



(10) 授权公告号 CN 111051997 B

(45) 授权公告日 2023.07.04

(21) 申请号 201880052193.1

(22) 申请日 2018.08.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111051997 A

(43) 申请公布日 2020.04.21

(30) 优先权数据  
2017-157668 2017.08.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.02.11

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/030174 2018.08.13

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/035435 JA 2019.02.21

(73) 专利权人 花王株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 渡边省伍

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.  
G03G 9/097 (2006.01)  
G03G 9/087 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103852985 A, 2014.06.11  
CN 106575091 A, 2017.04.19  
CN 107003628 A, 2017.08.01  
JP 2004219935 A, 2004.08.05  
JP 2007264056 A, 2007.10.11

审查员 王晓艺

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

静电图像显影用带正电性调色剂

(57) 摘要

一种静电图像显影用带正电性调色剂,为至少含有粘结树脂和脱模剂的母粒经由无机微粒包覆而成的静电图像显影用带正电性调色剂,粘结树脂含有结晶性树脂,脱模剂含有具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡(W),无机微粒含有带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2),带正电性二氧化硅(S1)的平均粒径小于带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径,带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径为10nm以上且90nm以下。

1. 一种静电图像显影用带正电性调色剂,其为母粒经由无机微粒包覆而成的静电图像显影用带正电性调色剂,所述母粒至少含有粘结树脂和脱模剂,

粘结树脂含有结晶性树脂,

脱模剂含有具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡W,

无机微粒含有带正电性二氧化硅S1和带负电性二氧化硅S2,

带正电性二氧化硅S1的平均粒径小于带负电性二氧化硅S2的平均粒径,带负电性二氧化硅S2的平均粒径为10nm以上90nm以下。

2. 根据权利要求1所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,带负电性二氧化硅S2相对于带正电性二氧化硅S1和带负电性二氧化硅S2的合计质量的质量比、即带负电性二氧化硅S2/(带正电性二氧化硅S1+带负电性二氧化硅S2)为0.1以上且0.5以下。

3. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,脱模剂相对于粘结树脂的质量比、即脱模剂/粘结树脂为0.001以上且0.3以下。

4. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,酯蜡W为二季戊四醇与脂肪族单羧酸的酯缩合物。

5. 根据权利要求4所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,脂肪族单羧酸为碳数8以上且30以下的直链脂肪族单羧酸。

6. 根据权利要求4所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,脂肪族单羧酸为选自棕榈酸和硬脂酸中的至少1种。

7. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,酯蜡W的熔点为60℃以上且150℃以下。

8. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性树脂为选自结晶性聚酯树脂、以及具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的结晶性复合树脂中的1种以上的树脂。

9. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性树脂为具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的结晶性复合树脂。

10. 根据权利要求8所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性复合树脂具有连结聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的源自两反应性单体的单元。

11. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,粘结树脂还含有非晶树脂,非晶树脂为选自苯乙烯丙烯酸树脂、非晶聚酯树脂、以及具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的非晶复合树脂中的1种以上的树脂。

12. 根据权利要求11所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,非晶树脂为具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的非晶复合树脂。

13. 根据权利要求11所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,非晶复合树脂具有连结聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的源自两反应性单体的单元。

14. 根据权利要求10所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于聚酯树脂链段的醇成分的合计100摩尔份,两反应性单体的用量为1摩尔份以上且20摩尔份以下。

15. 根据权利要求8所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性复合树脂或非晶复合树脂中的聚酯树脂链段与加成聚合树脂链段的质量比、即聚酯树脂链段/加成聚合树脂链段为60/40以上且95/5以下。

16. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于粘结树脂的合计量100质量%,调色剂中的结晶性树脂的含量为1质量%以上且30质量%以下。

17. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,带正电性二氧化硅S1的平均粒径为3nm以上且40nm以下。

18. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其还含有电荷控制树脂。

19. 根据权利要求18所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,电荷控制树脂为苯乙烯丙烯酸树脂。

20. 根据权利要求18所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于粘结树脂100质量份,调色剂中的电荷控制树脂的含量为3质量份以上且30质量份以下。

21. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性树脂含有碳数为9以上且14以下的脂肪族二醇作为醇成分,含有碳数为9以上且14以下的脂肪族二羧酸作为羧酸成分。

22. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性树脂的熔点为65°C以上且150°C以下。

23. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,结晶性树脂的软化点为75°C以上且150°C以下。

24. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于脱模剂100质量%,脱模剂中的酯蜡W的含量为40质量%以上且100质量%以下。

25. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于粘结树脂的合计量100质量份,调色剂中的酯蜡W的含量为0.3质量份以上且30质量份以下。

26. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于粘结树脂的合计量100质量份,调色剂中的脱模剂的含量为0.1质量份以上且30质量份以下。

27. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,相对于调色剂粒子100质量份,无机微粒的含量为0.1质量份以上且5质量份以下。

28. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其还含有电荷控制剂。

29. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,带负电性二氧化硅S2通过疏水化处理剂被实施了表面处理。

30. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用带正电性调色剂,其中,带正电性二氧化硅S1通过对二氧化硅赋予带正电性的疏水化处理剂被实施了表面处理。

## 静电图像显影用带正电性调色剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在电子照相机、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影所使用的静电图像显影用带正电性调色剂。

### 背景技术

[0002] 在电子照片的领域中,随着电子照片系统的发展,寻求开发与高画质化和高速化相应的电子照片用调色剂。另外,调色剂中存在带负电性调色剂和带正电性调色剂。使用带正电性调色剂的电子照相装置由于产生臭氧少,不存在由臭氧发生造成的臭气,能得到良好的带电性,因此近年来优选被使用。

[0003] 日本特开2010-128312号公报(专利文献1)中,以提供初期印字性能和耐久印字性能优异的静电图像显影用带正电性调色剂为目的,公开了以下静电图像显影用带正电性调色剂,其为包含:含有粘结树脂、着色剂和电荷控制剂而成的着色树脂粒子,以及外部添加剂的静电图像显影用带正电性调色剂,其中作为上述外部添加剂,含有外部添加剂A和外部添加剂B,上述外部添加剂A是数均初级粒径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的脂肪酸碱金属盐粒子或脂肪酸碱土类金属盐粒子,上述外部添加剂B为数均初级粒径为 $40\sim 200\text{nm}$ 、球形度为 $1\sim 1.3$ 的球形二氧化硅微粒。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及以下的静电图像显影用带正电性调色剂。

[0005] 一种静电图像显影用带正电性调色剂,其为母粒经由无机微粒包覆而成的静电图像显影用带正电性调色剂,所述母粒至少含有粘结树脂和脱模剂,

[0006] 粘结树脂含有结晶性树脂,

[0007] 脱模剂含有具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡W,

[0008] 无机微粒含有带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2),

[0009] 带正电性二氧化硅(S1)的平均粒径小于带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径,带负电性二氧化硅S2的平均粒径为 $10\text{nm}$ 以上且 $90\text{nm}$ 以下。

### 具体实施方式

[0010] 本发明的静电图像显影用带正电性调色剂为至少含有粘结树脂和脱模剂的母粒经由无机微粒包覆而成的静电图像显影用带正电性调色剂,粘结树脂含有结晶性树脂,脱模剂含有具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡(W),无机微粒含有带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2),带正电性二氧化硅(S1)的平均粒径小于带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径,带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径为 $10\text{nm}$ 以上且 $90\text{nm}$ 以下。

[0011] 专利文献1的技术中,从低温定影性和黑图追随性的观点出发寻求进一步改善。

[0012] 本发明人发现,将具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡(W)用作脱模剂时,能得到低温定影性优异的调色剂。然而,本发明人发现,使用这样的酯蜡(W)作为脱模剂时,存

在作为外部添加剂附着于调色剂的带正电性二氧化硅易于脱离的倾向,特别是在低温低湿环境下进行全黑涂盖图像印刷时,图像浓度低,黑图追随性差。于是,本发明人继续进行更深入研究,结果发现,通过并用具有特定的平均粒径的带正电性二氧化硅和带负电性二氧化硅,能够得到低温定影性和黑图追随性优异的静电图像显影用带正电性调色剂。

[0013] 本发明的调色剂的低温定影性和黑图追随性优异的理由尚未确定,但可以进行以下的推测。

[0014] 使用酯蜡(W)作为脱模剂时,基于酯蜡(W)所具有的季戊四醇结构的影响,作为粘结树脂的结晶性树脂变得易于结晶化,低温定影性变得良好。另一方面,酯蜡(W)所具有的季戊四醇结构中,多个酯基在分子的中心侧集中存在,由此变得易于吸引电子,因此易于在分子的中心侧带有负极性、外侧带有正极性,酯蜡(W)自身显示带正电性。因此,可以认为酯蜡(W)与带正电性二氧化硅互斥,从而导致作为外部添加剂附着于调色剂的带正电性二氧化硅易于脱离。可以认为,在本发明中通过具有特定的平均粒径的带正电性二氧化硅和带负电性二氧化硅并用,带负电性二氧化硅与酯蜡(W)所带正电抵消,从而防止带正电性二氧化硅的脱离,使得黑图追随性变得良好。

[0015] 本说明书中的各种用语的定义等如下所示。

[0016] 针对树脂是结晶性还是非晶,利用结晶性指数进行判定。结晶性指数用后述实施例所记载的测定方法中的树脂的软化点与吸热的最高峰值温度之比(软化点(°C)/吸热的最高峰值温度(°C))来定义。所谓“结晶性树脂”,是指结晶性指数为0.6以上且1.4以下的树脂。所谓“非晶树脂”,是指结晶性指数为不足0.6或超过1.4的物质。此外,所谓吸热的最高峰值温度,是通过示差扫描量热测定观测到的吸热峰中,处于最高温侧的峰的温度。结晶性指数可通过:原料单体的种类及其比率,以及反应温度、反应时间、冷却速度等制造条件适宜调整。

[0017] 说明书中,聚酯树脂的羧酸成分中不仅包含该化合物,还包括在反应中分解生成酸的酸酐,和各羧酸的碳数1以上3以下的烷基酯。

[0018] 所谓“(甲基)丙烯酸”,表示选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少1种。另外,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,表示选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少1种。

[0019] 所谓“体积中值粒径 $D_{50}$ ”,表示以体积分率计算得的累积体积频度从粒径小的一侧开始计算达到50%的粒径。体积中值粒径 $D_{50}$ 可通过激光衍射型粒径测定机等测定。

[0020] <粘结树脂>

[0021] 从低温定影性的观点出发,本发明中使用的粘结树脂含有结晶性树脂(以下,有时称为“结晶性树脂C”或简称“树脂C”)。另外,从低温定影性、耐热保存性和带电性的观点出发,本发明中使用的粘结树脂优选还含有非晶树脂(以下,有时称为“非晶树脂A”或简称“树脂A”)。

[0022] <非晶树脂A>

[0023] 作为非晶树脂A,例如,可举出苯乙烯丙烯酸树脂或非晶聚酯树脂。另外,还可举出具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的非晶复合树脂等非晶聚酯系树脂。非晶树脂A优选为选自苯乙烯丙烯酸树脂、非晶聚酯树脂、以及具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的非晶复合树脂中的1种以上的树脂,更优选为选自非晶聚酯树脂、以及具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的非晶复合树脂中的1种以上的树脂。

[0024] (苯乙烯丙烯酸树脂)

[0025] 作为苯乙烯丙烯酸树脂的原料单体,优选使用包含苯乙烯化合物和(甲基)丙烯酸烷基酯的公知的自由基聚合性单体。

[0026] 作为苯乙烯化合物,可举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯等,优选苯乙烯。

[0027] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正或异丙酯、(甲基)丙烯酸正、异或叔丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等。此外,所谓(甲基)丙烯酸烷基酯,是指丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物的烷基酯。

[0028] 从低温定影性的观点出发,(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基的碳数优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上,进一步优选为4以上。另外,从耐热保存性的观点出发,优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下,进一步优选为4以下。从这些观点出发,作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选为丙烯酸丁酯,更优选丙烯酸正丁酯。

[0029] 作为其他自由基聚合性单体,可举出乙酸乙烯酯等乙烯基酯;乙烯基甲基醚等乙烯基醚等。

[0030] 另外,出于耐高温偏移性的改善的目的,苯乙烯丙烯酸树脂的原料单体可含有少量的多官能性单体。作为多官能性单体,可举出具有2个以上的能够聚合的双键的化合物等。作为具有2个以上的能够聚合的双键的化合物,可举出二乙烯基苯、二乙烯基萘等芳香族二乙烯基化合物;乙二醇二丙烯酸酯等具有2个双键的羧酸酯;二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚、二乙烯基砷等二乙烯基化合物;具有3个以上的乙烯基的化合物等。

[0031] 从耐热保存性的观点出发,在原料单体中,苯乙烯化合物的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上。另外,从低温定影性的观点出发,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选88质量%以下。

[0032] 从低温定影性的观点出发,在原料单体中,(甲基)丙烯酸烷基酯的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为12质量%以上,从耐热保存性的观点出发,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

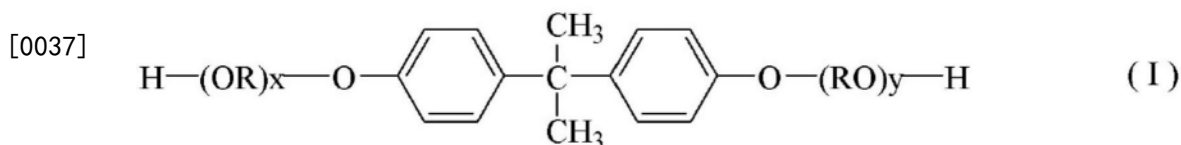
[0033] (非晶聚酯树脂)

[0034] (醇成分)

[0035] 作为醇成分,例如,可举出芳香族多元醇化合物、脂肪族多元醇化合物。其中,优选芳香族多元醇化合物。

[0036] 作为芳香族多元醇化合物,优选双酚A的氧化烯加成物,更优选式(I)所表示的双酚A的氧化烯加成物:

[化1]



[0038] (式中, R<sub>0</sub>和OR为氧亚烷基, R为选自亚乙基和亚丙基中的至少1种, x和y表示氧化烯的平均加成摩尔数, 各自为正数, x与y之和的值为1以上, 优选为1.5以上, 并且为16以下, 优选为8以下, 更优选为4以下。)

[0039] 作为式(I)所表示的双酚A的氧化烯加成物, 可举出2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的氧化丙烯加成物、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的氧化乙烯加成物等。这些可以使用1种或2种以上。

[0040] 式(I)所表示的双酚A的氧化烯加成物的含量, 在醇成分中, 优选为70摩尔%以上, 更优选90摩尔%以上, 进一步优选95摩尔%以上, 并且优选为100摩尔%以下, 更优选为100摩尔%。

[0041] 作为脂肪族多元醇化合物, 可举出碳数2以上20以下的脂肪族二醇、甘油等三元以上的脂肪族醇等。

[0042] 脂肪族二醇的碳数, 优选为2以上, 更优选4以上, 进一步优选6以上, 进一步优选9以上, 进一步优选11以上, 并且优选为20以下, 更优选16以下, 进一步优选14以下。

[0043] 作为脂肪族二醇, 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、1,4-丁烯二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等。这些可以使用1种或2种以上。

[0044] (羧酸成分)

[0045] 作为羧酸成分, 例如可举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸。

[0046] 作为芳香族二羧酸, 例如可举出, 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸。其中, 更优选对苯二甲酸或间苯二甲酸, 进一步优选对苯二甲酸。这些可以使用1种或2种以上。

[0047] 在羧酸成分中, 芳香族二羧酸的含量优选为10摩尔%以上, 更优选30摩尔%以上, 进一步优选50摩尔%以上, 并且为100摩尔%以下, 优选90摩尔%以下。

[0048] 脂肪族二羧酸的碳数优选为2以上, 更优选6以上, 进一步优选9以上, 进一步优选10以上, 并且优选为26以下, 更优选20以下, 进一步优选16以下。

[0049] 作为脂肪族二羧酸, 例如可举出乙二酸、丙二酸、马来酸、富马酸、癸二酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、琥珀酸、己二酸、以及十二烯基琥珀酸、辛基琥珀酸等以碳数1以上20以下的烷基或碳数2以上20以下的烯基进行了取代的琥珀酸等脂肪族二羧酸。其中, 优选以碳数1以上20以下的烷基或碳数2以上20以下的烯基进行了取代的琥珀酸, 更优选十二烯基琥珀酸、辛基琥珀酸, 进一步优选十二烯基琥珀酸。这些可以使用1种或2种以上。

[0050] 在羧酸成分中, 脂肪族二羧酸的含量优选为5摩尔%以上, 更优选10摩尔%以上, 进一步优选15摩尔%以上, 并且为100摩尔%以下, 优选80摩尔%以下, 更优选60摩尔%以下, 进一步优选40摩尔%以下。

[0051] 羧酸成分优选含有三元以上的羧酸。

[0052] 作为三元以上的羧酸, 优选为三元的羧酸, 更优选为偏苯三酸。

[0053] 在羧酸成分中, 三元以上的羧酸的含量优选为3摩尔%以上, 更优选5摩尔%以上, 进一步优选8摩尔%以上, 并且优选为30摩尔%以下, 更优选25摩尔%以下, 进一步优选20摩尔%以下。

[0054] 此外, 从分子量调整的观点出发, 醇成分中可适当含有一元醇, 羧酸成分中可适当含有单羧酸。

[0055] 从调整末端基的观点出发,羧酸成分与醇成分的当量比(COOH基/OH基)优选为0.6以上,更优选0.7以上,并且优选为1.3以下,更优选为1.2以下。

[0056] 醇成分和羧酸成分的缩聚,例如,可以在不活泼气体气氛中,根据需要,在酯化催化剂、酯化助催化剂、阻聚剂等的存在下,在180℃以上且250℃以下左右的温度下进行。作为酯化催化剂,可举出氧化二丁基锡、2-乙基己酸锡(II)等锡化合物、二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯等钛化合物等。作为酯化助催化剂,可举出没食子酸等。作为阻聚剂,可举出叔丁基儿茶酚等。相对于醇成分和羧酸成分的总量100质量份,酯化催化剂的用量优选为0.01质量份以上,更优选0.1质量份以上,并且,优选为2质量份以下,更优选1质量份以下。相对于醇成分和羧酸成分的总量100质量份,酯化助催化剂的用量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,并且,优选为0.5质量份以下,更优选0.1质量份以下。相对于醇成分和羧酸成分的总量100质量份,阻聚剂的用量优选为0.001质量份以上,更优选0.01质量份以上,并且优选0.5质量份以下,更优选0.1质量份以下。

[0057] (非晶复合树脂)

[0058] 非晶复合树脂具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段。

[0059] (聚酯树脂链段)

[0060] 聚酯树脂链段由聚酯树脂构成,作为该聚酯树脂,可举出与上述的非晶聚酯树脂的例示同样的物质作为优选例子。

[0061] (加成聚合树脂链段)

[0062] 作为加成聚合树脂链段,优选含苯乙烯系化合物的原料单体的加成聚合物。

[0063] 作为苯乙烯系化合物,例如,可举出苯乙烯、或 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等苯乙烯衍生物(以下,将苯乙烯和苯乙烯衍生物简称为“苯乙烯系化合物”)。

[0064] 在加成聚合树脂的原料单体中,苯乙烯系化合物的含量优选为50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选70质量%以上,更进一步优选75质量%以上,并且为100质量%以下,优选95质量%以下,更优选90质量%以下。

[0065] 作为苯乙烯系化合物以外所使用的加成聚合树脂的原料单体,可举出(甲基)丙烯酸烷基酯;乙烯、丙烯等的烯属不饱和单烯烃类;丁二烯等二烯烃类;氯乙烯等卤代乙烯类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯基甲醚等乙烯基醚类;偏氯乙烯等偏卤乙烯;N-乙烯基吡咯烷酮等N-乙烯基化合物类等。

[0066] 苯乙烯系化合物以外所使用的加成聚合树脂的原料单体可使用2种以上。

[0067] 从易于对树脂特性进行控制的观点出发,苯乙烯系化合物以外所使用的加成聚合树脂的原料单体中,优选(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳数优选为1以上,更优选3以上,进一步优选6以上,并且,优选为22以下,更优选18以下,进一步优选12以下,进一步优选10以下。此外,该烷基酯的碳数是指源自构成酯的醇成分的碳数。

[0068] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(异)丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸(异或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸(异)辛酯、(甲基)丙烯酸(异)癸酯、(甲基)丙烯酸(异)硬脂酯等。这里,“(异或叔)”,“(异)”表示这些前缀存在和不存在的两种情况,这些前缀不存在是代表“正”的情况。

[0069] 从控制树脂特性的观点出发,在加成聚合树脂链段的原料单体中,(甲基)丙烯酸

烷基酯的含量优选为5质量%以上,更优选10质量%以上,进一步优选12质量%以上,并且优选为50质量%以下,更优选40质量%以下,进一步优选30质量%以下。

[0070] 加成聚合树脂的原料单体的加成聚合反应,例如,在过氧化二枯基等聚合引发剂、交联剂等的存在下,在有机溶剂存在下或无溶剂条件下,通过通常方法进行,作为温度条件,优选110℃以上,更优选120℃以上,进一步优选130℃以上,并且优选250℃以下,更优选200℃以下,进一步优选170℃以下。

[0071] 加成聚合反应时,使用有机溶剂情况下,可以使用二甲苯、甲苯、甲乙酮、丙酮等。相对于加成聚合树脂的原料单体100质量份,有机溶剂的用量优选10质量份以上50质量份以下。

[0072] (两反应性单体)

[0073] 复合树脂优选具有连结聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的源自两反应性单体的单元。例如,该复合树脂可以通过以下获得:在将聚酯树脂链段的原料单体和加成聚合树脂链段的原料单体聚合得到复合树脂时,在两反应性单体的存在下进行缩聚反应或加成聚合反应。

[0074] 复合树脂优选为通过将(i)包含醇成分和羧酸成分的聚酯树脂链段的原料单体、(ii)加成聚合树脂链段的原料单体、(iii)与聚酯树脂链段的原料单体和加成聚合树脂链段的原料单体中的任一种都能反应的两反应性单体聚合而得的树脂。

[0075] 作为两反应性单体,优选为分子内具有烯属不饱和键和选自羟基、羧基、环氧基、伯氨基和仲氨基中的至少一种官能团的化合物,优选分子内具有烯属不饱和键和选自羟基和羧基中的至少一种官能团的化合物,更优选分子内具有烯属不饱和键和羧基的化合物。

[0076] 作为两反应性单体,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、马来酸酐。其中,从缩聚反应和加成聚合反应的反应性的观点出发,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸。其中,与阻聚剂共用的情况下,富马酸等具有烯属不饱和键的多元羧酸,以聚酯树脂链段的原料单体形式发挥功能。此时,富马酸等并非两反应性单体,而是聚酯树脂链段的原料单体。

[0077] 从树脂特性的控制的观点出发,相对于聚酯树脂链段的醇成分的合计100摩尔份,两反应性单体的用量优选为1摩尔份以上,更优选2摩尔份以上,进一步优选3摩尔份以上,并且优选为20摩尔份以下,更优选10摩尔份以下,进一步优选7摩尔份以下。

[0078] 从提高低温定影性的观点出发,复合树脂中的聚酯树脂链段与加成聚合树脂链段的质量比(聚酯树脂链段/加成聚合树脂链段)优选为60/40以上,更优选70/30以上,进一步优选75/25以上,此外,从提高耐热保存性的观点出发,优选为95/5以下,更优选90/10以下,进一步优选85/15以下。此外,上述计算中,聚酯树脂链段的质量是从所使用的聚酯树脂的原料单体的质量除去通过缩聚反应脱水的反应水的量(计算值)的量,两反应性单体的量包含在聚酯树脂链段的原料单体量中。另外,加成聚合树脂链段的量为加成聚合树脂链段的原料单体量,但是聚合引发剂的量包含在加成聚合树脂链段的原料单体量中。

[0079] (树脂A的物性)

[0080] 从提高耐热保存性的观点出发,树脂A的软化点优选为75℃以上,更优选80℃以上,进一步优选85℃以上,此外,从提高低温定影性的观点出发,优选为150℃以下,更优选145℃以下,进一步优选140℃以下。

[0081] 从提高耐热保存性的观点出发,树脂A的玻璃化转变温度优选为45℃以上,更优选50℃以上,进一步优选55℃以上,此外,从提高低温定影性的观点出发,优选为80℃以下,更优选75℃以下,进一步优选70℃以下,进一步优选65℃以下。

[0082] 树脂A的酸值优选为1mgKOH/g以上,更优选3mgKOH/g以上,进一步优选5mgKOH/g以上,并且优选为40mgKOH/g以下,更优选30mgKOH/g以下,进一步优选20mgKOH/g以下。

[0083] 从提高低温定影性的观点出发,相对于粘结树脂的合计量100质量%,调色剂中的树脂A的含量优选为40质量%以上,更优选50质量%以上,进一步优选60质量%以上,进一步优选70质量%以上,进一步优选80质量%以上,进一步优选90质量%以上,并且,为不足100质量%,优选为99质量%以下,更优选98质量%以下,进一步优选97质量%以下。所谓粘结树脂的合计量,是指树脂A和树脂C等调色剂中所含树脂成分的合计量。

[0084] <结晶性树脂C>

[0085] 从提高低温定影性的观点出发,粘结树脂含有结晶性树脂C。

[0086] 作为树脂C,可举出结晶性聚酯树脂、具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的结晶性复合树脂等的结晶性聚酯系树脂。其中,从抑制图像发黑的发生的观点出发,优选为选自结晶性聚酯树脂以及具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的结晶性复合树脂中的1种以上的树脂,更优选具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段的结晶性复合树脂。

[0087] 以下,作为树脂C的优选形式,对于与树脂A中的例示有共通性的部分省略说明,仅对作为树脂C形式的优选形式进行说明。

[0088] (结晶性聚酯树脂)

[0089] (醇成分)

[0090] 从提高低温定影性的观点出发,醇成分优选脂肪族多元醇化合物。

[0091] 作为脂肪族多元醇化合物,可举出碳数2以上20以下的脂肪族二醇、甘油等三元以上的脂肪族醇等。其中,优选脂肪族二醇,更优选 $\alpha, \omega$ -脂肪族二醇。

[0092] 从提高低温定影性的观点出发,脂肪族二醇的碳数优选为2以上,更优选4以上,进一步优选6以上,进一步优选9以上,进一步优选11以上,并且,优选为20以下,更优选16以下,进一步优选14以下。

[0093] 作为 $\alpha, \omega$ -脂肪族二醇,可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等。其中优选1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇,更优选1,12-十二烷二醇。

[0094] 在醇成分中, $\alpha, \omega$ -脂肪族二醇的含量优选为70摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上,更进一步优选为100摩尔%。

[0095] (羧酸成分)

[0096] 从提高低温定影性的观点出发,羧酸成分优选脂肪族二羧酸。

[0097] 从提高低温定影性的观点出发,脂肪族二羧酸的碳数优选4以上,更优选6以上,进一步优选9以上,进一步优选10以上,并且优选22以下,更优选20以下,进一步优选16以下,进一步优选14以下。

[0098] 作为脂肪族二羧酸,优选癸二酸、富马酸,更优选癸二酸。

[0099] 在羧酸成分中,脂肪族二羧酸的含量优选为50摩尔%以上,更优选65摩尔%以上,进一步优选80摩尔%以上,并且为100摩尔%以下。

[0100] (结晶性复合树脂)

[0101] 结晶性复合树脂具有聚酯树脂链段和加成聚合树脂链段。聚酯树脂链段由聚酯树脂构成,作为该聚酯树脂可以举出与上述结晶性聚酯树脂的例示同样的物质作为优选例。此外,聚酯树脂链段以外的技术方案,也与非晶复合树脂相同,优选范围也相同,省略说明。

[0102] 从提高低温定影性的观点出发,树脂C优选含有碳数9以上且14以下的脂肪族二醇作为醇成分,含有碳数9以上且14以下的脂肪族二羧酸化合物作为羧酸成分。

[0103] (树脂C的物性)

[0104] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,树脂C的熔点优选为65℃以上,更优选70℃以上,进一步优选75℃以上,进一步优选80℃以上,并且从提高低温定影性的观点出发,优选为150℃以下,更优选135℃以下,进一步优选120℃以下。

[0105] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,树脂C的软化点优选75℃以上,更优选80℃以上,进一步优选85℃以上,并且从提高低温定影性的观点出发,优选150℃以下,更优选135℃以下,进一步优选120℃以下。

[0106] 从提高低温定影性的观点出发,相对于粘结树脂的合计量100质量%,调色剂中的树脂C的含量优选为1质量%以上,更优选2质量%以下,进一步优选3质量%以上,并且优选为30质量%以下,更优选25质量%以下,进一步优选20质量%以下,进一步优选15质量%以下,进一步优选10质量%以下。

[0107] <脱模剂>

[0108] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,本发明中使用的脱模剂含有具有二季戊四醇单元作为构成成分的酯蜡(W)。

[0109] (酯蜡(W))

[0110] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,酯蜡(W)具有二季戊四醇单元作为构成成分。

[0111] 酯蜡(W)优选为二季戊四醇与脂肪族单羧酸的酯缩合物。

[0112] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,酯蜡(W)中,二季戊四醇的基于脂肪族单羧酸的酯交换数优选为4以上,更优选5以上,并且优选为6以下,并且进一步优选为6。

[0113] 脂肪族单羧酸的碳数优选为8以上,更优选10以上,进一步优选12以上,进一步优选14以上,并且优选为30以下,更优选26以下,进一步优选24以下,进一步优选20以下。另外,脂肪族单羧酸可以为直链脂肪族单羧酸也可以为支链脂肪族单羧酸,优选为直链脂肪族单羧酸。即,脂肪族单羧酸优选为碳数8以上且30以下的直链脂肪族单羧酸。

[0114] 作为脂肪族单羧酸的具体例,可举出辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、二十烷酸、二十四烷酸。这些可以是1种或2种以上。其中,优选为选自月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸中的至少1种,更优选为选自肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸中的至少1种,进一步优选为选自棕榈酸和硬脂酸中的至少1种,进一步优选为硬脂酸。

[0115] 酯蜡(W)的制造方法无特别限定,例如使二季戊四醇与脂肪族单羧酸在不活泼气体气氛下,在160℃以上且270℃以下的温度下进行缩聚而得。

[0116] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,酯蜡(W)的熔点优选为60℃以上,更优选65℃以上,进一步优选70℃以上,并且从同样的观点出发,优选为150℃

以下,更优选135℃以下,进一步优选120℃以下,进一步优选100℃以下。

[0117] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,相对于脱模剂100质量%,脱模剂中的酯蜡(W)的含量优选为40质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选80质量%以上,进一步优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上,并且为100质量%以下,进一步优选为100质量%。

[0118] (其他脱模剂)

[0119] 在不损害本发明的效果的范围,除酯蜡(W)之外,调色剂可含有其他脱模剂(酯蜡(W)以外的脱模剂)。

[0120] 作为其他脱模剂,可举出聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯聚乙烯共聚物蜡;微晶蜡、石蜡、费-托蜡、沙索蜡等烃系蜡或其氧化物;巴西棕榈蜡、蒙旦蜡或其脱酸蜡、酯蜡(W)以外的脂肪酸酯蜡等酯系蜡;脂肪酸酰胺类、脂肪酸类、高级醇类、脂肪酸金属盐等。这些可以使用1种或2种以上。

[0121] 从进一步提高低温定影性和黑图追随性的观点出发,其他脱模剂的熔点优选为60℃以上,更优选70℃以上,并且从进一步提高低温定影性的观点出发,优选为160℃以下,更优选为150℃以下,进一步优选140℃以下。

[0122] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,相对于粘结树脂的合计量100质量份,调色剂中的脱模剂的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.3质量份以上,进一步优选0.8质量份以上,进一步优选1质量份以上,进一步优选1.5质量份以上,并且优选为30质量份以下,更优选20质量份以下,进一步优选10质量份以下,进一步优选5质量份以下,进一步优选3质量份以下。即,脱模剂的质量相对于粘结树脂的质量的比(脱模剂/粘结树脂)优选为0.001以上,更优选0.003以上,进一步优选0.008以上,进一步优选0.01以上,进一步优选0.015以上,并且优选为0.3以下,更优选0.2以下,进一步优选0.1以下,进一步优选0.05以下,进一步优选0.03以下。

[0123] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,相对于相对于粘结树脂的合计量100质量份,调色剂中的酯蜡(W)的含量优选0.3质量份以上,更优选0.8质量份以上,进一步优选1质量份以上,进一步优选1.5质量份以上,并且优选30质量份以下,更优选20质量份以下,进一步优选10质量份以下,进一步优选5质量份以下,进一步优选3质量份以下。

[0124] 从进一步提高低温定影性的观点出发,相对于粘结树脂的合计量100质量份,调色剂中的其他脱模剂的含量优选为0.1质量份以上,更优选0.5质量份以上,进一步优选1质量份以上,并且优选为5质量份以下,更优选3质量份以下,进一步优选2质量份以下。

[0125] <电荷控制树脂>

[0126] 本发明的调色剂还可含有电荷控制树脂。

[0127] 作为电荷控制树脂,可举出苯乙烯丙烯酸树脂、聚胺树脂、酚树脂等。其中,从粉碎时降低粉碎压,抑制微粉量的发生,提高粉碎分级收率的观点出发,优选为苯乙烯丙烯酸树脂,更优选为含季铵盐基团的苯乙烯丙烯酸系共聚物。

[0128] 作为含季铵盐基团的苯乙烯丙烯酸系共聚物,例如,可举出“FCA-201PS”(藤仓化成株式会社制)。

[0129] 作为其他苯乙烯丙烯酸树脂,可举出作为不含季铵盐基的苯乙烯丙烯酸系共聚物

的“FCA-1001NS”（藤仓化成株式会社制）等。另外，作为聚胺树脂，可举出“AFP-B”（Orient Chemical Industries公司制）等，作为酚树脂，可举出“FCA-2521NJ”、“FCA-2508N”（以上，藤仓化成株式会社制）等。

[0130] 相对于粘结树脂100质量份，调色剂中的电荷控制树脂的含量优选为3质量份以上，更优选为4质量份以上，进一步优选5质量份以上，并且优选为30质量份以下，更优选20质量份以下，进一步优选15质量份以下。

[0131] <电荷控制剂>

[0132] 本发明的调色剂还可以含有电荷控制剂。

[0133] 电荷控制剂没有特别限制，可以使用带正电性电荷控制剂和带负电性电荷控制剂的任意种。

[0134] 作为带正电性电荷控制剂，可举出苯胺黑染料，例如“Nigrosine Base EX”、“Oil Black BS”、“Oil Black SO”、“BONTRON N-01”、“BONTRON N-04”、“BONTRON N-07”、“BONTRON N-09”、“BONTRON N-11”（以上为Orient Chemical Industries公司制）等；含有叔胺作为侧链的三苯基甲烷系染料、季铵氯化物、例如“BONTRON P-51”（Orient Chemical Industries公司制）、鲸蜡基三甲基溴化铵、“COPY CHARGE PX VP435”（Clariant公司制）等；聚胺树脂、例如“AFP-B”（Orient Chemical Industries公司制）等；咪唑衍生物、例如“PLZ-2001”、“PLZ-8001”（以上为四国化成工业公司制）等；苯乙烯-丙烯酸系树脂、例如“FCA-701PT”（藤仓化成公司制）等。

[0135] 另外，作为带负电性电荷控制剂，可列举出含金属偶氮染料、例如“VALIFAST Black 3804”、“BONTRON S-31”、“BONTRON S-32”、“BONTRON S-34”、“BONTRON S-36”（以上为Orient Chemical Industries公司制）、“Aizen Sylon Black TRH”、“T-77”（保土谷化学工业公司制）等；二苯乙醇酸化合物的金属化合物、例如“LR-147”、“LR-297”（以上为日本Carlit公司制）等；水杨酸化合物的金属化合物、例如“BONTRON E-81”、“BONTRON E-84”、“BONTRON E-88”、“BONTRON E-304”（以上为Orient Chemical Industries公司制）、“TN-105”（保土谷化学工业公司制）等；铜酞菁染料；季铵盐、例如“COPY CHARGE NX VP434”（Clariant公司制）、硝基咪唑衍生物等；有机金属化合物等。

[0136] 相对于粘结树脂100质量份，调色剂中的电荷控制剂的含量优选为0.01质量份以上，更优选0.2质量份以上，并且优选为10质量份以下，更优选5质量份以下，进一步优选3质量份以下。

[0137] <着色剂>

[0138] 本发明的调色剂还可含有着色剂。

[0139] 作为着色剂，可以使用作为调色剂用着色剂而使用的全部染料、颜料等，可以使用炭黑、酞菁蓝、永固棕FG、坚牢亮猩红、颜料绿B、罗丹明-B base、溶剂红49、溶剂红146、溶剂蓝35、喹吖啶酮、洋红6B、双偶氮黄等，按照本发明的方法得到的调色剂可以为黑色调色剂、彩色调色剂中的任意者。

[0140] 从提高调色剂的图像浓度的观点出发，相对于粘结树脂100质量份，调色剂中的着色剂的含量优选为1质量份以上，更优选2质量份以上，并且优选为40质量份以下，更优选20质量份以下，进一步优选10质量份以下。

[0141] 本发明中，作为调色剂材料，还可以适当使用磁性粉、流动性改进剂、导电性调节

剂、纤维状物质等增强填充剂、抗氧化剂、防老剂、洁净性改进剂等添加剂。

[0142] (外部添加剂)

[0143] 本发明的调色剂是调色剂母粒经由无机微粒包覆而成的调色剂。

[0144] 本发明中使用的外部添加剂为无机微粒,无机微粒含有具有特定的平均粒径的带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2)。本发明的调色剂通过含有带正电性二氧化硅和带负电性二氧化硅的双方,使得低温定影性和黑图追随性优异。对于二氧化硅的带电性,可通过吹脱(blow off)带电量测定装置测定。

[0145] (带正电性二氧化硅(S1))

[0146] 带正电性二氧化硅(S1)的种类无特别限定,优选疏水性二氧化硅。二氧化硅具有阴离子性,因此基本上带负电。因此,带正电性二氧化硅(S1)优选通过对二氧化硅赋予带正电性的疏水化处理剂进行表面处理,更优选通过侧链具有氮原子的疏水化处理剂进行表面处理。

[0147] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,带正电性二氧化硅(S1)的平均粒径优选小于带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径。带正电性二氧化硅(S1)的平均粒径,优选为3nm以上,优选5nm以上,并且优选为40nm以下,更优选30nm以下,进一步优选20nm以下。

[0148] 作为带正电性二氧化硅(S1),可举出例如“TG-820F”、“TG-7120”(以上,Cabot speciality Chemical Ink公司制)、“NA 50Y”(日本AEROSIL株式会社制)、“MSP-012”(TAYCA株式会社制)。

[0149] 作为对二氧化硅进行表面处理的疏水化处理剂,例如,对二氧化硅赋予带正电性的疏水化处理剂,可举出氨基硅烷、侧链具有氮原子的有机聚硅氧烷等。

[0150] 侧链具有氮原子的有机聚硅氧烷,例如,通过有机聚硅氧烷所具有的1种以上侧链被置换为具有氨基的基团而得到。作为具有氨基的基团,可举出 $-R^1-NH-R^2-N(R^3)_2$ 、 $-R^1-N(R^3)_2$ (式中, $R^1$ 和 $R^2$ 表示亚烷基(优选碳数为1以上10以下,更优选1以上5以下的亚烷基)或亚芳基(优选总碳数6以上18以下的亚芳基,更优选亚苯基), $R^3$ 表示氢原子或碳数1以上4以下的烷基,优选氢原子)等。

[0151] (带负电性二氧化硅(S2))

[0152] 带负电性二氧化硅(S2)为带负电性的二氧化硅粒子,其种类无特别限定,优选为疏水性二氧化硅。另外,带负电性二氧化硅(S2)优选利用疏水化处理剂进行表面处理。

[0153] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径为10nm以上,优选为15nm以上,更优选30nm以上,并且为90nm以下,优选70nm以下,更优选50nm以下。

[0154] 作为带负电性二氧化硅(S2),例如可举出“RY50”、“NAX50”、“R972”(均为日本AEROSIL株式会社制)。

[0155] 作为对二氧化硅赋予带负电性的疏水化处理剂,可举出硅油、二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、甲基三乙氧基硅烷等,其中,优选硅油、六甲基二硅氮烷。

[0156] 作为基于疏水化处理剂的表面处理方法,只要是疏水化处理剂吸附于二氧化硅微粒表面的方法,就没有特别限制,例如可举出,将二氧化硅用混合槽一边搅拌,一边喷雾溶液,该溶液是用溶剂稀释了疏水化处理剂而得的溶液,持续搅拌的同时在槽内进行一定时

间加热干燥等方法。疏水化处理剂的处理量,以二氧化硅微粒的单位表面积来计,优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $7\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0157] 带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2)的平均粒径是指数均粒径,通过测定来自扫描型电子显微镜(SEM)照片的500个粒子的粒径(长径和短径的平均值),以其算数平均值形式求得。

[0158] 在不损害本发明的效果的范围内,可以使用带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2)以外的外部添加剂。作为这样的外部添加剂,可举出氧化钛微粒、氧化铝微粒、氧化铈微粒、炭黑等无机微粒;和聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硅酮树脂等聚合物微粒等。

[0159] 相对于调色剂粒子100质量份,外部添加剂的添加量优选为0.1质量份以上,更优选0.5质量份以上,进一步优选1质量份以上,并且优选为5质量份以下,更优选4质量份以下。

[0160] 从获得低温定影性和黑图追随性优异的调色剂的观点出发,带负电性二氧化硅(S2)的质量相对于带正电性二氧化硅(S1)和带负电性二氧化硅(S2)的合计质量的质量比(带负电性二氧化硅(S2)/(带正电性二氧化硅(S1)+带负电性二氧化硅(S2)))优选为0.1以上,更优选0.2以上,并且优选为0.5以下,更优选0.4以下。

[0161] <调色剂的制造方法>

[0162] 作为调色剂的制造方法,可举出(1)通过将含粘结树脂的混合物熔融混炼,将得到的熔融混炼物粉碎,从而制造调色剂的方法(以下,也称“熔融混炼法”),(2)通过在含有将粘结树脂分散于水溶性介质中得到的分散液的混合物中,使粘结树脂粒子凝聚和融合得到调色剂粒子,从而制造调色剂的方法(以下,也称“凝聚和融合法”),(3)通过使调色剂用原料以及使粘结树脂分散于水溶性介质中得到的分散液进行高速搅拌而得到调色剂粒子,从而制造调色剂的方法等。作为制造本发明的调色剂的方法,可为任意方法,然而从提高调色剂的生产率的观点和提高调色剂的定影性的观点出发,优选熔融混炼法,另外,也可以是通过凝聚和融合法,得到调色剂。总之,调色剂优选为基于熔融混炼法的粉碎调色剂。

[0163] 优选事先利用亨舍尔搅拌机、球磨机等混合机,对粘结树脂、脱模剂、以及根据需要的着色剂、电荷控制树脂和电荷控制剂等调色剂原料进行混合后,供给至混炼机。

[0164] 含有粘结树脂、脱模剂,以及根据需要的着色剂、电荷控制树脂和电荷控制剂等混合物的熔融混炼,优选使用熔融混炼机的熔融混炼。熔融混炼时间,可根据使用的混炼机的规模设定,但是优选为1小时以下,更优选30分钟以下,进一步优选10分钟以下,进一步优选5分钟以下,例如为1分钟以上。

[0165] 熔融混炼中,可以使用密闭式捏合机、单螺杆挤出机、或双螺杆挤出机、开放辊型混炼机等公知的混炼机进行。从熔融混炼结晶的观点出发,优选能够设定为高温条件的双螺杆挤出机。作为双螺杆挤出机,优选轴的旋转方向能够为同向旋转的型号。作为双螺杆挤出机的市售品,从提高生产率的观点出发,优选例示出高速下的2轴啮合良好的双螺杆挤出机PCM系列(株式会社池贝制)。

[0166] 双螺杆挤出机中,混炼部被密闭,在混炼时可通过产生的混炼热容易地将各材料熔融。

[0167] 双螺杆挤出机的设定温度,不受挤出机的结构、材料的熔融特性的影响,易于利用目标温度进行熔融混炼。双螺杆挤出机的设定温度(料筒设定温度),优选为酯蜡(W)的熔点

以上的温度。通过以酯蜡(W)的熔点以上的温度进行熔融混炼,可以在粘结树脂的基质中精细均匀地分散脱模剂。从提高脱模剂、着色剂、电荷控制树脂、电荷控制剂等粘结树脂中的分散性的观点,从降低熔融混炼时的机械力、抑制发热的观点出发,以及从提高调色剂的生产率的观点出发,例如,双螺杆挤出机的设定温度优选为65℃以上,更优选80℃以上,进一步优选90℃以上,并且优选为160℃以下,更优选140℃以下。

[0168] 从提高脱模剂、着色剂、电荷控制树脂、电荷控制剂等粘结树脂中的分散性的观点、从降低熔融混炼时的机械力,抑制发热的观点出发,为同向旋转双螺杆挤出机的情况下,旋转周速度优选为5m/分钟以上,更优选10m/分钟以上,进一步优选15m/分钟以上,并且优选为50m/分钟以下,更优选40m/分钟以下,进一步优选30m/分钟以下。

[0169] 本发明的调色剂的制造方法中,还优选包括将得到的熔融混炼物粉碎并进行分级的工序。

[0170] 粉碎工序可以分多步骤进行。例如,可以将树脂混炼物粗粉碎至1~5mm左右后,再微粉碎至所需的粒径。

[0171] 粉碎工序中使用的粉碎机无特别限定,例如,作为粗粉碎中适宜使用的粉碎机,可举出锤磨机、雾化器、粗破碎机等。另外,作为在微粉碎中适宜使用的粉碎机,可举出流动层式气流粉碎机、冲突板式气流粉碎机、旋转型机械式磨等。从粉碎效率的观点出发,优选使用流动层式气流粉碎机和冲突板式气流粉碎机,更优选使用冲突板式气流粉碎机。

[0172] 作为分级工序中使用的分级机,可举出气流式分级机、惯性式分级机、筛式分级机等。分级工序时,因粉碎不充分而被除去的粉碎物可以再度提供至粉碎工序,根据需要可以反复进行粉碎工序和分级工序。

[0173] 粉碎、分级所得的粉体(调色剂母粒)的体积中值粒径( $D_{50}$ ),优选为2 $\mu\text{m}$ 以上,更优选3 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选4 $\mu\text{m}$ 以上,并且优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,更优选15 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选10 $\mu\text{m}$ 以下。

[0174] 在本发明的调色剂的制造方法中,从提高调色剂的带电性、流动性和转印性的观点出发,在粉碎、分级工序后,还包括将得到的调色剂粒子(调色剂母粒)与外部添加剂混合的工序,作为外部添加剂可以使用上述无机微粒。

[0175] 调色剂粒子与外部添加剂的混合中,优选使用具备旋转桨等搅拌工具的混合机,优选亨舍尔搅拌机、超速混合机等高速混合机,更优选亨舍尔搅拌机。

[0176] 调色剂可用于电子照相机、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影。另外,该调色剂可直接作为单成分显影用调色剂,或者作为与载体混合使用的二成分显影用调色剂,分别用于单成分显影方式或二成分显影方式的图像形成装置中。

[0177] 本发明的静电图像显影用带正电性调色剂,在兼顾低温定影性和黑图追随性方面非常优异。

[0178] 实施例

[0179] 对树脂等的各物性值通过以下方法测定,进行评价。

[0180] [物性的测定方法]

[0181] (树脂的软化点)

[0182] 使用流动性试验仪“CFT-500D”(株式会社岛津制作所制),一边将1g试样以6℃/分钟的升温速度进行加热,一边利用柱塞施加1.96MPa的载重,从直径1mm、长度1mm的喷嘴中

挤出。对温度标绘流动性试验仪的柱塞下降量,将试样流出一半量时的温度作为软化点。

[0183] (树脂的玻璃化转变温度)

[0184] 使用示差扫描量热计“Q-20”(TA Instruments Japan公司制),将0.01~0.02g试样量至铝锅中,升温至200℃,并以10℃/分钟的降温速度从该温度冷却至0℃为止。接着,将试样以10℃/分钟的升温速度进行升温并测定。

[0185] 将吸热的最高峰值温度以下的基线的延长线、与表示自峰的上升部分起至峰顶点为止的最大斜率的切线的交点处的温度作为玻璃化转变温度。

[0186] (树脂的吸热的最高峰值温度和熔点)

[0187] 使用示差扫描量热计“Q-100”(TA Instruments Japan公司制),将0.01~0.02g试样量至铝锅中,以10℃/分钟的降温速度从室温(20℃)冷却至0℃为止,并以此状态保持1分钟。其后,以50℃/分钟的升温速度进行测定。将观测到的吸热峰之中位于最高温侧的峰的温度作为树脂的吸热的最高峰值温度。最高峰值温度与软化点之差在20℃以内时作为熔点。

[0188] (树脂的酸值)

[0189] 树脂的酸值基于JIS K0070的方法进行测定。其中,仅将测定溶剂从JIS K0070中规定的乙醇与醚的混合溶剂变更为丙酮与甲苯的混合溶剂(丙酮:甲苯=1:1(容量比))。

[0190] (脱模剂(蜡)的熔点)

[0191] 使用示差扫描量热计“Q-20”(TA Instruments Japan公司制),以10℃/分钟的升温速度升温至200℃,从由此得到的熔解吸热曲线观察得到的吸热的最高峰值温度作为脱模剂的熔点。

[0192] (外部添加剂的数均粒径)

[0193] 外部添加剂的平均粒径指数均粒径,测定来自扫描型电子显微镜(SEM)照片的500个粒子的粒径(长径和短径的平均值),测得它们的数目平均值。

[0194] (调色剂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ ))

[0195] 调色剂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ )如下测定。

[0196] 测定仪:“Coulter Multisizer II”(Beckman Coulter公司制)

[0197] 孔径:100 $\mu$ m

[0198] 分析软件:“Coulter Multisizer AccuComp V1.19”(Beckman Coulter公司制)

[0199] 电解液:“ISOTON II”(Beckman Coulter公司制)

[0200] 分散液:使“EMULGEN 109P”(花王公司制、聚氧乙烯月桂基醚,HLB:13.6)溶解于上述电解液使得浓度达到5质量%。

[0201] 分散条件:向上述分散液5mL中添加测定试样10mg,利用超声波分散机使其分散1分钟,其后添加上述电解液25mL,进而利用超声波分散机使其分散1分钟,制备试样分散液。

[0202] 测定条件:通过将上述试样分散液添加至上述电解液100mL中、以成为能够以20秒测定3万个粒子的粒径的浓度,测定3万个粒子,由其粒径分布求出体积中值粒径( $D_{50}$ )。

[0203] [非晶复合树脂的制造例]

[0204] 制造例A1~A2(树脂A1~A2)

[0205] 将表1所示的偏苯三酸酐以外的缩聚系树脂的原料单体、酯化催化剂投入到装备有氮导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的10升容量的四口烧瓶中,以230℃进行12小时反应

后,在8.3kPa条件进行1小时反应。随后,降温至160℃,利用滴液漏斗,用1小时滴加加成聚合系树脂的原料单体、两反应性单体和过氧化二枯基。在保持160℃的状态下,使加成聚合反应熟化1小时,然后升温至210℃,在8.3kPa、1小时条件下进行加成聚合系树脂的原料单体的除去。进而,在210℃添加偏苯三酸酐,进行反应直至达到所需的软化点,由此得到非晶复合树脂A1~A2。得到的树脂的物性如表1所示。

[0206] [表1]

[0207] 表1

[0208]

非晶复合树脂		A1	A2	
原料 单体	缩聚系树脂的 原料单体 (P)	BPA-PO <sup>1)</sup>	3798g (70)	3920g (70)
		BPA-EO <sup>2)</sup>	1511g (30)	1560g (30)
		对苯二甲酸	1700g (66)	1994g (75)
		十二烯基琥珀酸	415g (10)	-
		偏苯三酸酐	119g (4)	154g (5)
	两性反应性单体 (D)	丙烯酸	56g (5)	58g (5)
	加成聚合系树脂 的原料单体 (A)	苯乙烯	1480g (84)	1514g (84)
		丙烯酸 2-乙基己酯	282g (16)	288g (16)
	聚合引发剂	过氧化二枯基	106g (6)	108g (6)
	(P) 和 (D) 的合计量 / (A) 的合计量 (质量比)		81/19	81/19
酯化催化剂		2-乙基己酸锡 (II)	38g 38g	
树脂的 物性	软化点(°C)		136	135
	玻璃化转变温度(°C)		58	63
	吸热的最高峰值温度(°C)		62	66
	软化点 / 吸热的最高峰值温度		2.2	2.1
	酸值(mgKOH/g)		7.6	5.6

[0209] 1) BPA-PO: 聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷

[0210] 2) BPA-EO: 聚氧乙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷

[0211] 注) 括号内的数值表示将醇成分的总摩尔数设为100时的摩尔比

[0212] [结晶性树脂的制造例]

[0213] 制造例C1、C3(树脂C1、C3)

[0214] 将表2所示的缩聚系树脂的原料单体和酯化催化剂,投入至装备有氮导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的10升容量的四口烧瓶中,以160℃进行加热,进行6小时反应。随后,利

用滴液漏斗,用1小时,滴加表2所示的加成聚合系树脂的原料单体、两反应性单体和过氧化二枯基。保持在160℃1小时,使加成聚合反应完全,然后在8.3kPa、用1小时进行加成聚合系树脂的原料单体的除去。进而,用8小时升温至200℃,在8.3kPa,进行2小时反应,得到结晶性树脂C1、C3。得到的树脂的物性如表2所示。

[0215] 制造例C2(树脂C2)

[0216] 将表2所示的原料单体和酯化催化剂投入到装备有氮导入管、脱水管、搅拌器和热电偶的10升容量的四口烧瓶中,在氮气氛下,用10小时进行从130℃升温至200℃,在200℃、8kPa条件下进行1小时反应,得到结晶性树脂C2。得到的树脂的物性如表2所示。

[0217] [表2]

[0218] 表2

[0219]

结晶性树脂		C1	C2	C3	
原料 单体	缩聚系树脂的 原料单体 (P)	1,12-十二烷二醇	4047g (100)	-	-
		1,10-癸二醇	-	4183g (100)	-
		1,4-丁二醇	-	-	756g (30)
		1,6-己二醇	-	-	2313g (70)
		癸二酸	3641g (90)	4854g (100)	-
		对苯二甲酸	-	-	3347g (72)
	两性反应性单体 (D)	丙烯酸	101g (7)	-	202g (10)
	加成聚合系树脂 的原料单体 (S)	苯乙烯	1805g (100)	-	2593g (100)
	聚合引发剂	过氧化二枯基	108g (6)	-	156g (6)
	(P) 和 (D) 的合计量 / (S) 的合计量 (质量比)		81/19	100/0	72/28
酯化催化剂		2-乙基己酸锡(II)			
结晶性树 脂的物性	软化点(°C)	89.3	89	104	
	吸热的最高峰值温度 [熔点](°C)	82.4	78	105	
	软化点/吸热的最高峰值温度	1.1	1.1	1.0	

[0220] 注) 括号内的数值表示将醇成分的总摩尔数设为100时的摩尔比

[0221] [蜡的制造例]

[0222] 制造例W1~W3(蜡W1~W3)

[0223] 将作为醇成分的二季戊四醇254g (1.0mol), 作为单羧酸成分的硬脂酸1707g (6.0mol) 投入5升容量的4口烧瓶中, 在氮气流下, 一边馏去生成的水, 一边在220℃进行了10小时的反应。生成物的酸值为7.2mgKOH/g。在生成物中, 加入甲苯500g、2-丙醇330g和10质量%氢氧化钾水溶液267g, 在70℃搅拌1小时, 静置30分钟后, 除去水层部。使用离子交换水在70℃进行清洗, 直至pH达到7。在减压下从得到的含蜡溶液馏去溶剂, 进行过滤、固化、粉碎, 得到蜡W1。

[0224] 另外, 除了将单羧酸成分替换成表3所述的成分以外, 与制造例W1同样的制造了蜡

W2或W3。

[0225] 表3中示出制造例W1~W3中得到的蜡W1~W3和实施例中使用的市售品的蜡w4的熔点。

[0226] [表3]

[0227] 表3

[0228]

蜡		醇成分	单羧酸成分	备注	熔点(°C)
W1	种类	二季戊四醇	硬脂酸	-	78
	配合量	254g (1.0mol)	1707g (6.0mol)		
W2	种类	二季戊四醇	棕榈酸:硬脂酸 =1:2 (摩尔比)	-	66
	配合量	254g (1.0mol)	531g (2.0mol)/1138g (4.0mol)		
W3	种类	二季戊四醇	肉豆蔻酸	-	65
	配合量	254g (1.0mol)	1368g (6.0mol)		
w4	-	-	-	石蜡 "HNP-9" (日本精蜡株式会社制)	77

[0229] [外部添加剂(二氧化硅)]

[0230] 实施例中使用市售品的外部添加剂(二氧化硅)的数均粒径如表4所示。

[0231] [表4]

[0232] 表4

[0233]

		商品名	制造商	数均粒径 (nm)
带正电性 二氧化硅	P1	TG-820F	Cabot speciality Chemical Inc公司	8
	P2	MSP-012	TAYCA 株式会社	16
	P3	TG-7120	Cabot speciality Chemical Inc公司	20
	P4	NA 50Y	日本 AEROSIL 株式会社	30
	P5	MSP-016	TAYCA 株式会社	80
带负电性 二氧化硅	N1	RY 50	日本 AEROSIL 株式会社	40
	N2	NAX 50	日本 AEROSIL 株式会社	30
	N3	R 972	日本 AEROSIL 株式会社	16
	N4	RX 300	日本 AEROSIL 株式会社	7
	N5	UFP-30H	DENKA 株式会社	110

[0234] (调色剂的制造例)

[0235] 实施例1~19和比较例1~5

[0236] 使用亨舍尔搅拌机,将表5所示的规定量的粘结树脂(非晶树脂和结晶性树脂)和脱模剂(蜡)、电荷控制剂“BONTRON N-04”(Orient Chemical Industries株式会社)2.0质量份、电荷控制树脂“FCA-201PS”(藤仓化成株式会社)5.0质量份、和着色剂“REGAL330R”(Cabot speciality Chemical Ink株式会社)6.0质量份混合1分钟后,使用同向旋转双螺杆挤出机“PCM-30”(株式会社池贝制,轴的直径:2.9cm,轴的截面积:7.06cm<sup>2</sup>)进行了熔融混炼。此外,同向旋转双螺杆挤出机的运行条件如下设定,料筒设定温度120℃,轴转速200r/分钟(轴旋转的周速:0.30m/秒),混合物供给速度10kg/h(轴的每单位截面积的混合物供给量:1.42kg/h·cm<sup>2</sup>)。

[0237] 将得到的树脂混炼物冷却,通过粉碎机“Rotoplex”(Hosokawamicron株式会社)进行粗粉碎,使用筛孔为2mm的筛得到体积中值粒径为2mm以下的粗粉碎物。将得到的粗粉碎物用IDS-2型气流粉碎机(冲突板式,日本Pneumatic工业株式会社),调整粉碎压进行微粉碎使得体积中值粒径达到7.5μm。将得到的微粉碎物使用DSX-2型气流分级机(日本Pneumatic工业株式会社)调整静压(内部压力)进行分级,使得体积中值粒径(D<sub>50</sub>)达到8.5μm,得到调色剂粒子。

[0238] 使用亨舍尔搅拌机(日本N-Coke(コークス)工业株式会社)将得到的调色剂粒子100质量份与表5所示的种类和量的外部添加剂(二氧化硅)以2100r/分钟(周速度29m/秒)的条件混合3分钟,得到调色剂。

[0239] 对得到的调色剂进行了以下的评价。结果如表5所示。

[0240] 实施例20

[0241] (水系分散体A-1的制造)

[0242] 在具备搅拌机、回流冷凝器、滴液漏斗、温度计和氮导入管的3L容量的容器中,加入150g的非晶复合树脂A1、乙酸乙酯75g,在70℃用时2小时使其溶解。在得到的溶液中,以相对于树脂的酸值中和度达到100摩尔%的方式添加20质量%氨水溶液(pKa:9.3),搅拌30分钟,得到混合物。保持70℃,一边以280r/分钟(周速88m/分钟)条件进行搅拌,一边用时77分钟添加离子交换水675g,进行转相乳化,得到树脂粒子的粗制分散体。继续保持70℃,减压下馏去乙酸乙酯,得到树脂粒子的水系分散体。

[0243] 随后,一边进行280r/分钟(周速88m/分钟)的搅拌一边将水系分散体冷却至30℃后,混合阴离子性表面活性剂“EMAL E27C”(聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠,花王株式会社制,固体成分28质量%)16.7g,使其完全溶解。随后,测定水系分散体的固体成分浓度,通过加入离子交换水,调整水系分散体的固体成分浓度至20质量%。得到的水系分散体A-1中的树脂粒子的体积中值粒径(D<sub>50</sub>)为214nm。

[0244] (水系分散体C-1的制造)

[0245] 在1升容量的烧杯中,将30g结晶性树脂C1和氯仿270g在25℃进行搅拌混合,使结晶性树脂C1溶解,添加NEOPELEX G-15(花王株式会社制)100g后,利用“T.K.Labomix”(PRIMIX株式会社制)以转速8000r/分钟、进行30分钟搅拌,制备乳化液。减压下从得到的乳化液馏去氯仿,得到水系分散体C-1。水系分散体C-1中的粒子的体积中值粒径(D<sub>50</sub>)为299nm,固体成分浓度为23质量%。

[0246] (着色剂分散液的制造)

[0247] 将着色剂“REGAL 330R”(Cabot speciality Chemical Ink株式会社制)50g、非离子性表面活性剂“EMULGEN 150”(聚氧乙烯月桂基醚,花王株式会社制)10g和离子交换水200g混合,使用匀浆仪使其分散10分钟,得到含有着色剂粒子的着色剂分散液。着色剂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ )为130nm,固体成分浓度为22质量%。

[0248] (电荷控制剂分散液的制造)

[0249] 将电荷控制剂“BONTRON N-04”(Orient Chemical Industries株式会社制)50g、非离子性表面活性剂“EMULGEN 150”(花王株式会社制)5g和离子交换水200g混合,使用玻璃珠,使用砂磨机使其分散10分钟,得到含有电荷控制剂粒子的电荷控制剂分散液。电荷控制剂分散液中的电荷控制剂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ )为421nm,固体成分浓度为22质量%。

[0250] (电荷控制树脂分散液的制造)

[0251] 在1升容量的烧杯中,将电荷控制树脂“FCA-201PS”(藤仓化成株式会社制)30g和氯仿270g在25℃进行搅拌混合,使电荷控制树脂溶解,添加NEOPELEX G-15(花王株式会社制)100g后,一边使用“T.K.Labomix”(PRIMIX株式会社制)以转速8000r/分钟进行30分钟搅拌一边添加离子交换水20g,制备了乳化液。减压下从得到的乳化液馏去氯仿,得到电荷控制树脂分散液。电荷控制树脂分散液中的电荷控制树脂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ )为321nm,固体成分浓度为20质量%。

[0252] (脱模剂粒子分散液的制造)

[0253] 在1升容量的烧杯中,在加入离子交换水200g中溶解作为多元羧酸钠水溶液的丙烯酸钠-马来酸钠共聚物水溶液“POIZ 521”(花王株式会社制,有效浓度40质量%)3.8g后,在其中添加50g脱模剂W1,保持温度在90~95℃使其熔融,一边搅拌,一边使用超声波匀浆仪“US-600T”(日本精机株式会社制)进行30分钟分散处理,随后冷却至室温,在其中加入离子交换水,调整脱模剂固体成分至20质量%,得到脱模剂粒子分散液。脱模剂粒子分散液中的脱模剂粒子的体积中值粒径( $D_{50}$ )为423nm。

[0254] (调色剂的制造)

[0255] 将315.3g水系分散体A-1、8.5g水系分散体C-1、着色剂分散液17.7g、脱模剂分散液9.8g、电荷控制剂分散液3.2g、电荷控制树脂分散液16.3g和60g离子交换水装入3L容量的容器,用锚型的搅拌机在100r/分钟(周速31m/分钟)的搅拌下,在20℃用30分钟滴加0.1质量%氯化钙水溶液150g。随后,一边搅拌一边升温至50℃。体积中值粒径达到8.5 $\mu$ m后,加入作为止凝聚剂的、用离子交换水37g稀释阴离子性表面活性剂“EMAL E27C”(花王株式会社制,固体成分28质量%)4.2g得到的稀释液,得到凝聚体X。接着升温至80℃,从达到80℃的时点开始于80℃保持1小时,随后,停止加热。由此形成融合粒子,然后,慢慢冷却至20℃,用150目(筛孔150 $\mu$ m)的金属网进行过滤后,再进行抽滤,经清洗、干燥工序得到调色剂粒子。

[0256] 与实施例1进行同样的外添处理,得到调色剂。

[0257] 对得到的调色剂进行了以下的评价。结果如表5所示。

[0258] 试验例1(低温定影性)

[0259] 在能取下未定影图像的改造过的打印机“HL-2040”(兄弟工业株式会社制)中填充调色剂,进行2cm角的整面图像的未定影图像印刷。使用将“OKI MICROLINE 3010”(冲Data株式会社制)改造而得的外部定影装置,以定影辊的旋转速度100mm/秒,一边使定影辊的温

度从100℃每次5℃地升温至230℃,一边在各温度进行该未定影图像的定影处理,得到定影图像。将各定影温度中得到的图像附着于胶带(住友3M株式会社制)后,通过载置500g的圆筒上的重石,使定影图像充分附着于胶带。随后,缓慢地从胶带剥离定影图像。剥离前后的图像浓度用图像浓度测定器“GRETAG SPM50”(GRETAG株式会社制)进行测定,将擦除前后的图像浓度比率([擦除后的图像浓度/擦除前的图像浓度]×100)最开始超过90%的温度作为最低定影温度,作为低温定影性的指标。值越小则低温定影性越优异。结果如表5所示。

[0260] 试验例2(黑图追随性)

[0261] 制作能够使打印机“HL-2040”(兄弟工业株式会社制)的墨盒空转的夹具,在温度10℃、湿度20%的条件下,进行150旋转/分钟的空转运行,每30分钟,印刷A4尺寸的全黑图像。此外,印字介质使用J纸(富士施乐株式会社制)。使用图像浓度测定器“GRETAG SPM50”(GRETAG株式会社制)测定全黑图像的从上部开始5cm的中央部分的图像浓度(ID1)和从下部开始5cm的中央部分的图像浓度(ID2),确认两者(ID1和ID2)的图像浓度之差。图像浓度之差超过0.4时的空转时间作为黑图追随性的评价结果。图像浓度的差不超过0.4时,每30分钟地延长空转时间,同样地进行评价。空转时间即使经过4小时也不超过0.4时的结果,设定为“4.0<”。结果如表5所示。

[0262] [表5]

[0263] 表5

[0264]

	粘结树脂				脱模剂(蜡)		带正电性二氧化硅		带负电性二氧化硅		调色剂性能	
	非晶树脂		结晶性树脂									
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	低温定影性(°C)	黑图追随性(h)
实施例1	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
实施例2	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N2	1.0	140	4.0
实施例3	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N3	1.0	140	3.5
实施例4	A1	97	C1	3	W1	3	P2	2.0	N1	1.0	140	4.0<
实施例5	A1	97	C1	3	W1	3	P3	2.0	N1	1.0	140	3.5
实施例6	A1	97	C1	3	W1	3	P4	2.0	N1	1.0	140	3.0
实施例7	A1	97	C1	3	W2	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
实施例8	A1	97	C1	3	W3	3	P1	2.0	N1	1.0	135	4.0
实施例9	A2	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0<
实施例10	A1	97	C2	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	140	3.5
实施例11	A1	97	C3	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	145	3.0
实施例12	A1	90	C3	10	W1	2	P1	2.0	N1	1.0	140	3.0
实施例13	A1	97	C1	3	W1	1.5	P1	2.0	N1	1.0	145	4.0<
实施例14	A1	97	C1	3	W1	6	P1	2.0	N1	1.0	135	3.5
实施例15	A1	97	C1	3	W1	3	P1	1.0	N1	1.0	140	3.5
实施例16	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.5	N1	0.5	140	3.5
实施例17	A1	97	C1	3	W1	3	P1 P5	2.0 0.5	N1	1.0	140	4.0<
实施例18	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1 N3	1.0 0.5	140	4.0<
实施例19	A1	97	C1	3	W1 w4	2 1	P1	2.0	N1	1.0	140	4.0
实施例20	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N1	1.0	145	2.5
比较例1	A1	97	C1	3	w4	3	P1	2.0	N1	1.0	150	2.0
比较例2	A1	97	C1	3	W1	3	P5	2.0	N1	1.0	140	1.5
比较例3	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N4	1.0	140	2.0
比较例4	A1	97	C1	3	W1	3	P1	2.0	N5	1.0	145	2.0
比较例5	A1	97	C1	3	W1	3	P1 P3	2.0 1.0	-	-	140	2.0

[0265] 由表5可知,本发明的静电图像显影用带正电性调色剂在低温定影性和黑图追随性两方面均优异。

[0266] 产业上的利用可能性

[0267] 本发明的静电图像显影用带正电性调色剂在低温定影性和黑图追随性两方面均优异,因此适宜在电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影等中使用。