



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574993 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201080041625. 2

代理人 白丽 陈建全

(22) 申请日 2010. 09. 30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 63/60 (2006. 01)

2009-229855 2009. 10. 01 JP

C08K 3/04 (2006. 01)

C08L 67/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

G03G 9/087 (2006. 01)

2012. 03. 19

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2010/067148 2010. 09. 30

JP 2008120920 A, 2008. 05. 29, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 黄姗

W02011/040569 JA 2011. 04. 07

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 福利宪广 久保贵史 青木克敏

稻垣泰规

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

调色剂用聚酯

(57) 摘要

本发明提供一种调色剂用聚酯,其是使羟基数和羧基数的总和为4以上的脂肪族羟基羧酸化合物、含有50摩尔%以上的具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分(但不包括所述脂肪族羟基羧酸化合物)发生缩聚反应而获得的调色剂用聚酯,其中,所述脂肪族羟基羧酸化合物与具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比(脂肪族羟基羧酸化合物/具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇)为0.05~0.8。本发明还提供含有该聚酯的调色剂用粘结树脂及含有该粘结树脂的电子照相用调色剂。本发明的调色剂用聚酯例如优选用作电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影等中使用的调色剂的粘结树脂。

1. 一种调色剂用聚酯,其是使羟基数和羧基数的总和为 4 以上的脂肪族羟基羧酸化合物、含有 50 摩尔 % 以上的具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分以及羧酸成分发生缩聚反应而获得的调色剂用聚酯,其中,所述脂肪族羟基羧酸化合物与具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比、即脂肪族羟基羧酸化合物 / 具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比为 0.05 ~ 0.8,所述羧酸成分含有芳香族羧酸化合物和 / 或芳香族羟基羧酸化合物,且不包括所述脂肪族羟基羧酸化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的调色剂用聚酯,其中,脂肪族羟基羧酸化合物的含量在脂肪族羟基羧酸化合物、醇成分和羧酸成分的总量中为 0.5 ~ 80 摩尔 %。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的碳数为 3 ~ 8。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的含量在醇成分中为 75 ~ 100 摩尔 %。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,脂肪族羟基羧酸化合物与具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比、即脂肪族羟基羧酸化合物 / 具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比为 0.1 ~ 0.5。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,脂肪族羟基羧酸化合物为酒石酸及柠檬酸的至少任一种。

7. 根据权利要求 1 所述的调色剂用聚酯,其中,芳香族羧酸化合物与芳香族羟基羧酸化合物的总含量在羧酸成分中为 20 ~ 100 摩尔 %。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,脂肪族羟基羧酸化合物、醇成分以及羧酸成分中所含的羟基的总摩尔数与羧基的总摩尔数的摩尔比、即羟基的总摩尔数 / 羧基的总摩尔数的摩尔比超过 1.0 且为 1.8 以下。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其通过含有下述工序的方法获得:

工序 1:使含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分缩聚的工序;以及

工序 2:在工序 1 的缩聚反应中或缩聚反应后添加脂肪族羟基羧酸化合物并进行缩聚反应的工序。

10. 根据权利要求 9 所述的调色剂用聚酯,其中,工序 1 是在酯化催化剂的存在下、在 170 ~ 250℃ 下使含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分缩聚的工序。

11. 根据权利要求 9 所述的调色剂用聚酯,其中,工序 2 是在工序 1 的缩聚反应的反应率达到 70 ~ 95% 的时刻添加脂肪族羟基羧酸化合物并进行缩聚反应的工序。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的调色剂用聚酯,其中,软化点为 85 ~ 160℃。

13. 一种调色剂用聚酯的制造方法,其含有下述工序:

工序 1:使含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分缩聚的工序;以及

工序 2:在工序 1 的缩聚反应中或缩聚反应后添加脂肪族羟基羧酸化合物并进行缩聚反应的工序。

14. 根据权利要求 13 所述的调色剂用聚酯的制造方法,其中,工序 1 是在酯化催化剂的

存在下、在 170 ~ 250℃ 下使含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分缩聚的工序。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的调色剂用聚酯的制造方法, 其中, 工序 2 是在工序 1 的缩聚反应的反应率达到 70 ~ 95% 的时刻添加脂肪族羟基羧酸化合物并进行缩聚反应的工序。

16. 权利要求 1 ~ 12 任一项所述的调色剂用聚酯在调色剂中的用途。

17. 一种调色剂用粘结树脂, 其是含有权利要求 1 ~ 12 任一项所述的调色剂用聚酯而成的。

18. 根据权利要求 17 所述的调色剂用粘结树脂, 其中, 调色剂用聚酯系树脂含有软化点高的树脂、即高软化点树脂和软化点低的树脂、即低软化点树脂, 且高软化点树脂和低软化点树脂的软化点之差为 10℃ 以上。

19. 根据权利要求 18 所述的调色剂用粘结树脂, 其中, 高软化点树脂与低软化点树脂的重量比、即高软化点树脂 / 低软化点树脂的重量比为 1/3 ~ 3/1。

20. 一种电子照相用调色剂, 其含有权利要求 17 ~ 19 任一项所述的粘结树脂。

调色剂用聚酯

技术领域

[0001] 本发明涉及例如在电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影中所使用的调色剂用聚酯、含有该聚酯的调色剂用粘结树脂及含有该粘结树脂的电子照相用调色剂。

背景技术

[0002] 近年来,随着机器的高速化、节能化,要求低温定影性和耐热偏移性优异的调色剂。

[0003] 专利文献 1 中,以提供低温定影性、耐偏移性、粉碎性、内添加剂的分散性及保存性均优异的调色剂为课题,公开了一种调色剂,其为含有聚酯系树脂 (A) 及比该聚酯系树脂 (A) 的软化点高 10℃ 以上的聚酯系树脂 (B) 作为粘结树脂的调色剂,其中,所述聚酯系树脂 (A) 是具有使 2 元醇成分中含有 65 摩尔%以上的 1,2- 丙二醇的醇成分与含有 (甲基) 丙烯酸改性松香的羧酸成分进行缩聚而获得的聚酯单元的树脂,所述聚酯系树脂 (B) 是具有使 2 元醇成分中含有共计 70 摩尔%以上的 1,2- 丙二醇及 1,3- 丙二醇的醇成分与含有精制松香的羧酸成分进行缩聚而获得的聚酯单元的树脂。

[0004] 专利文献 2 中,作为定影性、定影强度、耐偏移性和耐堵塞性优异的具有生物降解性的调色剂,公开了一种静电荷图像显影用调色剂,其特征在于含有将含乳酸和 3 官能以上的羟基羧酸的组合物进行脱水缩聚而获得的聚酯树脂和着色剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2009-003116 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开平 9-274335 号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 但是,上述专利文献无法满足低温定影性、耐热偏移性和耐久性。

[0011] 本发明涉及除了低温定影性、耐热偏移性以外、耐久性也优异的电子照相用调色剂、该调色剂中使用的调色剂用聚酯及调色剂用粘结树脂。

[0012] 用于解决技术问题的手段

[0013] 本发明涉及 :

[0014] (1) 一种调色剂用聚酯,其是使羟基数和羧基数的总和为 4 以上的脂肪族羟基羧酸化合物、含有 50 摩尔%以上的具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分以及羧酸成分 (但不包括所述脂肪族羟基羧酸化合物) 发生缩聚反应而获得的调色剂用聚酯,其中,所述脂肪族羟基羧酸化合物与具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比 (脂肪族羟基羧酸化合物 / 具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇) 为 0.05 ~ 0.8 ;

[0015] (2) 一种调色剂用粘结树脂,其是含有上述 (1) 所记载的调色剂用聚酯而成的 ;以

及

[0016] (3) 一种电子照相用调色剂,其含有上述(2)所记载的粘结树脂。

[0017] 发明效果

[0018] 含有本发明的调色剂用聚酯作为粘结树脂的电子照相用调色剂在低温定影性、耐热偏移性及耐久性方面发挥优异的效果。

具体实施方式

[0019] 对于本发明的调色剂用聚酯,作为原料单体,使用羟基数和羧基数的总和为 4 以上的脂肪族羟基羧酸化合物(以下仅称作脂肪族羟基羧酸化合物)、含有 50 摩尔%以上的具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分和羧酸成分,通过脂肪族羟基羧酸化合物和具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的协同效果,具有优异的低温定影性、耐热偏移性及耐久性。可以认为,所述脂肪族羟基羧酸化合物对含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分的反应性高、聚酯的高分子量化成为可能,因而除了低温定影性、耐热偏移性以外,耐久性也提高。另一方面,在使用乳酸、水杨酸等除所述脂肪族羟基羧酸化合物以外的羟基羧酸或甘油、偏苯三酸化合物等化合物时,与使用所述脂肪族羟基羧酸化合物的情况相比,调色剂的耐偏移性或耐久性降低,这可以认为是由于反应性低、低分子量成分增加。

[0020] 从低温定影性、耐热偏移性及耐久性优异的观点出发,本发明中的脂肪族羟基羧酸化合物的羟基数和羧基数的总和为 4 以上、优选为 4~6、更优选为 4~5。从耐久性的观点出发,1 分子所具有的羧基数优选为 2 以上、更优选为 2~4、进一步优选为 2~3。从耐久性的观点出发,1 分子所具有的羟基数优选为 1~3、更优选为 1~2。1 分子所具有的羧基数与羟基数之比(羧基数/羟基数)从耐久性的观点出发优选为 1 以上、更优选为 1~4、进一步优选为 1~3。此外,羟基羧酸化合物含有分别为至少 1 个以上的羟基和羧基。

[0021] 从低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,脂肪族羟基羧酸化合物的碳数优选为 4 以上、更优选为 4~10、进一步优选为 4~8。

[0022] 具体地说,可举出酒石酸(碳数为 4:羧基为 2、羟基为 2)、柠檬酸(碳数为 6:羧基为 3、羟基为 1)、异柠檬酸(碳数为 6:羧基为 3、羟基为 1)、葡萄糖酸(碳数为 6:羧基为 1、羟基为 5)等,从低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,优选为酒石酸及柠檬酸的至少任一种。羧基可以是酸酐或低级醇(碳数为 1~3)的酯,本发明中将羧酸、酸酐、烷基(碳数为 1~3)酯等衍生物等统称为羧酸化合物。

[0023] 从低温定影性、耐热偏移性及耐久性优异的观点出发,脂肪族羟基羧酸化合物的含量在脂肪族羟基羧酸化合物、醇成分和羧酸成分的总量中优选为 0.5~80 摩尔%、更优选为 1~50 摩尔%、进一步优选为 2~30 摩尔%。

[0024] 从调色剂的耐热偏移性优异的观点出发,醇成分含有 50 摩尔%以上的具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇。此外,醇成分中不包括具有羧基的化合物。因此,所述脂肪族羟基羧酸化合物也不包含在醇成分中。

[0025] 从调色剂的低温定影性及耐热偏移性的观点出发,具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇优选碳数为 3~8、更优选碳数为 3~6。作为具体的优选例,可举出 1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、2,3-戊

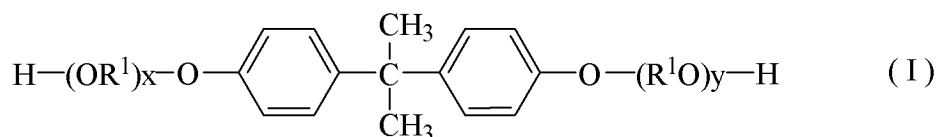
二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、2,3-己二醇、3,4-己二醇、2,4-己二醇、2,5-己二醇等。

[0026] 从调色剂的低温定影性及耐热偏移性的观点出发,具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的含量在醇成分中为 50 摩尔%以上、优选为 60 摩尔%以上、更优选为 70 摩尔%以上、进一步优选为 75 摩尔%以上、更进一步优选为 80 摩尔%以上、再进一步优选为 90 摩尔%以上、又进一步优选为 95 摩尔%以上。因此,具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的含量在醇成分中优选为 50 ~ 100 摩尔%、更优选为 60 ~ 100 摩尔%、更优选为 70 ~ 100 摩尔%、进一步优选为 75 ~ 100 摩尔%、更进一步优选为 80 ~ 100 摩尔%、再进一步优选为 90 ~ 100 摩尔%、又进一步优选为 95 ~ 100 摩尔%。

[0027] 从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,所述脂肪族羟基羧酸化合物与具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的摩尔比(脂肪族羟基羧酸化合物/具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇)为 0.05 ~ 0.8、优选为 0.05 ~ 0.6、更优选为 0.1 ~ 0.5。

[0028] 作为其他的醇,优选由式(I)表示的双酚 A 的环氧烷烃加成物及除具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇以外的脂肪族二醇:

[0029]



[0030] (式中, R^1O 及 OR^1 为氧化烯基, R^1 为亚乙基和 / 或亚丙基, x 及 y 表示环氧烷烃的加成摩尔数、分别为正数, x 与 y 之和的平均值优选为 1 ~ 16、更优选为 1 ~ 8、进一步优选为 1.5 ~ 4)。双酚 A 的环氧烷烃加成物从调色剂的保存性的观点出发是优选的。作为由式(I)表示的双酚 A 的环氧烷烃加成物的具体例,可举出 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的聚环氧丙烷加成物及 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的聚环氧乙烷加成物等双酚 A 的环氧烷烃加成物等。

[0031] 作为除具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇以外的脂肪族二醇,可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-丁烯二醇、新戊二醇等。

[0032] 还可以在不损害本发明效果的范围内使用作为其他的 3 元以上的醇的甘油、季戊四醇及三羟甲基丙烷等 3 元以上的醇。

[0033] 作为羧酸成分,可举出芳香族二羧酸化合物、芳香族羟基羧酸化合物、脂肪族二羧酸化合物等,其中从调色剂的保存性及耐久性的观点出发,优选芳香族羧酸化合物和 / 或芳香族羟基羧酸化合物。此外,上述脂肪族羟基羧酸化合物不包含在羧酸成分中。

[0034] 从调色剂的保存性及耐久性的观点出发,芳香族羧酸化合物与芳香族羟基羧酸化合物的总含量在羧酸成分中优选为 20 ~ 100 摩尔%、更优选为 30 ~ 100 摩尔%、进一步优选为 40 ~ 90 摩尔%、更进一步优选为 50 ~ 90 摩尔%。

[0035] 从调色剂的低温定影性、保存性及耐久性的观点出发,芳香族二羧酸化合物优选为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。从调色剂的低温定影性、保存性及耐久性的观点出发,芳香族羧酸化合物的含量在羧酸成分中优选为 20 ~ 100 摩尔%、更优选为 30 ~ 100 摩尔%、进一步优选为 40 ~ 90 摩尔%、更进一步优选为 50 ~ 90 摩尔%。

[0036] 芳香族羟基羧酸化合物中,羟基数和羧基数的总和优选为 2~4、更优选为 2~3。其中,从调色剂的带电提升性及保存性的观点出发,优选具有烷氧基(碳数为 1~3)的芳香族羟基羧酸化合物,更优选甲氧基和羟基键合于相互邻接的碳原子上。具体地说,优选选自阿魏酸、5-羟基阿魏酸、香草酸、芥子酸及丁香酸中的至少 1 种芳香族羟基羧酸。这些化合物由于在芳香环内具有供电子性的甲氧基和羟基键合于相互邻接的碳原子上,因而成为具有 pKa(等电点)高的酚性羟基的单体,芳香环中的电子密度提高,结果带电的提升性提高。从调色剂的带电提升性、保存性及耐久性的观点出发,芳香族羟基羧酸化合物的含量在羧酸成分中优选为 20~100 摩尔%、更优选为 30~100 摩尔%、进一步优选为 40~90 摩尔%、更进一步优选为 40~80 摩尔%。

[0037] 从低温定影性的观点出发,脂肪族二羧酸化合物优选碳数为 2~12、更优选碳数为 2~10。作为脂肪族二羧酸化合物,可举出草酸、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、壬二酸等。

[0038] 作为其他的羧酸化合物,可举出环己二酸等脂环式二羧酸;偏苯三酸、均苯四甲酸等 3 元以上的多元羧酸;松香;用富马酸、马来酸或丙烯酸等改性了的松香;羟基和羧基的总数为 3 个以下的脂肪族羟基羧酸等。

[0039] 从调色剂的耐久性的观点出发,所述脂肪族羟基羧酸化合物与羧酸成分的摩尔比(脂肪族羟基羧酸化合物/羧酸成分)优选为 0.05~1.5、更优选为 0.1~1.0、进一步优选为 0.1~0.5。

[0040] 从树脂的分子量调整和调色剂的耐偏移性提高的观点出发,在醇成分可适当含有 1 元醇、在羧酸成分中可适当含有 1 元羧酸化合物。

[0041] 从控制羟基羧酸成分的反应性、提高调色剂的耐久性、高温高湿下的带电性的观点出发,脂肪族羟基羧酸化合物、醇成分以及羧酸成分中所含的羟基的总摩尔数与羧基的总摩尔数的摩尔比(羟基的总摩尔数/羧基的总摩尔数)优选超过 1.0 且为 1.8 以下,更优选超过 1.0 且为 1.6 以下,进一步优选为 1.1~1.5。

[0042] 脂肪族羟基羧酸化合物、醇成分以及羧酸成分的缩聚反应例如可以在锡化合物、钛化合物等酯化催化剂、阻聚剂等的存在下、在不活泼性气体气氛中进行,温度条件优选为 120~250℃、更优选为 140~230℃。

[0043] 脂肪族羟基羧酸化合物、含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分以及羧酸成分的缩聚反应的反应顺序可以是任何一种,从提高耐久性的观点出发,优选在使所述醇成分与羧酸成分缩聚后,将所述脂肪族羟基羧酸化合物添加至反应体系中使其缩聚。因而,本发明的调色剂用聚酯优选通过含有以下工序 1、2 的方法获得。

[0044] 工序 1:使含有具有键合于仲碳原子的羟基的脂肪族二醇的醇成分与羧酸成分缩聚的工序

[0045] 工序 2:在工序 1 的缩聚反应中或缩聚反应后添加脂肪族羟基羧酸化合物并进行缩聚反应的工序

[0046] 在工序 1 中,醇成分与羧酸成分的缩聚反应例如可以在锡化合物、钛化合物等酯化催化剂的存在下、在不活泼性气体气氛中进行,其温度优选为 170~250℃、更优选为 180~230℃。

[0047] 工序 2 中,从能够抑制脂肪族羟基羧酸化合物之间的反应、提高耐久性的观点出

发,脂肪族羟基羧酸化合物优选在下述时刻添加至反应体系中,所述时刻是:工序1的缩聚反应的反应率以理论反应水的排出结束时为100%,优选有50~100%、更优选60~100%、进一步优选70~95%的水被排出的时刻即为所述时刻。

[0048] 另外,从脂肪族羟基羧酸化合物的反应控制的观点出发,工序2中的反应温度优选为120~200℃、更优选为140~190℃。在该反应温度下,可以抑制脂肪族羟基羧酸化合物之间的反应、提高耐久性。

[0049] 作为用作酯化催化剂的锡化合物,例如已知氧化二丁基锡,本发明中,从聚酯中的分散性良好的观点出发,优选不具有Sn-C键的锡(II)化合物。。

[0050] 作为不具有Sn-C键的锡(II)化合物,优选具有Sn-O键的锡(II)化合物、具有Sn-X(X表示卤素原子)键的锡(II)化合物等,更优选具有Sn-O键的锡(II)化合物。

[0051] 作为具有Sn-O键的锡(II)化合物,可举出草酸锡(II)、醋酸锡(II)、辛酸锡(II)、2-乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、硬脂酸锡(II)、油酸锡(II)等具有碳数为2~28的羧基的羧酸锡(II);辛氧基锡(II)、月桂氧基锡(II)、硬脂氧基锡(II)、油氧基锡(II)等具有碳数为2~28的烷氧基的烷氧基锡(II);氧化锡(II);硫酸锡(II)等,作为具有Sn-X(X表示卤素原子)键的锡(II)化合物,可举出氯化锡(II)、溴化锡(II)等卤化锡(II)等,其中从催化能力的观点出发,优选由 $(R^2COO)_2Sn$ (这里 R^2 表示碳数为5~19的烷基或链烯基)表示的脂肪酸锡(II)、由 $(R^3O)_2Sn$ (这里 R^3 表示碳数为6~20的烷基或链烯基)表示的烷氧基锡(II)及由SnO表示的氧化锡(II),更优选由 $(R^2COO)_2Sn$ 表示的脂肪酸锡(II)及氧化锡(II),进一步优选辛酸锡(II)、2-乙基己酸锡(II)、硬脂酸锡(II)及氧化锡(II)。

[0052] 作为钛化合物,优选具有Ti-O键的钛化合物,更优选具有总碳数为1~28的烷氧基、总碳数为2~28的链烯氧基或总碳数为1~28的酰氧基的化合物。

[0053] 作为钛化合物的具体例子,可举出二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2$)、二(二乙醇胺)钛酸二异丙酯($Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2$)、二(三乙醇胺)钛酸二戊酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2$)、二(三乙醇胺)钛酸二乙酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2$)、二(三乙醇胺)钛酸二羟基辛酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2$)、二(三乙醇胺)钛酸二硬脂基酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2$)、三乙醇胺钛酸三异丙酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)(C_3H_7O)_3$)、三(三乙醇胺)钛酸单丙酯($Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)$)等,其中优选二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯、二(二乙醇胺)钛酸二异丙酯及二(三乙醇胺)钛酸二戊酯,它们例如还可作为Matsumoto交商株式会社的市售品获得。

[0054] 作为其他的优选钛化合物的具体例子,可举出钛酸四正丁酯($Ti(C_4H_9O)_4$)、钛酸四丙酯($Ti(C_3H_7O)_4$)、钛酸四硬脂基酯($Ti(C_{18}H_{37}O)_4$)、钛酸四肉豆蔻基酯($Ti(C_{14}H_{29}O)_4$)、钛酸四辛酯($Ti(C_8H_{17}O)_4$)、钛酸二辛基二羟基辛酯($Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2$)、钛酸二肉豆蔻基二辛酯($Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2$)等,其中优选钛酸四硬脂基酯、钛酸四肉豆蔻基酯、钛酸四辛酯及钛酸二辛基二羟基辛酯。它们例如可通过使卤化钛与对应的醇反应而获得,或者还可作为Nisso公司等市售品获得。

[0055] 上述锡(II)化合物及钛化合物可使用1种或组合2种以上使用。

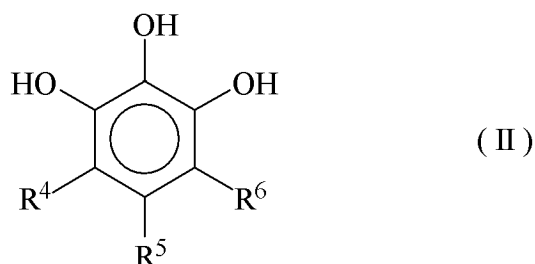
[0056] 酯化催化剂的存在量相对于醇成分、羧酸成分和所述脂肪族羟基羧酸化合物的总使用量100重量份优选为0.01~2.0重量份、更优选为0.1~1.5重量份、进一步优选为

0.2 ~ 1.0 重量份。

[0057] 本发明中,从提高调色剂的耐久性的观点出发,优选将具有键合于相互邻接的 3 个碳原子上的氢原子被羟基取代的苯环的邻苯三酚化合物作为辅助催化剂与酯化催化剂一起使用。

[0058] 作为邻苯三酚化合物,可举出邻苯三酚、没食子酸、没食子酸酯、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,2',3,4-四羟基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物、表没食子儿茶素、表没食子儿茶素没食子酸酯等儿茶酸衍生物等,其中从所得树脂的耐久性的观点出发,优选由式 (II) 表示的化合物:

[0059]



[0060] (式中, $R^4 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子或 $-COOR^7$ (R^7 表示氢原子或碳数为 1 ~ 12 的烃基、优选表示碳数为 1 ~ 12 的烷基或碳数为 2 ~ 12 的链烯基))。式中, R^7 的烃基的碳数优选为 1 ~ 8, 从反应活性的观点出发更优选碳数为 1 ~ 4。由式 (II) 表示的化合物中,更优选 R^4 及 R^6 为氢原子、 R^5 为氢原子或 $-COOR^7$ 的化合物。作为具体例子,可举出邻苯三酚 ($R^4 \sim R^6$: 氢原子)、没食子酸 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOH$)、没食子酸乙酯 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOC_2H_5$)、没食子酸丙酯 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOC_3H_7$)、没食子酸丁酯 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOC_4H_9$)、没食子酸辛酯 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOC_8H_{17}$)、没食子酸月桂酯 (R^4 及 R^6 : 氢原子、 R^5 : $-COOC_{12}H_{25}$) 等没食子酸酯等。从调色剂的保存性的观点出发,优选没食子酸及没食子酸酯。

[0061] 从调色剂的保存性的观点出发,缩聚反应中的邻苯三酚化合物的存在量相对于醇成分、羧酸成分和所述脂肪族羟基羧酸化合物的总使用量 100 重量份优选为 0.001 ~ 1.0 重量份、更优选为 0.005 ~ 0.4 重量份、进一步优选为 0.01 ~ 0.2 重量份。这里,邻苯三酚系化合物的存在量是指供于缩聚反应的邻苯三酚系化合物的总配合量。

[0062] 可以认为邻苯三酚化合物是作为酯化催化剂的辅助催化剂发挥作用。作为与邻苯三酚化合物一起使用的酯化催化剂,优选选自锡化合物、钛化合物、三氧化锑、醋酸锌及二氧化锆中的至少 1 种金属催化剂。

[0063] 从调色剂的保存性的观点出发,邻苯三酚化合物与酯化催化剂的重量比 (邻苯三酚化合物 / 酯化催化剂) 优选为 0.01 ~ 0.5、更优选为 0.03 ~ 0.3、进一步优选为 0.05 ~ 0.2。

[0064] 此外,调色剂用聚酯也可以是以实质上不会损害其特性的程度进行了改性的聚酯。作为改性的了的聚酯,是指聚酯-聚酰胺、通过日本特开平 11-133668 号公报、日本特开平 10-239903 号公报、日本特开平 8-20636 号公报等中记载的方法利用苯酚、尿烷、环氧基等进行了接枝化或嵌段化的聚酯。

[0065] 另外,聚酯还可以是含有聚酯和乙烯基系树脂等加聚系树脂的复合树脂。作为复合树脂,可以是聚酯和加聚系树脂的混合物,例如还可以通过在同一反应容器中使聚酯的

原料单体及加聚系树脂的原料单体进行聚合而获得。

[0066] 作为复合树脂,优选是通过使用与聚酯的原料单体及加聚系树脂的原料单体的任一种均能反应的双重反应性单体而在聚酯成分中更为微细且均匀地分散有加聚系树脂成分的掺混树脂。双重反应性单体优选分子内具有选自羟基、羧基、环氧基、伯氨基及仲氨基中的至少1种官能团、优选具有羟基和/或羧基、更优选具有羧基和烯键性不饱和键的化合物,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸及富马酸等。

[0067] 从调色剂的定影性、保存性及耐久性的观点出发,本发明的调色剂用聚酯的软化点优选为 85 ~ 160℃、更优选为 90 ~ 150℃、进一步优选为 95 ~ 145℃。

[0068] 作为粘结树脂使用时,从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,优选含有软化点优选相差 10℃ 以上、更优选相差 20 ~ 60℃ 的高软化点树脂和低软化点树脂。高软化点树脂的软化点从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发优选为 125 ~ 160℃、更优选为 130 ~ 150℃;低软化点树脂的软化点从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,优选为 90 ~ 120℃、更优选为 90 ~ 110℃。高软化点树脂与低软化点树脂的重量比(高软化点树脂/低软化点树脂)从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,优选为 1/3 ~ 3/1、更优选为 1/2 ~ 2/1。

[0069] 从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,后述的本发明的粘结树脂优选含有本发明的聚酯作为高软化点的树脂。此时,低软化点的树脂可以不是本发明的聚酯,但从调色剂的低温定影性、耐热偏移性及耐久性的观点出发,本发明的粘结树脂优选含有本发明的聚酯作为高软化点树脂和低软化点树脂。

[0070] 从调色剂的定影性、保存性及耐久性的观点出发,玻璃化转变温度优选为 45 ~ 80℃、更优选为 50 ~ 70℃。

[0071] 从带电提升性的观点出发,酸值优选为 5 ~ 90mgKOH/g、更优选为 10 ~ 80mgKOH/g、进一步优选为 10 ~ 70mgKOH/g。

[0072] 通过使用含有本发明聚酯的粘结树脂,可获得调色剂的低温定影性、耐热偏移性以及耐久性优异的电子照相用调色剂。

[0073] 本发明的粘结树脂中,在不损害本发明效果的范围内还可并用公知的粘结树脂、例如苯乙烯-丙烯酸树脂等乙烯基系树脂、环氧树脂、聚碳酸酯、聚氨酯等其他的树脂,本发明的聚酯的含量在粘结树脂中优选为 70 重量%以上、更优选为 80 重量%以上、进一步优选为 90 重量%以上、更进一步优选实质上为 100 重量%。

[0074] 本发明的调色剂中还可适当含有着色剂、脱模剂、带电控制剂、带电控制树脂、磁性粉、流动性提高剂、导电性调节剂、体质颜料、纤维状物质等增强填充剂、抗氧化剂、抗老化剂、洁净性提高剂等添加剂。

[0075] 作为着色剂,可以使用用作调色剂用着色剂的染料、颜料等所有物质,可以使用炭黑、酞菁蓝、永固棕 FG、坚牢亮猩红、颜料绿 B、罗丹明 B 色基、溶剂红 49、溶剂红 146、溶剂蓝 35、喹吖啶酮、胭脂红 6B、双偶氮黄等,本发明的调色剂可以是黑调色剂、彩色调色剂的任一种。着色剂的含量相对于粘结树脂 100 重量份优选为 1 ~ 40 重量份、更优选为 2 ~ 10 重量份。

[0076] 作为脱模剂,可举出聚烯烃蜡、石蜡、硅氧烷类;油酸酰胺、芥酸酰胺、蓖麻醇酸酰胺、硬脂酸酰胺等脂肪酸酰胺类;巴西棕榈蜡、米糠蜡、小烛树蜡、木蜡、霍霍巴油等植物系

蜡；蜜蜡等动物系蜡；褐煤蜡、天然地蜡、精制地蜡、微晶蜡、费托蜡等矿物-石油系蜡等蜡，它们可单独使用或混合2种以上使用。

[0077] 从调色剂的低温定影性和耐偏移性的观点出发，脱模剂的熔点优选为60～160℃、更优选为60～150℃。

[0078] 从在粘结树脂中的分散性的观点出发，脱模剂的含量相对于粘结树脂100重量份优选为0.5～10重量份、更优选为1～8重量份、进一步优选为1.5～7重量份。

[0079] 带电控制剂并无特别限定，可以含有带正电性带电控制剂及带负电性带电控制剂的任一种。

[0080] 作为带正电性带电控制剂，可举出苯胺黑染料、例如“Nigrosine Base EX”、“Oil Black BS”、“Oil Black SO”、“BONTRON N-01”、“BONTRON N-07”、“BONTRON N-09”、“BONTRON N-11”（以上为Orient化学工业公司制）等；含有叔胺作为侧链的三苯基甲烷系染料、季铵盐化合物、例如“BONTRON P-51”（Orient化学工业公司制）、鲸蜡基三甲基溴化铵、“COPY CHARGE PX VP435”（Hoechst公司制）等；聚胺树脂、例如“AFP-B”（Orient化学工业公司制）等；咪唑衍生物、例如“PLZ-2001”、“PLZ-8001”（以上为四国化成公司制）等。

[0081] 另外，作为带负电性的带电控制剂，可举出含金属偶氮染料、例如“VARIFAST BLACK 3804”、“BONTRON S-31”（以上为Orient化学工业公司制）、“T-77”（保土谷化学工业公司制）、“BONTRON S-32”、“BONTRON S-34”、“BONTRON S-36”（以上为Orient化学工业公司制）、“AIZEN SPILON BLACK TRH”（保土谷化学工业公司制）等；二苯基乙醇酸化合物的金属化合物、例如“LR-147”、“LR-297”（以上为日本Carlit公司制）；水杨酸化合物的金属化合物、例如“BONTRON E-81”、“BONTRON E-84”、“BONTRON E-88”、“E-304”（以上为Orient化学工业公司制）、“TN-105”（保土谷化学工业公司制）；铜酞菁染料；季铵盐、例如“COPY CHARGE NX VP434”（Hoechst公司制）；硝基咪唑衍生物；有机金属化合物、例如“TN105”（保土谷化学工业公司制）等。

[0082] 从调色剂的带电提升性的观点出发，带电控制剂的含量相对于粘结树脂100重量份优选为0.01～10重量份、更优选为0.01～5重量份、进一步优选为0.3～3重量份、更进一步优选为0.5～3重量份、再进一步优选为1～2重量份。

[0083] 本发明中，为了提高带电性，优选含有带电控制树脂。作为带电控制树脂，优选苯乙烯系树脂，从调色剂表现带正电性的观点出发，优选含季铵盐基的苯乙烯系树脂，从调色剂表现带负电性的观点出发，优选含磺酸基的苯乙烯系树脂。

[0084] 作为含季铵盐基的苯乙烯系树脂，更优选通过含有由式(IIIa)表示的单体、由式(IIIb)表示的单体、及由式(IIIc)表示的单体或其季化物的单体混合物的聚合而获得的含季铵盐基的苯乙烯丙烯酸系树脂：

[0085]



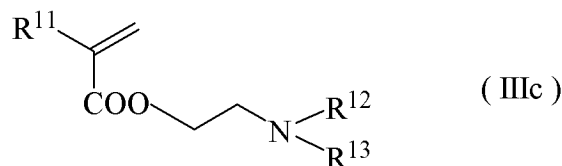
[0086] （式中， R^8 表示氢原子或甲基）

[0087]



[0088] (式中, R^9 表示氢原子或甲基、 R^{10} 表示碳数为 1 ~ 12 的烷基)

[0089]



[0090] (式中, R^{11} 表示氢原子或甲基、 R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示碳数为 1 ~ 4 的烷基)。可以预先将单体季化,也可在聚合后进行季化。作为季化剂,可举出氯甲烷、碘甲烷等卤代烷、硫酸二乙酯、硫酸二正丙酯等。

[0091] 作为由式 (IIIa) 表示的单体,优选 R^8 为氢原子的苯乙烯;作为由式 (IIIb) 表示的单体, R^9 优选为氢原子、 R^{10} 优选是碳数为 1 ~ 6、更优选是碳数为 1 ~ 4 的烷基。作为由式 (IIIb) 表示的单体的具体例子,可举出丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等。作为由式 (IIIc) 表示的单体,优选 R^{11} 为甲基、 R^{12} 及 R^{13} 为甲基或乙基的单体,更优选 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 为甲基的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。

[0092] 含季铵盐基的苯乙烯系树脂中,优选的是,单体混合物中的由式 (IIIa) 表示的单体的含量优选为 60 ~ 97 重量%、更优选为 70 ~ 90 重量%,由式 (IIIb) 表示的单体的含量优选为 1 ~ 33 重量%、更优选为 5 ~ 20 重量%,由式 (IIIc) 表示的单体或其季化物的含量优选为 2 ~ 35 重量%、更优选为 5 ~ 20 重量%。

[0093] 作为使用由式 (IIIa) ~ (IIIc) 表示的单体获得的含季铵盐基的苯乙烯系树脂的具体例子,可举出丙烯酸丁酯 / N,N-二乙基-N-甲基-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基铵 / 苯乙烯共聚物等。

[0094] 作为含磺酸基的苯乙烯系树脂,优选通过将含有由上述式 (IIIa) 表示的单体、式 (IIIb) 表示的单体及含磺酸基的单体的单体混合物进行聚合而获得的含磺酸基的苯乙烯系树脂。

[0095] 作为含磺酸基的单体,可举出(甲基)丙烯磺酸(也称为甲代烯丙基磺酸)、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸。具体地可举出丙烯酸 2-乙基己酯 / 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸 / 苯乙烯共聚物等。

[0096] 在含磺酸基的苯乙烯系树脂中,优选的是,单体混合物中的由式 (IIIa) 表示的单体的含量优选为 60 ~ 97 重量%、更优选为 70 ~ 90 重量%,由式 (IIIb) 表示的单体的含量优选为 1 ~ 33 重量%、更优选为 5 ~ 20 重量%,含磺酸基的单体的含量优选为 2 ~ 35 重量%、更优选为 5 ~ 20 重量%。

[0097] 对于含季铵盐基的苯乙烯系树脂及含磺酸基的苯乙烯系树脂的任一种,单体混合物的聚合都可以例如通过在偶氮双二甲基戊腈等聚合引发剂的存在下、在不活泼性气体气氛下将单体混合物加热至 50 ~ 100℃来进行。此外,作为聚合法,可以是溶液聚合、悬浮聚合或本体聚合的任一种,优选溶液聚合。

[0098] 从调色剂的低温定影性的观点出发,苯乙烯系树脂的软化点优选为 100 ~ 140℃、更优选为 110 ~ 130℃。

[0099] 从调色剂表现带电性的观点出发,作为带电控制树脂含有的苯乙烯系树脂的使用量相对于粘结树脂 100 重量份优选为 3 ~ 40 重量份、更优选为 4 ~ 30 重量份、进一步优选为 5 ~ 20 重量份。

[0100] 本发明的调色剂可以是通过熔融混炼法、乳化相变法、聚合法等以往公知的任一种方法获得的调色剂,但从生产率或着色剂的分散性的观点出发,优选利用熔融混炼法获得的粉碎调色剂。在为利用熔融混炼法获得的粉碎调色剂时,例如可以利用亨舍尔混合机等混合机将粘结树脂、着色剂、带电控制剂等原料均匀地混合后,利用密闭式捏合机、单螺杆或双螺杆的挤出机、开放辊型混炼机等进行熔融混炼,并实施冷却、粉碎、分级来进行制造。而从调色剂的小粒径化的观点出发,优选利用聚合法获得的调色剂。

[0101] 本发明的调色剂的体积中值粒径 (D_{50}) 优选为 3 ~ 15 μm 、更优选为 3 ~ 10 μm 。此外,本说明书中,体积中值粒径 (D_{50}) 是指利用体积分率算出的累积体积频率从粒径小者开始计算达到 50% 时的粒径。

[0102] 本发明的调色剂中,为了提高转印性,优选使用无机微粒作为外添加剂。具体地说,可优选地举出选自二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锡及氧化锌中的 1 种以上,其中优选二氧化硅,从防止埋入的观点出发,更优选含有比重小的二氧化硅。

[0103] 从调色剂的转印性的观点出发,二氧化硅优选经过疏水化处理的疏水性二氧化硅。

[0104] 作为对二氧化硅进行疏水化的方法,优选使用碳数为 1 ~ 12 的烷基甲硅烷基(例如甲基甲硅烷基、己基甲硅烷基等)等疏水基对二氧化硅粒子表面的硅烷醇基进行修饰、或者利用疏水性树脂将表面被覆。

[0105] 作为用于对二氧化硅粒子的表面进行疏水化的疏水化处理剂,可举出有机氯硅烷、有机烷氧基硅烷、有机二硅氮烷、环状有机聚硅氮烷、线状有机聚硅氧烷等,具体地可举出六甲基二硅氮烷(HMDS)、二甲基二氯硅烷(DMDS)、有机硅油、辛基三乙氧基硅烷(OTES)、甲基三乙氧基硅烷等,其中优选二甲基二氯硅烷。

[0106] 作为用烷基甲硅烷基等疏水基取代二氧化硅粒子表面的硅烷醇基的方法,例如可举出使烷基硅烷醇碱金属盐与水分散二氧化硅胶体发生反应的方法(参照日本特公平 7-33250 号公报等);在水分散二氧化硅胶体中添加有机溶剂、阳离子性表面活性剂、烷基三烷氧基硅烷后进行共沸脱水、然后实施加热回流的方法(参照日本特开平 6-73389 号公报);使烷基三烷氧基硅烷、有机卤化硅化合物等与湿式二氧化硅或干式二氧化硅发生反应的方法(参照日本特开平 6-206720 号公报、日本特开平 7-187647 号公报等)等。

[0107] 在利用疏水基取代二氧化硅粒子表面的硅烷醇基的至少一部分而进行了疏水化的二氧化硅中,二氧化硅粒子表面的硅烷醇基优选其 5 摩尔%以上、更优选其 10 摩尔%以上、进一步优选其 20 摩尔%以上被疏水基取代。

[0108] 此外,由于二氧化硅粒子表面的硅烷醇基可以将氨基或亚氨基离子性地吸附,因而硅烷醇基被上述疏水基修饰的比例例如可以通过测定二正丁基胺对修饰反应前及修饰后的各二氧化硅的吸附量而得知。疏水化处理剂的处理量优选相对于二氧化硅的单位表面积为 1 ~ 7 mg/m^2 。

[0109] 从调色剂的带电性或流动性、转印性的观点出发,外添加剂的平均粒径优选为 10 ~ 250 nm 、更优选为 10 ~ 200 nm 、进一步优选为 15 ~ 90 nm 。

[0110] 外添加剂的含量相对于用外添加剂进行处理之前的调色剂粒子 100 重量份优选为 0.05 ~ 5 重量份、更优选为 0.1 ~ 3 重量份、进一步优选为 0.3 ~ 3 重量份。

[0111] 本发明的调色剂可作为单成分显影用调色剂使用、或者与载体相混合作为双成分显影剂使用。

[0112] 实施例

[0113] 以下利用实施例对本发明的方式进行进一步记载和公开。该实施例仅为本发明的示例，并不具有任何限定。

[0114] (树脂的软化点)

[0115] 使用流动试验仪(岛津制作所、CFT-500D)，以 6℃ / 分钟的升温速度一边加热 1g 的试样，一边利用柱塞施加 1.96MPa 的载荷，从直径为 1mm、长度为 1mm 的喷嘴挤出。将流动试验仪的柱塞下降量对温度作图，将试样的一半量流出时的温度作为软化点。

[0116] (树脂的玻璃化转变温度)

[0117] 使用示差扫描热量计(精工电子工业公司制、DSC210)，将试样 0.01 ~ 0.02g 称量至铝盘中，升温至 200℃，将从此温度开始以 10℃ / 分钟的降温速度冷却至 0℃ 后的样品以 10℃ / 分钟的升温速度进行升温，将吸热的最高峰值温度以下的基线的延长线与表示峰的竖起部分至峰顶点的最大斜率的切线的交点处的温度作为玻璃化转变温度。

[0118] (树脂的酸值)

[0119] 根据 JIS K0070 的方法进行测定。其中仅将测定溶剂从 JIS K0070 规定的乙醇和醚的混合溶剂变成丙酮和甲苯的混合溶剂(丙酮：甲苯 = 1 : 1(容量比))。

[0120] (树脂的羟值)

[0121] 根据 JIS K0070 的方法进行测定。

[0122] (脱模剂的熔点)

[0123] 使用示差扫描热量计(精工电子工业公司制、DSC210)升温至 200℃，将从此温度开始以 10℃ / 分钟的降温速度冷却至 0℃ 后的样品以 10℃ / 分钟的升温速度进行升温，将熔解热的最大峰值温度作为熔点。

[0124] (外添加剂的平均粒径)

[0125] 平均粒径是指个数平均粒径，是由外添加剂的扫描型电子显微镜(SEM)照片测出的 500 个粒子的粒径的平均值。在有长径和短径时是指长径。

[0126] (调色剂的体积中值粒径(D_{50}))

[0127] 测定仪：库尔特粒度分析计数仪 II(Beckman Coulter 公司制)

[0128] 孔径：50 μ m

[0129] 分析软件：库尔特粒度分析计数仪 AccuComp 版本 1.19(Beckman Coulter 公司制)

[0130] 电解液：Isotone II(Beckman Coulter 公司制)

[0131] 分散液：EMULGEN 109P(花王株式会社制、聚氧乙烯月桂基醚、HLB：13.6)5% 电解液

[0132] 分散条件：在分散液 5ml 中添加测定试样 10mg，使用超声波分散机分散 1 分钟，之后添加电解液 25ml，然后使用超声波分散机分散 1 分钟。

[0133] 测定条件：在烧杯中加入电解液 100ml 和分散液，在能够用 20 秒钟测定 3 万个粒子的粒径的浓度下测定 3 万个粒子，由其粒度分布求出体积中值粒径(D_{50})。

[0134] 树脂制造例 1 (树脂 A1 ~ A7、A10)

[0135] 在装备有氮气导入管、具有通入 100℃热水的分馏管的脱水管、搅拌器及热电偶的 5 升容量的四口烧瓶中放入表 1、2 所示的醇成分和羧酸成分,在氮气气氛下、在 180℃下保温 1 小时后,以 10℃ /hr 从 180℃升温至 230℃,之后在 230℃下进行缩聚反应 10 小时。然后,在反应率达到 80%后,添加表 1、2 所示的脂肪族羟基羧酸化合物,在 160℃下反应,以 10kPa 进行反应直至达到表 1、2 所记载的软化点,获得聚酯。

[0136] 树脂制造例 2 (树脂 A8、A9)

[0137] 在装备有氮气导入管、具有通入 100℃热水的分馏管的脱水管、搅拌器及热电偶的 5 升容量的四口烧瓶中放入表 2 所示的醇成分、对苯二甲酸及酯化催化剂,在氮气气氛下、在 180℃下保温 1 小时后,以 10℃ /hr 从 180℃升温至 230℃,之后在 230℃下进行缩聚反应 10 小时。然后,在 180℃下添加表 2 所示的富马酸或阿魏酸并使其反应 5 小时后,在反应率达到 80%后,添加表 2 所示的脂肪族羟基羧酸化合物,在 160℃下反应,以 10kPa 进行反应直至达到表 2 所记载的软化点,获得聚酯。

[0138] 树脂制造例 3 (树脂 A11)

[0139] 在装备有氮气导入管、具有通入 100℃热水的分馏管的脱水管、搅拌器及热电偶的 5 升容量的四口烧瓶中放入表 4 所示的除交联剂成分以外的聚酯的原料单体及酯化催化剂,在氮气气氛下升温至 160℃。之后,利用滴液漏斗用 1 小时的时间滴加表 4 所示的双重反应性单体(丙烯酸)、乙烯基系树脂的原料单体及聚合引发剂的混合物。滴加后,在保持在 160℃的状态下直接使加聚反应熟化 1 小时,之后在 230℃下进行缩聚反应 10 小时,进而在 230℃下以 8.0kPa 进行 1 小时反应。最后,在反应率达到 80%后,投入表 4 所示的脂肪族羟基羧酸化合物,以 160℃、10kPa 进行反应直至达到表 4 所记载的软化点,获得掺混树脂。

[0140] 树脂制造例 4 (树脂 A12 ~ A16)

[0141] 在装备有具有氮气导入管的脱水管、搅拌器及热电偶的 5 升容量的四口烧瓶中放入表 2、3 所示的醇成分、羧酸成分及酯化催化剂,在氮气气氛下、在 230℃下进行缩聚反应 10 小时,然后以 230℃、8.0kPa 进行 1 小时反应。然后在反应率达到 80%后,添加表 2、3 所示的乳酸、水杨酸、甘油、偏苯三酸酐或柠檬酸,在 200℃下反应,以 10kPa 进行反应直至达到表 2、3 所记载的软化点,获得聚酯。

[0142] 树脂制造例 5 (树脂 A17)

[0143] 在装备有氮气导入管、具有通入 100℃热水的分馏管的脱水管、搅拌器及热电偶的 5 升容量的四口烧瓶中放入表 3 所示的醇成分、羧酸成分及酯化催化剂,在氮气气氛下、在 180℃下保温 1 小时后,以 10℃ /hr 从 180℃升温至 230℃,之后在 230℃下进行缩聚反应 10 小时,以 10kPa 进行反应直至达到表 3 所记载的所希望的软化点,获得聚酯。

[0144]

表 1

	树脂A1			树脂A2			树脂A3			树脂A4			树脂A5			树脂A6			树脂A7		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比
醇成分																					
1,2-丙二醇	1140	15	100	1140	15	100	1140	15	100	1140	15	100	570	7.5	50	1140	15	100	1140	15	100
2,3-丁二醇	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	675	7.5	50	--	--	--	--	--	--
羧酸成分																					
对苯二甲酸	1743	10.5	70	1743	10.5	70	1743	10.5	70	1743	10.5	70	1743	10.5	70	996	6	40	1494	9	60
链烯基琥珀酸酐 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	402	1.5	10
脂肪族羟基羧酸化合物																					
柠檬酸	576	3	20	288	1.5	10	576	3	20	--	--	--	576	3	20	1152	6	40	576	3	20
酒石酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	450	3	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
酯化催化剂																					
(包括辅助催化剂)																					
2-乙基己酸锡(II)	17.3	--	--	15.9	--	--	17.3	--	--	16.7	--	--	17.8	--	--	16.4	--	--	18.1	--	--
没食子酸	1.7	--	--	1.6	--	--	1.7	--	--	1.7	--	--	1.8	--	--	1.6	--	--	1.8	--	--
OH基的总摩尔数/COOH基的总摩尔数	1.1			1.2			1.1			1.3			1.1			1.2			1.1		
软化点(℃)	140.6			98.2			120.5			116.8			115.4			120.4			116.9		
玻璃化转变温度(℃)	61.6			54.3			58.9			60.4			66.2			54.7			50.7		
酸值(mgKOH/g)	24.3			31.4			32.1			33.9			35.3			58.4			35.4		

1) 链烯基琥珀酸酐：日本特开 2007-248582 号公报的段落[0066]所记载的链烯基琥珀酸酐（平均分子量：268）

[0145]

[0146] 表 3

表 2

	树脂A8			树脂A9			树脂A10			树脂A12			树脂A13			树脂A14			树脂A15		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比	g	摩尔比	摩尔比
醇成分																					
1,2-丙二醇	1140	15	100	1140	15	100	1140	15	100	1140	15	100	1140	15	100	798	10.5	70	1140	15	100
羧酸成分																					
对苯二甲酸	1494	9	60	1245	7.5	50	1743	10.5	70	1743	10.5	70	1743	10.5	70	1992	12	80	1743	10.5	70
富马酸	174	1.5	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
阿魏酸	--	--	--	1164	6	40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
脂肪族羟基羧酸化合物																					
柠檬酸	576	3	20	576	3	20	576	3	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
乳酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	135	1.5	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--
水杨酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	207	1.5	10	--	--	--	--	--	--
甘油	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	276	3.0	20	--	--	--
偏苯三酸酐	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	288	1.5	10
酯化催化剂 (包括辅助催化剂)																					
2-乙基己酸锡(II)	16.9	--	--	20.6	--	--	--	--	--	15.1	--	--	15.5	--	--	9.3	--	--	15.9	--	--
没食子酸	1.7	--	--	2.1	--	--	1.7	--	--	1.5	--	--	1.5	--	--	0.9	--	--	1.6	--	--
钛催化剂 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	17.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
OH基的总摩尔数 /COOH基的总摩尔数	1.1			1.3			1.1			1.4			1.4			1.3			1.2		
软化点(°C)	118.5			117.4			116.8			103.6			102.9			99.4			100.4		
玻璃化转变温度(°C)	51.6			56.1			57.4			52.1			53.4			57.4			54.1		
酸值(mgKOH/g)	34.2			36.1			35.7			31.4			30.1			24.9			24.3		

1) 二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯

[0147]

	树脂A16			树脂A17		
	使用量			使用量		
	g	摩尔	摩尔比	g	摩尔	摩尔比
醇成分						
1,2-丙二醇	--	--	--	1140	15	100
乙二醇	1240	20	100	--	--	--
羧酸成分						
对苯二甲酸	2324	14	70	1992	12	80
脂肪族羟基羧酸化合物						
柠檬酸	1152	6	30	--	--	--
酯化催化剂 (包括辅助催化剂)						
2-乙基己酸锡(II)	26.4	--	--	15.6	--	--
没食子酸	2.6	--	--	1.6	--	--
OH基的总摩尔数 /COOH基的总摩尔数	1.0			1.3		
软化点(°C)	102.3			97.6		
玻璃化转变温度(°C)	21.2			54.2		
酸值(mgKOH/g)	24.3			12.3		

[0148] 表 4

[0149]

	树脂A11		
	使用量		
	g	摩尔	比率
聚酯的原料单体(P)			摩尔比
醇成分			
1,2-丙二醇	1140	15	100
羧酸成分			
对苯二甲酸	1743	10.5	70
脂肪族羟基羧酸化合物			
柠檬酸	576	3	20
催化剂(包括辅助催化剂)			
2-乙基己酸锡(II)	17.3	--	--
没食子酸	1.7	--	--
双重反应性单体			
丙烯酸	55.8	0.9	6
乙烯基系树脂的原料单体(V)			重量比
苯乙烯	726.4	--	84
丙烯酸2-乙基己酯	138.4	--	16
聚合引发剂 ¹⁾			
二丁基过氧化物	51.885	--	6
P的总量/V的总量(重量比)	4		
OH基的总摩尔数/COOH基的总摩尔数	1.1		
软化点(°C)	117.8		
玻璃化转变温度(°C)	53.1		
酸值(mgKOH/g)	33.8		

[0150] 1) 聚合引发剂的重量比表示相对于乙烯基系树脂的原料单体 100 重量份的重量比。

[0151] 实施例 1 ~ 11 及比较例 1 ~ 6

[0152] 使用亨舍尔混合机混合表 5 所示的粘结树脂 100 重量份、带负电性带电控制剂“BONTRON S-34”(Orient 化学工业公司制、偶氮金属化合物)1 重量份、着色剂“Regal 330R”(Cabot 公司制、炭黑)4.0 重量份及聚丙烯蜡“NP-105”(三井化学公司制、熔点: 140°C)2.0 重量份。利用双螺杆挤出机将所得混合物进行熔融混炼,冷却后使用锤击式粉碎机粗粉碎至 1mm 左右。利用喷气方式的粉碎机(IDS-2 型、日本 Pneumatic 株式会社制)将所得粗粉碎物进行微粉碎后实施分级,获得体积中值粒径(D_{50})为 7.5 μm 的调色剂粒子。

[0153] 在所得调色剂粒子 100 重量份中添加作为外添加剂的疏水性二氧化硅“Aerosil R-972”(日本 Aerosil 株式会社制、平均粒径为 16nm、疏水化处理剂:二甲基二氯硅烷)1.0 重量份,使用亨舍尔混合机进行混合,从而获得调色剂。

[0154] 试验例 1 (低温定影性)

[0155] 将复印机“AR-505”(夏普株式会社制)的定影机改良成可在装置外进行定影,

利用调节至总定影压力达到 40kgf 的定影机（定影速度为 390mm/sec），一边从 100℃每次 10℃地依次上升至 240℃，一边在各温度下进行未定影图像的定影试验。在定影图像上粘贴“UNICEF Cellophane”（三菱铅笔公司、宽：18mm、JISZ-1522），使其通过设定为 30℃的定影辊后，将胶带剥离。使用反射浓度计“RD-915”（Macbeth 公司制）测定粘贴胶带前和剥离胶带后的光学反射密度，将两者的比率（剥离后 / 粘贴前）首次超过 90%时的定影辊的温度作为最低定影温度，根据以下的评价基准来评价低温定影性。将结果示于表 5。此外，定影试验中使用的纸是夏普株式会社制的 CopyBond SF-70NA (75g/m²)。

[0156] （评价基准）

[0157] A：最低定影温度低于 150℃。

[0158] B：最低定影温度为 150℃以上但低于 170℃。

[0159] C：最低定影温度为 170℃以上。

[0160] 试验例 2（耐热偏移性）

[0161] 在试验例 1 中从 90℃开始依次提高定影辊的温度至 240℃时，通过目视判断首次确认到偏移的温度，根据以下的评价基准来评价耐热偏移性。将结果示于表 5。

[0162] （评价基准）

[0163] A：热偏移发生温度为 230℃以上

[0164] B：热偏移发生温度为 190℃以上但低于 230℃

[0165] C：热偏移发生温度低于 190℃

[0166] 试验例 3（耐久性）

[0167] 在“PAGEPRESTO N-4”（卡西欧计算机公司制、定影：接触定影方式、显影：非磁性单成分显影方式、显影辊直径：2.3cm）上安装调色剂，在温度为 32℃、湿度为 85%的环境下连续印刷黑化率为 5.5%的斜条纹图案。在过程中，每隔 500 张印刷黑色实地图像，确认图像上无线条。印刷在当图像上产生线条时中止，最多进行至 5000 张。将到在图像上目视观察到线条时为止的印刷张数作为由于调色剂熔融粘接固定在显影辊上而产生线条的张数，根据以下的评价基准来评价耐久性。即，未产生线条的张数越多，则可判断调色剂的耐久性越高。将结果示于表 5。

[0168] （评价基准）

[0169] A：5000 张的印刷中未产生线条

[0170] B：2000 张以上但少于 5000 张的印刷中产生线条

[0171] C：少于 2000 张的印刷中产生线条

[0172] 表 5

[0173]

	粘结树脂 (树脂的混合比)	脂肪族羟基羧酸 化合物	脂肪族羟基羧酸 化合物/具有键 合于仲碳原子的 羟基的脂肪族二 醇(摩尔比)	OH基的总摩 尔数/COOH 基的总摩尔 数	低温定 影性	耐热偏 移性	耐久 性
实施例1	树脂A1/树脂A2 (50/50)	柠檬酸	0.2	1.1	A	A	A
实施例2	树脂A2	柠檬酸	0.1	1.2	A	B	B
实施例3	树脂A3	柠檬酸	0.2	1.1	B	B	A
实施例4	树脂A4	酒石酸	0.2	1.3	B	A	B
实施例5	树脂A5	柠檬酸	0.2	1.1	B	B	A
实施例6	树脂A6	柠檬酸	0.4	1.2	B	A	A
实施例7	树脂A7	柠檬酸	0.2	1.1	A	B	B
实施例8	树脂A8	柠檬酸	0.2	1.1	A	B	B
实施例9	树脂A9	柠檬酸	0.2	1.3	B	B	A
实施例10	树脂A10	柠檬酸	0.2	1.1	A	B	B
实施例11	树脂A11	柠檬酸	0.2	1.1	B	B	A
比较例1	树脂A12	无 (乳酸)	0 (0.1)	1.4	A	C	C
比较例2	树脂A13	无 (水杨酸)	0	1.4	C	B	C
比较例3	树脂A14	无 (甘油)	0	1.3	B	B	C
比较例4	树脂 A15	无 (偏苯三酸酐)	0	1.2	C	A	A
比较例5	树脂 A16	柠檬酸	—	1.0	A	C	C
比较例6	树脂 A17	无	0	1.3	A	C	C

[0174] 由以上的结果可知,与含有未使用脂肪族羟基羧酸化合物的聚酯作为粘结树脂的比较例1~6相比,实施例1~11的低温定影性、耐热偏移性及耐久性均更加良好。

[0175] 产业上的可利用性

[0176] 本发明的调色剂用聚酯例如优选用作电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中形成的潜影的显影等中使用的调色剂的粘结树脂。