



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796102 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 16

(21) 申请号 200880105622. 3

(22) 申请日 2008. 09. 05

(30) 优先权数据

2007-232476 2007. 09. 07 JP

2008-147063 2008. 06. 04 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/066090 2008. 09. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/031655 JA 2009. 03. 12

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木学 村井丰

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006. 01)

C08J 3/16 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

G03G 9/08 (2006. 01)

G03G 9/087 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1436821 A, 2003. 08. 20, 说明书第 28-33

页.

JP 特开 2006-106291 A, 2006. 04. 20, 实施

例 1-3.

CN 1138168 A, 1996. 12. 18, 实施例 1-7.

JP 特开 2006-182950 A, 2006. 07. 13, 实施

例 1-8.

审查员 刘宇雄

权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

交联树脂颗粒的分散液

(57) 摘要

本发明涉及一种电子照相用调色剂以及该调色剂的制造方法、所述电子照相用调色剂的制造中所用的交联树脂颗粒的分散液、以及该交联树脂颗粒的分散液的制造方法。所述调色剂具有小粒径,并且低温定影性、耐高温偏移性以及图像特性全都优异。所述交联树脂颗粒的分散液,通过具有以下工序的方法得到:(A)在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序,所述聚酯具有酸根;(B)在60~100℃的温度下混合在工序(A)中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序,所述交联树脂颗粒的体积中值粒径D50为0.05~0.7μm。

1. 一种交联树脂颗粒的分散液,其特征在于,

通过具有以下工序的方法而得到:

(A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序,所述聚酯具有酸根,以及

(B) 在  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序,

所述交联树脂颗粒的体积中值粒径  $D_{50}$  为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的交联树脂颗粒的分散液,其特征在于,

具有酸根的聚酯的酸值为  $6 \sim 35\text{mgKOH/g}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的交联树脂颗粒的分散液,其特征在于,

具有酸根的聚酯由含有三元以上的多元羧酸的原料成分而得到。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的交联树脂颗粒的分散液,其特征在于,

用于电子照相用调色剂。

5. 根据权利要求 3 所述的交联树脂颗粒的分散液,其特征在于,

用于电子照相用调色剂。

6. 一种交联树脂颗粒的分散液的制造方法,其特征在于,

制造体积中值粒径  $D_{50}$  为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$  的交联树脂颗粒的分散液,该制造方法具有以下工序:

(A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序,所述聚酯具有酸根,以及

(B) 在  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序。

7. 一种电子照相用调色剂,其特征在于,

通过使权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒凝集、聚结而得到。

8. 根据权利要求 7 所述的电子照相用调色剂,其特征在于,

通过混合权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的交联树脂颗粒的分散液和体积中值粒径  $D_{50}$  为  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  的含有树脂的核颗粒的分散液,再使所得到的附着了交联树脂颗粒的核颗粒聚结而得到。

9. 一种电子照相用调色剂的制造方法,其特征在于,

具有以下工序:

(a) 根据权利要求 6 所述的制造方法得到交联树脂颗粒的分散液的工序,以及

(b) 使在工序 (a) 中得到的交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒凝集、聚结的工序。

10. 权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的交联树脂颗粒的分散液在电子照相用调色剂中的用途。

11. 权利要求 7 或 8 所述的调色剂在电子照相中的用途。

## 交联树脂颗粒的分散液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子照相法、静电记录法和静电印刷法等中所用的电子照相用调色剂及其制造中所使用的交联树脂颗粒的分散液。

### 背景技术

[0002] 在电子照相用调色剂的领域中,伴随着高画质化和高速化,希望开发出小粒径的、低温定影性和耐高温偏移性优异的调色剂。

[0003] 作为调色剂的制造方法,已有熔融混炼粉碎法和乳化凝集法等湿式制法,从小粒径化的观点出发,由湿式制法制造的调色剂(所谓的“化学调色剂”)更受瞩目。

[0004] 作为提高化学调色剂的定影性能的方法,已经公开了在调色剂的制造工序中添加交联剂的技术。例如,在专利文献 1 中公开了添加碳二亚胺(carbodiimide)作为交联剂使乳化颗粒凝集的化学调色剂的制造方法。在专利文献 2 中公开了添加每 1 分子中平均具有 2 个以上噁唑啉基的化合物作为交联剂,从而使乳化颗粒凝集的同时使交联反应发生的化学调色剂的制造方法;而在专利文献 3 中公开了添加具有噁唑啉基的高分子化合物作为交联剂,使乳化颗粒凝集并形成调色剂后,在图像形成中的定影工序使交联反应发生的化学调色剂的制造方法。另外,在专利文献 4、5 中记载了直接将含有粘合树脂的树脂颗粒作为调色剂使用的技术,所述粘合树脂通过具有噁唑啉基的化合物已发生交联。

[0005] 专利文献 1:日本特开 2006-317715 号公报

[0006] 专利文献 2:日本特开 2006-106291 号公报

[0007] 专利文献 3:日本特开 2004-163854 号公报

[0008] 专利文献 4:日本特开 2000-347455 号公报

[0009] 专利文献 5:日本特开平 10-10774 号公报

### 发明内容

[0010] 然而,在如上所述添加交联剂制造化学调色剂的情况下,虽然交联剂的交联效果在一定程度上使定影性得到改善,但是,使图像特性恶化,特别是灰雾增加。

[0011] 本发明涉及在制造小粒径、稳定性优异的电子照相用调色剂中所使用的交联树脂颗粒的分散液、以及该交联树脂颗粒的分散液的制造方法,本发明还涉及使用上述交联树脂颗粒的分散液而得到的低温定影性、耐高温偏移性以及图像特性全都优异的电子照相用调色剂以及该调色剂的制造方法。

[0012] 本发明涉及涉及如下发明。

[0013] (1) 一种交联树脂颗粒的分散液,其通过具有以下工序的方法而得到:

[0014] (A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序,所述聚酯具有酸根,以及

[0015] (B) 在 60 ~ 100℃ 的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序;

[0016] 所述交联树脂颗粒的体积中值粒径 D50 为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 。

[0017] (2) 一种交联树脂颗粒的分散液的制造方法, 制造体积中值粒径 D50 为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$  的交联树脂颗粒的分散液, 该制造方法具有以下工序:

[0018] (A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序, 所述聚酯具有酸根, 以及

[0019] (B) 在  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序。

[0020] (3) 一种电子照相用调色剂, 通过使上述 (1) 中记载的交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒凝集、聚结而得到。

[0021] (4) 一种电子照相用调色剂的制造方法, 其具有以下工序:

[0022] (a) 根据上述 (2) 记载的制造方法得到交联树脂颗粒的分散液的工序, 以及

[0023] (b) 使在工序 (a) 中得到的交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒凝集、聚结的工序。

[0024] 根据本发明能够提供在制造小粒径、稳定性优异的电子照相用调色剂中所使用的交联树脂颗粒的分散液、以及该交联树脂颗粒的分散液的制造方法, 根据本发明还能够提供使用上述交联树脂颗粒的分散液而得到的低温定影性、耐高温偏移性以及图像特性全都优异的电子照相用调色剂以及该调色剂的制造方法。

## 具体实施方式

[0025] [交联树脂颗粒的分散液]

[0026] 本发明的交联树脂颗粒的分散液 (以下有时称为“树脂颗粒分散液”) 含有体积中值粒径 (D50) 为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$  的交联树脂颗粒, 其通过具有以下工序的方法而得到: (A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序, 所述聚酯具有酸根, 以及; (B) 在  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序。

[0027] [工序 (A)]

[0028] 工序 (A) 是在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序, 其中, 所述聚酯具有酸根。

[0029] 含有聚酯的树脂 (该聚酯具有酸根)

[0030] 在构成树脂颗粒分散液的树脂颗粒的粘合树脂中, 从使用该粘合树脂制造得到的调色剂的定影性和耐久性的观点出发, 含具有酸根的聚酯。粘合树脂中的聚酯的含量, 从调色剂的定影性和耐久性的观点出发, 在构成树脂颗粒的粘合树脂中优选为 60 重量%以上, 更优选为 70 重量%以上, 进一步优选为 80 重量%以上, 更进一步优选为实质上 100 重量%。

[0031] 作为具有酸根的聚酯以外的树脂, 可以举出通常在调色剂中所用的公知的树脂, 例如, 苯乙烯-丙烯酸共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯、聚氨酯等。

[0032] 对于具有酸根的聚酯的原料单体没有特别的限定, 可以使用公知的醇成分和羧酸、羧酸酐、羧酸酯等公知的羧酸成分。

[0033] 作为醇成分, 可以举出双酚 A 的烯化氧 (碳原子数为  $2 \sim 3$ ) 加合物 (平均加成摩

尔数为 1 ~ 16) 如聚氧丙烯 -2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、聚氧乙烯 -2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷等,乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、加氢双酚 A、山梨糖醇、以及它们的烯化氧 (碳原子数为 2 ~ 4) 加合物 (平均加成摩尔数为 1 ~ 16) 等。

[0034] 这些醇成分可以分别单独使用,也可以组合 2 种以上使用。

[0035] 另外,作为羧酸成分,可以举出二元羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、富马酸、马来酸、己二酸、琥珀酸等,被碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或者碳原子数为 2 ~ 20 的烯基取代的琥珀酸如十二碳烯琥珀酸、辛烯基琥珀酸等,三元以上的多元羧酸如偏苯三酸、均苯四酸等,它们的酸酐以及它们的烷基 (碳原子数为 1 ~ 3) 酯等。在本发明中,作为羧酸成分,从使缩合反应良好地进行的观点以及控制聚酯的分子量的观点出发,优选使用三元以上的多元羧酸,特别优选偏苯三酸及其酸酐以及烷基 (碳原子数为 1 ~ 3) 酯等。

[0036] 这些羧酸成分可以分别单独使用,也可以组合 2 种以上使用。

[0037] 例如可以在惰性气体氛围下,必要时使用酯化催化剂,在 180 ~ 250℃ 程度的温度下使醇成分和羧酸成分进行缩聚而制造得到聚酯。

[0038] 作为酯化催化剂,可以使用锡化合物如二丁基氧化锡、二辛基氧化锡等,钛化合物如双三乙醇胺二异丙基钛酸酯等的酯化催化剂。相对于醇成分和羧酸成分的总量 100 重量份,酯化催化剂的使用量优选为 0.01 ~ 1 重量份,更优选为 0.1 ~ 0.6 重量份。

[0039] 从调色剂的低温定影性、耐高温偏移性以及保存性的观点出发,具有酸根的聚酯的软化点优选为 70 ~ 165℃,玻璃化转变点优选为 50 ~ 85℃。从乳化时的制造性能的观点出发,聚酯的酸值优选为 6 ~ 35mgKOH/g,更优选为 10 ~ 35mgKOH/g,进一步优选为 15 ~ 35mgKOH/g。可以通过调节醇和羧酸的装料比例、缩聚温度、反应时间等而得到具有所希望的软化点和酸值等的调色剂。

[0040] 从调色剂的耐高温偏移性以及耐久性的观点出发,具有酸根的聚酯的数均分子量优选为 1,000 ~ 10,000,更优选为 2,000 ~ 8,000。

[0041] 另外,在本发明中,聚酯不仅仅是没有改性的聚酯,也包括在实质上不影响其特性的程度上进行改性的聚酯。作为改性树脂,可以举出例如如下具有 2 种以上的树脂单元的复合树脂:其包含根据日本特开平 11-133668 号公报、特开平 10-239903 号公报、特开平 8-20636 号公报中所记载的方法由苯酚、氨基甲酸酯、环氧等接枝或嵌段后的聚酯或者聚酯单元。

[0042] 在所用的粘合树脂是多种树脂的混合物的情况下,上述粘合树脂的软化点、玻璃化转变点、酸值以及数均分子量是指各树脂的混合物的软化点、玻璃化转变点、酸值以及数均分子量,这些值优选与上述聚酯的情况下的各值相同。

[0043] 并且,从调色剂的低温定影性、耐高温偏移性以及耐久性的观点出发,上述树脂可以含有软化点不同的两种聚酯,优选其中一种聚酯 (a) 的软化点为 70℃ 以上小于 115℃,另一种聚酯 (b) 的软化点优选为 115℃ 以上 165℃ 以下。聚酯 (a) 和聚酯 (b) 的重量比 (a/b) 优选为 10/90 ~ 90/10,更优选为 50/50 ~ 90/10。

[0044] 水性介质

[0045] 使含有聚酯的树脂 (该聚酯具有酸根) 中和的水性介质以水为主要成分。从环境保护的观点出发,在水性介质中的水的含量优选为 80 重量% 以上,更优选为 90 重量% 以上,进一步优选为 100 重量%。

[0046] 另一方面,作为使含有聚酯的树脂(该聚酯具有酸根)中和的介质,在以乙酸乙酯或者甲乙酮(MEK)等水溶性有机溶剂作为主成分的情况下,虽然可以使所得到的树脂颗粒分散液中的树脂颗粒的粒径变小,但是可能由于溶剂的影响,树脂颗粒分散液不稳定,在使该树脂颗粒凝集、聚结而得到调色剂时,树脂颗粒之间的凝集难以控制。其原因可以认为是在中和工序中,由于溶剂的影响,树脂发生膨润,其疏水性部分出现在树脂表面。

[0047] 但是,在本发明中由于分散在以水为主成分的介质中,所得到的分散液稳定,容易控制凝集,所以能够得到小粒径、粒径分布窄(sharp)的调色剂颗粒。并且,分散液的稳定性可以以临界凝集浓度为指标进行判断。即,临界凝集浓度越小,因为分散液不稳定树脂颗粒之间容易凝集,所以凝集难以控制。研究讨论的结果是,从控制树脂颗粒的凝集,即,从得到小粒径、粒径分布窄的调色剂颗粒的观点出发,临界凝集浓度优选为 $0.3 \sim 1.2\text{mol/l}$ ,更优选为 $0.3 \sim 1.0\text{mol/l}$ ,进一步优选为 $0.4 \sim 0.8\text{mol/l}$ 。在此,“临界凝集浓度”是指在树脂分散液中添加凝集剂时开始发生凝集,其可以按照后述的方法测定。

[0048] 作为水以外的成分,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃等在水中溶解的有机溶剂。其中,从防止向调色剂中的混入的观点出发,优选使用不溶解树脂的有机溶剂,即甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等醇系有机溶剂。在本发明中,优选实质上不使用有机溶剂,只使用水使粘合树脂微粒化。

#### [0049] 树脂颗粒分散液的制备

[0050] 在本发明中,在上述水性介质中中和含有聚酯的树脂(该聚酯具有酸根),从而制备具有聚酯的树脂颗粒的分散液。

[0051] 在上述水性介质中使树脂分散而得到的树脂颗粒的分散液中,可以含有上述树脂,必要时还可以含有着色剂、脱模剂、电荷控制剂等添加剂。特别是,当树脂颗粒分散液中含有金属盐作为电荷控制剂的情况下,树脂通过金属进行交联,因此,能够确保所得到的调色剂的低温定影、耐偏移性优异,定影区域宽。

[0052] 作为电荷控制剂,例如可以举出苯甲酸的金属盐、水杨酸的金属盐、烷基水杨酸的金属盐、儿茶酚的金属盐、含金属的双偶氮染料、四苯基硼酸酯衍生物、季铵盐、烷基吡啶盐。

[0053] 从调色剂的带电性的观点出发,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,电荷控制剂的含量优选为 10 重量份以下,更优选为 5 重量份以下,进一步优选为 3 重量份以下。而且,在使分散液中含有电荷控制剂的情况下,从带电性的观点出发,电荷控制剂的含量优选为 0.01 重量份以上。

[0054] 另外,在使树脂颗粒分散的分散液中含有电荷控制剂的情况下,从电荷控制剂的分散性的观点出发,优选如下方法:预先使电荷控制剂和构成树脂颗粒的粘合树脂熔融混炼,在水性介质中乳化所得到的混炼物的方法;以及,在水性介质中分散电荷控制剂制备分散液,在水性介质中使树脂乳化时,添加该电荷控制剂分散液的方法。

[0055] 作为着色剂没有特别限制,可以使用公知的着色剂中的任意一种。具体而言,可以单独使用 1 种或组合 2 种以上各种颜料如碳黑、无机类复合氧化物、铬黄、汉撒黄、联苯胺黄、士林黄、喹啉黄、永久橙 GTR、吡唑啉酮橙(Pyrazoloneorange)、耐硫化橙(Vulcan Orange)、色淀红、永久红、亮洋红 3B、亮洋红 6B、杜邦油红、吡唑啉酮红、立索尔红(Lithol Red)、若丹明 B 色淀、色淀红 C、孟加拉红、亚甲蓝氯化物、酞菁蓝、酞菁绿、孔雀绿草酸盐等,

各种染料如氮蒽系、氧杂蒽系、偶氮系、苯醌系、连氮系、蒽醌系、靛蓝系、硫靛系、酞菁系、苯胺黑系、噻唑系等。

[0056] 相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,着色剂的含量优选为 20 重量份以下,更优选为 0.01 ~ 10 重量份。

[0057] 作为脱模剂,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等低分子量聚烯烃类;通过加热而具有软化点的聚硅氧烷类;油酰胺、芥酸酰胺、蓖麻酸酰胺、硬脂酰胺等脂肪酸酰胺类;巴西棕榈蜡、米糠蜡、小烛树蜡、木蜡、荷荷巴油等植物系列蜡;蜂蜡等动物系列蜡;褐煤蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡、费-托蜡(fischer-tropsch wax)等矿物/石油系蜡等。从分散性以及和树脂颗粒的凝集性的观点出发,这些脱模剂优选分散在水性介质中予以使用。

[0058] 从添加效果以及对调色剂的带电性的不良影响的观点考虑,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,脱模剂的含量优选为 1 ~ 20 重量份,更优选为 2 ~ 15 重量份。

[0059] 在本发明中,在使树脂分散的时候,从提高树脂的分散性等的观点出发,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,优选使表面活性剂存在 5 重量份以下,更优选为 0.1 ~ 3.5 重量份,进一步优选为 0.1 ~ 3 重量份。

[0060] 作为表面活性剂可以举出:例如硫酸酯类、磺酸盐类、磷酸酯类、皂类等阴离子表面活性剂;胺盐型、季铵盐型等阳离子表面活性剂;聚乙二醇类、烷基苯酚环氧乙烷加合物类、多元醇类等非离子表面活性剂等。其中,优选阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂等。作为上述阴离子表面活性剂的具体例,可以举出十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、烷基醚硫酸钠、烷基萘磺酸钠、二烷基磺基琥珀酸钠等。另外,作为上述阳离子表面活性剂的具体例,可以举出烷基苯二甲基氯化铵、烷基三甲基氯化铵、双十八烷基氯化铵等。非离子表面活性剂优选与阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂并用。上述表面活性剂可以单独 1 种使用,也可以组合 2 种以上使用。

[0061] 在将树脂中和并分散时,优选向树脂添加碱性水溶液来分散树脂以及根据必要而使用的添加剂。

[0062] 上述碱性水溶液的浓度优选为 1 ~ 20 重量%,更优选为 1 ~ 10 重量%,进一步优选为 1.5 ~ 7.5 重量%。关于所使用的碱,优选使用当聚酯变成盐时能够提高其自我分散性能的碱。具体而言,可以举出氢氧化钾、氢氧化钠等一价碱金属的氢氧化物等。

[0063] 优选在分散后,在构成树脂颗粒的树脂的玻璃化转变点以上的温度进行中和,之后,在玻璃化转变点以上的温度添加水性介质,从而制造树脂分散液。

[0064] 上述水性介质可以使用与在中和含有聚酯的树脂时所使用的水性介质同样的水性介质,从生产效率的观点出发,优选添加的水性介质与中和含有聚酯的树脂时所使用的水性介质是相同的水性介质。

[0065] 从使得到的树脂颗粒成为小粒径的观点出发,相对于构成树脂颗粒的树脂 100g,上述水性介质的添加速度优选为 0.5 ~ 50g/分钟,更优选为 0.5 ~ 40g/分钟,进一步优选 0.5 ~ 30g/分钟。通常而言,只要将该添加速度维持在实质上形成 O/W 型乳化液的程度即可,在形成 O/W 型乳化液之后则对水的添加速度就没有特别的限制。

[0066] 从在后面的凝集处理中获得均匀的凝集颗粒的观点出发,相对于构成树脂颗粒的树脂 100 重量份,水性介质的量优选为 100 ~ 2,000 重量份,更优选为 150 ~ 1,500 重量份。

[0067] 另外,从制备使微小的树脂颗粒分散的分散液的观点出发,此时的温度优选在构

成树脂颗粒的粘合树脂的玻璃化转变点以上且软化点以下的范围内。通过在上述范围的温度进行乳化,能够使乳化顺利进行,并且无需用于加热的特别装置。从该观点出发,上述温度优选在比构成树脂颗粒的树脂的玻璃化转变点高 10℃ 的温度(以下,记为“玻璃化转变点 +10℃”)以上,而且,优选为软化点 -5℃ 以下。

[0068] 为了在后面的凝集处理中进行均匀的凝集,通过上述操作得到的树脂颗粒的分散液中的树脂颗粒的体积中值粒径(D50)优选为 0.05 ~ 0.7 μm,更优选为 0.1 ~ 0.7 μm,进一步优选为 0.1 ~ 0.5 μm,更进一步优选为 0.1 ~ 0.4 μm。在此,“体积中值粒径(D50)”是指,以体积分率计算的累积体积频率从粒径小的一侧开始计算直至达到 50% 时的粒径。其测定方法如后面所述。

[0069] 从分散液的稳定性以及使其均匀地附着在凝集颗粒上的观点出发,树脂颗粒分散液中的树脂颗粒的浓度优选为 5 ~ 50 重量%,更优选为 5 ~ 40 重量%,进一步优选为 10 ~ 35 重量%。

[0070] 作为得到含有树脂颗粒的树脂颗粒分散液的其他方法,可以举出例如:在水性介质中,将作为目标树脂颗粒的原料的缩聚单体,用机械剪切或超声波等进行乳化分散的方法。此时,根据需在水溶性介质中添加缩聚催化剂、表面活性剂等添加剂。然后,通过对该溶液实施加热等来进行缩聚。例如,在树脂为聚酯的情况下,可以使用上述聚酯的缩聚单体、缩聚催化剂,作为表面活性剂可以使用与上述相同的表面活性剂。

[0071] 通常情况下,缩聚树脂在聚合时会伴随脱水,因此原理上不在水性介质中进行。但是,例如,在使表面活性剂和缩聚单体在水性介质中乳化,从而在水性介质中形成胶束的情况下,可以通过将单体置于胶束的微小的疏水场中而产生脱水作用,并使生成的水排到胶束外的水性介质中,从而使聚合进行。由此,可以以低能量得到在水性介质中乳化分散缩聚树脂的树脂颗粒的分散液。

[0072] [工序(B)]

[0073] 工序(B)是在 60 ~ 100℃ 的温度下混合在工序(A)中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序。

[0074] 具有噁唑啉基的聚合物

[0075] 具有噁唑啉基的聚合物可以使用每 1 分子中具有 2 个以上噁唑啉基的聚合物。该聚合物与构成树脂颗粒的具有羧基等酸根的树脂发生交联反应,通过交联反应使分子量增大、软化点升高。因此,通过测定交联反应前的树脂颗粒的软化点以及交联反应后的树脂颗粒即交联树脂颗粒的软化点,能够确认交联反应是否进行。

[0076] 在本发明中,从提高与构成树脂颗粒的具有酸根的树脂的交联反应性的观点出发,使用具有噁唑啉基的聚合物。具有噁唑啉基的聚合物,例如,能够从具有噁唑啉基的聚合性单体得到,必要时,通过使具有噁唑啉基的聚合性单体与、可以与其发生共聚的聚合性单体进行共聚而得到。

[0077] 作为具有噁唑啉基的聚合性单体没有特别的限制,例如,可以举出 2- 乙烯 -2- 噁唑啉、2- 乙烯 -4- 甲基 -2- 噁唑啉、2- 乙烯 -5- 甲基 -2- 噁唑啉、2- 异丙烯 -2- 噁唑啉、2- 异丙烯 -4- 甲基 -2- 噁唑啉、2- 异丙烯 -5- 甲基 -2- 噁唑啉、2- 异丙烯 -5- 乙基 -2- 噁唑啉等。这些具有噁唑啉基的聚合性单体可以单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。其中,由于工业上容易得到而优选 2- 异丙烯 -2- 噁唑啉。

[0078] 在可以与具有噁唑啉基的聚合性单体共聚合的聚合性单体中,作为不具有噁唑啉基的聚合性单体没有特别的限制,例如,可以举出(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(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)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸月桂醇酯、(甲基)丙烯酸硬脂醇酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸和聚乙二醇的单酯化物、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯或其盐、(甲基)丙烯酸的己内酯改性物、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶、(甲基)丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶等;(甲基)丙烯酸盐如(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸钾、(甲基)丙烯酸铵等;不饱和腈如丙烯腈、甲基丙烯腈等;不饱和酰胺如(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等;乙烯酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等;乙烯醚如甲基乙烯醚、乙基乙烯醚等; $\alpha$ -烯烃如乙烯、丙烯等;氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯等含卤素的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和脂肪烃;苯乙烯、二乙烯苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸钠等 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和芳香烃。

[0079] 从提高与具有酸根的聚酯的交联反应性的观点出发,具有噁唑啉基的聚合物中的噁唑啉基的含量优选为 $0.0001 \sim 0.01\text{mol/g}$ (按噁唑啉基的值为 $100 \sim 10,000\text{g/当量}$ ),更优选为 $0.0005 \sim 0.01\text{mol/g}$ (按噁唑啉基的值为 $100 \sim 2,000\text{g/当量}$ )。

[0080] 作为具有噁唑啉基的聚合物的市售品,可以使用株式会社日本触媒制造的EPOCROS WS系列(水溶性型)、K系列(乳液型)等。另外,从提高与构成树脂颗粒的具有酸根的树脂的交联反应性的观点出发,优选水溶性型的EPOCROS WS系列。

[0081] 在工序(A)中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的混合,从聚酯与具有噁唑啉基的聚合物的交联反应性的观点出发,是将已添加具有噁唑啉基的聚合物的树脂颗粒分散液加热到 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 来进行,优选加热到 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 来进行。通过在这样的温度下进行混合,能够促进树脂颗粒中具有酸根的树脂和具有噁唑啉基的聚合物的官能团的交联反应,所得到的交联树脂颗粒相对于未交联的树脂颗粒分子量增大,具有高软化点。在上述 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下的混合,可以在工序(B)的添加过程中进行、或者在添加的同时进行,也可以在添加后进行。

[0082] 在树脂颗粒分散液中添加具有噁唑啉基的聚合物,具体而言,可以按照以下方法制备:(1)在通过含有具有酸根的聚酯的树脂颗粒而成的树脂颗粒分散液中,添加并混合具有噁唑啉基的聚合物的方法;(2)在通过含有具有酸根的聚酯的树脂颗粒而成的树脂颗粒分散液中,添加并混合已将具有噁唑啉基的聚合物分散在水性介质中的水性分散液和/或溶解在水性介质中的水溶液的方法。从聚酯和具有噁唑啉基的聚合物的交联反应性的观点出发,优选在通过含有具有酸根的聚酯的树脂颗粒而成的树脂颗粒分散液中,添加已将具有噁唑啉基的聚合物溶解在水性介质中的水溶液的方法。

[0083] 具有噁唑啉基的聚合物的添加可以1次性添加,也可以分成多次添加。在本发明中,从交联反应性的观点出发,优选1次性添加具有噁唑啉基的聚合物。

[0084] 在本发明中,具有噁唑啉基的聚合物相对于树脂颗粒分散液的添加量,可以基于所使用的聚合物中的官能团的含量和重均分子量、具有酸根的树脂的酸值、或者目标调色剂的构成等进行选择,从扩大调色剂的定影温度范围的观点出发,例如,在具有羧基的树脂的情况下,优选相对于羧基的摩尔数为0.07倍以上,更优选为0.1倍以上,从调色剂的图像

特性的观点出发,优选为 0.8 倍以下,更优选为 0.7 倍以下。

[0085] 另外,具有噁唑啉基的聚合物相对于树脂颗粒的分散液的添加量,可以对应于构成调色剂的粘合树脂中的交联树脂的配合量进行调整。例如,要得到来自上述交联树脂颗粒的交联树脂占粘合树脂的 90% 以上的调色剂的情况下,具有噁唑啉基的聚合物相对于树脂颗粒的分散液的添加量,优选相对于具有羧基的树脂的羧基的摩尔数为 0.07 ~ 0.40 倍,更优选为 0.10 ~ 0.30 倍,进一步优选为 0.10 ~ 0.18 倍。然而,要得到来自上述交联树脂颗粒的交联树脂小于粘合树脂的 90% 的调色剂的情况下,具有噁唑啉基的聚合物相对于树脂颗粒的分散液的添加量,优选相对于上述羧基的摩尔数为 0.20 ~ 0.80 倍以下,更优选为 0.30 ~ 0.70 倍,进一步优选为 0.40 ~ 0.60 倍。

[0086] 另外,在此,“具有羧基的树脂的羧基的摩尔数”是指,根据 JISK0070,在以丙酮和甲苯的混合溶剂作为测定溶剂(丙酮:甲苯=1:1(体积比))的条件下测定酸值,再根据此酸值计算的结果。

[0087] 另外,从交联反应性的观点出发,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,具有噁唑啉基的聚合物的添加量优选为 0.1 重量份以上,更优选为 0.5 重量份以上,进一步优选为 1 重量份以上,更进一步优选为 2 重量份以上。而且,从调色剂的低温定影性的观点出发,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,具有噁唑啉基的聚合物的添加量优选为 20 重量份以下,更优选为 10 重量份以下,进一步优选为 8 重量份以下。综上所述,相对于构成树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,具有噁唑啉基的聚合物的添加量优选为 0.1 ~ 20 重量份,更优选为 0.5 ~ 10 重量份,进一步优选为 1 ~ 10 重量份,更进一步优选为 2 ~ 8 重量份。

[0088] 在将具有噁唑啉基的聚合物作为分散在水性介质中的水性分散液和/或溶解在水性介质中的水溶液而使用的情况下,从聚酯和具有噁唑啉基的聚合物的交联反应性的观点出发,分散液中和/或水溶液中的具有噁唑啉基的聚合物的固形物浓度优选为 5 ~ 40 重量份%,更优选为 10 ~ 35 重量份%。

[0089] 对于具有噁唑啉基的聚合物的添加速度没有特别限制,但是在树脂分散液的温度超过 25℃ 的情况下,从交联反应性的观点出发,具有噁唑啉基的聚合物的添加速度相对于树脂颗粒中的粘合树脂 100 重量份优选成为 0.05 ~ 3 重量份/分钟,更优选成为 0.05 ~ 2.5 重量份/分钟,进一步优选成为 0.01 ~ 2 重量份/分钟。具有噁唑啉基的聚合物可以 1 次性添加,也可以分成多次添加,或者将各添加分开来进行添加。

[0090] 在添加并混合将具有噁唑啉基的聚合物已分散在水性介质中的水性分散液和/或溶解在水性介质中的水溶液的情况下,从交联反应性的观点出发,添加时候的聚合物分散液和/或聚合物水溶液的温度优选维持在 5 ~ 30℃,更优选维持在 10 ~ 30℃ 进行添加并混合。另外,在本发明中的“添加并混合”包括边添加边混合的情况以及在添加后混合的情况等。

[0091] (交联树脂颗粒的分散液)

[0092] 从调色剂的定影性的观点出发,交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒的软化点优选为 108 ~ 220℃,更优选为 110 ~ 220℃,进一步优选为 110 ~ 200℃。使用该交联树脂颗粒得到的调色剂具有宽的定影温度范围。

[0093] 另外,为了在后面的凝集处理中进行均匀凝集,通过如上操作得到的交联树脂颗

粒的分散液中的交联树脂颗粒的体积中值粒径 (D50) 优选为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ , 更优选为  $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ , 进一步优选为  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 更进一步优选为  $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

[0094] 另外, 在本发明的交联树脂颗粒的分散液中, 可以含有除了交联树脂颗粒以外的、在水性介质中中和含有聚酯的树脂 (该聚酯具有酸根) 而得到的树脂颗粒, 以及具有与上述聚酯的酸根键合的噁唑啉基的聚合物。

[0095] 关于在水性介质中中和并分散含有聚酯的树脂 (该聚酯具有酸根) 而得到的树脂颗粒的分散液、以及具有与聚酯的酸根键合的噁唑啉基的聚合物, 如上所述。聚酯的酸根与噁唑啉基的键合可以根据酰胺基的分析进行认定。另外, 为了提高检测灵敏度, 可以将用上述 THF 索氏提取后的不溶物干燥后, 根据 FT-IR ATR(attenuated total reflection) 法进行分析。

[0096] 本发明的交联树脂颗粒的分散液优选用于将其凝集、聚结而得到调色剂颗粒的方法中。通过使用这样的方法, 可以得到低温定影性、耐高温偏移性以及耐偏移性等出色的调色剂。

[0097] 在本发明中, 可以通过以下方法制造调色剂: (a) 直接凝集、聚结交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒的方法; (b) 将上述交联树脂颗粒用作核 / 壳颗粒的核颗粒或者壳颗粒而进行凝集、聚结的方法; (c) 将上述交联树脂颗粒作为核 / 壳颗粒的核颗粒以及壳颗粒而进行凝集、聚结的方法。

[0098] [交联树脂颗粒的分散液的制造方法]

[0099] 本发明涉及一种交联树脂颗粒的分散液的制造方法, 即, 具有以下工序: (A) 在水性介质中中和含有聚酯的树脂而得到树脂颗粒分散液的工序, 其中, 该聚酯具有酸根; (B) 在  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  的温度下混合在工序 (A) 中得到的树脂颗粒分散液和具有噁唑啉基的聚合物的工序; 由该交联树脂颗粒的分散液的制造方法而制造体积中值粒径 (D50) 为  $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$  的交联树脂颗粒的分散液。

[0100] 上述工序 (A) 和工序 (B) 分别如上所述。

[0101] [电子照相用调色剂]

[0102] 本发明的电子照相用调色剂通过凝集以及聚结上述交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒而得到。

[0103] (凝集工序)

[0104] 在该凝集工序中, 为了有效地进行凝集而优选添加凝集剂。作为凝集剂, 可以使用有机类凝集剂如季铵盐的阳离子表面活性剂、聚乙烯亚胺等, 无机类凝集剂如无机金属盐、铵盐、2 价以上的金属配位化合物等。作为无机金属盐, 例如, 可以举出金属盐如硫酸钠、氯化钠、氯化钙、硝酸钙、氯化钡、氯化镁、氯化锌、氯化铝、硫酸铝等和无机金属盐聚合物如聚氯化铝、聚氢氧化铝、多硫化钙等。在本发明中, 从高精度地控制调色剂的粒径以及达到分布窄的粒度分布的观点出发, 作为凝集剂优选使用 1 价盐。此处的 1 价盐是指, 构成该盐的金属离子或阳离子的价数是 1。作为 1 价盐, 可以使用有机类凝集剂如季铵盐的阳离子表面活性剂等和无机类凝集剂如无机金属盐、铵盐等。在本发明中, 从高精度地控制调色剂的粒径以及达到分布窄的粒度分布的观点出发, 优选使用分子量为 350 以下的水溶性含氮化合物。

[0105] 从使树脂颗粒快速凝集的观点出发, 分子量为 350 以下的水溶性含氮化合物优

选为显示出酸性的化合物,优选其 10 重量%水溶液在 25℃下的 pH 值为 4 ~ 6,更优选为 4.2 ~ 6。另外,从高温高湿时的带电性等的观点出发,更优选其分子量为 300 以下。作为这种水溶性含氮化合物,可以举出例如,铵盐如卤化铵、硫酸铵、醋酸铵、苯甲酸铵、水杨酸铵等和季铵盐如四烷基卤化铵等,从生产效率的观点出发,可以优选举出硫酸铵(10 重量%水溶液在 25℃下的 pH 值,以下称“pH 值”:5.4)、氯化铵(pH 值:4.6),四乙基溴化铵(pH 值:5.6)、四丁基溴化铵(pH 值:5.8)。

[0106] 凝集剂的使用量根据所使用的凝集剂的电荷价数不同而不同,在使用 1 价的凝集剂的情况下,从凝集性的观点出发,相对于构成交联树脂颗粒的粘合树脂 100 重量份,优选为 2 ~ 50 重量份,更优选为 3.5 ~ 40 重量份,进一步优选为 3.5 ~ 30 重量份。

[0107] 为了进行均匀的凝集,在调整体系内的 pH 后,并且在构成交联树脂颗粒的粘合树脂的玻璃化转变点以下的温度进行凝集剂的添加,优选在玻璃化转变点 -10℃以下的温度下进行凝集剂的添加。而且,凝集剂可以以水性介质溶液的形式添加。凝集剂可以一次性添加,也可以断断续续或者连续地添加。并且,优选在凝集剂添加过程中和添加结束后进行充分的搅拌。

[0108] 另外,在将凝集颗粒直接用于后面的聚结工序而制成调色剂颗粒的情况下,以及将上述凝集颗粒或者聚结颗粒作为核颗粒、将其他树脂颗粒和 / 或交联树脂颗粒作为壳颗粒而制成调色剂颗粒的情况下,从高画质化的观点出发,所得到的凝集颗粒的体积中值粒径(D50)优选为 1 ~ 10 μm,更优选为 2 ~ 8 μm,进一步优选为 3 ~ 8 μm,更进一步优选为 3 ~ 6 μm。

[0109] 从生产效率和凝集控制的观点出发,凝集颗粒在分散液中的浓度优选为 5 ~ 50 重量%,更优选为 5 ~ 40 重量%。

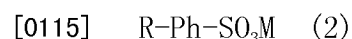
[0110] 并且,从调色剂颗粒的粒径控制的观点出发,优选在凝集工序中添加表面活性剂,进一步优选添加从下述通式(1)所示的烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、以及直链烷基苯磺酸盐中选出的至少一种。



[0112] (式中,R表示烷基,n表示 0 ~ 15 的平均加成摩尔数,M表示 1 价的阳离子。)

[0113] 在通式(1)中,作为以 R 表示的烷基,从对凝聚颗粒的吸附性和在调色剂中的残留性的观点出发,优选可以举出碳原子数为 6 ~ 20 的烷基,更优选碳原子数为 8 ~ 18 的烷基,进一步优选碳原子数为 8 ~ 15 的烷基。具体而言,可以举出辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十八烷基等。n 是 1 ~ 15 的平均加成摩尔数,从控制粒径的观点出发,优选为 1 ~ 10 的数,更优选为 1 ~ 5 的数。M 是 1 价的阳离子,从控制粒径的观点出发,优选为钠离子、钾离子、铵离子,更优选为钠离子、铵离子。

[0114] 另外,作为直链烷基苯磺酸盐没有特别的限制,但是从对凝集颗粒的吸附性和在调色剂中的残留性的观点出发,优选通式(2)所示的直链烷基苯磺酸盐。



[0116] (式中,R表示直链烷基,Ph 是苯基,M 是 1 价的阳离子。)

[0117] 以 R 表示的直链烷基和通式(1)的 R 中的直链烷基相同,例如,可以举出辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基等。作为直链烷基苯磺酸盐,优选使用它们的硫酸钠盐。

[0118] 上述烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、或者直链烷基苯磺酸盐可以使用 1 种,也可以组

合 2 种以上使用。

[0119] 从凝集停止性和在调色剂中的残留性的观点出发,相对于构成凝集颗粒的树脂 100 重量份,从上述烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、以及直链烷基苯磺酸盐中选出的至少 1 种以上的添加量优选为 0.1 ~ 15 重量份,更优选为 0.1 ~ 10 重量份,进一步优选为 0.1 ~ 8 重量份。只要是上述添加量,这些可以以任何形式添加,但是从生产效率的观点出发,优选以水溶液形式添加。上述各盐可以一次性地添加,也可以断断续续或者连续地添加。

[0120] (聚结工序)

[0121] 聚结工序是加热在凝聚工序得到的凝聚颗粒分散液来得到聚结颗粒的工序。

[0122] 从目标调色剂的粒径、粒度分布、形状控制以及附着了交联树脂颗粒的核颗粒的熔融性的观点出发,在聚结工序中的加热温度优选为构成交联树脂颗粒的树脂即构成树脂颗粒的粘合树脂的玻璃化转变点以上、且软化点 +20℃ 以下,更优选为玻璃化转变点 +5℃ 以上、且软化点 +15℃ 以下,进一步优选为玻璃化转变点 +10℃ 以上、且软化点 +10℃ 以下。

[0123] 所得到的聚结颗粒经过过滤等固液分离工序、洗涤工序、干燥工序而成为调色剂。在此,从确保调色剂的充分的带电特性和可靠性的目的出发,在洗涤工序中,优选为了除去调色剂表面的金属离子而用酸进行洗涤。

[0124] 另外,在干燥工序中,可以采用振动型流动干燥法、喷雾干燥法、冷冻干燥法、快速喷射法 (flash jet method) 等任意方法。从调色剂带电性的观点出发,调色剂颗粒的干燥后的水分含量优选调整为 1.5 重量%以下、更优选调整为 1.0 重量%以下。

[0125] 从高画质化的观点出发,聚结颗粒的体积中值粒径 (D50) 优选为 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ ,更优选为 2 ~ 8  $\mu\text{m}$ ,进一步优选为 3 ~ 8  $\mu\text{m}$ 。

[0126] 并且,本发明的电子照相用调色剂优选是,将上述凝集颗粒和 / 或聚结颗粒的分散液 (凝集颗粒和 / 或聚结颗粒也被称为核颗粒) 和、交联树脂颗粒的分散液和 / 或树脂颗粒分散液 (将要与核颗粒混合的交联树脂颗粒的分散液和 / 或树脂颗粒分散液中的树脂颗粒也被称为壳颗粒) 混合而得到附着了 (交联) 树脂颗粒的凝集颗粒和 / 或附着了 (交联) 树脂颗粒的聚结颗粒 (两者也被统称为附着了 (交联) 树脂颗粒的核颗粒),再使其聚结而得到。在此,“(交联) 树脂颗粒”是指交联树脂颗粒以及没有交联的树脂颗粒中的任意一种或者两种 (以下相同)。

[0127] 另外,在此所用的交联树脂颗粒的分散液和树脂颗粒分散液可以是与在上述凝集颗粒和 / 或聚结颗粒的制备中所用的树脂颗粒分散液相同的种类的分散液,也可以是与其不同的种类的分散液。

[0128] (交联) 树脂颗粒分散液的添加时间与添加的 (交联) 树脂颗粒的量,可以对应于目标调色剂的体积中值粒径 (D50) 而进行适当调整。例如,在乳化凝集法中,为了得到将 (交联) 树脂颗粒以 1  $\mu\text{m}$  的厚度覆盖在由凝集颗粒构成的核颗粒的表面上的、体积中值粒径 (D50) 为 5  $\mu\text{m}$  的调色剂,只要在凝集颗粒成长到 4  $\mu\text{m}$  的阶段时,添加相当于 1  $\mu\text{m}$  的量的 (交联) 树脂颗粒分散液即可。

[0129] 从高画质化的观点出发,附着了 (交联) 树脂颗粒的核颗粒的体积中值粒径 (D50) 优选为 1 ~ 10  $\mu\text{m}$ ,更优选为 2 ~ 10  $\mu\text{m}$ ,进一步优选为 3 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。

[0130] (交联) 树脂颗粒分散液相对于核颗粒的添加比例,从使得到的调色剂的带电性均匀的观点出发,相对于核颗粒中的树脂 100 重量份,按 (交联) 树脂颗粒中的树脂的量

计,优选为 5 ~ 100 重量份,更优选为 10 ~ 90 重量份,进一步优选为 20 ~ 80 重量份。

[0131] (交联)树脂颗粒分散液可以 1 次性或者分成多次添加到核颗粒分散液中。在本发明中,从得到具有狭窄的粒度分布的调色剂颗粒的观点出发,优选将(交联)树脂颗粒分散液分成多次添加。

[0132] 将(交联)树脂颗粒分散液 1 次性或者分成多次添加时候,凝集剂的添加按照如下方式进行。即,相对于核颗粒中的树脂 100 重量份,如果构成添加的(交联)树脂颗粒的树脂小于 30 重量份,从控制所形成的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒的粒度分布等的观点出发,凝集剂的添加是任意的。然而,如果添加 30 重量份以上的(交联)树脂颗粒分散液,从凝集性以及所形成的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒的粒度分布的观点出发,优选添加凝集剂,在此情况下,更优选分别独立地同时添加(交联)树脂颗粒和凝集剂、或者交互地添加,进一步优选独立地同时添加。

[0133] 将(交联)树脂颗粒分散液分成多次添加时候,优选各分散液中所含的(交联)树脂颗粒的量相同,而且,在将凝集剂分成多次添加的时候,优选各凝集剂的量相同。另外,将(交联)树脂颗粒分散液分成多次添加时候,对于该次数没有特别的限制,从所形成的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒的粒度分布以及生产效率的观点出发,优选为 2 ~ 10 次,更优选为 2 ~ 8 次。

[0134] 另外,在本发明中,在一定的时间内连续添加(交联)树脂颗粒分散液被认为是 1 次添加工序。

[0135] 另外,在根据乳化凝集法制备核颗粒的情况下,从凝集性以及所形成的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒的粒度分布的观点出发,在添加多次交联树脂颗粒的分散液时,优选添加后使其熟化 5 ~ 15 分钟、更优选使其熟化 5 ~ 30 分钟、特别优选使其熟化 5 ~ 120 分钟,更优选对于多次添加的每次添加设定上述熟化时间。另外,上述熟化时间是指从添加结束后、至接下来的添加中凝集剂和 / 或(交联)树脂颗粒分散液的添加开始为止的时间。

[0136] 从调色剂颗粒的小粒径化以及达到狭窄的粒度分布等观点出发,相对于(交联)树脂颗粒 100 重量份,凝集剂的使用量优选为 1 ~ 30 重量份,更优选为 2 ~ 28 重量份,进一步优选为 3 ~ 25 重量份。另外,关于凝集剂,可以使用与上述凝集工序中已使用的凝集剂相同的凝集剂。该凝集剂优选溶解在水性介质中进行添加。

[0137] 优选将含有核颗粒的分散液的温度维持在  $(T1-25) \sim (T1+5)^\circ\text{C}$ 、更优选维持在  $(T1-25) \sim T1^\circ\text{C}$ 、进一步优选维持在  $(T1-20) \sim T1^\circ\text{C}$  进行添加,从而能够形成图像性能出色的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒。另外,  $T1$  是指,在构成核颗粒的树脂的玻璃化转变点以及构成(交联)树脂颗粒的树脂的玻璃化转变点中、值较小的一方的玻璃化转变点,例如,  $(T1-25)$  是指比  $T1$  低  $25^\circ\text{C}$  的温度。

[0138] 作为本发明的优选方式,在核颗粒的体积中值粒径  $(D50)$  为  $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 、(交联)树脂颗粒的体积中值粒径  $(D50)$  为  $0.12 \sim 0.18 \mu\text{m}$  的情况下,从所得到的调色剂颗粒达到狭窄的粒度分布以及生产效率的观点出发,(交联)树脂颗粒的添加速度为:相对于构成核颗粒的树脂 100 重量份,优选构成(交联)树脂颗粒的树脂成为  $0.01 \sim 3$  重量份 / 分钟的速度,更优选为  $0.01 \sim 2$  重量份 / 分钟,进一步优选为  $0.01 \sim 1.0$  重量份 / 分钟的速度。

[0139] (交联)树脂颗粒分散液的添加速度,根据核颗粒的体积中值粒径  $(D50)$  和(交

联)树脂颗粒的体积中值粒径(D50)的不同而不同,与上述的例子相比,在核颗粒和(交联)树脂颗粒的粒径差为10倍以上的情況下优选降低添加速度,在粒径差为小于10倍的情況下则可以加快添加速度。

[0140] 并且,如果核颗粒分散液中的固形物浓度(核颗粒的量)和(交联)树脂颗粒分散液中的固形物浓度((交联)树脂颗粒的量)分别为5重量%以内,从凝集性以及生产效率的观点出发,相对于核颗粒中的树脂100重量份,优选构成(交联)树脂颗粒的树脂成为0.05~2.0重量份/分钟的添加速度,更优选成为0.05~1.5重量份/分钟的添加速度,进一步优选成为0.01~1.0重量份/分钟的速度。

[0141] 接着,优选:加热附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒,在使附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒的核颗粒部分聚结的同时,使(交联)树脂颗粒与核颗粒熔融而得到聚结颗粒。

[0142] 即,附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒被认为以如下方式成为聚结颗粒:体积中值粒径(D50)为1~10 $\mu\text{m}$ 的凝集颗粒构成的核颗粒中的树脂颗粒之间、附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒中的(交联)树脂颗粒之间、以及、附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒中的核颗粒和(交联)树脂颗粒之间,主要呈主物理附着的状态,这些通过作为核颗粒的凝集颗粒成为一体并发生聚结,同时,(交联)树脂颗粒之间以及核颗粒和(交联)树脂颗粒熔融成为一体而得到聚结颗粒。

[0143] (附着了交联树脂颗粒的核颗粒的制造)

[0144] 本发明的电子照相用调色剂,进一步,通过混合从本发明的交联树脂颗粒的分散液得到的凝集颗粒和/或聚结颗粒以外的凝集颗粒和/或含有聚结颗粒作为核颗粒的分散液、以及上述的(交联)树脂颗粒(也称为壳颗粒)的分散液,再使所得到的附着了(交联)树脂颗粒的核颗粒聚结来得到,从而实现本发明的目的。

[0145] 在此所用的核颗粒分散液含有体积中值粒径(D50)为1~10 $\mu\text{m}$ 的树脂颗粒。作为获得核颗粒分散液的方法,可以采用例如如下的各种方法:将含有溶解在溶剂中的树脂的核颗粒组合物悬浮在水中,然后通过除去溶剂而得到核颗粒的方法;在通过乳化聚合得到的树脂颗粒中添加着色剂等其他材料,使乳化颗粒凝集、聚结,从而得到树脂颗粒的乳化聚合凝集法;在表面活性剂等的存在下,在将粘合树脂乳化而得到的树脂颗粒中添加着色剂等其他材料,使乳化颗粒凝集、聚结,从而得到核颗粒的乳化聚合凝集法;通过悬浮聚合法直接得到核颗粒的聚合法等。在本发明中,从调色剂的小粒径化的观点出发,优选使用由乳化凝集法而得到的核颗粒。

[0146] 由乳化凝集法所得到的核颗粒是使分散在水性介质中的树脂颗粒凝集而得到的凝集颗粒,作为树脂颗粒,除了不具有在上述交联树脂颗粒的制造中添加具有噁唑啉基的聚合物在60~100℃的温度下混合的工序以外,其他采用同样的方法得到。

[0147] 核颗粒可以是凝集颗粒其本身,也可以是使凝集颗粒聚结而得到的颗粒,从(交联)树脂颗粒的附着性的观点出发,优选使用实质上没有聚结的凝集颗粒作为核颗粒。在此,核颗粒的凝集以及聚结以与如上所述同样的方式及进行。

[0148] 在本发明中,优选:在含有作为核颗粒的凝集颗粒的核颗粒分散液中,添加含有交联树脂颗粒的交联树脂颗粒的分散液,得到附着了交联树脂颗粒的核颗粒。

[0149] (电子照相用调色剂)

[0150] 本发明的电子照相用调色剂具有宽定影温度范围且图像特性优异。

[0151] 从低温定影性的观点出发,调色剂的软化点优选为 60 ~ 140℃,更优选为 60 ~ 130℃,进一步优选为 60 ~ 120℃。从调色剂的耐久性的观点出发,玻璃化转变点优选为 30 ~ 80℃,更优选为 40 ~ 70℃。另外,调色剂的软化点和玻璃化转变点的测定方法适用树脂中的相关测定方法。

[0152] 本发明的调色剂可以直接用作电子照相用调色剂,也可以将在调色剂颗粒表面添加作为外添加剂的流动化剂等助剂进行处理的产物用作调色剂。作为外添加剂可以使用公知的微粒,如:对表面已实施过疏水化处理的二氧化硅微粒、氧化钛微粒、氧化铝微粒、氧化铈微粒、碳黑等无机微粒,和聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷树脂等聚合物微粒等。

[0153] 相对于用外添加剂处理前的调色剂(调色剂颗粒)100重量份,外添加剂的配合量优选为 1 ~ 8 重量份,更优选为 1.5 ~ 5 重量份。

[0154] 从高画质化的观点出发,调色剂(颗粒)的体积中值粒径(D50)优选为 1 ~ 10 μm,更优选为 2 ~ 8 μm,进一步优选为 3 ~ 7 μm。而且,上述凝集颗粒、聚结颗粒、调色剂颗粒和调色剂的 CV 值都优选为 30 以下,更优选为 27 以下,进一步优选为 25 以下。本发明的调色剂优选具有上述粒径和 CV 值。在此,调色剂(颗粒)的粒径和粒度分布可以按后述的方法测定。凝集颗粒、聚结颗粒、调色剂颗粒和调色剂的 CV 值定义为(粒度分布的标准偏差 / 体积中值粒径(D50) × 100)。

[0155] 根据本发明得到的电子照相用调色剂可以用作单组分显影剂,或也可以与载体混合作为双组分显影剂使用。

[0156] [电子照相用调色剂的制造方法]

[0157] 本发明还涉及电子照相用调色剂的制造方法,该制造方法具有以下工序:(a) 根据上述的交联树脂颗粒的分散液的制造方法得到交联树脂颗粒的分散液的工序;以及(b) 使在工序(a)中得到的交联树脂颗粒的分散液中的交联树脂颗粒进行凝集、聚结的工序。

[0158] 上述工序(a)和工序(b)如上所述。

[0159] 实施例

[0160] 在以下的实施例中,各性状的值按照以下的方法测定并评价。

[0161] [树脂的酸值]

[0162] 基于 JIS K0070 的方法进行测定。但是,将丙酮和甲苯的混合溶剂[丙酮:甲苯 = 1 : 1(容量比)]作为测定溶剂。

[0163] [树脂和调色剂(颗粒)的软化点及玻璃化转变点]

[0164] (1) 软化点

[0165] 采用流动性测试仪(岛津制作所,“CFT-500D”),将 1g 试样以 6℃ / 分钟的升温速度进行加热,并由活塞给予 1.96MPa 的负荷,从直径为 1mm、长度为 1mm 的喷嘴中挤出。将流动性测试仪的活塞下降量相对于温度作图。将试样流出一半时的温度作为软化点。

[0166] (2) 玻璃化转变点

[0167] 采用差示扫描热量计(精工电子工业株式会社制造, DSC210),将试样升温到 200℃,从该温度以 10℃ / 分钟的降温速度冷却到 -10℃,然后将这样得到的试样以 10℃ / 分钟的升温速度进行测定。在比软化点低 20℃ 以上的低温度区域观察到峰的情况下,将该峰的温度作为玻璃化转变点读取;在比软化点低 20℃ 以上的低温度观察不到峰而观察到台阶的情况下,将表示该台阶部分的曲线的最大倾斜的切线和该台阶的高温一侧的基准线

的延长线的交点的温度作为玻璃化转变点读取。另外,玻璃化转变点是树脂的非晶质部分的特有物性,通常在非晶质聚酯中能够观察到,但是,即使是结晶性聚酯,如果其中存在非晶质部分则也能够观察到玻璃化转变点。

[0168] [树脂颗粒、交联树脂颗粒的软化点及玻璃化转变点]

[0169] 采用冷冻干燥机(东京理化器械:FDU-2100和DRC-1000),真空干燥30g分散液:-25℃下1小时,-10℃下10小时,25℃下4小时,直至水分含量为1%以下。

[0170] 使用红外线水分计(Kett科学研究所制造:FD-230),将干燥后的5g试样在150℃干燥温度、测定模式96(监视时间2.5分钟/变动幅度0.05%)的条件下测定水分量(重量%)。

[0171] 干燥后的分散液中的颗粒的软化点和玻璃化转变点采用上述方法进行测定。

[0172] [树脂的数均分子量]

[0173] 根据以下方法,由凝胶渗透色谱测定分子量分布,算出数均分子量。

[0174] (1) 试样溶液的制备

[0175] 使树脂溶解在氯仿中,并且使其浓度成为0.5g/100ml。接着,使用孔径尺寸为2μm的氟树脂过滤器(住友电气工业株式会社制造,“FP-200”)过滤该溶液,除去不溶解的成分,作为试样溶液。

[0176] (2) 分子量分布测定

[0177] 使用下述装置以每分钟1ml的流速使氯仿流过,在40℃的恒温槽中使色谱柱稳定。在其中注入100μl试样溶液进行测定。试样的分子量基于预先制成的标准线算出。此时的标准线由几种单分散聚苯乙烯(东曹株式会社制造的 $2.63 \times 10^3$ 、 $2.06 \times 10^7$ 、 $1.02 \times 10^5$ ,GL Science制造的 $2.10 \times 10^3$ 、 $7.00 \times 10^3$ 、 $5.04 \times 10^4$ )作为标准试样制成。

[0178] 测定装置:CO-8010(东曹株式会社制造)

[0179] 分析柱:GMHLX+G3000HXL(东曹株式会社制造)

[0180] [树脂颗粒、交联树脂颗粒、脱模剂微粒的粒径]

[0181] (1) 测定装置:激光衍射型粒径测定仪(堀场制作所制造,“LA-920”)

[0182] (2) 测定条件:在测定用比色皿中加入蒸馏水,在吸光度位于适当范围的温度下测定体积中值粒径(D50)。

[0183] [分散液的固形物浓度]

[0184] 使用红外线水分计(Kett科学研究所制造:FD-230),将5g分散液在150℃干燥温度、测定模式96(监视时间2.5分钟/变动幅度0.05%)的条件下测定湿量基准(Wet Base)的水分百分率。固形物浓度根据下面的公式计算。

[0185] 固形物浓度(%) =  $100 - M$

[0186] M:湿量基准的水分百分率 =  $[(W - W_0) / W] \times 100$

[0187] W:测定前的试样重量(初始试样重量)

[0188] W<sub>0</sub>:测定后的试样重量(绝对干燥重量)

[0189] [核(凝集)颗粒、附着了交联树脂颗粒的核颗粒、聚结颗粒、以及调色剂(颗粒)的粒径]

[0190] • 测定仪:库尔特粒度分析计数仪II(Coulter Multisizer II)(BeckmanCoulter公司制造)

[0191] • 孔径 :50  $\mu\text{m}$

[0192] • 分析软件 :Coulter Multisizer Aquacomp 1.19 版 (Beckman Coulter 公司制造)

[0193] • 电解液 :Isoton II (Beckman Coulter 公司制造)

[0194] • 分散液 :在上述电解液中溶解 Emulgen 109P (花王株式会社制造,聚氧乙烯月桂基醚,HLB :13.6),使其浓度为 5 重量%,得到分散液。

[0195] • 分散条件 :在上述分散液 5ml 中添加 10mg 测定试样,用超声波分散机分散 1 分钟,然后添加 25ml 电解液,再用超声波分散机分散 1 分钟,配制试样分散液。

[0196] • 测定条件 :通过上述电解液 100ml 中加入上述试样分散液,调整到能够在 20 秒内测定 3 万个颗粒粒径的浓度后,测定 3 万个颗粒,由其粒度分布求出体积中值粒径 (D50)。

[0197] 树脂制造例 1 ( 聚酯 A 的制造 )

[0198] 在装备有氮气导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的四口烧瓶中加入 8,320g 聚氧丙烯 (2.2)-2,2-双 (4-羟苯基) 丙烷、80g 聚氧乙烯 (2.0)-2,2-双 (4-羟苯基) 丙烷、1,592g 对苯二甲酸及 32g 二丁基氧化锡,在氮气氛围、常压 (101.3kPa) 230℃ 下反应 5 小时,再在减压下 (8.3kPa) 下反应。冷却到 210℃,加入 1672g 富马酸、8g 对苯二酚,反应 5 小时后,再在减压条件下进行反应,得到聚酯 A。聚酯 A 的软化点为 110℃,玻璃化转变点为 66℃,酸值为 24.4mgKOH/g,数均分子量为 3,760。

[0199] 树脂制造例 2 ( 聚酯 B 的制造 )

[0200] 在装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机和热电偶的四口烧瓶中加入 1750g 聚氧丙烯 (2.2)-2,2-双 (4-羟苯基) 丙烷、1625g 聚氧乙烯 (2.0)-2,2-双 (4-羟苯基) 丙烷、1145g 对苯二甲酸、161g 十二碳烯琥珀酸酐、480g 偏苯三酸酐及 26g 的 2-乙基己酸锡,在氮气氛围、220℃ 下搅拌,使其反应至由 ASTM D36-86 测定的软化点达到 120℃,得到聚酯 B。所得到的聚酯 B 的软化点为 121℃,玻璃化转变点为 65℃,酸值为 21mgKOH/g,数均分子量为 3,390。

[0201] 比较例 1 ( 非交联树脂颗粒的分散液 A 的制造 )

[0202] 在 5 升容量的不锈钢釜中加入 390g 聚酯 A、210g 聚酯 B ( 聚酯 A 和聚酯 B 按上述比例混合时的混合树脂的软化点为 114℃、玻璃化转变点为 66℃、酸值为 23mgKOH/g)、30g 铜酞菁颜料“ECB-301” ( 大日精化公司制造 )、以及 40g 阴离子表面活性剂“Neopelex G-15 ( 花王株式会社制造 ) :十二烷基苯磺酸钠 ( 固形物 :15 重量% )”、6g 非离子表面活性剂“Emulgen 430 ( 花王株式会社制造 ) :聚氧乙烯 (26mol) 油基醚 (HLB 16.2)”、以及 279g 的 5 重量%的氢氧化钾水溶液,在桨叶型搅拌机 200r/ 分钟的搅拌下,在 25℃ 使其分散。在 95℃ 使内容物稳定,在桨叶型搅拌机 200r/ 分钟的搅拌下保持 2 小时。接着,在桨叶型搅拌机 200r/ 分钟的搅拌下,以 6g/ 分钟的速度滴加 1135g 去离子水。并且,在滴入去离子水期间,保持体系内的温度为 95℃。然后,冷却至 25℃,得到树脂颗粒已分散的树脂颗粒分散液 A。所得到的树脂颗粒分散液 A 中的树脂微粒的体积中值粒径 (D50) 为 0.2  $\mu\text{m}$ ,软化点为 104℃,玻璃化转变点为 60℃,固形物浓度为 32.0 重量%。

[0203] 比较例 2 ( 非交联树脂颗粒的分散液 B 的制造 )

[0204] 除了在滴入去离子水的期间保持体系内的温度为 97℃ 以外,采用与比较例 1 同样的方法,得到非交联树脂颗粒的分散液 B。所得到的树脂颗粒分散液 B 的物性如表 1 所示。

[0205] 实施例 1 ( 交联树脂颗粒的分散液 A 的制造 )

[0206] 将 300g 树脂颗粒分散液 A (构成树脂颗粒的树脂的羧基的摩尔数 40mmol) 加热到 95℃, 在将水溶液的温度保持在 25℃ 的状态下, 以 6g/ 分钟的速度 (相对于构成树脂颗粒的树脂 100 重量份, 具有水溶性噁唑啉基的聚合物的固形物的添加速度为 1.6g/ 分钟) 滴入 17.6g (噁唑啉基的摩尔数 20mmol) 含水溶性噁唑啉基的聚合物“WS-700 (株式会社日本触媒制造)” (噁唑啉基聚合物中的噁唑啉基含量为 4.6mmol/g、数均分子量为 20,000、水溶性固形物浓度为 25%), 滴入结束后保持 4 小时。然后, 冷却至 25℃, 通过 150 目 (孔径: 105  $\mu$ m) 的金属丝网, 得到交联树脂颗粒已分散的交联树脂颗粒的分散液 A。所得到的交联树脂颗粒的分散液 A 中的交联树脂颗粒的体积中值粒径 (D50) 为 0.24  $\mu$ m, 软化点为 190℃, 玻璃化转变点为 58℃, 固形物浓度为 29.5 重量%。金属丝网上没有任何树脂成分残留。

[0207] 实施例 2 (交联树脂颗粒的分散液 B 的制造)

[0208] 除了将实施例 1 中具有噁唑啉基的聚合物的添加量更改为表 1 所示的量以外, 其他采用与实施例 1 同样的方法, 得到交联树脂颗粒的分散液 B。所得到的交联树脂颗粒的分散液 B 的物性如表 1 所示。

[0209] 实施例 3 (交联树脂颗粒的分散液 C 的制造)

[0210] 将 300g 交联树脂颗粒的分散液 B (构成树脂颗粒的树脂的羧基的摩尔数 40mmol) 保持在 25℃ 温度下, 以 500g/ 分钟的速度 (相对于构成树脂颗粒的树脂 100 重量份, 具有水溶性噁唑啉基的聚合物的固形物的添加速度为 130g/ 分钟) 滴入 17.6g (噁唑啉基的摩尔数 20mmol) 含水溶性噁唑啉基的聚合物“WS-700 (株式会社日本触媒制造)” (噁唑啉基聚合物中的噁唑啉基含量为 4.6mmol/g、数均分子量为 20,000、水溶性固形物浓度为 25%), 滴入结束后保持 1 小时。然后, 冷却至 25℃, 通过 150 目 (孔径: 105  $\mu$ m) 的金属丝网, 得到交联树脂颗粒已分散的交联树脂颗粒的分散液 C。所得到的交联树脂颗粒的分散液 C 中的交联树脂颗粒的体积中值粒径 (D50) 为 0.19  $\mu$ m, 软化点为 190℃, 玻璃化转变点为 58℃, 固形物浓度为 31.6 重量%。金属丝网上没有任何树脂成分残留。

[0211] 实施例 4 ~ 8 (交联树脂颗粒的分散液 D ~ H 的制造)

[0212] 除了将实施例 3 中具有噁唑啉基的聚合物的种类及其添加量更改为表 1 所示的种类以及添加量以外, 其他采用与实施例 3 同样的方法, 分别得到交联树脂颗粒的分散液 D ~ H。所得到的交联树脂颗粒的分散液 D ~ H 的物性如表 1 所示。

[0213] 比较例 3 (本发明以外的交联树脂颗粒的分散液 I)

[0214] 除了将实施例 3 中具有噁唑啉基的聚合物更改为碳化二亚胺 (Carbodilite: 日清纺织株式会社制造), 其添加量更改为表 1 所示的量以外, 其他采用与实施例 3 同样的方法, 得到交联树脂颗粒的分散液 I。所得到的交联树脂颗粒的分散液 I 的物性如表 1 所示。

[0215] 比较例 4 (本发明以外的交联树脂颗粒的分散液 J)

[0216] 将实施例 3 中具有噁唑啉基的聚合物的添加量更改为表 1 所示的量进行添加后, 在 25℃ 持续搅拌 1 小时并使其通过 150 目 (孔径: 105  $\mu$ m) 的金属丝网, 得到交联树脂颗粒的分散液 J。所得到的交联树脂颗粒的分散液 J 的物性如表 1 所示。

[0217] 比较例 5 (本发明以外的交联树脂颗粒的分散液 K)

[0218] 在装备有氮气导入管、冷凝管、搅拌器和热电偶的四口烧瓶中加入 195g 聚酯 A、105g 聚酯 B (聚酯 A 和聚酯 B 按上述比例混合时的混合树脂的软化点为 114℃、玻璃化转

变点为 66℃、酸值为 23mgKOH/g)、20g 阴离子表面活性剂“Neopelex G-15(花王株式会社制造):十二烷基苯磺酸钠(固形物:15 重量%)”、3g 非离子表面活性剂“Emulgen430(花王株式会社制造):聚氧乙烯(26mol)油基醚(HLB 16.2)”、540 甲乙酮,在桨叶型搅拌机 200r/分钟的搅拌下,在 25℃使其溶解。接着,添加 16.3g 的 30%氢氧化钾水溶液,在搅拌下加入 703g 去离子水后,在减压条件以及 50℃除去甲乙酮,得到树脂颗粒分散液 C。所得到的树脂颗粒分散液 C 中的树脂颗粒的体积中值粒径为 110nm,固形物浓度为 29.7%,pH 为 7.4,软化点为 108℃,玻璃化转变点为 61℃。除了将添加到树脂颗粒分散液中的具有噁唑啉基的聚合物的添加量更改为表 1 所示的量以外,其他采用与实施例 3 同样的方法,得到交联树脂颗粒的分散液 K。所得到的分散液的物性如表 1 所示。

[0219] 对于如上所述得到的各交联树脂颗粒的分散液,按下述方法进行稳定性评价。结果如表 1 所示。

[0220] [临界凝集浓度的测定(稳定性)]

[0221] (1) 用 30cc 的螺旋管取 5.0g 树脂颗粒分散液(25℃),添加去离子水,调整固形物浓度为 25.4%,得到试样液。

[0222] (2) 称取相对于构成试样液中的树脂颗粒的聚酯的羧基的摩尔数为 8 倍量的硫酸铵(Sigma-Aldrich Japan 制造,特级)。

[0223] (3) 在称取的硫酸铵中添加去离子水,使硫酸铵在试样液中的铵离子浓度为 0.01mol/l 的方式调整硫酸铵水溶液,。

[0224] (4) 在试样液中一并添加硫酸铵水溶液,盖上螺旋管的盖子。

[0225] (5) 在 25℃下,用球磨以转速 500rpm(次/分钟)的速度搅拌螺旋管 12 小时。

[0226] (6) 用 LA-920(堀场制作所制造)测定螺旋管的颗粒的体积中值粒径。

[0227] (7) 调整已添加硫酸铵水溶液的试样液中的铵离子浓度为 0.05mol/l、0.1mol/l、……、1mol/l,并用其进行同样的试验。

[0228] (8) 以已添加硫酸铵水溶液的试样液中的铵离子浓度为横轴,粒径为纵轴进行作图时,将铵离子浓度包括 0.01mol/l 的低浓度侧的基线的延长线和、表示从粒径上升部分至铵离子浓度为 1mol/l 为止的最大倾斜的切线的交点作为浓度。

[0229]

[表1]

表1

|                                          | 实施例1   | 实施例2   | 实施例3   | 实施例4   | 实施例5   | 实施例6   | 实施例7   | 实施例8   | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4   | 比较例5   |
|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|------|--------|--------|
| 交联树脂颗粒的分散液                               | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      | H      | -    | -    | I    | J      | K      |
| 树脂颗粒分散液                                  | A      | A      | B      | B      | B      | B      | B      | B      | A    | B    | B    | B      | C      |
| 树脂颗粒的粒径 (D50, $\mu\text{m}$ )            | 0.20   | 0.20   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.20 | 0.15 | 0.15 | 0.15   | 0.11   |
| 树脂颗粒的软化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )          | 104    | 104    | 104    | 104    | 105    | 105    | 105    | 105    | 104  | 104  | 104  | 104    | 108    |
| 树脂颗粒的玻璃化转变点 ( $^{\circ}\text{C}$ )       | 60     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60     | 60   | 60   | 60   | 60     | 61     |
| 添加聚合物时的树脂颗粒分散液的温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 95     | 95     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | 25     | -    | -    | 25   | 25     | 25     |
| 混合时的树脂颗粒分散液的温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )    | 95     | 95     | 95     | 95     | 95     | 95     | 95     | 95     | -    | -    | 95   | 25     | 95     |
| 具有噁唑啉基的聚合物                               | WS-700 | WS-700 | WS-700 | WS-700 | WS-700 | WS-700 | WS-700 | WS-300 | -    | -    | 碳二亚胺 | WS-700 | WS-700 |
| 噁唑啉值 (g/Eq)<br>(碳二亚胺值 (g/Eq))            | 220    | 220    | 220    | 220    | 220    | 220    | 220    | 130    | -    | -    | 383  | 220    | 220    |
| 具有噁唑啉基的聚合物的添加量<br>(相对于树脂的重量%)            | 4.6    | 4.6    | 4.6    | 2.3    | 1.15   | 0.76   | 0.4    | 0.67   | -    | -    | 2.48 | 1.15   | 1.15   |
| 具有噁唑啉基的聚合物的聚合物的滴入速度 (g/分钟)               | 1.6    | 1.6    | 500    | 500    | 500    | 500    | 500    | 500    | -    | -    | 500  | 500    | 500    |
| 聚合物中的噁唑啉基的摩尔数/粘合树脂中的羧基的摩尔数               | 0.5    | 0.25   | 0.5    | 0.25   | 0.125  | 0.083  | 0.063  | 0.25   | 0    | 0    | 0.5  | 0.125  | 0.125  |
| 交联树脂颗粒的粒径 (nm)                           | 0.24   | 0.22   | 0.19   | 0.19   | 0.16   | 0.16   | 0.15   | 0.25   | -    | -    | 0.15 | 0.15   | 0.14   |
| 交联树脂颗粒的软化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )        | 190    | 140    | 190    | 132    | 113    | 109    | 107    | 108    | -    | -    | 104  | 104    | 115    |
| 交联树脂颗粒的玻璃化转变点 ( $^{\circ}\text{C}$ )     | 58     | 58     | 58     | 58     | 59     | 59     | 59     | 59     | -    | -    | 60   | 60     | 60     |
| 固化物浓度 (重量%)                              | 29.5   | 30.5   | 31.6   | 31.7   | 31.5   | 31.7   | 31.7   | 32.0   | 32.0 | 31.6 | 32.0 | 32.0   | 29.7   |
| 临界聚集浓度 (M)                               | 1.0    | 0.8    | 1.0    | 0.8    | 0.7    | 0.7    | 0.6    | 0.7    | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4    | 0.2    |

[0230] 脱模剂分散液制造例 1 (脱模剂分散液 A 的制造)

[0231] 在 1L 容量的烧杯中, 用 400g 去离子水溶解 3.57g 链烯基琥珀酸二钾水溶液

“LATEMUL ASK(花王株式会社制造),有效浓度 28%”使 100g 巴西棕榈蜡(加藤洋行会社制造,熔点 85℃)分散。将该分散液保持在 90 ~ 95℃,并用超声波均质机(Ultrasonic Homogenizer)600W(株式会社日本精机制作所制造)进行分散处理 30 分钟,得到脱模剂分散液 A。所得到的脱模剂分散液 A 中的脱模剂的体积中值粒径(D50)为 0.47 μm, CV 值为 26,固形物浓度为 23 重量%。

[0232] 实施例 9(青色调色剂 A 的制造)

[0233] [工序 1]

[0234] 在 295g 树脂颗粒分散液 A 中加入 88g 去离子水,在 23g 脱模剂分散液 A 中加入 2g 去离子水,将两者装入装备有脱水管、搅拌器和热电偶的 2 升容量的四口烧瓶中,在室温下混合。然后,在桨叶型搅拌机的搅拌下,在室温下,用 10 分钟在该混合物中滴入已用 129g 去离子水溶解 19g 硫酸铵(Sigma-Aldrich Japan 制造,特级)而得到的水溶液。然后,升温该混合分散液至 55℃使核(凝集)颗粒形成,保持在 55℃的温度直至核(凝集)颗粒的体积中值粒径(D50)成为 4.6 μm,得到含有核(凝集)颗粒的核(凝集)颗粒分散液。

[0235] [工序 2]

[0236] 将在工序(1)得到的核(凝集)颗粒分散液的温度降到 53℃,在核(凝集)颗粒分散液中,以 1.4g/分钟的速度(相对于构成核(凝集)颗粒的树脂成分 100 重量份,构成交联树脂颗粒的树脂成分的添加速度为 0.44 重量份/分钟)滴入将 32g 作为壳材的交联树脂颗粒的分散液 A 和 6g 去离子水混合后的混合物,滴入结束后在 53℃维持 20 分钟。再重复该操作 2 次后,分别以 1.4g/分钟的速度滴入将 32g 交联树脂颗粒的分散液 A 和 6g 去离子水混合后的混合物、以及将 2g 硫酸铵溶解在 28g 去离子水中得到的水溶液,然后保持 20 分钟。再重复该操作 1 次后,以 1.4g/分钟的速度滴入将 1.7g 硫酸铵溶解在 26g 去离子水中得到的水溶液,添加用 370g 去离子水稀释 25g 聚氧乙烯(2 摩尔)十二烷基醚硫酸钠水溶液(固形物 28 重量%)得到的水溶液,形成附着了交联树脂颗粒的核颗粒。此时,附着了交联树脂颗粒的核颗粒的体积中值粒径(D50)为 5.2 μm。

[0237] [工序 3]

[0238] 用 3 小时将在工序(2)中得到的附着了交联树脂颗粒的核颗粒分散液升温至 80℃。然后,添加 700g 去离子水,在 80℃保持 1 小时后,冷却至室温。在此期间,调色剂的形状从附着了交联树脂颗粒的核颗粒向聚结颗粒变化,聚结颗粒的体积中值粒径(D50)为 6.5 μm。

[0239] 使含有聚结颗粒的分散液经过抽滤工序、洗涤工序以及干燥工序而得到着色树脂颗粒粉末。在洗涤工序中,将含有聚结颗粒的分散液添加在离心脱水机(株式会社 KOKUSAN 制造,离心分离机 H-122)中,以圆周速度 47m/秒(转速 3000rpm,直径 30cm)进行离心分离,同时按相对于聚结颗粒中的树脂 100g 以 6±0.5L 的比例混合去离子水,进行洗涤。然后,再旋转 1 小时减少着色树脂颗粒粉末的含水量后,放置在保持在 40℃的真空干燥机中,干燥着色树脂颗粒粉末,得到调色剂颗粒。

[0240] 在亨舍尔混合机中,相对于该调色剂颗粒 100 重量份,外添加 2.5 重量份疏水性二氧化硅 1(日本 Aerosil 株式会社制造,RY50)、1.0 份疏水性二氧化硅 2(cabot 株式会社制造,CAB-O-SIL TS720)、以及 0.8 重量份有机微粒(Nipponpaint 株式会社制造,FINESPHEREP2000),得到青色调色剂 A。青色调色剂 A 的体积中值粒径(D50)为 6.7 μm。

[0241] 实施例 10(青色调色剂 B 的制造)

[0242] 除了将交联树脂颗粒的分散液 A 更改为交联树脂颗粒的分散液 B 以外,其他采用与实施例 9 同样的方法,从而制备青色调色剂 B。青色调色剂 B 的体积中值粒径(D50)为  $6.5\mu\text{m}$ 。

[0243] 实施例 11~14(青色调色剂 C~F 的制造)

[0244] 除了将交联树脂颗粒的分散液 A 和树脂颗粒分散液 A 更改为表 2 所示以外,其他采用与实施例 9 同样的方法,从而分别制备青色调色剂 C~F。各调色剂的物性如表 2 所示。

[0245] 比较例 6(青色调色剂 G 的制造)

[0246] 除了将交联树脂颗粒的分散液 A 更改为树脂颗粒分散液 A 以外,其他采用与实施例 9 同样的方法,制备青色调色剂 G。青色调色剂 G 的体积中值粒径(D50)为  $5.2\mu\text{m}$ 。

[0247] 比较例 7(青色调色剂 H 的制造)

[0248] [工序 1]

[0249] 在 295g 树脂颗粒分散液 A 中加入 88g 去离子水,在 23g 脱模剂分散液 A 中加入 2g 去离子水,将两者装入装备有脱水管、搅拌器和热电偶的 2 升容量的四口烧瓶中,在室温下混合。然后,在桨叶型搅拌机的搅拌下,在室温下,用 10 分钟在该混合物中滴入已用 129g 去离子水溶解 19g 硫酸铵(Sigma-Aldrich Japan 制造,特级)得到的水溶液。然后,使该混合分散液升温至  $55^{\circ}\text{C}$  从而使核(凝集)颗粒形成,在  $55^{\circ}\text{C}$  的温度保持直至核(凝集)颗粒的体积中值粒径(D50)成为  $4.6\mu\text{m}$ ,得到含有核(凝集)颗粒的核(凝集)颗粒分散液。

[0250] [工序 2]

[0251] 将在工序(1)中得到的核(凝集)颗粒分散液的温度保持在  $55^{\circ}\text{C}$ ,在核(凝集)颗粒分散液中,以  $1.4\text{g/分钟}$  的速度(相对于构成核(凝集)颗粒的树脂成分 100 重量份,构成交联树脂颗粒的树脂成分的添加速度为  $0.44$  重量份/分钟)滴入将 30g 作为壳材的交联树脂颗粒的分散液 A 和 8g 去离子水混合后的混合物,滴入结束后在  $55^{\circ}\text{C}$  保持 20 分钟。再重复该操作 2 次后,分别以  $1.4\text{g/分钟}$  的速度滴入将 30g 交联树脂颗粒的分散液 A 和 8g 去离子水混合后的混合物、以及将 2g 硫酸铵溶解在 25g 去离子水中得到的水溶液,然后保持 20 分钟。再重复该操作 1 次后,添加 12.8g 含有水溶性的噁唑啉基的聚合物“WS700(株式会社日本触媒制造)”,搅拌 10 分钟后,添加用 377g 去离子水稀释 20g 聚氧乙烯(2 摩尔)十二烷基醚硫酸钠水溶液(固形物 28 重量%)得到的水溶液,形成附着了树脂颗粒的核颗粒。此时,附着了树脂颗粒的核颗粒的体积中值粒径(D50)为  $5.5\mu\text{m}$ 。

[0252] [工序 3]

[0253] 在工序(2)之后,用 3 小时将在工序(2)得到的附着了树脂颗粒的核颗粒分散液升温至  $80^{\circ}\text{C}$ 。然后,在  $80^{\circ}\text{C}$  保持 1 小时后,冷却至室温。在此期间,调色剂的形状从附着了树脂颗粒的核颗粒向聚结颗粒变化,聚结颗粒的体积中值粒径(D50)为  $5.5\mu\text{m}$ 。

[0254] 使含有聚结颗粒的分散液经过抽滤工序、洗涤工序以及干燥工序后而得到着色树脂颗粒粉末。在洗涤工序中,将含有聚结颗粒的分散液添加在离心脱水机(株式会社 KOKUSAN 制造,离心分离机 H-122)中,以圆周速度  $47\text{m/秒}$ (转速 3000rpm,直径 30cm)进行离心分离,同时按相对于聚结颗粒中的 100g 树脂以  $6\pm 0.5\text{L}$  的比例混合去离子水,进行洗涤。然后,再旋转 1 小时减少着色树脂颗粒粉末的含水量后,放置在保持在  $40^{\circ}\text{C}$  的真空干燥

机中,干燥着色树脂颗粒粉末,得到调色剂颗粒。

[0255] 在亨舍尔混合机中,相对于该调色剂颗粒 100 重量份,外添加 2.5 重量份疏水性二氧化硅 1(日本 Aerosil 株式会社制造,RY50)、1.0 重量份疏水性二氧化硅 2(cabot 株式会社制造,CAB-O-SIL TS720)、以及 0.8 重量份有机微粒(Nipponpaint 株式会社制造,FINESPHEREP2000),得到青色调色剂 H。青色调色剂 H 的体积中值粒径(D50)为 5.6  $\mu\text{m}$ 。

[0256] 比较例 8(青色调色剂 I 的制造)

[0257] [工序 1]

[0258] 在 295g 树脂颗粒分散液 A 中加入 88g 去离子水,在 23g 脱模剂分散液 A 中加入 2g 去离子水,将两者装入装备有脱水管、搅拌器和热电偶的 2 升容量的四口烧瓶中,在室温下混合。然后,在桨叶型搅拌机的搅拌下,在该混合物中添加 12.8g“WS700(株式会社日本触媒制造)”,再用 10 分钟滴入已用 129g 去离子水溶解 19g 硫酸铵(Sigma-Aldrich Japan 制造,特级)而得到的水溶液。然后,将该混合分散液升温至 55℃使核(凝集)颗粒形成,在 55℃的温度保持直至核(凝集)颗粒的体积中值粒径(D50)成为 5.0  $\mu\text{m}$ ,得到含有核(凝集)颗粒的核(凝集)颗粒分散液。

[0259] [工序 2]

[0260] 将在工序(1)得到的核(凝集)颗粒分散液的温度保持在 55℃,在核(凝集)颗粒分散液中,以 1.4g/分钟的速度(相对于构成核(凝集)颗粒的树脂成分 100 重量份,构成交联树脂颗粒的树脂成分的添加速度为 0.44 重量份/分钟)滴入将 30g 作为壳材的交联树脂颗粒的分散液 A 和 8g 去离子水混合后的混合物,滴入结束后在 55℃保持 20 分钟。再重复该操作 2 次后,分别以 1.4g/分钟的速度滴入将 30g 交联树脂颗粒的分散液 A 和 8g 去离子水混合后的混合物、以及将 2g 硫酸铵溶解在 25g 去离子水中得到的水溶液,然后保持 20 分钟。再重复该操作 1 次后,添加用 377g 去离子水稀释 20g 聚氧乙烯(2 摩尔)十二烷基醚硫酸钠水溶液(固形物 28 重量%)得到的水溶液,形成附着了树脂颗粒的核颗粒。此时,附着了树脂颗粒的核颗粒的体积中值粒径(D50)为 5.9  $\mu\text{m}$ 。

[0261] 之后,采用与比较例 7 的[工序 3]同样的方法得到体积中值粒径(D50)为 6.0  $\mu\text{m}$  的青色调色剂 I。

[0262] 比较例 9(青色调色剂 J 的制造)

[0263] 在比较例 7 中除了将含有水溶性的噁唑啉基的聚合物“WS700(株式会社日本触媒制造)”更改为 25.6g 以外,其他采用与比较例 7 同样的方法,从而得到青色调色剂 J。

[0264] 对于如上所述得到的青色调色剂 A~J,按照如下所述的方法进行评价。结果如表 2 所示。

[0265] [调色剂的定影性]

[0266] 将调色剂安装在市售的打印机(株式会社 Okidata 制造,“ML5400”)上,以未定影的状态得到纸上未定影的调色剂的附着量为  $0.45 \pm 0.03\text{mg}/\text{cm}^2$ 、长度 40mm 的实心图像(solid image)。将装备在市售的打印机(株式会社 Okidata 制造,“ML5400”)上的定影器改良成能够脱机定影,以温度定影速度 40 张/分钟(A4 的纵方向),从 100℃向 200℃每次升高 5℃的顺序使未定影的实心图像定影。定影试验所用的纸是铜版纸(富士施乐公司制造,P 纸,A4 尺寸)。

[0267] 在各定影温度下得到的定影图像上贴上修正带(3M 公司制造的 Scotch mending

tape 810, 宽度:18mm), 再加上直径 5cm、高 3cm、重 500g 的圆柱的重量, 以 10mm/ 秒的速度反复压紧后, 再以剥离角度 180 度、10mm/ 秒的速度剥去修正带, 在定影图像的下面铺上 30 张铜版纸 (株式会社 Okidata 制造, 超白纸 A4 尺寸) 的状态下, 采用测色计 (Gretag-Macbeth 公司制造, “SpectroEye”, 光射条件为标准光源  $D_{50}$ , 观察视野  $2^\circ$ , 浓度基准 DIN NB, 绝对白标准), 测定修正带剥离前后的光学反射浓度。将两者的比率 (剥离后 / 剥离前) 首次超过 90%、并且不发生因定影不良导致的低温偏移的定影辊温度作为最低定影温度。而且, 同时确认高温偏移发生温度。从 (高温偏移发生温度  $-5^\circ\text{C}$ ) 和最低定影温度之差来求出定影温度范围。结果如表 2 所示。

[0268] [ 调色剂的灰雾 ]

[0269] 将调色剂安装在市售的打印机 (株式会社 Okidata 制造, “ML5400”) 上, 在没有打印信息的空白状态下, 采用铜版纸 (株式会社 Okidata 制造, 超白纸, A4 尺寸) 进行打印, 在打印至 A4 纸的一半的时候停止机器, 在打印前的感光体表面贴上透明的修正带 (3M 制造, SCOTCH Mending tape 810-3-18), 取感光体表面的调色剂。

[0270] 在未使用的超白纸上分别贴上对照用修正带和已采取感光体上的调色剂的修正带, 采用上述测色计 “SpectroEye” (测定条件相同), 求出下述公式所示的两者的色差 ( $\Delta E^*_{ab}$ )。  $\Delta E^*_{ab}$  越小, 灰雾越少, 即表示能够再现高质量画面。结果如表 1 所示。

[0271]  $\Delta E^*_{ab} = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$

[0272] (式中,  $L^*_1$ 、 $a^*_1$  以及  $b^*_1$  分别表示对照用修正带上的各测定值,  $L^*_2$ 、 $a^*_2$  以及  $b^*_2$  分别表示已采取感光体上的调色剂的修正带上的各测定值。)

[0273]

[表2]

表2-1

| 调色剂    |                                  | 实施例9       | 实施例10      | 实施例11    | 实施例12      | 实施例13      | 实施例14      |
|--------|----------------------------------|------------|------------|----------|------------|------------|------------|
| 工序 (1) | 相对于调色剂全体的粘合树脂中的噻唑啉基的等量           | 青色调色剂A     | 青色调色剂B     | 青色调色剂C   | 青色调色剂D     | 青色调色剂E     | 青色调色剂F     |
|        | 核颗粒的分散液                          | 0.17       | 0.08       | 0.33     | 0.25       | 0.125      | 0.083      |
|        | 聚合物中的噻唑啉基的摩尔数/构成核颗粒的粘合树脂中的羧基的摩尔数 | 树脂颗粒分散液A   | 树脂颗粒分散液A   | 树脂颗粒分散液C | 树脂颗粒分散液D   | 树脂颗粒分散液E   | 树脂颗粒分散液F   |
|        | 核颗粒的分散液 (g)                      | -          | -          | 0.5      | 0.25       | 0.125      | 0.083      |
|        | 脱模剂分散液A (g)                      | 295        | 295        | 250      | 250        | 250        | 250        |
|        | 凝聚剂 (g)                          | 23         | 23         | 23       | 23         | 23         | 23         |
| 工序 (2) | 离子交换水 (g)                        | 19         | 19         | 24       | 24         | 24         | 24         |
|        | 壳颗粒的分散液                          | 129        | 129        | 300      | 300        | 300        | 300        |
|        | 聚合物中的噻唑啉基的摩尔数/构成壳颗粒的粘合树脂中的羧基的摩尔数 | 交联树脂颗粒分散液A | 交联树脂颗粒分散液B | 树脂颗粒分散液B | 交联树脂颗粒分散液D | 交联树脂颗粒分散液E | 交联树脂颗粒分散液F |
|        | 壳颗粒的分散液的滴入顺序 (次数)                | 0.5        | 0.25       | -        | 0.25       | 0.125      | 0.083      |
|        | 滴入速度 (g/分钟)                      | 1~5次       | 1~5次       | 1~5次     | 1~5次       | 1~5次       | 1~5次       |
|        | 保持时间 (分钟)                        | 1.4        | 1.4        | 1.4      | 1.4        | 1.4        | 1.4        |
| 工序 (3) | 温度 (°C)                          | 20         | 20         | 20       | 20         | 20         | 20         |
|        | 凝结颗粒的粒径 (D50, $\mu\text{m}$ )    | 53         | 53         | 55       | 62         | 45         | 52         |
|        | 调色剂的粒径 ( $\mu\text{m}$ )         | 6.5        | 6.3        | 5.2      | 6.0        | 5.0        | 6.0        |
|        | 调色剂的软化点 (°C)                     | 6.7        | 6.5        | 5.3      | 6.1        | 5.0        | 6.0        |
|        | 调色剂的玻璃化转变点 (°C)                  | 116.2      | 105.5      | 116      | 133        | 115        | 108        |
|        | 最低定影温度 (°C)                      | 55.7       | 55.9       | 53.7     | 53.6       | 54         | 50.6       |
| 调色剂的物性 | 高温偏移发生温度 (°C)                    | 125        | 125        | 145      | 145        | 140        | 135        |
|        | 定影温度范围 (°C)                      | 170        | 150        | 176      | 200以上      | 200以上      | 170        |
|        | $\Delta E$ (灰雾)                  | 40         | 20         | 25       | 50以上       | 55以上       | 30         |
| 评价     |                                  | 0.2        | 0.3        | 0.8      | 0.9        | 0.5        | 0.6        |

[0274]

[表3]  
表2-2

|          | 调色剂                        | 比较例6     | 比较例7     | 比较例8     | 比较例9     |
|----------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
|          | 相对于调色剂全体的粘合树脂中的噁唑啉基的的等量    | 青色调色剂G   | 青色调色剂H   | 青色调色剂I   | 青色调色剂J   |
|          | 核颗粒的分散液                    | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A |
| 工序 (1)   | 聚合物中的噁唑啉基的摩尔数/粘合树脂中的胺基的摩尔数 | 0        | 0        | 0        | 0        |
|          | 核颗粒的分散液 (g)                | 250      | 250      | 250      | 250      |
|          | 脱模剂分散液A (g)                | 23       | 23       | 23       | 23       |
|          | 凝集剂 (g)                    | 19       | 19       | 19       | 19       |
|          | 离子交换水 (g)                  | 129      | 129      | 129      | 129      |
| 工序 (2)   | 壳颗粒的分散液                    | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A | 树脂颗粒分散液A |
|          | 聚合物中的噁唑啉基的摩尔数/粘合树脂中的胺基的摩尔数 | 0        | 0        | 0        | 0        |
|          | 壳颗粒的分散液的滴入顺序 (次数)          | 1~5次     | 1~5次     | 1~5次     | 1~5次     |
|          | 滴入速度 (g/分钟)                | 1.4      | 1.4      | 1.4      | 1.4      |
|          | 保持时间 (分钟)                  | 20       | 20       | 20       | 20       |
| 工序 (3)   | 温度 (℃)                     | 55       | 55       | 55       | 55       |
|          | 聚结颗粒的粒径 (D50, μm)          | 5.1      | 5.5      | 5.9      | 5.9      |
| 调色剂的物性   | 调色剂的粒径 (μm)                | 5.2      | 5.6      | 6.0      | 6.0      |
|          | 调色剂的软化点 (℃)                | 99       | 117      | 122      | 138      |
|          | 调色剂的玻璃化转变点 (℃)             | 53       | 52.3     | 54       | 52.2     |
|          | 最低定影温度 (℃)                 | 125      | 145      | 130      | 145      |
| 调色剂的图像评价 | 高温偏移发生温度 (℃)               | 130      | 190      | 190      | 200以上    |
|          | 定影温度范围 (℃)                 | 0        | 45       | 60       | 50以上     |
|          | ΔE (灰雾)                    | 0.3      | 2.5      | 0.4      | 2.5      |

[0275] 产业上的可利用性

[0276] 根据本发明能够制造具有宽定影温度范围且图像特性优异的电子照相用调色剂，

因此,本发明的交联树脂颗粒的分散液以及调色剂能够适用于电子照相机、静电记录法和静电印刷法等中所用的电子照相用调色剂。