



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107111262 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201580070720.8

(22) 申请日 2015.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107111262 A

(43) 申请公布日 2017.08.29

(30) 优先权数据
2014-266665 2014.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/086127 2015.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/104656 JA 2016.06.30

(73) 专利权人 花王株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 清水章贵

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

(51) Int.Cl.
G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2013330666 A1, 2013.12.12
CN 103261971 A, 2013.08.21
CN 103270455 A, 2013.08.28
CN 1847988 A, 2006.10.18
CN 102346389 A, 2012.02.08
审查员 余玲

权利要求书2页 说明书42页

(54) 发明名称

静电图像显影用调色剂的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种静电图像显影用调色剂的制造方法,其包括:工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;工序(2):将所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及工序(3):使所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序,上述树脂粒子(A)含有复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2),构成上述树脂粒子(B)的树脂为含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)的树脂。

1. 一种静电图像显影用调色剂的制造方法,其包括:

工序(1):将脱模剂与树脂粒子A的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;

工序(2):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子B的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及

工序(3):使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序,

所述树脂粒子A含有复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段a1、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段a2,

构成所述树脂粒子B的树脂为含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段b1的树脂,

所述脱模剂与所述树脂粒子A的质量比即脱模剂/树脂粒子A为100/1~100/100。

2. 根据权利要求1所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述树脂粒子A含有90质量%以上的所述复合树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述脱模剂粒子的水分散液中的表面活性剂的含量相对于所述脱模剂100质量份为1质量份以下。

4. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述脱模剂含有95质量%以上的石蜡。

5. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述乙烯基系树脂链段a2包含来自两反应性单体的构成单元。

6. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述树脂粒子A的体积平均粒径 D_V 为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $1.00\mu\text{m}$ 以下。

7. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述树脂粒子A的体积平均粒径 D_V 为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $0.50\mu\text{m}$ 以下。

8. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述树脂粒子A的水分散液的分散介质中含有90质量%以上的水。

9. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述树脂粒子B的水分散液的分散介质中含有90质量%以上的水。

10. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} 为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $1.00\mu\text{m}$ 以下。

11. 根据权利要求5所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述两反应性单体为具有羟基和/或羧基的乙烯基单体。

12. 根据权利要求5所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述两反应性单体的使用量相对于聚酯树脂链段a1的原料即醇成分总量100摩尔份为1摩尔份以上且30摩尔份以下。

13. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述脱模剂的使用量相对于调色剂中的树脂100质量份为1质量份以上且10质量份以下。

14. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成所述聚酯树脂链段a1的酸成分中的脂肪族羧酸成分的含量为10质量%以上且80质量%以下。

15. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述乙烯基系树脂链段a2含有苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体来源的构成单元。

16. 根据权利要求15所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述乙烯基系树脂链段a2的来源成分即原料乙烯基单体中的、所述苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体的含量为5质量%以上且50质量%以下。

17. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述复合树脂中的所述聚酯树脂链段a1的含量为40质量%以上且90质量%以下。

18. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述复合树脂中的所述乙烯基系树脂链段a2的含量为5质量%以上且60质量%以下。

19. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述复合树脂的软化点为70°C以上且140°C以下。

20. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所述脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} 与所述树脂粒子A的体积平均粒径 D_v 之比、即脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} /树脂粒子A的体积平均粒径 D_v 为1.0以上且50以下。

21. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成所述树脂粒子B的树脂的玻璃化转变温度为30°C以上且60°C以下。

22. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,工序(2)在以下的工序(2A)之后进一步包含工序(2B),

工序(2A):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子B的水分散液及凝集剂在水性介质中混合而得到凝集粒子1的工序,

工序(2B):在工序(2A)所得的凝集粒子1中一次性或分多次添加树脂粒子B,得到附着树脂粒子B而成的凝集粒子2的工序,其中,该凝集粒子2为附着树脂粒子B的凝集粒子。

23. 根据权利要求1或2所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,调色剂粒子或调色剂中的微粉量为10质量%以下。

24. 一种脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其包括:

工序(1):将脱模剂与树脂粒子A的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序,

所述树脂粒子A含有90质量%以上的复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段a1、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段a2,

所述脱模剂与所述树脂粒子A的质量比、即脱模剂/树脂粒子A为100/1~100/100。

25. 根据权利要求24所述的脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其中,所述脱模剂粒子的水分散液中的表面活性剂的含量相对于所述脱模剂100质量份为1质量份以下。

26. 根据权利要求24或25所述的脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其中,所述脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} 与所述树脂粒子A的体积平均粒径 D_v 之比、即脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} /树脂粒子A的体积平均粒径 D_v 为1.0以上且50以下。

27. 根据权利要求24或25所述的脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其中,通过在所述脱模剂的熔点以上的温度下将所述脱模剂、所述树脂粒子A和根据需的水性介质使用分散机进行分散而得到所述脱模剂粒子的水分散液。

静电图像显影用调色剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种静电图像显影用调色剂的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,在电子照片用调色剂领域中,随着电子照片系统的发展,要求开发对应于高画质化及高速化的调色剂。从高画质化的观点出发,需要使调色剂小粒径化,代替以往的熔融混炼法,公开了通过悬浮聚合法、乳液聚合法、溶解悬浮法等化学法得到所谓的化学调色剂的方法。此外,从高速化的观点出发,报道了为了改善低温定影性而内部添加了脱模剂的化学调色剂。

[0003] 例如在日本特开2010-169702号中公开了一种调色剂,其特征在于,包含至少将树脂粒子、着色剂粒子及蜡粒子凝集而生成的芯粒子,在分散了上述蜡粒子的蜡粒子分散液所使用的分散剂中,包含聚丙二醇环氧乙烷加成物,并且记载了以下内容:能够解决在水系中不进行凝集、不进入芯粒子中而残留的蜡粒子和着色剂粒子发生残留的问题,能够以窄的粒度分布生成小粒径粒子。

[0004] 在日本特开2012-128024号中公开了一种调色剂的制造方法,其具有:将以聚酯为主成分的树脂粒子、以特定的重量比含有蜡和特定软化点的聚酯树脂的脱模剂粒子、以及凝集剂在水性介质中混合而得到凝集粒子(1)的工序;在凝集粒子(1)中混合成为壳的含聚酯的树脂粒子而得到凝集粒子(2)的工序;以及将构成凝集粒子(2)的粒子融合而得到核壳粒子的工序。作为利用该制造方法得到的调色剂的效果,记载了低温定影性及耐热保存性优异。

[0005] 在日本特开2014-89442号中公开了可以抑制蜡从粘合树脂游离、并且可以抑制蜡在调色剂粒子表面露出、可以降低调色剂中的微粉,而制造具有低温定影性及耐高温胶印性(日文原文:耐高温オフセット性)优异的特性的电子照相用调色剂的方法,其在得到制作调色剂时的融合粒子的工序中,将蜡和具有特定酸值的树脂的乳液与含噁唑啉基的聚合物混合,使其乳化,得到脱模剂粒子的水分散液,再与包含具有羧基的粘合树脂的树脂粒子的水分散液混合,使其凝集、融合,从而得到融合粒子。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种静电图像显影用调色剂的制造方法,其包括:

[0007] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;

[0008] 工序(2):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及

[0009] 工序(3):使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序,

[0010] 上述树脂粒子(A)含有复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2),构成上述树脂粒子(B)的树

脂为含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)。

具体实施方式

[0011] 在利用化学法制造调色剂时,与熔融混炼粉碎法不同,其没有混炼工序,因此脱模剂在调色剂中的分散性存在问题。因此,在化学法中,在使脱模剂分散于水性介质中时,使用表面活性剂。然而,若使用表面活性剂,则虽然脱模剂的分散稳定性提高,但是在使脱模剂与树脂粒子一起在水性介质中凝集后的工序、特别是融合工序中,容易发生脱模剂从调色剂粒子脱离或者脱模剂暴露在调色剂粒子的表面的情形。因此,所得的调色剂缺乏流动性,并且在印刷时的全图追随性(原文:ベタ追従性)不充分。

[0012] 需要说明的是,全图追随性是指打印输出满版图像时的纸上的浓度稳定性。

[0013] 本发明涉及能够抑制脱模剂的脱离及露出、且能够得到印刷时的全图追随性(图像浓度稳定性)优异的调色剂的静电图像显影用调色剂的制造方法、以及脱模剂粒子水分散液的制造方法。

[0014] 本发明人发现:在使脱模剂分散于水性介质中时,通过使用含有复合树脂的树脂粒子,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段,从而即使不特别地使用表面活性剂等分散剂,也能制作脱模剂粒子的水分散液,使用该脱模剂粒子的水分散液,并利用使使用了聚酯树脂的树脂粒子凝集的化学法来制造调色剂,由此可以抑制在调色剂制造工序中脱模剂从调色剂粒子脱离、和脱模剂在所得的调色剂的表面露出。

[0015] 即,本发明涉及以下的[1]~[2]。

[0016] [1]一种静电图像显影用调色剂的制造方法,其包括:

[0017] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;

[0018] 工序(2):使工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及

[0019] 工序(3):使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序,

[0020] 上述树脂粒子(A)含有复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2),

[0021] 构成上述树脂粒子(B)的树脂含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)。

[0022] [2]一种脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其包括:

[0023] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序,

[0024] 上述树脂粒子(A)含有90质量%以上的复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。

[0025] 根据本发明,可以提供能够得到脱模剂的脱离及露出得到抑制、且印刷时的全图追随性优异的调色剂的静电图像显影用调色剂的制造方法、以及脱模剂粒子的水分散液的制造方法。

[0026] [静电图像显影用调色剂的制造方法]

[0027] 本发明的静电图像显影用调色剂的制造方法包括以下的工序(1)~(3):

[0028] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;

[0029] 工序(2):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及

[0030] 工序(3):使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序。

[0031] 需要说明的是,本发明的静电图像显影用调色剂的制造方法中,上述树脂粒子(A)含有复合树脂,所述复合树脂具有包含使醇成分与羧酸成分缩聚而得到的聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。另外,构成上述树脂粒子(B)的树脂含有50%质量以上的含聚酯树脂的链段(b1)。

[0032] 另外,工序(2)可以包括以下的工序(2A)及(2B)。

[0033] 工序(2A):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B)的水分散液及凝集剂在水性介质中混合而得到凝集粒子(1)的工序;

[0034] 工序(2B):向工序(2A)中所得到的凝集粒子(1)中一次性或分多次添加树脂粒子(C),得到附着树脂粒子(C)而成的凝集粒子(2)的工序。

[0035] 需要说明的是,在实施工序(2A)和工序(2B)的情况下,工序(3)中的“工序(2)中所得的凝集粒子”是指“工序(2B)中所得的凝集粒子(2)”。另外,在实施工序(2A)而不实施工序(2B)的情况下,工序(3)中的“工序(2)中所得的凝集粒子”是指“工序(2A)中所得的凝集粒子(1)”。

[0036] 利用本发明的制造方法而可以得到脱模剂的脱离及露出得到抑制、印刷时的全图追随性优异的调色剂的详细机制尚不明确,但是考虑如下。

[0037] 如上所述,在利用化学法制备调色剂时,若在使脱模剂分散于水性介质中时使用表面活性剂,则因表面活性剂的高分散力,而尤其在融合时脱模剂容易从成为调色剂母体的凝集粒子脱离,或者脱模剂容易露出至调色剂粒子表面。为了防止这些情况,期望在尽可能不使用表面活性剂的前提下使脱模剂分散于介质中。在本发明中,使脱模剂粒子分散于含有复合树脂的树脂粒子中。在此认为:作为复合树脂而使用如下复合树脂,由此,借助具有适度极性的聚酯树脂链段(a1)而刚好将树脂粒子作为表面活性剂的替代品来使用,能够使脱模剂分散到水性介质中,其中,上述复合树脂具有含使醇成分与羧酸成分缩聚而得到的聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。另外,构成形成作为调色剂的母体的粘合树脂的树脂粒子(树脂粒子(B))的树脂,含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1),因此与复合树脂中的聚酯树脂链段(a1)容易相容(原文:なじみ),在凝集工序中容易利用搅拌混合使脱模剂粒子进入到树脂粒子(B)的集合体中。此外,在融合工序中,复合树脂与树脂粒子(B)的聚酯树脂链段彼此容易一体化,此时,认为:含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)与极性低的脱模剂良好地相容,因此抑制了脱模剂的脱离,并且抑制了脱模剂露出至调色剂表面,从而不会因脱模剂而损害调色剂的流动性,改善了印刷时的全图追随性。

[0038] 以下,对本发明的制造方法中使用的各成分及工序等进行说明。

[0039] <工序(1)>

[0040] 本发明的调色剂的制造方法中的工序(1)为将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序。

[0041] (脱模剂)

[0042] 作为脱模剂,可列举:矿物或石油系蜡;合成蜡;低分子量聚烯烃;硅酮蜡;脂肪酸酰胺;植物系蜡;动物系蜡等。

[0043] 作为矿物或石油系蜡,可列举蒙丹蜡、石蜡、费-托蜡等,从提高调色剂的脱模性及全图追随性的观点出发,优选石蜡。

[0044] 作为合成蜡,优选酯蜡。

[0045] 作为低分子量聚烯烃,优选聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等。

[0046] 作为脂肪酸酰胺,优选油酸酰胺、硬脂酸酰胺等。

[0047] 作为植物系蜡,优选巴西棕榈蜡、米糠蜡、小烛树蜡等。

[0048] 作为动物系蜡,优选蜜蜡等。

[0049] 其中,从提高调色剂的脱模性及全图追随性的观点出发,优选矿物或石油系蜡、合成蜡,更优选酯蜡及石蜡中的至少1种,进一步优选石蜡。

[0050] 例如,从提高调色剂的脱模性及全图追随性的观点出发,进一步优选使脱模剂含有95质量%以上的石蜡。

[0051] 从提高调色剂的脱模性及全图追随性的观点出发,脱模剂的熔点优选为60℃以上、更优选为65℃以上、进一步优选为70℃以上,另外,从提高调色剂的低温定影性、扩大能够定影的温度范围的观点出发,优选为100℃以下、更优选为95℃以下、进一步优选为90℃以下、更进一步优选为85℃以下。在并用2种以上的情况下,优选使任一者的熔点均为60℃以上且100℃以下。即,在并用2种以上脱模剂的情况下,优选含有至少2种熔点为60℃以上且100℃以下的脱模剂,更优选使任一脱模剂的熔点均为60℃以上且90℃以下。

[0052] 在本发明中,脱模剂的熔点利用实施例记载的方法求得。关于熔点,在并用2种以上的情况下,将所得的调色剂所含的脱模剂中的质量比最大的脱模剂的熔点作为本发明中脱模剂的熔点。需要说明的是,在全部为同一质量比的情况下,将最低熔点的脱模剂的熔点作为本发明中的脱模剂的熔点。

[0053] 从提高调色剂的脱模性及全图追随性的观点出发,脱模剂的使用量相对于调色剂中的树脂100质量份优选为1质量份以上、更优选为2质量份以上、进一步优选为3质量份以上,另外,从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0054] (树脂粒子(A))

[0055] 树脂粒子(A)含有复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。该树脂粒子(A)作为脱模剂的分散剂发挥功能。

[0056] 在本发明中,脱模剂粒子的主要特征之一在于含有树脂粒子(A)。认为:脱模剂借助具有适度极性的树脂粒子(A)而分散,因此即使不添加表面活性剂,也可得到稳定的分散液,且在凝集工序中利用搅拌混合而使脱模剂粒子容易进入到(粘合)树脂粒子(B)的集合体中,另外,进入的脱模剂粒子不易从凝集粒子分离。

[0057] (复合树脂)

[0058] 复合树脂含有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。

[0059] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点出发,树脂粒子(A)中的复合树脂的含量优选为90质量%以上、更优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为99质量%以上、再进一步优选为100质量%,并且为100质量%以下。

[0060] <<聚酯树脂链段(a1)>>

[0061] 构成树脂粒子(A)中所含的复合树脂的聚酯树脂链段(a1)的原料单体包含醇成分和酸成分,可以使用任意的醇成分、和作为酸成分的任意羧酸成分。

[0062] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点出发,构成链段(a1)的酸成分优选包含脂肪族羧酸。

[0063] 在本发明中,脂肪族羧酸成分是指:羧酸成分中,脂肪族二羧酸、三元以上的脂肪族多元羧酸以及它们的酐及它们的碳数1以上且3以下的烷基酯的统称。通过使构成链段(a1)的酸成分含有脂肪族羧酸成分,从而聚酯链的柔软性提高,可以得到能够分散脱模剂的体积中值粒径(D₅₀)的树脂粒子(A)。

[0064] 作为脂肪族二羧酸,可列举癸二酸、富马酸、马来酸、己二酸、琥珀酸、环己烷二甲酸、被碳数1以上且20以下的烷基或碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸等。作为被碳数1以上且20以下的烷基或碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸的具体例,可列举十二烷基琥珀酸、十二烯基琥珀酸、辛烯基琥珀酸等。作为三元以上的脂肪族多元羧酸的具体例,可列举丁烷-1,2,4-三甲酸、1,3,6-己烷三甲酸、环己烷-1,2,3-三甲酸等。

[0065] 其中,更优选选自富马酸、癸二酸、琥珀酸、被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸及其酸酐中的至少1种,进一步优选选自富马酸、癸二酸、及琥珀酸中的至少1种,更进一步优选富马酸及琥珀酸中的1种或2种。

[0066] 作为脂肪族羧酸以外的二羧酸的具体例,可列举芳香族二羧酸。作为芳香族二羧酸,可列举邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。其中,从提高调色剂的耐久性及带电性的观点出发,优选含有芳香族二羧酸,更优选为对苯二甲酸。

[0067] 作为脂肪族羧酸以外的三元以上的多元羧酸,可列举芳香族多元羧酸。作为三元以上的芳香族多元羧酸的具体例,可列举偏苯三酸、2,5,7-萘三甲酸、均苯四酸等。

[0068] 构成聚酯树脂链段(a1)的酸成分优选包含脂肪族羧酸,更优选至少包含脂肪族二羧酸,进一步优选包含脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸。

[0069] 羧酸成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0070] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点出发,构成聚酯树脂链段(a1)的酸成分中的脂肪族羧酸成分的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。

[0071] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点出发,构成聚酯树脂链段(a1)的酸成分中的芳香族二羧酸的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,并且优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下。

[0072] 作为醇成分,可列举芳香族二醇、主链碳数为2以上且12以下的脂肪族二醇、脂环式二醇、三元以上的多元醇或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物等。

[0073] 作为醇成分的优选具体例,可列举:聚氧丙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧

乙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等双酚A的碳数2以上且3以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物;氢化双酚A等脂环式二醇或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物;乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇等主链碳数2以上且12以下的脂肪族二醇或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物;甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨醇等三元以上的多元醇或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物等。上述醇成分可以组合使用2种以上。作为醇成分,从提高调色剂的耐久性的观点出发,优选含有芳香族二醇,更优选聚氧丙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等双酚A的碳数2以上且3以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物。

[0074] 该醇成分中的芳香族二醇的含量优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、更进一步优选为95摩尔%以上、更进一步优选为100摩尔%。

[0075] 构成聚酯树脂链段(a1)的成分中的上述酸成分及醇成分的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0076] 另外,酸成分相对于醇成分100摩尔份的比例优选为70摩尔份以上、更优选为75摩尔份以上、进一步优选为80摩尔份以上,并且优选为110摩尔份以下、更优选为105摩尔份以下、进一步优选为100摩尔份以下。

[0077] <<乙烯基系树脂链段(a2)>>

[0078] 乙烯基系树脂链段(a2)含有来自苯乙烯系化合物的构成单元。

[0079] 认为:该乙烯基系树脂链段(a2)与极性低的脱模剂良好地相容,因此抑制凝集、及融合时脱模剂的脱离,并且抑制脱模剂露出至调色剂表面,从而不会因脱模剂而损害调色剂的流动性,改善印刷时的全图追随性。

[0080] 另外,乙烯基系树脂链段(a2)优选含有除苯乙烯系化合物以外的来自乙烯基单体的构成单元。

[0081] 作为苯乙烯系化合物,可列举取代或未取代的苯乙烯。作为取代基,可列举例如碳数1以上且5以下的烷基、卤素原子、碳数1以上且5以下的烷氧基、磺酸基或其盐等。

[0082] 作为苯乙烯系化合物,优选苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸或其盐等苯乙烯类,更优选包含苯乙烯,进一步优选苯乙烯。

[0083] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分即原料乙烯基单体中的、苯乙烯系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,而且优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。

[0084] 作为苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体,可列举:(甲基)丙烯酸烷基(碳数1以上且24以下)酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯等(甲基)丙烯酸酯;乙烯、丙烯、丁二烯等烯烃类;氯乙烯等卤代乙烯类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类;乙烯基甲基醚等乙烯基醚类;偏二氯乙烯等偏二卤乙烯;N-乙烯基吡咯烷酮等N-乙烯基化合物等中的1种或2种以上。其中,从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,优选(甲基)丙烯酸酯,

更优选(甲基)丙烯酸烷基(碳数1以上且24以下)酯。

[0085] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳数优选为1以上、更优选为6以上、进一步优选为8以上、更进一步优选为10以上,另外,从单体的获得容易性的观点出发,优选为24以下、更优选为22以下、进一步优选为20以下。

[0086] 具体而言,可列举:(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(异或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸(异)戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(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)十二烷酯、(甲基)丙烯酸(异)棕榈酯、(甲基)丙烯酸(异)硬脂酯、(甲基)丙烯酸(异)二十二烷基酯等,优选(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯及(甲基)丙烯酸硬脂酯中的1种或2种,更优选丙烯酸-2-乙基己酯或甲基丙烯酸硬脂酯。

[0087] 需要说明的是,“(异或叔)”及“(异)”是指存在这些基团的情况和不存在这些基团的情况两者,在不存在这些基团的情况下,表示“正”。另外,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0088] 其中,从单体的获得容易性、以及抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,优选单独的苯乙烯、或者苯乙烯与(甲基)丙烯酸酯的并用,更优选苯乙烯与(甲基)丙烯酸酯的并用,进一步优选苯乙烯与烷基的碳数8以上且20以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的并用。

[0089] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分即原料乙烯基单体中的、除苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,而且优选为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。

[0090] 若使用两反应性单体作为复合树脂的原料单体,则该两反应性单体与聚酯树脂链段(a1)和乙烯基系树脂链段(a2)两者发生反应,由此可以适合制造复合树脂。来自该两反应性单体的构成单元成为聚酯树脂链段(a1)与乙烯基系树脂链段(a2)的结合点。

[0091] 作为两反应性单体,可列举在分子内具有选自羟基、羧基、环氧基、伯氨基及仲氨基中的至少1种官能团的乙烯基单体。其中,从反应性的观点出发,优选具有羟基和/或羧基的乙烯基单体,更优选具有羧基的乙烯基单体。作为该具有羧基的乙烯基单体,具体而言,可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸等,其中,从缩聚反应和加聚反应两者的反应性的观点出发,优选选自丙烯酸及甲基丙烯酸中的1种以上,更优选丙烯酸。

[0092] 从包含苯乙烯系化合物作为构成单元的加成聚合物在聚酯树脂中的分散性以及加聚反应及缩聚反应的反应控制的观点出发,两反应性单体的使用量,相对于聚酯树脂链段(a1)的原料即醇成分总量100摩尔份优选为1摩尔份以上、更优选为3摩尔份以上、进一步优选为5摩尔份以上、更进一步优选为8摩尔份以上,而且优选为30摩尔份以下、更优选为25摩尔份以下、进一步优选为20摩尔份以下。

[0093] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分中的、苯乙烯系化合物、其他乙烯基单体和两反应性单体的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0094] <<复合树脂的物性等>>

[0095] 如上所述,复合树脂具有上述的聚酯树脂链段(a1)、上述的乙烯基系树脂链段(a2)和根据需要的上述两反应性单体来源的构成部分。

[0096] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,复合树脂中的聚酯树脂链段(a1)的含量优选为40质量%以上、更优选为45质量%以上、进一步优选为55质量%以上,而且优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下。

[0097] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,复合树脂中的乙烯基系树脂链段(a2)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15质量%以上,而且,从提高调色剂的低温定影性的观点出发,优选为60质量%以下、更优选为55质量%以下、进一步优选为45质量%以下。

[0098] 从抑制脱模剂的脱离及露出、得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,复合树脂的软化点优选为70℃以上、更优选为75℃以上、进一步优选为80℃以上、更进一步优选为85℃以上,而且优选为140℃以下、更优选为135℃以下、进一步优选为130℃以下、更进一步优选为125℃以下。

[0099] 从同样的观点出发,复合树脂的玻璃化转变温度优选为30℃以上、更优选为35℃以上、进一步优选为40℃以上,而且优选为75℃以下、更优选为70℃以下、进一步优选为65℃以下。

[0100] 从提高水性介质中的含有复合树脂的树脂粒子(A)的分散稳定性的观点、以及抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,复合树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为12mgKOH/g以上,而且优选为40mgKOH/g以下、更优选为35mgKOH/g以下、进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0101] 复合树脂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0102] 需要说明的是,在混合使用2种以上复合树脂的情况下,其软化点、玻璃化转变温度及酸值分别是以2种以上的复合树脂的混合物的形式利用实施例记载的方法而得到的值。

[0103] <<复合树脂的制造方法>>

[0104] 复合树脂优选利用以下的(i)~(iii)中的任一方法来制造。需要说明的是,从反应性的观点出发,两反应性单体优选与乙烯基系树脂成分的原料单体一起供给到反应体系中。另外,从反应性的观点出发,可以使用酯化催化剂、酯化助催化剂等催化剂,也可以进一步使用聚合引发剂及阻聚剂。

[0105] (i) 在基于醇成分及羧酸成分的缩聚反应的工序(以下也称作“工序(A)”)之后,进行基于乙烯基系树脂成分的原料单体及根据需要的两反应性单体的加成聚合反应的工序(以下也称作“工序(B)”)的方法。

[0106] 需要说明的是,也可以在工序(A)中将羧酸成分的一部分供于缩聚反应,接着实施工序(B)后,再度升高反应温度,并向聚合体系中添加剩余量的羧酸成分,再进一步进行工序(A)的缩聚反应及根据需要的与两反应性单体的反应。

[0107] (ii) 在基于乙烯基系树脂成分的原料单体及两反应性单体的加成聚合反应的工序(B)之后,进行基于聚酯树脂成分的原料单体的缩聚反应的工序(A)。

[0108] (iii) 同时进行基于醇成分及羧酸成分的缩聚反应的工序(A)、和基于乙烯基系树脂成分的原料单体及两反应性单体的加成聚合反应的工序(B)的方法。

[0109] 在以上之中,从缩聚反应的反应温度的自由度高的方面出发,优选方法(i)。

[0110] 上述(i)~(iii)的方法优选在同一容器内进行。

[0111] 从复合树脂的生产率的观点出发,缩聚反应的温度优选为180℃以上、更进一步优选为200℃以上,而且优选为260℃以下、更优选为250℃以下。

[0112] 另外,优选通过在缩聚反应的后半段对反应体系进行减压来促进反应。

[0113] 加成聚合反应的温度根据所使用的聚合引发剂的种类等不同,但是从复合树脂的生产率的观点出发,优选为110℃以上、更优选为130℃以上,而且优选为220℃以下、更优选为210℃以下。

[0114] 作为适合于上述缩聚反应的酯化催化剂,可以使用二丁基氧化锡、二(2-乙基己酸)锡(II)等锡化合物、双三乙醇胺二异丙基钛酸酯等钛化合物等酯化催化剂。其中,优选锡化合物,更优选二(2-乙基己酸)锡(II)。

[0115] 酯化催化剂的使用量没有限制,但是,相对于醇成分与羧酸成分的总量100质量份,优选为0.01质量份以上、更优选为0.1质量份以上、进一步优选为0.3质量份以上,而且优选为5质量份以下、更优选为2质量份以下、进一步优选为1质量份以下。

[0116] 作为酯化助催化剂,可列举:连苯三酚、没食子酸(与3,4,5-三羟基苯甲酸相同)、没食子酸酯等连苯三酚化合物;2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,2',3,4-四羟基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物;表没食子儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯等儿茶素衍生物等。从反应性的观点出发,优选没食子酸。

[0117] 从反应性的观点出发,缩聚反应中的酯化助催化剂的使用量相对于醇成分与羧酸成分的总量100质量份优选为0.001质量份以上、更优选为0.01质量份以上、进一步优选为0.03质量份以上,而且优选为0.5质量份以下、更优选为0.2质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下。

[0118] 作为缩聚反应中的自由基阻聚剂,可列举4-叔丁基儿茶酚等。自由基阻聚剂的使用量相对于醇成分与羧酸成分的总量100质量份优选为0.001质量份以上、更优选为0.005质量份以上,并且优选为0.5质量份以下、更优选为0.1质量份以下。

[0119] 作为加成聚合反应的聚合引发剂,可以使用过氧化二丁基等过氧化物、过硫酸钠等过硫酸盐、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等公知的自由基聚合引发剂。

[0120] 自由基聚合引发剂的使用量相对于乙烯基系树脂链段(a2)的原料单体100质量份优选为1质量份以上、更优选为3质量份以上,而且优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下。

[0121] (树脂粒子(A)的任意成分)

[0122] 作为构成树脂粒子(A)的树脂,除上述的复合树脂以外,还可以使用用于调色剂的公知的树脂、例如聚酯树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯、聚氨酯等。

[0123] (树脂粒子(A)的水分散液及其制造方法)

[0124] 树脂粒子(A)的水分散液为使上述的树脂粒子(A)分散于水性介质中的水分散液。该树脂粒子(A)可以适合通过将上述的复合树脂、以及根据需要的表面活性剂及上述任意成分在水性介质中混合来制造。

[0125] 作为得到树脂粒子(A)的水分散液的方法,可列举:在水性介质中添加复合树脂等,利用分散机等进行分散处理的方法;在复合树脂等中缓缓地添加水性介质而使其转相乳化的方法等,优选采用转相乳化的方法。

[0126] (转相乳化)

[0127] 作为转相乳化法,可列举:在使复合树脂及其他上述任意成分溶解于有机溶剂而得的溶液中,添加水性介质而进行转相乳化的方法(以下也简称作“方法(1-1)”);以及在将复合树脂及其他上述的任意成分熔融并混合而得的树脂混合物中,添加水性介质而进行转相乳化的方法(以下也简称为“方法(1-2)”)。

[0128] 若采用转相乳化,则即使不使用表面活性剂,也能制造树脂粒子(A)的水分散液,因此抑制脱模剂的脱离及露出,调色剂的全图追随性提高。

[0129] 在本发明中,在将树脂粒子(A)制成水分散液时,从有效地利用树脂粒子(A)所带来的分散稳定化来提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点、在后续的凝集工序中得到均匀的凝集粒子的观点、以及抑制脱模剂从凝集粒子脱离的观点出发,优选不使用表面活性剂的条件,但是,从提高树脂粒子(A)的水分散液的分散稳定性的观点出发,也可以在不阻碍本发明效果的范围使用表面活性剂。

[0130] 树脂粒子(A)作为脱模剂的分散剂发挥功能,因此在即使不使用表面活性剂也容易制造更均质的树脂粒子(A)的水分散液的方面,优选方法(1-1)。

[0131] 首先,对水性介质及表面活性剂进行说明,接着,对采用转相乳化的树脂粒子(A)的水分散液的制造方法进行说明。

[0132] (水性介质)

[0133] 作为在树脂粒子(A)的水分散液的制造中所使用的水性介质,优选以水为主成分的水性介质,从提高树脂粒子(A)的水分散液的分散稳定性的观点及环境性的观点出发,水性介质中的水的含量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。作为水,优选使用脱离子水或蒸馏水。

[0134] 作为可以与水一起构成水性介质的除水以外的成分,使用碳数1以上且5以下的烷基醇;丙酮、甲乙酮等碳数3以上且5以下的二烷基酮;四氢呋喃等环状醚等溶解于水的有机溶剂。其中,从防止有机溶剂混入至调色剂中的观点出发,优选不溶解聚酯树脂的碳数1以上且5以下的烷基醇,更优选甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇。

[0135] (表面活性剂)

[0136] 作为表面活性剂,可列举非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂等,其中,优选非离子性表面活性剂,更优选并用非离子性表面活性剂与阴离子性表面活性剂或阳离子性表面活性剂,从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,进一步优选并用非离子性表面活性剂和阴离子性表面活性剂。

[0137] 在并用非离子性表面活性剂和阴离子性表面活性剂的情况下,从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,非离子性表面活性剂与阴离子性表面活性剂的质量比(非离子性表面活性剂/阴离子性表面活性剂)优选为0.3以上、更优选为0.5以上,并且优选为10以下、更优选为5以下、进一步优选为2以下。

[0138] 作为非离子性表面活性剂的例子,可列举聚氧乙烯烷基或烯基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、氧乙烯/氧丙烯嵌段共聚物等。

[0139] 作为聚氧乙烯烷基或烯基醚,可列举聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚等。

[0140] 作为聚氧乙烯烷基芳基醚,可列举聚氧乙烯壬基苯基醚等。

[0141] 作为聚氧乙烯脂肪酸酯,可列举聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙

二醇单油酸酯等。

[0142] 作为非离子性表面活性剂,从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,优选聚氧乙烯烷基或烯基醚,更优选聚氧乙烯月桂基醚。

[0143] 作为阴离子性表面活性剂的例子,可列举烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐等,从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,优选烷基苯磺酸盐、烷基醚硫酸盐。

[0144] 作为烷基苯磺酸盐,优选烷基苯磺酸的碱金属盐,更优选烷基苯磺酸钠。另外,作为烷基,优选十二烷基。作为烷基苯磺酸盐,优选十二烷基苯磺酸盐,更优选十二烷基苯磺酸的碱金属盐,进一步优选十二烷基苯磺酸钠。

[0145] 作为烷基硫酸盐,优选烷基硫酸的碱金属盐,更优选烷基硫酸钠。另外,作为烷基,优选十二烷基。作为烷基硫酸盐,更优选十二烷基硫酸的碱金属盐,进一步优选十二烷基硫酸钠。

[0146] 作为烷基醚硫酸盐,优选烷基醚硫酸的碱金属盐,更优选烷基醚硫酸钠。另外,作为烷基,优选十二烷基。作为烷基醚硫酸盐,优选十二烷基醚硫酸盐,更优选十二烷基醚硫酸的碱金属盐,进一步优选十二烷基醚硫酸钠。

[0147] 作为阳离子性表面活性剂的例子,优选季铵盐,可列举烷基苄基二甲基氯化铵、烷基三甲基氯化铵等。

[0148] 从抑制脱模剂从凝集粒子脱离的观点出发,优选不使用表面活性剂。从该观点出发,表面活性剂的使用量相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为5质量份以下、更进一步优选为2质量份以下。

[0149] 但是,在因基于使树脂粒子(A)的水分散液的分散稳定性进一步提高等情况而使用表面活性剂的情况下,表面活性剂的使用量相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上。

[0150] <<方法(1-1)>>

[0151] 方法(1-1)为以下方法:首先,使复合树脂及其他上述的任意成分溶解于有机溶剂,得到含有复合树脂及其他任意成分的混合物的有机溶剂溶液,接着,在所得的溶液中添加水性介质,进行转相乳化。

[0152] 《有机溶剂》

[0153] 作为有机溶剂,从溶解复合树脂使向水性介质的转相容易的观点出发,在以溶解性参数(SP值:POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION 1989by John Wiley&Sons,Inc)来表示时,优选为 $15.0\text{MPa}^{1/2}$ 以上、更优选为 $16.0\text{MPa}^{1/2}$ 以上、进一步优选为 $17.0\text{MPa}^{1/2}$ 以上,而且优选为 $26.0\text{MPa}^{1/2}$ 以下、更优选为 $24.0\text{MPa}^{1/2}$ 以下、进一步优选为 $22.0\text{MPa}^{1/2}$ 以下。

[0154] 作为具体例,可列举以下的有机溶剂。需要说明的是,以下的有机溶剂的名称的右侧的括号内为SP值,单位为 $\text{MPa}^{1/2}$ 。即,作为具体例,可列举:乙醇(26.0)、异丙醇(23.5)及异丁醇(21.5)等醇系溶剂;丙酮(20.3)、甲乙酮(19.0)、甲基异丁基酮(17.2)及二乙基酮(18.0)等酮系溶剂;二丁基醚(16.5)、四氢呋喃(18.6)及二噁烷(20.5)等醚系溶剂;乙酸乙酯(18.6)、乙酸异丙酯(17.4)等乙酸酯系溶剂。其中,从容易自水性介质添加后的混合液中除去观点出发,优选为选自酮系溶剂及乙酸酯系溶剂中的至少1种,更优选为选自甲乙酮、乙酸乙酯及乙酸异丙酯中的至少1种,进一步优选为甲乙酮。

[0155] 从溶解复合树脂、使向水性介质的转相容易的观点,提高树脂粒子(A)的分散稳定性的观点出发,有机溶剂与构成树脂粒子(A)的成分的质量比(有机溶剂/树脂粒子(A))优选为0.1以上、更优选为0.5以上、进一步优选为0.8以上,而且优选为4以下、更优选为3以下、进一步优选为2以下。

[0156] 在方法(1-1)中,优选将中和剂添加到溶液中。作为中和剂,可列举碱性物质。作为碱性物质,可列举例如:氢氧化锂、氢氧化钠及氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氨、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、二乙醇胺、三乙醇胺及三丁基胺等含氮碱性物质,它们之中,从提高树脂粒子(A)的分散稳定性和凝集性的观点出发,优选为碱金属的氢氧化物,更优选为氢氧化钠、氢氧化钾。

[0157] 基于中和剂的复合树脂的中和度(摩尔%)优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上,而且优选为150摩尔%以下、更优选为120摩尔%以下、进一步优选为100摩尔%以下。

[0158] 需要说明的是,复合树脂的中和度(摩尔%)可以根据下述式求得。

[0159] 中和度 = $\{[\text{中和剂的添加质量 (g) / 中和剂的当量}] / ([\text{复合树脂的酸值 (mgKOH/g)} \times \text{树脂的质量 (g)}] / (56 \times 1000))\} \times 100$

[0160] 从提高树脂粒子(A)的分散稳定性的观点、及在之后的凝集工序中得到均匀的凝集粒子的观点出发,所添加的水性介质的量相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为100质量份以上、更优选为200质量份以上、进一步优选为300质量份以上,而且优选为900质量份以下、更优选为800质量份以下、进一步优选为600质量份以下。

[0161] 从提高树脂粒子(A)的分散稳定性的观点出发,添加水性介质时的温度优选为树脂的玻璃化转变温度以上。具体而言,从提高树脂粒子(A)的分散稳定性的观点出发,添加水性介质时的温度优选为30℃以上、更优选为50℃以上、进一步优选为60℃以上,而且优选为85℃以下、更优选为80℃以下、进一步优选为75℃以下。

[0162] 从得到小粒径的树脂粒子(A)的观点出发,水性介质的添加速度在直至转相结束为止,相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为0.1质量份/分钟以上、更优选为0.5质量份/分钟以上、进一步优选为1质量份/分钟以上、更进一步优选为5质量份/分钟以上,而且优选为50质量份/分钟以下、更优选为30质量份/分钟以下、进一步优选为20质量份/分钟以下、更进一步优选为10质量份/分钟以下。对转相后的水性介质的添加速度并无限制。

[0163] 在转相乳化后,可以根据需要具有从转相乳化所得的分散液除去有机溶剂的工序。

[0164] 有机溶剂的除去方法并无特别限定,可以使用任意的的方法,但是由于溶解于水性介质因此优选进行蒸馏。另外,有机溶剂也可以不被完全除去而残留于水分散液中。此时,有机溶剂的残留量在水分散液中优选为1质量%以下、更优选为0.5质量%以下、进一步优选实质为0%。

[0165] 需要说明的是,该“实质为0%”是指树脂粒子的水性分散液中的有机溶剂的残留量为0.01质量%以下,更进一步优选为0.001质量%以下。

[0166] 在利用蒸馏除去有机溶剂的情况下,优选边进行搅拌边升温至所使用的有机溶剂的沸点以上的温度而进行蒸馏除去。另外,从维持树脂粒子(A)的分散稳定性的观点出发,更优选在减压下升温至在该压力下使用的有机溶剂的沸点以上的温度进行蒸馏除去。需要

说明的是,可以在减压后进行升温,也可以在升温后进行减压。从维持树脂粒子(A)的分散稳定性的观点出发,优选在温度及压力恒定的条件下进行蒸馏除去。

[0167] <<方法(1-2)>>

[0168] 方法(1-2)为:在将树脂及根据需要的其他上述的任意成分熔融并混合而得的树脂混合物中,添加水性介质进行转相乳化的方法。

[0169] 在方法(1-2)中,首先,将树脂、根据需要的表面活性剂、其他上述的任意成分熔融并混合,得到树脂混合物。

[0170] 在树脂包含多种树脂的情况下,可以使用预先将多种树脂混合后的树脂混合物,也可以在添加其他成分时同时进行添加,进行熔融并混合而得到树脂混合物。

[0171] 作为得到树脂混合物的方法,优选以下方法:将树脂、根据需要的表面活性剂、其他上述的任意成分及中和剂加入到容器中,边利用搅拌机进行搅拌,边将树脂熔融而进行均匀混合的方法。

[0172] 作为中和剂的优选形态,与上述方法(1-1)相同。

[0173] 从得到均质的树脂粒子的观点出发,将树脂熔融并混合时的温度优选为树脂的玻璃化转变温度以上,并且优选为水性介质的沸点以下。具体而言,优选为70℃以上、更优选为80℃以上、进一步优选为90℃以上,并且优选为100℃以下、更优选为98℃以下。

[0174] 接着,在上述的树脂混合物中添加水性介质,进行转相,得到树脂粒子(A)的水分散液。

[0175] 从得到均质的树脂粒子的观点出发,添加水性介质时的温度优选为树脂的玻璃化转变温度以上,并且优选为水性介质的沸点以下。具体而言,优选为70℃以上、更优选为80℃以上、进一步优选为90℃以上,并且优选为100℃以下、更优选为98℃以下。

[0176] 水性介质的优选使用量及优选添加速度与上述方法(1-1)相同。

[0177] (树脂粒子(A)的水分散液的物性等)

[0178] 从提高调色剂的生产率的观点及提高树脂粒子(A)的水分散液的分散稳定性的观点出发,利用转相乳化得到的树脂粒子(A)的水分散液的固体成分浓度优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,而且优选为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、更进一步优选为25质量%以下。

[0179] 需要说明的是,固体成分为不挥发性成分的总量。

[0180] 从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,水分散液中的树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)优选为0.02 μm 以上、更优选为0.03 μm 以上、进一步优选为0.04 μm 以上,而且优选为1.00 μm 以下、更优选为0.50 μm 以下、进一步优选为0.20 μm 以下、更进一步优选为0.10 μm 以下、更进一步优选为0.09 μm 以下、更进一步优选为0.08 μm 以下。在此,体积平均粒径(D_v)利用实施例中记载的方法求得。

[0181] (脱模剂粒子的水分散液的制造)

[0182] 脱模剂粒子的水分散液通过将上述的脱模剂、上述的树脂粒子(A)的水分散液和根据需要的水性介质混合来得到。

[0183] 在工序(1)中,通过使用脱模剂和树脂粒子(A)来制造脱模剂粒子,从而使聚酯树脂链段(a1)具有适度的极性,因此即使不特别使用表面活性剂,也能使脱模剂分散到水性介质中。

[0184] 脱模剂粒子的水分散液优选通过在脱模剂的熔点以上的温度下将脱模剂、树脂粒子(A)和根据需要的水性介质使用分散机进行分散而得到。作为所使用的分散机,从扩大所得调色剂的能够定影的温度范围的观点及提高耐久性的观点出发,优选均质机、高压分散机、超声波分散机等,更优选超声波分散机。分散时间只要根据所使用的分散机进行适当设定即可。

[0185] 作为超声波分散机,可列举例如超声波均质机。作为其市售品,可列举“US-150T”、“US-300T”、“US-600T”(日本精机制作所制)、SONIFIER 4020-400、SONIFIER 4020-800(BRANSON公司制)。

[0186] 另外,也可以在使用上述分散机之前,将脱模剂、树脂粒子(A)的水分散液及根据需要的水性介质预先用均质混合机、球磨机等混合机进行预分散。

[0187] 本制造中使用的水性介质的优选方式与得到上述树脂粒子(A)时使用的方式相同。

[0188] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点、抑制脱模剂的脱离及露出的观点、在之后的凝集工序中得到均匀的凝集粒子的观点、以及即使在融合工序的加热后仍使调色剂中含有脱模剂的观点出发,脱模剂与树脂粒子(A)的质量比(脱模剂/树脂粒子(A))优选为100/1~100/100、更优选为100/10~100/60、进一步优选为100/20~100/50、更进一步优选为100/25~100/45。

[0189] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,脱模剂粒子的水分散液优选不含有表面活性剂,但是只要为不阻碍本发明效果的程度,则也可以含有表面活性剂。

[0190] 从该观点出发,在含有表面活性剂的情况下,表面活性剂相对于脱模剂粒子中的脱模剂100质量份的量优选为1质量份以下、更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下,另外,在为了提高脱模剂粒子的分散稳定性而使用表面活性剂的情况下,优选为0.01质量份以上、更优选为0.02质量份以上、进一步优选为0.05质量份以上。

[0191] 工序(1)中,优选将脱模剂和树脂粒子(A)添加到水性介质中,并且边在脱模剂的熔点以上的温度进行加热边使其分散。

[0192] 具体而言,从提高脱模剂粒子的水分散液的生产率的观点出发,该分散时的加热温度优选为脱模剂的熔点以上且80℃以上、更优选为85℃以上、进一步优选为90℃以上,并且优选为100℃以下、更优选为98℃以下、进一步优选为95℃以下。

[0193] 另外,从提高脱模剂粒子的水分散液的生产率的观点出发,分散时的加热时间优选为5分钟以上、更优选为10分钟以上、进一步优选为15分钟以上,并且优选为3小时以下、更优选为2小时以下、进一步优选为1小时以下。

[0194] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点、容易操作的观点及提高调色剂的生产率的观点出发,脱模剂粒子的水分散液的固体成分浓度优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,并且优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为25质量%以下。

[0195] 从在之后的凝集工序中得到均匀的凝集粒子的观点、以及抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,脱模剂粒子的体积中值粒径(D_{50})优选为0.05 μm 以上、更优选为0.20 μm 以上、进一步优选为0.40 μm 以上、更进一步优选为0.45

μm 以上,并且优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.80\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.70\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $0.65\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $0.60\mu\text{m}$ 以下。

[0196] 从提高脱模剂粒子的分散稳定性的观点、以及抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,脱模剂粒子的体积中值粒径(D_{50})与树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)之比(脱模剂粒子的体积中值粒径(D_{50})/树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v))优选为1.0以上、更优选为3.0以上、进一步优选为5.0以上,而且优选为50以下、更优选为30以下、进一步优选为15以下、更进一步优选为12以下、更进一步优选为10以下、更进一步优选为8.5以下。

[0197] <工序(2)>

[0198] 工序(2)为:将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序。

[0199] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,相对于工序(2)中使用的树脂粒子(B)的总量100质量份,脱模剂粒子的量优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上、更进一步优选为3质量份以上,并且优选为15质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为8质量份以下、更进一步优选为6质量份以下。

[0200] 另外,工序(2)可以包含以下的工序(2A),也可以在工序(2A)之后进一步包含工序(2B)。

[0201] 工序(2A):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B)的水分散液及凝集剂在水性介质中混合而得到凝集粒子(1)的工序

[0202] 工序(2B):在工序(2A)中所得的凝集粒子(1)中一次性或分多次添加树脂粒子(B),得到附着树脂粒子(B)而成的凝集粒子(2)(附着树脂粒子(B)的凝集粒子)的工序

[0203] 需要说明的是,在工序(2)、特别是工序(2A)中,可以添加着色剂。

[0204] 另外,有时将工序(2A)中添加的树脂粒子(B)称作树脂粒子(B1),并且将工序(2B)中添加的树脂粒子(B)称作树脂粒子(B2)。

[0205] (树脂粒子(B))

[0206] 树脂粒子(B)作为调色剂的粘合树脂发挥功能。

[0207] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到全图追随性优异的调色剂的观点出发,本发明中的树脂粒子(B)含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)。

[0208] 认为:与形成作为调色剂母体的粘合树脂的树脂粒子(B)相一致,在作为脱模剂的分散剂发挥功能的树脂粒子(A)中也含有聚酯树脂链段(a1),由此工序(1)中所得的脱模剂粒子与树脂粒子(B)的亲合性提高,而且,由于脱模剂粒子不含有表面活性剂或含量少,因此在工序(2)中,即便在使脱模剂粒子与树脂粒子(B)凝集后脱模剂也不易脱离,而且脱模剂露出至调色剂表面的情况得到抑制,因此改善了印刷时的全图追随性。

[0209] (构成树脂粒子(B)的树脂)

[0210] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到全图追随性优异的调色剂的观点出发,树脂粒子(B)含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)。即,构成树脂粒子(B)的树脂可以含有50质量%以上的聚酯树脂,也可以含有具有50质量%以上聚酯链段(b1)的复合树脂,作为构成树脂粒子(B)的树脂,只要含有50质量%以上的相当于聚酯的部分即可。

[0211] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,构成树脂粒子(B)的树脂中的聚酯树脂链段(b1)的含量在树脂中为50质量%以上、优选为55质量%以上、更优选为58质量%以上、进一步优选为60质量%以上。

[0212] 作为构成树脂粒子(B)的树脂,除聚酯树脂以外,还可以使用用于调色剂的公知的树脂,例如苯乙烯-丙烯酸共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯、聚氨酯等。另外,作为构成树脂粒子(B)的树脂,也可以使用上述具有聚酯树脂链段(a1)和乙烯基系树脂链段(a2)的复合树脂。

[0213] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,树脂粒子(B)中的树脂的含量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上,另外,从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,优选为100质量%以下、更优选为99质量%以下、进一步优选为98质量%以下。

[0214] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,构成树脂粒子(B)的树脂中的聚酯树脂及上述的复合树脂的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0215] 在使用复合树脂作为构成树脂粒子(B)的树脂的情况下,可以使用的复合树脂的详细情况如关于构成树脂粒子(A)的复合树脂所说明的那样,可以使用与树脂粒子(A)中的复合树脂相同的复合树脂,也可以使用不同的复合树脂。

[0216] <<聚酯树脂>>

[0217] 在使用聚酯树脂作为构成树脂粒子(B)的树脂的情况下,构成该聚酯树脂的原料单体包含醇成分和酸成分,可以使用任意的醇成分和作为酸成分的任意羧酸成分。

[0218] 作为羧酸成分,可列举脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、三元以上的多元羧酸、以及它们的酸酐及它们的碳数1以上且3以下的烷基酯等。

[0219] 作为脂肪族二羧酸,适合使用与上述的构成链段(a1)的酸成分同样的脂肪族二羧酸。其中,更优选选自富马酸、己二酸、被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸、癸二酸、琥珀酸及其酸酐中的至少1种,进一步优选选自富马酸、己二酸、以及被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸的酸酐中的至少1种。

[0220] 作为芳香族二羧酸,可列举例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。其中,从提高调色剂的耐久性及带电性的观点出发,优选含有芳香族二羧酸,更优选对苯二甲酸。

[0221] 作为三元以上的多元羧酸,可列举芳香族多元羧酸。作为三元以上的芳香族多元羧酸的具体例,可列举偏苯三酸、2,5,7-萘三甲酸、均苯四酸等,其中,从提高调色剂的低温定影性及耐久性的观点出发,优选偏苯三酸及其酸酐,更优选偏苯三酸酐。

[0222] 羧酸成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0223] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,构成聚酯树脂的酸成分中的脂肪族二羧酸成分的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,另外,从提高调色剂的耐久性的观点出发,优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为93质量%以下。

[0224] 作为醇成分,可列举芳香族二醇、主链碳数2以上且12以下的脂肪族二醇、脂环式二醇、三元以上的多元醇、或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且

16以下)加成物等。

[0225] 作为醇成分的优选具体例,适合使用与上述的构成链段(a1)的酸成分同样的醇成分。其中,从提高调色剂的耐久性的观点出发,优选芳香族二醇及脂环式二醇,更优选聚氧丙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等的双酚A的碳数2以上且3以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物。另外,也可以含有2,2'-双(4-羟基环己基)丙烷等氢化双酚A。

[0226] 该醇成分中的芳香族二醇的含量优选为60摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、更进一步优选为95摩尔%以上、更进一步优选为100摩尔%。

[0227] 聚酯树脂例如可以通过将上述醇成分和上述羧酸成分在不活泼气体气氛中根据需要使用酯化催化剂、阻聚剂等进行缩聚来制造。此时,可以适合使用在上述的复合树脂的制造中所例示的缩聚反应的条件及酯化催化剂、酯化助催化剂、阻聚剂等。

[0228] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,构成树脂粒子(B)的树脂的软化点优选为80℃以上、更优选为85℃以上、进一步优选为88℃以上,并且优选为110℃以下、更优选为105℃以下、进一步优选为100℃以下、更进一步优选为95℃以下。

[0229] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,构成树脂粒子(B)的树脂的玻璃化转变温度优选为30℃以上、更优选为32℃以上、进一步优选为35℃以上,并且优选为60℃以下、更优选为55℃以下、进一步优选为50℃以下。

[0230] 从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点出发,构成树脂粒子(B)的树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上、更优选为6mgKOH/g以上、进一步优选为8mgKOH/g以上、更进一步优选为10mgKOH/g以上,并且优选为35mgKOH/g以下、更优选为32mgKOH/g以下、进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0231] 软化点、玻璃化转变温度及酸值可以通过调节醇成分和羧酸成分的种类、投料比率、缩聚的温度、反应时间而得到所需的范围。

[0232] 聚酯树脂链段(b1)的来源成分中的、上述酸成分及醇成分的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0233] 另外,酸成分相对于醇成分100摩尔份的比例优选为70摩尔份以上、更优选为75摩尔份以上、进一步优选为80摩尔份以上,并且优选为120摩尔份以下、更优选为110摩尔份以下、进一步优选为105摩尔份以下。

[0234] (树脂粒子(B)中的其他成分)

[0235] 可以在不损害本发明效果的范围,使树脂粒子(B)中含有着色剂、脱模剂、带电控制剂。另外,也可以根据需要含有纤维状物质等增强填充剂、抗氧化剂、抗老化剂等添加剂等。

[0236] 需要说明的是,关于着色剂,优选如后述那样预先准备与树脂粒子(B)不同的含着着色剂的粒子,并使该含着着色剂的粒子与树脂粒子(B)一起凝集而制成凝集粒子。

[0237] (树脂粒子(B)的制造)

[0238] 树脂粒子(B)优选利用将树脂、根据需要的表面活性剂、其他上述的任意成分分散于水性介质中而得到树脂粒子(B)的水分散液的方法来制造。

[0239] 作为在树脂粒子(B)的水分散液的制造中使用的水性介质,优选与在上述树脂粒子(A)的水分散液的制造中使用的水性介质同样地以水为主成分的水性介质,从提高树脂粒子(B)的水分散液的分散稳定性的观点及环境性的观点出发,水性介质中的水的含量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。作为水,优选使用脱离子水或蒸馏水。

[0240] 作为得到树脂粒子(B)的水分散液的方法,优选基于在上述树脂粒子(A)的水分散液的制造中说明的转相乳化的方法,所使用的中和剂、表面活性剂等、分散条件等的优选方式也相同。

[0241] 从抑制脱模剂的脱离及露出的观点、提高调色剂的全图追随性、脱模性及低温定影性的观点出发,可以不使用表面活性剂,但是,从在水性介质中的分散稳定性的观点出发,也可以含有少量表面活性剂。表面活性剂的优选例如上述所示。

[0242] 从在水性介质中的分散稳定性的观点出发,表面活性剂相对于树脂粒子(B)100质量份的使用量优选为0质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上,另外,从抑制脱模剂的脱离及露出的观点、提高调色剂的全图追随性、脱模性及低温定影性的观点出发,优选为20质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0243] 从提高树脂粒子的水分散液的分散稳定性的观点、容易操作的观点及提高调色剂的生产率的观点出发,树脂粒子(B)的水分散液的固体成分浓度优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,并且优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为35质量%以下。需要说明的是,在固体成分中包含树脂、颜料、表面活性剂等不挥发性成分。

[0244] 从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,树脂粒子(B)的水分散液中的树脂粒子(B)的体积中值粒径(D₅₀)优选为0.02μm以上、更优选为0.05μm以上、进一步优选为0.08μm以上,并且优选为1.00μm以下、更优选为0.50μm以下、进一步优选为0.30μm以下。

[0245] (着色剂)

[0246] 在工序(2)中,也可以进一步添加着色剂而得到凝集粒子(1)。此时,准备使着色剂分散于水性介质的着色剂分散液,并在工序(2)中添加该着色剂分散液,也可以得到凝集粒子。

[0247] 作为着色剂,使用颜料及染料,从提高调色剂的图像浓度的观点出发,优选颜料。

[0248] 作为颜料的具体例,可列举炭黑、无机系复合氧化物、联苯胺黄、亮烟脂红(原文:ブリリアンカーミン)3B、亮烟脂红6B、Bengal(原文:ベンガル)、苯胺蓝、群青、铜酞菁、酞菁绿等,其中,优选铜酞菁。

[0249] 作为染料的具体例,可列举吡啶系、偶氮系、苯醌系、吡嗪系、葱醌系、靛蓝系、酞菁系、苯胺黑系等。

[0250] 着色剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0251] 着色剂分散液可以适合通过将着色剂和根据需要的表面活性剂与水性介质混合来制造。此时,优选使用均质机等使其分散。

[0252] 从提高着色剂的分散稳定性的观点出发,着色剂在水性介质中的分散优选在表面活性剂的存在下进行。

[0253] 作为在着色剂的制造中使用的表面活性剂,可以使用在上述的树脂粒子(A)的水

分散液的制造中所列举的表面活性剂,优选为阴离子性表面活性剂。作为阴离子性表面活性剂的具体例,可列举十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、月桂基醚硫酸钠、烯基琥珀酸二钾等,优选为十二烷基苯磺酸钠。

[0254] 作为水性介质,优选在上述的树脂粒子(A)的水分散液的制造中所列举的水性介质。

[0255] 着色剂分散液中的固体成分的含量及着色剂的含量分别优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,并且优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0256] 从提高着色剂粒子的分散稳定性的观点及抑制脱模剂的脱离及露出的观点出发,表面活性剂相对于着色剂100质量份的量优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上、进一步优选为20质量份以上,并且优选为40质量份以下、更优选为35质量份以下、进一步优选为30质量份以下。

[0257] 着色剂分散液中的着色剂粒子的体积中值粒径(D_{50})优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.10\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $0.30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.20\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以下。

[0258] (工序(2A))

[0259] 工序(2A)中,将上述的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B1)的水分散液及根据需要的凝集剂混合,使其凝集而得到凝集粒子(1)。此时,优选添加上述的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B1)的水分散液以及根据需要的凝集剂、着色剂及水性介质,混合而得到凝集粒子(1)的水分散液。

[0260] 首先,将树脂粒子(B1)及脱模剂粒子在水性介质中混合,得到混合分散液。

[0261] 需要说明的是,当在树脂粒子(B1)中未混合着色剂的情况下,优选在本混合分散液中混合着色剂。此时,优选将着色剂以上述的着色剂分散液的形式进行混合。在添加着色剂的情况下,可以在工序(2A)和工序(2B)中的一方或双方进行添加,但是优选在工序(2A)中添加而在工序(2B)不添加。由此,可以进一步抑制着色剂从调色剂脱离。

[0262] 另外,在混合分散液中,可以在不阻碍本发明效果的范围混合除树脂粒子(B1)以外的树脂粒子。

[0263] 对混合的顺序没有限制,可以以任意顺序进行添加,也可以同时进行添加。

[0264] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,在包含树脂粒子(B1)及脱模剂粒子的混合分散液100质量份中,树脂粒子(B1)的含量优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上,并且优选为40质量份以下、更优选为30质量份以下。

[0265] 另外,从提高调色剂的图像浓度的观点出发,着色剂的含量相对于树脂粒子(B1)100质量份优选为2质量份以上、更优选为3质量份以上,并且优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0266] 从提高调色剂的脱模性的观点、抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,脱模剂粒子的含量相对于树脂粒子(B1)100质量份优选为2质量份以上、更优选为5质量份以上,并且优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下。

[0267] 从控制凝集而得到目标粒径的凝集粒子的观点出发,混合温度优选为 0°C 以上且

40℃以下。

[0268] 接着,使混合分散液中的粒子凝集,可以适宜得到凝集粒子(1)的水分散液。为了有效地进行凝集,优选添加凝集剂。

[0269] 作为凝集剂的具体例,可列举:季盐的阳离子性表面活性剂、聚乙烯亚胺等有机系凝集剂;无机金属盐、无机铵盐、2价以上的金属络合物等无机系凝集剂。

[0270] 作为无机金属盐,可列举:硫酸钠、氯化钠、氯化钙、硫酸镁、硝酸钙、氯化镁、氯化锌、氯化铝、硫酸铝等金属盐;以及聚氯化铝、聚氢氧化铝等无机金属盐聚合物。作为无机铵盐,可列举硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等。

[0271] 从防止过度凝集并得到目标粒径的调色剂的观点出发,凝集剂优选使用电解质,更优选使用盐。作为其价数,优选1~5价,更优选1~2价,进一步优选1价。即,更进一步优选使用1价的盐。在此,1价的盐是指构成该盐的金属离子或阳离子的价数为1。作为1价的盐,可列举上述无机金属盐、无机铵盐等,优选无机铵盐。

[0272] 作为凝集剂,从提高凝集性、得到均匀的凝集粒子的观点出发,优选无机铵盐,更优选硫酸铵。

[0273] 从控制树脂粒子的凝集而得到目标粒径的观点出发,凝集剂的使用量相对于构成树脂粒子(B)的树脂100质量份优选为1质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上。另外,从调色剂的耐久性的观点出发,相对于构成树脂粒子(A)及树脂粒子(B1)的树脂100质量份,优选为50质量份以下、更优选40质量份以下、进一步优选为35质量份以下。

[0274] 作为凝集方法,可以在放入有混合分散液的容器中滴加凝集剂,优选将凝集剂制成水性介质溶液。从控制树脂粒子的凝集而得到所需粒径的观点出发,优选以水溶液的形式进行滴加。从控制树脂粒子的凝集而得到所需粒径的观点出发,凝集剂的水溶液的浓度优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为7质量%以上,并且优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下。凝集剂可一次性添加,也可连续或断续地添加。此外,还可分次添加。优选添加凝集剂时和添加结束后进行充分搅拌。

[0275] 从控制凝集而得到目标粒径的凝集粒子的观点及提高调色剂的生产率的观点出发,凝集剂的滴加时间优选为1分钟以上且120分钟以下。另外,从控制凝集而得到目标粒径的凝集粒子的观点出发,滴加温度优选为0℃以上且50℃以下。

[0276] 此外,从促进凝集、控制凝集粒子的粒径、抑制粗大粒子的生成的观点出发,优选在添加凝集剂后升高分散液的温度并加以保持。作为保持的温度,优选为50℃以上且70℃以下。优选通过监测凝集粒子的体积中值粒径(D₅₀)来确认凝集的进行。体积中值粒径(D₅₀)的测定利用实施例记载的方法来进行。

[0277] 从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,所得的凝集粒子(1)的体积中值粒径(D₅₀)优选为15μm以下、更优选为10μm以下、进一步优选为8μm以下,并且优选为1μm以上、更优选为2μm以上、进一步优选为3μm以上。具体而言,凝集粒子(1)的体积中值粒径(D₅₀)利用实施例记载的方法求得。

[0278] 另外,从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,凝集粒子(1)中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。

[0279] 在此,微粉是指 $2\mu\text{m}$ 以下的粒子(微粒),凝集粒子(1)中的微粉量是指凝集粒子(1)中的微粒的含量。微粉量的测定方法如实施例所示。

[0280] (工序(2B))

[0281] 工序(2B)为在工序(2A)所得的凝集粒子(1)中一次性或分多次添加树脂粒子(B2)而得到附着树脂粒子(B2)而成的凝集粒子(2)(附着树脂粒子(B)的凝集粒子)的工序。此时,优选在工序(2A)所说明的凝集粒子(1)的水分散液中一次性或分多次添加树脂粒子(B2)而得到附着树脂粒子(B2)而成的凝集粒子(2)(附着树脂粒子(B)的凝集粒子)的水分散液。

[0282] 通过实施本工序(2B),从而可以更良好地防止脱模剂等从调色剂粒子脱离。

[0283] 在分多次添加树脂粒子(B2)的情况下,每次的树脂粒子(B2)的量优选为相同量。另外,可以分多次添加树脂粒子(B2),也可以不分次添加。在分多次添加树脂粒子(B2)的情况下,对其次数并无特别限制,但是从控制所形成的凝集粒子(2)的粒径的观点出发,优选为2次以上,另外,从提高凝集粒子(2)的生产率的观点出发,优选为10次以下、更优选为8次以下。

[0284] 在本工序(2B)中,树脂粒子(B2)可以与工序(2A)中的树脂粒子(B1)相同,也可以为不同组成的树脂粒子(B2)。

[0285] 构成工序(2B)中使用的树脂粒子(B2)的树脂的适合的软化点、玻璃化转变温度及酸值与构成在工序(2A)中使用的树脂粒子(B1)的树脂相同。

[0286] 从抑制脱模剂的脱离及露出而得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的观点出发,凝集粒子(2)的水分散液中的凝集粒子(1)与工序(2B)中添加的树脂粒子(B2)的配合比(凝集粒子(1)/树脂粒子(B2))以质量比计优选为0.1以上、更优选为0.5以上、进一步优选为1.0以上,并且优选为5.0以下、更优选为4.0以下、进一步优选为3.0以下。

[0287] 本工序(2B)中的树脂粒子(B2)的添加时期只要能够使其附着于凝集粒子(1),则并无特别限制,从控制凝集粒子(2)的粒径的观点出发,优选为在最初的凝集剂的添加结束后、直至融合工序为止的期间。

[0288] 当在凝集粒子(1)的分散液中添加树脂粒子(B2)的分散液时,为了使树脂粒子(B2)高效地附着于凝集粒子(1),可以将上述凝集剂用于本工序。

[0289] 从控制凝集粒子(2)的粒径的观点出发,本工序的体系内的温度优选为 50°C 以上且 70°C 以下。

[0290] 从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,凝集粒子(2)的体积中值粒径(D_{50})优选为 $2\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,并且优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $9\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以下。

[0291] 另外,从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,凝集粒子(2)中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。

[0292] 在此,微粉是指 $2\mu\text{m}$ 以下的粒子(微粒),凝集粒子(2)中的微粉量是指凝集粒子(2)中的微粒的含量。微粉量的测定方法如实施例所示。

[0293] 添加树脂粒子(B),使调色剂生长到适度粒径时使凝集停止。

[0294] 作为使凝集停止的方法,可列举冷却分散液的方法、添加凝集停止剂的方法等,但从可靠地防止不必要的凝集的观点出发,优选添加凝集停止剂使凝集停止的方法。

[0295] 作为凝集停止剂,优选使用表面活性剂,更优选使用阴离子性表面活性剂。作为阴离子性表面活性剂,可列举烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、直链烷基苯磺酸盐及聚氧乙烯烷基醚硫酸盐,优选聚氧乙烯烷基醚硫酸盐,更优选聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠。

[0296] 上述凝集停止剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0297] 从停止凝集的观点出发,上述凝集停止剂的添加量相对于构成凝集粒子(1)的树脂或构成凝集粒子(2)的树脂(即,构成凝集粒子(1)的树脂及构成树脂粒子(B)的树脂的总量)100质量份优选为0.1质量份以上、更优选为1质量份以上、进一步优选为2质量份以上,另外,从降低在调色剂中的残留的观点出发,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。凝集停止剂只要为上述添加量,则可以以任意形态进行添加,但是,从提高生产率的观点出发,优选以水溶液进行添加。

[0298] 从提高调色剂的生产率的观点出发,添加凝集停止剂的温度优选与保持凝集粒子的分散液的温度相同,更优选为50℃以上且70℃以下。

[0299] <工序(3)>

[0300] 工序(3)为使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序。

[0301] 在此,“工序(2)中所得的凝集粒子”是指:在不实施工序(2B)的情况下为工序(2A)中所得的凝集粒子(1),在实施工序(2B)的情况下为工序(2B)中所得的凝集粒子(2)。

[0302] 在融合时,工序(2)所得的凝集粒子中的树脂粒子、脱模剂粒子主要为物理性附着的状态,但是推测会被融合成为一体,成为融合粒子。

[0303] 从提高凝集粒子的融合性的观点及提高调色剂的生产率的观点出发,融合时的加热温度优选为构成凝集粒子(2)的树脂的玻璃化转变温度以上且100℃以下这样的温度,更优选为构成凝集粒子(2)的树脂的玻璃化转变温度以上且90℃以下这样的温度,进一步优选为构成凝集粒子(2)的树脂的玻璃化转变温度以上且85℃以下这样的温度。

[0304] 从得到高画质图像的观点出发,本工序中所得的融合粒子的体积中值粒径(D₅₀)优选为2μm以上、更优选为3μm以上、进一步优选为4μm以上,并且优选为20μm以下、更优选为15μm以下、进一步优选为10μm以下、更进一步优选为8μm以下。

[0305] 另外,从减低调色剂的飞散、得到高画质图像的观点出发,融合粒子的圆形度优选为0.900以上、更优选为0.950以上、进一步优选为0.970以上,并且优选为0.990以下、更优选为0.985以下、进一步优选为0.980以下。具体而言,该融合粒子的体积中值粒径(D₅₀)及圆形度利用实施例记载的方法求得。

[0306] <后处理工序>

[0307] 本发明中,可以在工序(3)之后进行后处理工序,优选通过分离融合粒子来得到调色剂粒子。

[0308] 由于工序(3)中得到的融合粒子存在于水性介质中,因此优选首先进行固液分离。固液分离优选使用抽滤法等。

[0309] 优选在固液分离后进行清洗。在制造树脂粒子(A)和(B)时使用非离子性表面活性剂的情况下,优选还除去所添加的非离子性表面活性剂,因此优选在非离子性表面活性剂的浊点以下,用水性介质进行清洗。清洗优选进行多次。

[0310] 优选接下来进行干燥,但干燥时的温度优选设定为融合粒子本身的温度比构成融合粒子的树脂的玻璃化转变温度低5℃以上,更优选设定为低10℃以上。

[0311] 作为干燥方法,可以采用真空低温干燥法、振动型流动干燥法、喷雾干燥法、冷冻干燥法、气流干燥法等任意方法。从提高调色剂带电性的观点出发,调色剂粒子的干燥后的水分含量优选为1.5质量%以下,更优选为1.0质量%以下。

[0312] 从得到高质量图像的观点出发,调色剂粒子或后述的调色剂的体积中值粒径(D₅₀)优选为2μm以上、更优选为3μm以上、进一步优选为4μm以上,并且优选为20μm以下、更优选为15μm以下、进一步优选为10μm以下、更进一步优选为8μm以下。

[0313] 调色剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)利用实施例记载的方法而求得。

[0314] 从降低调色剂的飞散,得到高画质图像的观点出发,调色剂粒子或调色剂的圆形度优选为0.900以上、更优选为0.950以上、进一步优选为0.970以上,并且优选为0.990以下、更优选为0.985以下、进一步优选为0.980以下。

[0315] 从得到可以获得高画质图像的调色剂的观点出发,调色剂粒子或调色剂中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。

[0316] 在此,微粉是指2μm以下的粒子(微粒),调色剂粒子或调色剂中的微粉量是指调色剂粒子或调色剂中的微粒的含量。微粉量的测定方法如实施例所示。

[0317] 从同样的观点出发,工序(2)中所得的凝集粒子与调色剂粒子或调色剂之间的微粉量的变化量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、更进一步优选为3质量%以下、更进一步优选为1质量%以下。

[0318] 另外,从同样的观点出发,凝集粒子(2)与调色剂粒子或调色剂之间的微粉量的变化量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、更进一步优选为3质量%以下、更进一步优选为1质量%以下。这些微粉量的增加的原因主要在于融合工序中的脱模剂粒子的脱离,变化量越小,表示融合工序中的脱模剂的脱离越受到抑制。

[0319] 微粉量的变化量的测定方法如实施例所示。

[0320] [脱模剂粒子的水分散液的制造方法]

[0321] 本发明的脱模剂粒子的水分散液的制造方法包括:

[0322] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合,得到脱模剂粒子的水分散液的工序,

[0323] 上述树脂粒子(A)含有90质量%以上的复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。

[0324] 该工序(1)如上述所示。

[0325] [静电图像显影用调色剂]

[0326] 虽然也可以将通过进行干燥等而得到的调色剂粒子直接用作本发明的调色剂,但是优选如后述那样,将调色剂粒子的表面处理后而得的调色剂用作静电图像显影用调色剂。

[0327] 利用本发明的制造方法得到的静电图像显影用调色剂,可以将上述调色剂粒子直接用作调色剂,但优选将对调色剂粒子表面添加处理作为外添加剂的流动化剂等助剂而得者作为调色剂使用。作为外添加剂,可列举:对表面进行了疏水化处理的二氧化硅微粒、氧化钛微粒、氧化铝微粒、氧化铈微粒、炭黑等无机微粒;聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硅酮树脂等聚合物微粒等。其中,优选疏水性二氧化硅。

[0328] 外添加剂的添加量相对于利用外添加剂处理前的调色剂粒子100质量份优选为1质量

份以上、更优选为2质量份以上、进一步优选为3质量份以上,并且优选为5质量份以下、更优选为4.7质量份以下。

[0329] 利用本发明得到的静电图像显影用调色剂可用作单成分系显影剂使用,或者与载体混合用作双成分系显影剂使用。

[0330] 关于上述的实施方式,本发明公开了以下的静电图像显影用调色剂的制造方法。

[0331] <1>一种静电图像显影用调色剂的制造方法,其包括:

[0332] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序;

[0333] 工序(2):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液与树脂粒子(B)的水分散液混合,使其凝集而得到凝集粒子的工序;以及

[0334] 工序(3):使工序(2)中所得的凝集粒子融合而得到融合粒子的工序,

[0335] 上述树脂粒子(A)为复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2),

[0336] 构成上述树脂粒子(B)的树脂含有50质量%以上的含聚酯树脂的链段(b1)。

[0337] <2>根据上述<1>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述树脂粒子(A)含有90质量%以上的上述复合树脂。

[0338] <3>根据上述<1>或<2>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(A)中的复合树脂的含量优选为90质量%以上、更优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为99质量%以上、更进一步优选为100质量%,并且为100质量%以下。

[0339] <4>根据上述<1>~<3>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述脱模剂粒子的水分散液中的表面活性剂的含量相对于上述脱模剂100质量份优选为1质量份以下、更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下。

[0340] <5>根据上述<1>~<4>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述脱模剂含有石蜡及酯蜡中的至少1种,优选含有95质量%以上的石蜡。

[0341] <6>根据上述<1>~<5>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述乙烯基系树脂链段(a2)包含来自两反应性单体的构成单元。

[0342] <7>根据上述<6>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,两反应性单体为在分子内具有选自羟基、羧基、环氧基、伯氨基及仲氨基中的至少1种官能团的乙烯基单体,优选为具有羟基和/或羧基的乙烯基单体,更优选为具有羧基的乙烯基单体,该具有羧基的乙烯基单体优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸中的至少1种,更优选为选自丙烯酸及甲基丙烯酸中的1种以上,进一步优选为丙烯酸。

[0343] <8>根据上述<6>或<7>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,两反应性单体的使用量相对于聚酯树脂链段(a1)的原料即醇成分总量100摩尔份优选为1摩尔份以上、更优选为3摩尔份以上、进一步优选为5摩尔份以上、更进一步优选为8摩尔份以上,而且优选为30摩尔份以下、更优选为25摩尔份以下、进一步优选为20摩尔份以下。

[0344] <9>根据上述<6>~<8>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分中的、苯乙烯系化合物、其他乙烯基单体和两反应性单体的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%

以上、更进一步优选为100质量%。

[0345] <10>根据上述<1>~<9>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)为0.02μm以上且0.50μm以下。

[0346] <11>根据上述<1>~<10>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述脱模剂与上述树脂粒子(A)的质量比(脱模剂/树脂粒子(A))优选为100/1~100/100、更优选为100/10~100/60、进一步优选为100/20~100/50、更进一步优选为100/25~100/45。

[0347] <12>根据上述<1>~<11>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,关于上述树脂粒子(A)的水分散液,在分散介质中含有90质量%以上、优选95质量%以上、更优选98质量%以上、进一步优选100质量%的水。

[0348] <13>根据上述<1>~<12>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,关于上述树脂粒子(B)的水分散液,在分散介质中含有90质量%以上的水。

[0349] <14>根据上述<1>~<13>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,上述脱模剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)优选为0.05μm以上、更优选为0.20μm以上、进一步优选为0.40μm以上、更进一步优选为0.45μm以上,并且优选为1.00μm以下、更优选为0.80μm以下、进一步优选为0.70μm以下、更进一步优选为0.65μm以下、更进一步优选为0.60μm以下。

[0350] <15>根据上述<1>~<14>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂的熔点优选为60℃以上、更优选为65℃以上、进一步优选为70℃以上,并且优选为100℃以下、更优选为95℃以下、进一步优选为90℃以下、更进一步优选为85℃以下。

[0351] <16>根据上述<1>~<15>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂的使用量相对于调色剂中的树脂100质量份优选为1质量份以上、更优选为2质量份以上、进一步优选为3质量份以上,并且优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0352] <17>根据上述<1>~<16>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的酸成分优选包含脂肪族羧酸,更优选至少包含脂肪族二羧酸,进一步优选包含脂肪族二羧酸及芳香族二羧酸。

[0353] <18>根据上述<1>~<18>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的脂肪族二羧酸为癸二酸、富马酸、马来酸、己二酸、琥珀酸、环己烷二甲酸、被碳数1以上且20以下的烷基或碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸,优选为选自富马酸、癸二酸、琥珀酸、被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸及其酸酐中的至少1种,更优选为选自富马酸、癸二酸及琥珀酸中的至少1种,进一步优选为富马酸及琥珀酸中的1种或2种。

[0354] <19>根据上述<1>~<18>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的芳香族二羧酸为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸中的至少1种,优选含有芳香族二羧酸,进一步优选为对苯二甲酸。

[0355] <20>根据上述<1>~<19>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成聚酯树脂链段(a1)的酸成分中的脂肪族羧酸成分的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上,并且优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。

[0356] <21>根据上述<1>~<20>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成聚酯树脂链段(a1)的酸成分中的芳香族二羧酸的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,并且优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下。

[0357] <22>根据上述<1>~<21>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的醇成分为芳香族二醇、主链碳数2以上且12以下的脂肪族二醇、脂环式二醇、三元以上的多元醇、或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物中的至少1种。

[0358] <23>根据上述<1>~<22>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的醇成分优选含有芳香族二醇,更优选为聚氧丙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等的双酚A的碳数2以上且3以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物。

[0359] <24>根据上述<1>~<23>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成链段(a1)的醇成分中的芳香族二醇的含量优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、更进一步优选为95摩尔%以上、更进一步优选为100摩尔%。

[0360] <25>根据上述<1>~<24>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成聚酯树脂链段(a1)的成分中的、上述酸成分及醇成分的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%,另外,酸成分相对于醇成分100摩尔份的比例优选为70摩尔份以上、更优选为75摩尔份以上、进一步优选为80摩尔份以上,并且优选为110摩尔份以下、更优选为105摩尔份以下、进一步优选为100摩尔份以下。

[0361] <26>根据上述<1>~<25>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)含有来自苯乙烯系化合物的构成单元。

[0362] <27>根据上述<1>~<26>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,该乙烯基系树脂链段(a2)含有来自苯乙烯系化合物的构成单元,该苯乙烯系化合物优选为取代或未取代的苯乙烯,取代基优选为碳数1以上且5以下的烷基、卤素原子、碳数1以上且5以下的烷氧基、磺酸基或其盐,优选为苯乙烯、甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸或其盐等苯乙烯类,更优选包含苯乙烯,进一步优选为苯乙烯。

[0363] <28>根据上述<1>~<27>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分即原料乙烯基单体中的、苯乙烯系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,而且优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。

[0364] <29>根据上述<1>~<28>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)含有苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体来源的构成单元,该苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体优选为(甲基)丙烯酸酯、更优选为(甲基)丙烯酸烷基(碳数1以上且24以下)酯,(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳数优选为1以上、更优选为6以上、进一步优选为8以上、更进一步优选为10以上,并且优选为24以下、更优选为22以下、进

一步优选为20以下。

[0365] <30>根据上述<1>~<29>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)含有苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体来源的构成单元,该苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体为(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(异或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸(异)戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(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)十二烷酯、(甲基)丙烯酸(异)棕榈酯、(甲基)丙烯酸(异)硬脂酯、(甲基)丙烯酸(异)二十二烷基酯中的至少1种,优选为(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯及(甲基)丙烯酸硬脂酯中的1种或2种,进一步优选为丙烯酸-2-乙基己酯或甲基丙烯酸硬脂酯。

[0366] <31>根据上述<1>~<30>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,乙烯基系树脂链段(a2)的来源成分即原料乙烯基单体中的、苯乙烯系化合物以外的乙烯基单体的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,并且优选为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。

[0367] <32>根据上述<1>~<31>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,复合树脂中的聚酯树脂链段(a1)的含量优选为40质量%以上、更优选为45质量%以上、进一步优选为55质量%以上,而且优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下,复合树脂中的乙烯基系树脂链段(a2)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15质量%以上,而且优选为60质量%以下、更优选为55质量%以下、进一步优选为45质量%以下。

[0368] <33>根据上述<1>~<32>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,复合树脂的软化点优选为70℃以上、更优选为75℃以上、进一步优选为80℃以上、更进一步优选为85℃以上,而且优选为140℃以下、更优选为135℃以下、进一步优选为130℃以下、更进一步优选为125℃以下。

[0369] <34>根据上述<1>~<33>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,复合树脂的玻璃化转变温度优选为30℃以上、更优选为35℃以上、进一步优选为40℃以上,而且优选为75℃以下、更优选为70℃以下、进一步优选为65℃以下。

[0370] <35>根据上述<1>~<34>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,复合树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为12mgKOH/g以上,而且优选为40mgKOH/g以下、更优选为35mgKOH/g以下、进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0371] <36>根据上述<1>~<35>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(A)的水分散液是通过将复合树脂、以及根据需要的表面活性剂及任意成分在水性介质中混合而制造的水分散液。

[0372] <37>根据上述<1>~<36>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(A)的水分散液是利用在使复合树脂及根据需要的任意成分溶解于有机溶剂而得到的溶液中添加水性介质进行转相乳化的方法来制造的水分散液。

[0373] <38>根据上述<37>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(A)的水分散液中的表面活性剂的含量相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为5质量份以下、更进一步优选为2质量

份以下,并且优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上。

[0374] <39>根据上述<37>或<38>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,有机溶剂和构成树脂粒子(A)的成分的质量比(有机溶剂/树脂粒子(A))优选为0.1以上、更优选为0.5以上、进一步优选为0.8以上,而且优选为4以下、更优选为3以下、进一步优选为2以下。

[0375] <40>根据上述<37>~<39>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,水性介质的量相对于构成树脂粒子(A)的树脂100质量份优选为100质量份以上、更优选为200质量份以上、进一步优选为300质量份以上,而且优选为900质量份以下、更优选为800质量份以下、进一步优选为600质量份以下。

[0376] <41>根据上述<1>~<40>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,复合树脂的中和度(摩尔%)优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上,而且优选为150摩尔%以下、更优选为120摩尔%以下、进一步优选为100摩尔%以下。

[0377] <42>根据上述<1>~<41>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(A)的水分散液中的树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.03\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以上,而且优选为 $1.00\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.20\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $0.10\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $0.09\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以下。

[0378] <43>根据上述<1>~<42>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂粒子的水分散液通过在脱模剂的熔点以上的温度下将脱模剂、树脂粒子(A)和根据所需要的水性介质使用分散机进行分散而得到。

[0379] <44>根据上述<1>~<43>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂粒子的体积中值粒径(D_{50})与树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)之比(脱模剂粒子的体积中值粒径(D_{50})/树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v))优选为1.0以上、更优选为3.0以上、进一步优选为5.0以上,而且优选为50以下、更优选为30以下、进一步优选为15以下、更进一步优选为12以下、更进一步优选为10以下、更进一步优选为8.5以下。

[0380] <45>根据上述<1>~<44>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂粒子相对于工序(2)中使用的树脂粒子(B)的总量100质量份的量优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上、更进一步优选为3质量份以上,并且优选为15质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为8质量份以下、更进一步优选为6质量份以下。

[0381] <46>根据上述<1>~<45>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂中的聚酯树脂链段(b1)的含量在树脂中为50质量%以上、优选为55质量%以上、更优选为58质量%以上、进一步优选为60质量%以上。

[0382] <47>根据上述<1>~<46>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂中的聚酯树脂及上述的复合树脂的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0383] <48>根据上述<1>~<47>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂含有聚酯树脂,构成该聚酯树脂的原料单体包含醇成分

和酸成分,羧酸成分为脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、三元以上的多元羧酸、以及它们的酸酐及它们的碳数1以上且3以下的烷基酯中的至少1种。

[0384] <49>根据上述<48>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脂肪族二羧酸优选为选自富马酸、己二酸、被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸、癸二酸、琥珀酸、及其酸酐中的至少1种,更优选为选自富马酸、己二酸以及被碳数2以上且20以下的烯基取代后的琥珀酸的酸酐中的至少1种。

[0385] <50>根据上述<48>或<49>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,芳香族二羧酸优选为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸中的至少1种,更优选含有芳香族二羧酸,进一步优选为对苯二甲酸。

[0386] <51>根据上述<48>~<50>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中三元以上的多元羧酸为芳香族多元羧酸,优选为三元以上的芳香族多元羧酸,更优选为偏苯三酸、2,5,7-萘三甲酸、均苯四酸中的至少1种,进一步优选为偏苯三酸及其酸酐中的至少1种,更进一步优选为偏苯三酸酐。

[0387] <52>根据上述<48>~<51>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成聚酯树脂的酸成分中的脂肪族二羧酸成分的含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,并且优选为97质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为93质量%以下。

[0388] <53>根据上述<1>~<52>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂含有聚酯树脂,构成该聚酯树脂的原料单体包含醇成分和酸成分,醇成分为芳香族二醇、主链碳数2以上且12以下的脂肪族二醇、脂环式二醇、三元以上的多元醇、或它们的碳数2以上且4以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物,优选为芳香族二醇及脂环式二醇,更优选为聚氧丙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等的双酚A的碳数2以上且3以下的环氧烷(平均加成摩尔数1以上且16以下)加成物,该醇成分中的芳香族二醇的含量优选为60摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、更进一步优选为95摩尔%以上、更进一步优选为100摩尔%。

[0389] <54>根据上述<1>~<53>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂的软化点优选为80℃以上、更优选为85℃以上、进一步优选为88℃以上,并且优选为110℃以下、更优选为105℃以下、进一步优选为100℃以下、更进一步优选为95℃以下。

[0390] <55>根据上述<1>~<54>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂的玻璃化转变温度优选为30℃以上、更优选为32℃以上、进一步优选为35℃以上,并且优选为60℃以下、更优选为55℃以下、进一步优选为50℃以下。

[0391] <56>根据上述<1>~<55>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,构成树脂粒子(B)的树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上、更优选为6mgKOH/g以上、进一步优选为8mgKOH/g以上、更进一步优选为10mgKOH/g以上,并且优选为35mgKOH/g以下、更优选为32mgKOH/g以下、进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0392] <57>根据上述<1>~<56>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方

法,其中,聚酯树脂链段(b1)的来源成分中的、酸成分及醇成分的总量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、更进一步优选为98质量%以上、更进一步优选为100质量%。

[0393] <58>根据上述<1>~<57>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,聚酯树脂链段(b1)的来源成分中的、酸成分相对于醇成分100摩尔份的比例优选为70摩尔份以上、更优选为75摩尔份以上、进一步优选为80摩尔份以上,并且优选为120摩尔份以下、更优选为110摩尔份以下、进一步优选为105摩尔份以下。

[0394] <59>根据上述<1>~<58>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(B)的水分散液利用基于转相乳化的方法来制造。

[0395] <60>根据上述<1>~<59>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,表面活性剂相对于树脂粒子(B)100质量份的使用量优选为0质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上,并且优选为20质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0396] <61>根据上述<1>~<60>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,树脂粒子(B)的水分散液中的树脂粒子(B)的体积中值粒径(D₅₀)优选为0.02μm以上、更优选为0.05μm以上、进一步优选为0.08μm以上,并且优选为1.00μm以下、更优选为0.50μm以下、进一步优选为0.30μm以下。

[0397] <62>根据上述<1>~<61>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,在工序(2)中,准备使着色剂分散于水性介质而得的着色剂分散液,并在工序(2)中添加该着色剂分散液,得到凝集粒子(1)。

[0398] <63>根据上述<1>~<62>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,工序(2)可以包含以下的工序(2A),也可以在工序(2A)之后进一步包含工序(2B)。

[0399] 工序(2A):将工序(1)中所得的脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B)的水分散液及凝集剂在水性介质中混合而得到凝集粒子(1)的工序

[0400] 工序(2B):在工序(2A)所得的凝集粒子(1)中一次性或分多次添加树脂粒子(B),得到附着树脂粒子(B)而成的凝集粒子(2)(附着树脂粒子(B)的凝集粒子)的工序

[0401] <64>根据上述<63>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,在工序(2A)中,添加脱模剂粒子的水分散液、树脂粒子(B1)的水分散液(需要说明的是,有时将工序(2A)中添加的树脂粒子(B)称作树脂粒子(B1))以及根据需要的凝集剂、着色剂及水性介质,进行混合,得到凝集粒子(1)的水分散液。

[0402] <65>根据上述<63>或<64>所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,优选在工序(2A)和工序(2B)中的一方或双方添加着色剂,更优选在工序(2A)中添加而在工序(2B)中不添加。

[0403] <66>根据上述<63>~<65>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,着色剂的含量相对于树脂粒子(B1)100质量份优选为2质量份以上、更优选为3质量份以上,并且优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0404] <67>根据上述<63>~<66>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,凝集粒子(2)的体积中值粒径(D₅₀)优选为2μm以上、更优选为3μm以上、进一步优选为4μm以上,并且优选为10μm以下、更优选为9μm以下、进一步优选为8μm以下。

[0405] <68>根据上述<63>~<67>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,凝集粒子(2)中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。

[0406] <69>根据上述<63>~<68>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,脱模剂粒子的含量相对于树脂粒子(B1)100质量份优选为2质量份以上、更优选为5质量份以上,并且优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下。

[0407] <70>根据上述<1>~<69>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,在工序(2)中,使用凝集剂得到凝集粒子,凝集剂的使用量相对于构成树脂粒子(B)的树脂100质量份优选为1质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上,并且优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为35质量份以下。

[0408] <71>根据上述<62>~<70>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,所得的凝集粒子(1)的体积中值粒径(D₅₀)优选为15μm以下、更优选为10μm以下、进一步优选为8μm以下,并且优选为1μm以上、更优选为2μm以上、进一步优选为3μm以上。

[0409] <72>根据上述<62>~<71>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,凝集粒子(1)中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下。

[0410] <73>根据上述<1>~<72>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,融合粒子的体积中值粒径(D₅₀)优选为2μm以上、更优选为3μm以上、进一步优选为4μm以上,并且优选为20μm以下、更优选为15μm以下、进一步优选为10μm以下、更进一步优选为8μm以下。

[0411] <74>根据上述<63>~<72>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,调色剂粒子或调色剂中的微粉量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、更进一步优选为5质量%以下,凝集粒子(2)与调色剂粒子或调色剂之间的微粉量的变化量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、更进一步优选为3质量%以下、更进一步优选为1质量%以下。

[0412] <75>根据上述<1>~<74>中任一项所述的静电图像显影用调色剂的制造方法,其中,工序(2)中所得的凝集粒子与调色剂粒子或调色剂之间的微粉量的变化量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、更进一步优选为3质量%以下、更进一步优选为1质量%以下。

[0413] <76>一种脱模剂粒子的水分散液的制造方法,其包括:

[0414] 工序(1):将脱模剂与树脂粒子(A)的水分散液混合而得到脱模剂粒子的水分散液的工序,

[0415] 上述树脂粒子(A)含有90质量%以上的复合树脂,所述复合树脂具有含聚酯树脂的链段(a1)、和含有来自苯乙烯系化合物的构成单元的乙烯基系树脂链段(a2)。

[0416] 实施例

[0417] 复合树脂、聚酯树脂、树脂粒子、调色剂等各性状值按照以下的方法进行测定、评价。

[0418] [树脂的酸值]

[0419] 根据JIS K0070测定。但将测定溶剂设为丙酮与甲苯的混合溶剂(丙酮:甲苯=1:1

(容量比))。

[0420] [树脂的软化点]

[0421] 使用流变仪“CFT-500D”(株式会社岛津制作所制),边以6℃/min的升温速度加热1g试样,边利用柱塞施加1.96MPa的载荷,从直径1mm、长度1mm的喷嘴挤出。绘制流变仪的柱塞下降量对温度的曲线图,将流出一半量试样时的温度作为软化点。

[0422] [树脂的玻璃化转变温度]

[0423] 使用示差扫描热量计“Q-20”(T&I INSTRUMENT JAPAN株式会社制),在铝器皿中称量试样0.01~0.02g,将其升温至200℃,并以降温速度10℃/min从该温度冷却至0℃。接着,将试样以升温速度10℃/min进行升温,测定了热量。在所观测的吸热峰中,将峰面积最大的峰值温度作为吸热的最大峰值温度。将吸热的最大峰值温度以下的基线的延长线、与从该峰的上升部分到峰的顶点为止显示最大斜率的切线的交点温度作为玻璃化转变温度。

[0424] [脱模剂的熔点]

[0425] 使用示差扫描热量计“Q-20”(T&I INSTRUMENT JAPAN株式会社制),在铝器皿中称量试样0.01~0.02g,将其升温至200℃,并以降温速度10℃/min从该温度冷却至0℃。接着,将试样以升温速度10℃/min进行升温,测定热量,将吸热的最大峰温度作为熔点。

[0426] [树脂粒子(A)的体积平均粒径(D_v)]

[0427] (1)测定装置:θ电位·粒径测定系统“ELSZ-2”(大塚电子株式会社制)

[0428] (2)测定条件:在测定用吸收池中加入蒸馏水,在使吸光度达到适当范围的浓度下测定了体积平均粒径。

[0429] [树脂粒子(B)、脱模剂粒子、及着色剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)]

[0430] (1)测定装置:激光衍射型粒径测定机“LA-920”(株式会社堀场制作所制)

[0431] (2)测定条件:在测定用吸收池中加入蒸馏水,在使吸光度达到适当范围的浓度下测定体积中值粒径(D₅₀)。

[0432] [树脂粒子的水分散液、脱模剂粒子的水分散液及着色剂分散液的固体成分浓度]

[0433] 使用红外线水分计“FD-230”(株式会社Kett Electric Laboratory制),在干燥温度150℃、测定模式96(监视时间2.5分钟/变动幅度0.05%)下对测定试样5g测定了水分(质量%)。固体成分浓度按照下式来计算。

[0434] 固体成分浓度(质量%) = 100 - 水分(质量%)

[0435] [凝集粒子(1)、凝集粒子(2)及融合粒子的体积中值粒径(D₅₀)]

[0436] 上述粒子的体积中值粒径(D₅₀)如下地进行了测定。

[0437] • 测定机:“Coulter Multisizer III”(Beckman Coulter株式会社制)

[0438] • 孔径:50μm

[0439] • 分析软件:“Multisizer III Ver 3.51”(Beckman Coulter株式会社制)

[0440] • 电解液:“Isotone II”(Beckman Coulter株式会社制)

[0441] • 测定条件:通过将含有凝集粒子的试样分散液添加到上述电解液100mL中,从而调整为能够以20秒测定3万个粒子的粒径的浓度后,测定3万个的粒子,并从其粒径分布求出体积中值粒径(D₅₀)。

[0442] [融合粒子的圆形成度]

[0443] 使用流动式粒子图像分析装置“FPIA-3000”(SYSMEX株式会社制),在下述条件下

测定了融合粒子的圆形度。

[0444] • 分散液的制备:将融合粒子的水分散液按照使固体成分浓度达到0.001~0.05质量%的方式用脱离子水进行稀释来制备。

[0445] • 测定模式:HPF测定模式

[0446] [调色剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)]

[0447] 调色剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)如下地进行了测定。

[0448] 测定机、孔径、分析软件、电解液使用与凝集粒子的体积中值粒径(D₅₀)测定同样的测定机、孔径、分析软件、电解液。

[0449] • 分散液:使聚氧乙烯月桂基醚“Emulgen 109P”(花王株式会社制、HLB:13.6)溶解于上述电解液,得到浓度5质量%的分散液。

[0450] • 分散条件:在上述分散液5mL中添加调色剂测定试样10mg,利用超声波分散机使其分散1分钟,之后,添加电解液25mL,再利用超声波分散机使其分散1分钟,从而制作试样分散液。

[0451] • 测定条件:通过将上述试样分散液添加到上述电解液100mL中,从而调整为能够以20秒测定3万个粒子的粒径的浓度后,测定3万个粒子,并由其粒径分布求得体积中值粒径(D₅₀)。

[0452] [脱模剂的脱离量]

[0453] 将调色剂粒子中的2μm以下的粒子作为微粉,根据下式计算融合工序前后的粒子中的微粉量的变化量。

[0454] 微粉量的变化量=(调色剂粒子中的微粉量(质量%))-(凝集粒子(2)中的微粉量(质量%))

[0455] 在测定上述各粒子的体积中值粒径(D₅₀)时得到各粒子中的微粉量。微粉量的变化量的数值越小,表示在融合工序中越能抑制脱模剂的脱离。

[0456] [调色剂的全图追随性]

[0457] 在非磁性一成分显影装置“Microline(注册商标)5400”(株式会社冲数据制)中安装调色剂,在25℃、50%RH的环境下放置12小时后,对无纤维纸“J纸A4尺寸”(Fuji Xerox株式会社制)按照A4纵向进给连续印刷10张100%满版图像。根据下式计算第10张中央部的图像浓度相对于第1张中央部的图像浓度的降低率,作为全图追随性进行了评价。数值越小,表示全图追随性越优异。

[0458] 全图追随性(%)=((第1张中央部图像浓度-第10张中央部图像浓度)/第1张中央部图像浓度)×100

[0459] [树脂的制造]

[0460] 制造例1

[0461] (复合树脂X-1的制造)

[0462] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷4313g、对苯二甲酸818g、琥珀酸727g、二(2-乙基己酸)锡(II)30g及没食子酸(与3,4,5-三羟基苯甲酸同义。)3g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持1小时。之后,冷却至160℃,在保持为160℃的状态下,用1小时滴加苯乙烯2756g、甲基丙烯酸硬脂

酯689g、丙烯酸142g及过氧化二丁基413g的混合物。之后,升温至200℃,在8kPa下进行反应直至所需的软化点,得到复合树脂X-1。物性如表1所示。

[0463] 制造例2

[0464] (复合树脂X-2的制造)

[0465] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷5589g、对苯二甲酸1856g、二(2-乙基己酸)锡(II)50g及没食子酸5g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持1小时。之后,冷却至160℃,用1小时滴加苯乙烯1465g、丙烯酸2-乙基己酯322g、丙烯酸92g及过氧化二丁基71g的混合物。之后,在160℃下保持30分钟后,升温至200℃,再降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持1小时。之后,恢复到大气压后,冷却至190℃,加入富马酸463g及4-叔丁基儿茶酚2g,用3小时升温至210℃,之后,在40kPa下进行反应直至所需的软化点,得到复合树脂X-2。物性如表1所示。

[0466] 制造例3

[0467] (复合树脂X-3的制造)

[0468] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷3323g、对苯二甲酸441g、二(2-乙基己酸)锡(II)25g及没食子酸2.5g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持3小时。之后,冷却至160℃,在保持于160℃的状态下,用1小时滴加苯乙烯2207g、甲基丙烯酸硬脂酯552g、丙烯酸109g及过氧化二丁基331g的混合物。之后,升温至200℃,在8kPa下保持1小时。恢复到大气压后,冷却至160℃,加入富马酸176g、癸二酸767g、偏苯三酸酐182g及4-叔丁基儿茶酚2.5g,升温至210℃,之后,在8kPa下进行反应直至所需的软化点,得到复合树脂X-3。物性如表1所示。

[0469] 制造例4

[0470] (聚酯树脂Y-1的制造)

[0471] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧乙炔(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷3250g、对苯二甲酸830g及二(2-乙基己酸)锡(II)24g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持4小时。冷却至210℃,恢复到大气压后,加入己二酸438g及偏苯三酸酐192g,降低烧瓶内的压力,在8kPa且210℃的温度下保持4小时,得到聚酯树脂Y-1。聚酯树脂Y-1的物性如表1所示。

[0472] 制造例5

[0473] (聚酯树脂Y-2的制造)

[0474] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷6364g、对苯二甲酸1509g、二(2-乙基己酸)锡(II)30g及没食子酸3g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持9小时。冷却至200℃,恢复到大气压后,加入十二碳烯基琥珀酸酐1949g及偏苯三酸酐244g,升温至210℃,降低烧瓶内的压力,在20kPa保持2小时,得到聚酯树脂Y-2。聚酯树脂Y-2的物性如表1所示。

[0475] 制造例6

[0476] (聚酯树脂Y-3的制造)

[0477] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷4381g、富马酸951g、己二酸548g、二(2-乙基己酸)锡(II)12g及4-叔丁基儿茶酚3g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至210℃,保持7小时。冷却至200℃,恢复到大气压后,加入偏苯三酸酐120g,升温至210℃,降低烧瓶内的压力,在10kPa下保持2小时,得到聚酯树脂Y-3。聚酯树脂Y-3的物性如表1所示。

[0478] 制造例7

[0479] (聚酯树脂Y-4的制造)

[0480] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷5498g、2,2'-双(4-羟基环己基)丙烷942g、对苯二甲酸2282g、二(2-乙基己酸)锡(II)50g及没食子酸5g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持5小时。冷却至200℃,恢复到大气压后,加入十二碳烯基琥珀酸酐1052g及偏苯三酸酐226g,升温至220℃,降低烧瓶内的压力,在50kPa下保持3小时,得到聚酯树脂Y-4。聚酯树脂Y-4的物性如表1所示。

[0481] 制造例8

[0482] (聚酯树脂Y-5的制造)

[0483] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入聚氧乙烷(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷6530g、对苯二甲酸2668g、二(2-乙基己酸)锡(II)20g及没食子酸2g,在氮气气氛下,边搅拌边升温至235℃,在235℃下保持5小时后,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持2小时。冷却至200℃,恢复到大气压后,加入己二酸147g、十二碳烯基琥珀酸酐269g及偏苯三酸酐386g,升温至210℃,降低烧瓶内的压力,在8kPa下保持4小时,得到聚酯树脂Y-5。聚酯树脂Y-5的物性如表1所示。

[0484] 制造例9

[0485] (苯乙烯丙烯酸树脂Z-1的制造)

[0486] 将装备有氮气导入管、脱水管、搅拌机及热电偶的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入二甲苯200g,升温至130℃使其回流。自滴液漏斗用2小时向其中滴加苯乙烯77g、丙烯酸34g、甲基丙烯酸硬脂酯19g及过氧化二丁基4g的混合物。在保持于130℃的状态下,在回流下进一步用2小时进行聚合后,在减压下蒸馏除去溶剂,得到苯乙烯丙烯酸树脂Z-1。苯乙烯丙烯酸树脂Z-1的物性如表1所示。

[0487]

表 1

树脂	制造例 1		制造例 2		制造例 3		制造例 4		制造例 5		制造例 6		制造例 7		制造例 8		制造例 9	
	X-1		X-2		X-3		Y-1		Y-2		Y-3		Y-4		Y-5		Z-1	
	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2	g	摩尔份 *2
聚酯链段的原料单体(A)	BPA-PO (*1)	4313	100	5589	100	3323	100	-	6364	100	4381	100	5498	80	-	-	-	-
	BPA-EO (*1)	-	-	-	-	-	-	3250	100	-	-	-	942	20	6530	100	-	-
	HBPA (*1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	对苯二甲酸	818	40	1856	70	441	28	830	50	1509	50	-	2282	70	2668	80	-	-
富马酸	-	-	463	25	176	16	-	-	-	-	951	65.5	-	-	-	-	-	-
癸二酸	-	-	-	-	767	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
琥珀酸	727	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
十二碳烯基琥珀酸酐	-	-	-	-	-	-	-	-	1949	40	-	-	1052	20	269	5	-	-
己二酸	-	-	-	-	-	-	438	30	-	-	548	30	-	147	5	-	-	
偏苯三酸酐	-	-	-	-	182	10	192	10	244	7	120	5	226	6	386	10	-	-
丙烯酸	142	16	92	8	109	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	16
两反应性单体	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3	g	质量% *3
乙烯基树脂链段的原料单体(B)	2756	80	1465	82	2207	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	77	80
丙烯酸 2-乙基己酯	-	-	322	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
甲基丙烯酸硬脂酯	689	20	-	-	552	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	20
酯化催化剂	30	50	50	25	25	24	-	-	30	30	12	50	20	-	-	-	-	-
酯化助催化剂	3	5	5	2.5	2.5	-	-	-	3	3	-	5	2	-	-	-	-	-
自由基聚剂	-	2	2	2.5	2.5	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
自由基聚合引发剂	413	71	71	331	331	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-
树脂中的聚酯链段量(质量%)	60	80	80	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0
软化点(°C)	91	122	122	99	99	92	92	92	93	93	90	113	115	115	115	115	95	95
玻璃化转变温度(°C)	42	63	63	37	37	46	46	46	49	49	45	65	64	64	64	64	41	41
酸值(mgKOH/g)	24	14	14	27	27	17	17	17	25	25	22	19	23	23	23	23	28	28

*1 BPA-PO: 聚氧丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷
 BPA-EO: 聚氧乙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷
 HBPA: 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷

*2: 是指将原料单体(A)的醇成分设为100摩尔份时的、构成原料单体(A)及两反应性单体的各单体的摩尔份。

*3: 是指原料单体(B)的总量中的、构成原料单体(B)的各单体的含量(质量%)。

- [0488] [树脂粒子的水分散液的制造]
- [0489] 制造例10
- [0490] (树脂粒子的水分散液A-1的制造)

[0491] 在具备搅拌机、回流冷却器、滴液漏斗、温度计及氮气导入管的3L容积的容器中加入复合树脂X-1 200g、甲乙酮200g,在73℃下用2小时使其溶解。在所得的溶液中,以相对于复合树脂X-1的酸值而中和度达到60摩尔%的方式添加5质量%氢氧化钠水溶液,搅拌30分钟。

[0492] 接着,在保持于73℃的状态下,边以200r/min进行搅拌,边用50分钟添加脱离子水1000g,进行转相乳化。在将所得的溶液保持于73℃的状态下,于减压下蒸馏除去甲乙酮,,得到分散液。之后,边继续搅拌边将分散液冷却至30℃后,以使固体成分浓度达到20质量%的方式添加脱离子水,从而得到树脂粒子的水分散液A-1。物性如表2所示。

[0493] 制造例11~14

[0494] (树脂粒子的水分散液A-2~A-5的制造)

[0495] 除了按照表2所示那样改变树脂的种类以外,与制造例10同样地得到树脂粒子的水分散液A-2~A-5。物性如表2所示。

[0496] 表2

	制造例 10	制造例 11	制造例 12	制造例 13	制造例 14
树脂粒子的水分散液	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
树脂的编号	X-1	X-2	Y-1	Y-2	Z-1
[0497] 树脂粒子的 体积平均粒径 D_v (μm)	0.07	0.04	0.06	0.05	0.13
树脂粒子的水分散液的 固体成分浓度 (质量%)	20	20	20	20	20

[0498] 制造例15

[0499] (树脂粒子的水分散液B-1的制造)

[0500] 在容积2L的不锈钢釜中,用桨型搅拌机在200r/min(圆周速度1.2m/sec)搅拌下使聚酯树脂Y-3 600.0g、15质量%十二烷基苯磺酸钠水溶液“NEOPELEX G-15”(阴离子性表面活性剂、花王株式会社制)40.0g、聚氧乙烯月桂基醚“Emulgen 150”(非离子性表面活性剂、花王株式会社制、HLB:18.4)6.0g、48质量%氢氧化钾水溶液23.6g及脱离子水45.0g于98℃下进行分散。用桨型搅拌机在200r/min(圆周速度1.2m/sec)搅拌下保持2小时。接着,用桨型搅拌机在200r/min(圆周速度1.2m/sec)搅拌下,以6g/min滴加脱离子水1246.1g。另外,体系的温度保持为98℃。

[0501] 滴加后,进行冷却,通过200目(孔径:105 μm)的金属网,得到微粒化的树脂粒子的水分散液B-1。物性如表3所示。

[0502] 制造例16~19

[0503] (树脂粒子的水分散液B-2~B-5的制造)

[0504] 除了按照表3所示那样变更树脂的种类以外,与制造例15同样地得到树脂粒子的水分散液B-2~B-5。

[0505] 表3

	制造例 15	制造例 16	制造例 17	制造例 18	制造例 19
[0506] 树脂粒子的水分散液	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
树脂的编号	Y-3	Y-1	X-3	Y-4	Y-5
树脂粒子的 体积中值粒径 D_{50} (μm)	0.22	0.09	0.13	0.24	0.21
树脂粒子的水分散液的 固体成分浓度 (质量%)	30	30	30	30	30

[0507] [脱模剂粒子的水分散液的制造]

[0508] 制造例20

[0509] (脱模剂粒子的水分散液W-1的制造)

[0510] 在容积1L的烧杯中添加脱离子水120g、树脂粒子的水分散液A-1 86g、石蜡“HNP-9”(日本精蜡公司制、熔点75℃)40g,将温度保持在90~95℃下使其熔融,进行搅拌,得到熔融混合物。边将温度保持在90~95℃,边使用超声波均质机“US-600T”(日本精机制作所社制)进行20分钟分散处理,之后,,冷却至室温。在所得的分散物中添加脱离子水,将固体成分浓度调整为20质量%,得到脱模剂粒子的水分散液W-1。所得的脱模剂的水分散液W-1的物性如表4所示。

[0511] 制造例21~24

[0512] (脱模剂粒子的水分散液W-2~5的制造)

[0513] 除了按照表4所示那样变更制造例20(W-1的制造方法)中的脱模剂和树脂粒子的水分散液的种类及使用量以外,同样地得到脱模剂粒子的水分散液。

[0514] 制造例25

[0515] (脱模剂粒子的水分散液W-6的制造)

[0516] 将制造例20(W-1的制造方法)中的树脂粒子的水分散液A-1 57g变更为树脂粒子的水分散液A-5 39g,并且将石蜡“HNP-9”(日本精蜡公司制、熔点75℃)40g变更为20g,除此以外,同样地试制了脱模剂粒子的水分散液,但是,并未得到水分散液。

[0517]

表 4

脱模剂粒子的水分散液		制造例 20	制造例 21	制造例 22	制造例 23	制造例 24	制造例 25
		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6
脱模剂	石蜡 HNP-9	40	-	40	40	40	20
	酯蜡 WEP-8	-	30	-	-	-	-
树脂粒子的水分散液	A-1 (固体成分 20 质量%)	86	64	-	-	-	-
	A-2 (固体成分 20 质量%)	-	-	48	-	-	-
	A-3 (固体成分 20 质量%)	-	-	-	74	-	-
	A-4 (固体成分 20 质量%)	-	-	-	-	58	-
	A-5 (固体成分 20 质量%)	-	-	-	-	-	39
脱模剂 / 树脂粒子 (质量比)		100/43	100/43	100/24	100/37	100/29	100/39
脱模剂粒子的体积中值粒径 D_{50} (μm)		0.45	0.49	0.53	0.57	0.45	不能分散
脱模剂粒子的水分散液的固体成分浓度 (质量%)		20	20	20	20	20	20

石蜡 HNP-9：熔点 75 °C、日本精蜡株式会社制
 酯蜡 WEP-8：熔点 80 °C、日油株式会社制

[0518] [着色剂分散液的制造]

[0519] 制造例26

[0520] (着色剂分散液E-1的制造)

[0521] 在容积1L的烧杯中混合铜酞菁颜料“ECB-301”(大日精化工株式会社制) 67.5g、阴离子性表面活性剂“NEOPELEX(注册商标)G-15”(花王株式会社制、15质量%十二烷基苯磺酸钠水溶液) 90g及脱离子水149g,使用均质机使其在室温下分散3小时后,以使固体成分浓度达到25质量%的方式添加脱离子水,由此得到着色剂分散液E-1。分散液中的着色剂粒子的体积中值粒径(D₅₀)为0.125 μ m。

[0522] 实施例1

[0523] (调色剂1的制作)

[0524] 在装备有脱水管、搅拌机及热电偶的容积2L的四口烧瓶中加入树脂粒子的水分散液B-1 200g、脱模剂粒子的水分散液W-130g、着色剂分散液E-1 19g及脱离子水100g,并使其在25 $^{\circ}$ C进行了混合。接着,在桨型搅拌机的搅拌下,在25 $^{\circ}$ C下用30分钟向该混合物中滴加使硫酸铵17g溶解于180g的脱离子水而得到的水溶液。接着,将所得的混合溶液升温至58 $^{\circ}$ C,将其保持在58 $^{\circ}$ C,形成体积中值粒径(D₅₀)为6.1 μ m的凝集粒子(1)。

[0525] 接着,用90分钟滴加将树脂粒子的水分散液B-1 61g与脱离子水17g混合得到的混合液,得到体积中值粒径(D₅₀)为6.8 μ m的凝集粒子(2)的水分散液。

[0526] 在所得的凝集粒子(2)的水分散液中,添加将聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠“EMALE-27C”(阴离子性表面活性剂、花王株式会社制、固体成分:28质量%) 12g用脱离子水1241g稀释得到的水溶液后,用2小时升温至70 $^{\circ}$ C,在70 $^{\circ}$ C进行保持直至圆形成度达到0.970为止后,得到体积中值粒径(D₅₀)为7.6 μ m的融合粒子。之后,冷却至25 $^{\circ}$ C。

[0527] 用抽滤对所得的融合粒子的水分散液分离固体成分后,用脱离子水进行清洗,在33 $^{\circ}$ C下进行干燥,得到调色剂粒子。所得的调色剂粒子的物性如表5所示。将该调色剂粒子100质量份、疏水性二氧化硅“RY50”(日本Aerosil株式会社制、个数平均粒径;0.04 μ m) 2.5质量份及疏水性二氧化硅“CABOSIL(注册商标)TS720”(CABOT JAPAN株式会社制、个数平均粒径;0.012 μ m) 1.0质量份加入到亨舍尔混合机中,进行搅拌,使其通过150目的筛子,得到调色剂1。

[0528] 所使用的脱模剂粒子的水分散液及树脂粒子的水分散液的种类、物性等、以及所得的调色剂的物性、评价结果如表5所示。

[0529] 实施例2~5、比较例1~2

[0530] (调色剂2~7的制作)

[0531] 在实施例1中,除了将脱模剂粒子的水分散液及树脂粒子的水分散液变更为表5所示情形以外,同样地得到调色剂。

[0532] 所使用的脱模剂粒子的水分散液及树脂粒子的水分散液的种类、物性等、以及所得的调色剂的物性、评价结果如表5所示。

[0533]

表 5

调色剂编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
	1	2	3	4	5	6	7
	W-1	W-1	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
脱模剂粒子的水分散液编号	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4
树脂粒子的水分散液编号	0.07	0.07	0.07	0.07	0.04	0.06	0.05
树脂粒子的体积平均粒径 (μm)	0.45	0.45	0.45	0.49	0.53	0.57	0.45
脱模剂粒子的体积中值粒径 (μm)	B-1	B-2	B-3	B-3	B-2	B-2	B-2
树脂粒子 (B1) 的水分散液编号	0.22	0.09	0.13	0.13	0.09	0.09	0.09
树脂粒子的体积中值粒径 (μm)	B-1	B-4	B-5	B-5	B-4	B-4	B-4
树脂粒子 (B2) 的水分散液编号	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24	0.24	0.24
树脂粒子的体积中值粒径 (μm)	6.1	5.3	4.2	4.7	4.7	3.7	3.7
凝集粒子 (1) 的物性	6.8	5.6	4.8	5.7	6.2	5.0	5.1
凝集粒子 (2) 的物性	3.9	3.4	2.2	3.1	4.2	5.0	5.4
微粉量 (m1) (质量%)	0.974	0.973	0.974	0.977	0.973	0.970	0.972
融合粒子的物性	7.6	6.0	5.0	5.8	6.5	6.1	5.4
调色剂的物性	3.9	4.5	2.6	3.3	6.6	16.1	16.7
微粉量 (m2) (质量%)	0.0	1.1	0.4	0.2	2.4	11.1	11.3
微粉量的变化量 (m2 - m1) (质量%)	4	9	6	5	14	53	62
全图追随性 (%)							

[0534] 由表5可知:关于实施例1~5的调色剂,与比较例1~2的调色剂相比,表示脱模剂的脱离量的微粉量的变化量均非常小,脱模剂的表面露出均得到抑制,由此全图追随性也

优异。

[0535] 产业上的可利用性

[0536] 根据本发明的静电图像显影用调色剂的制造方法及脱模剂粒子的水分散液的制造方法,可以抑制脱模剂的脱离及露出,可以制造能够得到印刷时的全图追随性优异的调色剂的静电图像显影用调色剂。