[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410054690.5

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100578372C

[22] 申请日 2004.7.30
[21] 申请号 200410054690.5
[30] 优先权
[32] 2003. 8. 1 [33] JP [31] 205315/2003
[73] 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 森部修平 大久保信之 小沼努
饭田英人 西川浩司 粕谷贵重
[56] 参考文献
JP8 – 272136A 1996.10.18
CN – 1405637A 2003.3.26
CN – 1380585A 2002.1.20
DE – 3809662A 1988.10.6
EP – 0488789A 1992.6.3
JP54 – 119245A 1979.9.17
审查员 国 红
[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇

权利要求书 2 页 说明书 61 页 附图 2 页

[54] 发明名称

调色剂

[57] 摘要

本发明公开了一种调色剂，该调色剂由调色剂粒子构成，该调色剂粒子含有调色剂母粒与无机微粒，调色剂母粒至少含有粘合树脂及着色剂。 该调色剂母粒经流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为 3 μ m 至 400 μ m 的调色剂母粒的平均圆形度为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.970，经扫描型探测显微镜测定的平均表面粗糙度为 5.0nm 或 5.0nm 以上、不足 35.0nm。 该粘合树脂含有具有部分结构为羧基与环氧基反应形成的键的乙烯基树脂。

1、一种调色剂，所述调色剂含有调色剂粒子，所述调色剂粒子含有调色剂母粒与无机微粒，该调色剂母粒至少含有粘合树脂及着色剂，其特征为，该调色剂母粒用流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为3μm至400μm的调色剂母粒的平均圆形度为0.935以上且不足0.970，该调色剂母粒经扫描型探测显微镜测定的平均表面粗糙度为5.0nm以上且不足35.0nm，该调色剂的重均粒径为2.5～10.0μm，该粘合树脂至少含有具有部分结构为羧基与环氧基反应形成的键的乙烯基树脂。

2、如权利要求1所述的调色剂，其特征为，该调色剂母粒经流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为0.6μm至400μm的调色剂母粒的个数基准粒径分布中，0.6μm以上且不足3μm的调色剂母粒比例为0个数%以上且不足20个数%。

3、如权利要求1所述的调色剂，其特征为，对于该调色剂母粒相对于甲醇／水混合溶剂的湿润性而言，波长780nm光的透过率为80%时的甲醇浓度及透过率为50%时的甲醇浓度为35～75体积%。

4、如权利要求1所述的调色剂，其特征为通过以下方法制得，将构成材料混合后，使用热混炼机进行混炼，经冷却固化、粗粉碎后，进行微粉碎，然后，使用表面改性装置，同时进行调色剂母粒表面的表面改性及微粉除去，由此得到该调色剂母粒。

5、如权利要求1所述的调色剂，其特征为，该调色剂母粒中圆形度不足0.960的调色剂母粒的个数累积值为20%以上且不足70%。

6、如权利要求1所述的调色剂，其特征为，该调色剂母粒经扫描型探测显微镜测定的调色剂母粒表面的最大高低差为50nm以上且不足250nm。

7、如权利要求1所述的调色剂，其特征为，该调色剂母粒在测定经扫描型探测显微镜测定的调色剂母粒表面1μm见方的正方形区

域时得到的表面积为 1.03μm^2 以上且不足 1.33μm^2。

8、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂经凝胶渗透色谱法测定的四氢呋喃可溶成分的分子量分布中，数均分子量为 1000～40000，重均分子量为 10000～1000000。

9、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂经凝胶渗透色谱法测定的四氢呋喃可溶成分的分子量分布中，在分子量为 4000～30000 的区域内具有主峰。

10、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂在利用凝胶渗透色谱法测定的四氢呋喃可溶成分的分子量分布中，分子量为 4000～30000 的区域内具有主峰，且在分子量 5.0×10^4 至 2.0×10^7 的区域内至少具有一个峰或肩峰，分子量 5.0×10^4 以上的峰面积相对于总峰面积的比例为 1～50%，分子量 3.0×10^6 以上的峰面积相对于总峰面积的比例为 0～20%。

11、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂以粘合树脂为基准含有 0.1～60 质量%的四氢呋喃不溶成分。

12、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂中四氢呋喃可溶成分的酸值不足 50mg KOH/g。

13、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，该调色剂粒子经流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为 3μm 至 400μm 的调色剂的平均圆形度为 0.935 以上且不足 0.970，该调色剂粒子经扫描型探测显微镜测定的平均表面粗糙度为 10.0nm 以上且不足 26.0nm。

14、如权利要求 1 所述的调色剂，其特征为，所述着色剂为磁性体。

调色剂

技术领域

本发明涉及一种在电摄影等用于显影静电荷像的图像形成方法中使用的调色剂，及喷墨记录法中使用的调色剂。

背景技术

近年来，利用电摄影法的机器除了用于复印原稿的复印机以外，也开始在计算机输出用的打印机、传真机中使用。因此，迫切要求该装置更小型化、更轻量化、更高速化、具有更高的可信赖性，开始用更单一的要素构成机械的各个部分。其结果为进一步提高了对调色剂性能的要求。

特别是从节约能源、节省办公空间方面考虑，要求打印机等机械进一步小型化。此时，也必然要求缩小收纳调色剂的容器，需要低消耗量的调色剂，以便能够用少量的调色剂进行多张打印输出。

特开平 3－84558 号公报、特开平 3－229268 号公报、特开平 4－1766 号公报、特开平 4－102862 号公报中公开了利用喷雾造粒法、溶液溶解法、聚合法等制造方法使调色剂母粒的形状近似于球形的技术方案。但是，上述的任一种技术在制造调色剂母粒时都必须有大型设备，不仅从生产效率方面考虑不是优选的，而且得到的调色剂也无法充分降低打印时的调色剂消耗量。

特开平 2－87157 号公报、特开平 10－97095 号公报、特开平 11－149176 号公报、特开平 11－202557 号公报中公开了通过对利用粉碎法制造的调色剂母粒施加热或机械性冲击来改变粒子形状及表面性的技术方案。但是，即使上述方法能够改变调色剂母粒的形状，也不能说充分降低了打印时的调色剂消耗量，另外，有时还会降低显影性。

另外，随着近年来的高速显影化及省能量化的发展，进一步要求能够实现低温定影的调色剂。

亟待开发一种兼具下述调色剂特性的调色剂：（1）低温下的熔融性高，且（2）即使在高温条件下，脱模性也高。

作为熔融特性的指标而列举的物性包括熔融粘度，理想的熔融粘度特性为：（1）熔融开始温度低，（2）熔融粘度直至高温都能够稳定地维持在适当值。在采用加热加压定影方式的打印中，前者（1）的特性能够节省能源，缩短打印等待的时间，另外，从对利用采用加热加压定影方式的电摄影法的装置周边环境的影响方面考虑，后者（2）的特性即使在高温下也能够充分确保从加热辊的脱模性，防止因未定影的调色剂附着在加热辊上而导致打印污染（偏移现象），从上述方面考虑，两者均为重要的因素。

作为低温熔融特性优良的树脂，可以举出聚酯树脂，但是，虽然作为熔融特性的熔融开始温度降低了，高温下的熔融粘度也急遽降低。

特开昭 57－208559 号公报中公开了一种含有聚酯树脂及抗偏移剂的调色剂。该调色剂在流动性及凝集性方面容易发生不良情况。对于包含粉碎步骤的制造方法而言，在生产性方面存在难以粉碎聚酯树脂、不利于采用粉碎法得到调色剂母粒的弊端。

另一方面，作为高温下脱模性优良的树脂可以举出乙烯类树脂，作为熔融特性，具有熔融粘度降低的开始温度较高这样容易获得高脱模性的特性，但是，其熔融开始温度较高。因此，如果为了得到低温下的定影性能而降低粘合树脂的分子量，降低熔融粘度的降低开始温度，则脱模效果降低。即使为了实现低温定影而在低分子化的乙烯类树脂中使用脱模剂，也由于熔融后的树脂本身粘度过低，而难以得到必需的脱模效果。

特开昭 56－116043 号公报中公开了一种使用高分子化的树脂的调色剂，在反应性聚酯树脂的存在下聚合乙烯基单体，在聚合过程中，经由交联反应、加成反应、接枝反应，使该树脂高分子化。而且，在

日本专利第2962809号公报中也公开了一种具有聚酯树脂与乙烯类共聚物的调色剂用树脂组合物。

调色剂母粒中含有在上述交联反应中得到的乙烯类聚合物或凝胶成分的调色剂能够使抗偏移性能变得良好。但是，如果使用利用上述交联反应得到的乙烯基聚合物作为调色剂原材料，则在制造调色剂母粒时的熔融混炼过程中，对粘弹性高的聚合物的剪切力变大。从而，促进聚合物的分子链被切断，降低粘合树脂的熔融粘度，因此，加热加压定影时对调色剂的抗偏移性能降低。另外，切断聚合物分子链产生的热量导致熔融混炼时聚合物本身的温度升高，很难使调色剂母粒中所含成分良好地分散。

特开平 10－087837 号公报及日本专利第 3118341 号公报中公开了一种使用树脂组合物作为粘合树脂的调色剂，所述树脂组合物的分子量分布被调整为在低分子量区域和高分子量区域内分别具有峰，以含有缩水甘油基的乙烯基树脂作为交联剂，由含有羧基的乙烯基树脂构成该树脂组合物。

然而，虽然上述调色剂在提高耐偏移性方面发挥了优良的效果，但是使用上述交联树脂时，在制造调色剂母粒时的熔融混炼过程中树脂粘度增加，制造调色剂母粒时容易产生粗粒。结果为使用得到的调色剂母粒的调色剂容易发生由套筒涂布不均引起的图像不良，对采用高速显影系统的图像形成装置的影响特别显著。

目前迫切需要开发一种能够高度满足打印机的节省空间化、高速化、节省能源化的调色剂。

发明内容

本发明的目的为提供一种解决了上述问题的调色剂。

本发明的目的为提供一种每张图像的调色剂消耗量少、能够以少量的调色剂实现多张打印输出的调色剂。

本发明的目的为提供一种不发生套筒负重影及飞散的调色剂。

本发明的目的为提供一种在显影套筒上不产生斑点（blotch）的

调色剂。

本发明的目的为提供一种即使在高速图像形成装置中也具有优良的显影性及定影性的调色剂。

本发明的目的为提供一种调色剂，所述调色剂含有调色剂粒子，该调色剂粒子具有调色剂母粒和无机微粒，所述调色剂母粒至少含有粘合树脂及着色剂，其特征为，该调色剂母粒经流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为 3μm 至 400μm 的调色剂母粒的平均圆形度为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.970，该调色剂母粒用扫描型探测显微镜测定的平均表面粗糙度为 5.0nm 或 5.0nm 以上、不足 35.0nm，该粘合树脂至少含有部分结构为羧基与环氧基反应形成的键的乙烯基树脂。

附图说明

图 1 为本发明的表面改性步骤中使用的表面改性装置之一例的简要剖面图。

图 2 为表示图 1 所示的分散转子的俯视图之一例的简图。

图 3 为示出本发明实施例 1 的调色剂母粒 1 的甲醇浓度－透过率曲线图。

图 4 为示出用于评价套筒重影的图案的说明图。

具体实施方式

本发明人等经深入研究的结果发现通过控制调色剂母粒的圆形度、并且控制调色剂母粒的表面粗糙度，能够控制调色剂的显影特性。

对于本发明调色剂中粒径为 3μm 或 3μm 以上的调色剂母粒而言，通过使平均圆形度为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.970，优选为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.965，更优选为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.960，进一步优选为 0.940 或 0.940 以上、不足 0.955，能够减少每单位图像面积的调色剂消耗量。如果调色剂母粒的圆形度增加，则由于调色剂的流动性增加，因此各调色剂容易自由移动。在显影形成在 OPC 感

光体等静电荷潜像承载体上的静电荷潜像时，由于调色剂的圆形度越高，在每一个调色剂单元内显影的准确率越高，因此静电荷潜像承载体上调色剂像的高度降低，可以减少调色剂的消耗量。此时，如果调色剂母粒的圆形度不足够高，则调色剂容易表现出作为凝集体的特征，容易以凝集体的形式移行至静电荷潜像承载体上。该调色剂像高度增加，在显影相同面积的图像时，与流动性优良的调色剂相比有更多量的调色剂移行至静电荷潜像承载体，从而导致调色剂的消耗量增加。另外，对于由圆形度高的调色剂母粒构成的调色剂而言，调色剂像容易处于更密集的状态。其结果为对于从静电荷潜像承载体经由或不经由中间转印体转印至转印材料上的调色剂像而言，调色剂对转印材料的覆盖率增加，即使较少的调色剂量，也能够得到足够的图像浓度。如果平均圆形度不足 0.935，则形成的调色剂像的高度增加，调色剂的消耗量增加。另外，由于调色剂母粒间的空隙增大，在形成的调色剂像上也无法得到足够的覆盖率，因此为了获得必要的图像浓度，需要更多的调色剂量，结果导致调色剂消耗量增加。如果平均圆形度为 0.970 或 0.970 以上，则由于在显影套筒上供给过量的调色剂，导致调色剂在套筒上不均匀地涂布，结果产生斑点。

通过使本发明调色剂中当量圆直径为 3μm 至 400μm 的调色剂的平均圆形度为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.970，优选为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.965，更优选为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.960，进一步优选为 0.940 或 0.940 以上、不足 0.955，可以减少每单位调色剂像面积的调色剂消耗量。这是因为在调色剂像中，圆形度高的调色剂容易处于更密集的状态，因此调色剂对转印材料的覆盖率高，即使使用较少的调色剂量，也能够得到充分的图像浓度。

如果调色剂的平均圆形度不足 0.935，则调色剂的消耗量增加；如果平均圆形度为 0.970 或 0.970 以上，则容易发生斑点。

本发明中，平均圆形度用作定量地表现粒子形状的简便方法，本发明使用 Sysmex 社制流式粒子像分析装置 FPIA－2100，在 23℃、60％RH 的环境中进行测定，测定当量圆直径在 0.60μm～400μm 范

围内的粒子，利用下式（1）求出此时测定的粒子的圆形度，对于当量圆直径为3μm或3μm以上、400μm或400μm以下粒子而言，将圆形度总和除以总粒子数得到的值定义为平均圆形度。

圆形度 $a = L_0/L$ （1）

（式中，L_0表示具有与粒子像相同的投影面积的圆的周长，L表示以512×512的图像处理析像度（0.3μm×0.3μm的象素）进行图像处理时粒子投影像的周长。）

本发明中使用的圆形度为调色剂母粒凹凸程度及调色剂粒子凹凸程度的指标，调色剂母粒及调色剂粒子为完全的球形时表示为1.000，调色剂母粒及调色剂粒子的表面形状越复杂，圆形度的值越小。作为本发明中使用的测定装置的“FPIA－2100”使用如下计算方法：在算出各调色剂母粒及各调色剂（具有外添加剂的调色剂母粒）的圆形度后，计算平均圆形度时，根据获得的圆形度，将圆形度0.4～1.0分成61份，从而将粒子分级，使用分割点的中心值和频率进行平均圆形度的计算。但是，按此计算方法算出的平均圆形度值与根据使用各粒子圆形度总和的计算式算出的平均圆形度的误差非常小，为实质上可忽略程度的数值，因此，在本发明中，基于缩短计算时间或简化计算式等数据处理方面的原因，也可以采用利用各粒子圆形度总和的计算式的概念、进行部分变化得到的上述计算方法。而且，作为本发明中使用的测定装置“FPIA－2100”与目前为了计算调色剂的形状而使用的“FPIA 1000”相比，通过提高处理粒子图像的倍率，并提高获得图像的处理析像度（256×256→512×512），提高了调色剂母粒及调色剂粒子的形状测定精度，由此实现了对微粒及粒子更确实的捕捉。因此，如本发明所述，在必须更正确地测定形状及粒度分布时，能够更正确地得到与形状及粒度分布相关的信息的FPIA 2100更为有用。

具体的测定方法如下：在容器中预先除去了杂质的水200～300ml中，加入作为分散剂的表面活性剂（优选为烷基苯磺酸盐）0.1～0.5ml，再加入约0.1～约0.5g左右的测定试样。将分散了试样的悬浮液用超

声波起震器分散 2 分钟，使分散液浓度为 0.2 万个/μl~1.0 万个/μl，测定粒子的圆形度分布。作为超声波起震器，例如使用以下的装置，采用下述分散条件。

UH－150（株式会社 SMT 社制）

OUTPUT 等级：5

常数模式

测定的简要步骤如下所述。

使试样分散液通过平滑且扁平的流动池（厚度约 200μm）的流路（沿流动方向延伸）。将闪光灯（strobe）和 CCD 照相机相对向地配置安装在流动池的两侧，以便形成与流动池厚度方向交叉通过的光路。试样分散液流过时，为了获得在流动池中流动的粒子图像，以 1/30 秒的间隔照射闪光光，结果为拍摄到各粒子与流动池平行且具有一定范围的二维图像。利用各粒子二维图像的面积，将具有相同面积的圆的直径作为当量圆直径进行计算。利用各粒子二维图像的投影面积及投影像周长，使用上述圆形度计算式，计算各粒子的圆形度。

另外，在本发明中，用流式粒子像测定装置测定的当量圆直径为 0.6μm 至 400μm 的调色剂母粒的个数基准粒径分布中，0.6μm 或 0.6μm 以上、不足 3μm 的调色剂母粒比率优选为 0 个数％或 0 个数％以上、不足 20 个数％，优选为 0 个数％或 0 个数％以上、不足 17 个数％，更优选为 1 个数％或 1 个数％以上、不足 15 个数％。0.6μm 或 0.6μm 以上、不足 3μm 的调色剂母粒对调色剂的显影性、特别是灰雾特性有很大影响。上述微粒调色剂容易具有过高的带电性，在调色剂显影时，容易被过量地显影，在图像上容易出现灰雾。但是，在本发明中，通过减少上述微粒状的调色剂母粒的比例，能够减少灰雾。

另外，如上所述，由于本发明调色剂的平均圆形度高，因此调色剂容易处于更密集的填充状态，因此在显影套筒上更厚地涂布调色剂，结果使套筒上调色剂层的上层与下层具有不同的带电量，连续显影大面积的图像时，与前端的图像浓度相比，套筒旋转第 2 周以后图

像部的图像浓度降低，有时发生所谓的“套筒负重影”。此时，如果调色剂中存在较多的超微粉，则由于超微粉容易带有比其他调色剂母粒高的带电量，因此更容易产生图像浓度差，容易发生套筒负重影。在本发明中，由于超微粉量少，因此，能够抑制套筒负重影的发生。如果 0.6μm 或 0.6μm 以上、不足 3μm 的粒子比率为 20 个数%或 20 个数%以上，则图像上的灰雾增加，有时发生套筒负重影恶化。

另外，在本发明的调色剂母粒中，圆形度不足 0.960 的调色剂母粒的个数累积值为 20%或 20%以上、不足 70%，优选为 25%或 25%以上、不足 65%，更优选为 30%或 30%以上、不足 65%，进一步优选为 35%或 35%以上、不足 65%。调色剂母粒的圆形度因各调色剂母粒的不同而不同。由于如果圆形度不同，则调色剂母粒的特性也不同，因此，从提高调色剂母粒的显影性方面考虑，优选使具有适度圆形度的调色剂母粒的比率为适当值。本发明的调色剂母粒具有适度的圆形度，并且具有适度的圆形度分布，因此可以使调色剂母粒的带电分布变得均匀，并减少灰雾。如果圆形度不足 0.960 的调色剂母粒的个数累积值不足 20%，则在耐久过程中有时发生调色剂劣化。如果圆形度不足 0.960 的调色剂母粒的个数累积值为 70%或 70%以上，则有时发生灰雾恶化，在高温高湿环境中，有时发生图像浓度降低。

另外，本发明的特征为调色剂母粒的平均表面粗糙度为 5.0nm 或 5.0nm 以上、不足 35.0nm，优选为 8.0nm 或 8.0nm 以上、不足 30.0nm，更优选为 10.0nm 或 10.0nm 以上、不足 25.0nm。通过使调色剂母粒具有适度的表面粗糙度，能够在调色剂母粒间形成适度的空隙，提高调色剂的流动性，能够获得更良好的显影性。特别是对于具有作为本发明特征的圆形度的调色剂母粒而言，通过具有该平均表面粗糙度，能够赋予调色剂母粒优良的流动性。另外，本发明的调色剂母粒中不足 3μm 的超微粒的含量少，也能够有效地发挥提高流动性的作用。即，如果调色剂母粒中存在较多的超微粒，则超微粒内陷在调色剂母粒表面的凹部内，减小调色剂母粒的表观平均表面粗糙度，减小调色剂母粒间的空隙，妨碍赋予调色剂更优良的流动性。如果调色剂母粒

的平均表面粗糙度不足 5.0nm，则无法赋予调色剂足够的流动性，发生褪色，导致图像浓度降低。如果调色剂母粒的平均表面粗糙度为 35.0nm 或 35.0nm 以上，则调色剂母粒间的空隙过多，容易发生调色剂飞散。

而且，在本发明中，调色剂的平均表面粗糙度为 10.0nm 或 10.0nm 以上、不足 26.0nm，优选为 12.0nm 或 12.0nm 以上、不足 24.0nm。

调色剂的平均表面粗糙度不足 10.0nm 时，认为外添加剂粒子处于被大量包埋在调色剂母粒凹部的状态，难以赋予充分的流动性，容易发生褪色，难以获得良好的图像。相反，在调色剂的平均表面粗糙度为 26.0nm 或 26.0nm 以上时，认为调色剂母粒表面的外添加剂粒子处于不均匀涂布的状态，容易发生带电不良，使飞散恶化。因此，对于上述调色剂粒子而言，通过具有优选的表面粗糙度和圆形度，更容易获得本发明的效果。

另外，通过使调色剂母粒的最大高低差为 50nm 和 50nm 以上、不足 250nm，优选为 80nm 和 80nm 以上、不足 220nm，更优选为 100nm 和 100nm 以上、不足 200nm，能够赋予调色剂更良好的流动性。如果调色剂母粒的最大高低差不足 50nm，则难以赋予调色剂充分的流动性，有时发生褪色，导致图像浓度降低。如果调色剂母粒的最大高低差为 250nm 和 250nm 以上，则有时发生调色剂飞散。

另外，在测定用扫描型探测显微镜测定的调色剂母粒表面 1μm 正方形区域时的表面积为 1.03μm^2 或 1.03μm^2 以上、不足 1.33μm^2，优选为 1.05μm^2 或 1.05μm^2 以上、不足 1.30μm^2，更优选为 1.07μm^2 或 1.07μm^2 以上、不足 1.28μm^2，可以赋予调色剂母粒更良好的流动性。如果调色剂母粒的表面积不足 1.03μm^2，则调色剂的流动性降低，有时发生褪色，导致图像浓度降低。如果调色剂母粒的表面积为 1.33μm^2 或 1.33μm^2 以上，则有时发生飞散。

在本发明中，使用扫描型探测显微镜测定调色剂母粒的平均表面粗糙度、最大高低差、表面积。以下给出测定方法例。

探测平台：SPI 3800N（Seiko Instruments（株）制）

测定单元：SPA 400

测定模式：DFM（共振模式）形状像

悬臂：SI－DF40P

析像度：X方向数据数量 256

Y方向数据数量 128

在本发明中，测定调色剂母粒及调色剂（具有外添加剂的调色剂母粒）表面1μm正方形区域。测定区域为用扫描型探测显微镜测定的调色剂母粒及调色剂粒子表面中央部的1μm正方形区域。测定的调色剂母粒及调色剂粒子从具有与利用Coulter Counter法测定的重均粒径（D_4）相等粒径的调色剂母粒及调色剂粒子中随机选择，测定该调色剂母粒及调色剂粒子。测定数据进行2次校正。测定5个或5个以上不同的调色剂母粒及调色剂粒子，计算所得数据的平均值，得到该调色剂母粒及调色剂粒子的平均表面粗糙度、调色剂母粒的最大高低差、表面积。

对于在调色剂母粒中外添加了外添加剂的调色剂而言，使用扫描型探测显微镜测定调色剂母粒的表面时，必须除去外添加剂，作为具体方法，例如可以举出如下的方法。

1）将45mg调色剂放入样品瓶内，加入10ml甲醇。

2）用超声波洗涤机使试样分散1分钟，分离外添加剂。

3）进行抽滤（10μm膜过滤器），将调色剂母粒与外添加剂分离。在调色剂含有磁性体的情况下，也可以将磁铁放置在样品瓶底，固定磁性调色剂母粒，仅分离上清液。

4）上述步骤2）及步骤3）共计进行3次，在室温下，用真空干燥机将得到的调色剂母粒充分干燥。

用扫描型电子显微镜观察除去了外添加剂的调色剂母粒，确认没有外添加剂后，可以用扫描型探测显微镜观察调色剂母粒的表面。在外添加剂未被充分除去的情况下，反复进行步骤2）及步骤3）直到外添加剂被充分除去后，用扫描型探测显微镜观察调色剂母粒的表面。

作为代替步骤 2）及步骤 3）的除去外添加剂的其他方法，可以举出使外添加剂在碱中溶解的方法。作为碱，优选氢氧化钠水溶液。

下面，说明各技术用语。

·平均表面粗糙度（Ra）

将 JIS B0601 中定义的中线平均粗糙度 Ra 三维放大，使其能够适用于测定面。平均表面粗糙度为将从基准面至指定面的偏差的绝对值进行平均得到的值，用下式表示。

数学式 1

$$R_a=\frac{1}{S_0}\int_{Y_B}^{Y_T}\int_{X_L}^{X_R}|F(X,\ Y)-Z_0|\,dX\,dY$$

F（X，Y）：表示总测定数据的面

S_0：将指定面假定为理想的平滑表面时的面积

Z_0：指定面内的 Z 数据（与指定面垂直方向的数据）的平均值

指定面是指本发明中 1μm 见方的测定区域。

·最大高低差（P－V）

指定面内的 Z 数据的最大值与最小值之差。

·表面积（S）

指定面的表面积。

接下来，作为用于获得作为本发明特征的调色剂母粒的优选方法，可以举出以下方法：将调色剂母粒的构成材料混合后，使用热混炼机进行混炼，经冷却固化、粗粉碎后，进行微粉碎，然后，使用表面改性装置，同时进行调色剂母粒表面的表面改性及微粉除去，由此得到所希望的调色剂母粒。

以下，边参照表面改性步骤中使用的表面改性装置的附图，边具体说明使用表面改性装置进行调色剂母粒表面改性的调色剂母粒制造方法。

在本发明中，调色剂母粒的表面改性是指使调色剂母粒的表面变得平滑。

图 1 示出可以在本发明的调色剂母粒制造中使用的表面改性装置

之一例，图 2 示出图 1 中高速旋转的转子的俯视图之一例。

图 1 所示的表面改性装置由如下部分构成：外壳，能够通入冷却水或防冻液的套管（jacket）（图中未示出），安装在外壳内的中心旋转轴上、上面具有多个角型盘或圆筒型柱 40、作为高速旋转的圆盘上的旋转体的分散转子 36（表面改性装置），在分散转子 36 的外周以一定间隔配置的表面具有多条沟的衬垫（liner）34（衬垫表面上也可以没有沟），作为用于将经表面改性的原料分级成规定粒径的装置的分级转子 31，用于导入冷风的冷风导入口 35，用于导入原料的原料供给口 33，为了能够自由地调整表面改性时间而可开关地设置的排出阀门 38，用于排出处理后的粉体的粉体排出口 37。而且，表面改性装置还具有作为导向装置的圆筒形导向环 39，所述导向装置将作为分级装置的分级转子 31 与作为表面改性装置的分散装置 36 与衬垫 34 间的空间分隔成导入分级装置前的第一空间 41 和用于将利用分级装置将微粉分级除去的粒子导入表面改性装置的第二空间 42。分散转子 36 和衬垫 34 的间隙部分为表面改性区，分级转子 31 及转子周边部分为分级区。

分级转子 31 的设置方向可以构成图 1 所示的纵向型，也可以构成横向型。另外，分级转子 31 的个数，可以如图 1 所示为 1 个，也可以为多个。

在如上所述构成的表面改性装置中，关闭排出阀门 38 的状态下，由原料供给口 33 投入作为原料的调色剂母粒，投入后的调色剂母粒被鼓风机（图中未示出）吸引，经分级转子 31 分级。此时，经分级的规定粒径以下的微粉被连续排出至装置外，并被除去，规定粒径或规定粒径以上的粗粉（调色剂母粒），利用离心力，沿着导向环 39 的内周面（第二空间 42），在由分散转子 36 产生的循环流的作用下，被导入表面改性区。导入表面改性区的调色剂母粒在分散转子 36 和衬垫 34 间受到机械冲击力的作用，对调色剂母粒进行表面改性处理。经表面改性的调色剂母粒，在通入机器内部的冷风的作用下，沿着导向环 39 的外周面（第一空间 41）被导入分级区，利用分级转子 31，

将微粉排出机器外部，粗粉在循环流的作用下，再次返回表面改性区，调色剂母粒表面重复受到表面改性作用。经过一定时间后，打开排出阀门 38，由排出口 37 回收经过表面改性的调色剂母粒。

在本发明的调色剂母粒制造过程中，调色剂母粒的表面改性步骤中，优选与调色剂母粒的表面改性同时除去微粉。由此，存在于调色剂母粒中的超微粒不会固结在调色剂母粒表面，或者可以被抑制，能够有效地获得调整为所希望的圆形度、平均表面粗糙度及超微粒子量的调色剂母粒。在不能与表面改性同时除去微粉时，不仅表面改性后的调色剂母粒中存在大量的超微粒，而且在调色剂母粒表面改性步骤中，由于机械性、热的影响，导致超微粒成分固结在具有适当粒径的调色剂母粒表面。结果在调色剂母粒的表面生成由固结的微粉成分形成的凸起，难以获得具有所希望的圆形度及平均表面粗糙度的调色剂母粒。

在本发明中，“在表面改性的同时除去微粉成分”是指重复进行调色剂母粒的表面改性及微粉除去，可以使用上述在单一装置内实施不同步骤的装置，也可以用不同的装置进行表面改性和微粉除去，重复进行各自的步骤。

本发明人研究的结果发现表面改性装置的表面改性时间（＝循环时间）优选为 5 秒至 180 秒，更优选为 15 秒至 120 秒。表面改性时间不足 5 秒时，由于改性时间过短，因此有时无法充分地进行调色剂母粒的表面改性，没有良好地除去调色剂母粒上的微粉。另外，如果改性时间超过 180 秒，则由于改性时间过长，有可能导致因表面改性时产生的热量导致机器内部发生熔结，并降低处理能力。

而且，在本发明的调色剂母粒制造方法中，导入该表面改性装置内的冷风温度 T1 优选为 5℃或 5℃以下。通过使导入该表面改性装置内的冷风温度 T1 为 5℃或 5℃以下，更优选为 0℃或 0℃以下，进一步优选为－5℃或－5℃以下，特别优选为－10℃或－10℃以下，最优选为－15℃或－15℃以下，能够防止因表面改性时产生的热量导致机器内部发生熔结。如果导入该表面改性装置内的冷风温度 T1 超过 5

℃，则有可能因表面改性时产生的热量导致机器内部发生熔结。

从防止装置内凝结冷凝水方面考虑，导入该表面改性装置内的冷风，优选经除湿的冷风。作为除湿装置可以使用公知的装置。供给气体的露点温度优选为－15℃或－15℃以下，更优选为－20℃或－20℃以下。

而且，对于本发明的调色剂母粒的制造方法而言，该表面改性装置内具有机器内冷却用套管，优选边将冷媒（优选为冷却水，更优选为乙二醇等防冻液）通入该套管内，边进行表面改性处理。利用该套管进行机器内冷却，由此能够防止因调色剂粒子表面改性时产生的热量导致机器内发生熔结。

通入表面改性装置的该套管内的冷媒温度优选为 5℃或 5℃以下。通过将通入表面改性装置的该套管内的冷媒温度设定为 5℃或 5℃以下、更优选为 0℃或 0℃以下、进一步优选为－5℃或－5℃以下，能够防止因表面改性时产生的热量导致机器内发生熔结。导入该套管内的冷媒温度如果超过 5℃，则有可能因表面改性时产生的热量导致机器内发生熔结。

而且，对于本发明的调色剂母粒制造方法而言，优选将该表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 设定为 60℃或 60℃以下。通过将该表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 设定为 60℃或 60℃以下、优选为 50℃或 50℃以下，能够防止因表面改性时产生的热量导致机器内发生熔结。如果该表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 超过 60℃，则在表面改性区，由于受到该温度以上的温度的影响，因此有可能因表面改性时产生的热量导致机器内发生熔结。

而且，对于本发明的调色剂母粒制造方法而言，表面改性装置内该分散转子与衬垫间的最小间隔优选为 0.5mm 至 15.0mm，更优选为 1.0mm 至 10.0mm。另外，该分散转子的旋转圆周速度优选为 75m/sec 至 200m/sec，更优选为 85m/sec 至 180m/sec。而且，设置在表面改性装置内的该分散转子上面的角型盘或圆筒形柱的上部与该圆筒形导向环下部间的最小间隔优选为 2.0mm 至 50.0mm，更优选为 5.0mm 至

45.0mm。

在本发明中，从调色剂母粒的生产率方面考虑，优选对该表面改性装置内的分散转子及衬垫的粉碎面进行耐磨损处理。对耐磨损处理方法并无任何限定。另外，对于该表面改性装置内的分散转子及衬垫的刃的形状也无任何限定。

作为调色剂母粒制造方法，优选如下方法：使用气流式分级机，将预先微粒化为所希望粒径左右的作为原料的调色剂母粒中的微粉及粗粉按某种程度进行除去，然后利用表面改性装置进行调色剂母粒的表面改性及超微粉成分的除去。通过预先除去微粉，能够使表面改性装置内调色剂母粒的分散变得良好。特别是由于调色剂母粒中微粉成分的比表面积大，与其他较大的调色剂母粒相比，带电量相对较高，因此有时难以从其他调色剂母粒中分离，无法用分级转子将超微粉成分适当地分级；通过预先除去调色剂母粒中的微粉成分，各调色剂母粒在表面改性装置内的分散变得容易，利用分级转子将超微粉成分适当地分级，能够获得具有所希望粒度分布的调色剂母粒。对于利用气流式分级机除去了微粉的调色剂而言，使用 Coulter Counter 法测定的粒度分布中，不足 4μm 的调色剂母粒的个数平均分布的累积值为 10%或 10%以上、不足 50%，优选为 15%或 15%以上、不足 45%，更优选为 15%或 15%以上、不足 40%，能够利用本发明的表面改性装置有效地除去超微粉成分。作为本发明中使用的气流式分级机，可以举出 Elbow Jet（日铁工业社制）等。

而且，在本发明中，通过控制该表面改性装置内的分散转子及分级转子的转数等，能够将调色剂母粒的圆形度及调色剂母粒中 0.6μm 或 0.6μm 以上、不足 3μm 的粒子比率控制为适当的值。

在本发明中，以 780nm 波长光的透过率测定调色剂母粒相对于甲醇/水混合溶剂的湿润性时，透过率为 80%时的甲醇浓度及透过率为 50%时的甲醇浓度为 35～75 体积%，优选为 40～70 体积%，更优选为 45～65 体积%，进一步优选为 45～60 体积%。具有上述甲醇浓度－透过率特性的调色剂母粒可以通过使用作为本发明特征的表面改

性装置、并将表面改性处理条件设定为适当的处理条件来获得，各原材料在调色剂母粒表面的露出比例适当，能够赋予调色剂母粒适度且狭窄的带电性。另外，本发明的调色剂母粒的平均圆形度为 0.935 或 0.935 以上、不足 0.970，作为调色剂使用时，流动性优良。对于上述流动性良好、且带电量分布狭窄的调色剂而言，在调色剂容器内，调色剂可以具有均匀且高的带电性，即使长期使用，也能够获得良好且稳定的图像浓度。特别是在高温高湿环境等容易发生调色剂凝集、流动性恶化或带电量降低的环境中，该调色剂特别有效。

如果调色剂母粒的透过率为 80％时的甲醇浓度及透过率为 50％时的甲醇浓度低于 35 体积％，则调色剂的带电性变得不充分，有时发生图像浓度变差。另外，如果透过率为 80％时的甲醇浓度及透过率为 50％时的甲醇浓度超过 75 体积％，则由于调色剂的凝集性变高，因此无法获得充分的流动性，在高温高湿环境下的显影性有时变得不充分。

另外，调色剂母粒的透过率为 80％时的甲醇浓度与透过率为 50％时的甲醇浓度的浓度差为 10％或 10％以下，优选为 7％或 7％以下，更优选为 5％或 5％以下，能够赋予调色剂更良好的显影性。如果浓度差超过 10％，则调色剂粒子的表面状态变得不均匀，被不正常显影的调色剂增加，灰雾增加，容易发生带电不良导致的斑点。

在本发明中，调色剂母粒的湿润性、即疏水特性使用甲醇滴加透过率曲线进行测定。具体而言，其测定装置例如使用（株）Rhesca 社制的粉体湿润性试验机 WET－100P，利用按照下述条件及顺序测定的甲醇滴加透过率曲线。首先，将由甲醇 30～50 体积％与水 50～70 体积％构成的含水甲醇溶液 70ml 放入容器内，精密称量作为检品的调色剂母粒 0.1g，添加在上述容器内，调制用于测定调色剂母粒疏水特性的样品溶液。然后，在该测定用样品液中，边以 1.3ml/min 的滴加速度连续添加甲醇，边用波长 780nm 的光测定透过率，制作图 3 所示的甲醇滴加透过率曲线。此时，以甲醇作为滴定溶剂是为了减小调色剂母粒中所含的染料、颜料、带电控制剂等溶出的影响，更正确

地观察调色剂母粒的表面状态。

就改性粒子形状及表面性的技术而言，除了使用表面改性装置之外，改良调色剂材料、特别是粘合树脂也是重要的。其原因在于因粘合树脂的特性不同，改性性能也不同。

本发明中使用的粘合树脂的特征为至少含有部分结构为具有羧基与环氧基反应形成的键的乙烯基树脂。利用该粘合树脂与上述调色剂母粒的表面改性的组合，能够使调色剂具有更高的带电性能，不发生图像浓度降低，在长期使用中能够获得稳定的图像。其原因在于粘合树脂中具有负极性的残留羧基或羧基与环氧基反应形成的酯部在调色剂母粒表面树脂之间相互作用或与负带电性控制剂相互作用，提高了调色剂母粒表面上树脂及负带电性控制剂的分散状态。

而且，通过如上所述地改良树脂及带电控制剂的分散性，能够均匀地稳定调色剂的带电，特别是在低温低湿环境中，能够抑制过度的带电，使其难以发生套筒负重影。

通常，具有交联树脂的调色剂中的调色剂母粒在制造过程中容易产生微粉，容易引起套筒涂布不均导致的图像不良，通过进行上述表面改性步骤，可以减少微粉，即使是高速显影装置，也能够得到良好的图像。

而且，在上述表面改性时，有时调色剂母粒的表面组成改变，无法发挥所希望的性能，但是，在本发明中，更优选通过调整粘合树脂的分子量分布来赋予粘合树脂适度的粘度，能够在不大幅度改变调色剂母粒的表面组成的条件下处理成所希望的圆形度，容易获得上述效果。

具体而言，在利用凝胶渗透色谱法（GPC）测定的四氢呋喃（THF）可溶成分的分子量分布中，数均分子量优选为 1000～40000，更优选为 3000～20000，特别优选为 5500～10000。另外，重均分子量优选为 10000～1000000，更优选为 50000～500000，特别优选为 70000～200000。从获得定影性、耐偏移性及耐结块性的平衡方面考虑，本发明的调色剂优选具有上述平均分子量。另外，从进行表面改性步骤方

面、从不对表面改性装置施加过大的负荷、得到所希望的圆形度、超微粉量方面考虑，优选具有上述平均分子量。数均分子量不足 1000 或重均分子量不足 10000 时，耐结块性容易变差。另外，圆形度提高至必要以上，在显影套筒上供给过剩的调色剂将最终导致调色剂不均匀地涂布在套筒上，结果为容易产生斑点。数均分子量超过 40000 或重均分子量超过 1000000 时，难以得到定影性的充分提高。而且，无法获得所希望的圆形度，调色剂消耗量增加。

对于本发明的调色剂而言，在用 GPC 测定的 THF 可溶成分的分子量分布中，优选在分子量为 4000～30000 的区域内具有主峰，更优选在分子量为 5000～25000 的区域内具有主峰，特别优选在 10000～18000 的区域内具有主峰。从提高定影性、耐偏移性及耐结块性方面考虑，本发明的调色剂优选在上述区域内具有上述主峰。主峰分子量不足 4000 时，存在耐结块性恶化的倾向；分子量超过 30000 时，存在良好的定影性减少的倾向。而且，由于在粉碎时被不均匀地粉碎，因此超微粉量增加，容易产生灰雾。

另外，对于本发明的调色剂而言，在利用 GPC 测定的 THF 可溶成分的分子量分布中，优选在分子量为 4000～30000 的区域内具有主峰，在分子量为 50000～20000000 的区域内至少具有一个或一个以上的峰或肩峰。在后者的分子量分布中，分子量为 5.0×10^4 或 5.0×10^4 以上区域的面积相对于总区域面积的比例优选为 1～50%，分子量为 3.0×10^6 或 3.0×10^6 以上区域的面积相对于总区域面积的比例优选为 0～20%。

从提高定影性、耐偏移性及耐结块性方面考虑，本发明的调色剂优选具有上述峰形。从实现良好的定影性及耐结块性方面考虑，本发明的调色剂优选在分子量为 4000～30000 的区域内具有主峰；从实现良好的耐偏移性方面考虑，在分子量为 50000～20000000 的区域内至少具有一个或一个以上的峰或肩峰是有效的。

本发明的调色剂在规定了多个具有峰的分子量范围时，从提高定影性方面考虑，优选使在分子量为 4000～30000 的区域内的峰为最大

峰（主峰）。

在分子量为 50000～20000000 的区域内的次峰或肩峰优选为利用粘合树脂的交联反应生成的成分，在提高耐偏移性方面是有效的。另外，在分子量为 50000～不足 3000000 的区域具有峰时，使熔融粘度差大的分子量为 4000～30000 的成分与分子量为 3000000～20000000 的成分的分散性或 THF 不溶成分在调色剂中的分散性变得良好，有效提高了显影性及定影性。

从提高耐偏移性方面考虑，本发明的调色剂以粘合树脂的质量为基准优选含有 0.1～60 质量％的 THF 不溶成分。

THF 不溶成分更优选为 5～60 质量％，进一步优选为 7～55 质量％，更进一步优选为 9～50 质量％，最优选为 10～45 质量％。使 THF 不溶成分的含量在上述范围内从平衡性良好地提高定影性和耐偏移性方面考虑是优选的，从实现良好的脱模性方面考虑是特别优选的。

THF 不溶成分不足 5 质量％时，上述偏移性能恶化；超过 60 质量％时，不仅定影性容易降低，而且调色剂带电性也容易变得不均匀。另外，在制造调色剂母粒时，容易产生粗粒，在显影套筒上容易发生调色剂涂布不良。

对于本发明的调色剂而言，调色剂中四氢呋喃可溶成分的酸值不足 50mgKOH/g，更优选为 1.0～40mgKOH/g，更优选为 1.0～35mgKOH/g，从获得更良好的显影性、防止显影套筒及定影过程的污染方面考虑，优选使酸值在上述范围内。

本发明调色剂的玻璃化温度（Tg）优选为 40～70℃。Tg 不足 40℃时，耐结块性容易恶化；超过 70℃时，定影性容易降低。

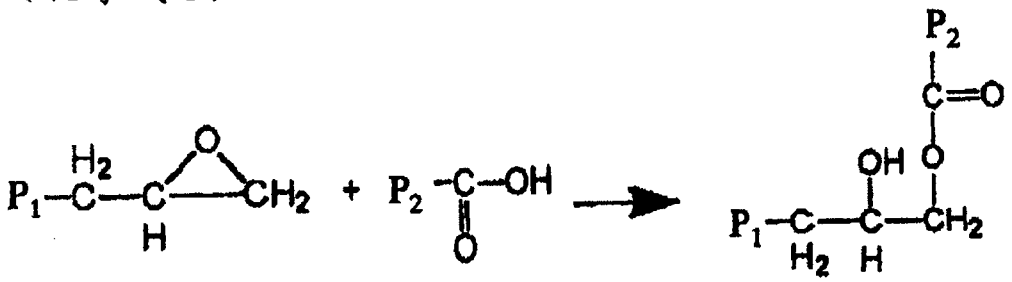
在本发明中，调色剂含有部分结构为羧基和环氧基反应形成的键的乙烯基树脂作为粘合树脂。而且，本发明调色剂中的粘合树脂优选含有具有羧基的乙烯基树脂成分。此时，粘合树脂具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构，具有酸值。

作为粘合树脂使用的“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”优选为具有羧基的乙烯基树脂成分的羧基与具有

环氧基的乙烯基树脂成分的环氧基键合而成的物质，或具有羧基及环氧基的乙烯基树脂中的羧基与环氧基键合而成的物质。优选使具有羧基的乙烯基树脂成分的羧基与具有环氧基的乙烯基树脂成分的环氧基反应。

“羧基与环氧基反应形成的键”是指例如使用具有缩水甘油基作为环氧基的树脂成分时，按下述反应式形成交联结构。

（化学式 1）



（式中，P_1表示具有环氧基的乙烯基树脂成分的聚合物链，P_2表示具有羧基的乙烯基树脂成分的聚合物链。）

作为为了得到本发明的“具有羧基的乙烯基树脂”、“具有羧基的乙烯基树脂成分”、“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”或“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂成分”而可以使用的具有羧基的单体，可以举出以下物质。例如，可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、α－乙基丙烯酸、丁烯酸、桂皮酸、乙酸乙烯酯、异丁烯酸、惕各酸及当归酸等不饱和单羧酸；上述不饱和单羧酸的α－或β－烷基衍生物；富马酸、马来酸、柠康酸、链烯基琥珀酸、衣康酸、中康酸、二甲基马来酸、二甲基富马酸等不饱和二羧酸；不饱和二羧酸的单酯衍生物、酸酐及α－或β－烷基衍生物。上述具有羧基的单体可以单独或混合使用，或使用与其他的乙烯类单体利用公知的聚合方法发生共聚反应得到的物质。

得到本发明的“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时可以使用的“具有羧基的乙烯基树脂”的酸值优选为 1.0～60mgKOH/g（更优选为 1.0～50mgKOH/g，进一步优选为 2.0～40 mgKOH/g）。不足 1.0 mgKOH/g 时，由于羧基与缩水甘油基的交联反应部位少，因此无法充分实现交联结构，难以充分实现对调色剂

耐久性的改良。在上述情况下，通过使用环氧值高的具有缩水甘油基的乙烯基树脂，能够将交联密度提高至某种程度，残留的环氧基或者影响显影性，或者难以控制交联结构。酸值超过 60mgKOH/g 时，存在增加调色剂母粒的吸湿性、降低图像浓度、增加灰雾的倾向。

对于得到本发明的“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时可以使用的“具有羧基的乙烯基树脂”而言，为了实现良好的定影性或显影性，数均分子量优选为 1000～4 万，另外，为了实现良好的耐偏移性、耐结块性或耐久性，重均分子量优选为 1 万～1000 万。

得到本发明的“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时可以使用的“具有羧基的乙烯基树脂”优选含有在低分子量区域内具有峰的低分子量成分和在高分子量区域内具有峰的高分子量成分。为了实现良好的定影性，低分子量成分的主峰分子量优选为 4000～3 万（更优选为 5000～25000），为了实现良好的耐偏移性、耐结块性或耐久性，高分子量成分的主峰分子量优选为 10 万～100 万（更优选为 10 万～50 万）。

对于得到“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时可以使用的“具有羧基的乙烯基树脂”而言，从定影性及蜡等其他添加剂的分散性方面考虑，优选以低分子量成分：高分子量成分＝95：5～50：50（优选为 90：10～55：45）的重量比使用低分子量成分和高分子量成分。

作为得到该“具有羧基的乙烯基树脂”的高分子量成分的合成方法，可以举出本体聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法或悬浮聚合法。

其中，乳液聚合法为使几乎不溶于水的单体（单体）在乳化剂中形成小粒子后分散在水相中、使用水溶性聚合引发剂进行聚合的方法。在该方法中，由于进行聚合的相（聚合物与单体构成的油相）与水相不同，因此停止反应速度小，结果为能够得到聚合度高的物质。而且，由于容易调节反应热，聚合过程比较简单，并且聚合产物为微细粒子，因此，在调色剂制造中，容易混合着色剂及带电控制剂等其

他添加剂，作为调色剂用粘合树脂的制造方法，存在其优点。

但是，由于添加了乳化剂，因此容易使聚合物变得不纯，取出聚合物时必需进行盐析等操作，为了避免上述不便，优选悬浮聚合。

在悬浮聚合中，相对于水性介质 100 质量份，可以使用 100 质量份或 100 质量份以下（优选为 10～90 质量份）的聚合性单体。作为可以使用的分散剂，可以举出聚乙烯醇、聚乙烯醇部分皂化物、磷酸钙等，通常相对于水性介质 100 质量份，使用 0.05～1 质量份。聚合温度优选为 50～95℃，根据使用的引发剂、目标聚合物进行适当选择。

得到该“具有羧基的乙烯基树脂”的高分子量成分时，为了实现本发明的目的，作为聚合引发剂，优选使用以下列举的各种多官能性聚合引发剂。

作为具有多官能结构的多官能性聚合引发剂的具体例，可以举出 1，1－二叔丁基过氧－3，3，5－三甲基环己烷、1，3－二（叔丁基过氧异丙基）苯、2，5－二甲基－2，5－（叔丁基过氧）己烷、2，5－二甲基－2，5－二（叔丁基过氧）己烷、三（叔丁基过氧）三嗪、1，1－二（叔丁基过氧）环己烷、2，2－二（叔丁基过氧）丁烷、4，4－二（叔丁基过氧）戊酸正丁酯、二（叔丁基过氧）六氢对苯二甲酸酯、二叔丁基过氧壬二酸酯、二（叔丁基过氧）三甲基己二酸酯、2，2－二（4，4－二叔丁基过氧环己基）丙烷、2，2－叔丁基过氧辛烷及各种氧化聚合物的 1 分子内具有 2 个或 2 个以上的过氧基等具有聚合引发作用的官能团的多官能性聚合引发剂；及二烯丙基过氧二碳酸酯、叔丁基过氧马来酸、叔丁基过氧烯丙基碳酸酯及叔丁基过氧异丙基富马酸酯等一分子内同时具有过氧基等具有聚合引发作用的官能团和聚合性不饱和基团二者的多官能性聚合引发剂。

其中，更优选 1，1－二叔丁基过氧－3，3，5－三甲基环己烷、1，1－二（叔丁基过氧）环己烷、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、二叔丁基过氧壬二酸酯及 2，2－二（4，4－二叔丁基过氧环己基）丙烷、及叔丁基过氧烯丙基碳酸酯。

为了满足作为粘合树脂所要求的各种性能，优选将上述多官能性

聚合引发剂与单官能性聚合引发剂并用。特别是对于用于得到 10 小时半衰期的分解温度，优选与分解温度低于该多官能性聚合引发剂的分解温度的单官能性聚合引发剂并用。

作为单官能性聚合引发剂，具体而言，可以举出过氧化苯甲酰、1，1－二（叔丁基过氧）－3，3，5－三甲基环己烷、正丁基－4，4－二（叔丁基过氧）戊酸盐、过氧化二枯烯、2,2－二（叔丁基过氧二异丙基）苯、叔丁基过氧化枯烯、过氧化二叔丁基等有机过氧化物、偶氮二异丁腈、重氮氨基偶氮苯等偶氮及重氮化合物。

上述单官能性聚合引发剂可以与上述多官能性聚合引发剂同时添加在单体中，但是，为了适当地确保该多官能性聚合引发剂的效率，优选在聚合步骤中经过该多官能性聚合引发剂的半衰期后进行添加。

从效率方面考虑，上述聚合引发剂相对于聚合性单体 100 质量份优选为 0.01～10 质量份。

作为得到“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时可以使用的“具有羧基的乙烯基树脂”的低分子量成分的合成方法，可以使用公知的方法。本体聚合法是使材料在高温下聚合，提高停止反应速度，由此能够得到低分子量的聚合物，但是，存在难以控制反应的问题。就这一点而言，溶液聚合法利用溶液产生的自由基连锁传递的速度差，而且，通过调整引发剂量或反应温度，能够在温和的条件下容易地得到低分子量聚合物，优选用于得到具有羧基的乙烯基树脂中的低分子量成分。

作为溶液聚合中使用的溶剂，可以使用二甲苯、甲苯、枯烯、乙酸溶纤剂、异丙醇或苯。使用苯乙烯单体作为聚合性单体时，优选使用二甲苯、甲苯或枯烯作为溶剂。溶剂根据聚合的单体或得到的聚合物进行适当选择。反应温度根据所使用的溶剂、聚合引发剂、得到的聚合物不同而不同，通常为 70～230℃。在溶液聚合中，相对于溶剂 100 质量份，优选使用 30～400 质量份聚合性单体进行聚合。而且，优选在聚合结束时，在溶液中混合其他聚合物，可以混合数种聚合物。

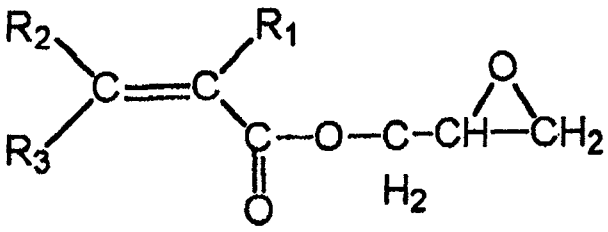
下面说明得到“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的

乙烯基树脂”时可以使用的具有环氧基的乙烯基树脂。本发明的环氧基是氧原子与同一分子内不同的碳原子结合形成环状醚结构的官能团。

作为本发明中可以使用的具有环氧基的单体，可以举出以下物质。

可以举出丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、丙烯酸β－甲基缩水甘油基酯、甲基丙烯酸β－甲基缩水甘油基酯等。另外，优选使用通式（1）表示的缩水甘油基单体。

（化学式2）



(1)

（通式（1）中，R_1、R_2及R_3可以相同，也可以不同，分别表示选自氢原子、烷基、芳基、芳烷基、羧基及烷氧羰基的官能团。）

上述具有环氧基的单体可以单独也可以多种混合后进行聚合，另外，也可以采用公知的聚合方法，与其他乙烯类单体共聚得到具有环氧基的乙烯基树脂。

得到本发明的粘合树脂时可以使用的“具有环氧基的乙烯基树脂”的重均分子量（Mw）优选为2000～10万，更优选为2000～5万，进一步优选为3000～4万。Mw不足2000时，粘合树脂中的交联结构容易变得不完全，在混炼步骤中，容易发生分子断裂，使耐久性降低。Mw超过10万时，存在定影性降低的倾向。

另外，环氧值优选为0.05～5.0eq/kg，更优选为0.05～2.0eq/kg。不足0.05eq/kg时，难以进行交联反应，高分子量成分或THF不溶成分的生成量少，耐偏移性或调色剂的韧性变小。超过5.0eq/kg时，虽然容易发生交联反应，但是在混炼步骤中，分子断裂增多，耐偏移性效果减半。

对于本发明的“具有环氧基的乙烯基树脂”而言，相对于得到“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时使用的

“具有羧基的乙烯基树脂”及“另外含有的具有羧基的乙烯基树脂”中的总羧基 1 当量，以 0.01～10.0 当量（优选为 0.03～5.0 当量）的混合比使用环氧基。环氧基不足 0.01 当量时，粘合树脂中交联点变少，难以表现出耐偏移性等由交联反应产生的效果。另外，如果超过 10.0 当量，则虽然容易发生交联反应，但是由于生成过量的 THF 不溶成分等原因，因此存在发生分散性降低或粉碎性降低、或显影稳定性降低的倾向。

另外，“具有环氧基的乙烯基树脂”相对于羧基 1 当量，使用 0.03～不足 1 当量、特别优选为 0.03～0.5 当量的环氧基。使用各种乙烯基树脂，使相对于羧基 1 当量而环氧基不足 1 当量，此时由于具有羧基的乙烯基树脂以未与环氧基形成交联的状态残留，因此容易获得作为粘合树脂及调色剂所希望的酸值。

另外，得到本发明的粘合树脂时，使用具有羧基及环氧基的乙烯基树脂的情况下，为了实现良好的定影性，数均分子量优选为 1000～4 万。另外，为了实现良好的耐偏移性及耐结块性，重均分子量优选为 1 万～1000 万。

具有羧基及环氧基的乙烯基树脂可以将具有羧基的单体与具有环氧基的单体混合，采用公知的聚合方法，使其与其他的乙烯基单体共聚而得到。

在本发明中，作为得到具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂的方法，有（1）将具有羧基的乙烯基树脂与具有环氧基的乙烯基树脂以溶液状态混合，在反应釜内加热，使其发生交联反应，或（2）将具有羧基的乙烯基树脂与具有环氧基的乙烯基树脂分别从反应釜中取出，用亨舍尔混合机等混合机进行干掺合，用双螺杆挤出机等进行热熔融混炼，由此使羧基与环氧基发生反应，进行交联。在使用具有羧基及环氧基的乙烯基树脂时，也可以同样地用双螺杆挤出机等混炼机进行热熔融混炼，由此使羧基与环氧基发生反应。

在本发明中，作为粘合树脂使用的“具有羧基与环氧基反应形成

的键作为部分结构的乙烯基树脂”优选含有 0.1～60 质量％的 THF 不溶成分。THF 不溶成分在上述范围内时，在制造步骤中的混炼步骤中，树脂本身可以具有适度的熔融粘度，因此能够实现材料的均匀分散性。THF 不溶成分超过 60 质量％时，存在树脂本身的熔融粘度变大、材料分散性降低的倾向。

作为能够与具有羧基的单体及具有环氧基的单体发生共聚反应的乙烯基单体，可以举出以下物质。例如，可以举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对氯苯乙烯、3，4－二氯苯乙烯、对乙基苯乙烯、2，4－二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯等苯乙烯衍生物；乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等乙烯不饱和单烯烃类；丁二烯、异戊二烯等不饱和多烯烃类；氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯等卤代乙烯类；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸（2－乙基己酯）、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等α－亚甲基脂肪族单羧酸酯类；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸－1－辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸－2－乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸（2－氯乙酯）、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯类；乙烯基·甲基醚、乙烯基·乙基醚、乙烯基·异丁基醚等乙烯基醚类；乙烯基·甲基酮、乙烯基·己基酮、甲基异丙烯基酮等乙烯基酮；N－乙烯基吡咯、N－乙烯基咔唑、N－乙烯基吲哚、N－乙烯基吡咯烷酮等 N－乙烯基化合物；乙烯基萘；丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺等丙烯酸衍生物或甲基丙烯酸衍生物。上述乙烯基单体可以单独使用，也可以将 2 种或 2 种以上的单体混合使用。

其中，优选苯乙烯聚合物及丙烯酸－（甲基）丙烯酸类共聚物形

成的单体组合，此时，从定影性、混合性方面考虑，优选至少含有 65 质量％或 65 质量％以上的苯乙烯聚合物成分或苯乙烯－（甲基）丙烯酸类共聚物成分。

本发明的粘合树脂含有具有羧基的乙烯基树脂。通过含有具有羧基的乙烯基树脂，能够使本发明的粘合树脂具酸值。具有羧基的树脂为乙烯基树脂，由此可以得到与“具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”的良好的相溶性。作为粘合树脂中含有的“具有羧基的乙烯基树脂”，可以使用与制造“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时使用的乙烯基树脂相同的树脂。

另外，本发明的粘合树脂也可以含有 i）具有环氧基的乙烯基树脂，ii）具有羧基的乙烯基树脂和具有环氧基的乙烯基树脂的树脂混合物，或 iii）具有羧基及环氧基的乙烯基树脂。作为上述乙烯基树脂，可以使用与制造“具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂”时使用的乙烯基树脂相同的树脂。

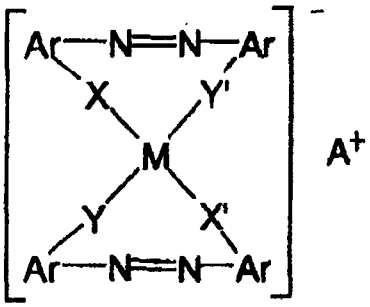
另外，本发明的粘合树脂的酸值为 1～50mgKOH/g，更优选为 1～40mgKOH/g，最优选为 2～40mgKOH/g。通过使用具有该酸值的粘合树脂，能够将调色剂中 THF 可溶成分的酸值调整在所希望的范围内。另外，从提高蜡与粘合树脂的静电引力方面考虑，也优选在调色剂中含有蜡。

另外，本发明的粘合树脂也可以含有下述聚合物。例如，可以使用聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯、聚乙烯基甲苯等苯乙烯及其取代物的均聚物；苯乙烯－对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯－乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯－乙烯基萘共聚物、苯乙烯－丙烯酸酯共聚物、苯乙烯－甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯－α－氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯－丙烯腈共聚物、苯乙烯－乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯－乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯－乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物、苯乙烯－丙烯腈－茚共聚物等苯乙烯类共聚物；聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸

树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萜树脂、香豆酮－茚树脂、石油类树脂。在本发明中，作为上述任意成分的树脂，在粘合树脂中的含量可以为 30 质量％或 30 质量％以下（更优选为 20 质量％或 20 质量％以下）。

本发明的调色剂优选含有带电控制剂。作为将调色剂控制为负带电性的物质，例如，有机金属配位化合物、螯合化合物是有效的，可以举出单偶氮金属配位化合物、乙酰丙酮金属配位化合物、芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸类的金属配位化合物。除此之外，还有芳香族羟基羧酸、芳香族一元或多元羧酸及其金属盐、酸酐、酯类、双酚等苯酚衍生物类。其中，作为将调色剂控制为负带电性的带电控制剂，优选下述通式（2）表示的偶氮类金属配位化合物。

（化学式 3）



（2）

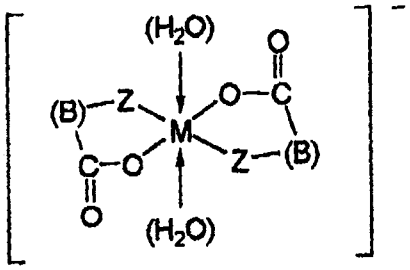
（式中，M 表示 Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn 或 Fe 等配位中心金属，Ar 为可以具有硝基、卤素、羧基、N－酰苯胺及碳原子数 1～18 的烷基、烷氧基等取代基的苯基、萘基等芳基，X、X'、Y、Y'为选自－O－、－CO－、－NH－或－NR－（R 为碳原子数 1～4 的烷基）中的一种、二种或二种以上基团。A^+表示氢离子、钠离子、钾离子、铵离子、脂肪族铵离子或不存在。）

上述通式（2）表示的带电控制剂中，特别优选：中心金属为 Fe 或 Cr，取代基为卤素、烷基、N－酰苯胺，抗衡离子为氢离子、碱金属离子、铵离子或脂肪族铵离子。另外，也优选使用于抗衡离子不同的配位化合物的混合物。

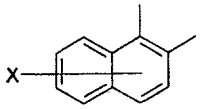
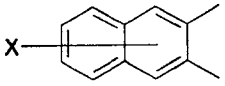
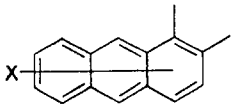
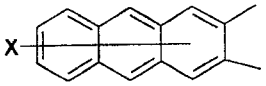
另外，作为赋予调色剂负带电性的带电控制剂，例如可以举出下

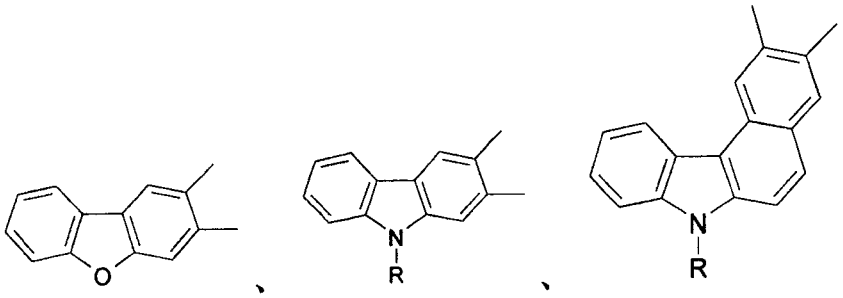
述通式（3）表示的碱性有机酸金属配位化合物。

（化学式4）



(3)

（式中，M表示配位中心金属，可以举出Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Zn、Al或B等。B表示（也可以具有烷基等取代基）、、、、（X为氢原子、卤原子、硝基或烷基）及

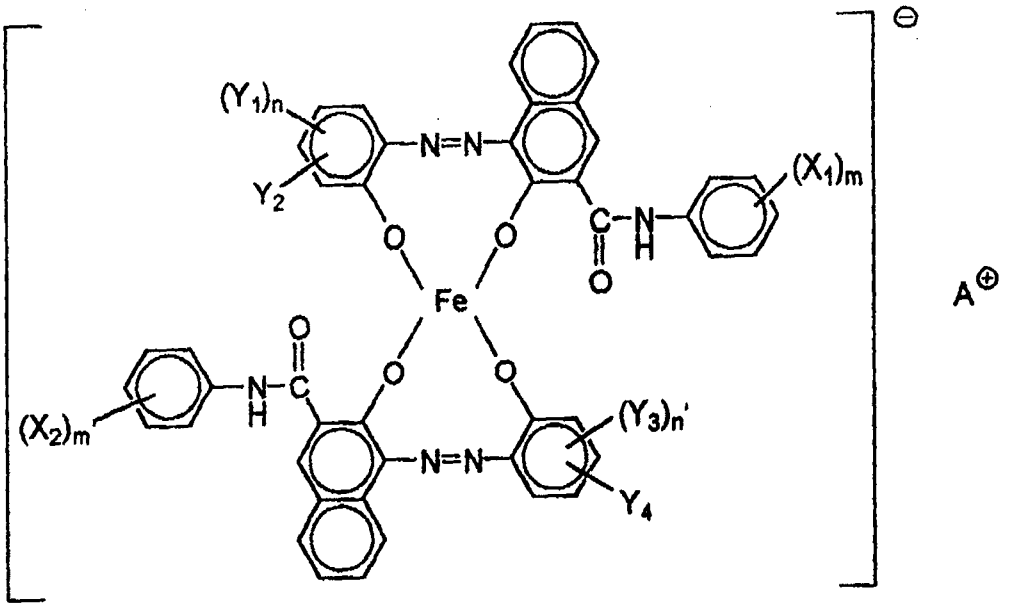


（R为氢原子、$C_1 \sim C_{18}$的烷基或$C_2 \sim C_{18}$的链烯基）。A'^+可以举出氢离子、钠离子、钾离子、铵离子、脂肪族铵离子或不存在。Z为 —O— 或 —C(=O)—O— 。）

在上述通式（3）表示的带电控制剂中，特别优选：中心金属为Fe、Cr、Si、Zn、Al，取代基为烷基、N－酰苯胺、芳基、卤原子，抗衡离子为氢离子、铵离子、脂肪族铵离子。

在上述通式（3）表示的带电控制剂中，更优选偶氮类金属配位化合物，最优选下述通式（4）表示的偶氮类铁配位化合物。

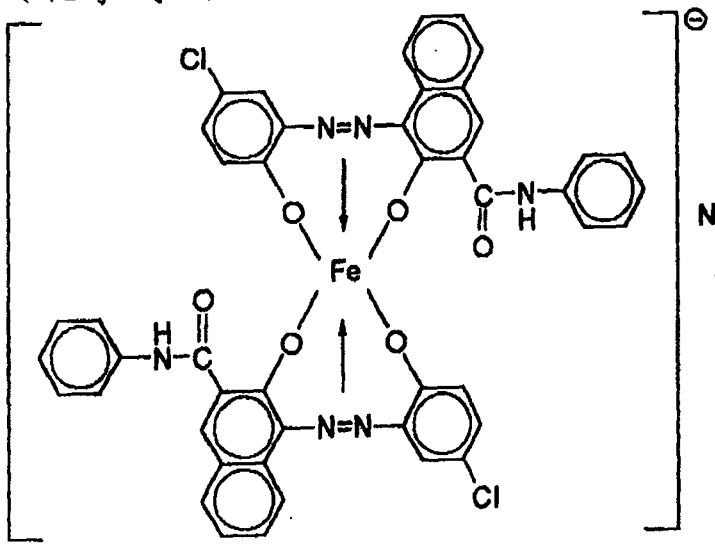
（化学式5）



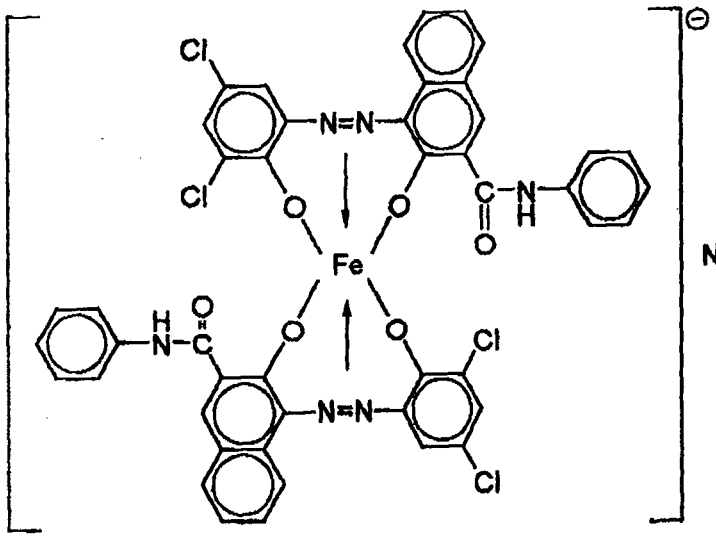
（式中，X_1及X_2表示氢原子、低级烷基、低级烷氧基、硝基或卤原子，m及m'表示1～3的整数，Y_1及Y_3表示氢原子、C_1～C_{18}的烷基、C_2～C_{18}的链烯基、氨磺酰基、甲磺酰基、磺酸、羧酸酯、羟基、C_1～C_{18}的烷氧基、乙酰氨基、苯甲酰基、氨基或卤原子，n及n'表示1～3的整数，Y_2及Y_4表示氢原子或硝基（上述X_1及X_2、m及m'、Y_1及Y_3、n及n'、Y_2及Y_4可以相同，也可以不同），A^+表示铵离子、碱金属离子、氢离子或这些离子的混合离子。）

上述通式（4）表示的偶氮类金属配位化合物的具体例如下述结构式（5）～（10）所示。

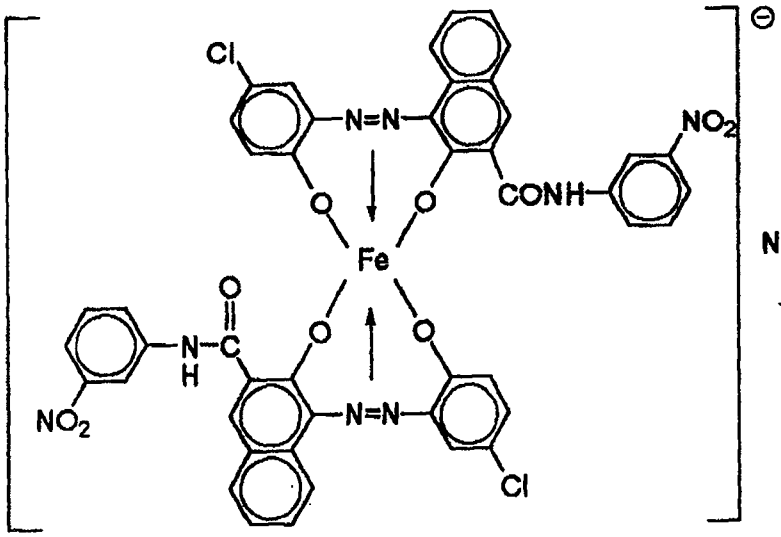
（化学式6）



$NH_4^{\oplus}$（及$H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$或它们的混合离子）　（5）

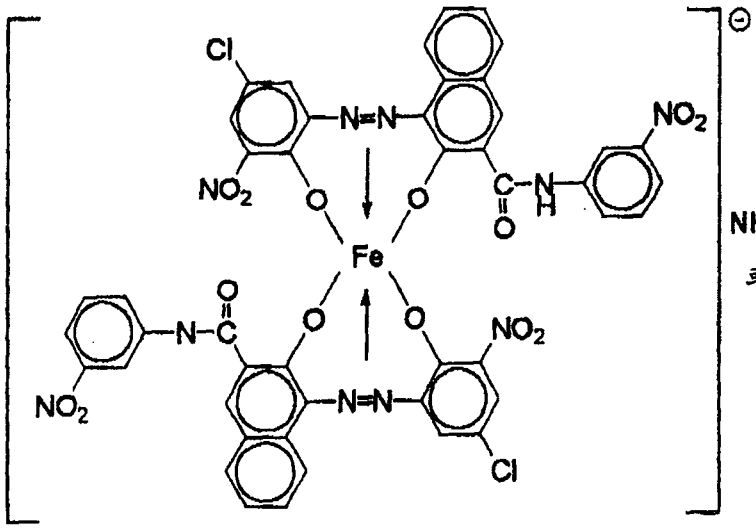


$NH_4^{\oplus}$（及 $H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$ （6）
或它们的混合离子）

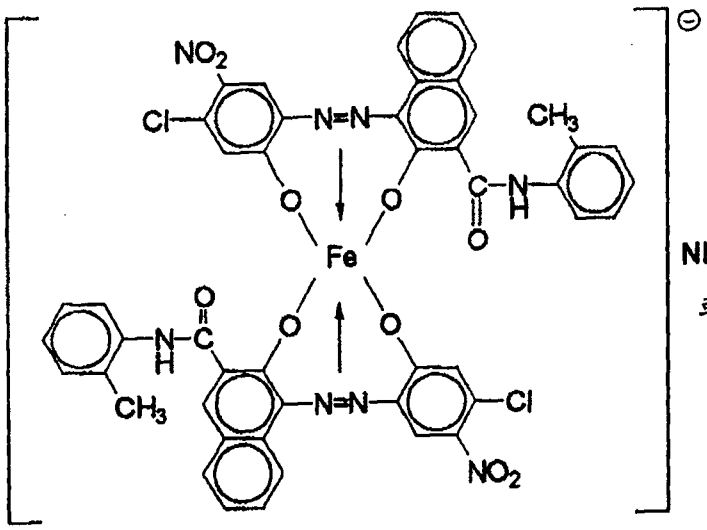


$NH_4^{\oplus}$（及 $H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$ （7
或它们的混合离子）

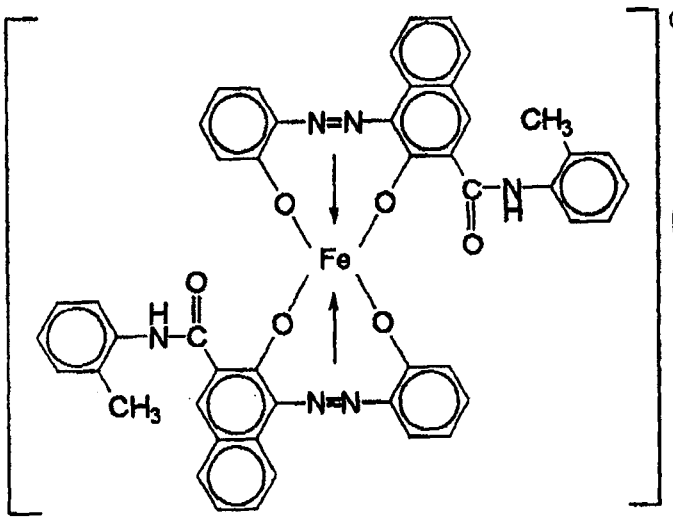
（化学式 7）



$NH_4^{\oplus}$（及 $H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$ （8）
或它们的混合离子）



$NH_4^{\oplus}$（及 $H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$ 或它们的混合离子） (9)



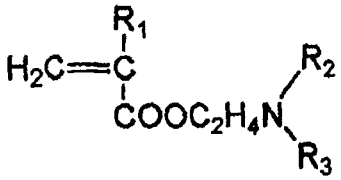
$NH_4^{\oplus}$（及 $H^{\oplus}$，$Na^{\oplus}$，$K^{\oplus}$ 或它们的混合离子） (10)

作为将本发明的调色剂控制为正带电性的物质，例如，可以举出苯胺黑及脂肪酸金属盐等的改性物；三丁基苄基铵－1－羟基－4－萘磺酸盐、四丁基铵四氟硼酸盐等季铵盐、及作为其类似物的磷鎓盐等鎓盐及其色淀颜料、三苯基甲烷染料及其色淀颜料（作为色淀化剂，有磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、鞣酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物、亚铁氰化物等）、高级脂肪酸的金属盐；氧化二丁基锡、氧化二辛基锡、氧化二环己基锡等氧化二有机基锡；硼酸二丁基锡、硼酸二辛基锡、硼酸二环己基锡等硼酸二有机基锡类；胍化合物、咪唑化合物等。上述化合物可以使用 1 种、2 种或 2 种以上。其中，优选使用三苯基甲烷化合物，抗衡离子不是卤原子的季铵盐。

另外，作为正带电性控制剂，可以使用下述通式（11）所示单体的均聚物、或与上述苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等聚合性单体形成的共聚物。此时，上述带电控制剂也具有作为粘合树脂的（全部

或部分）作用。

（化学式 8）

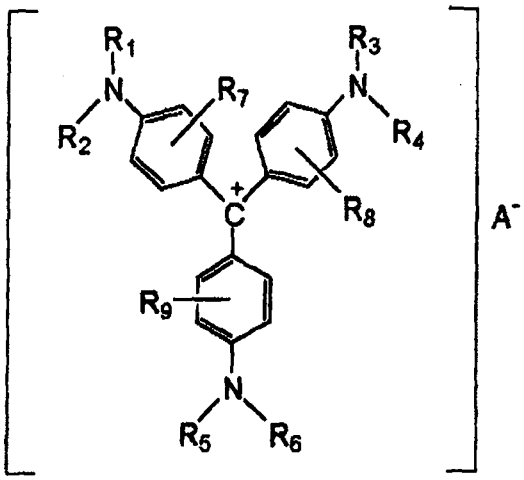


(11)

（式中，R_1表示 H 或 CH_3，R_2或 R_3表示取代或未取代的烷基（优选 C_1～C_4）。）

作为上述正带电性的带电控制剂，特别优选下述通式（12）表示的化合物。

（化学式 9）



(12)

（式中 R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及 R_6可以彼此相同也可以不同，表示选自氢原子、取代或未取代的烷基、及取代或未取代的芳基中的 1 种、2 种或 2 种以上基团，R_7、R_8及 R_9可以彼此相同也可以不同，表示选自氢原子、卤原子、烷基及烷氧基中的 1 种、2 种或 2 种以上基团，A^-表示选自硫酸根离子、硼酸根离子、磷酸根离子、羧酸根离子、有机硼酸根离子或四氟硼酸盐中的阴离子。）

作为具体的商品名，负带电用例如可以举出 Spilon Black TRH、T－77、T－95（保土谷化学社）、BONTRON（注册商标）S－34、S－44、S－54、E－84、E－88、E－89（Orient 化学社）；正带电用例如可以举出 TP－302、TP－415（保土谷化学社）、BONTRON（注册商标）N－01、N－04、N－07、P－51（Orient 化学社）、Copy Blue PR（Clariant 社）。

作为使调色剂中含有带电控制剂的方法，有将其添加至调色剂内部的方法和外添加方法。带电控制剂的使用量由粘合树脂的种类、有无其他添加剂、包括分散方法在内的调色剂制造方法决定，无法统一定义，相对于粘合树脂 100 质量份，优选为 0.1～10 质量份，更优选为 0.1～5 质量份。

本发明的调色剂中也可以含有蜡。本发明中使用的蜡如下所述。例如有石蜡及其衍生物、褐煤蜡及其衍生物、微晶蜡及其衍生物、费－托法合成蜡及其衍生物、聚烯烃蜡及其衍生物、巴西棕榈蜡及其衍生物等。衍生物包括氧化物或与乙烯类单体形成的嵌段共聚物、接枝改性物。作为具体例，可以举出 Biscol（注册商标）330－P、550－P、660－P、TS－200（三洋化成工业社）、Hiwax 400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学社）、Sasol H1、H2、C80、C105、C77（Schumann Sasol 社）、HNP－1、HNP－3、HNP－9、HNP－10、HNP－11、HNP－12（日本精蜡株式会社）、Unilin（注册商标）350、425、550、700、Uniscide（注册商标）350、425、550、700（东洋 Petrolite 社）、木蜡、蜜蜡、米糠蜡、小烛树蜡、巴西棕榈蜡（可以从株式会社 Cerarica NODA 购入）等。

在本发明的调色剂中上述蜡的总含量相对于粘合树脂 100 质量份使用 0.1～15 质量份，优选使用 0.5～12 质量份是有效的。

上述蜡使用差示热分析测定装置（DSC）测定的熔点为 65℃或 65℃以上、不足 130℃，优选为 70℃或 70℃以上、不足 120℃，更优选为 70℃或 70℃以上、不足 110℃。调色剂母粒中含有具有上述熔点的蜡时，具有适度的硬度，在调色剂母粒的表面改性步骤中，能够有效地获得所希望的圆形度、粒径分布、表面粗糙度。如果蜡的熔点不足 65℃，则有时调色剂的保存性恶化。如果蜡的熔点超过 130℃，则调色剂母粒过硬，有时使表面改性后的调色剂粒子的生产率变差。

本发明的调色剂含有着色剂。

可以使用兼具着色剂作用的磁性体。作为调色剂中使用的磁性体，可以举出磁铁矿、磁赤铁矿、铁素体等氧化铁，铁、钴、镍等金

属或上述金属与铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、锑、铍、铋、镉、钙、锰、硒、钛、钨、钒等金属形成的合金及其混合物。

上述磁性体的个数平均粒径优选为 0.05～1.0μm，更优选为 0.1～0.5μm。优选使用 BET 比表面积为 2～40m^2/g（更优选为 4～20 m^2/g）的磁性体。对形状没有特别限定，可以使用任意形状的磁性体。作为磁特性，在磁场为 795.8kA/m 时，饱和磁化强度优选为 10～200Am^2/kg（更优选为 70～100Am^2/kg），残留磁化强度优选为 1～100 Am^2/kg（更优选为 2～20 Am^2/kg），矫顽力优选为 1～30kA/m（更优选为 2～15kA/m）。上述磁性体相对于粘合树脂 100 质量份使用 20～200 质量份，优选为 40～150 质量份。

个数平均粒径可以通过用数字计数器等测定经透射型电子显微镜等放大拍摄到的照片来计算。磁性体的磁特性可以使用“振动试样型磁力计 VSM－3S－15”（东英工业社制），在外部磁场为 795.8kA/m 时进行测定。比表面积可以根据 BET 法，使用比表面积测定装置 AUTOSOBE1（汤浅 Ionics 社制），使氮气吸附在试样表面，利用 BET 多点法计算比表面积。

作为本发明的调色剂中可以使用的其他着色剂，可以举出任意适当的颜料或染料。作为颜料，可以举出炭黑、苯胺黑、乙炔黑、萘酚黄、汉撒黄、罗丹明色淀、茜素色淀、氧化铁红、酞菁蓝、阴丹士林蓝。为了维持定影图像的光学浓度，上述物质必须使用充足量，相对于粘合树脂 100 质量份，添加量可以为 0.1～20 质量份，优选为 0.2～10 质量份。作为染料，可以举出偶氮染料、蒽醌染料、呫吨染料、次甲基染料等。相对于粘合树脂 100 质量份，染料添加量可以为 0.1～20 质量份，优选为 0.3～10 质量份。

在本发明的调色剂母粒中，外添加无机微粒。例如，可以举出二氧化硅微粉、氧化钛微粉或它们的疏水化物。上述无机微粒优选单独使用或并用。

作为二氧化硅微粉，有利用硅卤化物的蒸汽相氧化生成的所谓干法或热解法（fumed）二氧化硅的干法二氧化硅，以及利用硅酸钠等制

造的湿法二氧化硅两种。优选表面及内部的硅烷醇基少、没有制造残渣的干法二氧化硅。

而且，优选对二氧化硅微粉进行疏水化处理。疏水化处理可以利用与二氧化硅微粉发生反应或发生物理吸附的有机硅化合物进行化学处理来赋予疏水性。优选方法为用硅烷化合物处理利用硅卤化物的蒸汽相氧化生成的干法二氧化硅微粉后，或在用硅烷化合物处理的同时，用硅油等有机硅化合物进行处理的方法。

作为疏水化处理中使用的硅烷化合物，可以举出六甲基二硅氮烷，三甲基硅烷，三甲基氯硅烷，三甲基乙氧基硅烷，二甲基二氯硅烷，甲基三氯硅烷，烯丙基二甲基氯硅烷，烯丙基苯基二氯硅烷，苄基二甲基氯硅烷，溴甲基二甲基氯硅烷，α－氯乙基三氯硅烷，β－氯乙基三氯硅烷，氯甲基二甲基氯硅烷，三有机甲硅烷基硫醇，三甲基甲硅烷基硫醇，三有机甲硅烷基丙烯酸酯，乙烯基二甲基乙酸基硅烷，二甲基乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，六甲基二硅氧烷，1，3－二乙烯基四甲基二硅氧烷，1，3－二苯基四甲基二硅氧烷。

作为有机硅化合物，可以举出硅油。作为优选的硅油，使用 25℃下的粘度约为 30～1000mm²/s 的硅油。例如，优选二甲基硅油、甲基苯基硅油、α－甲基苯乙烯改性硅油、氯苯基硅油、氟改性硅油。

硅油处理的方法为使用亨舍尔混合机等混合机将经硅烷化合物处理后的二氧化硅微粉与硅油直接混合，也可以为在作为基质的二氧化硅上喷射硅油的方法。或在适当的溶剂中溶解或分散硅油后，与作为基质的二氧化硅微粉混合，除去溶剂而制成。

作为二氧化硅微粉的优选疏水化处理方法，可以举出经六甲基二硅氮烷处理后，再经硅油处理来进行调制的方法。

如上所述在用硅烷化合物处理二氧化硅微粉后进行硅油处理可以有效地提高疏水化度，因此是优选的。

优选对氧化钛微粉实施与二氧化硅同样的对上述二氧化硅微粉进行的疏水化处理以及硅油处理。

在本发明的调色剂母粒中，也可以根据需要外添加二氧化硅微粉或氧化钛微粉以外的添加剂。

例如，发挥带电辅助剂、导电性赋予剂、流动性赋予剂、防结块剂、热辊定影时的脱模剂、润滑剂、研磨剂等作用的树脂微粒或无机微粒。

作为树脂微粒，其平均粒径优选为 0.03～1.0μm。作为构成该树脂的聚合性单体，可以举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙基苯乙烯衍生物；丙烯酸；甲基丙烯酸；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸－2－乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸－2－氯乙酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸－2－乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等甲基丙烯酸酯；丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺等单体。

作为聚合法，可以举出悬浮聚合、乳液聚合、无皂聚合。更优选采用无皂聚合得到的粒子。

作为其他微粒，可以举出聚氟乙烯、硬脂酸锌、聚偏氟乙烯等润滑剂（其中，优选聚偏氟乙烯）；氧化铈、碳化硅、钛酸锶等研磨剂（其中，优选钛酸锶）；氧化钛、氧化铝等流动性赋予剂（其中特别优选疏水性物质）；防结块剂；炭黑、氧化锌、氧化锑、氧化锡等导电性赋予剂。而且，也可以少量使用与调色剂极性相反的白色微粒及黑色微粒作为显影性提高剂。

与调色剂混合的树脂微粒、无机微粉或疏水性无机微粉相对于调色剂 100 质量份可以使用 0.01～5 质量份（优选为 0.01～3 质量份）。

本发明调色剂的重均粒径为 2.5～10.0μm，优选为 5.0～9.0μm，更优选为 6.0～8.0μm 时，能够发挥充分的效果，是优选的。

使用 Coulter Counter 法测定调色剂的重均粒径及粒度分布，例如，

可以使用 Coulter Multisizer（Coulter 社制）。电解液为使用纯氯化钠调制成的 1％NaCl 水溶液。例如，可以使用 ISOTON R－II（Coulter Scientific Japan 社制）。测定方法：在上述电解水溶液 100～150ml 中，添加作为分散剂的表面活性剂（优选烷基苯磺酸盐）0.1～5ml，再加入测定试样 2～20mg。将悬浮了试样的电解液用超声波分散器进行约 1～3 分钟的分散处理，用上述测定装置，以 100μm 的孔径，测定 2μm 或 2μm 以上的调色剂母粒的体积、个数，计算体积分布和个数分布。由此计算由本发明的体积分布求出的重量基准的重均粒径（D_4）。作为孔道，使用下述 13 个孔道：2.00～不足 2.52μm，2.52～不足 3.17μm，3.17～不足 4.00μm，4.00～不足 5.04μm，5.04～不足 6.35μm，6.35～不足 8.00μm，8.00～不足 10.08μm，10.08～不足 12.70μm，12.70～不足 16.00μm，16.00～不足 20.20μm，20.20～不足 25.40μm，25.40～不足 32.00μm，32.00～不足 40.30μm。

本发明的调色剂可以与磁性载体并用作为二组分显影剂使用。在二组分显影方法中使用的载体，可以使用目前已知的载体。具体而言，可以将由表面氧化或未氧化的铁、镍、钴、锰、铬、稀土类等金属及其合金或氧化物形成的平均粒径为 20～300μm 的粒子作为载体粒子使用。

载体粒子表面优选附着或被覆苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、有机硅类树脂、氟树脂、聚酯树脂等物质。

本发明中的调色剂母粒如下获得：将含有粘合树脂与着色剂、及根据需要的其他成分的组合物熔融混炼（混炼步骤），将得到的混炼物粉碎（粉碎步骤）而得到。优选将调色剂母粒的构成材料预先用球磨机等其他混合机充分混合后，使用热混炼机进行混炼。另外，粉碎步骤可以分为粗粉碎步骤与微粉碎步骤，之后，还可以进行分级（分级步骤）。而且，为了满足本发明调色剂母粒的平均圆形度及平均表面粗糙度，优选使用上述表面改性装置将调色剂母粒表面改性，特别优选在分级步骤后进行表面改性。另外，优选与表面改性同时进行微粉除去。

经过混炼步骤制造调色剂时，能够使调色剂母粒的构成材料在粒子中均匀且微细地分散。另外，通过将良好地分散了构成材料的混炼物粉碎，能够使调色剂母粒表面上构成材料的分布变得良好，结果为能够充分发挥具有作为本发明特征的特定平均表面粗糙度、平均圆形度的调色剂母粒的效果。不经过混炼步骤、粉碎步骤制造调色剂母粒时，难以控制构成材料在调色剂母粒表面的分布，即使调色剂母粒具有优选的平均表面粗糙度、平均圆形度，也存在难以发挥充分的效果的倾向。

例如，作为混合机，可以举出亨舍尔混合机（三井矿山社制）；Super Mixer（Kawata社制）；Conical Ribbon Mixer（大川原制作所社制）；诺塔混合机、Turbulizer、Cyclomix（Hosokawa Micron社制）；螺销混合机（Spiral Pin Mixer）（太平洋机工社制）；Rhedige混合机（Matsubo社制）；作为混炼机，例如可以举出KRC捏合机（栗本铁工所社制）；Buss捏合机（Buss社制）；TEM型挤出机（东芝机械社制）；TEX双螺杆挤出机（日本制钢所社制）；PCM混炼机（池贝铁工所社制）；三辊磨机、Mixing Roll Mill、捏合机（井上制作所社制）；Kneadex（三井矿山社制）；MS式加压捏合机、Kneader-Ruder（森山制作所社制）；班伯里（Banbury）混合机（神户制钢所社制）。作为粉碎机，例如可以举出逆流喷射磨、Micron Jet、Inomizer（Hosokawa Micron社制）；IDS型磨、PJM喷射粉碎机（日本Pneumatic工业社制）；交叉喷射磨（栗本铁工所社制）；Ulmax（日曹Engineering社制）；SK喷射磨（Seishin企业社制）；Criptron（川崎重工业社制）；Turbo Mill（Turbo工业社制）；Super Rotor（日清Engineering社制）；作为分级机，例如有气流式分级机、干式气流式分级机、强制涡流型干式气流式分级机（Seishin企业社制）；Turbo分级机（日清Engineering社制）；风力分级机、Turboprex（ATP）；TSP分离机（Hosokawa Micron社制）；Elbow Jet（日铁矿业社制）；分散分离机（日本Pneumatic工业社制）；YM湿式离心分级装置（安川商事社制）；作为用于筛分粗粒等的筛分装置，例如有Ultrasonics（晃荣产业社制）；Rezona

筛分装置、Gyro 筛分装置（德寿工作所社）；Vibrasonic 筛分系统（Dulton 社制）；Sonicreen（新东工业社制）；Turbo 筛分装置（Turbo 工业社制）；无振动无噪音型分级装置（槙野产业社制）；圆形振动筛等。

本发明的调色剂及各成分的物性按照以下的方法测定。

（I）调色剂及原料树脂的分子量分布

在本发明中，调色剂及原料树脂的 THF 可溶成分的 GPC 分子量分布在下述条件下测定。

在 40℃的加热室内使柱稳定，使作为溶剂的 THF 以每分钟 1ml 的流速流入上述温度的柱内，注入约 100μl 的 THF 试样溶液，进行测定。在测定试样分子量时，用根据数种单分散聚苯乙烯标准试样制成的检量线的对数值与计数值的关系，算出试样具有的分子量分布。作为用于绘制检量线的标准聚苯乙烯试样，例如使用东曹社制或昭和电工社制的分子量为 10^2～10^7 左右的试样，可以至少使用 10 点左右的标准聚苯乙烯试样。另外，检测器使用 RI（折射率）检测器。作为柱可以将多根市售的聚苯乙烯凝胶柱组合使用，例如，可以举出昭和电工社制 Shodex GPC KF－801、802、803、804、805、806、807、800P 的组合，或东曹社制 TSKgel G1000H（H_{XL}）、G2000H（H_{XL}）、G3000H（H_{XL}）、G4000H（H_{XL}）、G5000H（H_{XL}）、G6000H（H_{XL}）、G7000H（H_{XL}）、TSK guard column 的组合。

另外，THF 试样溶液如下制作。

将试样放入 THF 中，放置数小时后，充分震荡，使试样与 THF 充分混合（直至试样的聚结体消失），再静置 12 小时或 12 小时以上。此时，试样在 THF 中的放置时间为 24 小时或 24 小时以上。然后，使其通过样品处理过滤器（孔径 0.2～0.5μm，例如，可以使用 MAISHORIDISK H－25－2（东曹社制）等），将得到的滤液作为 GPC 测定试样。将试样浓度调整至树脂成分为 0.5～5mg/ml。

（II）THF 不溶成分含量

称量约 2.0g 的试样，放入圆筒滤纸（例如 No.86R，尺寸 28×

100mm，东洋滤纸社制）中，置于索氏萃取器上，使用 THF 200ml 作为溶剂，萃取 16 小时。此时，以溶剂的萃取循环约为 4 分钟～5 分钟一周的回流速度进行萃取。萃取结束后，取出圆筒滤纸，40℃下真空干燥 8 小时，称量萃取残留成分。设最初投入的树脂成分的质量为 W_1g、萃取残留成分中的树脂成分的质量为 W_2g 时，不溶成分量用（W_2/W_1）×100（质量%）表示。例如，在磁性调色剂中，可以利用上述式，用从试样调色剂质量中减去磁性体及颜料等树脂以外的 THF 不溶成分的质量得到的质量（W_1g）和从萃取残留成分质量中减去磁性体及/或颜料等 THF 不溶成分的质量得到的质量（W_2g）进行计算。

（III）调色剂的 THF 可溶成分及原料粘合树脂的酸值

在本发明中，调色剂的 THF 可溶成分及原料粘合树脂的酸值（JIS 酸值）利用下述方法求出。需要说明的是原料粘合树脂的酸值也是指原料树脂的 THF 可溶成分的酸值。

基本操作基于 JIS K－0070。

（1）预先除去试样中调色剂及粘合树脂的 THF 不溶成分再使用，或将在上述 THF 不溶成分测定中得到的、用索氏萃取器以 THF 溶剂萃取出的可溶成分作为试样使用。精确称量 0.5～2.0（g）试样的粉碎物，以可溶成分的重量为 W（g）。

（2）将试样放入 300ml 的烧杯中，加入甲苯/乙醇（4/1）的混合液 150（ml），进行溶解。

（3）使用 0.1mol/l 的 KOH 乙醇溶液，用电位差滴定装置进行测定（例如，可以使用京都电子株式会社制的电位差滴定装置 AT－400（win workstation）和 ABP－410 电动滴管进行自动滴定）。

（4）用 S（ml）表示此时的 KOH 溶液使用量。另外，同时进行不使用试样的空白试验，用 B（ml）表示此时 KOH 溶液的使用量。

（5）由下式计算酸值。f 为 KOH 的因子。

酸值（mgKOH/g）＝{（S－B）×f×5.61}/W

（IV）调色剂的玻璃化温度（Tg）

调色剂的玻璃化温度（Tg）使用差示扫描量热计（DSC 测定装置）、

DCS－7（Perkin－Elmer社制）或DSC2920（TA INSTRUMENTS社制）、DSC Q－1000（TA INSTRUMENTS社制）等，基于ASTM D3418－82进行测定。

精密称量5～20mg、优选为10mg测定试样。将其置于铝盘中，使用空铝盘作为对照，在常温常湿下（25℃/60％），30～200℃之间的测定范围内，以10℃/min的升温速度进行测定。测定升温过程中的比热变化，将40℃～100℃温度范围内的比热变化出现前后的基线的中点连线与差示热曲线的交点作为本发明调色剂的玻璃化温度（Tg）。

（V）环氧值

基本操作基于JIS K－7236进行。

（1）精确称量0.5～2.0g试样，其重量用W（g）表示。

（2）将试样投入300ml的烧杯中，溶解在氯仿10ml及乙酸20ml中。

（3）在（2）的溶液中加入溴化四乙基铵乙酸溶液（将溴化四乙基铵100g溶解在400ml乙酸中得到的溶液）10ml，使用0.1mol/l的高氯酸乙酸溶液，使用电位差滴定装置（例如可以使用京都电子株式会社制的电位差滴定装置AT－400（win workstation）和ABP－410电动滴定管进行自动滴定），进行滴定。用S（ml）表示此时高氯酸乙酸溶液的使用量，同时进行不使用试样的空白测定，用B（ml）表示此时高氯酸乙酸溶液的使用量。按照下式计算环氧值。f为高氯酸乙酸溶液的因子。

环氧值（eq/kg）＝0.1×f×（S－B）/W

（VI）蜡的分子量分布

本发明中，蜡的分子量分布利用凝胶渗透色谱法（GPC）在下述条件下进行测定。

GPC测定条件

装置：HLC－8121GPC/HT（东曹社制）

柱：TSKgel GMHHR－H HT 7.8cm I.D×30cm²系列（东曹社制）

检测器：高温用 RI

温度：135℃

溶解：邻二氯苯（添加 0.05％紫罗兰醇）

流速：1.0 ml/min

试样：注入 0.4 ml 0.1％的试样

在上述条件下进行测定，计算试样的分子量时，使用由单分散聚苯乙烯标准试样制作的分子量校准曲线。而且，基于由 Mark-Houwink 粘度公式导出的换算式，进行聚苯乙烯换算，由此计算分子量分布。

（VII）蜡的熔点

在本发明中，蜡的熔点可以使用差示热分析测定装置（DSC 测定装置）、DSC－7（Perkin－Elmer 社制）、DSC 2920（TA INSTRUMENTS JAPAN 社制）、DSC－1000（TA INSTRUMENTS JAPAN 社制）等，在下述条件下进行测定。基本上基于 ASTM D3418 进行测定。

试样：0.5～2 mg，优选 1 mg

测定方法：将试样放入铝盘中，作为对照，使用空的铝盘，

温度曲线：升温 I（20℃～180℃，升温速度：10℃/min）

降温 I（180℃～10℃，降温速度：10℃/min）

升温 II（10℃～180℃，升温速度：10℃/min）

在上述升温曲线中，以在升温 II 过程中测定的吸热峰温度为熔点。

（实施例）

下面，通过实施例更详细地说明本发明，但是，本发明并不限定于此。本发明中使用的蜡的种类和熔点如表 1 所示。

（表 1）蜡的种类及分析值

	蜡的种类	熔点（℃）
蜡 1	石蜡	76
蜡 2	费－托法合成蜡	105
蜡 3	聚乙烯	120
蜡 4	聚丙烯	145

下面，给出树脂制造方法。

高分子量成分制造例 A－1

· 苯乙烯	78.0 质量份
· 丙烯酸正丁酯	20.0 质量份
· 甲基丙烯酸	2.0 质量份
· 2,2－二（4,4－二叔丁基过氧环己基）丙烷	0.8 质量份

边搅拌四口烧瓶内的二甲苯 200 质量份，边用氮气充分置换容器内的气体，在升温至 120℃后，用 4 小时滴加上述成分。然后，在二甲苯回流条件下，保持 10 小时，完成聚合，减压下蒸馏除去溶剂。由此得到的树脂为高分子量成分 A－1。得到的树脂的物性如表 2 所示。

高分子量成分制造例 A－2～A－4

如表 2 所示地改变制造例 A－1 中的处方，除此之外，与制造例 A－1 同样地得到高分子量成分 A－2～A－4。

表 2、高分子量成分的处方及物性

	处方（质量份）					GPC			THF 不溶成分（%）	酸值（mgKOH/g）
	St	BA	MA	AA	BPCP	Mw	Mn	Peak		
高分子量成分 A－1	78.0	20.0	2.0	－	0.8	310000	80000	25000	0	14.7
高分子量成分 A－2	83.0	16.2	0.8	－	0.7	360000	92000	270000	0	5.8
高分子量成分 A－3	74.2	18.2	－	7.6	1.0	260000	5000	180000	0	61.0
高分子量成分 A－4	86.5	13.5	－	－	0.6	380000	110000	290000	0	0.0

St：苯乙烯，BA：丙烯酸正丁酯，MA：甲基丙烯酸，AA：丙烯酸，BPCP：2,2－二（4,4－二叔丁基过氧环己基）丙烷

具有羧基的乙烯基树脂的制造例 B－1

· 高分子量成分 A－1	30 质量份
· 苯乙烯	55.5 质量份
· 丙烯酸正丁酯	13.8 质量份
· 甲基丙烯酸	0.7 质量份
· 过氧化二叔丁基	1.4 质量份

将二甲苯 200 质量份升温至 200℃后，用 4 小时将上述处方中除去高分子量成分 A－1 以外的化合物滴加至二甲苯中，再在二甲苯回流下保持 1 小时，完成聚合。然后，在二甲苯溶液中加入高分子量成分 A－1，充分混合后，减压下蒸馏除去溶剂。由此得到树脂为 B－1。得到的树脂的物性如表 3 所示。

具有羧基的乙烯基树脂的制造例 B－2、B－3

如表 3 所示地改变制造例 B－1 中的处方，除此之外，与制造例 B－1 同样地得到乙烯基树脂 B－2、B－3。得到的树脂的物性如表 3 所示。

具有羧基的乙烯基树脂的制造例 B－4

如表 3 所示地改变制造例 B－1 中的处方，除此之外，与制造例 B－1 同样地得到乙烯基树脂 B－4。得到的树脂的物性如表 3 所示。

表 3、乙烯基树脂的物性

	处方（质量份）						GPC				THF 不溶成分（%）	酸值（mgKOH/g）	Tg（℃）
	高分子量成分	St	BA	MA	AA	DTBP	Mw	Mn	Main Peak	高分子侧的峰			
B－1	A－1 30.0	55.5	13.8	0.7	－	1.4	94000	7000	12000	200000	0	7.8	58.1
B－2	A－2 30.0	54.8	15.1	0.1	－	1.1	120000	9600	17000	210000	0	1.8	59.2
B－3	A－3 30.0	54.6	11.9	－	3.5	1.7	85000	6000	8000	120000	0	31.7	55.2
B－4	A－4 50.0	40.0	10.0	－	－	1.0	130000	7000	12000	290000	0	0.0	61.5

St：苯乙烯，BA：丙烯酸正丁酯，MA：甲基丙烯酸，AA：丙烯酸，DTBP：过氧化二叔丁基

具有环氧基的乙烯基树脂的制造例 C－1

· 苯乙烯 75.2 质量份

· 丙烯酸正丁酯 19.0 质量份

· 甲基丙烯酸缩水甘油基酯 5.6 质量份

· 过氧化二叔丁基 5.0 质量份

在四口烧瓶内加入二甲苯 200 质量份，用氮气充分置换容器内的气体，边搅拌，边升温至 170℃后，用 4 小时滴加上述各成分。再在二甲苯回流下完成聚合，减压下蒸馏除去溶剂，由此得到的树脂为 C－1。得到的树脂的物性如表 4 所示。

具有环氧基的乙烯基树脂的制造例 C－2 及 C－3

如表 4 所示地改变制造例 C－1 中的处方，除此之外，与制造例 C－1 同样地得到乙烯基树脂 C－2 及 C－3。得到的树脂的物性如表 4 所示。

表 4、具有环氧基的乙烯基树脂的物性

	处方（质量份）				GPC		THF 不溶成分（%）	环氧值
	St	BA	GlyMA	DTBP	Mw	Mn		
C－1	75.2	19.0	5.6	5.0	7800	6500	0	0.4
C－2	68.3	15.5	16.2	5.0	6900	5800	0	1.0
C－3	76.7	20.5	2.8	5.0	6000	5000	0	0.2

St：苯乙烯，BA：丙烯酸正丁酯，GlyMA：甲基丙烯酸缩水甘油基酯，DTBP：过氧化二叔丁基

粘合树脂的制造例 1（本发明）

将 90 质量份具有羧基的乙烯基树脂 B－1 及 10 质量份具有环氧基的乙烯基树脂 C－1 用亨舍尔混合机混合后，用双螺杆混炼挤出机，在 180℃下进行混炼，冷却后进行粉碎，得到粘合树脂 1。形成具有羧基与环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂成分，结果在粘合树脂 1 中产生 THF 不溶成分。

树脂物性如表 5 所示。

粘合树脂的制造例 2～5（本发明）、粘合树脂的制造例 6 及 7（比较例）

如表 5 所示地进行改变，除此之外，与制造例 1 同样地得到粘合树脂 2～7。在粘合树脂 2～5 中，形成具有羧基和环氧基反应形成的键作为部分结构的乙烯基树脂成分，其结果为在粘合树脂 2～5 中产生 THF 不溶成分。得到的树脂的物性如表 5 所示。

表 5、粘合树脂的物性

	粘合树脂			GPC			THF 不溶成分（%）	酸值（mgKOH/g）
	树脂成分 B	树脂成分 C	B/C 比例	Mw	Mn	Mp		
粘合树脂 1	B－1	C－1	90/10	85000	8000	13500	16	7.3
粘合树脂 2	B－2	C－1	90/10	110000	9000	15000	25	1.6
粘合树脂 3	B－3	C－1	90/10	70000	6800	11500	12	31.0
粘合树脂 4	B－2	C－2	90/10	140000	11000	18000	35	1.0
粘合树脂 5	B－3	C－3	90/10	60000	5500	9000	6.0	36.0
粘合树脂 6	B－4	C－1	90/10	160000	13000	20000	0	0.0
粘合树脂 7	B－1	－	100/0	70000	7500	13000	0	7.1

实施例 1

· 粘合树脂 1 100 质量份

· 球形磁性氧化铁（平均粒径：0.21μm，79.58kA/m（1 千奥斯特）磁场内的磁特性（σr：5.1Am^2/kg，σs：69.6Am^2/kg））95 质量份

· 蜡 1 5 质量份

· 负带电性控制剂（单偶氮铁化合物，保土谷化学工业社制：T－77） 2 质量份

将上述混合物用亨舍尔混合机进行预混合后，由加热至 130℃的双螺杆挤出机进行熔融混炼，将冷却后的混炼物用锤击式粉碎机进行粗粉碎后，得到粗粉碎物。将得到的粗粉碎物用机械式粉碎机 Turbo Mill（Turbo 工业社制，旋转子与固定子的表面镀覆了含有炭化铬的铬合金（镀覆层厚 150μm，表面硬度 HV 1050）），进行微粉碎，用利用附壁效果的多分割分级装置(日铁矿业社制，Elbow Jet 分级机）将得到的微粉碎物中的微粉及粗粉同时分级除去。此时得到的原料调色剂母粒经 Coulter Counter 法测定的重均粒径（D_4）为 6.6μm，不足 4μm 的调色剂母粒的个数平均分布的累积值为 24.8％。

使用图 1 所示的表面改性装置对得到的原料调色剂母粒进行表面改性及微粉除去。此时，在本实施例中，分散转子上部设置了 16 个角型盘，将导向环与分散转子上角型盘的间隔设定为 60mm，分散转子与衬垫的间隔设定为 4mm。另外，将分散转子的旋转圆周速度设定为 140m/sec，将鼓风机风量设定为 30m^3/min。另外，将原料调色剂母粒的投入量设定为 300kg/小时，循环时间设定为 45sec。另外，将套管中流动的冷媒温度设定为－15℃，冷风温度 T1 设定为－20℃。并且，通过控制分级转子的转数，能够使 0.6μm 或 0.6μm 以上、不足 3.0μm 的粒子比率为所希望的值。

经过上述步骤，得到负带电性调色剂母粒 1，调色剂母粒 1 经 Coulter Counter 法测定的重均粒径（D_4）为 6.8μm，不足 4μm 的调色剂母粒的个数平均分布的累积值为 18.6％。调色剂母粒 1 经 FPIA

2100 测定的物性、对应于 780nm 波长光的透过率的甲醇浓度值、以及扫描型探测显微镜的测定值如表 7 所示，甲醇浓度－透过率曲线如表 3 所示。

用亨舍尔混合机将该调色剂母粒 100 质量份和经六甲基二硅氮烷处理后、进行了二甲基硅油处理的疏水性二氧化硅微粉 1.2 质量份混合，调制成负带电性的调色剂 1，进行评价。

该调色剂 1 经 FPIA 2100 测定的当量圆直径为 3μm 或 3μm 以上、400μm 或 400μm 以下的调色剂的平均圆形度为 0.949，用扫描型探测显微镜测定的调色剂 1 的平均表面粗糙度为 18.6nm。

实施例 2～9

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，并且如表 6 所示地改变 Turbo Mill 的微粉碎条件，改变多分割分级装置的分级条件，再如表 6 所示地改变表面改性装置的条件，除此之外，与调色剂 1 同样地调制成负带电性的调色剂 2～9，进行与实施例 1 同样的评价。

比较例 1～2

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，并且如表 6 所示地改变 Turbo Mill 的微粉碎条件，改变多分割分级装置的分级条件，再如表 6 所示地改变表面改性装置的条件，除此之外，与调色剂 1 同样地调制成调色剂 10～11，进行与实施例 1 同样的评价。

其中，调色剂 10 经 FPIA 2100 测定的当量圆直径为 3μm 或 3μm 以上、400μm 或 400μm 以下的调色剂的平均圆形度为 0.931，经扫描型探测显微镜测定的调色剂 10 的平均表面粗糙度为 27.1nm。

比较例 3

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，并且如表 6 所示地改变 Turbo Mill 的微粉碎条件，改变多分割分级装置的分级条件，使得到的调色剂母粒瞬间通过 300℃的热风，进行处理，除此之外，与调色剂 1 同样地得到调色剂 12，进行与实施例 1 同样的评价。

比较例 4

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，并且如表 6 所示地改变 Turbo

Mill 的微粉碎条件，改变多分割分级装置的分级条件，并且不进行利用表面改性装置的表面改性，除此之外，与调色剂 1 同样地得到调色剂 13，进行与实施例 1 同样的评价。

比较例 5

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，不使用机械式粉碎机，使用喷射气流式粉碎机，并且改变多分割分级装置的分级条件，使得到的调色剂母粒瞬间通过 300℃的热风，进行处理，除此之外，与调色剂 1 同样地得到调色剂 14，进行与实施例 1 同样的评价。

比较例 6

所使用的粘合树脂、蜡如表 6 所示，不使用机械式粉碎机，使用喷射气流式粉碎机，改变多分割分级装置的分级条件，并且不进行利用表面改性装置的表面改性，除此之外，与调色剂 1 同样地得到调色剂 15，进行与实施例 1 同样的评价。

表 6、调色剂的处方及物性结果

			机械式粉碎机空气温度		表面改性前的调色剂母粒		表面改性装置					表面改性后的调色剂母粒	
		蜡（份数）	T1（℃）	T2（℃）	重均粒径（μm）	4μm或4μm以下个数累积分布（%）	分散转子圆周速度（m/sec）	分级转子圆周速度（m/sec）	循环时间（sec）	冷风温度T1（℃）	分级转子后方温度T2（℃）	重均粒径（μm）	4μm或4μm以下个数累积分布（%）
调色剂母粒1	粘合树脂1	蜡1（5）	0	45	6.6	24.8	140	83	45	-20	30	6.8	18.6
调色剂母粒2	粘合树脂1	蜡1（5）	0	45	6.5	26.5	140	90	60	-20	35	6.7	19.8
调色剂母粒3	粘合树脂1	蜡1（5）	0	45	6.6	22.5	140	87	30	-20	28	6.8	17.4
调色剂母粒4	粘合树脂2	蜡1（5）	0	48	6.6	31.2	140	76	30	-15	40	6.8	21.3
调色剂母粒5	粘合树脂3	蜡1（5）	0	48	6.6	34.4	140	69	30	-12	46	6.8	23.5
调色剂母粒6	粘合树脂2	蜡2（2）	0	45	6.7	25.6	135	76	45	-15	37	6.8	18.4
调色剂母粒7	粘合树脂3	蜡2（2）	0	45	6.7	28.5	145	76	50	-15	31	6.9	19.6
调色剂母粒8	粘合树脂4	蜡2（2）	3	48	6.5	38.0	135	69	50	-12	48	6.9	20.3
调色剂母粒9	粘合树脂5	蜡3（2）	3	48	6.8	38.0	140	69	50	-12	45	6.7	24.8
调色剂母粒10	粘合树脂6	蜡4（2）	3	48	6.6	38.3	135	69	50	-12	43	6.7	25.6
调色剂母粒11	粘合树脂7	蜡4（2）	3	48	6.7	38.2	135	69	50	-12	43	6.7	25.4
调色剂母粒12	粘合树脂1	蜡4（2）	-20	25	6.8	20.0	热风处理					6.8	20.0
调色剂母粒13	粘合树脂1	蜡4（2）	-20	25	6.7	21.3	（无）					6.7	21.3
调色剂母粒14	粘合树脂1	蜡4（2）	喷射气流式粉碎		6.9	20.4	热风处理					6.9	19.7
调色剂母粒15	粘合树脂1	蜡4（2）	喷射气流式粉碎		6.8	20.8	（无）					6.8	20.5

表 7

	调色剂母粒及调色剂粒子	3μm或3μm以上、400μm或400μm以下平均圆形度	0.6μm或0.6μm以上、不足3μm粒子率	圆形度不足0.960的调色剂母粒的个数累积值	透过率为80%时的甲醇浓度	透过率为20%时的甲醇浓度	（透过率为20%时的甲醇浓度）-（透过率为80%时的甲醇浓度）	平均表面粗糙度	最大高低差	表面积	GPC 分子量			Mw 5万或5万以上的比例	Mw 300万或300万以上的比例	Tg	THF 不溶成分	酸值
			（个数%）	（个数%）	（体积%）	（体积%）	（体积%）	（nm）	（nm）	（μm^2）	Mw	Mn	Mp	（%）	（%）	（℃）	（质量%）	（mgKOH/g）
实施例 1	1	0.949	14.2	43	50	52	2	14.6	130	1.20	94000	6800	13700	15	0.5	54.0	31.2	8.0
实施例 2	2	0.952	3.2	35	51	54	3	11.2	103	1.18	94000	6800	13700	15	0.5	54.0	31.2	8.0
实施例 3	3	0.942	6.3	60	48	52	4	22.3	195	1.23	94000	6800	13700	15	0.5	54.0	31.2	8.0
实施例 4	4	0.939	16.2	64	42	47	5	28.5	218	1.28	120000	9800	15200	13	0.3	56.0	35.2	1.4
实施例 5	5	0.956	15.1	33	59	64	5	9.9	88	1.09	76000	7000	12000	16	0.8	53.5	23.5	30.2
实施例 6	6	0.937	16.0	66	40	47	7	30.2	232	1.30	120000	9800	15200	13	0.3	56.0	35.2	1.4
实施例 7	7	0.963	15.5	28	60	67	7	7.8	62	1.05	76000	7000	12000	16	0.8	53.5	23.5	30.2
实施例 8	8	0.935	18.5	68	40	50	10	34.1	241	1.34	150000	11500	19000	11	0.2	56.8	46.0	0.8
实施例 9	9	0.965	19.0	25	61	72	11	6.1	48	1.06	67000	5300	9400	20	1.0	53.2	8.4	35.1
比较例 1	10	0.931	20.1	68	40	55	15	38.2	255	1.40	135000	7600	23400	35	0.3	53.6	0.0	0.0
比较例 2	11	0.934	20.3	70	39	47	18	37.1	248	1.38	76000	7600	13100	40	0.0	52.0	0.0	6.8
比较例 3	12	0.974	26.8	14	64	84	20	3.9	38	1.02	94000	6800	13700	15	0.5	56.3	31	5.5
比较例 4	13	0.928	30.5	77	32	54	22	42.3	310	1.55	94000	6800	13700	15	0.5	56.3	31	5.5
比较例 5	14	0.977	39.4	10	58	76	18	2.5	25	1.01	94000	6800	13700	15	0.5	56.3	31	5.5
比较例 6	15	0.912	52.5	80	43	67	24	48.8	402	1.65	94000	6800	13700	15	0.5	56.3	31	5.5

下面，使用调制成的调色剂，利用下述方法进行评价。评价结果如表 8 所示。

评价机

使用 Hewlett－Packard 社制激光打印机 Laser Jet 4300n 进行下述评价。

（1）调色剂消耗量

在常温常湿环境下（23℃、60％RH），用印刷比例 4％的图像，在复印机用普通纸（A4 size: 75g/m^2）上进行 18000 张输出试验前和试验后，测定调色剂容器内的调色剂量，测定每张图像的调色剂消耗量。

（2）粗粒检查

在网眼大小为 38μm、孔径 75mm 的试验用筛的下部安装吸引管，吸引筛上承载的调色剂 100g。在凝集体的情况下，边用抹刀等分解，边进行吸引。确认筛上的调色剂全部被吸引后，用马拉胶带采集筛表面上残留的粗粒子，将其粘在复印机用普通纸（A4 size: 75g/m^2）上，用显微镜(例如，Wide Stand 显微镜，放大率 100 倍，测定范围 1.2mm）进行观察，进行评价。

A: 视野中几乎没有粗粒

B: 视野中存在极少的粗粒

C: 视野中存在几个粗粒

D: 视野中存在十几个粗粒

E: 视野中存在数百个粗粒

低温定影性、耐高温偏移性

将上述调色剂放入成像处理盒，将市售的 Hewlett－Packard 社制激光打印机 Laser Jet 4300n 的定影器取出，将安装了外部驱动及定影器的温度控制装置的定影装置改造成能够从外部使定影辊的表面温度在 120～250℃内改变，并且，将处理速度改为 1.1 倍，送入全黑色图像，进行定影。边间隔 5℃改变设定温度，边在常温常湿环境（25℃，60％RH）下打印输出图像样品。

（3）低温定影性

施加 4.9kPa（50g/cm²）的荷重，用柔软的薄纸擦拭定影图像，将擦拭前后的图像浓度降低率（%）为 10%或 10%以下时的最低温度作为最低定影温度，进行评价。需要说明的是试验纸为对定影性要求更严格的复印机用普通纸（90g/m²）。

（4）耐高温偏移性

输出上半部分为 100μm 宽的横线图案（横向宽度 100μm，间隔 100μm）及全黑色、下半部分为白色的图像，测定白色图像上不发生污染的最高温度。作为试验纸，使用容易发生偏移的复印机用普通纸（60g/m²）。

（5）耐结块性

在聚丙烯杯内盛装调色剂 10g，使表面平坦后，铺上包药纸，其上放置 10g 铁粉载体，于 50℃、0%RH 的环境中放置 5 天，评价调色剂的结块状态。

A：如果将杯倾斜，则调色剂松散地流出

B：如果旋转杯体，则调色剂表面发生少量崩裂，成为松散的粉末

C：如果边旋转杯体，边施加外力，则调色剂表面崩裂，松散地流出

D：出现球状结块。如果用尖头的器具捅戳，则发生崩裂

E：出现球状结块。即使捅戳，也难以崩裂

（6）图像浓度，灰雾

使用 Hewlett－Packard 社制激光打印机 Laser Jet 4300n，在低温低湿环境（15℃、10%RH）、高温高湿环境（32.5℃、80%RH）各环境中，以 1 张/10 秒的打印速度、4%的印刷比例，用复印机用普通纸（A4 尺寸：75g/m²）进行 4500 张输出，试验共进行 4 天，共计 18000 张输出试验。

图像浓度使用“Macbeth 反射浓度计”（Macbeth 社制），测定与原稿浓度为 0.00 的空白部分输出图像的相对浓度。

利用经反射计（东京电色（株）制）测定的转印纸的白色度与打印全白色图案后的转印纸的白色度的比较来计算灰雾。

（7）套筒负重影

在低温低湿环境下（15℃、10％RH），用通常的复印机用普通纸（A4 size: 75g/m^2）输出 18000 张，每隔 4500 张进行一次套筒负重影评价。进行与重影有关的图像评价时，在套筒仅旋转一周的期间内输出全黑色带状图案，然后输出半色调图像。图案的简图如图 4 所示。评价方法为：如下所述地计算在一张打印图像中、套筒旋转第 2 周时、在第 1 周形成全黑色图像的部位（黑印刷部）与没有形成全黑色图像的部位（非图像部）经 Macbeth 浓度反射计测定的反射浓度的差值。负重影是一种重影现象，通常在套筒旋转第 2 周时输出的图像中，套筒旋转第 1 周时作为黑印刷部的部分的图像浓度低于套筒旋转第 1 周时作为非图像部的部分的图像浓度，旋转第 1 周时输出的图案形状直接重现出来。

反射浓度差 =（反射浓度（不形成图像的部位））-（反射浓度（形成图像的部位））

反射浓度差越小，越不会发生重影，等级越好。作为重影的综合评价，以 A、B、C、D 4 个阶段进行评价，给出每隔 4500 张的评价中最差的评价结果。

A: 反射浓度差 0.00 或 0.00 以上、不足 0.02

B: 反射浓度差 0.02 或 0.02 以上、不足 0.04

C: 反射浓度差 0.04 或 0.04 以上、不足 0.06

D: 反射浓度差 0.06 或 0.06 以上

（8）飞散

在低温低湿环境下进行耐久试验，在初期和第 18000 张时，打印 100μm（静电荷潜像）线条的格子图案（1cm 间隔），使用光学显微镜，目测评价其飞散情况。

A: 线条非常狭窄，几乎无飞散

B: 为存在极少飞散的程度，线条比较狭窄

C: 飞散较多，感觉线条模糊

D: 不及 C 的水平

（9）斑点

在低温低湿环境下进行耐久试验，由图像输出过程中显影套筒上的调色剂涂布状态及打印图像进行斑点评价。

A: 显影套筒上完全见不到斑点

B: 显影套筒上可见极少的斑点，图像上未表现出其影响

C: 显影套筒上可见到斑点，图像上表现出极少的影响

D: 显影套筒上可见到斑点，图像上显著表现出其影响

表 8、调色剂评价结果

	调色剂消耗量（mg/张）	粗粒	定影性（℃）	耐偏移性（℃）	耐结块性	低温低湿环境						高温高湿环境	
						斑点	负重影	飞散	图像浓度		第 18000 张的灰雾	图像浓度	
									初期	18000 张		初期	18000 张
实施例 1	41	A	140	250	A	A	A	A	1.45	1.44	0.5	1.48	1.46
实施例 2	41	A	140	250	A	A	A	A	1.43	1.40	0.7	1.46	1.44
实施例 3	42	A	140	250	A	A	A	A	1.42	1.40	0.8	1.44	1.42
实施例 4	45	B	145	250	A	A	B	A	1.40	1.37	1.1	1.42	1.39
实施例 5	44	B	140	240	B	A	B	A	1.41	1.36	1.0	1.41	1.36
实施例 6	46	B	150	245	A	A	B	B	1.41	1.35	1.3	1.41	1.32
实施例 7	44	B	145	235	B	B	B	A	1.41	1.34	1.2	1.40	1.33
实施例 8	50	C	150	240	A	B	C	C	1.35	1.29	1.6	1.36	1.28
实施例 9	46	B	150	235	C	C	C	B	1.38	1.29	1.8	1.39	1.28
比较例 1	51	C	160	230	D	B	C	C	1.30	1.20	2.1	1.32	1.20
比较例 2	51	C	155	230	E	B	C	C	1.25	1.18	2.5	1.26	1.18
比较例 3	51	D	155	240	C	D	D	D	1.13	1.05	2.6	1.14	1.06
比较例 4	53	E	155	240	C	C	D	D	1.10	1.04	2.9	1.11	1.04
比较例 5	54	D	155	240	C	D	D	D	1.09	1.00	2.6	1.0	0.99
比较例 6	56	E	155	240	C	D	D	D	1.05	0.98	3.5	1.06	0.96

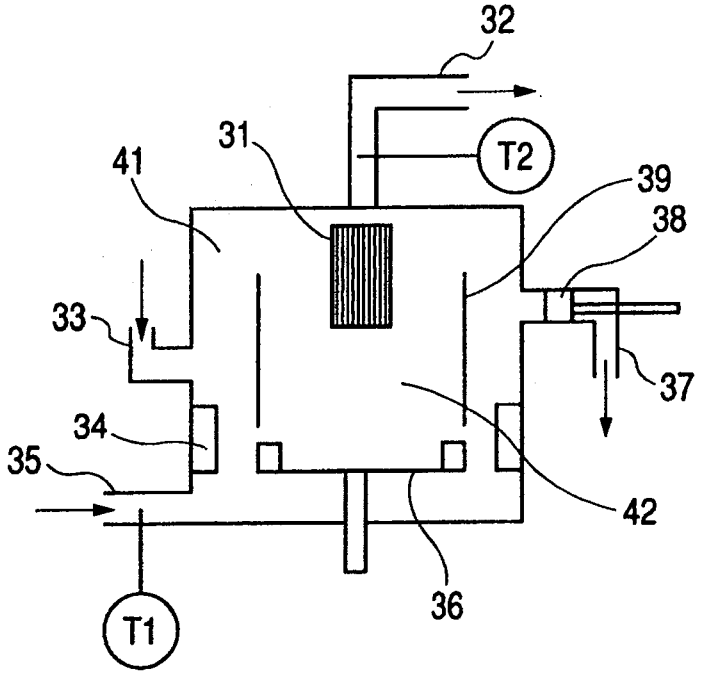


图 1

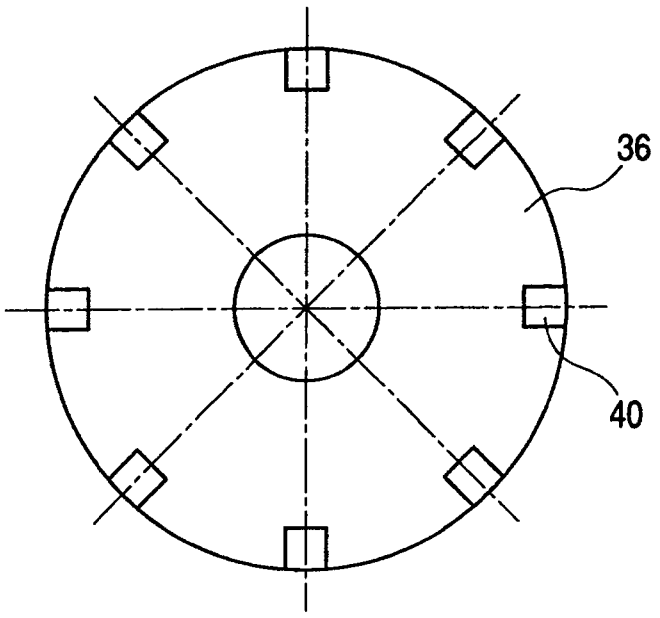


图 2

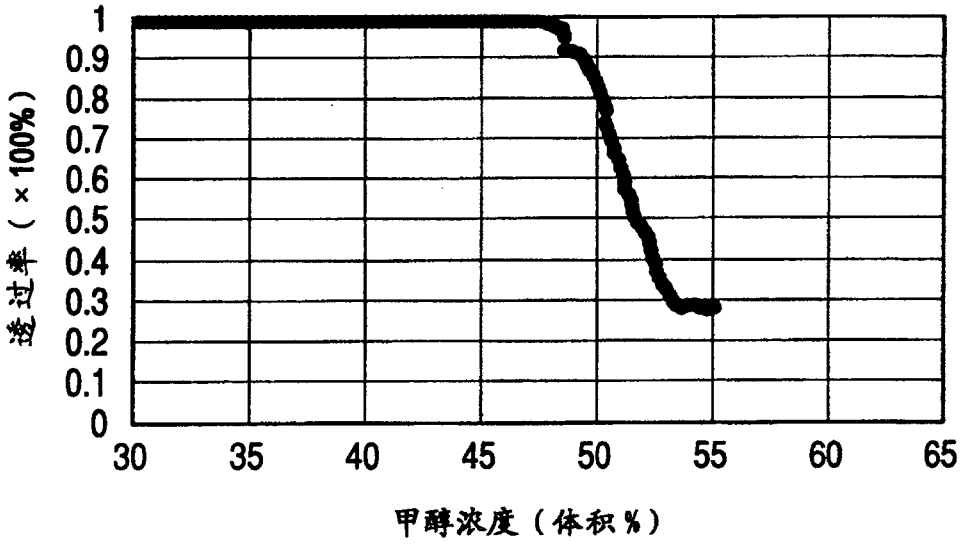


图 3

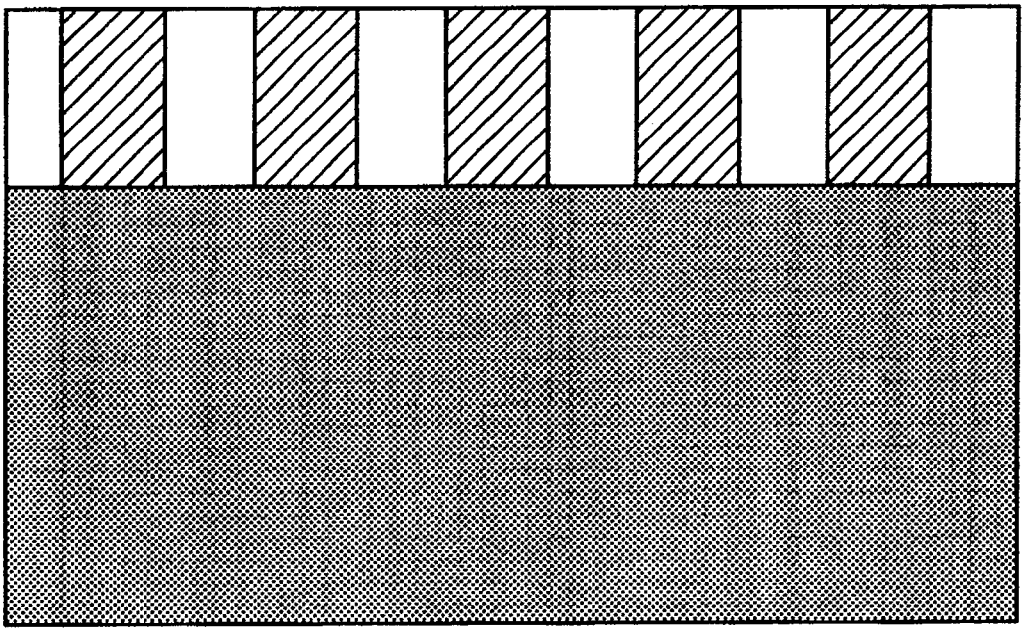


图 4