



(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 I424291 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(21) 申請案號：097132983

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 08 月 28 日

(51) Int. Cl. : G03G9/087 (2006.01)

G03G9/09 (2006.01)

G03G9/08 (2006.01)

(30) 優先權：2007/08/30 日本

2007-224152

(71) 申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：坂田一也 SAKATA, KAZUYA (JP) ; 松岡洋史 MATSUOKA, HIROSHI (JP) ; 武井宏之 TAKEI, HIROYUKI (JP) ; 內山健治 UCHIYAMA, KENJI (JP) ; 佐佐木一郎 SASAKI, ICHIROU (JP)

(74) 代理人：詹銘文；蕭錫清

(56) 參考文獻：

EP 1011032A1

US 6030739

US 6497983B2

US 2007/0122731A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 62 頁

(54) 名稱

彩色碳粉用結合樹脂以及使用該樹脂的彩色碳粉

BINDER RESIN FOR COLOR TONER AND COLOR TONER USING THE SAME

(57) 摘要

本發明提供一種彩色碳粉用結合樹脂，此彩色碳粉用結合樹脂至少含有含羧基的乙烯樹脂(C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂(E)及此等的反應物，且含有可溶於四氫呋喃(THF)的部分及不溶於四氫呋喃(THF)的凝膠部分兩者，於上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法(GPC)而獲得的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰，上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1wt%，軟化點小於等於 130°C。

The present invention provides a binder resin for color toner. The binder resin for color toner includes at least a vinyl resin having carboxyl group (C), a vinyl resin having glycidyl group (E) and reactant thereof, and includes both the tetrahydrofuran (THF) soluble part and insoluble gel part. The tetrahydrofuran (THF) soluble part has a main peak in the domain of less than 15,000 molecular weight and not less than 10,000 molecular weight in chromatogram of the gel permeation chromatography (GPC). The content of the tetrahydrofuran (THF) insoluble gel part is less than 1 weight %, and a softening point is equal to or less than 130 degrees Celsius.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097/32983

※申請日期：97.08.28

※IPC 分類：G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

彩色碳粉用結合樹脂以及使用該樹脂的彩色碳粉

BINDER RESIN FOR COLOR TONER AND COLOR
TONER USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種彩色碳粉用結合樹脂，此彩色碳粉用結合樹脂至少含有含羧基的乙烯樹脂 (C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 及此等的反應物，且含有可溶於四氫呋喃 (THF) 的部分及不溶於四氫呋喃 (THF) 的凝膠部分兩者，於上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 而獲得的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰，上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1 wt%，軟化點小於等於 130°C。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a binder resin for color toner. The binder resin for color toner includes at least a vinyl resin having carboxyl group (C), a vinyl resin having glycidyl group (E) and reactant thereof, and includes both the tetrahydrofuran (THF) soluble part and insoluble gel part.

The tetrahydrofuran (THF) soluble part has a main peak in the domain of less than 15,000 molecular weight and not less than 10,000 molecular weight in chromatogram of the gel permeation chromatography (GPC). The content of the tetrahydrofuran (THF) insoluble gel part is less than 1 weight %, and a softening point is equal to or less than 130 degrees Celsius.

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：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種彩色碳粉（Color Toner）用結合樹脂(binder resin)及使用此彩色碳粉用結合樹脂的彩色碳粉。

【先前技術】

一般而言，將形成於感光體上的碳粉圖像轉印至記錄紙上的影印紙（Plain Paper Copy, PPC）影印機或列印機所使用的電子照相法，是依據以下順序來進行。首先，於光感光體上形成靜電潛像。接著，使用碳粉將此潛像顯影，並將碳粉圖像轉印至紙等被定影薄片（sheet）上後，用熱輥（hot roll）或薄膜（film）進行加熱定影。此方法是在將熱輥或薄膜與被定影薄片上的碳粉直接接觸的狀態下進行加熱定影，故而迅速並且熱效率極其良好。因此，定影效率非常良好。然而，此加熱定影方式雖然熱效率良好，但另一方面因熱輥或薄膜表面與碳粉在熔融狀態下接觸，故而存在會引起所謂偏移（offset）現象的問題。

為了獲得定影性與耐偏移性良好之樹脂，已知有將高分子量的樹脂與低分子量的樹脂加以混合使用，且將高分子量部分加以交聯而成的樹脂。另外，於文獻中揭示有可兼具低溫定影性與耐偏移性的各種技術（例如，日本專利特開 2002-189316 號公報、日本專利特開 2004-144860 號公報、日本專利特開平 10-90943 號公報）。然而，此等文獻是揭示適合於單色（monochrome）用碳粉的設計。此等文獻中所揭示的技術雖然具有兼具低溫定影性與耐偏移性

的效果，但應用於彩色碳粉時，需要與單色用碳粉不同的設計。

作為彩色碳粉所特有的課題，其對光澤性有要求。將單色用碳粉應用於彩色碳粉時，其依然在光澤性方面有改善的餘地。尤其對於單色用碳粉而言，為了使耐偏移性良好而要求有高彈性，但彩色碳粉在印刷表面會發生凹凸現象，而存在有損光澤性的問題。

日本專利特開 2004-177969 號公報中記載有不含有凝膠成分的結合樹脂，及日本專利特開平 10-171162 號公報中記載有凝膠成分的含量未達 5 wt% 的彩色碳粉。然而，此等文獻中 Mw/Mn 的範圍窄，故而耐偏移性並不充分。因此，在光澤性與耐偏移性的平衡性 (balance) 方面有改善的餘地。

【發明內容】

有鑑於此，本發明是解決光澤性即彩色碳粉所特有的問題者。具體而言，本發明是提供一種光澤性及對碳粉所要求的各種特性的平衡性優異的彩色碳粉用結合樹脂及彩色碳粉。本發明的彩色碳粉用結合樹脂可應用於電子照相、靜電記錄、靜電印刷等中的用於將靜電荷像顯影的電子照相用彩色碳粉。

根據本發明可提供一種彩色碳粉用結合樹脂，其至少包括含羧基的乙烯樹脂(C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂(E)及此等的反應物，且含有可溶於四氫呋喃 (THF, tetrahydrofuran) 的部分及不溶於 THF 的凝膠部分兩者，

上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法 (GPC, Gel Permeation Chromatography) 而獲得的層析圖中, 於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰, 上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1 wt%, 軟化點小於等於 130°C。

上述彩色碳粉用結合樹脂的重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) 大於等於 8。

上述彩色碳粉用結合樹脂的重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) 大於等於 9 且小於等於 41。

上述彩色碳粉用結合樹脂, 較好的是於 GPC 的層析圖中, 於分子量大於等於 400,000 的區域實質上不具有波峰。

另外, 根據本發明可提供一種彩色碳粉用結合樹脂, 其至少包括含羧基的乙烯樹脂 (C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 及此等的反應物, 且含有可溶於四氫呋喃 (THF) 的部分及不溶於 THF 的凝膠部分兩者, 上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 的層析圖中, 於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰, 上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1 wt%, 軟化點小於等於 130°C, 重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) 大於等於 9 且小於等於 41, 於 GPC 的層析圖中, 於分子量大於等於 400,000 的區域實質上不具有波峰。

上述彩色碳粉用結合樹脂中, 結合樹脂中的殘留揮發性成分的含量小於等於 200 ppm。

上述彩色碳粉用結合樹脂, 於 160°C 下的儲存模數 G'

在測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下大於等於 50 Pa 且未達 10,000 Pa。

上述彩色碳粉用結合樹脂滿足以下條件：

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 含有：可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 150,000 且未達 600,000 的區域具有波峰的高分子量乙烯樹脂 (H)，及可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有波峰的低分子量乙烯樹脂 (L)；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 中的上述高分子量乙烯樹脂 (H) 與上述低分子量乙烯樹脂 (L) 的重量比 (H/L) 為 5/95~40/60；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 的酸值大於等於 1 mgKOH/g 且小於等於 35 mgKOH/g 以下；以及

上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 20,000 且小於等於 80,000 的區域中具有波峰，上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的環氧值為 0.003~0.1 Eq/100 g。

上述彩色碳粉用結合樹脂，於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 200,000 且未達 300,000 的區域具有第二波峰。

上述彩色碳粉用結合樹脂中，分子量大於等於 400,000 的成分小於等於 18 wt%。

另外，根據本發明可提供一種彩色碳粉用結合樹脂的

製造方法，此製造方法包括將至少一種含羧基的乙烯樹脂 (C) 與至少一種含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 於大於等於 140°C 且小於等於 220°C 的溫度範圍內加以熔融混練，而使羧基與縮水甘油基反應的步驟。

另外，根據本發明可提供一種至少含有上述彩色碳粉用結合樹脂、著色劑及帶電調整劑的彩色碳粉。

上述彩色碳粉是利用粉碎法而獲得。

上述彩色碳粉於 160°C 下的儲存模數 G' 在測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下大於等於 50 Pa 且未達 10,000 Pa。

藉由本發明可提供一種光澤性及對碳粉所要求的各種特性的平衡性優異的彩色碳粉用結合樹脂及彩色碳粉。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下就本發明加以詳細說明。

本發明中，聚合之術語有時表示共聚合的含義，聚合物之術語有時表示共聚物的含義。

本發明的彩色碳粉用結合樹脂包括：含羧基的乙烯樹脂 (C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E)、此等的反應物以及脫模劑。藉由含有上述樹脂，可製成定影性與耐偏移性的平衡性優異的碳粉。此外，本發明的彩色碳粉用結合樹脂含有可溶於四氫呋喃 (THF) 的部分及不溶於四氫呋喃 (THF) 的部分兩者。藉由含有此等的兩者，可獲得光澤性及各種特性的平衡性優異的結合樹脂。

本發明的彩色碳粉用結合樹脂，在藉由凝膠滲透色譜法（GPC）對結合樹脂中的可溶於四氫呋喃（THF）的部分進行測定而獲得的分子量分佈中，於分子量大於等於10,000且未達15,000的區域具有主峰，較好的是於分子量大於等於12,500且未達14,500的區域具有主峰。

藉由使主峰位於此區域內，可使碳粉的定影性、耐久性、保存性等各種特性的平衡性良好。就提高碳粉的保存性及耐久性觀點而言，較好的是主峰的分子量大於等於上述下限值；就提高定影性的觀點而言，較好的是主峰的分子量小於等於上述上限值。

另外，對於本發明的彩色碳粉用結合樹脂而言，較好的是於GPC的層析圖中，於分子量大於等於400,000的區域內實質上不具有波峰。此外，本發明的彩色碳粉用結合樹脂亦可於分子量大於等於200,000且未達300,000的區域至少具有一個峰肩（peak shoulder）。藉由於此區域內具有峰肩，可獲得耐偏移性良好的效果。

此外，本發明的彩色碳粉用結合樹脂，較好的是分子量大於等於400,000的成分小於等於18%，更好的是小於等於10%。藉由上述構成，可獲得具有優異的光澤性，並且定影性優異的彩色碳粉用結合樹脂。

此外，本發明的彩色碳粉用結合樹脂含有不溶於THF的部分，此不溶於THF的部分是來自於藉由含羧基的乙烯樹脂（C）與含縮水甘油基的乙烯樹脂（E）的反應所生成的交聯成分。本發明的彩色碳粉用結合樹脂中的不溶於

THF 的部分的含量，於結合樹脂中未達 1 wt%。在此，為彩色碳粉時，對光澤性有要求，需要與單色用碳粉不同的設計。凝膠成分過多時，由於高彈性而使得耐偏移性良好。然而，將其用於彩色碳粉中時，於碳粉定影時，利用熱輥等可暫時形成平滑的表面，但由於由樹脂彈性所引起的表面還原力，會導致於印刷表面產生凹凸的問題。其結果導致光澤性降低。尤其是，於先前的單色用結合樹脂中，由於大量含有高分子成分及凝膠成分，故而存在彈性率變高，而有損光澤性的問題。因此，先前的單色用結合樹脂並不適用於彩色碳粉用途。於本發明中，藉由含有未達 1 wt%的不溶於 THF 的部分，可獲得光澤性優異的彩色碳粉用結合樹脂。

此外，就光澤性與耐偏移性的平衡性的觀點而言，本發明的結合樹脂中的不溶於 THF 的部分的含量，更好的是 大於等於 0.1 wt%且未達 0.8 wt%，更好的是 大於等於 0.4 wt%且未達 0.6 wt%。若不溶於 THF 的部分的含量在上述範圍內，則可維持耐偏移性，並且可實現優異的光澤性。此外，由於碳粉容易粉碎，故而亦可提高碳粉生產性。

本發明的彩色碳粉用結合樹脂的軟化點小於等於 130 °C，較好的是 大於等於 90°C 且小於等於 130°C。為彩色碳粉時，不僅抑制不溶於 THF 的部分的含量較為重要，抑制軟化點亦較為重要。軟化點表示藉由於負荷下進行加熱來使樹脂變形的容易度，其是藉由通過定影部時的壓力及熱而使碳粉變形的容易度的指標。因此，軟化點越低，則通

過定影部時印刷表面越平滑化，碳粉的光澤性越容易提高。若軟化點在上述範圍內，則可獲得光澤性及適用於彩色碳粉用途的各種特性的平衡性優異的結合樹脂。

此外，對於本發明的彩色碳粉用結合樹脂而言，結合樹脂中的殘留揮發性成分的含量較好的是小於等於 200 ppm，更好的是小於等於 100 ppm。另外，殘留揮發性成分含量的下限值並無特別限制，例如可大於等於 10 ppm。若殘留揮發性成分的含量在上述範圍內，則可抑制碳粉附著於碳粉生產設備內，而提高碳粉的生產性，故而較佳。此外，另一較好理由為，亦可抑制印刷碳粉時的臭味。

另外，對於本發明的彩色碳粉用結合樹脂而言，於測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下，於 160°C 下的儲存模數 G'較好的是大於等於 50 Pa 且未達 10,000 Pa，更好的是大於等於 100 Pa 且小於等於 5,000 Pa，更好的是大於等於 100 Pa 且未達 1,500 Pa。於本發明中，不溶於 THF 的部分的含量低，故而可獲得低彈性的彩色碳粉用結合樹脂。為了獲得光澤性，較為重要的是低彈性，若於 160°C 下的儲存模數 G'在上述範圍內，則彩色碳粉的光澤性良好。

另外，本發明的彩色碳粉用結合樹脂的重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) 較好的是大於等於 8。更好的是 Mw/Mn 大於等於 8 且小於等於 45，更好的是大於等於 9 且小於等於 41，更好的是大於等於 9 且小於等於 30。藉由將 Mw/Mn 的值調整在上述範圍內，可提高所獲得的彩色碳粉用結合樹脂的耐偏移性。

以下，進一步對本發明的彩色碳粉用結合樹脂中所含有的含羧基的乙烯樹脂 (C) 及含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 加以詳細說明。

<含羧基的乙烯樹脂 (C)>

含羧基的乙烯樹脂 (C) 是藉由使用至少一種含有羧基的單體、至少一種苯乙烯系單體及至少一種丙烯酸系單體 (亦包括甲基丙烯酸系單體。以下相同。)，且使用公知的聚合方法而獲得。

本發明中所使用的含有羧基的單體，例如可列舉：丙烯酸 (acrylic acid)、甲基丙烯酸 (methacrylic acid)、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸 (maleic acid)、反丁烯二酸 (fumaric acid)、肉桂酸 (cinnamic acid)、反丁烯二酸甲酯、反丁烯二酸乙酯、反丁烯二酸丙酯、反丁烯二酸丁酯、反丁烯二酸辛酯、順丁烯二酸甲酯、順丁烯二酸乙酯、順丁烯二酸丙酯、順丁烯二酸丁酯、順丁烯二酸辛酯等不飽和二元酸的單酯類等。較好的是丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、反丁烯二酸甲酯、反丁烯二酸乙酯、反丁烯二酸丙酯、反丁烯二酸丁酯、反丁烯二酸辛酯，尤其好的是丙烯酸、甲基丙烯酸。

本發明中所使用的苯乙烯系單體，例如可列舉：苯乙烯 (styrene)、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、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、對正十二烷基苯乙烯等，尤其好的是苯乙烯。

本發明中所使用的丙烯酸系單體，例如可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸糠酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丁酯、丙烯酸二甲基胺基甲酯、丙烯酸二甲基胺基乙酯等丙烯酸酯類，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丁酯、甲基丙烯酸二甲基胺基甲酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯等甲基丙烯酸酯類，丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、N取代丙烯醯胺、N取代甲基丙烯醯胺等醯胺等。此等中，較好的是丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯腈、甲基丙烯腈，尤其好的是丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羥乙酯。

本發明中除了上述單體以外，亦可使用反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二辛酯、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二丁酯、順丁烯二酸二辛酯等不飽和二元酸的二酯類作為單體。

本發明的含羧基的乙烯樹脂(C)中，亦可視需要使用具有兩個以上雙鍵的交聯性單體作為單體。交聯性單體，例如可列舉：二乙烯基苯(divinylbenzene)、二乙烯

基萘 (divinylnaphthalene) 等芳香族二乙烯基化合物，乙二醇二丙烯酸酯 (ethylene glycol diacrylate)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯 (butylene glycol diacrylate)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (butanediol diacrylate)、1,5-戊二醇二丙烯酸酯 (pentanediol diacrylate)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (hexanediol diacrylate)、新戊二醇二丙烯酸酯 (neopentyl glycol diacrylate)、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚氧乙烯 (polyoxyethylene) (2)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷二丙烯酸酯等二丙烯酸酯化合物及此等的甲基丙烯酸酯化合物，季戊四醇三丙烯酸酯 (pentaerythritol triacrylate)、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯 (trimethylol ethane triacrylate)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯等多官能交聯性單體及此等的甲基丙烯酸酯化合物等。使用此等交聯性單體時，交聯性單體的含量相對於 100 wt% 的含羧基的乙烯樹脂 (C) 中所含有的其他單體，較好的是未達 0.5 wt%。若交聯性單體的含量過多，則由於下述的羧基與縮水甘油基的反應而容易生成交聯體。為了抑制此交聯體的生成，且抑制高溫下彈性增高及光澤性降低，較好的是交聯性單體的含量在上述範圍內。

<含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) >

另外，含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 可藉由使用至少一種含縮水甘油基的單體與至少一種其他單體，藉由公

知的聚合方法來獲得。構成含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的單體，除了可列舉含縮水甘油基的單體外，可列舉上述的單體。

含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，較好的是於分子量大於等於 20,000 且小於等於 80,000 的區域具有波峰，更好的是於大於等於 30,000 且小於等於 70,000 的區域具有波峰，特好的是大於等於 40,000 且小於等於 60,000 的區域具有波峰。另外，含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的環氧值較好的是 0.003~0.1 Eq/100 g、更好的是 0.007~0.045 Eq/100 g、更好的是 0.010~0.032 Eq/100 g。於結合樹脂中，藉由使低分子成分與包含交聯成分的高分子成分成為最適當的相分離狀態，不僅可獲得彩色碳粉所要求的優異光澤性，亦可獲得耐久性、保存性、生產性、定影性、耐偏移性能等的平衡。就此觀點而言，含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的波峰分子量及環氧值是重要的控制因素之一。若波峰分子量大於等於上述下限值，則製成碳粉時的耐久性良好，顯影維持特性提高。另外，可充分地形成交聯，而使耐偏移性能變得良好。另外，波峰分子量過低、或環氧值過大時，可能導致耐偏移性降低。其原因在於，下述的羧基與縮水甘油基的反應中，交聯點之間的分子量縮短，隨著反應的進行，與非交聯的低分子成分過度相分離。其結果導致交聯成分的耐偏移性效果降低。另一方面，波峰分子量小於等於上述上限值時或環氧值大於等於上述上限值時，可抑制定影

性的惡化及碳粉生產性的惡化。若波峰分子量過大，則高分子成分會阻礙低分子成分於紙上的定影性。此外，若波峰分子量過大，則需要更多的時間及能量來用於粉碎，而使導致生產性降低。於本發明中，環氧值是在 100 g 樹脂中所存在的環氧基的莫耳數，其測定可依據 JIS K-7236 來進行。

本發明中的含縮水甘油基的單體，可列舉：丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯等，較好的是甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯。

含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 並非必須為一種含縮水甘油基的乙烯樹脂，亦可使用兩種或兩種以上的含縮水甘油基的乙烯樹脂。此時，含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 整體，較好的是滿足上述特性。另外，生成單獨的聚合物時，於聚合中途添加含縮水甘油基的單體、或於聚合初期及後期分開進行添加，藉此亦可使縮水甘油基具有寬的分子內分佈。

本發明的含羧基的乙烯樹脂 (C) 較好的是含有高分子量乙烯樹脂 (H) 與低分子量乙烯樹脂 (L)。

除了考慮彩色碳粉的光澤性以外，就碳粉的生產性、定影性、耐偏移性、耐久性等的綜合平衡性的觀點而言，含羧基的乙烯樹脂 (C) 中的高分子量乙烯樹脂 (H) 與低分子量乙烯樹脂 (L) 的比率 (H/L) 較好的是 5/95~40/60，更好的是 10/90~30/70。高分子量乙烯樹脂 (H) 的比率

高時，製成碳粉時的耐偏移性及耐久性會提高。另一方面，就提高光澤性的觀點而言，高分子量乙烯樹脂（H）的比率較好的是小於等於預定值。因此，若 H/L 在上述範圍內，則可製造上述性能的平衡性優異的彩色碳粉。

含羧基的乙烯樹脂（C）的酸值較好的是大於等於 1 mgKOH/g 且小於等於 35 mgKOH/g，更好的是大於等於 5 mgKOH/g 且小於等於 13 mgKOH/g。若酸值大於等於上述下限值，則容易進行與含縮水甘油基的乙烯樹脂（E）的反應，而使製成碳粉時的耐偏移性變得良好。另外，可降低未反應的高分子量乙烯樹脂（H）的量，而提高低分子量乙烯樹脂（L）的定影性。若酸值小於等於上述上限值，則可抑制與含縮水甘油基的乙烯樹脂的過剩反應，可防止交聯成分與非交聯成分過度相分離。其結果可抑制耐偏移性的降低。

<高分子量乙烯樹脂（H）>

於本發明中，含羧基的乙烯樹脂（C）中所含有的高分子量乙烯樹脂（H）中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中較好的是於分子量大於等於 150,000 且未達 600,000 的區域具有波峰，更好的是於大於等於 170,000 且未達 450,000 的區域具有波峰。若可溶於 THF 的部分在上述範圍內，則可實現優異的光澤性，與對碳粉所要求的耐久性、定影性、耐偏移性等各種特性的平衡。波峰分子量大於等於上述下限值時，可充分獲得樹脂的強度，製成碳粉時的耐久性良好，另外，藉由下述的與縮水甘油基的反應來形

成交聯體時，可充分地形成交聯，而獲得良好的耐偏移性。另外，波峰分子量小於等於上述上限值時，可獲得良好的光澤性。另外，可防止在將碳粉的黏彈性調整為適當的範圍時未反應的高分子量乙烯樹脂大量殘留，從而可防止由未反應的高分子量乙烯樹脂所導致的定影性降低。

高分子量乙烯樹脂 (H) 的酸值 (AVH) 較好的是 3.0 ~ 32.5 mgKOH/g，更好的是 6.0 ~ 23.0 mgKOH/g，更好的是 9.0 ~ 19.0 mgKOH/g。若酸值在上述範圍內，就光澤性與碳粉的定影性、耐偏移性等特性的平衡方面而言較佳。若酸值大於等於上述下限值，則容易引起下述的與含縮水甘油基的乙烯樹脂的反應，而使碳粉的耐偏移性變得良好。另一方面，若酸值小於等於上述上限值，則可防止由與含縮水甘油基的乙烯樹脂過度反應而引起的過於增稠，可防止碳粉於定影溫度區域內的損失模數變得過高。其結果可抑制定影性能降低。此外，本發明中，酸值是中和 1 g 樹脂所需的氫氧化鉀的 mg 數。

高分子量乙烯樹脂 (H) 並非必須為單獨的聚合物，亦可使用兩種或兩種以上的高分子量乙烯樹脂。此時，高分子量乙烯樹脂 (H) 整體較好的是滿足上述特性。另外，生成單獨的聚合物時，於聚合中途添加含有羧基的單體、或於聚合初期及後期分開添加，藉此亦可使羧基具有寬的分子內分佈。

<低分子量乙烯樹脂 (L)>

本發明中，含羧基的乙烯樹脂 (C) 中所含有的低分

子量乙烯樹脂 (L) 中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中較好的是於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有波峰，更好的是於大於等於 12,000 且未達 14,500 的區域具有波峰。若可溶於 THF 的部分在上述範圍內，則可獲得良好的定影性。波峰分子量大於等於上述下限值時，可良好地保持碳粉的保存性及耐久性。波峰分子量小於等於上述上限值時，可良好地保持定影性能。

低分子量乙烯樹脂 (L) 的酸值 (AVL) 較好的是 1.3 ~ 50.0 mgKOH/g，更好的是 3.0 ~ 10.0 mgKOH/g。若酸值在上述範圍內，則可發揮優異的定影性能與耐偏移性能。若酸值 (AVL) 大於等於上述下限值，則與高分子量乙烯樹脂 (H) 的相容性良好，可防止耐久性降低，而防止產生微細偏移。若酸值小於等於上述上限值，則可防止與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的反應性變得過大，可實質上防止對含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 與高分子量乙烯樹脂 (H) 的反應產生阻礙。另外，可良好地保持耐偏移性及定影性。

低分子量乙烯樹脂 (L) 並非必須為單獨的聚合物，亦可使用兩種或兩種以上的低分子量乙烯樹脂。此時，低分子量乙烯樹脂 (L) 整體，較好的是滿足上述特性。另外，生成單獨的聚合物時，於聚合中途添加含有羧基的單體、或於聚合初期及後期分開添加，藉此亦可使羧基具有寬的分子內分佈。

於本發明中，含羧基的乙烯樹脂 (C) 及含縮水甘油

基的乙烯樹脂 (E) 的製造方法，可採用溶液聚合、塊狀聚合、懸濁聚合、乳化聚合等公知的聚合方法及此等的組合。就分子量分佈的調整、高分子量乙烯樹脂 (H) 與低分子量乙烯樹脂 (L) 的混合性、羧基或縮水甘油基的分佈調整的簡便性而言，較適合的是採用溶液聚合、塊狀聚合或此等的組合。

含羧基的乙烯樹脂 (C) 可藉由如下方式來獲得：預先分別將高分子量乙烯樹脂 (H) 與低分子量乙烯樹脂 (L) 單獨聚合，再於熔融狀態或溶液狀態下將此等混合。另外，亦可藉由如下方式來獲得：使高分子量乙烯樹脂 (H) 或低分子量乙烯樹脂 (L) 中的一個單獨聚合後，於此乙烯樹脂的存在下將另一個乙烯樹脂聚合。

用於溶液聚合中的溶劑可列舉：苯 (benzene)、甲苯 (toluene)、乙苯 (ethylbenzene)、二甲苯 (xylene)、異丙苯 (cumene) 等芳香族烴，可單獨使用或使用此等的混合物。較好的是使用二甲苯。

聚合亦可使用聚合起始劑來進行，亦可不使用聚合起始劑而進行所謂的熱聚合。聚合起始劑，可使用通常可用作自由基 (radical) 聚合起始劑的聚合起始劑。例如可例示：2,2'-偶氮雙異丁腈 (2,2'-azobisisobutyronitrile)、2,2'-偶氮雙 (4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile))、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 (dimethyl-2,2'-azobis isobutyrate)、1,1'-偶氮雙 (1-環己烷腈) (1,1'-azobis(1-cyclohexane

carbonitrile))、2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈 (2-(carbamoyl azo)-isobutyronitrile)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷) (2,2'-azobis(2,4,4-trimethyl pentane))、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丙烷)等偶氮系起始劑，過氧化甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone peroxide)、過氧化乙醯丙酮、過氧化環己酮 (cyclohexanone peroxide) 等過氧化酮類，1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(過氧化第三丁基)環己烷、2,2-雙(過氧化第三丁基)丁烷等過氧縮酮(peroxy ketal)類，過氧化第三丁醇(tert Butyl hydroperoxide)、過氧化氫異丙苯 (Cumene hydro-peroxide)、過氧化 1,1,3,3-四甲基丁醇等過氧化氫類，過氧化二第三丁基、過氧化第三丁基異丙苯、過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、 α , α' -雙(過氧化第三丁基異丙基)苯等過氧化二烷基類，異丁醯過氧化物 (isobutyryl peroxide)、辛醯過氧化物 (octanoyl peroxide)、癸醯過氧化物 (decanoyl peroxide)、月桂醯過氧化物 (lauroyl peroxide)、3,5,5-三甲基己醯過氧化物、苯甲醯過氧化物 (benzoyl peroxide)、間甲苯醯過氧化物等二醯基過氧化物類，過氧化二碳酸二異丙酯 (diisopropyl peroxydicarbonate)、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化碳酸二-2-乙氧基乙酯、過氧化二碳酸二甲氧基異丙酯、過氧化碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁)酯等過氧化二碳酸酯類，乙醯基環己基磺醯基過氧化物等磺醯基過氧化物類，過氧化乙酸第三丁酯、過氧化異丁酸

第三丁酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化異丙苯新癸酸酯、過氧化己酸第三丁基-2-乙酯、過氧化月桂酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化碳酸第三丁基異丙酯、二過氧化間苯二甲酸二第三丁酯等過氧化酯類等。此等起始劑可單獨使用，或併用兩種或兩種以上。其種類、量可藉由反應溫度、單體濃度等來適當選擇。通常，聚合起始劑相對於 100 wt% 的所使用的單體而使用 0.01~10 wt% 的量。

如上述所示，本發明的結合樹脂至少包括：含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E)。就耐偏移性的觀點而言，含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的比率 (C/E) 用重量比表示，較好的是 87/13~99/1，更好的是 90/10~97/3。若含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的比率過高，則有黏度增大而無法獲得充分的定影性之情況。其原因在於，下述的羧基與縮水甘油基的反應中，交聯點間分子量縮短，交聯成分隨著反應的進行而過度收縮。藉此，低分子成分不會進入網眼內而與非交聯成分過度相分離，結果導致交聯成分的耐偏移性效果降低。另外，含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的比率過低時，不會充分生成由含羧基的乙烯樹脂與含縮水甘油基的乙烯樹脂的反應所生成的交聯成分，從而可能導致耐偏移性降低。

使含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 反應的方法，較好的是於熔融狀態下將至少一種

含羧基的乙烯樹脂 (C) 與至少一種含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 混合，並使此等反應的方法。上述方法可使用先前習知的方法。例如可採用：於附帶攪拌機的反應容器等中投入兩種樹脂，進行加熱而於熔融狀態下使此等反應的方法；或於溶劑的存在下使此等反應後，再進行脫溶劑的方法等。尤其好的是使用雙軸混練機的方法。具體可列舉：用亨舍爾混合機 (Henschel mixer) 等將含羧基的乙烯樹脂 (C) 及含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的粉體混合後，使用雙軸混練機進行熔融混練而使此等反應的方法；或將熔融狀態的含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 供於雙軸混練機，而使此等熔融混練、反應的方法。熔融混練、反應時的溫度根據含羧基的乙烯樹脂 (C) 及含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的種類而有所不同，一般為 $140^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ，較好的是 $150^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的範圍。反應溫度過低時，可能導致反應速度降低，而未充分地形成交聯體。為了獲得良好的耐偏移性，較好的是充分地形成交聯體。另外，反應溫度過高時，可能引起解聚合 ((depolymerization)) 而導致結合樹脂中的殘留揮發分增加。就維持碳粉的良好顯影特性及抑制臭味等問題的觀點而言，反應溫度較好的是小於等於預定溫度。

於優化脫模劑於碳粉中的分散性的目的下，亦可於含羧基的乙烯樹脂 (C) 及含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 中進而混合下述的脫模劑來進行熔融混練及反應。此外，亦可於含羧基的乙烯樹脂 (C) 及/或含縮水甘油基的乙烯樹

脂 (E) 的任一者的製造階段添加脫模劑，而製造含有脫模劑的含羧基的乙烯樹脂 (C) 及/或含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E)。其後，即使進行上述熔融混練及反應，亦可獲得良好的脫模劑的分散狀態。此時的脫模劑的添加量相對於 100 重量份的結合樹脂，較好的是小於等於 10 重量份。

將由此所獲得的樹脂冷卻、粉碎，而製成碳粉用結合樹脂。實施冷卻、粉碎的方法，亦可採用先前習知的任一種方法。另外，冷卻方法亦可使用鋼帶冷卻器 (steel belt cooler) 等來實施急速冷卻。

對於本發明的結合樹脂而言，藉由將不溶於 THF 的部分的量、含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的反應程度、及可溶於 THF 的部分的波峰分子量等調整在最佳範圍內，可於結合樹脂中的低分子成分與包括交聯成分在內的高分子成分之間形成適度的相分離結構，從而表現出優異的定影性能與耐偏移性能。此外，對彩色碳粉所要求的光澤性提高，而成為定影性能、耐偏移性能等對碳粉所要求的各種特性與對彩色碳粉所要求的光澤性的平衡性優異者。先前的單色用結合樹脂為高彈性，故而耐偏移性優異，但並不適用於彩色碳粉。即，存在無法表現出優異的光澤性能的問題。本發明可表現出優異的光澤性與對彩色碳粉所要求的各種特性的良好的平衡性。

本發明的彩色碳粉至少含有本發明的彩色碳粉用結合樹脂、著色劑及帶電調整劑。

本發明的彩色碳粉可藉由先前習知的方法來製造。本

發明的彩色碳粉較好的是藉由粉碎法而獲得。例如，至少添加本發明的彩色碳粉用結合樹脂、著色劑及帶電調整劑，若必要亦添加其他脫模劑等添加劑，利用粉體混合機充分地進行混合。其後，使用加熱輥 (roll)、捏合機 (kneader) 或擠壓機 (extruder) 等混練機進行熔融、混練，將各構成成分充分地混合。將其冷卻後，進行粉碎、分級。通常收集 4~15 μm 範圍的粒子，藉由粉體混合法塗滿表面處理劑，從而獲得碳粉。另外，亦可視需要而利用表面處理裝置等對碳粉進行球形化處理。表面處理的方法，例如可列舉：使其流入至高溫空氣噴氣流中而將碳粉球形化的方法，或藉由機械衝擊來除去碳粉的銳邊之方法等。

本發明的彩色碳粉的利用 JIS K-7121 規格所求得的玻璃轉移溫度 (T_g) 較好的是 45~75°C，更好的是 50~65°C。若 T_g 過低則保存性不足，若 T_g 過高則定影性不足。

另外，於本發明的彩色碳粉而言，於測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下，於 160°C 下的儲存模數 G' 較好的是大於等於 50 Pa 且小於等於 10,000 Pa，更好的是大於等於 100 Pa 且小於等於 5,000 Pa。藉由將儲存模數 G' 調整在上述範圍內，可獲得光澤性及各種特性的平衡性優異的彩色碳粉。

<脫模劑>

可使用先前習知者作為本發明的脫模劑。例如可列舉：低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、聚烯烴共聚物、聚烯烴蠟 (polyolefin wax)、石蠟 (paraffin wax)、微晶蠟

(microcrystalline wax)、費-托蠟 (Fischer Tropsch wax) 等脂肪族烴系蠟；氧化聚乙烯蠟等脂肪族烴系蠟的氧化物；堪地里拉蠟 (candelilla wax)、巴西棕櫚蠟 (carnauba wax)、木蠟、米糠蠟 (rice wax)、荷荷芭 (jojoba wax) 等植物系蠟；蜂蠟、羊毛脂 (lanolin)、鯨蠟 (spermaceti) 等動物系蠟；地蠟 (ozokerite)、礦蠟 (ceresin)、石蠟脂 (petrolatum) 等礦物系蠟；褐煤酸酯、蓖麻蠟 (castor wax) 等以脂肪酸酯為主成分的蠟；脫酸巴西棕櫚蠟等將脂肪酸酯部分或全部脫氧化而成者；進而棕櫚酸 (palmitic acid)、硬脂酸 (stearic acid)、褐煤酸 (montanic acid)、或進而具有長鏈烷基的長鏈烷基羧酸類等飽和直鏈脂肪酸；蕈苔酸 (brassic acid)、桐酸 (eleostearic acid)、十八碳四烯酸 (parinaric acid) 等不飽和脂肪酸；硬脂醇 (stearyl alcohol)、二十烷醇 (eicosyl alcohol)、二十二烷醇 (behenyl alcohol)、巴西棕櫚醇 (carnaubyl alcohol)、蠟醇 (ceryl alcohol)、蜜蠟醇 (melissyl alcohol)、或進而具有長鏈烷基的長鏈烷基醇 (alkyl alcohol) 等飽和醇；山梨糖醇 (sorbitol) 等多元醇；亞麻油醯胺 (linoleamide)、油醯胺 (oleamide)、月桂醯胺 (lauramide) 等脂肪醯胺，亞甲基雙硬脂醯胺 (methylene bis stearamide)、伸乙基雙癸醯胺 (ethylene bis capramide)、伸乙基雙月桂醯胺、六亞甲基雙硬脂醯胺等飽和脂肪酸雙醯胺；伸乙基雙油醯胺、六亞甲基雙油醯胺、N,N'-二油基己二醯胺 (N,N'-dioleoyl adipamide)、N,N'-二油基癸二醯胺 (N,N'-dioleoyl

sebacamide) 等不飽和脂肪醯胺；間二甲苯雙硬脂醯胺、N,N'-二硬脂醯基間苯二甲醯胺等芳香族系雙醯胺；硬脂酸鈣 (calcium stearate)、月桂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鎂 (magnesium stearate) 等脂肪酸金屬鹽；對脂肪族烴系蠟使用苯乙烯系單體或丙烯酸系單體、含有羧基的單體、含縮水甘油基的單體等乙烯基系單體而使其接枝 (graft) 化而成的蠟；二十二烷酸單甘油酯 (monoglyceride Behenate) 等脂肪酸與多元醇的部分酯化物；藉由將植物性油脂氫化而獲得的具有羥基的甲酯化合物；進而於硼酸 (boracic acid) 及硼酸酐的存在下，用含分子狀氧的氣體，對藉由乙烯聚合法或藉由石油系烴的熱分解的烯烴化法而獲得的具有一個或一個以上雙鍵的高級脂肪族烴、或由石油餾分所獲得的正石蠟混合物、或利用乙烯聚合法所獲得的聚乙烯蠟、或利用費-托反應 (Fischer Tropsch) 合成法所獲得的高級脂肪族烴等實施液相氧化，藉此所獲得的具有羥基、酯基或羧基等官能基的蠟；將利用二茂金屬 (metallocene) 觸媒所合成的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚庚烯、聚辛烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、丁烯-丙烯共聚物或長鏈烷基羧酸與多元醇進行縮合，或使長鏈烷基羧酸的鹵化物與多元醇進行反應所獲得的含有酯基的蠟等。此等脫模劑可單獨使用或組合使用兩種或兩種以上。本發明中，脫模劑的添加量相對於 100 重量份的結合樹脂，較好的是 0.2~12 重量份，更好的是 1~10 重量份，更好的是 2~8 重量份。此等的脫模

劑亦可於製造碳粉時進行添加，亦可如上述般添加至聚合物成分中、或於羧基與縮水甘油基進行反應時添加。此外，亦可將此等的添加法加以組合。

<帶電調整劑>

本發明的彩色碳粉為了保持帶正電性或帶負電性，較好的是含有帶電調整劑。帶電調整劑亦可使用先前習知的帶電調整劑。帶正電性的帶電調整劑，例如可列舉：利用苯胺黑（nigrosine）及脂肪酸金屬鹽等的改質物；三丁基苺基銨-1-羥基-4-萘磺酸鹽、四丁基四氟硼酸銨（tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate）等四級銨鹽，及此等的類似物即磷鹽（phosphonium salt）等鎗鹽（onium salt）及此等的色澱顏料；三苯基甲烷染料及此等的色澱顏料（色澱化劑有磷鎢酸、磷鉬酸、磷鎢鉬酸、丹寧酸（tannic acid）、月桂酸、沒食子酸、鐵氰化物、亞鐵氰化物（ferrocyanide）等）；高級脂肪酸的金屬鹽；二丁基氧化錫、二辛基氧化錫、二環己基氧化錫等二有機基氧化錫；二丁基硼酸錫、二辛基硼酸錫、二環己基硼酸錫等二有機基硼酸錫類；胍（guanidine）化合物、咪唑（imidazole）化合物、咪唑鎗（imidazolium）鹽類；進而藉由將（甲基）丙烯酸二烷基胺基烷基酯與苯乙烯系單體及視必要的丙烯酸系單體共聚後，用對甲苯磺酸烷基酯實施四級化等的方法而獲得的含有四級銨鹽基的共聚物。帶負電性的帶電調整劑，例如有效的是有機金屬錯合物、螯合物（chelate），有單偶氮（monoazo）金屬錯合物、乙醯丙酮（acetylacetone）金屬

錯合物、芳香族羥基羧酸金屬錯合物、芳香族二羧酸金屬錯合物、芳香族羥基羧酸或芳香族一元羧酸或芳香族聚羧酸及此等的金屬鹽或酐或酯類，雙酚 (bisphenol) 等雙酚衍生物，進而可列舉：配位中心金屬是選自由 Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn 及 Fe 所構成的族群且陽離子 (cation) 是選自氫離子、鈉離子 (sodium ion)、鉀離子 (potassium ion)、銨離子中的偶氮系金屬化合物，或配位中心金屬是選自由 Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti、Zr、Zn、Si、B、及 Al 所構成的族群且陽離子是選自由氫離子、鈉離子、鉀離子、銨離子及脂肪族銨所構成的族群中的芳香族羥基羧酸衍生物或芳香族聚羧酸衍生物的金屬化合物 (芳香族羥基羧酸衍生物及芳香族聚羧酸衍生物亦可具有烷基、芳基、環烷基、烯基、烷氧基、芳氧基、羥基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基、醯氧基、羧基、鹵素、硝基、氰基、醯胺基、胺基、或胺甲醯基作為取代基)、含有磺酸基的丙烯醯胺系單體、苯乙烯系單體及丙烯酸系單體的共聚物等將含有磺酸基的單體作為構成成分的聚合物等。尤其好的是含有選自由 Ca、Al、Zr、Zn、Cr 所構成的族群中的至少一種的水楊酸 (salicylic acid) 系金屬化合物。此等帶電調整劑可單獨使用，或亦可組合兩種或兩種以上進行使用。就帶電量與碳粉的流動性的平衡而言，帶電調整劑的添加量相對於 100 wt% 的結合樹脂，較好的是 0.05~10 wt%，更好的是 0.1~5 wt%，更好的是 0.2~3 wt%。另外，關於添加方法，可應用向碳粉內部添加、或實施外部添加的方法，或

組合此等的方法。

<著色劑>

本發明的彩色碳粉含有著色劑。著色劑可使用先前習知的顏料及染料。顏料例如可列舉：礦物耐曬黃 (mineral fast yellow)、臍橙黃 (navel yellow)、萘酚黃 (naphthol yellow) S、漢沙黃 (hansa yellow) G、永固黃 (permanent yellow) NCG、酒石黃色澱 (tartrazine lake)、鉬橙 (molybdate orange)、永固橙 (permanent orange) GTR、吡唑啉酮橙 (pyrazolone orange)、聯苯胺橙 (benzidine orange) G、永固紅 4R、視紅鈣鹽 (watching red calcium salt)、曙紅色澱 (eosin lake)、亮胭脂紅 (brilliant carmine) 3B、錳 (manganese) 紫、永固紫 (fast violet) B、甲基紫色澱 (methylviolet lake)、鈷藍 (cobalt blue)、鹼性藍色澱 (alkali blue lake)、維多利亞純藍色澱 (Victoria blue lake)、酞菁藍 (Phthalocyanine Blue)、永固天藍 (fast sky blue)、陰丹士林藍 (indanthrene blue) BC、鉻綠 (chrome green)、顏料綠 (pigment green) B、孔雀綠色澱 (malachite green lake)、最終黃綠 (Final yellow green) G 等。深紅色 (magenta) 用著色顏料，可列舉：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、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C.I. 顏料紫色 (Pigment Violet) 19、C.I.

還原紅 (Vat Red) 1、2、10、13、15、23、29、35 等。藍綠色 (cyan) 用著色顏料，可列舉：C.I.顏料藍 2、3、15、15:1、15:2、15:3、16、17、C.I.酸性藍 (acid blue) 6、C.I.酸性藍 45 或於酞菁 (phthalocyanine) 骨架中取代 1~5 個鄰苯二甲醯亞胺甲基 (phthalimide methyl) 而成的銅酞菁顏料等。黃色 (yellow) 用著色顏料，可列舉：C.I.顏料黃 (yellow) 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、93、97、155、180、185、C.I.還原黃 (vat yellow) 1、3、20 等。黑色顏料，可列舉：爐黑 (furnace black)、槽黑 (channel black)、乙炔黑 (acetylene black)、熱解碳黑 (thermal black)、燈黑 (lampblack) 等碳黑 (carbon black) 等。染料可列舉：C.I.直接紅 (direct red) 1、C.I.直接紅 4、C.I.酸性紅 1、C.I.鹼性紅 (basic red) 1、C.I.媒染紅 (mordant red) 30、C.I.直接藍 1、C.I.直接藍 2、C.I.酸性藍 9、C.I.酸性藍 15、C.I.鹼性藍 3、C.I.鹼性藍 5、C.I.媒染藍 7、C.I.直接綠 6、C.I.鹼性綠 4、C.I.鹼性綠 6、溶劑黃 (solvent yellow) 162 等。此等著色劑可單獨使用，或亦可組合兩種或兩種以上進行使用。著色劑於碳粉中的添加量相對於 100 wt% 的結合樹脂，較好的是 0.05~20 wt%，更好的是 0.1~15 wt%，更好的是 0.2~10 wt%。

另外，本發明的彩色碳粉於不妨礙本發明的效果的範圍內，例如亦可視需要而添加一部分下述化合物等進行使用：聚氯乙稀 (polyvinyl chloride)、聚乙酸乙稀酯 (polyvinyl

acetate)、聚酯 (polyester)、聚乙炔丁醛 (polyvinyl butyral)、聚胺基甲酸酯 (polyurethane)、聚醯胺 (polyamide)、松香 (rosin)、聚合松香、改質松香、萜烯 (terpene) 樹脂、苯酚 (phenol) 樹脂、芳香族石油樹脂、氯乙烯 (vinyl chloride) 樹脂、苯乙烯-丁二烯樹脂、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、色滿 (chroman)-茚 (indene) 樹脂、三聚氰胺 (melamine) 樹脂等。

<表面處理劑>

本發明的彩色碳粉較好的是藉由對碳粉的表面添加表面處理劑，而使此表面處理劑存在於碳粉與載劑 (carrier)、或碳粉相互之間。藉由添加表面處理劑，可提高粉體流動性、保存性、帶電穩定性及環境穩定性，且亦可進而提高顯影劑的壽命。表面處理劑可使用先前習知的表面處理劑。例如可列舉：矽土 (silica) 微粉體、氧化鈦微粉體及此等的疏水化物等。矽土微粉體可使用濕式矽土、乾式矽土、乾式矽土與金屬氧化物的錯合物等，進而可使用利用有機矽化合物等將此等進行疏水化處理而成者。疏水化處理例如可列舉下述方法等：用矽烷 (silane) 化合物對由矽鹵素化合物的蒸氣相氧化所生成的矽土微粉體加以處理，並用有機矽化合物加以處理。用於疏水化處理中的矽烷化合物，例如可列舉：六甲基二矽氮烷 (hexamethyldisilazane)、三甲基矽烷 (trimethyl silane)、三甲基氯矽烷 (trimethyl chloro silane)、三甲基乙氧基矽

烷、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷、烯丙基二甲基氯矽烷 (allyl dimethyl chloro silane)、烯丙基苯基二氯矽烷、苄基二甲基氯矽烷、溴甲基二甲基氯矽烷 (bromo methyl dimethyl chloro silane)、 α -氯乙基三氯矽烷 (chloro ethyl trichloro silane)、 β -氯乙基三氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷、三有機基矽烷基硫醇 (triorgano silyl mercaptan)、三甲基矽烷基硫醇、丙烯酸三有機基矽烷基酯、乙基二甲基乙醯氧基矽烷 (vinyl dimethyl acetoxy silane)、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、六甲基二矽氧烷 (hexamethyldisiloxane)、1,3-二乙基四甲基二矽氧烷、1,3-二苯基四甲基二矽氧烷等。用於疏水化處理的有機矽化合物，例如可列舉：二甲基矽油 (dimethyl silicone oil)、甲基苯基矽油、 α -甲基苯乙烯改質矽油、氯苯基矽油、氯改質矽油等矽油類。另外，亦可使用對氧化鈦微粉末實施油 (oil) 處理而成者，或 $0.03 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 的乙烯樹脂的微粒子等。此等以外的表面處理劑，亦可使用：聚氟乙烯、硬脂酸鋅、聚偏氟乙烯等潤滑劑，氧化鈷、碳化矽、鈦酸鋇 (strontium titanate)、磁性粉、氧化鋁 (alumina) 等研磨劑，碳黑、氧化鋅、氧化銻、氧化錫等導電性賦予劑等。只是，就獲得具有平衡性良好的光澤性等性能的彩色碳粉的觀點而言，亦可不包含。此外，表面處理劑的形狀，亦可使用粒徑小於等於 100 nm 的小粒徑的粒子、粒徑大於等於 100 nm 的大粒徑的粒子、八面體狀、六面體狀、針狀、纖維狀等各種形狀者。表面

處理劑亦可單獨使用或組合使用兩種或兩種以上。此表面處理劑的添加量於 100 重量份的碳粉中，較好的是 0.1~10 重量份，更好的是 0.1~5 重量份。

<載劑>

將本發明的彩色碳粉用作二成分顯影劑時，可使用先前習知者作為載劑。例如可使用包括表面氧化或未氧化的鐵、鈷 (cobalt)、錳 (manganese)、鉻、稀土類等金屬及此等的合金或氧化物的平均粒徑為 20~300 μm 的粒子。亦可使用利用苯乙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂、矽 (silicone) 系樹脂、聚酯樹脂、氟系樹脂等對此等的載劑實施表面塗佈而成者。

藉由本發明所獲得的彩色碳粉可用於公知的各種顯影製程 (process) 中。例如可無限制地列舉：乾粉 (cascade) 顯影法、磁刷法、粉末雲 (powder cloud) 法、接觸 (touch down) 顯影法、將利用粉碎法所製造的磁性碳粉用作載劑的所謂微粒碳粉 (micro-toning) 法、利用磁性碳粉彼此之間的摩擦帶電而獲得必要的碳粉電荷的所謂雙極磁碳粉法 (bipolar magnetic toner) 等。另外，藉由本發明所獲得的彩色碳粉亦可用於先前習知的毛刷 (fur brush) 法、刀片 (blade) 法等各種清洗方法中。另外，藉由本發明所獲得的彩色碳粉可用於先前習知的各種定影方法中。具體而言可例示：無油熱輥法、塗油熱輥法、加熱帶定影法、閃蒸 (flash) 法、烘焙 (oven) 法、壓力定影法等。另外，亦可用於採用電磁感應加熱方式的定影裝置中。此外，亦可

用於具有中間轉印步驟的圖像形成方法中。

實施例

以下藉由實施例具體說明本發明，但本發明並不限於此。再者，以下若無特別說明，則「份」表示重量份。另外，資料的測定法及判定法如下所示。

<酸值>

本實施例的酸值是以如下方式算出。將經精確稱量的試樣 (sample) 溶解於二甲苯：正丁醇=1：1 重量比的混合溶劑中。用預先標定的 N/10 氫氧化鉀的醇溶液 (於 7 g 的特級氫氧化鉀中添加 5 g 的離子交換水，用 1 級乙醇調將其調製成 1 L (升 (liter))，用 N/10 鹽酸與 1% 酚酞 (phenolphthalein) 溶液將滴定度標定為 F 而成者) 進行滴定，並依據下式由其中和量算出酸值。

$$\text{酸值 (mgKOH/g)} = (\text{N/10 KOH 滴定量 (ml)} \times \text{F} \times 5.61) / (\text{試樣 g} \times 0.01)$$

<波峰分子量>

本實施例的波峰分子量是利用 GPC (凝膠滲透色譜) 法所求的量，是用單分散標準聚苯乙烯製作校準曲線而獲得的換算分子量。測定條件如下所示。

GPC 裝置：SHODEX GPC SYSTEM-21 (Showa Denko K.K.)

DETECTOR：SHODEX RI SE-31 (Showa Denko K.K.)

COLUMN：將 3 根 SHODEX GPC KF-807L 與 1 根 GPC KF-800D (Showa Denko K.K.) 串聯使用

溶劑：四氫呋喃（THF）

流速：1.2 ml/分鐘

試樣濃度：0.002 g-resin/ml-THF

注入量：100 μ L

對於試樣溶液，於測定前使用過濾器（filter）將不溶於 THF 的成分除去。另外，測定碳粉的分子量時，使 10 wt% 的碳粉充分地溶解於 90 wt% 的 THF 之後，添加 50 重量份的 Simgon talc、50 重量份的鈦（CR-95），進行離心分離，將所獲得的上清液調整為預定濃度，再進行測定。

<不溶於 THF 的部分>

本發明的結合樹脂的不溶於 THF 的部分是藉由如下方式算出。將 0.4 g 樹脂、39.5 g 的 THF 投入至 50 ml 附帶蓋子的玻璃製試管中。於轉數為 50 rpm、22°C 的條件下將此試管攪拌 48 小時後，於 22°C 下靜置 24 小時。其後，將 5 g 的試管的上清液於 150°C 下乾燥 1 小時。之後測定其重量，將其重量設為 Xg，根據下式算出不溶於 THF 的部分的比率（wt%）。

再者，結合樹脂具有蠟，蠟中存在不溶於 THF 的蠟時，不溶於 THF 的蠟不包括在不溶於 THF 的部分中。本說明書中，不溶於 THF 的部分是指不溶於 THF 中的凝膠部分。

$$\text{不溶於 THF 的部分 (wt\%)} = \frac{(0.4 / (0.4 + 39.5)) - X / 5}{0.4 / (0.4 + 39.5)} \times 100$$

另外，本發明的彩色碳粉的不溶於 THF 的部分是如下方式求得。秤量 1.0 g 碳粉，將其投入至圓筒濾紙中。投入至索氏 (Soxhlet) 萃取器中，用 200 ml 的 THF 萃取 12 小時，將所萃取的可溶部分蒸發 (evaporate)。其後，將其於 100°C 下真空乾燥 6 小時後，測定可溶於 THF 的部分的重量。將所測定的重量設為 Xg。將碳粉中的樹脂以外的成分量設為 Yg，根據下述式來計算不溶於 THF 的部分的比率 (wt%)。

$$\text{不溶於 THF 的部分 (wt\%)} = \frac{1.0 - (X + Y)}{1.0 - Y} \times 100$$

<軟化點 (Tm) >

本發明的 Tm 的測定，是使用島津製作所製造的高架式流動試驗機 (flow tester) CFT-500。於模具 (dies) 的細孔徑為 1 mm、加壓為 20 kg/cm²、升溫速度為 6°C/分鐘的條件下，對相當於使 1 cm³ 的試樣熔融流出時的流出開始點至流出結束點的高度的 1/2 時的溫度加以測定，並將其設為 Tm。

<環氧值>

依據以下順序計算環氧值。精確稱量 0.2~5 g 的樹脂試樣，將其投入至 200 ml 的三角燒瓶 (flask) 中。其後，添加 25 ml 的二噁烷 (dioxane) 而使其溶解。添加 25 ml 的 1/5 當量的鹽酸溶液 (二噁烷溶劑)，將三角燒瓶塞緊並加以充分混合。其後靜置 30 分鐘。接著，添加 50 ml 的甲苯-乙醇混合溶液 (1:1 容量比) 後，將甲酚紅 (cresol red) 指示劑是用 1/10 當量氫氧化鈉水溶液進行滴定。根據滴定

結果，依據下式計算環氧值 (Eq/100 g)。

$$\text{環氧值 (Eq/100 g)} = [(B - S) \times N \times F] / (10 \times W)$$

在此，W 是試樣採集量 (g)，B 是空白試驗所需的氫氧化鈉水溶液的量 (ml)，S 是試樣的試驗所需的氫氧化鈉水溶液的量 (ml)，N 是氫氧化鈉水溶液的當量濃度，及 F 是氫氧化鈉水溶液的滴定度。

<殘留揮發物的定量方法 (內標法)>

精確稱量 0.01 g 的 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene)，於 70 mL 的丙酮 (acetone) 中進行稀釋。其後充分混合，製成內標液。將此時的內標液中的 1,2-二氯苯濃度設為 z。添加 1 g 所測定的樹脂及 1 g 的內標液，分別精確稱量 20 g 的丙酮並加以混合，而使樹脂溶解 (樹脂：x₀ g，內標液：y₀ g)。溶解後將其靜置，使沈澱與上清液分離。於下述條件下用氣相層析儀 (gas chromatography) 對 3 μL 的此上清液進行分析。

裝置：GL Sciences (股)

GC-353 管柱：50 m* 0.25 mm

ULBON HR-1

管柱溫度：60°C

射出 (injection) 溫度：180°C

氮氣流量：10 ml/分鐘

試樣溶液：5%的丙酮溶液

溶液注入量：：3 μL

檢測器：FID

根據所獲得的氣體層析圖 (gas chromatogram) 而確定樹脂內所含有的揮發成分。繼而，對此等揮發成分進行定量。在此以苯乙烯為例加以說明，但對於其他成分亦可同樣進行。

首先，製作所確定的成分的校準曲線。

校準曲線的製作是以如下方式進行。

1. 精確稱量 0.2 g 的 1,2-二氯苯、0.1 g 的苯乙烯，將其置於 20 mL 的螺旋 (screw) 管中，用 10 g 的丙酮進行稀釋。其後充分混合。

2. 精確稱量 0.2 g 的 1,2-二氯苯、0.2 g 的苯乙烯，將其置於 20 mL 的螺旋管中，並用 10 g 的丙酮進行稀釋。其後充分混合。

3. 精確稱量 0.2 g 的 1,2-二氯苯、0.3 g 的苯乙烯，將其置於 20 mL 的螺旋管中，用 10 g 的丙酮進行稀釋。其後充分混合。

4. 於 20 mL 的螺旋管中用微量注射器 (microliter syringe) 分別取得 1 μ L 的上述 1~3 步驟中所製備的試樣，用 10 g 的丙酮進行稀釋。其後充分混合。

5. 於上述條件下，將 4 步驟中所獲得的試樣分別注入到氣相層析儀 (gas chromatography) 中。

6. 自氣相層析儀，根據各試樣的濃度而獲得 AREA 值。

7. 相對於苯乙烯/1,2-二氯苯的 AREA 值的比 ($=x_1$)，繪製 (plot) 苯乙烯/1,2-二氯苯的重量比 ($=y_1$)。用最小平方法算出一次近似式： $Y=ax+b$ ，製作校準曲線。

確認此時的 R^2 值大於等於 0.9800。未達 0.9800 時，再次製作校準曲線。

試樣中的苯乙烯量是以如以方式算出。

1. 將自氣相層析儀所獲得的試樣中的苯乙烯的 AREA 值與 1,2-二氯苯的 AREA 值的比值設為 x_2 。

2. 將 x_2 代入校準曲線的一次近似式，算出苯乙烯/1,2-二氯苯的重量比 ($=y_2$)。

3. 藉由下式算出樹脂中的苯乙烯的量。

$$\text{苯乙烯量 (ppm)} = y_2 * z * y_0 / (1000000x_0)$$

關於碳粉，亦同樣地進行測定。

<分子量大於等於 40 萬的成份的量>

結合樹脂中的分子量大於等於 40 萬的成份的重量比，是由藉由 GPC 測定所獲得的分子量分佈曲線的面積比而算出。具體而言是根據下式算出。

$$\text{分子量大於等於 40 萬的成份的重量比 (wt\%)} = \left\{ \frac{\text{(分子量大於等於 40 萬且小於等於 3600 萬的面積累計值)}}{\text{(分子量大於等於 100 且小於等於 3600 萬的面積累計值)}} \right\} \times 100$$

接著，以下記載本發明中所進行的碳粉的評價方法。

1. 光澤性

利用將市售的電子照相影印機加以改造而成的影印機來製作未定影圖像。其後，使用將市售的影印機的定影部加以改造而成的熱輥定影裝置，將熱輥的定影速度設置為 125 mm/秒，於 150°C 的溫度使此未定影圖像定影。用麥克

貝思 (macbeth) 式反射濃度計測定此時定影圖像的圖像濃度，並實施調整以使濃度達到 1.4。使用變角光澤計 GM-3D (村上色彩技術研究所製造)，於入射角為 75° 的條件下測定所獲得的定影圖像的光澤度。另外，上述影印機的氣體環境的溫度為 22°C，相對濕度為 55%。

(評價基準)

○：30% ≤ 光澤度

△：25% ≤ 光澤度 < 30%

×：光澤度 < 25%

2. 定影評價

以 5°C 的間隔改變定影滾筒的溫度，用 72 張/分鐘的複印速度 (copy speed) 進行複印。於所複印的純黑部分與白紙之間，以 1 kgf 的力使砂橡皮 (TOMBOW 鉛筆公司製造的塑膠砂橡皮 “MONO”) 往返 10 次。用墨水濃度計測定純黑部分的黑度 (blackness)。用濃度比表示碳粉的殘留比率，以殘留大於等於 60% 的最低溫度進行評價。

◎：小於等於 140°C

○：高於 140°C 且小於等於 150°C

△：高於 150°C 且小於等於 160°C

×：高於 160°C

3. 偏移評價

對複印時發生偏移的溫度進行評價。

◎：大於等於 230°C

○：大於等於 220°C 且低於 230°C

△：大於等於 210°C 且低於 220°C

x：低於 210°C

4. 粉碎性評價

製造碳粉時，採集一部分實施雙軸混練冷卻而成者，將其粉碎。用噴射粉碎機 (jet mill) 進行粉碎，以使其粒度集中在 10 目下、16 目上。用庫爾特計數器測定粒度分佈，求得 5~20 μ 的粒度比例。

◎：大於等於 85%

○：大於等於 70% 且未達 85%

△：大於等於 50% 且未達 70%

x：未達 50%

5. 顯影耐久性評價

使用上述碳粉，用市售的高速影印機 (72 張/分鐘的複印速度 (copy speed)) 連續複印 10,000 張。其後，對具有線寬為 100 μ m 的線的原紙 (base paper) 進行複印，以確認 (check) 再現性。預先於紙面上利用顯微鏡 (microscope) 觀察上述原紙，測定 5 點線寬。將此紙複印並使其定影後的複印紙，亦同樣測定 5 點線寬。分別求得原紙與複印紙的線寬的平均值。根據下式所表示的線寬增加量 δ ，以如下方式進行評價。

線寬增加量 $\delta =$ 複印紙線寬 - 原紙線寬

○： $\delta < 5 \mu$ m

△： $5 \leq \delta < 10 \mu$ m

x： $\delta \geq 10 \mu$ m

[含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的製造例]

<製造例 E-1>

於經氮氣置換的燒瓶中投入 50 份的二甲苯，並進行升溫，於二甲苯回流下，用 5 小時連續添加預先所混合溶解的 78 份的苯乙烯、20.5 份的丙烯酸正丁酯、1.5 份的甲基丙烯酸縮水甘油酯、及 0.5 份的過氧化二第三丁基。接著，繼續回流 1 小時。其後，將內部溫度保持在 130°C，添加 0.5 重量份%的過氧化二第三丁基，繼續反應 1 小時。接著，添加 0.5 重量份%的過氧化二第三丁基，反應 2 小時，藉此使反應結束，而獲得聚合液。將其於 200°C、10 mmHg 的容器 (vessel) 中進行閃蒸 (flash) 而將溶劑等蒸餾除去。所獲得的乙烯樹脂的物性值示於表 1 中。

<製造例 E-2~E-5>

用表 1 中所示的投入量來進行與製造例 E-1 相同的操作，而獲得含縮水甘油基的乙烯樹脂 E-2~E-5。此等的物性值示於表 1 中。

<製造例 E-6>

依據日本專利特開 2002-189316 號公報的製造例 A-1，來獲得含縮水甘油基的乙烯樹脂 E-6。具體而言，如下所示。於經氮氣置換的燒瓶中投入 75 份的二甲苯，並進行升溫。於二甲苯回流下，用 5 小時連續添加 65 份的苯乙烯、30 份的丙烯酸正丁酯、5 份的甲基丙烯酸縮水甘油酯及 1 份的過氧化二第三丁基。接著，繼續回流 1 小時。其後，進行兩次 2 小時的殘留單體聚合，而獲得聚合液。其

後，將溶劑等蒸餾除去。所獲得的含縮水甘油基的乙烯樹脂 E-6 的物性值為：環氧值為 0.039 Eq/100 g，重量平均分子量 Mw 為 30,000。

< 製造例 E-7 >

依據日本專利特開平 10-90943 號公報的製造例 A，而獲得含縮水甘油基的乙烯樹脂 E-7。具體而言，如下所示。於經氮氣置換的燒瓶中投入 75 份的二甲苯。進行升溫，於二甲苯回流下，用 5 小時連續添加 55 份的苯乙烯、40 份的丙烯酸正丁酯、5 份的甲基丙烯酸縮水甘油酯、2 份的過氧化二第三丁基，進而回流 1 小時。其後，進行兩次 2 小時的殘單體聚合，而獲得聚合液。其後，將溶劑等蒸餾除去，實施冷卻及粉碎。所獲得的含縮水甘油基的乙烯樹脂 E-7 的重量平均分子量為 19,000，環氧值為 0.035 Eq/100 g。

表 1

	單位	製造例						
		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
苯乙烯	份	78	81.5	75	76	76	65	55
丙烯酸正丁酯	份	20.5	18.5	23.5	21.5	15	30	40
甲基丙烯酸縮水甘油酯	份	1.5	1.5	1.5	0.65	13	5	5
過氧化二第三丁基 (第一次)	份	0.5	1.5	0.25	0.5	0.5	1	2
過氧化二第三丁基 (第二次)	份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
過氧化二第三丁基 (第三次)	份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
二甲苯	份	50	50	40	50	50	75	75
環氧值	Eq/100g	0.012	0.012	0.012	0.005	0.095	0.039	0.035
波峰分子量		45,000	25,000	70,000	45,000	45,000	30,000 (重量平均分子量)	19,000 (重量平均分子量)

[低分子量乙烯樹脂 (L) 的製造例]

<製造例 L-1>

於經氮氣置換的燒瓶中投入 75 份的二甲苯，進行升溫，於二甲苯回流下，用 5 小時連續添加預先混合溶解的 80.5 份的苯乙烯、18.5 份的丙烯酸正丁酯、1.0 份的甲基丙烯酸、2.5 份的過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 (tertbutyl peroxy-2-ethylhexanoate)，接著，繼續回流 1 小時。其後，將內部溫度保持在 98°C，添加 0.5 重量份的過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯，繼續反應 1 小時。接著，添加 0.5 重量份的過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯，反應 2 小時，藉此使反應結束，而獲得聚合液 (L-1)。所獲得的乙烯樹脂的物性值示於表 2 中。

<製造例 L-2~L-9>

用表 2 中所示的投入量，進行與製造例 L-1 相同的操作，而獲得低分子量乙烯樹脂 L-2~L-9。此等的物性值示於表 2 中。

29215pif1

為第 9 7 1 3 2 9 8 3 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：100年6月3日

表 2

	單位	製造例								
		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	L-9
二甲苯	份	75	75	75	75	75	75	75	75	75
苯乙烯	份	80.5	81.3	76.5	83	79	81.5	73.5	84	80
丙烯酸正丁酯	份	18.5	18.5	18.5	16	20	18.5	18.5	15	19
甲基丙烯酸	份	1	0.2	5	1	1	0	7.5	1	1
過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯(第一次)	份	2.5	2.5	2.5	3	2.3	2.5	2.5	5	2
過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯(第二次)	份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯(第三次)	份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
波峰分子量		13500	13500	13500	11000	14500	13500	13500	8000	18000
酸值	KOHmg/g	6.5	1.3	32.5	6.5	6.5	0	48.75	6.5	6.5

[高分子量乙烯樹脂 (H) 的製造例]

<製造例 H-1>

將 74.0 份的苯乙烯、23.5 份的丙烯酸正丁酯、2.5 份的甲基丙烯酸作為乙烯單體而投入至經氮氣置換的燒瓶中。將內部溫度升溫至 120°C 後，保持在相同溫度，進行 10 小時塊狀聚合。接著，添加 50 份的二甲苯與 0.2 份的二丙烯酸-1,8-辛二酯，一邊保持在 130°C，一邊用 8 小時連續添加預先混合溶解的 0.1 份的過氧化二丁基與 60 份的二甲苯。接著，添加 0.2 wt% 的 1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5 三甲基環己烷，繼續反應 2 小時。其後，進而添加 0.5 wt% 的 1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5 三甲基環己烷，保持 2 小時，藉此結束反應，而獲得高分子量聚合液 (H-1)。所獲得的乙烯樹脂的物性值示於表 3 中。

<製造例 H-2~H-6>

用表 3 所示的投入量，進行與製造例 H-1 相同的操作，而獲得高分子量乙烯樹脂 H-2~H-6。此等的物性值示於表 3 中。

29215pifl

為第 9 7 1 3 2 9 8 3 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：100年6月3日

表 3

單位	製造例					
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
苯乙烯	74	75	73.5	74	76.5	71.9
丙烯酸正丁酯	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
甲基丙烯酸	2.5	1.5	3	2.5	0	4.6
塊狀聚合溫度	120	120	120	120	120	120
二甲苯	50	50	50	50	50	50
二丙烯酸-1,8-辛二酯	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2
波峰分子量	30 萬	30 萬	30 萬	20 萬	30 萬	30 萬
酸值	16.25	9.75	19.5	16.25	0	29.9

[含羧基的乙烯樹脂 (C) 的製造例]

<製造例 C-1~C-12>

以高分子量乙烯樹脂 (H) 與低分子量乙烯樹脂 (L) 的重量比成為表 4 中所記載的比率之方式，將各聚合液混合。其後，將其於 200°C、1.33 kPa 的容器 (vessel) 中進行閃蒸 (flash)，以蒸餾除去溶劑等，而獲得樹脂 C-1~C-12。所獲得的乙烯樹脂的物性值示於表 4 中。

<製造例 C-13>

依據日本專利特開 2002-189316 號公報的製造例 B-1 來獲得樹脂 C-13。具體而言，如下所示。

首先，於包含 57.4 份的苯乙烯、11.9 份的丙烯酸正丁酯、0.7 份的甲基丙烯酸與 30 份的二甲苯溶劑的溶液中均勻地溶解相對於 100 份的苯乙烯為 0.6 份的過氧化二第三丁基，以 750 cc/h，將由此而製成的溶液連續地供給至內部溫度保持在 190°C、內壓保持在 0.59 MPa 的 5 L 的反應器中。使此等聚合，而獲得低分子量聚合液。

另外，將 75 份的苯乙烯、23.5 份的丙烯酸正丁酯、1.5 份的甲基丙烯酸作為乙烯單體投入至經氮氣置換的燒瓶中。將內部溫度升溫至 120°C 後，進行 10 小時塊狀聚合。繼而，添加 50 份的二甲苯，一邊保持在 130°C，一邊用 8 小時連續添加 0.7 份的過氧化二丁基及 50 份的二甲苯。接著，實施 2 小時殘留單體聚合，而獲得高分子量聚合液。所獲得的乙烯樹脂的物性值為：酸值為 7.3 mgKOH/g，T_g 為 58°C。

最後，將 100 份的上述低分子量聚合液與 60 份的高分子量聚合液混合。其後，將溶劑等蒸餾除去。

<製造例 C-14>

依據日本專利特開 2002-189376 號公報的製造例 B-2 來獲得樹脂 C-14。具體而言，如下所示。於製造例 C-13 中，於製造低分子量聚合液時，將苯乙烯的 57.4 份變更為 54.6 份並將甲基丙烯酸酯的 0.7 份變更為 3.5 份，除此以外，以與製造例 C-1 相同的反式獲得含羧基的乙烯樹脂 C-14。

<製造例 C-15>

依據日本專利特開平 10-90943 號公報的製造例 A 來獲得樹脂 C-15。具體而言，如下所示。向作為乙烯單體的包含 56.0 份的苯乙烯、11.9 份的丙烯酸正丁酯、2.1 份的甲基丙烯酸與 30 份的二甲苯溶劑的溶液中，均勻地溶解相對於 100 份的乙烯單體為 0.6 份的過氧化二第三丁基，將由此而製成的溶液聚合，而獲得乙烯樹脂聚合液。其後，蒸餾除去溶劑等，並實施冷卻及粉碎。所獲得的含羧基的乙烯樹脂 C-15 的波峰分子量為 18,000，Tg 為 59°C，酸值為 19 mgKOH/g。

<製造例 C-16>

以高分子量乙烯樹脂 H-1 與低分子量乙烯樹脂 L-1 的重量比為 40:60 至方式來調配聚合液，除此以外與製造例 C-1 而獲得樹脂 C-16。所獲得的樹脂的物性值示於表 4 中。

<製造例 C-17>

進一步添加 2 份的石蠟、HNP-9（日本精蠟股份有限

公司製造),除此以外以與製造例 C-1 相同的方式獲得樹脂 C-17。

表 4

	單位	製造例							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
高分子量乙烯樹脂 (H)		H1	H2	H3	H4	H1	H1	H1	H1
高分子量乙烯樹脂 (L)		L1	L2	L3	L1	L4	L5	L1	L1
高分子量乙烯樹脂 (H) 的比率	份	20	20	20	20	20	20	10	30
高分子量乙烯樹脂 (L) 的比率	份	80	80	80	80	80	80	90	70
酸值	KOHmg/g	8.5	3.0	30	8.5	8.5	8.5	7.5	9.4

	單位	製造例				
		C-9	C-10	C-11	C-12	C-16
高分子量乙烯樹脂 (H)		H5	H1	H1	H1	H1
高分子量乙烯樹脂 (L)		L6	L8	L9	L1	L1
高分子量乙烯樹脂 (H) 的比率	份	20	20	20	50	40
高分子量乙烯樹脂 (L) 的比率	份	80	80	80	50	60
酸值	KOHmg/g	0.0	8.5	8.5	11.4	10.4

[彩色碳粉用結合樹脂 (R) 的製造例]

<製造例 R-1~R-17、及 R-21~R-22>

以含羧基的乙烯樹脂 (C) 與含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的重量比成為表 5 及表 6 記載的比率之方式,將各樹脂混合。其後,一邊用溫度設定為表 5 及表 6 中所記載的反應溫度的雙軸混練機 (KEXN S-40 型,栗本鐵工所製)使其反應,一邊於中途以 2.0 MPa 一次性壓入水。樹脂與水的接觸時間為 1.5 秒。接著,於上述設置於靠近水的壓入口的出口側的減壓口,安裝減壓泵 (pump),將絕對壓減壓為 0.095 MPa,而除去揮發成分。滯留 90 秒後,實施冷卻、粉碎,而獲得結合樹脂 R-1~R-24。冷卻是使

用鋼帶冷卻器 (NR3-Hi DOUBLE Cooler, 日本 BELTING 股份有限公司製造), 在冷卻水溫為 10°C、冷卻水量為 90 L/分鐘、傳送帶速度為 6 m/分鐘的條件下進行。物性值示於表 5 及表 6 中。

[電子照相碳粉 (T) 的製造例]

<製造例 T-1~T-17、及 T-21~T-22>

相對於 100 重量份的表 6 所記載的結合樹脂 (R), 而添加 6 重量份的碳黑 (MA100: 三菱化成製)、2.5 重量份的聚丙烯蠟 (HI-WAX NP105, 三井化學製)、0.5 重量份的帶電調整劑 (T-77, HODOGAYA CHEMICAL 工業公司製造), 用亨舍爾混合機加以混合。其後, 用雙軸混練機 (PCM-30 型, 池貝機械製) 於雙軸混練機吐出部樹脂溫度為 120°C, 滯留時間為 30 秒的條件下將其混練。接著, 實施冷卻、粉碎及分級。獲得用庫爾特計數器所測定的體積中值直徑 D50 約為 8 μm 的彩色碳粉 T-1~T-17、及 T-21~T-22。

(實施例 1~15 及比較例 1~4)

於 3 重量份的彩色碳粉 T-1 中混合 97 重量份的載劑 (POWDER TECH 股份有限公司製造, F-150), 製成顯影劑。將市售的高速影印機加以改造, 並描繪圖像, 藉此進行評價。對於其他碳粉 (T-2~T-17、及 T-21~T-22) 亦同樣地製成顯影劑, 並進行評價。結果示於表 5 及表 6 中。

此外, 實施例 15 的樹脂 R-22 如上述<製造例 C-17>所揭示而含有石蠟。如上所述, 本說明書中, 不溶於 THF

的部分定義為不溶於 THF 的凝膠部分。因此，實施例 15 的不溶於 THF 的部分是指不包括石蠟的情況下的樹脂 R-22 的不溶於 THF 的部分。

29215pif1

為第 9 7 1 3 2 9 8 3 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：100年6月3日

表 5

實施例	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
硬粉 (T)	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11	T-12	T-13	T-21	T-22
綜合樹脂 (R)	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-21	R-22
含羧基的乙烯樹脂 (C)	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-1	C-1	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1	C-16	C-17
含缩水甘油基的乙烯樹脂 (E)	E-1	E-1	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
含羧基的乙烯樹脂 (C)	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93
含缩水甘油基的乙烯樹脂 (E)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
熔融混練溫度	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	220	170	170
滯留時間	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	60	90	90
添加水	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
殘留揮發成分	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	180	80	80
主峰分子量	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.1 萬	1.45 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬	1.35 萬
Mw/Mn	26	25	23	27	24	28	25	24	25	26	9	41	20	26	27
分子量大於等於 40 萬的成分的質量比 (質量%)	6.1	7.5	3.1	6.9	5.2	8.2	3.9	5.7	7.6	7.3	2.4	9.8	3.5	16.6	5.8
不溶於 THF 的部分	0.5	0.2	0.7	0.4	0.7	0.2	0.8	0.4	0.5	0.5	0.3	0.8	0.9	0.8	0.6
於 160°C 下的儲存模數 G'	163	155	196	130	212	82	245	106	122	204	82	1060	228	1352	153
軟化點	118	116	120	117	120	117	120	111	116	119	110	127	122	129	117
(硬粉評價項目)															
光澤性	○	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	△	△	△	○
定影評價	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎
偏析評價	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
粉狀性評價	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	◎
顯影耐久性評價	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
於 160°C 下的儲存模數 G'	478	472	522	460	532	411	573	443	458	538	396	1322	587	1522	442

(比較例 5~7)

以如以方式製造碳粉，並進行評價。

首先，以與上述製造例 R-1~R-17、及 T-21~T-22 相同的方式分別製造碳粉用結合樹脂 R-18~R-20。繼而，以與上述實施例及比較例相同的方式製造碳粉 T-18~T-20。以與上述實施例及比較例相同的方式製造顯影劑，並進行評價。結果示於表 6 中。

表 6

實施例	單位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
碳粉 (T)		T-14	T-15	T-16	T-17	T-18	T-19	T-20
結合樹脂 (R)		R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
含羧基的乙烯樹脂 (C)		C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E)		E-1	E-1	E-1	E-1	E-6	E-6	E-7
含羧基的乙烯樹脂 (C)	份	93	93	93	93	93	97	90
含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E)	份	7	7	7	7	7	3	10
熔融混練溫度	°C	170	170	170	170	185	185	170
滯留時間	秒	90	90	90	90	90	90	90
添加水		有	有	有	有	有	有	有
殘留揮發成分	ppm	80	80	80	80	80	80	80
主峰分子量		1.35 萬	0.8 萬	1.8 萬	1.35 萬	1.2 萬	1.2 萬	1.8 萬
Mw/Mn		31	23	27	51	15	17	18
分子量大於等於 40 萬的組分的質量比 (質量%)	%	8.8	6.1	6.1	21.5	11.0	10.3	3.0
不溶於 THF 的部分	%	0	0.5	0.5	0.9	15	3	4
於 160°C 下的儲存模數 G'	Pa	33	81	253	1823	4521	1226	2351
軟化點	°C	114	114	121	136	140	131	134
(破粉評價項目)								
光澤性		○	○	○	x	x	x	x
定影評價		◎	◎	x	x	○	◎	○
偏移評價		x	x	◎	◎	◎	○	○
粉碎性評價		◎	◎	△	x	○	○	○
顯影耐久性評價		△	x	○	○	○	○	○
於 160°C 下的儲存模數 G'	Pa	330	418	578	1963	4725	1398	1532

(02年11月)日修正替換頁

根據以上情況，實施例中可獲得對碳粉所要求的各種特性的平衡性優異的碳粉。另外，可獲得光澤性優異，適合於彩色碳粉用途的彩色碳粉。於本實施例及比較例中，製造了黑色碳粉，但將其用作彩色碳粉時，即使為黑色碳粉亦要求其具有光澤性。因此，單色用黑色碳粉無法獲得充分的光澤性。於比較例 1~4 中，獲得了各種特性的平衡性差的彩色碳粉。另外，於比較例 5~7 中，由於不溶於 THF 的部分多，故而無法獲得對彩色碳粉所要求的光澤性能。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

102年11月25日修正本

七、申請專利範圍：

1. 一種彩色碳粉用結合樹脂，其至少包括含羧基的乙烯樹脂 (C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 及此等的反應物，

且含有可溶於四氫呋喃 (THF) 的部分及不溶於 THF 的凝膠部分兩者，上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 而獲得的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰，

上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1 重量百分比，

軟化點小於等於 130°C，以及

於 160°C 下的儲存模數 G' 在測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下大於等於 50 Pa 且未達 1,500 Pa。

2. 如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其中上述結合樹脂中的殘留揮發性成分的含量小於等於 200 ppm。

3. 如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其滿足以下條件：

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 含有：可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 150,000 且未達 600,000 的區域具有波峰的高分子量乙烯樹脂 (H)，及可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有波峰的低分子量乙烯樹脂 (L)；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 中的上述高分子量乙烯樹脂 (H) 與上述低分子量乙烯樹脂 (L) 的重量比 (H/L) 為 5/95~40/60；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 的酸值大於等於 1 mgKOH/g 且小於等於 35 mgKOH/g 以下；

上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 20,000 且小於等於 80,000 的區域中具有波峰，上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的環氧值為 0.003~0.1 Eq/100 g。

4.如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其重量平均分子量 (Mw)/數平均分子量 (Mn) 大於等於 8。

5.如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其重量平均分子量 (Mw)/數平均分子量 (Mn) 大於等於 9 且小於等於 41。

6.如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 400,000 的區域實質上不具有波峰。

7.如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 200,000 且未達 300,000 的區域具有第二波峰。

8.如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，其中分子量大於等於 400,000 的成分小於等於 18 重量百分比。

9.一種彩色碳粉用結合樹脂的製造方法，此彩色碳粉

用結合樹脂是申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂，且此製造方法包括：

將至少一種含羧基的乙烯樹脂 (C) 與至少一種含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 於大於等於 140°C 且小於等於 220°C 的溫度範圍內加以熔融混練，而使羧基與縮水甘油基反應的步驟。

10. 一種彩色碳粉，其至少含有如申請專利範圍第 1 項之彩色碳粉用結合樹脂、著色劑及帶電調整劑。

11. 如申請專利範圍第 10 項之彩色碳粉，其中上述彩色碳粉是利用粉碎法而獲得。

12. 一種彩色碳粉用結合樹脂，其至少含有含羧基的乙烯樹脂 (C)、含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 及此等的反應物，

且含有可溶於四氫呋喃 (THF) 的部分及不溶於 THF 的凝膠部分兩者，上述可溶於 THF 的部分藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有主峰，

上述不溶於 THF 的凝膠部分的含量未達 1 重量百分比，

軟化點小於等於 130°C，

重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) 大於等於 9 且小於等於 41，

於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 400,000 的區域實質上不具有波峰，以及

於 160°C 下的儲存模數 G' 在測定頻率為 6.28 弧度/秒的條件下大於等於 50 Pa 且未達 1,500 Pa。

13. 如申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂，其中上述結合樹脂中的殘留揮發性成分的含量小於等於 200 ppm。

14. 如申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂，其滿足以下條件：

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 含有：可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 150,000 且未達 600,000 的區域具有波峰的高分子量乙烯樹脂 (H)，及可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 10,000 且未達 15,000 的區域具有波峰的低分子量乙烯樹脂 (L)；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 中的上述高分子量乙烯樹脂 (H) 與上述低分子量乙烯樹脂 (L) 的重量比 (H/L) 為 5/95~40/60；

上述含羧基的乙烯樹脂 (C) 的酸值大於等於 1 mgKOH/g 且小於等於 35 mgKOH/g 以下；

上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 中，可溶於 THF 的部分於 GPC 的層析圖中，於分子量大於等於 20,000 且小於等於 80,000 的區域中具有波峰，上述含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 的環氧值為 0.003~0.1 Eq/100 g。

15. 如申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂，其於 GPC 的層析圖中，分子量大於等於 200,000 且未達

300,000 的區域具有第二波峰。

16.如申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂，其中分子量大於等於 400,000 的成分小於等於 18 重量百分比。

17.一種彩色碳粉用結合樹脂的製造方法，此彩色碳粉用結合樹脂是申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂，且此製造方法包括：

將至少一種含羧基的乙烯樹脂 (C) 與至少一種含縮水甘油基的乙烯樹脂 (E) 於大於等於 140°C 且小於等於 220°C 的溫度範圍內加以熔融混練，而使羧基與縮水甘油基反應的步驟。

18.一種彩色碳粉，其至少含有如申請專利範圍第 12 項之彩色碳粉用結合樹脂、著色劑及帶電調整劑。

19.如申請專利範圍第 18 項之彩色碳粉，其中上述彩色碳粉是利用粉碎法而獲得。