.1mol/L盐酸置于三角烧瓶中,加入数滴酚酞溶液,进行用氢氧化钾溶液的滴定,从中和所需的氢氧化钾溶液量求得氢氧化钾溶液的因子。制备0.1mol/L盐酸,以根据JIS K 8001-1998使用。

[0285] (2) 操作

[0286] (A) 主试验

[0287] 称取总共2.0g粉碎的聚合物B样品于200mL锥形瓶中,加入100mL的甲苯/乙醇(2:1)混合溶液,在5小时内进行溶解。然后,加入数滴酚酞溶液作为指示剂,并使用氢氧化钾溶液进行滴定。滴定的终点是指示剂的淡红色持续30秒时。

[0288] (B) 空白试验

[0289] 除了不使用样品(即仅使用甲苯/乙醇(2:1)的混合溶液)之外,进行与上述操作相同的滴定。

[0290] (3) 将所得结果代入下式以计算酸值。

$$[0291] A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

[0292] 这里,A:酸值(mg KOH/g),B:空白试验中氢氧化钾溶液的添加量(mL),C:主试验中氢氧化钾溶液的添加量(mL),f:氢氧化钾溶液的因子,S:样品的质量(g)。

[0293] 调色剂的熔点和半值宽的测量方法

[0294] 对应于调色剂的侧链结晶性聚合物B的结晶峰的熔点和半值宽使用DSC Q1000(由TA Instruments制造)在以下条件下测量。

[0295] 升温速率:10°C/min

[0296] 测量开始温度:20°C

[0297] 测量结束温度:180°C

[0298] 装置检测器的温度校正使用铟和锌的熔点,铟的熔化热用于热量的校正。具体而言,精确称取5mg样品并放入铝盘中,进行差示扫描量热测量。空银盘用作参考。

[0299] 将第一次升温过程中最大吸热峰的峰值温度定义为熔点(°C)。对于半值宽,使用从分析软件自动计算的值。这里的半值宽也称为半峰全宽度。当存在多个峰时,将吸热量最大的峰用于确定。该峰是否对应于聚合物B通过与从调色剂分离的聚合物B或通过制备预先已知其组成的聚合物B而制备的样品的测量峰进行比较来确定。

[0300] 非晶性树脂的玻璃化转变温度T_g的测量方法

[0301] 玻璃化转变温度T_g使用“Q2000”差示扫描量热仪(TA Instruments制)测量。使用铟和锌的熔点进行设备中检测器的温度校准,并使用铟的熔化热进行热量校准。具体而言,准确称取5mg样品,放入铝盘中,空铝盘用作参考,并以10°C/分钟的升温速度进行测量。

[0302] 在升温步骤中,在40°C至100°C的温度范围内确定比热的变化。这里,树脂的玻璃化转变温度被视为差热分析曲线与在发生比热变化前后的基线上的中点处的线相交的点。

[0303] 调色剂颗粒的粒径的测量

[0304] 调色剂颗粒的粒径可以使用孔电阻法测量。例如,可以使用“Coulter Counter Multisizer 3”和附带的软件(Beckman Coulter Multisizer 3Version 3.51,Beckman Coulter,Inc.制)进行测量和计算。

[0305] 使用通过孔电阻法精确测量粒度分布的设备(“Coulter Counter Multisizer3”和附带的软件“Beckman Coulter Multisizer 3Version 3.51”(Beckman Coulter,Inc.制))。使用25,000个有效测量通道和100μm孔径进行测量,并通过分析测量数据进行计算。

[0306] 作为用于测量中的电解质水溶液,可以使用通过以浓度为约1质量%将特级氯化钠溶解于离子交换水中而获得的溶液,例如“ISOTON II”(Beckman Coulter制)。

[0307] 此外,在进行测量和分析之前,将专用软件设定如下。

[0308] 在专用软件中的“标准操作方法(SOM)更改界面”中,将控制模式的总计数设定为50,000个颗粒;将测量的次数设定为1次;并将Kd值设定为“标准颗粒10.0μm”(Beckman Coulter)。通过按下阈值/噪声水平测量按键,自动设定阈值和噪声水平。另外,将电流设定为1600μA;将增益设定为2;将电解质溶液设定为ISOTON II(产品名);并且勾选“测量后冲洗口管”。

[0309] 在专用软件的“脉冲向粒径的转换界面”中,将元件间隔(bin interval)设定为对数粒径;将粒径元件(particle diameter bin)设定为256个粒径元件;并且粒径范围设定为2μm至60μm。

[0310] 具体的测量方法如下。

[0311] (1)将200mL电解质水溶液放入到Multisizer 3专用的250mL圆底玻璃烧杯中,并且将该烧杯置于样品台上,并且搅拌棒以24转/秒的速度逆时针搅拌。通过实施专用软件的“口管冲洗”功能,除去口管中的污物和气泡。

[0312] (2)将约30mL的电解质水溶液放入到100mL平底玻璃烧杯中。向其中添加约0.3mL通过用离子交换水三质量倍稀释Contaminon N(产品名)(用于清洁精密测量仪器的中性洗

涤剂的10%水溶液,Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)而获得的稀释液。

[0313] (3)将规定量的离子交换水和约2mL的Contaminon N(产品名)添加至超声波分散机(产品名:Ultrasonic Dispersion System Tetora 150,Nikkaki Bios Co.,Ltd.制)的水槽中,该超声波分散机的电力输出为120W,其中内装有2个振荡频率为50kHz使得相位错开180°的振荡器。

[0314] (4)将上述步骤(2)中使用的烧杯置于超声波分散机上的烧杯固定孔中,并且启动超声波分散机。调整烧杯的高度使得烧杯内的电解质水溶液的液面的共振状态最大化。

[0315] (5)在用超声波照射上述部分(4)中提及的烧杯内的电解质水溶液的同时,将约10mg调色剂(颗粒)一次一小点添加到电解质水溶液中并分散于其中。继续超声波分散处理另外60秒。此外,当进行超声波分散时,将水浴的温度适当地调整为10°C至40°C的温度。

[0316] (6)借助于移液管,将分散有调色剂(颗粒)的上述部分(5)中提及的电解质水溶液滴加至置于样品台上的上述部分(1)中提及的圆底烧杯中,并且调节测量浓度至约5%。进行测量直到测量的颗粒数达到50,000个。

[0317] (7)通过使用附带的专用软件分析测量数据,计算重均粒径(D4)。此外,当用专用软件设定图表/体积%时,分析/体积基准统计值(算术平均)界面上的“平均直径”为重均粒径(D4)。当用专用软件设定图表/个数%时,“分析/数值基准统计值(算术平均)”界面上的“平均直径”为数均粒径(D1)。

[0318] 实施例

[0319] 现在借助于以下实施例和比较例更详细地解释本发明,但是绝不受限于这些实施例。此外,下述配方中的“份”和“%”基于质量,除非另有明确说明。

[0320] 侧链结晶性聚合物B1的制备

[0321] 将以下材料在氮气气氛下放入配备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器中。

[0322] -甲苯:100.0份

[0323] -单体组合物:100.0份

[0324] (单体组合物假定为下面所示比例的以下丙烯酸山萘醇酯、甲基丙烯腈和苯乙烯的混合物)。

[0325] (丙烯酸山萘醇酯(聚合性单体A):67.0份(28.9mol%))

[0326] (甲基丙烯腈(聚合性单体C):22.0份(53.8mol%))

[0327] (苯乙烯(聚合性单体D):11.0份(17.3mol%))

[0328] -过氧化新戊酸叔丁酯:0.5份

[0329] (聚合引发剂,由NOF Corporation制造:Perbutyl PV)

[0330] 将反应容器内的组分以200rpm搅拌并加热至70°C,且进行聚合反应12小时,以获得单体组合物的聚合物溶解于甲苯的溶液。随后,在将溶液的温度降低至25°C后,随着搅拌将溶液倒入1000.0份甲醇中以使甲醇不溶物析出。将得到的甲醇不溶物滤出,用甲醇洗涤,在40°C下真空干燥24小时,得到侧链结晶性聚合物B1。侧链结晶性聚合物B1的重均分子量(Mw)为68,900,酸值为0.0mg KOH/g,熔点为63°C。

[0331] NMR分析显示了,聚合物B1包含28.9mol%的由丙烯酸山萘醇酯构成的单体单元、53.8mol%的由甲基丙烯腈构成的单体单元、以及17.3mol%的由苯乙烯构成的单体单元。

另外,计算单体单元的SP值。

[0332] 侧链结晶性聚合物B2至B15的制造例

[0333] 除了聚合性单体及其份数如表1中所示改变之外,通过以与侧链结晶性聚合物B1的制造例相同的方式进行反应得到了侧链结晶性聚合物B2至B15。表2显示了侧链结晶性聚合物B1至B15的物性。表3显示了制造例中使用的各聚合性单体和单体单元的SP值。

[0334] 侧链结晶性聚合物B之外的非晶性树脂1的制备

[0335] 在引入氮气的同时将以下原料装入加热干燥的双颈烧瓶中。

[0336] -聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷:30.0份

[0337] -聚氧乙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷:33.0份

[0338] -对苯二甲酸:21.0份

[0339] -十二碳烯基琥珀酸:15.0份

[0340] -二丁基氧化锡:0.1份

[0341] 通过减压操作将体系内用氮气置换后,在215℃下进行搅拌5小时。然后,在继续搅拌的同时在减压下逐渐升温至230℃,并且将混合物保持另外2小时。当呈现粘稠状态并停止反应时,通过空气冷却合成作为非晶性聚酯的非晶性树脂1。非晶性树脂1的数均分子量(Mn)为5200,重均分子量(Mw)为23,000,玻璃化转变温度(Tg)为55℃。

[0342] 侧链结晶性聚合物B之外的非晶性树脂2的制备

[0343] -溶剂:100.0份二甲苯

[0344] -苯乙烯:95.0份

[0345] -丙烯酸正丁酯:5.0份

[0346] -聚合引发剂(过氧化新戊酸叔丁酯;由NOF Corporation制造:Perbutyl PV):0.3份

[0347] 将上述材料在氮气气氛下放入配备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器中。在以200rpm搅拌的同时将反应容器内的组分加热至185℃,进行聚合反应10小时。随后,除去溶剂,在40℃下进行真空干燥24小时,得到苯乙烯丙烯酸系非晶性树脂2。非晶性树脂2的重均分子量Mw为35,000,玻璃化转变温度Tg为58℃,酸值为0.0mg KOH/g。

[0348] 聚合物细颗粒1分散液的制造例

[0349] -甲苯(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd制造):300份

[0350] -侧链结晶性聚合物B-1:100份

[0351] 将上述材料称重并在90℃下混合溶解。单独地,将5.0份十二烷基苯磺酸钠和10.0份月桂酸钠添加到700份离子交换水中,并通过在90℃下加热而溶解。

[0352] 接下来,使用超高速搅拌装置T.K.Robomix(由PRIMIX Corporation制造)以7000rpm混合并搅拌甲苯溶液和水溶液。然后使用高压冲击分散机Nanomizer(由Yoshida Kikai Kogyo Co.,Ltd.制造)在200MPa的压力下进行乳化。然后,使用蒸发器除去甲苯,且用离子交换水调整浓度,得到聚合物细颗粒1的浓度为20质量%的水系分散液(聚合物细颗粒1分散液)。

[0353] 使用动态光散射型粒度分布仪Nanotrack UPA-EX150(由Nikkiso Co.,Ltd.制造)测量聚合物细颗粒1的体积基准50%粒径(D50),结果为0.40μm。

[0354] 聚合物细颗粒2至18分散液的制造例

[0355] 除了如表4所示改变侧链结晶性聚合物和非晶性树脂之外,通过以与聚合物细颗粒1分散液的制造例中相同的方式进行乳化,获得聚合物细颗粒2至18分散液。表4显示了聚合物细颗粒1至18分散液的物性。

[0356] 聚合物细颗粒19分散液和聚合物细颗粒20分散液的制造例

[0357] -四氢呋喃(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造):300份

[0358] -非晶性树脂1:100份

[0359] -阴离子表面活性剂Neogen RK(由DKS Co.,Ltd.制造):0.5份

[0360] 将上述材料称重、混合并溶解。接下来,添加20.0份1mol/L氨水,且使用超高速搅拌装置T.K.Robomix(由PRIMIX Corporation制造)以4000rpm进行搅拌。进一步,以8g/min的速度添加700份离子交换水,使非晶性树脂1的细颗粒析出。然后,用蒸发器除去四氢呋喃,并用离子交换水调整浓度,得到非晶性树脂1的细颗粒的浓度为20质量%的水系分散液(聚合物细颗粒19分散液)。聚合物细颗粒19分散液的体积基准50%粒径(D50)为0.13 μm 。

[0361] 除了用非晶性树脂2代替非晶性树脂1之外,以与聚合物细颗粒19分散液的制备例中相同的方式获得聚合物细颗粒20分散液。

[0362] 脱模剂细颗粒分散液的制造例

[0363] • 脱模剂:HNP-51(由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造):100份

[0364] • 阴离子表面活性剂(Neogen RK,由Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造):5份

[0365] • 离子交换水:395份

[0366] 将上述列出的材料称重并放入装备有搅拌装置的混合容器中,加热至90 $^{\circ}\text{C}$ 并通过在Clearmix W-Motion(由M Technique Co.,Ltd.制造)中循环来分散60分钟。分散处理条件如下。

[0367] • 转子外径:3cm

[0368] • 间隙:0.3mm

[0369] • 转子转速:19,000rpm

[0370] • 筛网转速:19,000rpm

[0371] 分散处理后,通过在转子转速为1000rpm、筛网转速为0rpm和冷却速度为10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的冷却条件下冷却至40 $^{\circ}\text{C}$,由此获得脱模剂细颗粒的浓度为20质量%的水系分散液(脱模剂细颗粒分散液)。

[0372] 脱模剂(脂肪族烃化合物)细颗粒的体积基准的50%粒径(D50)使用动态光散射粒度分布分析仪(Nanotrak UPA-EX150,由Nikkiso Co.,Ltd.制造)来测量,结果为0.15 μm 。

[0373] 着色剂细颗粒分散液的制造

[0374] • 着色剂:50.0份

[0375] (青色颜料,由Dainichiseika Color and Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制造的颜料蓝15:3)

[0376] • 阴离子表面活性剂(Neogen RK,由Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造):7.5份

[0377] • 离子交换水:442.5份

[0378] 通过称量、混合和溶解上述列出的材料并使用Nanomizer高压冲击分散机

(Yoshida Kikai Co.,Ltd.制)分散约1小时以使着色剂分散,获得含有浓度为10质量%的着色剂细颗粒的水系分散液(着色剂细颗粒分散液)。

[0379] 着色剂细颗粒的体积基准的50%粒径(D50)使用动态光散射粒度分布分析仪(Nanotracs UPA-EX150,由Nikkiso Co.,Ltd.制造)测量,结果为0.20 μm 。

[0380] 二氧化硅细颗粒1的制备

[0381] 将10.0份聚二甲基硅氧烷(粘度100 mm^2/s)喷雾到100份气相二氧化硅(产品名:Aerosil 380S,BET比表面积:380 m^2/g ,数均一次粒径:7 nm ,由Nippon Aerosil Co.,Ltd.制造),且继续搅拌30分钟。然后通过搅拌的同时升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 并搅拌另外2小时,制备二氧化硅细颗粒1。

[0382] 调色剂1的制造例

[0383] 通过乳化聚集法制备调色剂

[0384] -聚合物细颗粒1分散液:500.0份

[0385] -脱模剂细颗粒分散液:50.0份

[0386] -着色剂细颗粒分散液:80.0份

[0387] -离子交换水:160.0份

[0388] -10.0质量%硼砂水溶液:19.0份

[0389] (硼砂;由FUJIFILM Wako Chemicals Corp.制造,四硼酸钠十水合物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

[0390] 将上述材料放入圆形不锈钢烧瓶中并混合。随后,使用均质器ULTRA-TURRAX T50(由IKA制造)以5000rpm分散10分钟。在加入1.0%硝酸水溶液并将pH调节至3.0后,在加热水浴中使用搅拌叶片并且在适当调整转速以搅拌混合溶液的同时进行加热至58 $^{\circ}\text{C}$ 。使用Coulter Multisizer III适当地确认所形成的聚集颗粒的体积平均粒径,并且当形成尺寸为6.0 μm 的聚集颗粒时,使用5%氢氧化钠水溶液将pH调整为9.0。然后,在继续搅拌的同时进行加热至75 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,通过在75 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时使聚集颗粒熔合。

[0391] 之后,通过冷却至50 $^{\circ}\text{C}$ 并保持3小时来促进聚合物结晶。然后,在冷却至25 $^{\circ}\text{C}$ 、过滤、和固液分离后,进行用离子交换水的洗涤。洗涤结束后,通过使用真空干燥机干燥,获得重均粒径(D4)为6.07 μm 的调色剂颗粒1。

[0392] 对调色剂颗粒1进行外部添加。因此,将100.0份调色剂颗粒1和1.8份二氧化硅细颗粒1使用亨舍尔混合器(由Mitsui Mining Co.,Ltd.制造)干混5分钟以获得调色剂1。表5-1显示获得的调色剂1的物性。

[0393] 调色剂2至22和27至30的制造例

[0394] 通过乳化聚集法制备调色剂

[0395] 除了聚合物细颗粒分散液的种类以及硼砂水溶液的浓度和添加量如表5-1和5-2中所示改变之外,通过进行与调色剂1的制造例中相同的操作来获得调色剂2至22和27至30。表5-1和5-2显示了调色剂的物性。

[0396] 调色剂23的制造例

[0397] 通过乳化聚集法制备调色剂

[0398] -聚合物细颗粒2分散液:350.0份

[0399] -脱模剂分散液:50.0份

[0400] -着色剂分散液:80.0份

[0401] -离子交换水:160.0份

[0402] 将上述材料放入圆形不锈钢烧瓶中并混合。随后,使用均质器ULTRA-TURRAX T50 (由IKA制造)以5000rpm分散10分钟。在加入1.0%硝酸水溶液并将pH调节至3.0后,在加热水浴中使用搅拌叶片并且在适当调整转速以搅拌混合溶液的同时进行加热至58℃。使用Coulter Multisizer III适当地确认所形成的聚集颗粒的体积平均粒径,并且当形成尺寸为4.0μm的聚集颗粒时,添加19.0份10质量%的硼砂水溶液。在添加硼砂水溶液后,添加150.0份聚合物细颗粒2分散液,再次确认聚集颗粒的体积平均粒径,并且当形成尺寸为6.0μm的聚集颗粒时,用5%氢氧化钠水溶液将pH调整为9.0。然后,在继续搅拌的同时进行加热至75℃。然后,通过在75℃下保持1小时使聚集颗粒熔合。

[0403] 之后,通过冷却至50℃并保持3小时来促进聚合物结晶。然后,在冷却至25℃、过滤、和固液分离后,进行用离子交换水的洗涤。洗涤结束后,通过使用真空干燥机干燥,获得重均粒径(D4)为6.21μm的调色剂颗粒23。

[0404] 对调色剂颗粒23进行与调色剂1的情况相同的外部添加以获得调色剂23。表5-2显示调色剂23的物性。

[0405] 调色剂24的制造例

[0406] 除了用12.0份10.0质量%硼酸水溶液(硼酸;由FUJIFILM Wako Chemicals Corp.制造,硼酸 H_3BO_3)代替19.0份10.0质量%硼砂水溶液之外,以与调色剂1的制造例中相同的方式获得调色剂24。表5-2显示调色剂24的物性。

[0407] 调色剂25的制造例

[0408] 通过悬浮聚合法制造调色剂

[0409] -单体组合物:100.0份

[0410] (单体组合物是以如下所示比例的下述丙烯酸山萘醇酯、甲基丙烯腈和苯乙烯的混合物)。

[0411] (丙烯酸山萘醇酯(聚合性单体A):60.0份(28.5mol%))

[0412] (甲基丙烯腈(聚合性单体C):29.0份(52.4mol%))

[0413] (苯乙烯(聚合性单体D):11.0份(19.1mol%))

[0414] -颜料蓝15:3:6.5份

[0415] -二叔丁基水杨酸铝:1.0份

[0416] -脱模剂:10.0份

[0417] (脱模剂:由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造:HNP-51,熔点:74℃。)

[0418] -甲苯:100.0份

[0419] -10.0质量%硼砂水溶液:36.8份

[0420] 制备由上述材料组成的混合物。将该混合物放入磨碎机(由Nippon Coke Co., Ltd.制造)中并使用直径为5mm的氧化锆珠以200rpm分散2小时来获得原料分散体。

[0421] 同时,将735.0份离子交换水和16.0份磷酸三钠(12-水合物)添加到配备有高速搅拌装置Homomixer(由PRIMIX Corporation制造)和温度计的容器中,并且在以12,000rpm搅拌的同时将温度升高至60℃。向其中添加将9.0份氯化钙(二水合物)溶解于65.0份离子交换水中的氯化钙水溶液,并在保持温度为60℃的同时以12,000rpm进行搅拌30分钟。然后,

加入10%盐酸将pH调整为6.0,得到包含分散稳定剂的水系介质。

[0422] 随后,将原料分散液转移至配备有搅拌装置和温度计的容器中,在以100rpm搅拌的同时将温度升高至60℃。向其中添加8.0份过氧化新戊酸叔丁酯(由NOF Corporation制造:Perbutyl PV)作为聚合引发剂,在保持60℃的同时以100rpm搅拌各组分5分钟,然后投入用高速搅拌装置以12,000rpm搅拌的水系介质中。在保持温度在60℃的同时用高速搅拌装置以12,000rpm继续搅拌20分钟,获得造粒液。

[0423] 将造粒液转移至配备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器,在氮气气氛中以150rpm搅拌的同时将温度升高至70℃。在将温度保持在70℃的同时以150rpm进行聚合反应10小时。然后,将回流冷凝器从反应容器拆下,将反应溶液的温度升高至95℃,然后通过保持温度在95℃的同时以150rpm搅拌5小时除去甲苯,获得调色剂颗粒分散液。

[0424] 在以150rpm搅拌的同时将所得调色剂颗粒分散液冷却至20℃,然后在保持搅拌的同时加入稀盐酸直至pH达到1.5以溶解分散稳定剂。通过过滤分离固成分,用离子交换水彻底洗涤,然后在40℃下真空干燥24小时以获得包含单体组合物的侧链结晶性聚合物B-16的调色剂颗粒25。

[0425] 此外,除了不使用颜料蓝15:3、二叔丁基水杨酸铝和脱模剂之外,以与调色剂颗粒25的制造方法相同的方式获得侧链结晶性聚合物B-16'。聚合物B-16'的重均分子量(Mw)为56,800,酸值为0.0mg KOH/g,熔点为55℃。根据NMR分析结果,聚合物A1包含28.5mol%的源自丙烯酸山萘醇酯的单体单元、52.4mol%的源自甲基丙烯酸甲酯的单体单元、以及19.1mol%的源自苯乙烯的单体单元。由于聚合物B-16和聚合物B-16'以相同方式制造,因此确定它们具有相同的物性。

[0426] 对调色剂颗粒25进行与调色剂1的情况相同的外部添加以获得调色剂25。表5-2显示调色剂25的物性。

[0427] 调色剂26的制造例

[0428] 通过粉碎法制备调色剂

[0429] -侧链结晶性聚合物B2:100.0份

[0430] -C.I. 颜料蓝15:3:6.5份

[0431] -脱模剂:12.0份

[0432] (由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造,HNP-51,熔点:74℃)

[0433] -电荷控制剂(T-77:由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造):2.0份

[0434] -硼酸粉末(由FUJIFILM Wako Chemicals Corp.制造):1.5份

[0435] 将上述材料用FM混合器(由Nippon Coke Industries Co.,Ltd.制造)预混合,然后用双螺杆捏合挤出机(由Ikegai Iron Works Co.,Ltd.制造的PCM-30型)熔融捏合。

[0436] 将得到的捏合物冷却,用锤磨机粗粉碎,然后用机械粉碎机(T-250,由Turbo Industries Co.,Ltd.制造)粉碎,并且将得到的微细粉碎的粉末用利用附壁效应的多级分级机分级,从而获得重均粒径(D4)为7.00μm的调色剂颗粒26。

[0437] 对调色剂颗粒26进行与调色剂1的情况相同的外部添加以获得调色剂26。表5-2显示调色剂26的物性。

[0438] 实施例1

[0439] 对调色剂1进行以下评价。

[0440] <1>低温定影性的评价

[0441] 使填充有调色剂的处理盒在常温常湿(N/N)环境(23℃、60%RH)中放置48小时。使用改造为即使在取出定影装置时也能够操作的LBP-7700C,输出图像图案的未定影图像,其中10mm×10mm正方形图像在整个转印纸上的9个点处均匀排列。转印纸上的调色剂承载量为0.80mg/cm²,评价定影开始温度。作为转印纸,使用Fox River Bond(90g/m²)。

[0442] 将LBP-7700C的定影装置取出到外部,并使用外部定影装置以能够在激光束打印机外部操作。在外部定影装置中,定影温度以10℃的增量从100℃升高,并且在240mm/秒的处理速度条件下进行定影。

[0443] 用Sylbon纸[镜头清洁纸“dasper(R)”(Ozu Paper Co.Ltd)]在50g/cm²的负荷下摩擦定影图像。然后,将从摩擦前后的浓度降低率为20%以下的温度设定为定影开始温度,并根据以下基准评价低温定影性。评价结果示于表6中。

[0444] 评价基准

[0445] A:定影开始温度为100℃

[0446] B:定影开始温度为110℃

[0447] C:定影开始温度为120℃

[0448] D:定影开始温度为至少130℃

[0449] <2>耐热贮存稳定性的评价

[0450] 在50mL塑料杯中称量总共10g调色剂,并在52.5℃的恒温器中放置5天。目视观察放置后的调色剂,根据以下基准评价耐热贮存稳定性(结块性)。C以上被判定为有利的。结果示于表6中。

[0451] A:杯子一转动后调色剂就松散

[0452] B:有结块,但随着杯子转动,结块尺寸减小并松散

[0453] C:即使转动杯子使调色剂松散,仍然有结块

[0454] D:有大的结块,即使转动杯子其也不松散

[0455] <3>耐久性

[0456] 使用商用佳能打印机LBP9200C评价耐久性。LBP9200C采用单组分接触显影,且显影剂承载构件上的调色剂量由调色剂调节构件来调节。通过取出在市售盒中容纳的调色剂,用空气吹扫清洁内部,然后用260g要评价的调色剂填充盒来准备评价盒。通过将盒安装在青色站上并将虚拟盒安装在其它站上来进行评价。

[0457] 在23℃和50%RH的环境中使用Fox River Bond(90g/m²),打印20,000幅打印率为1%的图像。之后,输出调色剂承载量为0.3mg/cm²的半色调图像,并在显影剂承载构件和半色调图像上检查由调色剂融合到调节构件引起的所谓的显影条纹的竖条纹的存在或不存在。评价基准如下。C以上被确定为有利的。结果示于表6中。

[0458] A:显影剂承载构件上没有条纹

[0459] B:在显影剂承载构件上可以看到条纹,但在半色调图像上看不到

[0460] C:在半色调图像上可以看到轻微的条纹

[0461] D:在半色调图像上有清晰的条纹

[0462] 实施例2至26

[0463] 对调色剂2至26进行与实施例1相同的评价。结果示于表6中。

[0464] 比较例1至4

[0465] 对调色剂26至30进行与实施例1相同的评价。结果示于表6。

[0466] [表1]

[0467]

	聚合物B					
	第一聚合性单体(聚合性单体A)		第二聚合性单体(聚合性单体C)		其它聚合性单体(聚合性单体D)	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
B-1	丙烯酸山萘醇酯	67.0	甲基丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0
B-2	丙烯酸山萘醇酯	60.0	甲基丙烯酸甲酯	29.0	苯乙烯	11.0
B-3	丙烯酸山萘醇酯	40.0	甲基丙烯腈	40.0	苯乙烯	20.0
B-4	丙烯酸山萘醇酯	89.0	甲基丙烯腈	11.0	-	-
B-5	丙烯酸山萘醇酯	90.0	甲基丙烯酸甲酯	10.0	-	-
B-6	丙烯酸山萘醇酯	25.0	乙酸乙烯酯	75.0	-	-
B-7	丙烯酸山萘醇酯	95.0	甲基丙烯酸甲酯	5.0	-	-
B-8	丙烯酸山萘醇酯	18.0	乙酸乙烯酯	82.0	-	-
B-9	丙烯酸山萘醇酯	67.0	丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0
B-10	丙烯酸山萘醇酯	65.0	丙烯酰胺	25.0	苯乙烯	10.0
B-11	丙烯酸山萘醇酯	60.0	丙烯酸甲酯	30.0	苯乙烯	10.0
B-12	丙烯酸硬脂酯	67.0	甲基丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0
B-13	丙烯酸二十八酯	67.0	甲基丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0
B-14	丙烯酸蜂花酯	67.0	甲基丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0
B-15	丙烯酸十六酯	67.0	甲基丙烯腈	22.0	苯乙烯	11.0

[0468] [表2]

[0469]

	聚合物B						SP21-SP11	SP22-SP12
	第一聚合性单体 (聚合性单体A)		第二聚合性单体 (聚合性单体C)		其它聚合性单体 (聚合性单体D)		单体单元	聚合性单体
	种类	mol%	种类	mol%	种类	mol%		
B-1	丙烯酸山萘醇酯	28.9	甲基丙烯腈	53.8	苯乙烯	17.3	7.71	4.28
B-2	丙烯酸山萘醇酯	28.5	甲基丙烯酸甲酯	52.4	苯乙烯	19.1	2.06	0.58
B-3	丙烯酸山萘醇酯	11.8	甲基丙烯腈	66.7	苯乙烯	21.5	7.71	4.28
B-4	丙烯酸山萘醇酯	58.8	甲基丙烯腈	41.2	-	-	7.71	4.28
B-5	丙烯酸山萘醇酯	70.3	甲基丙烯酸甲酯	29.7	-	-	2.06	0.58
B-6	丙烯酸山萘醇酯	7.0	乙酸乙烯酯	93.0	-	-	3.35	0.62
B-7	丙烯酸山萘醇酯	83.3	甲基丙烯酸甲酯	16.7	-	-	2.06	0.58
B-8	丙烯酸山萘醇酯	4.7	乙酸乙烯酯	95.3	-	-	3.35	0.62
B-9	丙烯酸山萘醇酯	25.3	丙烯腈	59.5	苯乙烯	15.2	11.18	5.06
B-10	丙烯酸山萘醇酯	27.6	丙烯酰胺	56.9	苯乙烯	15.5	21.00	11.44
B-11	丙烯酸山萘醇酯	26.2	丙烯酸甲酯	57.9	苯乙烯	15.9	3.35	0.62
B-12	丙烯酸硬脂酯	32.3	甲基丙烯腈	51.2	苯乙烯	16.5	7.57	4.26
B-13	丙烯酸二十八酯	25.0	甲基丙烯腈	56.8	苯乙烯	18.3	7.86	4.32
B-14	丙烯酸蜂花酯	23.9	甲基丙烯腈	57.6	苯乙烯	18.5	7.88	4.32
B-15	丙烯酸十六酯	34.3	甲基丙烯腈	49.7	苯乙烯	16.0	7.49	4.24

[0470] [表3]

		聚合性单体的SP值 ($J/cm^{3 \cdot 0.5}$)	单元的SP值 ($J/cm^{3 \cdot 0.5}$)
第一聚合性单体(聚合性单体A)	丙烯酸山萘醇酯	17.69	18.25
	丙烯酸硬脂酯	17.71	18.39
	丙烯酸蜂花酯	17.65	18.08
	丙烯酸二十八酯	17.65	18.10
	丙烯酸十六酯	17.73	18.47
第二聚合性单体(聚合性单体C)	丙烯腈	22.75	29.43
	甲基丙烯腈	21.97	25.96
	乙酸乙烯酯	18.31	21.60
	丙烯酸甲酯	18.31	21.60
	甲基丙烯酸甲酯	18.27	20.31
	丙烯酰胺	29.13	39.25
其它聚合性单体(聚合性单体D)	苯乙烯	17.94	20.11

[0472] [表4]

	侧链结晶性聚 合物 B	份	除侧链结晶性聚 合物 B 之外的非晶性 树脂	份
	B-1	300	-	-
	B-2	300	-	-
	B-3	300	-	-
	B-4	300	-	-
	B-5	300	-	-
	B-6	300	-	-
	B-7	300	-	-
[0473]	B-8	300	-	-
	B-9	300	-	-
	B-10	300	-	-
	B-11	300	-	-
	B-12	300	-	-
	B-13	300	-	-
	B-14	300	-	-
	B-2	75	非晶性树脂 1	25
	B-2	50	非晶性树脂 1	50
	B-2	40	非晶性树脂 1	60
	B-15	300	-	-

[0474] [表5-1]

[0475]

调色剂 No.	调色剂制 造方法	聚合物细颗粒 分散液	硼酸组分的 添加份数		调色剂中 的硼酸 (质量%)	源自侧链结晶性树 脂的 DSC 峰		分子量 Mw	重均粒径 (D4)
						熔点(°C)	半值宽		
1	乳化聚集	聚合物细颗粒 1 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.68	68900	6.07
2	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	55	1.78	69400	6.21
3	乳化聚集	聚合物细颗粒 3 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	57	1.69	66900	6.22
4	乳化聚集	聚合物细颗粒 4 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.67	67400	6.21
5	乳化聚集	聚合物细颗粒 5 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.69	68400	6.15
6	乳化聚集	聚合物细颗粒 6 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.74	69400	6.09
7	乳化聚集	聚合物细颗粒 7 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.77	68600	6.21
8	乳化聚集	聚合物细颗粒 8 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	61	1.75	66400	6.32
9	乳化聚集	聚合物细颗粒 9 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.71	68300	6.21
10	乳化聚集	聚合物细颗粒 10 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	60	1.81	69500	6.54
11	乳化聚集	聚合物细颗粒 11 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	55	1.75	67500	6.32
12	乳化聚集	聚合物细颗粒 12 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	55	1.88	68200	6.33
13	乳化聚集	聚合物细颗粒 13 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	79	1.92	66200	6.21
14	乳化聚集	聚合物细颗粒 14 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	77	1.97	64500	6.22
15	乳化聚集	聚合物细颗粒 15 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	80900	6.32

[0476] 表格中,半值宽的单位是°C,重均粒径(D4)的单位是 μm 。

[0477] [表5-2]

[0478]

调色剂 No.	调色剂制 造方法	聚合物细颗粒 分散液	硼酸组分的 添加份数		调色剂中 的硼酸 (质量%)	源自侧链结晶性树 脂的 DSC 峰		分子量 Mw	重均粒径 (D4)
						熔点(°C)	半值宽		
16	乳化聚集	聚合物细颗粒 16 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	79900	6.41
17	乳化聚集	聚合物细颗粒 17 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	63	1.82	78900	6.32
18	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	0.90	0.05	53	2.04	69000	6.26
19	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	1.8	0.1	54	1.91	69200	6.28
20	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	96.0	5.0	55	1.78	70400	6.32
21	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	30.0 质量% 硼砂水溶液	68.0	10.1	55	1.74	71400	6.32
22	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	30.0 质量% 硼砂水溶液	83.0	12.0	55	1.68	72400	6.45
23	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	54	1.9	69400	6.21
24	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	10.0 质量% 硼酸水溶液	12.0	1.0	55	1.78	69400	6.21
25	悬浮法	-	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	55	1.82	56800	6.41
26	粉碎法	-	硼酸粉末	1.5	1.0	55	1.84	57000	7.00
27	乳化聚集	聚合物细颗粒 2 分散液	-	-	-	52	2.15	68900	6.43
28	乳化聚集	聚合物细颗粒 18 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	47	1.85	64500	6.52
29	乳化聚集	聚合物细颗粒 20 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	-	-	35000	6.62
30	乳化聚集	聚合物细颗粒 19 分散液	10.0 质量% 硼砂水溶液	19.0	1.0	-	-	23000	6.56

[0479] 表格中,半值宽的单位是°C,重均粒径(D4)的单位是 μm 。

[0480] [表6]

			低温定影性	贮存稳定性	耐久性	
[0481]	实施例	1	调色剂 1	A	A	A
		2	调色剂 2	A	B	A
		3	调色剂 3	C	B	A
		4	调色剂 4	A	A	B
		5	调色剂 5	A	A	B
		6	调色剂 6	C	A	A
		7	调色剂 7	A	A	C
		8	调色剂 8	C	A	A
		9	调色剂 9	A	A	A
		10	调色剂 10	B	A	A
		11	调色剂 11	A	B	A
		12	调色剂 12	A	B	A
		13	调色剂 13	C	A	A
		14	调色剂 14	C	A	A
		15	调色剂 15	A	A	A
		16	调色剂 16	B	A	A
		17	调色剂 17	C	A	A
		18	调色剂 18	A	C	A
		19	调色剂 19	A	B	A
		20	调色剂 20	A	A	A
		21	调色剂 21	B	A	A
		22	调色剂 22	C	A	A
		23	调色剂 23	A	B	A
		24	调色剂 24	A	B	A
		24	调色剂 25	A	B	A
25	调色剂 26	A	B	A		
比较例	1	调色剂 27	A	D	A	
	2	调色剂 28	A	D	A	
	3	调色剂 29	D	A	A	
	4	调色剂 30	D	A	A	

[0482] 虽然已参考示例性的实施方案描述了本发明, 但将理解本发明不局限于所公开的示例性的实施方案。所附权利要求的范围应符合最宽泛的解释, 以涵盖所有此类变型以及等同的结构和功能。