



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104181785 B

(45)授权公告日 2017.12.29

(21)申请号 201410218923.4

(22)申请日 2014.05.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104181785 A

(43)申请公布日 2014.12.03

(30)优先权数据
2013-108201 2013.05.22 JP

(73)专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 衣松彻哉 渡边俊太郎 青木健二
谷笃 中川义广 栢孝明 森俊文
小崎祐辅 粕谷贵重

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

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

(56)对比文件
US 2012021348 A1,2012.01.26,
CN 101339374 A,2009.01.07,
CN 102621843 A,2012.08.01,
JP 2013087166 A,2013.05.13,
US 2008261137 A1,2008.10.23,

审查员 李珍珍

权利要求书2页 说明书37页 附图2页

(54)发明名称

调色剂的制造方法

(57)摘要

提供调色剂的制造方法。简便地制造在为低温定影性优异的调色剂的同时耐热保存性也优异、且即使在长期的保存中也能够稳定保持这些性能的调色剂。调色剂的制造方法的特征在于，调色剂包含调色剂颗粒，调色剂颗粒包含粘结树脂和着色剂，粘结树脂含有能够形成晶体结构的树脂(A)，该方法包括制作调色剂颗粒之后，将调色剂颗粒在式(1)所示的温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)条件下以2.0MPa以上的压力加压保持5分钟以上的加压保持工序： $20 \leq T_1 \leq T_{p2}$ (式1)(式中， T_{p2} 表示来自树脂(A)的最大吸热峰的起始温度)，调色剂颗粒通过差示扫描热量测定中的第一次升温中来自前述树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 为50 $^{\circ}\text{C}$ 以上且90 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

1. 一种调色剂的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

(i) 制作包含粘结树脂和着色剂的未处理调色剂颗粒的工序,所述粘结树脂含有能够形成晶体结构的树脂A;以及,

(ii) 将所述未处理调色剂颗粒在式(1)所规定的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_1 条件下,在施加了2.0MPa以上的压力的状态下保持5分钟以上,得到已处理调色剂颗粒的加压处理工序,

$$20 \leq T_1 \leq T_{p2} \quad \text{式(1)}$$

式中, T_{p2} 为所述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中的、来自所述树脂A的最大吸热峰的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的起始温度,

所述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中,来自所述树脂A的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 为 50°C 以上且 90°C 以下,和

其中所述未处理调色剂颗粒通过下述(I)至(VI)中的任意一者来获得:

(I) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得,

将含有所述树脂A的粘结树脂和所述着色剂溶解或分散在能够溶解所述粘结树脂的有机溶剂中而得到树脂组合物的工序;

将所述树脂组合物分散在含有1.0MPa以上且20.0MPa以下的二氧化碳的分散介质中而得到分散体的工序;和

从所述分散体中去除所述有机溶剂的工序,

(II) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得:

将含有所述树脂A的粘结树脂和所述着色剂溶解或分散在能够溶解所述粘结树脂的有机溶剂中而得到树脂组合物的工序;

将所述树脂组合物分散在水系介质中而得到分散体的工序;和

从所述分散体中去除所述有机溶剂的工序,

(III) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得:

将含有所述树脂A的粘结树脂分散在水系介质或不溶解所述粘结树脂的有机溶剂中而得到粘结树脂微粒分散液的工序;

将所述着色剂分散在水系介质或不溶解所述粘结树脂的有机溶剂中而得到着色剂微粒分散液的工序;

将所述粘结树脂微粒分散液和所述着色剂微粒分散液混合,形成凝聚颗粒的工序;和

将所述凝聚颗粒加热至所述粘结树脂的熔点或玻璃化转变温度以上的温度使其融合的工序,

(IV) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得:

将聚合性单体、所述树脂A和所述着色剂混合,得到聚合性单体组合物的工序;

将所述聚合性单体组合物分散在含有分散稳定剂的水系介质中,形成所述聚合性单体组合物的液滴的工序;和

使所述聚合性单体组合物的液滴中含有的所述聚合性单体进行聚合的工序,

(V) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得:

将聚合性单体、作为所述树脂A的前体的聚合性单体和所述着色剂混合,得到聚合性单体组合物的工序;

将所述聚合性单体组合物分散在含有分散稳定剂的水系介质中,形成所述聚合性单体

组合物的液滴的工序;和

使所述聚合性单体组合中含有的所述聚合性单体进行聚合的工序,和
(VI) 所述未处理调色剂颗粒经由下述工序来获得:

对含有所述树脂A的粘结树脂和所述着色剂进行熔融混炼,得到混炼物的工序;和
将所述混炼物粉碎的工序。

2. 根据权利要求1所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述加压处理工序在以二氧化碳为主要成分的介质中进行。

3. 根据权利要求2所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述二氧化碳为超临界状态的二氧化碳。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述树脂A为含有能够形成晶体结构的部位的树脂,相对于所述粘结树脂总量,所述能够形成晶体结构的部位的含量为30.0质量%以上。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述树脂A为能够形成晶体结构的部位与不能形成晶体结构的部位进行化学键合而成的嵌段聚合物。

6. 根据权利要求4所述的调色剂的制造方法,其特征在于,所述能够形成晶体结构的部位为碳数2~20的脂肪族二元醇与脂肪族二羧酸反应而得的。

调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在利用了电子照相法、静电记录法和调色剂喷射方式记录法的记录方法中使用的调色剂的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,在电子照相装置中节能化也被视为重大技术问题,正在研究大幅削减定影装置消耗的热量。因此,在调色剂中,对可以以更低能量定影的所谓“低温定影性”的需求高涨。

[0003] 作为用于能够在低温下进行定影的手法,可列举出降低调色剂中的粘结树脂的玻璃化转变温度(T_g)的方法。然而, T_g 的降低会导致丧失调色剂的耐热保存性,因此认为该手法难以兼顾调色剂的低温定影性和耐热保存性。

[0004] 作为用于兼顾该低温定影性和耐热保存性的粘结树脂用的材料,近年来结晶性树脂特别受到关注。已知结晶性树脂可以形成构成树脂的高分子链规则排列而得的结构,不具有明确的 T_g ,具有熔点(T_m)。因此,在低于晶体的熔点的温度区域难以软化,具有以熔点为界晶体熔解而引起粘度急剧降低的性质(迅速熔融性(sharp-melting property))。

[0005] 因此,积极研究将结晶性树脂添加到非晶性的粘结树脂中的调色剂。

[0006] 然而,结晶性树脂与常规树脂材料同样,由具有一定程度的分子量分布的高分子物质构成,因此未必能够形成具有完全规则性的结构。而且将其用作调色剂材料时,在通常的调色剂制造过程中,需要使其经历熔点以上的热历程,或者与其他材料一起溶解于有机溶剂的工序,因此与非晶性的粘结树脂发生互溶,容易损害结晶性。因此,难以使结晶性树脂在保持结晶性的状态下存在于调色剂中,通常容易形成结晶性高的部分与低的部分混合存在的状态。结果,即使将结晶性树脂添加到调色剂中,也往往无法发挥本来的迅速熔融性,有时耐热保存性还反而降低。

[0007] 此外,因互溶而产生的含有低结晶性的成分、低分子量成分的调色剂在长期放置时,由于这些成分的影响会导致结晶性进一步降低。而且,作为其结果,调色剂的热物性会发生变化,有时会成为使低温定影性、耐热保存性进一步降低的主要因素。

[0008] 为了解决这种问题,尝试对含有结晶性降低了的结晶性树脂的调色剂中间体或调色剂,在比结晶性树脂的熔点还低的温度下实施热处理,试图重构晶体结构。结晶性树脂中的高分子链通过保持为高温,分子运动性增加,容易形成作为更稳定结构的晶体结构。不过,保持在比晶体的熔点还高的温度时,会施加用于维持晶体结构的分子间力以上的能量,导致晶体结构崩溃。

[0009] 例如专利文献1中提出了包括如下工序的调色剂的制造方法:将含有结晶性聚酯和非晶性聚酯作为粘结树脂的调色剂的制造工序的中间品或最终产品保管在 $45^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 的温度下。根据该方法,使结晶性聚酯和非晶性聚酯的畴界面处的互溶部结晶化。然而,不仅结晶化需要长时间,而且所使用的结晶性聚酯的熔点与保管温度之差大,因此其效果未必充分。

[0010] 此外,专利文献2中提出了如下的调色剂的制造方法:对含有结晶性聚酯和非晶性聚酯的原料进行熔融混炼之后,在该熔融混炼物的玻璃化转变温度以上、且比该非晶性聚酯的软化点低10℃的温度以下的条件下进行加热处理,将其粉碎。不过,该方法的目的是提高非晶性聚酯的T_g,对于得到结晶性聚酯的迅速熔融性而言是不充分的。

[0011] 专利文献3中提出了如下的调色剂的制造方法:将含有结晶性聚酯的调色剂组合物加热保持在相对于差示扫描热量测定(DSC)中的最大吸热峰的峰值温度(即熔点)为-20℃以上且-5℃以下的温度(T₁)下之后,加热保持在相对于加热保持后的调色剂组合物的DSC测定中的最大吸热峰的峰值温度为-10℃以上且-2℃以下的温度(T₂)。该方法虽然能够提高调色剂的耐热保存性和低温定影性,但不仅需要长时间的加热保持,而且工序数增多,操作复杂。

[0012] 而专利文献4提出了通过将熔融状态的聚乙烯树脂保持在高压环境下之后进行冷却来实现结晶化的技术。其中记载了:根据该方法,与基于常规高分子链的折叠的片状晶体不同,会形成高分子链完全伸长的完全伸长链晶体结构。而且给出,该结晶化与通常的大气压下的结晶化相比结晶性提高。但是,相对于调色剂这样的颗粒,使用需要熔融的结晶化手法在维持颗粒形状方面是困难的。

[0013] 如上所述,用于充分发挥结晶性树脂本来的性能、长期稳定维持调色剂的低温定影性和耐热保存性的制造方法还存在问题。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2006-065015号公报

[0017] 专利文献2:日本特开2005-308995号公报

[0018] 专利文献3:日本特开2012-042939号公报

[0019] 专利文献4:日本特表2009-504897号公报

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 本发明提供解决上述现有问题的调色剂的制造方法。

[0022] 即,本发明提供能够简便地得到为低温定影性优异的调色剂的同时耐热保存性也优异、而且即使在长期的保存中也能够稳定保持这些性能的调色剂的制造方法。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 本发明涉及一种调色剂的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

[0025] 制作包含粘结树脂和着色剂的未处理调色剂颗粒的工序,所述粘结树脂含有能够形成晶体结构的树脂(A);以及,

[0026] 将前述未处理调色剂颗粒在式(1)所规定的温度T₁(℃)条件下,在施加了2.0MPa以上的压力的状态下保持5分钟以上,得到已处理调色剂颗粒的加压处理工序,

[0027] $20 \leq T_1 \leq T_{p2}$ 式(1)

[0028] [式中,T_{p2}为前述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中的、来自前述树脂(A)的最大吸热峰的起始温度(℃)。]

[0029] 前述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中,来

自前述树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 为50℃以上且90℃以下。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,可以提供能够简便地得到为低温定影性优异的调色剂的同时耐热保存性也优异、而且即使在长期的保存中也能够稳定保持这些性能的调色剂的制造方法。

附图说明

[0032] 图1是示出在差示扫描热量测定的升温过程中观察到的吸热峰的起始温度的图。

[0033] 图2是示出加压保持装置的一个例子的示意图。

[0034] 图3是示出调色剂的制造装置的一个例子的示意图。

[0035] 附图标记说明

[0036] Ta1:加压保持罐,Ta2:造粒罐,Ta3:树脂溶解液罐,Ta4:溶剂回收罐,Ta5:采样罐,B1、B2:容器(二氧化碳气瓶),P1、P2、P3:泵(压缩泵),V1、V3、V4、V6:阀,V2、V5、V7:调压阀

具体实施方式

[0037] 以下,给出本发明的优选实施方式进行进一步详细说明,但本发明并不限于这些实施方式。

[0038] 本发明的调色剂的制造方法中使用的粘结树脂含有能够形成晶体结构的树脂(A)。能够形成晶体结构的树脂是指因构成该树脂的高分子链在聚集多个时规则排列而表现出结晶性的树脂。以下也将能够形成晶体结构的树脂简称为“结晶性树脂”。为了将结晶性树脂有效用作调色剂材料,不仅要单纯控制调色剂颗粒中含有的结晶性树脂的量,合适地控制树脂自身的结晶性也是重要的。如上所述,作为控制调色剂颗粒中的结晶性树脂的结晶性的方法,对含有结晶性树脂的调色剂颗粒在低于结晶性树脂的熔点的温度下实施热处理的方法是有效的。

[0039] 下面,将该热处理称为“退火处理”,将该热处理工序称为“退火处理工序”。

[0040] 前述退火处理需要在合适的温度下花费合适的时间进行。处理温度过低,或者处理时间短时,自然结晶化不充分,经由这种退火处理工序所制造的调色剂不仅无法获得对低温定影性、耐热保存性的充分的改善效果,而且有时在长期的保存中晶体状态会变化,引起进一步的性能降低。

[0041] 另外,调色剂颗粒中含有的结晶性树脂的结晶性的程度可以根据通过调色剂组合物的差示扫描热量(DSC)测定所绘制的、来自结晶性树脂的最大吸热峰的形状、半值宽度而大致知道。即,结晶性越高,峰形状变得越尖,半值宽度变得越窄。

[0042] 本发明人等在对由针对调色剂颗粒的退火处理中的处理温度、处理时间带来的效果进行研究的基础上,还对处理压力的效果进行了研究。结果发现,在一定压力以上的环境下,特别是无需使树脂熔融即可以与现有的常压下相比以低温且短时间来提高树脂的结晶性。

[0043] 而且明确了,相对于由现有的常压下的退火处理带来的低温定影性、耐热保存性的改善效果,经由这种工序的调色剂可获得同样或更好的效果,而且可以稳定持续,从而完成了本发明。

[0044] 具体而言,本发明的调色剂的制造方法(以下也简称为本发明的制造方法)的特征

在于,包括下述工序:

[0045] (i) 制作包含粘结树脂和着色剂的未处理调色剂颗粒的工序,所述粘结树脂含有能够形成晶体结构的树脂(A);以及,

[0046] (ii) 将前述未处理调色剂颗粒在式(1)所规定的温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)条件下,在施加了2.0MPa以上的压力的状态下保持5分钟以上,得到已处理调色剂颗粒的加压处理工序,

[0047] $20 \leq T_1 \leq T_{p2}$ 式(1)

[0048] [式中, T_{p2} 为前述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中的、来自前述树脂(A)的最大吸热峰的起始温度($^{\circ}\text{C}$)。]

[0049] 前述未处理调色剂颗粒在差示扫描热量测定中的第一次升温时的吸热曲线中,来自前述树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 为 50°C 以上且 90°C 以下。实施后述的加压处理前的未处理调色剂颗粒在基于差示扫描热量测定的第一次升温中的来自树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 出现在 50°C 以上且 90°C 以下。

[0050] 前述 T_{p1} 低于 50°C 时,对于低温定影性发挥效果,但即使实施上述退火处理也难以获得充分的耐热保存性,在保管在高温环境的情况下有时会导致产生调色剂之间的凝聚。而前述 T_{p1} 超过 90°C 时,耐热保存性优异,但不在高温下就无法定影,缺乏低温定影性。即,通过使前述 T_{p1} 在 50°C 以上且 90°C 以下的范围,可以兼顾低温定影性与耐热保存性。前述 T_{p1} 优选为 55°C 以上。此外,优选为 80°C 以下。

[0051] 另外,前述 T_{p1} 可以通过改变作为能够形成晶体结构的树脂(A)中的能够形成晶体结构的部位的构成成分的聚合性单体的种类、其组合而调整至上述范围。

[0052] 本发明的制造方法在制作未处理调色剂颗粒之后,将该未处理调色剂颗粒在下述式(1)所示的温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)条件下、以加压状态保持。

[0053] 式: $20 \leq T_1 \leq T_{p2} \cdots (1)$

[0054] 在这里, T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)为未处理调色剂颗粒在基于差示扫描热量测定(DSC测定)的第一次升温时的吸热曲线中的、来自前述树脂(A)的最大吸热峰的起始温度。起始温度 T_{p2} 如图1所示,是表示将DSC图谱的低温侧的基线延长至高温侧的直线与在示出升温时开始吸热的曲线中斜率达到最大的点处所引的切线之间的交点的温度。而且,认为该温度是前述树脂(A)的晶体结构开始崩溃的温度。另外,在本发明的制造方法中,起始温度 T_{p2} 是通过后述的差示扫描热量测定装置附带的分析软件自动算出的。

[0055] 可以认为,以 T_{p2} ($^{\circ}\text{C}$)以下的温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)进行温度调节时,可以不使高结晶部的晶体结构崩溃而仅使低结晶部的高分子链的活动活性化,促进结晶化。 T_1 超过 T_{p2} 时,高结晶部的晶体结构开始崩溃,低结晶部的比例增加。结果,耐热保存性变差,在置于高温环境的情况下容易导致调色剂之间凝聚。对于 T_1 的下限,例如即使在低于 20°C 的情况下,只要赋予足够的压力即趋于进行结晶化,而根据用于冷却的成本和处理所需的时间考虑到工业上的意义,为 20°C 以上。

[0056] 为了更有效地提高结晶性, T_1 优选为 25°C 以上。更优选为 30°C 以上。

[0057] 本发明的制造方法在制作未处理调色剂颗粒之后,将该调色剂颗粒在上述式(1)所示的温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)的条件下以2.0MPa以上的压力进行加压退火处理,得到已处理调色剂颗粒。通过以2.0MPa以上进行加压退火处理,可以提高低结晶部的结晶性,耐热保存性提高。低于2.0MPa时,基于加压的晶体结构的构筑效果小,退火处理的效果不充分。为了更有效地

提高结晶性,优选以5.0MPa以上的压力进行加压退火处理,更优选为8.0MPa以上。对于压力的上限,并没有技术上的特殊限制,考虑到处理所需的耐压容器、加压手段的设计容易性,优选为50.0MPa以下,更优选为20.0MPa以下。

[0058] 本发明的制造方法在制作调色剂颗粒之后,进行5分钟以上的加压退火处理。通过进行5分钟以上的加压退火处理,可以充分提供提高低结晶部的结晶性的时间,从而提高耐热保存性。少于5分钟时,认为对于构筑晶体结构而言时间不充分,耐热保存性的改善效果不充分。为了进一步增加高结晶部,加压退火处理优选进行10分钟以上,更优选进行30分钟以上。对于前述加压退火处理的的时间的上限,并没有技术上的限制,根据保持一定时间以上时的所得效果及其所需的处理成本考虑到工业上的意义,优选为480分钟以下,更优选为240分钟以下。

[0059] 另外,所述加压退火处理以2.0MPa以上的压力进行合计5分钟以上即可。所述加压退火处理的压力推移没有技术上的制约,但从加压、减压所需的时间、变压速度的控制来考虑工业上的意义时,优选在2.0MPa以上的一定压力下保持5分钟以上。

[0060] 本发明的制造方法优选在大气压下,在0℃~90℃的范围中,在将气体或液体状态的介质压缩而得的介质中进行。其中,优选在以二氧化碳为主要成分的介质中进行。该“以…为主要成分”是指介质中的二氧化碳的比率为50质量%以上,优选为80质量%以上,进一步优选为95质量%以上。此外,前述二氧化碳优选为液体状态,更优选为超临界状态。

[0061] 在这里,液体的二氧化碳表示处于二氧化碳的相图上的被通过三相点(温度=-57℃、压力=0.5MPa)和临界点(温度=31℃、压力=7.4MPa)的气液边界线、临界温度的等温线和固液边界线所包围的部分的温度、压力条件下的二氧化碳。此外,超临界状态的二氧化碳表示处于二氧化碳的临界点以上的温度、压力条件下的二氧化碳。

[0062] 本发明的制造方法中的加压退火处理中使用的加压保持装置只要可以调节至规定的压力、温度即可,没有特别限定,基于图2所示的处理装置的一个例子,以下说明本发明的制造方法。

[0063] 图2所示的处理装置的加压保持罐Ta1为了在通过调压阀V2将介质排出到外部时不使加压退火处理后的调色剂颗粒与介质一起流出到罐Ta1的外部而具备过滤器,为了混合而具有进行搅拌的机构。

[0064] 加压退火处理首先将未处理调色剂颗粒投入温度调节至T1(℃)的罐Ta1进行搅拌。接着打开阀V1,使用压缩泵P1从保存有介质的容器B1向Ta1导入压缩了的状态的介质,使Ta1内升压至规定压力。达到了规定压力时,停泵,关阀V1,进行5分钟以上的压力保持。经过了规定保持时间时,打开阀V2,将介质排出到Ta1的外部,将罐Ta1的压力减压至大气压。通过经由这些工序获得经过了本发明的制造工序的已处理调色剂颗粒。

[0065] 在本发明中,前述树脂(A)优选为含有能够形成晶体结构的部位的树脂。此外,相对于粘结树脂总量,该能够形成晶体结构的部位的含量优选为30.0质量%以上。通过使能够形成晶体结构的部位的含量相对于粘结树脂总量为30.0质量%以上,可充分发挥定影时的迅速熔融性,提高低温定影性。为了获得更好的低温定影效果,相对于粘结树脂总量,能够形成晶体结构的部位的含量更优选为50.0质量%以上,进一步优选为70.0质量%以上。

[0066] 对树脂(A)所含有的能够形成晶体结构的部位的方式没有特别限定,作为例子,可列举出使在形成聚合物时能够形成晶体结构的单体聚合而得的聚酯树脂、乙烯基树脂。

[0067] 能够形成晶体结构的聚酯树脂(以下称为结晶性聚酯)是指通过差示扫描热量测定(DSC)显示出清楚的熔点峰的聚酯。

[0068] 该结晶性聚酯优选为碳数2~20的脂肪族二元醇与多元羧酸反应而得的聚酯,更优选为碳数2~20的脂肪族二元醇与脂肪族二羧酸反应而得的聚酯。

[0069] 此外,脂肪族二元醇优选为直链型。通过使其为直链型,可得到结晶性更高的聚酯。

[0070] 作为碳数2~20的直链型脂肪族二元醇,可列举出以下化合物。

[0071] 1,2-乙二醇、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。

[0072] 这些当中,从熔点的角度来看,更优选1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇。这些可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0073] 此外,也可以使用具有双键的脂肪族二元醇。作为具有双键的脂肪族二元醇,可列举出以下化合物:2-丁烯-1,4-二醇、3-己烯-1,6-二醇和4-辛烯-1,8-二醇。

[0074] 此外,作为上述多元羧酸,优选芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸,其中更优选脂肪族二羧酸,从结晶性的角度来看,特别优选直链型的脂肪族二羧酸。

[0075] 作为上述脂肪族二羧酸,可列举出以下化合物。

[0076] 草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,11-十一烷二酸、1,12-十二烷二酸、1,13-十三烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,16-十六烷二酸和1,18-十八烷二酸或者它们的低级烷基酯、酸酐。

[0077] 这些当中,优选癸二酸、己二酸和1,10-癸二酸以及它们的低级烷基酯、酸酐。

[0078] 作为芳香族二羧酸,可列举出以下化合物:对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和4,4'-联苯二甲酸。这些当中,对苯二甲酸从容易购得、容易形成低熔点的聚合物的方面来看是优选的。这些可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0079] 此外,也可以使用具有双键的二羧酸。对于具有双键的二羧酸,从能够利用其双键使树脂整体交联的方面来看,为了防止定影时的热污损(hot offset),可以适宜地使用。

[0080] 作为这种二羧酸,可列举出:富马酸、马来酸、3-己烯二酸和3-辛烯二酸。此外,还可举出它们的低级烷基酯和酸酐。这些当中,从成本的方面来看,更优选富马酸和马来酸。

[0081] 作为结晶性聚酯的制造方法,没有特别限制,可以通过使酸成分与醇成分反应的常规聚酯树脂的聚合法来制造。例如,可以使用直接缩聚法或酯交换法根据单体的种类而分别制造。

[0082] 结晶性聚酯的制造优选在聚合温度180℃以上且230℃以下之间进行,优选根据需要而将反应体系内减压,一边去除缩合时产生的水、醇一边进行反应。单体在反应温度下不溶解或不互溶时,优选将高沸点的溶剂作为溶解助剂加入来使其溶解。在缩聚反应中,一边蒸馏去除溶解辅助溶剂一边进行。在聚合反应中存在相容性差的单体时,优选预先使相容性差的单体和预定与该单体缩聚的酸或醇缩合之后再与主要成分一起缩聚。

[0083] 作为可以在制造结晶性聚酯时使用的催化剂,可列举出以下化合物。四乙醇钛、四丙醇钛、四异丙醇钛和四丁醇钛之类的钛催化剂,或者,二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡和二苯基氧化锡之类的锡催化剂。

[0084] 作为能够形成晶体结构的乙烯基树脂(以下称为结晶性乙烯基树脂),可列举出使分子结构中含有直链型烷基的乙烯基单体聚合而得的树脂。

[0085] 作为分子结构中含有直链型烷基的乙烯基单体,优选烷基的碳数为12以上的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,例如可列举出以下物质:丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十四烷酯、甲基丙烯酸十四烷酯、丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十六烷酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、丙烯酸二十烷酯、甲基丙烯酸二十烷酯、丙烯酸二十二烷酯、甲基丙烯酸二十二烷酯。

[0086] 结晶性乙烯基树脂的制造方法优选在40℃以上、一般在50℃以上且90℃以下的温度下聚合。

[0087] 前述树脂(A)中除了含有能够形成晶体结构的部位,还可以含有非晶性树脂作为不能形成晶体结构的部位。通过含有非晶性树脂,容易维持迅速熔融之后定影区域中的调色剂的弹性。

[0088] 作为非晶性树脂,在差示扫描热量测定中,只要不显示明确的最大吸热峰则并没有特别限定,可以使用与一般作为调色剂用树脂所使用的非晶性树脂同样的树脂。不过,非晶性树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为50℃以上且130℃以下,更优选为70℃以上且130℃以下。

[0089] 作为非晶性树脂的具体例子,可列举出非晶性的聚酯树脂、聚氨酯树脂、乙烯基树脂。此外,这些树脂可以利用氨基甲酸酯、尿素或环氧化物进行了改性的。这些当中,从维持弹性的角度来看,可以适宜地例示出非晶性的聚酯树脂和聚氨酯树脂。

[0090] 以下说明非晶性的聚酯树脂。作为可用于制造非晶性聚酯树脂的单体,例如可列举出《高分子数据手册:基础篇》(高分子学会编:培风馆) (“高分子データハンドブック:基礎編” (高分子学会編:培風館)) 中记载的、现有公知的2元或3元以上的羧酸和2元或3元以上的醇。作为这些单体的具体例子,可列举出以下物质。

[0091] 作为2元的羧酸,可列举出以下化合物:丁二酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、丙二酸、十二烯基丁二酸之类的二元酸及它们的酸酐或它们的低级烷基酯,以及马来酸、富马酸、衣康酸和柠康酸之类的脂肪族不饱和二羧酸。

[0092] 此外,作为3元以上的羧酸,可列举出以下化合物:1,2,4-苯三酸、1,2,5-苯三酸以及它们的酸酐或它们的低级烷基酯。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0093] 作为2元的醇,可列举出以下化合物:双酚A、氢化双酚A、双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成物、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、乙二醇和丙二醇。

[0094] 此外,作为3元以上的醇,可列举出以下化合物:甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0095] 另外,为了调整酸值、羟值,也可以根据需要而使用醋酸和苯甲酸等1元的酸、环己醇和苯醇等1元的醇。

[0096] 非晶性的聚酯树脂例如可以使用《缩聚》(化学同人)(重縮合(化学同人))、《高分子实验学》(缩聚与加聚:共立出版)(高分子実験学(重縮合と重付加:共立出版))或聚酯树脂手册(日刊工业新闻社编)(ポリエステルハンドブック(日刊工業新聞社編))中记载的方法合成。此外,可以单独或组合使用酯交换法、直接缩聚法。

[0097] 接着说明非晶性的聚氨酯树脂。聚氨酯树脂是二醇与含有二异氰酸酯基的物质的

反应物,通过调整二醇和二异氰酸酯,可以得到具有各种功能性的树脂。

[0098] 作为二异氰酸酯成分,可列举出以下物质:碳数(不包括NCO基团中的碳,下同)为6以上且20以下的芳香族二异氰酸酯、碳数2以上且18以下的脂肪族二异氰酸酯、碳数4以上且15以下的脂环式二异氰酸酯及这些二异氰酸酯的改性物(含氨基甲酸酯基、碳二酰亚胺基、脲基甲酸酯基、脲基、缩二脲基、脲二酮(uretdione)基、脲亚胺(uretimine)基、异氰脲酸酯基或噁唑烷酮基的改性物。以下也称为“改性二异氰酸酯”),以及它们的2种以上的混合物。

[0099] 作为芳香族二异氰酸酯,可列举出以下物质:间苯二甲基二异氰酸酯和/或对苯二甲基二异氰酸酯(XDI)以及 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二甲基二异氰酸酯。

[0100] 此外,作为脂肪族二异氰酸酯,可列举出以下物质: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)和十二亚甲基二异氰酸酯。

[0101] 此外,作为脂环式二异氰酸酯,可列举出以下物质:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯和甲基亚环己基二异氰酸酯。

[0102] 在这些当中优选的是碳数6以上且15以下的芳香族二异氰酸酯、碳数4以上且12以下的脂肪族二异氰酸酯和碳数4以上且15以下的脂环式二异氰酸酯,特别优选的是XDI、IPDI和HDI。

[0103] 此外,聚氨酯树脂在二异氰酸酯成分的基础上还可以使用3官能以上的异氰酸酯化合物。

[0104] 作为可以用于聚氨酯树脂的二元醇成分,可列举出以下物质:亚烷基二醇(乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇);亚烷基醚二醇(聚乙二醇和聚丙二醇);脂环式二元醇(1,4-环己烷二甲醇);双酚类(双酚A);脂环式二元醇的环氧烷烃(环氧乙烷和环氧丙烷)加成物。

[0105] 亚烷基二醇和亚烷基醚二醇的烷基部分可以是直链,也可以是支链。在本发明中也可以优选地使用支链结构的亚烷基二醇。

[0106] 以下说明非晶性的乙烯基树脂。作为可用于制造非晶性乙烯基树脂的单体,可列举出以下化合物。

[0107] 脂肪族乙烯基烃:链烯类(乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、庚烯、二异丁烯、辛烯、十二烯、十八烯、前述以外的 α -烯烃);链烷二烯类(丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,6-己二烯和1,7-辛二烯)。

[0108] 脂环式乙烯基烃:单环链烯或二环链烯和链烷二烯类(环己烯、环戊二烯、乙烯基环己烯、乙叉基二环庚烯);萜烯类(蒎烯、蒎烯、蒎)。

[0109] 芳香族乙烯基烃:苯乙烯及其烃基(烷基、环烷基、芳烷基和/或链烯基)取代物(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、三乙烯基苯);以及乙烯基萘。

[0110] 含羧基乙烯基单体及其金属盐:碳数3以上且30以下的饱和单羧酸、饱和二羧酸及其酸酐和其单烷基[碳数1以上且11以下]酯(马来酸、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、桂皮酸的含羧基乙烯基类单体)。

[0111] 乙烯基酯(醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、酪酸乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙

酯、己二酸二烯丙酯、乙酸异丙烯酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基4-乙基苯甲酸酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、甲氧基乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、 α -乙氧基丙烯酸乙酯)、具有碳数1以上且11以下的烷基(直链或支链)的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯(丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、二烷基富马酸酯(富马酸二烷基酯)(2个烷基为碳数2以上且8以下的直链、支链或脂环式的基团)、二烷基马来酸酯(马来酸二烷基酯)(2个烷基为碳数2以上且8以下的直链、支链或脂环式的基团)、聚烯丙氧基链烷类(二烯丙氧基乙烷、三烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基乙烷、四烯丙氧基丙烷、四烯丙氧基丁烷、四甲基烯丙氧基乙烷)、具有聚亚烷基二醇链的乙烯基类单体(聚乙二醇(分子量300)单丙烯酸酯、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、聚丙二醇(分子量500)单甲基丙烯酸酯、甲醇环氧乙烷(以下将环氧乙烷简记为EO)10摩尔加成物的丙烯酸酯、甲醇环氧乙烷(以下将环氧乙烷简记为EO)10摩尔加成物的甲基丙烯酸酯、月桂醇EO30摩尔加成物的丙烯酸酯、月桂醇EO30摩尔加成物的甲基丙烯酸酯)、多丙烯酸酯类和多甲基丙烯酸酯类(多元醇类的多丙烯酸酯和多甲基丙烯酸酯:乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)。

[0112] 进而,在本发明中,作为前述树脂(A),使用能够形成晶体结构的部位、即结晶性树脂成分与不能形成晶体结构的部位、即非晶性树脂成分进行化学键合而成的嵌段聚合物也是优选的方式之一。

[0113] 嵌段聚合物也可以使用结晶性树脂成分(X)与非晶性树脂成分(Y)的XY型二嵌段聚合物、XYX型三嵌段聚合物、YXY型三嵌段聚合物、XYXY...型多嵌段聚合物等中的任一形态。

[0114] 在本发明中,作为制备嵌段聚合物的方法,可以使用下述方法:

[0115] 分别制备用于形成由结晶性树脂成分构成的结晶部的成分和用于形成由非晶性树脂成分构成的非晶部的成分并使两者键合的方法(二段法);

[0116] 同时投加用于形成结晶部的成分和用于形成非晶部的成分的原料、一次性制备的方法(一步法)。

[0117] 本发明中的嵌段聚合物可以考虑各自的末端官能团的反应性而利用各种方法选择来制成嵌段聚合物。

[0118] 结晶性树脂成分和非晶性树脂成分同为乙烯基树脂时,可以通过在使一方的成分聚合之后从其乙烯基聚合物的末端开始聚合其他成分来制备。

[0119] 结晶性树脂成分和非晶性树脂成分同为聚酯树脂时,可以通过在分别制备各成分之后根据需要而使用键合剂进行键合来制备。特别是一方的聚酯的酸值高、另一方的聚酯的羟值高时,可以无需使用键合剂进行键合。此时,优选在200℃附近的反应温度下进行。

[0120] 使用键合剂时,可列举出以下键合剂:多元羧酸、多元醇、多元异氰酸酯、多官能环氧化物、多元酸酐。可以使用这些键合剂通过脱水反应、加成反应进行合成。

[0121] 而在结晶性树脂成分为聚酯树脂、非晶性树脂成分为聚氨酯树脂的情况下,可以

通过在分别制备各成分之后使聚酯树脂的醇末端与聚氨酯树脂的异氰酸酯末端进行氨基甲酸酯化反应来制备。此外,也可以通过将具有醇末端的聚酯树脂与构成聚氨酯树脂的二元醇、二异氰酸酯混合、加热来进行合成。在二元醇和二异氰酸酯浓度高的反应初期,二元醇与二异氰酸酯选择性反应而形成聚氨酯树脂,在分子量一定程度增大之后,聚氨酯树脂的异氰酸酯末端与聚酯树脂的醇末端发生氨基甲酸酯化反应,可以制成嵌段聚合物。

[0122] 前述嵌段聚合物中的结晶性树脂成分(即,能够形成晶体结构的部位)的比例优选为30.0质量%以上,更优选为50.0质量%以上,特别优选为70.0质量%以上。

[0123] 在前述粘结树脂中混合前述树脂(A)的基础上,还可以混合其他非晶性树脂。作为非晶性树脂,可以使用与能够作为上述树脂(A)的构成成分含有的物质同样的物质。此外,粘结树脂中的树脂(A)的含量优选为70.0质量%以上,更优选为90.0质量%以上。

[0124] 本发明中的调色剂颗粒(未处理、已处理均同样)可以根据需要而为具有由核相和壳相这2相构成的核壳结构的调色剂颗粒。对形成壳相的树脂(B)没有特别限定,以下给出例子。

[0125] 可列举出乙烯基类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、酯树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、有机硅树脂、氟树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺类树脂、尿素树脂、苯胺树脂、离聚物树脂、聚碳酸酯和纤维素以及它们的混合物。

[0126] 此外,形成壳相的树脂(B)可以是能够形成晶体结构的树脂。该情况下,在调色剂颗粒的DSC测定中,优选树脂(B)的最大吸热峰的峰值温度高于前述树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度。

[0127] 本发明的调色剂中使用的调色剂颗粒(未处理、已处理均同样)可以根据需要而含有蜡。作为蜡,在调色剂颗粒的DSC测定中,优选蜡的最大吸热峰的峰值温度高于前述树脂(A)的最大吸热峰的峰值温度。作为蜡,可列举出以下物质,但并不限于这些。

[0128] 低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、低分子量烯烃共聚物、微晶蜡、石蜡、费托蜡之类的脂肪族烃类蜡;氧化聚乙烯蜡之类的脂肪族烃类蜡的氧化物;脂肪族烃类酯蜡之类的以脂肪酸酯为主要成分的蜡;以及脱氧巴西棕榈蜡之类的进行了部分或全部脱氧的脂肪酸酯;山萘酸单甘油酯之类的脂肪酸与多元醇的部分酯化物;对植物性油脂进行氢化而得的具有羟基的甲基酯化合物。

[0129] 对于本发明中特别优选使用的蜡,在溶解悬浮法中,考虑到容易制作蜡分散液、容易参入所制作的调色剂中、定影时从调色剂中的渗出性、脱模性,优选脂肪族烃类蜡和酯蜡。在本发明中酯蜡只要为1分子中具有至少1个酯键的物质即可,可以是天然酯蜡、合成酯蜡中的任一种。

[0130] 作为合成酯蜡,可列举出由长链直链饱和脂肪酸和长链直链饱和脂肪族醇合成的单酯蜡。长链直链饱和脂肪酸优选使用以通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ 表示的、 $n=5$ 以上且28以下的酸。此外,长链直链饱和脂肪族醇优选使用以 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示的、 $n=5$ 以上且28以下的醇。此外,作为天然酯蜡,可列举出小烛树蜡、巴西棕榈蜡、米糠蜡以及它们的衍生物。

[0131] 上述当中,优选长链直链饱和脂肪酸与长链直链饱和脂肪族醇形成的合成酯蜡或以上述酯为主要成分的天然蜡。进而,在本发明中在上述直链结构的基础上,酯更优选为单酯。此外,在本发明中,使用烃类蜡也是优选的方式之一。

[0132] 在本发明中,调色剂中的蜡的含量优选为1.0质量%以上且20.0质量%以下,更优

选为2.0质量%以上且15.0质量%以下。通过将蜡的含量调整至上述范围,可以进一步提高调色剂的脱模性,定影体即使在低温的情况下也不容易发生转印纸的卷起。进而,可以使调色剂表面的蜡的露出为合适的状态,因此可以进一步提高耐热保存性。

[0133] 在本发明中蜡优选在DSC测定中在60℃以上且120℃以下具有最大吸热峰。更优选为60℃以上且90℃以下。通过将最大吸热峰调整至上述范围,可以使调色剂表面的蜡的露出为合适的状态,因此可以进一步提高耐热保存性。另一方面,在定影时蜡容易恰当地熔融,因此可以进一步提高低温定影性、耐污损性。

[0134] 在本发明中,调色剂颗粒(未处理、已处理均同样)为了赋予着色力而含有着色剂。作为优选使用的着色剂,可列举出有机颜料、有机染料、无机颜料、作为黑色用着色剂的炭黑、磁性粉体,可以使用迄今用于调色剂的着色剂。

[0135] 作为黄色用着色剂,可列举出以下物质:缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、葱醌化合物、偶氮金属络合物、次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物。具体可适宜地使用:C.I. 颜料黄12、C.I. 颜料黄13、C.I. 颜料黄14、C.I. 颜料黄15、C.I. 颜料黄17、C.I. 颜料黄62、C.I. 颜料黄74、C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄93、C.I. 颜料黄94、C.I. 颜料黄95、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄111、C.I. 颜料黄128、C.I. 颜料黄129、C.I. 颜料黄147、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄168和C.I. 颜料黄180。

[0136] 作为品红用着色剂,可列举出以下物质:缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、葱醌、喹吡啉酮化合物、碱染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物和花化合物。具体可适宜地使用:C.I. 颜料红2、C.I. 颜料红3、C.I. 颜料红5、C.I. 颜料红6、C.I. 颜料红7、C.I. 颜料红23、C.I. 颜料红48:2、C.I. 颜料红48:3、C.I. 颜料红48:4、C.I. 颜料红57:1、C.I. 颜料红81:1、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红144、C.I. 颜料红146、C.I. 颜料红166、C.I. 颜料红169、C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红184、C.I. 颜料红185、C.I. 颜料红202、C.I. 颜料红206、C.I. 颜料红220、C.I. 颜料红221、C.I. 颜料红254。

[0137] 作为青色用着色剂,可列举出以下物质:酞菁铜化合物及其衍生物、葱醌化合物以及碱染料色淀化合物。具体可适宜地使用:C.I. 颜料蓝1、C.I. 颜料蓝7、C.I. 颜料蓝15、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:4、C.I. 颜料蓝60、C.I. 颜料蓝62、C.I. 颜料蓝66。

[0138] 这些着色剂可以单独或混合使用,进而可以以固溶体的状态使用。此外,所使用的着色剂根据色相角、色度、亮度、耐光性、OHP透明性和在调色剂组合物中的分散性方面选择。

[0139] 相对于粘结树脂100.0质量份,着色剂的含量优选为1.0质量份以上且20.0质量份以下。在使用炭黑作为黑色用着色剂的情况下也同样,相对于粘结树脂100.0质量份,优选为1.0质量份以上且20.0质量份以下。

[0140] 在水系介质中制造未处理调色剂颗粒时,优选还需要注意这些着色剂具有水相转移性,优选根据需要而实施疏水化处理之类的表面改性。而对于炭黑,除了与上述同样的处理之外,还可以用与炭黑的表面官能团反应的物质、例如聚有机硅氧烷进行接枝处理。此外,使用磁性粉体作为黑色用着色剂时,相对于粘结树脂100.0质量份,其添加量优选为40.0质量份以上且150.0质量份以下。

[0141] 磁性粉体以四氧化三铁、 γ -氧化铁之类的氧化铁为主要成分,一般具有亲水性。

因此,在水系介质中制造调色剂颗粒时,磁性粉体因与水的相互作用而容易偏在于调色剂颗粒表面,所得调色剂颗粒由于露出表面的磁性粉体而倾向于流动性和摩擦起电的均一性较差。因此,磁性粉体优选通过偶联剂对表面均匀地进行疏水化处理。作为可以使用的偶联剂,可列举出硅烷偶联剂和钛偶联剂,特别可适宜地使用硅烷偶联剂。

[0142] 在本发明中,可以根据需要而使调色剂颗粒中含有电荷控制剂。此外,也可以在调色剂颗粒外部添加。通过配混电荷控制剂,可以使电荷特性稳定化,控制为适合显影系统的最佳摩擦起电量。

[0143] 作为电荷控制剂,可以利用公知的物质,特别优选带电速度快且可以稳定地维持一定的带电量的电荷控制剂。

[0144] 对于电荷控制剂,作为将调色剂控制为带负电的物质,有机金属化合物和螯合化合物是有效的,可列举出:单偶氮金属化合物、乙酰丙酮金属化合物、芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、羟基羧酸和二羧酸类的金属化合物。作为将调色剂控制为带正电的物质,可列举出:苯胺黑、季铵盐、高级脂肪酸的金属盐、硼酸二有机锡类、胍化合物和咪唑化合物。

[0145] 相对于粘结树脂100.0质量份,电荷控制剂的优选的配混量优选为0.01质量份以上且20.0质量份以下,更优选为0.5质量份以上且10.0质量份以下。

[0146] 在本发明中,对调色剂颗粒的制造方法没有特别限定,作为例子,可列举出基于溶解悬浮法、悬浮聚合法、乳化凝聚法、粉碎法的调色剂颗粒的制造方法。

[0147] 这些方法当中,优选无需经历结晶性树脂的熔点以上的热历程即可进行制造的溶解悬浮法。溶解悬浮法是指如下方法:制备将粘结树脂、其他添加剂溶解或分散在有机溶剂中的树脂组合物,将所得树脂组合物分散在分散介质中来形成该树脂组合物的液状颗粒的分散体之后,从该液状颗粒的分散体中去除有机溶剂,由此得到调色剂颗粒。根据该方法,可以制造调色剂颗粒中含有的结晶性树脂的结晶性的降低少的调色剂颗粒。

[0148] 作为上述分散介质,一般使用水系介质,在本发明中,从可以将结晶性树脂的结晶性保持在更高状态的方面来看,特别适宜为使用高压状态的二氧化碳作为分散介质的溶解悬浮法。

[0149] <未处理调色剂颗粒的制造方法1:使用高压状态的二氧化碳的溶解悬浮法>

[0150] 使用高压状态的二氧化碳的溶解悬浮法经由下述工序来制造未处理调色剂颗粒:

[0151] (i) 将含有树脂(A)的粘结树脂和着色剂溶解或分散在能够溶解粘结树脂的有机溶剂中而得到树脂组合物的工序;

[0152] (ii) 将树脂组合物分散在含有1.0MPa以上且20.0MPa以下的二氧化碳的分散介质中而得到分散体的工序;

[0153] (iii) 从分散体中去除有机溶剂的工序。

[0154] 上述工序(i)中,首先,在能够溶解粘结树脂的有机溶剂中加入含有树脂(A)的粘结树脂、着色剂和视需要而定的蜡、其他添加剂,通过均质器、球磨机、胶体磨、超声波分散器之类的分散器均匀地溶解或分散。作为上述有机溶剂,可列举出以下物质。

[0155] 丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、二正丁基酮之类的酮类溶剂;醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲氧基乙酸丁酯之类的酯类溶剂;四氢呋喃、二乙基醚、二噁烷、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂之类的醚类溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺之类的酰胺类溶剂;甲苯、二甲苯、乙基苯之类的芳香族烃类溶剂。

[0156] 上述工序(ii)中将所得溶解或者分散液(以下简称为树脂组合物)分散在含有1.0MPa以上且20.0MPa以下的二氧化碳的分散介质中而形成分散体(油滴)。

[0157] 二氧化碳可以单独用作分散介质,也可以含有有机溶剂作为其他成分。该情况下,优选高压状态的二氧化碳与有机溶剂形成均一相。

[0158] 此时,优选将分散剂预先分散在含有高压状态的二氧化碳的分散介质中。作为分散剂,可列举出无机微粒分散剂、有机微粒分散剂,可以根据目的而将2种以上混合使用。

[0159] 作为无机微粒分散剂,例如可列举出:二氧化硅、氧化铝、氧化锌、二氧化钛、氧化钙的无机微粒。

[0160] 作为有机微粒分散剂,例如可列举出:乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、酯树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、有机硅树脂、氟树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺类树脂、尿素树脂、苯胺树脂、离聚物树脂、聚碳酸酯、纤维素的微粒以及它们的混合物。

[0161] 使用树脂微粒作为分散剂时,如果使用非晶性树脂的微粒,则高压状态的二氧化碳会浸透到非晶性树脂中使其塑化,降低非晶性树脂的玻璃化转变温度(T_g),因此调色剂颗粒之间容易凝聚。因此,树脂微粒优选使用结晶性树脂,在使用非晶性树脂时,优选导入交联结构。此外,也可以是用结晶性树脂被覆非晶性树脂微粒而得的微粒。分散剂可以直接使用,而为了提高造粒时对油滴表面的吸附性,也可以使用通过各种处理进行了表面改性的分散剂。具体可列举出:利用硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类的偶联剂的表面处理,利用各种表面活性剂的表面处理,利用聚合物的涂布处理。

[0162] 吸附在油滴的表面的分散剂会在形成调色剂颗粒后也原样残留,因此在使用树脂微粒作为分散剂时,可以将其作为形成壳相的树脂(B)被覆调色剂颗粒表面。

[0163] 在本发明中,含有前述树脂B的树脂微粒的粒径按体积平均粒径计,优选为30nm以上且300nm以下。更优选为50nm以上且200nm以下。树脂微粒的粒径过小时,造粒时油滴的稳定性趋于降低。过大时,难以将油滴的粒径控制为所期望的大小。

[0164] 此外,相对于构成上述调色剂颗粒的材料溶解液中含有的固体分量100质量份,微粒的配混量优选为3.0质量份以上且15.0质量份以下,可以根据液状颗粒的稳定性、所期望的粒径而适当调整。

[0165] 在本发明中,将分散剂分散在含有高压状态的二氧化碳的分散介质中的方法可以使用任何方法。作为具体例,可举出如下方法:将含有分散剂和高压状态的二氧化碳的分散介质投加到容器内,通过搅拌、超声波照射而直接进行分散。还可举出如下方法:使用高压泵向装有含有高压状态的二氧化碳的分散介质的容器导入将分散剂分散在有机溶剂中而得的分散液。

[0166] 此外,在本发明中,将树脂组合物分散在含有高压状态的二氧化碳的分散介质中的方法可以使用任何方法。作为具体例,可举出如下方法:使用高压泵向装有分散有分散剂的状态的含有高压状态的二氧化碳的分散介质的容器导入树脂组合物。还可以是如下方法:向装有树脂组合物的容器导入分散有分散剂的状态的含有高压状态的二氧化碳的分散介质。

[0167] 在本发明中,含有高压状态的二氧化碳的分散介质优选为单一相。将树脂组合物分散在高压状态的二氧化碳中进行造粒时,油滴中的一部分有机溶剂转移到分散体中。此时,二氧化碳相与有机溶剂相以分离的状态存在时,油滴的稳定性趋于降低。因此,分散介

质的温度、压力、树脂组合物相对于高压状态的二氧化碳的量优选调整至二氧化碳与有机溶剂能够形成均一相的范围内。

[0168] 此外,关于分散介质的温度和压力,最好还注意造粒性(形成油滴的容易度)、树脂组合物中的构成成分在分散介质中的溶解性。例如,树脂组合物中的粘结树脂、蜡根据温度条件、压力条件,有时会溶解在分散介质中。通常,越低温、越低压,则前述成分在分散介质中的溶解性越受抑制,所形成的油滴容易发生凝聚并合为一体,造粒性降低。而越高温、越高压,则造粒性虽然提高,但显示出前述成分容易溶解在分散介质中的倾向。因此,在调色剂颗粒的制造中,分散介质的温度优选为10℃以上且40℃以下的温度范围。

[0169] 此外,形成分散介质的容器内的压力优选为1.0MPa以上且20.0MPa以下,更优选为2.0MPa以上且15.0MPa以下。另外,本发明中的压力在分散介质中含有二氧化碳以外的成分时,表示其总压。

[0170] 在上述工序(iii)中,造粒结束后,通过含有高压状态的二氧化碳的分散介质去除油滴中残留的有机溶剂。具体而言,将高压状态的二氧化碳与分散有油滴的分散介质进一步混合,将残留的有机溶剂提取至二氧化碳相,进一步用高压状态的二氧化碳置换含有该有机溶剂的二氧化碳,由此进行。

[0171] 分散介质与高压状态的二氧化碳的混合可以是在分散介质中加入压力比其高的二氧化碳,也可以将分散介质加入到压力比其低的二氧化碳中。

[0172] 接着,作为进一步用高压状态的二氧化碳置换含有有机溶剂的二氧化碳的方法,可举出在将容器内的压力保持一定的同时通入高压状态的二氧化碳的方法。此时,一边用过滤器捕获所形成的调色剂颗粒一边进行。

[0173] 利用高压状态的二氧化碳的置换不充分、为分散介质中残留有有机溶剂的状态时,为了回收所得调色剂颗粒,对容器减压时,有时溶解在分散介质中的有机溶剂会凝结使得调色剂颗粒再溶解,或者调色剂颗粒之间会合为一体。因此,利用高压状态的二氧化碳的置换优选进行至有机溶剂被完全去除为止。相对于分散介质的体积,通入的高压状态的二氧化碳的量优选为1倍以上且100倍以下,更优选为1倍以上且50倍以下,进一步优选为1倍以上且30倍以下。

[0174] 如此,使用二氧化碳作为分散介质利用溶解悬浮法制造调色剂颗粒时,可以将调色剂的制造装置的一部分用作本发明的制造方法中使用的加压保持装置。

[0175] 该情况下,上述工序(iii)之后,无需经由从容器中取出调色剂颗粒的工序,通过调节温度和压力即可进入加压退火处理。因此,与其他制造方法相比,可以更高效地进行加压退火处理。

[0176] 对容器减压,从分散有调色剂颗粒的含有高压状态的二氧化碳的分散体中取出调色剂颗粒时,可以一下子减压至常温、常压,也可以通过设置多段独立控制压力的容器来阶段性减压。减压速度优选设定在调色剂颗粒不发泡的范围。另外,本发明中使用的有机溶剂、二氧化碳可以循环利用。

[0177] <未处理调色剂颗粒的制造方法2:使用水系介质的溶解悬浮法>

[0178] 使用水系介质的溶解悬浮法经由下述工序来制造未处理调色剂颗粒:

[0179] (i) 将含有树脂(A)的粘结树脂和着色剂溶解或分散在能够溶解粘结树脂的有机溶剂中而得到树脂组合物的工序;

[0180] (ii) 将树脂组合物分散在水系介质中而得到分散体的工序；

[0181] (iii) 从分散体中去除有机溶剂的工序。

[0182] 对于上述工序(i),与上述调色剂颗粒的制造方法1中的工序(i)同样进行。

[0183] 在上述工序(ii)中,通过将所得树脂组合物分散在添加有表面活性剂或水溶性聚合物这种分散剂的水系介质中而得到分散有树脂组合物的油滴的分散液。

[0184] 作为表面活性剂,可列举出阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂,可以以结合形成调色剂颗粒时的极性的方式任意选择。

[0185] 具体可列举出:烷基苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐、磷酸酯之类的阴离子表面活性剂;烷基胺盐、氨醇脂肪酸衍生物、多胺脂肪酸衍生物、咪唑啉之类的胺盐型,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、苄索氯铵之类的季铵盐型的阳离子表面活性剂;脂肪酸酰胺衍生物、多元醇衍生物之类的非离子表面活性剂;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、N-烷基-N,N-二甲基铵甜菜碱之类的两性表面活性剂。

[0186] 作为水溶性聚合物,例如可以使用: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、马来酸或马来酸酐等酸类,或者含有羟基的(甲基)丙烯酸类单体(例如丙烯酸 β -羟乙酯、甲基丙烯酸 β -羟乙酯、丙烯酸 β -羟丙酯、甲基丙烯酸 β -羟丙酯、丙烯酸 γ -羟丙酯、甲基丙烯酸 γ -羟丙酯、丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、二乙二醇单丙烯酸酯、二乙二醇单甲基丙烯酸酯、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺),乙烯醇、或与乙烯醇的醚类(例如乙烷基甲基醚、乙烷基乙基醚、乙烷基丙基醚)、或乙烯醇与含有羧基的化合物的酯类(例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯),丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺或者它们的羟甲基化合物,丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯的酰氯类,乙烷基吡啶、乙烷基吡咯烷酮、乙烷基咪唑、亚乙基亚胺的具有氮原子或其杂环的物质的均聚物或共聚物,聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烷烷基胺、聚氧丙烷烷基胺、聚氧乙烷烷基酰胺、聚氧丙烷烷基酰胺、聚氧乙烷壬基苯基醚、聚氧乙烷月桂基苯基醚、聚氧乙烷硬脂基苯基酯、聚氧乙烷壬基苯基酯等聚氧乙烷类聚合物,甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素的纤维素。

[0187] 在使用了分散剂时,也可以保持分散剂残留在调色剂颗粒表面的状态,但从调色剂的带电方面来看,优选进行溶解洗涤去除。

[0188] 此外,也可以为了维持更优选的分散状态而使用固体的分散稳定剂。在本发明中,使用分散稳定剂是出于如下理由。即由于:溶解有调色剂颗粒的主要成分即粘结树脂的有机介质为高粘度,分散稳定剂将以高剪切力微分散有机介质所形成的油滴的周围包围,防止油滴之间发生再凝聚,进行稳定化。

[0189] 作为分散稳定剂,可以使用无机分散稳定剂、和有机分散稳定剂。为无机分散稳定剂的情况下,由于分散后以分散稳定剂附着在颗粒表面上的状态进行调色剂颗粒的造粒,因此优选不具有与有机介质的亲和性、能够通过盐酸等酸类去除的物质。例如可以使用:碳酸钙、氯化钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、羟基磷灰石、三磷酸钙、二氧化硅、氧化铝、氧化锌、二氧化钛。在使用了树脂微粒作为有机分散稳定剂时,可以作为形成壳相的树脂(B)被覆调色剂颗粒的表面。

[0190] 对树脂组合物的分散方法没有特别限制,可以使用低速剪切式、高速剪切式、摩擦

式、高压喷射式、超声波式的常用的分散装置进行,要想使分散粒径在 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下左右,优选高速剪切式。

[0191] 作为具有旋转叶片的搅拌装置,没有特别限制,只要是作为乳化器、分散器的常用的装置即可使用。

[0192] 例如可列举出:ULTRA-TURRAX (IKA公司制造)、POLYTRON (Kinematica AG制造)、TK AUTO HOMOMIXER (特殊机化工业株式会社制造)、Ebara Milder (株式会社荏原制作所制造)、TK HOMOMIC LINE FLOW (特殊机化工业株式会社制造)、胶体磨 (Shinko Pantec Co., Ltd. 制造)、浆纱机 (slasher)、三角湿式微粉碎机 (三井三池化工机株式会社制造)、CAVITRON (Eurotec Co., Ltd. 制造)、Fine Flow Mill (太平洋机工株式会社制造)的连续式乳化器,CLEARMIX (M Technique Co., Ltd. 制造)、FILMIX (特殊机化工业株式会社制造)的间歇式或连续两用乳化器。

[0193] 在上述工序 (iii) 中,通过从树脂组合物的分散液的油滴中去除有机溶剂、使树脂成分固化而得到调色剂颗粒分散液。作为从油滴中去除有机溶剂的方法,可以采用通过水系介质去除的方法。然后,通过经由过滤、洗涤、干燥工序得到未处理调色剂颗粒。

[0194] <未处理调色剂颗粒的制造方法3:悬浮聚合法>

[0195] 悬浮聚合法经由下述工序来制造未处理调色剂颗粒:

[0196] (i) 将聚合性单体、树脂 (A) 和着色剂混合而得到聚合性单体组合物的工序;

[0197] (ii) 将聚合性单体组合物分散在含有分散稳定剂的水系介质中,形成聚合性单体组合物的液滴的工序;

[0198] (iii) 使聚合性单体组合物的液滴中含有的聚合性单体聚合的工序。

[0199] 在上述工序 (i) 中,制备含有聚合性单体、树脂 (A)、着色剂和视需要而定的蜡、其他添加剂的聚合性单体组合物。着色剂预先分散在聚合性单体中之后可以与其他组合物混合,也可以将所有组合物混合之后进行分散。

[0200] 作为聚合性单体,可使用可自由基聚合的乙烯基类聚合性单体。作为该乙烯基类聚合性单体,具体而言,将可用于制造上述非晶性乙烯基树脂的聚合性单体单独使用或者2种以上组合使用。此外,也可以代替树脂 (A),使用作为树脂 (A) 的前体的聚合性单体。具体而言,可以组合使用可用于制造上述结晶性乙烯基树脂的聚合性单体单独或者2种以上以及可用于制造的前述非晶性乙烯基树脂的聚合性单体。

[0201] 此外,还可以添加使用视需要而定的蜡。进而,为了控制所得聚合物的聚合度、交联度,还可以进一步添加使用链转移剂、阻聚剂、具有2个以上乙烯基的多官能聚合性单体。

[0202] 在上述工序 (ii) 中,通过向含有分散稳定剂或表面活性剂的水系介质中投入聚合性单体组合物并分散而进行造粒,通过在水系介质中形成聚合性单体组合物的颗粒而得到聚合性单体组合物的分散液。作为分散稳定剂和表面活性剂,可以使用与上述调色剂颗粒的制造方法2的工序 (ii) 中使用的同样的物质。造粒工序例如可以用设置了具有高剪切力的搅拌器的立式聚合容器进行。聚合引发剂可以添加到聚合性单体组合物中,也可以在制备聚合性单体组合物的分散液后加入。此外,作为聚合的辅助,也可以并用水溶性聚合引发剂。

[0203] 在上述工序 (iii) 中,通过使由工序 (ii) 得到的聚合性单体组合物的分散液中的聚合性单体聚合而得到聚合物颗粒分散液。本发明中的聚合工序可以使用具有搅拌手段、

可调节温度的常规聚合容器。

[0204] 聚合温度在40℃以上,一般在50℃以上且90℃以下进行。聚合温度可以始终恒定,也可以为了得到所期望的分子量分布而在聚合工序后段升温。聚合容器所使用的搅拌手段只要能够使分散了的聚合性单体组合物浮游而不滞留且能够保持槽内的温度均匀即可,可以使用任何容器。

[0205] 接着,为了去除附着在聚合物颗粒表面的分散稳定剂,也可以对聚合物颗粒的分散液用酸或碱进行处理。然后,通过常规固液分离法使聚合物颗粒与液相分离,为了完全去除酸或碱以及溶解在其中的分散稳定剂成分,再次添加水来洗涤聚合物颗粒。可以重复几次该洗涤工序,在进行了充分的洗涤之后,再次进行固液分离并干燥,得到未处理调色剂颗粒。

[0206] <未处理调色剂颗粒的制造方法4:乳化凝聚法>

[0207] 乳化凝聚法经由下述工序来制造未处理调色剂颗粒:

[0208] (i) 将含有树脂(A)的粘结树脂分散在水系介质或不溶解前述粘结树脂的有机溶剂中而得到粘结树脂微粒分散液的工序;

[0209] (ii) 将前述着色剂分散在水或不溶解前述粘结树脂的有机溶剂中而得到着色剂微粒分散液的工序;

[0210] (iii) 将粘结树脂微粒分散液和着色剂微粒分散液混合、形成凝聚颗粒的工序;

[0211] (iv) 将凝聚颗粒加热至粘结树脂的熔点或玻璃化转变温度以上的温度使其融合的工序。

[0212] 在上述工序(i)中,将粘结树脂溶解于有机溶剂,投入添加有表面活性剂的水系介质(或者不溶解粘结树脂的有机溶剂)中。接着,通过一边使用分散器进行分散一边去除有机溶剂,得到粘结树脂微粒分散液。

[0213] 通过将着色剂与表面活性剂、水系介质(或者不溶解粘结树脂的有机溶剂)一起投入常规的湿式粉碎机并分散,得到着色剂微粒分散液。

[0214] 在上述工序(ii)中,通过将粘结树脂微粒分散液和着色剂微粒分散液混合并用分散器进行混合分散,得到分散有各分散微粒的调色剂组合物分散液。在调色剂组合物分散液中,可以根据需要而添加蜡微粒分散液。蜡微粒分散液使用将蜡与表面活性剂、水系介质一起投入常规的湿式粉碎机进行分散而得的液体。通过进一步添加凝聚剂并搅拌一定时间,得到各分散微粒发生了凝聚的凝聚颗粒分散液。作为凝聚剂,可以使用2价以上的多价离子材料。具体可列举出:氯化钙、硝酸钙、氯化钡、氯化镁、氯化锌、氯化铝、硫酸铝等金属盐,以及,聚氯化铝、聚氢氧化铝、多硫化钙等无机金属盐聚合物。当中尤其适宜为铝盐及其聚合物。一般,为了得到更尖锐的粒度分布,无机金属盐的价数为2价比1价优选,3价以上比2价优选,此外,即使是相同价数,聚合型的无机金属盐聚合物更适合。这些以水溶液的形式添加到调色剂组合物分散液中。

[0215] 在上述工序(iii)中,通过将凝聚颗粒分散液在持续搅拌的状态下加热至粘结树脂的玻璃化转变温度或熔点以上的温度,而使凝聚颗粒融合得到调色剂颗粒分散液。然后,通过经过冷却、过滤、洗涤、干燥,得到未处理调色剂颗粒。

[0216] <未处理调色剂颗粒制造方法5:粉碎法>

[0217] 粉碎法经由下述工序来制造未处理调色剂颗粒:

[0218] (i) 对含有树脂(A)的粘结树脂和着色剂进行熔融混炼,得到混炼物的工序;(ii) 将混炼物粉碎的工序。

[0219] 在上述工序(i)中,称量规定量的含有树脂(A)的粘结树脂和着色剂、以及视需要而定的蜡和电荷控制剂等其他成分进行配混、混合。作为混合装置的一个例子,可列举出:双圆锥式混合机、V型混合机、滚筒型混合机、高速混合机、亨舍尔混合机、诺塔混合机、Mechano hybrid。

[0220] 接着,对混合了的材料进行熔融混炼,在粘结树脂中分散着色剂、其他成分。熔融混炼可以使用加压混炼机、班伯里密炼机之类的间歇式混炼机,连续式的混炼机。考虑到能够连续生产的优势,优选单螺杆或双螺杆挤出机,例如可列举出:KTK型双螺杆挤出机(株式会社神户制钢所制造)、TEM型双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制造)、PCM混炼机(池贝铁工株式会社制造)、双螺杆挤出机(KCK公司制造)、共混炼机(巴斯公司制造)、KNEADEX(NIPPON COKE&ENGINEERING.Co.,Ltd.制造)。

[0221] 进而,通过进行熔融混炼而得的树脂组合物用2根辊轧制,冷却。

[0222] 在上述工序(ii)中,冷却所得混炼物,粉碎至所期望的粒径。对于粉碎可以例示出如下方法:用破碎机、锤式粉碎机、削磨机(feather mill)之类的粉碎机进行粗粉碎之后,进一步用Kryptron System(川崎重工业株式会社制造)、Super Rotor(NISSHIN ENGINEERING INC.制造)、Turbo Mill(Turbo Kogyo Co.,Ltd.制造)、用基于空气喷射方式的微粉碎机进行微粉碎。

[0223] 然后,根据需要而使用惯性分级方式的Elbow-Jet(日铁矿业株式会社制造)、离心力分级方式的Turboplex(Hosokawa Micron Corporation制造)、TSP Separator(Hosokawa Micron Corporation制造)、Faculty(Hosokawa Micron Corporation制造)之类的分级机、筛分机进行分级,得到调色剂颗粒。

[0224] 在本发明的调色剂中,还可以对上述调色剂颗粒外部添加无机微粉体来使用。该无机微粉体具有提高调色剂的流动性的功能、使调色剂的带电均匀的功能。

[0225] 作为上述无机微粉体,可列举出二氧化硅微粉体、氧化钛微粉体、氧化铝微粉体或它们的复合氧化物微粉体之类的微粉体。这些无机微粉体当中,优选二氧化硅微粉体和氧化钛微粉体。

[0226] 作为二氧化硅微粉体,可列举出通过硅卤化物的蒸气相氧化所生成的干式二氧化硅或气相二氧化硅,以及由水玻璃制造的湿法二氧化硅。作为无机微粉体,较优选存在于表面和二氧化硅微粉体的内部的硅烷醇基少且 Na_2O 、 SO_3^{2-} 少的干式二氧化硅。此外,干式二氧化硅可以是在制造工序中通过将氯化铝、氯化钛等金属卤化物与硅卤化物一起使用所制造的、二氧化硅与其他金属氧化物的复合微粉体。

[0227] 此外,作为无机微粉体,通过对无机微粉体自身进行疏水化处理,可以实现调色剂的带电量的调整、环境稳定性的提高、高湿环境下的特性的提高,因此更优选使用经过了疏水化处理的无机微粉体。对调色剂外部添加的无机微粉体发生吸湿时,作为调色剂的带电量降低,容易发生显影性、转印性的降低。

[0228] 作为无机微粉体的疏水化处理的处理剂,可列举出:未改性的有机硅清漆、各种改性有机硅清漆、未改性的硅油、各种改性硅油、硅烷化合物、硅烷偶联剂、其他有机硅化合物和有机钛化合物。这些处理剂可以单独使用或组合使用。

[0229] 当中,优选为利用硅油处理了的无机微粉体。更优选为在用偶联剂对无机微粉体进行疏水化处理的同时或者在处理之后利用硅油处理了的经硅油处理的疏水化处理无机微粉体,其即使在高湿环境下也可较高地维持调色剂的带电量,对于减小选择显影性而言是好的。

[0230] 相对于调色剂颗粒100.0质量份,上述无机微粉体的添加量优选为0.1质量份以上且4.0质量份以下,更优选为0.2质量份以上且3.5质量份以下。

[0231] 本发明的调色剂的重均粒径(D4)优选为3.0 μm 以上且8.0 μm 以下,更优选为5.0 μm 以上且7.0 μm 以下。使用这种重均粒径(D4)的调色剂时对于在使调色剂的处理性良好的同时充分满足点的再现性而言是优选的。所得调色剂的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)之比(D4/D1)优选为1.25以下,更优选为1.20以下。

[0232] 以下,说明本发明中规定的各物性值的测定方法。

[0233] <调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)的测定方法>

[0234] 在本发明中,调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)如下算出。

[0235] 作为测定装置,使用具备100 μm 的小径管(aperture tube)的基于细孔电阻法的精密粒度分布测定装置“Coulter Counter Multisizer3”(注册商标,Beckman Coulter, Inc.制造)。测定条件的设定和测定数据的分析使用附带的专用软件“Beckman Coulter Multisizer3Version3.51”(Beckman Coulter, Inc.制造)。另外,测定以有效测定通道数2万5千通道进行。

[0236] 测定所使用的电解水溶液可以使用将特级氯化钠溶解于离子交换水并将浓度调至约1质量%的溶液,例如“ISOTON II”(Beckman Coulter, Inc.制造)。

[0237] 另外,在进行测定、分析前,如下进行前述专用软件的设定。

[0238] 在前述专用软件的“改变标准测定方法(SOM)”画面中,将控制模式的总计数设定为50000个颗粒,将测定次数设定为1次,将Kd值设定为使用“标准颗粒10.0 μm ”(Beckman Coulter, Inc.制造)所得的值。通过按下“阈值/噪音水平的测定键”,自动设定阈值和噪音水平。此外,将电流设定为1600 μA ,将增益设定为2,将电解液设定为ISOTON II,在“测定后的小径管的冲洗”上打钩。

[0239] 在前述专用软件的“从脉冲到粒径的转换设定”画面中,将元件(bin)间隔设定为对数粒径,将粒径元件(bin)设定为256粒径元件,将粒径范围设定为2 μm ~60 μm 。

[0240] 具体的测定法如下。

[0241] (1) 在Multisizer3专用的玻璃制250mL圆底烧杯中装入约200mL的前述电解水溶液,安装于样品架,沿逆时针方向以24转/秒进行搅拌棒的搅拌。接着,利用专用软件的“小径管的冲洗”功能,将小径管内的污物和气泡去除掉。

[0242] (2) 在玻璃制的100mL平底烧杯中装入约30mL的前述电解水溶液。在其中加入用离子交换水将作为分散剂的“CONTAMINON N”(由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、有机增结剂形成的pH为7的精密测定器洗涤用中性洗剂的10质量%水溶液、和光纯药工业株式会社制造)稀释至约3质量倍的稀释液约0.3mL。

[0243] (3) 准备以位相错开180度的状态内置有2个振荡频率50kHz的振荡器、电输出功率120W的超声波分散器“Ultrasonic Dispersion System Tetora150”(Nikkaki Bios Co., Ltd.制造)。在超声波分散器的水槽内装入约3.3L的离子交换水,在该水槽中添加约2mL的

CONTAMINON N。

[0244] (4) 将前述 (2) 的烧杯安装于前述超声波分散器的烧杯固定孔, 启动超声波分散器。接着, 调整烧杯的高度位置使烧杯内电解水溶液的液面的共振状态达到最大。

[0245] (5) 在对前述 (4) 的烧杯内的电解水溶液照射超声波的状态下, 将调色剂约10mg一点点添加到前述电解水溶液中, 使其分散。接着, 进一步继续进行60秒钟超声波分散处理。另外, 进行超声波分散时, 将水槽的水温适当调节至10℃以上且40℃以下。

[0246] (6) 使用吸移管向设置在样品架内的前述 (1) 的圆底烧杯中滴加分散有调色剂的前述 (5) 的电解水溶液, 将测定浓度调整至约5%。接着, 进行测定直至测定颗粒数达到50000个为止。

[0247] (7) 用装置附带的前述专用软件对测定数据进行分析, 算出重均粒径 (D4) 和数均粒径 (D1)。另外, 前述专用软件中设定为谱图/体积%时, “分析/体积统计值 (算术平均)” 画面的“平均径”为重均粒径 (D4), 前述专用软件中设定为谱图/个数%时, “分析/个数统计值 (算术平均)” 画面的“平均径”为数均粒径 (D1)。

[0248] <调色剂颗粒中的来自树脂 (A) 的最大吸热峰的峰值温度Tp1、起始温度Tp2的测定方法>

[0249] 未处理调色剂颗粒中的来自树脂 (A) 的最大吸热峰的峰值温度Tp1、起始温度Tp2使用差示扫描热量测定装置DSC Q2000 (TA Instruments公司制造) 按以下条件进行测定。

[0250] 升温速度:10℃/min

[0251] 测定开始温度:20℃

[0252] 测定结束温度:180℃

[0253] 装置检测部的温度校正使用铟和锌的熔点, 对于热量的校正, 使用铟的溶解热。

[0254] 具体而言, 精确称量约5mg试样, 放入银制的盘中, 进行一次测定。使用银制的空盘作为对照。

[0255] 对前述测定中得到的测定数据用装置附带的专用软件“TA Instruments Universal Analysis2000”进行分析, 算出来自能够形成晶体结构的树脂 (A) 的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2。前述最大吸热峰是指在DSC图谱中存在多个吸热峰时吸热量最大的峰。作为在本发明的制造方法中使用的调色剂颗粒中显示吸热峰的材料, 除了树脂 (A) 以外还有蜡, 但根据调色剂颗粒中的含量, 可以确定最大吸热峰来自树脂 (A)。

[0256] 另外, 峰值温度Tp1是作为前述最大吸热峰的顶点的温度。此外, 前述起始温度Tp2如图1所示, 是表示将DSC图谱的低温侧的基线延长至高温侧的直线与示出前述最大吸热峰在升温时开始吸热的曲线中斜率达到最大的点处的切线之间的交点的温度。

[0257] <玻璃化转变温度 (Tg) 的测定>

[0258] 对于非晶性树脂的玻璃化转变温度, 从通过前述DSC测定得到的升温时的可逆热流曲线作出表示最大吸热的曲线和前后的基线的切线, 求出连接各个切线的交点的直线的中间点, 将该点的温度作为玻璃化转变温度。

[0259] <数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) 的测定方法>

[0260] 在本发明中, 树脂的可溶于四氢呋喃 (THF) 成分为数均分子量 (Mn)、和重均分子量 (Mw) 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 如下进行测定。

[0261] (1) 测定试样的制作

[0262] 将树脂(试样)和THF以约0.5~5.0mg/mL(例如约5mg/mL)的浓度混合,在室温下放置数小时(例如5~6小时)之后,充分振荡,将THF与试样充分混合直至试样的聚集物消失。再在室温下静置12小时以上(例如24小时)。此时,使从开始混合试样与THF时起到静置结束时为止的时间为24小时以上。

[0263] 然后,将通过了样品处理过滤器(孔尺寸0.45~0.50 μ m、优选利用Myshori Disc H-25-2[东曹株式会社制造]、Ekicrodisc25CR[Gelman Sciences Japan,Ltd.制造])的样品作为GPC的试样。

[0264] (2) 试样的测定

[0265] 在40 $^{\circ}$ C的加热室中使色谱柱稳定化,向处于该温度的色谱柱中以每分钟1mL的流速通入作为溶剂的THF,注入50~200 μ L将试样浓度调整至0.5~5.0mg/mL的树脂的THF试样溶液来进行测定。

[0266] 在进行试样的分子量测定时,根据由数种单分散聚苯乙烯标准试样所制作的标准曲线的对数值与计数值的关系算出试样所具有的分子量分布。

[0267] 作为标准曲线制作用的标准聚苯乙烯试样,使用Pressure Chemical Co.制造或者东洋曹达工业株式会社制造的分子量 6.0×10^2 、 2.1×10^3 、 4.0×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2.0×10^6 、 4.48×10^6 的试样。此外,检测器使用RI(折射率)检测器。

[0268] 另外,作为色谱柱,为了精确测定 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ 的分子量区域,将市售的聚苯乙烯凝胶色谱柱如下组合多个并使用。本发明中的GPC的测定条件如下。

[0269] [GPC测定条件]

[0270] 装置:LC-GPC150C(WATERS公司制造)

[0271] 色谱柱:Shodex KF801、802、803、804、805、806、807(昭和电工株式会社制造)的7个串联

[0272] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0273] 流动相:THF(四氢呋喃)

[0274] <能够形成晶体结构的部位的比例(质量%)的算出方法>

[0275] 粘结树脂中的能够形成晶体结构的部位的比例(质量%)的测定通过 $^1\text{H-NMR}$ 按以下条件进行。

[0276] 测定装置:FT NMR装置JNM-EX400(日本电子株式会社制造)

[0277] 测定频率:400MHz

[0278] 脉冲条件:5.0 μ s

[0279] 频率范围:10500Hz

[0280] 累积次数:64次

[0281] 测定温度:30 $^{\circ}$ C

[0282] 试样:将50mg树脂装入内径5mm的样品管,添加作为溶剂的氘代氯仿(CDCl_3),在40 $^{\circ}$ C的恒温槽内使其溶解所制备的试样。

[0283] 根据通过上述测定条件测得的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱,从归属于能够形成晶体结构的部位的构成要素的峰当中选择与归属于其他构成要素的峰相独立的峰,算出该峰的积分值 S_1 。同样,从归属于非晶性部位的构成要素的峰当中选择与归属于其他构成要素的峰相独立的

峰,算出该峰的积分值 S_2 。能够形成晶体结构的部位的比例使用上述积分值 S_1 和积分值 S_2 如下求出。另外, n_1 、 n_2 为所着眼的峰所归属的构成要素中的氢的数。

[0284] 能够形成晶体结构的部位的比例(摩尔%) = $\{(S_1/n_1) / ((S_1/n_1) + (S_2/n_2))\} \times 100$

[0285] 如此得到的能够形成晶体结构的部位的比例(摩尔%)根据各成分的分子量换算成质量%。

[0286] <粘结树脂微粒、树脂微粒、蜡微粒和着色剂微粒的粒径的测定方法>

[0287] 在本发明中,各微粒的粒径使用Microtrac粒度分布测定装置HRA(X-100)(日机装株式会社制造)以 $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的值域设定进行测定,作为体积平均粒径(μm 或 nm)进行测定。另外,选择水作为稀释溶剂。

[0288] 实施例

[0289] 以下用实施例对本发明进行进一步的详细说明,但本发明并不受它们的任何限制。另外,实施例和比较例的份数和%在没有特别声明的情况下全部为质量基准。

[0290] <结晶性聚酯1的合成>

[0291] 在加热干燥了的二口烧瓶中,边通入氮气边投加以下原料。

[0292] • 癸二酸 123.7质量份

[0293] • 1,6-己二醇 76.3质量份

[0294] • 二丁基氧化锡 0.1质量份

[0295] 通过减压操作对体系内进行氮气置换之后,在 180°C 下进行6小时搅拌。然后,一边持续搅拌一边在减压下缓慢升温至 230°C ,进一步保持2小时。在形成粘稠的状态时进行空气冷却,停止反应,由此合成结晶性聚酯1。结晶性聚酯1的物性示于表1。

[0296] [表1]

[0297]

	二元酸		二元醇		聚酯物性		
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	Mr	Mw	熔点 (°C)
结晶性聚酯 1	癸二酸	123.7	1,6-己二醇	76.3	5,500	12,300	88
结晶性聚酯 2	1,10-癸二酸	112.0	1,12-十二碳二醇	88.0	10,500	36,200	97
结晶性聚酯 3	癸二酸	104.0	1,10-癸二醇	96.0	5,400	10,800	86
结晶性聚酯 4	癸二酸	136.0	1,4-丁二醇	64.0	4,900	11,300	83

[0298] <结晶性聚酯2~4的合成>

[0299] 在结晶性聚酯1的合成中,将原料的投加改成如表1所示,除此之外全部同样地合成结晶性聚酯2~4。结晶性聚酯2~4的物性示于表1。

[0300] <嵌段聚合物1的合成>

[0301] 在加热干燥了的二口烧瓶中,边通入氮气边投加以下原料。

[0302] • 苯二甲基二异氰酸酯(XDI) 35.7质量份

[0303] • 环己烷二甲醇(CHDM) 25.1质量份

[0304] • 四氢呋喃(THF) 80.0质量份

[0305] 加热至50℃,用10小时实施氨基甲酸酯化反应。然后,缓慢添加使200.0质量份结晶性聚酯1溶解于220.0质量份THF而得的溶液,进一步在50℃下进行5小时搅拌。然后,冷却至室温,蒸馏去除作为溶剂的THF,由此合成嵌段聚合物1。嵌段聚合物1的物性示于表2。

[0306] [表2]

[0307]

	结晶性树脂成分		非晶性树脂成分			嵌段聚合物物性			
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	Mn	Mw	结晶性 聚酯的 比例 (质量%)	熔点 (℃)
嵌段聚合物 1	结晶性聚酯 1	200.0	XDI	29.8	CHDM	15,300	35,500	80	60
嵌段聚合物 2	结晶性聚酯 2	200.0	XDI	29.1	CHDM	23,700	54,800	80	89
嵌段聚合物 3	结晶性聚酯 3	200.0	XDI	29.8	CHDM	11,800	21,700	80	78
嵌段聚合物 4	结晶性聚酯 4	200.0	XDI	30.0	CHDM	10,800	28,100	80	55
嵌段聚合物 5	结晶性聚酯 1	75.0	XDI	99.7	CHDM	29,400	72,100	30	59
嵌段聚合物 6	结晶性聚酯 1	50.0	XDI	113.6	CHDM	51,200	98,500	20	59

[0308] <嵌段聚合物2~6的合成>

[0309] 在嵌段聚合物1的合成中,将原料的投加改成如表2所示,除此之外全部同样地合成嵌段聚合物2~6。嵌段聚合物2~6的物性示于表2。

[0310] <非晶性乙烯基树脂1的合成>

- 苯乙烯 75.0质量份
- 丙烯酸正丁酯 25.0质量份
- [0311] • 丙烯酸 β -羧基乙酯 3.0质量份
- 偶氮双甲氧基二甲基戊腈 0.3质量份
- 正己烷 80.0质量份

[0312] 向烧杯中投加上述物质,在20℃下搅拌、混合而制备单体溶液,并将其导入到预先加热干燥好的滴液漏斗。另行在加热干燥了的二口烧瓶中投加900.0质量份正己烷。氮气置换后,装上滴液漏斗,在密闭下,在40℃下用1小时滴加单体溶液。从滴加结束起持续搅拌3小时,再次滴加0.3质量份偶氮双甲氧基二甲基戊腈和80.0质量份正己烷的混合物,在40℃下进行3小时搅拌。进一步去除己烷,由此得到非晶性乙烯基树脂1 ($M_n=13400$ 、 $M_w=24500$ 、 $T_g=68^\circ\text{C}$)。

[0313] <非晶性乙烯基树脂2的合成>

- 苯乙烯 95.6质量份
- 丙烯酸正丁酯 1.0质量份
- [0314] • 甲基丙烯酸 1.7质量份
- 甲基丙烯酸甲酯 1.7质量份
- 二甲苯 100.0质量份

[0315] 将上述材料装入具备温度计、搅拌器、回流冷凝器和氮气导入管的四口烧瓶,向四口烧瓶中通氮气,边搅拌边缓慢升温,在100℃下滴加0.5质量份作为聚合引发剂的PERBUTYL D(日本油脂株式会社制造),升温至200℃反应5小时。

[0316] 然后,降温至100℃,添加:

- 苯乙烯 9.6质量份
- 丙烯酸正丁酯 0.1质量份
- [0317] • 甲基丙烯酸 0.3质量份
- 甲基丙烯酸甲酯 0.2质量份,

[0318] 补充滴加0.1质量份引发剂PERBUTYL D(日本油脂株式会社制造),升温至200℃反应5小时,得到作为苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物的非晶性乙烯基树脂2 ($M_n=7700$ 、 $M_w=15000$ 、 $T_g=92^\circ\text{C}$)。

[0319] <非晶性聚酯树脂1的合成>

- [0320] • 对苯二甲酸 17.2质量份
- [0321] • 双酚A环氧丙烷2摩尔加成物 76.6质量份

[0340] 在粘结树脂微粒分散液A-1中将嵌段聚合物1变更为非晶性乙烯基树脂1和2,除此之外全部同样地制备粘结树脂微粒分散液A-2和A-3。

[0341] 粘结树脂微粒分散液A-2的固体成分浓度为20.0%、微粒径为110nm。此外,粘结树脂微粒分散液A-3的固体成分浓度为20.0%、微粒径为100nm。

[0342] <树脂微粒分散液B-1的制备>

- 苯乙烯 70.0质量份
- 甲基丙烯酸 15.0质量份

[0343] • 乙烯基改性有机聚硅氧烷 15.0质量份

(X-22-2475: 信越化学工业株式会社制造)

- 正己烷 80.0质量份

[0344] 将上述材料投加到烧杯中,在20℃下搅拌、混合而制备单体溶液,并将其导入到预先加热干燥好的滴液漏斗。另行在加热干燥了的二口烧瓶中投加740.0质量份正己烷。氮气置换后,装上滴液漏斗,在密闭下,在40℃下用1小时滴加单体溶液。从滴加结束起持续搅拌3小时,再次滴加0.3质量份偶氮双甲氧基二甲基戊腈和80.0质量份正己烷的混合物,在40℃下进行3小时搅拌。由此得到树脂微粒分散液B-1。树脂微粒分散液B-1的固体成分浓度为10.0%、微粒径为90nm。

[0345] <蜡分散液1的制备>

[0346] • 酯蜡(二季戊四醇棕榈酸酯) 17.0质量份

[0347] • 蜡分散剂 8.0质量份

[0348] (在15.0质量份聚乙烯的存在下使50.0质量份苯乙烯、25.0质量份丙烯酸正丁酯、10.0质量份丙烯腈共聚而得的共聚物。峰分子量8500)

[0349] • 丙酮 75.0质量份

[0350] 将前述材料投入带搅拌叶片的玻璃烧杯(IWAKI玻璃制造),将体系内加热至50℃,由此使蜡溶解于丙酮。

[0351] 接着,边以50rpm对体系内缓缓搅拌边缓慢冷却,用3小时冷却至25℃,得到乳白色的液体。

[0352] 将该溶液与20.0质量份1mm的玻璃珠一起投入耐热性的容器,用Paint Shaker(东洋精机制造)进行3小时的分散,得到蜡分散液1。

[0353] 蜡粒径、蜡的熔点示于表3。

[0354] [表3]

蜡分散液	种类	熔点(℃)	固体成分浓度(%)	体积平均粒径(nm)
[0355] 1	二季戊四醇棕榈酸酯	72	25	150
2	石蜡FT-105	104	25	160
3	二季戊四醇棕榈酸酯	72	25	200

[0356] <蜡分散液2的制备>

[0357] 在蜡分散液1中将蜡的种类变更为表3所示的蜡(石蜡、FT-105[日本精蜡株式会社制造]),除此之外全部同样地制备蜡分散液2。蜡粒径、蜡的熔点示于表3。

[0358] <蜡分散液3的制备>

[0359] • 二季戊四醇棕榈酸酯蜡 30.0质量份

[0360] • 阳离子性表面活性剂NEOGEN RK(第一工业制药株式会社)

[0361] 5.0质量份

[0362] • 离子交换水 90.0质量份

[0363] 将以上物质混合并加热至95℃,用IKA公司制造的ULTRA-TURRAX T50充分分散后,用压力排出口型Gaulin均质器进行分散处理,得到体积平均粒径为200nm的蜡分散液3。蜡粒径、蜡的熔点示于表3。

[0364] <着色剂分散液1的制备>

[0365] • C.I. 颜料蓝15:3 100.0质量份

[0366] • 丙酮 150.0质量份

[0367] • 玻璃珠(1mm) 200.0质量份

[0368] 将上述材料投入耐热性的玻璃容器,用Paint Shaker进行5小时分散,用尼龙网去除玻璃珠,得到着色剂分散液1。固体成分浓度为40%。

[0369] <着色剂分散液2的制备>

[0370] • C.I. 颜料蓝15:3 45.0质量份

[0371] • 离子性表面活性剂NEOGEN RK(第一工业制药株式会社)

[0372] 5.0质量份

[0373] • 离子交换水 200.0质量份

[0374] 将上述材料投入耐热性的玻璃容器,用Paint Shaker进行5小时分散,用尼龙网去除玻璃珠,得到着色剂分散液2。固体成分浓度为20%。

[0375] <未处理调色剂颗粒的制造例1>

[0376] 在图3所示的装置中,首先,关闭阀V3、V4和调压阀V5,向具备用于捕获调色剂颗粒的过滤器1和搅拌机构的耐压的造粒罐Ta2中投加35.0质量份树脂微粒分散液B-1,将内部温度调整至25℃。接着,打开阀V3,使用泵P2将二氧化碳(纯度99.99%)从气瓶B2导入造粒罐Ta2,在内部压力达到3.0MPa时关闭阀V3。

[0377] 另一方面,在树脂溶解液罐Ta3中投加:

• 粘结树脂溶解液1 173.0质量份

• 蜡分散液1 30.0质量份

[0378] • 着色剂分散液1 15.0质量份

• 丙酮 15.0质量份

• 二氧化碳 240.0质量份,

[0379] 将内部温度调整至25℃。

[0380] 接着,打开阀V4,一边以旋转速度1000rpm对造粒罐Ta2的内部进行搅拌,一边使用

泵P3将树脂溶解液罐Ta3的内容物导入到造粒罐Ta2内,在导入全部结束时关闭阀V4。导入后造粒罐Ta2的内部压力变为5.0MPa。所导入的二氧化碳的质量使用质量流量计进行测定。

[0381] 树脂溶解液罐Ta3的内容物向造粒罐Ta2的导入结束之后,进一步以旋转速度2000rpm搅拌10分钟进行造粒。

[0382] 接着,打开阀V3,使用泵P2将二氧化碳从气瓶B2导入到造粒罐Ta2内。此时,将调压阀V5设定为10.0MPa,将造粒罐Ta2的内部压力保持在10.0MPa,同时进一步通入二氧化碳。通过该操作,将从造粒后的液滴中提取的含有有机溶剂(主要是丙酮)的二氧化碳排出至溶剂回收罐Ta4,将有机溶剂与二氧化碳分离。

[0383] 在达到最初导入造粒罐Ta2的二氧化碳质量的15倍量时停止向造粒罐Ta2内导入二氧化碳。在该时刻,完成用不含有机溶剂的二氧化碳置换含有有机溶剂的二氧化碳的操作。

[0384] 在这里,打开阀V6,使大气压的采样罐Ta5中流入造粒罐Ta2内的一部分调色剂颗粒和二氧化碳。在采样罐Ta5与造粒罐Ta2的压力变均一,造粒罐Ta2内的调色剂颗粒和二氧化碳不再流入时,关闭阀V6。

[0385] 进而,一点一点地逐渐打开调压阀V7,将采样罐Ta5的内部压力减压至大气压,由此回收由过滤器2捕获的“未处理调色剂颗粒1”。所得未处理调色剂颗粒1的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0386] <未处理调色剂颗粒的制造例2~9>

[0387] 在未处理调色剂颗粒的制造例1中,将除丙酮、二氧化碳以外的各种材料的投加量变更为如表4所示,除此之外与制造例1同样地得到未处理调色剂颗粒2~9。所得未处理调色剂颗粒2~9的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0388] [表4]

[0389]

	粘树脂溶解液		蜡分散液			着色剂分散液	
	使用原料	液量 (质量份)	使用原料	液量 (质量份)	蜡量 (质量份)	使用原料	液量 (质量份)
未处理调色剂颗粒 1	溶解液 1	173.0	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 2	溶解液 2	173.0	分散液 2	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 3	溶解液 3	173.0	分散液 2	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 4	溶解液 4	173.0	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 5	溶解液 5	173.0	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 6	溶解液 6	173.0	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
未处理调色剂颗粒 7	溶解液 1	43.3	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
	溶解液 7	129.7					
未处理调色剂颗粒 8	溶解液 7	138.4	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
	溶解液 9	34.6					
未处理调色剂颗粒 9	溶解液 7	121.1	分散液 1	30.0	7.5	分散液 1	15.0
	溶解液 8	51.9					

[0390] [表5]

未处理 调色剂颗粒	来自能够形成晶体结构的树脂的 最大吸热峰	
	峰值温度 Tp1(°C)	起始温度 Tp2(°C)
1	60	40
2	88	68
3	78	47
4	55	34
5	60	40
6	60	40
7	59	39
8	65	43
9	65	43
10	60	40
11	60	40
12	64	44
13	57	37
14	63	43

[0391]

[0392] <未处理调色剂颗粒的制造例10>

[0393] (油相的制备)

[0394] • 嵌段聚合物1 100.0质量份

[0395] • 1-丁酮 85.0质量份

[0396] 将上述材料装入烧杯,使用分散器(特殊机化工业株式会社制造)以3000rpm搅拌1分钟。

[0397] • 蜡分散液1 50.0质量份

[0398] • 着色剂分散液1 25.0质量份

[0399] • 1-丁酮 5.0质量份

[0400] 进一步将上述材料装入烧杯,使用分散器(特殊机化工业株式会社制造)以6000rpm搅拌3分钟,制备油相。

[0401] (水相的制备)

• 粘结树脂微粒分散液A-3 35.0质量份

• 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的50%水溶液 30.0质量份

(ELEMNOL MON-7、三洋化成工业株式会社制造)

[0402]

• 羧甲基纤维素1质量%水溶液 100.0质量份

• 离子交换水 400.0质量份

• 1-丁酮 50.0质量份

[0403] 将上述材料装入容器,用TK HOMOMIXER(特殊机化工业株式会社制造)以5000rpm搅拌1分钟,制备水相。

[0404] (造粒工序)

[0405] 向水相中投入油相,将TK HOMOMIXER的转速提高至10000rpm持续搅拌1分钟,使油

相悬浮在水中,得到悬浮液。对悬浮液使用搅拌叶片以50rpm搅拌30分钟之后,移至2L茄型烧瓶。使用25℃的水浴和旋转蒸发器边以30rpm边旋转边以10L/分钟的速度向液面吹氮气1小时,由此得到未处理调色剂颗粒的水分散液。

[0406] (洗涤工序~干燥工序)

[0407] 加入盐酸直至调色剂颗粒水分散液的pH达到1.5,在搅拌30分钟之后过滤,重复滤出和再分散到离子交换水中的操作直至浆料的电导度达到100 μ S。如此去除残留在浆料中的表面活性剂,得到调色剂颗粒的滤饼。将上述滤饼在减压干燥机中以常温干燥3天,用筛孔75 μ m的网过筛,得到未处理调色剂颗粒10。所得未处理调色剂颗粒10的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0408] <未处理调色剂颗粒的制造例11>

• 粘结树脂微粒分散液A-1	83.3质量份
• 粘结树脂微粒分散液A-2	116.7质量份
[0409] • 着色剂分散液2	30.0质量份
• 蜡分散液3	30.0质量份
• 10质量%聚氯化铝水溶液	1.5质量份

[0410] 将以上物质在球形不锈钢制烧瓶中混合,用IKA公司制造的ULTRA-TURRAX T50混合分散之后,边搅拌边在45℃下保持60分钟。然后,缓慢添加77.0质量份粘结树脂分散液A-3,用0.5mol/L的氢氧化钠水溶液将体系内的pH调整至6之后,将不锈钢制烧瓶密闭,使用磁性密封边持续搅拌边加热至96℃。在升温期间,适当补充氢氧化钠水溶液,以使pH不低于5.5。然后,在96℃下保持5小时。

[0411] 反应结束后,冷却、过滤、用离子交换水充分洗涤之后,通过布氏抽滤实施固液分离。将其再次分散于离子交换水3L,以300rpm搅拌并洗涤15分钟。将该操作再重复5次,在滤液的pH达到7.0时,通过布氏抽滤使用No.5A的滤纸进行固液分离。接着,持续进行12小时真空干燥,得到未处理调色剂颗粒11。所得未处理调色剂颗粒11的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0412] <未处理调色剂颗粒的制造例12>

[0413] (水相的制备)

[0414] 向加热至60℃的1300.0质量份离子交换水中添加9.0质量份磷酸三钙,使用TK式HOMOMIXER(特殊机化工业株式会社制造)以10000r/min搅拌来制备水系介质。

[0415] (油相的制备)

[0416] 此外,将下述材料用螺旋桨式搅拌装置以100r/min溶解来制备溶解液。

- 苯乙烯 65.0质量份
- 丙烯酸正丁酯 15.0质量份
- [0417] • 二乙烯基苯 0.2质量份
- 结晶性聚酯树脂1 20.0质量份

[0418] 接着,向上述溶解液中加入:

- [0419] • 酞菁铜 7.0质量份
- [0420] • 带电控制剂(TN105:保土谷化学工业株式会社制造)
- [0421] 1.0质量份
- [0422] • 二季戊四醇棕榈酸酯(熔点72℃) 15.0质量份,

[0423] 然后,在将混合液加热至温度60℃之后用TK式HOMOMIXER(特殊机化工业株式会社制造)以9000r/min搅拌,进行溶解、分散。

[0424] 向其中溶解8.0质量份聚合引发剂(过氧化新戊酸叔丁酯),制备聚合性单体组合物。

[0425] 向上述水系介质中投入上述聚合性单体组合物,在60℃下使用TK式HOMOMIXER以10000r/min搅拌30分钟,进行造粒。

[0426] 然后,将其移至螺旋桨式搅拌装置,一边以100rpm搅拌,一边在氮气氛下,在0.50%以下的溶解氧浓度下,在70℃下反应2小时之后,升温至80℃,进一步进行2小时反应。

[0427] 然后,用1小时滴加相对于3.0质量份苯乙烯单体混合有0.5质量份非晶性聚酯树脂3的溶液。然后,添加1.0质量份过硫酸钾,在氮气氛下,在0.50%以下的溶解氧浓度下,升温至80℃,进一步进行4小时反应,制造调色剂颗粒。聚合反应结束后,将含有该颗粒的浆料冷却,加入盐酸并溶解磷酸三钙,用10倍于浆料的水量洗涤,过滤,进一步进行2次水洗,干燥得到未处理调色剂颗粒12。所得未处理调色剂颗粒12的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度 T_{p1} 和起始温度 T_{p2} 示于表5。

[0428] <未处理调色剂颗粒的制造例13>

[0429] (水相的制备)

[0430] 向加热至60℃的1300.0质量份离子交换水中添加9.0质量份磷酸三钙,使用TK式HOMOMIXER(特殊机化工业株式会社制造)以10000r/min搅拌来制备水系介质。

[0431] (油相的制备)

[0432] 此外,将下述材料用螺旋桨式搅拌装置以100r/min溶解来制备溶解液。

- 苯乙烯 60.0质量份
- 丙烯酸正丁酯 10.0质量份
- [0433] • 二乙烯基苯 0.2质量份
- 丙烯酸二十二烷基酯 30.0质量份

[0434] 接着,向上述溶解液加入:

[0435] • 酞菁铜 7.0质量份

[0436] • 带电控制剂(TN105:保土谷化学工业株式会社制造)

[0437] 1.0质量份

[0438] • 二季戊四醇棕榈酸酯(熔点72℃) 15.0质量份,

[0439] 然后,在将该混合液加热至温度60℃之后用TK式HOMOMIXER(特殊机化工业株式会社制造)以9000r/min搅拌,进行溶解、分散。

[0440] 在其中溶解8.0质量份聚合引发剂(过氧化新戊酸叔丁酯),制备聚合性单体组合物。

[0441] 向上述水系介质中投入上述聚合性单体组合物,在60℃下使用TK式HOMOMIXER以10000r/min搅拌30分钟,进行造粒。

[0442] 然后,将其移至螺旋桨式搅拌装置,一边以100rpm搅拌,一边在氮气氛下,在0.50%以下的溶解氧浓度下,在70℃下反应2小时之后,升温至80℃,进一步进行2小时反应。

[0443] 然后,用1小时滴加相对于3.0质量份苯乙烯单体混合有0.5质量份非晶性聚酯树脂3的溶液。然后,添加1.0质量份过硫酸钾,在氮气氛下,在0.50%以下的溶解氧浓度下,升温至80℃,进一步进行4小时反应,制造调色剂颗粒。

[0444] 聚合反应结束后,将含有该颗粒的浆料冷却,加入盐酸并溶解磷酸三钙,用10倍于浆料的水量洗涤,过滤,进一步进行2次水洗,干燥得到未处理调色剂颗粒13。所得未处理调色剂颗粒13的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0445] <未处理调色剂颗粒的制造例14>

• 非晶性聚酯树脂1 7.0质量份

• 非晶性聚酯树脂2 68.0质量份

• 嵌段聚合物1 25.0质量份

[0446]

• 二季戊四醇棕榈酸酯(熔点72℃) 5.0质量份

• C.I.颜料蓝15:3 4.0质量份

• 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 0.5质量份

[0447] 将上述材料用亨舍尔混合机(FM-75型、三井矿山株式会社制造)充分混合之后,用设定为120℃的双螺杆混炼机(PCM-30型、株式会社池贝制造)进行熔融混炼。将所得混炼物冷却,用锤式粉碎机粗粉碎至1mm以下,得到粗粉碎物。

[0448] 接着,对于所得粗粉碎物,使用Turbo Kogyo Co.,Ltd.制造的Turbo Mill(T-250:RSS转子/SNB衬垫)制作5.8μm的微粉碎物。

[0449] 接着,对于所得微粉碎物,使用改良了锤形状和数量的Hosokawa Micron Corporation制造的颗粒设计装置(产品名:Faculty)进行分级,得到未处理调色剂颗粒14。所得未处理调色剂颗粒14的来自能够形成晶体结构的树脂的最大吸热峰的峰值温度Tp1和起始温度Tp2示于表5。

[0450] <实施例1>

[0451] 在未处理调色剂颗粒的制造例1中,在图3所示装置的造粒罐Ta2中残留有未处理调色剂颗粒和二氧化碳的状态下继续进行加压退火处理。

[0452] 对造粒罐Ta2的内部温度进行温度调节至35℃,边以150rpm搅拌边打开阀V3,使用泵P2将二氧化碳(纯度99.99%)从气瓶B2导入造粒罐Ta2,升压至10.0MPa。在达到10MPa时,将泵P2停止,关闭阀V3,进行30分钟压力保持。在经过了30分钟时,打开调压阀V5,将二氧化碳排出至造粒罐Ta2的外部,将罐Ta2的压力减压至大气压。接着,停止搅拌后,打开造粒罐Ta2得到经过了加压退火处理的“已处理调色剂颗粒1”。

[0453] 用亨舍尔混合机(三井矿山株式会社制造),将经六甲基二硅氮烷处理了的疏水性二氧化硅微粉体1.8质量份(数均一次粒径:7nm)、金红石型氧化钛微粉体0.15质量份(数均一次粒径:30nm)干式混合在100.0质量份经过了加压退火处理的已处理调色剂颗粒1中5分钟,得到调色剂1。

[0454] [表6]

[0455]

	未处理 调色剂颗粒	起始温度 Tp2(°C)	保持温度 T1(°C)	保持压力 (MPa)	保持时间 (分钟)	作为主要成分的介质	
实施例	调色剂 1	1	40	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 2	2	68	55	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 3	3	47	45	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 4	4	34	30	10.0	30	液态二氧化碳
	调色剂 5	1	40	32	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 6	1	40	35	15.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 7	1	40	35	20.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 8	1	40	35	8.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 9	1	40	35	5.0	30	气态二氧化碳
	调色剂 10	1	40	35	10.0	240	超临界二氧化碳
	调色剂 11	1	40	35	10.0	10	超临界二氧化碳
	调色剂 12	1	40	25	10.0	120	液态二氧化碳
	调色剂 13	1	40	20	10.0	120	液态二氧化碳
	调色剂 14	1	40	25	10.0	240	液态二氧化碳
	调色剂 15	1	40	35	3.0	120	气态二氧化碳
	调色剂 16	1	40	35	3.0	240	气态二氧化碳
	调色剂 17	4	34	30	3.0	10	气态二氧化碳
	调色剂 18	4	34	20	2.0	5	气态二氧化碳
	调色剂 19	5	40	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 20	6	40	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 21	7	39	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 22	8	43	38	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 23	9	43	38	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 24	10	40	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 25	11	40	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 26	12	44	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 27	13	37	35	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 28	14	43	35	10.0	30	超临界二氧化碳
比较例	调色剂 29	1	40	42	10.0	30	超临界二氧化碳
	调色剂 30	1	40	10	10.0	30	液态二氧化碳
	调色剂 31	1	40	35	1.0	30	气态二氧化碳
	调色剂 32	1	40	-	-	-	-
	调色剂 33	1	40	35	-	240	大气
	调色剂 34	1	40	35	-	720	大气
	调色剂 35	1	40	50	-	240	大气
	调色剂 36	1	40	50	-	720	大气

[0456] <实施例2~23>

[0457] 在实施例1中,将未处理调色剂颗粒、保持压力、保持温度、保持时间变更为表6所示的条件,除此之外与实施例1同样地得到经加压退火处理的调色剂2~23的调色剂。

[0458] 其中,加压退火处理前的造粒罐Ta2的压力高于加压退火处理的保持压力时,通过

打开调压阀V5,将二氧化碳排出至造粒罐Ta2的外部,从而调节至规定的保持压力。

[0459] <实施例24>

[0460] 在图2所示的装置中,关闭阀V1、V2,向温度调节至内部温度35℃的罐Ta1中投入调色剂颗粒10,将罐Ta1密闭。边以150rpm搅拌边打开阀V1,使用泵P1将二氧化碳(纯度99.99%)从气瓶B1导入罐Ta1,升压至10.0MPa。在达到10MPa时,将泵P1停止,关闭阀V1,进行30分钟压力保持。在经过了30分钟时,打开阀V2,将二氧化碳排出至罐Ta1的外部,将罐Ta1的压力减压至大气压。接着,停止搅拌后,打开罐Ta1得到经过了加压退火处理的已处理调色剂颗粒10。

[0461] 用亨舍尔混合机(三井矿山株式会社制造)将经六甲基二硅氮烷处理的疏水性二氧化硅微粉体1.8质量份(数均一次粒径:7nm)、金红石型氧化钛微粉体0.15质量份(数均一次粒径:30nm)干式混合在100.0质量份经过了加压退火处理的已处理调色剂颗粒10中5分钟,得到调色剂24。

[0462] <实施例25~28>

[0463] 在实施例24中,将未处理调色剂颗粒、保持压力、保持温度、保持时间变更为表6所示的条件,除此之外与实施例24同样地得到经加压退火处理的调色剂25~28。

[0464] <比较例1~3>

[0465] 在实施例1中,将未处理调色剂颗粒、保持压力、保持温度、保持时间变更为表6所示的条件,除此之外与实施例1同样地得到调色剂29~31。

[0466] 另外,比较例的调色剂29确认到退火后调色剂颗粒熔融、合为一体,未能保持调色剂颗粒的形状,因此未进行外部添加,未进行后述的评价。

[0467] <比较例4>

[0468] 在实施例1中,未对未处理调色剂颗粒1进行加压退火处理,除此之外与实施例1同样地得到调色剂32。

[0469] <比较例5和6>

[0470] 对于未处理调色剂颗粒1,平铺装入不锈钢制的托盘,将前述托盘放入内部温度调整至35℃的恒温干燥器(佐竹化学机械工业株式会社制造41-S5),在大气压下在表6所示的条件下进行退火处理,与实施例1同样地进行疏水性二氧化硅微粉体和金红石型氧化钛微粉体的外部添加处理,得到调色剂33和34。

[0471] <比较例7和8>

[0472] 对于未处理调色剂颗粒1,平铺装入不锈钢制的托盘,将前述托盘放入内部温度调整至50℃的恒温干燥器(佐竹化学机械工业株式会社制造41-S5),在大气压下在表6所示的条件下进行退火处理,与实施例1同样地进行疏水性二氧化硅微粉体和金红石型氧化钛微粉体的外部添加处理,得到调色剂35和36。

[0473] <评价方法>

[0474] 对于如此得到的调色剂,分别准备在常温常湿环境下(23℃、60%RH)放置了24小时的调色剂和苛刻环境下(40℃、95%RH)放置了60天的调色剂,进行以下评价。评价结果示于表7。

[0475] (耐热保存性)

[0476] 将在常温常湿环境下(23℃、60%RH)放置了24小时各调色剂和苛刻环境下(40

℃、95%RH)放置了60天的各调色剂约10g放入100ml的塑料杯,在调整至55℃的恒温槽中放置3天之后,以目视评价。

[0477] 耐热保存性的评价标准如下。

[0478] A:完全未确认到凝聚物,与初始几乎同样的状态。

[0479] B:略微凝聚,但轻轻晃动塑料杯5次即溃散的状态。

[0480] C:发生凝聚,但用手指松动即简单分解的状态。

[0481] D:剧烈凝聚,在实际使用上会发生问题的水平。

[0482] E:发生固体化,无法使用。

[0483] <低温定影性的评价>

[0484] 制备将8.0质量份上述调色剂与92.0质量份载体(日本画像学会标准载体:对铁素体核进行表面处理而得的球形载体N-01)混合而成的双组分显影剂,搭载于彩色激光复印机CLC5000(佳能公司制造)。调整复印机的显影对比度使得纸上的调色剂负载量为 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$,在常温常湿度环境下(23℃、60%RH)以单色模式制作前端留白5mm、宽度100mm、长度280mm的“满印”的未定影图像。纸使用厚A4纸(“Plover Bond纸”: $105\text{g}/\text{m}^2$ 、Fox River Co.制造)。

[0485] 接着,将LBP5900(佳能公司制造)的定影器改造成可以手动设定定影温度,将定影器的旋转速度变更为270mm/s、压区压力变更为120kPa。使用该改造定影器,在常温常湿度环境下(23℃、60%RH)在80℃~180℃的范围内以5℃的间隔提高定影温度并得到上述“满印”的未定影图像在各温度下的定影图像。

[0486] 在所得定影图像的图像区域覆盖柔软的薄纸(商品名“Dusper”、小津产业株式会社制造),施加4.9kPa的载荷在薄纸上往返5次,滑擦图像区域。分别测定滑擦前和滑擦后的图像浓度,根据下式算出图像浓度的降低率 $\Delta D(\%)$ 。将该 $\Delta D(\%)$ 小于10%时的温度作为定影开始温度,按如下评价标准评价低温定影性。

[0487] 另外,图像浓度用彩色反射浓度计(Color reflection densitometer X-Rite404A:制造商:X-Rite公司制造)进行测定。

[0488] $\Delta D(\%) = (\text{滑擦前的图像浓度} - \text{滑擦后的图像浓度}) / \text{滑擦前的图像浓度} \times 100$

[0489] 低温定影性的评价标准如下。

[0490] A:定影开始温度为100℃以下(低温定影性能特别优异)

[0491] B:定影开始温度高于100℃且为110℃以下(低温定影性能优异)

[0492] C:定影开始温度高于110℃且为120℃以下(为低温定影性能不存在问题的水平)

[0493] D:定影开始温度高于120℃且为130℃以下(低温定影性能略差)

[0494] E:定影开始温度高于130℃(低温定影性能差)

[0495] [表7]

[0496]

		耐热保存性 23°C、60%RH	耐热保存性 40°C、95%RH	低温定影性 (°C)
实施例	调色剂 1	A	A	A (100)
	调色剂 2	A	A	C (120)
	调色剂 3	A	A	B (110)
	调色剂 4	B	C	A (100)
	调色剂 5	A	B	A (100)
	调色剂 6	A	A	A (100)
	调色剂 7	A	A	A (100)
	调色剂 8	A	B	A (100)
	调色剂 9	B	B	A (100)
	调色剂 10	A	A	A (100)
	调色剂 11	B	C	A (100)
	调色剂 12	B	B	A (100)
	调色剂 13	B	C	A (100)
	调色剂 14	A	B	A (100)
	调色剂 15	B	C	A (100)
	调色剂 16	B	B	A (100)
	调色剂 17	C	C	A (100)
	调色剂 18	C	C	A (100)
	调色剂 19	A	A	C (120)
	调色剂 20	A	A	B (110)
	调色剂 21	A	A	C (120)
	调色剂 22	A	A	C (120)
	调色剂 23	A	A	B (110)
	调色剂 24	A	A	A (100)
	调色剂 25	A	A	B (110)
	调色剂 26	A	A	A (100)
	调色剂 27	A	A	B (110)
	调色剂 28	A	A	A (100)
比较例	调色剂 29	-	-	-
	调色剂 30	C	D	A (100)
	调色剂 31	C	D	A (100)
	调色剂 32	D	E	A (100)
	调色剂 33	D	E	A (100)
	调色剂 34	D	E	A (100)
	调色剂 35	C	D	A (100)
	调色剂 36	A	A	A (100)

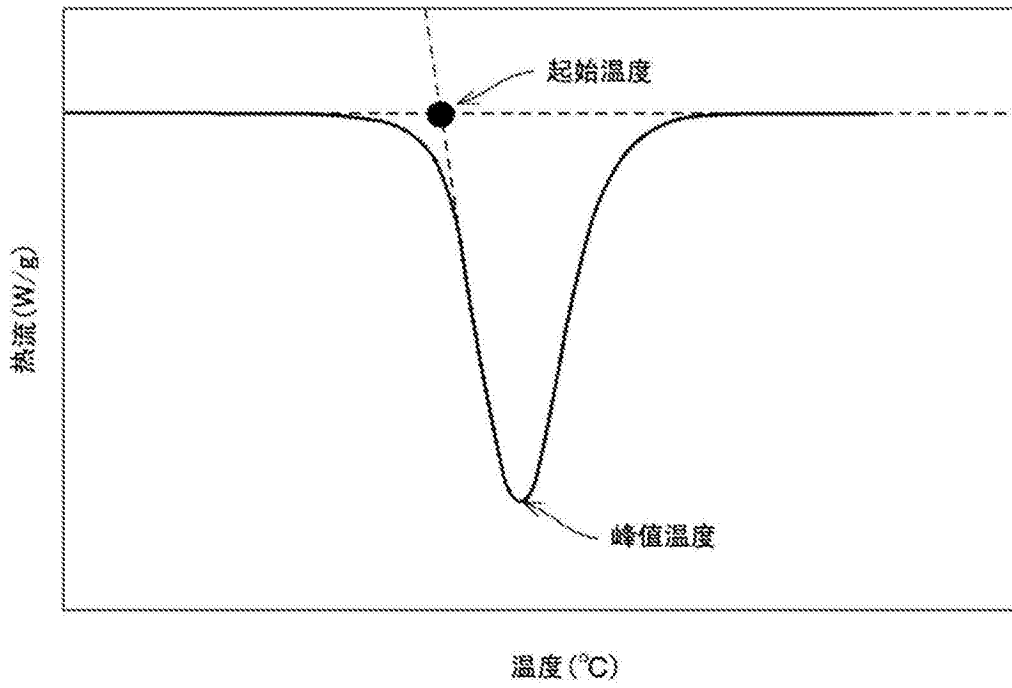


图1

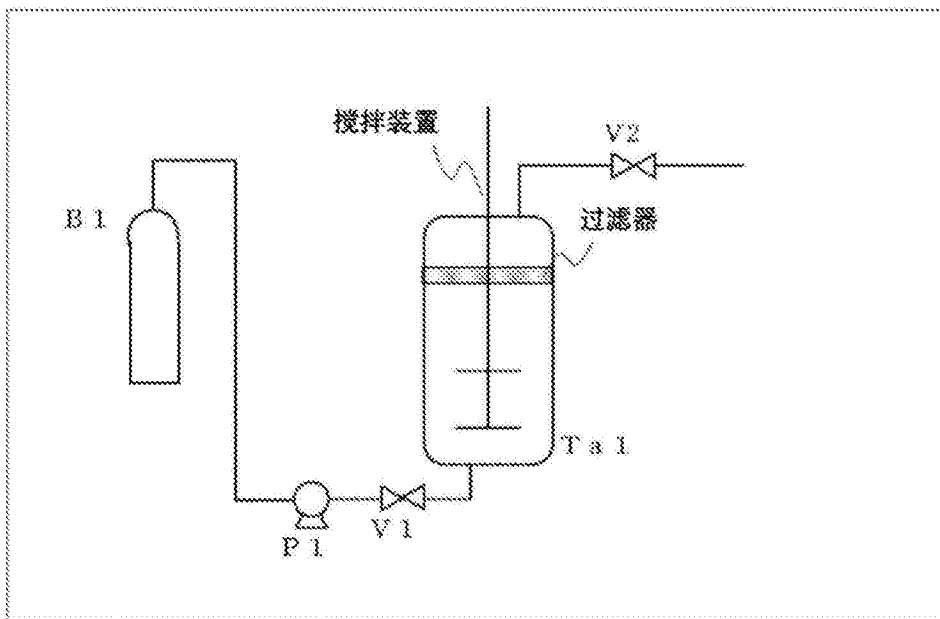


图2

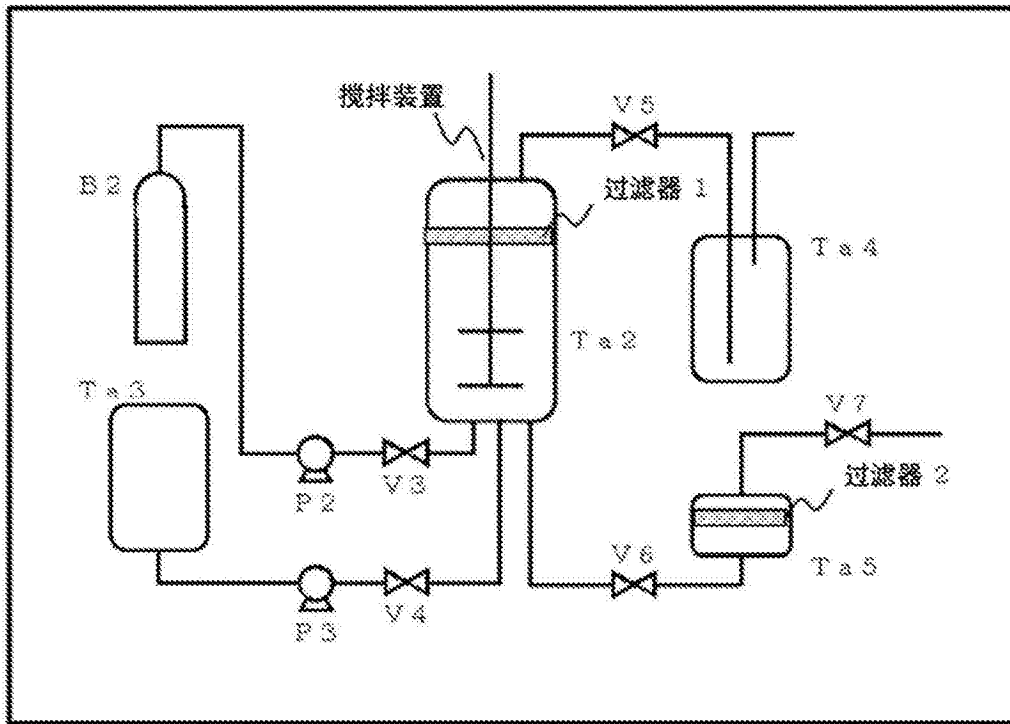


图3