



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449555 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080023194. 7

(22) 申请日 2010. 05. 19

(30) 优先权数据

2009-128493 2009. 05. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/058849 2010. 05. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/137599 EN 2010. 12. 02

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番  
2 号

(72) 发明人 柴田隆穗 加藤政吉 东隆司

丰田隆之 名取良 千本裕也

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

G03G 9/087(2006. 01)

G03G 9/08(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2009109717 A, 2009. 05. 21,

JP 2009109717 A, 2009. 05. 21,

CN 101231480 A, 2008. 07. 30,

US 2009011357 A1, 2009. 01. 08,

JP 2007093809 A, 2007. 04. 12,

审查员 戴翀

权利要求书1页 说明书34页

(54) 发明名称

调色剂的生产方法和调色剂

(57) 摘要

本发明提供核-壳调色剂的生产方法,其中调色剂具有核颗粒和壳层,所述核颗粒至少包含粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂,所述壳层至少包含树脂(2)并覆盖核颗粒;以及所述方法包括以下步骤:(A)将粘结剂树脂(1)分散液、着色剂分散液和脱模剂分散液混合,(B)将附聚剂添加至由此获得的混合分散液以进行附聚,(C)将通过混合树脂(2)分散液和金属盐而制备的混合物添加至由此形成的核附聚颗粒,以使树脂(2)粘附至核附聚颗粒的表面,和(D)加热由此形成的核-壳附聚颗粒至不低于粘结剂树脂(1)和树脂(2)的玻璃化转变温度的温度,以将其进行熔合。

1. 一种核-壳调色剂的生产方法,所述核-壳调色剂具有核颗粒和壳层,所述核颗粒至少包含粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂,所述壳层至少包含树脂(2)并且用所述壳层覆盖所述核颗粒;所述方法包括:

(A) 混合步骤:至少将其中保持分散所述粘结剂树脂(1)的粘结剂树脂(1)分散液、其中保持分散所述着色剂的着色剂分散液和其中保持分散所述脱模剂的脱模剂分散液混合,以获得混合分散液;

(B) 附聚步骤:将附聚剂添加至所述混合分散液以使所述粘结剂树脂(1)、所述着色剂和所述脱模剂附聚,从而形成核附聚颗粒;

(C) 金属盐加入步骤:将其中至少保持分散所述树脂(2)的树脂(2)分散液和可溶于所述树脂(2)分散液的分散介质中的金属盐混合,以制备加入金属盐的树脂分散液;

(D) 壳粘附步骤:将所述加入金属盐的树脂分散液添加至其中保持分散所述核附聚颗粒的分散液,以使所述树脂(2)粘附至所述核附聚颗粒的表面,从而形成核-壳附聚颗粒;和

(E) 熔合步骤:将所述核-壳附聚颗粒加热至不低于所述粘结剂树脂(1)和树脂(2)的玻璃化转变温度的温度,以将其进行熔合;

所述加入金属盐的树脂分散液的固体物质浓度为5质量%-50质量%。

2. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述粘结剂树脂(1)至少具有羧基作为酸基团。

3. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述树脂(2)至少具有磺酸基作为酸基团。

4. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述金属盐为二价以上的多价金属盐。

5. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述金属盐为二价金属盐。

6. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述粘结剂树脂(1)为聚酯树脂。

7. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述树脂(2)为聚酯树脂。

8. 根据权利要求1所述的核-壳调色剂的生产方法,其中所述粘结剂树脂(1)的玻璃化转变温度  $T_{g1}$  和所述树脂(2)的玻璃化转变温度  $T_{g2}$  满足以下表达式:

$$30^{\circ}\text{C} < T_{g1} < 60^{\circ}\text{C} < T_{g2} < 80^{\circ}\text{C}。$$

## 调色剂的生产方法和调色剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于在图像形成方法如电子照相法中使静电潜像可视化的调色剂的生产方法,和通过此类调色剂的生产方法而获得的调色剂。

### 背景技术

[0002] 近年来,从担忧地球环境的观点,日益需要节能,并且,在电子照相法中形成图像时,在占有复印机的使用电力相当部分的定影步骤中,需要使电力较少地消耗。为了实现定影步骤中的节能,需要使调色剂在较低温度下是可定影的。作为使调色剂在较低温度下可定影的手段,其中使得用于调色剂的粘结剂树脂具有较低玻璃化转变温度的技术是普遍已知的。然而,具有过低玻璃化转变温度的粘结剂树脂趋于引起调色剂颗粒之间的聚集(结块现象),从而使得难以同时实现调色剂的贮存稳定性。

[0003] 作为用于解决此类问题的手段,提出所谓的核-壳调色剂,其中形成由具有低玻璃化转变温度的粘结剂树脂组成的用作核的颗粒(下文中称为“核颗粒”),并在核颗粒的表面上设置作为包覆层的壳层。

[0004] 日本专利申请特开 2002-116574 和 H10-73955 中,提出通过乳液附聚法等预先制备核颗粒,然后其上形成壳层的方法。日本专利申请特开 2004-004506 中,也提出将组成核颗粒的粘结剂树脂和包含着色剂的有机相以液滴的形式分散在水性介质中,其后使得组成壳层的单体在液滴的界面处反应,以通过界面聚合在其上形成壳层的方法。

[0005] 从由粘结剂树脂、着色剂和脱模剂的各分散液细颗粒形成附聚物的造粒原理的观点,以上乳液附聚对于控制调色剂颗粒的内部结构、控制着色剂或脱模剂的含量、控制意图制得的调色剂的颗粒形状和使得具有小粒径的调色剂的生产是有利的。

[0006] 在当通过此类乳液附聚生产核-壳调色剂时的情况下,首先,将用于核的粘结剂树脂分散液和着色剂分散液混合,其后使混合物通过加热、pH 控制和 / 或添加附聚剂直至颗粒达到具有期望粒径而附聚,以形成核附聚颗粒。其后,补充添加新用于壳层的粘结剂树脂分散液以形成覆盖核附聚颗粒的壳层,从而获得核-壳附聚颗粒。此外,将获得的核-壳附聚颗粒加热至不低于粘结剂树脂玻璃化转变温度的温度以进行熔合(fusion),从而生产调色剂。

[0007] 此类常规方法中,可能发生为了形成壳层而补充添加的任何粘结剂树脂细颗粒不成功地粘附至核附聚颗粒,从而作为保持未反应的浮动颗粒而残留或在熔合过程中达到从核附聚颗粒脱离。这作为我们研究的结果而发现。如果此类未反应颗粒残留,则壳难以均匀地粘附至核颗粒,使得难以实现期望的低温定影性能和抗结块性二者。特别在组成核颗粒的粘结剂树脂颗粒和组成壳层的粘结剂树脂颗粒中,组成壳层的粘结剂树脂颗粒的临界附聚浓度较大时,即,在组成壳层的粘结剂树脂颗粒的分散稳定性较高,因此可更不容易达到附聚时,该现象可能变得显著。作为其具体实例,可以给出其中组成核颗粒的粘结剂树脂颗粒具有羧基作为酸性基团和组成壳层的粘结剂树脂颗粒具有磺酸基作为酸性基团的实例。

## 发明内容

[0008] 本发明旨在改善如上所述的此类问题。更具体地,本发明的目的在于提供核-壳调色剂的生产方法,其通过简单方法,通过防止发生组成壳层的粘结剂树脂颗粒作为保持未反应的浮动颗粒而残留,可实现低温定影性能和抗结块性二者。

[0009] 作为对以上现有技术和问题进行锐意研究的结果,本发明人完成下述本发明。

[0010] 本发明为核-壳调色剂的生产方法,所述核-壳调色剂具有核颗粒和壳层,核颗粒至少包含粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂,壳层至少包含树脂(2)并且覆盖核颗粒;所述方法包括:

[0011] (A) 混合步骤:至少将其中保持分散粘结剂树脂(1)的粘结剂树脂(1)分散液、其中保持分散着色剂的着色剂分散液和其中保持分散脱模剂的脱模剂分散液混合,以获得混合分散液;

[0012] (B) 附聚步骤:将附聚剂添加至混合分散液以使粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂附聚,从而形成核附聚颗粒;

[0013] (C) 金属盐加入步骤:将至少其中保持分散树脂(2)的树脂-(2)分散液、和可溶于树脂(2)分散液的分散介质中的金属盐混合,以制备加入金属盐的树脂分散液;

[0014] (D) 壳粘附步骤:将加入金属盐的树脂分散液添加至其中保持分散核附聚颗粒的分散液,以使树脂(2)粘附至核附聚颗粒的表面,以形成核-壳附聚颗粒;和

[0015] (E) 熔合步骤:将核-壳附聚颗粒加热至不低于粘结剂树脂(1)和树脂(2)的玻璃化转变温度的温度,以将其进行熔合。

[0016] 根据本发明,可防止发生组成壳层的粘结剂树脂颗粒作为保持未反应的浮动颗粒而残留,因此可提供生产可实现低温定影性能和抗结块性二者的小粒径核-壳调色剂的方法。

[0017] 从以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将变得显而易见。

## 具体实施方式

[0018] 本发明涉及核-壳调色剂的生产方法,其为具有核颗粒和壳层的核-壳调色剂的生产方法,所述核颗粒至少包含粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂,所述壳层至少包含树脂(2)并且覆盖核颗粒,其特征在于至少具有:

[0019] (A) 混合步骤:至少将其中保持分散粘结剂树脂(1)的粘结剂树脂(1)分散液、其中保持分散着色剂的着色剂分散液和其中保持分散脱模剂的脱模剂分散液混合,以获得混合分散液;

[0020] (B) 附聚步骤:将附聚剂添加至混合分散液以使粘结剂树脂(1)、着色剂和脱模剂附聚,从而形成核附聚颗粒;

[0021] (C) 金属盐加入步骤:将其中至少保持分散树脂(2)的树脂(2)分散液和可溶于树脂(2)分散液的分散介质中的金属盐混合,以制备加入金属盐的树脂分散液;

[0022] (D) 壳粘附步骤:将加入金属盐的树脂分散液添加至其中保持分散核附聚颗粒的分散液,以使树脂(2)粘附至核附聚颗粒的表面,以形成核-壳附聚颗粒;和

[0023] (E) 熔合步骤:将核-壳附聚颗粒加热至不低于粘结剂树脂(1)和树脂(2)的玻璃化转变温度的温度,以将其进行熔合。

[0024] 以下详细描述核-壳调色剂的生产方法的各步骤。

[0025] (A) 混合步骤：

[0026] 具体地说，这是至少将各自通过将相应组分分散在水性介质中而制备的粘结剂树脂(1)分散液、着色剂分散液和脱模剂分散液混合，以获得组成核颗粒的混合分散液的步骤。对混合这些的顺序没有特别限制，其可以通过同时地添加这些分散液混合或者可以通过逐个地添加它们混合。从混合分散液的均匀性的观点，优选在向其适当施加机械搅拌或剪切下将它们混合。

[0027] 作为水性介质，例如，水如蒸馏水或离子交换水是优选的。也可以添加容易与水混溶的亲水性溶剂，如甲醇或丙酮，只要其没有不利地影响分散液的稳定性即可。然而，从环境负担的观点，优选水含量为100质量%。

[0028] 作为组成核颗粒的粘结剂树脂(1)，对其没有特别限制，可以使用用于调色剂的任何已知树脂，其示例为聚酯、烯类聚合物如苯乙烯-丙烯酸共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯和聚氨酯。特别地，聚酯或苯乙烯-丙烯酸共聚物是优选的，从与着色剂的相容性以及调色剂的定影性能和运行性能的观点，聚酯是更优选的。当聚酯在主链中具有刚性芳香环时，其与烯类聚合物如苯乙烯-丙烯酸共聚物相比具有柔性，因此即使具有比烯类聚合物低的分子量，也可提供与烯类聚合物的机械强度同等的机械强度。因此，作为适于低温定影性能的树脂，聚酯也是优选的。

[0029] 本发明中，以上粘结剂树脂(1)可以单独使用，或者可以以两种以上的组合使用。在粘结剂树脂(1)包含任何聚酯时，聚酯可以是结晶性聚酯和非结晶性聚酯中的任一种。从调色剂的流动性、防止污损和运行性能的观点，非结晶性聚酯是优选的。结晶性聚酯具有归因于其结晶性的明确熔融性，因此具有关于低温定影性能的优点，但是具有粉末流动性和图像强度较差的缺点。因此，作为粘结剂树脂(1)的主要组分，非结晶性聚酯是更优选的。聚酯是否为结晶性或非结晶性，可以通过聚酯的差示扫描量热法(DSC)以检查聚酯具有的玻璃化转变温度和熔点而判别。

[0030] 聚酯的原料单体可以包括但不特别限于，已知的脂肪族、脂环族或芳香族多元羧酸及其烷基酯，多元醇及其酯化合物，和羟基羧酸化合物。这些中的任一种可以通过直接酯化反应或酯交换反应等聚合，以获得聚酯。也可以使用能够形成结晶性聚酯和非结晶性聚酯的任一种的单体，但是，出于以上原因，单体可以优选为能够形成非结晶性聚酯的单体。

[0031] 多元醇是指一个分子中具有两个以上羟基的化合物，可以包括但不特别限于以下单体。作为二醇，它们可以具体地包括脂肪族二醇如1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇和1,4-丁烯二醇；以及具有环状结构的二醇，如环己二醇、环己烷二甲醇、双酚A、双酚C、双酚E、双酚F、双酚P、双酚S、双酚Z、氢化双酚、双酚、萘二酚、1,3-金刚烷二醇、1,3-金刚烷二甲醇、1,3-金刚烷二乙醇和羟基苯基环己烷。对于这些双酚的任一种也优选具有至少一个环氧烷基团。此类环氧烷基团可以包括但不特别限于，环氧乙烷基团、环氧丙烷基团和环氧丁烷基团。其可以优选环氧乙烷基团或环氧丙烷基团，加成的氧化物的摩尔数可以优选为1至3。迄今，在该范围内，可适当控制要生产的聚酯的粘弹性和玻璃化转变温度，以在调色剂中使用。

[0032] 作为三元以上的醇，可以包括例如，乙二醇、季戊四醇、六羟甲基三聚氰胺、六羟乙基三聚氰胺、四羟甲基苯胍胺和四羟乙基苯胍胺。

[0033] 以上多元醇中,优选可用的是己二醇、环己二醇、辛二醇、十二烷二醇,以及双酚 A、双酚 C、双酚 E、双酚 S 和双酚 Z 的环氧烷加成产物。

[0034] 在使用结晶性聚酯时,可以使用具有 2 至 8 个碳原子的脂肪族二醇。从加速聚酯结晶的观点,这是优选的。特别地,优选使用  $\alpha$ ,  $\omega$ -链烷二醇,特别地,1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或者任何这些的混合物。此类醇组分可以单独使用或者可以以两种以上组合使用。从加速聚酯结晶的观点,具有 2 至 8 个碳原子的脂肪族二醇在其全部醇组分中的含量可以优选为 80 摩尔%至 100 摩尔%,更优选 90 摩尔%至 100 摩尔%。特别地,优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或任何这些的混合物在其全部醇组分中的含量为 80 摩尔%至 100 摩尔%,更优选 90 摩尔%至 100 摩尔%。

[0035] 在使用非结晶性聚酯时,优选包含双酚 A 的环氧烷加成产物作为多元醇,如双酚 A 的亚烷基(具有 2 或 3 个碳原子)氧化物(加成的氧化物的平均摩尔数:1 至 16)的加成产物,其示例为聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷或聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷。

[0036] 作为组成聚酯的单体的多元羧酸为在一个分子中包含两个以上羧基的化合物,可以包括但不特别限于以下单体。

[0037] 它可以包括例如,脂肪族二羧酸如草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、正十二烷基琥珀酸、正十二碳烯基琥珀酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸和十二烷二羧酸;脂环族二羧酸如 1,1-环戊烯二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸和 1,3-金刚烷二羧酸;芳香族二羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二乙酸、间苯二乙酸、对苯二丙酸、间苯二丙酸、萘-1,4-二羧酸、萘-1,5-二羧酸、萘-2,6-二羧酸;以及三元以上的多元羧酸如偏苯三酸、均苯四酸、萘三羧酸、萘四羧酸、蒽三羧酸和蒽四羧酸。以上羧酸的任一种可以具有除了羧基以外的官能团,也可以使用羧酸衍生物如酸酐或酸酯。

[0038] 以上多元羧酸中,优选可用的是癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸、十二烷二羧酸、对苯二乙酸、间苯二乙酸、对苯二丙酸、间苯二丙酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、萘-1,4-二羧酸、萘-1,5-二羧酸、萘-2,6-二羧酸、偏苯三酸和苯均四酸。

[0039] 聚酯也可以通过使用如在一个分子中包含羧基和羟基的羟基羧酸化合物而获得。此类单体可以包括但不特别限于,例如羟基辛酸、羟基壬酸、羟基癸酸、羟基十一烷酸、羟基十二烷酸、羟基十四烷酸、羟基十三烷酸、羟基十六烷酸、羟基十五烷酸和羟基硬脂酸。

[0040] 在使用烯类聚合物时,组成该聚合物的乙烯基单体可以包括,但不特别限于以下乙烯基单体。

[0041] 乙烯基单体是指在一个分子中具有一个乙烯基的化合物,可以包括例如,苯乙烯类如苯乙烯和对氯苯乙烯;烯键式不饱和单烯烃类如乙烯、丙烯、丁烯和异丁烯;乙烯基酯类如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和己酸乙烯酯;丙烯酸或甲基丙烯酸及其酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸苯酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸;烯键式单羧酸衍生物如丁基丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺;烯键式二羧酸及其酯如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯和马来酸二

丁酯；乙烯基酮类如甲基乙烯基酮、己基乙烯基酮和甲基异丙基乙烯基酮；乙烯基醚类如甲基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚和乙基乙烯基醚；偏二卤乙烯如偏二氯乙烯和偏氯氟乙烯；以及 N- 乙烯基杂环化合物类如 N- 乙烯基吡咯、N- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基吡啶和 N- 乙烯基吡咯烷酮。

[0042] 烯类聚合物为这些乙烯基单体中任一种的均聚物或者两种以上乙烯基单体的共聚物，其可以借助于已知方法如溶液聚合、本体聚合或悬浮聚合通过聚合一种或多种单体而获得。

[0043] 用于本发明中的粘结剂树脂 (1) 可以为包含酸性极性基团的树脂，从树脂颗粒的良好分散稳定性和调色剂中的着色剂分散性的观点，可以优选使用所述树脂。此类酸性极性基团可以包括羧基、磺酸基、磷酸基和亚磺酸基。特别地，从树脂颗粒的分散稳定性的观点，羧基或磺酸基是优选的。此外，为了树脂颗粒可具有良好的分散稳定性和具有小粒径的调色剂可获得窄的粒径分布，粘结剂树脂 (1) 可以优选具有 5 至 50mgKOH/g、更优选 10 至 30mgKOH/g 的酸值。

[0044] 将粘结剂树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 取作根据 ASTM D3418-82 中描述的方法 (DSC 方法)、以  $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率而测量的值。

[0045] 粘结剂树脂的软化温度 ( $T_m$ ) 也可用流动试验仪 (CFT-500D, 由 Shimadzu Corporation 制造) 测量。具体地说，称取 1.5g 要测量的样品，其软化温度使用高度 1.0mm 和直径 1.0mm 的模具以及在  $4.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率、300 秒的预热时间、5kg 的负荷和测量温度范围为 60 至  $200^\circ\text{C}$  的条件下测量。将以上样品已流出 1/2 时的温度取作软化温度 ( $T_m$ )。

[0046] 用于本发明中的粘结剂树脂 (1) 组成核颗粒，因此从粘结剂树脂 (1) 与壳层功能分离的观点可以考虑低温定影性能。其可以优选具有  $30^\circ\text{C}$  以上至  $60^\circ\text{C}$  以下、更优选  $40^\circ\text{C}$  以上至  $55^\circ\text{C}$  以下的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，和可以优选具有  $80^\circ\text{C}$  以上至  $150^\circ\text{C}$  以下、更优选  $80^\circ\text{C}$  以上至  $120^\circ\text{C}$  以下的软化温度 ( $T_m$ )。如果调色剂具有低于  $30^\circ\text{C}$  的玻璃化转变温度，则调色剂本身可能引起例如趋于引起结块的问题。另一方面，如果粘结剂树脂具有高于  $60^\circ\text{C}$  的玻璃化转变温度，则与其对应地，调色剂可能不可避免地具有较高的定影温度，因此从其低温定影性能的观点可能出现的问题。同时，如果粘结剂树脂具有低于  $80^\circ\text{C}$  的软化温度，则调色剂趋于引起在定影期间纸在定影组件上的缠绕，即，所谓的污损，并且可能引起调色剂可靠性的问题。另一方面，如果粘结剂树脂具有高于  $150^\circ\text{C}$  的软化温度，则与其对应地，调色剂可能具有较高的定影温度，因此从调色剂低温定影性能的观点，可能出现的问题。

[0047] 粘结剂树脂 (1) 分散液 (水系分散液) 可以通过以下给出的已知方法 (如转相乳化、强制乳化 (forced emulsification)、乳液聚合和自乳化) 的任一种而制备，其决不限于这些方法。

[0048] 例如，在转相乳化的情况下，首先，将粘结剂树脂 (1) 单独溶解在两亲性有机溶剂或其混合溶剂中。将获得的树脂溶液通过使用任何已知的搅拌器、乳化器或分散机等搅拌，这期间向其逐滴添加碱性物质，其后，在进一步搅拌下，向其上逐滴添加水性介质，以致在一定的时间点油相和水相之间发生转相，其中油相成为油滴，其后，进行在减压下除去溶剂的步骤，由此获得其中保持分散粘结剂树脂 (1) 的水系分散液。

[0049] 此处，两亲性有机溶剂为具有 5g/升以上、优选 10g/升以上的在  $20^\circ\text{C}$  下在水中的

溶解度的两亲性有机溶剂。该溶解度小于 5g/ 升的两亲性有机溶剂具有以下问题：其可能提供粗大分散颗粒，或者使所得水系分散液具有差的贮存稳定性。

[0050] 以上两亲性有机溶剂可以示例为醇类如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、1- 乙基 -1- 丙醇、2- 甲基 -1- 丁醇、正己醇和环己醇；酮类如甲乙酮、甲基异丁基酮、乙基丁基酮、环己酮和异佛尔酮；醚类如四氢呋喃和二噁烷；酯类如乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸 3- 甲氧基丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯；二醇衍生物如乙二醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丙基醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇乙醚乙酸酯、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇甲醚乙酸酯和二丙二醇单丁基醚；和此外的 3- 甲氧基 -3- 甲基丁醇、3- 甲氧基丁醇、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、双丙酮醇和乙酰乙酸乙酯。这些溶剂的任一种可以单独使用或以两种以上混合物的形式使用。

[0051] 作为碱性物质，其可以为无机和有机碱性化合物的任一种，并且可以包括例如，无机碱类如氨、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾；和有机碱类如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、二甲氨基乙醇、二乙氨基乙醇、琥珀酸钠和硬脂酸钠。特别地，从不引起水解的观点，优选作为弱碱的胺类如二甲胺、三乙胺和二甲氨基乙醇。

[0052] 可以以适当控制在分散混合时的 pH 可以通常为中性的量添加碱性物质。随着碱性物质以较大量添加，所述碱性物质趋于使所得粘结剂树脂 (1) 颗粒的粒径较小。此外，在使用强碱作为碱性物质时，其必须以限制为不引起任何水解的量而添加。从此类观点，基于粘结剂树脂 (1) 的酸性极性基团，碱性物质可以优选使用的量为 0.20 至 2.50 当量、更优选 0.35 至 2.00 当量并进一步优选 0.50 至 1.75 当量。

[0053] 这些碱性物质的任一种可以单独使用或者可以以两种以上组合使用。碱性物质也可以原样使用，但是，为了均匀地添加，可以与水性介质以溶液形式混合。

[0054] 在粘结剂树脂 (1) 为烯类聚合物时，乙烯基单体可以通过使用已知聚合方法如乳液聚合、细乳液聚合 (mini-emulsion polymerization) 或种子聚合而聚合，由此制备其中粘结剂树脂 (1) 保持分散在水性介质中的分散液。

[0055] 由于调色剂通常具有约  $3\mu\text{m}$  至约  $8\mu\text{m}$  的粒径，因此为了通过稍后详述的核附聚步骤、壳粘附步骤和熔合步骤而保持要生产调色剂的组成均匀性，保持分散在水性介质中的粘结剂树脂 (1) 可以具有如下的粒径：基于其体积分布的 50% 粒径 ( $d_{50}$ ) 为  $0.5\mu\text{m}$  以下和进一步优选基于其体积分布的 90% 粒径 ( $d_{90}$ ) 为  $1\mu\text{m}$  以下。粘结剂树脂 (1) 的分散粒径可以用多普勒 (Doppler) 散射粒径分布测量装置 (MICROTRACK UPA9340, 由 Nikkiso Co. Ltd. 制造) 等测量。

[0056] 在分散粘结剂树脂 (1) 中使用的已知搅拌器、乳化器或分散机可以包括，例如超声波均化器、喷射磨、压力均化器、胶体磨、球磨机和砂磨机，其中的任一种可以单独使用或以组合使用。

[0057] 作为着色剂，对其没有特别限制，可以根据目的适当选自任何已知染料和颜料。典型实例示于以下，但不特别限于这些。使用染料时，染料可以为油溶性染料、直接染料、酸性



染料、碱性染料、反应性染料、食品着色物质水溶性染料或分散染料,可以使用其中的任何一种。使用颜料时,颜料可以为有机颜料和无机颜料的任一种。颜料可以单独使用,或者可以以两种以上颜料的混合物的形式使用,或者颜料和染料可以组合使用。在两种以上的颜料组合使用时,可以组合使用同色系(color group)的颜料,或者可以组合使用不同色系的颜料。此外,在组合使用颜料和染料时,从耐光性的观点,基于100质量份颜料,染料的含量可以优选为100质量份以下。

[0058] 作为青色系颜料或染料,可用的是铜酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物和碱性染料色淀化合物等。具体地说,它们可以包括例如,C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 7、C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:1、C. I. 颜料蓝 15:2、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 60、C. I. 颜料蓝 62 和 C. I. 颜料蓝 66。

[0059] 作为品红色系有机颜料或有机染料,可用的是缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吡啉酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物和茚化合物。具体地说,它们可以包括例如,C. I. 颜料红 2、C. I. 颜料红 3、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 6、C. I. 颜料红 7、C. I. 颜料紫 19、C. I. 颜料红 23、C. I. 颜料红 48:2、C. I. 颜料红 48:3、C. I. 颜料红 48:4、C. I. 颜料红 57:1、C. I. 颜料红 81:1、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 144、C. I. 颜料红 146、C. I. 颜料红 166、C. I. 颜料红 169、C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 184、C. I. 颜料红 185、C. I. 颜料红 202、C. I. 颜料红 206、C. I. 颜料红 220、C. I. 颜料红 221 和 C. I. 颜料红 254。

[0060] 作为黄色系有机颜料或有机染料,可用的是以如下为代表的化合物,所述化合物为缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物。具体地说,它们可以包括例如,C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14、C. I. 颜料黄 15、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 62、C. I. 颜料黄 74、C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 93、C. I. 颜料黄 94、C. I. 颜料黄 95、C. I. 颜料黄 97、C. I. 颜料黄 109、C. I. 颜料黄 110、C. I. 颜料黄 111、C. I. 颜料黄 120、C. I. 颜料黄 127、C. I. 颜料黄 128、C. I. 颜料黄 129、C. I. 颜料黄 147、C. I. 颜料黄 151、C. I. 颜料黄 154、C. I. 颜料黄 155、C. I. 颜料黄 168、C. I. 颜料黄 174、C. I. 颜料黄 175、C. I. 颜料黄 176、C. I. 颜料黄 180、C. I. 颜料黄 181、C. I. 颜料黄 191 和 C. I. 颜料黄 194。

[0061] 作为黑色着色剂,可用的是炭黑,磁性材料,和通过将两种以上如上所示的黄色、品红色和青色着色剂组合使用而调色为黑色的着色剂。也可以使用通过已知方法已表面处理的颜料作为着色剂。

[0062] 着色剂可以通过将其以基于100质量份粘结剂树脂为1至30质量份的量添加而使用。

[0063] 着色剂分散液可以通过以下给出的任何已知方法而制备,其决不限于这些方法。

[0064] 例如,其可以通过将着色剂、水性介质和分散剂借助于任何已知搅拌器、乳化器或分散机等混合而制备。作为此处使用的分散剂,可以使用任何已知分散剂,所述分散剂示例为表面活性剂或高分子分散剂等,或者也可以使用为本发明而新合成的分散剂。任何分散剂可在稍后所述的调色剂洗涤步骤中除去。然而,从洗涤效率的观点,下述表面活性剂是优选的。表面活性剂中,阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂等是优选的。要混合的分散剂的量基于100质量份着色剂可以为1至20质量份,从实现调色剂颗粒的分散稳定性和洗

涤效率二者的观点,更优选 2 至 10 质量份。对着色剂水系分散液中着色剂的含量没有特别限制,其可以优选为着色剂水系分散液的总质量的约 1 至 30 质量%。

[0065] 从要最终获得调色剂中颜料的分散性的观点,保持分散在水性介质中的着色剂可以具有如下的粒径:基于其体积分布的 50%粒径 ( $d_{50}$ ) 为  $0.5\ \mu\text{m}$  以下和进一步优选基于其体积分布的 90%粒径 ( $d_{90}$ ) 为  $2\ \mu\text{m}$  以下。着色剂的分散粒径可以用多普勒散射粒径分布测量装置 (MICROTRACK UPA9340, 由 Nikkiso Co.Ltd. 制造) 等测量。

[0066] 在分散着色剂中使用的已知搅拌器、乳化器或分散机可以包括例如,超声波均化器、喷射磨、压力均化器、胶体磨、球磨机、砂磨机和油漆搅拌器,其中的任一种可以单独使用或以组合使用。

[0067] 表面活性剂可以包括例如,阴离子表面活性剂如硫酸盐型、磺酸盐型、磷酸盐型和皂型;阳离子表面活性剂如胺型和季铵型;以及非离子表面活性剂如聚乙二醇型、烷基酚环氧乙烷加成产物型和多元醇型。这些中,非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂是优选的。非离子表面活性剂可以与阴离子表面活性剂组合使用。表面活性剂可以单独使用,或者可以以两种以上组合使用。表面活性剂在水性介质中的浓度可以优选控制为约 0.5 质量%至约 5 质量%。

[0068] 在本发明中使用的脱模剂可以优选为具有  $150^{\circ}\text{C}$  以下、更优选  $40^{\circ}\text{C}$  以上至  $130^{\circ}\text{C}$  以下和特别优选  $40^{\circ}\text{C}$  以上至  $110^{\circ}\text{C}$  以下的熔点的脱模剂。

[0069] 脱模剂可以包括但不特别限于,例如,低分子量聚烯烃如聚乙烯;通过加热具有熔点(软化点)的硅酮类;脂肪酸酰胺类如油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻油酸酰胺和硬脂酸酰胺;酯蜡类如硬脂酸硬脂酯;植物蜡如巴西棕榈蜡、米糠蜡、小烛树蜡、日本蜡(木蜡(haze wax)) 和霍霍巴木蜡;动物蜡如蜂蜡;矿物或石油蜡如褐煤蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡、费-托蜡和酯蜡;以及这些的改性产物。这些中的任一种可以单独使用,或者可以以两种以上脱模剂的混合物的形式使用。

[0070] 脱模剂分散液(水系分散液)可以通过以下给出的任何已知方法制备,其决不限于这些方法。

[0071] 例如,脱模剂分散液可以通过如下制备:将脱模剂添加至包含与以上相同的表面活性剂的水性介质(与以上相同的那种),将所得混合物加热至不低于脱模剂熔点的温度,同时将该混合物借助于具有强剪切能力的均化器(例如,“CLEAMIX WMOTION”,由 MITCHNIQUE Co.,LTD. 制造)或压力喷射分散机(例如,“GAULIN Homogenizer”,由 Gaulin Co. 制造)以颗粒形式投入分散,接着冷却至不高于熔点的温度。

[0072] 脱模剂分散液可以优选具有 80nm 至 500nm、更优选 100nm 至 300nm 的基于体积分布的 50%粒径  $D_{50}$ (分散粒径)。其还优选其中不存在直径为 600nm 以上的任何粗大颗粒。如果脱模剂分散液具有过小的分散粒径,则在定影时脱模剂可能不充分地溶出从而使调色剂具有低的热污损温度。如果脱模剂具有过大的分散粒径,则脱模剂可能露出调色剂颗粒表面从而使调色剂具有低的粉末特性或引起感光构件成膜(filming)。此外,此类粗大颗粒的存在可能使调色剂组成上不均匀或者可能使脱模剂从调色剂颗粒游离。该分散粒径可以用多普勒散射粒径分布测量装置 (MICROTRACK UPA9340, 由 Nikkiso Co.Ltd. 制造) 等测量。

[0073] 优选脱模剂分散液中表面活性剂与脱模剂的比例为 1 质量%以上至 20 质量%以

下。如果表面活性剂的比例过小,则脱模剂可能不充分地分散从而使分散液具有差的贮存稳定性。如果表面活性剂的比例过大,则调色剂的带电性能、特别是环境稳定性可能差。

[0074] 脱模剂可以通过将其以基于 100 质量份粘结剂树脂为 1 至 30 质量份的量添加而使用。

[0075] 在混合步骤中获得的混合分散液的固体物质浓度可以通过向其添加水而任选地适当控制。为了使均匀附聚发生在接下来描述的核附聚步骤中,混合分散液固体物质的浓度可以优选为 5 质量%至 40 质量%、更优选 5 质量%至 30 质量%和特别优选 5 质量%至 20 质量%。

[0076] (B) 核附聚步骤:

[0077] 接着,向步骤 (A) 中获得的混合分散液中,添加附聚剂并混合于其中,并且向其适当施加热和机械动力等,从而形成附聚颗粒。

[0078] 作为附聚剂,可以使用具有与包含在上述混合分散液中的表面活性剂的极性相反的极性的表面活性剂、无机金属盐和 / 或二价以上的金属配合物。它是将粘结剂树脂 (1) 的酸性基团以及在粘结剂树脂 (1) 分散液、着色剂分散液和脱模剂分散液中使用的离子表面活性剂离子中和从而通过盐析和离子交联的作用使得颗粒附聚的附聚剂。具体地说,附聚剂可以包括但不特别限于例如,单价无机金属盐如氯化钠、硫酸钠和氯化钾;二价无机金属盐如氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硫酸镁和氯化锌;三价金属盐如氯化铁 (III)、硫酸铁 (III)、硫酸铝和氯化铝;和无机金属盐聚合物如聚合氯化铝、聚合氢氧化铝和聚合硫化钙。这些中,可以优选使用二价以上的金属盐及其聚合物,这是因为即使以少量添加时它们也是有效的,并它们还具有高的附聚力。这些中的任一种可以单独使用,或者可以以两种以上组合使用。

[0079] 附聚剂可以以干燥粉末和通过将其溶解在水性介质中制备的水溶液的任何形式添加。为了使发生均匀附聚,其可以优选以水溶液的形式添加。附聚剂也可以优选在不高于包含在上述混合分散液中的粘结剂树脂 (1) 的玻璃化转变温度的温度下添加并混合。在此类温度条件下进行混合时,附聚均匀地进行。该混合可以通过使用任何已知混合设备、均化器或混合器等进行。

[0080] 附聚步骤中,除了前述以外,也可以添加已知材料如电荷控制剂。在这种情况下,要添加的材料需要具有  $1\mu\text{m}$  以下,优选  $0.01\mu\text{m}$  至  $1\mu\text{m}$  的体积平均粒径。如果其具有大于  $1\mu\text{m}$  的体积平均粒径,则获得的核附聚颗粒可能具有宽的粒径分布,或者由于此类材料导致颗粒可能不必要地游离。该体积平均粒径可以用多普勒散射粒径分布测量装置 (MICROTRACK UPA9340,由 Nikkiso Co. Ltd. 制造) 等测量。

[0081] 用于制备此类添加材料的分散液的设备可以包括但不特别限于,例如,已知分散机如旋转剪切均化器,具有搅拌介质的球磨机、砂磨机或戴诺磨,和与用于制备脱模剂分散液的设备相同的设备,其中的任一种可以在对于材料为最佳的选择下使用。

[0082] 作为此处要形成的核附聚颗粒的平均粒径,对其没有特别限制。通常,可以将其控制为,作为稍后详述壳粘附步骤 (D) 的结果而形成的核-壳附聚颗粒可以具有基本上与预期要最终获得的调色剂相同的平均粒径。核附聚颗粒的粒径可以通过例如适当设定或改变温度、固体物质浓度、附聚剂的浓度和搅拌条件等而容易地控制。

[0083] (C) 金属盐加入步骤 (加入金属盐的树脂分散液的制备):

[0084] 将其中保持分散用于形成壳层的树脂 (2) 的树脂 (2) 分散液和可溶于树脂 (2) 分散液的分散介质中的金属盐混合, 以制备加入金属盐的树脂分散液。用于形成壳层的树脂 (2) 和金属盐可以各自利用稍后所述具体化合物的任一种。

[0085] (D) 壳粘附步骤:

[0086] 接着, 向其中保持分散核附聚颗粒的分散液中, 添加步骤 (C) 中制备的加入金属盐的树脂分散液并混合于其中, 并向其适当施加热和机械动力等, 以形成核-壳附聚颗粒。

[0087] 作为组成壳层的树脂 (2), 对其没有特别限制, 而且, 如粘结剂树脂 (1) 那样, 可以使用用于调色剂的任何已知树脂, 其示例为聚酯、烯类聚合物如苯乙烯-丙烯酸共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯和聚氨酯。特别地, 聚酯或苯乙烯-丙烯酸共聚物是优选的, 从与着色剂的相容性以及调色剂的定影性能和运行性能的观点, 聚酯是更优选的。当聚酯在主链中具有刚性芳香环时, 与烯类聚合物如苯乙烯-丙烯酸共聚物相比, 聚酯具有柔性, 因此即使具有比烯类聚合物低的分子量, 也可提供与烯类聚合物的机械强度同等的机械强度。因此, 作为适于低温定影性能的树脂, 聚酯也是优选的。

[0088] 本发明中, 以上树脂 (2) 可以单独使用, 或者可以以两种以上组合使用。在树脂 (2) 包含任何聚酯时, 聚酯可以为结晶性聚酯和非结晶性聚酯的任一种。从调色剂的流动性、防止污损和运行性能的观点, 非结晶性聚酯是优选的。结晶性聚酯具有归因于其结晶性的明确熔融性, 因此具有关于低温定影性能的优点, 但是具有粉末流动性和图像强度较差的缺点。因此, 作为树脂 (2) 的主要组分, 非结晶性聚酯是更优选的。聚酯是否为结晶性或非结晶性, 可以通过聚酯的差示扫描量热法 (DSC) 以检查其具有的玻璃化转变温度和熔点而判别。

[0089] 在本发明中使用的树脂 (2) 可以为包含酸性极性基团的树脂, 从树脂颗粒的良好分散稳定性和调色剂中的着色剂分散性的观点, 可以优选使用所述树脂。此类酸性极性基团可以包括羧基、磺酸基、磷酸基和亚磺酸基。特别地, 从树脂颗粒分散稳定性的观点, 羧基或磺酸基是优选的。此外, 为了树脂颗粒可具有良好的分散稳定性和具有小粒径的调色剂可获得窄的粒径分布, 树脂 (2) 可以优选具有 5 至 50mgKOH/g、更优选 10 至 30mgKOH/g 的酸值。如果树脂 (2) 具有小于 5mgKOH/g 的酸值, 则实现不了任何良好的分散稳定性, 如果树脂 (2) 具有大于 50mgKOH/g 的酸值, 则可能导致低的耐湿性; 此类问题可能发生。

[0090] 在本发明中使用的树脂 (2) 组成壳层, 而且从树脂 (2) 从核颗粒功能分离的观点可以考虑到抗结块性。其可以优选具有如下的玻璃化转变温度: 粘结剂树脂 (1) 的玻璃化转变温度  $Tg_1$  和树脂 (2) 的玻璃化转变温度  $Tg_2$  满足以下关系:  $30^{\circ}\text{C} < Tg_1 < 60^{\circ}\text{C} < Tg_2 < 80^{\circ}\text{C}$ 。此外, 其可以更优选具有满足以下关系的玻璃化转变温度:  $30^{\circ}\text{C} < Tg_1 < 60^{\circ}\text{C} < Tg_2 < 75^{\circ}\text{C}$ 。如果玻璃化转变温度  $Tg_2$  低于  $60^{\circ}\text{C}$  (或低于玻璃化转变温度  $Tg_1$ ), 则可能发生获得的调色剂具有低抗结块性的问题。另一方面, 如果  $Tg_2$  高于  $80^{\circ}\text{C}$ , 则与其对应地, 调色剂可能不可避免地具有较高定影温度, 因此从其低温定影性能的观点可能出现问题。

[0091] 树脂 (2) 分散液 (水系分散液) 可以通过与前述粘结剂树脂 (1) 分散液相同的方法 (如转相乳化、强制乳化、乳液聚合和自乳化) 的任一种而制备, 其决不限于这些方法。

[0092] 基于 100 质量份粘结剂树脂 (1), 组成壳层的树脂 (2) 的量可以优选为 5 至 100 质量份、更优选 5 至 50 质量份和特别优选 10 至 30 质量份。基于组成核颗粒的粘结剂树脂 (1) 的量, 以上述范围内的量包含组成壳层的树脂 (2) 时, 核附聚颗粒可良好地保持用树脂

(2) 覆盖,因此调色剂可享有更好的抗结块性并也可保持良好的低温定影性能。

[0093] 将树脂 (2) 分散液与以上步骤 (C) 中的金属盐预先混合。这使盐析和离子交联发生,而且由于静电中和,降低树脂 (2) 颗粒的分散稳定性的任何静电效应 ( $\zeta$  电位) 以使树脂 (2) 容易地强固地粘附至该步骤 (D) 中的核附聚颗粒。因此,可防止发生任何浮动颗粒不粘附至其,并且核附聚颗粒可均匀地用树脂包覆。此外,当在稍后详述的熔合步骤 (E) 中使核-壳附聚颗粒稳定化时,核-壳附聚颗粒达到熔合,同时已粘附至核颗粒的壳层保持强固地粘附而不从核颗粒游离,因此获得其核颗粒用组成壳层的树脂 (2) 良好包覆的调色剂。

[0094] 作为金属盐,可以使用通过酸与碱的中和而形成的任何已知金属盐。对其没有特别限制,只要金属盐可溶于分散介质中即可。金属盐可以包括以下。

[0095] 具体地说,金属盐可以包括但不特别限于,例如,单价无机金属盐如氯化钠、硫酸钠和氯化钾;二价无机金属盐如氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硫酸镁和氯化锌;以及三价金属盐如氯化铁 (III)、硫酸铁 (III)、硫酸铝和氯化铝。这些中,可以优选使用多价金属盐,这是因为它们即使以少量添加也是有效的,并还预示组成壳层的树脂-(2) 颗粒的强粘附力。特别地,从此类强粘附力可以容易地使粗大附聚发生在树脂 (2) 颗粒自身之间的观点,二价金属盐是优选的。金属盐也分类为酸性盐、中性盐和碱性盐。从使发生静电中和以降低树脂 (2) 颗粒的分散稳定性的观点,可以优选使用其中树脂 (2) 具有酸性基团或者通过使用阴离子表面活性剂而保持分散的酸性盐和中性盐。这些中的任一种可以单独使用,或者可以以两种以上组合使用。

[0096] 可以将金属盐以干燥粉末的形式或者以通过将金属盐溶解在水性介质中而制备的水溶液的形式添加至树脂 (2) 分散液。然而,为了进行均匀混合,其可以优选以通过将金属盐溶解在水性介质中而制备的水溶液的形式添加。金属盐也可以优选在不高于树脂 (2) 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的温度下添加并混合。可以通过使用任何已知混合设备、均化器或混合器等进行混合。

[0097] 金属盐的添加量可以取决于树脂 (2) 的酸性基团、酸值及其粒径和金属盐的化合价而不同,不可一概规定。金属盐可以在适当控制下添加以使不引起任何浮动颗粒。优选添加金属盐以使得浓度不高于临界附聚浓度,这是因为,如果发生组成壳层的树脂 (2) 颗粒之间的任何附聚,则核附聚颗粒趋于不均匀地用壳层覆盖。

[0098] 临界附聚浓度此处是指与分散液中分散物质的稳定性有关的指标并显示在金属盐添加下发生附聚时的浓度。该临界附聚浓度可以取决于胶乳自身和分散剂而大大不同。其描述于如,Seizo Okamura 等人的“Polymer Chemistry”17,p. 601,1960 中。根据此描述其值可为已知的。

[0099] 该壳粘附步骤也可以多阶段进行,由此也可生产多层结构的核-壳调色剂。

[0100] 树脂 (2) 分散液可以优选具有 50nm 至 500nm,更优选 80nm 至 200nm 的基于体积分布的 50% 粒径  $D_{50}$  (分散粒径)。还优选其中不存在直径为 600nm 以上的任何粗大颗粒。如果树脂 (2) 分散液具有小于 50nm 的分散粒径,则在已混合金属盐的阶段分散液可能不稳定,从而不必要地引起树脂 (2) 颗粒自身之间发生附聚。如果树脂 (2) 分散液具有大于 500nm 的分散粒径,则粘附至核颗粒的树脂 (2) 颗粒非常庞大以致核颗粒的表面可能部分裸露。

[0101] 树脂 (2) 分散液和金属盐的混合物的固体物质浓度可以优选为 5 质量%至 50 质

量%，更优选 20 质量%至 40 质量%。如果混合物的固体物质浓度小于 5 质量%，则其可能不必要地以大量逐滴添加至核-壳附聚颗粒，从而不期望地影响体系中的浓度和温度。另一方面，如果混合物的固体物质浓度大于 50 质量%，则混合物的粘度增加，因此，即使混合物添加至核附聚颗粒，任何局部附聚也可能发生，从而不期望地生产树脂 (2) 颗粒自身附聚的颗粒。

[0102] (E) 熔合步骤：

[0103] 接着，在如壳粘附步骤 (D) 中的搅拌下，将稳定剂如分散稳定剂、pH 调节剂或螯合剂添加至包含壳粘附步骤 (D) 中获得的核-壳附聚颗粒的水性介质，从而使核-壳附聚颗粒稳定化，其后将其在不低于粘结剂树脂 (1) 和树脂 (2) 的玻璃化转变温度 ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ) 的温度下加热，从而使核-壳附聚颗粒熔合并结合在一起。这些中的任一种稳定剂可以单独使用，或者可以以组合使用。特别地，可以优选使用螯合剂，这是因为螯合剂在防止调色剂中发生任何金属桥连方面也是有效的。

[0104] 作为分散稳定剂，可以使用任何已知分散稳定剂，其示例为表面活性剂或高分子分散剂等，或者也可以使用为本发明新合成的分散稳定剂。任何分散稳定剂可在稍后所述的调色剂洗涤步骤中除去。然而，从洗涤效率的观点，下述表面活性剂是优选的。表面活性剂中，阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂等是优选的。基于 100 质量份核-壳附聚颗粒，分散稳定剂的混合量可以为 1 至 20 质量份，从实现附聚状态的再稳定化和调色剂颗粒的洗涤效率二者的观点，更优选 2 至 10 质量份。

[0105] pH 调节剂可以包括碱如氨和氢氧化钠，以及酸如硝酸和柠檬酸。

[0106] 作为螯合剂，对其没有特别限制，只要其为已知螯合剂即可。例如，优选可用的是羟基羧酸 (oxycarboxylic acid) 如酒石酸、柠檬酸和葡糖酸，和这些的钠盐；以及亚氨基二酸 (IDA)、氨三乙酸 (NTA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)，和这些的钠盐。螯合剂可以配位至存在于水性介质中附聚剂的金属离子，这使颗粒能够从任何的静电不稳定附聚状态稳定化为静电稳定状态。基于 100 质量份核-壳调色剂，要混合的螯合剂的量可以优选为 1 至 30 质量份，从实现附聚状态的再稳定化和调色剂颗粒的洗涤效率二者的观点，更优选 2.5 至 15 质量份。

[0107] 作为加热的温度，可以为任何温度，只要其在从粘结剂树脂 (1) 和树脂 (2) 的玻璃化转变温度 ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ) 到树脂的分解温度的范围内即可。

[0108] 作为加热的时间，在高温下加热时短时间可能是充分的，在低温下加热时长时间是必要的。更具体地，熔合的时间取决于加热的温度，因此其不可一概规定，但是通常可在 30 分钟至 10 小时的范围内。已达到具有规定的平均圆形成度，将核-壳附聚颗粒在适当条件下冷却至室温。调色剂的平均圆形成度用流式颗粒图像分析仪“FPIA-3000”（由 Sysmex Corporation 制造）根据附于装置的操作手册测量。

[0109] 将熔合步骤完成后获得的核-壳附聚颗粒进行洗涤、过滤和干燥等，从而获得调色剂颗粒。

[0110] 洗涤时，优选使用具有  $30 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下导电率的纯水。还优选洗涤核-壳附聚颗粒直至用其洗涤核-壳附聚颗粒的水的上清液具有  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下的导电率，更优选洗涤核-壳附聚颗粒直至用其洗涤核-壳附聚颗粒的水的上清液具有  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下的导电率。不仅用此类纯水的洗涤，而且用根据预期要除去的杂质的种类等适当调节其 pH 的任何水

的洗涤步骤可进行至少一次。为了除去除了调色剂组分以外的杂质,例如可能特别影响调色剂的带电性能和环境稳定性的任何表面活性剂以及未参与附聚的任何不必要的附聚剂和金属盐等,将核-壳附聚颗粒如此洗涤。经过该洗涤步骤,可容易地生产不包含任何不必要组分的调色剂。

[0111] 可以将通常作为调色剂颗粒表面的外部添加剂而使用的所有种类的无机颗粒如二氧化硅、氧化铝、氧化钛或碳酸钙颗粒中的任一种,和通常作为调色剂颗粒表面的外部添加剂而使用的所有种类的有机颗粒如乙烯基树脂、聚酯树脂、硅酮树脂或氟树脂颗粒中的任一种例如在干燥条件下通过借助于亨舍尔混合器等对其施加剪切力而使得粘附或粘着至通过洗涤和干燥由此获得的调色剂颗粒表面。

[0112] 此类无机颗粒和有机颗粒起到外部添加剂如流动性改进剂、清洁助剂和研磨剂的作用。润滑剂可以进一步添加至调色剂颗粒。润滑剂可以包括例如,脂肪酸酰胺如亚乙基双(硬脂酸)酰胺和油酸酰胺,脂肪酸金属盐如硬脂酸锌和硬脂酸钙,以及高级醇如 UNILIN(注册商标;购自 Toyo-Petrolite Co., Ltd.)。这些通常出于改进清洁性能的目的而添加,并且可以使用具有  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $5.0\ \mu\text{m}$  一次粒径的那些。

[0113] 以下描述可通过使用本发明核-壳调色剂的生产方法生产的调色剂。

[0114] 本发明的调色剂可以优选具有  $2\ \mu\text{m}$  至  $10\ \mu\text{m}$ 、更优选  $2\ \mu\text{m}$  至  $8\ \mu\text{m}$  和特别优选  $3\ \mu\text{m}$  至  $8\ \mu\text{m}$  的重均粒径(D4)。具有  $2\ \mu\text{m}$  以上重均粒径的调色剂是优选的,这是因为它具有适当的粘附力和具有优异的显影性能。此外,具有  $10\ \mu\text{m}$  以下重均粒径的调色剂是优选的,这是因为它预示优异的图像分辨率。

[0115] 从低温定影性能和抗结块性的观点,本发明的调色剂可以优选具有平均厚度为  $0.05\ \mu\text{m}$  至  $1\ \mu\text{m}$ 、更优选  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $0.5\ \mu\text{m}$  的壳层。壳层的平均厚度可以借助于使用透射电子显微镜(TEM)通过截面观察调色剂颗粒而测量。

[0116] 从流动性和转印性能的观点,本发明的调色剂可以优选具有  $0.90$  至  $0.99$ 、更优选  $0.94$  至  $0.98$  的平均圆形成度。

[0117] 以下描述如何测量本发明中涉及的各种物理性质。

[0118] 树脂的酸值的测量:

[0119] 以以下方式确定粘结剂树脂(1)和树脂(2)各自的酸值。基本操作根据 JIS K0070 进行。酸值是指中和包含在  $1\text{g}$  样品中的游离脂肪酸和树脂酸等需要的氢氧化钾的毫克数。

[0120] (1) 试剂

[0121] (a) 溶剂:使用乙醚/乙醇混合液(1+1或2+1)或苯/乙醇的混合液(1+1或2+1),其在使用前即刻,使用酚酞作为指示剂用  $0.1\text{mol/l}$  氢氧化钾乙醇溶液保持中和。

[0122] (b) 酚酞溶液:将  $1\text{g}$  酚酞溶解在  $100\text{ml}$  乙醇(95v/v%)中。

[0123] (c)  $0.1\text{mol/l}$  氢氧化钾/乙醇溶液:将  $7.0\text{g}$  氢氧化钾溶解在尽可能少量使用的水中,并向其添加乙醇(95v/v%),从而制得  $1\text{升}$  溶液,然后将其静置 2 或 3 天,接着过滤。根据 JIS K8006(与试剂含量试验期间的滴定有关的基本事项)进行标定。

[0124] (2) 操作

[0125] 准确称出  $1$  至  $20\text{g}$  粘结剂树脂(样品),并向其添加  $100\text{ml}$  溶剂和几滴作为指示剂的酚酞溶液,接着将其彻底摇晃直至样品完全溶解。在固体样品的情况下,将其通过水浴加热溶解。冷却后,将所得溶液用  $0.1\text{mol/l}$  氢氧化钾乙醇溶液滴定,并将指示剂保持微红色

30 秒的时间看作中和的终点。

[0126] (3) 计算

[0127] 从以下方程式计算酸值 A。

[0128]  $A = (B \times f \times 5.611) / S$

[0129] 其中：

[0130] B:0.1mol/升氢氧化钾乙醇溶液的使用量 (ml)；

[0131] f:0.1mol/升氢氧化钾乙醇溶液的因子；和

[0132] S:样品 (g)。

[0133] 粘结剂树脂颗粒等的细颗粒粒径分布的测量：

[0134] 粘结剂树脂颗粒等的细颗粒的粒径分布用激光衍射 / 散射粒径分布测量装置 (LA-920, 由 Horiba Ltd. 制造) 根据附于装置的操作手册测量。

[0135] 具体地说,在测量装置的样品入口处,控制测量样品从而具有测量范围 (70% 至 95%) 内的透射率,并测量其体积分布。

[0136] 基于体积分布的 50% 粒径为对应于累积 50% 的粒径 (中值直径)。

[0137] 调色剂的数均粒径 (D1) 和重均粒径 (D4) 的测量：

[0138] 调色剂的数均粒径 (D1) 和重均粒径 (D4) 根据库尔特法通过粒径分布分析测量。使用 COULTER COUNTER TA-II 或 COULTER MULTISIZER III (由 Beckman Coulter, Inc. 制造) 作为测量装置,并根据附于装置的操作手册进行测量。作为电解液,使用一级氯化钠制备约 1% NaCl 水溶液。例如,可以使用 ISOTONR-II (购自 Coulter Scientific Japan Co.)。作为具体测量方法,将作为分散剂的 0.1 至 5ml 表面活性剂 (优选烷基苯磺酸盐) 添加至 100 至 150ml 的上述电解水溶液,并进一步添加 2 至 20mg 测量用样品 (调色剂)。将已悬浮样品的电解液在超声波分散机中进行分散处理约 1 分钟至约 3 分钟。体积分布和数量分布借助于安装有 100  $\mu\text{m}$  的开口作为其开口部的上述测量装置,通过测量直径为 2.00  $\mu\text{m}$  以上的调色剂颗粒的体积和数量而计算。接着,确定数均粒径 (D1) 和重均粒径 (D4) (使用各通道的中间值作为各通道的代表值)。

[0139] 作为通道,使用 13 个通道,其为 2.00 至小于 2.52  $\mu\text{m}$ 、2.52 至小于 3.17  $\mu\text{m}$ 、3.17 至小于 4.00  $\mu\text{m}$ 、4.00 至小于 5.04  $\mu\text{m}$ 、5.04 至小于 6.35  $\mu\text{m}$ 、6.35 至小于 8.00  $\mu\text{m}$ 、8.00 至小于 10.08  $\mu\text{m}$ 、10.08 至小于 12.70  $\mu\text{m}$ 、12.70 至小于 16.00  $\mu\text{m}$ 、16.00 至小于 20.20  $\mu\text{m}$ 、20.20 至小于 25.40  $\mu\text{m}$ 、25.40 至小于 32.00  $\mu\text{m}$  和 32.00 至小于 40.30  $\mu\text{m}$ 。

[0140] 调色剂颗粒截面的观察：

[0141] 调色剂颗粒壳层的平均厚度通过使用透射电子显微镜 (TEM) 观察。具体地说,将要观察的调色剂颗粒充分分散在环氧树脂中,其后将所述环氧树脂在温度 40°C 的气氛下固化 2 天以获得固化产物。制备固化产物的超薄切片 (厚度:50nm 至 100nm),其中各自在视野中的壳层的厚度在通过透射电子显微镜 (TEM) 以 10,000 至 40,000 放大倍率下拍摄的照片上观察,从而求得其平均厚度。

[0142] 实施例

[0143] 以下通过给出工作例更详细描述本发明。本发明的实施方案决不限于这些。

[0144] 聚酯树脂 A 的合成：

[0145]



聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	30摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	20摩尔%
对苯二甲酸	18摩尔%
富马酸	18摩尔%
己二酸	10摩尔%
偏苯三酸	4摩尔%

[0146] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温并且接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 A。

[0147] 获得的聚酯树脂 A 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 12,000 的重均分子量(Mw)和 5,200 的数均分子量(Mn)。

[0148] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 A 的玻璃化转变温度,从而求得其为 45℃。

[0149] 聚酯树脂 B 的合成:

[0150]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	30摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	20摩尔%
对苯二甲酸	13摩尔%
富马酸	13摩尔%
己二酸	20摩尔%
偏苯三酸	4摩尔%

[0151] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温和接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 B。

[0152] 获得的聚酯树脂 B 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 10,800 的重均分子量(Mw)和 4,900 的数均分子量(Mn)。

[0153] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 B 的玻璃化转变温度,从而求得其为 37℃。

[0154] 聚酯树脂 C 的合成:

[0155]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	25摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	25摩尔%
对苯二甲酸	26摩尔%
富马酸	20摩尔%
偏苯三酸	4摩尔%

[0156] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 C。

[0157] 获得的聚酯树脂 C 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 11,000 的重均分子量(Mw)和 5,100 的数均分子量(Mn)。

[0158] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 C 的玻璃化转变温度,从而求得其为 56℃。

[0159] 聚酯树脂 D 的合成:

[0160]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	30摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	20摩尔%
对苯二甲酸	18摩尔%
富马酸	16.5摩尔%
己二酸	10摩尔%
间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠	1.5摩尔%
偏苯三酸	4摩尔%

[0161] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 D。

[0162] 获得的聚酯树脂 D 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 11,600 的重均分子量(Mw)和 4,900 的数均分子量(Mn)。

[0163] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 D 的玻璃化转变温度,从而求得其为 46℃。

[0164] 聚酯树脂 E 的合成:

[0165]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	20摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	30摩尔%
对苯二甲酸	40摩尔%
富马酸	5摩尔%
偏苯三酸	5摩尔%

[0166] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温 and 接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 E。

[0167] 获得的聚酯树脂 E 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 17,000 的重均分子量(Mw)和 8,000 的数均分子量(Mn)。

[0168] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 E 的玻璃化转变温度,从而求得其为 66℃。

[0169] 聚酯树脂 F 的合成:

[0170]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	20摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	30摩尔%
对苯二甲酸	40摩尔%
富马酸	3.5摩尔%
间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠	1.5摩尔%
偏苯三酸	5摩尔%

[0171] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温 and 接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 F。

[0172] 获得的聚酯树脂 F 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 16,600 的重均分子量(Mw)和 7,800 的数均分子量(Mn)。

[0173] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 F 的玻璃化转变温度,从而求得其为 66℃。

[0174] 聚酯树脂 G 的合成:

[0175]

聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	15摩尔%
聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷	35摩尔%
对苯二甲酸	43.5摩尔%
间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠	1.5摩尔%
偏苯三酸	5摩尔%

[0176] 将以上组分引入已充分加热和干燥的两颈烧瓶中,并将 0.05 质量份氧化二丁基锡添加至 100 质量份的上述混合物,其中将氮气进给至该烧瓶中以保持惰性气氛,期间升温 and 接着在 150 至 230℃ 下进行共缩聚反应约 12 小时。其后,在减压下,升温至 210 至 250℃,其中进一步进行共缩聚反应 2 小时,从而合成聚酯树脂 G。

[0177] 获得的聚酯树脂 G 在其通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测量的分子量(以聚苯乙烯换算)中,具有 23,100 的重均分子量(Mw)和 11,000 的数均分子量(Mn)。

[0178] 还用差示扫描量热计(DSC)测量聚酯树脂 G 的玻璃化转变温度,从而求得其为 72℃。

[0179] 聚酯树脂 A 的水系分散液的制备:

[0180] 将 1,200 质量份聚酯树脂 A 和 0.5 质量份阴离子表面活性剂(NEOGEN SC-A,购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.)溶解在 2,400 质量份 THF(四氢呋喃)中,其后以基于聚酯树脂 A 的酸值为 1 当量的量向其添加二甲氨基乙醇,接着搅拌 10 分钟。其后,在借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)在 5,000r/分钟的转数的搅拌下,将 3,600 质量份离子交换水逐滴添加其上。在 50mmHg 的减压下处理获得的混合物以除去 THF,从而获得聚酯树脂 A 的水系分散液(固体物质浓度:25 质量%;基于体积分布的 50% 粒径(d50):120nm)。

[0181] 聚酯树脂 B 的水系分散液的制备:

[0182] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 B 以外,重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤,从而获得聚酯树脂 B 的水系分散液(固体物质浓度:25 质量%;基于体积分布的 50% 粒径(d50):100nm)。

[0183] 聚酯树脂 C 的水系分散液的制备:

[0184] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 C 以外,重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤,从而获得聚酯树脂 C 的水系分散液(固体物质浓度:25 质量%;基于体积分布的 50% 粒径(d50):107nm)。

[0185] 聚酯树脂 D 的水系分散液的制备:

[0186] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 D 以外,重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤,从而获得聚酯树脂 D 的水系分散液(固体物质浓度:25 质量%;基于体积分布的 50% 粒径(d50):110nm)。

[0187] 聚酯树脂 E 的水系分散液的制备:

[0188] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 E 以外,重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤,从而获得聚酯树脂 E 的水系分散液(固体物质浓度:25 质量%;基于体积分布的 50% 粒径(d50):120nm)。

[0189] 聚酯树脂 F 的水系分散液的制备：

[0190] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 F 以外，重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤，从而获得聚酯树脂 F 的水系分散液（固体物质浓度：25 质量%；基于体积分布的 50% 粒径 (d<sub>50</sub>)：90nm）。

[0191] 聚酯树脂 G 的水系分散液的制备：

[0192] 除了聚酯树脂 A 改变为聚酯树脂 G 以外，重复以上聚酯树脂 A 的水系分散液的制备步骤，从而获得聚酯树脂 G 的水系分散液（固体物质浓度：25 质量%；基于体积分布的 50% 粒径 (d<sub>50</sub>)：100nm）。

[0193] 共聚物 A 的乳液聚合：

[0194] 苯乙烯 300 质量份

[0195] 丙烯酸正丁酯 150 质量份

[0196] 丙烯酸 3 质量份

[0197] 叔十二烷基硫醇 10 质量份

[0198] 混合以上组分以制备单体溶液。将通过将 10 质量份阴离子表面活性剂 (NEOGEN RK, 购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 溶解在 1, 130 质量份离子交换水中制备的表面活性剂水溶液和单体溶液引入两颈烧瓶中，其中将这些借助于均化器 (ULTRATALUX T50, 由 IKA Works, Inc. 制造) 以 10, 000r/ 分钟的转数搅拌以进行乳化。其后，将烧瓶的内部气氛用氮气置换，接着，在水浴中在缓慢搅拌下加热直至其内容物达到 70℃。其后，向其中引入其中溶解 3 质量份过硫酸铵的 7 质量份离子交换水以开始聚合。反应继续 8 小时，其后将形成的反应液冷却至室温，结果获得苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 A 的水系分散液，其具有 150nm 的基于体积分布的 50% 粒径、46. 0℃ 的玻璃化转变温度、30, 000 的重均分子量 Mw 和 2. 6 的 Mw/Mn。

[0199] 共聚物 B 的乳液聚合：

[0200] 除了将丙烯酸改变为丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸以外，重复共聚物 A 的乳液聚合步骤，从而获得苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 B 的水系分散液，其具有 170nm 的基于体积分布的 50% 粒径、46. 8℃ 的玻璃化转变温度、28, 000 的重均分子量 Mw 和 2. 6 的 Mw/Mn。

[0201] 共聚物 C 的乳液聚合：

[0202] 除了以 400 质量份的量使用苯乙烯和以 100 质量份的量使用丙烯酸正丁酯以外，重复共聚物 A 的乳液聚合步骤，从而获得苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 C 的水系分散液，其具有 180nm 的基于体积分布的 50% 粒径、66. 0℃ 的玻璃化转变温度、31, 000 的重均分子量 Mw 和 2. 6 的 Mw/Mn。

[0203] 共聚物 D 的乳液聚合：

[0204] 除了以 400 质量份的量使用苯乙烯和以 100 质量份的量使用丙烯酸正丁酯，以及改变丙烯酸为丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸以外，重复共聚物 A 的乳液聚合步骤，从而获得苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 D 的水系分散液，其具有 150nm 的基于体积分布的 50% 粒径、65. 0℃ 的玻璃化转变温度、29, 000 的重均分子量 Mw 和 2. 6 的 Mw/Mn。

[0205] 着色剂水系分散液的制备：

[0206]

青色颜料 100质量份

(C.I.颜料蓝15:3)

阴离子表面活性剂 10质量份

(NEOGEN RK, 购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

离子交换水 890质量份

[0207] 混合以上材料,接着借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 24,000r/ 分钟的转数进行分散 30 分钟。其后,借助于高压冲击式分散机 nanomizer (由 Yoshida Kikai Co., Ltd. 制造) 在 200MPa 的压力条件下进一步进行分散,从而制备其中保持分散青色颜料的着色剂水系分散液。着色剂水系分散液中的着色剂 (青色颜料) 具有 0.12 μm 的基于体积分布的 50% 粒径和 10 质量%的着色剂浓度。

[0208] 脱模剂水系分散液的制备:

[0209]

酯蜡 100质量份

(山萘酸山萘醇酯; 熔点: 75℃)

阴离子表面活性剂 10质量份

(NEOGEN RK, 购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)

离子交换水 880质量份

[0210] 将以上材料引入设置有夹套的混合容器中,其后加热至 90℃ 并通过定量泵循环,期间将所述材料借助于均化器 CLEAMIX W MOTION (由 MTECHNIQUE Co., LTD. 制造) 在对于转子为 19,000r/ 分钟的转数和对于丝网为 19,000r/ 分钟的转数的条件下搅拌,以进行分散处理 60 分钟。分散处理 60 分钟后,将经处理产物随后在对于转子为 1,000r/ 分钟的转数、对于丝网为 0r/ 分钟的转数和 10℃ / 分钟的冷却速率的条件下冷却至 40℃,从而获得脱模剂水系分散液。

[0211] 该样品的粒径用激光衍射 / 散射粒径分布测量装置 (LA-920,由 Horiba Ltd. 制造) 测量,以求得基于体积分布的 50% 粒径为 0.15 μm 和 0.8 μm 以上的粗大颗粒含量为 0.01% 以下。

[0212] 实施例 1

[0213] 核附聚步骤:

[0214]

聚酯树脂 A 的水系分散液 600质量份

着色剂水系分散液 75质量份

脱模剂水系分散液 150质量份

1 质量%硫酸镁水溶液 150质量份

离子交换水 525质量份

[0215] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 43℃。体系保持在 43℃ 下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.1 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0216] 金属盐加入步骤(加入金属盐的树脂分散液的制备):

[0217] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份的 1 质量%氯化钙水溶液借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟以进行分散,从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0218] 壳粘附步骤:

[0219] 将以上加入金属盐的树脂分散液逐滴添加至以上核附聚颗粒,以在 43℃ 下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.5 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,以及补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0220] 熔合步骤:

[0221] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90℃,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.4 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,和聚酯树脂 F 在熔合步骤中未游离。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,从而获得调色剂颗粒 1。

[0222] 调色剂颗粒 1 的粒径用 COULTER MULTISIZER III(由 Beckman Coulter, Inc. 制造)测量,以求得其重均粒径 D4 为 5.36 μm,和数均粒径 D1 为 4.65 μm。即, D4/D1 值为 1.15,因此调色剂颗粒 1 显示窄的粒径分布。调色剂颗粒 1 的圆形度也用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0223] 接着,将该调色剂颗粒 1 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末(一次平均粒径:0.01 μm)混合,以制备调色剂 1。

[0224] 实施例 2 至 7

[0225] 除了将实施例 1 的金属盐加入步骤中(加入金属盐的树脂分散液的制备)的金属盐改变为分别在表 1 中所示的金属盐(全部为 1 质量%水溶液)以外,以与实施例 1 相同的方式获得调色剂颗粒 2 至 7 和调色剂 2 至 7。

[0226] 全部实施例中,未见壳粘附步骤和熔合步骤中产生可能来自补充添加的聚酯树脂 F 的未反应的和游离的颗粒的任何浮动颗粒。

[0227] 实施例 8 至 10

[0228] 除了实施例 1 的金属盐加入步骤(加入金属盐的树脂分散液的制备)中的聚酯树脂 F 水系分散液改变为分别在表 1 中所示的树脂水系分散液以外,以与实施例 1 相同的方

式获得调色剂颗粒 8 至 10 和调色剂 8 至 10。

[0229] 全部实施例中,未见在壳粘附步骤和熔合步骤中产生可能来自补充添加的树脂的未反应的和游离的颗粒的任何浮动颗粒。

[0230] 实施例 11

[0231] 核附聚步骤:

[0232]

聚酯树脂 B 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的氯化钙水溶液	300 质量份
离子交换水	375 质量份

[0233] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 35°C。体系保持在 35°C 下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.3 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0234] 金属盐加入步骤 (加入金属盐的树脂分散液的制备):

[0235] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份 1 质量%的氯化钙水溶液借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散,从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0236] 壳粘附步骤:

[0237] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加以上加入金属盐的树脂分散液,以在 35°C 下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.6 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,和补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0238] 熔合步骤:

[0239] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90°C,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.6 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,和聚酯树脂 F 在熔合步骤中未游离。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,从而获得调色剂颗粒 11。调色剂颗粒 11 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0240] 接着,将该调色剂颗粒 11 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水



性二氧化硅细粉末（一次平均粒径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）混合，以制备调色剂 11。

[0241] 实施例 12

[0242] 核附聚步骤：

[0243]

聚酯树脂 C 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量% 的氯化钙水溶液	300 质量份
离子交换水	375 质量份

[0244] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中，接着，借助于均化器（ULTRATALUX T50，由 IKA Works, Inc. 制造）以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟，以进行分散。其后，使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下，将其在加热油浴中加热至  $52^\circ\text{C}$ 。体系保持在  $52^\circ\text{C}$  下 1 小时，其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪（FPIA-3000，由 Sysmex Corporation 制造）根据附于仪器的操作手册测量。结果，确定保持形成具有约  $5.1\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0245] 金属盐加入步骤（加入金属盐的树脂分散液的制备）：

[0246] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份 1 质量% 的氯化钙水溶液借助于均化器（ULTRATALUX T50，由 IKA Works, Inc. 制造）以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟，以进行分散，从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0247] 壳粘附步骤：

[0248] 向以上核附聚颗粒，逐滴添加以上加入金属盐的树脂分散液，以在  $52^\circ\text{C}$  下进一步进行处理 1 小时。结果，确定保持形成具有约  $5.4\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段，将颗粒少量取样，接着，用孔径  $1\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤，随之确定形成的滤液为无色和透明，和补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0249] 熔合步骤：

[0250] 其后，向以上核-壳附聚颗粒，添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液，接着在持续搅拌下加热至  $90^\circ\text{C}$ ，并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪（FPIA-3000，由 Sysmex Corporation 制造）根据附于仪器的操作手册测量。结果，确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒，所述颗粒具有约  $5.4\ \mu\text{m}$  的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后，将其冷却至室温并接着过滤，随之确定形成的滤液为无色和透明和聚酯树脂 F 在熔合步骤中未游离。其后，将滤出的物质用离子交换水充分洗涤，接着借助于真空干燥器干燥，从而获得调色剂颗粒 12。调色剂颗粒 12 的圆形度用流式颗粒图像分析仪（FPIA-3000，由 Sysmex Corporation 制造）测量，以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0251] 接着，将该调色剂颗粒 12 与以 1.7 质量% 的具有  $200\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末（一次平均粒径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）混合，以制备调色剂 12。

[0252] 实施例 13

[0253] 核附聚步骤：

[0254]

聚酯树脂D的水系分散液	600质量份
着色剂水系分散液	75质量份
脱模剂水系分散液	150质量份
1质量%的氯化钙水溶液	300质量份
离子交换水	375质量份

[0255] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 45℃。体系保持在 45℃ 下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.2 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0256] 金属盐加入步骤(加入金属盐的树脂分散液的制备)：

[0257] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份 1 质量%的氯化钙水溶液借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散,从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0258] 壳粘附步骤：

[0259] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加以上加入金属盐的树脂分散液,以在 45℃ 下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.5 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,和补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0260] 熔合步骤：

[0261] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90℃,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.4 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明和聚酯树脂 F 在熔合步骤中未游离。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,从而获得调色剂颗粒 13。调色剂颗粒 13 的圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0262] 接着,将该调色剂颗粒 13 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末(一次平均粒径:0.01 μm)混合,以制备调色剂 13。

[0263] 实施例 14 和 15

[0264] 除了将实施例 13 的金属盐加入步骤(加入金属盐的树脂分散液的制备)中的聚酯树脂 F 水系分散液改变为分别在表 1 中所示的树脂的水系分散液以外,以与实施例相同

的方式获得 13 调色剂颗粒 14 和 15 以及调色剂 14 和 15。

[0265] 全部实施例中,未见在壳粘附步骤和熔合步骤中产生可能来自补充添加的树脂的未反应的和游离的颗粒的任何浮动颗粒。

[0266] 实施例 16

[0267] 核附聚步骤:

[0268]

苯乙烯-丙烯酸共聚物 A 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的氯化钙水溶液	300 质量份
离子交换水	375 质量份

[0269] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 45°C。体系保持在 45°C 下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.2 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0270] 金属盐加入步骤 (加入金属盐的树脂分散液的制备):

[0271] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 的水系分散液和 10 质量份 1 质量%的氯化钙水溶液借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散,从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0272] 壳粘附步骤:

[0273] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加以上加入金属盐的树脂分散液,以在 45°C 下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.6 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明,和补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0274] 熔合步骤:

[0275] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90°C,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.5 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为无色和透明和聚酯树脂 F 在熔合步骤中未游离。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,从而获得调色剂颗粒 16。调色剂颗粒 16 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0276] 接着,将该调色剂颗粒 16 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水

性二氧化硅细粉末（一次平均粒径： $0.01\ \mu\text{m}$ ）混合，以制备调色剂 16。

[0277] 实施例 17 和 18

[0278] 除了将实施例 16 的金属盐加入步骤（加入金属盐的树脂分散液的制备）中的聚酯树脂 F 水系分散液改变为分别在表 1 中所示的树脂水系分散液以外，以与实施例 16 相同的方式获得调色剂颗粒 17 和 18 以及调色剂 17 和 18。

[0279] 全部实施例中，未见壳粘附步骤和熔合步骤中产生可能来自补充添加的树脂的未反应的和游离的颗粒的任何浮动颗粒。

[0280] 实施例 19

[0281] 核附聚步骤：

[0282]

苯乙烯-丙烯酸共聚物 B 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的氯化钙水溶液	300 质量份
离子交换水	375 质量份

[0283] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中，接着，借助于均化器（ULTRATALUX T50，由 IKA Works, Inc. 制造）以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟，以进行分散。其后，使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下，将其在加热油浴中加热至  $45^{\circ}\text{C}$ 。体系保持在  $45^{\circ}\text{C}$  下 1 小时，其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪（FPIA-3000，由 Sysmex Corporation 制造）根据附于仪器的操作手册测量。结果，确定保持形成具有约  $5.0\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0284] 金属盐加入步骤（加入金属盐的树脂分散液的制备）：

[0285] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份 1 质量%的氯化钙水溶液借助于均化器（ULTRATALUX T50，由 IKA Works, Inc. 制造）以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟，以进行分散，从而制备加入金属盐的树脂分散液。

[0286] 壳粘附步骤：

[0287] 向以上核附聚颗粒，逐滴添加以上加入金属盐的树脂分散液，以在  $45^{\circ}\text{C}$  下进一步进行处理 1 小时。结果，确定保持形成具有约  $5.4\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段，将颗粒少量取样，接着，用孔径  $1\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤，随之确定形成的滤液为无色和透明，和补充添加的聚酯树脂 F 以其总质量粘附至核颗粒。

[0288] 熔合步骤：

[0289] 其后，向以上核-壳附聚颗粒，添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液，接着在持续搅拌下加热至  $90^{\circ}\text{C}$ ，并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪（FPIA-3000，由 Sysmex Corporation 制造）根据附于仪器的操作手册测量。结果，确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒，所述颗粒具有约  $5.5\ \mu\text{m}$  的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后，将其冷却至室温并接着过滤，随之确定形成的滤液为无色和透明和聚酯树脂 F 在熔合步骤中

未游离。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,从而获得调色剂颗粒 19。调色剂颗粒 19 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0290] 接着,该调色剂颗粒 19 与以 1.7 质量%的具有  $200\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末 (一次平均粒径:  $0.01\ \mu\text{m}$ ) 混合,以制备调色剂 19。

[0291] 实施例 20

[0292] 除了实施例 19 的金属盐加入步骤 (加入金属盐的树脂分散液的制备) 中的聚酯树脂 F 的水系分散液改变为苯乙烯-丙烯酸共聚物 D 的水系分散液以外,以与实施例 19 相同的方式获得调色剂颗粒 20 和调色剂 20。

[0293] 还在该实施例中,未见在该壳粘附步骤和熔合步骤中产生可能来自补充添加的树脂的未反应的和游离的颗粒的任何浮动颗粒。

[0294] 比较例 1

[0295] 核附聚步骤:

[0296]

聚酯树脂 A 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的硫酸镁水溶液	150 质量份
离子交换水	525 质量份

[0297] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至  $43^\circ\text{C}$ 。体系保持在  $43^\circ\text{C}$  下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约  $5.1\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0298] 壳粘附步骤:

[0299] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加 180 质量份聚酯树脂 F 的水系分散液,以在  $43^\circ\text{C}$  下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约  $5.1\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径  $1\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为乳状并且补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。

[0300] 熔合步骤:

[0301] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至  $90^\circ\text{C}$ ,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起颗粒,所述颗粒具有约  $5.2\ \mu\text{m}$  的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为乳状和在熔合步骤中补充添加的聚酯

树脂 F 的浮动颗粒残留。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,以获得比较调色剂颗粒 1。比较调色剂颗粒 1 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0302] 接着,将该比较调色剂颗粒 1 与以 1.7 质量%的具有  $200\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末 (一次平均粒径:  $0.01\ \mu\text{m}$ ) 混合,以制备比较调色剂 1。

[0303] 比较例 2

[0304] 除了比较例 1 的壳粘附步骤中的聚酯树脂 F 的水系分散液改变为苯乙烯-丙烯酸共聚物 D 的水系分散液以外,以与比较例 1 相同的方式获得比较调色剂颗粒 2 和比较调色剂 2。

[0305] 该比较例中,可见在壳粘附步骤和熔合步骤中产生苯乙烯-丙烯酸共聚物 D 的浮动颗粒。

[0306] 比较例 3

[0307] 核附聚步骤:

[0308]

聚酯树脂 B 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的硫酸镁水溶液	150 质量份
离子交换水	525 质量份

[0309] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至  $35^\circ\text{C}$ 。体系保持在  $35^\circ\text{C}$  下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约  $5.2\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0310] 壳粘附步骤:

[0311] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加 180 质量份聚酯树脂 F 的水系分散液,以在  $35^\circ\text{C}$  下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约  $5.3\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径  $1\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为乳状并且补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。

[0312] 熔合步骤:

[0313] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至  $90^\circ\text{C}$ ,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约  $5.2\ \mu\text{m}$  的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为乳状和在熔合步骤中补充添加的聚酯

树脂 F 的浮动颗粒残留。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,以获得比较调色剂颗粒 3。比较调色剂颗粒 3 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0314] 接着,将该比较调色剂颗粒 3 与以 1.7 质量%的具有  $200\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末 (一次平均粒径:  $0.01\ \mu\text{m}$ ) 混合,以制备比较调色剂 3。

[0315] 比较例 4

[0316] 核附聚步骤:

[0317]

聚酯树脂 C 的水系分散液	600 质量份
着色剂水系分散液	75 质量份
脱模剂水系分散液	150 质量份
1 质量%的硫酸镁水溶液	150 质量份
离子交换水	525 质量份

[0318] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器 (ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造) 以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至  $52^\circ\text{C}$ 。体系保持在  $52^\circ\text{C}$  下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约  $5.4\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0319] 壳粘附步骤:

[0320] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加 180 质量份聚酯树脂 F 的水系分散液,以在  $52^\circ\text{C}$  下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约  $5.5\ \mu\text{m}$  体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径  $1\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤,其后确定形成的滤液为乳状和补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。

[0321] 熔合步骤:

[0322] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至  $90^\circ\text{C}$ ,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约  $5.5\ \mu\text{m}$  的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为乳状和在熔合步骤中补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,以获得比较调色剂颗粒 4。比较调色剂颗粒 4 的圆形度用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造) 测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0323] 接着,将该比较调色剂颗粒 4 与以 1.7 质量%的具有  $200\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末 (一次平均粒径:  $0.01\ \mu\text{m}$ ) 混合,以制备比较调色剂 4。

[0324] 比较例 5

[0325] 核附聚步骤：

[0326]

苯乙烯-丙烯酸共聚物A的水系分散液	600质量份
着色剂水系分散液	75质量份
脱模剂水系分散液	150质量份
1质量%的氯化钙水溶液	300质量份
离子交换水	375质量份

[0327] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 45℃。体系保持在 45℃下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.2 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0328] 壳粘附步骤：

[0329] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加 180 质量份聚酯树脂 F 的水系分散液,以在 45℃下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.2 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为乳状和补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。

[0330] 熔合步骤：

[0331] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90℃,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.3 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,随之确定形成的滤液为乳状和在熔合步骤中补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,以获得比较调色剂颗粒 5。比较调色剂颗粒 5 的圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0332] 接着,将该比较调色剂颗粒 5 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末(一次平均粒径:0.01 μm)混合,以制备比较调色剂 5。

[0333] 比较例 6

[0334] 除了将比较例 5 的壳粘附步骤中的聚酯树脂 F 水系分散液改变为苯乙烯-丙烯酸共聚物 D 水系分散液以外,以与比较例 5 相同的方式获得比较调色剂颗粒 6 和比较调色剂 6。

[0335] 该比较例中,可见在壳粘附步骤和熔合步骤中产生苯乙烯-丙烯酸共聚物 D 的浮动颗粒。

[0336] 比较例 7



[0337] 核附聚步骤：

[0338]

聚酯树脂A的水系分散液	600质量份
着色剂水系分散液	75质量份
脱模剂水系分散液	150质量份
1质量%的硫酸镁水溶液	150质量份
离子交换水	525质量份

[0339] 将以上组分引入不锈钢制圆底烧瓶中,接着,借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散。其后,使用搅拌叶片并将搅拌叶片适当控制在搅拌液体混合物的转数下,将其在加热油浴中加热至 43℃。体系保持在 43℃下 1 小时,其后将由由此形成的附聚颗粒的体积平均粒径用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成具有约 5.1 μm 体积平均粒径的核附聚颗粒。

[0340] 树脂分散液制备步骤：

[0341] 将 180 质量份的聚酯树脂 F 水系分散液和 10 质量份离子交换水借助于均化器(ULTRATALUX T50,由 IKA Works, Inc. 制造)以 5,000r/ 分钟的转数混合 10 分钟,以进行分散,从而制备树脂分散液。

[0342] 壳粘附步骤：

[0343] 向以上核附聚颗粒,逐滴添加以上树脂分散液,以在 43℃下进一步进行处理 1 小时。结果,确定保持形成具有约 5.2 μm 体积平均粒径的核-壳附聚颗粒。在该阶段,将颗粒少量取样,接着,用孔径 1 μm 的过滤器过滤,随之确定形成的滤液为乳状和补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。

[0344] 熔合步骤：

[0345] 其后,向以上核-壳附聚颗粒,添加通过将 15 质量份柠檬酸三钠溶解在 285 质量份离子交换水中而制备的水溶液,接着在持续搅拌下加热至 90℃,并将其保持 3 小时。获得的颗粒的体积平均粒径和平均圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)根据附于仪器的操作手册测量。结果,确定保持形成充分熔合和结合在一起在一起的颗粒,所述颗粒具有约 5.2 μm 的体积平均粒径和 0.980 的平均圆形度。其后,将其冷却至室温并接着过滤,其后确定形成的滤液为乳状和在熔合步骤中补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒残留。其后,将滤出的物质用离子交换水充分洗涤,接着借助于真空干燥器干燥,以获得比较调色剂颗粒 7。比较调色剂颗粒 7 的圆形度用流式颗粒图像分析仪(FPIA-3000,由 Sysmex Corporation 制造)测量,以求得其具有 0.980 的平均圆形度。

[0346] 接着,将该比较调色剂颗粒 7 与以 1.7 质量%的具有 200m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积的疏水性二氧化硅细粉末(一次平均粒径:0.01 μm)混合,以制备比较调色剂 7。

[0347] 比较例 8

[0348] 除了将树脂分散液制备步骤中的离子交换水改变为 1mol/ 升 NaOH 水溶液以外,与比较例 7 相同的方式获得比较调色剂颗粒 8 和比较调色剂 8。

[0349] 还在该比较例中,可见在壳粘附步骤和熔合步骤中产生补充添加的聚酯树脂 F 的浮动颗粒。

[0350] 调色剂评价

[0351] 使用以上调色剂 1 至 20 和比较调色剂 1 至 8 进行以下评价。结果示于表 1 中。

[0352] 抗结块性的评价:

[0353] A:当在组成核颗粒的树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) +5°C 的条件下静置一天时,未见任何聚集体。

[0354] B:当在组成核颗粒的树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) +5°C 的条件下静置一天时,可见聚集体。

[0355] 定影性能的评价:

[0356] 将各调色剂和用硅酮树脂表面涂布的铁氧体载体(平均粒径:42  $\mu$ m)共混以使其调色剂浓度为 6 质量%,从而制备双组分显影剂。使用该双组分显影剂,将未定影的调色剂图像(调色剂承载量:0.6mg/cm<sup>2</sup>)通过使用商购可得的全色数字复印机(CLC1100,由 CANON INC. 制造)形成于图像接收纸(64g/m<sup>2</sup>)上。将从商购可得的彩色打印机(LPB-5500,由制造 CANON INC.)拆卸的定影单元改造为可控制其定影温度,并在常温常湿(25°C /60% RH)和设定其处理速度为 100mm/秒的环境下测试未定影调色剂图像的定影。在 120°C 至 200°C 范围内以 10°C 间隔改变定影单元的预设温度而进行定影 9 次,并目视观察定影图像的抗污损性如何,以进行作为定影性能的评价。

[0357] 关于比较调色剂 1 至 8,其核颗粒不充分地用壳颗粒覆盖,从而使得不能确保任何必要的抗结块性,因此认为定影性能评价是不可能的。

[0358] 其中不发生污损的定影温度范围:

[0359] A:对于未见污损发生的定影图像为 7 次以上。

[0360] B:对于未见污损发生的定影图像为 5 至 6 次。

[0361] C:对于未见污损发生的定影图像为 4 次以下。

[0362] 表 1

[0363]

	核构成		壳构成			调色剂颗粒的物理性质			浮动颗粒	抗结块性	抗污损性
	树脂	Tg1 (°C)	树脂	Tg2 (°C)	金属盐	重均粒径 D4(μm)	D4/D1	平均圆形成度			
实施例:											
1	聚酯A	45	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.36	1.16	0.980	无	A	A
2	聚酯A	45	聚酯F	66	MgSO <sub>4</sub>	5.40	1.18	0.978	无	A	A
3	聚酯A	45	聚酯F	66	ZnCl <sub>2</sub>	5.30	1.18	0.979	无	A	A
4	聚酯A	45	聚酯F	66	NaCl	5.66	1.24	0.980	无	A	A
5	聚酯A	45	聚酯F	66	KCl	5.60	1.24	0.980	无	A	A
6	聚酯A	45	聚酯F	66	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5.70	1.25	0.978	无	A	A
7	聚酯A	45	聚酯F	66	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5.68	1.25	0.980	无	A	A
8	聚酯A	45	聚酯E	66	CaCl <sub>2</sub>	5.42	1.16	0.980	无	A	A
9	聚酯A	45	聚酯G	72	CaCl <sub>2</sub>	5.40	1.16	0.977	无	A	B
10	聚酯A	45	苯乙烯D	65	CaCl <sub>2</sub>	5.50	1.17	0.979	无	A	B
11	聚酯B	37	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.62	1.16	0.980	无	A	B
12	聚酯C	56	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.42	1.16	0.980	无	A	B
13	聚酯D	46	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.33	1.17	0.980	无	A	A
14	聚酯D	46	聚酯E	66	CaCl <sub>2</sub>	5.45	1.17	0.977	无	A	B
15	聚酯D	46	苯乙烯D	65	CaCl <sub>2</sub>	5.50	1.19	0.977	无	A	B
16	苯乙烯A	48	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.45	1.16	0.980	无	A	B
17	苯乙烯A	48	苯乙烯C	65	CaCl <sub>2</sub>	5.50	1.16	0.978	无	A	B
18	苯乙烯A	48	苯乙烯D	65	CaCl <sub>2</sub>	5.58	1.16	0.978	无	A	B
19	苯乙烯B	48	聚酯F	66	CaCl <sub>2</sub>	5.55	1.16	0.980	无	A	B
20	苯乙烯B	48	苯乙烯D	65	CaCl <sub>2</sub>	5.58	1.16	0.977	无	A	B

[0364] 表1(续)

[0365]

	核构成		壳构成			调色剂颗粒的物理性质			浮动颗粒	抗结块性	抗污损性
	树脂	Tg1 (°C)	树脂	Tg2 (°C)	金属盐	重均粒径 D4(μm)	D4/D1	平均圆形度			
比较例:											
1	聚酯A	45	聚酯F	66	-	5.51	1.16	0.980	发生	B	不能评价
2	聚酯A	45	苯乙烯D	65	-	5.49	1.16	0.980	发生	B	不能评价
3	聚酯B	37	聚酯F	66	-	5.20	1.16	0.980	发生	B	不能评价
4	聚酯C	56	聚酯F	66	-	5.25	1.18	0.980	发生	B	不能评价
5	苯乙烯A	48	聚酯F	66	-	5.12	1.18	0.980	发生	B	不能评价
6	苯乙烯A	48	苯乙烯D	65	-	5.52	1.18	0.980	发生	B	不能评价
7	聚酯A	45	聚酯F	66	(H <sub>2</sub> O)	5.28	1.16	0.980	发生	B	不能评价
8	聚酯A	45	聚酯F	66	(NaOH)	5.20	1.19	0.978	发生	B	不能评价

[0366] 尽管已参考示例性实施方案描述了本发明,但是要理解的是,本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求书的范围符合最宽泛的解释,从而包含全部的此类修改和等同结构及功能。

[0367] 该申请要求于 2009 年 5 月 28 日提交的日本专利申请 2009-128493 的权益,将其全部内容在此引入以作参考。