



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104166320 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410347346. 9

(22) 申请日 2014. 05. 15

(30) 优先权数据

2013-102756 2013. 05. 15 JP

(71) 申请人 株式会社理光

地址 日本东京都

(72) 发明人 山本淳史 山田博 长谷岳诚

永田幸介

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 肖靖泉

(51) Int. Cl.

G03G 9/087(2006. 01)

G03G 9/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书38页 附图1页

(54) 发明名称

调色剂、显影剂和图像形成设备

(57) 摘要

提供显影静电图像用的调色剂,所述调色剂包括调色剂粒子,其中所述调色剂粒子包含:非结晶树脂A;和结晶树脂,其中所述结晶树脂包含含有氨基甲酸酯键或脲键或其两者的结晶树脂C,并且其中所述调色剂粒子各自具有海-岛结构,其中在调色剂粒子的截面上所述树脂C分散在所述非结晶树脂中。

1. 调色剂, 包含:
调色剂粒子,
其中所述调色剂粒子包含:
非结晶树脂; 和
结晶树脂,
其中所述结晶树脂包含含有氨基甲酸酯键或脲键或其两者的结晶树脂 C, 并且
其中所述调色剂粒子各自具有海-岛结构, 其中在调色剂粒子的截面上, 所述树脂 C 分散在所述非结晶树脂中。
2. 根据权利要求 1 所述的调色剂, 其中在截面上分散的树脂 C 的纵横比为 1-2。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂, 其中在截面上分散的树脂 C 具有 50nm-500nm 的平均粒径。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的调色剂, 其中相对于调色剂粒子的总面积, 在截面上分散的树脂 C 的面积小于 50%。
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的调色剂, 其中相对于调色剂粒子的总面积, 在截面上分散的树脂 C 的面积为 10% -45%。
6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的调色剂, 其中树脂 C 具有 40°C -70°C 的熔点。
7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的调色剂, 其中所述调色剂粒子进一步包含具有 60°C -85°C 熔点的脱模剂。
8. 根据权利要求 7 所述的调色剂, 其中在 50°C 下所述脱模剂中乙酸乙酯可溶性组分少于 10 质量%。
9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的调色剂, 其中相对于构成所述非结晶树脂的醇组分, 由以下通式 (1) 表示的组分为 0 摩尔% -10 摩尔%:
$$\text{HO}-(\text{R1}-\text{O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{R2}-\text{O})_m-\text{OH} \quad \text{通式 (1)}$$

其中 R1 和 R2 各自为 C2-C4 二价饱和烃连接基团, 且 n 和 m 各自为 1-2 的正数。
10. 显影剂, 包含:
载体; 和
根据权利要求 1-9 任一项所述的调色剂。
11. 图像形成设备, 包括:
配置为使静电潜像显影的显影手段, 其中所述显影手段容纳根据权利要求 1-9 任一项所述的调色剂。

调色剂、显影剂和图像形成设备

技术领域

[0001] 本发明涉及这样的显影静电图像用的调色剂,其在存储稳定性和低温定影性方面优异,且能够形成优异图像品质的图像,其包含较少雾化(fogging)。

背景技术

[0002] 常规地,采用电子照相用调色剂(下文中可仅称为“调色剂”)使电子照相图像形成设备中以电或磁方式形成的潜像可视化。在电子照相中,例如,在光电导体上形成静电图像(潜像),之后用调色剂使潜像显影,从而形成调色剂图像。典型地将调色剂图像转印至转印介质例如纸上,之后定影在转印部件例如纸上。在将调色剂图像定影在转印纸上的定影步骤中,热定影系统(例如热辊定影系统和热带定影系统)由于优异的能效而被广泛采用。

[0003] 近来,在市场上,对于图像形成设备的提高的印刷速度和节能存在日益增长的需求。为此,期望的是具有优异的低温定影性并能够提供高品质图像的调色剂。为了实现调色剂的低温定影性,降低调色剂的粘结剂树脂的软化温度是必要的。然而,当粘结剂树脂的软化温度低时,倾向于发生所谓的反印(offset)(下文中也可称为热反印),其是在定影期间部分调色剂图像沉积在定影部件的表面上,且沉积的调色剂转印至影印片上的现象。此外,调色剂的耐热存储稳定性受损,并且倾向于发生所谓的粘连(blocking),其是调色剂粒子彼此熔合(尤其是在高温环境下)的现象。除了上述的那些以外,还存在调色剂熔合至显影器的内部区域或者显影器内部的载体上而导致污染,以及在光电导体的表面上倾向于导致调色剂成膜的问题。

[0004] 关于解决这些问题的技术,已经知晓采用结晶树脂作为调色剂的粘结剂树脂(参见日本专利申请特开(JP-A)No. 2010-077419、2012-068589、2011-145587、2009-229920 和 2008-281884,日本专利(JP-B)No. 3589451, JP-A No. 2012-078584 和 2011-113020,以及 JP-B No. 4999525)。具体地,结晶树脂可在树脂的熔点急剧软化,并且调色剂的软化温度可降低至其熔点附近的温度,同时在其熔点以下保持调色剂的耐热存储稳定性。因此,可在一定程度上同时实现低温定影性和耐热存储稳定性。

[0005] 然而,存在尤其因图像形成设备的连续使用而在图像形成设备中倾向于发生调色剂组分的污染,和图像品质因调色剂粒子的聚集而倾向于劣化的问题。

[0006] 同时,关于采用结晶树脂的调色剂,公开了例如采用通过用二异氰酸酯使结晶聚酯扩链而得到的结晶树脂作为粘结剂树脂的调色剂(参见 JP-B No. 04-024702 和 04-024703)。此外,公开了采用通过用二异氰酸酯和二醇对结晶聚酯进行改性而得到的结晶树脂作为粘结剂树脂的调色剂(参见 JP-A No. 2012-088353)。而且,公开了采用通过用二异氰酸酯连接结晶聚酯和非结晶聚酯而得到的树脂作为粘结剂树脂的调色剂(参见 JP-A No. 2012-042508)。此外,公开了采用因含有磺酸基团的不饱和键而具有交联结构的结晶树脂的调色剂(参见 JP-B No. 3910338)。而且,公开了规定软化温度与熔融热峰温度之比和粘弹性以实现具有优异的低温定影性和耐热存储稳定性的树脂粒子的技术。这些调色

剂的确可同时实现低温定影性和耐热存储稳定性,而且还改进了其耐热反印性。然而,即使通过向结晶树脂中引入交联结构或硬链段,例如氨基甲酸酯键或脲键,也不能从根本上消除结晶树脂自身的塑性变形或伸长变形。尤其因图像形成设备的连续使用而引起的调色剂组分对图像形成设备的污染或因调色剂粒子的聚集而引起的图像品质劣化的问题尚未得以解决。

发明内容

[0007] 本发明旨在解决现有技术中的上述各种问题,并实现以下目的。

[0008] 具体地,本发明的目的是提供具有优异的低温定影性、耐热反印性和耐热存储稳定性且不导致成膜的调色剂,和提供包含该调色剂的显影剂。

[0009] 所述目的通过包含以下调色剂、显影剂和图像形成设备的本发明而得以实现。

[0010] (1) 调色剂,其包含:

[0011] 调色剂粒子,

[0012] 其中所述调色剂粒子包含:

[0013] 非结晶树脂 A;和

[0014] 结晶树脂,

[0015] 其中所述结晶树脂包含含有氨基甲酸酯键或脲键或其两者的结晶树脂 C,并且

[0016] 其中所述调色剂粒子各自具有海-岛结构,其中在调色剂粒子的截面上,树脂 C 分散在非结晶树脂中。

[0017] (2) 根据 (1) 的调色剂,其中在截面上分散的树脂 C 的纵横比(长径比, aspect ratio) 为 1-2。

[0018] (3) 根据 (1) 或 (2) 任一项的调色剂,其中在截面上分散的树脂 C 具有 50nm-500nm 的平均粒径。

[0019] (4) 根据 (1)-(3) 任一项的调色剂,其中相对于调色剂粒子的总面积,在截面上分散的树脂 C 的面积小于 50%。

[0020] (5) 根据 (1)-(4) 任一项的调色剂,其中相对于调色剂粒子的总面积,在截面上分散的树脂 C 的面积为 10% -45%。

[0021] (6) 根据 (1)-(5) 任一项的调色剂,其中树脂 C 具有 40℃ -70℃ 的熔点。

[0022] (7) 根据 (1)-(6) 任一项的调色剂,其中调色剂粒子进一步包含具有 60℃ -85℃ 熔点的脱模剂。

[0023] (8) 根据 (7) 的调色剂,其中在 50℃ 下脱模剂中乙酸乙酯可溶性组分少于 10 质量%。

[0024] (9) 根据 (1)-(8) 任一项的调色剂,其中相对于构成非结晶树脂的醇组分,由以下通式 (1) 表示的组分为 0 摩尔% -10 摩尔%:

[0025] $\text{HO}-(\text{R1-O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{R2-O})_m-\text{OH}$ 通式 (1)

[0026] 其中 R1 和 R2 各自为 C2-C4 二价饱和烃连接基团, n 和 m 各自为 1-2 的正数。

[0027] (10) 显影剂,其包含:

[0028] 载体;和

[0029] 根据 (1)-(9) 任一项的调色剂。

[0030] (11) 图像形成设备,其包括:

[0031] 配置为使静电潜像显影的显影手段,其中所述显影手段容纳根据(1)-(9)任一项目的调色剂。

[0032] 本发明可提供调色剂,其具有优异的低温定影性和耐热存储稳定性,当其在图像形成设备中连续使用时导致较少的对部件的污染和其聚集,并长期提供优异的图像品质。

附图说明

[0033] 图 1A 是图示通过 X 射线衍射光谱法得到的衍射光谱的一个例子的图。

[0034] 图 1B 是图示 X 射线衍射光谱的拟合函数的一个例子的图。

具体实施方式

[0035] 以下详细解释本发明。

[0036] 本发明人对于上述问题已经坚持不懈地进行了研究,并且有以下发现。当调色剂包含有氨基甲酸酯或脲键的结晶树脂 C 作为结晶树脂,并在调色剂粒子的截面结构上形成所述树脂 C 分散于非结晶树脂中的海-岛(sea-island)结构时,可提供在确保高温高湿环境下的存储稳定性的情况下具有优异的低温定影性,且在连续使用图像形成设备时对光电导体具有较少污染且不导致调色剂粒子聚集从而保持优异的图像品质的调色剂。

[0037] 以下具体解释分别使用非结晶聚酯树脂和结晶聚酯树脂作为非结晶树脂和结晶树脂的例子。

[0038] 首先,解释表现出本发明效果的原因。

[0039] 常规地,通过向调色剂中添加具有适当熔点的结晶树脂,典型地添加结晶聚酯树脂来改进调色剂的低温定影性是公知的。此外,通过增加结晶聚酯树脂的量进一步改进低温定影性。然而,实际上,结晶聚酯树脂的使用量受到限制,因为由于以下原因在存储或连续印刷后图像品质降低:结晶聚酯树脂自身的性质,或由结晶聚酯树脂与非结晶聚酯树脂的部分共混而导致的耐热存储稳定性下降,得自结晶聚酯的柔性物质对光电导体的污染,以及由于调色剂粒子自身的变形而引起的调色剂粒子聚集。在包含仅由结晶聚酯树脂构成的粘结剂树脂的调色剂中,从根本上解决了部分共混的问题,且因此通过充分提高结晶聚酯树脂的熔点确保了耐热存储稳定性,但是树脂自身的机械强度不足。因此,倾向于导致塑性变形或伸长变形,并且不能防止因连续印刷而引起的调色剂粒子的聚集或对光电导体的污染。

[0040] 因此,通过将结晶树脂(例如结晶聚酯树脂)分散在其机械强度在玻璃态下得以确保的非结晶树脂(例如非结晶聚酯树脂)中以形成其中非结晶聚酯树脂为海且结晶聚酯树脂为岛的海-岛结构,可防止结晶聚酯树脂的暴露,并可确保耐热存储稳定性和低温定影性。然而,随着结晶聚酯树脂的添加量增加,结晶聚酯树脂的低机械强度影响整个调色剂,且因此不能充分防止对光电导体的污染和调色剂粒子聚集的发生。

[0041] 因此,通过向一部分结晶聚酯树脂中引入氨基甲酸酯键或脲键链段,该氨基甲酸酯键链段或脲键链段起到改进结晶聚酯树脂的机械强度的物理交联点的作用,且因此在确保低温定影性的同时,可防止调色剂粒子的聚集或对光电导体的污染。以所述的这种方式,完成了本发明。

[0042] 此外,以岛的形式存在的结晶聚酯树脂的形状优选接近球形,因为可降低暴露于表面的结晶聚酯树脂的比率,且可甚至进一步改进防止由连续印刷导致的对光电导体的污染的效果。具体地,以纵横比确定调色剂粒子截面中结晶聚酯树脂的形状,所述纵横比优选为 1-2。

[0043] 以下解释用于实现本发明调色剂粒子的新型结构的适宜方法的例子,所述新型结构包括结晶聚酯树脂在调色剂粒子中的上述形状。为了在本发明中简单且确定地获得新型形态,优选的是将重点放在使用的材料和制造工艺两者上。然而,以下描述的仅是一个例子,且其并不否定例如这种调色剂粒子结构未来以另一种方法实现。

[0044] 所述结晶聚酯树脂由于其结晶性典型地具有例如片晶和针晶的形式。由于所述结晶聚酯树脂分散在例如水性介质中,因此,得到片状或针状分散的成分。在通过聚集和粘着(凝聚,cohere)这样的分散成分,以及单独制备的非结晶聚酯树脂分散成分、颜料分散成分和脱模剂分散成分获得的调色剂中,结晶聚酯树脂以片形式或针形式存在于调色剂中。在结晶聚酯树脂具有这样的形状的情况下,结晶聚酯树脂倾向于暴露于表面。在结晶聚酯树脂通过例如加热或加压的方法一旦溶解在分散介质中并在搅拌下冷却而作为粒子沉淀的情况下,得到的分散成分为片状或针状,因此,如果添加至调色剂,这样的分散成分倾向于暴露于表面。

[0045] 存在通过减少晶体生长体系中分子链的可动性(mobility)以防止晶体生长而由例如片状或针状的高纵横比形状来形成接近球形的形状的方法,其例如通过以下进行:在将如下聚合物溶解在分散介质中的同时,通过除去该分散介质来减少溶解在该分散介质中的结晶聚酯树脂的量,从而导致结晶聚酯树脂的相分离,并在导致相分离的体系中形成晶体,其中所述聚合物是溶解于另外的(单独的)分散介质中的。此外,可通过如下实现分散成分接近球形的分散状态:通过树脂骨架的设计降低结晶聚酯树脂自身的结晶性以防止晶体结构的系统形成。关于降低结晶聚酯树脂的结晶性的方法,存在通过引入除表现出结晶性的结构以外的结构来扰乱规整性的方法。例如,其可通过适当地引入氨基甲酸酯键链段或脲键链段实现。

[0046] 通过除去分散介质导致结晶聚酯树脂相分离的方法可与调色剂的造粒同时进行。在根据溶解悬浮的调色剂制造中,例如,将调色剂材料如非结晶聚酯树脂、结晶聚酯树脂、颜料和脱模剂溶解或分散在溶剂中,将得到的溶液或分散液加热至可将结晶聚酯树脂溶解在溶剂中的温度,从而形成油相,将油相分散在水性介质中以形成粒子,在保持温度的情况下除去溶剂,最后降低温度,从而将调色剂中存在的结晶聚酯树脂的形状控制为接近球形。

[0047] 结晶聚酯树脂的形状还可利用降温速度控制。例如,当冷却速度慢时,由于在结晶聚酯树脂的形状确定前进行结晶,结晶聚酯树脂的形状倾向于为片状或针状。当冷却速度快时,由于在结晶聚酯树脂与非结晶聚酯树脂之间的相分离后导致结晶聚酯树脂的结晶,结晶聚酯树脂的形状倾向于为球形。然而,在冷却速度太快的情况下,全部调色剂粒子可在结晶聚酯树脂与非结晶聚酯树脂之间发生相分离前凝固。在此情况下,结晶聚酯树脂和非结晶聚酯树脂不能形成海-岛结构。

[0048] 关于作为岛存在的结晶聚酯树脂的尺寸,其在调色剂粒子截面上的等效圆直径(平均粒径)优选为 50nm-500nm。当其尺寸小于 50nm 时,结晶聚酯树脂和非结晶聚酯树脂实际上处于接近混溶状态的状态,且因此防止由连续印刷导致的对光电导体污染和调色

剂粒子聚集的效果变小。另一方面,当其尺寸大于 500nm 时,结晶聚酯树脂倾向于暴露于表面。在这种情况下,即使结晶聚酯树脂保持在调色剂粒子内部,得到的调色剂在施加外力时也倾向于变形,因为尽管通过引入氨基甲酸酯键或脲键抑制了塑性变形或伸长变形,但结晶聚酯树脂不是完全不可变形的,并且可能发生界面剥离,因为结晶聚酯树脂的域(畴, domain)是大的,且因此结晶聚酯树脂与非结晶聚酯树脂之间的扭曲由于变形而是大的。因此,调色剂的强度可下降。

[0049] 以岛的形式存在的结晶聚酯树脂的尺寸可通过结晶聚酯树脂、形成海的非结晶聚酯树脂以及调色剂的制造条件控制。

[0050] 例如,当结晶聚酯树脂的结构或极性(SP 值)与非结晶聚酯树脂的彼此较为接近时,结晶聚酯树脂的尺寸变得较小。当结晶聚酯树脂的结构或极性(SP 值)与非结晶聚酯树脂的太接近时,结晶聚酯树脂与非结晶聚酯树脂混合形成均相,而不形成海-岛结构。结晶聚酯树脂或非结晶聚酯树脂的结构关系不仅需要将各树脂作为整体考虑,还需要考虑各树脂的局部结构。

[0051] 例如,在结晶聚酯树脂具有氨基甲酸酯键链段或脲键链段的情况下,或者在这些键链段各自为具有一定长度的单元的情况下,结晶聚酯树脂易于分散在非结晶聚酯树脂中,且结晶聚酯树脂的尺寸倾向于为小的。然而,当氨基甲酸酯键链段或脲键链段的比率大时,可能难以分散结晶聚酯树脂。

[0052] [调色剂中结晶聚酯树脂的存在状态]

[0053] 调色剂粒子中结晶聚酯树脂的状态可例如通过透射电子显微镜(TEM)观察。关于透射电子显微镜,例如,可使用本领域中公知的装置如 LEM-2000(TOPCON CORPORATION 制)和 JEM-2000FX(JEOL Ltd. 制)进行观察。首先,将调色剂粒子嵌在可室温固化的环氧树脂中,并使该环氧树脂固化。接着,通过装备有金刚石刀片的切片机从环氧树脂切下薄片样品,并通过透射电子显微镜(TEM)以一个调色剂粒子的截面适应于视场的放大率(约 10,000 倍)拍摄照片。为了观察,可将薄片样品用四氧化钨或四氧化钼染色。

[0054] <纵横比的测量方法>

[0055] 纵横比由通过透射电子显微镜拍摄的调色剂粒子的截面照片测量。

[0056] 首先,通过分析由透射电子显微镜获得的图像来测定结晶聚酯树脂的域的长轴和短轴。具体地,当结晶聚酯树脂的域的轮廓被与该轮廓接触的两条平行线夹在中间时,确定它们之间的间隔最大的两条平行线。

[0057] 将由该两条平行线与结晶聚酯树脂的域的轮廓接触处的两个接触点之间形成的直线构成的线段称为长轴,并将该线段的长度称为长轴长度。

[0058] 随后,将结晶聚酯树脂的域被相对于得到的长轴的两条平行线夹在中间时,测定这两条平行线之间的间隔作为短轴长度。

[0059] 用长轴长度除以短轴长度得到的值为一个结晶聚酯树脂的纵横比。

[0060] 平均纵横比通过如下获得:随机选择 20 个调色剂粒子,测定各调色剂粒子的截面中存在的结晶聚酯树脂的域的纵横比,并计算得到的值的平均值。

[0061] (等效圆直径的测量方法)

[0062] 一个结晶聚酯树脂的等效圆直径为具有与结晶聚酯树脂的海的截面积相同面积的圆的直径。调色剂中结晶聚酯的等效圆直径通过如下获得:测定计算了纵横比的结晶聚

酯树脂的域的等效圆直径,并计算测定值的平均值。

[0063] (面积比)

[0064] 调色剂中结晶聚酯树脂的截面与整个调色剂粒子的截面的面积比是通过对已经计算了纵横比的 20 个调色剂粒子进行计算而得到的值的平均值。

[0065] < 结晶聚酯树脂 (C) >

[0066] 在本发明中,使用其主链中包含氨基甲酸酯键和 / 或脲键的结晶聚酯树脂 (C)。

[0067] 在本发明中,结晶树脂是包含具有晶体结构的链段的树脂,且其通过 X 射线衍射光谱仪得到的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰。

[0068] 所述结晶树脂具有如下特性:其通过施加热而急剧软化,且通过毛细管流变仪测量的结晶树脂的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶树脂的熔融热最大峰温度之比 (软化温度 / 熔融热最大峰温度) 为 0.8-1.6。

[0069] 此外,用于本发明的非结晶树脂是不具有晶体结构且其通过 X 射线衍射光谱仪测量的衍射光谱不具有得自晶体结构的衍射峰的树脂。所述非结晶树脂具有如下特性:其在施加热时逐渐软化,且非结晶树脂的软化温度与非结晶树脂的熔融热最大峰温度之比 (软化温度 / 熔融热最大峰温度) 大于 1.6。

[0070] 树脂的软化温度可通过毛细管流变仪 (例如 CFT-500D (Shimadzu Corporation 制)) 测量。当以 3°C /min 的加热速率加热 1g 充当样品的树脂时,通过活塞向样品施加 2.94MPa 的负荷,以将样品从直径 0.5mm 且长度 1mm 的喷嘴挤出。将毛细管流变仪的活塞下降量相对于温度作图,并将一半量的样品被挤出时的温度确定为软化温度。

[0071] 树脂的熔融热最大峰温度可通过差示扫描量热仪 (DSC) (差示扫描量热仪 Q2000 (TA Instruments 制)) 测量。关于预处理,将提供至熔融热最大峰温度测量的样品在 130°C 下熔化,之后以 1.0°C /min 的速率将样品从 130°C 冷却至 70°C,然后以 0.5°C /min 的速率从 70°C 冷却至 10°C。然后,通过 DSC 以 10°C /min 的加热速率加热样品以测量吸热和放热值的变化,并绘制“吸热-放热值”与“温度”的图。将在 20°C -100°C 范围内观察到的吸热峰温度确定为“Ta*”。在存在多个吸热峰的情况下,将具有最大吸热值的峰温度确定为 Ta*。此后,将样品在 (Ta*-10)°C 下存储 6 小时,之后在 (Ta*-15)°C 下存储 6 小时。随后,通过 DSC 将样品以 10°C /min 的冷却速率冷却至 0°C,然后以 10°C /min 的加热速率加热,以测量吸热和放热值的变化,并绘制与以上类似的图。将对应于吸热值最大峰的温度确定为熔融热最大峰温度。

[0072] 关于调色剂或树脂的吸热值,将样品以 10°C /min 的加热速率从室温加热至 150°C,在 150°C 下放置 10 分钟,然后冷却至室温并放置 10 分钟,然后再次以 10°C /min 的加热速率加热至 150°C 以进行 DSC 测量,将第二次加热的吸热峰与基线之间的面积确定为吸热值。

[0073] 基于尽可能多地获得因结晶树脂而带来的低温定影性和耐热存储稳定性两者的观点,粘结剂树脂中结晶树脂的量优选为 50 质量%以上,更优选 65 质量%以上,甚至更优选 80 质量%以上,且特别优选 95 质量%以上。当其量小于 50 质量%时,在得到的调色剂的粘弹性方面,表现不出粘结剂树脂的急剧熔化,且因此难以同时获得低温定影性和耐热存储稳定性。

[0074] 此外,基于得到的调色剂的定影性和耐热稳定性两者的观点, (C) / ((C) + (A)) 之比

优选为 0.15 以上,更优选 0.20 以上,甚至更优选 0.30 以上,且特别优选 0.45 以上,其中 (C) 为光谱的得自晶体结构的部分的积分强度, (A) 为光谱的得自非晶体结构的部分的积分强度,且所述光谱是通过 X 射线衍射光谱仪得到的粘结剂树脂的衍射光谱。

[0075] (C)/((C)+(A)) 之比是粘结剂树脂中结晶单元的量的指标,并且其是通过 X 射线衍射光谱法得到的粘结剂树脂的衍射光谱中得自晶体结构的主衍射峰与晕圈 (晕, halo) 的面积比。在本发明中, X 射线衍射光谱法通过装备有 2D 检测器的 X 射线衍射仪 (Bruker Japan 的具有 GADDS 的 D8 DISCOVER) 进行。

[0076] 关于用于测量的毛细管,使用直径 0.70mm 的标记管 (marked tube) (Lindemann glass)。将样品装填至毛细管中直至毛细管的顶部以进行测量。在装填样品的同时,进行轻敲,且轻敲数为 100 次。测量的具体条件如下:

[0077] 管电流:40mA

[0078] 管电压:40kV

[0079] 测角仪 2θ 轴:20.0000°

[0080] 测角仪 Ω 轴:0.0000°

[0081] 测角仪 Φ 轴:0.0000°

[0082] 检测器距离:15cm (宽角测量)

[0083] 测量范围: $3.2 \leq 2\theta (^{\circ}) \leq 37.2$

[0084] 测量时间:600 秒

[0085] 关于入射光学系统,使用具有直径 1mm 的针孔的平行光管。采用提供的软件对得到的 2D 数据进行积分 (x 轴: $3.2^{\circ} - 37.2^{\circ}$),以将 2D 数据转换成衍射强度和 2θ 的 1D 数据。

[0086] 下文中解释基于由 X 射线衍射光谱法得到的结果计算 (C)/((C)+(A)) 之比的方法。通过 X 射线衍射光谱法得到的衍射光谱的例子示于图 1A 和 1B 中。横轴表示 2θ ,纵轴表示 X 射线衍射强度,且两者均为线性轴。

[0087] 在图 1A 的 X 射线衍射光谱中,主峰 (P1,P2) 出现在 $2\theta = 21.3^{\circ}$ 、 24.2° 处,且晕圈 (h) 出现在包括这两个峰的宽范围内。主峰得自结晶结构,且晕圈得自非结晶结构。两个主峰和晕圈分别用下式 A(1)-A(3) 的高斯函数表示。

$$[0088] \quad fp1(2\theta) = ap1 \exp\{-(2\theta - bp1)^2 / (2cp1^2)\} \quad \text{式 A(1)}$$

$$[0089] \quad fp2(2\theta) = ap2 \exp\{-(2\theta - bp2)^2 / (2cp2^2)\} \quad \text{式 A(2)}$$

$$[0090] \quad fh(2\theta) = ah \exp\{-(2\theta - bh)^2 / (2ch^2)\} \quad \text{式 A(3)}$$

[0091] 在上式中, $fp1(2\theta)$ 、 $fp2(2\theta)$ 、 $fh(2\theta)$ 分别为对应于主峰 P1、P2 和晕圈的函数。

[0092] 然后,使用表示为这三个函数之和的下式 A(4) 作为整个 X 射线衍射光谱的拟合函数 (示于图 1B 中),并通过最小二乘法进行拟合。

$$[0093] \quad f(2\theta) = fp1(2\theta) + fp2(2\theta) + fh(2\theta) \quad \text{式 A(4)}$$

[0094] 用于拟合的变量为 9 个变量,即, $ap1$ 、 $bp1$ 、 $cp1$ 、 $ap2$ 、 $bp2$ 、 $cp2$ 、 ah 、 bh 和 ch 。关于各变量的拟合初始值,对于 $bp1$ 、 $bp2$ 和 bh 设定 X 射线衍射的峰位置 (在图 1A 和 1B 所示的例子中, $bp1 = 21.3$ 、 $bp2 = 24.2$ 、 $bh = 22.5$),并且对于其它变量,适当地赋值,且将这样的值设定为上述其它变量的拟合初始值,在该值下两个主峰和晕圈与 X 射线衍射光谱尽可能接近地匹配。

[0095] 所述拟合可例如采用微软公司的求解程序 (solver) Excel 2003 进行。

[0096] 作为结晶链段量的指标的 $(C)/((C)+(A))$ 之比可由高斯函数 $fp1(2\theta)$ 和 $fp2(2\theta)$ 以及高斯函数 $fh(2\theta)$ 的积分面积 (SP1、Sp2、Sh) 计算, 所述高斯函数 $fp1(2\theta)$ 和 $fp2(2\theta)$ 对应于拟合后的两个主峰 (P1, P2), 且所述高斯函数 $fh(2\theta)$ 对应于晕圈, 其中将 (Sp1+Sp2) 确定为 (C), 将 Sh 确定为 (A)。

[0097] 基于得到的调色剂的低温定影性和耐热存储稳定性两者的观点, 结晶树脂的熔融热最大峰温度优选为 50°C – 70°C , 更优选 55°C – 68°C , 且特别优选 60°C – 65°C 。当最大峰温度低于 50°C 时, 调色剂的低温定影性是期望的, 但其耐热存储稳定性不足。另一方面, 当其最大峰温度高于 70°C 时, 调色剂的耐热存储稳定性是期望的, 但其低温定影性不足。

[0098] 结晶树脂的软化温度与结晶树脂的熔融热最大峰温度之比 (软化温度 / 熔融热最大峰温度) 为 0.8–1.6, 优选 0.8–1.5, 更优选 0.8–1.4, 且特别优选 0.8–1.3。当该比值较小时, 所述树脂具有树脂急剧软化的特性, 并且基于得到的调色剂的低温定影性和耐热存储稳定性两者的观点, 其是更优异的。

[0099] 基于得到的调色剂的定影性的观点, 结晶树脂的重均分子量 (Mw) 优选为 2,000–100,000, 更优选 5,000–60,000, 且甚至更优选 8,000–30,000。当其重均分子量小于 2,000 时, 得到的调色剂的耐热反印性倾向于不足。当其重均分子量大于 100,000 时, 得到的调色剂的低温定影性倾向于不足。

[0100] 在本发明中, 树脂的重均分子量 (Mw) 可通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量装置 (例如 GPC-8220GPC, Tosoh Corporation 制) 测量。关于柱, 例如使用三根连接的柱子 TSKgel Super HZM-H, 15cm (Tosoh Corporation)。将待测量的树脂用四氢呋喃 (THF) (包含稳定剂, Wako Chemical Industries, Ltd. 制) 形成为 0.15% 溶液, 将得到的溶液用 $0.2\mu\text{m}$ 开口尺寸的过滤器过滤, 并使用滤液作为样品。将 THF 样品溶液 ($100\mu\text{L}$) 注入测量装置中, 并在 40°C 温度的环境下以 $0.35\text{mL}/\text{min}$ 流速进行测量。对于样品分子量的测量, 由在由若干个单分散聚苯乙烯标准样品制得的校准曲线的对数值与计数之间的关系计算样品的分子量。关于单分散聚苯乙烯标准样品, 使用 SHOWA DENKO K. K. 的 Showdex STANDARD Std. No. S-7300、S-210、S-390、S-875、S-1980、S-10.9、S-629、S-3.0 和 S-0.580 以及甲苯。作为检测器, 使用折射率 (RI) 检测器。

[0101] 本发明中使用的“结晶聚酯树脂 (C)”是包含结晶聚酯单元的树脂。具体地, 所述包含结晶聚酯单元的树脂为全部粘结剂树脂的 50 质量%以上, 优选 60 质量%以上, 更优选 75 质量%以上, 且甚至更优选 90 质量%以上。这是因为包含结晶聚酯单元的树脂的量越大, 调色剂的低温定影性越优异。其具体例子包括仅由包含结晶聚酯单元的树脂构成的树脂 (例如未改性结晶聚酯树脂), 其中连接结晶聚酯单元的树脂, 和其中结晶聚酯单元与另一聚合物键合的树脂 (所谓的嵌段聚合物和接枝聚合物)。大部分仅由结晶聚酯单元构成的树脂具有晶体结构, 但仅由结晶聚酯树脂构成的树脂倾向于通过外力而容易变形。

[0102] 其原因被认为如下。难以使结晶聚酯的全部部分均结晶, 且未结晶的部分 (无定形链段) 由于其分子链的自由度高而易于变形。甚至在具有晶体结构的部分中, 其高度有序的结构是典型地所谓薄片 (片晶, lamella) 结构, 其中通过折叠分子链形成平面, 并且所述平面被层叠。由于在薄片层之间大的键合力不起作用, 薄片层容易移位。如果调色剂用的粘结剂树脂通过外力容易变形, 则可能出现图像形成设备中调色剂的变形和

聚集,调色剂对部件的沉积或固化,以及最终的输出图像受损的倾向。因此,粘结剂树脂在施加外力时需要在一定程度上耐变形,并且具有韧性。

[0103] 基于赋予树脂韧性的观点,优选其中键合了具有拥有大的聚集能的氨基甲酸酯键链段、脲键链段或亚苯基链段的结晶聚酯单元的树脂,以及其中结晶聚酯单元和另一聚合物键合的树脂(所谓的嵌段聚合物和接枝聚合物)。其中,特别优选其中键合了具有氨基甲酸酯键链段或脲键链段的结晶聚酯单元的树脂,因为氨基甲酸酯键链段或脲键链段在分子链中的存在被认为由于大的分子间力而在无定形链段处或在薄片层之间形成表观交联点,并且所述树脂即使在定影到纸上后对纸也是可润湿的,从而增强定影强度。

[0104] < 结晶聚酯单元 >

[0105] 结晶聚酯单元的例子包括由多元醇和多元羧酸合成的缩聚聚酯单元、内酯开环聚合产物、聚羟基羧酸。其中,基于展示结晶性的观点,优选由二醇和二羧酸合成的缩聚聚酯单元。

[0106] - 多元醇 -

[0107] 多元醇的例子包括二醇以及三元至八元以上的多元醇。

[0108] 所述二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:脂族二醇,例如直链脂族二醇和支链脂族二醇;C4-C36 亚烷基醚二醇;C4-C36 脂环族二醇;脂环族二醇的环氧烷烃(“环氧烷烃”以下可称作“A0”);双酚 A0 加合物;聚内酯二醇;聚丁二烯二醇;含有羧基基团的二醇;含有磺酸基团或氨基磺酸基团的二醇;以及含有其它官能团如其中和盐的二醇。其中,优选其链中碳原子数为 2-36 的脂族二醇,且更优选其链中碳原子数为 2-36 的直链脂族二醇。这些可单独或组合使用。

[0109] 在全部二醇中直链脂族二醇的量优选为 80 摩尔%以上,更优选 90 摩尔%以上。其量为 80 摩尔%以上是有利的,因为得到的树脂的结晶性改进,合意地同时实现低温定影性和耐热存储稳定性,并且树脂硬度倾向于改进。

[0110] 直链脂族二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,18-十八烷二醇和 1,20-二十烷二醇。其中,优选乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇和 1,10-癸二醇,因为它们易于获得。

[0111] 其链中碳原子数为 2-36 的支链脂族二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 1,2-亚丙基二醇、丁烷二醇、己烷二醇、辛烷二醇、癸烷二醇、十二烷二醇、十四烷二醇、新戊二醇和 2,2-二乙基-1,3-丙烷二醇。

[0112] C4-C36 亚烷基醚二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇。

[0113] C4-C36 脂环族二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 1,4-环己烷二甲醇和氢化双酚 A。

[0114] 脂环族二醇的环氧烷烃(以下可简称为 A0)取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括环氧乙烷(以下可简称为 E0)、环氧丙烷(以下可简称为 P0)和环氧丁烷(以下可简称为 B0)的加合物(加合摩尔数:1-30)。

[0115] 双酚取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括双酚 A、双酚 F 或

双酚 S 的 A0 (如 EO、PO 和 BO) 加合物 (加合摩尔数 :2-30)。

[0116] 聚内酯二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括聚 ϵ -己内酯二醇。

[0117] 含有羧基基团的二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 C6-C24 二羟烷基链烷酸,例如 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA)、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基庚酸和 2,2-二羟甲基辛酸。

[0118] 含有磺酸基团或氨基磺酸基团的二醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:氨基磺酸二醇,例如 N,N-双(2-羟基乙基)氨基磺酸和 N,N-双(2-羟基乙基)氨基磺酸 PO(2mol) 加合物;N,N-双(2-羟基烷基)氨基磺酸(烷基中的碳原子数:1-6)A0 加合物(例如 EO 和 PO, A0 加合摩尔数:1-6);以及双(2-羟基乙基)磷酸酯。

[0119] 具有中和盐基团的二醇中包含的中和盐基团取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 C3-C30 叔胺(例如三乙基胺)和碱金属(例如钠盐)。

[0120] 其中,优选 C2-C12 亚烷基二醇、具有羧基基团的二醇、双酚的 A0 加合物、以及其任意组合。

[0121] 此外,任选地使用的三元至八元以上的多元醇取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:烷烃多元醇及其分子内或分子间脱水物(例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇和聚甘油);C3-C36 三元至八元以上的多元脂族醇,例如糖及其衍生物(例如蔗糖和甲基葡萄糖苷);三酚(例如三酚 PA)A0 加合物(加合摩尔数:2-30);线型酚醛清漆树脂(例如苯酚线型酚醛清漆和甲酚线型酚醛清漆)A0 加合物(加合摩尔数:2-30);以及丙烯酸基多元醇,例如(甲基)丙烯酸羟基乙酯和另一基于乙烯基的单体的共聚物。其中,优选三元至八元以上的多元脂族醇和线型酚醛清漆树脂 A0 加合物,并且更优选线型酚醛清漆树脂 A0 加合物。

[0122] - 多元羧酸 -

[0123] 多元羧酸的例子包括二羧酸和三价至六价以上的多元羧酸。

[0124] 二羧酸取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括脂族二羧酸(例如直链脂族二羧酸和支链脂族二羧酸),以及芳族二羧酸。其中,优选直链脂族二羧酸。

[0125] 脂族二羧酸取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:C4-C36 烷烃二羧酸,例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二羧酸、十八烷二羧酸和癸基琥珀酸;烯基琥珀酸,例如十二碳烯基琥珀酸、十五碳烯基琥珀酸和十八碳烯基琥珀酸;C4-C36 烯烃二羧酸,例如马来酸、富马酸和柠康酸;以及 C6-C40 脂环族二羧酸,例如二聚体酸(例如亚油酸二聚体)。

[0126] 芳族二羧酸取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 C8-C36 芳族二羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和 4,4'-联苯二羧酸。

[0127] 此外,任选的三价至六价以上的多元羧酸的例子包括 C9-C20 芳族多元羧酸,例如偏苯三甲酸和均苯四甲酸。

[0128] 注意,作为二羧酸或三价至六价以上的多元羧酸,可使用以上列举的酸的酸酐或 C1-C4 烷基酯。C1-C4 烷基酯的例子包括甲酯、乙酯和异丙酯。

[0129] 在所述二羧酸中,特别优选单独使用脂族二羧酸(优选己二酸、癸二酸、十二烷二

羧酸、对苯二甲酸或间苯二甲酸)。类似地,优选使用脂族二羧酸与芳族二羧酸(优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸或其低级烷基酯)的共聚物。共聚物中芳族二羧酸的量优选为 20 摩尔%以下。

[0130] - 内酯开环聚合产物 -

[0131] 内酯开环聚合产物取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:通过使用催化剂(例如金属氧化物和有机金属化合物)将内酯例如 C3-C12 单内酯(环中酯基数:1)(例如 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯)开环聚合而得到的内酯开环聚合产物;以及通过使用二醇(例如乙二醇和二甘醇)作为引发剂使 C3-C12 单内酯开环聚合而得到的在其末端具有羟基的内酯开环聚合产物。

[0132] C3-C12 单内酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但基于结晶性是观点,优选 ϵ -己内酯。

[0133] 内酯开环聚合产物可从商业产品中选择,且商业产品的例子包括高度结晶的聚己内酯,例如 Daicel Corporation 制造的 PLACCEL 系列的 H1P、H4、H5 和 H7。

[0134] - 聚羟基羧酸 -

[0135] 聚羟基羧酸的制备方法取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:对羟基羧酸例如乙醇酸和乳酸(例如 L-乳酸、D-乳酸和外消旋乳酸)直接实施脱水缩合反应的方法;以及使用催化剂例如金属氧化物和有机金属化合物对与羟基羧酸的 2 或 3 个分子之间的脱水缩合产物相当的 C4-C12 环状酯(环中酯基团数量为 2-3)例如乙交酯或丙交酯(例如 L-乳酸、D-乳酸和外消旋乳酸)进行开环聚合的方法。由于容易调节所得物的分子量,优选采用开环聚合的方法。

[0136] 在以上列举的环状酯中,基于结晶性的观点,优选 L-丙交酯和 D-丙交酯。此外,可将聚羟基羧酸的末端改性为具有羟基或羧基。

[0137] < 结晶聚酯单元连接的树脂 >

[0138] 获得其中连接了结晶聚酯单元的树脂的方法的例子包括包含如下的方法:预先制造在其末端含有活性氢例如羟基的结晶聚酯树脂,并将结晶聚酯单元用多异氰酸酯连接。根据该方法,可将氨基甲酸酯键位点引入树脂的骨架中,且因此可增强树脂的韧性。

[0139] 多异氰酸酯的例子包括二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯。

[0140] 二异氰酸酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括芳族二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和芳族脂族二异氰酸酯。其中,优选除 NCO 基团中的碳原子以外的碳原子数为 6-20 的芳族二异氰酸酯,碳原子数为 2-18 的脂族二异氰酸酯,碳原子数为 4-15 的脂环族二异氰酸酯,碳原子数为 8-15 的芳族脂族二异氰酸酯,这些二异氰酸酯的改性产物(包含氨基甲酸酯基团、碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、脲基团、缩二脲基团、脲二酮基团、脲亚胺基团、异氰脲酸酯基团或噁唑烷酮基团的改性产物),及其混合物。此外,可任选地组合使用三价以上的异氰酸酯。

[0141] 芳族二异氰酸酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括 1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、粗制 TDI、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、粗制 MDI[粗制二氨基苯基甲烷[甲醛与芳族胺(苯胺)或其混合物的缩合产物;二氨基二苯基甲烷与少量(例如 5 质量%-20 质量%)三官能以上的多元胺的混合物]的

光气化产物,多芳基多异氰酸酯(PAPI)]、1,5-萘二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、间异氰酸酯基苯基磺酰基异氰酸酯和对异氰酸酯基苯基磺酰基异氰酸酯。

[0142] 脂族二异氰酸酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯基己酸甲酯、富马酸二(2-异氰酸酯基乙基)酯、碳酸二(2-异氰酸酯基乙基)酯和2,6-二异氰酸酯基己酸2-异氰酸酯基乙酯。

[0143] 脂环族二异氰酸酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化MDI)、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯(氢化TDI)、4-环己烯-1,2-二羧酸二(2-异氰酸酯基乙基)酯、2,5-降莰烷二异氰酸酯和2,6-降莰烷二异氰酸酯。

[0144] 芳族脂族二异氰酸酯取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、对苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)和 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha''$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)。

[0145] 此外,二异氰酸酯的改性产物取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括包含氨基甲酸酯基团的改性产物、包含碳二亚胺基团的改性产物、包含脲基甲酸酯基团的改性产物、包含脲基团的改性产物、包含缩二脲基团的改性产物、包含脲二酮基团的改性产物、包含脲亚胺基团的改性产物、包含异氰脲酸酯基团的改性产物和包含噁唑烷酮基团的改性产物。其具体例子包括:二异氰酸酯的改性产物,例如改性MDI(例如氨基甲酸酯改性MDI、碳二亚胺改性MDI和三烷基磷酸酯改性MDI)和氨基甲酸酯改性TDI(例如含异氰脲酸酯的预聚物);二异氰酸酯的这些改性产物的混合物(例如改性MDI和氨基甲酸酯改性TDI的组合)。

[0146] 在这些二异氰酸酯中,优选除NCO基团中的碳原子以外的碳原子数为6-15的芳族二异氰酸酯,碳原子数为4-12的脂族二异氰酸酯,和碳原子数为4-15的脂环族二异氰酸酯。特别优选TDI、MDI、HDI、氢化MDI和IPDI。

[0147] <结晶聚酯单元与另一聚合物键合的树脂>

[0148] 关于获得结晶聚酯单元与另一聚合物键合的树脂的方法,存在:预先分开制造结晶聚酯单元和另一聚合物单元,并将这些单元键合的方法;预先制造结晶聚酯单元或另一聚合物单元,并在所制造的单元的存在下使其它聚合物聚合,从而键合这些单元的方法;以及在相同的反应体系中同时或相继地聚合结晶聚酯单元和另一聚合物单元,从而得到所述树脂的方法。第一或第二种方法是优选的,因为容易根据预期设计控制反应。

[0149] 第一种方法的例子包括与用于获得其中连接了结晶聚酯单元的树脂的前述方法类似地预先制备在其末端具有活性氢例如羟基的单元,并用多异氰酸酯连接该单元的方法。关于多异氰酸酯,可使用以上描述中列举的那些。此外,多异氰酸酯可通过以下方法得到:在一个单元的末端引入异氰酸酯基团,并使异氰酸酯基团与另一单元的活性氢反应。根据该方法,可在树脂的骨架中引入氨基甲酸酯键链段,且因此可增强树脂的韧性。

[0150] 关于第二种方法,在首先制备结晶聚酯单元,且接着制备的聚合物单元为非结晶聚酯单元、聚氨酯单元或聚脲单元的情况下,可通过使存在于结晶聚酯单元末端的羟基或羧基与用于获得另一聚合物单元的单体反应来得到结晶聚酯单元与另一聚合物键合的树

脂。

[0151] < 非结晶聚酯单元 >

[0152] 非结晶聚酯单元的例子包括由多元醇和多元羧酸合成的缩聚聚酯单元。关于多元醇和多元羧酸,可使用在结晶聚酯单元的描述中列举的那些。为了设计不具有结晶性的单元,可向聚合物骨架提供许多弯曲点或支化点。为了提供弯曲点,例如,使用双酚或其衍生物(例如双酚 A、双酚 F 或双酚 S 的 A0(例如 EO、PO 和 BO) 加合物(加合摩尔数:2-30)) 作为多元醇,以及使用邻苯二甲酸、间苯二甲酸或叔丁基间苯二甲酸作为多元羧酸。此外,为了引入支化点,可使用三元以上的多元醇或三价以上的多元羧酸。

[0153] < 聚氨酯单元 >

[0154] 聚氨酯单元的例子包括由多元醇(例如二醇和三元至八元以上的多元醇)与多异氰酸酯(例如二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯)合成的聚氨酯单元。其中,优选由二醇和二异氰酸酯合成的聚氨酯单元。

[0155] 关于二醇和三元至八元以上的多元醇,可使用在聚酯树脂的描述中作为二醇和三元至八元以上的多元醇列举的那些。

[0156] 关于二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯,可使用以上作为二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯列举的那些。

[0157] < 聚脲单元 >

[0158] 聚脲单元的例子包括由多元胺(例如二胺和三价以上的多元胺)与多异氰酸酯(例如二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯)合成的聚脲单元。

[0159] 所述二胺取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括脂族二胺和芳族二胺。其中,优选 C2-C18 脂族二胺和 C6-C20 芳族二胺。此外,可任选地使用上述三价以上的胺。

[0160] 所述 C2-C18 脂族二胺取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:C2-C6 亚烷基二胺,例如亚乙基二胺、亚丙基二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺和六亚甲基二胺;C4-C18 多亚烷基二胺,例如二亚乙基三胺、亚氨基二丙基胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺;所述亚烷基二胺或多亚烷基二胺的 C1-C4 烷基或 C2-C4 羟基烷基取代物,例如二烷基氨基丙基胺、三甲基六亚甲基二胺、氨基乙基乙醇胺、2,5-二甲基-2,5-六亚甲基二胺和甲基亚氨基二丙基胺;C4-C15 脂环族二胺,例如 1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、薄荷烷二胺和 4,4'-亚甲基二环己烷二胺(氢化亚甲基二苯胺);C4-C15 杂环状二胺,例如哌嗪、N-氨基乙基哌嗪、1,4-二氨基乙基哌嗪、1,4-二(2-氨基-2-甲基丙基)哌嗪、和 3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷;以及含有 C8-C15 芳族环的脂族胺,例如苯二亚甲基二胺和四氯-对-苯二亚甲基二胺。

[0161] 所述 C6-C20 芳族二胺取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括:未取代的芳族二胺,例如 1,2-、1,3- 或 1,4- 亚苯基二胺、2,4' 或 4,4'-二苯基甲烷二胺、粗制二苯基甲烷二胺(多苯基多亚甲基多元胺)、二氨基二苯基砜、联苯胺、硫代二苯胺、二(3,4-二氨基苯基)砜、2,6-二氨基吡啶、间氨基苄基胺、三苯基甲烷-4,4',4''-三胺和萘二胺;含有 C1-C4 核取代烷基的芳族二胺,例如 2,4- 或 2,6- 甲亚苯基二胺、粗制甲亚苯基二胺、二乙基甲亚苯基二胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二

(邻-甲苯胺)、联茴香胺、二氨基二甲苯基砒、1,3-二甲基-2,4-二氨基苯、1,3-二甲基-2,6-二氨基苯、1,4-二异丙基-2,5-二氨基苯、2,4-二氨基萘、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯、2,3-二甲基-1,4-二氨基萘、2,6-二甲基-1,5-二氨基萘、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5-二乙基-3'-甲基-2',4-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-2,2'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲酮、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基醚和 3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基砒;所述未取代的芳族二胺和/或具有 C1-C4 核取代烷基的芳族二胺的异构体以各种比率混合物;具有核取代吸电子基团(例如,卤素如 Cl、Br、I 和 F;和烷氧基如甲氧基和乙氧基;以及硝基)的芳族二胺,例如亚甲基二-邻-氯苯胺、4-氯-邻-亚苯基二胺、2-氯-1,4-亚苯基二胺、3-氨基-4-氯苯胺、4-溴-1,3-亚苯基二胺、2,5-二氯-1,4-亚苯基二胺、5-硝基-1,3-亚苯基二胺、3-二甲氧基-4-氨基苯胺;4,4'-二氨基-3,3'-二甲基-5,5'-二溴二苯基甲烷、3,3'-二氯联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、二(4-氨基-3-氯苯基)醚、二(4-氨基-2-氯苯基)丙烷、二(4-氨基-2-氯苯基)砒、二(4-氨基-3-甲氧基苯基)癸烷、二(4-氨基苯基)硫醚、二(4-氨基苯基)碲醚、二(4-氨基苯基)硒醚、二(4-氨基-3-甲氧基苯基)二硫化物、4,4'-亚甲基二(2-碘苯胺)、4,4'-亚甲基二(2-溴苯胺)、4,4'-亚甲基二(2-氟苯胺)、4-氨基苯基-2-氯苯胺;以及具有仲氨基的芳族二胺(例如,未取代的芳族二胺、含有 C1-C4 核取代烷基的芳族二胺、其异构体以各种共混比率的混合物、以及具有核取代吸电子基团的芳族二胺的一部分或全部伯氨基被使用低级烷基例如甲基和乙基的仲氨基代替),例如 4,4'-二(甲基氨基)二苯基甲烷和 1-甲基-2-甲基氨基-4-氨基苯。

[0162] 关于二胺,除以上列举的那些之外,还可使用聚酰胺多元胺,例如通过二羧酸(例如二聚体酸)与过量(每摩尔酸 2 摩尔以上)的多元胺(例如亚烷基二胺和多亚烷基多元胺)的缩合得到的低分子聚酰胺多元胺;以及聚醚多元胺,例如聚醚多元醇(例如聚亚烷基二醇)的氰乙基化产物的氢化物。

[0163] 此外,可使用通过用酮化合物对氨基化合物的氨基进行封端而得到的化合物。

[0164] 其中,优选由二胺和二异氰酸酯合成的聚脲单元。

[0165] 二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯的例子包括之前作为二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯列举的那些。

[0166] < 乙烯基聚合物单元 >

[0167] 乙烯基聚合物单元是通过乙烯基单体的均聚或共聚得到的聚合物单元。乙烯基单体的例子包括以下 (1)-(10):

[0168] [(1) 基于乙烯基的烃]

[0169] 基于脂族乙烯基的烃:烯烃(例如,乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、庚烯、二异丁烯、辛烷、十二碳烯、十八碳烯、和不同于以上的 α -烯烃)和二烯烃(例如,丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,6-己二烯和 1,7-辛二烯)。

[0170] 基于脂环族乙烯基的烃:单-或二-环烯烃和二烯烃(例如,环己烯、(二)环戊二烯、乙烯基环己烯和亚乙基双环庚烯)和萜烯(例如,蒎烯、柠檬烯和蒎)。

[0171] 基于芳族乙烯基的烃:苯乙烯和其烃基(例如,烷基、环烷基、芳烷基和/或烯基)取代产物(例如, α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯

乙烯、丁基苯乙烯、苯基苯乙烯、环己基苯乙烯、苄基苯乙烯、巴豆基苯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯和三乙烯基苯),以及乙烯基萘。

[0172] [(2) 含有羧基的乙烯基单体及其盐]

[0173] 含有羧基的乙烯基单体,例如 C3-C30 不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、其酸酐、和其单烷基 (C1-C24) 酯 [例如, (甲基) 丙烯酸、马来酸 (酐)、马来酸单烷基酯、富马酸、富马酸单烷基酯、巴豆酸、衣康酸、衣康酸单烷基酯、衣康酸二醇单醚、柠康酸、柠康酸单烷基酯和肉桂酸]。

[0174] [(3) 含有磺基团的乙烯基单体、乙烯基磺酸单酯及其盐]

[0175] C2-C14 烯烴磺酸,例如乙烯基磺酸、(甲基) 烯丙基磺酸、甲基乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸;

[0176] 其 C2-C24 烷基衍生物,例如 α -甲基苯乙烯磺酸;

[0177] 磺基(羟基)烷基-(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺,例如(甲基)丙烯酸磺基丙酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙烷磺酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙烷磺酸、3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、3-(甲基)丙烯酰胺-2-羟基丙烷磺酸、烷基(C3-C18)烯丙基磺基琥珀酸、聚($n = 2-30$)氧亚烷基(例如,单独的、或无规形式的、或嵌段形式的亚乙基、亚丙基和亚丁基)单(甲基)丙烯酸酯的硫酸酯[例如,聚($n = 5-15$)氧亚丙基单丙烯酸酯的硫酸酯]、和聚氧亚乙基多环状苯基醚的硫酸酯。

[0178] [(4) 含有磷酸基团的乙烯基单体及其盐]

[0179] (甲基)丙烯酰氧基烷基磷酸单酯,例如2-羟基乙基(甲基)丙烯酰基磷酸酯、苯基-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯;(甲基)丙烯酰氧基烷基(C1-C24)磷酸(例如,2-丙烯酰氧基乙基磷酸);及其盐。

[0180] 注意,以上(2)-(4)的盐的例子包括碱金属盐(例如,钠盐和钾盐)、碱土金属盐(例如钙盐和镁盐)、铵盐、胺盐和季铵盐。

[0181] [(5) 含有羟基的乙烯基单体]

[0182] 羟基苯乙烯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)芳基醇、巴豆醇、异巴豆醇、1-丁烯-3-醇、2-丁烯-1-醇、2-丁烯-1,4-二醇、炔丙醇、2-羟基乙基丙烯基醚和蔗糖烯丙基醚。

[0183] [(6) 含氮的乙烯基单体]

[0184] 含有氨基的乙烯基单体:(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、N-氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)烯丙基酰胺、(甲基)丙烯酸吗啉基乙酯、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、巴豆基胺、N,N-二甲基氨基苯乙烯、 α -乙酰氨基丙烯酸甲酯、乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基硫代吡咯烷酮、N-芳基亚苯基二胺、氨基呋唑、氨基噻唑、氨基吡啶、氨基咪唑、氨基巯基噻唑、和其盐。

[0185] 含有酰胺基团的乙烯基单体:(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰基吡啶、2-乙烯基吡啶、巴豆基胺、N,N-二甲基氨基苯乙烯、 α -乙酰氨基丙烯酸甲酯、乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基硫代吡咯烷酮、N-芳基亚苯基二胺、氨基呋唑、氨基噻唑、氨基吡

啉、氨基吡咯、氨基咪唑、氨基硫醇噻唑、及其盐,丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-亚甲基-二(甲基)丙烯酰胺、肉桂酸酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二苄基丙烯酰胺、甲基丙烯酰基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮。

[0186] 含有腈基团的乙烯基单体:(甲基)丙烯腈、氰基苯乙烯和氰基丙烯酸酯。

[0187] 含有季铵阳离子基团的乙烯基单体:(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、和含有叔胺(例如二烯丙基胺)基团的乙烯基单体的季铵化产物(例如,使用季铵化试剂如氯甲烷、硫酸二甲酯、苄基氯和碳酸二甲酯季铵化的化合物)。

[0188] 含有硝基的乙烯基单体:硝基苯乙烯。

[0189] [(7) 含有环氧基团的乙烯基单体]

[0190] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯和对-乙烯基苯基苯基醚。

[0191] [(8) 乙烯基酯、乙烯基(硫)醚、乙烯基酮、和乙烯基砜]

[0192] 乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、己二酸二烯丙基酯、乙酸异丙烯基酯、甲基丙烯酸乙酯、4-乙烯基苯甲酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、 α -乙氧基丙烯酸乙酯、含有C1-C50烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯[例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、和(甲基)丙烯酸二十烷基酯]、富马酸二烷基酯(两个烷基为C2-C8直链或支链或脂环族烷基基团)、马来酸二烷基酯(两个烷基为C2-C8直链或支链或脂环族烷基基团)、多(甲基)烯丙基氧基烷烃[例如,二烯丙基氧基乙烷、三烯丙基氧基乙烷、四烯丙基氧基乙烷、四烯丙基氧基丙烷、四烯丙基氧基丁烷和四甲基烯丙基氧基乙烷]、具有聚亚烷基二醇链的乙烯基单体[例如,聚乙二醇(分子量:300)单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(分子量:500)单丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯的甲醇环氧乙烷(10摩尔)加合物、和(甲基)丙烯酸酯的月桂醇环氧乙烷(30摩尔)加合物]、多(甲基)丙烯酸酯[例如,多元醇的多(甲基)丙烯酸酯,例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯]。

[0193] 乙烯基(硫)醚,例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基丙基醚、乙烯基丁基醚、乙烯基2-乙基己基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基2-甲氧基乙基醚、甲氧基丁二烯、乙烯基-2-丁氧基乙基醚、3,4-二氢-1,2-吡喃、2-丁氧基-2'-乙烯基氧基二乙基醚、乙烯基-2-乙基巯基乙基醚、乙酰氧基苯乙烯、和苯氧基苯乙烯。

[0194] 乙烯基酮,例如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基苯基酮。

[0195] 乙烯基砜,例如二乙烯基硫醚、对-乙烯基二苯基硫醚、乙烯基乙基硫醚、乙烯基乙基砜、二乙烯基砜和二乙烯基亚砜。

[0196] [(9) 其它乙烯基单体]

[0197] (甲基)丙烯酸异氰酸酯基乙酯和间-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯。

[0198] [(10) 含氟原子的乙烯基单体]

[0199] 4-氟苯乙烯、2,3,5,6-四氟苯乙烯、(甲基)丙烯酸五氟苯酯、(甲基)丙烯酸五氟苄酯、(甲基)丙烯酸全氟环己酯、(甲基)丙烯酸全氟环己基甲酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,4H-六氟丁酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,7H-十二氟庚酯、(甲基)丙烯酸全氟辛酯、(甲基)丙烯酸2-全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸三氢全氟十一烷基酯、(甲基)丙烯酸全氟降冰片基甲酯、(甲基)丙烯酸1H-全氟异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-(N-丁基全氟辛烷磺酰胺)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N-乙基全氟辛烷磺酰胺)乙酯、以及衍生自 α -氟丙烯酸的相应化合物、衣康酸双六氟异丙酯、马来酸双六氟异丙酯、衣康酸双全氟辛酯、马来酸双全氟辛酯、衣康酸双三氟乙酯和马来酸双三氟乙酯、七氟丁酸乙烯酯、全氟庚酸乙烯酯、全氟壬酸乙烯酯和全氟辛酸乙烯酯。

[0200] <其主链中包含脲键的结晶树脂>

[0201] 此外,粘结剂树脂优选包含其主链中包含脲键的结晶树脂。

[0202] 根据溶解度参数值(Polymer handbook,第四版),脲键的内聚能为50,230[J/mol],其为氨基甲酸酯键的内聚能(26,370[J/mol])的约两倍。因此,预期这样的树脂即使以少量使用也可改进定影期间调色剂的韧性和耐反印性。

[0203] 为了获得在其主链中包含脲键的树脂,使多异氰酸酯化合物和多元胺化合物反应,或者使多异氰酸酯化合物与水反应,并使通过异氰酸酯的水解产生的氨基与残留的异氰酸酯基团反应。在其主链中包含脲键的树脂的制造中,除了上述化合物外,还可同时使多元醇化合物反应,从而拓宽树脂设计的自由度。

[0204] <<<多异氰酸酯>>>

[0205] 关于多异氰酸酯,除上述二异氰酸酯和三价以上的多异氰酸酯(以下可称作低分子量多异氰酸酯)以外,还可使用在其末端或侧链具有异氰酸酯基团的聚合物(以下可称作预聚物)。

[0206] 预聚物的制备方法的例子包括:使低分子量多异氰酸酯与后述的多元胺化合物在异氰酸酯过量下反应,从而得到在其末端具有异氰酸酯基团的聚脲预聚物的方法;以及使低分子量多异氰酸酯与多元醇化合物在异氰酸酯过量下反应,从而得到在其末端含有异氰酸酯基团的预聚物的方法。可单独使用以任意这些方法得到的预聚物,或者可组合使用以相同方法得到的两种或更多种预聚物或通过两种不同的方法得到的两种或更多种预聚物。此外,可将预聚物与一种、或两种或更多种类型的低分子量多异氰酸酯组合使用。

[0207] 使用的多异氰酸酯的比率以异氰酸酯基团[NCO]与多元胺的氨基基团[NH₂]的当量比[NCO]/[NH₂],或以异氰酸酯基团[NCO]与多元醇的羟基基团[OH]的当量比[NCO]/[OH]确定,其典型地为5/1-1.01/1,优选4/1-1.2/1,且更优选2.5/1-1.5/1。当[NCO]的摩尔比大于5时,其中的氨基甲酸酯键或脲键过多,且因此熔融调色剂的弹性模量太高,因为得到的树脂用作调色剂的粘结剂树脂,导致调色剂差的定影性。当[NCO]的摩尔比小于1.01时,聚合度变高,且所产生的预聚物的分子量大,因此在调色剂的制造中难以将预聚物与其它材料混合,或熔融调色剂的弹性模量变得太高,可导致调色剂差的定影性。因此,该摩尔比范围是不优选的。

[0208] <<<多元胺>>>

[0209] 多元胺的例子包括前述二胺和前述三价以上的多元胺。

[0210] <<< 多元醇 >>>

[0211] 关于多元醇,除上述二醇和三元至八元以上的多元醇(以下可称作低分子量多元醇)外,还可使用在其末端或侧链含有羟基基团的聚合物(可称作高分子量多元醇)。

[0212] 高分子量多元醇的制备方法的例子包括:使低分子量多异氰酸酯与低分子量多元醇在羟基基团过量下反应,从而得到在其末端具有羟基基团的聚氨酯的方法;以及使多元羧酸与低分子量多元醇化合物在羟基基团过量下反应,从而得到在其末端具有羟基基团的聚酯的方法。

[0213] 为了调节在其末端具有羟基基团的聚氨酯或聚酯,低分子量多元醇与低分子量多异氰酸酯之比 $[OH]/[NCO]$ 或者低分子量多元醇与多元羧酸之比 $[OH]/[COOH]$ 典型地为 2/1-1/1,优选 1.5/1-1/1,且更优选 1.3/1-1.02/1。

[0214] 当羟基基团的摩尔比大于 2 时,聚合反应不进行使得可得不到目标高分子量多元醇。当羟基基团的摩尔比小于 1.02 时,聚合度变高,且高分子量多元醇的分子量变得太大,且因此在调色剂的制造中难以将其与其它材料混合,或者熔融调色剂的弹性模量变得太高,可导致调色剂差的定影性。因此,该摩尔比范围是不优选的。

[0215] <<< 多元羧酸 >>>

[0216] 多元羧酸的例子包括前述二羧酸和前述三价至六价以上的多元羧酸。

[0217] <<< 主链中包含脲键的结晶树脂 >>>

[0218] 为了向得到的树脂赋予结晶性,可将其主链中具有结晶性的聚合物单元引入到树脂中。关于具有适合作为调色剂用的粘结剂树脂的熔点的结晶聚酯单元,有聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的长链烷基酯单元和结晶聚酯单元。其中,结晶聚酯单元是优选的,因为末端具有醇的单元可容易地制造,且其可容易地作为多元醇化合物引入到包含脲键的树脂中。

[0219] 结晶聚酯单元的例子包括由多元醇和多元羧酸合成的缩聚聚酯单元、内酯开环聚合产物和聚羟基羧酸。其中,基于表现结晶性的观点,优选由二醇和二羧酸合成的缩聚聚酯单元。

[0220] 关于二醇,可使用在多元醇的描述中作为二醇列举的那些。其中,优选其链中的碳原子数为 2-36 的脂族二醇,且更优选直链脂族二醇。这些可单独或组合使用。

[0221] 其中,基于易于获得的观点,优选乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇和 1,10-癸二醇。

[0222] 直链脂族二醇在全部二醇中的量优选为 80mol% 以上,更优选 90mol% 以上。其量为 80mol% 以上是优选的,因为改进了树脂的结晶性,合意地实现了低温定影性和耐热存储稳定性两者,且树脂的硬度倾向于改进。

[0223] 关于二羧酸,可使用在多元羧酸的描述中作为二羧酸列举的那些。其中,更优选直链脂族二羧酸。

[0224] 在二羧酸中,脂族二羧酸(优选己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸)的单独使用是特别优选的。类似地,还优选使用脂族二羧酸与芳族二羧酸(优选对苯二甲酸、间苯二甲酸和叔丁基间苯二甲酸,以及任意这些芳族二羧酸的低级烷基酯)的共聚物。芳族二羧酸的共聚量优选为 20mol% 以下。

[0225] <<< 向调色剂中引入主链中包含脲键的结晶树脂 >>>

[0226] 可通过如下得到调色剂:使用其中预先形成脲键的树脂作为粘结剂树脂,将该粘

结剂树脂与其它调色剂构成材料例如着色剂、脱模剂和电荷控制剂混合,以及对混合物进行造粒。而脲键可通过混合多异氰酸酯化合物、多元胺化合物和 / 或水以及除了粘结剂树脂之外的任选的调色剂构成材料例如着色剂、脱模剂和电荷控制剂而形成。包含脲键的高分子量结晶树脂可特别地通过使用预聚物作为多异氰酸酯化合物而均匀地引入到调色剂中,且因此得到的调色剂具有均匀的热性质和带电性质,并且可获得调色剂的定影性和抗应力性两者。因此,预聚物的使用是优选的。此外,所述预聚物优选为通过使低分子量多异氰酸酯与多元醇化合物在异氰酸酯过量下反应而得到的预聚物,因为粘弹性得以抑制。所述多元醇化合物优选为通过使多元羧酸与低分子量多元醇化合物在羟基过量下反应而得到的在其末端包含羟基的聚酯,因为可获得适用于调色剂的热性质。在聚酯由结晶聚酯单元组成的情况下,其是优选的,因为调色剂的高分子量组分表现出急剧熔融,并且可获得具有优异的低温定影性的调色剂。

[0227] 此外,在通过在水性介质中造粒来获得本发明调色剂的情况下,脲键可在温和的条件下形成,因为充当分散介质的水与多异氰酸酯化合物反应。

[0228] 在本发明中,粘结剂树脂可单独或组合使用。此外,可组合使用具有不同的重均分子量的粘结剂树脂。优选的是粘结剂树脂至少包含第一结晶树脂和具有比第一结晶树脂大的重均分子量 M_w 的第二结晶树脂,因为可获得优异的低温定影性和耐热反印性两者。

[0229] 此外,第二结晶树脂优选通过如下得到:使用结晶树脂前体,该结晶树脂前体为包含异氰酸酯基团的改性结晶树脂;并使改性结晶树脂与包含活性氢基团的化合物反应以使该树脂扩链。在此情况下,粘结剂树脂前体与包含活性氢基团的化合物的反应优选在调色剂的制造过程期间进行。由此,可将具有大的重均分子量的粘结剂树脂均匀分散在调色剂中,并可防止调色剂粒子之间的性质变化。

[0230] 而且,优选的是:第一结晶树脂为其主链中包含氨基甲酸酯键和 / 或脲键的结晶树脂;以及第二结晶树脂为通过使粘结剂树脂前体与包含活性氢基团的化合物反应从而使树脂扩链而得到的,所述粘结剂树脂前体为通过对第一结晶树脂进行改性而得到的。通过使第一结晶树脂和第二结晶树脂的组成结构相似,可将这两种类型的粘结剂树脂均匀分散在调色剂中,并可甚至进一步抑制调色剂粒子之间的性质变化。

[0231] 关于结晶树脂,可组合使用结晶树脂和非结晶树脂。优选的是粘结剂树脂的主要组分为结晶树脂。

[0232] < 非结晶聚酯树脂 (A) >

[0233] 非结晶聚酯树脂 (A) 的例子包括内酯的开环聚合产物、羟基羧酸的缩聚产物以及多元醇与多元羧酸的缩聚产物。其中,基于设计自由度的观点,优选多元醇与多元羧酸的缩聚产物。

[0234] 非结晶聚酯树脂 (A) 的峰值分子量典型地为 1,000–30,000, 优选 1,500–10,000, 且甚至更优选 2,000–8,000。当其峰值分子量小于 1,000 时,得到的调色剂的耐热存储稳定性不足。当其峰值分子量大于 30,000 时,得到的调色剂的低温定影性对于用作显影静电潜像用的调色剂而言是差的。

[0235] < 多元醇 >

[0236] 多元醇 (1) 的例子包括二醇 (1-1) 和三元以上的多元醇 (1-2)。优选单独的 (1-1), 以及 (1-1) 与少量 (1-2) 的混合物。

[0237] 二醇 (1-1) 的例子包括：亚烷基二醇（例如，乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇）；亚烷基醚二醇（例如，乙二醇、三甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇）；脂环族二醇（例如，1,4-环己烷二甲醇和氢化双酚 A）；双酚（例如，双酚 A、双酚 F 和双酚 S）；脂环族二醇的环氧烷烃（例如，环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷）加合物；4,4'-二羟基联苯，例如 3,3'-二氟-4,4'-二羟基联苯；双（羟基苯基）烷烃，例如双（3-氟-4-羟基苯基）甲烷、1-苯基-1,1-双（3-氟-4-羟基苯基）乙烷、2,2-双（3-氟-4-羟基苯基）丙烷、2,2-双（3,5-二氟-4-羟基苯基）丙烷（异名：四氟双酚 A）和 2,2-双（3-羟基苯基）-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷；双（4-羟基苯基）醚，例如双（3-氟-4-羟基苯基）醚；以及双酚的环氧烷烃（例如，环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷）加合物。

[0238] 其中，优选 C2-C12 亚烷基二醇和双酚的环氧烷烃加合物，且特别优选双酚的环氧烷烃加合物、以及双酚的环氧烷烃加合物与 C2-C12 亚烷基二醇的组合。

[0239] 三元以上的多元醇 (1-2) 的例子包括：三元至八元以上的多元脂族醇（例如，甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨糖醇）；三元以上的酚（例如，三酚 PA、苯酚线型酚醛清漆和甲酚线型酚醛清漆）；以及三元以上的多酚的环氧烷烃加合物。

[0240] 为了形成如本发明调色剂中的海-岛结构，避免具有与结晶聚酯树脂 (C) 的结构相似的结构的重单元是理想的。就此而言，关于以上列举的那些中的优选的多元醇，优选使用具有支链结构的亚烷基二醇（例如，1,2-丙二醇）或脂环族二醇（例如，1,4-环己烷二甲醇和氢化双酚 A）作为相对于全部多元醇组分为 90mol% 以上的主要组分。

[0241] 此外，得自双酚的骨架（例如由以下通式 (1) 表示的）倾向于相对容易地与结晶聚酯树脂 (C) 混合。因此，相对于构成非结晶聚酯树脂 (A) 的多元醇组分，由通式 (1) 表示的多元醇的量优选为 0mol% - 10mol%。更优选不使用由通式 (1) 表示的多元醇。

[0242] $\text{HO}-(\text{R1-O})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{R2-O})_m-\text{OH}$ 通式 (1)

[0243] 在通式 (1) 中，R1 和 R2 各自为 C2-C4 二价饱和烃连接基团，且 n 和 m 各自为 1-2 的正数。

[0244] < 多元羧酸 >

[0245] 多元羧酸 (2) 的例子包括二羧酸 (2-1) 和三价以上的多元羧酸 (2-2)，且优选单独的 (2-1)、以及 (2-1) 与少量 (2-2) 的混合物。

[0246] 二羧酸 (2-1) 的例子包括亚烷基二羧酸（例如，琥珀酸、己二酸和癸二酸）、亚烯基二羧酸（例如，马来酸和富马酸）、芳族二羧酸（例如，邻苯二甲酸、间苯二甲酸和萘二羧酸）、3-氟间苯二甲酸、2-氟间苯二甲酸、2-氟对苯二甲酸、2,4,5,6-四氟间苯二甲酸、2,3,5,6-四氟对苯二甲酸、5-三氟甲基间苯二甲酸、2,2-双（4-羧基苯基）六氟丙烷、2,2-双（3-羧基苯基）六氟丙烷、2,2'-双（三氟甲基）-4,4'-联苯二羧酸、3,3'-双（三氟甲基）-4,4'-联苯二羧酸、2,2'-双（三氟甲基）-3,3'-联苯二羧酸和六氟亚异丙基二邻苯二甲酸酐。其中，优选 C4-C20 亚烷基二羧酸和 C8-C20 芳族二羧酸。

[0247] 三价以上的多元羧酸 (2-2) 的例子包括 C9-C20 芳族多元羧酸（例如，偏苯三甲酸和均苯四甲酸）。注意，关于多元羧酸 (2)，可使用任意以上列举的酸的酸酐或低级烷基酯（例如，甲酯、乙酯和异丙酯）与多元醇 (1) 反应。

[0248] 其中，为了形成如本发明调色剂中的海-岛结构，优选避免使用具有与结晶聚酯

树脂 (C) 的结构较接近的结构的重单元。例如,相对于全部多元羧酸组分,亚烷基二羧酸(例如,琥珀酸、己二酸和癸二酸)的使用量为 50mol% 以下,优选 90mol% 以下。

[0249] 在得到的着色树脂粒子的机械强度得以增强,或得到的着色树脂粒子用作显影静电潜像用的调色剂的情况下,出于除上述增强机械强度外还防止定影期间热反印的目的,着色树脂粒子可通过将在其末端包含异氰酸酯基团的改性树脂溶解而得到。用于得到改性树脂的方法的例子包括:在包含异氰酸酯基团的单体的存在下进行聚合反应,从而得到包含异氰酸酯基团的树脂的方法;以及在通过聚合得到在其末端包含活性氢的树脂后,使得到的树脂与多异氰酸酯反应从而在聚合物的末端引入异氰酸酯基团的方法。基于对在末端引入异氰酸酯基团的控制的观点,后一方法是优选的。活性氢的例子包括羟基基团(例如,醇羟基和酚羟基)、氨基基团、羧基基团和巯基基团。其中,醇羟基基团是优选的。基于粒子均匀性的观点,改性树脂的骨架优选与溶解在有机溶剂中的树脂的相同,更优选为聚酯骨架。关于用于得到在聚酯的末端包含醇羟基基团的树脂的方法,可在多元醇的官能团数量大于多元羧酸的官能团数量的情况下进行多元醇与多元羧酸的缩聚反应。

[0250] 改性树脂的异氰酸酯基团的一部分通过在将油相分散在水相的过程中导致的水解而变为氨基基团,且产生的氨基基团与剩余的异氰酸酯基团反应以进行扩链反应。除上述反应外,出于确保进行扩链反应或引入交联点的目的,可组合使用上述胺化合物。

[0251] 使用的非结晶聚酯树脂 (A) 的玻璃化转变温度 (T_g) 优选为 40°C – 75°C ,更优选 50°C – 65°C 。当其玻璃化转变温度低于 40°C 时,得到的调色剂的耐热存储稳定性可不足。当其玻璃化转变温度高于 75°C 时,得到的调色剂的定影性可不足。关于玻璃化转变温度的测量,例如,可使用差示扫描量热仪(例如,Seiko instruments Inc. 制的 DSC-6220R)。首先,将样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热至 150°C ,之后在 150°C 放置 10 分钟。然后,将样品冷却至室温,接着放置 10 分钟。将样品再次以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 150°C 。玻璃化转变温度可由等于或低于玻璃化转变温度的基线与表现出玻璃化转变的曲线线段的切线的交点确定。

[0252] 本发明的调色剂的制造方法没有特别限制,且其例子包括常规的湿式造粒方法(例如,溶解悬浮和乳化聚集)和粉碎方法。由于分子链可通过捏合而切断且难以均匀地捏合高分子量树脂和低分子量树脂,优选溶解悬浮和乳化聚集,它们是不包括粘结剂树脂的捏合的制造方法。基于调色剂粒子中树脂的均匀性的观点,溶解悬浮是特别优选的。

[0253] [溶解悬浮]

[0254] 首先,将调色剂材料例如着色剂、粘结剂树脂和脱模剂分散或溶解在有机溶剂中,从而形成调色剂材料液。然后,将调色剂材料液在水性介质中在表面活性剂和树脂粒子的存在下乳化,从而得到粒子。

[0255] (有机溶剂)

[0256] 有机溶剂优选是挥发性的,且具有低于 100°C 的沸点,因为这样的有机溶剂容易在形成调色剂母粒子后除去。其具体例子包括甲苯、二甲苯、苯、四氯化碳、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、氯仿、单氯苯、偏二氯乙烯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮和甲基异丁基酮,并且这些可单独或组合使用。特别优选芳族溶剂(例如,甲苯和二甲苯)、卤化烃(例如,二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿和四氯化碳)和乙酸乙酯。相对于 100 质量份的调色剂材料,有机溶剂的使用量典型地为 0 质量份–300 质量份,优选 0 质量

份-100 质量份,且更优选 25 质量份-70 质量份。

[0257] (水性介质)

[0258] 水性介质可为单独的水,或者包含有机溶剂例如醇(例如,甲醇、异丙醇和乙二醇)、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、溶剂剂(例如,甲基溶剂剂(注册商标))和低级酮(例如,丙酮和甲基乙基酮)的水性介质。

[0259] 相对于 100 质量份调色剂材料液所使用的水性介质的量典型地为 50 质量份-2,000 质量份,优选 100 质量份-1,000 质量份。当其量小于 50 质量份时,调色剂材料液的分散状态是不合意的,且因此不能获得具有预期粒径的调色剂粒子。当其量大于 2,000 质量份时,经济上是不合意的。

[0260] (表面活性剂和树脂粒子)

[0261] 此外,将分散剂例如表面活性剂和树脂粒子适当地添加至水性介质,以改进着色剂、混杂树脂(hybrid resin)和/或脱模剂的分散。

[0262] 表面活性剂的例子包括:阴离子型表面活性剂,例如烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐和膦酸酯;阳离子型表面活性剂,例如基于胺盐的表面活性剂(例如,烷基胺盐、胺醇脂肪酸衍生物、多元胺脂肪酸衍生物和咪唑啉)和基于季铵盐的表面活性剂(例如,烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐和苄索氯铵);非离子型表面活性剂,例如多元醇衍生物;和两性表面活性剂,例如丙氨酸、十二烷基二(氨基乙基)甘氨酸、二(辛基氨基乙基)甘氨酸和 N-烷基-N,N-二甲基铵甜菜碱。

[0263] 此外,包含氟烷基基团的表面活性剂的使用在其少量下也可改进其效果。优选使用的包含氟烷基基团的阴离子型表面活性剂的例子包括 C2-C10 氟烷基羧酸或其金属盐、全氟辛烷磺酰基谷氨酸二钠、3-[ω -氟烷基(C6-C11)氧基]-1-烷基(C3-C4)磺酸钠、3-[ω -氟烷基(C6-C8)-N-乙基氨基]-1-丙烷磺酸钠、氟烷基(C11-C20)羧酸或其金属盐、全氟烷基羧酸(C7-C13)或其金属盐、全氟烷基(C4-C12)磺酸或其金属盐、全氟辛烷磺酸二乙醇酰胺、N-丙基-N-(2-羟基乙基)全氟辛烷磺酰胺、全氟烷基(C6-C10)磺酰胺丙基三甲基铵盐、全氟烷基(C6-C10)-N-乙基磺酰基甘氨酸盐和单全氟烷基(C6-C16)乙基磷酸酯。

[0264] 其商业产品的例子包括: SURFLON S-111、S-112、S-113(均由 Asahi Glass Co., Ltd. 制); FLUORAD FC-93、FC-95、FC-98、FC-129(均由 Sumitomo3M Limited 制); UNIDYNE DS-101、DS-102(均由 DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 制); MEGAFAC F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(均由 DIC Corporation 制); EFTOP EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204(均由 Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd. 制); 和 FUTARGENT F-100、F150(均由 NEOS COMPANY LIMITED 制)。

[0265] 此外,阳离子型表面活性剂的例子包括包含氟烷基基团的脂族伯、仲或叔全氟烷基(C6-C10)磺酰胺,脂族季铵盐(例如丙基三甲基铵盐)、苄烷铵盐、苄索氯铵、吡啶鎓盐和咪唑鎓盐。其商业产品的例子包括 SURFLON S-121(Asahi Glass Co., Ltd. 制)、FLUORAD FC-135(Sumitomo3M Limited 制)、UNIDYNE DS-202(DAIKIN INDUSTRIES, LTD. 制)、MEGAFAC F-150、F-824(DIC Corporation 制)、EFTOP EF-132(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd. 制)和 FUTARGENT F-300(NEOS COMPANY LIMITED 制)。

[0266] (树脂粒子)

[0267] 关于树脂粒子,可使用任何树脂,只要其为可形成水性分散体的树脂。用于树脂粒子的树脂可为热塑性树脂或热固性树脂。树脂的例子包括乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、基于硅的树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、苯胺树脂、离聚物树脂和聚碳酸酯树脂。关于树脂,可组合使用选自以上列举的树脂的两种或更多种树脂。

[0268] 其中,优选乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和聚酯树脂及其混合物,因为它们可容易地形成球形树脂粒子的水性分散体。例如,乙烯基树脂为乙烯基单体的均聚物或共聚物。乙烯基树脂的例子包括树脂例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、(甲基)丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物。树脂粒子的平均粒径为 5nm-200nm,优选 20nm-300nm。此外,还可使用无机化合物分散剂(例如,磷酸三钙、碳酸钙、氧化钛、胶体二氧化硅和羟基磷灰石)。

[0269] (分散剂)

[0270] 关于可与上述树脂粒子组合使用的分散剂和无机化合物分散剂,可使用聚合物型保护胶体来稳定分散的液滴。其例子包括:酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 α -氰基甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、富马酸、马来酸和马来酸酐;包含羟基基团的基于(甲基)丙烯酰基的单体,例如丙烯酸 β -羟基乙酯、甲基丙烯酸 β -羟基乙酯、丙烯酸 β -羟基丙酯、甲基丙烯酸 β -羟基丙酯、丙烯酸 γ -羟基丙酯、甲基丙烯酸 γ -羟基丙酯、丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、二甘醇单丙烯酸酯、二甘醇单甲基丙烯酸酯、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺;乙烯醇或与乙烯醇的醚,例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基丙基醚;乙烯醇和包含羧基基团的化合物的酯,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯;化合物,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺或其羟甲基化合物;酰氯,例如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯;含氮化合物或包含其杂环的化合物(例如乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑和乙烯亚胺)的均聚物或共聚物;基于聚氧乙烯的化合物,例如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧丙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺、聚氧丙烯烷基酰胺、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基苯基醚、聚氧乙烯硬脂基苯基酯和聚氧乙烯壬基苯基酯;和纤维素,例如甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。

[0271] (分散方法)

[0272] 分散方法没有特别限制,而可使用本领域已知的常规设备,例如低速剪切分散装置、高速剪切分散装置、摩擦分散装置、高压喷射装置和超声波分散装置。其中,为了获得 2 μ m-20 μ m 的分散成分直径,优选高速剪切分散装置。在使用高速剪切分散装置的情况下,对其转速没有特别限制,但其典型地为 1,000rpm-30,000rpm,优选 5,000rpm-20,000rpm。分散持续时间没有特别限制,但在间歇系统的情况下,其典型地为 0.1 分钟-5 分钟。分散期间的温度典型地为 0℃-150℃(压力下),优选 40℃-98℃。

[0273] (有机溶剂的除去、洗涤和干燥)

[0274] 将有机溶剂从经乳化的分散成分(反应产物)除去,对所得物进行洗涤,然后干燥从而得到调色剂母粒子。

[0275] 为了除去有机溶剂,将整个体系在层流搅拌状态下逐渐加热,并在一定温度范围内内施加强的搅拌力,之后除去溶剂,从而制造纺锤形状的调色剂母粒子。此外,在溶解于酸和碱两者中的化合物例如磷酸钙用作分散稳定剂的情况下,将磷酸钙用酸例如盐酸溶解,之后用水洗涤,从而从调色剂母粒子除去磷酸钙。除所述方法外,还可通过采用酶的分解除去分散稳定剂。向得到的调色剂母粒子,放置电荷控制剂,并沉积无机粒子例如二氧化硅粒子和氧化钛粒子作为外添加剂,从而得到调色剂。注意,电荷控制剂的放置和外添加剂的外添加通过采用混合器等的常规方法进行。

[0276] 基于粒径均匀性的观点,本发明调色剂的[体均粒径/数均粒径]的比值优选为1.0-1.4,更优选为1.0-1.3。调色剂的体均粒径典型地优选为0.1 μ m-16 μ m,尽管其取决于调色剂的用途而变化。其上限更优选为11 μ m,特别优选9 μ m。其下限更优选为0.5 μ m,特别优选1 μ m。注意,调色剂的体均粒径和数均粒径可通过 Multisizer III(Beckman Coulter Inc. 制)同时测量。

[0277] <粒径的测量>

[0278] 着色树脂粒子的体均粒径根据 Coulter 计数法测量。测量装置的例子包括 Coulter Counter TA-II、Coulter Multisizer II 和 Coulter Multisizer III(均由 Beckman Coulter Inc. 制)。以下解释测量方法。

[0279] 首先,将0.1mL-5mL表面活性剂(优选烷基苯磺酸盐)作为分散剂加入100mL-150mL电解质中。注意,所述电解质为通过使用1级氯化钠制备的约1质量% NaCl水溶液,且例如,使用 ISOTON-II(Beckman Coulter, Inc.)作为所述电解质。接着,向得到的混合物中,加入2mg-20mg样品。通过超声波分散器将其中悬浮有样品的电解质分散约1分钟-约3分钟。使用前述测量装置以100 μ m的光圈由得到的分散液测量调色剂粒子或调色剂的体积和数量。然后计算体积分布和数量分布。可基于得到的分布确定调色剂的体均粒径和数均粒径。

[0280] 关于通道,使用以下13个通道:2.00 μ m以上但小于2.52 μ m;2.52 μ m以上但小于3.17 μ m;3.17 μ m以上但小于4.00 μ m;4.00 μ m以上但小于5.04 μ m;5.04 μ m以上但小于6.35 μ m;6.35 μ m以上但小于8.00 μ m;8.00 μ m以上但小于10.08 μ m;10.08 μ m以上但小于12.70 μ m;12.70 μ m以上但小于16.00 μ m;16.00 μ m以上但小于20.20 μ m;20.20 μ m以上但小于25.40 μ m;25.40 μ m以上但小于32.00 μ m;32.00 μ m以上但小于40.30 μ m。测量的目标粒子为具有2.00 μ m以上但小于40.30 μ m的直径的粒子。

[0281] [乳化聚集]

[0282] 关于通过乳化聚集制造调色剂的方法,通过至少将粘结剂树脂分散成分与着色剂的分散成分和蜡的分散成分聚集和粘着而得到调色剂浆料,通过根据常规方法的洗涤和过滤而收集聚集的成分,并将所得物干燥从而分离调色剂母粒子。

[0283] [粉碎]

[0284] 通过粉碎制造调色剂的方法的例子包括采用本领域已知的常规部件,并且至少包括如下的制造调色剂的方法:机械混合包含粘结剂树脂、电荷控制剂和着色剂的调色剂组合物,熔融捏合所述混合物,将经熔融捏合的产物粉碎,以及将经粉碎的产物分级。注意,在机械混合或熔融捏合中,可使粉碎或分级期间得到的除作为最终产品的调色剂以外的材料循环。

[0285] 机械混合没有特别限制,且可采用包含搅拌桨叶的混合器在典型条件下进行。

[0286] 完成混合后,将混合物装载在捏合机上,然后进行熔融捏合。关于熔融捏合机,可使用单或双螺杆连续捏合机,或者采用辊磨机的间歇捏合机。其具体例子包括 KTK 双螺杆挤出机 (Kobe Steel,Ltd. 制)、TEM 挤出机 (Toshiba Machine Co.,Ltd. 制)、双螺杆挤出机 (KCK K. K. 制)、PCM 双螺杆挤出机 (Ikegai,Ltd. 制) 和 Buss 共捏合机 (Buss A. G. 制)。熔融捏合理想地在粘结剂树脂的分子链不被切断的条件下进行。当熔融捏合温度相对于粘结剂树脂的软化点过低时,导致分子链的切断。当熔融捏合温度过高时,电荷控制剂、着色剂等的分散不进行。因此,熔融捏合温度优选取决于树脂的软化点适当地设定。

[0287] 一旦熔融捏合完成后,对经捏合的产物进行粉碎。在粉碎过程中,优选的是将经捏合的产物粗粉碎,之后将所得物细粉碎。这样的粉碎方法的例子包括:使经捏合的产物在射流中撞向碰撞板以粉碎的方法;和将经捏合的产物在机械旋转的转子与定子之间的窄间隙中粉碎的方法。

[0288] 完成粉碎后,将经粉碎的产物在空气流中通过离心力等分级,从而得到具有一定粒径的调色剂。

[0289] [其它组分]

[0290] 其它组分取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括着色剂、脱模剂、电荷控制剂、外添加剂、以及流动改进剂、清洁改进剂和磁性材料。

[0291] [着色剂]

[0292] 着色剂取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括炭黑、苯胺黑染料、铁黑、萘酚黄 S、汉撒黄 (10G、5G 和 G)、镉黄、氧化铁黄、黄土、黄铅、钛黄、多偶氮黄、油黄、汉撒黄 (GR、A、RN 和 R)、颜料黄 L、联苯胺黄 (G 和 GR)、永固黄 (NCG)、硫化坚牢黄 (5G、R)、酒石黄色淀、喹啉黄色淀、葱黄 BGL、异二氢吲哚黄、铁丹、铅丹、铅朱红、镉红、镉汞红、镉朱红、永固红 4R、对位红、火红、对氯邻硝基苯胺红、立索尔坚牢猩红 G、亮坚牢猩红、亮洋红 BS、永固红 (F2R、F4R、FRL、FRLl 和 F4RH)、坚牢猩红 VD、硫化坚牢宝石红 B、亮猩红 G、立索尔宝石红 GX、永固红 F5R、亮洋红 6B、颜料猩红 3B、酒红 5B、甲苯胺栗色、永固酒红 F2K、太阳酒红 BL、酒红 10B、浅 B0N 栗色、中 B0N 栗色、曙红色淀、若丹明色淀 B、若丹明色淀 Y、茜素色淀、硫靛红 B、硫靛栗色、油红、喹吖啶酮红、吡唑啉酮红、多偶氮红、铬朱红、联苯胺橙、茈萘橙、油橙、钴蓝、青天蓝、碱性蓝色淀、孔雀蓝色淀、维多利亚蓝色淀、无金属酞菁蓝、酞菁蓝、坚牢天蓝、阴丹士林蓝 (RS 和 BC)、靛青、深蓝、铁蓝、葱醌蓝、坚牢紫 B、甲基紫色淀、钴紫、锰紫、二噁烷紫、葱醌紫、铬绿、锌绿、氧化铬、翠绿、翡翠绿、颜料绿 B、萘酚绿 B、绿金、酸性绿色淀、孔雀石绿色淀、酞菁绿、葱醌绿、氧化钛、锌花、和锌钡白。

[0293] 着色剂的量取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但相对于 100 质量份调色剂,其量优选为 1 质量份 -15 质量份,更优选 3 质量份 -10 质量份。

[0294] 着色剂可作为其中着色剂与树脂形成复合物的母料使用。用于制造母料的或与母料一起捏合的树脂的例子除上述非结晶聚酯树脂外还包括:苯乙烯或其衍生物的聚合物(例如,聚苯乙烯、聚(对氯苯乙烯)和聚乙烯基甲苯)、基于苯乙烯的共聚物(例如,苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯

酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯- α -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茚共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物和苯乙烯-马来酸酯共聚物)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、环氧多元醇树脂、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸树脂、松香、改性松香、萜烯树脂、脂族烃树脂、脂环族烃树脂、芳族石油树脂、氯化石蜡和石蜡。这些可单独或组合使用。

[0295] 母料可通过施加高剪切力将树脂和着色剂一起混合或捏合而制造。在母料的制造中可使用有机溶剂以改进着色剂与树脂之间的相互作用。此外,优选使用所谓的闪蒸法(flash method),因为着色剂的湿饼可不经干燥而直接使用。闪蒸法是其中将包含着色剂的水性糊料与树脂和有机溶剂混合或捏合,然后将着色剂转移至树脂以除去水分和有机溶剂的方法。在混合或捏合中,优选使用高剪切分散器(例如,三辊磨机)。

[0296] [脱模剂]

[0297] 脱模剂可从本领域已知的那些中适当地选择而没有任何限制。

[0298] 蜡脱模剂的例子包括天然蜡,例如植物蜡(如巴西棕榈蜡、棉蜡、日本蜡和米蜡)、动物蜡(如蜂蜡和羊毛脂)、矿物蜡(如地蜡和纯地蜡)和石油蜡(如石蜡、微晶蜡和矿脂)。

[0299] 除以上列举的天然蜡以外的蜡的例子包括合成烃蜡(如费托蜡、聚乙烯蜡和聚丙烯蜡)和合成蜡(如酯蜡、酮蜡和醚蜡)。

[0300] 此外,关于脱模剂,可用的有脂肪酸酰胺(1,2-羟基硬脂酸酰胺、硬脂酰胺和对苯二甲酸酐酰亚胺);以及低分子量结晶聚合物树脂例如丙烯酸类均聚物(如聚甲基丙烯酸正硬脂酯和聚甲基丙烯酸正月桂酯)和丙烯酸类共聚物(如丙烯酸正硬脂酯-甲基丙烯酸乙酯共聚物);以及具有长烷基基团作为侧链的结晶聚合物。

[0301] 其中,优选石蜡、微晶蜡、烃蜡,例如费托蜡、聚乙烯蜡和聚丙烯蜡。

[0302] 脱模剂的熔点取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但其熔点优选为 60°C 以上但低于 95°C。

[0303] 脱模剂更优选为具有 60°C 以上但低于 95°C 的熔点的烃蜡。这种脱模剂可有效地起到在定影辊与调色剂界面之间的脱模剂的作用,且因此可在不向定影辊施加脱模剂如油的情况下改进耐热反印性。

[0304] 特别地,烃蜡是优选的,因为烃蜡几乎不具有任何与结晶聚酯树脂的相容性,且可与结晶聚酯树脂分开起作用,且因此其不削弱结晶聚酯树脂作为粘结剂树脂的软化效果和脱模剂的反印性质。

[0305] 当脱模剂的熔点低于 60°C 时,脱模剂在低温下倾向于熔融,且因此得到的调色剂可具有差的耐热存储稳定性。当脱模剂的熔点为 95°C 以上时,脱模剂在定影期间可不充分地加热熔融,且因此可得不到足够的反印性。

[0306] 脱模剂的量取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但相对于 100 质量份调色剂,其量优选为 2 质量份-10 质量份,更优选 3 质量份-8 质量份。当其量小于 2 质量份时,定影期间的低温定影性和耐热反印性可被削弱。当其量大于 10 质量份时,耐热存储稳定性可被削弱,且可导致图像的雾化(fogging)。当其量在上述更优选的范围内时,由于可

改进图像品质和定影稳定性,因此是有利的。

[0307] [电荷控制剂]

[0308] 电荷控制剂取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括苯胺黑染料、基于三苯基甲烷的染料、含铬的金属络合物染料、钼酸螯合物颜料、若丹明染料、烷氧基胺、季铵盐(包括氟改性的季铵盐)、烷基酰胺、磷或磷化合物、钨或钨化合物、基于氟的活化剂、水杨酸金属盐和水杨酸衍生物的金属盐。其具体例子包括苯胺黑染料 BONTON 03、季铵盐 BONTON P-51、含金属的偶氮染料 BONTON S-34、基于羟基萘甲酸的金属络合物 E-82、基于水杨酸的金属络合物 E-84 和酚缩合物 E-89(均由 ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD. 制);季铵盐钼络合物 TP-302 和 TP-415(均由 Hodogaya Chemical Co., Ltd. 制);LRA-901 和硼络合物 LR-147(Japan Carlit Co., Ltd. 制);酞菁铜;二萘嵌苯;喹吖啶酮;偶氮颜料;以及具有磺酸基团、羧基基团和季铵盐作为官能团的聚合物型化合物。

[0309] 电荷控制剂的量取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但相对于 100 质量份调色剂,其量优选为 0.1 质量份-10 质量份,更优选 0.2 质量份-5 质量份。当其量大于 10 质量份时,调色剂的带电能力变得过大,降低了电荷控制剂的主要效果,且因此与显影辊的静电力增加而降低了显影剂的流动性或降低了图像浓度。任意上述电荷控制剂可与母料和树脂一起熔融捏合,之后分散;或者可在分散时直接添加至有机溶剂;或者可在调色剂粒子的制造后沉积在调色剂表面上。

[0310] [外添加剂]

[0311] 关于外添加剂,除氧化物粒子外,还可组合使用无机粒子或疏水无机粒子。疏水无机粒子的初级粒子的平均粒径优选为 1nm-100nm,更优选为 5nm-70nm。

[0312] 此外,优选的是外添加剂包含至少一种类型的初级粒子的平均粒径为 20nm 以下的疏水无机粒子和至少一种类型的初级粒子的平均粒径为 30nm 以上的无机粒子。

[0313] 此外,外添加剂的 BET 比表面积优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ - $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0314] 外添加剂取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括二氧化硅粒子、疏水二氧化硅、脂肪酸金属盐(例如,硬脂酸锌、硬脂酸铝)、金属氧化物(例如,二氧化钛、氧化铝、氧化锡和氧化锑)和含氟聚合物。

[0315] 关于适宜的添加剂,有疏水二氧化硅、二氧化钛、氧化钛和氧化铝粒子。二氧化硅粒子的例子包括 R972、R974、RX200、RY200、R202、R805 和 R812(均由 Nippon Aerosil Co., Ltd. 制)。二氧化钛粒子的例子包括:P-25(Nippon Aerosil Co., Ltd. 制);STT-30、STT-65C-S(均由 Titan Kogyo, Ltd. 制);TAF-140(Fuji Titanium Industry Co., Ltd. 制);和 MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A(均由 TAYCA CORPORATION 制)。

[0316] 疏水氧化钛粒子的例子包括:T-805(Nippon Aerosil Co., Ltd. 制);STT-30A、STT-65S-S(均由 Titan Kogyo, Ltd. 制);TAF-500T、TAF-1500T(均由 Fuji Titanium Industry Co., Ltd. 制);MT-100S、MT-100T(均由 TAYCA CORPORATION 制);和 IT-S(由 ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. 制)。

[0317] 为了获得疏水处理的氧化物粒子、疏水处理的二氧化硅粒子、疏水处理的二氧化钛粒子或疏水处理的氧化铝粒子,可将亲水粒子用硅烷偶联剂例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷处理。此外,优选通过用硅油(任选地在加热时)处理无机粒子而得到的经硅油处理的氧化物粒子或无机粒子。

[0318] 硅油的例子包括二甲基硅油、甲基苯基硅油、氯苯基硅油、甲基氢硅油、烷基改性硅油、氟改性硅油、聚醚改性硅油、醇改性硅油、氨基改性硅油、环氧改性硅油、环氧 / 聚醚改性硅油、酚改性硅油、羧基改性硅油、巯基改性硅油、丙烯酰基或甲基丙烯酰基改性硅油和 α -甲基苯乙烯改性硅油。无机粒子的例子包括二氧化硅、氧化铝、氧化钛、钛酸钡、钛酸镁、钛酸钙、钛酸锶、氧化铁、氧化铜、氧化锌、氧化锡、石英砂、粘土、云母、硅灰石、硅藻土、氧化铬、氧化铈、氧化铁红、三氧化二锑、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、碳化硅和氮化硅。其中,特别优选二氧化硅和氧化钛。

[0319] 外添加剂的量取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但相对于调色剂,其量优选为 0.1 质量% -5 质量%,更优选 0.3 质量% -3 质量%。

[0320] 无机粒子的初级粒子的平均粒径取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,但优选为 100nm 以下,更优选 3nm-70nm。当其平均粒径小于上述范围时,无机粒子嵌在调色剂中,且因此未有效发挥其作用。当其平均粒径大于上述范围时,其是不优选的,因为无机粒子可不均匀地损坏光电导体的表面。

[0321] [流动改进剂]

[0322] 流动改进剂取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,条件是其通过表面处理提高疏水性,并可防止在高湿度条件下流动性和带电性的降低。流动改进剂的例子包括硅烷偶联剂、甲硅烷基化试剂、含有氟烷基基团的硅烷偶联剂、基于有机钛酸酯的偶联剂、基于铝的偶联剂、硅油和改性硅油。特别优选的是用流动改进剂对二氧化硅或氧化钛进行表面处理,并将所得物作为疏水二氧化硅或疏水氧化钛使用。

[0323] [清洁改进剂]

[0324] 清洁改进剂取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,条件为其是出于除去转印后残留在光电导体或一次转印部件上的显影剂的目的而添加至调色剂的。其例子包括:脂肪酸(例如硬脂酸)金属盐,例如硬脂酸锌和硬脂酸钙;以及通过无皂乳化聚合制造的聚合物粒子,例如聚甲基丙烯酸甲酯粒子和聚苯乙烯粒子。关于聚合物粒子,优选具有相对窄的粒度分布的那些。聚合物粒子优选具有 $0.01\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$ 的体均粒径。

[0325] [磁性材料]

[0326] 磁性材料取决于预期目的适当地选择而没有任何限制,且其例子包括铁粉、磁铁矿和铁氧体。其中,基于色调的观点,优选白色磁性材料。

实施例

[0327] 下文中通过实施例更具体地解释本发明,但实施例用作理解本发明的辅助,且不限本发明的范围。在实施例中,除非另外说明,否则“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0328] [非结晶聚酯树脂 1 的合成]

[0329] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 180 份丙二醇、270 份对苯二甲酸、30 份己二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180°C 大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时。然后,将 5 份偏苯三甲酸酐添加至反应容器中,并使混合物在 180°C 大气压下反应 1 小时,从而合成非结晶聚酯树脂 1。

[0330] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的非结晶聚酯树脂 1 的衍射光谱不具有得自晶体结构

的衍射峰,并且非结晶聚酯树脂 1 的数均分子量为 4,400,重均分子量为 9,500,和玻璃化转变温度为 61℃。

[0331] [非结晶聚酯树脂 2 的合成]

[0332] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 40 份(在多元醇中的比例为 5.0 摩尔%)双酚 A 环氧丙烷(2mol)加合物、168 份丙二醇、273 份对苯二甲酸、27 份己二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时。然后,将 5 份偏苯三甲酸酐添加至反应容器中,并使混合物在 180℃大气压下反应 1 小时,从而合成非结晶聚酯树脂 2。

[0333] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的非结晶聚酯树脂 2 的衍射光谱不具有得自晶体结构的衍射峰,并且非结晶聚酯树脂 2 的数均分子量为 4,600,重均分子量为 10,300,和玻璃化转变温度为 62℃。

[0334] [非结晶聚酯树脂 3 的合成]

[0335] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 78 份(在多元醇中的比例为 9.5 摩尔%)双酚 A 环氧丙烷(2mol)加合物、164 份丙二醇、282 份对苯二甲酸、18 份己二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时。然后,将 5 份偏苯三甲酸酐添加至反应容器中,并使混合物在 180℃大气压下反应 1 小时,从而合成非结晶聚酯树脂 3。

[0336] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的非结晶聚酯树脂 3 的衍射光谱不具有得自晶体结构的衍射峰,并且非结晶聚酯树脂 3 的数均分子量为 4,500,重均分子量为 9,900,和玻璃化转变温度为 64℃。

[0337] [非结晶聚酯树脂 4 的合成]

[0338] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 352 份(在多元醇中的比例为 65 摩尔%)双酚 A 环氧丙烷(2mol)加合物、42 份丙二醇、17 份己二酸、236 份间苯二甲酸二甲酯和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时。然后,将 5 份偏苯三甲酸酐添加至反应容器中,并使混合物在 180℃大气压下反应 1 小时,从而合成非结晶聚酯树脂 4。

[0339] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的非结晶聚酯树脂 4 的衍射光谱不具有得自晶体结构的衍射峰,并且非结晶聚酯树脂 4 的数均分子量为 4,800,重均分子量为 11,000,和玻璃化转变温度为 63℃。

[0340] [结晶聚酯树脂 1 的合成]

[0341] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 249 份 1,6-己二醇、394 份癸二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时,从而合成结晶聚酯单元 1。

[0342] 结晶聚酯单元 1 的数均分子量为 4,000,重均分子量为 9,100,氮原子浓度为 1.7 质量%,和熔点为 66℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯单元 1 的软化温度与通过差示扫描量热仪(DSC)测量的结晶聚酯单元 1 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.12。

[0343] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 235 份双酚 A 环氧丙烷(2mol)加合物、10 份丙二醇、254 份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 600 份乙酸乙酯,并使

得到的混合物在 80℃大气压下反应 3 小时,从而合成聚氨酯预聚物 1。

[0344] 聚氨酯预聚物 1 的数均分子量为 2,600。

[0345] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 429 份结晶聚酯单元 1、176 份聚氨酯预聚物 1 和 400 份乙酸乙酯,并使所得混合物在 80℃大气压下反应 5 小时,接着除去溶剂,从而得到由结晶聚酯单元和聚氨酯预聚物单元构成的结晶聚酯树脂 1。

[0346] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 1 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 1 的数均分子量为 10,100,重均分子量为 31,100,氮原子浓度为 1.7 质量%和熔点为 57℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 1 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 1 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.12。

[0347] [结晶聚酯树脂 2 的合成]

[0348] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 369 份 1,10-癸二醇、289 份己二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时,从而合成结晶聚酯单元 2。结晶聚酯单元 2 的数均分子量为 4,900,重均分子量为 10,200,和熔点为 65℃。

[0349] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 427 份结晶聚酯单元 2、15 份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 420 份乙酸乙酯,并使得到的混合物在 80℃大气压下反应 5 小时,接着除去溶剂,从而得到由结晶聚酯单元和聚氨酯预聚物单元构成的结晶聚酯树脂 2。

[0350] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 2 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 2 的数均分子量为 11,300,重均分子量为 33,100,氮原子浓度为 0.4 质量%和熔点为 62℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 2 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 2 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.05。

[0351] [结晶聚酯树脂 3 的合成]

[0352] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 252 份 1,6-己二醇、390 份癸二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 3 小时,从而合成结晶聚酯单元 3。

[0353] 结晶聚酯单元 3 的数均分子量为 3,300,重均分子量为 7,800,和熔点为 65℃。

[0354] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 358 份结晶聚酯单元 3、251 份聚氨酯预聚物 1 和 400 份乙酸乙酯,并使得到的混合物在 80℃大气压下反应 5 小时,接着除去溶剂,从而得到由结晶聚酯单元和聚氨酯预聚物单元构成的结晶聚酯树脂 3。

[0355] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 3 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 3 的数均分子量为 9,900,重均分子量为 31,400,氮原子浓度为 2.5 质量%和熔点为 56℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 3 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 3 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.24。

[0356] [结晶聚酯树脂 4 的合成]

[0357] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 229 份 1,3-丁二醇、393

份己二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时,从而合成结晶聚酯单元 4。

[0358] 结晶聚酯单元 4 的数均分子量为 3,900,重均分子量为 9,000,和熔点为 45℃。

[0359] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 428 份结晶聚酯单元 4、177 份聚氨酯预聚物 1 和 400 份乙酸乙酯,并使得到的混合物在 80℃大气压下反应 5 小时,接着除去溶剂,从而得到由结晶聚酯单元和聚氨酯预聚物单元构成的结晶聚酯树脂 4。

[0360] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 4 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 4 的数均分子量为 11,000,重均分子量为 32,100,氮原子浓度为 1.7 质量%和熔点为 44℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 4 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 4 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.10。

[0361] [结晶聚酯树脂 5 的合成]

[0362] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 261 份 1,10-癸二醇、277 份癸二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时,从而合成结晶聚酯单元 5。

[0363] 结晶聚酯单元 5 的数均分子量为 4,200,重均分子量为 10,500,和熔点为 72℃。

[0364] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 432 份结晶聚酯单元 5、176 份聚氨酯预聚物 1 和 400 份乙酸乙酯,并使得到的混合物在 80℃大气压下反应 5 小时,接着除去溶剂,从而得到由结晶聚酯单元和聚氨酯预聚物单元构成的结晶聚酯树脂 5。

[0365] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 5 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 5 的数均分子量为 9,800,重均分子量为 29,900,氮原子浓度为 1.7 质量%和熔点为 69℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 5 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 5 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.13。

[0366] [结晶聚酯树脂 6 的合成]

[0367] 向装备有冷却管搅拌器和氮气入口管的反应容器中加入 245 份 1,6-己二醇、406 份癸二酸和 0.8 份氧化二丁基锡,并使所得混合物在 180℃大气压下反应 6 小时。接着,使所得物在 10mmHg-15mmHg 减压下反应 4 小时,从而合成结晶聚酯树脂 6。

[0368] 通过 X 射线衍射光谱仪得到的结晶聚酯树脂 6 的衍射光谱具有得自晶体结构的衍射峰,并且结晶聚酯树脂 6 的数均分子量为 9,700,重均分子量为 23,700,氮原子浓度为 0.1 质量%和熔点为 67℃。此外,通过毛细管流变仪测量的结晶聚酯树脂 6 的软化温度与通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量的结晶聚酯树脂 6 的熔融热最大峰温度之比(软化温度/熔融热最大峰温度)为 1.01。

[0369] [结晶聚酯树脂分散液 1 的制备]

[0370] 向装备有冷却管、温度计和搅拌器的反应容器中加入 20 质量份结晶聚酯树脂 1 和 80 质量份乙酸乙酯,并将混合物加热至 78℃以充分溶解结晶聚酯树脂 1,接着在搅拌下用 1 小时冷却至 30℃。此后,通过 ULTRA VISCOMILL(AIMEX Co., Ltd. 制)在以下条件下对所得物进行湿式粉碎:供液速率为 1.0kg/hr、圆盘圆周速度为 10m/s、填充的 0.5mm 氧化锆珠粒的量为 80 体积%、和通过数为 6。最后,加入乙酸乙酯以将其固含量调节至 20%,从而得

到结晶聚酯树脂分散液 1。

[0371] [着色剂分散液的制备]

[0372] 向烧杯中加入 20 份酞菁铜、4 份着色剂分散剂 (SOLSPERSE 28000, Lubrizol Corporation 制) 和 76 份乙酸乙酯, 并通过搅拌将得到的混合物均匀分散。此后, 通过珠磨机将所得物中的酞菁铜精细分散, 从而得到着色剂分散液 1。通过粒度分析仪 LA-920 (HORIBA, Ltd. 制) 测量的着色剂分散液 1 的体均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0373] [脱模剂分散液 1 的制备]

[0374] 向装备有冷却管、温度计和搅拌器的反应容器中加入 15 质量份向日葵蜡 (NIPPON SEIRO CO., LTD. 制) 和 85 质量份乙酸乙酯, 并将混合物加热至 78°C 以充分溶解蜡, 接着在搅拌下用 1 小时冷却至 30°C 。此后, 通过 ULTRA VISCOMILL (AIMEX Co., Ltd. 制) 在以下条件下对所得物进行湿式粉碎: 供液速率为 1.0kg/hr 、圆盘圆周速度为 10m/s 、填充的 0.5mm 氧化锆珠粒的量为 80 体积%、和通过数为 6。最后, 加入乙酸乙酯以将其固含量调节至 15%, 从而得到脱模剂分散液 1。

[0375] [脱模剂分散液 2 的制备]

[0376] 向装备有冷却管、温度计和搅拌器的反应容器中加入 15 质量份酯蜡 (山萘酸山萘基酯和硬脂酸山萘基酯的混合物) 和 85 质量份乙酸乙酯, 并将混合物加热至 78°C 以充分溶解蜡, 接着在搅拌下用 1 小时冷却至 30°C 。此后, 通过 ULTRA VISCOMILL (AIMEX Co., Ltd. 制) 在以下条件下对所得物进行湿式粉碎: 供液速率为 1.0kg/hr 、圆盘圆周速度为 10m/s 、填充的 0.5mm 氧化锆珠粒的量为 80 体积%、和通过数为 6。最后, 加入乙酸乙酯以将其固含量调节至 15%, 从而得到脱模剂分散液 2。

[0377] (脱模剂的乙酸乙酯可溶性组分的测量方法)

[0378] 向 30mL 样品管中加入 2.4g 蜡和 21.6g 乙酸乙酯。将样品管在其上具有盖子的情况下在 50°C 水浴中放置 1 小时。此后, 将样品混合物在水浴中充分搅拌, 接着在 50°C 放置 2 小时。取出其上清液 (8g-12g) 并称重 (W_s), 并且对通过在 150°C 下从上清液除去挥发性组分 30 分钟而得到的残渣的量进行称重 (W_r)。测定上清液与残渣的质量比 (W_r/W_s) 作为乙酸乙酯可溶性组分。注意, 在脱模剂对 50°C 乙酸乙酯的溶解度极高的情况下, 在本测试中, 全部脱模剂溶解在乙酸乙酯中形成均相。在此情况下, 将乙酸乙酯可溶性组分确定为 10 重量%以上。

[0379] [实施例 1]

[0380] 向烧杯中加入 25 份结晶聚酯树脂 1、75 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯, 并将混合物在搅拌下加热至 50°C 以溶解树脂。此后, 通过 TK Homomixer 在 $8,000\text{rpm}$ 下搅拌所得物以均匀分散, 从而得到调色剂材料液 1。

[0381] 向烧杯中加入 99 份离子交换水、6 份用于稳定分散体的 25 重量%有机粒子 (苯乙烯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸 - 环氧乙烷加合物的硫酸酯的钠盐的共聚物) 的水性分散液、1 份羧甲基纤维素钠和 10 份 48.5% 十二烷基二苯基醚二磺酸钠水溶液 (ELEMNOL MON-7, Sanyo Chemical Industries Ltd. 制), 并将混合物均匀溶解。

[0382] 在 50°C 下通过 TK Homomixer 以 $10,000\text{rpm}$ 搅拌的情况下, 向所得物中加入 75 份调色剂材料液 1, 并搅拌得到的混合物 2 分钟。

[0383] 随后, 将得到的混合液转移至装备有搅拌棒和温度计的烧瓶中, 并在 55°C 下除去

其中的乙酸乙酯直至其浓度为 0.5% 以下。此后,以 20℃ /min 的冷却速率将所得物冷却至 20℃,从而得到树脂粒子的水性树脂分散体 1。

[0384] 关于洗涤步骤,随后,过滤树脂粒子的水性树脂分散体 1,并将 300 质量份离子交换水添加至得到的滤饼中。通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下将所得物混合 10 分钟,接着过滤得到的混合物。该工艺过程进行两次。

[0385] 接着,将 300 质量份离子交换水添加至得到的滤饼中,并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟,接着过滤该混合物。该工艺过程进行三次。向得到的滤饼中,添加 300 质量份 1 质量% 盐酸,并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟,接着过滤该混合物。最后,向得到的滤饼中,添加 300 质量份离子交换水,并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟,接着过滤该混合物。该工艺过程进行两次,从而得到滤饼。

[0386] 在粉碎得到的滤饼后,将所得物在 40℃ 下干燥 22 小时,从而得到体均粒径为 5.5 μm 的树脂粒子 1。

[0387] 通过 HENSCHER MIXER(Nippon Cole&Engineering Co.,Ltd. 制),将 100 质量份树脂粒子 1 与充当外添加剂的 1.0 质量份疏水二氧化硅(H2000, Clariant Japan K.K. 制)在 30m/s 的轮缘速度下混合 30 秒,接着休止 1 分钟。该混合工艺周期进行 5 次,接着用开口尺寸 35 μm 的筛网对所得物进行筛分,从而制备调色剂 1。

[0388] [实施例 2]

[0389] 向烧杯中加入 9 份结晶聚酯树脂 1、91 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯,并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后,通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散,从而得到调色剂材料液 2。此后,以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 2,条件是用调色剂材料液 2 代替调色剂材料液 1。

[0390] [实施例 3]

[0391] 向烧杯中加入 49 份结晶聚酯树脂 1、51 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯,并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后,通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散,从而得到调色剂材料液 3。此后,以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 3,条件是用调色剂材料液 3 代替调色剂材料液 1。

[0392] [实施例 4]

[0393] 向烧杯中加入 56 份结晶聚酯树脂 1、44 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯,并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后,通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散,从而得到调色剂材料液 4。此后,以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 4,条件是用调色剂材料液 4 代替调色剂材料液 1。

[0394] [实施例 5]

[0395] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 5,条件是用结晶聚酯树脂 2 代替结晶聚酯树脂 1。

[0396] [实施例 6]

[0397] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 6,条件是用结晶聚酯树脂 4 代替结晶聚酯树脂 1。

[0398] [实施例 7]

[0399] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 7, 条件是用结晶聚酯树脂 5 代替结晶聚酯树脂 1。

[0400] [实施例 8]

[0401] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 8, 条件是用脱模剂分散液 2 代替脱模剂分散液 1。

[0402] [实施例 9]

[0403] 向烧杯中加入 125 份结晶聚酯树脂分散液 1、56 份结晶聚酯树脂 1、75 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1 和 10 份着色剂分散液 1, 并将树脂在 25℃ 下搅拌溶解。然后, 通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散, 从而得到调色剂材料液 9。

[0404] 向烧杯中加入 101 份离子交换水、6 份用于稳定分散体的 25 重量%有机粒子(苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸-环氧乙烷加合物的硫酸酯的钠盐的共聚物)水性分散液、1 份羧甲基纤维素钠和 9 份 48.5% 十二烷基二苯基醚二磺酸钠水溶液(ELEMINOL MON-7, Sanyo Chemical Industries Ltd. 制), 并将混合物均匀溶解。

[0405] 在 25℃ 下通过 TK Homomixer 以 9,000rpm 搅拌的情况下, 向所得物中加入 78 份调色剂材料液 9, 并搅拌得到的混合物 2 分钟。

[0406] 随后, 将得到的混合液转移至装备有搅拌棒和温度计的烧瓶中, 并在 30℃ 下除去其中的乙酸乙酯, 直至其浓度为 0.5% 以下。此后, 以 5℃/min 的冷却速率将所得物冷却至 20℃, 从而得到树脂粒子的水性树脂分散体 9。

[0407] 关于洗涤步骤, 随后, 过滤树脂粒子的水性树脂分散体 9, 并将 300 质量份离子交换水添加至得到的滤饼中。通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下将所得物混合 10 分钟, 接着过滤得到的混合物。该工艺过程进行两次。

[0408] 接着, 将 300 质量份离子交换水添加至得到的滤饼中, 并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟, 接着过滤该混合物。该工艺过程进行三次。向得到的滤饼中, 添加 300 质量份 1 质量%盐酸, 并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟, 接着过滤该混合物。最后, 向得到的滤饼中, 添加 300 质量份离子交换水, 并通过 TK Homomixer 在 12,000rpm 下混合得到的混合物 10 分钟, 接着过滤该混合物。该工艺过程进行两次, 从而得到滤饼。

[0409] 在粉碎得到的滤饼后, 将所得物在 40℃ 下干燥 22 小时, 从而得到体均粒径为 5.8 μm 的树脂粒子 9。

[0410] 通过 HENSCHER MIXER(Nippon Cole&Engineering Co., Ltd. 制), 将 100 质量份树脂粒子 9 与充当外添加剂的 1.0 质量份疏水二氧化硅(H2000, Clariant Japan K.K. 制)在 30m/s 的轮缘速度下混合 30 秒, 接着休止 1 分钟。该混合工艺周期进行 5 次, 接着用开口尺寸 35 μm 的筛网对所得物进行筛分, 从而制备调色剂 9。

[0411] [实施例 10]

[0412] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 10, 条件是用结晶聚酯树脂 3 代替结晶聚酯树脂 1。

[0413] [实施例 11]

[0414] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 11, 条件是用非结晶聚酯树脂 2 代替非结晶聚酯树脂 1。

[0415] [实施例 12]

[0416] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 12, 条件是用非结晶聚酯树脂 3 代替非结晶聚酯树脂 1。

[0417] [实施例 13]

[0418] 向烧杯中加入 20 份结晶聚酯树脂 1、5 份结晶聚酯树脂 6、75 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯, 并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后, 通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散, 从而得到调色剂材料液 13。此后, 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 13, 条件是用调色剂材料液 13 代替调色剂材料液 1。

[0419] [实施例 14]

[0420] 以与实施例 1 中相同的方式制备调色剂材料液 1。向烧杯中加入 99 份离子交换水、6 份用于稳定分散体的 25 重量%有机粒子(苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸-环氧乙烷加合物的硫酸酯的钠盐的共聚物)水性分散液、1 份羧甲基纤维素钠和 10 份 48.5% 十二烷基二苯基醚二磺酸钠水溶液(ELEMINOL MON-7, Sanyo Chemical Industries Ltd. 制), 并将混合物均匀溶解。

[0421] 在 50℃ 下通过 TK Homomixer 以 10,000 rpm 搅拌的情况下, 向所得物中加入 75 份调色剂材料液 1, 并搅拌得到的混合物 2 分钟。随后, 将得到的混合液转移至装备有搅拌棒和温度计的烧瓶中, 并在 55℃ 下除去其中的乙酸乙酯, 直至其浓度为 0.5% 以下。此后, 将所得物以 1℃/min 的冷却速率冷却至 20℃, 从而得到树脂粒子的水性树脂分散体 14。此后, 以与实施例 1 中相同的方式进行洗涤步骤, 从而得到调色剂 14。

[0422] [对比例 1]

[0423] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 101, 条件是用非结晶聚酯树脂 4 代替非结晶聚酯树脂 1。

[0424] [对比例 2]

[0425] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 102, 条件是用结晶聚酯树脂 6 代替结晶聚酯树脂 1。

[0426] [对比例 3]

[0427] 向烧杯中加入 100 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯, 并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后, 通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散, 从而得到调色剂材料液 103。此后, 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 103, 条件是用调色剂材料液 103 代替调色剂材料液 1。

[0428] [对比例 4]

[0429] 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 104, 条件是用结晶聚酯树脂 6 代替结晶聚酯树脂 1, 和用非结晶聚酯树脂 4 代替非结晶聚酯树脂 1。

[0430] [对比例 5]

[0431] 向烧杯中加入 61 份结晶聚酯树脂 1、39 份非结晶聚酯树脂 1、14 份脱模剂分散液 1、10 份着色剂分散液 1 和 84 份乙酸乙酯, 并将树脂在 50℃ 下搅拌溶解。然后, 通过 TK Homomixer 在 8,000rpm 下搅拌所得物以均匀分散, 从而得到调色剂材料液 105。此后, 以与实施例 1 中相同的方式得到调色剂 105, 条件是用调色剂材料液 105 代替调色剂材料液 1。

[0432] [评价方法]

[0433] 以下列方法评价实施例和对比例中得到的调色剂。

[0434] [定影性]

[0435] 在普通纸 (Multi Paper Super White J, ASKUL 的产品) 上形成宽 50mm 的实心图像, 使得调色剂沉积量为 $0.90\text{mg}/\text{cm}^2 \pm 0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。通过其中已经对彩色激光打印机 IPSIO SP C420 (Ricoh Company Limited 制) 的定影单元进行过改造的经改造的设备, 在从外部控制定影部件的温度的同时, 使形成的图像以 280mm/min 的线速度穿过。

[0436] 接着, 通过 Ueshima Seisakusho Co., Ltd. 制造的螺旋评分测试仪 AD-401, 使蓝宝石针 (半径: $125\mu\text{m}$) 在针的旋转直径为 8mm 且负荷为 1g 的条件下, 与定影图像的着色区域接触并在其上移动。目视观察蓝宝石针的边缘在其上移动的表面, 并将完全未观察到刮擦时的最低温度确定为最低定影温度, 示于表 1-2 中。

[0437] 此外, 测量各图像的光泽度 (60°), 并将光泽度对温度作图。将观察到光泽度下降前即刻的温度确定为最高定影温度。

[0438] [耐热存储稳定性的评价]

[0439] 向玻璃容器中加入调色剂, 并将玻璃容器放置在温度设定为 55°C 的恒温器中 24 小时。然后将调色剂冷却至 24°C , 并对其进行针入度测试 (JIS K2235-1991) 以测量针入度。具有较大针入度的调色剂意味着具有优异的抗热存储稳定性的调色剂。针入度优选为 20mm 以上。当针入度小于 15mm 时, 在实际使用时导致问题的可能性高。基于针入度的耐热存储稳定性的评价标准如下。

[0440] A: 穿透

[0441] B: 25mm 以上

[0442] C: 20mm 以上但小于 25mm

[0443] D: 15mm 以上但小于 20mm

[0444] E: 小于 15mm

[0445] [耐久性测试后的图像噪声]

[0446] 将调色剂设置在彩色激光打印机 IPSIO SP C420 (Ricoh Company Limited 制) 中, 并在 28°C 、60% RH 下在 2,500 张纸上印刷图像比为 2% 的图像。

[0447] 此后, 在 5 张纸上印刷半色调图像, 并检查图像上点状图像噪声 (对应于图像中的黑色斑点) 的存在。

[0448] 评价标准如下。

[0449] A: 完全未确认出点状图像噪声。

[0450] B: 在 5 张纸中的 1-2 张纸上确认出点状图像噪声。

[0451] C: 在 5 张纸中的 3 张以上的纸上确认出点状图像噪声, 且其数量为每张纸 1-2 个。

[0452] D: 在 5 张纸中的 3 张以上的纸上确认出点状图像噪声, 且其数量为每张纸 3-9 个。

[0453] E: 在 5 张纸中的 3 张以上的纸上确认出点状图像噪声, 且其数量为每张纸 10 个以上。

[0454] 接着, 在 1 张纸上印刷实心图像, 并观察和评价该图像中白色缺失部分 (对应于 OPC 膜) 的形成。评价标准如下。

[0455] A: 完全未确认出白色缺失部分。

[0456] B:在细微观察时略微确认出细小的白色缺失部分。

[0457] C:第一眼就略微观察到白色缺失部分。

[0458] D:第一眼就观察到白色缺失部分。

[0459] E:第一眼就明显观察到白色缺失部分。

[0460] 结果集中示于下表中。

[0461] 表 1-1

[0462]

	材料组成											
	非结晶聚 酯树脂		结晶聚酯树脂							脱模剂		
	编 号	BPA (%)	编 号	Ut/ Ua	Mp (°C)	加载 量	纵横 比	d (nm)	面积 %	编 号	mp (°C)	Ac-sol (%)
实施例 1	1	0	1	有	57	25	1.5	200	23	1	73	1
实施例 2	1	0	1	有	57	9	1.2	80	7	1	73	1
实施例 3	1	0	1	有	57	49	1.6	440	48	1	73	1
实施例 4	1	0	1	有	57	54	1.8	520	53	1	73	1
实施例 5	1	0	2	有小	62	25	1.9	270	24	1	73	1
实施例 6	1	0	4	有	44	25	1.4	220	23	1	73	1
实施例 7	1	0	5	有	69	25	1.6	190	24	1	73	1
实施例 8	1	0	1	有	57	25	1.8	250	23	2	68	12
实施例 9	1	0	1	有	57	25	2.3	340	23	1	73	1
实施例 10	1	0	3	有大	56	25	1.6	610	22	1	73	1
实施例 11	2	5	1	有	57	25	1.4	170	19	1	73	1
实施例 12	3	9.5	1	有	57	25	1.3	150	16	1	73	1
实施例 13	1	0	1/6= 4/1	有/ 无	57/67	25	1.8	230	24	1	73	1
实施例 14	1	0	1	有	57	25	3.1	290	24	1	73	1
对比例 1	4	65	1	有	57	25	-	-	-	1	73	1
对比例 2	1	0	6	无	67	25	-	-	-	1	73	1
对比例 3	1	0	-	-	-	-	-	-	-	1	73	1
对比例 4	4	65	6	无	67	25	15.2	330	24	1	73	1
对比例 5	1	0	1	有	57	61	-	-	-	1	73	1

[0463] 表 1-2

[0464]

	制备方法	截面		评价			
		截面状态	岛的材料	定影(°C)	存储	OPC膜	图像中的黑色斑点
实施例 1	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	110	A	A	A
实施例 2	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	120	A	A	A
实施例 3	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	105	A	B	B
实施例 4	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	105	B	D	D
实施例 5	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	110	B	C	C
实施例 6	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	105	C	B	A
实施例 7	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	120	A	A	A
实施例 8	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	110	D	B	B
实施例 9	结晶	海-岛	结晶聚酯树脂	110	D	D	D
实施例 10	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	120	C	D	C
实施例 11	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	110	B	B	B
实施例 12	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	110	C	C	C
实施例 13	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	105	A	B	B
实施例 14	溶解-相分离(慢)	海-岛	结晶聚酯树脂	110	D	D	D
对比例 1	溶解-相分离	均匀	-	105	E	E	E
对比例 2	溶解-相分离	薄片	结晶聚酯树脂	110	C	E	C
对比例 3	溶解悬浮	均匀	-	145	A	A	A
对比例 4	溶解-相分离	海-岛	结晶聚酯树脂	115	C	E	D
对比例 5	溶解-相分离	海-岛	非结晶聚酯树脂	100	B	E	E

[0465] 在表 1-1 中,“d”表示平均粒径,且“ac-sol”表示脱模剂的乙酸乙酯可溶性组分。

[0466] 而且,在表 1-1 中,“BPA”表示由通式 (1) 表示的组分,“Ut”表示氨基甲酸酯键,“Ua”表示脲键。

[0467] 在表 1-1 中,“面积%”表示在调色剂的截面结构中分散的结晶聚酯树脂相对于整个调色剂粒子的面积比(%)。

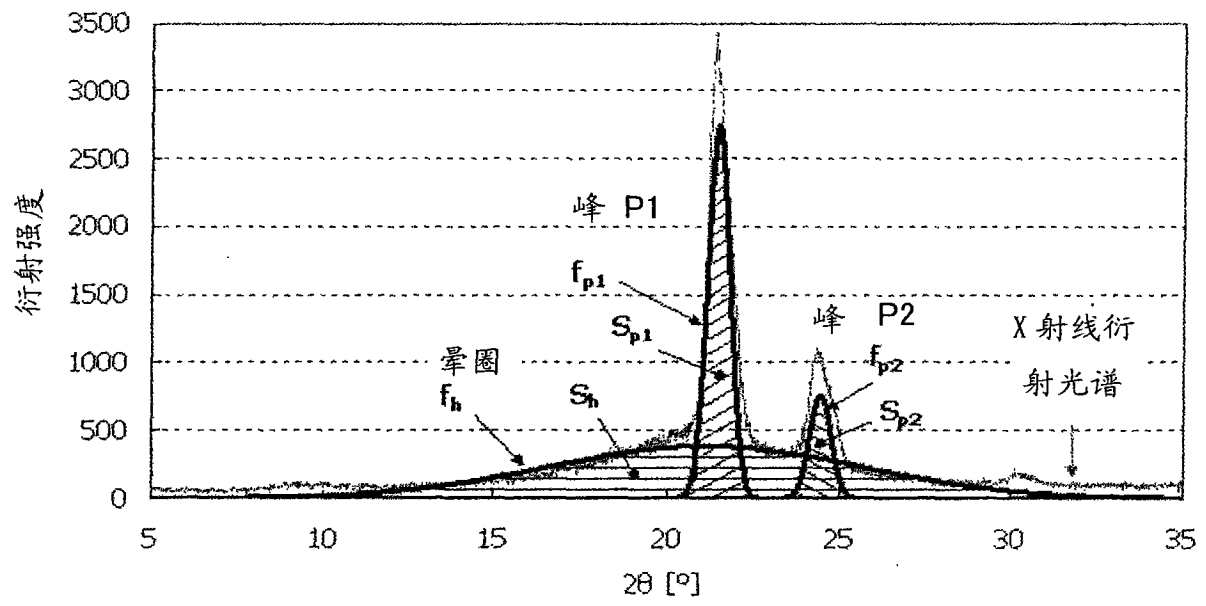


图 1A

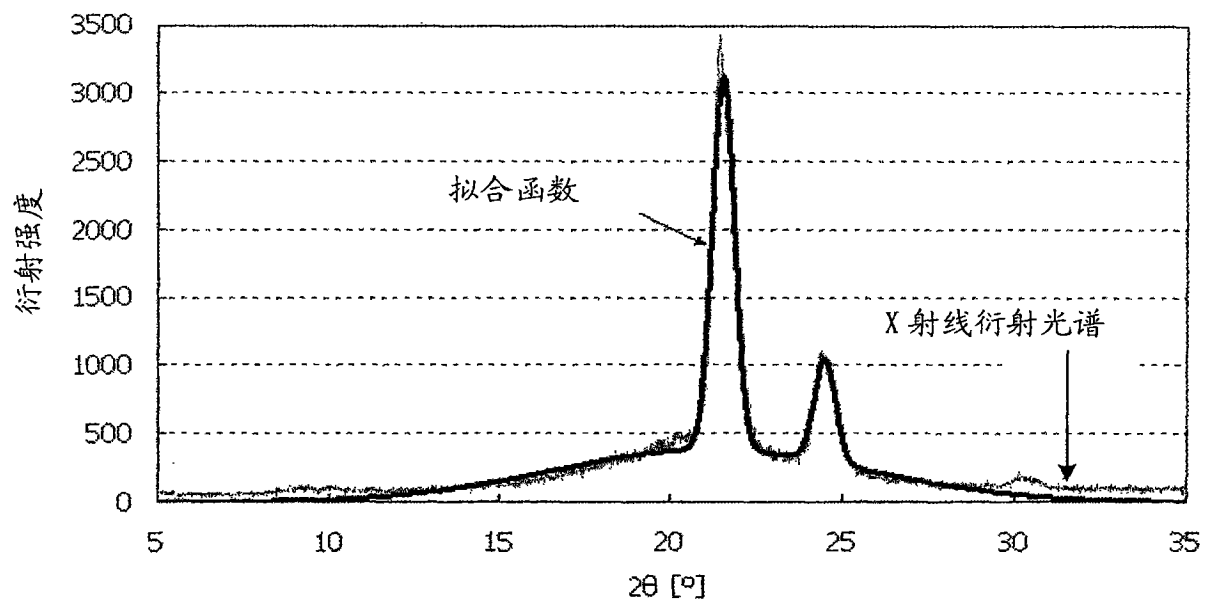


图 1B