



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106468863 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201610674963.9

(22)申请日 2016.08.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106468863 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(30)优先权数据
2015-163399 2015.08.21 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 岛野努 中川义广 田中正健
矶野直也 吉田祐

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

G03G 9/087(2006.01)

(56)对比文件

CN 104678724 A,2015.06.03

JP 2013231148 A,2013.11.14

CN 104423185 A,2015.03.18

CN 101535372 A,2009.09.16

JP 2013068911 A,2013.04.18

审查员 叶志浩

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

调色剂和调色剂的生产方法

(57)摘要

本发明涉及调色剂和调色剂的生产方法。本发明涉及一种包含具有核-壳结构的调色剂颗粒的调色剂,所述核-壳结构包含含有非结晶性树脂A和结晶性树脂的核、以及含有非结晶型树脂B的壳,其中所述非结晶性树脂A含有苯乙烯-丙烯酸系树脂,所述苯乙烯-丙烯酸系树脂的含量基于所述非结晶性树脂A的总质量为50质量%以上,所述非结晶性树脂A和所述结晶性树脂之间的相容度A为50%以上且100%以下,和所述非结晶性树脂B和所述结晶性树脂之间的相容度B为0%以上且40%以下。

1. 一种调色剂,其包含具有核-壳结构的调色剂颗粒,所述核-壳结构含有核和所述核上的壳,其特征在于,

所述核包含非结晶性树脂A和结晶性树脂,

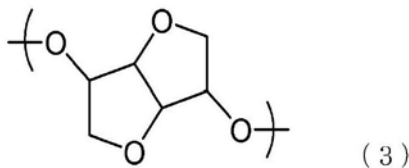
所述壳包含非结晶性树脂B,

所述非结晶性树脂A包含苯乙烯-丙烯酸系树脂,

所述苯乙烯-丙烯酸系树脂的含量为基于所述非结晶性树脂A的总质量的50质量%以上,

所述非结晶性树脂B为聚酯树脂,

所述非结晶性树脂B含有相对于源于单体的总单元为0.1mol%以上且30.0mol%以下的下列式(3)给出的异山梨醇单元,



所述非结晶性树脂A和所述结晶性树脂之间的用下式(X)计算的相容度A为50%以上且100%以下

相容度A(%) = 100 - (100 × ΔH(A)) / (ΔH(C) × C/100) (X), 和

所述非结晶性树脂B和所述结晶性树脂之间的用下式(Y)计算的相容度B为0%以上且40%以下

相容度B(%) = 100 - (100 × ΔH(B)) / (ΔH(C) × D/100) (Y),

其中,在式(X)和(Y)中,

ΔH(A)表示在差示扫描量热法分析中树脂混合物A的放热峰的放热量,单位为J/g,所述树脂混合物A由所述非结晶性树脂A和所述结晶性树脂组成,

ΔH(C)表示在差示扫描量热法分析中所述结晶性树脂的放热峰的放热量,单位为J/g,

C表示在所述树脂混合物A中所述结晶性树脂的质量比,以%计,且C为10,

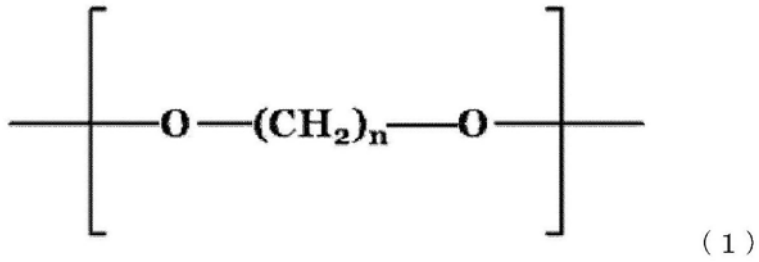
ΔH(B)表示在差示扫描量热法分析中树脂混合物B的放热峰的放热量,单位为J/g,所述树脂混合物B由所述非结晶性树脂B和所述结晶性树脂组成,和

D表示所述树脂混合物B中所述结晶性树脂的质量比,以%计,且D为20。

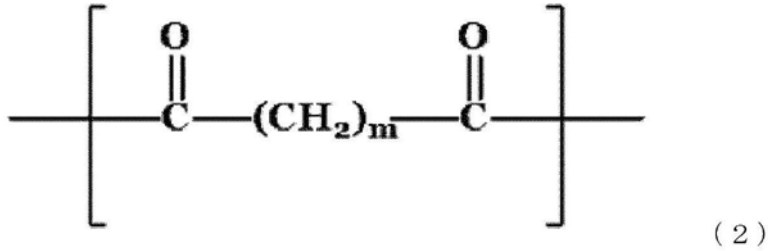
2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶性树脂为结晶性聚酯链段键合至非结晶性乙烯基聚合物链段的嵌段聚合物。

3. 根据权利要求2所述的调色剂,其中所述结晶性聚酯链段与所述非结晶性乙烯基聚合物链段的质量比为30/70以上且70/30以下。

4. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述结晶性树脂具有由下列式(1)表示的单元和由下列式(2)表示的单元,和



其中,在式(1)中,n表示6以上且16以下的整数,和



在式(2)中,m表示6以上且14以下的整数。

5.一种生产根据权利要求1所述的调色剂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

在水系介质中形成含有所述结晶性树脂、所述非结晶性树脂B、和能形成所述非结晶性树脂A的单体的单体组合物的颗粒;和

通过聚合存在于所述单体组合物的颗粒中的所述单体,获得调色剂颗粒。

调色剂和调色剂的生产方法

技术领域

[0001] 本申请涉及用于通过以例如电子照相、静电记录和调色剂喷墨记录系统等方法形成的静电潜像的显影而形成调色剂图像的调色剂。本发明进一步涉及用于生产调色剂的方法。

背景技术

[0002] 近年来已要求打印机和复印机能耗较低和调色剂性能改进。特别地,有要求引起在较低温度下调色剂软化,但这不能用简单引起调色剂软化的方法来获得,因为需要同时保持高温贮存性。已研究包含结晶性树脂的调色剂来对应此问题。结晶性树脂对调色剂的高温贮存性几乎没有影响,因为其在室温下结晶,并可由于熔融时粘度下降而引起调色剂软化。

[0003] 日本专利申请特开2006-106727提出一种调色剂,其中结晶性聚酯的片状结晶在调色剂的表层和内部存在。

[0004] 同时,要求打印机和复印机更高的速度。当显影系统加速时,施加于调色剂的应力增强,然后这需要更耐应力并表现优异强度的调色剂。已研究具有核-壳结构的调色剂,以便解决此问题而不损害前述低温定影性。

[0005] 日本专利申请特开2012-255957提出一种具有核-壳结构的调色剂,其含有结晶性聚酯和苯乙烯-丙烯酸系树脂作为粘结剂树脂。

[0006] 日本专利申请特开2011-197192中声明,对于以聚酯树脂为主要成分的调色剂,壳材料和结晶性聚酯之间的相容性低。

发明内容

[0007] 用日本专利申请特开2006-106727中记载的调色剂,由于调色剂中结晶性聚酯的结晶性的保持而强烈地维持了耐热贮存性,同时调色剂容易通过在定影时结晶性聚酯的液化而经历压溃(collapse),并作为结果而改善了调色剂的低温定影性。然而,在此调色剂的概念的前提下,也不能得出来自结晶性聚酯的添加的效果完全达成的结论,因为结晶性聚酯和调色剂粘结剂在定影时不能均匀地熔融。

[0008] 没有从壳材料和结晶性材料之间的相容性的角度研究日本专利申请特开2012-255957中记载的调色剂,并且结果有由于结晶性聚酯的相容性而调色剂表面将经历粘度下降的风险。以这样的结构,当为了获得由于结晶性聚酯而致的效果而升高相容性时,调色剂的强度下降,并作为结果难以同时出现低温定影性和显影性。

[0009] 用日本专利申请特开2011-197192,壳材料本身的亲水性必须上升,以获得前述相容性,而这导致在高湿度环境中显影性的下降。

[0010] 因此,关于含有结晶性树脂的核-壳结构调色剂,还没有调色剂能控制结晶性树脂和粘合剂之间的相容性以及结晶性树脂和壳材料之间的相容性,并且完全达成结晶性树脂的效果。

[0011] 本发明提供一种解决上述问题的调色剂。即,本发明的目标是引入可低能量定影的调色剂,该调色剂即使在高速显影系统中也具有满意的显影性,并也可在高湿度下维持满意的显影性。

[0012] 根据本申请的发明是一种包含具有核-壳结构的调色剂颗粒的调色剂,所述核-壳结构含有核和所述核上的壳,其中

[0013] 所述核包含非结晶性树脂A和结晶性树脂,

[0014] 所述壳包含非结晶性树脂B,

[0015] 所述非结晶性树脂A包含苯乙烯-丙烯酸系树脂,

[0016] 所述苯乙烯-丙烯酸系树脂的含量为基于所述非结晶性树脂A的总质量的至少50质量%,

[0017] 所述非结晶性树脂A和所述结晶性树脂之间的用下式(X)计算的相容度A为50%以上且100%以下

[0018] $\text{相容度A}(\%) = 100 - (100 \times \Delta H(A)) / (\Delta H(C) \times C/100)$ (X), 和

[0019] 所述非结晶性树脂B和所述结晶性树脂之间的用下式(Y)计算的相容度B为0%以上且40%以下

[0020] $\text{相容度B}(\%) = 100 - (100 \times \Delta H(B)) / (\Delta H(C) \times D/100)$ (Y),

[0021] (其中,在式(X)和(Y)中,

[0022] $\Delta H(A)$ 表示在差示扫描量热法分析中树脂混合物A的放热峰的放热量(J/g),所述树脂混合物A由所述非结晶性树脂A和所述结晶性树脂组成,

[0023] $\Delta H(C)$ 表示在差示扫描量热法分析中所述结晶性树脂的放热峰的放热量(J/g),

[0024] C表示在所述树脂混合物A中所述结晶性树脂的质量比(%),

[0025] $\Delta H(B)$ 表示在差示扫描量热法分析中树脂混合物B的放热峰的放热量(J/g),所述树脂混合物B由所述非结晶性树脂B和所述结晶性树脂组成,和

[0026] D表示所述树脂混合物B中所述结晶性树脂的质量比(%))。

[0027] 本发明也提供一种用于生产上述调色剂的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0028] 在水系介质中形成含有能形成所述非结晶性树脂A的单体、所述结晶性树脂、和所述非结晶性树脂B的单体组合物的颗粒;和

[0029] 通过聚合存在于所述单体组合物的颗粒中的单体,获得调色剂颗粒。

[0030] 本发明进一步的特征将通过下文示例性实施方案的描述而变得明显。

具体实施方式

[0031] 鉴于此背景,本发明人认为结晶性树脂和粘结剂树脂(非结晶性树脂A)之间的满意的相容度对结晶性树脂所产生的低温定影效果的完全表达将会是关键。在研究过程中,本发明人发现结晶性树脂的作用效果归属于由熔融的结晶性树脂与粘结剂树脂相容并使粘结剂树脂增塑化而致的整体上调色剂熔融粘度的降低。在表现低相容性的粘结剂树脂和结晶性树脂的组合的情况中,不仅调色剂的熔融粘度不降低,而且结晶性树脂的一部分最终也在调色剂熔融时经历相分离。当此现象发生时,总体上调色剂不均匀地熔融,并且最终容易产生冷偏移现象。此冷偏移现象是图像的一部分与定影辊侧熔融附着,并最终在图像中产生空白点区域的现象。

[0032] 由此,结晶性树脂和粘结剂树脂之间满意的相容度,和支持粘度的满意降低,从维持耐冷偏移能力的观点来看同时都是关键的,并且认为通过控制相容性,结晶性树脂发挥的效果可首先完全达成。

[0033] 此外,本发明人认为,当添加结晶性树脂时,结晶性树脂和壳材料之间满意的相分离对于获得优异的显影性也是关键的。

[0034] 在研究期间,本发明人发现当添加结晶性树脂时,通过造成结晶性树脂和形成调色剂表面的壳材料之间的相分离,对于壳材料可维持高玻璃化转变温度,并此后可维持硬的调色剂表面。认为硬调色剂表面带来调色剂的高流动性,并结果来自例如显影辊等的膜的压力的施加受限制,然后抑制调色剂开裂和压溃。结果,可获得优异的显影性能,并且满意地表现结晶性树脂产生的低温定影效果。

[0035] 如上文所述,为了获得优异的显影性能,并完全达成结晶性树脂产生的低温定影效果,结晶性树脂和粘结剂树脂之间的相容性以及结晶性树脂和壳材料之间的相容性都必须同时控制。此处,“结晶性树脂”表示在用差示扫描量热法的比热变化的测定所提供的可逆比热变化曲线中、观察到清晰的吸热峰(熔点)的树脂。

[0036] 例如,有利地使用结晶性树脂组合物机能分离的嵌段聚合物,以进行上述控制。通过以组成与粘结剂树脂接近的树脂使结晶性树脂作为嵌段聚合物,可仅提高与粘结剂树脂的相容性,而不显著改变与壳材料的相容性。即,结晶性树脂和粘结剂之间的相容性以及结晶性树脂和壳材料之间的相容性可分别地和单独地控制。

[0037] 上述相容性可通过例如控制粘结剂树脂和壳材料的组成、和结晶性树脂的性质(例如,结晶性树脂的组成和分子量、当成为嵌段聚合物时的树脂比例等)的方法而获得。

[0038] 嵌段聚合物通常定义为包含多种线性相连的嵌段的聚合物(聚合物科学中基本术语的用语集用于,国际纯正和应用化学会高分子命名委员会,日本聚合物科学会),并且本申请也采用此定义。对生产此嵌段聚合物的方法没有限制,并且此嵌段聚合物可通过已知方法产生。

[0039] 本发明是包括具有核-壳结构的调色剂颗粒的调色剂,所述核-壳结构包括含有非结晶性树脂A和结晶性树脂的核、和含有非结晶性树脂B的壳,且非结晶性树脂A的至少50质量%为苯乙烯-丙烯酸系树脂。

[0040] 非结晶性树脂A代表本发明的调色剂中的粘结剂树脂。通过使非结晶性树脂A的至少50质量%为苯乙烯-丙烯酸系树脂,获得具有优异的调色剂硬度和在高湿度环境中优异的带电性的调色剂,并获得优异的显影性。苯乙烯-丙烯酸系树脂的含量,以相对于非结晶性树脂A的总质量表示,优选50质量%以上且100质量%以下,并更优选80质量%以上且100质量%以下。

[0041] 非结晶性树脂A和结晶性树脂之间的相容度A为50%以上且100%以下。至少50%的相容度A意味着结晶性树脂和非结晶性树脂A之间熔融时的相容度满意地高。通过使相容度为50%以上且100%以下,可降低调色剂的熔融粘度,而保持如上所述的耐冷偏移能力,并由此获得优异的低温定影性。当相容度A小于50%时,不能获得优异的低温定影性,特别是容易发生冷偏移。相容度A更优选65%以上且100%以下。

[0042] 非结晶性树脂B和结晶性树脂之间的相容度B为0%以上且40%以下。非结晶性树脂B是指本发明的调色剂中的壳材料。40%以下的相容度B表明熔融时结晶性树脂和非结晶

性树脂B之间的相容度满意地低。在指明的范围内,结晶性树脂在冷却步骤中经历满意的结晶化,并由此非结晶性树脂B的玻璃化转变温度实质上不降低。结果可获得优异的显影性能。当相容度B大于40%时,非结晶性树脂B的玻璃化转变温度降低,并由此调色剂的流动性下降,不能获得满意的显影性能。相容度B优选0%以下且30%以上。

[0043] 可通过非结晶性树脂A、非结晶性树脂B和结晶性树脂的性质例如组成、分子量等来控制这些相容度。特别地,结晶性树脂和非结晶性树脂B之间的相容度B通过非结晶性树脂B的组成而方便地控制,并由此优选。测定这些相容度的方法如下所述。

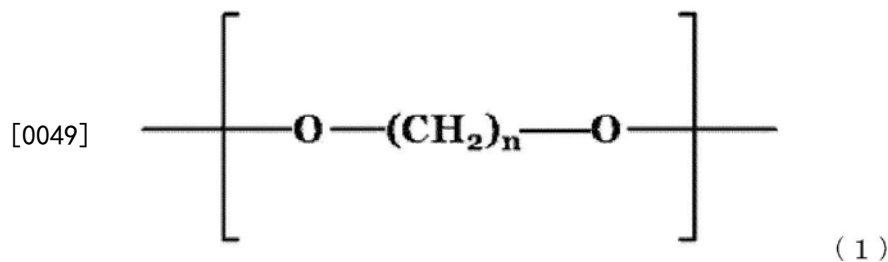
[0044] 结晶性树脂优选结晶性聚酯链段键合至非结晶性乙烯基聚合物链段的嵌段聚合物。高结晶度可由于结晶性聚酯链段的存在而维持。此外,高相容度A可通过使非结晶性乙烯基聚合物链段键合至结晶性聚酯链段而实现。通过这样做,相容度A可甚至更方便地控制,并作为结果,相容度A可控制为更大,且相容度B可控制为更低。

[0045] 已知的乙烯基单体,例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯等可用于非结晶性乙烯基聚合物链段的组成。特别地,当至少50质量%的非结晶性乙烯基聚合物链段为苯乙烯时,从与主要成分为苯乙烯-丙烯酸系树脂的非结晶性树脂A的相容性的角度获得更优选的配置。对生产结晶性聚酯链段键合至非结晶性乙烯基聚合物链段的树脂的方法没有特别限制,并可使用已知方法。这可以是在产生结晶性聚酯链段之后再键合非结晶性乙烯基聚合物链段的方法,或者是产生非结晶性乙烯基聚合物链段之后再键合结晶性聚酯链段的方法。

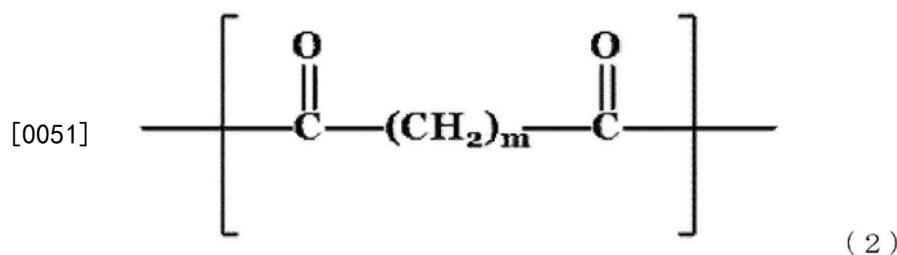
[0046] 结晶性聚酯链段和非结晶性乙烯基聚合物链段之间的质量比优选在30/70以上至70/30以下的范围。通过使此比例为30/70以上,对于结晶性树脂可维持高结晶度,并且结果降低与壳的相容性,并可获得甚至更好的显影性。此外,通过使此比例为70/30以下,可满意地增加相容度A,并可获得优异的低温定影性。此质量比更优选30/70以上至65/35以下。

[0047] 在本发明中,当结晶性聚酯链段的质量比增加时,相容度A降低且相容度B增加。然而,由于结晶性树脂的结晶度同时增加,考虑到表现(behavior)优选控制这些相容度。此质量比可在生产结晶性树脂时用单体进料量(charge amount)和反应条件来控制。测定此质量比的方法如下所述。

[0048] 结晶性树脂优选具有下列式(1)给出的单元和下列式(2)给出的单元。



[0050] [在式(1)中,n表示6以上且16以下(优选6以上且12以下)的整数]

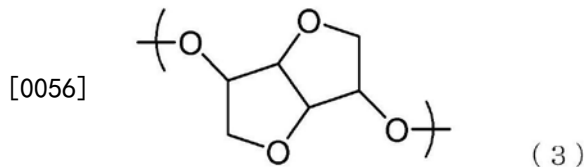


[0052] [在式(2)中,m表示6以上且14以下(优选6以上且12以下)的整数]

[0053] 结晶性树脂的结晶度可通过式(1)和式(2)给出的单元的存在而增加,并由此可降低相容度B。结果可获得甚至更好的显影性。结晶性树脂的结晶度可通过使醇单体中的碳数n为6以上而增加。相容度A可通过使该n为16以下而进一步增加。该n优选6以上且12以下。由于相同的原因,酸单体中的碳数m优选6以上且14以下,并且更优选6以上且12以下。结晶性树脂的组成可通过用于生产结晶性树脂的单体类型来控制。测定结晶性树脂组成的方法在下文记述。

[0054] 当结晶性树脂为嵌段聚合物时,式(1)和式(2)给出的单元的含量优选相对于聚酯链段中使用的总单体单元为50mol%以上且100mol%以下。当结晶性树脂为结晶性聚酯(均聚物)时,式(1)和式(2)给出的单元的含量优选相对于结晶性聚酯中使用的总单体单元为50mol%以上且100mol%以下。此处,“单体单元”是指聚合物中单体物质的已反应状态。

[0055] 非结晶性树脂B优选具有相对于源于单体的总单元为0.1mol%以上且30.0mol%以下的下列式(3)给出的异山梨醇单元。



[0057] 相容度B可通过使异山梨醇单元处于指明的范围内而降低。特别地,甚至当非结晶性树脂B的分子量低时,可将相容度B控制至低值。通过使含量为0.1mol%以上,可获得满意地低的相容度B,并由此获得更好的显影性。在30.0mol%以下,甚至在高湿度环境中可满意地维持非结晶性树脂B的硬度和带电性,并由此可获得甚至更好的显影性。异山梨醇单元的含量优选0.1mol%以上且15.0mol%以下。异山梨醇单元的含量可通过使用生产非结晶性树脂B用的单体类型来控制。当例如非结晶性树脂B为聚酯树脂时,异山梨醇可用作单体。测定异山梨醇单元含量的方法在下文记述。

[0058] 双酚A上的环氧乙烷加合物有利地用作生产非结晶性树脂B用的单体。相容度B也可通过此单体的添加来控制。

[0059] 生产本发明的调色剂的方法优选具有以下步骤:在水系介质中形成包含结晶性树脂、非结晶性树脂B和可形成非结晶性树脂A的单体的单体组合物的颗粒的步骤;和通过聚合存在于所述单体组合物的颗粒中的单体而获得调色剂颗粒的步骤。具有此类步骤的调色剂生产方法称为悬浮聚合法。当调色剂颗粒由悬浮聚合法生产时,获得核-壳结构更明确化的调色剂颗粒。认为这是因为当单体组合物颗粒的粘度低时,作为壳材料的非结晶性树脂B在聚合的初始阶段选择性地经历相分离。

[0060] 结晶性树脂的重均分子量(M_w)优选10,000以上且35,000以下。在10,000以上,相容度B可进一步降低。此外,在35,000以下,相容度A可进一步升高。结晶性树脂的 M_w 优选16,000以上且35,000以下,并且还更优选20,000以上且35,000以下。

[0061] 非结晶性树脂B的重均分子量(M_w)优选10,000以上且18,000以下。在10,000以上,非结晶性树脂B甚至在高湿度环境中维持满意的强度,并作为结果对于调色剂可获得优异的显影性。此外,在18,000以下可形成抵抗低温定影性损伤的核-壳结构。

[0062] 非结晶性树脂A的重均分子量(M_w)优选8,000以上且100,000以下。

[0063] 测定结晶性树脂、非结晶性树脂B和非结晶性树脂A的重均分子量(Mw)的方法在下文中记述。

[0064] 本发明的调色剂中的调色剂颗粒中的结晶性树脂的含量优选3.0质量%以上且20.0质量%以下。在此范围内,可获得满意的显影性并获得由结晶性树脂的添加而产生的低温定影效果。特别地,通过使用20.0质量%以下,对于影响本发明指出的各相容度的可能性保持为低。结晶性树脂的含量优选5.0质量%以上且15.0质量%以下。测定结晶性树脂含量的方法在下文中记述。

[0065] 调色剂颗粒中非结晶性树脂A的含量优选50质量%以上且95质量%以下。

[0066] 调色剂颗粒中非结晶性树脂B的含量优选1质量%以上且20质量%以下。

[0067] 非结晶性树脂B的酸值优选2.0mg KOH/g以上且15.0mg KOH/g以下。当此酸值为2.0mg KOH/g以上时,特别是在例如悬浮聚合法等生产方法的情况下,可形成更明确的核-壳结构。此外,在15.0mg KOH/g以下时,非结晶性树脂B的性质甚至可在高湿度环境中维持,并且作为结果对于调色剂可获得更好的显影性。当非结晶性树脂B为苯乙烯-丙烯酸系树脂时,在某些情况下酸值也将对相容度B发挥影响。测定酸值的方法如下文所述。

[0068] 本发明用于生产调色剂颗粒的方法在下文用可使用的的方法和材料的实施例具体描述,但这不应视为限于下文。

[0069] 生产本发明的调色剂的方法可为任何生产方法,但下文的描述关注使用最优选方法的悬浮聚合的生产方法。

[0070] 合并非结晶性树脂B、结晶性树脂、以及形成作为调色剂颗粒用的粘结剂树脂的非结晶性树脂的单体,并通过用例如均质机、球磨机、胶体磨、和超声波分散机等熔融、溶解或分散而制备单体组合物。此时,根据任选的原则,可向单体组合物添加适当的下列物质:脱模剂、着色剂、极性树脂、多官能单体、颜料分散剂、电荷控制剂、用于粘度调节的溶剂和其它添加剂(例如,链增长剂)。

[0071] 然后将此单体组合物引入含有分散稳定剂的提前制备的水系介质中,并用例如高速搅拌机或超声分散机等高速分散机进行悬浮和造粒。

[0072] 聚合引发剂可在单体组合物制备时与其它添加剂组合混合,或在悬浮在水系介质中的即刻之前混合入单体组合物中。此外,在造粒时或造粒完成后即聚合反应开始之前,可按需添加溶解在单体中或溶解在另一溶剂中的聚合引发剂。

[0073] 造粒后,加热悬浮液,并通过进行和完成聚合反应,并按悬浮液中的单体组合物的颗粒维持其颗粒形式且不发生颗粒的上浮和沉降这样的方式搅拌,并按需进行溶剂除去过程,而形成调色剂颗粒的水分散液。

[0074] 接着,可通过按需进行洗涤,并通过各种方法进行干燥、分级和外添处理而获得调色剂。

[0075] 可自由基聚合的乙烯基单体可用作构成本发明使用的结晶性树脂的苯乙烯-丙烯酸系树脂和非结晶性乙烯基聚合物链段的单体。单官能单体或多官能单体可用作此乙烯基单体。苯乙烯-丙烯酸系树脂和乙烯基聚合物在本发明中将同时考虑。

[0076] 单官能单体可由下列示例:苯乙烯和苯乙烯衍生物,例如 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；

[0077] 丙烯酸系单体，例如丙烯酸甲酯、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、丙烯酸二甲基磷酸乙酯(dimethyl phosphate ethyl acrylate)、丙烯酸二乙基磷酸乙酯、丙烯酸二丁基磷酸乙酯和丙烯酸2-苯甲酰氧基乙酯；和甲基丙烯酸系单体，例如甲基丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸二乙基磷酸乙酯和甲基丙烯酸二丁基磷酸乙酯。

[0078] 多官能单体可由以下示例：二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、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、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、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。

[0079] 一种单官能单体或两种或更多种单官能单体的组合可用于此单体；单官能单体与多官能单体的组合可用于此单体；或一种多官能单体或两种或更多种多官能单体的组合可用于此单体。

[0080] 通常地用作调色剂用的粘结剂树脂的苯乙烯-丙烯酸系树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、聚酯树脂和聚氨酯树脂可用作本发明中构成非结晶性树脂B的聚合物。然而，从核-壳结构设计的角度，非结晶性树脂B优选含有至少一种聚酯树脂。非结晶性树脂B中聚酯树脂的含量优选50质量%以上且100质量%以下。

[0081] 组成本发明中使用的非结晶性树脂B和结晶性树脂的结晶性聚酯链段的聚酯树脂可通过二醇和多元羧酸的反应获得。当聚酯树脂用作结晶性树脂时，在下文中作为实施例提供的单体向聚合物的转化提供的聚酯树脂限于在差示扫描量热法测定(DSC测定)中表现清晰的吸热峰的聚酯树脂。在各种树脂上进行DSC测定的方法在下文中记述。

[0082] 已知的醇单体可用作获得考虑的聚酯树脂用的醇单体。例如，可特别使用：醇单体，例如乙二醇、二乙二醇和1,2-丙二醇；二元醇(dihydric alcohol)，例如聚氧乙烯化的双酚A；芳香醇，例如1,3,5-三羟基甲基苯；和三元醇，例如季戊四醇。在前述中，特别是从显影性的角度，更优选使用至少一种聚氧乙烯化的双酚A。

[0083] 已知的羧酸单体可作用于获得此聚酯树脂的羧酸单体。例如，可特别使用以下：二羧酸，例如草酸、癸二酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸，以及这些酸的酸酐和低级烷基酯；和至少一种三元多元羧酸组分，例如偏苯三酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、均苯四酸、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-亚甲基羧基丙烷以及它们的衍生物，例如酸酐和低级烷基酯。在前述中，从显影性的角度，特别地更优选使用至少一种芳香二羧酸，例如对苯二甲酸、和间苯二甲酸等。

[0084] 本发明的调色剂可含有着色剂。已知的着色剂可用作此着色剂,例如各种此前已知的染料和颜料。

[0085] 黑色着色剂可为炭黑、磁性体或通过用下文记述的黄色/品红/青色着色剂颜色混合获得黑色而提供的黑色着色剂。例如,下列着色剂可作用于青色调色剂、品红调色剂和黄色调色剂的着色剂。

[0086] 对于颜料系黄色着色剂,可使用以单偶氮化合物、二偶氮化合物,缩合偶氮化合物,异吲哚啉化合物,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为代表的化合物。具体的实例为C.I. 颜料黄74、93、95、109、111、128、155、174、180和185。

[0087] 单偶氮化合物、缩合偶氮化合物,二酮吡咯并吡咯化合物,蒽醌,喹吡啶酮化合物,碱性染料色淀化合物,萘酚化合物,苯并咪唑酮化合物,硫靛化合物和茈化合物可用作品红着色剂。具体的实例为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、238、254和269以及C.I. 颜料紫19。

[0088] 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可用作青色着色剂。具体的实例为C.I. 颜料蓝1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62和66。

[0089] 调色剂中着色剂的含量优选1.0质量%以上且20.0质量%以下。

[0090] 当本发明的调色剂用作磁性调色剂时,磁性体可并入调色剂颗粒中。在此情况中磁性体也可承担着着色剂的角色。对于本发明,该磁性体可示例为铁氧化物如磁铁矿,赤铁矿和铁素体,以及由金属例如铁,钴和镍示例。或者,该磁性体可由这些金属与例如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、铋、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒等金属的合金和混合物例示。

[0091] 本发明中可使用的脱模剂可为已知的脱模剂,没有特别限制。下列化合物为实例:脂族烃蜡,例如低分子量聚乙烯,低分子量聚丙烯,微晶蜡,石蜡,和费-托蜡;脂族烃蜡的氧化物,例如氧化聚乙烯蜡,和它们的嵌段共聚物;主要成分为脂肪酸酯的蜡,例如巴西棕榈蜡,沙索蜡,酯蜡和褐煤酸酯蜡;通过脂肪酸酯的部分或完全脱酸提供的蜡,例如脱酸巴西棕榈蜡;通过用例如苯乙烯或丙烯酸等乙烯基单体接枝脂族烃蜡提供的蜡;多元醇和脂肪酸之间的部分酯,例如山萘酸单甘油酯(behenic monoglyceride);和通过例如植物油的氢化而获得的含羟基甲基酯化合物。优选以1.0质量%以上且20.0质量%以下的量将脱模剂并入调色剂颗粒。

[0092] 本发明的调色剂颗粒也可使用电荷控制剂。在电荷控制剂中,优选使用将调色剂颗粒控制为带负电行为的电荷控制剂。电荷控制剂可由下列例示。

[0093] 此处的实例为有机金属化合物、螯合物、单偶氮金属化合物、乙酰丙酮-金属化合物、脲衍生物、含金属水杨酸化合物、含金属萘甲酸化合物、季铵盐、杯芳烃、硅化合物、非金属羧酸化合物及其衍生物。此外,可优选使用负有磺酸基、磺酸盐基或磺酸酯基的磺酸树脂。

[0094] 关于电荷控制剂的添加量,调色剂颗粒优选含有0.01质量%以上且20.0质量%以下。

[0095] 关于向水系介质添加的分散稳定剂,有利地使用无机分散剂,因为其抑制极细粉末的产生,易于洗掉,并且抵抗在调色剂上产生负面效果。无机分散剂可由下列示例:磷酸的多价金属盐,例如磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝和磷酸锌;碳酸盐如碳酸钙和碳酸镁;无机盐如偏硅酸钙、硫酸钙和硫酸钡;和无机氧化物如氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、二氧化硅、

膨润土和氧化铝。这些无机分散剂可通过聚合完成后添加酸或碱的溶解而几乎完全地除去。

[0096] 流动性改善剂(外添加剂)优选外添至本发明的调色剂,以改善图像质量。硅酸细粉末和例如氧化钛、氧化铝等的无机细粉末有利地用作该流动性改善剂。这些无机细粉末优选例如硅烷偶联剂、硅油或其混合物等疏水剂进行疏水处理。除流动性改善剂以外的外添加剂也可按需混合入本发明的调色剂中的调色剂颗粒中。

[0097] 无机细颗粒的总添加量优选按每100.0质量份的调色剂为1.0质量份以上且5.0质量份以下。

[0098] 本发明的调色剂可用作例如单组分显影剂或与磁性载体混合而用作双组分显影剂。

[0099] 测定本发明规定的各种性质的方法在下文中记述。

[0100] <测定结晶性树脂和非结晶性树脂A之间的相容度A以及结晶性树脂和非结晶性树脂B之间的相容度B的方法>

[0101] 通过差示扫描量热法(DSC)的测定用于测定相容度A和相容度B。通过混合非结晶性树脂A和结晶性树脂制备的树脂混合物A、和通过混合非结晶性树脂B和结晶性树脂制备的树脂混合物B用作样品。

[0102] (非结晶性树脂A的生产)

[0103] 当本发明中的调色剂颗粒通过悬浮聚合法生产时,则从调色剂颗粒中仅分离非结晶性树脂A是很具问题性的。因此,对应于特定调色剂颗粒中的非结晶性树脂A的树脂必须单独生产。

[0104] 具体地,在调色剂颗粒通过如上所述的悬浮聚合法生产的情况下,对于特定调色剂的非结晶性树脂A作为仅用组成非结晶性树脂A的单体、并用与用于调色剂颗粒的生产条件相同的聚合温度和相同聚合引发剂的相同量生产的树脂。关于是否获得了相同的树脂,进行如下文所述的组成分析和重均分子量(Mw)测定,以确定与调色剂颗粒中的非结晶性树脂A的同一性。

[0105] (非结晶性树脂A和结晶性树脂的树脂混合物A以及非结晶性树脂B和结晶性树脂的树脂混合物B的生产)

[0106] 非结晶性树脂A和结晶性树脂以与特定调色剂颗粒的生产中相同的质量比溶解在2mL甲苯中,并按需进行加热以产生均一溶液(非结晶性树脂A和结晶性树脂之间的质量比在本发明中为9:1)。溶液在旋转蒸发仪中加热至120℃,并逐渐降低压力而不突沸。压力降低至50mbar,并进行干燥2小时以获得树脂混合物A。

[0107] 非结晶性树脂B和结晶性树脂的树脂混合物B以非结晶性树脂B和结晶性树脂之间的质量比为8:2,通过与上述方法相同的方法生产。将非结晶性树脂B与结晶性树脂之间的质量比设为8:2的理由如下:当混合在与本申请的实施例中的各种调色剂颗粒中相同的比例即1:2比例下进行,结晶性树脂在非结晶性树脂B中变得饱和,且过量的经历结晶化,并作为结果,甚至原始相容化的结晶性树脂也再结晶。

[0108] (相容度A和相容度B的测定)

[0109] 相容度A和相容度B用“Q1000”(TA Instruments)示差扫描量热计基于ASTM D 3418-82测定。

[0110] 钢和锌的熔点用于设备检测部的温度校正,且钢的溶解热用于热量的校正。具体地,精确称重2mg测定样品并放入铝锅。用空铝锅作参照,在0℃至100℃的测定范围以10℃/分钟的斜率进行加热。在100℃下保持15分钟后,在10℃/分钟的下行斜率下从100℃到0℃进行冷却。测定此冷却过程的放热曲线中放热峰的放热量H(J/g)。

[0111] 相容度A(%)采用下式,使用为结晶性树脂测定的 $\Delta H(C)$ (J/g)、和为通过混合非结晶性树脂A和结晶性树脂而提供的树脂混合物A测定的 $\Delta H(A)$ (J/g)、以及通过混合非结晶性树脂A和结晶性树脂而提供的树脂混合物A中的结晶性树脂的质量比C(%)来计算。

[0112] 相容度A(%) = $100 - (100 \times \Delta H(A)) / (\Delta H(C) \times C / 100)$

[0113] 相容度B(%)类似地计算。即,相容度B(%)采用下式,使用为结晶性树脂测定的 $\Delta H(C)$ (J/g)、和为通过以8:2的质量比混合非结晶性树脂B和结晶性树脂而提供的树脂混合物B测定的 $\Delta H(B)$ (J/g)、以及通过混合非结晶性树脂B和结晶性树脂而提供的树脂混合物B中的结晶性树脂的质量比D(%)来计算。

[0114] 相容度B(%) = $100 - (100 \times \Delta H(B)) / (\Delta H(C) \times D / 100)$

[0115] <结晶性树脂中结晶性聚酯链段和非结晶性乙烯基聚合物链段之间的质量比、结晶性树脂的组成、非结晶性树脂A的组成、非结晶性树脂B中存在的异山梨醇单元的含量和结晶性树脂含量的测定方法>

[0116] 对于各树脂,组成、组成比和含量用核磁共振谱分析($^1\text{H-NMR}$) [400MHz, CDCl_3 , 室温(25℃)]测定。

[0117] 测定装置:JNM-EX400FT-NMR装置(JEOL Ltd.)

[0118] 测定频率:400MHz

[0119] 脉冲条件:5.0 μs

[0120] 频率范围:10500Hz

[0121] 积分数:64

[0122] 对各树脂的组成、组成比和含量从获得的谱中的积分值计算。

[0123] <结晶性树脂、非结晶性树脂A和非结晶性树脂B的重均分子量(M_w)的测定方法>

[0124] 结晶性树脂、非结晶性树脂A和非结晶性树脂B的重均分子量(M_w)用凝胶渗透色谱法(GPC)如下文测定。

[0125] 首先,特定的树脂在室温下溶解在四氢呋喃(THF)中。所获得的溶液用孔径为0.2 μm 的"Sample Pretreatment Cartridge"(TOSOH CORPORATION)耐溶剂膜滤器过滤,以获得样品溶液。样品溶液调节至THF可溶成分为0.8质量%的浓度。测定用此样品溶液在下列条件下进行。

[0126] 装置:"HLC-8220GPC"高性能GPC装置[TOSOH CORPORATION]

[0127] 柱:2 \times LF-604[SHOWA DENKO K.K.]

[0128] 洗脱剂:THF

[0129] 流速:0.6mL/分钟

[0130] 炉温:40℃

[0131] 样品注入量:0.020mL

[0132] 用聚苯乙烯树脂标准(例如,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、A-500"、TOSOH

CORPORATION) 构建的分子量校准曲线用于测定样品的分子量。

[0133] <非结晶性树脂B的酸值测定方法>

[0134] 树脂的酸值根据JIS K 1557-1970测定。具体的测定方法在下文中记述。

[0135] 精确称量2g粉碎的样品(W(g))。将样品引入200-mL Erlenmeyer烧瓶;添加100mL 甲苯/乙醇(2:1)混合溶剂;并进行溶解5小时。添加酚酞溶液作为指示剂。溶液用滴定管、用标准0.1mol/L醇KOH溶液滴定。此处使用的KOH溶液的量记为S(mL)。进行空白试验,且此情况中使用的KOH溶液的量记为B(mL)。酸值用下式计算。式中的“f”是KOH溶液的因数。

[0136] 酸值(mg KOH/g) = [(S-B) × f × 5.61] / W

[0137] <结晶性树脂的熔点T_m(°C)和非结晶性树脂B的玻璃化转变温度T_g(°C)的测定方法>

[0138] 结晶性树脂的熔点T_m(°C)和非结晶性树脂B的玻璃化转变温度T_g(°C)用“Q1000”示差扫描量热计(TA Instruments)根据ASTM D 3418-82测定。装置检测部中的温度校正用钢和锌的熔点进行,且热量的校正用钢的熔解热进行。具体地,精确称重2mg测定样品并放入铝锅。用空铝锅作参照,在0°C至100°C的测定范围以10°C/分钟的斜率进行加热。在100°C下保持15分钟后,在10°C/分钟的下行斜率下从100°C到0°C进行冷却。在0°C下保持10分钟,接着以10°C/分钟的斜率在0°C和100°C之间进行测定。熔点(°C)作为此第二加热过程中吸热曲线的峰值。T_g(°C)为在比热变换曲线中比热变化出现前和出现后、基线的中点线和差热曲线之间的交点。

[0139] [实施例]

[0140] 在下文中使用实施例详细描述本发明,但本发明不限于这些实施例或不受其限制。在所有情况下实施例中使用的份为质量份。制造调色剂1至24作为实施例,制造调色剂25至33作为比较例。

[0141] <结晶性树脂1的制造>

[0142] 将100.0份癸二酸和83.0份1,9-壬二醇加入装备有搅拌器、温度计、氮气导入管、水分离器和减压设备的反应器,在搅拌的同时进行加热至130°C的温度。添加0.7份钛酸(四)异丙酯(titanium(IV) isopropoxide)作为酯化催化剂,接着加热至160°C的温度并进行缩聚5小时。之后,在加热至180°C的温度并减压的同时进行反应,直至达到期望的分子量,从而获得聚酯(1)。使用前述方法,测量聚酯(1)的重均分子量(M_w)为15,000,测量熔点(T_m)为73°C。

[0143] 接着将100.0份聚酯(1)和440.0份干氯仿加入装备有搅拌器、温度计和氮气导入管的反应器,在完全溶解已经进行之后,添加5.0份三乙胺并随着冰冷却逐步添加15.0份2-溴代异丁酰溴。这之后在室温(25°C)下搅拌24小时。

[0144] 在容纳550.0份甲醇的容器中,所得树脂溶液逐渐转变成液滴,从而再沉淀聚合物级分,接着过滤、纯化并干燥,从而获得聚酯(2)。

[0145] 接着将100.0份所得聚酯(2)、100.0份苯乙烯、3.5份溴化亚铜和8.5份五甲基二亚乙基三胺加入装备有搅拌器、温度计和氮气导入管的反应器,并在搅拌的同时在110°C的温度下运行聚合反应。当达到期望的分子量时终止反应,并通过用250.0份甲醇再沉淀、过滤并纯化将未反应的苯乙烯和催化剂除去。接着在设为50°C的真空干燥器中进行干燥,从而获得结晶性树脂1,其中结晶性聚酯链段键合至非结晶性乙烯基聚合物链段。结晶性树脂1

具有以式(1)和式(2)示出的源自癸二酸和1,9-壬二醇的单元。

[0146] <结晶性树脂2至13的生产>

[0147] 除了如表1所示改变原料以外,按照结晶性树脂1的制造中的方法得到具有键合至的非结晶性乙烯基聚合物链段的结晶性聚酯链段的结晶性树脂2至13。所得结晶性树脂具有以式(1)和式(2)示出的源自根据表1使用的酸单体和醇单体的单元。

[0148] <结晶性树脂14的制造>

[0149] 在装备有搅拌器、温度计、氮气导入管和减压设备的反应器中,在氮气气氛下在140℃回流加热50.0份二甲苯。将100.0份苯乙烯和8.6份2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯)的混合物逐滴添加于此3小时以上,并在逐滴添加完成后运行反应额外3小时。这之后在160℃和1hPa下除去二甲苯和残余的苯乙烯,从而获得乙烯基聚合物(1)。

[0150] 接着将100.0份所得乙烯基聚合物(1)、50.0份二甲苯作为有机溶剂、48.4份癸二酸、51.6份1,12-十二烷二醇、和0.7份钛酸(四)异丙酯作为酯化催化剂加入装备有搅拌器、温度计、氮气导入管、水分离器和减压设备的反应器,并在氮气气氛160℃下进行加热5小时。这之后180℃下反应4小时,并在180℃和1hPa下额外反应直至实现期望的分子量,从而获得结晶性树脂14。

[0151] <结晶性树脂15的制造>

[0152] 将100.0份癸二酸和83.0份1,9-壬二醇加入装备有搅拌器、温度计、氮气导入管、水分离器和减压设备的反应器,在搅拌的同时进行加热至130℃的温度。添加0.7份钛酸(四)异丙酯作为酯化催化剂,接着加热至160℃的温度并进行缩聚5小时。之后,在加热至180℃的温度并减压的同时进行反应,直至达到期望的分子量,从而获得结晶性树脂15。

[0153] <结晶性树脂16的制造>

[0154] 将100.0份癸二酸和83.0份1,9-壬二醇加入装备有搅拌器、温度计、氮气导入管、水分离器和减压设备的反应器,在搅拌的同时进行加热至130℃的温度。添加0.7份钛酸(四)异丙酯作为酯化催化剂,接着加热至160℃的温度并进行缩聚5小时。之后,在加热至180℃的温度并减压的同时进行反应,直至达到期望的分子量,从而获得结晶性树脂16。

[0155] 所得结晶性树脂1至16的性质示于表2。对于各结晶性树脂1至16,在使用差示扫描量热仪测定比热变化得到的可逆比热变化曲线中证实存在清楚的吸热峰(熔点)。

[0156] [表1]

结晶性树脂 编号	结晶性聚酯链段的单体组成				非结晶性乙烯基聚合物链段的 单体组成	
	酸单体	质量份	醇单体	质量份	乙烯基 单体	相对于100份结晶性树 脂链段的质量份
1	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	100.0
2	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	106.5	苯乙烯	100.0
3	癸二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	106.5	苯乙烯	55.0
4	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	45.0
5	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	30.0
6	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	200.0
7	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	250.0
8	己二酸	100.0	1,6-己二醇	109.5	苯乙烯	55.0
9	十二烷二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	89.0	苯乙烯	100.0
10	十四烷二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	84.0	苯乙烯	100.0
11	癸二酸	100.0	1,6-己二醇	54.5	苯乙烯	100.0
12	十四烷二酸	100.0	1,12-十二烷二醇	84.0	苯乙烯	45.0
13	癸二酸	100.0	1,9-壬二醇	83.0	苯乙烯	10.0

[0157] [表2]

结晶性树 脂编号	重均分子量Mw	熔点Tm (°C)	吸热量ΔH (J/g)	结晶性聚酯链段/非结 晶性乙烯基聚合物链 段比率	聚合物类型
1	30000	70	50	50/50	嵌段聚合物
2	35000	80	65	50/50	嵌段聚合物
3	32000	80	80	65/35	嵌段聚合物
4	32000	70	65	70/30	嵌段聚合物
5	36000	72	70	75/25	嵌段聚合物
6	20000	67	35	30/70	嵌段聚合物
7	19000	63	30	28/72	嵌段聚合物
8	30000	62	60	65/35	嵌段聚合物
9	32000	85	65	50/50	嵌段聚合物
10	32000	86	70	50/50	嵌段聚合物
11	30000	68	50	50/50	嵌段聚合物
12	35000	85	95	70/30	嵌段聚合物
13	38000	74	90	90/10	嵌段聚合物
14	30000	78	65	50/50	嵌段聚合物
15	10000	70	110	100/0	嵌段聚合物
16	15000	75	120	100/0	嵌段聚合物

[0159] <非结晶性树脂B1的制造>

[0161] 通过以表3示出的摩尔比混合除偏苯三酸酐以外的起始单体来制备混合物,并将100.0份该混合物加入装备有搅拌器、温度计、氮气导入管、水分离器和减压设备的反应器,在搅拌的同时进行加热至130°C的温度。这之后添加0.52份(2-乙基己酸)锡(tin di(2-ethylhexanoate))作为酯化催化剂,加热至200°C的温度并运行缩聚6小时以上。以表3所示的摩尔比添加偏苯三酸酐;向装备有氮气导入管、水分离管线和搅拌器的聚合槽中进行氮

气导入;并在40kPa减压下运行缩合反应,直至达到期望分子量,从而获得非结晶性树脂B1。

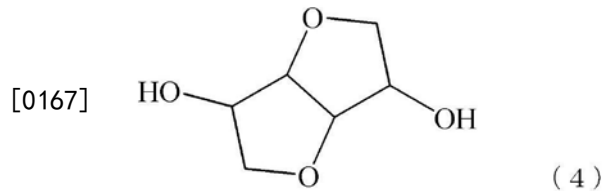
[0162] <非结晶性树脂B2至B9的制造>

[0163] 使用表3示出的起始单体进料量和缩聚反应温度条件通过进行与非结晶性树脂B1相同的操作制造非结晶性树脂B2至B9。

[0164] [表3]

非晶性树脂编号	进料比(摩尔比)						缩合温度(°C)	树脂性质			
	酸			醇				异山梨醇单元的含量(mol%)	酸值(mg KOH/g)	重均分子量 Mw	玻璃化转变温度(°C)
	TPA	IPA	TMA	BPA(PO)	BPA(EO)	异山梨醇					
B1	1.100	1.100	0.045	1.000	1.000	0.220	200	5.0	10.5	10000	75
B2	1.100	1.100	0.045	1.330	0.670	0.220	200	5.0	10.2	10000	76
B3	1.100	1.100	0.045	1.950	0.050	0.220	210	5.0	10.7	12000	78
B4	1.100	1.100	0.045	1.000	1.000	0.044	200	1.0	11.8	10000	75
B5	1.100	1.100	0.045	1.000	1.000	0.005	210	0.1	13.9	13000	70
B6	1.100	1.100	0.045	1.100	1.100	0.000	220	0.0	9.2	18000	70
B7	1.100	1.100	0.045	0.460	1.100	0.660	200	15.0	10.8	12000	79
B8	1.100	1.100	0.045	0.000	0.900	1.320	200	30.0	14.7	9000	80
B9	1.100	1.100	0.045	2.220	0.000	0.000	200	0.0	10.4	10000	70
B10	非结晶性树脂B10的制造中示出的苯乙烯-丙烯酸系树脂							0.0	30.2	20000	90

[0166] 表中引用的异山梨醇为具有由下式(4)表示的结构的化合物。



[0168] 表中,TPA是指对苯二甲酸;IPA是指间苯二甲酸;TMA是指偏苯三酸酐;BPA(PO)是指环氧丙烷对双酚A的2mol加合物;BPA(EO)是指环氧乙烷对双酚A的2mol加合物。

[0169] <非结晶性树脂B10的制造>

[0170] 将100.0份苯乙烯、3.0份甲基丙烯酸甲酯、5.0份甲基丙烯酸、50.0份甲苯、和6.0份过氧化新戊酸叔丁酯在氮气气氛加入装备有回流冷凝器、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应器。之后,将反应器的内部在200rpm下搅拌并在加热至70°C的同时进行聚合并继续搅拌10小时。在加热至95°C下进行搅拌额外8小时,并除去溶剂,从而获得非结晶性树脂B10。

[0171] 所得非结晶性树脂B10的性质示于表3。

[0172] <调色剂1的制造>

[0173] 将下列原料导入烧杯,在通过使用螺旋桨式搅拌设备在100rpm的搅拌速度下搅拌的同时混合来制备混合物。

[0174] • 苯乙烯 67.5份

- 丙烯酸正丁酯 22.5份
- 颜料蓝 15:3 6.0份
- 水杨酸铝化合物 1.0份

(BONTRON E-88: Orient Chemical Industries Co., Ltd.)

[0175]

- 石蜡脱模剂 7.0份

(HNP-9: NIPPON SEIRO CO., LTD., 熔点 = 75°C)

- 非结晶性树脂B1 5.0份
- 结晶性树脂 1 10.0份

[0176] 这之后加热混合物至65°C,从而获得单体组合物。

[0177] 接着将800份去离子水和15.5份磷酸三钙加入装备有TK Homomixer高速搅拌器 (PRIMIX Corporation) 的容器并调整旋转速度至15,000rpm并进行加热至70°C,从而制备水系介质。

[0178] 然后,在水系介质的温度保持在70°C且搅拌器的转速保持在15,000rpm的同时,将单体组合物引入水系介质并添加9.0份聚合引发剂叔丁基过氧化新戊酸酯。直接进行造粒步骤20分钟并用搅拌器保持15,000rpm。然后将搅拌器从高速搅拌器变更为螺旋搅拌桨;聚合进行6.0小时并保持在70°C,并在150rpm下搅拌以生产苯乙烯-丙烯酸系树脂,指定为非结晶性树脂A;并通过将温度升高至100°C并加热4小时而除去溶剂和未反应的单体。

[0179] 聚合反应结束后冷却浆料;向冷却的浆料添加盐酸以使pH变为1.4;并进行搅拌1小时以溶解磷酸钙盐。然后用10倍的水洗涤浆料,接着过滤、干燥,并通过分级调节粒径,以获得调色剂颗粒。通过用20质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细粉末而提供的1.5份疏水性二氧化硅细粉末作为外添加剂(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)与100.0份这些调色剂颗粒用亨舍尔混合机(MITSUI MIIKE MACHINERY Co.,Ltd.)在3,000rpm的搅拌速率下混合15分钟而获得调色剂1。

[0180] <调色剂2至20和22至29的生产>

[0181] 调色剂2至20和22至29按前述调色剂1的生产方法获得,但按表4所示变更单体的类型和份数、非结晶性树脂B的类型和结晶性树脂的类型。

[0182] [表4]

	单体	非结晶性树脂B	结晶性树脂编号
调色剂1	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	1
调色剂2	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	2
调色剂3	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	3
调色剂4	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B2	1
调色剂5	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B3	1
调色剂6	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	4
调色剂7	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	5
调色剂8	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	15
调色剂9	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	6
调色剂10	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	7
调色剂11	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	8
调色剂12	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	9
调色剂13	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	10
[0183] 调色剂14	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B4	1
调色剂15	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B5	1
调色剂16	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B6	1
调色剂17	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B7	1
调色剂18	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B8	1
调色剂19	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B6	2
调色剂20	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B6	11
调色剂22	苯乙烯25.2份, t-BA 64.8份	B1	1
调色剂23	苯乙烯66.6份, PA 23.4份	B1	1
调色剂24	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	14
调色剂25	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	12
调色剂26	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	13
调色剂27	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B1	16
调色剂28	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B9	1
调色剂29	苯乙烯67.5份, n-BA 22.5份	B9	15

[0184] 在此表中, t-BA是指丙烯酸叔丁酯; n-BA是指丙烯酸正丁酯; 和PA是指丙烯酸丙酯。

[0185] <调色剂21的生产>

[0186] (非结晶性树脂A分散液的制备)

[0187] • 苯乙烯 75.0份

[0188] • 丙烯酸正丁酯 25.0份

[0189] 将以上物质混合并溶解, 然后在1.5份非离子表面活性剂(Nonipol 400, Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 和2.2份阴离子表面活性剂(Neogen SC, DKS Co.Ltd.) 在

120.0份去离子水中的溶液中分散和乳化,并在温和混合10分钟时向其添加作为聚合引发剂的溶解在10.0份去离子水中的1.5份过硫酸铵。用氮气替换后,内容物加热至70℃的温度,并在此状态中继续搅拌和乳液聚合4小时。此后,去离子水的量调节至使固形分(solids fraction)浓度为20.0质量%,以生产分散了平均粒径0.29 μm 的非结晶性树脂A的非结晶性树脂A分散液。

[0190] 非结晶性树脂A5通过对此非结晶性树脂A分散液进行离心分离以回收固形分并干燥此固形分而获得。

[0191] (结晶性树脂分散液的制备)

- 结晶性树脂 1 50.0份
- 阴离子表面活性剂 7.0份

[0192]

(Neogen SC)

- 去离子水 200.0份

[0193] 将前述物质加热至95℃的温度,并用均质机(Ultra-Turrax T50, IKA)分散,接着用压力喷出均质机分散处理。调节去离子水的量以使固形分的浓度为20.0质量%,由此制备分散了结晶性树脂1的结晶性树脂分散液。

[0194] (非结晶性树脂B分散液)

[0195] 非结晶性树脂B1(100.0份)、50.0份甲乙酮、50.0份四氢呋喃和2.0份二甲基氨基乙醇(DMAE)引入装配有搅拌器、冷凝器、温度计和氮气导入管的反应器中,并加热至50℃并溶解。

[0196] 然后添加50℃下的300.0份去离子水并搅拌以制备水分散液;接着将所获得的水分散液转移至蒸馏装置;进行蒸馏直至馏分温度达100℃。

[0197] 冷却后,添加去离子水至获得的水分散液以调节分散液中的树脂浓度为20.0质量%。获得的非结晶性树脂B1的分散液指定为非结晶性树脂B分散液。

[0198] (着色剂分散液的制备)

- 青色着色剂 20.0份
- (C. I.颜料蓝15:3)

[0199] • 阴离子表面活性剂 3.0份

(Neogen SC)

- 去离子水 78.0份

[0200] 将前述物质混合并用砂磨机分散。此后,调节去离子水的量以使固形分浓度为20.0质量%。当此着色剂分散液的粒径分布用粒径分析仪(LA-700, Horiba, Ltd.)测定时,并入的着色剂的平均粒径为0.20 μm ,且没有观察到粒径超过1.00 μm 的粗大颗粒。

[0201] (蜡分散液的制备)

- 烃蜡 50.0份

(HNP-9: NIPPON SEIRO CO., LTD., 熔点=75°C)

- [0202] • 阴离子表面活性剂 7.0份

(Neogen SC)

- 去离子水 200.0份

[0203] 前述物质加热至95°C并用均质机(Ultra-Turrax T50, IKA)分散,接着用压力喷出均质机分散处理。调节去离子水的量以使固形分浓度为20.0质量%,由此收获分散了平均粒径为0.50μm的蜡的蜡分散液。

[0204] (电荷控制颗粒分散液的制备)

- [0205] • 二烷基水杨酸的金属化合物 (负电荷控制剂, Bontron E-84, Orient Chemical Industries Co., Ltd.) 5.0份

- 阴离子表面活性剂 3.0份

[0206]

(Neogen SC)

- 去离子水 78.0份

[0207] 将前述物质混合并用砂磨机分散。此后,调节去离子水的量以使固形分浓度为5.0质量%。

[0208] (混合物制备)

- 非结晶性树脂A分散液 90.0份

- 非结晶性树脂B分散液 5.0份

- [0209] • 结晶性树脂分散液 10.0份

- 着色剂分散液 6.0份

- 蜡分散液 7.0份

[0210] 将前述物质引入配有搅拌装置、冷凝器和温度计的1升可分离烧瓶并搅拌。此混合物用1mol/L氢氧化钾调节至pH=5.2。

[0211] 向混合物逐滴添加120.0份的8.0质量%氯化钠水溶液作为凝集剂,并在搅拌时进行加热至55°C的温度。当达到此温度时,添加2.0份电荷控制颗粒分散液。55°C的温度保持2小时,接着用光学显微镜观察,确认形成了平均粒径3.3μm的凝集颗粒。

[0212] 接着补充添加3.0份阴离子表面活性剂(Neogen SC),然后加热至95°C的温度并继续搅拌,并保持4.5小时。冷却浆料并用浆料的10倍量的水洗涤,接着过滤、干燥并通过分级调节粒径,以获得调色剂颗粒。

[0213] 通过用20质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细粉末而提供的1.5份疏水性二氧化硅细粉末作为外添加剂(一次粒径:7nm, BET比表面积:130m²/g)用亨舍尔混合机在3,

000rpm的搅拌速率下与100.0份这些调色剂颗粒混合15分钟以获得调色剂21。

[0214] <调色剂30和31的生产>

[0215] 调色剂30通过进行调色剂21的生产而获得,不同之处是用结晶性树脂16代替调色剂21的生产中的结晶性树脂1,和用非结晶性树脂B10代替非结晶性树脂B1。此外,调色剂31通过进行调色剂21的生产而获得,不同之处是用非结晶性树脂B10代替调色剂21的生产中的非结晶性树脂B1。

[0216] <调色剂32的生产>

- 非结晶性树脂A4 (见下文) 90.0份
- 非结晶性树脂B10 5.0份
- 结晶性树脂16 10.0份
- 石蜡脱模剂 7.0份

[0217] (HNP-9: NIPPON SEIRO CO., LTD., 熔点= 75°C)

- 颜料蓝15:3 6.0份
- 水杨酸铝化合物 1.0份

(Bontron E-88: Orient Chemical Industries Co., Ltd.)

- 乙酸乙酯 200.0份

[0218] 这些化合物用球磨机混合并分散10小时;所得的分散物引入至2,000份含有3.5质量%的磷酸三钙的去离子水中;并用TK Homomixer在15,000rpm的搅拌速率下进行10分钟的造粒。接着通过在水浴中75°C下保持4小时并用三—一马达(Three-One Motor)在150rpm下搅拌来除去溶剂。冷却浆料;向冷却的浆料添加盐酸以使pH为1.4;并进行搅拌1小时以溶解磷酸钙盐。然后用10倍量的水洗涤浆料,接着过滤、干燥并通过分级调节粒径,以获得调色剂颗粒。通过用20质量%的二甲基硅油处理二氧化硅细粉末而提供的1.5份疏水性二氧化硅细粉末作为外添加剂(一次粒径:7nm,BET比表面积:130m²/g)用亨舍尔混合机在3,000rpm的搅拌速率下与100.0份这些调色剂颗粒混合15分钟,以获得调色剂32。

[0219] <调色剂33的生产>

[0220] 调色剂33通过进行如调色剂32的生产而获得,但是用非结晶性树脂B1代替非结晶性树脂B10,并用结晶性树脂1代替结晶性树脂16。

[0221] <非结晶性树脂A1至A3的生产>

[0222] 聚合反应用与调色剂1、调色剂22和调色剂23相同的生产方法进行,但是不使用调色剂1、调色剂22和调色剂23的生产方法中使用的颜料蓝15:3、脱模剂、非结晶性树脂B1和结晶性树脂1。通过冷却、磷酸钙盐的溶解、洗涤、过滤和干燥而提供的树脂分别指定为非结晶性树脂A1、非结晶性树脂A2和非结晶性树脂A3。

[0223] <非结晶性树脂A4的生产>

[0224] 将下列起始材料引入装配有搅拌器、温度计、氮气引入管、水分离器和减压装置的

反应器中。

[0225] • 对苯二甲酸 1.0mol

[0226] • 间苯二甲酸 1.0mol

[0227] • 双酚A上的环氧丙烷2mol加成物 2.0mol

[0228] 然后在130℃的温度下在搅拌时进行加热；添加0.52份二(2-乙基己酸)锡作为酯化催化剂；并进行加热至200℃的温度，并进行缩合聚合6小时以上。添加0.045mol偏苯三酸酐；向配有氮气引入管、水分离管和搅拌器的聚合槽中进行引入；并在40kPa的减压下进行缩合反应，直至达到所需的分子量以获得非结晶性树脂A4。

[0229] 非结晶性树脂A1至A5的性质在表5中给出。

[0230] [表5]

[0231]

	重均分子量Mw	玻璃化转变温度(°C)
非结晶性树脂A1	30000	54
非结晶性树脂A2	30000	56
非结晶性树脂A3	31000	52
非结晶性树脂A4	6000	53
非结晶性树脂A5	18000	54

[0232] <相容度A和相容度B的测定>

[0233] 用前述方法，对非结晶性树脂A、非结晶性树脂B和结晶性树脂测定相容度A和相容度B。表6给出调色剂1至33的性质和相容度A和相容度B的结果。

[0234] [表6]

	调色剂编号	调色剂性质		相应的起始材料			相容度(%)		
		Mw	Tg (°C)	非结晶性树脂A	非结晶性树脂B	结晶性树脂	相容度A	相容度B	
[0235]	实施例1	1	30000	49	A1	B1	1	98	3
	实施例2	2	30000	51	A1	B1	2	80	3
	实施例3	3	30000	52	A1	B1	3	55	3
	实施例4	4	30000	49	A1	B2	1	98	20
	实施例5	5	30000	49	A1	B3	1	98	40
	实施例6	6	30000	50	A1	B1	4	65	25
	实施例7	7	30000	51	A1	B1	5	60	30
	实施例8	8	30000	47	A1	B1	15	60	40
	实施例9	9	30000	50	A1	B1	6	100	30
	实施例10	10	30000	49	A1	B1	7	100	40
	实施例11	11	30000	48	A1	B1	8	90	35
	实施例12	12	30000	52	A1	B1	9	65	0
	实施例13	13	30000	52	A1	B1	10	55	0
	实施例14	14	30000	49	A1	B4	1	98	20
	实施例15	15	30000	49	A1	B5	1	98	25
	实施例16	16	30000	49	A1	B6	1	98	20
	实施例17	17	30000	49	A1	B7	1	98	5
	实施例18	18	30000	49	A1	B8	1	98	10
	实施例19	19	30000	51	A1	B6	2	80	5
	实施例20	20	30000	49	A1	B6	11	100	30
	实施例21	21	18000	49	A5	B1	1	98	3
	实施例22	22	30000	51	A2	B1	1	100	3
	实施例23	23	30000	49	A3	B1	1	90	3
	实施例24	24	30000	51	A1	B1	14	90	3
	比较例1	25	30000	53	A1	B1	12	40	10
	比较例2	26	30000	49	A1	B1	13	45	20
	比较例3	27	30000	48	A1	B1	16	30	40
	比较例4	28	30000	49	A1	B9	1	98	50
	比较例5	29	30000	47	A1	B9	15	60	100
	比较例6	30	30000	48	A1	B10	16	30	100
	比较例7	31	30000	49	A1	B10	1	98	75
	比较例8	32	6500	42	A4	B10	16	100	100
	比较例9	33	7000	42	A4	B1	1	70	3

[0236] <实施例1至24和比较例1至9>

[0237] 对获得的各调色剂进行根据下列方法的性能评价。

[0238] [定影性]

[0239] 制备除去了定影单元的彩色激光打印机 (HP Color LaserJet 3525dn, HP Development Company, L.P.); 从青色盒中除去调色剂; 填充将要评价的调色剂作为替代。然后用填充的调色剂在图像接收纸 (Office Planner, 来自Canon, Inc., 64g/m²) 上以距离纸张运输方向中视为顶部边缘1.0cm的位置形成2.0cm长、15.0cm宽的未定影的调色剂图像 (0.9mg/cm²)。然后调节除去的定影单元, 使得定影温度和处理速度可调, 并用于进行未定影图像上的定影试验。

[0240] 首先, 在正常的温度和湿度环境下 (23°C, 60%RH) 以230mm/s的处理速度操作, 以

设为27.4kgf的定影线压和设为110℃的起始温度,在各温度水平下并以5℃增量升高顺次升高设定温度,将未定影图像定影。

[0241] 低温定影性的评价标准在下文中给出。低温侧定影开始点定义为当图像的表面用负荷4.9kPa (50g/cm²)的镜头清洁纸(Dusper K-3)以0.2m/秒的速度刮擦5次时,直径150μm以上的图像剥离出现3次以内的最低温度。定影发生较不牢固时,此图像剥离增加。

[0242] (评价标准)

[0243] A:低温侧定影开始点为115℃以下(低温定影性特别优秀)

[0244] B:低温侧定影开始点为120℃或125℃(优秀的低温定影性)

[0245] C:低温侧定影开始点为130℃或135℃(良好的低温定影性)

[0246] D:低温侧定影开始点为140℃或145℃(稍微低劣的低温定影性)

[0247] E:低温侧定影开始点为150℃以上(低劣的低温定影性)

[0248] [显影性]

[0249] 评价用改装的仅用装配的单色处理盒运行的商购的彩色激光打印机(HP Color LaserJet 3525dn,HP Development Company,L.P.)进行。提取此彩色激光打印机中搭载的青色盒中的调色剂;用鼓风机清洁内部;填充欲评价的调色剂(300g)作为替代。在正常的温度和湿度(23℃,60%RH)下用作为图像接收纸的来自Canon,Inc.的Office Planner(64g/cm²)连续输出2%打印百分比的图表500幅。此输出运行后,另外输出半色调图像,并如下文所述通过检查此半色调图像中图像条纹的有无并检查显影辊上融着物的有无来评价显影性。

[0250] (评价标准)

[0251] A:在显影辊上或在半色调区域中的图像上没有看见视为显影条纹的排纸方向的纵向条纹(特别优秀的显影性)

[0252] B:显影辊上出现1至3条细条纹,但在半色调区域的图像上没有看见视为显影条纹的排纸方向的纵向条纹(优秀的显影性)

[0253] C:显影辊上出现4至6条细条纹,但在半色调区域的图像上没有看见视为显影条纹的排纸方向的纵向条纹(良好的显影性)

[0254] D:显影辊上出现7至9条细条纹,并且半色调区域的图像中发现可见的显影条纹(稍微低劣的显影性)

[0255] E:在显影辊和半色调区域的图像中发现至少10条明显的显影条纹(低劣的显影性)

[0256] 在正常温度和高湿度下的显影性评价也用与上文记载的相同方法进行,并且用上文给出的用于显影性的相同标准评价高湿度环境中的显影性。

[0257] [耐热性]

[0258] 5.0g调色剂置于100-mL塑料杯中;在温度50℃/湿度10%RH下保持10天;然后如下文记述测定调色剂的凝集度并用下文给出的标准评价。

[0259] 使用的测定装置是具有连接至振动台侧面的“Digi-Vibro MODEL1332A”(Showa Sokki Corporation)数字显示振动计的“Powder Tester”(Hosokawa Micron Group)。以从底部开始的下列顺序在Powder Tester的振动台上重叠设置以下:孔为38μm的筛(400目)、孔为75μm的筛(200目)和孔为150μm的筛(100目)。测定在23℃、60%RH环境中如下进行。

- [0260] (1) 初步调节振动台的振幅以提供根据数字显示振动计为0.60mm (峰对峰) 的位移值。
- [0261] (2) 精确称量已进行前述保持期的5g调色剂, 并轻柔装载在最上段的孔为150 μ m的筛上。
- [0262] (3) 振动筛15秒; 然后测定各筛上剩余的调色剂的质量; 根据下式计算凝集度。
- [0263] 凝集度 (%) = { (孔为150 μ m的筛上的样品质量 (g)) / 5 (g) } \times 100 + { (孔为75 μ m的筛上的样品质量 (g)) / 5 (g) } \times 100 \times 0.6 + { (孔为38 μ m的筛上的样品质量 (g)) / 5 (g) } \times 100 \times 0.2
- [0264] 评价标准如下。
- [0265] A: 凝集度小于20% (特别优秀的耐热性)
- [0266] B: 凝集度为20%以上且小于25% (优秀的耐热性)
- [0267] C: 凝集度为25%以上且小于30% (良好的耐热性)
- [0268] D: 凝集度为30%以上且小于35% (稍微低劣的耐热性)
- [0269] E: 凝集度为35%以上 (低劣的耐热性)
- [0270] 结果在表7中给出。
- [0271] [表7]

[0272]

		定影性		显影性		高湿度环境中的显影性		耐热性	
		低温侧定影开始点(°C)	评级	显影辊上的条纹数	评级	显影辊上的条纹数	评级	凝集度(%)	评级
实施例1	调色剂1	115	A	0	A	0	A	10	A
实施例2	调色剂2	120	B	0	A	0	A	5	A
实施例3	调色剂3	135	C	0	A	0	A	5	A
实施例4	调色剂4	115	A	1	B	1	B	10	A
实施例5	调色剂5	110	A	4	C	4	C	18	A
实施例6	调色剂6	120	B	1	B	1	B	13	A
实施例7	调色剂7	130	C	3	B	3	B	12	A
实施例8	调色剂8	125	B	6	C	6	C	25	C
实施例9	调色剂9	110	A	2	B	2	B	18	A
实施例10	调色剂10	110	A	4	C	4	C	19	A
实施例11	调色剂11	115	A	6	C	6	C	19	A
实施例12	调色剂12	125	B	0	A	0	A	5	A
实施例13	调色剂13	135	C	0	A	0	A	5	A
实施例14	调色剂14	115	A	2	B	2	B	10	A
实施例15	调色剂15	115	A	2	B	2	B	10	A
实施例16	调色剂16	115	A	2	B	2	B	10	A
实施例17	调色剂17	115	A	0	A	3	B	5	A
实施例18	调色剂18	115	A	3	B	6	C	5	A
实施例19	调色剂19	120	B	0	A	0	A	5	A
实施例20	调色剂20	110	A	3	B	3	B	18	A
实施例21	调色剂21	115	A	0	A	3	B	28	C
实施例22	调色剂22	115	A	0	A	0	A	10	A
实施例23	调色剂23	125	B	0	A	0	A	5	A
实施例24	调色剂24	115	A	0	A	0	A	5	A
比较例1	调色剂25	145	D	2	B	2	B	5	A
比较例2	调色剂26	140	D	4	C	4	C	10	A
比较例3	调色剂27	150	E	6	C	6	C	18	A
比较例4	调色剂28	110	A	7	D	9	D	19	A
比较例5	调色剂29	120	B	10	E	10	E	37	E
比较例6	调色剂30	150	E	12	E	15	E	31	D
比较例7	调色剂31	130	C	7	D	13	E	25	C
比较例8	调色剂32	130	C	15	E	15	E	34	D
比较例9	调色剂33	125	B	6	C	15	E	26	C

[0273] 虽然参照示例性实施方案记述了本发明,应理解本发明不限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围应根据最宽的解释,以涵盖所有此类改变和等价的结构和功能。