

申請日期	90.12.31
案號	90133279
類別	C08J 3/12

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書
發新

一、發明 名稱	中文	微粒子狀著色樹脂之製造方法、微粒子狀著色樹脂及物品之著色方法
	英文	PRODUCTION PROCESS OF COLORED FINE PARTICULATE RESINS, COLORED FINE PARTICULATE RESINS, AND COLORING PROCESS OF ARTICLES
二、發明 創作人	姓名	(1)中村 道衛 (2)寶田 茂 (3)嶋中 博之 (4)大島 耕太郎 (5)土田 真也
	國籍	均日本
	住、居所	均日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內
三、申請人	姓名 (名稱)	大日精化工業股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6
	代表人 姓名	高橋 靖

裝

訂

線

(由本局填寫)	承辦人代碼：
	大類：
	I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本國 2001年1月10日 特願 2001-2497 有

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

【發明之詳細說明】

【發明所屬技術領域】

本發明係有關一種微粒子狀著色樹脂之製造方法、微粒子狀著色樹脂及其運用於物品上之著色方法；若再加以詳細說明，即提供一種在大量生產時，藉由合理化之製造工程，經濟地製造微粒子狀著色樹脂之方法，特別是可有效做為電子攝像顯像劑、噴射印刷墨水匣用墨水等圖像紀錄材料、印刷墨水或粉體塗料或生料塗料用著色劑之微粒子狀著色樹脂。

【習知技術】

習知之電子攝像用乾式顯像劑（以下也有單獨稱為顯像劑的情況），係將利用顯像劑用樹脂與色素或電荷控制劑等內添劑，進行計量、混合及混煉，再將上述成分溶解或分散於樹脂中所得之著色樹脂，以粉碎機等粗粉碎後，再利用噴射磨加以微粉碎，再以風力分級機將粗粒及微粉切斷；亦即以粉碎造粒法製造而得。

在上述製造方法中，樹脂之粉碎、各配料(batch)材料之計量、轉鼓(tumbler)或亨契爾混合器(Henschel mixer)等之混合等製造工程，在特開平 11-49864 號公報中，揭示出由擠壓成型機供給樹脂，將色素及內添劑經由自動計量裝置供給擠壓成型機，在擠壓成型機中藉由將色素及內添劑與熔融狀態之樹脂進行混練改良而得。

五、發明說明()

【發明欲解決之問題】

但，上述之粉碎造粒方法中，由於所使用之噴射磨或風力分級機等製造機械相當高價，有成本上之困難處；又，顯像劑則由於辦公室自動化機器的普及，普遍使用於各種環境下，而產生其對應之保護防止對策等問題；又為提高顯像劑之保存性，從要求樹脂玻璃轉移點之高溫化、及畫質之高精細化，進而為使顯像劑之粒度更加微細化，而必須改變製造條件，或更嚴密地控制製造條件。

因此，由於必須控制粉碎機內必要成分之投入量、縮小製品支粒徑、縮小粒度分佈之幅度，導致生產性低下等問題，使有效率且廉價製造產品之目標更為困難；再者，當既有之設備無法配合這些條件時，則必須變更或導入新式製造機器，造成經濟上的問題；又，粉碎造粒法引起顯像劑之不規則破碎粒狀，且表面電荷分佈亦不平均，與懸浮聚合法等引起之球形狀顯像劑相比，顯像劑之性能不充分，且會產生大量殘留微粉，故是為不經濟。

本案發明者以解決問題點、可大量生產、經濟且合理之方法，為開發一種形狀整齊、且性狀均質之微粒子狀著色樹脂之製造方法，經過深入研究探討的結果，發現將著色樹脂在熔融狀態下於不溶性媒體中，使其呈液滴狀，接著藉由將液滴冷卻，得到球狀之微粒子狀著色樹脂；又，該方法不需要上述習知各種方法中之微粉碎及分級工程，即可以合理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

化之製造工程，大量生產均質之球狀微粒子狀著色樹脂（例如電子攝影用乾式顯像劑），在經濟方面亦具優點；本案發明者基於獨到見解，而以提供一種微粒子狀著色樹脂，特別是電子攝像用顯像劑為目的，經過反覆檢討的結果完成本發明；又，本發明中之「不溶性液媒體」或「不溶性媒體」，係指實質上不溶解著色樹脂之液體或氣體。

【解決問題之方法】

亦即，本發明係在提供一種微粒子狀著色樹脂（以下有時簡稱為「著色微粒子」）之製造方法、著色微粒子及其應用物品之著色方法，特徵在於其包含：使著色樹脂呈熔融狀態之工程，而該著色樹脂係於熱熔融性樹脂（粘合樹脂）中，至少色素為均一分散或溶解所形成；使該熔融狀態之著色樹脂不溶解於不溶性媒體中，並呈液滴狀微粒子之工程；及，使該液滴狀微粒子冷卻固化之工程。

【發明效果】

微粒子狀著色樹脂係以，例如，在製造電子攝像用乾式顯像劑過程中，利用噴射磨等微粉碎機進行微粉碎，並以分級機將粗粒及微粉切斷，即所謂的粉碎造粒法為主流；但其製造機械非常昂貴，又，由於近年來要求複印畫質之高精細化，因此在對乾式顯像劑微粒子製造條件之高度化、處理量減少、生產性低下之問題下，使有效率且廉價地製造產品之目標日益困難；又，以粉碎造粒所製造之顯像劑，呈不規

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明()

則破碎粒狀，且表面電荷之分佈亦不平均，若作為顯像劑則容易產生大量性能不充足之殘留微粉，實不經濟。

但，藉由上述之本發明，利用將著色樹脂以熔融狀態在弱溶媒或不溶性溶媒等不溶性媒體中微粒子化、冷卻固化，再視必要性加以過濾及乾燥，與習知各方法不同的是，其不需要微粉碎及分級工程，特別是在製造電子攝像用乾式顯像劑用之有效形狀及性狀整齊之均質著色微粒子時，可在經濟且合理化之製造工程下大量生產；又，配合各種用途之著色樹脂，將其調製成各別所需之粒度，則可有效用於各種用途，例如影像記錄材料、其他著色樹脂、塗料、印刷墨水等著色用途，特別是電子攝像用乾式顯像劑、噴射印刷用墨水等著色劑之影像記錄材料、印刷墨水、靜電粉體塗料、流動浸漬粉體塗料或生料漿糊(slurry paste)塗料之製造。

【發明之實施型態】

以下舉出理想之實施形態對本發明作一詳細說明。本發明中有效之著色樹脂，係由習知使用於影像記錄劑或粉體塗料或生料塗料之樹脂及色素所構成，更進一步說明本發明中有效之著色樹脂，其為熱熔融性樹脂，於其中則均一配合，具體來說即均一分散或溶解有色素及電荷控制劑、蠟、交聯劑、光安定劑、紫外線吸收劑等內添劑；以下將色素或色素及內添劑等總稱為色素類。

本發明中將著色樹脂微粒子化之方法，特徵為係將溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

融狀態之著色樹脂於不溶性媒體中，使其呈液滴狀微粒子，再加以冷卻及固化，係一種不需要習知技術中破碎工程及分級工程之微粒子化方法；該種方法可列舉出以下幾種。

- (1) 將熔融狀態之著色樹脂於不溶性媒體中，使其成液滴微粒子狀乳膠分散後加以冷卻，使熔融狀態之著色微粒子固化之方法（以下通稱「乳膠微粒子化法」）；
- (2) 將熔融狀態之著色樹脂，於冷卻後之不活性液或氣體媒體中吐出、飛散或噴霧，使生成之微粒子狀液滴冷卻固化之方法（以下通稱「飛散冷卻微粒子化法」），及
- (3) 將上述方法（1）及（2）經組合後之方法等。

在將熔融後之著色樹脂成形為液滴狀之工程中，必須使熔融著色樹脂盡可能的降低其黏度，因此不溶性媒體溫度以不使樹脂分解之溫度範圍，且較樹脂軟化溫度高，使樹脂結晶可完全溶解者為理想，又，在冷卻固化工程中，由於不使生成之微粒子狀液滴融合，因此為使其冷卻及固化，應盡量於低溫下冷卻；例如，在著色樹脂之液滴化工程中，不溶性媒體之溫度一般為 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $100^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，而在固化工程中則一般為 $-10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ ，又理想為 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。

在將著色樹脂液滴化時為防止生成之液滴產生融合，理想係於不溶性媒體中添加膠體二氧化硅、無機鹽類、高分子保護膠體等作為融合防止劑；又，將生成之著色微粒子過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明()

濾、洗淨及乾燥，視必要性當製造工程中生成粗大粒子或產生微粒子凝集時，為將其粉碎可使用破碎機或粉碎機，若是生成粗大粒子或微粉時則使用自動篩機或分級機等將其分離及除去；上述溶融著色樹脂之液滴化、固化、破碎、分級等工程，亦可使用以下之方法，且著色樹脂之溶融於常壓或加壓下皆可。

使用於上述各方法之不溶性媒體，係指在實質上不溶解著色樹脂之弱溶媒或不溶性溶媒；具體來說，在液媒體中特別適宜者可列舉出：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等乙二醇類，其單及烷基醚、單及二羧酸酯、單烷基醚單羧酸酯等衍生物；甘油、雙甘油、聚甘油類；硅油(silicone oil)類、石油溶劑、煤油、白燈油或「ISOPER」(ECCSON化學公司製)、「SHELSOL」(SHELJAPAN公司製)、「HIZOL」(日本石油化學公司製)等商品明知碳氫系溶媒類；高級脂肪酸酯、高級脂肪酸甘油三酸酯、植物油類；水；水-乙醇、水-酮、水-乙二醇醚等水及水溶性有機溶媒之混合媒體等。另一方面，做為氣體媒體者可列舉出常溫之空氣、經水或冷媒冷卻之空氣、液體氮或乾冰混入冷卻氣體後冷卻之空氣等。

以下詳細說明上述之各方法。

(1) 之「乳膠微粒子化方法」可列舉出下述型態。

(a) 在不溶性液媒體中將溶融狀態之著色樹脂，以高速攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

拌或衝擊力分散成液滴微粒子狀，經冷卻及固化之微粒子化方法，該方法中，係藉由強大之摩擦力來破壞及分散著色樹脂，使用裝置有高速攪拌乳化機、高壓衝突乳化機、耐壓高速攪拌機、壓出成形機等習知使用之乳化機。

這些裝置中攪拌葉之回轉數，係依照欲得著色微粒子所要求之粒徑、著色樹脂之熔融黏度、不溶性液媒體之黏度等而加以改變，由於無法一致規定因此必須事先檢討其調整度；例如，著色微粒子所要求之粒徑為 $7\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 時，回轉數一般以 $6000\sim 20000\text{rpm}$ ，理想以 $7000\sim 15000\text{rpm}$ 為基準，利用光學顯微鏡或粒度分佈測定器，確認生成著色微粒子之粒徑並進行分散處理為理想。

(b) 將熔融狀態之著色樹脂，通過多孔質體細孔吐出於不溶性媒體中，分散為液滴微粒子狀，進行冷卻及固化之方法；該方法中使用之多孔質體，可使用具有能調製得到所需粒徑微粒子之開口部的各種多孔質膜，多孔質膜材質之物性、強度及化學堅固性，必須係在製造時常壓或加壓之加熱條件下不產生變形及破損，又，對於使用之不溶性液媒體或熔融後之著色樹脂，具有化學安定性之不活性材質者；具體來說，可列舉出多孔質不鏽鋼膜、多孔質黃銅膜、不鏽鋼製金屬網、黃銅製金屬網、多孔質玻璃膜、多孔質玻璃(porous glass)、多孔質陶瓷等。

五、發明說明()

多孔質膜開口部之大小並無特別限定，依著色樹脂之溶融黏度、吐出速度或不溶性液媒體之黏度等而不一，但由於著色樹脂溶融物之液滴粒子通常較多孔質膜開口部之口徑大，因此多使用具有較著色微粒子所需粒徑略小之開口部者；例如，開口部之大小約為所得著色微粒子粒徑之 $1/2\sim 1/5$ ，理想為 $1/3\sim 1/4$ ，若所得著色微粒子之平均粒徑為 $7\sim 10\mu\text{m}$ 時，一般以 $1.5\sim 3\mu\text{m}$ 之口徑為理想；此時，併用上述(a)法，可使用於回轉葉周圍具有多孔性不鏽鋼製圓筒之高速攪拌乳化機之方法、或事先利用高速攪拌乳化機或高壓衝擊乳化機使其粗乳化分散亦可。

(c) 在溶融狀態之著色樹脂中，將不溶性液媒體(水)分散為液滴狀調製成水相/油相型(W/O)之分散液，再藉由供給不溶性液媒體(水)進行水相/油相型分散液之逆相轉換，於不溶性液媒體(水)中分散液滴狀微粒子，再加以冷卻及固化之方法；該方法首先調製成油中水滴(W/O)型乳膠，再供給水分於該乳膠製成水中油滴(O/W)型乳膠，該方法所使用之裝置可舉出上述(a)中之高速攪拌機或壓出成形機等。

前述(2)之「飛散冷卻微粒子化法」可舉出以下之型態。

(a) 使用與熱溶融式噴射墨水印刷機吐出部類似之吐出裝置，將溶融狀態之著色樹脂利用壓力、電力、磁力、或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

氣體發生等作用，由噴嘴吐出，將細微化之液滴經冷卻後吐出於不溶性媒體中，加以固化之微粒子化方法；該方法中係使用利用由壓電元件作用引起脈動之噴頭，冷卻後之不溶性媒體可使用空氣、氮氣、乾冰形成之冷卻氣體或上述之不溶性液媒體等。

- (b) 使用類似噴霧冷卻造粒裝置之製造裝置之方法；該方法係將熔融狀態之著色樹脂，加入回轉圓板式或加壓噴嘴式、二流體噴嘴式等噴射噴嘴，直接或再利用高速回轉盤將液滴細微化，於冷卻後之不溶性媒體中進行飛散或噴霧，將液滴狀微粒子冷卻及固化，其中冷卻之不溶性媒體可使用與前述(a)相同之冷卻氣體或不溶性液媒體。

在上述(1)之「乳膠微粒子化法」及上述(2)之「飛散冷卻微粒子化法」中，為降低熔融狀態著色樹脂之黏度、或為使縮小液滴容易，亦可於不溶性液媒體中天家具有相溶性之高沸點溶劑，該高沸點溶劑可為溶解著色樹脂之溶劑，亦可為不溶性之溶劑；使用不溶性液媒體在前述(1)之方法中即形成多段乳膠化。

依上述各方法所得之著色微粒子，在不溶性媒體中其著色樹脂之熔融液滴由於表面張力，而呈球狀或橢圓球狀，粒徑亦可由事先之條件設定及工程來加以控制，而有比較均質且均一之形狀，因此以本發明之方法所得到的著色微粒

五、發明說明()

子，使用於電子攝像用顯像劑或粉體塗料等用途時，其帶電性等電氣性質或影像記錄材料或塗料等性質，較習知技術中破碎造粒所得之著色微粒子更為優越。

本發明所使用之熱熔融性樹脂，可使用習知如前述用於各種用途之縮聚系樹脂、附加聚合系樹脂及其混合物；特別是具有碳氫環之縮聚系樹脂，由於其碳氫環即使結晶性為較低之分子量，依然能出現高玻璃轉移點，且由於為較低分子量因此熔融黏度亦低，可說是非常理想。

上述具有高玻璃轉移點及低熔融黏度之縮聚系樹脂，特別可舉出具有苯環、萘環等芳香族環、或環己烷等脂環式環等碳氫環之聚酯樹脂、環氧樹脂等為理想之樹脂；具有芳香族環或脂環式環之聚酯樹脂，可由具有這些環之二元醇及/或具有這些環之二羧酸作為主原料而得。

具有芳香族環或脂環式環之二元醇，例如有雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等雙酚類之環氧化物附加物 (C2~C4)、其氫添加物、p-二甲苯乙二醇(xylene glycol)、雙(羥乙氧基(hydroxy ethoxy)) 苯、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇等。

又，具有芳香族環或脂環式環之二羧酸，例如有對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸、環己烯-1,2-二羧酸、甲基-雙環[2.2.1]庚烯-2,3-二羧酸等及其低級烷基酯、酸鹵化物及酸酐等。

五、發明說明 ()

與含有這些芳香族環或脂環式環之二元醇共同使用所得到的脂肪族二羧酸，例如有馬來酸、富馬酸、己二酸、癸二酸等；與包含芳香族環或脂環式環之二羧酸共同使用所得到的脂肪族二元醇，例如有乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、季戊二醇、二乙二醇、二丙二醇等。

包含這些芳香族環或脂環式環之聚酯樹脂，乃玻璃轉移點在約 50°C 以上，較理想為 50~65°C，軟化點為約 100~150°C，理想為 100~130°C，且呈熔融溫度幅度小之峰型熔點性，在常溫下為固體者；又，樹脂之理想重量平均分子量為約 1000~50000，更理想為 3000~10000。

作為環氧樹脂者，例如有雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等雙酚類之聚縮水甘油醚型環氧樹脂，及其酯誘導體等；環氧樹脂之理想重量平均分子量約為 1000~50000，更理想為 3000~10000。

作為附加聚合系樹脂者，可舉出玻璃轉移點高且分子量較低之（共）聚合物，例如苯乙烯—（甲基）丙烯酸酯共聚物、苯乙烯—馬來酸酯共聚物、甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸酯—丙烯酸酯共聚物、苯乙烯—丁二烯共聚物等；這些附加聚合系樹脂係使用在習知乾式顯像劑之製造過程中，用於破碎一分級法之平均分子量較低之共聚物，又，習知使用附加聚合系樹脂之球狀乾式顯像劑，有使用懸浮聚合法之所謂的聚合法調色劑 (toner)，由懸浮聚合法的特性提

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明()

高附加聚合系樹脂之分子量。

在上述本發明著色微粒子之製造方法中，著色樹脂溶解，呈適於各個微粒子化方法之熔融黏性狀態，亦即，使具有熔融黏度乃其重點，著色樹脂及其應用之樹脂的熔融黏度，依測定方法不一而雖有數值上的不同，但在本發明中，藉由毛細管中熱熔融樹脂的流出，測定其熔融特性之方法即是使用基於 JIS K7199「熱可塑性塑膠毛細管之流動特性試驗方法」所設計、製作出之「Capillograph 1C」(商品名；東洋精機製作所製)，以下述測定條件測出之熔融黏度(Pa·s)。

毛細管：直徑(D) 1.0mm 長度(L) 10.0mm $L/D=10$

筒：直徑 9.55mm

滯留時間：3分鐘

將 Capillograph 1C 中，壓出速度(活塞速度)與拉出之摩擦速度間的關係示於表 1。

表 1 黏度計之壓出速度與摩擦速度之關係

壓出速度 (mm/min)	摩擦速度 (sec ⁻¹)	壓出速度 (mm/min)	摩擦速度 (sec ⁻¹)
10	122	100	1216
20	243	200	2432
50	608	500	6080

五、發明說明()

本發明中，使用於電子攝像用乾式顯像劑，作為樹脂用之熱溶融性聚酯樹脂(R-1~R-6)之單量體，及以GPC法換算聚苯乙烯之重量平均分子量(Mw)，及熱性質(玻璃轉移點Tg及融點Tm)則如表2所示。

表2 樹脂之組成及性質

樹脂	樹脂之單量體成分		樹脂性質		
	二羧酸成分	二元醇成分	Mw(萬)	Tg(°C)	Tm(°C)
R-1	對苯二甲酸	BPA-EO	1.2	60	100
R-2	對苯二甲酸	BPA-PO	0.6	55	100
R-3	對苯二甲酸 /富馬酸	BPA-PO	1.3	46	92
R-4	對苯二甲酸	BPA-EO /CHDM	1.4	64	108
R-5	富馬酸	BPA-PO	2.5	55	104
R-6	對苯二甲酸	BPA-PO	2.7	64	115

(註) BPA-EO：雙酚A-環氧乙烷附加物

BPA-PO：雙酚A-環氧丙烷附加物

CHDM：環己烷二甲醇

Mw：重量平均分子量

Tg：差示檢測熱量測定裝置所測得之玻璃轉移點

Tm：差示檢測熱量測定裝置所測得之融點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 ()

為看出樹脂組成及樹脂物性與熔融溫度間的關係，測定上述熱熔融性聚酯樹脂 (R-1~R-6) 在 120°C ~ 160°C 時之熔融黏度，其結果如下表 3 所示。

表 3 樹脂之熔融溫度與熔融黏度的關係

樹脂	壓出速度 (mm/min)	熔融溫度(°C)				
		120	130	140	150	160
		熔融黏度(Pa·s)				
R-1	20	153	20	7	4	5
R-2	50	2	2	—	—	—
R-3	20	20	40	—	3	—
R-4	10	21	21	21	15	4
R-5	50	186	77	35	7	4
R-6	10	322	160	40	8	6

由以上之測定資料顯示出影響樹脂熔融黏度最大條件為溫度，在接近熔融溫度下限之低溫中，熔融物呈現高黏度之異常黏性，因此可判定為賦予正常之熔融黏度則需要較高的溫度，隨著熔融溫度的提高熔融黏度顯著下降且趨於安定。

若由分子量對樹脂性狀或物性等之影響來看，平均分子量低之樹脂在低溫中即可熔融，軟化點較低之樹脂則需更低溫度來降低黏度並使其安定化；在高溫中玻璃轉移點對黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

度有很大的影響，玻璃轉移點高的樹脂為降低其熔融黏度則需較高之溫度。

又，在任意的溫度中著色樹脂之熔融黏度，雖與在製作著色樹脂時所使用樹脂之溫度有很大的關係，但所添加之顏料或電荷控制劑亦有影響，使著色樹脂之數值相異，因此當在進行著色樹脂微粒子化時，調製著色樹脂，可利用上述之「Capillograph 1C」來變化熔融溫度及壓出速度，進行熔融黏度的測定；熔融黏度又依微粒子化方法不同而有所不同，無法一概規定，但一般是取決於可使熔融黏度在 $1 \sim 500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，較理想為 $1 \sim 100 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 黏度範圍之熔融溫度，以將在該溫度條件下熔融之著色樹脂依照上述方法進行微粒子化者為理想，而溫度條件通常為 $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ ，理想為 $90^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 。

著色樹脂係藉由於上述樹脂中添加色素類而製得，製造方法並無特別限定，例如特開平 11-49864 號公報中，提出一種將樹脂供給於壓出成型機，另外再將色素類經由自動計量裝置供給於壓出成型機，在押出成型機中將色素類與熔融狀態之樹脂進行混煉之製造方法。

又，樹脂，特別是由聚酯樹脂等縮聚反應所得之樹脂，可利用如特開平 11-46894 號公報中所提出之合理化的製造方法，該方法中，樹脂合成中各階段之一個或以上，亦即，原料成分中、聚合反應中之樹脂中、完成聚合後呈熔融狀態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

之樹脂中、及/或由反應爐中取出之熔融狀態的樹脂中，將色素類進行溶解或分散，在聚合反應的中途更能促進反應完成聚合，以這些方法得到之著色樹脂，接著可藉由前述之方法在不溶性媒體中進行微粒子化。

本發明中著色微粒子之製造方法，特別以將縮聚反應後之聚酯樹脂在熔融狀態下，或微粉狀態下經由自動計量裝置供給壓出成型機，將色素類經由自動計量裝置供給壓出成型機後，使色素等內添於樹脂中之方法為理想，接著，將得到的著色樹脂在前述不溶性媒體中微粒子化，係在製造工程上最合理且具經濟性者。

本發明所使用之色素類，除色素以外尚包含電荷控制劑、強磁性材料、蠟類、交聯劑、光安定劑、紫外線吸收劑等內添劑，這些物品之種類及使用量並無特別限定，做為色素者可舉出由有色或黑色之油溶性染料、分散性染料、有機顏料、炭黑及無機顏料、細微強磁性材料、白色有機顏料及無機顏料中選出之色素，例如偶氮顏料、高分子量偶氮顏料、含甲亞胺基之偶氮顏料、甲亞胺顏料、蔥醌顏料、酞菁顏料、周酮(perinone)/二萘嵌苯顏料、靛藍/硫靛藍顏料、二噁嗪顏料、喹吡酮顏料、異吡啶啉酮顏料、異吡啶啉顏料、二酮吡咯並吡咯(pyrrolopyrrole)顏料、奎酞酮顏料、金屬配位化合物顏料、苯胺黑系等有機顏料、氧化鐵顏料、複合氧化物顏料、氧化鈦顏料等無機顏料等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

又，做為電子攝像顯像劑中內添劑之電荷控制劑，可舉出水楊酸金屬配位化合物、偶氮染料金屬配位化合物、陽離子化合物等；又，作為強磁性材料者，可舉出類似黑色或茶色或紅褐色之磁性氧化鐵及磁性金屬之習知細微強磁性材料；作為蠟類者，可舉出高級脂肪酸酯系之棕櫚酸硬脂醯、硬脂酸硬脂醯、山箭酸山箭酯(behenylate)、硬脂酸山箭醇、山箭酸硬脂醯、羥硬脂酸甘油劑等；石蠟類；聚乙烯低聚物、乙烯共聚體低聚物、聚丙烯低聚物等習知蠟類；又，使用於粉體塗料等用途之內添劑，有交聯劑、光安定劑、紫外線吸收劑及流動化劑等。

又，前述著色樹脂使用在乾式顯像劑之製造時，必須與色素等共同添加帶電控制劑、流動化劑、蠟類及/或強磁性材料，樹脂中色素或電荷控制劑等內添劑之含量與習知顯像劑相同，例如，當色素等為顏料時，顏料含量為樹脂之約1~20重量%，理想為2~8重量%，又，電荷控制劑之含量為樹脂的約1~10重量%，理想為約2~6重量%，蠟類之含量約為樹脂的3~20%，理想為約5~15%。

又，如上所述，在樹脂中添加之色素或電荷控制劑等內添劑可作為高濃度品（主膠料）使用，例如，在前述聚酯樹脂或容易與該樹脂相溶之樹脂中，將色素或電荷控制劑細微地溶解或分散而成之主膠料，亦即，以高濃度顏料樹脂組成物或高濃度電荷控制劑樹脂組成物之形式使用亦為理想之

五、發明說明 ()

方法，主膠料中色素類之含量約為 10~70 重量%，理想為約 20~50 重量%。

又，由於本發明所使用樹脂之低熔融黏度，利用著色微粒子所得到之乾式顯像劑或粉體塗料等，在紙、薄膜、鐵、鋁、鎂等金屬板或成型物之基材上形成影像或塗膜時，可發揮優越之定著性、發色性、鮮明性、塗膜之平滑性等性質。

本發明之著色微粒子在使用著色微粒子之習知公開著色用途上具其效果，亦可作為如上所述之影像記錄材料、印刷墨水、靜電粉體塗料、流動浸漬粉體塗料或生料漿糊塗料等著色劑，使用在各別以影像記錄、印刷、塗裝等進行物品著色之方法上。

【實施例】

以下利用實施例對本發明作一具體說明，又，文中之「分」或「%」為重量基準。

實施例 1

(1) 顏料及電荷控制劑之高濃度品（主膠料）的製造

以下述方法得到聚酯樹脂(樹脂 R-1)之微粒子 70 分，與下述之顏料、顏料誘導體或電荷控制劑以高速混合機作預備混合後，藉由二軸壓出機充分進行混煉，再冷卻及粗碎，各別調製成顏料及電荷控制劑之主膠料。

上述所使用之樹脂 R-1，係將對苯二甲酸及雙酚 A 之環氧丙烯附加物（經價：321）以等莫耳比，作為縮合觸媒使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

用四丁基鈦酸酯進行縮聚反應，得到之雙酚型聚酯樹脂，樹脂性質如表 2 所示，又，各熔融溫度中樹脂之熔融黏度如表 3 所示。

又，上述所使用之顏料及顏料誘導體或電荷控制劑如下。

- 黃色顏料：27 分 C. I. 顏料黃 128 及 3 分酞醯亞胺甲基化二蔥醌基單苯基胺—s—三 之混合物。
- 紅色顏料：27 分 C. I. 顏料紅 122 及 3 分酞醯亞胺甲基化二甲基喹吡酮之混合物。
- 藍色顏料：27 分 C. I. 顏料藍 15：3 及 3 分酞醯亞胺甲基化銅酞菁之混合物。
- 黑色顏料：27 分 C. I. 顏料黑 6 及 3 分酞醯亞胺甲基化銅酞菁之混合物。
- 電荷控制劑：配鹽系負電荷控制劑 30 分。

(2) 著色樹脂的製造

在二軸壓出成型機之自動計量裝置中，樹脂的供給量、及設於該壓出成型機量筒間側送料器(side feeder)之自動計量裝置中，將前述主膠料之供給量依照下表 4 之比例預先調整，再透過自動計量裝置將聚酯樹脂（樹脂 R-1）供給二軸壓出成型機之料斗，藉由上述之自動計量裝置，將主膠料之粉碎品各自以自動定量供給注入添加至壓出成型機之量筒中，將這些粉碎品在押出機內混煉呈熔融狀態之聚酯樹脂，

五、發明說明()

接著將各著色樹脂製成薄膜狀取出，經冷卻後粗碎成鱗片狀。

表 4 著色樹脂製造之配合比例

配合處方 (分)	著色樹脂			
	黃色	紅色	藍色	黑色
樹脂 R-1	76.7	72.4	78.3	72.4
黃色主膠料	14.0	—	—	—
紅色主膠料	—	18.3	—	—
藍色主膠料	—	—	12.4	—
黑色主膠料	—	—	—	18.3
電荷控制劑主 膠料	9.3	9.3	9.3	9.3
顯像劑所顯現 之顏色	黃色	紅色	藍色	黑色

將所得黃色、紅色、藍色、及黑色之各著色樹脂溶融黏度示於下表 5，表中之壓出速度為黏度計 (Capillograph 1C) 之壓出速度，著色樹脂在 130°C 時溶融黏度無法完全降低，約在 140°C ~ 150°C 時才各自出現安定之低黏度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

表 5 著色樹脂之熔融溫度與熔融黏度的關係

著色樹脂	壓出速度 (mm/min)	熔融黏度 (Pa·s)		
		130°C	140°C	150°C
黃色樹脂	50	85	40	19
	100	77	37	18
	200	69	33	17
	500	53	28	15
紅色樹脂	50	96	41	—
	100	87	39	—
	200	77	37	—
	500	57	31	—
藍色樹脂	50	80	36	—
	100	73	34	—
	200	66	31	—
	500	51	26	—
黑色樹脂	50	123	53	37
	100	239	55	34
	200	92	49	30
	500	67	—	—

(3) 著色微粒子 (電子攝像乾式顯像劑) 的製造 (「乳膠微粒子化方法」)

(i) 藍色電子攝像乾式顯像劑

五、發明說明()

選定乙二醇作為將藍色樹脂微粒子化之不溶性液媒體，又，在表 5 所示藍色樹脂之各熔融溫度中，由熔融黏度之測定結果，將液媒體之乙二醇溫度設定為 150°C，在裝配有加熱裝置及攪拌機之不銹鋼容器中，饋入 300 分乙二醇及 100 分 20% 二氧化矽之乙二醇分散液，將內容物進行攪拌並分散二氧化矽。

於其中添加上述得到之藍色樹脂片 500 分，進行攪拌、分散後，一般為加熱至 150°C 使著色樹脂片熔融，另一方面，在裝配有加熱裝置及高速攪拌機之不銹鋼容器中，加入乙二醇 100 分級 20% 二氧化矽之乙二醇分散液 100 分，加熱至 150°C，作為外浴。

將依上述備好之熔融藍色樹脂之乙二醇分散液，在加壓下通過平均口徑 2.7 μm 之玻璃質系多孔質板，注入高速攪拌下之外浴，藉由上述多孔質板熔融藍色樹脂呈液滴狀之微粒子分散於外浴，繼續外浴之高速攪拌，在顯微鏡下適當觀察微粒子化狀態，確認大部分微粒子之粒徑為 5~10 μm 後，將外浴冷卻；在溫度降至室溫後，將固化之藍色微粒子過濾及充分水洗，乾燥後得到平均粒徑為 8 μm 之球狀均質之本發明藍色微粒子。

於該微粒子中添加依常法作為流動劑之膠體二氧化矽，與載體之磁性鐵粉混合，得到藍色電子攝像乾式顯像劑；並將其應用在負電荷二成分彩色顯像用複印機中進行複印，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

可得到鮮明之藍色圖像。

(ii) 紅色、黃色及黑色電子攝像乾式顯像劑

依照上述藍色樹脂之微粒子化法，得到紅色、黃色及黑色樹脂之球狀均質微粒子；並同樣地製作成這些顏色的電子攝像乾式顯像劑，各別使用在負電荷二成分彩色顯像用複印機中進行複印，可得到鮮明之紅色、黃色及黑色圖像。

接著，將(1)中所得之藍色電子攝像乾式顯像劑及上述紅色、黃色、及黑色電子攝像乾式顯像劑，應用於負電荷二成分全彩彩色顯像用複印機中進行複印，可得到鮮明之4色全彩圖像。

將表4中配合處方之樹脂R-1，以表2中之樹脂R-2~R-6取代，與上述(1)~(3)同樣地製作使用4色著色微粒子之電子攝像乾式顯像劑，再同樣地進行全彩複印，得到鮮明之4色全彩圖像。

實施例 2

[1] 著色微粒子(電子攝像乾式顯像劑)之製造(「飛散冷卻微粒子化法」)

與熱熔融墨水噴射印表機頭部之噴部類似地，準備好裝置有利用壓電元件之隨選型加熱噴頭之熔融樹脂噴出型微粒子造粒機，將加熱噴頭之噴出溫度設定為150°C，又，備好能使噴出之著色微粒子作為冷卻媒體而降溫至5°C之冷風對流環境。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

將實施例 1 之 (2) 中得到的黃色、紅色、藍色及黑色著色樹脂，各別加熱至 150°C，填入上述造粒機之噴頭，施加驅動壓電元件之電壓，進行連續噴出飛散，得到各別平均粒徑為 7 μ m 之粒徑均一之球狀均質黃色、紅色、藍色及黑色著色微粒子；依常法添加作為流動化劑之膠體二氧化硅，與載體之磁性鐵粉混合，調製成乾式顯像劑。

將上述顯像劑做為電子攝像乾式顯像劑，在負電荷二成分全彩顯像用複印機中進行複印，各別得到鮮明之黃色、紅色、藍色及黑色圖像及鮮明之 4 色全彩圖像。

又，與上述相同地，將實施例 1 之 (2) 中所使用的樹脂 R-1，以表 2 之樹脂 R-2~R-6 取代，製成著色微粒子（電子攝像乾式顯像劑），利用這些顯像劑在負電荷二成分全彩顯像用複印機中，各別得到鮮明之單色及 4 色全彩圖像。

實施例 3

(1) 著色樹脂之製造

在如實施例 1 之 (2) 中所示製造各色著色樹脂之配合處方中，添加 10 分分別所示之樹脂 R-1，用以取代作為高級脂肪酸系酯之山箭酸山箭酯，將殘餘之樹脂 R-1 與 66.7 分黃色、62.4 分紅色、68.3 分藍色及 62.4 分黑色充分混合，依實施例 1 中 (2) 之著色樹脂製造方法製成含各色蠟之著色樹脂。

(2) 著色微粒子（電子攝像乾式顯像劑）之製造（「飛散

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明()

冷卻微粒子法」)

將上述(1)所得之黃色、紅色、藍色及黑色著色樹脂分別加熱至150°C，填充入實施例2之(1)中所使用的造粒機噴頭，施加驅動壓電元件之電壓，進行連續噴出飛散，得到含有各別平均粒徑約為7 μ m，粒徑均一之球狀均質黃色、紅色、藍色及黑色蠟之著色微粒子，依常法添加作為流動化劑之膠體二氧化硅，與載體之磁性鐵粉混合，調製成乾式顯像劑。

將上述顯像劑做為電子攝像乾式顯像劑，在負電荷二成分全彩顯像用複印機中進行複印，各別得到鮮明之黃色、紅色、藍色及黑色圖像及鮮明之4色全彩圖像。

又，與上述相同地，將實施例1之(2)中所使用的樹脂R-1，以表2之樹脂R-2~R-6取代，製成著色微粒子(電子攝像乾式顯像劑)，利用這些顯像劑在負電荷二成分全彩顯像用複印機中，各別得到鮮明之單色及4色全彩圖像。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

微粒子狀著色樹脂之製造方法、微粒子狀著色樹脂
及物品之著色方法

提供一種可有效做為電子攝像用顯像劑、噴射印刷用墨水等圖像紀錄材料、印刷墨水或粉體塗料或生料塗料用著色劑之著色微粒子。

一種微粒子狀著色樹脂之製造方法，特徵為其包含：
在熱熔融性樹脂中將由著色劑均一配合而成之著色樹脂，使其呈熔融狀態之工程、將該熔融狀態之著色樹脂在不溶於該著色樹脂之媒體中液滴狀微粒子化之工程、及使該液滴狀微粒子冷卻固化之工程。

英文發明摘要(發明之名稱:)

PRODUCTION PROCESS OF COLORED FINE PARTICULATE RESINS, COLORED FINE
PARTICULATE RESINS, AND COLORING PROCESS OF ARTICLES

Colored fine particulate resins can each be produced by bringing a colored resin, which comprises a thermally fusible resin and colorant evenly distributed in the thermally fusible resin, into a molten state; forming the colored resin, which is in the molten state, into droplet-shaped fine particles in a non-dissolving medium which does not dissolve the colored resin; and then cooling and solidifying the droplet-shaped fine particles. The colored fine particulate resins are useful in image recording materials, printing materials and paints. Articles can be colored with the image recording materials, printing materials or paints.

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種微粒子狀著色樹脂之製造方法，特徵包含：在熱溶融性樹脂中將由著色劑均一配合而成之著色樹脂，使其呈溶融狀態，將該溶融狀態之著色樹脂在不溶於該著色樹脂之媒體中液滴狀微粒子化，及使該液滴狀微粒子冷卻固化；其中該著色樹脂之溶融黏度在 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，為 $1 \sim 500\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；且在液滴狀微粒子化過程中，不溶性媒體之溫度為 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，而冷卻固化之溫度在 $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其著色樹脂之溶融黏度在 $90^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，為 $1 \sim 100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，在液滴狀微粒子化工程中，不溶性媒體之溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，而冷卻固化工程之溫度在 $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，係將溶融著色樹脂在不溶性液媒體中呈乳膠狀分散者。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，係將溶融著色樹脂在不溶性液或氣體媒體中，使其噴出、飛散或噴霧而成微粒子狀者。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其中之熱溶融性樹脂係指具有芳香族環或脂環式環之聚酯樹脂、或具有芳香族環或脂環式環之環氧樹脂。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

- 法，其中熱溶融性樹脂具有芳香族環或脂環式環，且玻璃轉移點在 50°C 以上，軟化點為 100~150°C。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其中聚酯樹脂之重量平均分子量為 1,000~50,000。
 9. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其中熱溶融性樹脂係為雙酚類之聚縮水甘油醚型環氧樹脂、或酯誘導體。
 10. 如申請專利範圍第 9 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其中前述環氧樹脂或其酯誘導體之重量平均分子量為 1,000~50,000。
 11. 如申請專利範圍第 1 項所述微粒子狀著色樹脂之製造方法，其中色素係由黃色顏料：27 分 C. I. 顏料黃 128 及 3 分酞醯亞胺甲基化二基單苯基胺—s—三嗪之混合物、紅色顏料：27 分 C. I. 顏料紅 122 及 3 分酞醯亞胺甲基化二甲基喹吡酮之混合物、藍色顏料：27 分 C. I. 顏料藍 15:3 及 3 分酞醯亞胺甲基化銅酞菁之混合物、及黑色顏料：27 分 C. I. 顏料黑 6 及 3 分酞醯亞胺甲基化銅酞菁之混合物組成群中，選出至少一種。
 11. 一種微粒子狀著色樹脂，特徵為係由申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之方法所製得。
 12. 如申請專利範圍第 11 項所述之微粒子狀著色樹脂，係用於圖像紀錄材料、印刷材料或塗料之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線