



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106019871 B

(45)授权公告日 2019.12.03

(21)申请号 201610177482.7

(22)申请日 2016.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106019871 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据

2015-064471 2015.03.26 JP

(73)专利权人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 堀杏朱 上田升 须釜宏二

大野阳平 长泽宽 浅野圭亮

泷浦佑介

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 苗堃 赵曦

(51)Int.Cl.

G03G 9/087(2006.01)

G03G 9/09(2006.01)

(56)对比文件

US 2012308925 A1, 2012.12.06, 说明书第
[0008]-[0177]段.

US 2012308925 A1, 2012.12.06, 说明书第
[0008]-[0177]段.

CN 103238116 A, 2013.08.07, 说明书第
[0296]-[0389]段.

CN 104238294 A, 2014.12.24, 说明书第
[0046]-[0255]段.

CN 104035296 A, 2014.09.10, 全文.

CN 103676517 A, 2014.03.26, 全文.

审查员 杨盈家

权利要求书1页 说明书27页

(54)发明名称

静电荷图像显影用黑色调色剂

(57)摘要

本发明的目的在于提供静电荷图像显影用黑色调色剂,其输出所需浓度且在连续印制时可实现长时间稳定的图像浓度。即,提供一种静电荷图像显影用黑色调色剂,含有调色剂母体粒子和外添加剂,通过乳化凝聚法制作而成,所述调色剂母体粒子含有炭黑和粘结树脂,上述调色剂母体粒子中的上述炭黑的含量为7~15质量%,上述粘结树脂含有结晶性树脂和非晶性树脂,上述粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量为8~33质量%,温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的介质损耗正切 $\tan \delta$ 在频率100Hz和100kHz的测定中满足下式。 $2.00 \times 10^{-2} < (\tan \delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.40 \times 10^{-2}$ (1), $1.10 \leq (\tan \delta_{100\text{kHz}}) / (\tan \delta_{100\text{Hz}}) \leq 1.96$ (2)。

1. 一种静电荷图像显影用黑色调色剂, 含有调色剂母体粒子和外添剂, 通过乳化凝聚法制作而成, 所述调色剂母体粒子含有炭黑和粘结树脂,

所述调色剂母体粒子中的所述炭黑的含量为7~15质量%,

所述粘结树脂含有结晶性树脂和非晶性树脂,

所述粘结树脂中的所述结晶性树脂的含量为8~33质量%,

温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的介质损耗正切 $\tan\delta$ 在频率100Hz及100kHz下的测定中满足下式:

$$2.00 \times 10^{-2} < (\tan\delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.40 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$1.10 \leq (\tan\delta_{100\text{kHz}}) / (\tan\delta_{100\text{Hz}}) \leq 1.96 \quad (2),$$

所述结晶性树脂为结晶性聚酯树脂, 所述结晶性聚酯树脂的酸价为15~30mgKOH/g。

2. 根据权利要求1所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 进一步含有脱模剂。

3. 根据权利要求1或2所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 所述介质损耗正切 $\tan\delta$ 满足下式,

$$2.00 \times 10^{-2} < (\tan\delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.10 \times 10^{-2}。$$

4. 根据权利要求1或2所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 圆度为0.91以上。

5. 根据权利要求1或2所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 所述非晶性树脂为乙烯基树脂。

6. 根据权利要求1或2所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 所述结晶性树脂具有结晶性聚酯树脂单元和非晶性树脂单元化学键合的结构。

7. 根据权利要求6所述的静电荷图像显影用黑色调色剂, 其中, 所述结晶性树脂为作为主链具有所述非晶性树脂单元、作为侧链具有所述结晶性聚酯树脂单元的接枝共聚物。

静电荷图像显影用黑色调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及静电荷图像显影用黑色调色剂。

背景技术

[0002] 近年来,在电子照相方式的图像形成装置中,作为通常的复印机或打印机,从用作办公文档的印刷或单纯的复印的用途扩大至办公以外用的印制物的制作的领域,具体而言,从根据电子数据将可变信息能够简单地印制的用途,逐渐扩大至属于轻印刷领域的按需印刷(POD)市场。

[0003] 由于用途扩展至轻印刷领域,对于确保更广泛的颜色再现区域的市场需求不断增加。作为用于形成这样的彩色图像的彩色调色剂,可使用含有由热塑性树脂构成的粘结树脂(粘合剂树脂)和各色着色剂而成的黄色调色剂、品红色调色剂、青色调色剂等。

[0004] 另一方面,作为用作办公文档等的印刷、单纯的复印的调色剂,依然是黑色调色剂的消耗量最多,作为黑色的着色剂,通常使用炭黑。

[0005] 作为制造黑色调色剂的方法,从具有通过实现调色剂的小粒径化、能够抑制微粉成分的产生而得到粒度分布窄的调色剂粒子的优点、且具有制造时的所需能量少这一优点考虑,优选采用乳化凝聚法。

[0006] 近年来,为了应对各种用户的使用环境、使用图像模式,形成优异的图像成为更为重要的课题,例如,出于提高带电性能等来实现良好的图像形成的目的,还尝试了在调色剂母体粒子的表面添加公知的无机微粒、有机微粒等的粒子、润滑剂作为外添加剂(例如,专利文献1、2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2007-240705号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2009-223284号公报

发明内容

[0011] 然而,以往的调色剂中,输出所需浓度且在连续印制时实现长时间稳定的图像浓度是很困难的。由此,在本发明中,其目的在于提供一种静电荷图像显影用黑色调色剂,其可输出所需浓度且在连续印制时能够实现长时间稳定的图像浓度。

[0012] 本发明人等为了解决上述课题,进行深入研究。其结果发现,通过提供一种静电荷图像显影用黑色调色剂能够解决上述课题,从而完成本发明,该静电荷图像显影用黑色调色剂含有调色剂母体粒子和外添加剂,通过乳化凝聚法而制成,所述调色剂母体粒子含有炭黑和粘结树脂,上述调色剂母体粒子中的上述炭黑的含量为7~15质量%,上述粘结树脂包含结晶性树脂和非晶性树脂,上述粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量为8~33质量%,温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的介质损耗正切 $\tan\delta$ 在频率100Hz和100kHz下的测定中满足下式:

[0013] $2.00 \times 10^{-2} < (\tan \delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.40 \times 10^{-2}$ (1)

[0014] $1.10 \leq (\tan \delta_{100\text{kHz}}) / (\tan \delta_{100\text{Hz}}) \leq 1.96$ (2)。

[0015] 根据本发明,可提供一种输出所需浓度且在连续印制时能够实现长时间稳定的图像浓度的静电荷图像显影用黑色调色剂。

具体实施方式

[0016] (1-1静电荷图像显影用黑色调色剂)

[0017] 本发明的静电荷图像显影用黑色调色剂,含有调色剂母体粒子和外添加剂,通过乳化凝聚法制作而成,所述调色剂母体粒子含有炭黑和粘结树脂,上述调色剂母体粒子中的上述炭黑的含量为7~15质量%,上述粘结树脂含有结晶性树脂和非晶性树脂,上述粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量为8~33质量%,温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的介质损耗正切 $\tan\delta$ 在频率100Hz和100kHz下的测定中满足下式。

[0018] $2.00 \times 10^{-2} < (\tan \delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.40 \times 10^{-2}$ (1)

[0019] $1.10 \leq (\tan \delta_{100\text{kHz}}) / (\tan \delta_{100\text{Hz}}) \leq 1.96$ (2)

[0020] 本发明中,调色剂母体粒子中,对炭黑进行较高填充,使其含量为7~15质量%。尽管如此进行高填充,但在本发明中,通过使炭黑和结晶性树脂以及非晶性树脂在粘结树脂中平衡良好地以规定的比例存在,可抑制炭黑的凝聚并维持分散。

[0021] 尤其是由于炭黑具有导电性,所以炭黑的凝聚体可成为漏电点,但根据本发明的构成,可抑制炭黑的凝聚,并抑制带电性的劣化、抑制显影不良、转印不良。

[0022] 应予说明,考虑到炭黑的分散性、带电稳定性及介质损耗正切 $\tan\delta$ =相互关联,通过提高炭黑的分散性,介质损耗正切 $\tan\delta$ 的值也变低。介质损耗正切 $\tan\delta$ 的值低时,带电稳定性高、耐久性也优异。

[0023] 根据本发明的构成,即使对炭黑进行高填充,也能够稳定・保持带电性,并且即使是相同的附着量也能够输出高浓度,能够进一步稳定地连续输出。即,能够提供一种输出所需浓度且在连续印制时可实现长时间稳定的图像浓度的静电荷图像显影用黑色调色剂。

[0024] 以下,说明本发明的实施方式。应予说明,本发明不仅限于以下的实施方式。另外,除非另有说明,操作和物性等测定在室温(20~25℃)/相对湿度40~50%RH的条件下测定。本说明书中,也有将本发明的静电荷图像显影用黑色调色剂简称为“本发明的调色剂”或“调色剂”的情况。

[0025] 以下,对本发明的调色剂的构成要素进行说明。

[0026] <<调色剂母体粒子>>

[0027] 调色剂母体粒子是指,至少含有着色剂(炭黑)和粘结树脂的粒子,是可以根据需要含有其他添加剂(内添加剂)的粒子。调色剂母体粒子通过添加外添加剂从而完成调色剂。

[0028] <着色剂>

[0029] 本发明中,为了制造静电荷图像显影用黑色调色剂而使用着色剂(黑色)。作为黑色的着色剂,从着色性、色调的观点考虑,使用炭黑。

[0030] 作为炭黑,没有特别限制,优选炉法炭黑、槽法炭黑、乙炔黑、热裂炭黑、灯黑。

[0031] 这里,为了减少调色剂附着量减少所致的CO₂排放(CPP提案)、进行低温定影化、提高实心部的图像浓度,对增加调色剂中的着色剂的方法进行研究。特别是,如果增加调色剂

中的着色剂含量,则与在纸面上用同一质量的调色剂形成图像的情况下相比,可提高图像浓度。因此,为了降低每复印1张的调色剂成本、图像的浮雕性(图像的凹凸),期望对调色剂进行高填充着色剂。

[0032] 然而,如果本发明人等着眼于只是盲目提高着色剂(炭黑)的填充量,则在调色剂中变得容易生成着色剂粒子的凝聚体的情况。由于形成凝聚体,调色剂的带电性劣化,不仅成为图像不良的原因,而且由于图像中的着色剂(炭黑)的存在变得不均匀而使图像浓度降低。

[0033] 对此,根据本发明的构成,使炭黑和结晶性树脂在粘结树脂中以规定的比例存在。由此,可控制调色剂母体粒子中的炭黑与结晶性树脂、非晶性树脂之间的表面张力,不使其凝聚而能够维持分散,并降低介质损耗正切 $\tan\delta$,输出所需浓度,并且在连续印制时可实现长时间稳定的图像浓度。

[0034] 根据本发明,上述调色剂母体粒子中的上述炭黑的含量(换算成固体成分)为7~15质量%。如果小于7质量%,则图像中的着色剂(炭黑)的存在过少且图像浓度降低。另一方面,如果超过15质量%,则无法确保炭黑的分散性,在连续印制时不能实现长时间稳定的图像浓度。

[0035] <粘结树脂>

[0036] 粘结树脂包含结晶性树脂和非晶性树脂。

[0037] 如上所述,通过在粘结树脂中使与炭黑的亲和性良好的结晶性树脂以规定的比例存在,从而调色剂母体粒子中的炭黑不凝聚而维持分散,将介质损耗正切 $\tan\delta$ 设定在规定的范围。

[0038] 上述粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量为8~33质量%。如果小于8质量%,则炭黑的分散性变差,无法实现输出所需浓度且在连续印制时长时间稳定的图像浓度。另一方面,虽然认为亲和性好的结晶性树脂的含量越多越好,但如果超过33质量%,反而使分散性崩塌,在连续印制时很难实现长时间稳定的图像浓度。由此,从图像浓度、定影性的观点考虑,上述粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量优选为8~30质量%,更优选为8~15质量%,进一步优选为7~13质量%。

[0039] [结晶性树脂]

[0040] 本发明中,结晶性树脂是指,在使用上述差示扫描热量计“Diamond DSC”(Perkin Elmer公司制)测定的DSC曲线中,具有明确的吸热峰的树脂。作为结晶性树脂,可举出结晶性聚酯树脂、结晶性聚氨酯树脂、结晶性聚脲树脂、结晶性聚酰胺树脂、结晶性聚醚树脂等,从带电性、低温定影性的观点考虑,特别优选使用结晶性聚酯树脂。由此,根据本发明的优选方式,上述结晶性树脂为结晶性聚酯树脂。以下,对结晶性聚氨酯树脂和结晶性聚酯树脂进行说明。

[0041] (结晶性聚氨酯树脂)

[0042] 结晶性聚氨酯树脂是指,通过2元以上的异氰酸酯与2元以上的羧酸(多元羧酸)的缩聚反应而得的公知的聚氨酯树脂,是具有结晶性的树脂。以下,作为2元以上的异氰酸酯,对二异氰酸酯成分进行说明。

[0043] 作为用于得到结晶性聚氨酯树脂的二异氰酸酯成分,可举出碳原子数6~20(其中,NC=O基团中的碳除外)的芳香族二异氰酸酯、碳原子数2~18的脂肪族二异氰酸酯、碳原

子数4~15的脂环式二异氰酸酯、碳原子数8~15的芳香脂肪族二异氰酸酯、以及它们的二异氰酸酯的改性物等。它们可以单独使用1种或混合2种以上使用。

[0044] 作为用于得到结晶性聚氨酯树脂的二异氰酸酯成分,可以和上述二异氰酸酯一起使用3元以上的聚异氰酸酯。

[0045] 作为芳香族二异氰酸酯,可举出1,3-和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,4'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚烯丙基聚异氰酸酯(PAPI)、1,5-亚萘基二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、间异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯和对异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯等。

[0046] 作为脂肪族二异氰酸酯,可举出亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸基甲基己酸酯、双(2-异氰酸基乙基)富马酸酯、双(2-异氰酸基乙基)碳酸酯、2-异氰酸基乙基-2,6-二氰酸基己酸酯等。

[0047] 作为脂环式二异氰酸酯,可举出异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化MDI)、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯(氢化TDI)、双(2-异氰酸基乙基)-4-环己烯-1,2-二羧酸酯、2,5-和/或2,6-降冰片烯二异氰酸酯等。

[0048] 作为芳香脂肪族二异氰酸酯,可举出间和/或对亚二甲苯二异氰酸酯(XDI)、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基亚二甲苯二异氰酸酯。

[0049] 作为二异氰酸酯的改性物,可举出利用氨基甲酸酯基、碳二亚胺基、脲基甲酸酯基、脲基、缩二脲基、脲二酮基、脲亚胺基、异氰脲酸酯、噁唑啉基得到的改性物等。具体而言,可举出氨基甲酸酯改性MDI、氨基甲酸酯改性TDI、碳二亚胺改性MDI、三烷基磷酸酯改性MDI等,它们可以单独使用1种或混合2种以上使用。

[0050] 其中,优选使用碳原子数6~15的芳香族二异氰酸酯、碳原子数4~12的脂肪族二异氰酸酯、碳原子数4~15的脂环式二异氰酸酯,特别优选为TDI、MDI、HDI、氢化MDI、IPDI。

[0051] 应予说明,对2元以上的羧酸(多元羧酸)在以下进行说明。

[0052] (结晶性聚酯树脂)

[0053] 结晶性聚酯树脂是指如下树脂:在由2元以上的羧酸(多元羧酸)与2元以上的醇(多元醇)的缩聚反应而得的公知的聚酯树脂中具有结晶性的树脂。

[0054] 结晶性聚酯树脂的熔点优选为55℃~90℃,更优选为70℃~85℃。通过使结晶性聚酯树脂的熔点为上述范围,从而能够得到充分的低温定影性。应予说明,结晶性聚酯树脂的熔点可通过树脂组成进行控制。

[0055] 另外,结晶性聚酯树脂的重均分子量(M_w)优选为5000~100000,更优选为10000~80000,特别优选为15000~50000。数均分子量(M_n)优选为2000~20000,更优选为3000~15000。

[0056] 作为多元羧酸成分和多元醇成分的元数,各自优选为2~3,特别各自优选为2,因此,对作为特别优选的方式元数各自为2的情况(即,二羧酸成分、二醇成分)进行说明。

[0057] 作为二羧酸成分,优选使用脂肪族二羧酸,可以并用芳香族二羧酸。作为脂肪族二羧酸,优选使用直链型的脂肪族二羧酸。通过使用直链型的脂肪族二羧酸,从而有结晶性得以提高的优点。二羧酸成分并不限定于一种,可以混合二种以上使用。

[0058] 作为脂肪族二羧酸,例如可举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛

二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸(十二烷二酸)、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,13-十三烷二羧酸、1,14-十四烷二羧酸、1,16-十六烷二羧酸、1,18-十八烷二羧酸等。

[0059] 在上述脂肪族二羧酸中,如上所述,从容易获得本发明的效果的角度考虑,优选碳原子数6~14的脂肪族二羧酸。作为可与脂肪族二羧酸一同使用的芳香族二羧酸,例如可举出苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸等。其中,从得到容易性和乳化容易性的观点考虑,优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸。除此以外,还可使用偏苯三酸、均苯四甲酸等3元以上的多元羧酸,以及上述羧酸化合物的酸酐、或者碳原子数1~3的烷基酯等。

[0060] 作为用于形成结晶性聚酯树脂的二羧酸成分,优选脂肪族二羧酸的含量为50构成摩尔%以上,更优选为70构成摩尔%以上,进一步优选为80构成摩尔%以上,特别优选为100构成摩尔%。通过使二羧酸成分中的脂肪族二羧酸的含量为50构成摩尔%以上,从而可充分确保结晶性聚酯树脂的结晶性。

[0061] 另外,作为二醇成分,优选使用脂肪族二醇,可以根据需要含有脂肪族二醇以外的二醇。作为脂肪族二醇,优选使用直链型的脂肪族二醇。通过使用直链型的脂肪族二醇,具有结晶性得以提高的优点。二醇成分可以单独使用一种单独,也可以使用二种以上。

[0062] 作为脂肪族二醇,例如可举出乙二醇、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、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,18-十八烷二醇、1,20-二十烷二醇、新戊二醇等。

[0063] 作为用于形成结晶性聚酯树脂的二醇成分,优选脂肪族二醇的含量为50构成摩尔%以上,更优选为70构成摩尔%以上,进一步优选为80构成摩尔%以上,特别优选为100构成摩尔%。通过使二醇成分中的脂肪族二醇的含量为50构成摩尔%以上,从而能够确保结晶性聚酯树脂的结晶性,所制造的调色剂能够得到优异的低温定影性、并且最终形成的图像能够得到光泽性。

[0064] 上述的二醇成分与二羧酸成分的使用比率,优选二醇成分的羟基[OH]与二羧酸成分的羧基[C(=O)OH]的当量比[OH]/[C(=O)OH]为2/1.0~1.0/2.0。

[0065] 另外,本发明中,结晶性聚酯树脂的酸价优选为4.0mgKOH/g以上,更优选为6.0mgKOH/g以上,进一步优选为15mgKOH/g以上,并且优选为33mgKOH/g以下,更优选为30mgKOH/g以下。即,在本发明的优选方式中,上述结晶性聚酯树脂的酸价为15~30mgKOH/g。如果在上述范围,则可确保非晶性树脂和结晶性树脂与炭黑的亲和性,可输出所需浓度且在连续印制时能够实现长时间稳定的图像浓度。

[0066] 应予说明,酸价可根据二醇成分、二羧酸成分的种类或组成比、进行缩聚反应时使用的催化剂量、聚合引发剂的调整、反应温度、时间等反应条件进行控制。应予说明,反应时间越长,有分子量越高的趋势,从而酸价有降低的趋势。酸价可用实施例记载的方法算出。

[0067] 结晶性聚酯树脂的制造方法没有特别限制,可利用公知的酯化催化剂将上述多元羧酸和多元醇缩聚(酯化)来进行制造。

[0068] 作为在结晶性聚酯树脂的制造时可使用的催化剂,可举出钠、锂等碱金属化合物;

含有镁、钙等第2族元素的化合物；铝、锌、锰、锑、钛、锡、锆、锕等金属的化合物；亚磷酸化合物；磷酸化合物；以及胺化合物等。具体而言，作为锡化合物，可举出二丁基氧化锡（二丁基锡氧化物）、辛酸锡、二辛酸锡、它们的盐等。作为钛化合物，可举出钛酸四正丁酯，钛酸四异丙酯，钛酸四甲酯，四硬脂基钛酸酯等钛醇盐；多羟基硬脂酸钛等钛酰化物；四乙酰丙酮钛、乳酸钛、三乙醇胺钛等钛螯合物等。作为锕化合物，可举出二氧化锕等。进而，作为铝化合物，可举出聚氢氧化铝等的氧化物、铝醇盐等，可举出三丁基铝酸盐等。它们可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0069] 聚合温度没有特别限定，为了得到目的物可适当地进行调整，优选为70~250℃。另外，聚合时间没有特别限定，优选为0.5~10小时。聚合中可以根据需要对反应体系内进行减压。

[0070] （杂化结晶性聚酯树脂）

[0071] 本发明中，在调色剂母体粒子中，对炭黑进行高填充使其含量为7~15质量%。本发明中，通过使与炭黑亲和性高的上述结晶性树脂在粘结树脂中以规定的比例存在，从而不使调色剂母体粒子中的炭黑凝聚而能够维持分散。

[0072] 特别是在本发明中，优选使用含有部分非晶性树脂结构的结晶性聚酯树脂（杂化结晶性聚酯树脂）。杂化结晶性聚酯树脂与炭黑的亲和性特别高，即使邻接也能够稳定存在。因此，在调色剂（母体粒子）制作时，认为各构成成分很难形成结构域、凝聚体。即，根据本发明，优选结晶性聚酯树脂为杂化结晶性聚酯树脂。

[0073] 在本发明的优选方式中，杂化结晶性聚酯树脂是结晶性聚酯树脂单元（也称为结晶性聚酯树脂链段）与非晶性树脂单元（非晶性树脂链段也称为）化学键合而成的树脂。因此，根据本发明的优选方式，上述结晶性树脂具有结晶性聚酯树脂单元和非晶性树脂单元化学键合的结构。通过形成该形态，在调色剂内与非晶性树脂（主粘合剂）的亲和性得以提高、结晶性聚酯树脂的不均化得以抑制。另外，通过控制结晶性，推测具有提高环境稳定性的技术效果。应予说明，本说明书中，“结晶性聚酯树脂单元”与“结晶性聚酯树脂链段”含义相同。另外，“非晶性树脂单元”与“非晶性树脂链段”含义相同。

[0074] 化学键合的结构也没有特别限制，但结晶性聚酯树脂单元优选将非晶性树脂单元作为主链进行接枝化。即，杂化结晶性聚酯树脂优选具有为上述非晶性树脂单元作为主链、具有上述结晶性聚酯树脂单元作为侧链的接枝共聚物。因此，根据本发明的优选方式，上述结晶性树脂为具有上述非晶性树脂单元作为主链、具有上述结晶性聚酯树脂单元作为侧链的接枝共聚物。通过形成这样的形态，能够进一步提高结晶性聚酯树脂单元的取向，并进一步提高杂化结晶性聚酯树脂的结晶性，另外，从提高炭黑的分散性的观点考虑也优选。

[0075] 更具体而言，作为杂化结晶性聚酯树脂，优选在苯乙烯丙烯酸树脂单元的主链键合结晶性聚酯树脂单元的侧链而成的杂化结晶性聚酯树脂。

[0076] 〈结晶性聚酯树脂单元〉

[0077] 结晶性聚酯树脂单元是指源自结晶性聚酯树脂的部分。即，与构成结晶性聚酯树脂的结晶性聚酯树脂单元相同的化学结构的分子链。

[0078] 杂化结晶性聚酯树脂的重均分子量(Mw) 优选为5000~100000，更优选为7000~50000，特别优选为8000~40000。数均分子量(Mn) 优选为100~50000，更优选为1000~10000。

[0079] 杂化结晶性聚酯树脂的熔点优选为55℃～90℃,更优选为65℃～85℃。

[0080] 结晶性聚酯树脂单元与上述结晶性聚酯树脂同样,是源自同样的多元羧酸与多元醇的缩聚反应而得的公知聚酯树脂的部分。对于构成结晶性聚酯树脂单元的多元羧酸成分和多元醇成分,由于与上述结晶性聚酯树脂相同,所以省略说明。

[0081] 结晶性聚酯树脂单元的含量相对于杂化结晶性聚酯树脂的总量为80质量%以上且小于98质量%。进而,上述含量更优选为90质量%以上且小于95质量%,进一步优选为91质量%以上且小于93质量%。通过为上述范围,从而能够对杂化结晶性聚酯树脂赋予充分的结晶性。应予说明,杂化结晶性聚酯树脂中的各单元的构成成分和含有比例可利用例如NMR测定、甲基化反应P-GC/MS测定来确定。

[0082] 杂化结晶性聚酯树脂除了含有上述结晶性聚酯树脂单元以外,还含有非晶性树脂单元。通过形成接枝共聚物,从而变得易于控制结晶性聚酯树脂单元的取向,并对杂化结晶性聚酯树脂能够赋予充分的结晶性。

[0083] 〈非晶性树脂单元〉

[0084] 非晶性树脂单元是指源自非晶性树脂的部分。即,是指与构成非晶性树脂的单元同样的化学结构的分子链。非晶性树脂单元有助于本发明中的粘结树脂所含的非晶性树脂与杂化结晶性聚酯树脂的亲合性。杂化结晶性聚酯树脂含有非晶性树脂单元可通过使用例如NMR测定、甲基化反应P-GC/MS测定确定化学结构而确认。

[0085] 另外,非晶性树脂单元是对具有与该单元相同的化学结构及分子量的树脂进行差示扫描热量测定(DSC)时,不具有熔点而具有较高的玻璃化转变温度(Tg)的树脂单元。

[0086] 非晶性树脂单元的含量在杂化结晶性聚酯树脂中优选为5～30质量%,更优选为5～20质量%。通过为上述范围,从而能够对杂化结晶性聚酯树脂赋予充分的结晶性。

[0087] 非晶性树脂单元优选由与本发明中的粘结树脂所含的非晶性树脂同种的树脂构成。通过为这样的形态,从而进一步提高杂化结晶性聚酯树脂与形成基质的粘结树脂的亲合性。

[0088] 这里,“同种树脂”是指,在重复单元中共同含有特征性化学键。这里,“特征性化学键”是基于物质·材料研究机构(NIMS)物质·材料数据库(<http://polymer.nims.go.jp/PoLyInfo/guide/jp/term-polymer.html>)中记载的“聚合物分类”。即,将构成被分类为聚丙烯酸、聚酰胺、聚酸酐、聚碳酸酯、聚二烯、聚酯、聚卤代烯烃、聚酰亚胺、聚亚胺、聚酮、聚烯烃、聚醚、聚亚苯基、聚磷腈、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫醚、聚砜、聚氨酯、聚脲、聚乙烯以及其他聚合物的共计22种聚合物的化学键称为“特征性化学键”。

[0089] 另外,树脂为共聚物时的“同种树脂”是指,在构成共聚物的多个单体种的化学结构中,将具有上述化学键的单体种作为构成单元时,共同具有特征性化学键的树脂彼此。因此,即使在树脂本身显示的特性相互不同的情况下、或者构成共聚物中的单体种的摩尔成分比相互不同的情况下,只要共同具有特征性化学键则视为同种树脂。

[0090] 例如,由于由苯乙烯、丙烯酸丁酯以及丙烯酸形成的树脂(或者树脂单元)和由苯乙烯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸形成的树脂(或者树脂单元),具有至少构成聚丙烯酸的化学键,因此他们为同种树脂。

[0091] 构成非晶性树脂单元的树脂成分没有特别限制,例如可举出乙烯基树脂单元、氨基甲酸酯树脂单元、脲树脂单元等。其中,从易于控制热塑性的理由考虑,优选乙烯基树脂

单元。

[0092] 作为乙烯基树脂单元,只要是将乙烯基化合物聚合而成的单元,就没有特别限制,例如,可举出丙烯酸酯树脂单元、苯乙烯丙烯酸酯树脂单元、乙烯-乙酸乙烯基树脂单元等。它们可以单独使用1种或组合2种以上使用。

[0093] 在上述的乙烯基树脂单元中,如果考虑热定影时的可塑性,则优选苯乙烯丙烯酸酯树脂单元(苯乙烯丙烯酸树脂单元)。因此,以下,对作为非晶性树脂单元的苯乙烯丙烯酸树脂单元进行说明。

[0094] 苯乙烯丙烯酸树脂单元是至少使苯乙烯单体与(甲基)丙烯酸酯单体加成聚合而形成的树脂单元。这里所说的苯乙烯单体,除了由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的结构式表示的苯乙烯以外,还包含在苯乙烯结构中具有公知的侧链、官能团的结构 of 苯乙烯单体。另外,这里所说的(甲基)丙烯酸酯单体,除了由 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ (R为烷基)表示的丙烯酸酯化物、甲基丙烯酸酯化物以外,还包含丙烯酸酯衍生物、甲基丙烯酸酯衍生物等在结构中具有公知的侧链、官能团的酯化物的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0095] 以下,示出了可形成苯乙烯丙烯酸树脂单元的苯乙烯单体及(甲基)丙烯酸酯单体的具体例,但可用于本发明中使用的苯乙烯丙烯酸树脂单元的形成的并不限于以下化合物。

[0096] 首先,作为苯乙烯单体的具体例,例如可举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、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。这些苯乙烯单体可以单独或组合2种以上使用。

[0097] 另外,作为(甲基)丙烯酸酯单体的具体例,例如可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯单体;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯等甲基丙烯酸酯等。它们中,优选使用长链丙烯酸酯单体。具体而言,优选使用丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。

[0098] 应予说明,本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯单体”是,“丙烯酸酯单体”和“甲基丙烯酸酯单体”的通称,所以例如,“(甲基)丙烯酸甲酯”是“丙烯酸甲酯”和“甲基丙烯酸甲酯”的通称。

[0099] 这些丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体可以单独或者组合2种以上使用。即,可以是以下任一种情况:使用苯乙烯单体和2种以上的丙烯酸酯单体形成共聚物;使用苯乙烯单体和2种以上的甲基丙烯酸酯单体形成共聚物;或者并用苯乙烯单体和丙烯酸酯单体以及甲基丙烯酸酯单体形成共聚物。

[0100] 非晶性树脂单元中的源自苯乙烯单体的构成单元的含有率相对于非晶性树脂单元的总量,优选为40~90质量%。另外,非晶性树脂单元中的源自(甲基)丙烯酸酯单体的构成单元的含有率相对于非晶性树脂单元的总量,优选为10~60质量%。

[0101] 此外,除了上述苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸酯单体以外,非晶性树脂单元还优选

在上述结晶性聚酯树脂单元加成聚合用于化学键合的化合物。具体而言,优选使用与上述结晶性聚酯树脂单元所含的源自多元醇的羟基 $[-OH]$ 或者源自多元羧酸的羧基 $[-COOH]$ 进行酯键合的化合物。因此,非晶性树脂单元优选能够对上述苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸酯单体进行加成聚合、并且对具有羧基 $[-COOH]$ 或羟基 $[-OH]$ 的化合物进一步聚合而成。

[0102] 作为上述化合物,例如可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、肉桂酸、富马酸、马来酸单烷基酯、衣康酸单烷基酯等具有羧基的化合物;(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁基酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的化合物。

[0103] 非晶性树脂单元中的源自上述化合物的构成单元的含有率相对于非晶性树脂单元的总量,优选为0.5~20质量%。

[0104] 苯乙烯丙烯酸树脂单元的形成方法没有特别限制,可举出使用公知的油溶性或水溶性的聚合引发剂将单体聚合的方法。作为油溶性的聚合引发剂,具体而言,由以下所示的偶氮系或二偶氮系聚合引发剂、过氧化物系聚合引发剂。

[0105] 作为偶氮系或二偶氮系聚合引发剂,可举出2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、偶氮双异丁腈等。

[0106] 作为过氧化物系聚合引发剂,可举出苯甲酰过氧化物、甲乙酮过氧化物、二异丙基过氧化碳酸酯、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、2,4-二氯苯甲酰过氧化物、月桂酰基过氧化物、2,2-双-(4,4-叔丁基过氧化环己基)丙烷、三-(叔丁基过氧化)三嗪等。

[0107] 另外,用乳液聚合法形成树脂粒子时,可以使用水溶性自由基聚合引发剂。作为水溶性聚合引发剂,可举出过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐、偶氮双氨基二丙烷乙酸盐、偶氮双氰基戊酸及其盐、过氧化氢等。

[0108] (杂化结晶性聚酯树脂的制造方法)

[0109] 本发明的粘结树脂所含的杂化结晶性聚酯树脂的制造方法,只要是能够形成使上述结晶性聚酯树脂单元和非晶性树脂单元分子键合而成的结构的聚合物的方法,就没有特别限制。作为杂化结晶性聚酯树脂的具体的制造方法,例如,可举出以下所示的方法。

[0110] (a) 预先聚合非晶性树脂单元,在该非晶性树脂单元的存在下进行形成结晶性聚酯树脂单元的聚合反应来制造杂化结晶性聚酯树脂的方法

[0111] 在该方法中,首先,使上述构成非晶性树脂单元的单体(优选苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸酯单体之类的乙烯基单体)发生加成反应而形成非晶性树脂单元。接下来,在非晶性树脂单元的存在下,使多元羧酸和多元醇发生聚合反应形成结晶性聚酯树脂单元。此时,通过使多元羧酸和多元醇发生缩合反应的同时,使多元羧酸或多元醇与非晶性树脂单元发生加成反应,由此形成杂化结晶性聚酯树脂。

[0112] 在上述方法中,优选在结晶性聚酯树脂单元或者非晶性树脂单元中事先设置这些单元能够彼此反应的部位。具体而言,在形成非晶性树脂单元时,除了使用构成非晶性树脂单元的单体以外,还使用具有能够与残留于结晶性聚酯树脂单元的羧基 $[-COOH]$ 或羟基 $[-OH]$ 反应的部位以及能够与非晶性树脂单元反应的部位的化合物。即,该化合物通过与结晶

性聚酯树脂单元中的羧基 $[-COOH]$ 或羟基 $[-OH]$ 反应,从而结晶性聚酯树脂单元能够与非晶性树脂单元进行化学键合。

[0113] 或者,在结晶性聚酯树脂单元的形成时,可以使用能够与多元醇或多元羧酸反应的并且具有能够与非晶性树脂单元反应的部位的化合物。

[0114] 通过使用上述方法,从而能够形成在非晶性树脂单元分子键合有结晶性聚酯树脂单元而成的结构(接枝结构)的杂化结晶性聚酯树脂。

[0115] 由于(a)的方法易于形成在非晶性树脂链将结晶性聚酯树脂链接枝化而成的结构的杂化结晶性聚酯树脂、可将生产工序简单化,因而优选。另外,由于(a)的方法在预先形成非晶性树脂单元以后使其与结晶性聚酯树脂单元键合,因此结晶性聚酯树脂单元的取向容易变得均匀。因此,能够可靠地形成适于本发明中规定的调色剂的杂化结晶性聚酯树脂。

[0116] 除此以外,可以是(b)预先分别形成结晶性聚酯树脂单元和非晶性树脂单元,将它们结合来制造杂化结晶性聚酯树脂的方法,也可以是预先形成(c)结晶性聚酯树脂单元,在该结晶性聚酯树脂单元的存在下进行形成非晶性树脂单元的聚合反应来制造杂化结晶性聚酯树脂的方法。

[0117] 通过使用上述方法,从而能够形成在结晶性聚酯树脂单元分子键合有非晶性树脂单元而成的结构(接枝结构)的杂化结晶性聚酯树脂。

[0118] [非晶性树脂]

[0119] 非晶性树脂优选由与杂化结晶性聚酯树脂的非晶性树脂单元同种的树脂或非晶性聚酯树脂构成。这里,“由同种树脂构成”是指,可以仅由同种树脂构成的方式,或者,可以是不仅为同种树脂还包含其他非晶性树脂的方式。但是,在含有同种树脂和其他非晶性树脂的方式的情况下,该同种树脂的含量相对于非晶性树脂总量,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0120] 作为非晶性树脂,其中,优选为乙烯基树脂或苯乙烯丙烯酸改性聚酯树脂,特别优选为乙烯基树脂。因此,根据本发明的优选方式,上述非晶性树脂为乙烯基树脂。乙烯基树脂和苯乙烯丙烯酸改性聚酯树脂,特别是杂化结晶性聚酯树脂的非晶性树脂单元为乙烯基树脂单元的情况下,容易控制与杂化结晶性聚酯树脂的相容性。

[0121] 从易于控制其可塑性的观点考虑,非晶性树脂或非晶性聚酯树脂的重均分子量(Mw)优选为5000~150000,更优选为10000~90000。

[0122] 另外,非晶性树脂或非晶性聚酯树脂的数均分子量(Mn)优选为3000~30000,更优选为5000~25000。非晶性树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为25~70℃,更优选为35~65℃。另外,软化点温度优选为75~130℃,更优选为85~115℃。

[0123] [乙烯基树脂]

[0124] 作为乙烯基树脂,只要是将乙烯基化合物聚合而成的树脂,就没有特别限制,例如可举出丙烯酸酯树脂、苯乙烯丙烯酸共聚物、乙烯·乙酸乙烯酯树脂等。它们可以单独使用1种或组合2种以上使用。在上述乙烯基树脂中,如果考虑乳化凝聚法的制造性(即,通过制作具有均匀的凝聚性的乳胶,从而能够得到粒度分布窄的调色剂)、热定影时的可塑性,则优选苯乙烯丙烯酸共聚物。这样,本发明的非晶性树脂为苯乙烯丙烯酸共聚物的情况下,通过使粘结树脂中的结晶性树脂(特别是结晶性聚酯树脂)的含量、炭黑的调色剂中的含量为一定范围的比率,从而可提高炭黑的分散性,即使为高填充有炭黑的调色剂,也可确保优异

的带电性、转印性。

[0125] (苯乙烯丙烯酸共聚物)

[0126] 本发明中所说的苯乙烯丙烯酸共聚物是指,通过至少使用苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸酯单体进行聚合而形成的共聚物。这里,苯乙烯单体除了指由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的结构式表示的苯乙烯以外,还包括含有在苯乙烯结构中具有公知的侧链、官能团的结构

[0127] 另外,(甲基)丙烯酸酯单体是指在侧链具有酯键的官能团的(甲基)丙烯酸酯单体。具体而言,除了 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ (R为烷基)表示的丙烯酸酯单体以外,还包括 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (R为烷基)表示的甲基丙烯酸酯单体等乙烯基系酯化物。

[0128] 以下,示出了可形成苯乙烯丙烯酸共聚物的苯乙烯单体及(甲基)丙烯酸酯单体的具体例,但并不限于以下所示的苯乙烯单体。

[0129] 作为苯乙烯单体,例如可举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、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。

[0130] 另外,(甲基)丙烯酸酯单体以以下所示的丙烯酸酯单体及甲基丙烯酸酯单体为代表,作为丙烯酸酯单体,例如可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸十二烷基酯、苯基丙烯酸苯酯等。作为甲基丙烯酸酯单体,例如可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯等。

[0131] 这些苯乙烯单体、丙烯酸酯单体或者甲基丙烯酸酯单体可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0132] 另外,苯乙烯丙烯酸共聚物中,除了仅由上述苯乙烯单体及(甲基)丙烯酸酯单体形成的共聚物以外,可以为在这些苯乙烯单体及(甲基)丙烯酸酯单体的基础上并用一般的乙烯基单体而形成的共聚物。以下,例示了形成本发明中所说的苯乙烯丙烯酸共聚物时可并用的乙烯基单体,但可并用的乙烯基单体并不限于以下所示的化合物。

[0133] (1) 烯烃类

[0134] 乙烯、丙烯、异丁烯等

[0135] (2) 乙烯基酯类

[0136] 丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等

[0137] (3) 乙烯基醚类

[0138] 乙烯基甲醚、乙烯基乙醚等

[0139] (4) 乙烯基酮类

[0140] 乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基己基酮等

[0141] (5) N-乙烯基化合物类

[0142] N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡咯烷酮等

[0143] (6) 其他

[0144] 乙烯基萘、乙烯基吡啶等乙烯基化合物类,丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酰胺等丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物等。

[0145] 另外,也可以使用多官能性乙烯基单体制作交联结构的树脂。进而,还可以使用在侧链具有离子性解离基团的乙烯基单体。作为离子性解离基团的具体例,例如可举出羧基、磺酸基、磷酸基等。以下,示出具有这些离子性解离基团的乙烯基单体的具体例。

[0146] 作为具有羧基的乙烯基单体的具体例,例如可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、肉桂酸、富马酸、马来酸单烷基酯、衣康酸单烷基酯等。

[0147] 苯乙烯丙烯酸共聚物的形成方法没有特别限制,可举出使用公知的油溶性或水溶性的聚合引发剂来聚合单体的方法。油溶性的聚合引发剂或水溶性的聚合引发剂的具体例由于与上述中说明的内容相同,所以这里省略说明。可以根据需要使用例如正辛基-3-巯基丙酸酯等公知的链转移剂。

[0148] 形成本发明中使用的苯乙烯丙烯酸共聚物的情况下,苯乙烯单体和丙烯酸酯单体的含量没有特别限定,从调整粘结树脂的软化点温度、玻璃化转变温度的观点考虑,可适当地进行调整。具体而言,苯乙烯单体的含量相对于全部单体优选为40~95质量%,更优选为50~80质量%。另外,丙烯酸酯单体的含量相对于全部单体优选为5~60质量%,更优选为10~50质量%。

[0149] 苯乙烯丙烯酸共聚物的分子量以重均分子量(M_w)计,优选为2000~1000000。另外,数均分子量(M_n)优选为1000~100000。另外,分子量分布(M_w/M_n)优选为1.5~100,更优选为1.8~70。通过将苯乙烯丙烯酸共聚物的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)以及分子量分布(M_w/M_n)设为上述范围,从而在使用制成的调色剂进行打印制作时在定影工序中具有抑制偏移现象的产生的效果。另外,苯乙烯丙烯酸共聚物的玻璃化转变温度优选为30~70℃,另外,软化点温度优选为80~170℃。通过使玻璃化转变温度和软化点温度为上述范围,从而可得到良好的定影性。

[0150] 另外,在本发明的优选方式中,非晶性聚酯树脂是指,通过将多元羧酸单体(衍生物)及多元醇单体(衍生物)作为原料进行缩聚反应而得到的树脂中不具有明显的熔点的树脂。

[0151] 作为多元羧酸单体衍生物,可使用多元羧酸单体的烷基酯、酸酐及酰氯,作为多元醇单体衍生物,可使用多元醇单体的酯化物及羟基羧酸。

[0152] 作为多元羧酸单体,例如可举出草酸、琥珀酸、马来酸、中康酸、己二酸、 β -甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸、十二烷二羧酸、富马酸、柠康酸、二甘醇酸、环己烷-3,5-二烯-1,2-二甲酸、苹果酸、柠檬酸、六氢对苯二甲酸、丙二酸、庚二酸、酒石酸、粘酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸、氯邻苯二甲酸、硝基邻苯二甲酸、对羧基苯乙酸、对苯二乙酸、间苯二甘醇酸、对苯二甘醇酸、邻苯二甘醇酸、二苯基乙酸、二苯基-p,p'-二甲酸、萘-1,4-二甲酸、萘-1,5-二甲酸、萘-2,6-二甲酸、蒽二甲酸、十二烯基琥珀酸等2元羧酸;偏苯三酸、均苯四甲酸、萘三甲酸、萘四甲酸、蒽三甲酸、蒽四甲酸等2元以上的羧酸等。

[0153] 作为多元醇单体,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇、环己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、双酚A的环氧乙烷加成物、双酚A的环氧丙烷加成物等的2元醇;甘油,季戊四醇,六羟甲基三聚氰胺,六羟乙基三聚氰胺、四羟甲基苯并胍胺、四羟乙基苯并胍

胺等3元以上的多元醇等。

[0154] 作为用于合成非晶性聚酯树脂的催化剂,可使用以往公知的各种催化剂。

[0155] 应予说明,构成调色剂的粘结树脂的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)可通过分子量测定方法算出。以下,对作为分子量测定方法的代表例之一的使用四氢呋喃(THF)作为色谱柱溶剂的利用凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量的顺序进行说明。

[0156] 具体而言,对1mg测定试样添加1ml THF(使用脱气处理后的THF),在室温下使用磁力搅拌器进行搅拌处理使其充分溶解。接下来,用孔径 $0.45\mu\text{m}\sim 0.50\mu\text{m}$ 的膜滤器进行处理后,注入GPC装置。

[0157] 对于GPC的测定条件,在 40°C 使色谱柱稳定化,以每分钟1ml的流速流入THF,注入约 $100\mu\text{l}$ 1mg/ml的浓度的试样进行测定。作为色谱柱,优选组合使用市售的聚苯乙烯凝胶色谱柱。例如,有昭和电工株式会社制的Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807的组合;Tosoh株式会社制的TSKgel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHXL、TSK guard column的组合等。

[0158] 作为检测器可优选使用折射率检测器(RI检测器)或UV检测器。在试样的分子量测定中,使用利用单分散的聚苯乙烯标准粒子制得的校正曲线计算试样所具有的分子量分布。作为校正曲线用的聚苯乙烯,优选采用10点左右。

[0159] 分子量测定可以在例如下述测定条件下进行。

[0160] (测定条件)

[0161] 装置:HLC-8020(Tosoh株式会社制)

[0162] 色谱柱:GMHXL $\times 2$ 、G2000HXL $\times 1$

[0163] 检测器:RI和UV的至少一方

[0164] 溶出液流速:1.0ml/分钟

[0165] 试样浓度:0.01g/20ml

[0166] 试样量:100 μl

[0167] 校正曲线:用标准聚苯乙烯制作。

[0168] 应予说明,本发明的调色剂可以为单层结构也可以为核壳结构。核壳结构的制造方法也适当地应用以往公知的知识。

[0169] 本发明的优选方式中,调色剂母体粒子中的结晶性树脂的含量从低温定影性和调色剂的粉体特性的观点考虑,优选为2~45质量%,更优选为5~35质量%,进一步优选为7~30质量%。另外,本发明的优选方式中,从带电性和定影性的观点考虑,调色剂母体粒子中的非晶性树脂的含量优选为40~90质量%,更优选为48~82质量%,进一步优选为53~80质量%。

[0170] <其他添加剂(内添剂)>

[0171] [脱模剂]

[0172] 本发明的调色剂母体粒子优选在其内部含有脱模剂(蜡)。即,根据本发明的优选方式,优选进一步含有脱模剂的静电荷图像显影用黑色调色剂。作为脱模剂(防偏移剂),可举出烃系蜡类、酯系蜡类、天然产品系蜡类、酰胺系蜡类等。本发明的调色剂中,脱模剂优选含有酯系蜡或烃类蜡。这些脱模剂适于本发明的调色剂,通过使用这些脱模剂,从而可提高调色剂的定影分离性。

[0173] 作为烃系蜡类,除了低分子量的聚乙烯蜡、聚丙烯蜡以外,可举出微晶蜡、费托蜡、石蜡等。

[0174] 作为酯系蜡类,可举出山嵛酸二十二烷酯、乙二醇硬脂酸酯、乙二醇山嵛酸酯、新戊二醇硬脂酸酯、新戊二醇山嵛酸酯、1,6-己二醇硬脂酸酯、1,6-己二醇山嵛酸酯、甘油硬脂酸酯、甘油山嵛酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四山嵛酸酯、柠檬酸硬脂酯、柠檬酸二十二烷酯、磷酸硬脂酯、磷酸二十二烷酯等高级脂肪酸与高级醇类的酯等。其中,从带电性、定影性的观点考虑,优选山嵛酸二十二烷酯、季戊四醇四山嵛酸酯、脂肪酸聚甘油酯、甘油山嵛酸酯、山嵛酸硬脂酯等。这些脱模剂可以单独或组合2种以上使用。

[0175] 脱模剂的熔点优选为40~160℃,更优选为60~100℃。通过使熔点在上述范围内,从而在确保调色剂的耐热保存性的同时,即使在低温下进行定影的情况下也不引起冷偏移等而形成稳定的调色剂图像。另外,调色剂母体粒子中的脱模剂的含量优选为1~30质量%,更优选为5~20质量%。

[0176] 应予说明,在调色剂母体粒子中含有脱模剂的方法没有特别限制,可以通过另行制作脱模剂粒子分散溶液后与其他调色剂母体粒子的构成成分的分散液混合而含有,也可以在将粘结树脂的原料成分聚合时一同含有。如果为前者的方法,则有提高定影性的技术效果,如果为后者则有提高带电性的技术效果。

[0177] [荷电控制剂]

[0178] 本发明的调色剂母体粒子可以含有荷电控制剂。

[0179] 作为荷电控制剂,可使用苯胺黑系染料、环烷酸或高级脂肪酸的金属盐、烷氧基化胺、季铵盐化合物、偶氮系金属配合物、水杨酸金属盐等公知的各种化合物。

[0180] 荷电控制剂的添加量相对于最终得到的调色剂粒子中的粘结树脂100质量%,通常为0.1~10质量%,优选为0.5~5质量%。

[0181] 作为荷电控制剂粒子的大小,数均一次粒径为10~1000nm,优选为50~500nm,进一步特别优选为80~300nm。

[0182] 作为其他添加剂,除此以外,可举出罗丹明系染料、三苯基甲烷系染料、烷基胺等。

[0183] <调色剂母体粒子的粒径>

[0184] 本发明的调色剂母体粒子的粒径以中值粒径(D₅₀)计优选为3~8μm。该粒径可通过在后述的制造方法中,凝聚剂的浓度、有机溶剂的添加量、或者融合时间、以及聚合物本身的组成来控制。通过使体积基准的中值粒径(D₅₀)为3~8μm,从而可实现细线的再现性、照片图像的高画质化,并且与使用大粒径调色剂的情况相比可减少调色剂的消耗量。应予说明,体积基准的中值粒径(D₅₀)例如通过“Multisizer 3”(Beckman Coulter公司制)进行测定。

[0185] <调色剂母体粒子的平均圆度>

[0186] 本发明的调色剂母体粒子可通过乳化凝聚法来制作。由此,制得的调色剂母体粒子(调色剂)的形状接近于圆球。本发明的调色剂母体粒子的下述数式1表示的平均圆度(也简称为圆度)通常为0.91以上。由此,根据本发明的优选方式,圆度为0.91以上。从转印效率的提高、带电稳定性的观点考虑,优选为0.920~0.995,更优选为0.930~0.975。

[0187] 平均圆度=由圆当量直径求得的圆的周长/粒子投影图像的周长

[0188] 应予说明,平均圆度使用例如平均圆度的测定装置“FPIA-2100”(Sysmex株式会社制)进行测定。

[0189] 如上述那样,调色剂通过在上述的调色剂母体粒子中添加外添剂而形成。

[0190] <<外添剂>>

[0191] 作为外添剂,没有特别限制,但优选数均一次粒径为2~800nm左右、数均二次粒径为10~1000nm左右的无机微粒。外添剂的种类没有特别限定,例如,可举出以下例示的公知的无机微粒及润滑剂等。这些外添剂可以单独或者组合2种以上使用。

[0192] 作为无机微粒,可使用以往公知的物质,例如优选为二氧化硅、氧化钛(二氧化钛)、氧化铝、钛酸锶微粒、水滑石等。另外,可以根据需要使用对这些无机微粒进行疏水处理而得的物质。

[0193] 作为二氧化硅微粒的具体例,例如可举出日本AEROSIL株式会社制的市售品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809,Hoechst公司制的HVK-2150、H-200,Cabot公司制的市售品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等。

[0194] 作为二氧化钛微粒,例如可举出日本AEROSIL株式会社制的市售品T-805、T-604,Tayca株式会社制的市售品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1,富士钛工业株式会社制的市售品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T,出光兴产株式会社制的市售品IT-S、IT-0A、IT-0B、IT-0C等。

[0195] 作为氧化铝微粒,例如有日本AEROSIL株式会社制的市售品RFY-C、C-604,石原工业株式会社制的市售品TTO-55等。

[0196] 另外,为了进一步提高清洁性、转印性,还可使用润滑剂。例如,有以下所述的高级脂肪酸的金属盐。即可举出硬脂酸的锌、铝、铜、镁、钙等的盐,油酸的锌、锰、铁、铜、镁等盐,棕榈酸的锌、铜、镁、钙等的盐,亚油酸的锌、钙等的盐,蓖麻油酸的锌、钙等的盐。

[0197] 外添剂的添加量(使用二种以上时,其合计量)优选相对于调色剂母体粒子添加0.1~10.0质量%。

[0198] <<调色剂的介质损耗正切 $\tan\delta$ >>

[0199] 本发明的静电荷图像显影用黑色调色剂,在温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的介质损耗正切 $\tan\delta$ 在频率100Hz及100kHz下的测定中,满足下式。应予说明,频率100Hz是假定打印第1页的外部环境,100kHz是假定打印第500页的外部环境。介质损耗正切 $\tan\delta$ 的测定方法利用实施例中记载的方法。

$$[0200] \quad 2.00 \times 10^{-2} < (\tan \delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.40 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$[0201] \quad 1.10 \leq (\tan \delta_{100\text{kHz}}) / (\tan \delta_{100\text{Hz}}) \leq 1.96 \quad (2)$$

[0202] 本发明中,认为通过提高炭黑的分散性,介质损耗正切 $\tan\delta$ 的值也降低。本发明的调色剂的介质损耗正切 $\tan\delta$ 可控制在上述所希望的范围。由此,通过满足式(1),即使对炭黑进行高填充,也能够将带电性稳定・保持,即使是相同的附着量也能够输出高浓度,并能够通过进一步满足式(2)而稳定地连续输出。

[0203] 根据本发明的优选方式,上述介质损耗正切 $\tan\delta$ 满足下式。通过满足下式,从而能够高效地输出所需浓度,并且在连续印制时实现长时间稳定的图像浓度。

$$[0204] \quad 2.00 \times 10^{-2} < (\tan \delta_{100\text{kHz}}) \leq 3.10 \times 10^{-2}$$

[0205] 另外,在本发明的优选方式中,从环境稳定性(依赖性低)、耐久性的观点考虑, $(\tan\delta_{100\text{kHz}}) / (\tan\delta_{100\text{Hz}})$ 优选为1.10~1.96,更优选为1.12~1.60,进一步优选为1.18~1.50。

[0206] 《调色剂的构成成分的平衡》

[0207] 本发明中,上述也是为了确保分散性,重要的是控制调色剂的构成成分的亲和性,且具有将炭黑的含量控制在一定范围和将粘结树脂中的结晶性树脂的含量控制在一定范围的特征。但是,从提高分散性的观点考虑,优选(i)结晶性树脂与炭黑的比(换算成固体成分的质量比)、以及(ii)结晶性树脂以及炭黑的总和与非晶性树脂之比(换算成固体成分的质量比)为一定范围内。(i)结晶性树脂:炭黑(结晶性树脂/炭黑)优选为0.49~5.00,更优选为0.7~3.7。如果为该范围外,则可能炭黑的分散性降低、调色剂的静电的特性劣化。另外,即使在炭黑的含量少的情况下,由于在调色剂的制造时的凝聚工序中,无法充分控制凝聚性,因此,可能分散性劣化、图像浓度显著降低。

[0208] 另外,(ii)(结晶性树脂+炭黑):非晶性树脂((结晶性树脂+炭黑)/非晶性树脂)的范围优选为0.16~1.09,更优选为0.2~0.7。如果为该范围外,则可能调色剂中的炭黑的分散性劣化,无法满足调色剂的带电性、定影性、图像浓度的全部。

[0209] 因此,在本发明的特别优选的方式中,以调色剂母体粒子中的上述炭黑的含量为7~15质量%,粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量满足8~33质量%为前提,进而,非常重要的是将该(i)“结晶性树脂:炭黑”和(ii)“(结晶性树脂+炭黑):非晶性树脂”控制在规定的范围。

[0210] (1-2静电荷图像显影用黑色调色剂的制造方法)

[0211] 接下来,对本发明的调色剂的制造方法进行说明。本发明的调色剂母体粒子的制造方法为乳化凝聚法。通过采用乳化凝聚法,从而可实现调色剂母体粒子的小粒径化,抑制微粉成分的产生,由此具有可得到粒度分布窄的调色剂粒子的优点。另外,还具有制造时的所需能量少的优点。

[0212] 在利用乳化凝聚法的调色剂制造中,使用粒子表面性即凝聚稳定性不同的多种的微粒(着色剂、粘结树脂、脱模剂等)使粒径生长。

[0213] 为了控制调色剂母体粒子内的炭黑的分散状态,认为还可以通过粒径生长的反应场中的微粒的存在比进行调整。即,还可以用生长反应的条件,例如凝聚剂、搅拌数、反应温度、表面活性剂、pH等进行控制。然而,存在制造性降低、粒度分布劣化等的可能性。对此,根据本发明的构成,将炭黑的含量设为规定量,并且将粘结树脂中的上述结晶性树脂的含量也设为规定量,因此,即使对炭黑进行高填充,也能够将带电性稳定・保持,即使是相同的附着量,也能够输出高浓度,并进一步稳定地连续输出。

[0214] 乳化凝聚法是如下方法,即将通过乳液聚合等制造而成的包含粘结树脂的粘结树脂微粒的分散液(结晶性树脂分散液和非晶性树脂分散液)和炭黑微粒等构成调色剂母体粒子的分散液在水系环境下混合,通过添加凝聚使他们凝聚,可以根据需要添加阻凝剂来进行粒径控制,从而通过粘结树脂微粒间的融合进行形状控制的制造调色剂母体粒子的方法。作为结晶性树脂分散液,优选为杂化结晶性聚酯的分散液,其制造方法如上所述。

[0215] 在乳化凝聚法中,如上述那样,首先利用以往公知的乳液聚合等形成粘结树脂的树脂微粒,使该树脂微粒凝聚、融合而形成调色剂母体粒子。更具体而言,使构成粘结树脂的单体在水系介质中投入、分散,利用聚合引发剂使这些聚合性单体聚合,由此制作粘结树脂微粒的分散液。此时,可以根据需要在粘结树脂(结晶性树脂或非晶性树脂)中预先含有脱模剂。另外,为了分散,还优选在适当地公知的表面活性剂(例如,聚氧乙烯(2)十二烷基

醚硫酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子系表面活性剂)的存在下聚合。

[0216] 粘结树脂微粒的粒径(体积基准的中值粒径)优选为100~300nm。应予说明,单体的聚合还优选通过分多个阶段进行,例如,将非晶性树脂形成为由组成不同的树脂(或者组成相同的树脂)构成的2层以上构成的多层形态。这样通过形成多层形态,从而用乳化凝聚法在制造调色剂时,可能够粒度分布更窄的调色剂。

[0217] 另外,使炭黑微粒分散在另一水系介质中制作炭黑微粒分散液。分散液中的着色剂微粒的粒径(体积基准的中值粒径)优选为80~200nm。

[0218] 接着,在水系介质中使上述粘结树脂微粒和着色剂微粒凝聚,使这些粒子融合来制作调色剂母体粒子。即,在将上述树脂微粒分散液和着色剂微粒分散液混合而成的水系介质中,添加碱金属盐、碱土类(第2属)金属盐等作为凝聚剂后,在树脂微粒的玻璃化转变温度以上的温度进行加热使其凝聚,从而使树脂微粒彼此融合。而且,在调色剂母体粒子的大小成为目标的大小时,添加盐使凝聚停止。其后,通过对反应体系进行加热处理,从而进行熟化直至调色剂母体粒子的形状成为所希望的形状,形成调色剂母体粒子。

[0219] 进而,在凝聚用分散液到达玻璃化转变温度以上的温度后,通过将分散液的温度保持一定时间,从而继续融合。由此,能够有效地进行调色剂母体粒子的生长(粘结树脂微粒和着色剂微粒的凝聚)和融合(粒子间的界面的消失)。

[0220] 凝聚剂的使用量相对于粘结树脂微粒和着色剂微粒的固体成分总量适当的为5~20质量%。应予说明,在本发明的实施例中,为8~10质量%。其后,放置1~6分钟,经过30~90分钟升温至70~95℃(应予说明,在本发明的实施例中,为85~95℃),从而使凝聚的树脂微粒和着色剂微粒融合。此时,测定融合的调色剂母体粒子的体积基准的中值粒,成为4.5~10μm时添加氯化钠水溶液等而使粒子的生长停止。

[0221] 进而,作为熟化处理,可以将液温设定为90~100℃,进行0.5~6小时的加热搅拌,进行粒子的融合直至使平均圆度通常为0.91以上、优选为0.920~0.995。

[0222] 中值粒径例如可以利用Beckman Coulter公司制Coulter Multisizer3进行测定。平均圆度利用后述的实施例中使用的方法测定。应予说明,在熟化工序中通过对调色剂粒子施加热和利用搅拌的剪切力,对凝聚粒子中的树脂微粒彼此进行融合的同时可控制粒子的圆度和表面性。

[0223] <水系溶剂>

[0224] 本发明中,“水系介质”是指,至少含有50质量%以上的水的介质,作为水以外的成分,可举出溶解于水的有机溶剂,例如可举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、甲基溶纤剂、四氢呋喃等。

[0225] <凝聚剂>

[0226] 作为在凝聚粒子形成工序中使用的凝聚剂,没有特别限定,但作为使用电荷中和反应和交联作用的粒子生长的凝聚剂,优选选自金属盐的凝聚剂。作为金属盐,例如可举出钠、钾、锂等碱金属的盐等的一价金属盐;钙、镁、锰、铜等的二价金属盐;铁、铝等的三价金属盐等。作为具体的金属盐,可举出氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化钙、氯化镁、氯化锌、硫酸铜、硫酸镁、硫酸锰、硫酸铝、聚氯化铝、乙酸锌等,在它们中,可以更少的量进行凝聚,因此,特别优选二价的金属盐。这些可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0227] <阻凝剂>

[0228] 作为使凝聚粒子的生长停止的阻凝剂,可使用缓和凝聚作用的盐。例如氯化钠、多元有机酸或其盐可使用氨基酸、聚磷酸或它们的盐。另外,还可使用通过改变体系内的pH来缓和凝聚作用的方法。为了调整pH,可使用富马酸钠水溶液、氢氧化钠水溶液、盐酸等。并且对调整pH的同时并用螯合物剂而缓和基于金属离子的交联作用也有效。作为螯合物剂,可举出HIDA(羟基乙基亚氨基二乙酸)、HEDTA(羟基乙基乙二胺三乙酸)、HEDP(羟基亚乙基二磷酸)、HIDS(3-羟基-2,2'-亚氨基二琥珀酸)。

[0229] 应予说明,聚合引发剂、链转移剂的说明与上述描述同样合理。

[0230] 如上所述,根据静电荷图像显影用黑色调色剂的制造方法的一方式,包括以下工序。

[0231] (1) 制备在水系介质中着色剂(炭黑)微粒分散而成的分散液的着色剂微粒分散液制备工序、

[0232] (2) 制备在水系介质中根据需要含有脱模剂、荷电控制剂等的内添剂的粘结树脂微粒(结晶性树脂微粒、非晶性树脂微粒)分散而成的分散液的粘结树脂微粒分散液制备工序;

[0233] (3) 将粘结树脂微粒及着色剂微粒、以及根据需要其他的调色剂构成成分的微粒在水系介质中凝聚、融合使凝聚粒子生长的凝聚、融合工序;

[0234] (4) 在水系介质中添加特定的阻凝剂使凝聚停止从而使凝聚粒子的生长停止的阻凝剂添加工序;

[0235] (5) 利用热能使凝聚粒子熟化来控制形状得到调色剂母体粒子的工序。

[0236] 另外,根据静电荷图像显影用黑色调色剂的制造方法的一方式,进一步含有以下工序。

[0237] (6) 从水系介质中滤出调色剂母体粒子,从该调色剂母体粒子中除去凝聚剂、阻凝剂、表面活性剂等过滤、清洗工序;

[0238] (7) 将清洗处理后的调色剂母体粒子干燥的干燥工序。

[0239] 接着,经由在(8)干燥处理后的调色剂母体粒子中添加外添剂的外添剂添加工序,从而可制作静电荷图像显影用黑色调色剂。

[0240] (2. 显影剂)

[0241] 对于本发明的调色剂,认为有含有例如磁性体来用作单组分磁性调色剂情况、与所谓的载体混合用作双组分显影剂的情况、单独使用非磁性调色剂的情况等,均可优选使用。

[0242] 作为构成双组分显影剂的载体,可使用铁、铁氧体、磁铁矿等金属、由这些金属与铝、铅等金属的合金等以往公知的材料构成的磁性粒子,特别优选使用铁氧体粒子。

[0243] 作为载体,作为其体积平均粒径,优选为15~100 μm ,更优选为25~60 μm 。

[0244] 作为载体,优选使用进一步被树脂覆盖的载体,或者在树脂中使磁性粒子分散而成的所谓的树脂分散型载体。作为覆盖用的树脂组成,没有特别限定,例如可使用烯烃树脂、甲基丙烯酸环己酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、硅酮树脂、酯树脂或氟树脂等。另外,作为用于构成树脂分散型载体的树脂,没有特别限定,可使用公知的树脂,例如可以使用丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、聚酯树脂、氟树脂、酚醛树脂等。

[0245] [实施例]

[0246] 以下,示出本发明的代表实施方式,对本发明进行进一步说明,但当然本发明不限于这些实施方式。应予说明,在实施例中,只要没有特别限定,将“份”表示为“质量份”,将“%”表示为“质量%”。

[0247] <实施例1>

[0248] (含有脱模剂的非晶性树脂微粒(M1)的分散液(MD1)的制备)

[0249] (第1阶段聚合)

[0250] 向安装有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮导入装置的5L的反应容器中加入在离子交换水3L中溶解十二烷基硫酸钠8g而成的溶液,在氮气流下以230rpm的搅拌速度边搅拌边将内温升温到80℃后,添加使过硫酸钾10g溶解于离子交换水200g而成的溶液,再次将液温设为80℃,

[0251] 苯乙烯 480g

[0252] 丙烯酸正丁酯 250g

[0253] 甲基丙烯酸 68g

[0254] 将构成的单体混合液经过1小时滴加后,通过在80℃加热2小时进行搅拌,由此进行聚合,制备树脂微粒(a1)分散而成的树脂微粒分散液(A1)。

[0255] (第2阶段聚合)

[0256] 向安装有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮导入装置的5L的反应容器中加入在离子交换水1850ml中溶解6g聚氧乙烯(2)十二烷基醚硫酸钠而成的溶液,加热至80℃后,加入上述树脂微粒分散液(A1)260g。

[0257] 进一步将

苯乙烯 175g

丙烯酸正丁酯 80g

[0258]

正辛基-3-巯基丙酸酯 3.8g

脱模剂: 山嵛酸二十二烷酯(熔点 73℃) 86.5g

[0259] 在80℃溶解、混合,将由此形成的单体溶液利用具有循环路径的机械式分散机“CREARMIX”(M Technique公司制)混合分散15分钟,制备含有乳化粒子(油滴)的分散液。

[0260] 接着,在反应容器中添加在离子交换水100ml中溶解5g过硫酸钾而成的引发剂溶液,将该体系在82℃经1小时加热搅拌来进行聚合,制备树脂微粒(a2)分散而成的树脂微粒分散液(A2)。

[0261] (第3阶段聚合)

[0262] 在上述树脂微粒分散液(A2)中添加在离子交换水100ml中溶解5g过硫酸钾而成的溶液,在82℃的温度条件下经90分钟滴加由下述物质构成的单体混合液。

	苯乙烯	340g
	丙烯酸正丁酯	120g
[0263]	甲基丙烯酸	32g
	正辛基-3-巯基丙酸酯	8g

[0264] 滴加结束后,经2小时加热搅拌进行聚合后,冷却至28℃,由此,制备将乙烯基单体作为主成分、且含有脱模剂的非晶性树脂微粒(M1)的分散液(MD1)。

[0265] 对于该分散液(MD1),测定非晶性树脂微粒(M1)的体积基准的中值粒径,结果为230nm。另外,测定构成该非晶性树脂微粒(M1)的树脂(md1)的分子量,结果重均分子量为83000。

[0266] (杂化结晶性聚酯树脂微粒的水系分散液[C1]的制备)

[0267] 乙烯基改性结晶性聚酯树脂的合成

[0268] 在滴液漏斗中加入下述加成聚合系树脂的原料单体、双反应性单体及自由基聚合引发剂。

	苯乙烯	35 质量份
	丙烯酸正丁酯	9 质量份
[0269]	丙烯酸	4 质量份
	聚合引发剂(二叔丁基过氧化物)	7 质量份

[0270] 进而,在装有氮导入管、脱水管、搅拌器及热电偶的四口烧瓶中加入下述的缩聚系的原料单体,加热至170℃使其溶解。

[0271] 十二烷二酸 318质量份

[0272] 1,6-己二醇 196质量份

[0273] 接着,在搅拌下经90分钟滴加加成聚合系树脂的原料单体,进行60分钟熟化后,在减压下(8kPa)除去未反应的加成聚合单体。其后,作为酯化催化剂投入0.8质量份Ti(OBu)₄,升温至235℃,在常压下(101.3kPa)进行5小时反应,进而在减压下(8kPa)进行1小时反应。接着冷却至200℃后,在减压下(20KPa)反应1小时,由此得到杂化结晶性聚酯树脂(c1)。

[0274] 将杂化结晶性聚酯树脂(c1)30质量份在熔融状态下,以每分钟100质量份的移送速度向乳化分散机“CAVITRON CD1010”(株式会社Eurotech制)移送。另外,在该熔融状态的杂化结晶性聚酯树脂(c1)的移送的同时,对于该乳化分散机,在水性溶剂罐中用离子交换水稀释70质量份试剂氨水。将浓度0.37质量%的稀释氨水用热交换器边加热至100℃,边以每分0.1升的移送速度移送。而且,通过将该乳化分散机在转子的旋转速度60Hz、压力5kg/cm²的条件下运转,从而制备体积基准的中值粒径为200nm、固体成分量为30质量份的杂化结晶性聚酯树脂微粒的水系分散液[C1](结晶性树脂微粒分散液[C1])。

[0275] (着色剂微粒分散液(Bk)的制备)

[0276] 将十二烷基硫酸钠90g在离子交换水1600g中搅拌溶解,将该溶液边搅拌边缓缓添加炭黑(炉黑)“Legal 330R”(Cabot公司制)420g,接着,通过采用搅拌装置“CLEARMIX”(M Technique公司制)进行分散处理,从而制备着色剂微粒(Bk)分散而成的着色剂微粒分散液(Bk)。使用电泳光散射光度计“ELS-800”(大塚电子公司制)测定着色剂微粒分散液(Bk)中的着色剂微粒(Bk)的体积基准的中值粒径,结果为120nm。

[0277] (调色剂的制造例1)

[0278] 在安装有搅拌装置、温度传感器、冷却管及氮导入装置的烧瓶中加入:

[0279] • 离子交换水400质量份、

[0280] • 含有脱模剂的非晶性树脂微粒(M1)的分散液(MD1)492质量份(换算成固体成分)、

[0281] • 着色剂微粒分散液(Bk)435质量份,

[0282] 将液温调节成25℃后,加入浓度25质量%的氢氧化钠水溶液将pH调节为10.5。

[0283] 接着,添加在离子交换水50质量份中溶解氯化镁·6水合物50质量份而成的水溶液,其后,

[0284] • 添加54质量份(换算成固体成分)的结晶性树脂微粒分散液[C1]。

[0285] 进而,通过将体系的温度升温至93℃,从而开始各树脂微粒与着色剂微粒的凝聚反应。应予说明,在本发明中,分散液(MD1)、炭黑分散液、结晶性树脂微粒分散液[C1]、氯化镁的添加顺序没有特别限制。以下,也同样。

[0286] 在该凝聚反应的开始后,进行定期取样,使用粒度分布测定装置“Coulter Multisizer3”(Beckman Coulter公司制)测定粒子的体积基准的中值粒径,边搅拌边使其凝聚直至体积基准的中值粒径为7.0μm。

[0287] 其后,添加在离子交换水600质量份中溶解120质量份氯化钠而成的水溶液,将体系的温度设为90℃继续搅拌4小时,在基于流式粒子像解析装置“FPIA-2100”(Sysmex公司制)的测定中在圆度达到0.940的时刻,以6℃/分钟的条件冷却至30℃而停止反应,由此得到调色剂母体粒子的分散液。冷却后的调色剂母体粒子的粒径(体积基准的中值粒径)为6.9μm,圆度为0.940。应予说明,在其他的实施例、比较例中,粒径、圆度均与实施例1相同。

[0288] 使用篮型离心分离机“MARK III型号编号60×40”(松本机械(株)制)对这样得到的调色剂母体粒子的分散液进行固液分离,形成湿饼。用上述篮型离心分离机对该湿饼反复进行清洗和固液分离,直至滤液的电导率为15μS/cm,其后,使用“闪喷干燥机”(Seishin Enterprise公司制),吹附温度40℃和相对湿度20%RH的气流而进行干燥处理,直至水分量为0.5质量%,冷却至24℃,由此得到调色剂母体粒子(1X)。

[0289] 向得到的调色剂母体粒子(1X)中添加疏水性二氧化硅粒子(数均二次粒径:30μm,数均一次粒径:50~200nm)1质量%和疏水性氧化钛粒子(数均二次粒径:20μm,数均一次粒径:50~200nm)1.2质量%,使用亨舍尔混合机,在旋转翼的周速24m/s的条件下用20分钟进行混合,进而通过400目筛来添加外添剂,得到调色剂(1)。

[0290] 应予说明,以下,示出了实施例1中的调色剂的构成成分(部分摘录)制造时的固形换算重量。应予说明,脱模剂的制造时的固体成分含量可设定为表1所示的调色剂母体粒子的含有率(以下,同样)。

[0291] [表1]

[0292]		
	结晶性树脂 [g]	54.0
	炭黑 [g]	54.0
	非晶性树脂 (含脱模剂) [g]	492.0

[0293] <实施例2~4以及6>

[0294] 在(调色剂的制造例1)中,将调色剂的构成成分在制造时的固形换算重量如下变更,除此以外,与实施例1同样地,制作调色剂(2)~(4)及(6)。

[0295] [表2]

		实施例2	实施例3	实施例4	实施例6
[0296]	结晶性树脂 [g]	60.0	54.0	162.0	96.0
	炭黑 [g]	90.0	42.0	54.0	78.0
	非晶性树脂 (含脱模剂) [g]	450.0	504.0	384.0	426.0

[0297] <实施例5>

[0298] 在(调色剂的制造例1)中,代替结晶性树脂微粒分散液[C1]54质量份(换算成固体成分),添加下述结晶性聚氨酯树脂微粒分散液[C2]54质量份(换算成固体成分),除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(5)。

[0299] (结晶性聚氨酯树脂微粒分散液[C2]的制备)

[0300] 在安装有搅拌棒和温度计的反应容器中加入1,4-丁二醇40份、1,6-己二醇58份、甲乙酮50份。在该溶液中投入六亚甲基二异氰酸酯(HDI)160份,在82℃下反应5小时,得到结晶性聚氨酯树脂[c2]的MEK溶液。

[0301] 使用该结晶性聚氨酯树脂[c2],与实施例1中记载的方法同样地,制备结晶性聚氨酯树脂微粒分散液[C2]。

[0302] <实施例7>

[0303] 在(调色剂的制造例1)中,代替结晶性树脂微粒分散液[C1]54质量份(换算成固体成分),添加结晶性树脂微粒分散液[C3]54质量份(换算成固体成分),除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(7)。

[0304] (结晶性树脂微粒分散液[C3]的制备)

[0305] 在(杂化结晶性聚酯树脂微粒的水系分散液[C1]的制备)中,将常压下(101.3kPa)的反应时间从5小时变更为10小时,除此以外,与实施例1同样地制备结晶性树脂微粒分散液[C3]。

[0306] <实施例8>

[0307] 在(调色剂的制造例1)中,将分散液(MD1)492质量份(换算成固体成分)变更为分散液(MD2)492质量份(换算成固体成分),除此以外与实施例1同样地制作调色剂(8)。

[0308] (含有脱模剂的非晶性聚酯树脂微粒分散液(MD2)的制备)

[0309] (非晶性聚酯树脂的合成)

[0310] 在具备搅拌机、温度计、冷却管、氮气导入管的反应容器中加入对苯二甲酸123质

量份、偏苯三酸9质量份、富马酸30质量份、十二烯基琥珀酸酐120质量份、双酚A环氧丙烷加成物570质量份、双酚A环氧乙烷加成物93质量份,将反应容器中用干燥氮气进行置换后,添加钛酸四丁酯0.2质量份,在氮气气流下以180℃边搅拌边进行8小时聚合反应。进一步添加钛酸四丁酯0.3质量份,将温度上升至220℃,边搅拌边进行6小时聚合反应后,将反应容器内减压至10mmHg,在减压下进行反应,由此得到淡黄色透明的非晶性聚酯树脂(md2)。该非晶性聚酯树脂(md2)的玻璃化转变温度(Tg)为58℃,重均分子量(Mw)为25000。

[0311] 在安装有搅拌装置、温度传感器、冷却管及氮导入装置的烧瓶中投入甲乙酮600份,边搅拌边缓缓投入上述制成的非晶性聚酯树脂(md2) 600份,之后加热至40℃,完全溶解得到油相。在油相中滴加15%NH₄OH水溶液10份,进一步滴加离子交换水使其转相乳化。接着用蒸发仪边减压边实施脱溶剂,得到非晶性聚酯树脂微粒分散液(MD2)。利用非晶性聚酯树脂得到的微粒的体积基准的中值粒径为200nm。

[0312] 其中使用离子交换水调整分散液浓度,制备固体成分浓度30质量%的非晶性聚酯树脂微粒分散液(MD2-1)。

[0313] (脱模剂粒子分散液的制备)

[0314] 在安装有搅拌装置、温度传感器、冷却管以及氮导入装置的烧瓶中,投入山嵛酸二十二烷酯(熔点73℃) 90质量份、阴离子性表面活性剂0.5质量份、离子交换水210质量份,进行混合后加热至95℃,使用均质机进行分散。其后,用Gaulin高压均质机进行分散处理,制备使脱模剂分散而成的脱模剂粒子分散液(MD2-2)。脱模剂的体积平均粒径为230μm。

[0315] ((MD2)非晶性树脂+脱模剂分散液的制备)

[0316] 将非晶性聚酯树脂微粒分散液(MD2-1)1804.8质量份与脱模剂粒子分散液(MD2-2)195.2质量份混合,得到含有脱模剂的非晶性树脂微粒分散液(MD2)。

[0317] <实施例9>

[0318] 在(调色剂的制造例1)中,代替结晶性树脂微粒分散液[C1]54质量份(换算成固体成分),添加下述结晶性树脂微粒分散液[C4]54质量份(换算成固体成分),除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(9)。

[0319] (结晶性聚酯树脂微粒分散液[C4]的制备例)

[0320] 将加热干燥后的烧瓶内设为氮气氛下,投入十二烷二酸320质量份、1,6-己二醇197质量份、二甲基亚砷25质量份、作为催化剂的二丁基氧化锡0.03质量份,加热至180℃后,进行4小时减压操作和机械搅拌。减压下,馏去二甲基亚砷,其后,在保持压力的状态下,缓缓进行升温至220℃,搅拌2.0小时,之后进行空冷使反应停止,合成结晶性聚酯树脂[C4]。

[0321] 使用该结晶性聚酯树脂[C4],与实施例1中记载的方法同样地,制备结晶性树脂微粒分散液[C4]。

[0322] <比较例1>

[0323] 在(调色剂的制造例1)中,不添加结晶性树脂微粒分散液[C1],除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(比较例1)。

[0324] <比较例2~6及9>

[0325] 在(调色剂的制造例1)中,使调色剂的构成成分的制造时的固形换算重量如下而进行制备,除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(比较例2)~(比较例6)及(比较例9)。

[0326] [表3]

[0327]

	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例9
结晶性树脂[g]	198.0	60.0	48.0	180.0	34.2	42.0
炭黑[g]	54.0	24.0	108.0	114.0	54.0	39.0
非晶性树脂(含脱模剂)[g]	348.0	516.0	444.0	306.0	511.8	519.0

[0328] <比较例7>

[0329] 在(调色剂的制造例1)中,代替结晶性树脂微粒分散液[C1],添加结晶性树脂微粒分散液[C3],使调色剂的构成成分的制造时的固形换算重量如下而进行制备,除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(比较例7)。

[0330] [表4]

	比较例7
结晶性树脂[g]	30.0
炭黑[g]	42.0
非晶性树脂(含脱模剂)[g]	528.0

[0332] <比较例8>

[0333] 在(调色剂的制造例1)中,代替结晶性树脂微粒分散液[C1],添加结晶性聚酯树脂微粒分散液[C4],使调色剂的构成成分的制造时的固形换算重量如下而进行制备,除此以外,与实施例1同样地制作调色剂(比较例8)。

[0334] [表5]

	比较例8
结晶性树脂[g]	24.0
炭黑[g]	48.0
非晶性树脂(含脱模剂)[g]	528.0

[0336] 应予说明,以下,示出结晶性树脂微粒分散液[C1]~[C4]中的结晶性树脂微粒[c1]~[c4]的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)以及熔点(mp(°C))。

[0337] 另外,示出构成非晶性树脂微粒的树脂(md1)及(md2)的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、玻璃化转变温度(Tg(°C))及软化点(Tsp(°C))。

[0338] [表6]

	Mw	Mn	mp(°C)
c1	32,000	5,300	77
c2	10,000	3,500	75
c3	18,000	5,200	80
c4	39,000	9,400	78

[0340]

	Mw	Mn	Tg(°C)	Tsp(°C)
(md1)	83000	19000	44	96

(md2)	25000	6400	58	101
-------	-------	------	----	-----

[0341] <评价方法>

[0342] 改造市售的复合印刷机“bizhub Pro C500”(Konica Minolta Business Technologies公司制),在温度20℃、相对湿度50%RH的环境下,输出到Konica Minolta公司制CF纸张上。通过调整显影偏差,纸面上的调色剂与4.5g/m²匹配,测定图像浓度。反复500张该输出动作,比较第1张和第500张的图像浓度。

[0343] 图像浓度如下测定,即,使用分光光度计“Gretag Macbeth Spectrolino”(Gretag Macbeth公司制),使用D65光源作为光源,使用Φ4mm的光圈作为反射测定光圈,在测定波长域380~730nm中以10nm间隔、将视角设为2°,为符合基准而在使用了专用白瓷砖的条件下进行测定。在第1张和第500张显示出图像浓度无变化或变化小的调色剂的带电稳定性优异。显示了在本发明中,通过使炭黑的调色剂中的分散性优异,可确保带电稳定性。

[0344] <测定方法>

[0345] (tanδ) 介质损耗正切tanδ使用WITNESS-6000WayneKerr LCR(Toyo公司制),利用温度25℃、相对湿度50%RH的环境下的频率100Hz及100kHz的复介电常数的测定值而算出。对于测定试样,使用对调色剂2g施加1分钟200kgf/cm²的负载进行成型而形成40Φ的圆盘状的物质。

[0346] (酸价):酸价是以mg表示中和1g树脂中所含的酸所需的氢氧化钾(KOH)的质量的值。树脂的酸价基于JIS K0070-1966而测定。具体而言,按以下顺序进行测定。

[0347] (1) 试剂的准备

[0348] 将酚酞指示剂1.0g溶解于乙基醇(95体积%)90ml中,加入离子交换水形成100ml,制作“酚酞指示剂溶液”。将JIS特级氢氧化钾7g溶解于离子交换水5ml中,加入乙基醇(95体积%)形成1升。以不接触二氧化碳的方式放入耐碱性的容器中放置3天后,过滤,制作“氢氧化钾溶液”。标定根据JIS K0070-1966的记载。

[0349] (2) 操作

[0350] (a) 本试验

[0351] 在200ml的三角烧瓶中精确称量2.0g粉碎的调色剂,加入甲苯/乙醇(2:1)的混合溶液100ml,用5小时溶解。接着,加入数滴作为指示剂的上述酚酞指示剂溶液,使用上述氢氧化钾溶液进行滴定。应予说明,滴定的终点设为指示剂的浅红色持续约30秒的时刻。

[0352] (b) 空白试验

[0353] 不使用试样(即,仅使用甲苯/乙醇(2:1)的混合溶液),除此以外,进行与上述操作同样的操作。

[0354] 酸价的计算

[0355] 将得到的结果代入下述式(1)中算出酸价。

[0356] 式(1)

[0357] $A = \{(C-B) \times f \times 5.6\} / S$

[0358] 这里,

[0359] A:酸价(mgKOH/g),

[0360] B:空白试验的氢氧化钾溶液的添加量(ml),

[0361] C:本试验的氢氧化钾溶液的添加量(ml),

- [0362] f:0.1mol/升的氢氧化钾乙醇溶液的因子，
- [0363] S:试样(调色剂)(g)。
- [0364] [表7]

[0365]

表1

结晶性树脂						炭黑	脱模剂	非晶性树脂		tan δ				图像浓度		
	酸价 (mgKOH/g)	分散液	树脂中 wt%	量 wt%/调色剂 母体粒子	量 wt% /调色剂 母体粒子	量 wt% /调色剂 母体粒子	量 wt% /调色剂 母体粒子	量 wt% /调色剂 母体粒子	分散液	100Hz	100kHz	$\tan \delta_{100\text{kHz}} / \tan \delta_{100\text{Hz}}$	1p	0.5kp	$\Delta_{(1-0.5k)}$	
实施例 1	24	C1	10.8	9	9	8		74.0	MD1	1.82E-02	2.42E-02	1.33	1.22	1.20	0.02	
实施例 2	24	C1	12.9	10	15	7.32		67.7	MD1	2.16E-02	2.95E-02	1.37	1.47	1.42	0.05	
实施例 3	24	C1	10.6	9	7	8.2		75.8	MD1	1.76E-02	2.12E-02	1.20	1.09	1.06	0.03	
实施例 4	24	C1	31.9	27	9	6.25		57.8	MD1	2.07E-02	2.92E-02	1.41	1.16	1.12	0.04	
实施例 5	-	C2	10.8	9	9	8		74.0	MD1	2.15E-02	3.07E-02	1.43	1.13	1.08	0.05	
实施例 6	24	C1	20.0	16	13	6.94		64.1	MD1	2.28E-02	3.37E-02	1.48	1.37	1.22	0.15	
实施例 7	14	C3	10.8	9	9	8		74.0	MD1	2.12E-02	3.08E-02	1.45	1.22	1.09	0.13	
实施例 8	24	C1	10.8	9	9	8		74.0	MD2	2.09E-02	3.01E-02	1.44	1.16	1.01	0.15	
实施例 9	28	C4	10.8	9	9	8		74.0	MD1	2.10E-02	3.06E-02	1.46	1.21	1.05	0.16	
比较例 1	-	-	0.0	0	10	8.78		81.2	MD1	1.83E-02	2.31E-02	1.26	蹭脏引起的图像不良			-
比较例 2	24	C1	38.7	33	9	5.66		52.3	MD1	2.77E-02	4.68E-02	1.69	1.17	0.96	0.21	
比较例 3	24	C1	11.4	10	4	8.4		77.6	MD1	1.98E-02	2.83E-02	1.43	0.88	0.82	0.06	
比较例 4	24	C1	10.7	8	18	7.23		66.8	MD1	3.54E-02	4.82E-02	1.36	1.42	1.11	0.38	
比较例 5	24	C1	39.5	30	19	4.98		46.0	MD1	1.72E-02	3.76E-02	2.19	1.40	0.98	0.42	
比较例 6	24	C1	6.9	5.7	9	8.33		77.0	MD1	1.67E-02	3.31E-02	1.98	1.09	0.98	0.11	
比较例 7	14	C3	5.9	5	7	8.6		79.4	MD1	1.55E-02	1.80E-02	1.16	0.86	0.81	0.05	
比较例 8	28	C4	4.8	4	8	8.59		79.4	MD1	1.49E-02	1.53E-02	1.03	蹭脏引起的图像不良			-
比较例 9	24	C1	8.2	7	6.5	8.45		78.1	MD1	1.52E-02	2.00E-02	1.32	0.88	0.86	0.03	

*E-02是10⁻²的意思。

[0366] 根据上述结果,全部的实施例的调色剂的图像浓度直至1~500页为1.0以上,所以可知输出所需浓度。另外, $\Delta_{(1-0.5k)}$ 为0.16以下,显示在连续印制时可实现长时间稳定的图像浓度。另一方面,由于比较例1的调色剂不含有结晶性树脂,所以引起定影不良而无法推导出图像浓度的值。另外,比较例2中,由于结晶性树脂过量,所以环境依赖性差,显示在连续印制时无法实现长时间稳定的图像浓度。另外,在比较例3中,由于炭黑过少,显示浓度不足。另外,在比较例4中,与结晶性树脂的平衡差,表示分散性的 $\tan\delta$ 变高,结果显示在连续印制时无法实现长时间稳定的图像浓度。另外,在比较例5中,显示分散性差,环境稳定性差,在连续印制时无法实现长时间稳定的图像浓度。另外,在比较例6中,由于结晶性树脂过少,显示分散性差,且浓度也不足。另外,在比较例7中,由于结晶性树脂过少,显示浓度不足。另外,在比较例8中,由于结晶性树脂过少,显示引起定影不良。另外,在比较例9中,由于炭黑过少,浓度不足。