



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037061 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 15

(21) 申请号 200980118542. 6

(22) 申请日 2009. 05. 20

(30) 优先权数据

2008-135196 2008. 05. 23 JP

2008-326570 2008. 12. 22 JP

2008-326575 2008. 12. 22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/002223 2009. 05. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/142010 JA 2009. 11. 26

(73) 专利权人 三洋化成工业株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 进藤康裕 金翔

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 张淑珍 王维玉

(51) Int. Cl.

C08J 3/14(2006. 01)

G03G 9/087(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-321830 A, 2006. 11. 30,

US 3967962 , 1976. 07. 06,

CN 1892449 A, 2007. 01. 10,

US 5591559 A, 1997. 01. 07,

审查员 李凌

权利要求书1页 说明书31页 附图1页

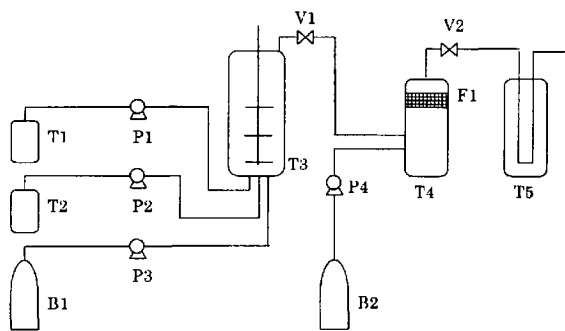
(54) 发明名称

树脂颗粒及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种能获得目前没有的、同时具有优异的耐热保存性和熔融特性的树脂颗粒的制造方法。本发明提供了一种树脂颗粒 (X) 的制造方法, 所述方法包含以下工序: 将多元醇成分与多元羧酸成分缩聚, 得到以不含芳香环的聚酯 (p1) 或含芳香环的聚酯 (p2) 为必须构成成分的结晶性部分 (a), 使所述结晶性部分 (a) 与非结晶性部分 (b) 构成树脂 (A), 进而得到含有所述树脂 (A) 的树脂颗粒 (B), 将所述树脂颗粒 (B) 用液态或超临界状态的二氧化碳 (C) 处理, 再经除去 (C) 的工序, 制成所述树脂颗粒 (X)。通过所得 (X) 的示差扫描热量 (DSC) 测定的熔解热满足下列关系式 (1): $0 \leq H2/H1 \leq 0.9$ (1), 在上述关系式 (1) 中, H1 表示通过 DSC 测定的初次升温时的熔解热 (J/g) 的测定值, H2 表示通过 DSC 测定的第 2 次升温时的熔解热 (J/g) 的测定值。

CN 102037061 B



1. 一种树脂颗粒 X1 的制造方法,所述方法包含以下工序:将多元醇成分与多元羧酸成分缩聚,得到以不含芳香环的聚酯 p1 为必须构成成分的结晶性部分 a1,所述结晶性部分 a1 与非结晶性部分 b 构成树脂 A1,进而得到含有所述树脂 A1 的树脂颗粒 B1,将所述树脂颗粒 B1 用液态或超临界状态的二氧化碳 C 处理,再经除去 C 的工序,制成所述树脂颗粒 X1;所述树脂 A1 为满足以下条件 2 的树脂,通过所得 X1 的示差扫描热量 DSC 测定的熔解热满足下列关系式(1):

$$[\text{条件 2}] |\text{LogG}''(x+20) - \text{LogG}''(x)| > 2.0$$

G'': 损失弹性率, x: 初熔温度;所述初熔温度的单位是℃,所述损失弹性率的单位是 Pa;

$$0 \leq H2/H1 \leq 0.9 \quad (1)$$

在上述关系式(1)中, H1 表示通过 DSC 测定的初次升温时的熔解热的测定值, H2 表示通过 DSC 测定的第 2 次升温时的熔解热的测定值,所述熔解热的单位是 J/g。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述不含芳香环的聚酯 p1 为脂肪族二元醇 c11 和脂肪族二元羧酸 e11 缩聚得到的脂肪族聚酯。

3. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,将所述树脂 A1 的溶剂 S 溶液 L 与液态或超临界状态的二氧化碳 C 混合,在 C 中形成含有所述 A1 和 S 的树脂颗粒 B',用 C 处理 B',然后除去 C 和 S。

4. 如权利要求 2 所述的制造方法,其中,将所述树脂 A1 的溶剂 S 溶液 L 与液态或超临界状态的二氧化碳 C 混合,在 C 中形成含有所述 A1 和 S 的树脂颗粒 B',用 C 处理 B',然后除去 C 和 S。

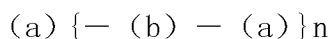
5. 如权利要求 1~4 任一项所述的制造方法,其中,所述树脂 A1 的熔点 m 为 40~110℃,软化点 s 与熔点 m 的比值(s/m)为 0.8~1.55,初熔温度 x 在(m±20)℃的温度范围内,且满足以下条件 1:

$$[\text{条件 1}] G'(m+20) = 50 \sim 1 \times 10^6$$

G': 贮藏弹性率;所述软化点和所述熔点的单位是℃;所述贮藏弹性率的单位是 Pa。

6. 如权利要求 1~4 任一项所述的制造方法,其中,所述树脂 A1 在(m+30)℃下的损失弹性率 G''(m+30)与(m+70)℃下的损失弹性率 G''(m+70)的比值[G''(m+30)/G''(m+70)]为 0.05~50,其中, m 为树脂 A1 的熔点。

7. 如权利要求 1~4 任一项所述的制造方法,其中,所述树脂 A1 是所述结晶性部分 a1 与所述非结晶性部分 b 通过以下述形式线状键合形成的树脂, n 为 0.5~3.5,



a 表示 a1。

8. 如权利要求 1~4 任一项所述的制造方法,其中,所述结晶性部分 a1 在所述树脂 A1 中所占的重量比例为 30~95%。

9. 通过权利要求 1~8 任一项所述的制造方法得到的树脂颗粒 X1。

10. 一种含有如权利要求 9 所述的树脂颗粒 X1 的电子照相调色剂。

树脂颗粒及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂颗粒及其制造方法。

[0002] 背景技术

[0003] 迄今为止,作为结晶性较高的树脂颗粒形成方法,已知的有从有机溶剂中析出结晶性树脂的方法(参见例如专利文献1),使用相分离溶剂的方法(参见例如专利文献2)。

[0004] 专利文献1:特开2005-15589号公报

[0005] 专利文献2:特开平8-176310号公报

[0006] 发明内容

[0007] 然而,由上述方法获得的树脂颗粒不能同时很好的兼顾耐热保存性和熔融特性。

[0008] 本发明的课题是提供一种目前没有的、能同时兼顾耐热保存性和熔融特性的结晶性树脂颗粒的制造方法。

[0009] 本发明人进行了深入的研究,结果发现,通过用液态或超临界状态的二氧化碳处理,可使树脂颗粒能同时兼顾耐热保存性和熔融特性,从而完成本发明。

[0010] 即,本发明包含如下的4个发明。

[0011] (I) 一种树脂颗粒(X1)的制造方法,所述方法包含以下工序:将多元醇成分与多元羧酸成分缩聚,得到以不含芳香环的聚酯(p1)为必须构成成分的结晶性部分(a1),所述的结晶性部分(a1)与非结晶性部分(b)构成树脂(A1),进而得到含有所述树脂(A1)的树脂颗粒(B1),将所述树脂颗粒(B1)用液态或超临界状态的二氧化碳(C)处理,再经除去(C)的工序,制成树脂颗粒(X1);通过所得(X1)的示差扫描热量(DSC)测定的熔解热满足下列关系式(1):

$$[0012] \quad 0 \leq H2/H1 \leq 0.9 \quad (1)$$

[0013] [在关系式(1)中,H1表示通过DSC测定的初次升温时的熔解热(J/g)的测定值,H2表示通过DSC测定的第2次升温时的熔解热(J/g)的测定值。]

[0014] (II) 一种树脂颗粒(X2)的制造方法,所述方法包含以下工序:将多元醇成分与多元羧酸成分缩聚,得到以含芳香环的聚酯(p2)为必须构成成分的结晶性部分(a2),所述结晶性部分(a2)与非结晶性部分(b)构成树脂(A2),进而得到含有所述树脂(A2)的树脂颗粒(B2),将所述树脂颗粒(B2)用液态或超临界状态的二氧化碳(C)处理,再经除去(C)的工序,制成树脂颗粒(X2);通过所得(X2)的示差扫描热量(DSC)测定的熔解热满足下列关系式(1):

$$[0015] \quad 0 \leq H2/H1 \leq 0.9 \quad (1)$$

[0016] [在关系式(1)中,H1表示通过DSC测定的初次升温时的熔解热(J/g)的测定值,H2表示通过DSC测定的第2次升温时的熔解热(J/g)的测定值。]

[0017] (III) 通过上述制造方法得到的树脂颗粒(X1)或(X2)。

[0018] (IV) 含有上述树脂颗粒(X1)或(X2)的电子照相调色剂。

[0019] 由本发明制造方法获得的树脂颗粒(X1)或(X2)能同时兼顾耐热保存性和熔融特性。

[0020] 附图说明

[0021] 图 1 是本发明中制备树脂颗粒使用实验装置的流程图。

[0022] 具体实施方式

[0023] 以下,对本发明进行详细说明。

[0024] 第 1 项发明涉及一种树脂颗粒的制造方法,所述方法包含以下工序:通过液态或超临界状态的二氧化碳(C)(下文中,有时记为二氧化碳(C))对树脂颗粒(B1)进行处理后,再经除去二氧化碳(C),得到树脂颗粒(X1),所述树脂颗粒(B1)含有以不含芳香环的聚酯(p1)为必须构成成分的结晶性部分(a1)与非结晶性部分(b)构成的树脂(A1)。

[0025] 此外,第 2 项发明涉及一种树脂颗粒的制造方法,所述方法包含以下工序:通过液态或超临界状态的二氧化碳(C)对树脂颗粒(B2)进行处理后,再经除去(C)的工序,得到树脂颗粒(X2),所述树脂颗粒(B2)含有以含芳香环的聚酯(p2)为必须构成成分的结晶性部分(a2)与非结晶性部分(b)构成的树脂(A2)。

[0026] 以下,有时将不含芳香环的聚酯(p1)或含芳香环的聚酯(p2)总称记为聚酯(p),将结晶性部分(a1)或结晶性部分(a2)总称记为结晶性部分(a),将树脂(A1)或树脂(A2)总称记为树脂(A),将树脂颗粒(B1)或树脂颗粒(B2)总称记为树脂颗粒(B),将树脂颗粒(X1)或树脂颗粒(X2)总称记为树脂颗粒(X)。

[0027] 在本发明中,所得树脂颗粒(X)通过示差扫描热量(DSC)测定的熔解热必须满足下述关系式(1):

$$[0028] \quad 0 \leq H2/H1 \leq 0.9 \quad (1)$$

[0029] H1 表示通过 DSC 测定的初次升温时的熔解热(J/g)的测定值,H2 表示通过 DSC 测定的第 2 次升温时的熔解热(J/g)的测定值。

[0030] 其中,熔解热的测定根据 JIS K7122(1987)“プラスチックの転移熱測定方法”测定。

[0031] 具体地说,取试样(5mg)放入氧化铝盘中,通过示差扫描热量测定装置(DSC)(例如“エスアイナテクノロジー(株)制造 RDC220”、“セイコー電子工業(株)制造 DSC20”等),以每分钟 10°C 的升温速度,可求出熔融产生的吸热峰的温度[熔点(m)](°C)。此外,可由吸热峰的面积求出熔解热。另外,在初次升温后,第 2 次升温前的冷却是以 90°C/分钟的冷却速度冷却至 0°C。

[0032] 如关系式(1)所示,H2/H1 为 0 以上,优选为 0.01 以上,更优选为 0.1 以上。

[0033] 此外,H2/H1 为 0.9 以下,优选为 0.85 以下,更优选为 0.8 以下。如果超过 0.9,则耐热保存性变差,是不优选的。

[0034] 本发明树脂颗粒(X)中所含的树脂(A)是由以不含芳香环的聚酯(p1)或含芳香环的聚酯(p2)为必须构成成分的结晶性部分(a)和非结晶性部分(b)构成的树脂,具体地说,可通过构成结晶性部分(a)的树脂与构成非结晶性部分(b)的树脂通过键合获得。

[0035] 以下,对构成结晶性部分(a)的树脂进行说明。

[0036] 构成结晶性部分(a)的树脂以不含芳香环的聚酯(p1)或含芳香环的聚酯(p2)为必须构成成分,只要具有结晶性就没有特别的限制。从耐热性的观点出发,熔点(m)优选在 30~120°C 的范围内,更优选为 40~100°C。

[0037] 其中,熔点(m)与上述熔解热的测定方法相同,是指根据 JIS K7122(1987)“プラ

スチックの転移熱測定方法”,使用示差扫描热量测定装置(DSC)测定的,由初次升温时的熔融产生的吸热峰的温度(°C)表示。

[0038] 该第1项发明中使用的不含芳香环的聚酯(p1)是由不含芳香环的多元醇成分与不含芳香环的多元羧酸成分缩聚获得。

[0039] 从结晶性的观点出发,优选为不含芳香环的二元醇(c1)与不含芳香环的二元羧酸(e1)缩聚得到的聚酯树脂,根据需要,可以并用3个官能团以上的不含芳香环的多元醇(d1)和3个官能团以上的不含芳香环的多元羧酸(f1)。

[0040] 作为不含芳香环的二元醇(c1),可以列举脂肪族二元醇(c11)、(c11)以外的不含芳香环的二元醇(c12)、具有羧基的二元醇(c13)和具有磺酸基或氨基磺酸基(スルファミン酸基)的二元醇(c14)等。

[0041] 作为脂肪族二元醇(c11),可以列举直链型脂肪族二元醇(c111)、具有仲羟基的脂肪族二元醇(c112)和支链型脂肪族二元醇(c113)。

[0042] 直链型脂肪族二元醇(c111)是指在分子末端具有伯羟基的直链型脂肪族二元醇,可以列举碳原子数为2~36的直链型脂肪族二元醇(例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,18-十八烷二醇和1,20-二十烷二醇)等。

[0043] 其中,如果考虑易得性,优选碳原子数为2~10的直链型脂肪族二元醇(乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇等)。

[0044] 作为具有仲羟基的脂肪族二元醇(c112),可以列举具有碳原子数为2~36的具有仲羟基的脂肪族二元醇(例如1,2-丙二醇)等。作为支链型脂肪族二元醇(c113),可以列举碳原子数为2~36的支链型脂肪族二元醇(例如新戊二醇和2,2-二乙基-1,3-丙二醇)等。

[0045] 作为除脂肪族二元醇(c11)以外的不含芳香环的二元醇(c12),可以列举碳原子数为4~36的亚烷基醚二元醇(alkylene ether glycol)(例如二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇)、碳数为4~36的脂环式二元醇(例如1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A)、上述脂环式二元醇的环氧烷(以下简称为A0)[环氧乙烷(以下简称为E0)、环氧丙烷(以下简称为P0)、环氧丁烷(以下简称为B0)等]加成物(加成摩尔数为1~30)和聚丁二烯二醇等。

[0046] 作为具有羧基的二元醇(c13),可以列举碳原子数为6~24的二羟烷基链烷酸(dialkylol alkanolic acid)(例如,2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基庚酸、2,2-二羟甲基辛酸)。

[0047] 作为含有磺酸基或氨基磺酸基的二元醇(c14),可以列举3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙烷磺酸、磺酸基间苯二甲酸二(乙二醇)酯、氨基磺酸二醇[N,N-二(2-羟基烷基)氨基磺酸(烷基的碳原子数为1~6)或其A0加成物(作为A0,为E0或P0等,A0的加成摩尔数为1~6);例如N,N-二(2-羟基乙基)氨基磺酸和N,N-二(2-羟基乙基)氨基磺酸P0 2mol加成物]和二(2-羟基乙基)磷酸酯等。

[0048] 作为这些二元醇的中和碱基,可以列举例如碳原子数为3~30的叔胺(三乙胺等)和/或碱金属(钠盐等)。

[0049] 作为3个官能团以上的不含芳香环的多元醇(d1),可以列举碳原子数为3~36的3~8价或其以上的多元脂肪族醇(链烷基多元醇及其分子内或分子间脱水物,例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇和聚甘油等)、糖类及其衍生物(例如蔗糖和甲基葡萄糖苷)以及丙烯酸多元醇[例如羟基乙基(甲基)丙烯酸酯与其他非芳香族乙烯基类单体的共聚物]等。

[0050] 作为多元醇,优选直链型脂肪族二元醇(c111)的含量为多元醇成分为80mol%以上,更优选为90mol%以上。(c111)的含量为80mol%以上,聚酯树脂的结晶性得到提高,熔点上升,因此耐热保存性良好。

[0051] 作为二元羧酸(e1),可以列举碳原子数为4~36的二元羧酸(琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、十八烷二酸、癸基琥珀酸等)、碳原子数为6~40的脂环式二元羧酸[二聚酸(二聚亚油酸等)、碳原子数为4~36的链烯二元羧酸(十二烯基琥珀酸、十五烯基琥珀酸、十八烯基琥珀酸等链烯基琥珀酸、马来酸、富马酸、柠康酸等)。

[0052] 作为多元羧酸(f1),可以列举碳原子数为6~36的脂肪族或脂环式多元羧酸(己烷三酸等)等。

[0053] 另外,作为(e1)和(f1),还可以使用上述物质的酸酐或碳原子数为1~4的低级烷基酯(甲酯、乙酯、异丙酯等)。

[0054] 在这些多元羧酸成分中,从结晶性和易得性的观点出发,优选脂肪族二元羧酸,更优选直链型脂肪族二元羧酸(己二酸、癸二酸和十二烷二酸等)。

[0055] 作为不含芳香环的聚酯(p1)的优选具体例,可以列举1,4-丁二醇与癸二酸的缩聚物、1,6-己二醇与十二烷二羧酸的缩聚物、1,6-己二醇与癸二酸的缩聚物、1,10-癸二醇与己二酸的缩聚物、1,4-丁二醇与十二烷二羧酸的缩聚物及乙二醇与十二烷二羧酸的缩聚物。

[0056] 该第2发明中使用的含芳香环的聚酯(p2)是由多元醇成分与多元羧酸成分缩聚获得,多元醇成分与多元羧酸成分中至少一种含芳香环。从结晶性的观点出发,优选二元醇(c)、二元羧酸(e)缩聚得到的聚酯树脂,根据需要,可以并用3个官能团以上的多元醇(d)和3个官能团以上的多元羧酸(f)。

[0057] 作为多元醇(c),可以列举上述不含芳香环的二元醇(c1)和含芳香环的二元醇(c2)。

[0058] 作为(c2),可以列举双酚类(双酚A、双酚F、双酚S等)的A0[E0、P0、B0等]加成物(加成摩尔数2~30)等。

[0059] 作为3个官能团以上的多元醇(d),可以列举上述3个官能团以上的不含芳香环的多元醇(d1)和含芳香环的多元醇(d2)。

[0060] 作为(d2),可以列举三苯酚类(三苯酚PA等)的A0加成物(加成摩尔数2~30)、酚醛树脂(苯酚酚醛树脂、甲酚酚醛树脂等)的A0加成物(加成摩尔数2~30)和丙烯酸多元醇[羟基乙基(甲基)丙烯酸酯与其他乙烯基类单体的共聚物等]等。

[0061] 作为构成(p2)的多元醇成分,优选直链型脂肪族二元醇(c111)含量为多元醇成分的70mol%以上,更优选为80mol%以上。

[0062] (c111)的含量为70mol%以上,聚酯树脂的结晶性得到提高,熔点上升,因此耐热保存性良好。

[0063] 作为二元羧酸 (e), 可以列举上述不含芳香环的二元羧酸 (e1) 和含芳香环的二元羧酸 (e2)。

[0064] 作为 (e2), 可以列举碳原子数为 8 ~ 36 的芳香族二元羧酸 (邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸、4,4'- 联苯二羧酸等) 等。

[0065] 作为多元羧酸 (f), 可以列举上述不含芳香环的二元羧酸 (f1) 和含芳香环的二元羧酸 (f2)。

[0066] 作为 (f2), 可以列举碳原子数为 9 ~ 20 的芳香族多元羧酸 (偏苯三酸、均苯四酸等) 等。

[0067] 作为含芳香环的聚酯 (p2) 的优选物质为直链型脂肪族二元醇 (c111) 与碳原子数为 8 ~ 36 的芳香族二酸缩聚得到的聚酯、碳原子数为 2 ~ 36 的直链型脂肪族二元醇 (c111) 与碳原子数为 4 ~ 36 的直链型脂肪族二元羧酸以及碳原子数为 8 ~ 36 的芳香族二元羧酸缩聚得到的聚酯、以及直链型脂肪族二元醇 (c111) 和双酚类的 A0 加成物与碳原子数为 4 ~ 36 的直链型脂肪族二元羧酸缩聚得到的聚酯。

[0068] 作为优选的具体例, 可以列举 1,5- 戊二醇与对苯二甲酸与间苯二甲酸的缩聚物、1,10- 癸二醇与对苯二甲酸的缩聚物、1,6- 己二醇与对苯二甲酸和己二酸的缩聚物、1,10- 癸二醇与对苯二甲酸和十二烷二羧酸的缩聚物、1,6- 己二元醇和双酚 A • E02mol 加成物与十二烷二羧酸的缩聚物、以及 1,4- 丁二醇和双酚 A • E02mol 加成物与癸二酸的缩聚物。

[0069] 聚酯 (p) 的分子量优选通过凝胶渗透色谱 (GPC) 求得的重量平均分子量 (Mw) 为 2000 ~ 80000。玻璃化转变温度 (Tg) 优选为 -100 ~ 40℃, 更优选为 -80 ~ 0℃。熔点 (m) 优选为 40 ~ 100℃。

[0070] 构成结晶性部分 (a) 的树脂以聚酯 (p) [不含芳香环的聚酯 (p1) 或含芳香环的聚酯 (p2)] 为必须构成成分, 只要具有结晶性, 没有特别的限制, 可以是聚酯 (p) 的单一树脂, 也可以是与具有结晶性的其他树脂的复合树脂。

[0071] 作为复合树脂用的具有结晶性的其他树脂, 从容易导入嵌段出发, 优选聚氨酯树脂、聚酰胺树脂和聚脲树脂。

[0072] 结晶性聚氨酯树脂优选由含有二元醇 (c) 的多元醇成分与含有二异氰酸酯 (g) 的聚异氰酸酯成分合成的聚氨酯树脂。其中, 根据需要, 还可以并用作为多元醇成分的 3 个官能团以上的多元醇 (d) 和作为聚异氰酸酯成分的 3 个官能团以上的聚异氰酸酯 (h)。

[0073] 结晶性聚酰胺树脂优选由含有二胺 (i) 的多胺与含有二元羧酸 (e) 的多元羧酸成分合成的聚酰胺树脂。其中, 根据需要, 还可以并用作为多胺成分的 3 个官能团以上的多胺 (j) 和作为多元羧酸成分的 3 个官能团以上的多元羧酸 (f)。

[0074] 作为结晶性聚脲树脂, 优选由含有二胺 (i) 的多胺与含有二异氰酸酯 (g) 的聚异氰酸酯成分合成的聚脲树脂。其中, 根据需要, 还可以并用作为多胺成分的 3 个官能团以上的多胺 (j) 和作为聚异氰酸酯成分的 3 个官能团以上的聚异氰酸酯 (h)。

[0075] 以下, 对在结晶性聚氨酯树脂、结晶性聚酰胺树脂、结晶性聚脲树脂中使用的多元醇成分、多元羧酸成分、聚异氰酸酯成分和多胺成分 (分别包含 3 个官能团以上的物质) 进行说明。

[0076] 作为多元醇成分, 可以列举与上述构成含芳香环的聚酯 (p2) 的多元醇成分相同的物质, 优选的物质也是一样的。

[0077] 作为多元羧酸成分,可以列举与上述构成含芳香环的聚酯(p2)的多元羧酸成分相同的物质,优选的物质也是一样的。

[0078] 在聚异氰酸酯成分中,作为二异氰酸酯(g),可以列举碳原子数(除去NCO基中的碳,以下相同)为6~20的芳香族二异氰酸酯、碳原子数为2~18的脂肪族二异氰酸酯、碳原子数为4~15的脂环式二异氰酸酯、碳原子数为8~15的芳香脂肪族二异氰酸酯、这些二异氰酸酯的改性物(含氨基甲酸酯基、碳二亚胺基、脲基甲酸酯基(allophanate group)、尿基(urea group)、双缩脲(biuret)基、脲二酮(uretdione)基、脲酮亚胺(uretonimine)基、异氰脲酸酯基、噁唑烷酮基的改性物等)和这些物质的2种以上的混合物。此外,根据需要,还可以并用3个官能团以上(3~8元或以上)的聚异氰酸酯(h)。

[0079] 作为芳香族二异氰酸酯和3价以上的芳香族聚异氰酸酯的具体例,可以列举:1,3-亚苯基二异氰酸酯和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、粗制TDI、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、粗制MDI、1,5-亚萘基二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯等。

[0080] 作为脂肪族二异氰酸酯和3价以上的脂肪族聚异氰酸酯的具体例,可以列举:亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯基甲基己酸酯、二(2-异氰酸酯基乙基)富马酸酯等。

[0081] 作为脂环式二异氰酸酯和3价以上的脂环式聚异氰酸酯的具体例,可以列举:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(加氢MDI)、环己基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯(加氢TDI)、二(2-异氰酸酯基乙基)-4-环己烯-1,2-二羧酸酯、2,5-降冰片烷二异氰酸酯和/或2,6-降冰片烷二异氰酸酯等。

[0082] 作为芳香脂肪族二异氰酸酯和3价以上的芳香脂肪族聚异氰酸酯的具体例,可以列举:间苯二亚甲基二异氰酸酯(m-xylylenediisocyanate)和/或对-苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)等。

[0083] 这些聚异氰酸酯成分中优选的物质为碳原子数为6~15的芳香族二异氰酸酯、碳原子数为4~12的脂肪族二异氰酸酯和碳原子数为4~15的脂环式二异氰酸酯,更优选为TDI、MDI、HDI、加氢MDI以及IPDI。

[0084] 作为多胺成分[二胺(i)和3个官能团以上的多胺(j)]的例子,作为脂肪族二胺类(C2~C18),可以列举:

[0085] [1] 脂肪族二胺{C2~C6亚烷基二胺(乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺等)、多亚烷基(C2~C6)二胺[二亚乙基三胺、亚氨基二丙基胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺等]};

[0086] [2] 这些胺的烷基(C1~C4)或羟基烷基(C2~C4)取代物[二烷基(C1~C3)氨基丙基胺、三甲基六亚甲基二胺、氨乙基乙醇胺、2,5-二甲基-2,5-六亚甲基二胺、甲基亚氨基二丙基胺等];

[0087] [3] 含脂环或杂环的脂肪族二胺{脂环式二胺(C4~C15)[1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、孟烷二胺、4,4'-亚甲基二环己烷二胺(氢化亚甲基二苯胺)等]、杂环式二胺(C4~C15)[哌嗪、N-氨基乙基哌嗪、1,4-二氨基乙基哌嗪、3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等]};

[0088] [4] 含芳香环的脂肪族胺类 (C8 ~ C15) (苯二亚甲基二胺、四氯-对苯二亚甲基二胺等) 等。

[0089] 作为芳香族二胺类 (C6 ~ C20), 可以列举:

[0090] [1] 未取代的芳香族二胺 [1,2-苯二胺、1,3-苯二胺和 1,4-苯二胺、2,4'-二苯基甲烷二胺和 4,4'-二苯基甲烷二胺、氯代二苯基甲烷二胺 (多苯基多亚甲基多胺)、二氨基二苯基砜、联苯胺、二氨基二苯硫醚、2,6-二氨基吡啶、间氨基苄基胺、三苯基甲烷-4,4',4''-三胺、萘二胺等];

[0091] [2] 具有环上取代烷基 [甲基、乙基、正丙基 / 异丙基、丁基等 C1 ~ C4 烷基] 的芳香族二胺, 例如 2,4-甲苯二胺和 2,6-甲苯二胺、氯代甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二(邻甲苯胺)、二茴香胺、二氨基二甲苯砜、1,3-二甲基-2,4-二氨基苯、2,3-二甲基-1,4-二氨基萘、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷等] 和它们的异构体的各种比例的混合物;

[0092] [3] 具有环上取代吸电子基团 (Cl、Br、I、F 等卤素; 甲氧基、乙氧基等烷氧基; 硝基等) 的芳香族二胺 [亚甲基二邻氯苯胺、4-氯-邻苯二胺、2-氯-1,4-苯二胺、3-氨基-4-氯苯胺、4-溴-1,3-苯二胺、2,5-二氯-1,4-苯二胺、5-硝基-1,3-苯二胺、3-二甲氧基-4-氨基苯胺等];

[0093] [4] 具有仲氨基的芳香族二胺 [上述 [1] ~ [3] 的芳香族二胺的 -NH₂ 的部分或全部被 -NH-R' (R' 为烷基, 例如甲基、乙基等低级烷基) 取代的物质] [4,4'-二(甲基氨基)二苯基甲烷、1-甲基-2-甲基氨基-4-氨基苯等]。

[0094] 作为多胺成分, 除此之外, 还可以列举聚酰胺多胺 [通过二元羧酸 (二聚酸等) 与过量的 (每 1mol 酸, 多胺类为 2mol 以上) 的多胺类 (上述亚烷基二胺、多亚烷基多胺等) 的缩合获得的低分子量的聚酰胺多胺等]、聚醚多胺 [聚醚多醇 (聚亚烷基二醇等) 的氰乙基化物的氢化物等] 等。

[0095] 构成结晶性部分 (a) 的树脂中的聚酯 (p) 的比例优选为 20 重量%以上, 更优选为 30 重量%以上, 特别优选为 40 ~ 95 重量%。

[0096] 聚酯 (p) 与结晶性聚氨酯树脂、结晶性聚脲树脂和结晶性聚酰胺树脂结合的方法, 可分别考虑各自所含官能团的反应性, 选择是否使用结合剂 (偶联剂), 或在使用结合剂的情况下, 选择能与所含官能团键合的结合剂, 形成结合的复合树脂。

[0097] 在制备复合树脂时不使用结合剂的情况下, 可以根据需要进行加热减压, 同时进行聚酯 (p) 所含的官能团与之外的聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂和聚酰胺树脂所含的官能团的反应。尤其是在末端的官能团为羧基与羟基的反应或羧基与氨基的反应的情况下, 在一种树脂的酸价较高、另一种树脂的羟值或胺价较高的情况下, 反应能顺利进行。反应温度优选为 180°C ~ 230°C。

[0098] 在使用结合剂的情况下, 可以根据末端官能团的种类, 使用各种结合剂。

[0099] 通过将多价羧酸、多价醇、多价异氰酸酯、酸酐、多官能环氧化物 等用作结合剂, 进行脱水反应或加成反应, 从而能获得作为复合树脂的结晶性部分 (a)。

[0100] 作为多价羧酸和酸酐, 可以列举与上述多元羧酸成分相同的物质。作为多价醇, 可以列举与上述多元醇成分相同的物质。作为多价异氰酸酯, 可以列举与上述聚异氰酸酯相同的物质。

[0101] 作为多官能环氧化物,可以列举双酚 A 型环氧化合物和 F 型环氧化合物、苯酚酚醛型环氧化合物、甲酚酚醛型环氧化合物、氢化双酚 A 型环氧化合物、双酚 A 或双酚 F 的 AO 加成物的二缩水甘油醚、氢化双酚 A 的 AO 加成物的二缩水甘油醚、二元醇(乙二醇、丙二醇、新戊二醇、丁二醇、己二醇、环己烷二甲醇、聚乙二醇和聚丙二醇等)的二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二和 / 或三缩水甘油醚、季戊四醇三和 / 或四缩水甘油醚、山梨糖醇七和 / 或六缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、二环戊二烯·苯酚加成型缩水甘油醚、亚甲基二(2,7-二羟基萘)四缩水甘油醚、1,6-二羟基萘二缩水甘油醚、聚丁二烯二缩水甘油醚等。

[0102] 在制备复合树脂的方法中,作为脱水反应的例子,可以列举在聚酯(p)、形成复合树脂的其他结晶性树脂均具有羟基的情况下,将这些羟基用结合剂(例如多价羧酸)键合的反应。在该情况下,例如在无溶剂下,在反应温度 180℃~230℃下反应,获得作为复合树脂的结晶性部分(a)。

[0103] 作为加成反应的例子,在可以列举在聚酯(p)、形成复合树脂的其他结晶性树脂均具有端羟基的情况下,将这些结合剂(例如多价异氰酸酯)键合的反应;或在聚酯(p)、形成复合树脂的其他结晶性树脂的一个末端具有羟基、另一端为异氰酸酯基的树脂的情况下,无需使用结合剂就能发生键合的反应。在该情况下,例如将聚酯(p)、形成复合树脂的其他结晶性树脂一起溶解在能将这些物质溶解的溶剂中,根据需要,向其中加入结合剂,在反应温度 80℃~150℃下反应,就能获得作为复合树脂的结晶性部分(a)。

[0104] 作为构成非结晶性部分(b)的树脂,可以列举:聚酯树脂(包括内酯开环聚合物)、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、苯乙烯丙烯酸酯类聚合物等。

[0105] 其中,优选聚酯树脂(包括内酯开环聚合物)、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚酰胺树脂和它们的复合树脂,更优选聚氨酯树脂和聚酯树脂。

[0106] 与上述结晶性部分(a)相同,聚酯树脂优选为由含有二元醇(c)的多元醇成分和含有二元羧酸(e)的多元羧酸成分合成的聚酯树脂。其中,根据需要,可以并用作为多元醇成分的 3 个官能团以上的多元醇(d)和作为多元羧酸成分的 3 个官能团以上的多元羧酸(f)。

[0107] 聚氨酯树脂优选为由含有二元醇(c)的多元醇成分和含有二异氰酸酯(g)的聚异氰酸酯成分合成的聚氨酯树脂。其中,根据需要,可以并用作为多元醇成分的 3 个官能团以上的多元醇(d)和作为聚异氰酸酯成分的 3 个官能团以上的聚异氰酸酯(h)。

[0108] 聚脲树脂优选为由含有二胺(i)的多胺和含有二异氰酸酯(g)的聚异氰酸酯成分合成的聚脲树脂。其中,根据需要,可以并用作为多胺成分的 3 个官能团以上的多胺(j)和作为聚异氰酸酯成分的 3 个官能团以上的聚异氰酸酯(h)。

[0109] 聚酰胺树脂优选为由含有二胺(i)的多胺和含有二元羧酸(e)的多元羧酸成分合成的聚酰胺树脂。其中,根据需要,可以并用作为多胺成分的 3 个官能团以上的多胺(j)和作为多元羧酸成分的 3 个官能团以上的多元羧酸(f)。

[0110] 作为构成非结晶性聚酯树脂、非结晶性聚氨酯树脂、非结晶性聚酰胺树脂、非结晶性聚脲树脂的单体,可以列举与作为上述多元醇成分、上述多元羧酸成分、上述聚异氰酸酯成分和上述多胺成分具体例所示相同的物质,只要是非结晶性树脂,就可以是任意的组合。

[0111] 此外,从耐热保存性的观点出发,构成非结晶性部分(b)的树脂的玻璃化转变温度(T_g)优选为 40~250℃,更优选为 50~240℃,特别优选为 60~230℃。

[0112] 其中,玻璃化转变温度根据 JIS K7122(1987)“プラスチックの転移熱測定方法”,使用示差扫描热量测定装置(セイコー電子工業(株)制造的 DSC 20,エスアイアイナノテクノロジー(株)制造的 RDC 220 等)进行测定。

[0113] 构成结晶性部分(a)的树脂与构成非结晶性部分(b)的树脂的键合,考虑构成(a)和(b)的树脂的各自末端官能团的反应性,则可以选择是否使用结合剂(偶联剂),而在使用结合剂的情况下,可以根据末端官能团选择结合剂,使(a)和(b)键合,形成作为嵌段聚合物的树脂(A)。

[0114] 另外,在上述方法中,在获得树脂(A)与未反应的(a)和/或(b)的混合物[优选(A)与(a)的混合物]的情况下,还可以直接将混合物用于本发明树脂颗粒的制造方法中。

[0115] 在不使用结合剂的情况下,根据需要,可以在加热减压的同时,进行形成(a)的树脂的末端官能团与形成(b)的树脂的末端官能团的反应。尤其是在末端官能团为羧基与羟基的反应,或羧基与氨基的反应的情况下,在一种树脂的酸价较高、另一种树脂的羟值或胺价较高的情况下,反应能顺利进行。反应温度优选为 180℃~230℃。

[0116] 在使用结合剂的情况下,可以根据末端官能团的种类,使用各种结合剂。

[0117] 将多价羧酸、多价醇、多价异氰酸酯、酸酐、多官能团环氧化物等用作结合剂,进行脱水反应或加成反应,使结晶性部分(a)和非结晶性部分(b)键合获得树脂(A)。

[0118] 作为这些结合剂和键合方法的具体例,可以列举上述的物质和方法。

[0119] 由结晶性部分(a)和非结晶性部分(b)构成的树脂(A),从耐热保存性的观点出发,优选结晶性树脂的熔点(m)优选为 40℃以上,更优选为 50℃以上,特别优选为 55℃以上。此外,从熔融特性的观点出发,优选为 110℃以下,更优选为 100℃以下,特别优选为 90℃以下。其中,熔点(m)根据上述方法测定。

[0120] 树脂(A)的软化点(s)[℃]与熔点(m)[℃]的比值(s/m)优选为 0.8~1.55,更优选为 0.8~1.2,特别优选为 0.85~1.15。如果在该范围内,则在用作调色剂颗粒的情况下,图像很难变差。另外,软化点(s)为如下测定的值。

[0121] <软化点>

[0122] 使用降下式流变仪[例如,(株)島津製作所制造,CFT-500D],以 6℃/分钟的升温速度加热 1g 的测定试样,通过活塞施加 1.96MPa 的负荷,由直径 1mm、长度 1mm 的喷嘴挤出,绘制活塞下降量(流出值)与温度的图,由图读出与活塞下降量最大值的 1/2 对应的温度,该值(测定试样的一半流出时的温度)即为软化点。

[0123] 在树脂(A)的粘弹性特性中,优选满足下述条件 1,更优选满足下述条件 1~2:

[0124] [条件 1] $G'(m+20) = 50 \sim 1 \times 10^6$ [Pa]

[0125] [条件 2] $G'(m+20) = 100 \sim 5 \times 10^5$ [Pa]

[0126] 如果(m+20)℃中的 G' 为 50Pa 以上,则在低温定影时,也很难引起热偏移(hot offset),使定影温度范围变宽。此外,如果为 1×10^6 [Pa] 以下,则容易在低温侧形成可定影的粘度,使低温下的定影性提高。

[0127] 动态粘弹性测定值(贮藏弹性率 G' , 损失弹性率 G'')可以使用 Rheometric Scientific 公司制作的动态粘弹性测定装置 RDS-2,在频率数 1Hz 的条件下测定。测定温度范围为 30℃~200℃,通过测定该温度区间的熔融粘弹性,从而能以温度- G' , 温度- G'' 曲线的形式获得动态粘弹性测定值。

[0128] 可以通过调节构成 (A) 的组成中的结晶性成分的比率,或调节树脂分子量等获得满足 [条件 1] 的树脂 (A)。例如,如果提高结晶性部分 (a) 的比例或结晶性成分的比例,则 $G'(m+20)$ 的值减小。作为结晶性成分,可以列举具有直链结构的多元醇、聚异氰酸酯等。此外,通过降低树脂分子量,也可使 $G'(m+20)$ 的值减小。

[0129] 树脂 (A) 的初熔温度 (x) 优选在 $(m \pm 20)^\circ\text{C}$ (m 为熔点) 的温度范围内,更优选在 $(m \pm 15)^\circ\text{C}$ 的温度范围内,特别优选在 $(m \pm 10)^\circ\text{C}$ 的温度范围内。具体地说,(x) 优选为 $30 \sim 100^\circ\text{C}$,更优选为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 。另外,初熔温度 (x) 为如下测定的值。

[0130] < 初熔温度 >

[0131] 使用降下式流变仪 [例如,(株) 島津製作所制造,CFT-500D],以 $6^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的升温速度加热 1g 的测定试样,通过活塞施加 1.96MPa 的负荷,由直径 1mm、长度 1mm 的喷嘴挤出,绘制活塞下降量 (流出值) 与温度图,由图读出活塞由于试样的热膨胀稍有上升后,再次明显下降的点的温度,以该值即为初熔温度。

[0132] 此外,树脂 (A) 的损失弹性率 G'' 与初熔温度 (x) 的关系优选满足以下 [条件 2],更优选满足 [条件 2-2],特别优选满足 [条件 2-3],最优选满足 [条件 2-4]。

[0133] [条件 2] $|\text{Log}G''(x+20) - \text{Log}G''(x)| > 2.0$

[0134] [G' : 贮藏弹性率 [Pa], G'' : 损失弹性率 [Pa]]

[0135] [条件 2-2] $|\text{Log}G''(x+20) - \text{Log}G''(x)| > 2.5$

[0136] [条件 2-3] $|\text{Log}G''(x+15) - \text{Log}G''(x)| > 2.5$

[0137] [条件 2-4] $|\text{Log}G''(x+10) - \text{Log}G''(x)| > 2.5$

[0138] 如果树脂 (A) 的初熔温度 (x) 在上述范围内且满足 [条件 2],则树脂的低粘性化速度变快,在形成调色剂颗粒时,能在定影温度范围的低温侧、高温侧获得相同的画质。此外,从初熔达到可定影的粘性变快,这对于获得优异的低温定影性是有利的。[条件 2] 是指能否尽快、以较少的热就实现定影,是树脂快速熔融性 (sharp melt property) 的指标,能够由实验求出。

[0139] 可以通过调节 (A) 构成成分中结晶性成分的比例获得满足初熔温度 (x) 的优选范围和 [条件 2] 的树脂 (A)。例如,如果增大结晶性成分的比例,则 (m) 和 (x) 的温度差减小。

[0140] 此外,在树脂 (A) 的粘弹性特性中, $(m+30)^\circ\text{C}$ 的损失弹性率 G'' 与 $(m+70)^\circ\text{C}$ 的损失弹性率 G'' 的比值 $[G''(m+30)/G''(m+70)]$ 优选为 $0.05 \sim 50$,更优选为 $0.1 \sim 10$ [m: (A) 的熔点]。

[0141] 通过将损失弹性率维持在上述范围内,在用作调色剂颗粒时,在定影温度范围能获得稳定的画质。

[0142] 可以通过调整构成 (A) 的组成中的结晶性成分的比例或结晶性部分 (a) 的分子量等来获得满足上述 G'' 的比值条件的树脂 (A)。例如,如果增加结晶性部分 (a) 的比例或结晶性成分的比例,则能减小 $[G''(m+30)/G''(m+70)]$ 的值。此外,如果增加结晶性部分 (a) 的分子量,则能减小 $[G''(m+30)/G''(m+70)]$ 的值。作为结晶性部分,可以列举具有直链结构的多元醇、聚异氰酸酯等。

[0143] 从熔融特性的观点来看,树脂 (A) 的重均分子量 (M_w) 优选为 $5000 \sim 100000$,更优选为 $6000 \sim 80000$,特别优选为 $8000 \sim 50000$ 。

[0144] 构成 (A) 的结晶性部分 (a) 的 Mw 优选为 2000 ~ 80000, 更优选为 3000 ~ 60000, 特别优选为 4000 ~ 50000。

[0145] 此外, 构成 (A) 的非结晶性部分 (b) 的 Mw 优选为 500 ~ 50000, 更优选为 750 ~ 20000, 特别优选为 1000 ~ 10000。

[0146] 可以在键合前分别测定构成 (a) 的树脂和构成 (b) 的树脂的重均分子量 (Mw), 获得结晶性部分 (a) 和非结晶性部分 (b) 的 Mw。另外, (Mw) 可以使用凝胶渗透色谱 (GPC), 按照以下条件测定。

[0147] 装置 (一个例子): 東ソ一 (株) 制造 HLC-8120

[0148] 柱 (一个例子): TSK GEL GMH 6 2 根 [東ソ一 (株) 制造]

[0149] 测定温度: 40℃

[0150] 试样溶液: 0.25 重量% 的 THF 溶液

[0151] 溶液注入量: 100 μ L

[0152] 检测装置: 折光率检测器

[0153] 基准物质: 東ソ一制造 标准聚苯乙烯 (TSK 标准聚苯乙烯) 12 个点 (分子量 500 1050 2800 9100 18100 37900 96400 190000 355000 1090000 2890000)

[0154] 结晶性部分 (a) 在树脂 (A) 中所占的比例优选为 30 ~ 95 重量%, 更优选为 40 ~ 90 重量%, 特别优选为 50 ~ 85 重量%。如果在该范围内, 则不会破坏树脂 (A) 的结晶性, 耐热保存性良好。

[0155] 树脂 (A) 为由结晶性部分 (a) 和非结晶性部分 (b) 构成的嵌段树脂, 树脂 (A) 是 (a) 与 (b) 以下述形式线性地键合的、两末端为 (a) 的树脂, $\{-(b)-(a)\}_n$ 单元的重复数的平均值 n 优选为 0.5 ~ 3.5, 更优选为 $n = 0.7 \sim 2.0$, 特别优选为 $n = 0.9 \sim 1.5$ 。

[0156] (a) $\{-(b)-(a)\}_n$

[0157] [(a) 是指 (a1) 或 (a2)。]

[0158] 具体地说, 是指结晶性部分 (a) 与非结晶性部分 (b) 以

[0159] (a) [$n = 0$],

[0160] (a)-(b)-(a) [$n = 1$],

[0161] (a)-(b)-(a)-(b)-(a) [$n = 2$],

[0162] (a)-(b)-(a)-(b)-(a)-(b)-(a) [$n = 3$] 等的形式线性地键合的树脂以及它们的混合物 [仅除去由 $n = 0$ 构成的树脂]。另外, 所谓含有 $n = 0$ 的树脂, 是指同时含有树脂 (A) 以及构成结晶性部分 (a) 的树脂。

[0163] 如果 n 为 3.5 以下, 则不会破坏树脂 (A) 的结晶性。此外, 如果 n 为 0.5 以上, 则 (A) 熔融后的弹性良好, 在用作调色剂时, 定影时很难产生热偏移, 定影温度范围更宽。另外, n 为由原料的使用量 [(a) 与 (b) 的摩尔比] 求出的计算值。此外, 从树脂 (A) 结晶度的观点来看, (A) 的两末端优选为结晶性部分 (a)。

[0164] 另外, 在两末端为非结晶性部分 (b) 的情况下, 结晶度下降, 因此为了在树脂 (A) 中保持结晶性, 优选 (A) 中结晶性部分 (a) 的比例为 75 重量% 以上。

[0165] 在本发明中, 通过将树脂颗粒 (B) 在液态或超临界状态的二氧化碳 (C) 中进行处理, 然后除去二氧化碳 (C), 从而能获得目标树脂颗粒 (X)。其中, 所谓的处理, 是指将树脂颗粒 (B) 分散到 (C) 中, 与 (C) 接触一段时间, 从而使 (B) 溶胀。通过进行该处理, H2/H1 的

比值为 1 或 1 以上的树脂颗粒 (B) 有时也能改性为 0.9 以下的目标树脂颗粒 (X)。

[0166] 上述一段时间 (还包括形成树脂颗粒 (B) 需要的时间) 通常为 10 秒~180 分钟, 优选为 30 秒~60 分钟。

[0167] 溶胀是将树脂颗粒 (B) 与二氧化碳 (C) 接触一段时间, 使二氧化碳浸透在树脂颗粒 (B) 中。因此, 溶胀的程度可以通过与 (C) 接触的时间、(C) 的压力、温度进行调节。

[0168] 作为使树脂颗粒 (B) 在 (C) 中分散的方法, 可以列举以下的 (1)~(4):

[0169] (1) 将溶解在溶剂 (S) 中的树脂 (A) 分散到 (C) 中, 获得树脂颗粒 (B) 分散体的方法;

[0170] (2) 使熔融的树脂 (A) 分散在 (C) 中, 获得树脂颗粒 (B) 分散体的方法;

[0171] (3) 通过另外的方法制备树脂颗粒 (B), 通过搅拌或超声波照射等直接将 (B) 分散在 (C) 中的方法;

[0172] (4) 通过另外的方法使树脂颗粒 (B) 分散在溶剂 (T) 中, 将该分散液导入 (C) 中的方法。

[0173] 另外, 在 (1) 和 (2) 的分散方法中, 优选使用分散用微粒 (D)。通过将 (D) 分散在 (C) 中, (D) 吸附在 (B) 的表面上, 使 (B) 能稳定分散在 (C) 中。

[0174] 在这些方法中, 从容易调整树脂颗粒的粒径、能减小粒度分布 (体积平均粒径 D_v 与个数平均粒径 D_n 的比 D_v/D_n) 的观点出发, 优选 (1)。

[0175] 作为溶剂 (S), 可以列举: 例如, 酮溶剂 (丙酮、甲乙酮等)、醚溶剂 (四氢呋喃、二乙醚、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、环状醚等)、酯溶剂 (乙酸酯、丙酮酸酯、2-羟基异丁酸酯、乳酸酯等)、酰胺溶剂 (二甲基甲酰胺等)、醇类 (甲醇、乙醇、含氟的醇等)、芳香族烃溶剂 (甲苯、二甲苯等) 以及脂肪族烃溶剂 (辛烷、癸烷等) 等。还可以使用这些溶剂的 2 种以上的混合溶剂以及这些有机溶剂与水的混合溶剂。

[0176] 从除去溶剂的观点出发, 优选混合溶剂 (尤其是丙酮与甲醇和水的混合溶剂、丙酮与甲醇的混合溶剂、丙酮与乙醇的混合溶剂、以及丙酮与水的混合溶剂)。

[0177] 树脂 (A) 的溶液 (L) 可以通过溶解于溶剂 (S) 中的树脂 (A) 制成。

[0178] 溶液 (L) 的 40℃ 时的粘度优选为 10~100 万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 更优选为 50~50 万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 特别优选为 100~20 万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。只要在该范围内, 就能提高树脂颗粒 (B) 的分散性。

[0179] 此外, 溶液 (L) 中树脂 (A) 的重量比例优选为 5~95 重量%, 更优选为 10~90 重量%, 特别优选为 15~85 重量%。只要在该范围内, 就能有效形成树脂颗粒 (B)。

[0180] 作为根据需要使用的分散用微粒 (D), 只要能分散树脂颗粒 (B), 就没有特别限制, 可以列举无机微粒 (二氧化硅、二氧化钛等)、有机微粒 (丙烯酸树脂、聚酯树脂等) 等。

[0181] 微粒 (D) 的体积平均粒径只要能分散树脂颗粒 (B), 就没有特别的限制, 优选为 30~1000nm, 更优选为 50~500nm。只要在该范围内, 就能提高 (C) 中树脂颗粒 (B) 的分散性。

[0182] 微粒 (D) 与树脂颗粒 (B) 的重量比例 (重量%) 没有特别的限制, 相对于树脂颗粒 (B), 优选为 0.1~20%, 更优选为 0.5~15%。只要在该范围内, 就能提高树脂颗粒 (B) 的分散性。

[0183] 作为微粒 (D), 优选在 (C) 中不溶, 能在 (C) 中稳定分散的物质。

[0184] 在本发明中, 在二氧化碳 (C) 中分散微粒 (D) 的方法是任意的, 可以列举例如

在容器内加入 (D) 和 (C), 通过搅拌或超声波照射等, 直接在 (C) 中分散 (D) 的方法; 或将微粒 (D) 分散在溶剂中制成分散液, 再导入 (C) 中的方法等。

[0185] 作为上述溶剂, 可以列举与溶剂 (S) 相同的物质。从微粒 (D) 的分散性出发, 优选脂肪族烃溶剂 (癸烷、己烷、庚烷等) 以及酯溶剂 (乙酸乙酯、乙酸丁酯等)。

[0186] 微粒 (D) 与溶剂的重量比例 (重量%) 没有特别的限制, 相对于溶剂, 微粒 (D) 优选为 50 以下, 更优选为 30 以下, 特别优选为 20 以下。只要在该范围内, 就能有效地将微粒 (D) 导入 (C) 中。

[0187] 作为在溶剂中分散微粒 (D) 的方法, 没有特别的限制, 可以列举将微粒 (D) 加入溶剂中, 通过搅拌或超声波照射等直接分散的方法; 或在高温下将微粒溶解, 进行结晶析出的方法等。

[0188] 将树脂颗粒 (B) 分散到二氧化碳 (C) 中的方法 (1) 中, 树脂 (A) 的溶液 (L), 由于分散在 (C) 中, 在与 (C) 混合时的温度下, 优选适当的粘度, 从粒度分布的观点来看, 优选为 10 万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下, 更优选为 5 万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。树脂 (A) 在 (C) 中溶解度优选为 3% 以下, 更优选为 1% 以下。

[0189] 树脂 (A) 的 SP 值优选为 8 ~ 16, 更优选为 9 ~ 14。所谓 SP 值, 是以下的数学式中表示的, 以内聚能密度与分子体积的比的平方根表示的数值。

$$[0190] \quad \text{SP} = (\Delta E/V)^{1/2}$$

[0191] 其中, ΔE 表示内聚能密度。V 表示分子体积, 其值由 Robert F. Fedors 等人的计算得到, 例如在 polymer engineering and science 第 14 卷, 147 ~ 154 页的记载。

[0192] 在本发明中, 含有树脂 (A) 的树脂颗粒 (B) 和树脂颗粒 (X) 中即使含有其他添加剂 (颜料、填充剂、抗静电剂、着色剂、脱模剂、电荷控制剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗阻塞剂、耐热稳定剂、阻燃剂等) 也没有任何问题。作为在树脂颗粒 (B) 和 (X) 中添加其他添加剂的方法, 优选将树脂 (A) 和添加剂混合后, 再将该混合物加入 (C) 中进行分散。

[0193] 通过在树脂颗粒中添加颜料或着色剂, 根据需要的脱模剂和 / 或电荷控制剂, 从而形成本发明的电子照相调色剂。

[0194] 在方法 (1) 中, 将树脂 (A) 的溶液 (L) 分散在二氧化碳 (C) 中的方法可以使用任意的的方法。作为具体例, 可以列举用搅拌机或分散机等分散树脂 (A) 的溶液 (L) 的方法; 通过喷雾喷嘴将树脂 (A) 的溶液 (L) 向二氧化碳 (C) 中喷雾, 形成液滴, 使液滴中的树脂形成过饱和状态, 析出树脂颗粒的方法 (已知为 ASES: 气溶胶溶液萃取体系 (ASES: Aerosol Solvent Extraction System)); 由同轴的多重管 (2 重管、3 重管等), 将溶液 (L) 与高压气体、夹带剂等一起分别从各个管同时喷出, 向液滴施加外部应力, 促进分裂, 从而获得颗粒的方法 (已知为 SEDS: 超临界流体辅助分散法 (SEDS, Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids)); 照射超声波的方法等。

[0195] 由此, 将树脂 (A) 的溶液 (L) 分散到二氧化碳 (C) 中, 根据需要, 在树脂颗粒表面吸附微粒 (D), 从而形成含有树脂 (A) 和溶剂 (S) 的树脂颗粒 (B') 分散在 (C) 中的分散体。另外, 在使用微粒 (D) 的情况下, 在树脂颗粒 (B') 的表面附着微粒 (D), 或形成覆盖了 (D) 的膜。

[0196] 分散体优选为单相。即, 除了包含分散了 (B') 的二氧化碳 (C) 的相以外, 不优选溶剂 (S) 相为分离状态的情况。因此, 为了不使溶剂相分离, 优选确定相对于 (C) 的 (A) 的

溶液(L)的量。例如,相对于(C),溶液(L)的量优选为90重量%以下,更优选为5~80重量%,特别优选为10~70重量%。

[0197] 另外,含有树脂(A)和溶剂(S)的树脂颗粒(B')中所含(S)的量优选为10~90重量%,更优选为20~70重量%。

[0198] 此外,树脂(A)与二氧化碳(C)的重量比优选(A):(C)为1:(0.1~100),更优选为1:(0.5~50),特别优选为1:(1~20)。

[0199] 上述方法(2)除了使用熔融的树脂(A)代替在溶剂(S)中溶解树脂(A)的溶液(L)以外,与上述方法(1)相同,形成含有树脂(A)的树脂颗粒(B)在二氧化碳(C)中分散的分散体。

[0200] 在上述方法(3)和(4)中,作为由液态、块状、颗粒状、丸状或粗粉末状的树脂(A)制备树脂颗粒(B)的方法,可以列举以下的方法:

[0201] (5)将液态的树脂(A)分散到水性介质中,再分离的方法。

[0202] (6)将固体的树脂(A)破碎或粉碎的方法。

[0203] 对方法(5)进行说明。

[0204] 即使是固体的树脂,也可以通过将树脂(A)加热到熔点以上,或在有机溶剂中溶解树脂(A),从而形成液态。

[0205] 作为有机溶剂,可以使用上述溶剂(S)等。

[0206] 作为水性介质,只要是以水为必须构成成分的液体,就可以没有限制地使用,可以使用水以及含有表面活性剂的水溶液等。

[0207] 作为表面活性剂,可以使用公知的表面活性剂(例如,在US2005-165139A中记载的表面活性剂)等。

[0208] 作为在乳化分散中使用的分散装置,只要是通常能用作乳化机、分散机的装置,就没有特别的限定,可以使用公知的分散装置(例如,US2003-125479A中记载的分散装置)等。

[0209] 作为由水性介质分离出颗粒化的树脂颗粒(B)的方法,可以使用通过固液分离法(离心分离器、Supakura过滤机和/或压滤机)分离树脂颗粒(B),然后进行水洗的方法等。

[0210] 根据需要,可以对所得树脂颗粒(B)进行干燥。作为干燥,优选在不到树脂颗粒的熔点下进行,根据需要,可在减压下进行。作为干燥机,可以使用公知的干燥装置(例如,流化床干燥机、真空干燥机和鼓风干燥机)。

[0211] 接着,对上述方法(6)进行说明。

[0212] 作为能在破碎或粉碎中使用的破碎机,可以使用公知的破碎机{例如,在乳化分散の理論と實際(乳化分散的理论和实际)(特殊機化(株)制造,1997年4月17日发行)的80~86页}等。

[0213] 根据需要,由此获得的树脂颗粒(B)可以使用风力分级器或筛网等进行分级,调整体积平均粒径、体积平均粒径与个数平均粒径的比。

[0214] 在上述方法(4)中,作为溶剂(T),只要能分散树脂颗粒(B),就没有特别的限制,可以列举单一溶剂(例如丙酮、乙醇、二甲基甲酰胺、异丙醇等)、或混合溶剂[例如水、醇溶剂(甲醇、乙醇等)、酰胺溶剂(二甲基甲酰胺等)、酮溶剂(丙酮、甲乙酮等)、酯溶剂(乙

酸乙酯、乙酸丁酯等)、醚溶剂(四氢呋喃、二乙醚等)、芳香族烃溶剂(甲苯、二甲苯等)、脂肪族烃溶剂(癸烷、己烷、庚烷等)的2种以上的混合溶剂]。

[0215] 树脂颗粒(B)与溶剂(T)的重量比例没有特别的限制,相对于溶剂(T),树脂颗粒(B)优选为55重量%以下,更优选为50重量%以下,特别优选为20~45重量%。只要在该范围内,就能有效地向(C)中导入树脂颗粒(B)。

[0216] 其中,二氧化碳(C)与溶剂(T)的重量比例没有特别的限制,相对于二氧化碳, (T)优选为1~50重量%,更优选为5~40重量%。只要在该范围内,就能提高树脂颗粒(B)的分散性。

[0217] 在方法(3)和(4)中,作为树脂颗粒(B)相对于二氧化碳(C)重量的重量比例,优选为60重量%以下,更优选为55重量%以下,特别优选为20~50重量%。只要在该范围内,就能有效进行处理,制备树脂颗粒(X)。

[0218] 在本发明中,作为在树脂颗粒(B)的处理中使用的二氧化碳(C),可以为液态和超临界状态的二氧化碳,优选超临界状态。

[0219] 其中,所谓的液态二氧化碳,表示在以二氧化碳的温度轴和压力轴表示的相图上,以通过二氧化碳的三相点(温度=-57℃,压力=0.5MPa)和二氧化碳的临界点(温度=31℃,压力=7.4MPa)的气液边界线、临界温度的等温线和固液边界线围住部分的温度、压力条件下的二氧化碳。另一方面,所谓的超临界状态的二氧化碳,表示临界温度以上的温度、压力条件下的二氧化碳。另外,本发明中的压力,在2成分以上的混合气体的情况下,表示总的压力。

[0220] 在二氧化碳(C)中,为了调整作为分散介质的物性值(粘度、扩散系数、介电常数、溶解度、表面张力等),可以适当含有其他物质(e),例如氮气、氦气、氩气、空气等非活性气体等。

[0221] (C)与其他物质(e)总计中的(C)的重量比例优选为70%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上。

[0222] 在(C)中处理树脂颗粒(B)时,优选在下述温度下进行。

[0223] 在减压时,导管中二氧化碳向固体相转移而不阻塞通路,优选为30℃以上,此外,为了防止树脂颗粒(B)的热老化,优选为200℃以下,进一步优选为30~150℃,更优选为34~130℃,特别优选为35~100℃,最优选为40℃~80℃。

[0224] 此外,该处理优选在下述压力下进行。

[0225] 为了能使树脂颗粒(B)在(C)中良好地分散,优选为3MPa以上,从设备成本、运行成本的观点出发,优选为40MPa以下。进一步优选为3.5~35MPa,更优选为4~30MPa,特别优选为4.5~25MPa,最优选为5~20MPa。

[0226] 在二氧化碳(C)中处理时的温度和压力优选确定在树脂颗粒(B)在(C)中不溶、且二氧化碳(C)能向(B)浸透的范围内。通常,存在这样的倾向:越是低温、低压,(B)就越不会在(C)中溶解;越是高温、高压,二氧化碳(C)就越容易浸透树脂颗粒(B)。

[0227] 通常,通过减压由分散了树脂颗粒(B)的分散体除去二氧化碳(C),从而获得本发明的树脂颗粒(X)。此时,可以设置多个独立控制压力的容器以进行分阶段地减压,或者也可以直接减压至常温常压。

[0228] 树脂颗粒(X)的收集方法没有特别的限定,作为例子,可以列举用过滤器过滤的

方法或通过旋风分离器进行离心分离的方法。

[0229] 树脂颗粒 (X) 可以在减压后收集,也可以在减压前,一经高压收集就减压。在高压下收集后减压的情况下,作为从高压下分离树脂颗粒 (X) 的方法,可以通过间歇操作使收集容器减压,也可以是使用旋转阀,进行连续性分离的操作。

[0230] 使用将上述树脂颗粒 (B) 分散到二氧化碳 (C) 中的方法 (1) 时,在获得含有树脂 (A) 和溶剂 (S) 的树脂颗粒 (B') 分散在 (C) 中的分散体的情况下,在进行了形成树脂颗粒 (B') 的处理后,必须除去或减少溶剂 (S)。

[0231] 作为除去或减少溶剂 (S) 的方法,可以使用直接使容器减压的方法,但有时会产生在 (B') 中溶解的溶剂浓缩,再次溶解树脂颗粒 (B');在收集树脂颗粒 (X) 时,树脂颗粒 (X) 之间凝聚的问题。

[0232] 作为优选的方法,可以列举例如在 (C) 中分散树脂颗粒 (B') 的分散体中,再混合二氧化碳 (C),将溶剂 (S) 由树脂颗粒 (B') 中萃取至二氧化碳的相中,接着,用不含溶剂 (S) 的二氧化碳 (C) 替代含有溶剂 (S) 的二氧化碳,然后减压的方法。

[0233] 二氧化碳的混合方法可以是加入比分散体压力高的二氧化碳,或者也可以在比分散体压力低的二氧化碳中加入该分散体,从连续操作容易性的观点出发,更优选后者。从防止树脂颗粒 (B') 凝聚的观点出发,与该分散体混合的二氧化碳的量优选为分散体体积的 1 ~ 50 倍,更优选为 1 ~ 40 倍,最优选为 1 ~ 30 倍。如上所述,除去或减少树脂颗粒 (B') 中所含溶剂,然后除去二氧化碳,从而能防止树脂颗粒 (B') 之间凝聚。

[0234] 作为用不含溶剂 (S) 的二氧化碳 (C) 替代含有溶剂 (S) 的二氧化碳的方法,可以列举一旦用过滤器或旋风分离器收集树脂颗粒 (B') 后,保持压力,并流通二氧化碳,直至完全除去溶剂 (S) 的方法。从由该分散体除去溶剂的观点出发,流通的二氧化碳的量相对于分散体的体积优选为 1 ~ 100 倍,更优选为 1 ~ 70 倍,最优选为 1 ~ 50 倍。

[0235] 由上述制造方法获得的本发明的树脂颗粒 (X) 通过用液态或超临界状态的二氧化碳 (C) 的处理,能提高结晶度,增加熔点的熔解热。

[0236] 通过本发明的制造方法获得的本发明的树脂颗粒 (X) 的体积平均粒径优选为 1 ~ 12 μm ,更优选为 2 ~ 10 μm ,进一步优选为 3 ~ 8 μm 。如果为 1 μm 以上,则能提高作为粉末的处理性。如果为 12 μm 以下,则能提高熔融特性。

[0237] 树脂颗粒 (X) 的体积平均粒径 D_v 与树脂颗粒 (X) 的个数平均粒径 D_n 的比 D_v/D_n 优选为 1.0 ~ 1.5,更优选为 1.0 ~ 1.4,进一步优选为 1.0 ~ 1.3。如果为 1.5 以下,则能显著提高作为粉末的处理性和熔融特性。

[0238] 在使用上述将树脂颗粒 (B) 分散到 (C) 中的方法 (3) 或 (4) 的情况下,在树脂颗粒 (B) 的制造阶段,对树脂颗粒 (X) 的体积平均粒径、以及体积平均粒径 D_v 与树脂颗粒 (X) 的个数平均粒径 D_n 的比 (D_v/D_n) 进行调整。在方法 (1) 的情况下,可以通过将溶解在溶剂 (S) 中的树脂 (A) 和根据需要的微粒 (D) 分散到 (C) 中时,对搅拌速度和微粒 (D) 相对于树脂 (A) 的比例进行调整。只要提高搅拌速度,就能减小体积平均粒径;或者只要增大微粒 (D) 相对于树脂 (A) 的比例,就能减小体积平均粒径。

[0239] 对于树脂颗粒 (X) 的 D_v/D_n ,也是相同的,只要提高搅拌速度,就能减小 D_v/D_n ;只要增大微粒 (D) 相对于树脂 (A) 的比例,就能减小 D_v/D_n 。

[0240] 根据需要,由此得到的树脂颗粒 (X) 可以使用风力分级器或筛网进行分级,可以

进一步调整体积平均粒径、体积平均粒径与个数平均粒径的比。

[0241] 另外,体积平均粒径和个数平均粒径可以通过激光散射粒度分布分析仪 LA-920(堀場製作所制造)或 Multisizer III(マルチサイザー III)(コールター社制造)、作为光学体系可使用激光多普勒技术的 ELS-800(大塚電子社制造)等测定。

[0242] 本发明的电子照相调色剂优选添加外添加剂。

[0243] 作为电子照相调色剂,为了赋予流动特性,通常将调色剂用树脂颗粒和各种金属氧化物等的无机粉末等混合使用,该无机粉末等被称为外添加剂。

[0244] 作为外添加剂,已知例如二氧化硅(sillica)、二氧化钛(titania)、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铈、氧化铁、氧化铜、氧化锡等。特别优选使用使二氧化硅或二氧化钛微粒、二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、硅氧烷油等的有机硅化合物反应,用有机基团取代二氧化硅微粒表面的硅醇基的疏水化的二氧化硅微粒。

[0245] 作为外添加剂的使用量(重量%),没有特别的限制,从同时具有定影性和流动性的观点出发,相对于未添加外添加剂的电子照相调色剂的重量,外添加剂的使用量优选为 0.01~5,更优选为 0.1~4,特别优选为 0.5~3。

[0246] 实施例

[0247] 以下,通过实施例和比较例对本发明作进一步的说明,但本发明并不限于此。以下,没有特别限定的话,%表示重量%,份表示重量份。[第 1 发明的实施例]

[0248] 制造例 1

[0249] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 475 份十二烷二羧酸、230 份 1,6-己二醇、2 份二丁基氧化锡,在常压、230℃下进行脱水反应 5 小时,然后在 0.5kPa 的减压下进行脱水反应 5 小时。再冷却至 180℃,获得不含芳香环的聚酯树脂[结晶性部分(a-1)]。[结晶性部分(a-1)]为 Mw 10000,熔点(m)70℃,羟值 27。

[0250] 制造例 2

[0251] 除了使用 220 份 1,4-丁二醇、460 份癸二酸以及作为缩合催化剂的 1 份二丁基氧化锡以外,与制造例 1 同样进行,获得不含芳香环的聚酯树脂[结晶性部分(a-2)]。[结晶性部分(a-2)]为 Mw 9900,熔点(m)60℃,羟值 31。

[0252] 制造例 3

[0253] 除了使用 200 份 1,6-己二醇、40 份二甘醇、420 份十二烷二羧酸以及作为缩合催化剂的 1 份二丁基氧化锡以外,与制造例 1 同样进行,获得不含芳香环的聚酯树脂[结晶性部分(a-3)]。[结晶性部分(a-3)]为 Mw 6500,熔点(m)49℃,羟值 29。

[0254] 制造例 4

[0255] 除了使用 250 份 1,6-己二醇、70 份 1,4-环己烷二甲醇、350 份己二酸以及作为缩合催化剂的 1 份二丁基氧化锡以外,与制造例 1 同样进行,获得不含芳香环的聚酯树脂[结晶性部分(a-4)]。[结晶性部分(a-4)]为 Mw 8800,熔点(m)53℃,羟值 28。

[0256] 制造例 5

[0257] 在具有搅拌装置和脱溶剂装置的反应容器内,加入 1000 份甲乙酮、19 份 1,4-丁二醇、54 份六亚甲基二异氰酸酯,在 80℃下反应 7 小时,获得聚氨酯树脂,然后加入 427 份由羟值 56 的 1,6-己二醇与癸二酸构成的聚酯二醇(豊国製油(株)制造,商品名“HS 2H-200S”),在 80℃下反应 7 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得不含芳香环的聚酯树脂

与聚氨酯树脂的复合树脂 [结晶性部分 (a-5)]。 [结晶性部分 (a-5)] 为 Mw 10500, 熔点 (m) 72°C, 羟值 23。

[0258] 制造例 6

[0259] 除了使用 200 份双酚 A 的 PO 3mol 加成物、46 份间苯二甲酸、2 份 二丁基氧化锡以外, 与制造例 1 同样进行, 获得聚酯树脂 [非结晶性部分 (b-1)]。 [非结晶性部分 (b-1)] 为 Mw 5000。

[0260] 制造例 7

[0261] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内, 加入 500 份四氢呋喃, 360 份 1, 2- 丙二醇, 640 份甲苯二异氰酸酯, 在 80°C 下反应 5 小时, 在 80°C、20kPa 下除去溶剂, 获得聚氨酯树脂 [非结晶性部分 (b-2)]。 [非结晶性部分 (b-2)] 为 Mw 3000。

[0262] 制造例 8

[0263] 除了使用 500 份甲乙酮、210 份 1, 4- 环己烷二甲醇、290 份甲苯二异氰酸酯以外, 与制造例 7 同样进行, 获得聚氨酯树脂 [非结晶性部分 (b-3)]。 [非结晶性部分 (b-3)] 为 Mw 5000。

[0264] 制造例 9

[0265] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内, 加入 500 份四氢呋喃、200 份上述“非结晶性部分 (b-1)”、35 份甲苯二异氰酸酯, 在 80°C 下反应 5 小时, 然后加入 800 份上述“结晶性部分 (a-1)”, 在 80°C 下反应 5 小时, 在 80°C、20kPa 下除去溶剂, 获得树脂 (A-1)。 (A-1) 为 Mw 26000, 软化点 (s) 65°C, 熔点 (m) 60°C, 软化点 (s) 与熔点 (m) 的比值 (s/m) 1.08。

[0266] 此外, $G''(m+20)$ 为 $6 \times 10^2 \text{Pa}$, 初熔温度 (x) 为 50°C, $|\text{Log}G''(x+20) - \text{Log}G''(x)|$ 的值为 3.4。

[0267] $(m+30)$ °C 下的损失弹性率 $G''(m+30)$ 与 $(m+70)$ °C 下的损失弹性率 $G''(m+70)$ 的比值 $[G''(m+30)/G''(m+70)]$ 为 1.4。

[0268] (b) 与 (a) 的键合方式的式中的 $n = 1.25$ 。上述物性值记载在表 1 中。

[0269] 在具有搅拌装置的反应容器中, 加入 300 份该树脂 (A-1)、630 份丙酮、70 份离子交换水, 溶解, 获得树脂溶液 (L-1)。

[0270] 制造例 10

[0271] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内, 加入 500 份四氢呋喃、200 份上述“非结晶性部分 (b-2)”、74 份甲苯二异氰酸酯, 在 80°C 下反应 5 小时, 然后加入 1000 份上述“结晶性部分 (a-1)”, 在 80°C 下反应 5 小时, 在 80°C、20kPa 下除去溶剂, 获得树脂 (A-2)。树脂 (A-2) 的物性值记载在表 1 中。

[0272] 在具有搅拌装置的反应容器中, 加入 300 份该树脂 (A-2)、630 份丙酮、70 份离子交换水, 溶解, 获得树脂溶液 (L-2)。

[0273] 制造例 11

[0274] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内, 加入 500 份四氢呋喃、200 份上述“非结晶性部分 (b-1)”、35 份甲苯二异氰酸酯, 在 80°C 下反应 5 小时, 然后加入 800 份上述“结晶性部分 (a-2)”, 在 80°C 下反应 5 小时, 在 80°C、20kPa 下除去溶剂, 获得树脂 (A-3)。树脂 (A-3) 的物性值记载在表 1 中。

[0275] 在具有搅拌装置的反应容器中, 加入 300 份该树脂 (A-3)、630 份丙酮、70 份离子交

换水,溶解,获得树脂溶液(L-3)。

[0276] 制造例 12

[0277] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份甲乙酮、200 份上述“非结晶性部分(b-1)”、33 份六亚甲基二异氰酸酯,在 80℃下反应 5 小时,然后加入 650 份上述“结晶性部分(a-3)”,在 80℃下反应 5 小时,在 90℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂(A-4)。树脂(A-4)的物性值记载在表 1 中。

[0278] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂(A-4)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液(L-4)。

[0279] 制造例 13

[0280] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、180 份上述“非结晶性部分(b-3)”、1000 份上述“结晶性部分(a-1)”,在 80℃下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂(A-5)。树脂(A-5)的物性值记载在表 1 中。

[0281] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂(A-5)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液(L-5)。

[0282] 制造例 14

[0283] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、180 份上述“非结晶性部分(b-3)”、700 份上述“结晶性部分(a-4)”,在 80℃下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂(A-6)。树脂(A-6)的物性值记载在表 1 中。

[0284] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂(A-6)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液(L-6)。

[0285] 制造例 15

[0286] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、180 份上述“非结晶性部分(b-3)”、570 份上述“结晶性部分(a-5)”,在 80℃下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂(A-7)。树脂(A-7)的物性值记载在表 1 中。

[0287] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂(A-7)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液(L-7)。

[0288]

表 1

	制造例 9	制造例 10	制造例 11	制造例 12	制造例 13	制造例 14	制造例 15
树脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
Mw	26000	20000	24000	23000	26000	22000	42000
软化点 (s) (°C)	65	76	52	79	76	55	74
熔点 (m) (°C)	60	70	54	81	74	52	70
(s/m)	1.08	1.09	0.96	0.98	1.03	1.06	1.06
$G' (m+20)$ (Pa)	6×10^2	3×10^3	2×10^2	1×10^5	8×10^4	3×10^2	8×10^3
初熔温度 (x) (°C)	50	65	60	75	68	58	66
$ \text{Log}G'' (x+20) - \text{Log}G'' (x) $	3.4	2.9	3.1	2.6	3.7	2.2	3.0
$G'' (m+30) / G'' (m+70)$	1.4	1.2	0.3	3.6	7.1	0.6	1.8
(b) 与 (a) 的键合方式的式中的 n	1.25	1.09	0.94	1.43	1.07	0.96	2.03

[0289] <分散用微粒分散液的制备>

[0290] 制造例 16

[0291] 在具有搅拌装置、加热冷却装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入管的反应容器中，加入 500 份甲苯，在另外的玻璃制烧杯中，加入 350 份甲苯、150 份丙烯酸二十二烷基酯（具有碳原子数为 22 个的直链烷基的醇的丙烯酸酯：プレナム-VA（日油制造））、7.5 份偶氮二异丁腈（AIBN），在 20℃ 下搅拌，混合，制备单体溶液，加入滴入漏斗中。在反应容器的气相部分用氮气置换后密闭，在 80℃ 下，用 2 小时滴入单体溶液，从滴入结束后经过 2 小时，在 85℃ 下老化，然后在 130℃ 下减压 3 小时除去甲苯，获得丙烯酸类结晶性树脂。该树脂的熔点为 65℃，数均分子量为 50000。

[0292] 将 700 份正己烷与 300 份上述丙烯酸类结晶性树脂混合后，在砂磨机（ダイノームルマルラボ；シンマルエンタープライゼス制造），使用粒径 0.3mm 的氧化锆珠进行粉碎，获得乳白色的分散了分散用微粒（D-1）的己烷分散液。该分散液的体积平均粒径为 0.3 μm。

[0293] 制造例 17

[0294] 在制造例 16 的丙烯酸类结晶性树脂微粒（D-1）分散体的制造中，除了将 700 份己烷替换为 700 份离子交换水以外，同样地获得比较例用的分散用微粒（D'-1）的水分散液。该水分散液的体积平均粒径为 0.3 μm。

[0295] 实施例 1

[0296] 在图 1 的实验装置中，首先关闭阀门 V1 和 V2，使用泵 P4，由容器 B2 向颗粒回收槽 T4 中导入二氧化碳（纯度 99.99%），调整至 14MPa、40℃。此外，在树脂溶液槽 T1 中加入制造例 9 中获得的树脂溶液（L-1），在微粒分散液槽 T2 中加入分散用微粒（D-1）的己烷分散液。

[0297] 然后，使用泵 P3，由液态二氧化碳容器 B1 将液态的二氧化碳加入分散槽 T3 中，调整至超临界状态（9MPa、40℃），再使用泵 P2，由槽 T2 导入微粒（D-1）的己烷分散液。

[0298] 然后，在分散槽 T3 的内部，以 2000rpm 搅拌，并使用泵 P1，由槽 T1 向分散槽 T3 内导入树脂溶液（L-1）。在导入后，T3 内部的压力为 14MPa。

[0299] 另外，向分散槽 T3 中加入组分的重量比如下所述：

[0300] 树脂溶液（L-1） 270 份

[0301] 分散用微粒（D-1）的己烷分散液 45 份

[0302] 二氧化碳 550 份

[0303] 另外，上述导入的二氧化碳的重量通过如下计算得到：根据下述文献记载的状态方程，由二氧化碳的温度（40℃）和压力（15MPa）计算出二氧化碳的密度，将其乘以分散槽 T3 的体积计算得出（以下相同）。

[0304] 文献：Journal of physical and Chemical Reference data, vol. 25, P. 1509 ~ 1596

[0305] 在导入树脂溶液（L-1）后，搅拌 1 分钟，获得在超临界状态的二氧化碳中分散了树脂颗粒（B-1）的分散体。

[0306] 然后，打开阀 V1，使用 P3，通过从 B1 向 T3 和 T4 内导入超临界状态的二氧化碳，使（B-1）的分散体由 T3 向 T4 内移送。在由 T3 向 T4 内移送（B-1）的分散体期间，为使压力保持稳定可调节 V2 的开合度。进行该操作 30 秒，关闭 V1。

[0307] 然后，通过调整压力调整阀门 V2 的开合度，保持压力为 14MPa，并使用泵 P4，由压

力容器 B2 向颗粒回收槽 T4 导入二氧化碳。

[0308] 通过该操作,能将含有溶剂的二氧化碳向溶剂收集槽 T5 排出,同时在过滤器 F1 中收集树脂颗粒 (B-1)。使用泵 P4,由压力容器 B2 向颗粒回收槽 T4 导入二氧化碳的操作在达到导入上述分散槽 T3 的二氧化碳重量 5 倍的时候停止。在停止的时刻,在用不含溶剂的二氧化碳替换包含溶剂的二氧化碳的同时,完成在过滤器 F1 中收集树脂颗粒 (B-1) 的操作。进而稍微打开压力调整阀门 V2,通过将颗粒回收槽减压至大气压,从而获得在过滤器 F1 中收集的该第 1 发明的树脂颗粒 (X-1)。

[0309] 实施例 2 ~ 7

[0310] 除了将树脂溶液 (L-1) 改变为制造例 10 ~ 15 中获得的树脂溶液 (L-2) ~ (L-7) 以外,与实施例 1 同样操作可获得本发明的树脂颗粒 (X-2) ~ (X-7)。

[0311] 实施例 8 ~ 14

[0312] 除了使用分别在 270 份 (L-1) ~ (L-7) 中混合了 5 份作为着色剂的碳黑加工颜料 (チバ・ジヤパン制造的“MICROLITH Black C-K”)的着色树脂溶液代替树脂溶液 (L-1) ~ (L-7) 以外,与实施例 1 ~ 7 同样操作可获得本发明的电子照相调色剂 (X'-1) ~ (X'-7)。

[0313] 比较例 1

[0314] 在烧杯内加入 97 份离子交换水、15.4 份制造例 17 中获得的分散用微粒 (D'-1) 的水分散液、1 份羧甲基纤维素钠和 10 份 48.5% 的十二烷基二苯基醚二磺酸钠的水溶液 (三洋化成工业制造,“エレミノール MON-7”),均匀溶解。接着,在 25°C 下,用 TK 式乳化均质机,以 10000rpm 搅拌,并加入 75 份制造例 9 中获得的树脂溶液 (L-1),搅拌 2 分钟。接着,将该混合液转移至具有搅拌棒和温度计的烧瓶中,升温,在 35°C 下蒸馏除去丙酮,直至浓度为 0.5% 以下,获得树脂颗粒的水性树脂分散体。

[0315] 然后过滤,进行 40°C × 18 小时的干燥,使挥发成分为 0.5% 以下,获得用于比较的树脂颗粒 (R-1)。然后,不用超临界的二氧化碳进行处理,评价物性。

[0316] 比较例 2

[0317] 在烧杯内加入 97 份离子交换水、1 份羧甲基纤维素钠和 15 份 48.5% 的十二烷基二苯基醚二磺酸钠的水溶液 (三洋化成工业制造,“エレミノール MON-7”),均匀溶解。

[0318] 接着,在 25°C 下,用 TK 式乳化均质机,以 12000rpm 搅拌,并加入 75 份制造例 9 中获得的树脂溶液 (L-1),搅拌 2 分钟。接着,将该混合液转移至具有搅拌棒和温度计的烧瓶中,升温,在 35°C 下蒸馏除去丙酮,直至浓度为 0.5% 以下,获得树脂颗粒的水性树脂分散体。

[0319] 然后过滤,进行 40°C × 18 小时的干燥,使挥发成分为 0.5% 以下,获得用于比较的树脂颗粒 (R-2)。然后,不用超临界的二氧化碳进行处理,评价物性。

[0320] 比较例 3 ~ 4

[0321] 除了使用在 75 份 (L-1) 中混合了 1.4 份作为着色剂的碳黑加工颜料 (チバ・ジヤパン制造的“MICROLITH Black C-K”)的着色树脂溶液代替树脂溶液 (L-1) 以外,与比较例 1 ~ 2 同样获得本发明的电子照相调色剂 (R'-1) ~ (R'-2)。

[0322] < 熔点 (m)、熔解热的测定方法 >

[0323] 取出试样 (5mg),放入铝盘中,通过 DSC (测定装置:RDC 220,エスアイアイナノテクノロジー (株) 制造),以每分钟 10°C 的升温速度,求出熔融产生的吸热峰的温度 (°C),

以其作为熔点 (m)。

[0324] 此外,由吸热峰的面积求出熔解热。使用求出的熔解热,由下述计算式求出熔解热的比。

[0325] 熔解热的比 = $H2/H1$

[0326] < 体积平均粒径的评价 >

[0327] 在十二烷基苯磺酸钠水溶液 (浓度 0.1%) 中分散树脂颗粒,用库尔特计数器 (Coulter counter) [multisizer III (ベツクマン・コールター社制造)] 测定体积平均粒径。

[0328] < 耐热保存性的评价 >

[0329] 用下述方法评价树脂颗粒的耐热保存性。

[0330] 在直径约 3cm 的 30ml 的玻璃制螺旋管中加入 10g 树脂颗粒。在调制成 50℃ 的恒温器中,使该加入树脂颗粒的玻璃制螺旋管静置 15 小时,根据阻塞的程度,以下述标准进行评价。

[0331] ○ :没有产生阻塞

[0332] △ :产生阻塞,但如果简单地用手指等加力,就能容易地分散。

[0333] × :产生阻塞,即使简单地用手指等加力,也不会分散。

[0334] < 低温定影性的评价 >

[0335] 定影温度通过以下方法评价。

[0336] 在本发明的电子照相调色剂或用于比较的电子照相调色剂中添加 1.0% 的气相二氧化硅 R972 (日本アエロジル社制造),使用搅拌机充分混合,使气相二氧化硅 R972 均匀附着在调色剂表面,制成评价用调色剂。

[0337] 在纸面上以 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 均匀负载上述得到的评价用调色剂。

[0338] 此时,在纸面上负载粉末体的方法为使用外载热定影器的打印机 (只要能以上述重量密度均匀负载粉末,也可使用其他方法)。测定该纸以定影速度 (加热辊圆周速度) $213\text{mm}/\text{秒}$ 、定影压力 (加压辊压力) $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件通过加压辊时,发生冷偏移 (cold offset) 的温度。

[0339] 用上述方法测定实施例 8 ~ 14 制备的本发明的电子照相调色剂 (X'-1) ~ (X'-7) 和比较例 3 和比较例 4 制备的用于比较的电子照相调色剂 (R'-1)、(R'-2) 的定影温度、实施例 1 ~ 7 制备的本发明的树脂颗粒 (X-1) ~ (X-7) 以及比较例 1 和比较例 2 制备的用于比较的树脂颗粒 (R-1)、(R-2) 的耐热保存性。其结果在表 2 中示出。

[0340]

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2
树脂颗粒	(X-1)	(X-2)	(X-3)	(X-4)	(X-5)	(X-6)	(X-7)	(R-1)	(R-2)
树脂	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-1)	(A-1)
<组成>									
结晶性部分	(a-1)	(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a-1)	(a-4)	(a-5)	(a-1)	(a-1)
非结晶性部分	(b-1)	(b-2)	(b-1)	(b-1)	(b-3)	(b-3)	(b-3)	(b-1)	(b-1)
分散用微粒	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D'-1)	未使用
<物性、性能评价>									
溶解热 H1 (J/g)	26	26	22	27	25	24	23	18	18
溶解热 H2 (J/g)	17	17	6	23	13	14	16	18	18
H2/H1	0.65	0.65	0.27	0.85	0.52	0.58	0.70	1.00	1.00
体积平均粒径 (μm)	5	5	6	4	5	5	5	5	5
熔点 (°C)	60	70	54	81	74	52	70	50	50
耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	△	×
电子照相调色剂	实施例 8 (X'-1)	实施例 9 (X'-2)	实施例 10 (X'-3)	实施例 11 (X'-4)	实施例 12 (X'-5)	实施例 13 (X'-6)	实施例 14 (X'-7)	比较例 3 (R'-1)	比较例 4 (R'-2)
<物性、性能评价>									
定影温度 (°C)	110	110	115	115	110	110	110	130	115

[0341] 实施例 1 ~ 14 的树脂颗粒和电子照相调色剂的耐热保存性和低温定影性优异,相反,在比较例 1 和比较例 3 的树脂颗粒和电子照相调色剂的低温定影性显著恶化。此外,比

较例 2 和比较例 4 的树脂颗粒和电子照相调色剂的低温定影性优异,但耐热保存性显著恶化。

[0342] [第 2 发明的实施例]

[0343] 制造例 21

[0344] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器中,加入 420 份对苯二甲酸、180 份间苯二甲酸、400 份 1,5-戊二醇、2 份二丁基氧化锡,在常压、230℃下,进行脱水反应 5 小时,然后在 0.5kPa 的减压下进行脱水反应 5 小时。再冷却至 180℃,获得含芳香环的聚酯树脂 [结晶性部分 (a-21)]。[结晶性部分 (a-21)] 为 Mw 9000,熔点 (m)85℃,羟值 28。

[0345] 制造例 22

[0346] 除了使用 100 份对苯二甲酸、440 份己二酸、460 份 1,6-己二醇和作为缩合催化剂的 2 份二丁基氧化锡以外,与制造例 21 同样进行,获得含芳香环的聚酯树脂 [结晶性部分 (a-22)]。[结晶性部分 (a-22)] 为 Mw7000,熔点 (m)62℃,羟值 35。

[0347] 制造例 23

[0348] 除了使用 240 份 1,6-己二醇、220 份双酚 A·E0 2mol 加成物、540 份十二烷二羧酸和作为催化剂的 1 份二丁基氧化锡以外,与制造例 21 同样进行,获得含芳香环的聚酯树脂 [结晶性部分 (a-23)]。[结晶性部分 (a-23)] 为 Mw 6500,熔点 (m)49℃,羟值 37。

[0349] 制造例 24

[0350] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器中,加入 1000 份甲乙酮、13 份 1,4-丁二醇、38 份六亚甲基二异氰酸酯,在 80℃下反应 7 小时,获得聚氨酯树脂,然后加入 449 份 [结晶性部分 (a-22)] 在 80℃下反应 7 小时。在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得含芳香环的聚酯树脂与聚氨酯树脂的复合树脂 [结晶性部分 (a-24)]。[结晶性部分 (a-24)] 为 Mw 14200,熔点 (m)68℃,羟值 18。

[0351] 制造例 25

[0352] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、360 份 1,2-丙二醇、640 份甲苯二异氰酸酯,在 80℃下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得聚氨酯树脂 [非结晶性部分 (b-21)]。[非结晶性部分 (b-21)] 为 Mw 3000。

[0353] 制造例 26

[0354] 除了使用 500 份甲乙酮、210 份 1,4-环己烷二甲醇、290 份甲苯二异氰酸酯以外,与制造例 25 同样进行,获得聚氨酯树脂 [非结晶性部分 (b-22)]。[非结晶性部分 (b-22)] 为 Mw 5000。

[0355] 制造例 27

[0356] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、600 份上述“非结晶性部分 (b-21)”、70 份甲苯二异氰酸酯,在 80℃下反应 5 小时,然后加入 800 份上述“结晶性部分 (a-21)”,在 80℃下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂 (A-21)。(A-21) 为 Mw 20000,软化点 (s)63℃,熔点 (m)60℃,软化点 (s) 与熔点 (m) 的比值 (s/m) 1.05。

[0357] 此外, $G'(m+20)$ 为 8×10^3 Pa,初熔温度 (x) 为 68℃, $|\text{Log}G''(x+20) - \text{Log}G''(x)|$ 的值为 3.5。

[0358] (m+30)℃下的损失弹性率 $G''(m+30)$ 与 (m+70)℃下的损失弹性率 $G''(m+70)$ 的比

值 $[G''(m+30)/G''(m+70)]$ 为 2.9。

[0359] (b) 与 (a) 的键合方式的式中的 $n = 1.09$ 。(A-21) 的物性值记载在表 3 中。

[0360] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂 (A-21)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液 (L-21)。

[0361] 制造例 28

[0362] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、180 份上述“非结晶性部分 (b-21)”、20 份甲苯二异氰酸酯,在 80℃ 下反应 5 小时,然后加入 840 份上述“结晶性部分 (a-22)”,在 80℃ 下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂 (A-22)。树脂 (A-22) 的物性值记载在表 3 中。

[0363] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂 (A-22)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液 (L-22)。

[0364] 制造例 29

[0365] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份四氢呋喃、180 份上述“非结晶性部分 (b-21)”、20 份甲苯二异氰酸酯,在 80℃ 下反应 5 小时,然后加入 820 份上述“结晶性部分 (a-23)”,在 80℃ 下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂 (A-23)。树脂 (A-23) 的物性值记载在表 3 中。

[0366] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂 (A-23)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液 (L-23)。

[0367] 制造例 30

[0368] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 500 份甲乙酮、200 份上述“非结晶性部分 (b-22)”、720 份上述“结晶性部分 (a-21)”,在 80℃ 下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂 (A-24)。树脂 (A-24) 的物性值记载在表 3 中。

[0369] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂 (A-24)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液 (L-24)。

[0370] 制造例 31

[0371] 在具有搅拌装置和脱水装置的反应容器内,加入 600 份甲乙酮、120 份上述“非结晶性部分 (b-22)”、500 份上述“结晶性部分 (a-24)”,在 80℃ 下反应 5 小时,在 80℃、20kPa 下除去溶剂,获得树脂 (A-25)。树脂 (A-25) 的物性值记载在表 3 中。

[0372] 在具有搅拌装置的反应容器中,加入 300 份该树脂 (A-25)、630 份丙酮、70 份离子交换水,溶解,获得树脂溶液 (L-25)。

[0373]

表 3

	制造例 27	制造例 28	制造例 29	制造例 30	制造例 31
树脂	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25
Mw	20000	21000	17000	25000	49000
软化点 (s) (°C)	63	58	55	74	69
熔点 (m) (°C)	60	59	53	81	72
(s/m)	1.05	0.98	1.04	0.91	0.96
$G' (m+20)$ (Pa)	8×10^3	4×10^4	7×10^2	1×10^5	8×10^4
初熔温度 (x) (°C)	68	52	51	74	67
$ \text{Log}G'' (x+20) - \text{Log}G'' (x) $	3.5	2.9	2.6	3.1	2.2
$G'' (m+30) / G'' (m+70)$	2.9	0.3	6.8	1.8	3.1
(b) 与 (a) 的键合方式的式中的 n	1.09	1.40	1.11	1.14	1.81

[0374] 实施例 21

[0375] 在图 1 的实验装置中,首先关闭阀门 V1 和 V2,使用泵 P4,由容器 B2 向颗粒回收槽 T4 中导入二氧化碳(纯度 99.99%),调整至 14MPa、40°C。此外,在树脂溶液槽 T1 中加入制造例 27 中获得的树脂溶液(L-21),在微粒分散液槽 T2 中加入制造例 16 中制备的分散用

微粒 (D-1) 的己烷分散液。

[0376] 然后,使用泵 P3,由液态二氧化碳容器 B1 将液态的二氧化碳加入分散槽 T3 中,调整至超临界状态 (9MPa, 40°C),再使用泵 P2,由槽 T2 导入微粒 (D-1) 的己烷分散液。

[0377] 然后,在分散槽 T3 的内部,以 2000rpm 搅拌,并使用泵 P1,由槽 T1 向分散槽 T3 内导入树脂溶液 (L-21)。在导入后,T3 内部的压力为 14MPa。

[0378] 另外,向分散槽 T3 中加入组分的重量比如下所述。

[0379] 树脂溶液 (L-21) 270 份

[0380] 分散用微粒 (D-1) 的己烷分散液 45 份

[0381] 二氧化碳 550 份

[0382] 在导入树脂溶液 (L-21) 后,搅拌 1 分钟,获得在超临界状态的二氧化碳中分散了树脂颗粒 (B-21) 的分散体。

[0383] 然后,打开阀 V1,使用 P3,通过由 B1 向 T3 和 T4 内导入超临界状态的二氧化碳,使 (B-21) 的分散体由 T3 向 T4 内移送。在由 T3 向 T4 内移送 (B-21) 的分散体期间,调节 V2 的开合度,使压力保持稳定。进行该操作 30 秒,关闭 V1。

[0384] 然后,通过调整压力调整阀门 V2 的开合度,保持压力为 14MPa,并使用泵 P4,由压力容器 B2 向颗粒回收槽 T4 导入二氧化碳。

[0385] 通过该操作,能将含有溶剂的二氧化碳向溶剂收集槽 T5 排出,同时在过滤器 F1 中收集树脂颗粒 (B-21)。使用泵 P4,由压力容器 B2 向颗粒回收槽 T4 导入二氧化碳的操作在达到导入上述分散槽 T3 的二氧化碳重量 5 倍的时候停止。在停止的时刻,用不含溶剂的二氧化碳替换包含溶剂的二氧化碳同时,完成在过滤器 F1 中收集树脂颗粒 (B-21) 的操作。进而稍微打开压力调整阀门 V2,将颗粒回收槽减压至大气压,从而获得在过滤器 F1 中收集的该第 2 发明的树脂颗粒 (X-21)。

[0386] 实施例 22 ~ 25

[0387] 除了将树脂溶液 (L-21) 改变为制造例 28 ~ 31 中获得的树脂溶液 (L-22) ~ (L-25) 以外,与实施例 21 同样操作可获得本发明的树脂颗粒 (X-22) ~ (X-25)。

[0388] 实施例 26 ~ 30

[0389] 除了使用分别在 270 份 (L-21) ~ (L-25) 中混合了 5 份作为着色剂的碳黑加工颜料 (チバ・ジヤパン制造的“MICROLITH Black C-K”)的着色树脂溶液代替树脂溶液 (L-21) ~ (L-25) 以外,与实施例 21 ~ 25 同样操作可获得本发明的电子照相调色剂 (X'-21) ~ (X'-25)。

[0390] 比较例 21

[0391] 在烧杯内加入 97 份离子交换水、15.4 份制造例 17 中获得的分散用微粒 (D'-1) 的水分散液、1 份羧甲基纤维素钠和 10 份 48.5% 的十二烷基二苯基醚二磺酸钠的水溶液 (三洋化成工业制造,“エレミノール MON-7”),均匀溶解。接着,在 25°C 下,用 TK 式乳化均质机,以 10000rpm 搅拌,并加入 75 份制造例 27 中获得的树脂溶液 (L-21),搅拌 2 分钟。接着,将该混合液转移至具有搅拌棒和温度计的烧瓶中,升温,在 35°C 下蒸馏除去丙酮,直至浓度为 0.5% 以下,获得树脂颗粒的水性树脂分散体。

[0392] 然后过滤,进行 40°C × 18 小时的干燥,使挥发成分为 0.5% 以下,获得用于比较的树脂颗粒 (R-21)。然后,不用超临界的二氧化碳进行处理,评价物性。

[0393] 比较例 22

[0394] 在烧杯内加入 97 份离子交换水、1 份羧甲基纤维素钠和 15 份 48.5% 的十二烷基二苯基醚二磺酸钠的水溶液（三洋化成工业制造，“エレミノール MON-7”），均匀溶解。

[0395] 接着，在 25℃ 下，用 TK 式乳化均质机，以 12000rpm 搅拌，并加入 75 份制造例 27 中获得的树脂溶液（L-21），搅拌 2 分钟。接着，将该混合液转移至具有搅拌棒和温度计的烧瓶中，升温，在 35℃ 下蒸馏除去丙酮，直至浓度为 0.5% 以下，获得树脂颗粒的水性树脂分散体。

[0396] 然后过滤，进行 40℃ × 18 小时的干燥，使挥发成分为 0.5% 以下，获得用于比较的树脂颗粒（R-22）。然后，不用超临界的二氧化碳进行处理，评价物性。

[0397] 比较例 23 ~ 24

[0398] 除了使用在 75 份（L-21）中混合了 1.4 份作为着色剂的碳黑加工颜料（チバ・ジヤパン制造的“MICROLITH Black C-K”）的着色树脂溶液代替树脂溶液（L-21）以外，与比较例 21 ~ 22 同样操作，获得用于比较的电子照相调色剂（R'-21）~（R'-22）。

[0399] 熔点（m）、熔解热的测定方法、体积平均粒径的评价方法、耐热保存性的评价方法和定影温度的评价与上述相同。

[0400] 用上述方法测定实施例 26 ~ 30 制备的本发明的电子照相调色剂（X'-21）~（X'-25）和比较例 23 和比较例 24 制备的用于比较的电子照相调色剂（R'-21）和（R'-22）的定影温度、实施例 21 ~ 25 制备的本发明的树脂颗粒（X-21）~（X-25）以及比较例 21 和比较例 22 制备的用于比较的树脂颗粒（R-21）和（R-22）的耐热保存性。其结果在表 4 中示出。

[0401]

表 4

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	比较例 21	比较例 22
树脂颗粒	(X-21)	(X-22)	(X-23)	(X-24)	(X-25)	(R-21)	(R-22)
树脂	(A-21)	(A-22)	(A-23)	(A-24)	(A-25)	(A-21)	(A-21)
<组成>							
结晶性部分	(a-21)	(a-22)	(a-23)	(a-21)	(a-24)	(a-21)	(a-21)
非结晶性部分	(b-21)	(b-21)	(b-21)	(b-22)	(b-22)	(b-21)	(b-21)
分散用微粒	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	(D-1)	未使用
<物性、性能评价>							
溶解热 H1 (J/g)	20	24	22	27	26	15	15
溶解热 H2 (J/g)	0	13	3	22	9	15	15
H2/H1	0	0.54	0.14	0.81	0.35	1.00	1.00
体积平均粒径(μm)	5	4	5	6	5	5	5
熔点(°C)	60	59	53	81	72	50	50
耐热保存性	○	○	○	○	○	△	×
电子照相调色剂	实施例 26 (X-21)	实施例 27 (X-22)	实施例 28 (X-23)	实施例 29 (X-24)	实施例 30 (X-25)	比较例 23 (R-21)	比较例 24 (R-22)
<物性、性能评价>							
定影温度(°C)	110	105	105	110	110	135	115

[0402] 实施例 21 ~ 30 的树脂颗粒和电子照相调色剂的耐热保存性和低温定影性优异，相反，在比较例 21 和比较例 23 的树脂颗粒和电子照相调色剂中，低温定影性显著恶化。此

外,比较例 22 和比较例 24 的树脂颗粒和电子照相调色剂的低温定影性优异,但耐热保存性显著恶化。

[0403] 工业实用性

[0404] 通过本发明制造方法得到的树脂颗粒的耐热保存性和低温定影性优异,因此作为电子照相调色剂的母体颗粒是非常有用的。此外,还能用作涂料用添加剂、化妆品用添加剂、涂布纸用添加剂、雌雄成型用树脂、粉末涂料、电子部件制造用垫片、电子测定仪器的标准颗粒、电子纸张用颗粒、医疗诊断用载体、电粘性用颗粒、其他成型用树脂颗粒。

[0405] 符号说明

[0406] T1 :树脂溶液槽

[0407] T2 :溶液槽

[0408] T3 :分散槽 (最高使用压力 20MPa、最高使用温度 200℃、附搅拌机)

[0409] T4 :颗粒回收槽 (最高使用压力 20MPa、最高使用温度 100℃)

[0410] T5 :溶剂收集槽

[0411] F1 :陶瓷过滤器 (网眼 :0.5 μm)

[0412] B1、B2 :二氧化碳容器

[0413] P1、P2 :溶液泵

[0414] P3、P4 :二氧化碳泵

[0415] V1 :阀门

[0416] V2 :压力调整阀门

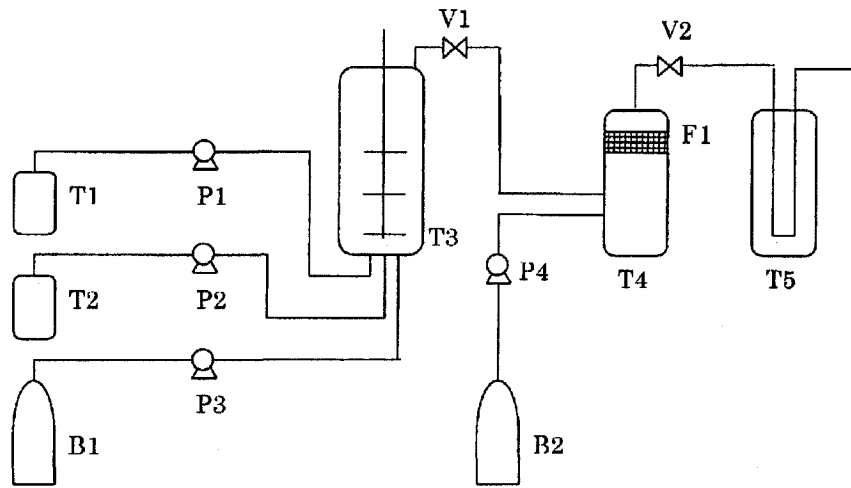


图 1