



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101828150 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200880111646. X

(22) 申请日 2008. 10. 10

(30) 优先权数据

2007-267662 2007. 10. 15 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068443 2008. 10. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/051072 JA 2009. 04. 23

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 栢孝明 田村繁人 藤田亮一

神林诚 池田武志

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006. 01)

G03G 9/083 (2006. 01)

G03G 9/087 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1834794 A, 2006. 09. 20,

JP 特开 2003-295512 A, 2003. 10. 15,

CN 1527141 A, 2004. 09. 08,

CN 1550919 A, 2004. 12. 01,

审查员 高继刚

权利要求书 2 页 说明书 84 页 附图 4 页

(54) 发明名称

调色剂

(57) 摘要

公开一种包括胶囊型调色剂颗粒的磁性调色剂,其中所述胶囊型调色剂颗粒具有:调色剂基础颗粒(A),其至少包括粘结剂树脂(a)、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂(a)主要由聚酯形成;和在所述调色剂基础颗粒(A)表面上形成的表面层(B)。所述表面层(B)包括树脂(b),所述树脂(b)包括选自由聚酯树脂(b1)、乙烯基树脂(b2)和聚氨酯树脂(b3)组成的组中的树脂,所述粘结剂树脂(a)的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 和所述树脂(b)的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 具有由下式表示的关系: $T_g(a) < T_g(b)$,所述调色剂在79.6kA/m的外部磁场中具有12至30Am²/kg的磁化强度(σ_t),还具有0.960至1.000的平均圆形度。

1. 一种磁性调色剂,其包括在调色剂基础颗粒 A 表面上各自具有表面层 B 的胶囊型调色剂颗粒,所述调色剂基础颗粒 A 至少包括粘结剂树脂 a、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂 a 主要由聚酯形成,其中:

所述表面层 B 包括树脂 b,所述树脂 b 包括选自由聚酯树脂 b1、乙烯基树脂 b2 和聚氨酯树脂 b3 组成的组中的树脂;

所述粘结剂树脂 a 的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 和所述树脂 b 的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 满足由下式 (1) 表示的关系,

$$T_g(a) < T_g(b) \quad (1);$$

所述磁性调色剂在 79.6kA/m 的外部磁场中的磁化强度 σ_t 为 $12\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上至 $30\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下;和

所述磁性调色剂的平均圆形度为 0.960 以上至 1.000 以下,

其中超声波处理后各自具有 $0.6\mu\text{m}$ 以上至 $2.0\mu\text{m}$ 以下直径的磁性调色剂的颗粒占 2.0 数量%以下,其中在所述调色剂颗粒的截面放大照片中所述磁性物质的数均分散粒径为 $0.10\mu\text{m}$ 以上至 $0.50\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中所述磁性调色剂的体积电阻率 R_t 和所述调色剂的磁化强度 σ_t 满足由下式 (2) 表示的关系,

$$\text{Log}R_t > 14 - \sigma_t/25 \quad (2),$$

所述磁性调色剂的体积电阻率 R_t 的单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$,所述调色剂的磁化强度 σ_t 的单位为 Am^2/kg 。

3. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中在 10^5Hz 的频率下所述磁性调色剂的由介电损耗指数 ϵ'' / 介电常数 ϵ' 表示的介电损耗 $\tan \delta$ 为 0.015 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中:

所述磁性调色剂的重均粒径 D_4 为 $4.0\mu\text{m}$ 以上至 $9.0\mu\text{m}$ 以下;和

各自具有 $0.6\mu\text{m}$ 以上至 $2.0\mu\text{m}$ 以下直径的磁性调色剂的颗粒占 5.0 数量%以下。

5. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中所述表面层 B 的含量为 2.0 质量份以上至 15.0 质量份以下,相对于 100 质量份所述调色剂基础颗粒 A。

6. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中:

所述树脂 b 具有磺酸基;和

所述树脂 b 具有 1mgKOH/g 以上至 25mgKOH/g 以下的磺酸基值。

7. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中所述树脂 b 包括所述聚氨酯树脂 b3。

8. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中所述表面层 B 由包括所述树脂 b 并具有 30nm 以上至 100nm 以下数均粒径的树脂细颗粒形成。

9. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂,其中所述调色剂颗粒通过以下步骤获得:将溶解产物或分散产物分散于其中分散包括所述树脂 b 的树脂细颗粒的水性介质中,然后从获得的分散液中除去有机介质,并干燥所得物,其中各所述溶解产物或所述分散产物通过将至少所述粘结剂树脂 a、所述磁性物质和所述蜡溶解或分散于所述有机介质中获得。

10. 根据权利要求 9 所述的磁性调色剂,其中将所述磁性物质与部分所述粘结剂树脂 a 一起预先分散于所述有机介质中,其后,将剩余的粘结剂树脂 a 和所述蜡混合,从而制备所述溶解产物或所述分散产物。

11. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂, 其中:

当显示所述磁性调色剂的损耗弹性模量最大值的温度由 T_t 表示, 所述 T_t 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 时, T_t 满足下式: $40^{\circ}\text{C} \leq T_t \leq 60^{\circ}\text{C}$; 和

当在温度 $(T_t+5)^{\circ}\text{C}$ 和 $(T_t+25)^{\circ}\text{C}$ 下的损耗弹性模量分别由 $G''_t(T_t+5)$ 和 $G''_t(T_t+25)$ 表示时, $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 为大于 40。

12. 根据权利要求 11 所述的磁性调色剂, 其中:

所述粘结剂树脂 a 至少包括具有彼此不同软化点的树脂 a1 和树脂 a2;

所述树脂 a1 的软化点为 100°C 以下; 和

所述树脂 a2 的软化点为 120°C 以上。

13. 根据权利要求 12 所述的磁性调色剂, 其中:

在通过凝胶渗透色谱 GPC 测量的所述树脂 a1 的四氢呋喃 THF- 可溶性物质的分子量分布中, 所述树脂 a1 的重均分子量为 2,000 以上至 20,000 以下; 和

在通过凝胶渗透色谱 GPC 测量的所述树脂 a2 的四氢呋喃 THF- 可溶性物质的分子量分布中, 所述树脂 a2 的重均分子量为 30,000 以上至 150,000 以下。

14. 根据权利要求 12 所述的磁性调色剂, 其中在通过凝胶渗透色谱 GPC 测量的所述树脂 a1 的四氢呋喃 THF- 可溶性物质的分子量分布中, 所述树脂 a1 的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为 1.0 以上至 8.0 以下。

15. 根据权利要求 12 所述的磁性调色剂, 其中所述树脂 a1 占所述粘结剂树脂 a 的 50 质量%以上至 90 质量%以下。

16. 根据权利要求 11 所述的磁性调色剂, 其中:

当显示所述树脂 b 的损耗弹性模量最大值的温度由 T_b 表示, 所述 T_b 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 时, $T_b - T_t$ 为 5°C 以上至 20°C 以下; 和

当在温度 $(T_b + 5)^{\circ}\text{C}$ 和 $(T_b + 25)^{\circ}\text{C}$ 下所述树脂 b 的损耗弹性模量分别为 $G''_b(T_b+5)$ 和 $G''_b(T_b+25)$ 时, $G''_b(T_b+5)/G''_b(T_b+25)$ 为大于 10。

17. 根据权利要求 11 所述的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂具有 $5.0 \times 10^2 \text{Pa}$ 以上至 $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下的在 120°C 下的贮能弹性模量 $G'_t(120)$ 。

18. 根据权利要求 11 所述的磁性调色剂, 其中所述调色剂颗粒包括 3 质量%以上至 10 质量%以下的除所述磁性物质之外的四氢呋喃 THF- 不溶性物质。

19. 根据权利要求 1 所述的磁性调色剂, 其中通过离心粘合测量设备测量的所述磁性调色剂的平均粘合力 F_{50} 为 50nN 以下。

20. 根据权利要求 19 所述的磁性调色剂, 其中所述调色剂颗粒表面的平均粗糙度 R_a 为 1.0mm 以上至 5.0mm 以下。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及调色剂,其用于采用电子照相法、静电记录法或调色剂喷射系统记录法等记录方法中,更具体地,涉及用于复印机、打印机或传真机中的调色剂,所述复印机、打印机或传真机预先在静电潜像承载构件上形成调色剂图像,将调色剂图像转印至转印材料上以形成调色剂图像,并在热和压力下将转印的图像定影以提供定影图像。

背景技术

[0002] 近年来,在电子照相装置中,也认为节能是大的技术问题,作为电子照相装置中的节能,已提及大幅减少施加至定影设备的热量。因此,增加对于可以用较低能量定影的在调色剂中称为“低温定影性”的需要。

[0003] 通常,作为能够在较低温度下定影的有效方法,已知包括增大粘结剂树脂的迅速熔融性的技术。在这点上,聚酯树脂具有优良的特性。

[0004] 在专利文献 1 中,提及胶囊调色剂,其具有 10 以上至 40 以下的在 60℃ 下调色剂的贮能弹性模量与在 80℃ 下调色剂的贮能弹性模量之比 ($G'(60)/G'(80)$)。然而,当用于高速装置时,在一些情况下该胶囊调色剂显示低的迅速熔融性和不充分的低温定影性。

[0005] 另一方面,作为高品质图像的另一观点,为了获得高分辨率和高清晰度的目的,已进行调色剂的粒径的减小和粒度分布的尖锐化,此外,为了改进转印效率和流动性的目的,开始适合使用球形调色剂。作为有效制备具有小粒径的球形调色剂颗粒的方法,开始采用湿式方法。

[0006] 作为能够使用迅速熔融聚酯树脂的湿式方法,提出生产球形调色剂颗粒的“溶液悬浮”方法,其包括以下:将树脂组分溶解于与水不混溶的有机溶剂中,并将所得溶液分散于水相中,由此形成油滴(专利文献 2)。根据该技术,能够容易地获得具有小粒径的球形调色剂,其使用低温定影性优良的聚酯作为粘结剂树脂。

[0007] 此外,作为通过使用上述聚酯作为粘结剂树脂的溶液悬浮法生产的调色剂颗粒,为了获得额外的低温定影性,还提出胶囊型调色剂颗粒。

[0008] 专利文献 3 提出以下方法:

[0009] 将聚酯树脂、具有异氰酸酯基的低分子量化合物和其他组分溶解和分散于乙酸乙酯中以制备油相,然后在水中制备液滴;然后,使具有异氰酸酯基的化合物在液滴界面处进行界面聚合,由此制备具有聚氨酯或聚脲作为最外壳的胶囊调色剂颗粒。

[0010] 此外,专利文献 4 和 5 提出以下方法:在由乙烯基类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和聚酯树脂的任一种,或这些树脂的组合形成的树脂细颗粒存在下,通过溶液悬浮法制备调色剂基础颗粒,由此制备具有用上述树脂细颗粒覆盖调色剂基础颗粒表面的调色剂颗粒。

[0011] 专利文献 6 提出调色剂颗粒,其通过使用聚氨酯改性聚酯树脂细颗粒作为分散剂的溶液悬浮法获得。

[0012] 专利文献 7 提出核-壳型调色剂颗粒,其由以下形成:包括一层以上各自由聚氨酯树脂 (a) 形成的膜状层的壳层 (P),和包括一层由树脂 (b) 形成的层的核层 (Q)。

[0013] 核-壳型调色剂颗粒具有以下构成:其中核部分具有低粘度,核部分的不良耐热贮存稳定性用壳部分的耐热贮存稳定性补偿。在此情况下,将对于热相对坚固的物质用作壳部分,因而需要将该物质高度交联并增大该物质的分子量。结果,存在抑制低温定影性的倾向。

[0014] 另一方面,考虑到个人使用和其在办公室中的设置面积,单色打印机已趋于小型化。因此,由于使装置小型化的优点,优选使用单组份显影系统。单组份显影系统包括:磁性单组份显影系统,其中将磁性颗粒引入调色剂中,并通过磁力作用将显影剂承载和转印;和非磁性单组份显影方法,其中通过显影剂的摩擦带电作用而不使用磁性颗粒将显影剂承载于显影剂承载构件(显影套筒)上。磁性单组份显影系统不使用着色剂如炭黑,可使用磁性颗粒作为着色剂。

[0015] 作为用于磁性单组份显影系统的磁性调色剂,提出各种调色剂。例如,提出干式调色剂,其通过在粘结剂树脂中熔融和捏合磁性粉末并将所得物粉碎而获得,在专利文献 8 中,提出一种调色剂,其通过包括作为悬浮聚合的结果的将磁性粉末分散于苯乙烯类树脂中的聚合方法获得。此外,在专利文献 9 中,提出一种调色剂,其通过使用聚酯的溶液悬浮法获得。

[0016] 然而,在使用溶液悬浮法的磁性调色剂中,趋于发生各种问题。发生问题的原因之一在于,当磁性物质的分散不充分时,趋于生产大量脱离的磁性物质,导致劣化调色剂的电阻。结果,调色剂带电量降低,趋于产生显影不良和转印不良等,并容易导致试剂的污染。此外,当脱模剂的添加量增大时,脱模剂趋于出现在调色剂颗粒表面上,并且由于流动性不良,导致容易损害图像品质。

[0017] 此外,作为用于改进在电子照相过程如显影和转印中图像品质的方法,还研究了通过控制调色剂的粘合力改进显影性能和转印性能。

[0018] 然而,大多数研究涉及调色剂与潜像承载构件或在显影或转印过程中伴随的构件之间的粘合力。几乎没有讨论调色剂自身粘合力的研究。例如,在专利文献 10 和 11 中,提出调色剂和承载颗粒之间的粘合力,但对于以下的研究不充分:在使用磁性调色剂的情况下,由于调色剂的粘合力改进显影性能和转印性能。

[0019] 专利文献 1:JP 2006-293273A

[0020] 专利文献 2:JP 08-248680A

[0021] 专利文献 3:JP 05-297622A

[0022] 专利文献 4:JP 2004-226572A

[0023] 专利文献 5:JP 2004-271919A

[0024] 专利文献 6:JP 3455523B

[0025] 专利文献 7:WO 2005/073287

[0026] 专利文献 8:JP 2003-043737A

[0027] 专利文献 9:JP 08-286423A

[0028] 专利文献 10:2006-195079A

[0029] 专利文献 11:2006-276062A

发明内容

[0030] 发明要解决的问题

[0031] 考虑到上述问题完成本发明。本发明的目的在于提供磁性调色剂,其具有高耐污损性和优良带电性,同时该磁性调色剂为具有优良低温定影性的胶囊型磁性调色剂。本发明的另一目的在于获得显示精细黑色文字、线和点的高品质图像。本发明的又一目的在于提供球形磁性调色剂,其具有小的粒径和尖锐的粒度分布。

[0032] 用于解决问题的方案

[0033] 本发明的磁性调色剂(下文中,可简称为调色剂)包括在调色剂基础颗粒(A)表面上各自具有表面层(B)的胶囊型调色剂颗粒,所述调色剂基础颗粒(A)至少包括粘结剂树脂(a)、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂(a)主要由聚酯形成,其中:

[0034] 所述表面层(B)包括树脂(b),所述树脂(b)包括选自由聚酯树脂(b1)、乙烯基树脂(b2)和聚氨酯树脂(b3)组成的组中的树脂;

[0035] 所述粘结剂树脂(a)的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 和所述树脂(b)的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 满足由下式(1)表示的关系,

[0036] $T_g(a) < T_g(b)$ (1);

[0037] 所述磁性调色剂在79.6kA/m的外部磁场中的磁化强度(σ_t)为 $12Am^2/kg$ 以上至 $30Am^2/kg$ 以下;和

[0038] 所述磁性调色剂的平均圆形度为0.960以上至1.000以下。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,调色剂具有胶囊型结构。通过赋予调色剂基础颗粒(A)以功能如低粘度、脱模性和着色,及赋予表面层(B)以关于耐热贮存稳定性和显影性的功能,能够获得满足以下两者的调色剂:调色剂的热特性如低温定影性和耐热贮存稳定性,以及调色剂的电特性如显影性和转印性。

[0041] 特别地,通过将主要由聚酯形成的粘结剂树脂(a)用于调色剂基础颗粒(A),能够控制磁性物质和蜡的分散性同时能够改进调色剂的迅速熔融性。

[0042] 此外,调色剂通过表面层(B)具有胶囊型结构,因而能够减少在表面上磁性物质的暴露面积,并能够提供具有优良带电性的调色剂。结果,能够解决在黑色调色剂中涉及的问题如调色剂飞散和起雾。

[0043] 此外,本发明的优选实施方案能够控制调色剂的形状和表面特性。因此,能够提供具有例如以下优良电子照相特性的调色剂:带电性、显影性、转印性、清洁性和定影性。

附图说明

[0044] 图1为基于来自流动试验仪的数据的流动曲线图。

[0045] 图2为用于测量调色剂的体积电阻率的设备的示意图。

[0046] 图3为用于测量摩擦带电量的设备的示意图。

[0047] 图4为示出由于调色剂的剥离导致其暴露纸背景的一张纸的样品图。

[0048] 附图标记说明

[0049] 1 吸气机(接触测量容器2的部分至少由绝缘体形成)

[0050] 2 由金属制成的测量容器

[0051] 3500- 目筛

- [0052] 4 由金属制成的盖子
- [0053] 5 真空计
- [0054] 6 气流控制阀
- [0055] 7 吸气口
- [0056] 8 冷凝器
- [0057] 9 静电计
- [0058] 11 下部电极
- [0059] 12 上部电极
- [0060] 13 绝缘材料
- [0061] 14 电流计
- [0062] 15 电压计
- [0063] 16 恒压装置
- [0064] 17 载体
- [0065] 18 导向环
- [0066] d 样品厚度
- [0067] E 电阻测量池

具体实施方式

[0068] 本发明的磁性调色剂包括在调色剂基础颗粒 (A) 表面上各自具有表面层 (B) 的胶囊型调色剂颗粒,所述调色剂基础颗粒 (A) 至少包括粘结剂树脂 (a)、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂 (a) 主要由聚酯形成,其中:

[0069] 所述表面层 (B) 包括树脂 (b),所述树脂 (b) 包括选自由聚酯树脂 (b1)、乙烯基树脂 (b2) 和聚氨酯树脂 (b3) 组成的组中的树脂;

[0070] 所述粘结剂树脂 (a) 的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 和所述树脂 (b) 的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 满足由下式 (1) 表示的关系,

[0071] $T_g(a) < T_g(b)$ (1);

[0072] 所述磁性调色剂在 79.6kA/m 的外部磁场中的磁化强度 (σ_t) 为 $12\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上至 $30\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下;和

[0073] 所述磁性调色剂的平均圆形度为 0.960 以上至 1.000 以下。

[0074] 本发明的磁性调色剂具有胶囊型结构(胶囊结构)并包括在调色剂基础颗粒 (A) 表面上的表面层 (B),所述调色剂基础颗粒 (A) 至少包括粘结剂树脂 (a)、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂 (a) 主要由聚酯形成。

[0075] 在磁性调色剂不具有胶囊结构的情况下,例如,由于在表面上蜡的分离,导致包含蜡的调色剂容易聚集,结果趋于发生在显影区域中的搅拌不良和在清洁器中的堵塞。此外,磁性调色剂出现在调色剂表面上,因而调色剂表面的电阻值下降,带电量趋于减小。带电量的减小不仅容易发生在显影区域中调色剂带电量的变化,而且容易发生通过将电荷注入感光构件和通过在转印时的剥离放电导致调色剂带电量的变化。

[0076] 为了减少这些影响,表面层 (B) 的含量优选 2.0 质量份以上至 15.0 质量份以下,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒 (A)。在该含量小于 2.0 质量份的情况下,调色剂不能充

分地胶囊化,由此趋于发生上述问题。在该含量大于 15.0 质量份的情况下,在定影时强烈地反映表面层 (B) 的性质,难以显示具有迅速熔融性的调色剂基础颗粒 (A) 的特性。表面层 (B) 的含量优选 2.5 质量份以上至 12.0 质量份以下,更优选 3.0 质量份以上至 10.0 质量份以下。

[0077] 然而,当改进胶囊型调色剂的耐热贮存稳定性时,容易抑制其定影,并且难以获得充分的低温定影性,这是因为调色剂基础颗粒具有相对高粘度的表面层。因此,需要表面层 (B) 满足耐热贮存稳定性并保持尽可能低的粘度。

[0078] 用于本发明的表面层 (B) 包括树脂 (b),所述树脂 (b) 包括选自由聚酯树脂 (b1)、乙烯基树脂 (b2) 和聚氨酯树脂 (b3) 组成的组中的树脂。

[0079] 此外,在本发明的磁性调色剂中,主要由聚酯形成的粘结剂树脂 (a) 的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 和树脂 (b) 的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 满足由下式 (1) 表示的关系。

$$[0080] \quad T_g(a) < T_g(b) \quad (1)$$

[0081] 即,通过设定 $T_g(b)$ 大于 $T_g(a)$,可实现能够保持耐热性的调色剂,同时实现调色剂的热特性,即,在低温下的低粘度。

[0082] 此处, $T_g(a)$ 优选 35°C 以上至 65°C 以下,更优选 40°C 以上至 60°C 以下。以下描述 $T_g(b)$ 的优选范围。

[0083] 在当调色剂的温度以恒定速率升高时对调色剂的动态粘弹性进行的测量中,观察根据温度变化的损耗弹性模量的变化,结果观察到以下。即,当显示调色剂的损耗弹性模量最大值的温度由 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 表示时,调色剂在低于温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 的温度区域中保持玻璃形态并在温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 下进行相变。可选地,在高于温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 的温度下,粘度随着温度升高而降低。在低于温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 的温度下,优选调色剂几乎不变形和调色剂显示有利的耐热贮存稳定性。另一方面,在高于温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 的温度范围内,粘度优选迅速降低,调色剂显示优良的低温定影性。

[0084] 在本发明的磁性调色剂中,当显示调色剂的损耗弹性模量最大值的温度由 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 表示时,温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 优选满足下式: $40^{\circ}\text{C} \leq T_t \leq 60^{\circ}\text{C}$,更优选下式: $45^{\circ}\text{C} \leq T_t \leq 55^{\circ}\text{C}$ 。当温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 落入该范围内时,可进行满足耐热贮存稳定性和低温定影性两者的材料设计。通过适当地选择调色剂颗粒的主要组分,即,主要由聚酯形成的粘结剂树脂 (a),可将温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 控制在上述范围内。

[0085] 此外,当在温度 $(T_t+5)^{\circ}\text{C}$ 和 $(T_t+25)^{\circ}\text{C}$ 下的损耗弹性模量分别由 $G''_t(T_t+5)$ 和 $G''_t(T_t+25)$ 表示时, $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 优选大于 40。在高于温度 $T_t(^{\circ}\text{C})$ 的温度范围内, $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 显示调色剂的迅速熔融性。即, $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 大于 40 意味着调色剂具有高的迅速熔融性,这是优选的,因为调色剂具有高的对热的敏感度,并且对于低温定影性变得有利。此外, $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 优选 50 以上,更优选 60 以上。此外,该值优选小于 200。当该值为 200 以上时,依赖于温度的粘度变化过大,因而调色剂的低温定影性和高温耐污损性中之一趋于变差。

[0086] 对于设定 $G''_t(T_t+5)/G''_t(T_t+25)$ 为大于 40,可示例以下方法。

[0087] 例如,存在包括以下步骤的方法:形成主要由从具有彼此不同软化点的树脂 (a1) 和树脂 (a2) 的聚酯形成的粘结剂树脂 (a),并将树脂 (a1) 的软化点设定为 100°C 以下,将

树脂 (a2) 的软化点设定为 120℃ 以上。更优选地,树脂 (a1) 的软化点为 90℃ 以下,树脂 (a2) 的软化点为 130℃ 以上。

[0088] 此外,在通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量的四氢呋喃 (THF)-可溶性物质的分子量分布中,树脂 (a1) 的重均分子量优选 2,000 以上至 20,000 以下 (更优选 3,000 以上至 15,000 以下),树脂 (a2) 的重均分子量优选 30,000 以上至 150,000 以下 (更优选 50,000 以上至 120,000 以下)。此外,树脂 (a1) 的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 优选 1.0 以上至 8.0 以下 (更优选 1.2 以上至 6.0 以下)。

[0089] 树脂 (a1) 优选占主要由聚酯形成的粘结剂树脂 (a) 的 50 质量%以上至 90 质量%以下 (更优选 55 质量%以上至 85 质量%以下)。

[0090] 此外,当显示树脂 (b) 的损耗弹性模量最大值的温度由 T_b (℃) 表示时, (T_b-T_t) 优选 5℃ 以上至 20℃ 以下,更优选 5℃ 以上至 15℃ 以下。当 (T_b-T_t) 满足上述范围时,能够额外改进耐热贮存稳定性。

[0091] 此外,当在温度 (T_b+5) (℃) 和 (T_b+25) (℃) 下树脂 (b) 的损耗弹性模量分别由 $G''_b(T_b+5)$ 和 $G''_b(T_b+25)$ 表示时, $G''_b(T_b+5)/G''_b(T_b+25)$ 优选大于 10 (更优选 20 以上)。在此情况下,可获得更有利的迅速熔融性。

[0092] 为了调节 $G''_b(T_b+5)/G''_b(T_b+25)$,可以使用在制备树脂 (b) 时容易使聚合产物均匀化的条件,例如,使用酯交换反应或酸酐以产生酯键。为了产生氨基甲酸酯键 (urethane bond),可通过使用具有均匀组成的原料如二醇或二异氰酸酯满足上述范围。

[0093] 调色剂颗粒包括优选 3 质量%以上至 10 质量%以下,更优选 4 质量%以上至 8 质量%以下的除磁性物质之外的四氢呋喃 (TFH) 不溶性物质。当除磁性物质之外的四氢呋喃 (TFH) 不溶性物质落入上述范围内时,能够获得更有利的耐污损性。

[0094] 此外,本发明的磁性调色剂具有优选 5.0×10^2 Pa 以上至 5.0×10^4 Pa 以下 (更优选 8.0×10^2 Pa 以上至 3.0×10^4 Pa 以下) 的在 120℃ 下的贮能弹性模量 ($G'_t(120)$)。当贮能弹性模量满足以上范围时,能够更有利地实现低温定影性和耐污损性。

[0095] 通过调节粘结剂树脂 (a) 在 120℃ 下的弹性、树脂 (a2) 在粘结剂树脂 (a) 中的比例和磁性物质的量等, $G'_t(120)$ 能够满足上述范围。

[0096] 本发明的磁性调色剂的平均圆形度为 0.960 以上至 1.000 以下。当磁性调色剂的平均圆形度小于 0.960 时,转印效率容易降低。磁性调色剂的平均圆形度更优选 0.965 以上至 0.990 以下。例如,磁性调色剂的平均圆形度可通过以下达到:用溶液悬浮法生产调色剂或在生产过程期间在浆料中将调色剂形成球形。

[0097] 本发明的磁性调色剂具有优选 50 (nN) 以下的通过离心粘合测量设备 (NS-C100: 由 Nano Seeds Corporation 制造) 测得的平均粘合力 (F_{50})。平均粘合力更优选 45 (nN) 以下,还更优选 40 (nN) 以下。另一方面,平均粘合力 (F_{50}) 优选 5 (nN) 以上。当平均粘合力满足上述范围时,能够获得更有利的显影性能和转印性能。

[0098] 通过调节调色剂颗粒表面的平均粗糙度 (R_a)、平均圆形度和调色剂粒度分布等,平均粘合力 (F_{50}) 能够满足上述范围。

[0099] 用于本发明磁性调色剂的调色剂颗粒表面的平均粗糙度 (R_a) (下文中,可简称为平均粗糙度 (R_a)) 优选 1.0nm 以上至 5.0nm 以下,更优选 1.5nm 以上至 5.0nm 以下,还更优选 2.0nm 以上至 5.0nm 以下。

[0100] 调色剂颗粒的表面具有上述平均粗糙度,由此调色剂之间的接触面积下降,可将平均粘合力(F50)设定为50(nN)以下。

[0101] 作为控制调色剂颗粒表面平均粗糙度(Ra)的方法,当调色剂颗粒通过溶液悬浮法生产时,给出以下方法:控制从分散液除去溶剂的速度,包含分散液的容器内部的空气由氮气取代,或在除去溶剂的步骤中在分散液中鼓入氮气。此外,在通过溶液悬浮法制备调色剂颗粒时,在油相中使用蜡分散剂与蜡也能够降低平均粗糙度。

[0102] 本发明磁性调色剂在79.6kA/m的外部磁场中的磁化强度(σt)为 $12\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上至 $30\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下。当磁性调色剂的磁化强度(σt)小于 $12\text{Am}^2/\text{kg}$ 时,在调色剂承载构件处的支承能力下降,导致调色剂飞散和在纸上起雾。此外,当调色剂的磁化强度(σt)超过 $30\text{Am}^2/\text{kg}$ 时,磁性物质的量趋于过大,容易引起由于树脂组分减少导致的磁性物质的分散不良和定影性能的劣化。磁性调色剂在79.6kA/m的外部磁场中的磁化强度(σt)优选 $15\text{Am}^2/\text{kg}$ 以上至 $28\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下。

[0103] 注意,磁性调色剂的磁化强度(σt)可通过调节要使用的磁性物质的添加量和要使用的磁性物质的磁化强度来设定至上述范围。

[0104] 此处,当使用聚酯的磁性调色剂通过溶液悬浮法生产时,容易发生磁性物质的分散不良。此外,磁性物质包括于调色剂中,因而调色剂颗粒的稳定生产变得困难。结果,频繁地发生白块的产生、磁性物质在调色剂表面上的析出和由于造粒不良导致的粒径分散。

[0105] 从前述,通过使用以下方法[1]至[3],可以提供能够对应于高品质图像的调色剂。

[0106] [1] 将主要由聚酯形成的粘结剂树脂(a)和磁性物质充分地预混合,以改进磁性物质的分散性。

[0107] [2] 增大用于表面层(B)的树脂(b)的极性,以将磁性物质牢固地封入调色剂颗粒中。

[0108] [3] 将磁性物质进行疏水化处理,以降低其与水相的亲合力。

[0109] 接下来,描述技术[1]:将主要由聚酯形成的粘结剂树脂(a)和磁性物质充分地预混合,以改进磁性物质的分散性。

[0110] 为了改进磁性物质的分散性,在本发明中优选进行湿式分散(介质分散)或干式捏合。

[0111] 为了进一步改进磁性物质的分散性:

[0112] 1) 将干式捏合产物进行湿式分散;

[0113] 2) 在干式捏合时添加溶剂;和

[0114] 3) 在干式捏合时添加蜡。

[0115] 这些技术可单独或组合进行。

[0116] 此外,在将各种材料预混合后,在制备油相时的混合过程中,各组分的分散趋于不充分。特别地,在本发明中,在调色剂性能劣化时,磁性物质的分散不良明显出现。在本发明中,不仅采用用常规机械搅拌叶片的分散,也采用通过超声波的细分散过程或油相混合液的介质分散过程,由此能够改进磁性物质在调色剂颗粒中的分散。

[0117] 对于技术[2]:增大用于表面层(B)的树脂(b)的极性,以将磁性物质牢固地封入调色剂颗粒中,可使用以下技术。

[0118] 将具有高极性的官能团引入用于表面层 (B) 的树脂 (b) 中。例如,将羧基或磺酸基引入树脂 (b) 中。此外,以下是有效的:使用包括具有氨基甲酸酯键的聚氨酯作为主链的树脂,然后将官能团引入树脂中。

[0119] 对于技术 [3]:使磁性物质进行疏水化处理,以降低磁性物质与水相的亲合力,减少从调色剂颗粒中流出至水相的游离磁性物质是有效的。然而,在增加处理量并使用具有高疏水性的处理剂的情况下,需要对其小心,这是因为该磁性物质趋于在调色剂颗粒中聚集。

[0120] 在本发明的磁性调色剂中,调色剂的体积电阻率 R_t ($\Omega \cdot \text{cm}$) 和磁化强度 σ_t (Am^2/kg) 优选满足由下式 (2) 表示的关系。

$$\text{Log}R_t > 14 - \sigma_t/25 \quad (2)$$

[0122] 因为考虑到游离磁性物质的量和在表面上的磁性物质的量减少,因此调色剂基础颗粒的表面用树脂覆盖作为胶囊型调色剂,并改进磁性物质的分散。

[0123] 此外,本发明的调色剂优选满足由下式 (3) 表示的关系。

$$\text{Log}R_t > 15 - \sigma_t/25 \quad (3)$$

[0125] 此外,本发明的调色剂优选满足由下式 (4) 表示的关系。

$$\text{Log}R_t > 15 - \sigma_t/40 \quad (4)$$

[0127] 通过改进磁性物质的分散和形成核-壳结构,磁性调色剂的体积电阻率与磁性调色剂的磁化强度之间的关系能够满足上述范围。

[0128] 本发明的磁性调色剂具有优选 0.015 以下的在频率 10^5Hz 下由 [介电损耗指数 ε'']/[介电常数 ε'] 表示的介电损耗 ($\tan \delta$)。更优选 0.010 以下。另一方面,在频率为 10^5Hz 下的介电损耗 ($\tan \delta$) 优选 0.004 以上。

[0129] 当磁性调色剂的介电损耗落入上述范围内时,能够抑制飞散和显影性能劣化,并且在显影或转印时可以容易获得更稳定的电荷。

[0130] 通过控制磁性物质的分散状态,即,选择磁性物质的分散方法,磁性调色剂的介电损耗 ($\tan \delta$) 能够满足上述范围。特别地,在制备油相时施用超声波分散,因而通过调节输出和照射时间等能够控制分散状态。

[0131] 在本发明的磁性调色剂中,在调色剂颗粒的截面放大照片中磁性物质的数均分散粒径优选 $0.50 \mu\text{m}$ 以下。当磁性物质的数均分散粒径为 $0.50 \mu\text{m}$ 以下时,能够容易地获得充分的着色性能并容易满足上述介电损耗角正切的规定。更优选 $0.45 \mu\text{m}$ 以下。注意,磁性物质的数均分散粒径优选 $0.10 \mu\text{m}$ 以上,更优选 $0.20 \mu\text{m}$ 以上。

[0132] 当在制备油相时进行超声波分散时,通过调节输出和照射时间,在调色剂颗粒的截面放大照片中磁性物质的数均分散粒径能够满足上述范围。

[0133] 在本发明中,磁性调色剂的重均粒径 (D_4) 为 $4.0 \mu\text{m}$ 以上至 $9.0 \mu\text{m}$ 以下,更优选 $4.5 \mu\text{m}$ 以上至 $7.0 \mu\text{m}$ 以下。

[0134] 当调色剂的重均粒径落入上述范围内时,能够有利地抑制长时间使用后调色剂的过度带电 (charge-up),并能够抑制图像浓度的下降。此外,在输出线图像等的情况下,能够有利地抑制调色剂的飞散或脱落。

[0135] 此外,通过控制树脂 (b) 的添加量和油相与分散液的共混量,能够将调色剂的重均粒径 (D_4) 调节至上述范围。

[0136] 在本发明的磁性调色剂中,各自具有 $0.6\mu\text{m}$ 以上至 $2.0\mu\text{m}$ 以下直径的颗粒(下文,也称为调色剂的细粉量)优选占调色剂的 5.0 数量%以下,更优选占调色剂的 2.0 数量%以下。在各自具有 $2.0\mu\text{m}$ 以下直径的细粉占 5.0 数量%以下的情况下,能够容易地抑制试剂污染或带电量波动,且即使长期图像输出后也能够容易地抑制如图像浓度下降和起雾的问题。

[0137] 此外,在本发明的磁性调色剂中,即使在调色剂在水分散物质中超声波处理后,各自具有 $0.6\mu\text{m}$ 以上至 $2.0\mu\text{m}$ 以下直径的颗粒含量也优选为调色剂的 5.0 数量%以下。特别地,在高速机等显影装置中施用剪切的情况下,趋于发生如调色剂破裂和壳剥离的问题,导致发生上述问题。更优选 2.0 数量%以下。

[0138] 通过调节在乳化时的搅拌强度和在乳化后脱溶剂时搅拌叶片的旋转速度,调色剂的细粉量能够满足上述范围。

[0139] 本发明的磁性调色剂具有优选 1.25 以下的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)之比(D4/D1)。更优选 1.20 以下。注意,该比 D4/D1 的下限为 1.00。

[0140] 下文中,详细地描述用于本发明的调色剂基础颗粒(A)。

[0141] 用于本发明的调色剂基础颗粒(A)至少包括粘结剂树脂(a)、磁性物质和蜡,所述粘结剂树脂(a)主要由聚酯形成。因此,如果需要,可将除了上述之外的其他添加剂引入调色剂基础颗粒(A)中。

[0142] 用于本发明的粘结剂树脂(a)包括聚酯作为主要组分。此处,术语“主要组分”是指聚酯占粘结剂树脂(a)总量的 50 质量%以上。作为聚酯,优选使用主要由脂族二醇作为醇组分形成的聚酯和/或主要由芳族二醇作为醇组分形成的聚酯。

[0143] 脂族二醇具有优选 2 至 8 个碳原子,更优选 2 至 6 个碳原子。

[0144] 具有 2 至 8 个碳原子的脂族二醇的实例包括:二醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-丁烯二醇、1,7-庚二醇和 1,8-辛二醇;具有三价以上的多元醇如甘油、季戊四醇和三羟甲基丙烷。其中,优选 α, ω -直链烷二醇,更优选 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。此外,从耐久性的观点,脂族二醇的含量优选为形成聚酯的醇组分的 30 至 100mol%,更优选 50 至 100mol%。

[0145] 芳族二醇的实例包括聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷和聚氧乙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

[0146] 形成聚酯的羧酸组分的实例包括以下:

[0147] 芳族多元羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三羧和均苯四酸;脂族多元羧酸如富马酸、马来酸、己二酸、琥珀酸和被具有 1 至 20 个碳原子的烷基或具有 2-20 个碳原子的链烯基取代的琥珀酸如十二烯基琥珀酸和辛烯基琥珀酸;这些酸的酸酐;这些酸的烷基(具有 1 至 8 个碳原子)酯。

[0148] 从带电性能的观点,所述羧酸优选包括芳族多元羧酸化合物。其含量优选为形成聚酯的羧酸组分的 30 至 100mol%,更优选 50 至 100mol%。

[0149] 此外,从定影性能的观点,原料单体可包括具有三价以上的多价单体,即,具有三价以上的多元醇和/或具有三价以上的多元羧酸化合物。

[0150] 聚酯的生产方法不特别限定,可按照已知方法。例如,在惰性气氛中,如果需要,使用酯化催化剂,使醇组分和羧酸组分在 180 至 250℃ 下进行缩合聚合。

[0151] 粘结剂树脂 (a) 优选包括使用脂族二醇作为醇组分的聚酯作为主要组分。另一方面,在粘结剂树脂 (a) 包括使用双酚类单体作为醇组分的聚酯的情况下,在脂族二醇与双酚类单体的情况之间,粘结剂树脂 (a) 的熔融特性不存在大的差别。然而,因为由于与树脂 (b) 的关系导致存在影响造粒性的可能性,因此适当选择合适的聚酯是有效的。

[0152] 粘结剂树脂 (a) 可包括除了使用预定量的脂族二醇或芳族二醇作为醇组分的聚酯之外的树脂。例如,可包括聚酯树脂、苯乙烯-丙烯酸酯树脂、聚酯和丙烯酸酯苯乙烯 (styrene acryl) 的混合树脂或环氧树脂等,所述聚酯树脂的脂族二醇的用量在该范围之外。在这些情况下,使用预定量的脂族二醇作为醇组分的聚酯的含量优选 50 质量%以上,更优选 70 质量%以上,相对于粘结剂树脂 (a) 的总量。

[0153] 此外,在本发明的更优选实施方案中,粘结剂树脂 (a) 的峰分子量为 8,000 以下,更优选小于 5,500。此外,在一个优选实施方案中,100,000 以上分子量的比例为 5.0% 以下,更优选 1.0% 以下。

[0154] 在粘结剂树脂 (a) 的分子量满足上述规定的情况下,能够获得更有利的定影性能。

[0155] 在本发明中,具有 1,000 以下分子量的粘结剂树脂 (a) 的比例优选 10.0% 以下,更优选小于 7.0%。在此情况下,能够有利地抑制由低分子量组分导致的构件污染。

[0156] 在本发明中,为了将具有 1,000 以下分子量的粘结剂树脂 (a) 的比例设定为 10.0% 以下,可有利地使用以下制备方法。

[0157] 为了降低具有 1,000 以下分子量的粘结剂树脂 (a) 的比例,将粘结剂树脂溶解于溶剂中,使获得的溶液与水接触,并静置。结果,能够有效地降低具有 1,000 以下分子量的粘结剂树脂 (a) 的比例。用该操作,将具有 1,000 以下分子量的低分子量组分溶出至水中,并能够有效地从树脂溶液中除去。

[0158] 从上述原因,可将溶液悬浮法优选用作生产调色剂的方法。通过使用包括以下的方法,能够有效地除去低分子量组分:使其中溶解或分散粘结剂树脂 (a)、磁性物质和蜡的溶液静置,同时在悬浮于水性介质前使该溶液与该水性介质接触。

[0159] 在本发明中,为了调节调色剂的分子量,可混合并使用具有两种以上分子量的树脂。

[0160] 在本发明中,在粘结剂树脂 (a) 中可包括结晶性聚酯。作为结晶性聚酯,优选通过以下获得的树脂:使主要由脂族二醇形成的醇组分和主要由脂族二羧酸化合物形成的羧酸组分进行缩合聚合。其中,优选通过以下获得的树脂:使包括 60mol% 以上具有 2 至 6 个碳原子,优选 4 至 6 个碳原子的脂族二醇的醇组分,和包括 60mol% 以上具有 2 至 8 个碳原子,优选 4 至 6 个碳原子,更优选 4 个碳原子的脂族二羧酸化合物的羧酸组分进行缩合聚合。

[0161] 作为形成结晶性聚酯的具有 2-6 个碳原子的脂族二醇,示例以下:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和 1,4-丁烯二醇。其中,优选 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。

[0162] 形成结晶性聚酯的醇组分可包括除了脂族二醇之外的多元醇组分。作为多元醇组分,示例以下:包括双酚 A 的烯(具有 2-3 个碳原子)氧化(平均加成摩尔数为 1 至 10)加合物的各自具有二价的芳族醇如聚氧丙烯 (2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷和聚氧乙烯 (2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷;和具有三价以上的醇如甘油、季戊四醇和三羟甲基丙

烷。

[0163] 形成上述结晶性聚酯的具有 2-8 个碳原子的脂族二羧酸化合物的实例包括：草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、琥珀酸、己二酸及所述酸的酸酐和烷基（具有 1-3 个碳原子）酯。其中，优选富马酸和己二酸，特别优选富马酸。

[0164] 形成结晶性聚酯的羧酸组分可包括除了脂族二羧酸化合物之外的多元羧酸组分。多元羧酸组分的实例包括：芳族二羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸；脂族二羧酸如癸二酸、壬二酸、正十二烷基琥珀酸和正十二烯基琥珀酸；脂环族二羧酸如环己二酸；各自具有三价以上的多元羧酸如偏苯三酸和均苯四酸；及这些酸的酸酐和烷基（具有 1 至 3 个碳原子）酯。

[0165] 形成结晶性聚酯的醇组分和羧酸组分能够通过 150 至 250℃ 下的反应，在惰性气氛中进行缩合聚合，如果需要，可使用酯化催化剂。

[0166] 作为用于本发明的蜡，示例以下：脂族烃类蜡如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、低分子量烯烃共聚物、微晶蜡、石蜡和费-托 (Fischer-Tropsch) 蜡；脂族烃类蜡的氧化物如聚氧化乙烯蜡；主要由脂肪酸酯形成的蜡如脂族烃类酯蜡；部分或全部脱酸的脂肪酸酯如脱酸的巴西棕榈蜡；脂肪酸和多元醇的部分酯化化合物如山嵛酸单甘油酯；和通过植物油氢化获得的各自具有羟基的甲基酯化合物。

[0167] 在本发明中，特别优选使用的蜡为酯蜡，这是因为在溶液悬浮方法中，生产蜡的分散液的容易性、将蜡引入生产的调色剂中的容易性、在定影时从调色剂的渗出性和脱模性。

[0168] 在本发明中，酯蜡仅必须在一个分子中具有至少一个酯键，可为天然酯蜡或合成酯蜡。

[0169] 作为合成酯蜡，可示例各自从长的直链饱和脂肪酸和长的直链饱和醇合成的单酯蜡。优选使用由通式 $C_nH_{2n+1}COOH$ 表示的长的直链饱和脂肪酸和其中 n 表示约 5 至 28 的脂肪酸。此外，长的直链饱和醇由 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示，优选使用其中 n 表示约 5 至 28 的醇。

[0170] 此处，长的直链饱和脂肪酸的具体实例包括癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸 (myristic acid)、棕榈酸、十五烷酸、十七烷酸、十四烷酸 (tetradecanoic acid)、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、山嵛酸、二十四烷酸、二十六酸、二十七烷酸、褐煤酸和三十烷酸。

[0171] 另一方面，长的直链饱和醇的具体实例包括戊醇、己醇、庚醇、辛醇 (octyl alcohol)、辛醇 (caprylic alcohol)、壬醇、癸醇、十一醇、月桂醇、十三醇、肉豆蔻醇、十五醇、十六醇、十七醇、硬脂醇、十九醇、二十醇、二十六醇和二十七醇。

[0172] 此外，在一个分子中具有两个以上酯键的酯蜡的实例包括三羟甲基丙烷三山嵛酸酯、季戊四醇四山嵛酸酯、季戊四醇二乙酸酯二山嵛酸酯、甘油三山嵛酸酯、1,18-十八烷二醇双硬脂酸酯和聚链烷醇酯 (polyalkanol ester) (偏苯三酸三硬脂酯、马来酸二硬脂酯)。

[0173] 此外，天然酯蜡的实例包括小烛树蜡 (candelilla wax)、巴西棕榈蜡、米糠蜡 (rice wax)、木蜡 (haze wax)、霍霍巴油、蜂蜡、羊毛脂、蓖麻蜡 (castor wax)、褐煤蜡及其衍生物。

[0174] 此外，其他改性蜡的实例包括：聚链烷酸酰胺 (乙二胺二山嵛酰胺 (ethylene diamine dibehenyl amide))；聚烷基酰胺 (偏苯三酸三硬脂酰胺 (trimellitic acid tristearyl amide))；和二烷基酮 (二硬脂基酮)。

[0175] 这些蜡可部分皂化。

[0176] 其中,优选的蜡为从长的直链饱和脂肪酸和长的直链饱和脂族醇获得的合成酯蜡或主要由酯形成的天然蜡。

[0177] 为此的原因不清楚,但推测,蜡具有直链结构,因此在熔融状态下的迁移率变大。即,需要蜡在定影时穿过以下具有相对高极性的物质之间:作为粘结剂树脂的聚酯,和在表面层上由二醇与二异氰酸酯形成的反应产物,并在调色剂表面层上溶出。因此,以下是有利的以穿过各自具有高极性的那些物质之间:蜡具有尽可能的直链结构。

[0178] 此外,酯蜡起到用于将磁性物质分散于调色剂中的辅助试剂的作用,由此有利地起到减少聚集体和游离物质的作用。

[0179] 此外,在本发明中,除了长的直链结构之外,酯优选为单酯。与上述原因相同,本发明人提出,如果蜡具有酯键键合至各支链上的大结构,则蜡难以经由穿过具有高极性的物质如聚酯和本发明的表面层而在表面上溶出。

[0180] 此外,在本发明的一个优选实施方案中,如果需要,可一起使用除了酯蜡之外的烃类蜡。

[0181] 除了酯蜡之外的烃类蜡的实例包括:石油类天然蜡如石蜡、微晶蜡、凡士林及其衍生物;合成烃如费-托蜡、聚烯烃蜡及其衍生物(聚乙烯蜡、聚丙烯蜡);和天然蜡如地蜡(ozokerite)和纯地蜡(ceresin)。

[0182] 在本发明中,在调色剂中蜡的含量优选 3.0 至 15.0 质量%,更优选 3.0 至 10.0 质量%。当蜡的含量落入上述范围内时,能够有利地保持脱模性能,同时维持调色剂的耐热贮存稳定性。

[0183] 在本发明中,在差示扫描量热法(DSC)的测量中,蜡具有优选 60℃ 以上至 90℃ 以下的最大吸热峰的峰值温度。当最大吸热峰的峰值温度落入上述范围内时,蜡适当地暴露于调色剂表面,并能够满足低温定影性和耐热贮存稳定性。

[0184] 在本发明中,调色剂基础颗粒(A)可包括含有以下项目 i) 和 ii) 的蜡分散介质:

[0185] i) 通过使用以下合成的共聚物:苯乙烯类单体和一种或两种以上选自含氮乙烯基单体、含羧基单体、含羟基单体、丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体中的单体;和

[0186] ii) 聚烯烃。

[0187] 蜡分散介质的含量优选 2.5 质量%以上至 10.0 质量%以下。

[0188] 此外,蜡分散介质优选共聚物和接枝聚烯烃,所述共聚物通过使用以下合成:苯乙烯类单体和一种或两种以上选自含氮乙烯基单体、含羧基单体、含羟基单体、丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体中的单体。

[0189] 在本发明中,制备通过熔融和混合作为母料的蜡分散液获得的产物,在所述蜡分散液中将酯蜡和上述蜡分散介质溶解于乙酸乙酯中。然后,在制备作为蜡分散母料的油相时,优选将获得的产物添加至主要由聚酯形成的粘结剂树脂(a)中。

[0190] 此外,作为用于本发明的酯蜡,优选使用预先已细分散于蜡分散液中的酯蜡。

[0191] 蜡分散介质具有不仅改进蜡分散性而且改进磁性物质分散性的效果。为了充分显示这些效果,在调色剂基础颗粒(A)中蜡分散介质的含量优选 2.5 质量%以上至 10.0 质量%以下,更优选 2.5 质量%以上至 7.5 质量%以下。

[0192] 接下来,以下描述用于本发明的磁性物质。

[0193] 作为用于本发明的磁性物质,示例以下:氧化铁如磁铁矿和铁氧体;金属如铁、钴和镍;金属如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、铈、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和矾,以及这些金属的合金;及其混合物。

[0194] 用于本发明的磁性物质通过例如以下方法生产。将金属盐和硅酸盐等添加至亚铁盐的水溶液中。其后,以相对于铁组分当量以上的量添加碱如氢氧化钠。由此,制备包含氢氧化亚铁的水溶液。吹送空气,同时将制备的水溶液的 pH 保持在 7 以上(优选 pH8 至 10),进行氢氧化亚铁的氧化反应,同时将该水溶液加热至 70℃ 以上。因而,首先生成用作磁性物质核的晶种。

[0195] 接下来,将基于之前添加的碱量包含约当量的硫酸亚铁水溶液添加至包含晶种的浆状液体中。其后,吹送空气,同时液体的 pH 维持在 6 至 10,进行氢氧化亚铁的反应以生长具有晶种作为核的磁性氧化铁颗粒。生产磁性氧化铁的方法特征在于:包括与调节 pH 组合逐步进行氧化反应。氧化反应根据 pH 逐步进行,例如在反应初期 pH 为 9 至 10,在反应中期 pH 为 8 至 9,在反应后期 pH 为 6 至 8。用该方法,能够容易地控制磁性氧化铁最外表面的组成比。注意,虽然随着氧化反应进行,液体的 pH 移向酸性侧,但优选将液体的 pH 保持在不小于 6。

[0196] 作为要添加的除了硫酸盐之外的盐,可使用硝酸盐和氯化物。此外,作为要添加的硅酸盐,示例硅酸钠和硅酸钾。

[0197] 作为亚铁盐,可使用在通过硫酸法生产钛时通常作为副产物产生的硫酸亚铁,和通过铜板的表面洗涤作为副产物产生的硫酸亚铁。此外,也可使用氯化亚铁。

[0198] 例如,通常,在通过水溶液法生产磁性物质时,从防止在反应时粘度增大和硫酸亚铁溶解度的观点,使用具有 0.5 至 2mol/l 铁浓度的硫酸盐水溶液。通常,硫酸亚铁浓度越小,产物的晶粒尺寸越细。在反应中,空气量越大,反应温度越低,产物容易形成细颗粒。

[0199] 在本发明中,优选使用具有通过用扫描电子显微镜观察照片的球形、八面体形或六面体形的磁性物质。也可使用其混合物。

[0200] 在本发明中,磁性物质具有优选 0.3 至 2.0g/cm³,更优选 0.5 至 1.3g/cm³ 的基于以下所述的测量方法的堆积密度。当堆积密度落入上述范围内时,在生产调色剂时调色剂与其他构成材料的混合性优良,因而改进调色剂的分散性。

[0201] 在本发明中,磁性物质具有优选 15.0m²/g 以下,更优选 12.0m²/g 以下,进一步优选 3.0m²/g 以上,更优选 5.0m²/g 以上的基于下述测量方法的 BET 比表面积。当磁性物质的 BET 比表面积落入该范围内时,可控制磁性物质的水分吸附,并能够有利地维持磁性调色剂的带电性能。

[0202] 在本发明中,作为磁性物质的磁特性,在 79.6kA/m 的磁场中的磁化强度优选 10 至 200Am²/kg,更优选 50 至 100Am²/kg。此外,残余磁化强度优选 1 至 100Am²/kg,更优选 2 至 20Am²/kg。此外,矫顽力优选 1 至 30kA/m,更优选 2 至 15kA/m。磁性物质具有这些磁特性,因此磁性调色剂能够获得有利的显影性能,同时保持图像浓度与起雾之间的平衡。

[0203] 在本发明中,基于下述测量方法,磁性物质具有优选 0.10 μm 以上至 0.30 μm 以下的数均粒径。更优选 0.15 μm 以上至 0.25 μm 以下。当磁性物质满足上述范围时,在粘结剂树脂(a)中磁性物质的分散性方面其是有利的,并能够获得调色剂的带电均匀性、调色剂的着色性能和色度。此外,用于本发明的磁性物质具有优选 50% 以下的变异系数,基于颗

粒数量。通过调节变异系数至上述范围,能够改进磁性物质的分散性并能够获得色度优良的调色剂。

[0204] 通过调节在生产磁性物质时的温度和处理时间,磁性物质的数均粒径和变异系数能够满足上述范围。

[0205] 以优选 30 质量份以上至 120 质量份以下的量包括磁性物质,相对于 100 质量份粘结剂树脂 (a)。更优选 40 质量份以上至 110 质量份以下。当磁性物质的含量小时,着色性能不充分,调色剂的磁化强度降低,因此在调色剂承载构件中磁性物质的拘束力 (restraint force) 降低。结果,趋于发生如飞散和起雾的问题。另一方面,当包括大量磁性物质时,变得难以控制磁性物质在调色剂颗粒中的分散。此外,调色剂的溶解特性改变,在低温下的定影性劣化,并趋于发生如低温污损和光泽不足的问题。

[0206] 本发明的调色剂包括磁性物质并显示黑色。然而,本发明的调色剂可与其他黑色着色剂组合使用。此外,可一起使用其他着色剂以调节色度。

[0207] 作为其他黑色着色剂,也可一起使用有机颜料如炭黑和苯胺黑,和金属氧化物如非磁性黑色复合氧化物。作为炭黑,示例以下:炭黑如炉黑、槽法炭黑、乙炔黑、热裂炭黑或灯黑。

[0208] 特别地,当使用带红色磁性物质时,使用添加蓝色或青色类着色剂的磁性物质是有效的。

[0209] 作为青色类着色剂,可使用颜料或染料。作为颜料,具体地,示例以下颜料:C. I. 颜料蓝 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62 和 66 ;C. I. 瓮蓝 6 和 C. I. 酸性蓝 45。作为染料,示例以下染料:C. I. 溶剂蓝 25、36、60、70、93 和 95。可将它们单独添加,或将它们的两种以上组合添加。

[0210] 在调色剂通过溶液悬浮法生产的情况下,不优选使用对水具有极高溶解度的染料或颜料作为着色剂。当使用染料或颜料时,在调色剂的生产过程中,将染料或颜料溶解于水中,造粒可能混乱,不能够获得期望的着色。

[0211] 在本发明中,如果需要,可使用电荷控制剂。可将电荷控制剂引入调色剂基础颗粒 (A) 或表面层 (B) 中。

[0212] 作为电荷控制剂,示例以下:苯胺黑类染料、三苯甲烷类染料、含金偶氮配合物染料、钼酸螯合物颜料、若丹明类染料、烷氧类胺、季铵盐 (包括氟改性季铵盐)、烷基酰胺、磷的单体或化合物、钨的单体或化合物、氟类活化剂、水杨酸的金属盐和水杨酸衍生物的金属盐。

[0213] 具体地,示例以下。作为苯胺黑类染料的 BONTRON N-03,作为季铵盐的 BONTRON P-51,作为含金偶氮染料的 BONTRONS-34,作为 α -萘酚酸类金属配合物的 E-82,作为水杨酸类金属配合物的 E-84,作为酚醛类缩合物的 E-89 (所有这些由 OrientChemical Industries 制造),作为季铵盐钼配合物的 TP-302 和 TP-415 (所有这些由 HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. 制造),作为季铵盐的 Copy Charge P SYVP2038,作为三苯甲烷衍生物的 Copy Blue PR,作为季铵盐的 Copy Charge NEG VP2036 和 Copy Charge NXVP434 (所有这些由 Hoechst AG. 制造),LRA-901,作为硼配合物的 LR-147 (由 Japan Carlit Co., Ltd 制造),酞菁铜,花,喹吖啶酮,偶氮类颜料和具有磺酸基、羧基和季铵盐等作为官能团的高分子类化合物。

[0214] 接下来,描述引入本发明的调色剂中的表面层(B)。

[0215] 表面层(B)包括树脂(b)。树脂(b)包括选自聚酯树脂(b1)、乙烯基树脂(b2)和聚氨酯树脂(b3)组成的组中的树脂。作为树脂(b),在组合使用两种以上树脂时没有危害。

[0216] 树脂(b)在侧链上优选具有至少一个选自羧基、磺酸基、羧酸盐基和磺酸盐基组成的组中的官能团。

[0217] 特别地,优选树脂(b)包括磺酸基,树脂(b)的磺酸基值(sulfonic group value)为1mgKOH/g以上至25mgKOH/g以下。

[0218] 为了降低表面层(B)的熔融粘度,优选各自具有聚酯作为构成要素的聚酯树脂(b1)或聚氨酯树脂(b3)。此外,考虑到与溶剂的适当亲和性、调节水分散性和粘度的容易性以及粒径均匀化的容易性,树脂(b)特别优选包括作为由氨基甲酸酯键形成的化合物的聚氨酯树脂(b3)。

[0219] 用于本发明的树脂(b)的玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 大于粘结剂树脂(a)的玻璃化转变温度 $T_g(a)$ 。为了将玻璃化转变温度 $T_g(b)$ 设定至预定值,优选控制树脂(b)的单体种类、分子量和分支结构。 $T_g(b)$ 优选 50°C 以上至 100°C 以下。此外,更优选 55°C 以上至 90°C 以下。当 $T_g(b)$ 落入上述范围内时,能够改进耐热贮存稳定性,而不劣化低温定影性。

[0220] 作为聚酯树脂(b1),可使用与粘结剂树脂(a)相同的原料,并可与粘结剂树脂(a)相同的方式生产。然而,在聚酯树脂(b1)通过溶液悬浮法生产的情况下,当使用容易溶解于溶剂中的原料时,在造粒步骤或壳构成时难以维持作为调色剂颗粒的形状。因此,优选引入具有高极性的单体。

[0221] 聚酯树脂(b1)优选具有磺酸基。聚酯树脂(b1)具有1mgKOH/g以上至25mgKOH/g以下,更优选10mgKOH/g以上至25mgKOH/g以下的磺酸基值。

[0222] 乙烯基树脂(b2)为通过均聚或共聚乙烯基类单体获得的聚合物。作为要使用的乙烯基类单体,示例以下单体。

[0223] (1) 乙烯基类烃:

[0224] (1-1) 脂族乙烯基类烃:链烯如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、庚烯、二异丁烯、辛烯、十二烯、十八烯,和除上述烯烃之外的 α -烯烃;链二烯如丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,6-己二烯和1,7-辛二烯。

[0225] (1-2) 脂环族乙烯基类烃:单-或双环烯和链二烯如环己烯、环戊二烯、二环戊二烯、乙烯基环己烯和亚乙基双环庚烯;和萜烯如蒎烯、蒎烯和蒎。

[0226] (1-3) 芳族乙烯基类烃:苯乙烯及其烃基(烷基、环烷基、芳烷基和/或链烯基)取代基如 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、苯基苯乙烯、环己基苯乙烯、苄基苯乙烯、氯氧基苯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、三乙烯基苯和乙烯基萘。

[0227] (2) 含羧基乙烯基类单体及其金属盐:

[0228] 各自具有3-30个碳原子的不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、其酸酐和其单烷基(具有1-24个碳原子)酯,例如,含羧基乙烯基类单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、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、柠康酸单烷基酯和肉桂酸。

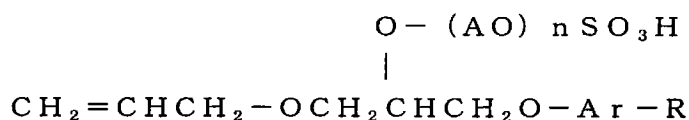
[0229] (3) 含磺酸基乙烯基类单体、乙烯基类磺酸单酯化产物及其盐：

[0230] 具有 2 至 14 个碳原子的链烯磺酸如乙烯基磺酸、丙烯酰磺酸、甲基丙烯酰磺酸、甲基乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸；各自具有 2-24 个碳原子的烷基衍生物如 α -甲基苯乙烯磺酸；硫代（羟基）烷基-丙烯酸酯或丙烯酰胺，硫代（羟基）烷基-甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺，如丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、2-羟基-3-丙烯酰氧丙基磺酸酯、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙基磺酸酯、2-丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙烷磺酸酯、2-甲基丙烯酰氨基-2,2-二甲基乙烷磺酸酯、2-丙烯酰氧乙烷磺酸酯、2-甲基丙烯酰氧乙烷磺酸酯、3-丙烯酰氧-2-羟基丙烷磺酸酯、3-甲基丙烯酰氧-2-羟基丙烷磺酸酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸酯、2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸酯、3-丙烯酰胺-2-羟基丙烷磺酸酯、3-甲基丙烯酰胺-2-羟基丙烷磺酸酯、烷基（具有 3-18 个碳原子）烯丙基硫代琥珀酸酯、聚（ $n = 2$ 至 30）氧化烯（乙烯、丙烯、丁烯：单、无规或嵌段共聚物）单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯硫酸酯 [聚（ $n = 5$ 至 15）氧丙烯单甲基丙烯酸酯磺酸酯等]、聚氧乙烯多环苯基醚硫酸酯和由下式 (1-1) 至 (1-3) 表示的硫酸酯或含磺酸基的单体；及其盐。

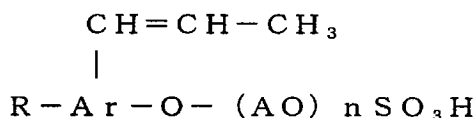
[0231] [化学式 1]

[0232]

(1-1)



(1-2)



(1-3)



[0233] 在式 (1-1) 至 (1-3) 中：R 表示具有 1 至 15 个碳原子的烷基；A 表示具有 2 至 4 个碳原子的链烯基；如果 n 表示 2 以上，A 可彼此相同或不同，如果 A 彼此不同， $(\text{AO})_n$ 可为无规聚合物或嵌段聚合物；Ar 表示苯环；n 表示 1 至 50 的整数；R' 表示可用氟原子取代的具有 1 至 15 个碳原子的烷基。

[0234] 乙烯基树脂 (b2) 优选具有磺酸基。乙烯基树脂 (b2) 的磺酸基值优选 1mgKOH/g 以上至 25mgKOH/g 以下，更优选 10mgKOH/g 以上至 25mgKOH/g 以下。

[0235] 聚氨酯树脂 (b3) 为二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物，其为预聚物。通过调节二醇组分和二异氰酸酯组分，可获得具有各种功能的树脂。

[0236] 上述二异氰酸酯组分的实例包括以下二异氰酸酯。

[0237] 具有 6-20 个碳原子（排除在 NCO 基团中的碳原子，以下相同）的芳族二异氰酸酯、

具有 2 至 18 个碳原子的脂族二异氰酸酯、具有 4 至 15 个碳原子的脂环族二异氰酸酯、具有 8 至 15 个碳原子的芳香烃二异氰酸酯和这些二异氰酸酯各自的改性产物（包含氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、脲二酮 (uretho dione)、脲亚胺 (urethoimine)、异氰脲酸酯或噁唑烷酮基团的改性产物，下文中称为“改性二异氰酸酯”），和它们的两种以上的混合物。

[0238] 芳族二异氰酸酯的实例如下：1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,5- 亚萘基二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯和 4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)。

[0239] 脂族二异氰酸酯的实例如下：亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11- 十一烷三异氰酸酯、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6- 二异氰酸甲酯基己酸酯、双 (2- 异氰酸乙酯基) 富马酸酯、双 (2- 异氰酸乙酯基) 碳酸酯和 2- 异氰酸乙酯基 -2,6- 二异氰酸己酸酯。

[0240] 脂环族二异氰酸酯的实例如下：异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二环己基甲烷 -4,4' - 二异氰酸酯 (氢化 MDI)、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯 (氢化 TDI)、双 (2- 异氰酸乙酯基) -4- 环己烯 -1,2- 二羧酸酯、2,5- 降冰片烷二异氰酸酯和 2,6- 降冰片烷二异氰酸酯。

[0241] 芳香烃二异氰酸酯的实例如下：间亚二甲苯基二异氰酸酯、对亚二甲苯基二异氰酸酯 (XDI) 和 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ - 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (TMXDI)。

[0242] 改性二异氰酸酯的实例包括异氰酸酯的改性产物如改性 MDI (聚氨酯改性 MDI、碳二亚胺改性 MDI 或三烷基磷酸酯改性 MDI) 和聚氨酯改性 TDI，及它们的两种以上的混合物 [如改性 MDI 和聚氨酯改性 TDI 的组合 (含异氰酸酯预聚物)]。

[0243] 其中，优选具有 6 至 15 个碳原子的芳族二异氰酸酯、具有 4 至 12 个碳原子的脂族二异氰酸酯和具有 4-15 个碳原子的脂环族二异氰酸酯。特别优选 HDI、XDI 和 IPDI。

[0244] 此外，作为在树脂 (b) 中的聚氨酯树脂 (b3)，除了上述二异氰酸酯组分之外，可使用具有三个以上官能团的异氰酸酯化合物。具有三个以上官能团的异氰酸酯化合物的实例包括聚烯丙基多异氰酸酯 (PAPI)、4,4',4'' - 三苯甲烷三异氰酸酯、间异氰酸苯基磺酰基异氰酸酯和对异氰酸苯基磺酰基异氰酸酯。

[0245] 此外，作为能够用于聚氨酯树脂 (b3) 的二醇组分，示例以下：亚烷基二醇 (乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、十四烷二醇、新戊二醇和 2,2- 二乙基 -1,3- 丙二醇)；亚烷基醚二醇 (alkylene etherglycols) (二甘醇、三甘醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇)；脂环族二醇 (1,4- 环己烷二甲醇和氢化双酚 A 等)；双酚 (双酚 A、双酚 F 和双酚 S 等)；脂环族二醇的烯化氧 (环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷等) 加合物；双酚的烯化氧 (环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷等) 加合物；及聚内酯二醇 (聚 ϵ - 己内酯二醇等) 和聚丁二烯二醇。亚烷基醚二醇的烷基部分可为直链或支链。在本发明中，优选使用具有分支结构的亚烷基二醇。

[0246] 其中，考虑到与乙酸乙酯的溶解性 (亲和性)，优选烷基结构，并优选使用具有 2-12 个碳原子的亚烷基二醇。

[0247] 在聚氨酯树脂中，除了二醇组分之外，也可将在末端具有羟基的聚酯寡聚物 (具有末端二醇的聚酯寡聚物) 有利地用作二醇组分。

[0248] 此时,具有末端二醇的聚酯寡聚物的分子量(数均分子量)优选 3,000 以下,更优选 800 以上至 2,000 以下。

[0249] 当具有末端二醇的聚酯寡聚物的分子量超过上述分子量时,则与在末端具有异氰酸酯的化合物的反应性降低。结果,聚酯的性质变得过强,以致不溶于乙酸乙酯中。

[0250] 此外,在构成二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物的单体中,具有末端二醇的聚酯寡聚物的含量优选 1mol% 以上至 10mol% 以下,更优选 3mol% 以上至 6mol% 以下。

[0251] 当具有末端二醇的聚酯寡聚物的含量超过 10mol% 以上时,在一些情况下二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物变得溶于乙酸乙酯。

[0252] 另一方面,当具有末端二醇的聚酯寡聚物的含量小于 1mol% 时,二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物变为热力学上过于固态,从而抑制定影性能或降低与粘结剂树脂(a)的亲水性,导致在一些情况下难以形成表面层。

[0253] 优选具有末端二醇的聚酯寡聚物的聚酯骨架和粘结剂树脂(a)的聚酯骨架相同,以形成有利的胶囊型调色剂颗粒。原因与以下相关:在表面层上的二醇组分和二异氰酸酯组分的反应产物与调色剂基础颗粒(核)之间的亲水性。

[0254] 此外,具有末端二醇的聚酯寡聚物可具有用环氧乙烷或环氧丙烷等改性的酯键。

[0255] 除了二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物之外,聚氨酯树脂可一起包括通过氨基甲酸酯键与氨基化合物和异氰酸酯化合物的反应产物连接的化合物。

[0256] 氨基化合物的实例包括:二胺如二氨基乙烷、二氨基丙烷、二氨基丁烷、二氨基己烷、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺,IPDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、氨基乙醇胺、胍和水合胍;及三胺如三乙胺、二乙烯三胺和 1,8-二氨基-4-氨基辛烷。

[0257] 除了上述化合物之外,聚氨酯树脂可一起包括异氰酸酯化合物和具有含高反应性氢的基团如羧基、氰基和巯基的化合物的反应产物。

[0258] 聚氨酯树脂在侧链上优选包括羧基、磺酸基、羧酸盐基或磺酸盐基。因而,容易形成水性分散液,并且该树脂对于稳定地形成胶囊型结构而在油相的溶剂中不熔融是有效的。树脂可通过将羧基、磺酸基、羧酸盐基或磺酸盐基引入二醇组分或二异氰酸酯组分的侧链中来容易地生产。

[0259] 在侧链上引入羧基基团或羧酸盐的二醇组分的实例包括二羟基羧酸如二羟基乙酸、二羟基丙酸、二羟基丁酸盐(dimethylol butanoate)、二羟基丁酸酯(dimethylol butyrate)和二羟基戊酸,及其金属盐。

[0260] 另一方面,在侧链上引入磺酸基或磺酸盐的二醇组分的实例包括磺基间苯二甲酸、N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙烷磺酸,及其金属盐。

[0261] 在侧链上引入羧基、磺酸基、羧酸盐或磺酸盐的二醇组分的含量优选 10mol% 以上至 50mol% 以下,更优选 20mol% 以上至 30mol% 以下,相对于形成二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物的所有单体。

[0262] 当二醇组分的含量小于 10mol% 时,下述树脂细颗粒的分散性趋于劣化,在一些情况下损害造粒性。另一方面,当二醇组分的含量大于 50mol% 时,二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物可溶解于水性介质中,并且可能不发挥作为分散剂的功能。

[0263] 表面层(B)优选为通过使用包括树脂(b)的树脂细颗粒形成的层。制备上述树脂

细颗粒的方法不特别限定,为乳液聚合法或包括以下的方法:将树脂溶解于溶剂中,或将树脂熔融,以使树脂液化;使该液体悬浮于水性介质中以使该液体造粒。

[0264] 在制备树脂细颗粒中,可使用已知表面活性剂或分散剂,或形成各树脂细颗粒的树脂可具有自乳化性。

[0265] 当树脂细颗粒通过将树脂溶解于溶剂中制备时可使用的溶剂的实例包括,但不特别限于以下溶剂:烃类溶剂如乙酸乙酯、二甲苯和己烷,卤化烃类溶剂如二氯甲烷、氯仿和二氯乙烷,酯类溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异丙酯,醚类溶剂如二乙醚,酮类溶剂如丙酮、甲乙酮、二异丁酮、环己酮和甲基环己酮,及醇类溶剂如甲醇、乙醇和丁醇。

[0266] 此外,在制备树脂细颗粒的情况下,使用各自包含二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物的树脂细颗粒作为分散剂的生产方法为一个优选实施方案。用该生产方法,生产具有二异氰酸酯组分的预聚物,将所得物快速分散于水中,随后,向其中添加二醇组分,由此将侧链延长或交联。

[0267] 即,以下方法适合用于生产具有期望物理性质的二醇组分与二异氰酸酯组分的反应产物:将具有二异氰酸酯组分的预聚物和需要时的任何其他必要组分溶解或分散于在上述溶剂中在水中具有高溶解度的溶剂如丙酮和醇中,然后将所得物装入水中,以将具有二异氰酸酯组分的预聚物快速地分散,随后,添加二醇组分。

[0268] 包括树脂(b)的树脂细颗粒的数均粒径优选30nm以上至100nm以下,以使调色剂颗粒形成胶囊结构。当数均粒径落入上述范围内时,能够获得高造粒稳定性,并能够防止颗粒彼此的聚结或变形颗粒的产生。此外,胶囊结构的形成变得容易,能够获得具有特别有利的耐热贮存稳定性的调色剂。

[0269] 下文中,描述用于本发明的调色剂颗粒的容易的制备方法,但不限于此。

[0270] 调色剂颗粒优选如下获得:在其中分散包含树脂(b)的树脂细颗粒的水性介质(下文中,可称为水相)中,将溶解产物或分散产物(下文中,可称为油相)分散,该溶解产物或分散产物通过将至少分散粘结剂树脂(a)、磁性物质和蜡,于有机介质中来获得,所述粘结剂树脂(a)主要由聚酯形成;从获得的分散液中除去有机介质;并干燥所得物。

[0271] 在上述体系中,当将溶解产物或分散产物(油相)悬浮于水相中时,树脂细颗粒起到分散剂的作用。调色剂颗粒通过上述方法制备,由此能够容易地获得胶囊型调色剂颗粒,而不需要在调色剂表面上的聚集过程。

[0272] 在油相的制备方法中,作为溶解粘结剂树脂(a)等的有机介质,示例以下:烃类溶剂如乙酸乙酯、二甲苯和己烷,卤化烃类溶剂如二氯甲烷、氯仿和二氯乙烷,酯类溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异丙酯,醚类溶剂如二乙醚,及酮类溶剂如丙酮、甲乙酮、二异丁酮、环己酮和甲基环己酮。

[0273] 粘接剂树脂(a)优选以树脂溶解于有机介质中的树脂分散液的形式使用。在此情况下,粘结剂树脂(a)以优选40质量%至60质量%的范围作为树脂组分共混于有机介质中,考虑到在下一步骤中容易生产,共混量依赖于树脂的粘度和溶解度。此外,在溶解树脂时,优选在有机介质的沸点以下加热树脂,这是因为树脂的溶解度增大。

[0274] 蜡和磁性物质也优选分散于有机介质中的形式。使用如上所述的有机介质。即,蜡的分散液和磁性物质的分散液优选通过将借助于湿法或干法预先机械粉碎的蜡和磁性物质分散于有机介质中来制备。

[0275] 注意,蜡和磁性物质的分散性能够通过添加与蜡和磁性物质的每一种匹配的分散剂或树脂来增大。分散剂和树脂依赖于要使用的蜡、磁性物质、树脂和有机溶剂而改变,可通过适当选择它们来使用。磁性物质优选在有机介质中预先分散后与粘结剂树脂(a)一起使用。特别地,溶解产物或分散产物优选通过以下制备:将磁性物质与部分粘结剂树脂(a)预先分散于有机介质中,然后混合所得物与剩余粘结剂树脂(a)和蜡。

[0276] 油相可通过以下制备:将树脂分散液、蜡分散液、磁性物质分散液和有机介质的每一种以期望量共混,并将各组分分散于有机介质中。

[0277] 下文中,用实例更详细地描述磁性物质分散液的制备方法。

[0278] 在本发明中,为了增大磁性物质的分散性,使用以下技术。(1)湿式分散(介质分散)

[0279] 该方法包括在分散用介质存在下将磁性物质分散于溶剂中。例如,将磁性物质、树脂、其他添加剂和有机溶剂混合,然后在分散用介质存在下使用分散机将该混合物分散。收集分散用介质,并获得磁性物质分散液。作为分散机,例如,使用磨耗机(Attritor)(MITSUBISHI MACHINE Co., Ltd.)。作为分散用介质,示例氧化铝、氧化锆、玻璃和铁的珠,并优选几乎不造成介质污染的氧化锆珠。在此情况下,该珠直径优选2mm至5mm,这是因为分散性优良。

[0280] (2)干式捏合

[0281] 将树脂、磁性物质、其他添加剂用捏合机和辊型分散机熔融捏合。将获得的树脂和磁性物质的熔融捏合产物粉碎,并溶解于有机介质中,由此获得磁性物质分散液。

[0282] 以下技术对于额外增大磁性物质的分散性是有效的。

[0283] (3)干式熔融捏合产物的湿式分散

[0284] 使用分散用介质和分散机,将使用通过上述干式捏合获得的树脂和磁性物质的熔融捏合产物生产的磁性物质分散液进行湿式分散。

[0285] (4)在生产干式熔融捏合产物时溶剂的添加

[0286] 在生产干式熔融捏合产物时添加溶剂。在熔融捏合时的温度优选等于或高于树脂的玻璃化转变温度(T_g),等于或低于溶剂的沸点。要使用的溶剂优选能够溶解树脂的溶剂,并优选用于油相的溶剂。

[0287] (5)在生产干式熔融捏合产物时蜡的添加

[0288] 在生产干式熔融捏合产物时添加蜡。在熔融捏合时的温度优选等于或高于树脂的玻璃化转变温度(T_g),等于或低于溶剂的沸点。要使用的蜡可为能够溶解于油相的蜡,也可使用具有相对高熔点的其他蜡。

[0289] (6)将与磁性物质具有高亲和性的树脂用作树脂

[0290] 作为在生产干式熔融捏合产物时使用的树脂,使用与磁性物质具有高亲和性的树脂。例如,对于主要由聚酯形成的粘结剂树脂(a),使用至少两种树脂(a1)和(a2)。将磁性物质用树脂(a2),树脂的一种来分散。此处,将从至少一种脂族二醇合成的树脂用作树脂(a1),并将结晶性聚酯或从至少一种芳族二醇合成的树脂用作树脂(a2)。

[0291] 此外,在混合各分散液后通过超声波的细分散过程是有效的。在此情况下,油相制备后磁性物质在分散液中的团聚物松散并能够将各分散液进一步细分散。

[0292] 水性分散介质仅包括水,也可一起使用与水可混溶的溶剂。与水可混溶的溶剂的

实例包括醇（甲醇、异丙醇、乙二醇）、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、溶纤剂（甲基溶纤剂）和低级酮（丙酮、甲乙酮）。此外，优选的方法包括将用作油相的有机介质以适当量混合于用于本发明的水性介质中。推测该方法具有以下效果：在造粒期间的液滴稳定性增大，并且油相容易悬浮于水性介质中。

[0293] 在本发明调色剂的生产中，优选使用在水性介质中分散的包含树脂（b）的树脂细颗粒。根据在下一步骤中油相的稳定性和调色剂基础颗粒的胶囊化，将包含树脂（b）的树脂细颗粒以期量共混。当将树脂细颗粒用于形成表面层（B）时，树脂细颗粒的用量优选 2.0 质量份以上至 15.0 质量份以下，相对于 100 质量份调色剂基础颗粒（A）。

[0294] 将已知表面活性剂、分散剂、分散稳定剂、水溶性聚合物或粘度调节剂添加至水性介质中。

[0295] 表面活性剂的实例包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂。在形成调色剂颗粒时，可与极性结合来适当选择各表面活性剂。

[0296] 表面活性剂的具体实例包括阴离子表面活性剂如烷基苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐和磷酸盐；包括胺盐型表面活性剂的阳离子表面活性剂如烷基胺盐、氨基醇脂肪酸衍生物、多胺脂肪酸衍生物和咪唑啉，及季铵盐型表面活性剂如烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐和苯索氯铵；非离子表面活性剂如脂肪酸酰胺衍生物和多醇衍生物；和两性表面活性剂如丙氨酸、十二烷基二（氨基乙基）氨基乙酸、二（辛基氨基乙基）氨基乙酸和 N-烷基-N,N-二甲基铵甜菜碱。

[0297] 分散剂的实例如下：酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 α -氰基甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、富马酸、马来酸和马来酸酐；各自具有羟基的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体如丙烯酸 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、二甘醇单丙烯酸酯、二甘醇单甲基丙烯酸酯、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酸酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺；乙烯基醇，或乙烯基醇的醚如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基丙基醚；含乙烯基醇和羧基的化合物的酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺和其羟甲基化合物；酰氯如烯丙酰氯和甲基烯丙酰氯；各自具有氮原子或含氮原子杂环的物质的均聚物或共聚物如乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉、乙烯基咪唑和吡丙啉（ethyleneimine）；聚氧乙烯类如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧丙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺、聚氧丙烯烷基酰胺、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基苯基醚、聚氧乙烯硬脂基苯基酯和聚氧乙烯壬基苯基酯；和纤维素如甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。

[0298] 当使用分散剂时，考虑到调色剂的带电，可能残留在各调色剂颗粒表面上的分散剂优选通过溶解和洗涤来除去。

[0299] 在本发明中，优选使用分散稳定剂。原因如下：其中溶解作为调色剂主要组分的粘结剂树脂（a）的有机介质具有高粘度。因此，应该使用分散稳定剂以围绕液滴，所述液滴借助于高剪切力通过有机介质的细分散形成。因此，防止液滴的再团聚，并使液滴稳定。

[0300] 可将各无机分散稳定剂和有机分散稳定剂用作分散稳定剂。无机分散稳定剂优选如下：稳定剂可通过任何一种对于溶剂各自不具有亲和性的酸如盐酸来除去，这是因为在分散后，调色剂颗粒在稳定剂粘附至各颗粒表面上的状态下造粒。例如，可使用碳酸钙、氯

化钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、羟基磷灰石或三磷酸钙。

[0301] 用于制备调色剂颗粒的分散方法不特别限定,可使用通用设备如低速剪切型、高速剪切型、摩擦型、高压喷射型或超声波;优选高速剪切型,以使分散颗粒可各自具有约 $2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的粒径。

[0302] 具有旋转叶片的搅拌设备不特别限定,可使用任何设备,只要该设备通常用作在分散方法中的乳化器或分散机即可。该设备的实例包括:连续乳化器如 Ultraturrax(由 IKA 制造)、POLYTRON(由 KINEMATICA Inc 制造)、TK 自动均质机(TKAutohomomixer)(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)、Ebaramilder(由 EBARA CORPORATION 制造)、TK Homomic Line Flow(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)、胶体磨(Colloid Mill)(由 ShinkoPantec Co., Ltd. 制造)、断木机(Slasher)、三角形湿粉碎机(Trigonal Wet Pulverizer)(由 Mitsui Miike Machinery Co., Ltd. 制造)、Cavitron(由 EuroTec 制造)和 Fine Flow Mill(由 PacificMachinery & Engineering Co., Ltd. 制造);分批型或连续两用乳化机如 CLEAR MIX(由 MTECHNIQUE Co., Ltd. 制造)和 Filmix(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)。

[0303] 当将高速剪切型分散机用于分散方法时,该机器的旋转数不特别限定,典型地为约 1,000rpm 至 30,000rpm,优选 3,000rpm 至 20,000rpm。

[0304] 在分批型分散机的情况下,在分散方法中用于分散的时间典型地为 0.1 分钟至 5 分钟。在分散时的温度典型地为 10°C 至 150°C (在加压下),或优选 10°C 至 100°C 。

[0305] 可采用以下方法以从所得分散液中除去有机溶剂:逐渐升高整个体系的温度,以将在各液滴中的有机溶剂完全地蒸发除去。

[0306] 可选地,也可采用以下方法:将分散液在干燥气氛中喷雾,并完全除去在各液滴中的水不溶性有机溶剂,然后形成调色剂颗粒,与该形成一起,蒸发除去在分散液中的水。

[0307] 在此情况下,其中将分散液喷雾的干燥气氛为例如,通过加热空气、氮气、二氧化碳气体或组合气体获得的气体,特别地,通常使用加热至等于或高于在要使用的溶剂中具有最高沸点的溶剂的沸点温度的各种气流。使用喷雾干燥器、带式干燥机或旋转窑等的任何一种的短时间处理提供充分的目标品质。

[0308] 当通过分散方法获得的分散液显示宽粒度分布,并进行洗涤和干燥处理,同时维持该粒度分布时,粒度分布可通过将调色剂颗粒分级来调制(order),以使颗粒具有期望的粒度分布。

[0309] 用于该分散方法的分散剂优选从所得分散液中除去。该除去更优选与分级操作同时进行。

[0310] 在生产方法中,在已除去有机溶剂后,进一步设置加热过程。通过设置加热过程,能够平滑调色剂颗粒表面,并能够调节调色剂颗粒表面的球形度。

[0311] 在分级操作中,细颗粒部分可通过旋风分离器(cyclone)、倾析器或离心分离等在液体中除去。当然,分级可在获得干燥后粉末之后进行,但从效率的方面,优选在液体中分级。

[0312] 在分级操作中获得的不需要的细颗粒或粗颗粒可再次进行溶解过程,然后用于形成颗粒。在此情况下,细颗粒或粗颗粒可为湿状态。

[0313] 在本发明的调色剂中,可使用各自用作用于辅助调色剂的流动性、显影性能和带电性能的外部添加剂的无机细颗粒。

[0314] 无机细颗粒的一次颗粒各自具有优选 5nm 至 2 μm , 或更优选 5nm 至 500nm 的数均粒径。此外, 无机细颗粒具有优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的根据 BET 法的比表面积。

[0315] 无机细颗粒以优选 0.01 质量份至 5 质量份, 或更优选 0.01 至 2.0 质量份的比例使用, 相对于 100 质量份调色剂颗粒。

[0316] 无机细颗粒可为一种, 或可为多种的组合。

[0317] 无机细颗粒的具体实例如下: 二氧化硅、氧化铝、氧化钛、钛酸钡、钛酸镁、钛酸钙、钛酸锶、氧化锌、氧化锡、硅砂、粘土、云母、硅灰石、硅藻土、氧化铬、氧化铈、铁丹、三氧化铋、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、碳化硅和氮化硅。

[0318] 为了抑制在高湿度下调色剂的流动特性和带电特性的劣化, 无机细颗粒优选使用表面处理剂进行疏水处理。

[0319] 优选的表面处理剂的实例包括硅烷偶联剂、甲硅烷基化剂、具有烷基氟化物基团的硅烷偶联剂、有机钛酸类偶联剂、铝类偶联剂、硅油和改性硅油。

[0320] 用于除去转印后残留在感光构件或一次转印介质上的调色剂的外部添加剂(清洁性能改进剂)为例如以下物质的任何一种: 脂族酸金属盐如硬脂酸锌和硬脂酸钙, 以及通过无皂乳液聚合生产的聚合物细颗粒如聚甲基丙烯酸甲酯细颗粒和聚苯乙烯细颗粒。优选上述聚合物细颗粒显示相对窄的粒度分布, 并具有优选 0.01 至 1 μm 的数均粒径。

[0321] 以下描述本发明调色剂的各种物理性质的测量方法。

[0322] < 测量树脂的软化点 (T_m) 的方法 >

[0323] 树脂的软化点 (T_m) 通过为恒定负荷挤出毛细管流变仪的流动试验仪来测量。

[0324] 即, 树脂的软化点 (T_m) 使用由 SHIMADZU CORPORATION 制造的高架式流动试验仪 (Elevated Flow Tester) CFT500C 根据以下条件来测量。基于获得的数据, 制作流动试验仪曲线 (示于图 1(a) 和 (b) 中)。树脂的软化点 (T_m) 用图来确定。在图 1 中, 将 T_{fb} (流出开始温度) 定义为树脂的软化点 (T_m)。

[0325] (测量条件)

[0326] 负荷: $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ ($9.807 \times 10^5\text{Pa}$)

[0327] 升温速度: $4.0^\circ\text{C}/\text{min}$

[0328] 模具直径: 1.0mm

[0329] 模具长度: 1.0mm

[0330] < 测量蜡熔点的方法 >

[0331] 蜡的熔点通过使用差示扫描量热计 (DSC), "Q1000" (由 TA Instruments 制造) 根据 ASTM D3418-82 来测量。

[0332] 将铟和锌的熔点用于装置检测器的温度校正。将铟的熔化热用于热量校正。具体地, 精确称量约 10mg 样品; 将样品装入铝盘中, 通过使用空铝盘作为参比, 在 30 至 200°C 的测量温度范围内并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行测量。注意, 在测量中, 温度一次升至 200°C , 随后降至 30°C , 然后再次升高。在第二次升温过程中, 将在 30 至 200°C 的温度范围内显示 DSC 曲线最大吸热峰的温度定义为蜡的熔点。当存在多个峰时, 最大吸热峰是指显示最大吸热的峰。

[0333] < 测量树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 的方法 >

[0334] 树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 通过使用差示扫描量热计 (DSC), "Q1000" (由 TA

Instruments 制造) 根据 ASTM D3418-82 来测量。将铟和锌的熔点用于装置检测器的温度校正。将铟的熔化热用于热量校正。

[0335] 具体地, 精确称量约 10mg 样品; 将样品装入铝盘中, 通过使用空铝盘作为参比, 在 30 至 200°C 的测量温度范围内并以 10°C/min 的升温速度进行测量。在升温过程中, 获得在 30 至 100°C 范围内的比热变化。将穿过以下基线的中间点的线与差热曲线的交叉点定义为树脂的玻璃化转变温度 (T_g), 该基线连接在比热变化前至比热变化后的点。

[0336] < 测量磁性物质的 BET 比表面积的方法 >

[0337] 本发明磁性物质的 BET 比表面积如下测量。

[0338] BET 比表面积如下测量: 使用由 Yuasa Ionics, Inc. 制造的全自动气体吸附量测量设备 (AUTO SORB 1), 通过 BET 多点法, 使用氮气作为吸附气体。作为样品的预处理, 将样品在 50°C 下脱气 10 小时。

[0339] < 测量调色剂的重均粒径 (D_4) 和数均粒径 (D_1) 的方法 >

[0340] 调色剂的重均粒径 (D_4) 和数均粒径 (D_1) 用设置有 100- μm 口管的基于孔电阻法的精密粒度分布测量设备 " 库尔特计数 Multisizer 3 (Coulter Counter Multisizer 3) " (注册商标, 由 Beckman Coulter, Inc 制造) 和用于设定测量条件和分析测量数据的该设备附带的专用软件 " Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51 " (由 Beckman Coulter, Inc 制造) 来测量, 同时将有效测量通道的数量设定为 25,000。调色剂的重均粒径 (D_4) 和数均粒径 (D_1) 通过分析测量数据来计算。

[0341] 在测量中使用电解液, 例如 " ISOTON II " (由 Beckman Coulter, Inc 制造), 所述电解液通过将试剂级氯化钠溶解于离子交换水中以具有约 1 质量% 的浓度来制备。

[0342] 应注意, 如下所述在测量和分析前设定专用软件。在专用软件的 " 标准测量方法 (SOM) 的变更界面 " 中, 将控制模式的总计数设定为 50,000 个颗粒, 将测量次数设定为 1, 并将通过使用 " 各自具有 10.0 μm 粒径的标准颗粒 " (由 Beckman Coulter, Inc 制造) 获得的值设定为 K_d 值。将阈值和噪音水平通过按压阈值 / 噪音水平测量按钮来自动设定。此外, 将电流设定为 1,600 μA , 增益 (gain) 设定为 2, 将电解液设定为 ISOTON II, 并且关于口管在测量后是否冲洗, 将复选标记 (check mark) 放置在复选框 (check box) 中。在专用软件的 " 从脉冲至粒径的转化用设定界面 " 中, 将元件间隔 (bin interval) 设定为对数粒径, 将粒径元件设定为 256 粒径元件, 并将粒径范围设定为 2 μm 至 60 μm 的范围。

[0343] 具体测量方法如下所述。

[0344] (1) 将约 200ml 电解液放入 Multisizer 3 专用的玻璃制 250-ml 圆底烧杯中。将烧杯放在样品台上, 将烧杯中的电解液用搅拌器棒在 24 旋转 / 秒下沿逆时针方向搅拌。然后, 通过分析软件的 " 口冲洗 (aperture flush) " 功能将口管中的污垢和气泡除去。

[0345] (2) 将约 30ml 电解液放入玻璃制 100-ml 平底烧杯中。将通过用离子交换水三质量倍稀释 " Contaminon N " (由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂形成并具有 pH 7 的用于清洗精密测量装置的中性清洁剂的 10 质量% 水溶液, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 制备的约 0.3ml 稀释溶液作为分散剂添加至电解液中。

[0346] (3) 制备超声波分散单元 " Ultrasonic Dispersion System Tetra 150 " (由 Nikkaki Bios Co., Ltd. 制造), 其中建立各自具有 50kHz 振荡频率的两个振荡器, 以在 180° 相位之外, 并且其具有 120W 的电输出。将预定量的离子交换水放入超声波分散单元

的水槽中。将约 2ml 的 Contaminon N 放入水槽中。

[0347] (4) 将部分 (2) 中的烧杯放在超声波分散单元的烧杯固定孔中,操作超声波分散单元。然后,调节烧杯的高度位置,以使在烧杯中电解液的液面的共振状态为最高。

[0348] (5) 在电解液用超声波照射的状态下,将约 10mg 的调色剂逐渐添加并分散于在部分 (4) 中的烧杯中的电解液中。然后,超声波分散处理继续另外 60 秒。应注意,在超声波分散时,适当调节在水槽中水的温度为 10℃ 以上至 40℃ 以下。

[0349] (6) 将其中已分散调色剂的在部分 (5) 中的电解液用移液管滴入放置在样品台的部分 (1) 中的圆底烧杯中,并将要测量的调色剂的浓度调节为约 5%。然后,进行测量,直到粒径的测量数量为 50,000 个颗粒。

[0350] (7) 用设备附带的专用软件分析测量数据,并计算调色剂的重均粒径 (D4) 和数均粒径 (D1)。应注意,当将专用软件设定为显示体积%单元的图时,在专用软件的分析/体积统计值(算术平均)界面中的“平均粒径”为重均粒径 (D4),当将专用软件设定为显示数量%单元的图时,在专用软件的分析/数量统计值(算术平均)界面中的“平均粒径”为数均粒径 (D1)。

[0351] < 测量调色剂平均圆形度和调色剂细粉量的方法 >

[0352] 调色剂的平均圆形度用流式颗粒图像分析仪“FPIA-3000”(由 SYSMEX CORPORATION 制造),在与校准时相同的测量和分析条件下测量。

[0353] 具体测量方法如下:将作为分散剂的表面活性剂,优选十二烷基苯磺酸钠,以适当量加入 20ml 离子交换水中;将 0.02g 测量样品加入该混合物中;使用具有 50kHz 振荡频率和 150W 电输出的台式超声波清洗和分散机(例如,“VS-150”(由 VELVO-CLEAR 制造))进行分散处理 2 分钟,从而制备测量用分散液。在此情况下,适当地冷却该分散液以具有 10℃ 以上至 40℃ 以下的温度。

[0354] 为该测量,使用安装有标准物镜(10 倍的放大倍率)的流式颗粒图像分析仪,并且使用颗粒鞘 (ParticleSheath) “PSE-900A”(由 SYSMEX CORPORATION. 制造)作为鞘液。将根据该步骤制备的分散液引入流式颗粒图像分析仪中,用 HPE 测量模式的总计数模式测量 3,000 个调色剂颗粒。将在颗粒分析时的二值化阈值设定为 85% 并将要分析的粒径限定为 2.00 μm 以上至 200.00 μm 以下的圆当量直径。然后,确定调色剂颗粒的平均圆形度。

[0355] 在测量时,在测量开始前使用标准胶乳颗粒(例如,用离子交换水稀释由 Duke Scientific 制造的 “5100A”)进行自动对焦。其后,优选从测量开始起每两小时进行对焦。

[0356] 注意,在本发明实例中,在与当颁发校准证书时相同的测量和分析条件下进行测量:使用已通过 SYSMEXCORPORATION 进行校准并已收到由 SYSMEX CORPORATION 颁发的校准证书的流式颗粒图像分析仪;除了待分析的粒径限制为 2.00 μm 以上至 200.00 μm 以下的圆当量直径。

[0357] 另一方面,以与具有待分析粒径 0.60 μm 以上至 200.00 μm 以下的平均圆形度的测量相同的方式测定调色剂的细粉量。测定在 0.60 μm 以上至 2.00 μm 以下范围内颗粒的个数频率,并测定在 0.60 μm 以上至 200.00 μm 以下范围内颗粒与在所有范围内颗粒的比例。将该比例定义为调色剂的细粉量。

[0358] < 超声波处理后调色剂的细粉量 >

[0359] 将用于测定调色剂细粉量的分散液使用具有 50kHz 振荡频率和 150W 电输出的台式超声波清洗和分散机(“VS-150”(由 VELVO-CLEAR 制造))进一步进行分散处理 30 分钟,以制备测量用分散液。

[0360] 以与测量调色剂细粉量相同的方式测量该分散液。测量在 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $2.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下范围内颗粒的个数频率,并测定在 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $200.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下范围内颗粒与在所有范围内颗粒的比例。

[0361] <测量树脂细颗粒和在蜡分散液中蜡颗粒的粒径的方法>

[0362] 树脂细颗粒和在蜡分散液中蜡颗粒的粒径使用具有范围设定 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO.,LTD. 制造)来测量。作为数均粒径(μm 或 nm)来测量粒径。作为稀释溶剂,选择水用于树脂细颗粒,选择乙酸乙酯用于蜡颗粒。

[0363] <通过凝胶渗透色谱(GPC)测量树脂的分子量分布、峰分子量和数均分子量的方法>

[0364] 通过凝胶渗透色谱(GPC)测量树脂的分子量分布、峰分子量和数均分子量,在该凝胶渗透色谱中使用 THF 作为溶剂测量树脂的四氢呋喃(THF)-可溶性物质。测量条件如下。

[0365] (1) 测量样品的生产

[0366] 将树脂(样品)和 THF 以约 0.5 至 5mg/ml(例如,约 5mg/ml)的浓度混合,并在室温下静置几小时(例如,5 至 6 小时)。其后,充分摇动该混合物以使得 THF 和样品混合至样品聚结消失。此外,将该混合物在室温下静置 12 小时以上(例如,24 小时)。此时,将从开始混合样品和 THF 至静置终止的时间设定为 24 小时以上。

[0367] 其后,将通过样品处理过滤器(具有 0.45 至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的孔径,可优选使用 Maishori disk H-25-2[由 TOSOH CORPORATION 制造],EKICRO-DISC 25CR[由 Gelman Science Japan 制造])获得的滤液用作 GPC 用样品。

[0368] (2) 样品的测量

[0369] 将柱在 40°C 下的热室中稳定。使作为溶剂的 THF 以 1ml/min 的流速流入在该温度下的柱中,并将约 50 至 $200\text{ }\mu\text{l}$ 具有调节至 0.05 至 5mg/ml 样品浓度的树脂的 THF 样品溶液注入用于测量。

[0370] 在测量样品的分子量中,从通过几种单分散聚苯乙烯标准样品制作的分析曲线的对数值和计数之间的关系计算样品具有的分子量分布。作为可使用的用于制作分析曲线的标准聚苯乙烯样品,使用各自具有 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 或 4.48×10^6 分子量的由 PressureChemical Co. 或 TOSOH CORPORATION 制造的样品。将 RI(折射率)检测器用作检测器。应注意,为精确测量 1×10^3 至 2×10^6 的分子量区域,如下所述组合使用多根商购可得的聚苯乙烯凝胶柱的组合。在本发明中 GPC 的测量条件如下。

[0371] [GPC 测量条件]

[0372] 设备:LC-GPC 150C(由 Waters 制造)

[0373] 柱:连接的七根柱,KF 801、802、803、804、805、806 和 807(由 SHOWA DENKO K. K. 制造)

[0374] 柱温 :40℃

[0375] 移动相 :THF (四氢呋喃)

[0376] < 测量调色剂的由介电损耗指数 ϵ'' / 介电常数 ϵ' 表示的介电损耗 ($\tan \delta$) 的方法 >

[0377] 调色剂的由介电损耗指数 ϵ'' / 介电常数 ϵ' 表示的介电损耗 ($\tan \delta$) 使用 4284A 精密 LCR 计 (由 Hewlett-Packard Development Company, L. P. 制造) 计算。在 1,000Hz 和 1mHz 的频率下校准后,用在 10^5 Hz 频率下复数介电常数的测量值计算介电损耗角正切 ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$)。

[0378] 即,称量 1.0g 调色剂并通过施加 19,600kPa (200kgf/cm²) 的负荷成型一分钟,由此制备具有直径 25mm 和厚度 2mm 以下 (优选 0.5mm 以上至 1.5mm 以下) 的盘状测量样品。将测量样品安装在安装具有直径 25mm 的介电测量夹具 (电极) 的 ARES (由 Rheometric Scientific F.E 制造) 上。用频率 1,000Hz 至 1mHz 在室温下测量测量样品的复数介电常数,由此计算介电损耗角正切 ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$)。将在频率 10^5 Hz 下的值定义为由介电损耗指数 ϵ'' / 介电常数 ϵ' 表示的介电损耗 ($\tan \delta$)。

[0379] < 测量调色剂的体积电阻率 R_t ($\Omega \cdot \text{cm}$) 的方法 >

[0380] 调色剂的体积电阻率 R_t ($\Omega \cdot \text{cm}$) 使用示于图 2 的测量设备来测量。

[0381] 即,电阻测量池 E 填充有调色剂,并配置下部电极 11 和上部电极 12 以与调色剂接触。在电极之间施加电压,并测量此时流动的电流,由此测定体积电阻率。测量条件如下。

[0382] 填充的调色剂与电极之间的接触面积 : $S = \text{约 } 2.3\text{cm}^2$

[0383] 厚度 : $d = \text{约 } 0.5\text{mm}$

[0384] 上部电极 12 的负荷 :180g

[0385] 施加的电压 :500V

[0386] < 测量在调色剂颗粒截面放大照片中磁性物质的数均分散粒径的方法 >

[0387] 将分散于水溶性树脂中的调色剂颗粒添加于低温切片机 (cryomicrotome) 设备 (ULTRACUT N FC4E, 由 Reichert, Inc. 制造) 中。将该设备用液氮冷却至 -80°C , 由此冷冻其中分散调色剂颗粒的水溶性树脂。将冷冻的水溶性树脂以以下方式用玻璃刀来裁切 : 切割表面具有宽度约 0.1mm 和长度约 0.2mm。接下来,通过使用金刚石刀,生产包含水溶性树脂的调色剂的超薄切片 (设定厚度 :70nm), 并移动至用于通过使用睫毛探针 (eye-lashprobe) 来 TEM 观察的栅极网孔。将包含水溶性树脂的调色剂颗粒的超薄切片的温度返回室温。其后,将水溶性树脂溶解于纯水中,并用作用于透射电子显微镜 (TEM) 观察的样品。将该样品使用透射电子显微镜, H-7500 (由 Hitachi, Ltd. 制造), 在加速电压 100kV 下观察, 并拍摄调色剂颗粒的截面放大照片。任意选取调色剂颗粒的截面。此外,放大照片的放大倍率为 10,000。

[0388] 在拍摄的照片中获得的图像通过界面用 600dpi 读取,并引入至图像分析仪, Win ROOF Version 5.0 (由 Microsoft-MITANICORPORATION. 制造), 并转化为二值化图像数据。在这些数据中,随机分析仪相对于磁性物质的数据,并通过重复测量直到取样数量达到 100 来确定磁性物质的聚集直径。将获得的聚集直径的数均直径定义为在调色剂颗粒中存在的磁性物质的数均分散粒径。

[0389] < 磁性物质和调色剂的磁化强度 σ_t 测量的方法 >

[0390] 磁性物质和调色剂的磁化强度从磁特性和质量来测定。磁性物质和调色剂的磁特性使用“振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer) VSM-3S-15” (由 TOEI INDUSTRY CO., LTD. 制造) 来测量。

[0391] 测量方法如下: 将磁性物质或调色剂填充于圆筒状塑料容器中, 以充分稠密; 产生 1.00 千奥斯特 (79.6kA/m) 的外部磁场; 及在此状态下, 测量填充于容器中的磁性物质或调色剂的磁矩。

[0392] 接下来, 测量在容器中填充的磁性物质或调色剂的实际质量, 并测定磁性物质或调色剂的磁化强度 (Am^2/kg)。

[0393] 此外, 描绘当将最大施加磁场设定为 1.00 千奥斯特 (79.6kA/m) 时的磁滞回线, 由此确定残余磁化强度 (σ_r)。

[0394] < 测量磁性物质的数均粒径 (D1) 和磁性物质的粒径的变异系数的方法 >

[0395] 磁性物质的数均粒径 (D1) 和标准偏差 σ 通过测量电子显微观察拍摄的颗粒图像 (任意 350 个颗粒) 用统计分析 (DigitizerKD4620, 由 GRAPHTECH 制造) 来计算。

[0396] 此外, 磁性物质的粒径的变异系数根据下式从数均粒径 D1 (μm) 和标准偏差 σ (μm) 来计算。当变异系数越小时, 粒度分布表示越优良。

[0397] 磁性物质的粒径的变异系数 = $(\sigma / D1) \times 100 (\%)$

[0398] < 磁性物质的堆积密度的测量 >

[0399] 磁性物质的堆积密度使用 Powder Tester PT-R (由 Hosokawa Micron Group 制造) 根据装置的操作手册来测量。

[0400] 具体地, 使用具有 500 μm 开口的筛 (comb) 并供给 10ml 磁性物质, 同时将该筛以 1mm 振幅振动。然后, 将金属制杯子以 18mm 振幅垂直往复轻拍 180 次。从轻拍后的磁性物质质量, 计算堆积密度 (g/cm^3)。

[0401] < 测量磺酸基值的方法 >

[0402] 在将具有 20 质量% 固成分比的树脂细颗粒的分散液用盐酸或氢氧化钠中和 ($\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$) 后, 测量分散液的 pH 和 ζ 电势, 同时滴加盐酸。在 2.0 以上至 3.0 以下的 pH 范围内, 观察 ζ 电势从负到正的变化。在该范围内, 测定 ζ 电势为 0 的点, 并测定需要的盐酸的摩尔数。确定相同摩尔数的氢氧化钾的质量。另一方面, 测定树脂细颗粒分散液的固成分比的质量并将其定义为每单位质量的磺酸基值的值。注意, 在 pH3.0 以上 ζ 电势从负改变为正的情况下, 将磺酸基值定义为 0mgKOH/g 。

[0403] < 测量树脂酸值的方法 >

[0404] 酸值为中和 1g 样品中的酸需要的氢氧化钾的毫克数。粘结剂树脂的酸值根据 JIS K 0070-1966 测量。具体而言, 根据以下步骤进行测量。

[0405] (1) 试剂的制备

[0406] 将 1.0g 酚酞溶解于 90ml 乙醇 (95vol%) 中。将离子交换水添加至溶液中, 以使该混合物具有 100ml 的体积。从而, 获得“酚酞溶液”。

[0407] 将 7g 试剂级氢氧化钾溶解于 5ml 水中。将乙醇 (95vol%) 添加至该溶液中, 以使该混合物具有 1l 的体积。将该混合物在耐碱容器中静置 3 天, 同时不与二氧化碳气体接触。其后, 将该混合物过滤, 由此获得“氢氧化钾溶液”。将所得氢氧化钾溶液贮存于耐碱容器中。根据 JIS K 0070-1996 进行标定。

[0408] (2) 操作

[0409] (A) 本试验 (Run proper)

[0410] 在 200-ml 锥形烧瓶中精确称量 2.0g 粘结剂树脂的粉碎样品,并添加 100ml 甲苯和乙醇的混合溶液 (2 : 1 的比例),以经过 5 小时溶解样品。随后,将几滴酚酞溶液作为指示剂添加至该溶液中,将该溶液用氢氧化钾溶液滴定。应注意,将当指示剂的淡红色显示约 30 秒定义为滴定终点。

[0411] (B) 空白试验

[0412] 除了不使用样品之外,通过与上述相同的操作进行滴定 (即,仅使用甲苯和乙醇的混合溶液 (比例为 2 : 1))。

[0413] (3) 样品的酸值通过将获得的结果代入以下方程来计算 :

[0414] $A = [(B-C) \times f \times 5.61] / S$

[0415] 其中,A 表示酸值 (mgKOH/g),B 表示在空白试验中氢氧化钾溶液的添加量 (ml),C 表示在本试验中氢氧化钾溶液的添加量 (ml),f 表示氢氧化钾溶液的因子,S 表示样品的质量 (g)。

[0416] < 测量调色剂的损耗弹性模量 (G'') 和储能弹性模量 (G') 的方法 >

[0417] 用粘弹性测量设备 (流变仪) ARES (由 Rheometrics Scientific 制造) 来进行测量。在由 Rheometrics Scientific 出版的 ARES 的操作手册 902-30004 (1997 年 8 月版) 和 902-00153 (1993 年 7 月版) 中描述的测量概要如下所述。

[0418] 测量夹具 : 使用具有 7.9mm 直径的涂蜡平行板。

[0419] 测量样品 : 具有直径约 8mm 和高度约 2mm 的圆柱状样品用加压成型机来生产,同时在常温下保持 15kN 1 分钟。将 100kN PressNT-100H (由 NPa SYSTEM CO., LTD. 制造) 用作加压成型机。

[0420] 将涂蜡平行板的温度调节为 90℃。圆柱状样品通过加热熔融。将锯齿咬入熔融样品中,将负荷沿垂直于样品的方向施加至样品,以使轴向力不超过 30 (克重量)。因而,使样品粘附至涂蜡平行板。在此情况下,可使用钢带,以使样品直径可等于平行板的直径。将涂蜡平行板和圆柱状样品经过 1 小时缓慢冷却至开始测量温度,即,30.00℃。

[0421] 测量频率 : 6.28 弧度 / 秒

[0422] 测量应力的设定 : 根据自动测量模式进行测量,同时将初始值设定为 0.1%。

[0423] 样品的伸长校正 : 通过使用自动测量模式进行调整。测量温度 : 将温度以 2℃ /min 的速率从 30℃ 升至 180℃。

[0424] 测量间隔 : 每 30 秒,即每 1℃ 测量粘弹性数据。

[0425] 将数据通过界面传送至在由 Microsoft Corporation 制造的 Windows 2000 上操作的 RSI Orchesrator VER. 6.5.6 (用于控制、数据采集和分析的软件) (由 Rheometrics Scientific 制造),然后分析。从而,获得各值。注意,显示最大值的温度通过在 RSI Orchesrator VER. 6.5.6 中选择 "Tools" 中的 "Peak and Valleys" 并指定 "AutoFind Peaks" 来确定。

[0426] < 除磁性物质之外的 THF- 不溶性物质含量的测量 >

[0427] 在调色剂颗粒中除磁性物质之外在树脂组分中的 THF- 不溶性物质的含量如下所述测量。

[0428] 称量约 1.0g 调色剂颗粒 ($W1[g]$)。将称量的调色剂颗粒放入预先称量的抽提套管(例如在商品名“*No. 86R*”下购自 *AdvantecToyo* 的产品(尺寸为 $28 \times 100\text{mm}$))中,并装入索氏(*Soxhlet*)萃取器中,以用 200ml 的四氢呋喃(*THF*)作为溶剂萃取 16 小时;在该情况下,以用该溶剂的萃取循环为每约 5 分钟一次的回流速度进行萃取。

[0429] 萃取完成后,取出抽提套管并空气干燥。其后,将抽提套管在 40°C 下的真空中干燥 8 小时,并称量包含萃取残留物的抽提套筒的质量。萃取残留物的质量 ($W2[g]$) 通过从上述称量的质量中减去抽提套管的质量来计算。

[0430] 然后,*THF*-不溶性物质的含量可如下式所示通过减去磁性物质的含量 ($W3[g]$) 来确定。

[0431] *THF* 不溶性物质的含量(质量%) = $\{(W2-W3)/(W1-W3)\} \times 100$

[0432] 磁性物质的含量可通过已知的常规分析方法测量。然而,在分析困难的情况下,磁性物质的含量(在调色剂中焚烧残留灰成分 $W3'$ (g))可如下估计,将该含量减去,因而能够确定 *THF* 不溶性成分。

[0433] 调色剂颗粒中焚烧残留灰成分通过以下步骤确定。在已预先称量的 30-ml 磁坩埚中,称量约 2g 调色剂 ($W_a(g)$)。将坩埚放置在电炉中,并在约 900°C 下加热约 3 小时。然后,使坩埚在电炉中冷却,然后在常温下在干燥器中冷却 1 小时以上。其后,称量包含焚烧残留灰成分的坩埚的质量,并减去坩埚的质量,由此计算焚烧残留灰成分 $W_b(g)$ 。然后,计算在样品 $W1(g)$ 中焚烧残留灰成分的质量 ($W3'$ (g))。

[0434] $W3' = W1 \times (W_b/W_a)$

[0435] 在此情况下,*THF*-不溶性成分可通过下式确定。

[0436] *THF*-不溶性成分(质量%) = $\{(W2-W3')/(W1-W3')\} \times 100$

[0437] <通过离心法测量调色剂的平均粘合力 ($F50$) 的方法>

[0438] 调色剂的平均粘合力 ($F50$) 如下测量:使用离心粘合测量设备, *NS-C100* 型(由 *Nano Seeds Corporation*. 制造),根据操作手册,在常温常湿环境 (23°C /60% RH) 下来测量。注意,该设备大致由图像分析部和离心分离部形成。图像分析部由金属显微镜、图像分析仪和屏幕监视器形成。离心分离部由高速离心机和样品池(材料为铝 *A5052*) 形成。

[0439] (测量方法)

[0440] 将调色剂粘附至玻璃基板(载玻片,由 *The Matsunami GlassInd., Ltd.* 制造),然后将玻璃基板固定至样品池。样品池用高速离心机在 5 个标准下离心:2,000rpm、4,000rpm、6,000rpm、8,000rpm 和 10,000rpm。然后,记录调色剂的分离状态。

[0441] 在此情况下,作用于调色剂上的分离力从调色剂的真比重、调色剂的粒径、旋转数和旋转半径来计算。

[0442] 相对于测量初期的粘附量来测量旋转后的调色剂残留率 R 。将残留率和分离力分别制作于纵轴和横轴上。50%调色剂分离的分离力从近似直线来计算(在此情况下,分离力等于粘合力)并将其定义为平均粘合力 ($F50$)。

[0443] (分析方法)

[0444] 在旋转后调色剂残留率 R 达到 50%时的旋转角速度 ω 通过上述测量方法计算,平均粘合力 ($F50$) 通过下式计算:

[0445] 平均粘合力 ($F50$) = $(\pi/6) \cdot \rho \cdot d^3 \cdot r \cdot \omega^2$

[0446] 其中 ρ 表示颗粒密度, d 表示粒径, r 表示旋转半径, ω 表示当 50% 调色剂分离时的旋转角速度。

[0447] < 测量调色剂颗粒表面平均粗糙度 (Ra) 的方法 >

[0448] 在本发明中, 调色剂表面的粗糙度 (Ra) 通过使用扫描探针显微镜来测量。以下示出测量条件和方法。

[0449] 探针台 (Probe station): SPI3800N (由 Seiko Instruments Inc. 制造) 测量单元: SPA400

[0450] 测量模式: DFM (振荡模式) 形状图像

[0451] 悬臂: SI-DF40P

[0452] 分辨率: X 数据的个数为 256, Y 数据的个数为 128

[0453] 在本发明中, 测量调色剂颗粒表面的 $1\mu\text{m}$ 见方面积的平均粗糙度。待测量区域为要用扫描探针显微镜测量的调色剂颗粒表面的中心部分中的 $1\mu\text{m}$ 见方面积。对于待测量的调色剂颗粒, 随机选择各自具有等于通过上述库尔特计数法 (coulter counter method) 测量的重均粒径 (D4) 的粒径的调色剂颗粒。将测量数据进行二次校准。测量具有彼此不同调色剂粒径的 5 个以上颗粒, 并计算获得的数据的平均值, 由此将该值定义为调色剂颗粒表面的平均粗糙度 (Ra)。

[0454] 将如上所述如此获得的平均粗糙度 (Ra) 三维扩展, 以将在 JIS B 0601 中定义的中心线平均粗糙度 Ra 应用于测量的表面。平均粗糙度为通过将指定表面的偏差的绝对值平均化而获得的值。平均粗糙度由下式表示。

[0455] [式 1]

$$[0456] \quad R a = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dX dY$$

[0457] $F(X, Y)$: 由所有测量的数据表示的表面

[0458] S_0 : 当假定指定面为理想平面时的面积

[0459] Z_0 : 在指定面中 Z 数据 (垂直于指定面的数据) 的平均值

[0460] 实施例

[0461] 下文中, 通过实施例描述本发明, 但本发明不限于此。注意, 除非另外说明, 在共混中份的数量是指质量份。

[0462] [树脂细颗粒分散液 1 的生产]

[0463] 从以比例 40 : 50 : 10 (摩尔比) 包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物, 和以比例 50 : 50 (摩尔比) 包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[0464] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[0465] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 8 质量份

[0466] 异佛尔酮二异氰酸酯 120 质量份

[0467] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中, 接着在 67°C 下反应 1 小时。接下来, 将 271 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67°C 下进一步进行反应 30 分钟, 然后冷却。在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后, 将 80 质量份的三乙胺装入反应产物中, 接着搅拌。将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,

同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[0468] 接着,将在 100 质量份的 10%氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入细颗粒的分散液中。将获得的混合物通过在 50℃下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液-1。测量在获得的树脂细颗粒分散液-1 中树脂细颗粒的分散粒径,并使用获得的树脂细颗粒进一步测定其他物理性质。表 1 示出该结果。

[0469] [树脂细颗粒分散液 2 的生产]

[0470] 将以下装入装配有温度计和搅拌机的高压釜中。

[0471] 对苯二甲酸二甲酯 116 质量份

[0472] 间苯二甲酸二甲酯 66 质量份

[0473] 间苯二甲酸甲酯 5-磺酸钠 (5-sodium sulfoisophthalate methylester) 30 质量份

[0474] 偏苯三酸酐 5 质量份

[0475] 丙二醇 150 质量份

[0476] 四丁氧基钛酸酯 (Tetrabutoxy titanate) 0.1 质量份

[0477] 将全体在 200℃加热 120 分钟,以进行酯交换反应。接下来,将反应体系的温度升高至 220℃,将体系的压力设定为 1 至 10mmHg,并将反应继续 60 分钟。从而,获得聚酯树脂。将 40 质量份聚酯树脂在 80℃下溶解于 15 质量份甲乙酮和 10 质量份四氢呋喃中。然后,当将 60 质量份在 80℃下的水在搅拌下加入时,在减压下除去溶剂介质。此外,将离子交换水添加至所得物中,由此获得具有 20 质量%固成分比的树脂细颗粒分散液-2。表 1 示出其物理性质。

[0478] [树脂细颗粒分散液 3 的生产]

[0479] 将以下原料装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0480] 苯乙烯 300 质量份

[0481] 丙烯酸正丁酯 110 质量份

[0482] 丙烯酸 10 质量份

[0483] 苯乙烯磺酸钠 30 质量份

[0484] 2-丁酮(溶剂) 50 质量份

[0485] 将 8 质量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂溶解于上述组合物中,由此制备可聚合单体组合物。在将可聚合单体组合物在 60℃下聚合 8 小时后,将所得物的温度升高至 150℃,接着在减压下脱溶剂。因而,将反应产物从反应器中除去。将反应产物冷却至室温,然后粉碎为颗粒,由此获得线性乙烯基树脂。将 100 质量份树脂和 400 质量份甲苯混合,并将该混合物加热至 80℃以使该树脂熔融,由此获得树脂的溶解液。

[0486] 接下来,将 360 质量份离子交换水和 40 质量份十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5%水溶液("ELEMNOL MON-7",由 SanyoChemical Industries 制造)混合,并将树脂的溶解液添加至该混合物中,将该混合物混合并搅拌,由此获得乳白色液体。将甲苯在减压下除去,并将离子交换水添加至该混合物中,由此获得具有 20 质量%固成分比的树脂细颗粒分散液-3。表 1 示出其物理性质。

[0487] [树脂细颗粒分散液 4 的生产]

[0488] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比) 包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物, 和以比例 50 : 50(摩尔比) 包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 100 质量份

[0489] 丙二醇 16 质量份

[0490] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[0491] N,N- 双(2- 羟乙基)-2- 氨基乙烷磺酸钠 8 质量份

[0492] 甲苯二异氰酸酯 30 质量份

[0493] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中, 接着在 67℃ 下反应 1 小时。此外, 将 271 质量份(1.2mol) 异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67℃ 下进一步进行反应 30 分钟, 然后冷却。在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后, 将 80 质量份(0.8mol) 的三乙胺装入反应产物中, 接着搅拌。将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中, 同时在 500rpm 下搅拌, 由此制备细颗粒的分散液。

[0494] 接着, 将在 100 质量份的 10% 氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入细颗粒的分散液中。将获得的混合物通过在 50℃ 下反应 8 小时来进行延长反应。此外, 添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%, 由此获得树脂细颗粒分散液 -4。表 1 示出其物理性质。

[0495] [树脂细颗粒分散液 5 的生产]

[0496] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比) 包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物, 和以比例 50 : 50(摩尔比) 包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[0497] 丙二醇 8 质量份

[0498] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[0499] 3-(2,3- 二羟基丙氧基)-1- 丙烷磺酸 8 质量份

[0500] 异佛尔酮二异氰酸酯 39 质量份

[0501] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中, 接着在 67℃ 下反应 1 小时。接着, 将 271 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67℃ 下进一步进行反应 30 分钟, 然后冷却。将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中, 同时在 500rpm 下搅拌, 由此制备细颗粒的分散液。

[0502] 在将 100 质量份丙酮溶液又添加至细颗粒分散液中之后, 将 80 质量份的三乙胺装入反应产物中, 接着搅拌。接下来, 将在 100 质量份的 10% 氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入该混合物中。将获得的混合物通过在 50℃ 下反应 8 小时来进行延长反应。此外, 添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%, 由此获得树脂细颗粒分散液 -5。表 1 示出其物理性质

[0503] [树脂细颗粒分散液 6 的生产]

[0504] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比) 包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物, 和以比例 50 : 50(摩尔比) 包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[0505] 丙二醇 8 质量份

[0506] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[0507] 3-(2,3- 二羟基丙氧基)-1- 丙烷磺酸 8 质量份

[0508] 异佛尔酮二异氰酸酯

39 质量份

[0509] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中,接着在 67℃下反应 1 小时。接着,将 150 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 65℃下进一步进行反应 20 分钟,然后冷却。将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[0510] 在将 100 质量份丙酮溶液又添加至细颗粒分散液中之后,将 80 质量份的三乙胺装入反应产物中,接着搅拌。接下来,将在 100 质量份的 10%氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入该混合物中。将获得的混合物通过在 50℃下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液-6。表 1 示出其物理性质。

[0511] [表 1]

[0512]

	树脂细 颗粒	T _g (℃)	T _m (℃)	磺酸基值 (mgKOH/g)	在分散液 中的粒径 (nm)
树脂细颗粒 分散液-1	聚氨酯-1	78	148	3	50
树脂细颗粒 分散液-2	聚酯	62	105	20	80
树脂细颗粒 分散液-3	St-Ac	65	123	18	60
树脂细颗粒 分散液-4	聚氨酯-2	75	140	0	55
树脂细颗粒 分散液-5	聚氨酯-3	63	108	3	40
树脂细颗粒 分散液-6	聚氨酯-4	40	128	3	60

[0513] < 聚酯-1 的制备 >

[0514] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0515] 1,4-丁二醇 928 质量份

[0516] 对苯二甲酸二甲酯 776 质量份

[0517] 1,6-己二酸 292 质量份

[0518] 四丁氧基钛酸酯(缩合催化剂) 3 质量份

[0519] 将全体在氮气气流中在 160℃下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 210℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将

产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 160℃。将 173 质量份偏苯三酸酐和 125 质量份 1,3- 丙二酸添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 200℃和常压下反应。在当所得物的软化点变为 170℃时的点下,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的聚酯 -1。聚酯 -1 的 Tg 为 53℃,其酸值为 25mgKOH/g。

[0520] < 聚酯 -2 的制备 >

[0521] 聚氧丙烯 (2.2)-2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 30 质量份

[0522] 聚氧乙烯 (2.2)-2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 33 质量份

[0523] 对苯二甲酸 21 质量份

[0524] 偏苯三酸酐 1 质量份

[0525] 富马酸 3 质量份

[0526] 十二烯基琥珀酸 12 质量份

[0527] 氧化二丁锡 0.1 质量份

[0528] 将全体添加至四颈 4-L 烧瓶中,并向该烧瓶设置温度计、搅拌棒、冷凝器和氮气导入管,将该烧瓶放入覆套式电阻加热器中。在氮气气氛下,将全体在 215℃下进行反应 5 小时,由此获得聚酯 -2。聚酯 -2 的 Tg 为 62℃,其酸值为 6mgKOH/g。

[0529] < 聚酯 -3 的制备 >

[0530] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0531] 1,2- 丙二醇 799 质量份

[0532] 对苯二甲酸二甲酯 815 质量份

[0533] 1,5- 戊二酸 238 质量份

[0534] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[0535] 将全体在氮气气流中在 180℃下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 180℃。将 173 质量份偏苯三酸酐添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 220℃和常压下反应。在当所得物的软化点变为 180℃时的点下,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的聚酯 -3。聚酯 -3 的 Tg 为 62℃,其酸值为 2mgKOH/g。

[0536] < 聚酯 -4 的制备 >

[0537] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0538] 1,3- 丁二醇 1,036 质量份

[0539] 对苯二甲酸二甲酯 892 质量份

[0540] 1,6- 己二酸 205 质量份

[0541] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[0542] 将全体在氮气气流中在 180℃下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应。在当所得物的软化点变为 150℃时的点下,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎

为颗粒,由此获得作为线性聚酯树脂的聚酯-4。聚酯-4的 T_g 为 38°C ,其酸值为 15mgKOH/g 。

[0543] < 聚酯-5 的制备 >

[0544] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0545] 1,2-丙二醇 858 质量份

[0546] 对苯二甲酸二甲酯 873 质量份

[0547] 1,6-己二酸 219 质量份

[0548] 四丁氧基钛酸酯(缩合催化剂) 3 质量份

[0549] 将全体在氮气气流中在 180°C 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230°C ,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应。在当所得物的软化点变为 150°C 时的点下,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为线性聚酯树脂的聚酯-5。聚酯-5的 T_g 为 44°C ,其酸值为 13mgKOH/g 。

[0550] < 聚酯树脂溶液的制备 >

[0551] 将乙酸乙酯装入装备有搅拌叶片的密闭性反应器中。在 100rpm 搅拌下,各自加入聚酯-1至5,在室温下搅拌 3 天,由此制备聚酯树脂溶液-1至5。表 2 示出树脂含量(质量%)。

[0552] [表 2]

[0553]

	树脂	溶剂	树脂含量(质量%)
聚酯树脂溶液-1	聚酯-1	乙酸乙酯	50
聚酯树脂溶液-2	聚酯-2	乙酸乙酯	50
聚酯树脂溶液-3	聚酯-3	乙酸乙酯	50
聚酯树脂溶液-4	聚酯-4	乙酸乙酯	50
聚酯树脂溶液-5	聚酯-5	乙酸乙酯	50

[0554] < 蜡分散液-1 的制备 >

[0555] 巴西棕榈蜡(最大吸热峰的温度: 81°C) 20 质量份

[0556] 乙酸乙酯 80 质量份

[0557] 将上述化合物装入装备有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKICO., LTD. 制造)中,将巴西棕榈蜡通过加热体系至 70°C 而溶解于乙酸乙酯中。接下来,将体系内部在 50rpm 的搅拌下逐渐冷却,由此经过 3 小时冷却至 25°C ,从而获得乳白色液体。

[0558] 将获得的溶液和 20 质量份 1-mm 玻璃珠装入耐热容器中,并用油漆搅拌器(paint shaker)(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 3 小时,由此获得蜡分散液-1。

[0559] 在蜡分散液-1中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量,数均粒径为 $0.15\mu\text{m}$ 。

[0560] <蜡分散液-2的制备>

[0561] 硬脂酸硬脂酯(最大吸热峰的温度 67°C) 16 质量份

[0562] 含腈基苯乙烯丙烯酸树脂(苯乙烯/丙烯酸正丁酯/丙烯腈=65/35/10(质量比),峰分子量 8,500) 8 质量份

[0563] 乙酸乙酯 76 质量份

[0564] 将全体装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKI CO., LTD. 制造)中。通过将体系内部加热至 65°C ,将硬脂酸硬脂酯溶解于乙酸乙酯中。接下来,用与蜡分散液-1相同的操作获得蜡分散液-2。在蜡分散液-2中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量,数均粒径为 $0.12\mu\text{m}$ 。

[0565] <蜡分散液-3的制备>

[0566] 三羟甲基丙烷三山嵛酸酯(最大吸热峰的温度 58°C)16 质量份含腈基苯乙烯丙烯酸树脂(苯乙烯/丙烯酸正丁酯/丙烯腈=65/35/10(质量比),峰分子量 8,500) 8 质量份

[0567] 乙酸乙酯 76 质量份

[0568] 将全体装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKI CO., LTD. 制造)中。通过将体系内部加热至 60°C ,将三羟甲基丙烷三山嵛酸酯溶解于乙酸乙酯中。接下来,用与蜡分散液-1相同的操作获得蜡分散液-3。在蜡分散液-3中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量,数均粒径为 $0.18\mu\text{m}$ 。

[0569] <磁性物质分散液-1的制备>

[0570] 乙酸乙酯 100 质量份

[0571] 聚酯-1 50 质量份

[0572] 磁铁矿-1 100 质量份

[0573] (球形,数均粒径 $0.22\mu\text{m}$,比表面积 $9.6\text{m}^2/\text{g}$,变异系数 44%,磁化强度 $68.4\text{Am}^2/\text{kg}$,残余磁化强度 $5.2\text{Am}^2/\text{kg}$) 玻璃珠(1mm)100 质量份

[0574] 将上述原料装入耐热玻璃容器中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去,由此获得磁性物质分散液-1。

[0575] <磁性物质分散液-2的制备>

[0576] 聚酯-2 50 质量份

[0577] 磁铁矿-2 100 质量份

[0578] (八面体,数均粒径 $0.18\mu\text{m}$,比表面积 $11.5\text{m}^2/\text{g}$,变异系数 48%,磁化强度 $69.3\text{Am}^2/\text{kg}$,残余磁化强度 $8.1\text{Am}^2/\text{kg}$)

[0579] 将上述原料装入捏合机型混合器中,在非加压下升高该混合物的温度,同时搅拌该混合物。将温度升高至 130°C ,将该混合物加热并熔融捏合约 10 分钟,由此将磁铁矿分散于树脂中。其后,在冷却下继续捏合,并将所得物冷却至 80°C 。将 50 质量份乙酸乙酯逐渐添加至所得物中,在添加乙酸乙酯后,将体系温度固定在 75°C ,并将该混合物捏合 30 分钟。然后,冷却该混合物,由此获得捏合产物。接下来,在将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒后,将乙酸乙酯混合入粗颗粒中,以使固体浓度变为 60 质量%。其后,将该混合物使用 DISPER(由

Tokushu Kika Kogyo 制造) 在 8,000rpm 下搅拌 10 分钟, 由此获得磁性物质分散液 -2。

[0580] < 磁性物质分散液 -3 的制备 >

[0581] 磁铁矿 -3 250 质量份

[0582] (八面体, 数均粒径 $0.19\ \mu\text{m}$, 比表面积 $10.9\text{m}^2/\text{g}$, 变异系数 52%, 磁化强度 $69.8\text{Am}^2/\text{kg}$, 残余磁化强度 $9.3\text{Am}^2/\text{kg}$)

[0583] 乙酸乙酯 250 质量份

[0584] 玻璃珠 (1mm) 300 质量份

[0585] 将上述原料装入耐热玻璃容器中, 并用油漆搅拌器 (由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造) 分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去, 由此获得磁性物质分散液 -3。

[0586] < 磁性物质分散液 -4 的制备 >

[0587] 聚酯 -4 50 质量份

[0588] 磁铁矿 -4 100 质量份

[0589] (球形, 数均粒径 $0.24\ \mu\text{m}$, 比表面积 $7.4\text{m}^2/\text{g}$, 变异系数 48%, 磁化强度 $67.8\text{Am}^2/\text{kg}$, 残余磁化强度 $5.3\text{Am}^2/\text{kg}$)

[0590] 将上述原料装入捏合机型混合器中, 在非加压下升高该混合物的温度, 同时搅拌该混合物。将温度升高至 130°C , 将该混合物加热并熔融捏合约 60 分钟, 由此将磁铁矿分散于树脂中。其后, 冷却该混合物, 由此获得捏合产物。接下来, 将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒, 将乙酸乙酯混合入粗颗粒中, 以使固体浓度变为 60 质量%。其后, 将该混合物使用 DISPER (由 TokushuKika Kogyo 制造) 在 8,000rpm 下搅拌 10 分钟, 由此获得磁性物质分散液 -4。

[0591] < 磁性物质分散液 -5 的制备 >

[0592] 聚酯 -5 50 质量份

[0593] 磁铁矿 -5 100 质量份

[0594] (球形, 数均粒径 $0.23\ \mu\text{m}$, 比表面积 $8.1\text{m}^2/\text{g}$, 变异系数 47%, 磁化强度 $67.5\text{Am}^2/\text{kg}$, 残余磁化强度 $4.8\text{Am}^2/\text{kg}$)

[0595] 将上述原料装入捏合机型混合器中, 在非加压下升高该混合物的温度, 同时搅拌该混合物。将温度升高至 130°C , 将该混合物加热并熔融捏合约 60 分钟, 由此将磁铁矿分散于树脂中。其后, 冷却该混合物, 由此获得捏合产物。接下来, 将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒, 由此获得粗粉碎产物。

[0596] 上述粗粉碎产物 150 质量份

[0597] 乙酸乙酯 100 质量份

[0598] 玻璃珠 (1mm) 100 质量份

[0599] 将上述原料装入耐热玻璃容器中, 并用油漆搅拌器 (由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造) 分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去, 由此获得磁性物质分散液 -5。

[0600] < 实施例 1 >

[0601] (油相的制备)

[0602] 蜡分散液 -1 50 质量份

[0603] 磁性物质分散液 -1 75 质量份

[0604] 聚酯树脂溶液 -1 90 质量份

[0605] 三乙胺 0.5 质量份

[0606] 乙酸乙酯 34.5 质量份

[0607] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外,将该溶液用超声波分散装置在常温下分散 30 分钟,由此制备油相 1。(水相的制备)

[0608] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。

[0609] 离子交换水 255 质量份

[0610] 树脂细颗粒分散液 -1

[0611] (装入 5 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)

[0612] 25 质量份

[0613] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液

[0614] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[0615] 25 质量份

[0616] 乙酸乙酯 30 质量份

[0617] (乳化和脱溶剂步骤)

[0618] 将油相装入水相中,将所得物在旋转数达到 8,000rpm 的条件下用 TK- 均质机连续搅拌 3 分钟,由此将油相 1 悬浮。接着,将搅拌叶片设置到容器上,将该体系在体系内部温度升高至 50℃ 的状态下经过 5 小时进行脱溶剂,同时将该体系在 200rpm 下搅拌,并将压力降低至 500mmHg,由此获得调色剂颗粒的水分散液。

[0619] (洗涤至干燥步骤)

[0620] 接下来,将调色剂颗粒的水分散液过滤,并将滤液装入 500 质量份离子交换水中,以制备再浆(reslurry)。其后,当搅拌该体系时,将盐酸添加至该体系中直至体系的 pH 达到 4。然后,将该混合物搅拌 5 分钟。将上述浆料再次过滤,将 200 质量份的离子交换水添加至滤液中,并搅拌该混合物 5 分钟;重复该操作 3 次。结果,除去在体系中残留的三乙胺,由此获得调色剂颗粒的滤饼。将上述滤饼用温风干燥器在 45℃ 下干燥 3 天,并用具有 75 μm 开口的筛子筛分,由此获得调色剂颗粒 1。

[0621] (调色剂的制备)

[0622] 接下来,相对于 100 质量份调色剂颗粒 1,将 0.7 质量份具有数均粒径 20nm 的疏水性二氧化硅和 3.0 质量份具有数均粒径 120nm 的钛酸锆用亨舍尔混合机 FM-10B(由 MITSUBISHI MACHINERY Co., Ltd. 制造)混合。从而,获得调色剂 1。

[0623] 表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。

[0624] < 图像评价 >

[0625] 描述获得的调色剂的评价方法。为了图像评价,使用商购可得的由 Canon Inc. 制造的单色打印机(商品名:IR3570)。表 5 示出调色剂的图像评价结果。

[0626] 将图像评价用测试机静置于 23℃ 和 5% RH 的环境中过夜。用以下方式设定模式:当将在具有 3% 打印百分比的纸张上打印一个水平线图案定义为一个工作时,测试机在工作与工作之间停止一次,然后开始下一工作。使用 A4 普通纸(75g/cm²)以 50,000 张的输出进行耐久测试。

[0627] (1) 起雾

[0628] 起雾的评价如下进行：在耐久测试期间，在第 1,000 张输出终止时，打印两张实心白色，同时将显影偏压的交流组分的振幅设定为 1.8kV。然后，通过以下方法来测量第二张纸的起雾。

[0629] 用反射浓度计 (REFLECTOMETER MODEL TC-6DS, 由 Tokyo Denshoku CO., LTD. 制造) 测量图像形成前后各转印材料。将图像形成后反射浓度的最差值定义为 D_s 。将图像形成前的平均反射浓度定义为 D_r 。 $D_s - D_r$ 通过从 D_s 减去 D_r 获得。将 $D_s - D_r$ 用于评价起雾量。值越小，表明起雾越小。以下示出起雾的评价标准。

[0630] A : 小于 1.0

[0631] B : 1.0 以上至小于 2.0

[0632] C : 2.0 以上至小于 3.5

[0633] D : 3.5 以上

[0634] < 细线再现性的评价 >

[0635] 在耐久测试期间在第 1,000 张和第 10,000 张输出终止时进行细线再现性的评价。首先，暴露激光，以使潜像的线宽度变为 $85\mu\text{m}$ ，由此将在厚纸 ($105\text{g}/\text{m}^2$) 上打印的定影图像用作测量用样品。作为测量设备，使用 450- 颗粒分析仪，LUZEX (Nireco 60Corporation)。线宽度从放大的监视器图像使用指示器来测量。此时，对于线宽度的测量位置，因为沿调色剂细线图像的宽度方向存在凹凸，因此将凹凸的平均线宽度用作测量值。细线再现性通过计算图像线宽度与潜像线宽度 ($85\mu\text{m}$) 之比 (图像线宽度 / 潜像线宽度) 来评价。以下示出细线再现性的评价标准。

[0636] A : 小于 1.08

[0637] B : 1.08 以上至小于 1.12

[0638] C : 1.12 以上至小于 1.18

[0639] D : 1.18 以上

[0640] (3) 转印效率

[0641] 在第 1,000 张输出后，接着细线再现性的测量，来测量转印效率。在测量细线再现性的设定条件下输出实心图像。转印至转印纸张上的图像和在感光构件上的转印残余的图像浓度用浓度计 (X-rite 500 Series : X-rite) 来测量。承载量从图像浓度计算并确定在转印纸张上的转印效率。

[0642] A : 调色剂的转印效率为 95% 以上。

[0643] B : 调色剂的转印效率为 93% 以上。

[0644] C : 调色剂的转印效率为 90% 以上。

[0645] D : 调色剂的转印效率为小于 90%。

[0646] (4) 图像浓度

[0647] 图像浓度通过以下步骤来评价：将定影后的图像使用测试机在常温常湿环境 ($23^\circ\text{C} / 60\% \text{RH}$) 下在 Canon 再生纸 EN-100 (Canon Inc.) 上来制备，同时将实心图像的调色剂承载量调整为 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0648] 图像使用反射浓度计，由 X-rite 制造的 500SeriesSpectrodensotometer 来评价。注意，当调色剂为黑色调色剂时，将通过目视评价的值定义为浓度值。

[0649] (5) 低温定影性

[0650] 使用测试机,在常温常湿环境(23℃/60% RH)下,同时调整显影对比度,以使在纸上的调色剂承载量为 0.35mg/cm²,来制作具有 5mm 末端空白(end blank)、100mm 宽度和 280mm 长度的实心未定影图像。作为纸,使用 A4 厚纸("PROVER BOND" 105g/m²,由 FOX RIVER PAPER 制造)。改造测试机的定影单元,以能够通过手动设定定影单元的定影温度。在此情况下,定影测试在常温常湿环境(23℃/60% RH)下以 10℃ 的增量在 80℃ 至 200℃ 的范围之间进行。

[0651] 将所得定影图像的图像区域用软、薄纸(如商品名"Dasper",由 OZU CORPORATION 制造)往复摩擦五次,同时施加 4.9kPa 的负荷至图像。测量摩擦前后的图像的图像浓度,并基于下式计算图像浓度的下降百分比 $\Delta D(\%)$ 。将上述 $\Delta D(\%)$ 小于 10% 的温度定义为定影开始温度,用作低温定影性的标准。应注意,图像浓度用由 X-Rite 制造的彩色反射浓度计(Colorreflection densitometer X-Rite 404A)来测量。 $\Delta D(\%) = \{(\text{摩擦前的图像浓度} - \text{摩擦后的图像浓度}) / \text{摩擦前的图像浓度}\} \times 100$

[0652] A:定影开始温度为 120℃ 以下。

[0653] B:定影开始温度为高于 120℃ 至 140℃ 以下。

[0654] C:定影开始温度为高于 140℃ 至 160℃ 以下。

[0655] D:定影开始温度为高于 160℃。

[0656] 注意,在本发明中,将 A 等级和 B 等级的图像判断为具有良好的低温定影性。

[0657] (6) 带电性能(摩擦)的评价

[0658] 带电性能(摩擦)使用调色剂的摩擦带电量来评价。

[0659] 下文中,描述调色剂摩擦带电量的测量方法。

[0660] 首先,将预定载体(由日本图像学会(The Imaging Society of Japan)规定的标准载体:其表面用铁素体核处理的球形载体, N-01)和调色剂放入具有盖子的塑料瓶中,并用振荡器(YS-LD,由 YAYOI CHEMICAL INDUSTRY, CO., LTD. 制造)以每 1 秒 4 个往复的速度振荡 1 分钟,由此使由调色剂和载体形成的显影剂带电。接着,用示于图 3 的测量摩擦带电量的设备,测量摩擦带电量。在图 3 中,将约 0.5 至 1.5g 显影剂装入在底部包含 500-目筛 3 的由金属制成的测量容器 2 中,并将由金属制成的盖子 4 放在容器上。称量此时全部测量容器 2 的重量,并将其定义为 W1(g)。接着,在吸气机 1(与测量容器 2 接触的部分至少由绝缘体形成)中,测量容器中的空气从吸气口 7 吸气,并调整气流控制阀 6,由此将真空计 5 的压力设定为 250mmAq。在此状态下,进行吸气 2 分钟,并通过吸气除去调色剂。此时,将示于静电计 9 的电压定义为 V(伏特)。此处,将冷凝器 8 的容量定义为 C(mF)。此外,称量吸气后全部测量容器的重量,定义为 W2(g)。样品的摩擦带电量(mC/kg)通过下式计算。

[0661] 样品的摩擦带电量(mC/kg) = $C \times V / (W1 - W2)$

[0662] (7) 耐热贮存稳定性

[0663] 将约 10g 的调色剂放入 100-ml 塑料杯(polycup)中,并在 50℃ 下静置 3 天。通过目视观察来评价调色剂。

[0664] A:不存在聚集体。

[0665] B:存在聚集体,但聚集体容易破坏。

[0666] C:能够捕获聚集体,但不容易破坏。

[0667] < 比较例 1>

[0668] 除了在实施例 1 中使用包括以下项目（水相的制备）、（乳化和脱溶剂步骤）和（洗涤至干燥步骤）的方法之外，以与实施例 1 相同的方式获得调色剂 2。表 3 示出调色剂的配方，表 4 示出其物理性质。此外，表 5 示出图像评价的结果。

[0669] （水相的制备）

[0670] （无机类水性分散物质的制备）

[0671] 将 451 质量份 Na_3PO_4 的 0.1mol/L 水溶液装入 709 质量份离子交换水中。加热至 60℃后，将该混合物用 TK- 均质机（由 Tokushu Kika Kogyo 制造）在 12,000rpm 下搅拌。逐渐添加 67.7 质量份 CaCl_2 的 1.0mol/L 水溶液，由此获得包含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的无机类水性分散物质。

[0672] 上述无机类水性分散物质 200 质量份

[0673] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液

[0674] (ELEMNOL MON-7, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[0675] 4 质量份

[0676] 乙酸乙酯 16 质量份

[0677] 将全体装入烧杯中，用 TK- 均质机在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟。从而，制备水相。

[0678] （乳化和脱溶剂步骤）

[0679] 将油相装入水相中，将所得物在旋转数达到 8,000rpm 的条件下用 TK- 均质机连续搅拌 3 分钟，由此将油相 1 悬浮。

[0680] 接着，将搅拌叶片设置到烧杯上，将该体系在体系内部温度升高至 50℃的状态下在通风室中经过 10 小时进行脱溶剂，同时在 200rpm 下搅拌该体系，由此获得调色剂颗粒的水分散液。

[0681] （洗涤至干燥步骤）

[0682] 将调色剂颗粒的水分散液过滤，并将滤液装入 500 质量份离子交换水中，以制备再浆。其后，在搅拌该体系时，将盐酸添加至该体系中，直至体系的 pH 达到 1.5，以溶解 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。然后，将该混合物进一步搅拌 5 分钟。

[0683] 将上述浆料再次过滤，将 200 质量份离子交换水添加至滤液中，并将该混合物搅拌 5 分钟；重复该操作 3 次。结果，除去残留在该体系中的三乙胺，由此获得调色剂颗粒的滤饼。将上述滤饼用热风干燥器在 45℃下干燥 3 天，并用具有 75 μm 开口的筛子筛分，由此获得调色剂颗粒 2。

[0684] < 比较例 2>

[0685] 除了使用以下水相代替在实施例 1 中使用的水相之外，以与实施例 1 相同的方式获得调色剂 3。表 3 示出调色剂的配方，表 4 示出其物理性质。此外，表 5 示出图像评价的结果。

[0686] （水相的制备）

[0687] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机（由 Tokushu Kika Kogyo 制造）在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟，由此制备水相。

[0688] 离子交换水 255 质量份

[0689] 树脂细颗粒分散液 -6

[0690] (装入 5 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂颗粒)

[0691] 25 质量份

[0692] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50%水溶液

[0693] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries,Ltd. 制造)

[0694] 25 质量份

[0695] 乙酸乙酯 30 质量份

[0696] <比较例 3 和 4>

[0697] 除了将用于实施例 1 的油相中的磁性物质分散液-1 和聚酯树脂溶液-1 的添加量如表 3 所示改变之外,以与实施例 1 相同的方式获得调色剂 4 和 5。表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。

[0698] <比较例 5>

[0699] 除了在实施例 1 中如下所述改变(乳化和脱溶剂步骤)之外,以与实施例 1 相同的方式获得调色剂 6。表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。

[0700] (乳化和脱溶剂步骤)

[0701] 将油相装入水相,将所得物在旋转数达到 8,000rpm 的条件下用 TK- 均质机连续搅拌 3 分钟,由此将油相 1 悬浮。

[0702] 接着,将搅拌叶片设置到容器上,将该体系在体系内部温度保持在 25℃的状态下经过 5 小时进行脱溶剂,同时在 200rpm 下搅拌该体系并将压力降低至 200mmHg,由此获得调色剂颗粒的水分散液。

[0703] <实施例 2>

[0704] (油相的制备)

[0705] 蜡分散液-1 50 质量份

[0706] 磁性物质分散液-2 112.5 质量份

[0707] 聚酯树脂溶液-2 45 质量份

[0708] 三乙胺 0.5 质量份

[0709] 乙酸乙酯 42 质量份

[0710] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外,将 100 质量份玻璃珠添加至上述溶液中,将该溶液用油漆搅拌器(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 1 小时,并用尼龙网除去玻璃珠,由此制备油相 7。

[0711] (水相的制备)

[0712] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。

[0713] 离子交换水 245 质量份

[0714] 树脂细颗粒分散液-4

[0715] (装入 7 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)

[0716] 35 质量份

[0717] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50%水溶液

[0718] (ELEMNOL MON-7, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[0719] 25 质量份

[0720] 乙酸乙酯 30 质量份

[0721] (乳化和脱溶剂步骤)

[0722] 将油相 7 装入水相, 将所得物在旋转数达到 8,000rpm 的条件下用 TK- 均质机连续搅拌 3 分钟, 由此将油相 7 悬浮。

[0723] 接着, 将搅拌叶片设置到容器上, 将该体系在体系内部温度升高至 50℃ 的状态下经过 5 小时进行脱溶剂, 同时在 200rpm 下搅拌该体系并将压力降低至 500mmHg, 由此获得调色剂颗粒的水分散液。

[0724] (洗涤至干燥步骤)

[0725] 接下来, 将调色剂颗粒的水分散液过滤, 并将滤液装入 500 质量份离子交换水中, 以制备再浆。其后, 当搅拌该体系时, 将盐酸添加至该体系中直至体系的 pH 达到 4。然后, 将该混合物搅拌 5 分钟。将上述浆料再次过滤, 将 200 质量份的离子交换水添加至滤液中, 并搅拌该混合物 5 分钟; 重复该操作 3 次。结果, 除去在体系中残留的三乙胺, 由此获得调色剂颗粒的滤饼。

[0726] 上述滤饼用温风干燥器在 45℃ 下干燥 3 天, 并用具有 75 μm 开口的筛子筛分, 由此获得调色剂颗粒 7。

[0727] (调色剂的制备)

[0728] 接下来, 相对于 100 质量份调色剂颗粒 7, 将 0.7 质量份具有数均粒径 20nm 的疏水性二氧化硅和 3.0 质量份具有数均粒径 120nm 的钛酸锆用亨舍尔混合机 FM-10B (由 MITSUBISHI KIKEN MACHINERY Co., Ltd. 制造) 混合。从而, 获得调色剂 7。

[0729] 表 3 示出调色剂的配方, 表 4 示出其物理性质。此外, 表 5 示出图像评价的结果。

[0730] < 实施例 3 >

[0731] 除了将用于实施例 2 油相中的磁性物质分散液 -2 和聚酯树脂溶液 -2 的添加量和树脂细颗粒分散液 -4 的添加量如表 3 所示改变之外, 以与实施例 2 相同的方式获得调色剂 8。

[0732] 表 3 示出调色剂的配方, 表 4 示出其物理性质。此外, 表 5 示出图像评价的结果。

[0733] < 实施例 4 >

[0734] (油相的制备)

[0735] 蜡分散液 -2 62.5 质量份

[0736] 磁性物质分散液 -3 70.0 质量份

[0737] 聚酯树脂溶液 -3 100.0 质量份

[0738] 三乙胺 0.5 质量份

[0739] 乙酸乙酯 17.0 质量份

[0740] 将上述溶液装入容器中, 并用 HOMO DISPER (由 Tokushu Kika Kogyo 制造) 在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外, 将该溶液用超声波分散装置在常温下分散 30 分钟, 由此制备油相 9。

[0741] (水相的制备)

[0742] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机 (由 Tokushu Kika Kogyo 制造) 在 5,000rpm

下搅拌 1 分钟,由此制备水相。

[0743] 离子交换水 215.0 质量份

[0744] 树脂细颗粒分散液 -2

[0745] (装入 13.0 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒) 65.0 质量份

[0746] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50%水溶液

[0747] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries,Ltd. 制造)

[0748] 25.0 质量份

[0749] 乙酸乙酯 30.0 质量份

[0750] 以在实施例 1 中(乳化和脱溶剂步骤)之后相同的步骤获得调色剂 9。表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。

[0751] < 实施例 5>

[0752] (油相的制备)

[0753] 蜡分散液 -3 62.5 质量份

[0754] 磁性物质分散液 -4 62.5 质量份

[0755] 聚酯树脂溶液 -4 95 质量份

[0756] 三乙胺 0.5 质量份

[0757] 乙酸乙酯 29.5 质量份

[0758] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外,将该溶液用超声波分散装置在常温下分散 30 分钟,由此制备油相 10。

[0759] (水相的制备)

[0760] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。

[0761] 离子交换水 265 质量份

[0762] 树脂细颗粒分散液 -3

[0763] (装入 3 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)

[0764] 15 质量份

[0765] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50%水溶液

[0766] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries,Ltd. 制造)

[0767] 25 质量份

[0768] 乙酸乙酯 30 质量份

[0769] 以在实施例 1 中(乳化和脱溶剂步骤)之后相同的步骤获得调色剂 10。表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。

[0770] < 实施例 6>

[0771] (油相的制备)

[0772] 蜡分散液 -150.0 质量份

[0773] 磁性物质分散液 -5 100.0 质量份

[0774] 聚酯树脂溶液 -5 60.0 质量份

- [0775] 三乙胺 0.5 质量份
- [0776] 乙酸乙酯 39.5 质量份
- [0777] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外,将该溶液用超声波分散装置在常温下分散 30 分钟,由此制备油相 11。
- [0778] (水相的制备)
- [0779] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。
- [0780] 离子交换水 267.5 质量份
- [0781] 树脂细颗粒分散液 -5
- [0782] (装入 2.5 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)
- [0783] 12.5 质量份
- [0784] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液
- [0785] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries,Ltd. 制造)
- [0786] 25 质量份
- [0787] 乙酸乙酯 30 质量份
- [0788] 以在实施例 1 中(乳化和脱溶剂步骤)之后相同的步骤获得调色剂 11。表 3 示出调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。
- [0789] < 实施例 7>
- [0790] (油相的制备)
- [0791] 蜡分散液 -1 50.0 质量份
- [0792] 磁性物质分散液 -2 100.0 质量份
- [0793] 聚酯树脂溶液 -2 60.0 质量份
- [0794] 三乙胺 0.5 质量份
- [0795] 乙酸乙酯 39.5 质量份
- [0796] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌并分散 10 分钟,由此制备油相 12。
- [0797] (水相的制备)
- [0798] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。
- [0799] 离子交换水发 267.5 质量份
- [0800] 树脂细颗粒分散液 -4
- [0801] (装入 2.5 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)
- [0802] 12.5 质量份
- [0803] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液 (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries,Ltd. 制造)
- [0804] 25 质量份
- [0805] 乙酸乙酯 30 质量份
- [0806] 以在实施例 1 中(乳化和脱溶剂步骤)之后相同的步骤获得调色剂 12。表 3 示出

调色剂的配方,表 4 示出其物理性质。此外,表 5 示出图像评价的结果。
[0807] [表 3]

[0808]

	调色剂基础颗粒(A)										表面层(B)	
	粘结剂树脂(e)		蜡		分散剂		磁性物质		分散磁性物质用树脂		树脂(b)	
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)
调色剂 1	聚酯-1	45.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	30.0	聚酯-1	15.0	聚氨酯-1	5.0
调色剂 2	聚酯-1	45.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	30.0	聚酯-1	15.0	-	-
调色剂 3	聚酯-1	45.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	30.0	聚酯-1	15.0	聚氨酯-4	5.0
调色剂 4	聚酯-1	63.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	18.0	聚酯-1	9.0	聚氨酯-1	5.0
调色剂 5	聚酯-1	15.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	50.0	聚酯-1	25.0	聚氨酯-1	5.0
调色剂 6	聚酯-1	45.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-1	30.0	聚酯-1	15.0	聚氨酯-1	5.0
调色剂 7	聚酯-2	22.5	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-2	45.0	聚酯-2	22.5	聚氨酯-2	7.0
调色剂 8	聚酯-2	60.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-2	20.0	聚酯-2	10.0	聚氨酯-2	8.5
调色剂 9	聚酯-3	50.0	酯-1	10.0	分散剂	5.0	磁铁矿-3	35.0	-	-	聚酯	13.0
调色剂 10	聚酯-4	47.5	酯-2	10.0	分散剂	5.0	磁铁矿-4	25.0	聚酯-4	12.5	SI-Ac	3.0
调色剂 11	聚酯-5	30.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-5	40.0	聚酯-5	20.0	聚氨酯-3	2.5
调色剂 12	聚酯-2	30.0	巴西棕榈-1	10.0	-	-	磁铁矿-2	40.0	聚酯-2	20.0	聚氨酯-2	2.5

[0809] [表 4]

[0810]

	粒径 (D4) μm	D4/D1	0.6 μm 以上至 2.0 μm 以 下的颗粒数量 %		平均圆形成度	调色剂 磁化强度 Am ² /kg	介电损耗 tan δ	体积电阻率 Ω cm	数均分散粒径 (磁性物质) nm
			初期	超声波分散后					
调色剂 1	5.5	1.21	1.3	1.5	0.981	19.5	0.007	4×10 ¹⁴	270
调色剂 2	5.5	1.24	1.7	1.8	0.978	20.5	0.008	2×10 ¹³	280
调色剂 3	5.5	1.22	1.4	1.6	0.973	19.5	0.012	3×10 ¹⁴	310
调色剂 4	5.5	1.20	1.5	1.6	0.968	11.7	0.006	6×10 ¹⁴	250
调色剂 5	5.5	1.27	1.7	1.9	0.965	32.6	0.022	8×10 ¹³	530
调色剂 6	5.5	1.24	1.6	1.7	0.952	19.5	0.010	3×10 ¹⁴	260
调色剂 7	5.5	1.23	1.6	1.8	0.981	29.1	0.013	2×10 ¹⁴	230
调色剂 8	5.5	1.16	1.3	1.4	0.983	12.8	0.006	9×10 ¹⁴	420
调色剂 9	5.5	1.21	1.4	1.7	0.968	21.6	0.018	4×10 ¹⁴	520
调色剂 10	5.5	1.33	1.8	3.4	0.971	16.5	0.011	6×10 ¹⁴	320
调色剂 11	5.5	1.18	1.5	1.7	0.976	26.3	0.009	5×10 ¹⁴	340
调色剂 12	5.5	1.20	3.3	4.7	0.980	27.0	0.019	5×10 ¹³	570

[0811] [表 5]

[0812]

		耐热贮存 稳定性	低温定影性	摩擦 (mC/kg)	图像浓度	起雾	转印效率	细线再现性	
								第1,000张 输出后	第10,000张 输出后
实施例 1	调色剂 1	A	A	-23	1.42	A	A	A	A
比较例 1	调色剂 2	C	A	-12	1.38	B	B	A	D
比较例 2	调色剂 3	C	A	-18	1.4	B	A	B	D
比较例 3	调色剂 4	A	A	-26	1.23	C	A	A	A
比较例 4	调色剂 5	A	A	-17	1.45	B	A	B	C
比较例 5	调色剂 6	A	A	-19	1.32	B	C	A	A
实施例 2	调色剂 7	A	A	-25	1.44	A	A	A	B
实施例 3	调色剂 8	A	A	-22	1.38	A	A	A	A
实施例 4	调色剂 9	A	A	-21	1.41	A	A	B	B
实施例 5	调色剂 10	A	A	-24	1.39	B	A	B	B
实施例 6	调色剂 11	A	A	-23	1.43	A	A	A	A
实施例 7	调色剂 12	A	A	-16	1.41	B	B	B	B

[0813] <树脂 (a1)-1 的制备>

[0814] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0815] 丙二醇 800 质量份

[0816] 对苯二甲酸二甲酯 760 质量份

[0817] 己二酸 300 质量份

[0818] 四丁氧基钛酸酯（缩合催化剂）3 质量份

[0819] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时，同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来，当温度逐渐升高至 230℃ 并在氮气气流中将产生的水等蒸馏掉时，将获得的混合物进行反应 4 小时，接着在 20mmHg 的减压下反应。然后，当所得物的软化点变为 90℃ 时，将所得物除去。冷却至室温后，将除去的树脂粉碎为颗粒，由此获得作为使用脂族二醇的线性聚酯树脂的树脂 (a1)-1。表 6 示出其物理性质。

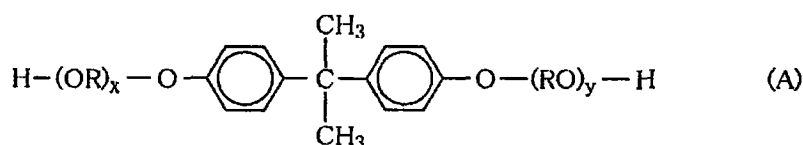
[0820] < 树脂 (a1)-2 的制备 >

[0821] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0822] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物，其中 R 表示亚乙基，x+y 的平均值为 2
1,600 质量份

[0823] [化学式 2]

[0824]



[0825] 对苯二甲酸二甲酯 350 质量份

[0826] 己二酸 180 质量份

[0827] 四丁氧基钛酸酯（缩合催化剂）3 质量份

[0828] 以与树脂 (a1)-1 的制备相同的方式获得作为芳族线性聚酯树脂的树脂 (a1)-2。表 6 示出其物理性质。

[0829] < 树脂 (a1)-3 的制备 >

[0830] 除了将四丁氧基钛酸酯（缩合催化剂）的量改变为 2 质量份，并将温升抑制至 210℃ 之外，以与树脂 (a1)-2 的制备中相同的方式获得作为芳族线性聚酯树脂的树脂 (a1)-3。表 6 示出其物理性质。

[0831] < 树脂 (a1)-4 的制备 >

[0832] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0833] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物，其中 R 表示亚乙基，x+y 的平均值为 2
1,300 质量份

[0834] 对苯二甲酸二甲酯 500 质量份

[0835] 己二酸 250 质量份

[0836] 四丁氧基钛酸酯（缩合催化剂）3 质量份

[0837] 以与树脂 (a1)-1 的制备中相同的方式获得作为芳族线性聚酯树脂的树脂 (a1)-4。表 6 示出其物理性质。

[0838] < 树脂 (a1)-5 的制备 >

[0839] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0840] 苯乙烯 320 质量份

[0841] 丙烯酸正丁酯 146 质量份

[0842] 甲基丙烯酸 11 质量份

[0843] 此外,将 8 质量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂装入该混合物中,接着在 60℃ 下聚合 8 小时。将温度升高至 150℃,然后将所得产物从反应器中除去。冷却至室温后,将所得物粉碎为颗粒,由此获得作为线性乙烯基树脂的树脂 (a1)-5。

[0844] 表 6 示出其物理性质。

[0845] < 树脂 (a2)-1 的制备 >

[0846] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0847] 丙二醇 800 质量份

[0848] 对苯二甲酸二甲酯 815 质量份

[0849] 己二酸 263 质量份

[0850] 四丁氧基钛酸酯(缩合催化剂) 3 质量份

[0851] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的水等蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 180℃。将 173 质量份偏苯三酸酐添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 220℃ 和常压下反应。在当所得物的软化点变为 180℃ 时的点下,将所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的树脂 (a2)-1。表 6 示出其物理性质。

[0852] < 树脂 (a2)-2 的制备 >

[0853] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0854] 1,4-丁二醇 928 质量份

[0855] 对苯二甲酸二甲酯 776 质量份

[0856] 己二酸 292 质量份

[0857] 四丁氧基钛酸酯(缩合催化剂) 3 质量份

[0858] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的水等蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 180℃。将 115 质量份偏苯三酸酐添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 220℃ 和常压下反应。在当所得物的软化点变为 180℃ 时的点下,将所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的树脂 (a2)-2。表 6 示出其物理性质。

[0859] < 树脂 (a2)-3 的制备 >

[0860] (芳族羧酸钛化合物的生产例 1)

[0861] 在将 19.6 质量份对苯二甲酸溶解于 100 质量份吡啶中之后,将 80.4 质量份四正丁氧基钛酸酯滴入该溶液中。将该混合物在氮气气氛中在 40℃ 下保持 2 小时,因而使四正丁氧基钛酸酯和对苯二甲酸彼此反应。其后,将作为反应产物的吡啶和丁醇通过真空蒸馏蒸馏掉,由此获得芳族羧酸钛化合物 1。

[0862] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物,其中 R 表示亚乙基, x+y 的平均值为 2

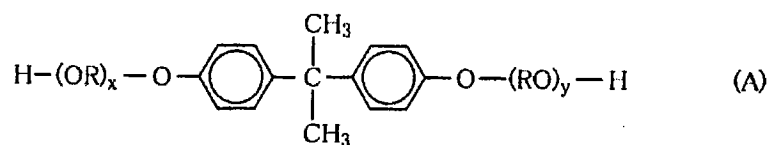
200 质量份

[0863] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物, 其中 R 表示亚丙基, x+y 的平均值为 3
200 质量份

[0864] 对苯二甲酸 180 质量份

[0865] [化学式 3]

[0866]



[0867] 将 4 质量份芳族羧酸钛化合物 1 作为催化剂添加至上述化合物中, 接着在 230℃ 下缩合聚合 10 小时。此处, 将 30 质量份偏苯三酸酐和 2 质量份草酸钛钾 (titanyl potassium oxalate) 作为附加催化剂添加至该混合物中, 由此进行缩合聚合。从而, 获得作为交联芳族聚酯树脂的树脂 (a2)-3。

[0868] < 树脂 (a2)-4 的制备 >

[0869] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[0870] 苯乙烯 320 质量份

[0871] 丙烯酸正丁酯 146 质量份

[0872] 甲基丙烯酸 11 质量份

[0873] 二乙烯基苯 5.5 质量份

[0874] 此外, 将 8 质量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈) 作为聚合引发剂装入该混合物中, 接着在 60℃ 下聚合 8 小时。将温度升高至 150℃, 然后将所得产物从反应器中除去。冷却至室温后, 将所得物粉碎为颗粒, 由此获得作为线性乙烯基树脂的树脂 (a2)-4。表 6 示出其物理性质。

[0875] [表 6]

[0876]

	组成	Tg (℃)	软化 点 (℃)	THF- 可溶 性物质的重 均分子量 Mw	THF- 可溶性 物质的数均 分子量 Mn	Mw/ Mn	酸值 (mgKOH /g)
树脂 (a1)-1	脂族 聚酯	45	74	3,900	1,900	2.1	14
树脂 (a1)-2	芳族 聚酯	46	78	3,100	1,400	2.2	14
树脂 (a1)-3	芳族 聚酯	43	79	1,600	900	1.8	41

树脂 (a1)-4	芳族 聚酯	47	104	6,500	1,100	5.9	17
树脂 (a1)-5	乙烯 基	43	81	3,700	2,600	1.4	0
树脂 (a2)-1	脂族 聚酯	65	154	168,000	5,900	28.5	1
树脂 (a2)-2	脂族 聚酯	61	124	28,000	5,100	5.5	17
树脂 (a2)-3	芳族 聚酯	57	136	91,000	3,600	25.3	21
树脂 (a2)-4	乙烯 基	63	147	84,000	5,500	15.3	0

[0877] 将树脂 (a1)-1 至 (a1)-5 和树脂 (a2)-1 至 (a2)-4 以示于表 7 中的比例混合, 因而获得粘结剂树脂 (a)-1 至 (a)-16。

[0878] [表 7]

[0879]

	树脂(a1)		树脂(a2)	
	种类	质量份	种类	质量份
粘结剂树脂(a)-1	树脂(a1-2)	50	树脂(a2-3)	6
粘结剂树脂(a)-2	树脂(a1-5)	43	树脂(a2-3)	11
粘结剂树脂(a)-3	树脂(a1-5)	43	树脂(a2-4)	6
粘结剂树脂(a)-4	树脂(a1-4)	58	树脂(a2-1)	10
粘结剂树脂(a)-5	树脂(a1-3)	33	-	-
粘结剂树脂(a)-6	树脂(a1-1)	10	树脂(a2-1)	44
粘结剂树脂(a)-7	树脂(a1-2)	52	树脂(a2-3)	4
粘结剂树脂(a)-8	树脂(a1-2)	55	树脂(a2-3)	1
粘结剂树脂(a)-9	树脂(a1-1)	42	树脂(a2-2)	9
粘结剂树脂(a)-10	树脂(a1-2)	44	树脂(a2-3)	14
粘结剂树脂(a)-11	树脂(a1-1)	34	树脂(a2-2)	22
粘结剂树脂(a)-12	树脂(a1-2)	49	树脂(a2-3)	7
粘结剂树脂(a)-13	树脂(a1-2)	50	树脂(a2-3)	6
粘结剂树脂(a)-14	树脂(a1-2)	50	树脂(a2-3)	6
粘结剂树脂(a)-15	树脂(a1-2)	50	树脂(a2-3)	6
粘结剂树脂(a)-16	树脂(a1-2)	48	树脂(a2-3)	8

[0880] < 树脂细颗粒分散液 1 的制备 >

[0881] 将以下装入装配有温度计和搅拌机的高压釜中, 将全体通

[0882] 过在 190℃ 下加热进行酯交换反应 120 分钟。

[0883] 对苯二甲酸二甲酯 116 质量份

[0884]	间苯二甲酸二甲酯	66 质量份
[0885]	间苯二甲酸甲酯 5- 磺酸钠	30 质量份
[0886]	偏苯三酸酐	5 质量份
[0887]	丙二醇	150 质量份
[0888]	四丁氧基钛酸酯	0.1 质量份

[0889] 接下来,将反应体系的温度升高至 220℃,并将体系的压力设定为 10mmHg,接着继续反应 50 分钟。从而,获得原料树脂 1。

[0890] 将 40 质量份原料树脂 1、15 质量份甲乙酮和 10 质量份四氢呋喃在 80℃下溶解。其后,将 60 质量份在 80℃下的水在搅拌下添加至该混合物中,因而获得聚酯树脂的水性分散物质。将水性分散物质用离子交换水稀释,以具有 13%的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 1。表 8 示出其物理性质。

[0891] < 树脂细颗粒分散液 2 的制备 >

[0892] 将以下装入装配有温度计和搅拌机的高压釜中,将全体通过在 190℃下加热进行酯交换反应 120 分钟。

[0893]	对苯二甲酸二甲酯	116 质量份
[0894]	间苯二甲酸二甲酯	66 质量份
[0895]	间苯二甲酸甲酯 5- 磺酸钠	30 质量份
[0896]	偏苯三酸酐	12 质量份
[0897]	聚氧丙烯 (2.2)-2,2- 双 (4- 羟苯基) 丙烷	190 质量份
[0898]	四丁氧基钛酸酯	0.1 质量份

[0899] 接下来,将反应体系的温度升高至 220℃,并将体系的压力设定为 10mmHg,接着继续反应 50 分钟。从而,获得原料树脂 2。

[0900] 将 40 质量份原料树脂 2、15 质量份甲乙酮和 10 质量份四氢呋喃在 80℃下溶解。其后,将 60 质量份在 80℃下的水在搅拌下添加至该混合物中,因而获得聚酯树脂的水性分散物质。将水性分散物质用离子交换水稀释,以具有 13%的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 2。表 8 示出其物理性质。

[0901] < 树脂细颗粒分散液 3 的制备 >

[0902]	离子交换水	100 质量份
[0903]	甲基丙烯酸环氧乙烷加合物硫酸盐的钠盐	
[0904]	(ELEMNOL RS-30,由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)	
[0905]		20 质量份
[0906]	将全体装入能够密封的反应器中。当将全体使用搅拌叶片	
[0907]	在 500rpm 下搅拌时,	
[0908]	苯乙烯	120 质量份
[0909]	苯乙烯磺酸钠	30 质量份
[0910]	氢氧化钠的 1mol/L 水溶液	3 质量份
[0911]	丙烯酸丁酯	10 质量份

[0912] 将上述单体的混合物经过 1 小时滴入。此外,将 400 质量份离子交换水和 100g 过硫酸钾的 2%水溶液装入该容器中,将容器的温度升高至 90℃并保持 30 分钟。接下来,将

540g 过硫酸钾的 2% 水溶液填充入连接至反应器的滴加设备中。当反应器的内容物用搅拌叶片在 100rpm 下搅拌时,将过硫酸钾的 2% 水溶液经过 5 小时滴加,接着乳液聚合。在滴加终止后,继续搅拌 30 分钟,并将所得物的温度冷却至室温。然后,将所得物用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,因而获得树脂细颗粒分散液 3。表 8 示出其物理性质。

[0913] < 树脂细颗粒分散液 4 的制备 >

[0914] 通过 1,3- 丙二醇和己二酸的缩聚获得的具有重均分子量约 1,000 的聚酯树脂 265 质量份

[0915] 1,9- 壬二醇 100 质量份

[0916] 二羟甲基丙酸 170 质量份

[0917] 3-(2,3- 二羟基丙氧基)-1- 丙烷磺酸 10 质量份

[0918] 将上述材料溶解于 500 质量份丙酮中,并将 440 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中,接着在 60℃ 下反应 4 小时。将 130 质量份三乙胺装入反应产物中,以中和二羟甲基丙酸的羧基。将丙酮溶液在搅拌下滴加至 1,300 质量份离子交换水中以将该混合物乳化。接下来,将乳化所得物用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 4。表 8 示出其物理性质。

[0919] < 树脂细颗粒分散液 5 的制备 >

[0920] 通过 1,3- 丙二醇和己二酸的缩聚获得的具有重均分子量约 1,000 的聚酯树脂 220 质量份

[0921] 新戊二醇 70 质量份

[0922] 二羟甲基丙酸 170 质量份

[0923] 3-(2,3- 二羟基丙氧基)-1- 丙烷磺酸 25 质量份

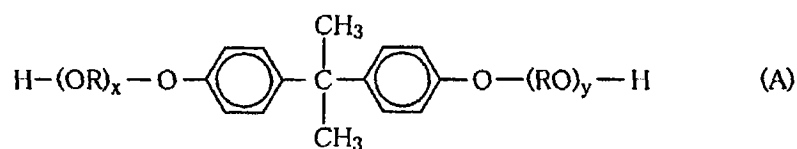
[0924] 将上述材料溶解于 500 质量份丙酮中,并将 410 质量份异佛尔酮二异氰酸酯和 120 质量份六亚甲基二异氰酸酯添加至该混合物中,接着在 60℃ 下反应 4 小时。将 130 质量份三乙胺装入反应产物中,以中和二羟甲基丙酸的羧基。将丙酮溶液在搅拌下滴加至 1,300 质量份离子交换水中以将该混合物乳化。接下来,将乳化所得物用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 5。表 8 示出其物理性质。

[0925] < 树脂细颗粒分散液 6 的制备 >

[0926] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物,其中 R 表示亚乙基,x+y 的平均值为 4 440 质量份

[0927] [化学式 4]

[0928]



[0929] 二羟甲基丙酸 140 质量份

[0930] 3-(2,3- 二羟基丙氧基)-1- 丙烷磺酸 10 质量份

[0931] 将上述材料溶解于 500 质量份丙酮中,并将 420 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中,接着在 60℃ 下反应 4 小时。将 105 质量份三乙胺装入反应产物中,以中和二羟甲基丙酸的羧基。将丙酮溶液在搅拌下滴加至 1,300 质量份离子交换水中以将该混合物

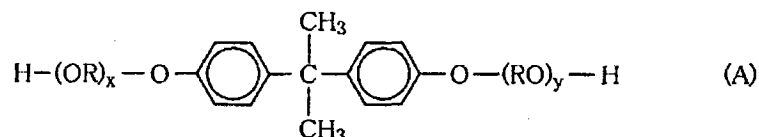
乳化。接下来,将乳化所得物用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 6。表 8 示出其物理性质。

[0932] < 树脂细颗粒分散液 7 的制备 >

[0933] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物,其中 R 表示亚乙基, x+y 的平均值为 2 430 质量份

[0934] [化学式 5]

[0935]



[0936] 二羟甲基丙酸 120 质量份

[0937] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 10 质量份

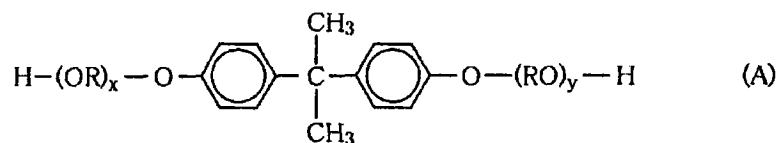
[0938] 将上述材料溶解于 500 质量份丙酮中,并将 440 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中,接着在 60℃ 下反应 4 小时。将 91 质量份三乙胺装入反应产物中,以中和二羟甲基丙酸的羧基。将丙酮溶液在搅拌下滴加至 1,300 质量份离子交换水中以将该混合物乳化。接下来,将乳化所得物用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 7。表 8 示出其物理性质。

[0939] < 树脂细颗粒分散液 8 的制备 >

[0940] 由下式 (A) 表示的双酚衍生物,其中 R 表示亚乙基, x+y 的平均值为 2 360 质量份

[0941] [化学式 6]

[0942]



[0943] 二羟甲基丙酸 100 质量份

[0944] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 18 质量份

[0945] 将上述材料溶解于 500 质量份丙酮中,并将 520 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中,接着在 60℃ 下反应 4 小时。将 76 质量份三乙胺装入反应产物中,以中和二羟甲基丙酸的羧基。将丙酮溶液在搅拌下滴加至 1,300 质量份离子交换水中以将该混合物乳化。接下来,将 320 质量份水、11 质量份乙二胺和 6 质量份正丁胺添加至乳化所得物中,接着在 50℃ 下反应 4 小时,并将全体用离子交换水稀释,以具有 13% 的固成分比,由此获得树脂细颗粒分散液 8。表 8 示出其物理性质。

[0946] [表 8]

[0947]

组成	Tg(b)	Tb	G'' b(Tb+5)/G	粒径 (nm)
	(℃)	(℃)	" b(Tb+25)	

树脂细 颗粒 1	脂族聚 酯	62	63	44	46
树脂细 颗粒 2	芳族聚 酯	68	68	39	55
树脂细 颗粒 3	乙烯基	69	71	23	39
树脂细 颗粒 4	脂族聚 氨酯	60	62	16	41
树脂细 颗粒 5	脂族聚 氨酯	73	74	38	52
树脂细 颗粒 6	芳族聚 氨酯	68	69	65	53
树脂细 颗粒 7	芳族聚 氨酯	51	53	29	59
树脂细 颗粒 8	芳族聚 氨酯	89	90	8	44

[0948] < 蜡分散液 -II-1 的制备 >

[0949] 巴西棕榈蜡（最大吸热峰的温度：81℃） 20 质量份

[0950] 乙酸乙酯 80 质量份

[0951] 将全体装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯中。通过加热体系内部至 70℃，将巴西棕榈蜡溶解于乙酸乙酯中。

[0952] 接下来，当在 50rpm 下轻柔搅拌时，体系内部逐渐冷却，由此经过 3 小时冷却至 25℃。从而，获得乳白色液体。

[0953] 将获得的溶液装入具有 20 质量份 1-mm 玻璃珠的耐热容器中。将该混合物用油漆搅拌器（由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造）分散 3 小时，由此获得蜡分散液 II-1（固成分比为 20%）。在蜡分散液 II-1 中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)（由 NIKKISO CO., LTD. 制造）来测量。结果，数均粒径为 0.15 μm。表 9 示出其物理性质。

[0954] < 蜡分散液 II-2 的制备 >

[0955] 硬脂酸硬脂酯（最大吸热峰的温度：67℃） 16 质量份

[0956] 含腈基苯乙烯丙烯酸树脂（苯乙烯 / 丙烯酸正丁酯 / 丙烯腈 = 65/35/10（质量比），峰分子量 8,500） 4 质量份

[0957] 乙酸乙酯 80 质量份

[0958] 将全体装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯中，并将体系内部加热至 65℃，由此将硬脂酸硬脂酯溶解于乙酸乙酯中。

[0959] 接下来,进行与蜡分散液 II-1 的制备中相同的操作,因而获得蜡分散液 II-2(固成分比为 20%)。在蜡分散液 II-2 中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量。结果,数均粒径为 0.12 μm 。表 9 示出其物理性质。

[0960] <蜡分散液 II-3 的制备>

[0961] 三羟甲基丙烷三山嵛酸酯(最大吸热峰的温度:58℃)

[0962] 16 质量份

[0963] 含腈基苯乙烯丙烯酸树脂(苯乙烯/丙烯酸正丁酯/丙烯腈=65/35/10(质量比),峰分子量 8,500) 4 质量份

[0964] 乙酸乙酯 80 质量份

[0965] 将全体装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯中,并将体系内部加热至 60℃,由此将三羟甲基丙烷三山嵛酸酯溶解于乙酸乙酯中。

[0966] 接下来,进行与蜡分散液 II-1 的制备中相同的操作,因而获得蜡分散液 II-3(固成分比为 20%)。在蜡分散液 II-3 中的蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量。结果,数均粒径为 0.18 μm 。表 9 示出其物理性质。

[0967] [表 9]

[0968]

	种类	最大吸热峰的温度 (℃)	固成分 (%)	数均粒径 (μm)
蜡分散液 II-1	巴西棕榈	81	20	0.15
蜡分散液 II-2	合成酯	67	20	0.12
蜡分散液 II-3	合成酯	58	20	0.18

[0969] 表 10 示出以下磁性物质 1 至 3 的物理性质。

[0970] [表 10]

[0971]

	形状	磁化强度 值* (Am ² /kg)	残余磁化 强度 (Am ² /kg)	数均粒径 (μm)	变异系 数 (%)
磁性物 质 1	八面体	69.3	8.1	0.18	48
磁性物 质 2		69.8	9.3	0.19	52
磁性物 质 3	球状	68.4	5.2	0.22	44

[0972] * 在 79.6kA/m 的外部磁场中的磁化强度值

[0973] < 磁性物质分散液 II-1 的制备 >

[0974] 乙酸乙酯 125 质量份

[0975] 树脂 (a2)-3 25 质量份

[0976] 磁性物质 1 100 质量份

[0977] 玻璃珠 (1mm) 200 质量份

[0978] 将上述物质装入密闭容器中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho,Ltd. 制造)分散 5 小时。然后将玻璃珠用尼龙筛除去,由此获得磁性物质分散液 II-1(固成分比为 50%)。

[0979] < 磁性物质分散液 II-2 至 II-7 的制备 >

[0980] 除了用于分散磁性物质的树脂的种类和磁性物质的种类如表 11 所示改变之外,以与磁性物质分散液 II-1 的制备中相同的方式获得磁性物质分散液 II-2 至 II-7。

[0981] [表 11]

[0982]

	树脂的种类	磁性物质的种类
磁性物质分散液 II-1	树脂 (a2)-3	磁性物质 1
磁性物质分散液 II-2	树脂 (a2)-4	磁性物质 1
磁性物质分散液 II-3	树脂 (a2)-1	磁性物质 1
磁性物质分散液 II-4	树脂 (a2)-3	磁性物质 2
磁性物质分散液 II-5	树脂 (a2)-2	磁性物质 2
磁性物质分散液 II-6	树脂 (a2)-2	磁性物质 1
磁性物质分散液 II-7	树脂 (a2)-3	磁性物质 3

[0983] < 实施例 II-I >

[0984] (调色剂组合物的制备)

[0985] 将 50 质量份树脂 (a1)-3 和 6 质量份树脂 (a2)-3 溶解于乙酸乙酯中,并将该混合物在减压下在 40℃ 下干燥过夜,由此获得粘结剂树脂 (a)-1。

[0986] 粘结剂树脂 (a)-1 56 质量份

[0987] 磁性物质分散液 II-1 (固成分比为 50%) 75 质量份

[0988] 蜡分散液 II-1 (固成分比为 20%) 40 质量份

[0989] 乙酸乙酯 89 质量份

[0990] 三乙胺 0.6 质量份

[0991] 将全体装入玻璃制烧杯中,并用 DI SPER (由 Tokushu KikaKogyo 制造) 在 2,000rpm 下搅拌 3 分钟。从而,获得液体调色剂组合物 1。接下来,将冰水放入超声波分散装置 UT-305HS (由 SHARP CORPORATION. 制造) 中,并使液体调色剂组合物 1 以 60% 的输出进行超声波处理 5 分钟,由此使蜡和磁性物质松开。(乳化和脱溶剂步骤)

[0992] 离子交换水 157 质量份

[0993] 树脂细颗粒分散液 -6

[0994] (固成分比为 13%) 31 质量份

[0995] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液

[0996] (ELEMNOL MON-7, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[0997] 24 质量份

[0998] 乙酸乙酯 18 质量份

[0999] 将上述物质装入玻璃制烧杯中,并用 TK- 均质机 (由 TokushuKika Kogyo 制造) 在 2,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相 1。

[1000] 将 160 质量份液体调色剂组合物 1 装入水相中,将该混合物用 TK- 均质机连续搅拌 1 分钟,同时将 TK- 均质机的旋转数增加至 8,000rpm。由此,将液体调色剂组合物 1 悬浮。

[1001] 将搅拌叶片设置在烧杯中,并将该悬浮液用该叶片在 100rpm 下搅拌 20 分钟。将所得物转移至茄形烧瓶 (egg plant flask) 中,并在常温常压下经过 10 小时进行脱溶剂,同时用旋转蒸发器旋转该烧瓶。从而,获得调色剂颗粒水分散液 II-1。

[1002] (洗涤和干燥步骤)

[1003] 将上述色剂颗粒水分散液 II-1 过滤,并将滤液装入 500 质量份离子交换水中,以制备再浆。其后,当搅拌该体系时,将盐酸添加至该体系中,直至体系的 pH 达到 4。然后,将该混合物搅拌 5 分钟。将上述浆料再次过滤,将 200 质量份的离子交换水添加至滤液中,并搅拌该混合物 5 分钟;重复该操作 3 次。结果,除去在浆料中残留的三乙胺,由此获得调色剂颗粒的滤饼。将上述滤饼用真空干燥器在常温下干燥 3 天,并用具有 75 μ m 开口的筛子筛分,由此获得调色剂颗粒 II-1。

[1004] 注意,在调色剂颗粒 II-1 中, Tg(a) 为由粘结剂树脂 (a)-1 和在磁性物质分散液中包含的树脂 (a2)-3 形成的树脂的玻璃化转变温度。调色剂颗粒 II-1 的 Tg(a) 为 48℃。

[1005] (调色剂 II-1 的制备和评价)

[1006] 接下来,将 40 质量份上述调色剂颗粒 II-1、0.40 质量份具有数均粒径 20nm 的疏水性二氧化硅 (每 100 质量份二氧化硅细颗粒用 20 质量份六甲基二硅氮烷进行疏水化处

理)和 0.60 质量份具有数均粒径 120nm 的单分散二氧化硅(通过溶胶-凝胶法生产的二氧化硅细颗粒)用 Millser IFM-600DG(由 Iwatani Corporation 制造)混合和搅拌(一个循环为将混合物搅拌 10 秒并休息 1 分钟,将该循环重复四次),由此获得调色剂 II-1。调色剂 II-1 通过以下方法评价。表 13 示出评价结果。

[1007] < 调色剂的耐热贮存稳定性的评价 >

[1008] 将 3g 调色剂装入 100-ml 塑料杯(polycup)中,并在 50℃(±0.5℃以下)的恒温槽中静置 3 天。其后,通过用肉眼观察该调色剂并通过用指腹接触该调色剂来评价调色剂的耐热贮存稳定性。

[1009] (评价标准)

[1010] A:调色剂显示没有变化,并显示极其良好的耐热贮存稳定性。

[1011] B:调色剂显示流动性略微降低,但显示良好的耐热贮存稳定性。

[1012] C:产生调色剂的团聚物,但调色剂显示在实际使用中不引起问题的耐热贮存稳定性。

[1013] D:可将调色剂的团聚物捡起,并且不容易破坏。调色剂的耐热贮存稳定性差。

[1014] < 定影开始温度的评价 >

[1015] 定影测试在定影装置 iR4570F(由 Canon Inc. 制造)中用定影单元来进行,所述定影装置已改造,以能够手动设定定影温度和纸通过速度。

[1016] 定影温度通过用非接触温度计 Temperature Hitester3445(由 HIOKI E. E. CORPORATION 制造)测量定影辊表面温度来确定。纸通过速度从定影辊直径和通过数字转速计(digital tachometer)HT-5100(由 ONO SOKKI CO., LTD. 制造)的旋转速度来计算。

[1017] 用于评价定影开始温度的图像为在常温常湿环境(23℃/60%)下通过调整 iR4570F 的对比度产生的具有前端空白 10mm、宽度 200mm 和长度 20mm 的实心未定影图像,以使在 A4 纸 EN-100(由 Canon Inc. 制造)上的调色剂承载量为 0.4mg/cm²。

[1018] 在常温常湿环境(23℃/60%)下,将纸通过速度设定为 280mm/sec,将上述未定影图像通过定影单元,从而在以 5℃增量从 90℃升至 180℃的定影温度下定影。将距定影图像后端 5cm 距离处的部分用软、薄纸(例如商品名"Dasper",由 OZUCORPORATION 制造)往复摩擦五次,同时施加 4.9kPa 的负荷至图像。测量摩擦前后的图像的图像浓度,并基于下式计算图像浓度的下降百分比 ΔD(%)。应注意,图像浓度分别用反射浓度计 500Series Spectrodensitometer(由 X-Rite 制造)来评价。将上述 ΔD(%) 小于 1% 的温度定义为定影开始温度。

[1019] $\Delta D(\%) = \{(\text{摩擦前的图像浓度} - \text{摩擦后的图像浓度}) / \text{摩擦前的图像浓度}\} \times 100$

[1020] A:定影开始温度为 90℃至 100℃的范围内,调色剂具有优良的定影性能。

[1021] B:定影开始温度为 105℃至 120℃的范围内,调色剂具有有利的定影性能。

[1022] C:定影开始温度为 125℃至 140℃的范围内,调色剂具有在实际使用中没有任何问题的定影性能。

[1023] D:定影开始温度为 145℃以上,调色剂具有较差的定影性能。

[1024] < 用于评价剥离温度的方法 >

[1025] 从不同于定影开始温度的观点评价调色剂的低温定影性。对于在低温下调色剂粘附至纸的容易性的评价通过以下方法进行。以与定影开始温度的评价方法中相同的方式生产实心未定影图像,以与该方法相同的方式获得定影图像。随后,将定影图像折叠成十字形状,在施加 4.9kPa 的负荷至图像的同时,用软、薄纸(例如商品名“Dasper”,由 OZU CORPORATION 制造)往复摩擦五次。获得示于图 4 中的样品,在该样品中调色剂在十字部分剥离,以观察纸的背景。随后,将十字部分的 512- 像素正方形区域以 800 像素/英寸的分辨率用 CCD 照相机拍照。图像用设定 60% 的阈值二值化,并将从其剥离调色剂的部分,即,白色部分的面积率定义为剥离率。白色部分的面积率越小,调色剂剥离的难度越大。

[1026] 对于各定影温度测量剥离率,并将定影温度和剥离率分别制作于横坐标轴和纵坐标轴上。平滑地连接点,并将所得曲线与对应于剥离率 10% 的线交叉的温度定义为剥离温度。

[1027] A:剥离温度为 90℃至 110℃,调色剂具有优良的低温定影性。

[1028] B:剥离温度为 115℃至 130℃,调色剂具有有利的低温定影性。

[1029] C:剥离温度为 135℃至 155℃,调色剂具有在实际使用中没有问题的低温定影性。

[1030] D:剥离温度为 160℃以上,确定调色剂具有较差的低温定影性。

[1031] <用于评价耐污损性的方法>

[1032] 评价在用于评价定影开始温度中获得的定影图像是否发生热污损(以下现象:其中定影图像从纸粘附至定影辊,并在定影辊一次旋转后再次粘附至纸)。

[1033] 将图像的非图像部的图像浓度高至实心图像浓度的至少 0.03 倍的情况作为指示污损的发生。应注意,任何该图像浓度用反射浓度计 500Series Spectrodensitometer(由 X-Rite 制造)来测量。

[1034] A:没有热污损发生,调色剂具有优良的耐污损性。

[1035] B:在 180℃下发生热污损,但调色剂具有有利的耐污损性。

[1036] C:在 175℃或 170℃下发生热污损,但调色剂具有在实际使用中没有问题的耐污损性。

[1037] D:在 165℃以下发生热污损,调色剂具有较差的耐污损性。

[1038] <用于评价耐久稳定性的方法>

[1039] 将其中以在 A4 纸整个表面上打印具有线宽度 3 像素的格子图案的图像(具有 4% 的打印面积比率)用 iR4570F 打印在 50,000 张上,所述 iR4570F 已改造从而具有 320mm/sec 的处理速度。基于当在图像上产生污垢时的时间点的纸张数量评价调色剂的耐久稳定性。

[1040] A:当将图像打印在 50,000 张时的时间点没有产生污垢,调色剂具有优良的耐久性。

[1041] B:当将图像打印在 40,000 张时的时间点产生污垢,调色剂具有有利的耐久性。

[1042] C:当将图像打印在 20,000 张时的时间点产生污垢,调色剂具有在实际使用中没有问题的耐久性。

[1043] D:当将图像打印在 5,000 张时的时间点产生污垢,调色剂具有较差的耐久性。

[1044] <评价细线再现性的方法>

[1045] 从改进图像品质的观点进行细线再现性的评价。评价在上述评价耐久稳定性中在

第 5,000 张输出上的图像的细线再现性。iR4570F 的输出分辨率为 600dpi, 因此 3 像素的线宽度具有 127 μm 的理论宽度。图像的线宽度用显微镜 VK-8500 (由 KEYENCE CORPORATION 制造) 来测量, 并将由下式表示的 L 定义为在测量的线宽度由 d (μm) 表示的条件下的细线再现性指数。

[1046] $L(\mu\text{m}) = |127 - d|$

[1047] L 定义了 127 μm 理论线宽度与在输出图像上的线宽度 d 之间的差。L 表示为该差的绝对值, 因为 d 可能大于或小于 127。随着 L 减小, 图像显示更好的细线再现性。

[1048] A: L 为 0 μm 以上至小于 3 μm 。

[1049] B: L 为 3 μm 以上至小于 10 μm 。

[1050] C: L 为 10 μm 以上至小于 20 μm 。

[1051] D: L 为 20 μm 以上。

[1052] < 评价空白起雾的方法 >

[1053] 使用 iR4570F 在常温常湿环境 (23°C / 60%) 下, 将定影后的图像部分的浓度调整为具有 1.4mg/cm² 的调色剂承载量。将感光构件上的电压从空白部分上的显影偏压的电压调整为沿与图像部分相对的方向的 150V。在形成图像期间停止感光构件, 然后将在转印过程前感光构件上的调色剂用迈勒 (Myler) 带剥离。调色剂粘贴至纸 (感光构件样品) 上。此外, 将迈勒带原样粘贴至纸, 将所得物用作标准样品。

[1054] 为了该测量, 使用 DNESITOMETER TC-6D S (由 TokyoDenshoku 制造) 测量反射率 (%)。然后, 将“感光构件样品”的反射率与标准样品的反射率之间的差 (反射率差) 定义为起雾值。

[1055] A: 反射率差为 0.5% 以下, 评价为良好。

[1056] B: 反射率差为 1.0% 以下, 作为图像不能判别出起雾。

[1057] C: 反射率差超过 1.0%, 但作为图像不存在起雾, 在实际使用中没有问题。

[1058] D: 反射率差超过 1.0%, 在图像空白部分上存在起雾。

[1059] < 比较例 II-1 至 II-6 >

[1060] (调色剂 II-2 至 II-7 的制备)

[1061] 除了树脂、磁性物质、蜡和树脂细颗粒的组成如表 12 所示改变之外, 以与实施例 II-1 相同的方式获得调色剂 II-2 (比较例 II-1) 至 II-7 (比较例 II-6) (参考表 12 和表 13)。此外, 以与实施例 II-1 相同的方式评价获得的调色剂。表 13 显示其评价结果。

[1062] < 实施例 II-2 至 II-10 >

[1063] (调色剂 II-8 至 II-16 的制备)

[1064] 除了树脂、磁性物质、蜡和树脂细颗粒的组成如表 12 所示改变之外, 以与实施例 II-1 相同的方式获得调色剂 II-8 (实施例 II-2) 至 II-16 (实施例 II-10) (参考表 12 和表 13)。此外, 以与实施例 II-1 相同的方式评价获得的调色剂。表 13 显示其评价结果。

[1065] [表 12]

[1066]

调色剂基础颗粒 (A)												
粘结剂树脂 (a)			磁性物质		分散磁性物质用树脂		蜡		表面层 (B)			
种类	添加量 (质量份)	Tg (°C)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	蜡分散剂 添加量 (质量份)	Tg(a) (°C)	树脂细颗粒 种类 添加量 (质量份) Tg(b) (°C)	
调色剂 II-1	56	47	磁性物质分散液 II-1	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	48	树脂细颗粒 -6 4	68
调色剂 II-2	54	46	磁性物质分散液 II-1	30	树脂 (a2)-3	6	蜡分散液 II-3	8	2.0	47	树脂细颗粒 -6 4	68
调色剂 II-3	49	45	磁性物质分散液 II-2	34	树脂 (a2)-4	9	蜡分散液 II-3	8	2.0	48	树脂细颗粒 -3 5	69
调色剂 II-4	68	50	磁性物质分散液 II-3	18	树脂 (a2)-1	5	蜡分散液 II-1	10	•	51	树脂细颗粒 -1 4	62
调色剂 II-5	33	43	磁性物质分散液 II-1	49	树脂 (a2)-3	12	蜡分散液 II-1	8	•	47	树脂细颗粒 -2 3	68
调色剂 II-6	54	61	磁性物质分散液 II-3	30	树脂 (a2)-1	8	蜡分散液 II-1	10	•	61	树脂细颗粒 -4 4	60
调色剂 II-7	56	47	磁性物质分散液 II-4	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	49	•	•
调色剂 II-8	56	46	磁性物质分散液 II-4	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	48	树脂细颗粒 -6 4	68
调色剂 II-9	51	48	磁性物质分散液 II-5	30	树脂 (a2)-2	8	蜡分散液 II-2	10	2.5	50	树脂细颗粒 -4 4	60
调色剂 II-10	58	49	磁性物质分散液 II-4	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-2	5	1.3	50	树脂细颗粒 -5 4	73
调色剂 II-11	56	51	磁性物质分散液 II-6	30	树脂 (a2)-2	8	蜡分散液 II-1	8	•	52	树脂细颗粒 -5 1	73
调色剂 II-12	55	47	磁性物质分散液 II-1	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	49	树脂细颗粒 -6 18	68
调色剂 II-13	56	47	磁性物质分散液 II-7	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	48	树脂细颗粒 -1 4	62
调色剂 II-14	56	47	磁性物质分散液 II-7	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	48	树脂细颗粒 -5 4	73
调色剂 II-15	56	47	磁性物质分散液 II-1	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	48	树脂细颗粒 -7 4	51
调色剂 II-16	56	48	磁性物质分散液 II-1	30	树脂 (a2)-3	8	蜡分散液 II-1	8	•	49	树脂细颗粒 -8 5	69

[1067] [表 13]

[1068]

		磁化强度 (Am ² /kg)	Ti (°C)	G*(120) (Pa)	G*(Ti+5)/ G*(Ti+25)	平均 圆形度	除磁性物质 之外的 TiF- 不溶性物质 (质量%)	带电量 (mC/kg)	耐热 贮存 稳定性	定影开 始温度	剥离 温度	耐污损性	细线 再现性	空白 起雾	耐久 稳定性
实施例 II-1	调色剂 II-1	20.4	55	5.4×10 ³	88	0.978	6	-24	A	A	A	A	A	A	A
比较例 II-1	调色剂 II-2	20.3	58	1.3×10 ³	33	0.980	7	-18	A	A	A	A	A	A	D
比较例 II-2	调色剂 II-3	22.8	56	2.1×10 ³	37	0.981	3	-16	A	B	A	A	A	D	A
比较例 II-3	调色剂 II-4	11.6	55	8.6×10 ²	25	0.978	6	-19	B	A	A	A	D	D	A
比较例 II-4	调色剂 II-5	33.2	56	3.3×10 ³	22	0.979	5	-13	A	D	C	A	B	A	A
比较例 II-5	调色剂 II-6	20.5	65	9.8×10 ³	19	0.979	9	-21	A	D	C	A	A	A	A
比较例 II-6	调色剂 II-7	18.1	52	2.2×10 ³	34	0.982	9	-9	D	A	B	B	B	B	C
实施例 II-2	调色剂 II-8	20.1	56	3.2×10 ³	45	0.976	8	-19	A	A	A	B	A	A	A
实施例 II-3	调色剂 II-9	21.9	53	5.9×10 ³	63	0.981	2	-20	A	A	A	B	A	A	A
实施例 II-4	调色剂 II-10	21.8	56	4.4×10 ³	51	0.979	12	-20	A	B	A	A	A	A	A
实施例 II-5	调色剂 II-11	20.3	56	2.8×10 ³	60	0.983	6	-19	B	A	A	A	A	A	A
实施例 II-6	调色剂 II-12	20.4	59	8.6×10 ³	71	0.973	5	-21	A	B	A	A	A	A	A
实施例 II-7	调色剂 II-13	20.9	55	5.8×10 ³	77	0.981	6	-23	A	A	A	A	A	A	A
实施例 II-8	调色剂 II-14	20.1	55	5.9×10 ³	81	0.982	6	-22	A	A	A	A	A	A	B
实施例 II-9	调色剂 II-15	20.2	53	4.7×10 ³	69	0.969	6	-21	A	A	A	A	A	A	A
实施例 II-10	调色剂 II-16	20.3	55	6.1×10 ³	42	0.979	6	-31	A	A	A	A	A	B	A

[1069] [树脂细颗粒分散液 III-1 的生产]

[1070] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比)包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物,和以

比例 50 : 50 (摩尔比) 包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[1071] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[1072] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 8 质量份

[1073] 异佛尔酮二异氰酸酯 120 质量份

[1074] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中,接着在 67℃下反应 1 小时。

[1075] 接下来,将 271 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67℃下进一步进行反应 30 分钟,然后冷却。在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后,将 80 质量份的三乙胺装入反应产物中,接着搅拌。

[1076] 将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[1077] 接着,将在 100 质量份的 10%氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入细颗粒的分散液中。将获得的混合物通过在 50℃下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液 III-1。表 14 示出其物理性质。

[1078] [树脂细颗粒分散液 III-2 的生产]

[1079] 将以下装入装配有温度计和搅拌机的高压釜中。

[1080] 对苯二甲酸二甲酯 116 质量份

[1081] 间苯二甲酸二甲酯 66 质量份

[1082] 间苯二甲酸甲酯 5- 磺酸钠 3 质量份

[1083] 偏苯三酸酐 5 质量份

[1084] 丙二醇 150 质量份

[1085] 四丁氧基钛酸酯 0.1 质量份

[1086] 将全体在 200℃加热 120 分钟,以进行酯交换反应。接下来,将反应体系的温度升高至 220℃,将体系的压力设定为 1 至 10mmHg,并将反应继续 60 分钟。从而,获得聚酯树脂。将 40 质量份聚酯树脂在 80℃下溶解于 15 质量份甲乙酮和 10 质量份四氢呋喃中。然后,当将 60 质量份在 80℃下的水在搅拌下加入时,在减压下除去溶剂介质。此外,将离子交换水添加至所得物中,由此获得具有 20 质量%固成分比的树脂细颗粒分散液 III-2。表 14 示出其物理性质。

[1087] [树脂细颗粒分散液 III-3 的生产]

[1088] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1089] 苯乙烯 330 质量份

[1090] 丙烯酸正丁酯 110 质量份

[1091] 丙烯酸 10 质量份

[1092] 2-丁酮(溶剂) 50 质量份

[1093] 将 8 质量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂溶解于上述原料中,由此制备可聚合单体组合物。在将可聚合单体组合物在 60℃下进行聚合反应 8 小时时,将所得物的温度升高至 150℃,接着在减压下脱溶剂。因而,将反应产物从反应器中除去。将反应产物冷却至室温,然后粉碎为颗粒,由此获得作为线性乙烯基树脂的粘结剂树脂。将 100 质量份获得的树脂和 400 质量份甲苯混合,并将该混合物加热至 80℃以使该树脂熔融。

[1094] 接下来,将 360 质量份离子交换水和 40 质量份十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 48.5%水溶液(“ELEMNOL MON-7”,由 SanyoChemical Industries 制造)混合,并将树脂溶解液添加至该混合物中,接着混合并搅拌,由此获得乳白色液体。将甲苯在减压下除去,并将离子交换水添加至该混合物中,由此获得具有 20 质量%固成分比的树脂细颗粒分散液 III-3。表 14 示出其物理性质。

[1095] [树脂细颗粒分散液 III-4 的生产]

[1096] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比)包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物,和以比例 50 : 50(摩尔比)包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 100 质量份

[1097] 丙二醇 16 质量份

[1098] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[1099] N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠 8 质量份

[1100] 甲苯二异氰酸酯 30 质量份

[1101] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中,接着在 67℃下反应 1 小时。

[1102] 此外,将 271 质量份(1.2mol)异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67℃下进一步进行反应 30 分钟,然后冷却。

[1103] 在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后,将 80 质量份(0.8mol)的三乙胺装入反应产物中,接着搅拌。

[1104] 将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[1105] 接着,将在 100 质量份的 10%氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入所得物中。将获得的混合物通过在 50℃下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液 III-4。表 14 示出其物理性质。

[1106] [树脂细颗粒分散液 III-5 的生产]

[1107] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比)包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物,和以比例 50 : 50(摩尔比)包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[1108] 丙二醇 8 质量份

[1109] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[1110] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 8 质量份

[1111] 异佛尔酮二异氰酸酯 39 质量份

[1112] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中,接着在 67℃下反应 1 小时。

[1113] 接下来,将 271 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 67℃下进一步进行反应 30 分钟,然后冷却。

[1114] 将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[1115] 在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后,将 80 质量份三乙胺装入反应产物中,接着搅拌。

[1116] 接着,将在 100 质量份的 10%氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入所得物中。

将获得的混合物通过在 50℃ 下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液 III-5。表 14 示出其物理性质。

[1117] [树脂细颗粒分散液 III-6 的生产]

[1118] 从以比例 40 : 50 : 10(摩尔比)包含丙二醇、乙二醇和丁二醇的混合物,和以比例 50 : 50(摩尔比)包含对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物获得的具有数均分子量约 2,000 的聚酯二醇 120 质量份

[1119] 丙二醇 8 质量份

[1120] 二羟甲基丙酸 94 质量份

[1121] 3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸 8 质量份

[1122] 异佛尔酮二异氰酸酯 39 质量份

[1123] 将上述原料溶解于 60 质量份丙酮中,接着在 67℃ 下反应 1 小时。

[1124] 接下来,将 150 质量份异佛尔酮二异氰酸酯添加至该混合物中。将获得的混合物在 65℃ 下进一步进行反应 20 分钟,然后冷却。

[1125] 将如此获得的丙酮溶液滴入 1,000 质量份离子交换水中,同时在 500rpm 下搅拌,由此制备细颗粒的分散液。

[1126] 在将 100 质量份丙酮又添加至获得的反应产物之后,将 80 质量份三乙胺装入反应产物中,接着搅拌。

[1127] 接着,将在 100 质量份的 10% 氨水中溶解 50 质量份三乙胺的溶液装入所得物中。将获得的混合物通过在 50℃ 下反应 8 小时来进行延长反应。此外,添加离子交换水直至固成分变为 20 质量%,由此获得树脂细颗粒分散液 III-6。表 14 示出其物理性质。

[1128] [表 14]

[1129]

	树脂细颗粒	Tg (℃)	Tm (℃)	磺酸基 值 (mgKOH/g)	在分散液中的 粒径 (nm)
树脂细颗粒分散液 III-1	聚氨酯 3-1	78	148	3	50
树脂细颗粒分散液 III-2	聚酯 3-1	62	105	20	80
树脂细颗粒分散液 III-3	丙烯酰苯 乙烯 3-1	65	123	18	60
树脂细颗粒分散液 III-4	聚氨酯 3-2	75	140	0	55
树脂细颗粒分散液 III-5	聚氨酯 3-3	63	108	3	40

树脂细颗粒分散液 III-6	聚氨酯 3-4	40	128	3	60
----------------	---------	----	-----	---	----

[1130] < 聚酯 III-1 和聚酯树脂溶液 III-1 的制备 >

[1131] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1132] 1,4- 丁二醇 928 质量份

[1133] 对苯二甲酸二甲酯 776 质量份

[1134] 1,6- 己二酸 292 质量份

[1135] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[1136] 将全体在氮气气流中在 160℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 210℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 160℃。将 173 质量份偏苯三酸酐和 125 质量份 1,3- 丙二酸添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 200℃ 和常压下反应。在当所得物的软化点变为 170℃ 时的点时,将所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的聚酯 III-1。表 15 示出聚酯 III-1 的 Tg 和酸值。

[1137] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成为粉末的聚酯 III-1,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备聚酯树脂溶液 III-1。

[1138] < 聚酯 III-2 和聚酯树脂溶液 III-2 的制备 >

[1139] 聚氧丙烯 (2.2)-2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 30 质量份

[1140] 聚氧乙烯 (2.2)-2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 33 质量份

[1141] 对苯二甲酸 21 质量份

[1142] 偏苯三酸酐 1 质量份

[1143] 富马酸 3 质量份

[1144] 十二烯基琥珀酸 12 质量份

[1145] 氧化二丁锡 0.1 质量份

[1146] 将全体添加至玻璃制四颈 4-L 烧瓶中,并向该烧瓶设置温度计、搅拌棒、冷凝器和氮气导入管,将该烧瓶放入覆套式电阻加热器中。在氮气气氛下,将全体在 215℃ 下进行反应 5 小时,由此获得聚酯 III-2。表 15 示出聚酯 III-2 的 Tg 和酸值。

[1147] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成为粉末的聚酯 III-2,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备聚酯树脂溶液 III-2。

[1148] < 聚酯 III-3 和聚酯树脂溶液 III-3 的制备 >

[1149] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1150] 1,2- 丙二醇 799 质量份

[1151] 对苯二甲酸二甲酯 815 质量份

[1152] 1,5- 戊二酸 238 质量份

[1153] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[1154] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应 1 小时,然后冷却至 180℃。将 173 质量份偏苯三酸酐添加至所得物中,并将获得的混合物在常压密闭下进行反应 2 小时,接着在 220℃ 和常压下反应。在当所得物的软化点变为 180℃ 时的点时,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为非线性聚酯树脂的聚酯 III-3。表 15 示出聚酯 III-3 的 Tg 和酸值。

[1155] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成为粉末的聚酯 III-3,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备聚酯树脂溶液 III-3。

[1156] < 聚酯 III-4 和聚酯树脂溶液 III-4 的制备 >

[1157] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1158] 1,3- 丁二醇 1,036 质量份

[1159] 对苯二甲酸二甲酯 892 质量份

[1160] 1,6- 己二酸 205 质量份

[1161] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[1162] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应。在当所得物的软化点变为 150℃ 时的点下,将所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为线性聚酯树脂的聚酯 III-4。表 15 示出聚酯 III-4 的 Tg 和酸值。

[1163] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成为粉末的聚酯 III-4,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备聚酯树脂溶液 III-4。

[1164] < 聚酯 III-5 和聚酯树脂溶液 III-5 的制备 >

[1165] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1166] 1,2- 丙二醇 858 质量份

[1167] 对苯二甲酸二甲酯 873 质量份

[1168] 1,6- 己二酸 219 质量份

[1169] 四丁氧基钛酸酯 (缩合催化剂) 3 质量份

[1170] 将全体在氮气气流中在 180℃ 下进行反应 8 小时,同时将产生的甲醇蒸馏掉。接下来,将所得物的温度逐渐升高至 230℃,并将所得物在氮气气流中进行反应 4 小时,同时将产生的丙二醇和水蒸馏掉。将获得的所得物在 20mmHg 的减压下进一步进行反应。在当所得物的软化点变为 150℃ 时的点下,将获得的所得物除去。冷却至室温后,将除去的树脂粉碎为颗粒,由此获得作为线性聚酯树脂的聚酯 III-5。表 15 示出聚酯 III-5 的 Tg 和酸值。

[1171] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成为粉末的聚酯 III-5,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备聚酯树脂溶液 III-5。

[1172] [丙烯酰苯乙烯 III-1 和苯乙烯丙烯酸树脂溶液 III-1]

[1173] 将以下装入装配有冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应器中。

[1174] 苯乙烯 320 质量份

[1175] 丙烯酸正丁酯 110 质量份

[1176] 丙烯酸 10 质量份

[1177] 2-丁酮(溶剂) 50 质量份

[1178] 将 8 质量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂溶解于上述原料中,由此制备可聚合单体组合物。在将可聚合单体组合物在 60℃ 下进行聚合反应 8 小时时,将所得物的温度升高至 160℃,接着在减压下脱溶剂。因而,将反应产物从反应器中除去。将反应产物冷却至室温,然后粉碎为颗粒,由此获得作为线性乙烯基树脂的丙烯酰苯乙烯 III-1。表 15 示出丙烯酰苯乙烯 III-1 的 Tg 和酸值。

[1179] 接下来,将乙酸乙酯装入装配有搅拌叶片的密闭容器中。当将乙酸乙酯在 100rpm 下搅拌时,加入形成粉末的丙烯酰苯乙烯 III-1,以相对于装入的乙酸乙酯为 50 质量%,然后将该混合物在室温下搅拌 3 天。从而,制备苯乙烯丙烯酸树脂溶液 III-1。

[1180] [表 15]

[1181]

	Tg (℃)	酸值 (mgKOH/g)
聚酯 III-1	52	4
聚酯 III-2	60	6
聚酯 III-3	61	2
聚酯 III-4	40	14
聚酯 III-5	42	12
丙烯酰苯乙烯 III-1	60	17

[1182] <蜡分散液 III-1 的制备>

[1183] 共聚物树脂(I) 90 质量份

[1184] [含腈基丙烯酰苯乙烯树脂(苯乙烯/丙烯酸正丁酯/丙烯腈=65/35/10(质量比),峰分子量 8,500)]

[1185] 聚乙烯(I)(最大吸热峰的温度:107℃) 10 质量份

[1186] 将聚乙烯(I)以上述共混比与共聚物树脂(I)接枝,由此获得蜡分散液(I)。

[1187] 然后,将以下化合物装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKI CO.,LTD. 制造)中,将蜡分散介质(I)和巴西棕榈蜡通过加热体系至 70℃ 溶解于乙酸乙酯中。

[1188] 蜡分散介质(I) 8 质量份

[1189] 巴西棕榈蜡(最大吸热峰的温度:81℃) 16 质量份

[1190] 乙酸乙酯 76 质量份

[1191] 此外,在 50rpm 搅拌下,将体系内部逐渐冷却,由此经过 3 小时冷却至 25℃,从而而

获得乳白色液体。

[1192] 将获得的溶液和 20 质量份 1-mm 玻璃珠装入耐热容器中,并用油漆搅拌器(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 3 小时,由此获得蜡分散液 III-1。

[1193] 在蜡分散液 III-1 中蜡粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKI SO CO., LTD. 制造)来测量。表 16 示出其物理性质。

[1194] <蜡分散液 III-2 的制备>

[1195] 蜡分散介质(I) 8 质量份

[1196] 硬脂酸硬脂酯(最大吸热峰的温度:67℃) 16 质量份

[1197] 乙酸乙酯 76 质量份

[1198] 将上述物质装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKICO., LTD. 制造)中。通过加热体系内部至 65℃,将硬脂酸硬脂(酯 III-1)溶解于乙酸乙酯中。

[1199] 接下来,用与蜡分散液 III-1 中相同的操作获得蜡分散液 III-2。在蜡分散液 III-2 中蜡颗粒的分散粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKIS O CO., LTD. 制造)来测量。表 16 示出其物理性质。

[1200] <蜡分散液 III-3 的制备>

[1201] 三羟甲基丙烷三山嵛酸酯(最大吸热峰的温度:58℃)

[1202] 20 质量份

[1203] 乙酸乙酯 80 质量份

[1204] 将上述物质装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKICO., LTD. 制造)中。通过加热体系内部至 60℃,将三羟甲基丙烷三山嵛酸酯((酯 III-2)溶解于乙酸乙酯中。

[1205] 接下来,用与蜡分散液 III-1 中相同的操作获得蜡分散液 III-3。在蜡分散液 III-3 中蜡颗粒的分散粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKI SO CO., LTD. 制造)来测量。表 16 示出其物理性质。

[1206] <蜡分散液 III-4 的制备>

[1207] 蜡分散介质(I) 8 质量份

[1208] 石蜡(最大吸热峰的温度:74℃) 16 质量份

[1209] 乙酸乙酯 76 质量份

[1210] 将上述物质装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKICO., LTD. 制造)中。通过加热体系内部至 70℃,将石蜡((石蜡 III-1)溶解于乙酸乙酯中。接下来,用与蜡分散液 III-1 中相同的操作获得蜡分散液 III-4。在蜡分散液 III-4 中蜡颗粒的分散粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量。表 16 示出其物理性质。

[1211] <蜡分散液 III-5 的制备>

[1212] 巴西棕榈蜡(最大吸热峰的温度:81℃)) 20 质量份

[1213] 乙酸乙酯 80 质量份

[1214] 将上述化合物装入装配有搅拌叶片的玻璃烧杯(由 IWAKICO., LTD. 制造)中,将巴西棕榈蜡(巴西棕榈 III-1)通过加热体系至 70℃溶解于乙酸乙酯中。

[1215] 接下来,在 50rpm 搅拌下,体系内部逐渐冷却,由此经过 3 小时冷却至 25℃,从而获得乳白色液体。

[1216] 将获得的溶液和 20 质量份 1-mm 玻璃珠装入耐热容器中,并用油漆搅拌器(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 3 小时,由此获得蜡分散液 III-5。

[1217] 在蜡分散液 III-5 中蜡颗粒的分散粒径用 Microtrack 粒度分布测量设备 HRA(X-100)(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)来测量。

[1218] 表 16 示出其物理性质。

[1219] [表 16]

[1220]

	蜡	DSC 吸热峰温度 (℃)	蜡分散 介质	分散粒径 (μm)
蜡分散液 III-1	巴西棕榈 III-1	81	存在	0.14
蜡分散液 III-2	酯 III-1	67	存在	0.12
蜡分散液 III-3	酯 III-2	58	不存在	0.15
蜡分散液 III-4	石蜡 III-1	74	存在	0.13
蜡分散液 III-5	巴西棕榈 III-1	81	不存在	0.16

[1221] 此外,表 17 示出磁铁矿 III-1 至 III-5 的物理性质。

[1222] [表 17]

[1223]

	形状	磁化强度 (Am ² /kg)	残余磁化强 度 (Am ² /kg)	数均粒径 (μm)	变异系数 (%)
磁铁矿 III-1	球状	68.4	5.1	0.21	44
磁铁矿 III-2	八面体	69.3	8.1	0.15	48
磁铁矿 III-3	八面体	69.8	9.2	0.20	52
磁铁矿 III-4	球状	67.8	5.3	0.22	48
磁铁矿 III-5	球状	67.5	4.8	0.24	47

[1224] <磁性物质分散液 III-1 的制备>

[1225] 乙酸乙酯 100 质量份

[1226] 聚酯 III-1 50 质量份

[1227] 磁铁矿 III-1 100 质量份

[1228] 玻璃珠 (1mm) 100 质量份

[1229] 将上述物质装入耐热玻璃容器中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去,由此获得磁性物质分散液 III-1。

[1230] <磁性物质分散液 III-2 的制备>

[1231] 聚酯 III-2 50 质量份

[1232] 磁铁矿 III-2 100 质量份

[1233] (捏合步骤)

[1234] 将上述原料装入捏合机型混合器中,在非加压下升高该混合物的温度,同时搅拌全体。将温度升高至 130℃,将该混合物加热并熔融捏合约 10 分钟,由此将磁铁矿分散于树脂中。其后,在冷却下继续捏合,并将所得物冷却至 80℃。将 50 质量份乙酸乙酯逐渐添加至所得物中。在添加乙酸乙酯后,将体系温度固定在 75℃,并将该混合物捏合 30 分钟。在完成该步骤后,将混合物冷却,取出捏合产物。

[1235] 接下来,在将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒后,将乙酸乙酯混合入粗颗粒中,以使固体浓度变为 60 质量%。其后,将该混合物使用 DISPER(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 8,000rpm 下搅拌 10 分钟,由此获得磁性物质分散液 III-2。

[1236] <磁性物质分散液 III-3 的制备>

[1237] 磁铁矿 III-3 250 质量份

[1238] 乙酸乙酯 250 质量份

[1239] 玻璃珠(1mm) 300 质量份

[1240] 将上述物质装入耐热玻璃容器中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去,由此获得磁性物质分散液 III-3。

[1241] <磁性物质分散液 III-4 的制备>

[1242] 聚酯 III-4 50 质量份

[1243] 磁铁矿 III-4 100 质量份

[1244] 将上述原料装入捏合机型混合器中,在非加压下伴随搅拌升高该混合物的温度。将温度升高至 130℃,通过加热将该混合物熔融捏合约 60 分钟,从而将磁铁矿分散于树脂中。在该步骤终止后,将所得物冷却,并取出捏合产物。

[1245] 接下来,将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒。将获得的所得物与乙酸乙酯混合,以具有 60 质量%的固体浓度。然后,将该混合物使用 DISPER(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 8,000rpm 下搅拌 10 分钟,由此获得磁性物质分散液 III-4。

[1246] <磁性物质分散液 III-5 的制备>

[1247] 聚酯 III-5 50 质量份

[1248] 磁铁矿 III-5 100 质量份

[1249] 将上述原料装入捏合机型混合器中,在非加压下伴随搅拌升高该混合物的温度。将温度升高至 130℃,通过加热将该混合物熔融捏合约 60 分钟,从而将磁铁矿分散于树脂中。在该步骤终止后,将所得物冷却,并取出捏合产物。

[1250] 接下来,将捏合产物用锤粉碎为粗颗粒,以用于以下步骤。

[1251] 上述粗粉碎产物 150 质量份

[1252] 乙酸乙酯 100 质量份

[1253] 玻璃珠(1mm) 100 质量份

[1254] 将上述物质装入耐热玻璃容器中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 5 小时。将玻璃珠用尼龙筛除去,由此获得磁性物质分散液 III-5。

[1255] < 实施例 III-1>

[1256] (油相的制备)

[1257] 蜡分散液 III-1 62.5 质量份

[1258] 磁性物质分散液 III-1 75 质量份

[1259] 聚酯树脂溶液 III-1 80 质量份

[1260] 三乙胺 0.5 质量份

[1261] 乙酸乙酯 34.5 质量份

[1262] 将上述溶液装入容器中,并用 HOMO DISPER(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 1,500rpm 下搅拌和分散 10 分钟。此外,将 100 质量份玻璃珠添加至上述溶液中,并用油漆搅拌器(由 ToyoSeiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)分散 1 小时。用尼龙网除去玻璃珠,由此制备油相 III-1。

[1263] (水相的制备)

[1264] 将以下装入容器中并用 TK- 均质机(由 Tokushu Kika Kogyo 制造)在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟,由此制备水相。

[1265] 离子交换水 245 质量份

[1266] 树脂细颗粒分散液 III-1

[1267] (装入 5.0 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)

[1268] 25 质量份

[1269] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液

[1270] (ELEMNOL MON-7, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[1271] 25 质量份

[1272] 乙酸乙酯 30 质量份

[1273] (乳化和脱溶剂步骤)

[1274] 将 250 质量份油相装入 335 质量份水相中,将所得物在旋转数达到 8,000rpm 的条件下用 TK- 均质机连续搅拌 3 分钟,由此将油相 III-1 悬浮。

[1275] 接着,将搅拌叶片设置到容器上,将该体系在体系内部温度升高至 40℃ 同时在 200rpm 下搅拌的状态下经过 4 小时进行脱溶剂。其后,将体系内部温度返回常温,将乳化液滴老化,同时搅拌 4 小时以进行充分脱溶剂,由此获得调色剂颗粒水分散液 III-1。

[1276] (洗涤至干燥步骤)

[1277] 将上述调色剂颗粒水分散液 III-1 过滤,并将滤液装入 500 质量份离子交换水中,以制备再浆。其后,在搅拌该体系内部时,将盐酸添加至该体系中,直至体系的 pH 达到 4。然后,将该混合物搅拌 5 分钟。

[1278] 将上述浆料再次过滤,将 200 质量份离子交换水添加至滤液中,并将该混合物搅拌 5 分钟;重复该操作 3 次。结果,除去在体系中残留的三乙胺,由此获得调色剂颗粒 III-1 的滤饼。

[1279] 上述滤饼用温风干燥机在 45℃ 下干燥 3 天,并用具有 75 μm 开口的筛子筛分,由此获得调色剂颗粒 III-1。

[1280] (调色剂的制备)

[1281] 接下来,相对于 100 质量份调色剂颗粒 III-1,将 0.7 质量份具有数均粒径 20nm 的疏水性二氧化硅和 3.0 质量份具有数均粒径 120nm 的钛酸锶用亨舍尔混合机 FM-10B(由 MITSUI MIKEMACHINERY Co.,Ltd. 制造)混合。因而,获得调色剂 III-1。表 18 示出调色剂 III-1 的配方,表 19 示出其物理性质。

[1282] <图像评价>

[1283] 描述获得的调色剂的评价方法。为了图像评价,使用商购可得的由 Canon Inc. 制造的单色打印机(商品名:IR3570)。表 20 示出调色剂的图像评价结果。

[1284] 将图像评价用测试机静置于 23℃和 5% RH 的环境中过夜。将模式设定为以下方式:当将在具有 3%打印百分比的纸张上打印一个水平线图案定义为一个工作时,测试机在工作与工作之间停止一次,然后开始下一工作。使用 A4 普通纸(75g/cm²)以 50,000 张的输出进行耐久测试。

[1285] <起雾>

[1286] 起雾的评价如下进行:在耐久测试期间,在第 1,000 张输出终止时,打印两张实心白色,同时将显影偏压的交流组分的振幅设定为 1.8kV。然后,通过以下方法来测量第二张纸的起雾。

[1287] 用反射浓度计(REFLECTOMETER MODEL TC-6DS,由 Tokyo Denshoku CO., LTD. 制造)测量图像形成前后各转印材料。将图像形成后反射浓度的最差值定义为 D_s。将图像形成前的平均反射浓度定义为 D_r。D_s-D_r 通过从 D_s 减去 D_r 获得。将 D_s-D_r 用于评价起雾量。值越小,表明起雾越小。以下示出起雾的评价标准。

[1288] A:小于 1.0

[1289] B:1.0 以上至小于 2.0

[1290] C:2.0 以上至小于 3.5

[1291] D:3.5 以上

[1292] <细线再现性的评价>

[1293] 在耐久测试期间在第 1,000 张和第 10,000 张输出终止时进行细线再现性的评价。首先,暴露激光,以使潜像的线宽度变为 85 μm,由此将在厚纸(105g/m²)上打印的定影图像用作测量用样品。作为测量设备,使用 450-颗粒分析仪,LUZEX(Nireco Corporation)。线宽度从放大的监视器图像使用指示器来测量。此时,对于测量位置,因为沿调色剂细线图像的宽度方向存在凹凸,因此将凹凸的平均线宽度用作测量值。细线再现性通过计算图像线宽度与潜像线宽度(85 μm)之比(图像线宽度/潜像线宽度)来评价。以下示出细线再现性的评价标准。

[1294] A:小于 1.08

[1295] B:1.08 以上至小于 1.12

[1296] C:1.12 以上至小于 1.18

[1297] D:1.18 以上

[1298] <转印效率>

[1299] 在第 1,000 张输出后,接着细线再现性的测量,来测量转印效率。在测量细线再现性的设定条件下输出实心图像。转印至转印纸张上的图像浓度和在感光构件上的转印残余

的图像浓度用浓度计 (X-rite 500Series :X-rite) 来测量。承载量从图像浓度计算并确定在转印纸张上的转印效率。

[1300] A:调色剂的转印效率为 95%以上。

[1301] B:调色剂的转印效率为 93%以上。

[1302] C:调色剂的转印效率为 90%以上。

[1303] D:调色剂的转印效率为小于 90%。

[1304] < 图像浓度 >

[1305] 图像浓度通过以下步骤来评价:定影后的图像在 Canon 再生纸 EN-100 (Canon Inc.) 上,在常温常湿环境 (23°C /60% RH) 下使用上述测试机来制备,同时将实心图像的调色剂承载量调整为 0.35mg/cm²。

[1306] 图像使用反射浓度计,由 X-rite 制造的 500SeriesSpectrodensitometer 来评价。以下示出图像浓度的评价标准。

[1307] 在上述环境下,计算 5,000 张耐久测试后的图像浓度相对于 100 张耐久测试后的图像浓度的下降率。此外,在第 5,000 张后输出实黑图像,并通过目视观察来评价图像。注意,图像浓度的下降率使用下式确定。

[1308] $\{(100 \text{ 张耐久测试后的图像浓度}) - (5,000 \text{ 张耐久测试后的图像浓度})\} \times 100 / (100 \text{ 张耐久测试后的反射浓度})$

[1309] A:下降率为小于 2%。

[1310] B:下降率为 2%以上至小于 3%。

[1311] C:下降率为 3%以上至小于 5%,或在第 5,000 张输出后存在浓度不均匀。

[1312] D:下降率为 5%以上,或在第 5,000 张输出后浓度不均匀显著。

[1313] < 带电性能的评价 >

[1314] 首先,将预定载体(由日本图像学会(The Imaging Society of Japan)规定的标准载体:其表面用铁素体核处理的球形载体, N-01) 和调色剂放入具有盖子的塑料瓶中,并用振荡器 (YS-LD, 由 YAYOI CHEMICAL INDUSTRY, CO., LTD. 制造) 以每 1 秒 4 个往复的速度振荡 1 分钟,由此使由调色剂和载体形成的显影剂带电。接着,用示于图 3 的测量摩擦带电量的设备,测量摩擦带电量。在图 3 中,将约 0.5 至 1.5g 显影剂装入在底部包含 500- 目筛 3 的由金属制成的测量容器 2 中,并将由金属制成的盖子 4 放在容器上。称量此时全部测量容器 2 的重量,并将其定义为 W1(g)。接着,在吸气机 1(与测量容器 2 接触的部分至少由绝缘体形成) 中,测量容器中的空气从吸气口 7 吸气,并调整气流控制阀 6,由此将真空计 5 的压力设定为 250mmAq。在此状态下,进行吸气 2 分钟,并通过吸气除去调色剂。此时,将示于静电计 9 的电压定义为 V(伏特)。此处,将冷凝器 8 的容量定义为 C(mF)。此外,称量吸气后全部测量容器的重量,定义为 W2(g)。样品的摩擦带电量 (mC/kg) 通过下式计算。

[1315] 样品的摩擦带电量 (mC/kg) = $C \times V / (W1 - W2)$

[1316] 在本发明中,测量起始的摩擦带电量 (Q1) 和在常温常湿环境 (23°C /60% RH) 下静置 1 周后的摩擦带电量 (Q2)。然后,用 Q2 和 Q1 的变化率评价带电稳定性。评价标准如下。

[1317] A:Q1 至 Q2 的变化率为 5%以下。

[1318] B:Q1 至 Q2 的变化率为大于 5%至 10%以下。

[1319] C:Q1 至 Q2 的变化率为大于 10% 以上至 15% 以下。

[1320] D:Q1 至 Q2 的变化率为大于 15%。

[1321] 低温定影性

[1322] 通过使用上述测试机,在常温常湿环境(23℃/60% RH)下,同时调整显影对比度,以使在纸上的调色剂承载量为 0.35mg/cm²,来制作具有 5mm 末端空白、100mm 宽度和 280mm 长度的实心未定影图像。作为纸,使用 A4 厚纸("PROVERBOND" 105g/m²,由 FOX RIVER PAPER 制造)。改造测试机的定影单元,以能够通过手动设定定影单元的定影温度。在此情况下,定影测试在常温常湿环境(23℃/60% RH)下以 10℃ 的增量在 80℃ 至 200℃ 的范围之间进行。

[1323] 将获得的定影图像的图像区域在施加 4.9kPa 的负荷至图像的同时用软、薄纸(如商品名"Dasper",由 OZU CORPORATION 制造)往复摩擦五次。测量摩擦前后的图像的图像浓度,并基于下式计算与摩擦前图像浓度相比摩擦后图像浓度下降的百分比 $\Delta D(\%)$ 。将上述 $\Delta D(\%)$ 小于 10% 的温度定义为定影开始温度,用作低温定影性的标准。

[1324] 应注意,图像浓度用由 X-Rite 制造的彩色反射浓度计(Colorreflection densitometer X-Rite 404A)来测量。

[1325] $\Delta D(\%) = (\text{摩擦前的图像浓度} - \text{摩擦后的图像浓度}) \times 100 / \text{摩擦前的图像浓度}$

[1326] A:定影开始温度为 120℃ 以下。

[1327] B:定影开始温度为高于 120℃ 至 140℃ 以下。

[1328] C:定影开始温度为高于 140℃ 至 160℃ 以下。

[1329] D:定影开始温度为高于 160℃。

[1330] <调色剂的耐热贮存稳定性的评价>

[1331] 将 3g 调色剂装入 100-ml 塑料杯(polycup)中,并在 50℃(±0.5℃ 以下)的恒温槽中静置 3 天。然后,通过用目视观察并通过手指触觉观察来评价调色剂的耐热贮存稳定性。

[1332] A:没有变化。

[1333] B:流动性略微下降。

[1334] C:聚集体产生。

[1335] D:能够捕获聚集体,但不容易破坏。

[1336] <比较例 III-1>

[1337] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-2:在油相的制备中,油相 III-2 通过将聚酯树脂溶液 III-1 改变为苯乙烯丙烯酸树脂溶液 III-1 并将用于磁性物质分散液 III-1 的聚酯 III-1 改变为丙烯酰苯乙烯 III-1 来制备。表 18 示出调色剂 III-2 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1338] <比较例 III-2>

[1339] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-3:在水相的制备中,使用树脂细颗粒分散液 III-6 代替树脂细颗粒分散液 III-1。表 18 示出调色剂 III-3 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1340] <比较例 III-3>

[1341] 除了使用以下水相之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-4。表 18

示出调色剂 III-4 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1342] (无机类水性分散物质的制备)

[1343] 将 451 质量份 Na_3PO_4 的 0.1mol/L 水溶液装入 709 质量份离子交换水中。加热至 60℃后,将该混合物用 TK- 均质机(由 TokushuKika Kogyo 制造)在 12,000rpm 下搅拌。逐渐添加 67.7 质量份 CaCl_2 的 1.0mol/L 水溶液,由此获得包含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的无机类水性分散物质。

[1344] (水相的制备)

[1345] 上述无机类水性分散物质 200 质量份

[1346] 十二烷基二苯基醚二磺酸钠的 50% 水溶液

[1347] (ELEMNOL MON-7,由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 制造)

[1348] 4 质量份

[1349] 乙酸乙酯 16 质量份

[1350] 将全体装入烧杯中,用 TK- 均质机在 5,000rpm 下搅拌 1 分钟。由此,制备水相。

[1351] <比较例 III-4>

[1352] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-5:在油相的制备中,油相 III-3 通过将聚酯树脂溶液 III-1 的量从 80 质量份改变为 122 质量份,磁性物质分散液 III-1 的量从 75 质量份改变为 40 质量份来制备。表 18 示出调色剂 III-5 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1353] <比较例 III-5>

[1354] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-6:在油相的制备中,油相 III-4 通过将聚酯树脂溶液 III-1 的量从 80 质量份改变为 38 质量份,磁性物质分散液 III-1 的量从 75 质量份改变为 110 质量份来制备。表 18 示出调色剂 III-6 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1355] <实施例 III-2>

[1356] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-7:在水相的制备中,使用树脂细颗粒分散液 III-2 代替树脂细颗粒分散液 III-1。表 18 示出调色剂 III-7 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1357] <实施例 III-3>

[1358] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-8:在水相的制备中,使用树脂细颗粒分散液 III-3 代替树脂细颗粒分散液 III-1。表 18 示出调色剂 III-8 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1359] <实施例 III-4>

[1360] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-9:在油相的制备中,油相 III-5 通过使用 38 质量份聚酯树脂溶液 III-2 代替聚酯树脂溶液 III-1,并将 75 质量份磁性物质分散液 III-1 改变为 110 质量份磁性物质分散液 III-2 来制备。表 18 示出调色剂 III-9 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1361] <实施例 III-5>

[1362] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-10:在油相的制备中,油相 III-6 通过使用 130 质量份聚酯树脂溶液 III-3 代替聚酯树脂溶液 III-1,并将 75

质量份磁性物质分散液 III-1 改变为 40 质量份磁性物质分散液 III-3 来制备,在水相的制备中,将树脂细颗粒分散液 III-1 的量从 25 质量份改变为 15 质量份(装入 3.0 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)。表 18 示出调色剂 III-10 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1363] <实施例 III-6>

[1364] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-11:在油相的制备中,油相 III-7 通过使用 90 质量份聚酯树脂溶液 III-1 代替聚酯树脂溶液 III-1,并将 62.5 质量份蜡分散液 III-1 改变为 50.0 质量份蜡分散液 III-3 来制备,在水相的制备中,将树脂细颗粒分散液 III-1 的量从 25 质量份改变为 35 质量份(装入 7.0 质量份树脂细颗粒,相对于 100 质量份调色剂基础颗粒)。表 18 示出调色剂 III-11 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1365] <实施例 III-7>

[1366] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-12:在油相的制备中,油相 III-8 通过使用 90 质量份聚酯树脂溶液 III-5 代替聚酯树脂溶液 III-1,将 62.5 质量份蜡分散液 III-1 改变为 50.0 质量份蜡分散液 III-5,并将 75 质量份磁性物质分散液 III-1 改变为磁性物质分散液 III-5 来制备。表 18 示出调色剂 III-12 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1367] <实施例 III-8>

[1368] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-13:在油相的制备中,油相 III-9 通过使用聚酯树脂溶液 III-4 代替聚酯树脂溶液 III-1,并将磁性物质分散液 III-1 改变为磁性物质分散液 III-4 来制备,在水相的制备中,使用树脂细颗粒分散液 III-4 代替树脂细颗粒分散液 III-1。表 18 示出调色剂 III-13 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1369] <实施例 III-9>

[1370] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-14:在油相的制备中,油相 III-10 通过将 80 质量份聚酯树脂溶液 III-1 改变为 95 质量份聚酯树脂溶液 III-5,将蜡分散液 III-1 的量从 62.5 质量份改变为 31.3 质量份,并将磁性物质分散液 III-1 改变为磁性物质分散液 III-5 来制备,在水相的制备中,使用 65 质量份树脂细颗粒分散液 III-5 代替树脂细颗粒分散液 III-1。表 18 示出调色剂 III-14 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1371] <实施例 III-10>

[1372] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-15:在油相的制备中,油相 III-11 通过将蜡分散液 III-1 改变为蜡分散液 III-2 来制备。表 18 示出调色剂 III-15 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1373] <实施例 III-11>

[1374] 除了以下之外,以与实施例 III-1 相同的方式获得调色剂 III-16:在油相的制备中,油相 III-12 通过将蜡分散液 III-1 改变为蜡分散液 III-4 来制备。表 18 示出调色剂 III-16 的配方,表 19 示出该调色剂的物理性质。此外,表 20 示出图像评价结果。

[1375] [表 18]

[1376]

	调色剂基础颗粒 (A)										表面层 (B)	
	粘结剂树脂 (a)		蜡		分散剂		磁性物质		分散磁性物质用树脂		树脂 (b)	
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	添加量 (质量份)	种类	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)
调色剂III-1	聚酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-2	丙烯酸酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	丙烯酸酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-3	聚酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-4	聚酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-5	聚酯III-1	61	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	16	聚酯III-1	8	聚酯III-1	5	
调色剂III-6	聚酯III-1	19	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	44	聚酯III-1	22	聚酯III-1	5	
调色剂III-7	聚酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-8	聚酯III-1	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	丙烯酸酯III-1	5	
调色剂III-9	聚酯III-2	19	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-2	44	聚酯III-2	22	聚酯III-1	5	
调色剂III-10	聚酯III-3	65	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-3	20	聚酯III-3	-	聚酯III-1	3	
调色剂III-11	聚酯III-1	45	酯III-2	10	-	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	7	
调色剂III-12	聚酯III-5	45	巴西棕榈III-1	10	-	磁铁矿III-5	30	聚酯III-5	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-13	聚酯III-4	40	巴西棕榈III-1	10	5	磁铁矿III-4	30	聚酯III-4	15	聚酯III-2	5	
调色剂III-14	聚酯III-5	47.5	巴西棕榈III-1	5	2.5	磁铁矿III-5	30	聚酯III-5	15	聚酯III-3	13	
调色剂III-15	聚酯III-1	40	酯III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	
调色剂III-16	聚酯III-1	40	石蜡 III-1	10	5	磁铁矿III-1	30	聚酯III-1	15	聚酯III-1	5	

[1377] [表 19]

[1378]

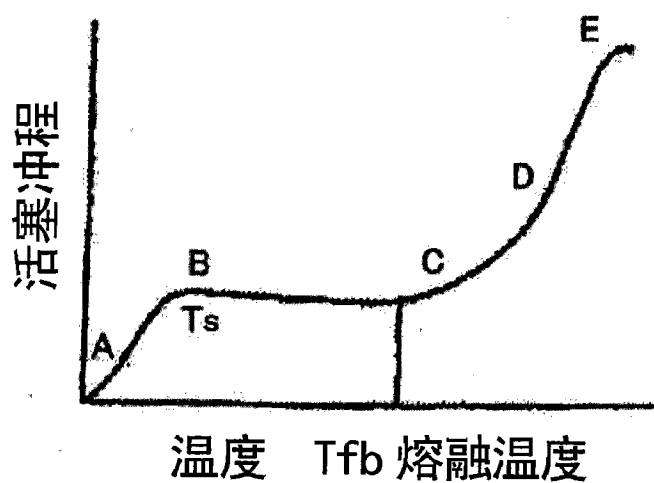
		Tg(a) (°C)	Tg(b) (°C)	磁化强度 (Am ² /kg)	平均 粘合力 (nN)	表面 粗糙度 Ra (nm)	平均 圆形成度	D4 (μm)	D4/D1
实施例 III-1	调色剂 III-1	52	78	19.6	8	2.1	0.981	5.6	1.19
比较例 III-1	调色剂 III-2	60	78	19.6	25	4.5	0.976	5.6	1.21
比较例 III-2	调色剂 III-3	52	40	19.6	11	3.6	0.980	5.6	1.17
比较例 III-3	调色剂 III-4	52	-	19.6	21	4.7	0.971	5.6	1.20
比较例 III-4	调色剂 III-5	52	78	11.5	12	3.8	0.979	5.6	1.19
比较例 III-5	调色剂 III-6	52	78	33.1	14	3.1	0.969	5.6	1.18
实施例 III-2	调色剂 III-7	52	62	19.6	12	2.8	0.977	5.5	1.19
实施例 III-3	调色剂 III-8	52	65	19.6	16	3.1	0.977	5.5	1.18
实施例 III-4	调色剂 III-9	60	78	28.9	10	4.7	0.968	5.6	1.21
实施例 III-5	调色剂 III-10	61	78	12.3	22	3.4	0.981	5.5	1.23
实施例 III-6	调色剂 III-11	40	78	19.6	46	6.2	0.982	5.5	1.19
实施例 III-7	调色剂 III-12	42	78	19.6	42	3.2	0.955	5.5	1.18
实施例 III-8	调色剂 III-13	52	75	16.5	16	3.1	0.971	5.5	1.31
实施例 III-9	调色剂 III-14	52	63	14.2	12	2.5	0.978	5.6	1.16
实施例 III-10	调色剂 III-15	52	78	19.6	14	2.8	0.979	5.6	1.17
实施例 III-11	调色剂 III-16	52	78	19.6	13	2.8	0.977	5.6	1.17

[1379] [表 20]

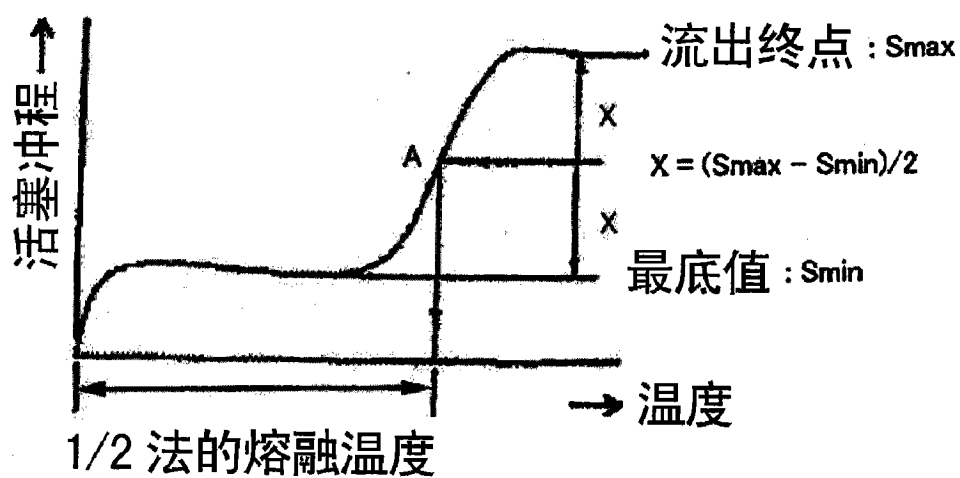
[1380]

	耐热贮存稳定性	图像浓度		起雾	带电性能			细线再现性		转印效率	低温定影性
		100 张 / 5,000 张	浓度变动的评价		Q1 (mC/kg)	Q2 (mC/kg)	带电 稳定性	1,000 张	10,000 张		
实施例III-1	A	1.38/1.37	A	A	-26	-25	A	A	A	B	A
比较例III-1	A	1.08/1.04	C	B	-13	-10	D	B	B	B	A
比较例III-2	B	1.42/1.37	C	A	-24	-22	B	B	C	A	A
比较例III-3	D	1.34/1.30	B	B	-26	-24	B	A	B	B	A
比较例III-4	A	1.37/1.28	D	C	-15	-11	D	B	D	C	A
比较例III-5	A	1.34/1.27	D	B	-15	-13	C	B	D	A	A
实施例III-2	A	1.40/1.38	A	A	-17	-16	B	A	B	B	A
实施例III-3	A	1.38/1.34	A	A	-16	-15	B	B	B	B	A
实施例III-4	A	1.31/1.28	B	B	-12	-12	A	B	B	A	A
实施例III-5	A	1.34/1.30	B	B	-26	-25	A	A	A	B	A
实施例III-6	A	1.40/1.38	A	A	-23	-27	B	B	B	B	A
实施例III-7	A	1.42/1.41	A	A	-24	-22	B	B	B	A	A
实施例III-8	A	1.30/1.29	A	A	-19	-18	B	B	B	B	A
实施例III-9	A	1.35/1.33	A	A	-27	-26	A	B	B	B	A
实施例III-10	A	1.31/1.31	A	B	-26	-25	A	A	A	A	A
实施例III-11	A	1.38/1.37	A	B	-24	-23	A	B	B	B	A

(a)



(b)



(将流出开始温度 (T_{fb}) 定义为树脂的软化点 (T_m 。))

图 1

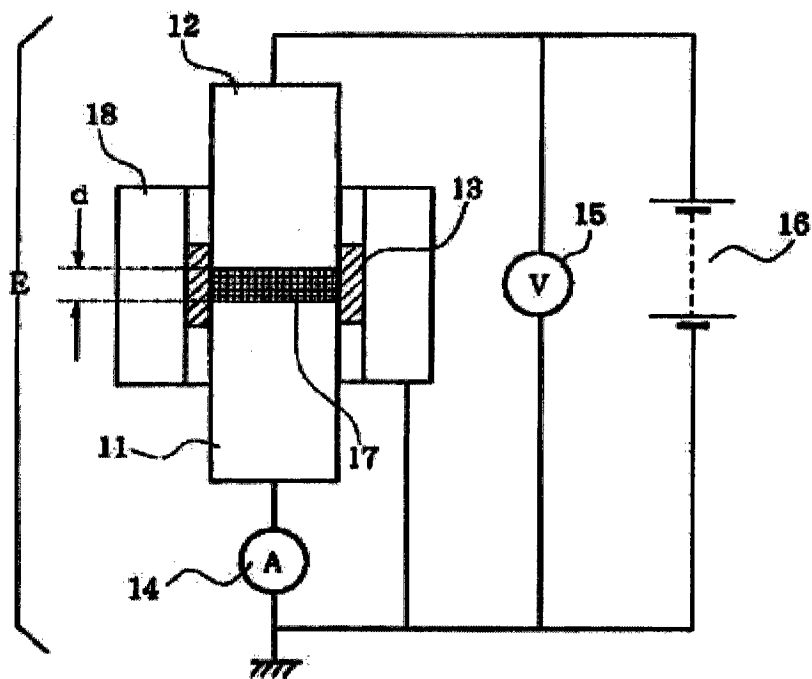


图 2

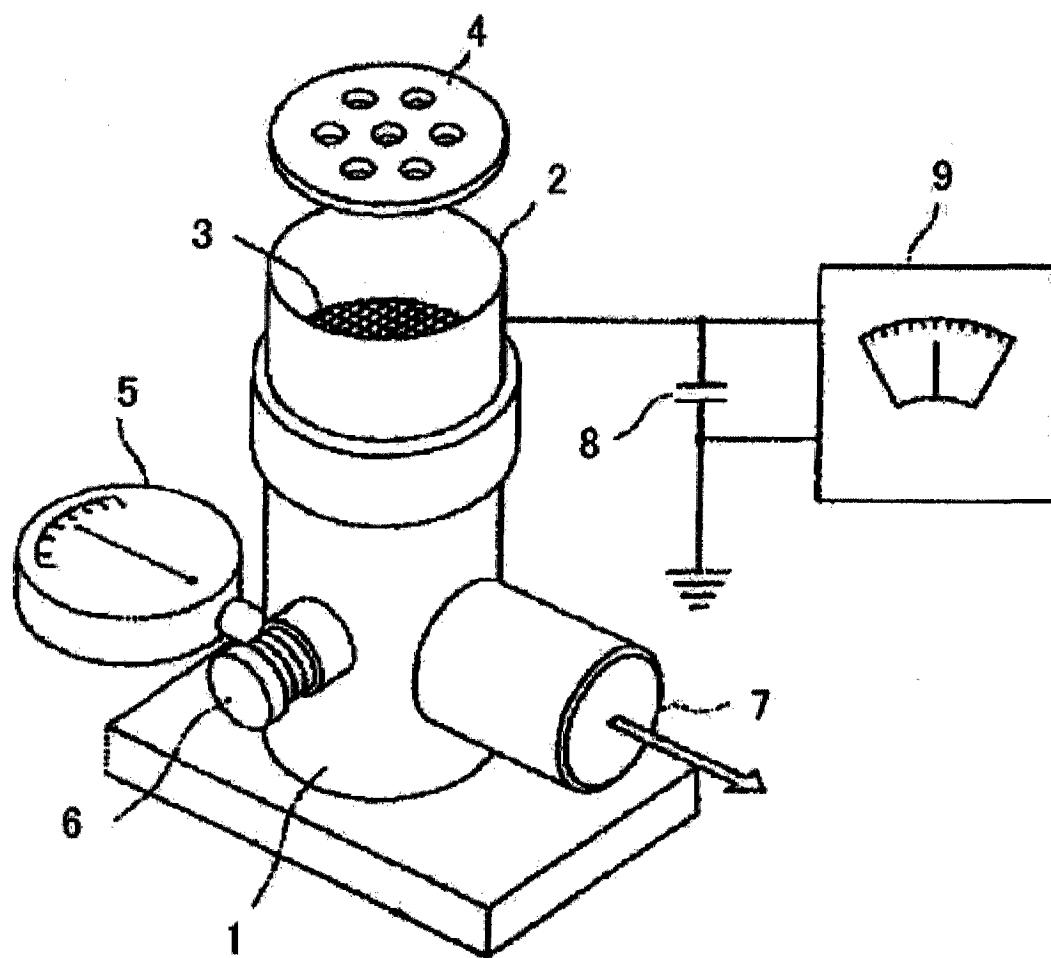


图 3

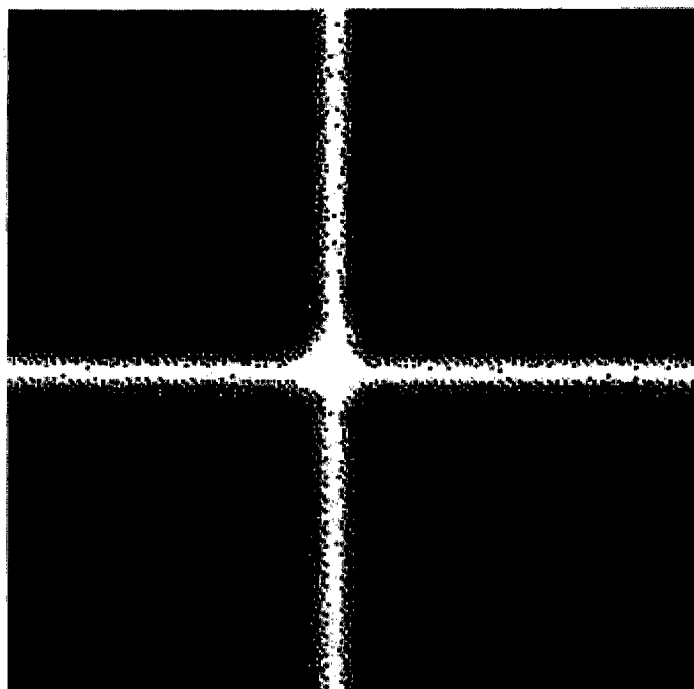


图 4