



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I481596 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：101110838

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07D231/46 (2006.01)

C09B45/14 (2006.01)

G03G9/097 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/29 日本

2011-072823

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：吉羽大輔 YOSHIBA, DAISUKE (JP)；小川吉寬 OGAWA, YOSHIHIRO (JP)；西川
浩司 NISHIKAWA, KOUJI (JP)；田村繁人 TAMURA, SHIGETO (JP)；土田尚彥
TSUCHIDA, NAOHIKO (JP)；藤本雅己 FUJIMOTO, MASAMI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1759102A

CN 1938386A

JP 3-276162A

JP 2009-251248A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

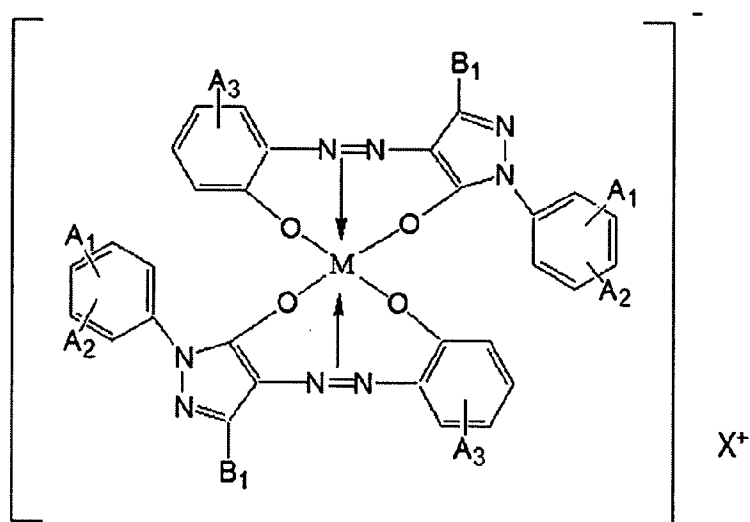
調色劑

TONER

(57)摘要

本發明提出一種調色劑，其低溫固定性質及高溫抗偏移性可相容，且亦可獲致影像密度之環境安定性。

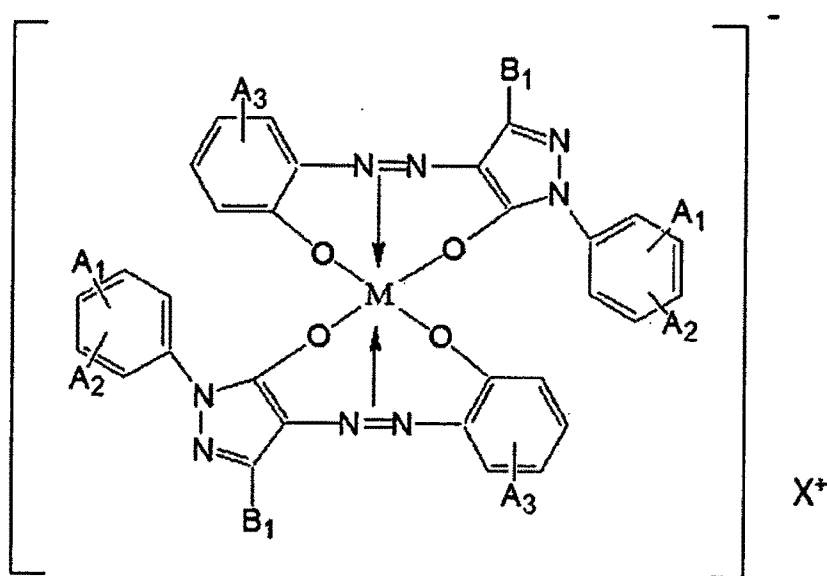
一種藉由含有不低於 70 莫耳%脂族多元醇之醇組份與羧酸組份進行聚縮合所得之調色劑，其包括具有不低於 25 質量%且不高於 55 質量%之酯基濃度的聚酯樹脂，及作為電荷控制劑之下式(1)之化合物



式 (1)

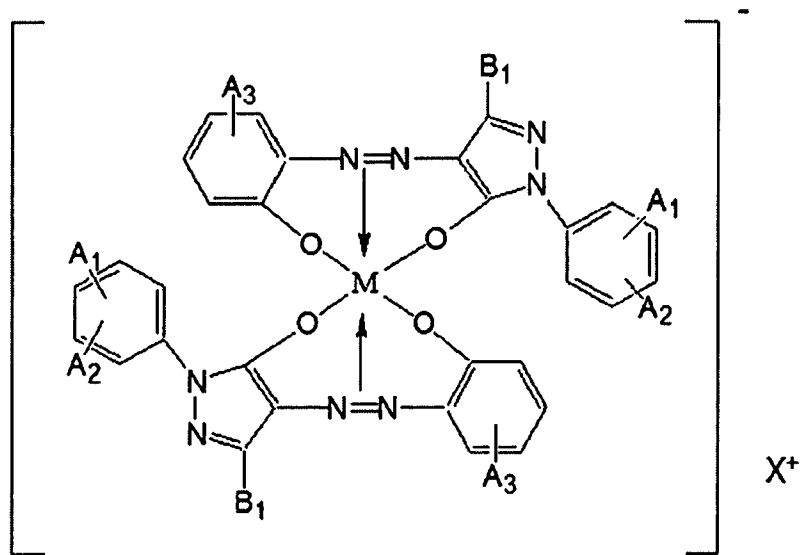
(其中 A_1 、 A_2 及 A_3 各獨立的表示 H、硝基或鹵原子； B_1 係表示 H 或烷基；M 係表示 Fe 原子、Cr 原子或 Al 原子； X^+ 係表示 H 離子、鹼金屬離子、 NH_4 離子、烷基銨離子或其混合離子。)

A toner is provided in which low-temperature fixing properties and high-temperature offset resistance can be compatible, and the environmental stability of image density can also be obtained. A toner obtained by condensation polymerization of an alcohol component containing not less than 70 mol% of an aliphatic polyalcohol with a carboxylic acid component, and including a polyester resin having a concentration of an ester group of not less than 25% by mass and not more than 55% by mass, and a compound represented by the following formula (1) as a charge-controlling agent:



Formula (1)

(wherein A_1 , A_2 , and A_3 each independently represent H, a nitro group, or a halogen atom; B_1 represents H or an alkyl group; M represents an Fe atom, a Cr atom, or an Al atom; X^+ represents a H ion, an alkali metal ion, a NH_4 ion, an alkylammonium ion, or mixed ions thereof.)



式(1)

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110838

※申請日：101 年 03 月 28 日

※IPC 分類：

C07D 231/46

C09B 45/14

G03G 9/597

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

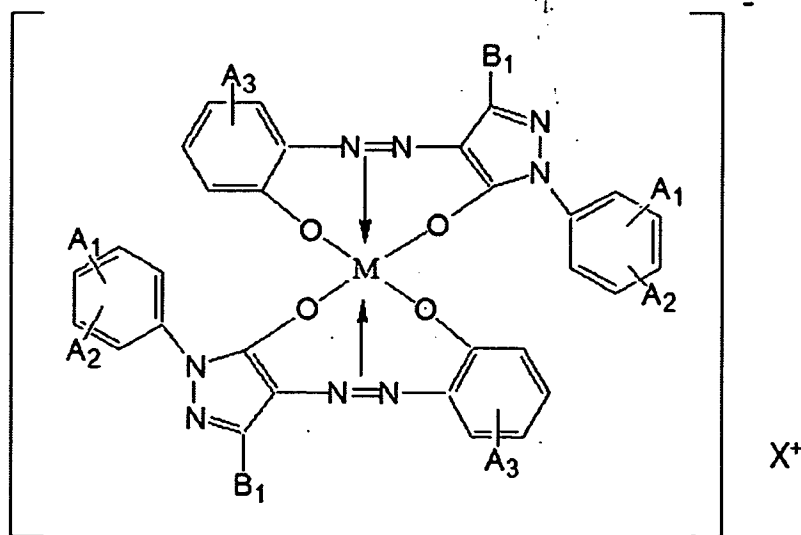
調色劑

Toner

二、中文發明摘要：

本發明提出一種調色劑，其低溫固定性質及高溫抗偏移性可相容，且亦可獲致影像密度之環境安定性。

一種藉由含有不低於 70 莫耳%脂族多元醇之醇組份與羧酸組份進行聚縮合所得之調色劑，其包括具有不低於 25 質量%且不高於 55 質量%之酯基濃度的聚酯樹脂，及作為電荷控制劑之下式(1)之化合物

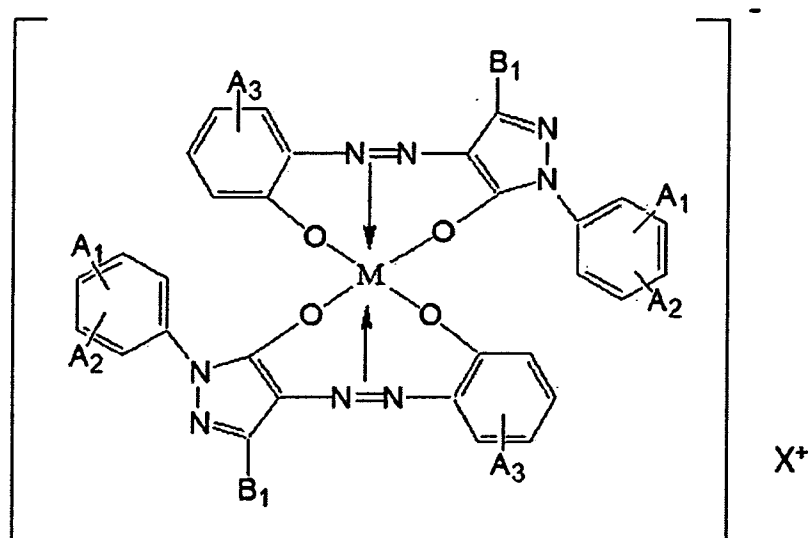


式(1)

(其中 A_1 、 A_2 及 A_3 各獨立的表示 H、硝基或鹵原子； B_1 係表示 H 或烷基；M 係表示 Fe 原子、Cr 原子或 Al 原子； X^+ 係表示 H 離子、鹼金屬離子、 NH_4 離子、烷基銨離子或其混合離子。)

三、英文發明摘要：

A toner is provided in which low-temperature fixing properties and high-temperature offset resistance can be compatible, and the environmental stability of image density can also be obtained. A toner obtained by condensation polymerization of an alcohol component containing not less than 70 mol% of an aliphatic polyalcohol with a carboxylic acid component, and including a polyester resin having a concentration of an ester group of not less than 25% by mass and not more than 55% by mass, and a compound represented by the following formula (1) as a charge-controlling agent:



Formula (1)

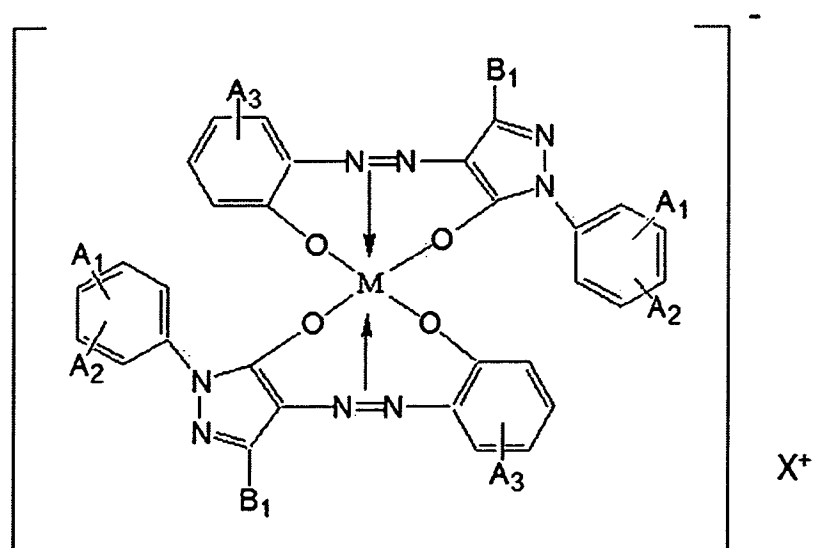
(wherein A₁, A₂, and A₃ each independently represent H, a nitro group, or a halogen atom; B₁ represents H or an alkyl group; M represents an Fe atom, a Cr atom, or an Al atom; X⁺ represents a H ion, an alkali metal ion, a NH₄ ion, an alkylammonium ion, or mixed ions thereof.)

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式 (1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種具有摩擦帶負電性質之調色劑，其係用於影像形成方法諸如電子照相中。

【先前技術】

電子照相裝置中，始終需要不僅在常溫及正常潮濕環境下，亦在高溫及高濕度環境下且在低溫及低濕度環境下穩定的提供高品質影像。尤其，爲了達到節能，需要進一步改善調色劑之低溫固定性質。爲了增進低溫固定性質，PTL 1 提出一種方法，其中規定聚酯樹脂中酯基濃度及芳族環濃度。

而且，在辦公室中，使用電子照相裝置之環境在上班時間中係藉空調控制於正常濕度。然而，就節能之觀點而言，在夜晚係將空調關掉，因此，電子照相裝置暴露於高濕環境下，雖然是暫時性的。結果，濕度經常改變。調色劑重複的吸附及解吸濕氣，受到濕氣改變所影響。爲了即使在該種環境下仍穩定的提供高品質影像，需要一種不受濕氣改變所影響且可實現穩定性能的高品質影像。爲了即使在環境大幅變化之情況下仍穩定的提供高品質影像，需控制調色劑之摩擦生電性質。是故，先前技術中之調色劑使用電荷控制劑。PTL 2 及 PTL 3 揭示一種吡唑酮單偶氮基鐵錯合物作爲具有摩擦生負電性質的電荷控制劑。根據 PTL 2 及 PTL 3 之描述，若調色劑使用該種電荷控制劑，

則調色劑具有大量摩擦電荷，摩擦生電快速，環境安定性優異。

不幸的是 PTL 1 具有高濃度酯基，此係親水性基團，且調色劑粒子中聚酯樹脂在高濕環境下易吸附濕氣。具有使用該種聚酯樹脂之調色劑粒子的調色劑易受濕氣改變影響，調色劑之摩擦生電性質可能因為濕度波動而降低，造成影像密度降低或模糊性增高。

而且，PTL 2 及 PTL 3 未提及聚酯樹脂之摩擦生電性質的改善。

引文表列

專利文獻

PTL 1：日本公開申請案編號 2009-251248

PTL 2：日本專利編號 3986488

PTL 3：國際申請案編號 WO2005/095523

【發明內容】

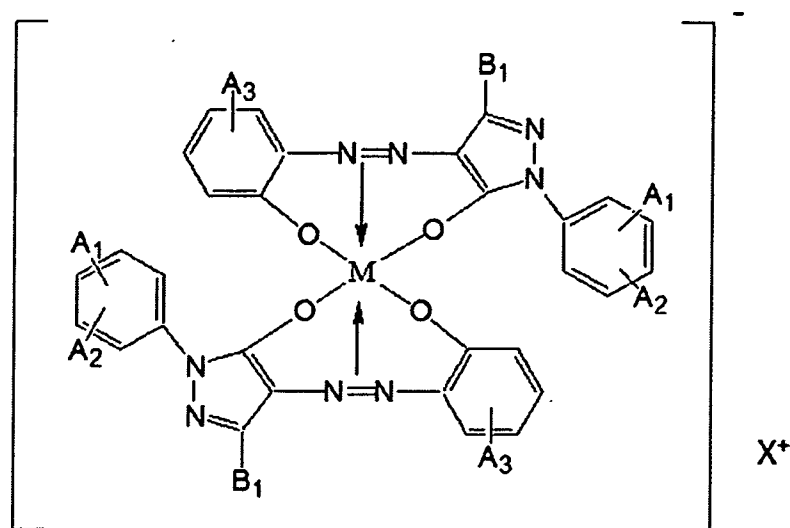
技術問題

如前文所述，需要一種在各種環境中具有優異之低溫固定性質及良好之摩擦生電性質的調色劑。本發明之目的係提供一種在各種環境中具有優異之低溫固定性質及良好之摩擦生電性質的調色劑。

技術手段

本發明係為一種具有調色劑粒子之調色劑，每一粒子

各包括黏合劑樹脂及電荷控制劑，其中該黏合劑樹脂係為藉由含有不低於 70 莫耳 % 脂族多元醇之醇組份與羧酸組份之聚縮合所得的聚酯樹脂，該聚酯樹脂具有不低於 25 質量 % 且不高於 55 質量 % 之酯基濃度；且該電荷控制劑係為下式 (1) 所示之化合物：



式 (1)

(其中 A_1 、 A_2 及 A_3 各獨立的表示氫原子、硝基或鹵原子； B_1 係表示氫原子或烷基； M 係表示 Fe 原子、Cr 原子或 Al 原子； X^+ 係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合離子。)

本發明之優勢效用

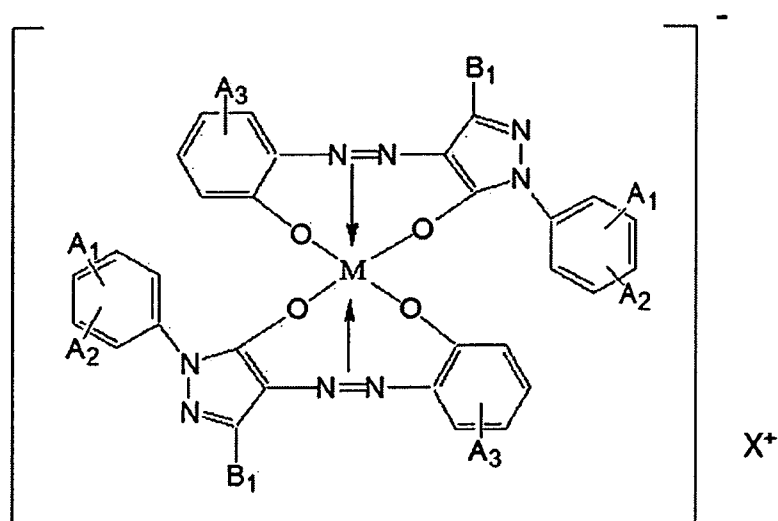
根據本發明，可提供一種即使在高溫高濕環境下仍具有優異之低溫固定性質及良好摩擦生電性質的調色劑。

發明說明

具體實施態樣描述

搜尋的結果指出，本發明人發現若使用自脂族多元醇製得之特定聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，使用特定單偶氮基化合物作為調色劑粒子，則製得具有優異之低溫固定性質及負極性摩擦生電性質的調色劑。

即，在本發明調色劑中，使用含有不低於 70 莫耳%脂族多元醇之醇組份與羧酸組份聚縮合所製得且具有不低於 25 質量%且不高於 55 質量%之酯基濃度的聚酯樹脂(以下亦稱為脂族醇聚酯樹脂)作為黏合劑樹脂，且使用下式(1)所示之化合物作為電荷控制劑。



式(1)

(其中 A₁、A₂ 及 A₃ 各獨立的表示氫原子、硝基或鹵原子；B₁ 係表示氫原子或烷基；M 係表示 Fe 原子、Cr 原子或 Al 原子；X⁺ 係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合離子。)

如下文所述，由於前述構型，本發明調色劑可在調色劑之低溫固定性質與摩擦生電性質之間達到高於習用調色劑之等級的相容性。

用以作為調色劑之黏合劑樹脂的樹脂實例包括聚酯樹脂及苯乙烯-丙烯酸樹脂。此等樹脂中，通常使用其中以形成聚酯樹脂之醇單體係具有雙酚 A 單元及環氧烷單元的聚酯樹脂(以下亦稱為雙酚聚酯樹脂)作為聚酯樹脂。作為電荷控制劑，通常使用由 Hodogaya Chemical Co., Ltd. (T-77)製得之鐵偶氮基錯合物。在此描述本發明調色劑與其他調色劑間之效果差異。

- (a)一種調色劑，其中使用苯乙烯-丙烯酸樹脂作為黏合劑樹脂，且使用鐵偶氮基錯合物(T-77)作為電荷控制劑
- (b)一種調色劑，其中使用苯乙烯-丙烯酸樹脂作為黏合劑樹脂，且使用式(1)所示之化合物作為電荷控制劑
- (c)一種調色劑，其中使用雙酚聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，且使用鐵偶氮基錯合物(T-77)作為電荷控制劑
- (d)一種調色劑，其中使用雙酚聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，且使用式(1)所示之化合物作為電荷控制劑
- (e)一種調色劑，其中使用脂族醇聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，且使用鐵偶氮基錯合物(T-77)作為電荷控制劑

具有(a)構型之調色劑使用苯乙烯-丙烯酸樹脂作為黏合劑樹脂。通常，苯乙烯-丙烯酸樹脂具有抗吸濕性，因此即使在高溫及高濕環境下，仍得到高摩擦生電性質。另一方面，苯乙烯-丙烯酸樹脂之分子量及凝膠可控制在較小範圍內，因此易使苯乙烯-丙烯酸樹脂之低溫固定性質較聚酯樹脂降低更多。是故，本發明調色劑具有較具有(a)構型之調色劑優異之較佳低溫固定性質及摩擦生電性

。具有構型(b)之調色劑亦然，其中使用式(1)所示之化合物作為電荷控制劑。

具有(c)構型之調色劑使用雙酚聚酯樹脂作為黏合劑樹脂。通常，聚酯樹脂具有較苯乙烯-丙烯酸樹脂為佳之低溫固定性質。然而，在雙酚聚酯樹脂中，自雙酚A衍生之結構的立體位阻易使調色劑中構成熔融樹脂之分子鏈的自由度降低。是故，在具有構型(c)之調色劑中，難以得到如同使用脂族醇聚酯樹脂之調色劑的良好低溫固定性質。具有構型(d)之調色劑亦然，其中使用式(1)所示之化合物作為電荷控制劑。

具有構型(e)之調色劑使用脂族多元醇聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，且具有優異之低溫固定性質。然而，在脂族多元醇聚酯樹脂中，親水性酯基之濃度高，因此聚酯樹脂易吸水而降低摩擦生電性質，尤其是在其中溫度 30°C 下之濕度大於80%RH的高溫高濕環境下。另一方面，作為電荷控制劑之鐵偶氮基錯合物(T-77)亦具有吸濕性，因此難以在高濕環境中保持充分之摩擦生電性質。是故，在使用該等黏合劑樹脂及鐵偶氮基錯合物(T-77)之情況下，因無法抑制吸濕情況，故摩擦生電性質降低。尤其，在高溫高濕環境下無法充分得到調色劑之摩擦生電性質，且影像密度易降低或易增加模糊程度。

另一方面，本發明調色劑使用脂族醇聚酯樹脂作為黏合劑樹脂且使用式(1)所示之化合物作為電荷控制劑。式(1)所示化合物係具有抗吸濕性。因此，若使用式(1)所示

化合物作為電荷控制劑，則即使調色劑暴露於高濕環境下，仍能保持電荷控制劑之摩擦生電性質，因而改善影像密度及模糊性。此外，因為該脂族醇聚酯樹脂之高的低溫固定性質，本發明調色劑可達到在低溫固定性質及摩擦生電性質之間達到高等級之相容性。

因而，本發明調色劑使用脂族醇聚酯樹脂及式(1)所示之化合物以闡釋明顯效果。再者，在根據黏合劑樹脂及電荷控制劑之其他組合的調色劑中，難以如同本發明般的達成低溫固定性質與摩擦生電性質之間的高度相容性。

下文中，詳細描述本發明。

本發明所使用之聚酯樹脂係藉由含有不低於 70 莫耳 % 脂族多元醇之醇組份與羧酸組份之聚縮合製得。在僅使用脂族多元醇作為醇組份製備聚酯樹脂之情況中，聚酯樹脂不具有自雙酚 A 衍生之結構。是故，減少分子中立體位阻，且分子易藉加熱積極活動，造成低溫固定性質之改善。而且，分子間定向易增加，造成調色劑明確熔融性質之改善。較佳，本發明所使用之聚酯樹脂係藉由含有不低於 80 莫耳 % 且不高於 100 莫耳 % 之脂族多元醇之醇組份與羧酸組份之聚縮合製得。

本發明所使用之聚酯樹脂中，酯基濃度不低於 25 質量 % 且不高於 55 質量 %。酯基濃度係表示每單位質量樹脂之酯基質量 %。在使用脂族多元醇作為醇組份製備聚酯樹脂之情況中，酯基濃度增加。相反的，使用雙酚 A 環氧烷作為醇組份所製備之聚酯樹脂中，酯基濃度低於 25 質

量%。此係因每單位質量樹脂之酯基數，因具有大分子量之雙酚 A 單元所衍生之結構而降低。若調色劑使用酯基濃度在前述範圍之聚酯樹脂，則調色劑之低溫固定性質可與高溫抗偏移性相容。用於本發明之聚酯樹脂的酯基濃度較佳不低於 30 質量%且不高於 50 質量%。

本發明聚酯樹脂之酯基濃度(質量%)可如下決定。藉 NMR 對聚酯樹脂施以組成分析，決定自聚酯樹脂中個別單體的組成比。根據所得單體組成物，使用下式決定酯基濃度。羧酸組份中羧基之當量數等同於醇組份中羥基之當量數，以具有較小當量數之組份(x)為主。單體質量、單體分子量及組份(x)中官能基數量及所生成樹脂之質量取代成下式。在組份(x)含有二或更多種單體($n \geq 2$)的情況下，針對個別單體所計算之值的總和係為酯基濃度。本發明中酯基濃度意指聚酯樹脂中酯鍵 "-COO-" (分子量為 44) 的質量比。

$$\text{酯基濃度 (質量\%)} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\frac{P_i}{R_i} \times S_i \times 44}{Q} \times 100 \right]$$

P：單體質量(自所得聚酯樹脂之質量及自分析所得莫耳比計算)

Q：所生成樹脂的質量

R：單體分子量

S：單體官能基數(若組份(x)為醇則官能基係羥基，若組份(x)為羧酸，則係羧基數)

n：組份(x)中單體種類(數目)

較佳，本發明調色劑係藉由含有不低於 70 莫耳 % 脂族多元醇之醇組份與羧酸組份進行聚縮合而得，其含有以調色劑中樹脂總量計不低於 50 質量 % 且不高於 100 質量 % 的聚酯樹脂，該聚酯樹脂具有不低於 25 質量 % 且不高於 55 質量 % 的酯基濃度。更佳係以調色劑中樹脂總量計，酯基濃度不低於 70 質量 % 且不高於 100 質量 %。

本案發明人對增進調色劑摩擦生電性質的電荷控制劑進行徹底研究。結果，發現若使用具有式(1)所示結構之單偶氮基錯合物作為電荷控制劑，則可較習用電荷控制劑更明顯的抑制吸濕性。

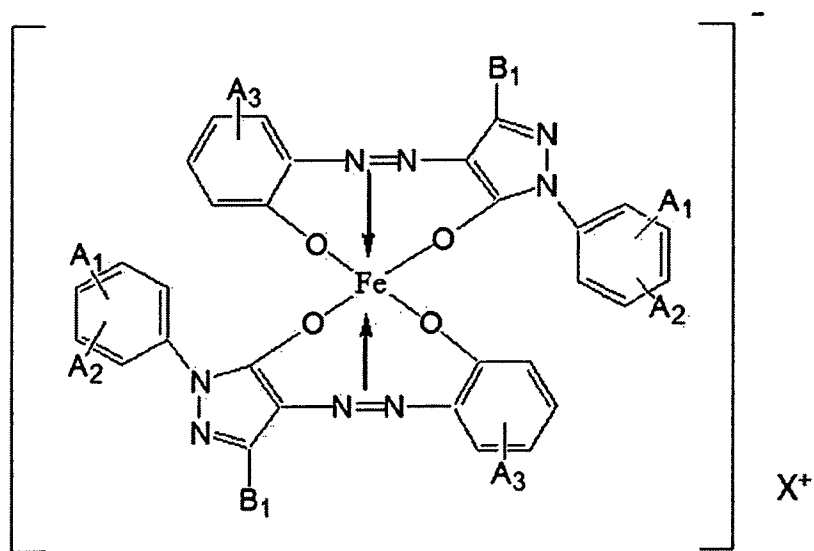
雖然尚未清楚明瞭為何使用電荷控制劑可抑制吸濕性之原因，但推測電荷控制劑在配位體內具有吡唑酮骨架，此點可能有助於抑制吸濕性。如前文所述，藉由使用電荷控制劑，即使使用吸濕性脂族醇聚酯樹脂作為黏合劑樹脂，仍可保持調色劑之摩擦生電性質。結果，調色劑之低溫固定性質與摩擦生電性質可高度相容。

此外，本案發明人發現若調色劑係使用粉碎方法製備，則電荷控制劑係與其中酯基濃度係控制於不低於 25 質量 % 且不高於 55 質量 % 之聚酯樹脂一起使用，藉以改善電荷控制劑之分散性，即使是長期使用，仍有穩定之影像密度。雖然改善電荷控制劑分散性的原因尚未清楚，但推測藉由將酯基濃度控制在本發明所規定範圍內，降低聚酯樹

脂與電荷控制劑之間的極性差，電荷控制劑於調色劑粒子中之微分散性幾乎是均勻的。

式(1)所示之化合物中相對離子 X^+ 係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合物，且較佳係氫離子。

用於本發明之電荷控制劑較佳係下式(2)所示之單偶氮基鐵錯合物化合物：

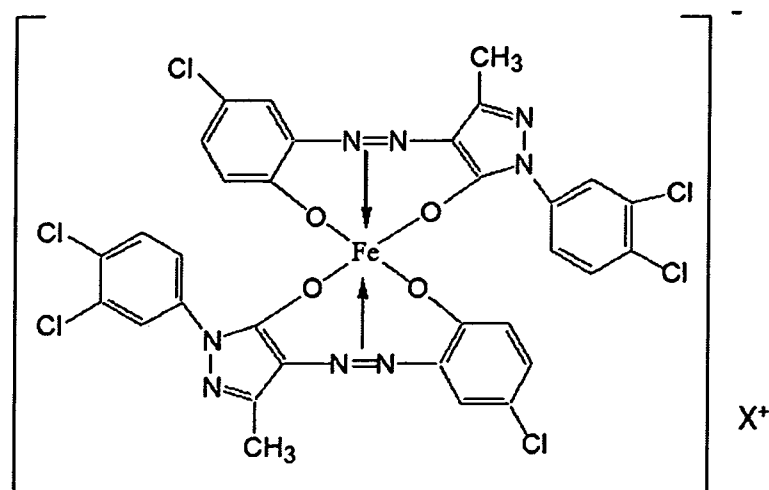


式(2)

(其中 A_1 、 A_2 及 A_3 各獨立的表示氫原子、硝基或鹵原子； B_1 係表示氫原子或烷基； X^+ 係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合離子。)

即，配位金屬較佳係鐵，若配位金屬為鐵，則可使調色劑長時間具有穩定之摩擦生電性質。

更佳係本發明所使用電荷控制劑係下式(3)所示之單偶氮基鐵錯合物化合物：



式 (3)

(其中 X^+ 係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合離子。)

若電荷控制劑具有式 (3) 所示結構，則電荷控制劑幾乎不受濕度歷程影響。

本發明所使用之電荷控制劑中，於 30°C 溫度及 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量較佳不高於 30 mg/g。該量不高於 20 mg/g 更佳。假定是較嚴苛之潮濕環境，使用在 30°C 溫度及 90%RH 濕度下每個電荷控制劑單位重量要吸附之濕氣量作為電荷控制劑要吸附的濕氣量的指數。

作為顯示濕度歷程之影響的指數，在 30°C 溫度自濕度 5%RH 至濕度 95%RH 之吸附及脫附濕度等溫線中，使用濕度 65%RH 濕度下於吸附期間待吸附之濕氣量 $M1$ (mg/g) 與具有在 95%RH 濕度下之濕氣改變在 65%RH 濕度下脫附期間待吸附之濕氣量 $M2$ (mg/g) 之間的差值 $\Delta(M2 - M1)$ 。本發明所使用之電荷控制劑中， $\Delta(M2 - M1)$ 較佳係不高於 4.0，更佳係不高於 1.0。在介於前述範圍內之

$\Delta(M2 - M1)$ ，即使電荷控制劑曾吸附濕氣，仍可輕易使濕氣脫附。因而，即使調色劑暴露於濕度 95%RH 之超高濕度環境，在稍後濕度降低時，電荷控制劑所吸附之濕氣仍可脫附。結果，調色劑幾乎不受濕氣改變所影響。

用以在調色劑粒子中含有作為本發明使用之電荷控制劑的化合物之方法實例係包括：用以預先將化合物添加(內添加)至調色劑粒子內部之方法，諸如將電荷控制劑及著色劑添加至黏合劑樹脂、混合並研磨該混合物的方法，或將電荷控制劑添加至可聚合單體性單體且使混合物聚合以得到調色劑粒子的方法，及預先製造調色劑粒子且使該混合物聚合得到調色劑粒子的方法；及預先製造調色劑粒子且將電荷控制劑添加(外加)至調色劑粒子表面。

本發明所使用脂族多元醇較佳係具有不低於 2 且不高於 10 個碳原子。脂族多元醇在前述範圍內之碳原子下，調色劑之低溫固定性質優異許多。脂族多元醇較佳係具有不低於 2 且不高於 8 個碳原子。

具有不低於 2 且不高於 10 個碳原子之脂族多元醇的實例包括下列化合物：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-庚烷二醇、1,8-辛烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,9-壬烷二醇、1,10-癸烷二醇。在此等醇中，較佳係使用選自乙二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇及 1,2-丙二醇之一或多種醇組份。更佳係乙二醇及新戊二醇。

醇組份在具有不低於 2 且不高於 10 個碳原子之脂族

多元醇以外可含有芳族多元醇組份。該種芳族多元醇組份之實例係包括雙酚 A 之環氧烷(碳原子為 2 及 3 個)(添加之平均莫耳數不低於 1 且不高於 10)加合物。詳言之，其實例係包括聚環氧丙烷(2.2)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷及聚環氧乙烷(2.2)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。芳族多元醇組份之含量以醇組份之總量計需低於 30 莫耳%。

用於聚酯樹脂之羧酸組份包括各種多價羧酸及其酐：苯二羧酸或其酐諸如苯二甲酸、對苯二甲酸、異苯二甲酸及苯二甲酸酐；烷基二羧酸諸如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸或其酐、經具有不低於 6 且不高於 18 個碳原子之烷基或烯基取代之琥珀酸或其酐；及不飽和二羧酸，諸如反丁烯二酸、順丁烯二酸、檸康酸、衣康酸或其酐。此等化合物中，較佳係使用一或多種選自對苯二甲酸、反丁烯二酸、偏苯三甲酸及苯偏三酐之羧酸組份。

本發明所使用之聚酯樹脂較佳係具有 3 或更大價數之多價羧酸或其酐及/或具有 3 或更大價數之多元醇的交聯結構。具有 3 或更大價數之多價羧酸或其酐的實例係包括：1,2,4-苯三甲酸、1,2,4-環己烷三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、苯均四酸及其酐，及較低烷基酯。具有 3 或更大價數之多元醇實例包括：1,2,3-丙三醇、三羥甲基丙烷、己三醇及異戊四醇。此等化合物中，就被環境改變之觀點而言，較佳係使用 1,2,4-苯三甲酸(偏苯三甲酸)或其酐。

可單獨使用其中一種聚酯樹脂，或可混合使用具有不同黏度之兩種樹脂。例如，可混合使用高黏度聚酯樹脂及

低黏度聚酯樹脂。高黏度聚酯樹脂較佳係具有不低於 120°C 且不高於 150°C 之軟化點。低黏度聚酯樹脂較佳係具有不低於 70°C 且低於 120°C 之軟化點。

當單獨使用其中一種聚酯樹脂時，軟化點 (T_m) 較佳係不低於 90°C 且不高於 150°C。更佳係軟化點 (T_m) 不低於 95°C 且不高於 140°C。在介於前述範圍內之軟化點 (T_m) 下，高溫抗偏移性及低溫固定性質係充分平衡。

如下測得軟化點。樹脂軟化點係使用毛細管流變計 "Rheological Properties Evaluation Apparatus Flowtester CFT-500D" 藉固定負載擠塑方法 (SHIMADZU Corporation 製) 根據裝置所附之使用手冊測量。裝置中，在藉活塞將固定負載由上方施加至待測量之試樣下，填入圓筒內之試樣的溫度升高而將試樣熔融。熔融之測量用試樣自位在機筒底部之模頭擠出。此時可得到顯示在該溫度下介於活塞衝程與溫度之間的關係之流動曲線 (flow curve)。

根據 "流變性質評估裝置 Flowtester CFT-500D" 所附 "1/2 方法中之熔融溫度" 定義為軟化點。1/2 方法中熔點係如下計算。首先，當流動完成時，決定活塞衝程之量 S_{max} 與流動開始時活塞衝程之距離 S_{min} 之間差值的 1/2 (該值定義為 X ， $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$)。因而，當活塞向下移動之距離係為流動曲線中 X 與 S_{min} 之和時，流動曲線中溫度係為 1/2 方法中之熔融溫度。

作為測量之試樣，使用在 25°C 環境下，於約 10MPa 下，藉由使用壓錠機 (例如 NT-100H, NPa SYSTEM CO.,

LTD.製造)將約 1.0g 試樣加壓模塑歷經 60 秒，成為直徑約 8mm 之圓柱形所得者。

CFT-500D 之測量條件如下。

試驗模式：溫度上升法

開始溫度：50°C

目標溫度：200°C

測量間隔：：1.0°C

升溫速率：4.0°C/min

活塞截面積：1.000 cm²

試驗負載(活塞負載)：10.0 kgf (0.9807 MPa)

預熱時間：300 秒

模口直徑：1.0 mm

塑模長度：1.0 mm

就保留安定性及低溫固定性質之觀點而言，聚酯樹脂之玻璃態化溫度(T_g)較佳係不低於 45°C 且不高於 75°C。

此外，就保留穩定性的觀點而言，玻璃態化溫度(T_g)尤其是特別有利的是不低於 50°C 且不高於 65°C。

聚酯樹脂玻璃態化溫度(T_g)係於常溫及正常濕度環境下使用差示掃描熱量計(DSC) MDSC-2920 (TA Instruments-Waters LLC 製造)根據 ASTM D3418-82 來測量玻璃態化溫度。作為待測量試樣，精稱出 3 mg 聚酯樹脂且加以使用。將試樣置入鋁盤中，使用空鋁盤作為參考值。測量溫度之範圍係不低於 30°C 且不高於 200°C。以 10°C/min 之溫度升高速率一次將溫度由 30°C 溫度提高至

200°C 溫度，之後以 10°C/min 溫度降低率將溫度自 200°C 溫度降低至 30°C 溫度。之後，再次於 10°C/min 升溫速率下將溫度升高至 200°C 之溫度。在第二溫度升高過程中得到的 DSC 曲線中，在比熱改變之前後來自基線中點之線與 DSC 曲線之交點係定義為黏合劑樹脂玻璃態化溫度 T_g 。

製備聚酯樹脂中羧酸組份與醇組份之聚縮合可使用已知酯化反應執行。作為任何正常方法，在惰性氣體（氮氣或諸如此類者）氛圍中，反應溫度不低於 150°C 且不高於 280°C。就確定執行聚縮合反應之觀點而言，反應時間不短於 30 分鐘且不長於 40 小時。反應時間較佳不短於 2 小時。而且，聚酯樹脂可於減壓下製得，以改善在反應最終階段的反應速率。為了促進反應，當需要時，可使用已知之酯化觸媒，諸如硫酸、丁醇鈦、氧化二丁基錫、乙酸鎂及乙酸錳。尤其，就固定性質之觀點而言，較佳係使用含鈦觸媒作為酯化觸媒。

較佳，本發明所使用之聚酯樹脂係得自含有由生質衍生之組份的醇組份或羧酸組份。近來，現今努力防止全球暖化，使用稱為生質之植物衍生資源受到極大關注。在燃燒生質期間產生之二氧化碳係為植物原來以光合作用攝取之空氣中二氧化碳。是故，由整體觀點而言，空氣中剩餘二氧化碳平衡為零，其總量不變。因而，空氣中對二氧化碳之增加及減少不具影響性的性質稱為碳中性。使用碳中性植物衍生資源，可固定空氣中二氧化碳之量。自該生質

製得之塑料稱為生質聚合物、生質塑料或非石油聚合物材料，此等原料之單體係稱為生質單體。

在製備本發明所使用之聚酯樹脂的情況下，較佳係使用生質單體諸如 1,2-丙二醇作為醇組份。

因 1,2-丙二醇之物性易控制，故較佳係使用 1,2-丙二醇作為醇組份。不幸的是，因為分子量小，酯基濃度易增加，而環境安定性差。是故，1,2-丙二醇較佳係與本發明所使用化合物(電荷控制劑)組合使用。

用為本發明電荷控制劑之式(1)所示化合物可使用製造單偶氮基錯合物化合物的已知方法製得。下文中描述一般製造方法。

將無機酸諸如鹽酸及硫酸添加至重氮組份諸如諸如 4-氯-2-胺基酚中，當溶液溫度達到不高於 5°C 之溫度時，在溶液溫度保持不高於 10°C 下滴入溶於水中之亞硝酸鈉。溶液於不高於 10°C 之溫度下攪拌歷經不短於 30 分鐘且不長於 3 小時，以製得反應。因而，4-氯-2-胺基酚形成為重氮化合物。添加胺基磺酸，使用碘化鉀澱粉試紙，檢測亞硝酸不會過度殘留。

其次，添加作為偶合組份之 3-甲基-1-(3,4-二氯苯基)-5-吡唑酮、氫氧化鈉水溶液、碳酸鈉及有機溶劑，於室溫攪拌並溶解。將重氮化合物添加至溶液，於室溫攪拌數小時以執行偶聯。攪拌後，檢測重氮化合物未與苯二酚反應，且反應終止。添加水，進行充分攪拌。之後，溶液於本來狀態靜置下分離。此外，添加氫氧化鈉水溶液，執行

攪拌及洗滌。之後，將溶液分離。如此得到單偶氮基化合物之溶液。

作為偶聯所使用之有機溶劑，單價醇、二價醇及酮類有機溶劑較佳。單價醇之實例包括甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、正戊醇、異戊醇及乙二醇單烷基(碳原子數為1至4個)醚。二價醇之實例包括乙二醇及丙二醇。酮類有機溶劑之實例係包括甲基乙基酮及甲基異丁基酮。

接著，進行金屬化反應。將水、水楊酸、正丁醇及碳酸鈉添加至單偶氮基化合物之溶液中並加以攪拌。若使用鐵作為配位金屬，則添加氯化鐵水溶液及碳酸鈉。溶液溫度升高至30°C至40°C之溫度，藉TLC監測反應。經5小時至10小時後，檢測得到原料斑點消失，終止反應。停止攪拌後，溶液於本來狀態靜置下分離。此外，添加水、正丁醇及氫氧化鈉水溶液以執行鹼洗滌。將溶液過濾以萃取濾餅，濾餅以水洗滌。

若使用任何相對離子，例如，將氫氧化鈉添加至水中，溶液在溫度升高下攪拌，當水溫達到85°C至90°C溫度時，滴加濾餅分散溶液。溶液於97°C至99°C溫度下攪拌一小時，冷卻並過濾。之後，以水洗滌濾餅。濾餅於真空中乾燥，檢測濾餅量達到固定重量。因而，可得到本發明所使用之單偶氮基錯合物化合物。

若將單偶氮基金屬錯合物化合物內添加至調色劑粒子的情況下，所添加之化合物的量以100質量份之調色劑用

樹脂計，較佳係不低於 0.1 質量份且不高於 10 質量份，更佳係不低於 0.2 質量份且不高於 5 質量份。若將單偶氮基金屬錯合物化合物外添加至調色劑粒子，所添加之化合物的量較佳係不低於 0.01 質量份且不高於 5 質量份，更佳係不低於 0.01 質量份且不高於 2 質量份。

本發明調色劑中，作為該黏合劑樹脂，可單獨使用聚酯樹脂或可與其他樹脂組合使用。

除聚酯樹脂以外之樹脂實例係包括乙烯基樹脂、苯乙烯樹脂、苯乙烯共聚樹脂、多元醇樹脂、聚氯乙烯樹脂、酚樹脂、天然修飾酚樹脂、天然樹脂修飾順丁烯二酸樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙酸乙烯酯、矽樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、聚醯胺樹脂、芙蘭(fran)樹脂、環氧化物樹脂、二甲苯樹脂、聚乙炔基丁醛、萸樹脂、苯并呋喃-茚樹脂及石油樹脂。較佳使用樹脂實例包括苯乙烯共聚樹脂及藉由將聚酯單元接合至乙烯基聚合物單元所得之混雜樹脂。

用以形成混雜樹脂之乙烯基樹脂或乙烯基聚合物單元的乙烯基單體實例包括下列化合物：苯乙烯，諸如苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-甲氧基苯乙烯、對-苯基苯乙烯、對-氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯、對-乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、對-正丁基苯乙烯、對-第三丁基苯乙烯、對-正己基苯乙烯、對-正辛基苯乙烯、對-正壬基苯乙烯、對-正癸基苯乙烯及對-正十二碳基苯乙烯及其衍生物、 α 、 β -不飽和酸諸如丙烯酸

酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及肉桂酸、 α -亞甲基脂族單羧酸酯諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二碳酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸甲基苯酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯及甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯；丙烯酸酯，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二碳酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸 2-氯乙酯及丙烯酸苯酯；丙烯酸諸如丙烯腈、(甲基)丙烯腈及丙烯基醯胺或甲基丙烯酸衍生物。乙烯基樹脂或乙烯基聚合物單元可具有藉由具有兩個或更多個乙烯基之交聯劑加以交聯的交聯結構。較具優勢之交聯劑的實例包括二乙烯基苯。

可使用之此等交聯劑之量以 100 質量份其他單體組份計，係不低於 0.01 質量份但不高於 10.00 質量份，更佳係不低於 0.03 質量份但不高於 5.00 質量份。

此等交聯劑中，針對固定性質及抗偏移性而適用於調色劑用樹脂的實例係包括芳族二乙烯基化合物(尤其是二乙烯基苯)及藉芳族基及含有醚鍵之鏈的芳族基團。

用於乙烯基樹脂或乙烯基聚合物單元之聚合的聚合起始劑實例係包括：2,2'-偶氮基雙異丁腈、2,2'-偶氮基雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮基雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮基雙(2-甲基丁腈)二甲基-2,2'-偶氮基雙異丁酸酯、1,1'-偶氮基雙(1-環己烷碳腈)、2-(胺基甲醯基偶

氮基)-異丁腈、2,2'-偶氮基雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2-苯基
 偶氮基-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2-偶氮基雙(2-甲基
 丙烷)、過氧化酮諸如過氧化甲基乙基酮、過氧化乙醯基
 丙酮、過氧化環己酮、2,2-雙(第三丁基過氧)丁烷，第三
 丁基過氧化氫，枯烯過氧化物，1,1,3,3-四甲基丁基過氧
 化氫，二-第三丁基過氧化物、第三丁基枯基過氧化物、
 二枯基過氧化物、 α,α' -雙(第三丁基過氧異丙基)苯、異丁
 基過氧化物、辛醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、月桂醯
 基過氧化物、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、苯甲醯基過
 氧化物、間-苯甲醯基過氧化物、二異丙基過氧化物二碳
 酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、二-正丙基過氧二碳
 酸酯、二-2-乙氧基乙基過氧碳酸酯、二甲氧基異丙基過
 氧二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)過氧碳酸酯、乙醯
 基環己基磺醯基過氧化物、第三丁基過氧乙酸酯、第三丁
 基過氧異丁酸酯、第三丁基過氧新癸指、第三丁基過氧-
 2-乙基己酸酯、第三丁基過氧月桂酸酯、第三丁基過氧苯
 甲酸酯、第三丁基過氧異丙基碳酸酯、二-第三丁基過氧
 異苯二甲酸酯、第三丁基過氧烯丙基碳酸酯、第三戊基過
 氧-2-乙基己酸酯、二-第三丁基過氧六氫對苯二甲酸酯及
 二-第三丁基過氧壬二酸酯。

當黏合劑樹脂使用混雜樹脂時，乙烯基樹脂組份及/
 或聚酯樹脂組份較佳含有與乙烯基樹脂組份及聚酯樹脂組
 份兩者皆具有反應性的單體組份。形成聚酯樹脂組份之單
 體中，與乙烯基樹脂具反應性之實例係包括不飽和二羧酸

諸如苯二甲酸、順丁烯二酸，檸康酸及衣康酸或其酐。形成乙烯基樹脂組份之單體中，與聚酯樹脂組份具有反應性者之實例係包括具有羧基或羥基之單體、丙烯酸或甲基丙烯酸酯。

作為用以得到乙烯基樹脂及聚酯樹脂之反應產物的方法，較佳方法係於含有與乙烯基樹脂及聚酯樹脂具有反應性之單體組份的聚合物存在下，對其中一種樹脂施以聚合反應或對兩種樹脂皆施以聚合反應。

本發明調色劑可用為磁性單組份調色劑、非磁性單組份調色劑及供雙組份顯影劑使用之非磁性調色劑。

使用本發明調色劑作為磁性單組份調色劑時，較佳係使用磁性氧化鐵粒子作為著色劑。磁性單組份調色劑中所含磁性氧化鐵粒子的實例係包括磁性氧化鐵，諸如磁鐵礦、磁赤鐵礦及亞鐵酸鹽；含有其他金屬氧化物之磁性氧化鐵；金屬諸如 Fe、Co 及 Ni，此等金屬之合金及金屬諸如 Al、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W 及 V 及其混合物。

使用調色劑作為非磁性單組份調色劑及非磁性雙組份調色劑的實例係包括：

作為黑色顏料，使用碳黑諸如爐黑、槽黑、乙炔黑、熱裂碳黑及燈黑。而且，亦使用磁性粉末，諸如磁鐵礦及亞鐵酸鹽。

作為適當之黃色著色劑，可使用顏料或染料。顏料之實例包括 C.I.顏料黃 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12

、 13、14、15、17、23、62、65、73、74、81、83、93、94、95、97、98、109、110、111、117、120、127、128、129、137、138、139、147、151、154、155、167、168、173、174、176、180、181、183 及 191；及 C.I.還原黃 1、3 及 20。染料之實例包括 C.I.溶劑黃 19、44、77、79、81、82、93、98、103、104、112 及 162。此等化合物中之一係單獨使用、或其中兩種或更多種組合使用。

作為適當之青色著色劑，可使用顏料或染料。顏料實例包括 C.I 顏料藍 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62 及 66；C.I.還原藍 6；及 C.I.酸藍 45。染料之實例包括 C.I.溶劑藍 25、36、60、70、93 及 95。此等化合物中之一係單獨使用、或其中兩種或更多種組合使用。

作為適當之品紅色著色劑，可使用顏料或染料。顏料實例係包括 C.I.顏料紅 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、48:2、48:3、48:4、49、50、51、52、53、54、55、57、57:1、58、60、63、64、68、81、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、150、163、166、169、177、184、185、202、206、207、209、220、221、238 及 254；C.I.顏料紫 19；及 C.I.還原紅 1、2、10、13、15、23、29 及 35。品紅染料之實例係包括油溶性染料，諸如 C.I.溶劑紅 1、3、8、23、24、25、27、30、49、52、58、63

、 81、82、83、84、100、109、111、121 及 122、C.I.分散紅 9、C.I.溶劑紫 8、13、14、21 及 27 及 C.I.分散紫 1；及鹼性染料諸如 C.I.鹼性紅 1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39 及 40 及 C.I.鹼性紫 1、3、7、10、14、15、21、25、26、27 及 28。此等化合物中之一係單獨使用、或其中兩種或更多種組合使用。

爲了對調色劑產生脫模性質，調色劑粒子較好含有脫模劑(蠟)。作爲該蠟，較佳係使用低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯及烴蠟，諸如微晶蠟及石蠟，因爲此等化合物易分散於調色劑中且具有高脫模性。需要時，可使用其中一種蠟或可組合使用少量之其中二或更多種。蠟的實例包括：

脂族烴蠟之氧化物，諸如氧化之聚乙烯蠟或其嵌段共聚物；含脂肪酸酯爲主要組份，諸如巴西棕櫚蠟、SASOL 蠟及二十八酸酯蠟；及具有部分或完全脫氧化之脂肪酸酯之蠟，諸如脫酸巴西棕櫚蠟。該等蠟之其他實例係包括：飽和直鏈脂肪酸，諸如棕櫚酸、硬脂酸及二十八酸；不飽和脂肪酸諸如反芥子酸、桐酸及十八碳四烯酸；飽和醇；長鏈烷基醇諸如硬脂醯醇、芳烷基醇、二十二醇、二十四醇、二十六醇及三十醇；多元醇，諸如山梨醇；脂肪酸醯胺諸如亞麻油酸醯胺、油酸醯胺及月桂酸醯胺；飽和脂肪酸雙醯胺諸如亞甲基雙硬脂酸醯胺、伸乙基雙己酸醯胺、伸乙基雙月桂酸醯胺及六亞甲基雙硬脂酸醯胺；不飽和脂

肪酸醯胺，諸如伸乙基雙油酸醯胺、六亞甲基雙油酸醯胺、N,N-二油醯基及 N,N-二油醯基癸二酸醯胺；芳族雙醯胺，諸如間-二甲苯雙硬脂酸醯胺及 N,N-二硬脂酸異苯二甲酸醯胺；脂肪酸金屬鹽，諸如硬脂酸鈣、月桂酸鈣、硬脂酸鋅及硬脂酸鎂（通常，稱為金屬皂）；藉在脂族烴蠟上接枝乙而製得烯基單體，諸如苯乙烯及丙烯酸；脂肪酸之部分酯化產物，諸如葡樹酸單縮水甘油醚及多元醇；及具有羥基之甲酯化合物且由氫化植物油和脂肪取得。

用於本發明之特佳的蠟之實例包括脂族烴蠟。脂族烴蠟之實例包括：低分子量烯聚合物，藉由高壓下使烯進行自由基聚合或於低大氣壓下使用 Ziegler 觸媒使烯聚合而製得；烯聚合物，藉使高分子量烯聚合物進行熱分解而製得；藉 Arge 方法自含有一氧化碳及氫之合成氣體得到之烴類蒸餾殘留物製得之合成烴蠟，及藉將此等物質氫化所得之合成烴蠟；及藉按壓出液方法、溶劑方法、使用真空蒸餾及分步結晶方法分離此等脂族烴蠟而製得之蠟。

作為脂族烴蠟用之母體材料的烴類實例係包括：藉一氧化碳與氫反應合成之烴，使用金屬氧化物觸媒（多組份觸媒，許多情況下具有二或更多種組份）（例如，藉 Syntol 方法及 Hydrocol 方法（使用流體觸媒床））；具有最多達數百個碳原子的烴類，藉 Arge 方法（使用固定觸媒床）製得，其中得到大量蠟狀烴；及藉烯諸如乙烯以 Ziegler 觸媒進行聚合所得之烴類。此等烴中，較佳者係飽和直鏈烴，其中分支鏈少且小，特佳係藉不使用烯聚合之方法所合成

之烴，因為分子量分布之故。詳言之，其實例係包括：
VISCOLs (註冊商標) 330-P, 550-P, 660-P, TS-200 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.)；Hi Waxes 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P 及 110P (Mitsui Chemicals, Inc.)；Sasol H1, H2, C80, C105 及 C77 (Sasol Wax GmbH)；HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11 及 HNP-12 (NIPPON SEIRO CO., LTD.)，UNILINs(註冊商標) 350, 425, 550 及 700, UNICIDs(註冊商標) 350, 425, 550 及 700 (Toyo-Petrolite Co., Ltd.)；日本蠟、蜂蠟、米糠蠟、小模樹蠟及巴西棕櫚蠟 (CERARICA NODA Co., Ltd.)。

至於添加脫模劑之時機，當藉粉碎方法製備調色劑粒子時，可在熔體捏和期間添加劑脫模劑，或可在製造黏合劑樹脂期間添加。此等脫模劑可單獨使用，或可組合使用。較佳係以 100 質量份及黏合劑樹脂計添加不低於 1 質量份且不高於 20 質量份的脫模劑。

本發明調色劑中，可使用已知之其他電荷控制劑與前述化合物組合用於電荷控制劑中。其他電荷控制劑之實例包括偶氮基鐵錯合物或錯合物鹽、偶氮基鉻錯合物或錯合物鹽、偶氮基錳錯合物或錯合物鹽、偶氮基鈷錯合物或錯合物鹽、偶氮基鈳錯合物或錯合物鹽、羧酸衍生物之鉻錯合物或錯合物鹽、羧酸衍生物之鋅錯合物或錯合物鹽、羧酸衍生物之鋁錯合物或錯合物鹽、羧酸衍生物之鈳錯合物或錯合物鹽。作為羧酸衍生物，較佳係芳族羧基羧酸。亦可使用電荷控制樹脂。若本發明所使用之電荷控制劑與其他

電荷控制劑組合使用，則較佳係使用以 100 質量份之黏合劑樹脂計不低於 0.1 質量份且不高於 10 質量份之其他電荷控制劑較佳。

本發明調色劑可與載劑混合，作為雙組份顯影劑。作為載劑，可使用一般載劑，諸如亞鐵酸鹽及磁鐵礦及塗覆樹脂之載劑。亦可使用黏合劑型載劑核心，其中磁性粉末係分散於樹脂中。

本發明調色劑中，為了改善摩擦生電安定性、顯影性、流動性及耐用性，較佳係將二氧化矽細粒外加至調色劑粒子。二氧化矽細粒具有較佳不低於 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳係不低於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 且不高於 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積，該比表面積係藉 BET 方法使用氮吸附得到。所使用之二氧化矽細粉的量以 100 質量份調色劑粒子計較佳係不低於 0.01 質量份且不高於 8.00 質量份，更佳係不低於 0.10 質量份且不高於 5.00 質量份。二氧化矽細粒之 BET 比表面積可如下得到：使用比表面積測量裝置 Autosorb 1 (Yuasa Ionics K.K. 製)、GEMINI 2360/2375 (Micromeritics Instrument Corporation 製)或 TriStar 3000 (Micromeritics Instrument Corporation 製)，例如，氮氣由二氧化矽細粒之表面吸收，使用 BET 多點法計算。

較佳係為了控制疏水化及摩擦生電性質，以諸如未修飾聚矽氧清漆、各種經修飾之聚矽氧清漆、未經修飾之聚矽氧油、各種經修飾之聚矽氧油、矽烷偶合劑、具官能基之矽烷化合物或其他有機矽化合物或與各種處理組合(需

要時)之處理劑來處理二氧化矽細粒。

另外，需要時，其他外來添加劑亦可視情況添加至本發明調色劑。該等外加添加劑之實例包括樹脂細粒及無機細粉，作為充電助劑、電導劑、流動劑、防結塊劑、脫模劑(熱輥固定期間)、潤滑劑及拋光劑。潤滑劑之實例包括氟乙烯粉末、硬脂酸鋅粉末及聚偏二氟乙烯粉末。拋光劑之實例包括氧化鈾粉末、碳化矽粉末及鈦酸鋁粉末。此等化合物中，鈦酸鋁粉末較佳。

作為製造調色劑之方法，可使用以下方法。黏合劑樹脂、著色劑、電荷控制劑(需要時)蠟及其他添加劑藉混合器諸如 Henschel 混合器及球磨劑)充分混合。混合物使用熱捏和機諸如雙螺捏和擠塑機、熱滾筒、捏和機及擠塑機熔融捏和。此時，可添加蠟、磁性氧化鐵粒子及含金屬化合物。將熔融捏和產物冷卻並固化、壓碎且分級得到調色劑粒子。此外，當需要時，調色劑粒子及外來添加劑可藉混合器諸如 Henschel 混合器混合以得到調色劑。

混合器之實例包括：

Henschel 混合器 (Mitsui Mining Co., Ltd. 製)；SUPERMIXER (KAWATAMFG Co., Ltd.)；Ribocone (Okawara Mfg. Co., Ltd. 製)；Nauta Mixer、Turbulizer 及 Cyclomix (Hosokawa Micron Corporation 製)；Spiral Spin 混合器 (Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd. 製)；及 Loedige 混合器 (MATSUBO Corporation 製)。捏和機實例包括：KRC 捏和機 (Kurimoto, Ltd. 製)；Buss 共捏和機

(Buss AG 製)；TEM-型擠塑機(TOSHIBA MACHINE CO., LTD 製)；TEX 雙螺桿捏和機(The Japan Steel Works, LTD.製)；PCM 捏和機(Ikegai Ironworks Corp.製)；三輥磨，混合輥磨機及捏和機(INOUE MANUFACTURING CO., LTD.製)；Kneadex (Mitsui Mining Co., Ltd.製)；MS-型 Preddure 捏和機及捏和機-ruder (Moriyama Mfg. Co.製)；及 Banbury 混合器(Kobe Steel, Ltd.製)。磨機實例包括：Counter 射磨機、Micro Jet 及 Inomizer (Hosokawa Micron Corporation 製)；IDS 型磨機及 PJM 射磨機(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.製)；Cross 射磨機 (Kurimoto, Ltd.製)；ULMAX (NISSO ENGINEERING CO., LTD.製)；SK Jet-O-Mill (Seishin Enterprise Co., Ltd. 製)；CRYPTRON (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.製)；Turbo Mill (Turbo Kogyo Co., Ltd. 製)；及 Super Rotor (NISSHIN ENGINEERING INC.製)。

分級器實例包括：Crushiel、Micron 分級器、a Spedic 分級器(Seishin Enterprise Co., Ltd.製)；Turbo 分級器(NISSHIN ENGINEERING INC.製)；Micron 分離器、Turboplex (ATP) 及 TSP 分離器(Hosokawa Micron Corporation 製)；Erbojet (Nittetsu Mining Co., Ltd.製)；Dispersion 分離器(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.製)；及 Microcut (Yasukawa Trading Co.製)。

用以篩分粗粒之過篩裝置的實例包括：Ultrasonic (Koei Sangyo Co., Ltd.製)；Resonasieve 及 Gyronshifter

(TOKUJU CORPORATION 製) ; Vibrasonic 系統 (DALTON CORPORATION 製) ; Sonicreen (SINTOKOGIO, LTD. 製) ; Turbo Screeser (Turbo Kogyo Co., Ltd. 製) ; Microshifter (Makino Mfg. Co., Ltd. 製) ; 及圓形振動篩。

【實施方式】

實施例

下文使用實施例詳細描述本發明。實施例中 "份數" 係表示質量份，除非另有規定。

<黏合劑樹脂 (A-1) 之製造實施例>

- 對苯二甲酸：45.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：2.0 莫耳份
- 乙二醇：33.0 莫耳份
- 新戊二醇：17.5 莫耳份

將單體置入反應槽中，反應槽包括冷卻管、攪拌器及氮導入管，添加基於酸總組份為 1000 ppm 之四丁氧基鈦酸鹽作為聚合觸媒。加熱至溫度 210°C，在移除所產生之水的情況下反應於氮流下進行 5 小時。之後，於 5 mmHg 至 20 mmHg 減壓下進行反應 1 小時。之後，添加 2.5 莫耳份之苯偏三酐，於常壓下壓力進行反應 1 小時。之後，於 20 mmHg 至 40 mmHg 減壓下進行反應至軟化點達到預定軟化點。

所得樹脂冷卻至室溫，壓碎成粒子，得到 7146 g 包含聚酯樹脂之黏合劑樹脂(A-1)。黏合劑樹脂(A-1)具有軟化點 (T_m) 135°C 且玻璃態化溫度(T_g)為 59°C 。自用以製造黏合劑樹脂(A-1)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2。自個別單體衍生之黏合劑樹脂之組成比係使用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定。

$^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 之測量條件如下：

(測量 $^1\text{H-NMR}$ (核磁共振)光譜)

測量裝置：FT NMR 裝置 JNM-EX400 (JEOL, Ltd.製)

測量頻率：400 MHz

脈衝條件：5.0 μs

數據點：32768

頻率範圍：10500 Hz

積和數：10000 次

測量溫度： 60°C

試樣：將 50 mg 待測量之試樣置入直徑 5mm 試樣管中，添加 CDCl_3 作為溶劑；此者於 60°C 溫度恆溫槽中溶解以製備試樣。

(測量 $^{13}\text{C-NMR}$ (核磁共振)光譜)

測量裝置：FT NMR 裝置 JNM-EX400 (JEOL, Ltd.製)

測量頻率：400 MHz

脈衝條件：5.0 μs

數據點：32768

延遲時間：25 sec.

頻率範圍：10500 Hz

積和數：16 次

測量溫度：40°C

試樣：將 200 mg 待測量之試樣置入直徑 5mm 試樣管中，添加 CDCl_3 (0.05% TMS) 作為溶劑；此者於 40°C 溫度恆溫槽中溶解。

由製造黏合劑樹脂 (A-1) 之個別單體衍生的組成比及所得黏合劑樹脂 (A-1) 之重量 (Q) (7146 g)，計算各單體之質量 (P)，在酯反應中考慮脫水狀況。之後，如下表 1 般計算個別單體中官能基之莫耳數及當量數。

表 1

		單體質量(P)	單體分子量(R)	莫耳數(P/R)	每分子之官能基數	官能基當量數
酸組份	對苯二甲酸	5229.77	166.13	31.48	2	62.96
	反丁烯二酸	149.73	116.07	1.29	2	2.58
	苯偏三酐	318.94	192.13	1.66	3	4.98
醇組份	乙二醇	1440.02	62.07	23.20	2	46.40
	新戊二醇	1276.88	104.15	12.26	2	24.52

如表 1 所示，酸組份中羧基總當量數小於醇組份中羥基總當量數。是故，就酸組份中三種單體個別而言，單體質量、單體分子量、官能基數及所製得黏合劑樹脂之質量係置換成用以計算酯基濃度之式子，計算酯基濃度 (參見下式)。結果，黏合劑樹脂 (A-1) 中酯基濃度為 43.4 質量 %

$$\text{酯基濃度 (質量\%)} = \frac{\{(31.48 \times 2) + (1.29 \times 2) + (1.66 \times 3)\} \times 44}{7146} \times 100$$

<黏合劑樹脂(A-2)之製造實施例>

包含聚酯樹脂之黏合劑樹脂(A-1)製造例中，用以製造黏合劑樹脂之單體改變如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-2)。自用以製造黏合劑樹脂(A-2)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 對苯二甲酸：45.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：2.0 莫耳份
- 乙二醇：14.0 莫耳份
- 新戊二醇：9.5 莫耳份
- 1,4-環己二醇：27.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-3)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體改變如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-3)。自用以製造黏合劑樹脂(A-3)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 對苯二甲酸：39.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：6.0 莫耳份
- 乙二醇：32.0 莫耳份

- 1,4-環己二醇：19.0 莫耳份
- 苯偏三酸酐：4.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-4)之製造實施例>

- 對苯二甲酸：50.0 莫耳份
- 乙二醇：35.0 莫耳份
- 新戊二醇：15.0 莫耳份

將單體置入反應槽中，反應槽包括冷卻管、攪拌器及氮導入管，添加基於酸總組份為 1000 ppm 之四丁氧基鈦酸鹽作為聚合觸媒。加熱至溫度 210°C，在移除所產生之水的情況下反應於氮流下進行 5 小時。之後，於 5 mmHg 至 20 mmHg 減壓下進行反應 1 小時。之後，於 20 mmHg 至 40 mmHg 減壓下進行反應至軟化點達到預定軟化點。所得樹脂冷卻至室溫，壓碎成粒子，得到黏合劑樹脂(A-4)。自用以製造黏合劑樹脂(A-4)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2。

<黏合劑樹脂(A-5)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-4)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-5)。自用以製造黏合劑樹脂(A-5)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2。

- 對苯二甲酸：48.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：2.0 莫耳份
- 自生質衍生之 1,2-丙二醇：20.0 莫耳份

(原料自玉米衍生)

- 乙二醇：15.0 莫耳份
- 新戊二醇：15.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-6)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同聚酯樹脂(A-1)製造實施例相同方式得到黏合劑樹脂(A-6)。自用以製造黏合劑樹脂(A-6)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2。

- 對苯二甲酸：40.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：6.0 莫耳份
- 乙二醇：24.5 莫耳份
- 自生質衍生之 1,2-丙二醇：10.0 莫耳份

(原料自玉米衍生)

- 1,4-環己二醇：16.0 莫耳份
- 苯偏三酸酐：3.5 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-7)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式

製造例黏合劑樹脂 (A-7)。自用以製造黏合劑樹脂 (A-7) 之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2

。

- 對苯二甲酸：47.0 莫耳份
- 乙二醇：42.0 莫耳份
- 雙酚 A 環氧丙烷：2.2 莫耳加合物：8.5 莫耳份

<黏合劑樹脂 (A-8)之製造實施例>

黏合劑樹脂 (A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂 (A-1)之方式製造例黏合劑樹脂 (A-8)。自用以製造黏合劑樹脂 (A-8) 之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2

。

- 對苯二甲酸：44.0 莫耳份
- 1,4-環己二醇：38.0 莫耳份
- 2.2 莫耳之雙酚 A 之環氧丙烷加合物：15.0 莫耳份
- 苯偏三酸酐：3.0 莫耳份

<黏合劑樹脂 (A-9)之製造實施例>

黏合劑樹脂 (A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂 (A-1)之方式製造例黏合劑樹脂 (A-9)。自用以製造黏合劑樹脂 (A-9) 之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表 2

。

- 對苯二甲酸：12.0 莫耳份
- 反丁烯二酸：35.0 莫耳份
- 乙二醇：44.5 莫耳份
- 新戊二醇：6.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-10)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中黏合劑樹脂之單體。除此之外更改如下，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-10)。自用以製造黏合劑樹脂(A-10)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 反丁烯二酸：47.0 莫耳份
- 乙二醇：50.5 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-11)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-11)。自用以製造黏合劑樹脂(A-11)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 對苯二甲酸：45.0 莫耳份
- 乙二醇：36.5 莫耳份
- 2,2 莫耳之雙酚 A 之環氧丙烷加合物：16.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-12)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-12)。自用以製造黏合劑樹脂(A-12)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 對苯二甲酸：45.5 莫耳份
- 2.2 莫耳之雙酚 A 之環氧丙烷加合物：52.0 莫耳份

<黏合劑樹脂(A-13)之製造實施例>

黏合劑樹脂(A-1)製造例中用以製造黏合劑樹脂之單體更改如下。除此之外，以如同黏合劑樹脂(A-1)之方式製造例黏合劑樹脂(A-13)。自用以製造黏合劑樹脂(A-13)之個別單體衍生的組成比(莫耳份)及物性值係出示於表2。

- 對苯二甲酸：46.5 莫耳份
- 2.2 莫耳之雙酚 A 環氧丙烷加合物：23.0 莫耳份
- 1,4-環己二醇：28.0 莫耳份

表 2

黏合劑樹脂編號		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
酸組份	對苯二甲酸	45.0	44.8	39.2	49.8	47.8	39.2	46.7	44.6	12.3	-	45.2	46.5	46.3
	反丁烯二酸	1.8	2.2	6.0	-	2.0	6.0	-	-	34.5	46.8	-	-	-
	偏苯三甲酸	2.4	2.3	3.5	-	-	3.5	2.4	3.0	2.5	2.5	2.5	2.3	2.8
醇組份	乙二醇	33.2	14.1	32.2	35.1	15.1	25.1	42.4	-	44.8	50.7	36.2	-	-
	NPG ¹⁾	17.5	9.9	-	15.2	15.1	-	-	-	5.9	-	-	-	-
	1,4-CHDM ²⁾	-	26.8	19.1	-	-	16.1	-	37.6	-	-	-	-	27.8
	BPA-PO ³⁾	-	-	-	-	-	-	8.6	14.9	-	-	16.1	51.2	23.2
	1,2-丙二醇	-	-	-	-	20.1	10.1	-	-	-	-	-	-	-
物性值	脂族多元醇於醇組份中之比例(莫耳%)	100	100	100	100	100	100	83.2	71.7	100	100	69.2	0	54.5
	酯基濃度(%)	43.4	36.7	41.1	42.8	42.0	41.5	36.7	25.7	54.8	61.0	30.4	17.9	24.5
	Tm (°C)	135	137	145	112	109	142	139	138	128	128	135	137	138
	Tg (°C)	59	61	65	55	54	61	62	63	54	54	61	62	61

1) 新戊二醇
2) 1,4-環己烷二甲醇
3) 2,2 莫耳之雙酚 A 環氧丙烷加合物

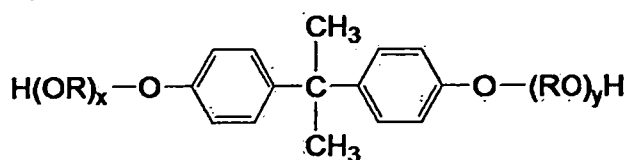
<黏合劑樹脂(B-1)之製造實施例>

95 質量份 (47.5 kg)之 L-乳酸交酯及 5 質量份之 (2.5 kg)D-乳酸交酯置入聚合反應槽中。在 L-乳酸交酯及 D-乳酸交酯在氮氛圍下攪拌，加熱 L-乳酸交酯及 D-乳酸交酯，將其熔融，均勻混合。接著，添加 0.03 份 (15 g)辛酸錫，溫度加熱至 190°C 以執行熱開環聚合直至軟化點達到預定軟化點。因而，得到生質衍生黏合劑樹脂(B-1)。黏合劑樹脂(B-1)酯基濃度為 48.9%，軟化點(T_m)係 131°C，玻璃態化溫度(T_g)係為 68°C。

<黏合劑樹脂(B-2)之製造實施例>

- 對苯二甲酸：24 莫耳份
- 十二烯基琥珀酸：16 莫耳份
- 偏苯三甲酸：7 莫耳份
- 下式(I-1)所示雙酚衍生物：31 莫耳份
(2.5 莫耳環氧丙烷莫耳加合物)
- 下式(I-1)所示雙酚衍生物：22 莫耳份
(2.5 莫耳環氧乙烷之加合物)

(I-1)



其中 R 係表示伸乙基或伸丙基，x 及 y 各為 1 或更大之整數，x + y 之平均值係 2 至 10；

將原料及作為觸媒之 2-乙基己酸錫置入四頸燒瓶中

， 附 接 上 降 壓 裝 置 、 水 分 離 裝 置 、 氮 氣 導 入 裝 置 、 溫 度 測 量 裝 置 及 攪 拌 器 。 在 氮 氛 圍 下 於 130°C 溫 度 攪 拌 下 ， 基 於 100 質 量 份 原 料 添 加 25 質 量 份 之 用 以 產 生 下 文 所 示 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 樹 脂 單 元 。 此 時 ， 以 下 單 體 與 聚 合 起 始 劑 (苯 甲 醯 過 氧 化 物) 混 合 ， 以 4 小 時 自 滴 液 漏 斗 滴 加 。

- 苯 乙 烯 ： 82 質 量 份
- 丙 烯 酸 2-乙 基 己 酯 ： 16 質 量 份
- 丙 烯 酸 ： 2 質 量 份

產 物 在 保 持 130°C 溫 度 下 陳 化 3 小 時 。 溫 度 升 高 至 230°C 以 製 得 反 應 。 反 應 終 止 後 ， 自 容 器 萃 取 所 製 之 產 物 ， 且 研 磨 以 得 到 黏 合 劑 樹 脂 (B-2) 。 黏 合 劑 樹 脂 (B-2) 含 聚 酯 樹 脂 組 份 、 乙 烯 基 聚 合 物 組 份 及 混 雜 樹 脂 組 份 ， 聚 酯 單 元 化 學 鍵 結 於 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 樹 脂 單 元 。 軟 化 點 為 131°C 且 玻 璃 態 化 溫 度 為 65°C 。

<電 荷 控 制 劑 (C-1) 之 製 造 實 施 例 >

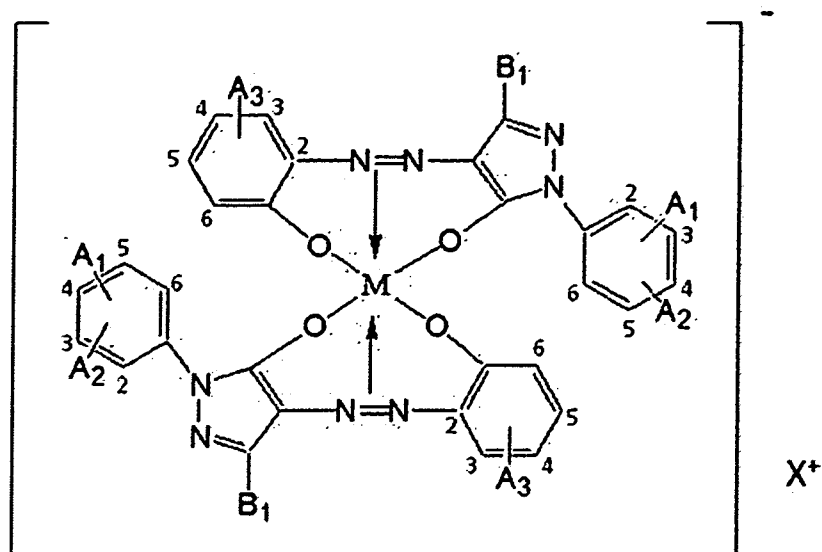
將 10 份 之 4-氯 -2-胺 基 酚 添 加 至 76.5 份 之 水 與 15.2 份 之 35% 鹽 酸 之 混 合 溶 液 中 ， 且 於 冷 卻 下 攪 拌 。 混 合 溶 液 以 冰 冷 卻 ， 保 持 溶 液 之 溫 度 ， 使 其 溫 度 係 0°C 至 5°C 。 將 13.6 份 之 溶 於 24.6 份 水 中 的 亞 硝 酸 鈉 滴 入 鹽 酸 水 溶 液 ， 攪 拌 2 小 時 以 重 氮 化 。 以 胺 基 磺 酸 消 除 過 量 之 亞 硝 酸 ， 進 行 過 濾 以 得 到 重 氮 溶 液 。

接 著 ， 將 12.0 份 之 3-甲 基 -1-(3,4-二 氯 苯 基) -5-吡 唑

酮添加至 87 份水、12.1 份之 25%氫氧化鈉、4.9 份之碳酸鈉及 104.6 份之正丁醇的混合溶液中且溶解。將重氮溶液添加至混合溶液，於 20°C 至 22°C 溫度下攪拌 4 小時，產生偶聯反應。之後，添加 92.8 份之水及 43.5 份之 25%氫氧化鈉水溶液、攪拌、洗滌分離且移除下水層。

之後，將 42.2 份之水、5.9 份之水楊酸、24.6 份之丁醇及 48.5 份之 15%碳酸鈉添加至反應溶液並攪拌。此外，添加 15.1 份之 38%氯化鐵水溶液及 18.0 份之 15%碳酸鈉，反應溶液之 pH 以乙酸調整於 4.5。溶液溫度升至 30°C 之溫度，溶液攪拌 8 小時，以造成錯合反應。攪拌終止後，使溶液保留於原來狀態，分離下層水層。此外，添加 189.9 份之水，攪拌且洗滌以分離且移除下層水層。過濾後，濾餅以 253 份之水洗滌。濾餅於真空中在溫度 60°C 下乾燥 24 小時，得到電荷控制劑(C-1)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-1)之結構。電荷控制劑(C-1)之結構列示於表 3。表 3 中取代基 A₁、A₂ 及 A₃ 之鍵結部分係對應於下式(1)中編號。



式(1)

而且，電荷控制劑(C-1)於30°C溫度及90%RH濕度下之待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 係出示於表3。

待由電荷控制劑吸附之濕氣量使用"high precision steam adsorption amount measurement apparatus BELSORP-aqua 3"(BEL Japan, Inc.)測量。"high precision steam adsorption amount measurement apparatus BELSORP-aqua 3"提供一種在僅存在標的氣體(本發明情況中為水)之條件下的固體-氣體平衡，此時係測量固體質量及蒸汽壓力。

首先，約1克試樣導入試樣槽中，於室溫下不大於100 Pa下脫氣24小時。

脫氣完成後，精稱出試樣重量。試樣安置於裝置主體中，於以下條件上測量。

- 空氣恆溫槽溫度：80.0°C
- 吸附溫度：30.0°C
- 吸附物名稱：H₂O

- 平衡時間：500 sec
- 溫度等待：60 min
- 飽和蒸汽壓：4.245 kPa
- 試樣管中空氣卸除速率：正常
- 待導入之導入壓力的起始量： $0.20 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$
- 測量相對壓力 P/P_0 (測量吸附過程對脫附過程)：
0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75, 0.85, 0.90
及 0.95。

於前述條件執行測量，繪出在 30°C 溫度下之濕氣吸附及脫附等溫線，計算在 90%RH 濕度下在吸附過程中待吸附之濕度量 (mg/g)。而且，計算濕氣改變在 65%RH 濕度下在吸附過程中待吸附之濕氣量 M_1 (mg/g)與在 95%RH 濕度下在脫附過程中待吸附之濕氣量 M_2 (mg/g)之間的差值 $\Delta(M_2 - M_1)$ 。

<電荷控制劑 (C-2)之製造實施例>

電荷控制劑 (C-1)製造實施例中，將 42.2 份之水、5.9 份之水楊酸、24.6 份之正丁醇及 48.5 份之 15%碳酸鈉添加至反應溶液中，偶聯反應終止後將碳酸鈉添加至反應溶液並攪拌。此外，添加 15.1 份之 38%氯化鐵水溶液及 48.5 份之 15%碳酸鈉，溫度升高至 30°C 。之後，反應溶液攪拌 8 小時，造成錯合反應。攪拌終止後，使溶液保留於原來狀態，分離下層水層。另外，添加 92.8 份之水、

12.3 份之正丁醇及 8.7 份 25%氫氧化鈉，攪拌，洗滌分離且移除水下層水層。進行過濾以萃取金屬錯合物化合物，化合物以 253 份之水洗滌。

將 5.9 份之氫氧化鈉添加至 82.3 份之水中，在溫度升高下攪拌。當內溫達到溫度 90°C 時，藉由將金屬錯合物化合物分散於 113.9 份之水中製備混合溶液，以吸量管滴加。在蒸餾正丁醇下不低於 97°C 且不高於 99°C 之間的溫度下攪拌 1 小時。冷卻且過濾後，濾餅以 253 份之水洗滌。濾餅於真空中在溫度 60°C 下乾燥 24 小時，得到電荷控制劑 (C-2)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析 (C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑 (C-2) 之結構。電荷控制劑 (C-2) 之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑 (C-2) 在 30°C 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-3) 之製造實施例>

電荷控制劑 (C-2) 製造實施例中用以與金屬錯合物化合物反應之溶液的氫氧化鈉係置換成硫酸銨。除此之外，以與電荷控制劑 (C-2) 製造實施例相同之方式製得電荷控制劑 (C-3)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析 (C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑 (C-3) 之結構。電荷控制劑 (C-3) 之結構列示於表 3。而且，電荷控

制劑 (C-3) 在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-4)之製造實施例>

電荷控制劑 (C-2) 製造實施例中用以與金屬錯合物化合物反應之溶液的氫氧化鈉係置換成溴化四丁基銨。除此之外，以與電荷控制劑 (C-2) 製造實施例相同之方式製得電荷控制劑 (C-4)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析 (C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑 (C-4) 之結構。電荷控制劑 (C-4) 之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑 (C-4) 在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-5)之製造實施例>

電荷控制劑 (C-2) 製造實施例中用以與金屬錯合物化合物反應之溶液的氫氧化鈉係置換成氫氧化鉀。除此之外，以與電荷控制劑 (C-2) 製造實施例相同之方式製得電荷控制劑 (C-5)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析 (C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑 (C-5) 之結構。電荷控制劑 (C-5) 之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑 (C-5) 在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-6)之製造實施例>

電荷控制劑(C-3)製造實施例中所使用之硫酸銨的量降至其一半。除此之外，以與電荷控制劑(C-3)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-6)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-6)之結構。電荷控制劑(C-6)之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑(C-6)在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-7)之製造實施例>

電荷控制劑(C-1)製造實施例中 3-甲基-1-(3,4-二氯苯基)-5-吡唑酮置換成 3-甲基-1-苯基-5-吡唑酮。除此之外，以與電荷控制劑(C-1)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-7)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-7)之結構。電荷控制劑(C-7)之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑(C-7)在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-8)之製造實施例>

電荷控制劑(C-1)製造實施例中 3-甲基-1-(3,4-二氯苯基)-5-吡唑酮置換成 3-甲基-1-(3,4-二硝基苯基)-5-吡唑酮。除此之外，以與電荷控制劑(C-1)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-8)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-8)之結構。電荷控制劑(C-8)之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑(C-8)在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-9)之製造實施例>

電荷控制劑(C-7)製造實施例中 4-氯-2-胺基酚置換成 4-硝基-2-胺基酚。除此之外，以與電荷控制劑(C-7)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-9)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H 及 N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-9)之結構。電荷控制劑(C-9)之結構列示於表 3。而且，電荷控制劑(C-9)在 30℃ 溫度與 90%RH 濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表 3。

<電荷控制劑 (C-10)之製造實施例>

電荷控制劑(C-7)製造實施例中金屬化所使用之氯化

鐵水溶液置換成硫酸鉻水溶液。除此之外，以與電荷控制劑(C-7)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-10)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H及N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-10)之結構。電荷控制劑(C-10)之結構列示於表3。而且，電荷控制劑(C-10)在30℃溫度與90%RH濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表3。

<電荷控制劑(C-11)之製造實施例>

電荷控制劑(C-7)製造實施例中金屬化所使用之氯化鐵水溶液置換成氯化鋁水溶液。除此之外，以與單偶氮基金屬錯合物化合物(C-7)製造實施例相同之方式製得電荷控制劑(C-11)，即單偶氮基金屬錯合物化合物。

藉紅外線吸收光譜、可見光吸收光譜、元素分析(C、H及N)、原子吸收光譜及質譜，鑑定電荷控制劑(C-11)之結構。電荷控制劑(C-11)之結構列示於表3。而且，電荷控制劑(C-11)在30℃溫度與90%RH濕度下待吸附之濕氣量及 $\Delta(M2 - M1)$ 列於表3。

表 3

電荷控制劑 編號	M	A ₁		A ₂		A ₃		B ₁	X ⁺	於 90 RH%待吸附 之濕氣量		Δ(M2 - M1),於 65 RH%
		結合部 分	取代基	結合部 分	取代基	結合部 分	取代基			mg/g		
C-1	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	H	5.72	0.244	
C-2	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	Na	6.62	0.289	
C-3	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	NH ₄	6.37	0.293	
C-4	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	(Bu) ₄ N	7.42	0.334	
C-5	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	K	7.12	0.309	
C-6	Fe	3	Cl	4	Cl	4	Cl	CH ₃	NH ₄ ,Na,H	7.33	0.363	
C-7	Fe	-	H	-	H	4	Cl	CH ₃	H	19.77	2.613	
C-8	Fe	3	NO ₂	4	NO ₂	4	Cl	CH ₃	H	23.57	3.312	
C-9	Fe	-	H	-	H	4	NO ₂	H	H	22.34	3.642	
C-10	Cr	-	H	-	H	4	Cl	CH ₃	H	20.20	2.533	
C-11	Al	-	H	-	H	4	Cl	CH ₃	H	21.16	3.128	

*C-1 至 C-11 係以式(1)結構表示。而且，表 2 中 M、A₁、A₂、A₃、B₁及 X⁺ 係對應於式(1)中之 M, A₁, A₂, A₃, B₁ 及 X⁺

<實施例 1>

• 黏合劑樹脂 (A-1) 100 質量份

• 磁性氧化鐵粒子 90 質量份

(平均粒徑 = $0.20\ \mu\text{m}$, $H_c = 11.5\ \text{kA/m}$, $\sigma_s = 85\ \text{Am}^2/\text{kg}$, $\sigma_r = 16\ \text{Am}^2/\text{kg}$)

• Fischer-Tropsch 蠟 (Sasol Wax GmbH 製, C105, 熔點 105°C): 2 質量份

• 電荷控制劑 (C-1): 2 質量份

該等材料藉 Henschel 混合器預先混合。之後，使用 PCM-30 (Ikegai Ironworks Corp.製)，設定溫度，使得熔融產物之溫度為 150°C ，且該材料係熔融捏和。所得捏和產物係加以冷卻、藉錘磨機壓碎。之後，使用 Turbo Mill T250 (Turbo Kogyo Co., Ltd.製)將壓碎之產物粉碎。所得經研磨粉末使用多重分級器分級，使用 Coanda 效應以得到重量平均粒徑(D4)為 $6.8\ \mu\text{m}$ 的磁性調色劑粒子。

接著，在 100 質量份磁性調色劑粒子中，外加 1.0 質量份疏水性二氧化矽細粉[BET 比表面積為 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ ，藉由以 30 質量份六甲基二矽胺烷(HMDS)及 10 質量份二甲基聚矽氧油將 100 質量份之二氧化矽細粉疏水化而製得]及外加 3.0 質量份鈦酸鋁細粉 (D50: $1.0\ \mu\text{m}$)，且以具有 $150\ \mu\text{m}$ 孔洞的篩網篩析，以獲得磁性調色劑 1。所得磁性調色劑 1 係如下評估。評估結果列於表 4。

<低溫固定性質之評估>

市售數位影印機(影像印刷 1135, Canon Inc.製)中固定單元抽拉至外側,使用外部固定單元。外部固定單元經修飾使得固定輥之溫度可任意設定,製程速度為 850 mm/sec。在常溫及正常濕度環境下(溫度為 23°C,濕度 50%RH),待放置單元面積之調色劑的量係設定於 0.5 mg/cm²,非固定影像進料至固定單元,溫度調至 160°C。所使用之記錄介質係為 90 m²/g 紙。所得固定影像以 silbond 片摩擦,施加 4.9 kPa (50 g/cm²)之負載。在摩擦前及摩擦後根據影像密度降低率(%)。

A (極佳): 影像密度降低率小於 5%。

B (良好): 影像密度降低率不小於 5%且小於 10%。

C (普通): 影像密度降低率不小於 10%且小於 20%。

D (差): 影像密度降低率不小於 20%。

<高溫抗偏移性之評估>

在常溫正常濕度環境下(溫度 23°C,濕度 50%RH),條件為製程速度為 50 mm/sec,輥溫 240°C,待施加壓力 50 kgf/cm²,使用 50 g/m²紙,送入影像面積速率約 5%的非固定影像,檢測固定影像上髒污之程度。高溫抗偏移性之評級標準如下。

A (極佳): 未發現影像上因偏移所致之髒污,影像良好。

B (良好): 稍可發現影像上因偏移所致之髒污。

C (普通)：可輕易目測決定影像上因偏移而髒污，但不是特別有問題。

D (差)：發現整體因偏移所致之髒污，影像品質有問題。

<影像評估>

使用經修飾市售數位影印機之評估機 iR5075N (Canon Inc.製)使得具有 160°C 固定溫度，於常溫正常濕度環境下(溫度 23°C，濕度 50%RH)，在高溫及高濕環境下(溫度 30°C，濕度 90%RH)，連續印刷具有 5%覆蓋率的試驗圖表 30,000 片。之後，如下進行項目各種評估。

顯影性質評估(1)

相對於印刷第 100 片計算印刷 30000 片後影像密度的降低率。就影像密度而言，使用 Macbeth 密度計 (Gretag Macbeth GmbH)作為反射密度計及 SPI 濾光片，測量試驗圖表之影像中固體黑色部分的反射密度。評估標準列於下文。

A (極佳)：影像密度降低率小於 3.0%。

A (良好)：影像密度降低速率不小於 3.0%且小於 6.0%。

C (普通)：影像密度降低速率不小於 6.0%且小於 10.0%。

A (差)：影像密度降低速率不小於 10.0%。

模糊性評估

在 30000 片之耐用性試驗後，影像中白色部分之反射密度的最差值為 D_s ，輸送材料在形成影像前的反射性平均濃度為 D_r ，將 $D_r - D_s$ 定義為模糊度之值。白色部分反射密度係使用反射密度計 (Reflectmeter Model TC-6DS, Tokyo Denshoku Co., Ltd. 製) 測量。較小數值顯示模糊度受到更明顯的抑制。評估標準列於下文。

- A (極佳)：模糊度值低於 1.0。
- B (良好)：模糊度值不低於 1.0 且低於 3.0。
- C (普通)：模糊度值不低於 3.0 且低於 5.0。
- D (差)：模糊度值不低於 5.0。

固定安定性之評估

雖然連續印刷 30000 片，但所有實心影像皆每 5000 片輸出一 (前緣：5 mm)。將所得固定影像摺疊，使得影像表面面向外，目測決定影像的缺失程度。僅於常溫及正常濕度環境下執行評估 (溫度 23°C，濕度 50%RH)。評估標準列於下文。

- A (極佳)：固定影像不具缺失。
- B (良好)：於摺疊中發現稍微缺失，但未特別有問題。
- C (普通)：影像具有清楚的缺失，目測即可觀察到。
- D (差)：影像在摺疊物中具有明顯缺失。

顯影性質評估(2)

調色劑(D-1)留置於高溫及高濕(溫度 30°C, 濕度 95%RH)環境下歷經 24 小時。之後調色劑(D-1)進一步留置於高溫及高濕(溫度 30°C, 濕度 65%RH)環境下歷經 24 小時。使用調色劑及影像評估機, 在高溫高濕(溫度 30°C, 濕度 65%RH)環境下連續印刷覆蓋率為 5%之 30000 片試驗圖表。之後, 以與顯影性質評估(1)相同之方式評估影像密度的降低率。

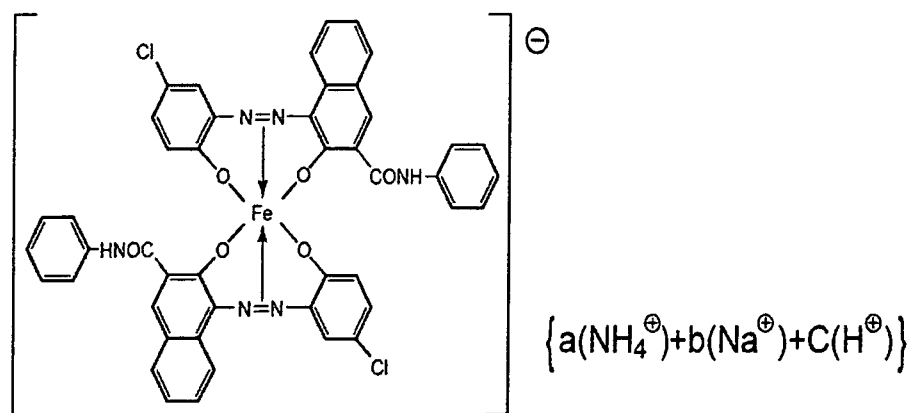
實施例 1 中, 於任一評估皆可得到良好結果。

<實施例 2 至 7 及參考實施例 8 至 12>

磁性調色劑 2 至 12 依實施例 1 之方式製備, 不同處係使用表 4 所示配方。所得磁性調色劑係依實施例 1 之方式評估。結果列示於表 4。

(對照例 1)

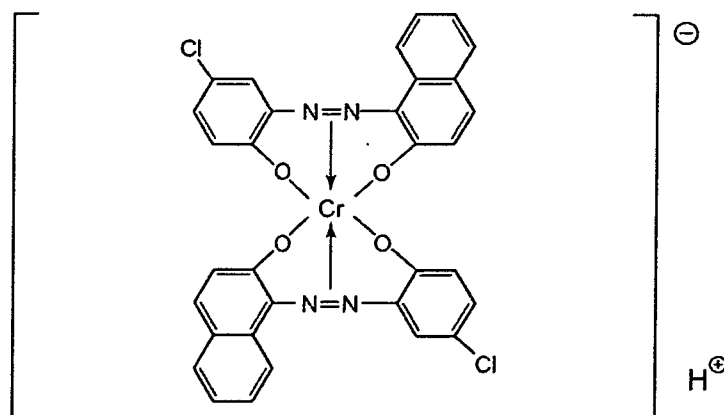
依如同實施例 1 般的方式, 製備對照組磁性調色劑 1, 不同處係使用具有以下結構之鐵偶氮基錯合物(Hodogaya Chemical Co., Ltd.製, 商品名: T-77)作為電荷控制劑(C-12)。在電荷控制劑(C-12)中, 於 30°C 溫度及 90%RH 濕度下, 吸附值為 33.45mg/g。在 65%RH 濕度下吸附及解附間之差值 $\Delta(M2 - M1)$ 係 4.06。下式中, $a + b + c$ 為 1。



對照磁性調色劑 1 以如同實施例 1 的方式評估。結果列示於表 4。

<對照例 2>

對照組磁性調色劑 2 以如同實施例 1 之方式製備，不同處係使用具有以下結構之鉻偶氮基錯合物 (Hodogaya Chemical Co., Ltd. 商品名：T-95) 作為電荷控制劑 (C-13)。在電荷控制劑 (C-13) 中，於 30°C 溫度及 90%RH 濕度下，吸附值為 34.27 mg/g，在 65%RH 濕度下吸附及解附差值 $\Delta(M2 - M1)$ 係 4.92。



對照例磁性調色劑 2 以如同實施例 1 的方式評估。結果列示於表 4。

<對照例 3 及對照例 4>

對照磁性調色劑 3 及對照磁性調色劑 4 係依實施例 1 之方式製備，不同處係使用表 4 所示配方。所得對照磁性調色劑 3 及 4 係依實施例 1 之方式評估。結果列示於表 4。

<對照例 5>

對照磁性調色劑 5 係依如同實施例 1 之方式製備，不同處係使用苯乙烯-丙烯酸共聚物樹脂 (Mitsui Chemicals, Inc. 製，產品名稱：CPR-100，軟化點：111°C) 作為黏合劑樹脂 (B-3)。對照例磁性調色劑 5 以如同實施例 1 的方式評估。結果列示於表 4。

表 4

實施例/ 對照例	實施例												對照例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
調色劑	磁性 調色 劑 1	磁性 調色 劑 2	磁性 調色 劑 3	磁性 調色 劑 4	磁性 調色 劑 5	磁性 調色 劑 6	磁性 調色 劑 7	磁性 調色 劑 8	磁性 調色 劑 9	磁性 調色 劑 10	磁性 調色 劑 11	磁性 調色 劑 12	對照磁 性調色 劑 1	對照磁 性調色 劑 2	對照磁 性調色 劑 3	對照磁 性調色 劑 4	對照 磁性 調色 劑 5
黏合劑樹脂(1)	A-1	A-2	A-4	A-4	A-5	A-4	A-2	A-7	A-7	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	B-3
份	100	100	70	50	70	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
黏合劑樹脂(2)	-	-	A-3	B-2	A-6	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
份	-	-	30	50	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
電荷控制劑	C-1	C-2	C-3	C-1	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-12	C-12	C-1
低溫固定性質	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	C	A	A	D	D	D	D
抗高溫偏移性	2.5	4.7	3.1	3.9	3.7	7.2	4.7	6.5	6.9	7.1	11.6	3.6	3.6	21.5	23.5	24.6	22.5
顯影性質評估(1) (23°C/50 RH%)	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	D	B	B	B	B
評估結果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A
	1.5	1.7	1.4	1.6	2.1	2.3	1.9	1.6	1.9	2.3	2.1	2.0	3.1	3.2	3.1	3.3	1.6

表 4(續)

實施例/ 對照例	實施例												對照例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
評估結果	顯影性質 評估(1) (30°C/90 RH%)	A	A	A	B	B	B	C	C	C	C	C	D	D	D	D	A
	1.7	2.8	2.7	2.2	3.6	3.9	4.1	6.3	8.5	9.9	6.4	7.5	10.2	10.5	12.4	12.4	2.0
	模糊性 (23°C/50 RH%)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A
	0.4	0.5	0.7	0.5	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.9	0.7	0.6	1.2	1.3	1.1	1.2	0.7
	模糊性 (30°C/90 RH%)	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	C	B	D	B	B	A
	0.5	0.4	0.7	0.4	0.9	1.3	1.4	0.8	0.9	2.9	2.8	3.5	2.9	6.5	2.6	3.1	0.4
固定 安定性	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	C	A	A	D	D	D	D
	A	A	A	A	B	B	B	C	C	C	C	C	D	D	D	D	A
	2.1	2.4	2.0	1.8	2.2	1.9	4.2	7.2	7.6	8.2	8.4	9.5	10.9	11.5	12.2	13.2	2.3
顯影性質 評估(2)																	

雖已參考例示具體實施態樣描述本發明，但應明瞭本發明不受限於所揭示之例示具體實施態樣。以下申請專利範圍係以最廣義闡釋，以涵蓋所有修飾及等效結構及功能。

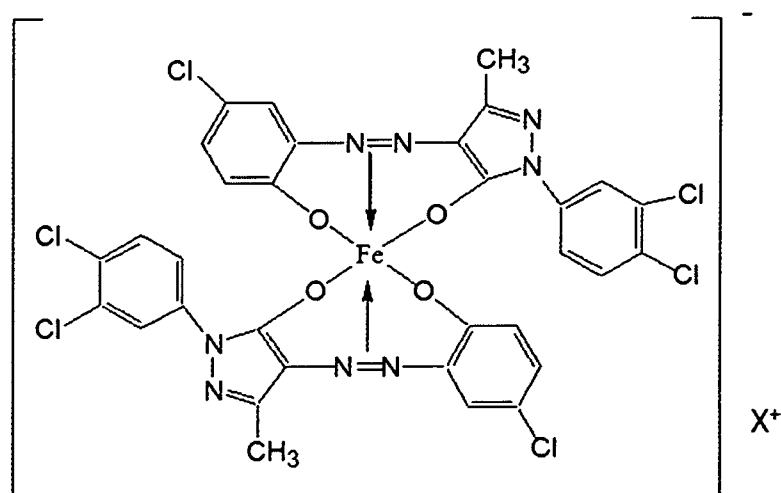
七、申請專利範圍：

1. 一種具有調色劑粒子之調色劑，每一粒子各包含黏合劑樹脂及電荷控制劑，其中

該黏合劑樹脂係含有不低於 70 莫耳 % 脂族多元醇之醇組份與羧酸組份聚縮合所製得之聚酯樹脂，

該聚酯樹脂具有不低於 25 質量 % 且不高於 55 質量 % 之酯基濃度，且

該電荷控制劑係下式 (3) 所示之化合物：



式 (3)

(其中 X⁺係表示氫離子、鹼金屬離子、銨離子、烷基銨離子或其混合離子)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之調色劑，其中基於調色劑中樹脂總量係含有不低於 50 質量 % 且不高於 100 質量 % 之聚酯樹脂。

3. 如申請專利範圍第 1 項之調色劑，其中該聚酯樹脂係為藉由一或多種選自對苯二甲酸、反丁烯二酸、偏苯三

甲酸及苯偏三酐之羧酸組份與一或多種選自乙二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇及 1,2-丙二醇之醇之醇組份進行聚縮合而製得的聚酯樹脂。

4.如申請專利範圍第 1 項之調色劑，其中該聚酯樹脂係為對苯二甲酸、反丁烯二酸、乙二醇及新戊二醇進行聚縮合所得之聚酯樹脂。

5.如申請專利範圍第 1 項之調色劑，其中該聚酯樹脂係為對苯二甲酸、反丁烯二酸、偏苯三甲酸、乙二醇及新戊二醇進行聚縮合所得之聚酯樹脂。

6.如申請專利範圍第 1 項之調色劑，其中該聚酯樹脂係為對苯二甲酸、反丁烯二酸、偏苯三酐、乙二醇及新戊二醇進行聚縮合所得之聚酯樹脂。