



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111051996 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 27

(21) 申请号 201880057270.2	(73) 专利权人 三洋化成工业株式会社
(22) 申请日 2018.09.10	地址 日本京都府京都市
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111051996 A	(72) 发明人 本多将 尾高成志 黑田大树
(43) 申请公布日 2020.04.21	(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
(30) 优先权数据 2017-199263 2017.10.13 JP	专利代理师 孟伟青 褚瑶杨
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.03.04	(51) Int.Cl. G03G 9/087 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2018/033420 2018.09.10	(56) 对比文件 JP 2011123298 A, 2011.06.23 EP 1096326 A2, 2001.05.02
(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/073731 JA 2019.04.18	审查员 韩英帅

权利要求书1页 说明书30页

(54) 发明名称
色调剂粘结剂和色调剂

(57) 摘要
本发明涉及一种色调剂粘结剂,其是含有聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的色调剂粘结剂,其中,上述聚酯树脂(A)是聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的树脂,上述乙烯基树脂(B)是以单体(a)作为必要构成单体的聚合物,上述单体(a)是具有链状烃基的碳原子数21~40的(甲基)丙烯酸酯,以上述乙烯基树脂(B)的重量为基准,构成上述乙烯基树脂(B)的单体中的上述单体(a)的重量比例为15~99重量%。

1. 一种色调剂粘结剂,其是含有聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的色调剂粘结剂,其中,所述聚酯树脂(A)是聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的树脂,所述乙烯基树脂(B)是将单体(a)作为必要构成单体的聚合物,所述单体(a)是具有链状烃基的碳原子数21~40的(甲基)丙烯酸酯,以所述乙烯基树脂(B)的重量为基准,构成所述乙烯基树脂(B)的单体中的所述单体(a)的重量比例为15~99重量%。

2. 如权利要求1所述的色调剂粘结剂,其中,所述聚酯(A1)是具有碳-碳双键的聚酯(A11)。

3. 如权利要求2所述的色调剂粘结剂,其中,所述具有碳-碳双键的聚酯(A11)中的双键量基于所述聚酯(A11)的重量为0.02~2.00毫摩尔/g。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的色调剂粘结剂,其中,所述聚酯(A1)的玻璃化转变温度(T_{gA1})为-35~45℃。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的色调剂粘结剂,其中,色调剂粘结剂中的有机溶剂的含量为50ppm以上2000ppm以下。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的色调剂粘结剂,其中,所述聚酯(A1)和所述乙烯基树脂(B)的重量比[(A1)/(B)]为5/95~50/50。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的色调剂粘结剂,其中,所述乙烯基树脂(B)为进一步将具有乙烯基的碳原子数6以下的单体(b)作为必要构成单体的聚合物。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的色调剂粘结剂,其中,通过差示扫描量热分析测定出的下述差示扫描量热曲线在40~100℃的范围具有至少1个来自所述乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(T_m),且该色调剂粘结剂满足关系式(1),

所述差示扫描量热曲线是将所述色调剂粘结剂在30℃保持10分钟,以10℃/分钟的条件进行从30℃到150℃的第1次升温,接着在150℃保持10分钟,接着以10℃/分钟的条件冷却至0℃,接着在0℃保持10分钟,接着以10℃/分钟的条件进行从0℃到150℃的第2次升温时的第2次升温过程中的差示扫描量热曲线,

$$\text{关系式(1): } 1.2 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.6$$

关系式(1)中, G'_{T_m-10} 是温度为(T_m-10)℃时的色调剂粘结剂的储能模量(Pa), G'_{T_m+30} 是温度为(T_m+30)℃时的色调剂粘结剂的储能模量(Pa)。

9. 一种色调剂,其含有权利要求1~8中任一项所述的色调剂粘结剂。

色调剂粘结剂和色调剂

技术领域

[0001] 本发明涉及色调剂粘结剂和色调剂。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子照相系统的发展,对复印机、激光打印机等电子照相装置的需求迅速增加,对于它们的性能的要求也提高。

[0003] 在全彩色电子照相用途中,以往已知下述方法和装置:在电子照相感光体等潜像载体上形成基于颜色图像信息的潜像,利用与该潜像对应的颜色的色调剂进行显影,接着将该色调剂图像转印到转印材料上,重复进行这样的成像工序,之后对转印材料上的色调剂图像进行加热定影,得到多色图像。

[0004] 为了没有问题地通过这些工艺,色调剂首先需要保持稳定的带电量,其次需要在纸张上的定影性良好。另外,由于装置在定影部具有加热体,因而装置内温度升高,因此要求色调剂在装置内不会结块。

[0005] 此外,从促进电子照相装置的小型化、高速化、高画质化、同时降低定影工序中的耗能这种节能的观点出发,强烈要求提高色调剂的低温定影性。

[0006] 另外,作为最近使用的转印材料,使用表面凹凸大的再生纸、表面平滑的铜版纸等许多种类的纸。为了与这些转印材料的表面性相对应,优选使用软辊或皮带轮等压区宽度宽的定影器。但是,若加宽压区宽度,则色调剂与定影辊的接触面积增加,会发生熔融色调剂附着于定影辊上的所谓高温粘附(offset)现象,因而前提是要求耐粘附性。

[0007] 除了上述以外,对于多色图像(全彩色)来说,从照相图像等的再现等出发,需要远高于黑白图像(黑白)的光泽,需要使所得到的图像的色调剂层平滑。

[0008] 因此,需要具有高光泽并维持耐粘附性、同时表现出低温定影性,要求在广泛的工作范围内具有高光泽的色调剂图像。

[0009] 色调剂粘结剂是对如上所述的色调剂特性带来很大影响的物质,已知有聚苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂等,最近,从容易取得保存性和定影性的平衡的方面出发,聚酯树脂特别受到关注。

[0010] 作为扩大定影温度幅度的方法,有提案提出了使用以不饱和羧酸作为构成成分的聚酯树脂的色调剂(专利文献1)。

[0011] 但是,该方法虽然能够在一定程度上防止高温下的粘附现象,但其定影下限温度不足,仍不能充分应对高速化、节能化的要求。

[0012] 另一方面,作为降低低温定影温度的材料,有提案提出了使用结晶性乙烯基树脂的色调剂(专利文献2)。

[0013] 但是,利用该方法尽管改善了低温定影性,但高温下的耐粘附性不足。

[0014] 如以上所述,迄今为止尚不存在在维持低温定影性、耐粘附性的同时粉碎性、图像强度、耐热保存性、光泽性、耐久性全部令人满意的优异的色调剂粘结剂和色调剂。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2017-003985号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2007-193069号公报

发明内容

[0019] 发明所要解决的技术问题

[0020] 本发明的目的在于提供在维持低温定影性、耐粘附性的同时粉碎性、图像强度、耐热保存性、带电稳定性、光泽性和耐久性全部令人满意的优异的色调剂粘结剂和色调剂。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本发明人为了解决这些问题进行了深入研究,结果实现了本发明。

[0023] 即,本发明涉及:一种色调剂粘结剂,其是含有聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的色调剂粘结剂,上述聚酯树脂(A)是聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的树脂,上述乙烯基树脂(B)是以单体(a)作为必要构成单体的聚合物,上述单体(a)是具有链状烃基的碳原子数21~40的(甲基)丙烯酸酯,以上述乙烯基树脂(B)的重量为基准,构成上述乙烯基树脂(B)的单体中的上述单体(a)的重量比例为15~99重量%;以及一种色调剂,其含有该色调剂粘结剂。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,能够提供在维持低温定影性、耐粘附性的同时粉碎性、图像强度、耐热保存性、带电稳定性、光泽性和耐久性优异的色调剂粘结剂和色调剂。

具体实施方式

[0026] 本发明的色调剂粘结剂是含有聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的色调剂粘结剂,其中,上述聚酯树脂(A)是聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的树脂,上述乙烯基树脂(B)是以单体(a)作为必要构成单体的聚合物,上述单体(a)是具有链状烃基的碳原子数21~40的(甲基)丙烯酸酯,以上述乙烯基树脂(B)的重量为基准,构成上述乙烯基树脂(B)的单体中的上述单体(a)的重量比例为15~99重量%。

[0027] 以下依次对本发明的色调剂粘结剂进行说明。

[0028] 本发明的色调剂粘结剂包含聚酯树脂(A)作为必要成分,该聚酯树脂(A)是聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的树脂。

[0029] 聚酯树脂(A)是具有将聚酯(A1)通过碳-碳键交联而成的结构的树脂。通过碳-碳键的交联是聚酯(A1)分子中包含的碳原子中的至少1个碳原子和聚酯(A1)分子中包含的其他碳原子通过直接键合而形成的。

[0030] 此处所说的聚酯(A1)没有特别限定,只要是可形成通过碳-碳键交联而成的状态的聚酯,即可以为任何聚酯。

[0031] 其中,从容易形成交联结构的方面出发,优选为具有碳-碳双键的聚酯(A11)。

[0032] 另外,聚酯树脂(A)的通过碳-碳键交联的至少一部分优选为通过上述聚酯(A11)分子中存在的构成一个碳-碳双键的碳原子和聚酯(A11)分子中存在的构成其他碳-碳双键的碳原子进行键合而形成的碳-碳键。

[0033] 一个碳-碳双键和其他碳-碳双键可以存在于同一聚酯(A11)分子内,也可以存在

于不同的聚酯(A11)分子内。

[0034] 聚酯树脂(A)除了通过使上述聚酯(A11)的碳-碳双键反应而得到以外,还可以通过由利用加热等的夺氢反应夺去键合在聚酯(A1)中包含的碳原子上的氢原子而进行交联的方法(也称为氢原子夺去反应)等来得到。

[0035] 作为生成碳-碳键的交联反应的方式,例如可以举出:将不饱和双键导入至聚酯树脂的主链或侧链,通过自由基加成反应、阳离子加成反应或阴离子加成反应等进行反应,生成分子间碳-碳键的反应;以及使用过氧化物等通过氢原子夺去反应而生成分子间碳-碳键的反应;等等。

[0036] 需要说明的是,由于通过上述的交联反应形成了网络的聚酯树脂不能溶解于四氢呋喃(THF)中,因此可以通过将聚酯树脂溶解在THF中而具有不溶于THF的成分(THF不溶成分)来确认其是通过交联反应形成了网络的聚酯树脂。

[0037] 本发明的色调剂粘结剂中使用的聚酯树脂(A)是通过生成碳-碳键的交联反应将聚酯(A1)交联而成的树脂,这些交联反应的方式中,作为生成碳-碳键的交联反应,从粉碎性、低温定影性的方面出发,优选使具有碳-碳双键的聚酯(A11)通过自由基加成反应、阳离子加成反应或阴离子加成反应等进行反应,生成分子间碳-碳键的方法。

[0038] 需要说明的是,聚酯树脂(A)具有基于碳-碳键的交联即可,还可以具有基于酯键的交联和基于加聚反应等的交联。

[0039] 另外,聚酯树脂(A)可以由一种聚酯树脂形成,也可以为两种以上的聚酯树脂的混合物。

[0040] 另外,本发明的色调剂粘结剂中,具有碳-碳双键的聚酯(A11)含有不饱和羧酸成分(y)和/或不饱和醇成分(z),优选为将以不饱和羧酸成分(y)和不饱和醇成分(z)中的任一种作为必要成分的构成成分进行缩聚而得到的聚酯树脂。

[0041] 此外,具有碳-碳双键的聚酯(A11)中,除了上述必要成分以外,还可以含有饱和醇成分(x)、饱和羧酸成分(w)作为构成成分。

[0042] 另外,聚酯(A11)可以是将这些各成分分别各使用一种进行缩聚而成的,也可以是作为各成分合用两种以上进行缩聚而成的。

[0043] 需要说明的是,本说明书中,在判断是不饱和羧酸成分(y)、还是饱和羧酸成分(w)时,不考虑芳香环以及杂环的键合。

[0044] 同样地,在判断是不饱和醇成分(z)、还是饱和醇成分(x)时,不考虑芳香环以及杂环的键合。

[0045] 作为不饱和醇成分(z),可以举出不饱和一元醇(z1)和不饱和二醇(z2)等。

[0046] 这些成分可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0047] 作为不饱和一元醇(z1),可以举出碳原子数2~30的不饱和一元醇,作为优选的实例,可以举出2-丙烯-1-醇、棕榈油醇、反油醇、油醇、瓢儿菜醇和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等。

[0048] 作为不饱和二醇(z2),可以举出碳原子数2~30的不饱和二醇,作为优选的实例,可以举出蓖麻油醇。

[0049] 作为饱和醇成分(x),可以举出饱和一元醇(x1)、饱和二醇(x2)和3元以上的元数的饱和多元醇(x3)等。

[0050] 这些成分可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0051] 作为饱和一元醇(x1),可以举出碳原子数1~30的直链或支链烷基醇(甲醇、乙醇、异丙醇、1-癸醇、十二烷醇、肉豆蔻醇、十六烷醇、硬脂醇、二十烷醇、山嵛醇和二十四烷醇等)等。

[0052] 这些饱和一元醇中,从图像强度和耐热保存性的方面出发,优选碳原子数8~24的直链或支链烷基醇,更优选碳原子数8~24的直链烷基醇,进一步优选十二烷醇、硬脂醇、二十烷醇、山嵛醇和二十四烷醇。

[0053] 作为饱和二醇(x2),可以举出碳原子数2~36的亚烷基二醇(乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-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、1,11-十一烷二醇和1,12-十二烷二醇等)(x21)、碳原子数4~36的亚烷基醚二醇(二甘醇、三甘醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇等)(x22)、碳原子数6~36的脂环式二醇(1,4-环己烷二甲醇和氢化双酚A等)(x23)、上述脂环式二醇的(多)氧化烯加成物(优选平均加成摩尔数1~30)(x24)、芳香族二醇[单环二元酚(例如氢醌等)和双酚类等](x25)和上述芳香族二醇的氧化烯加成物(优选平均加成摩尔数2~30)(x26)等。

[0054] 这些饱和二醇(x2)中,从低温定影性和耐热保存性的方面出发,优选碳原子数2~36的亚烷基二醇(x21)和芳香族二醇的氧化烯加成物(x26),更优选双酚类的氧化烯加成物。氧化烯中,亚烷基的碳原子数优选为2~4,作为氧化烯,优选环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷或环氧异丁烷、以及四氢呋喃等。

[0055] 双酚类的氧化烯加成物是在双酚类上加成氧化烯(下文中,有时将“氧化烯”简称为A0)而得到的。作为双酚类,可以举出下述通式(1)所表示的物质等。

[0056] HO-Ar-P-Ar-OH (1)

[0057] [式中,P表示碳原子数1~3的亚烷基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或直接键合,Ar表示氢原子可以被卤原子或碳原子数1~30的烷基所取代的亚苯基。]

[0058] 双酚类可以举出例如双酚A、双酚F、双酚B、双酚AD、双酚S、三氯双酚A、四氯双酚A、二溴双酚F、2-甲基双酚A、2,6-二甲基双酚A和2,2'-二乙基双酚F等,它们也可以将2种以上合用。

[0059] 作为在双酚类上加成的氧化烯,优选碳原子数为2~4的氧化烯,可以举出例如环氧乙烷(下文中,有时将“环氧乙烷”简称为E0)、1,2-或1,3-环氧丙烷(是指“1,2-环氧丙烷”,下文中有时简称为P0)、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷或环氧异丁烷、四氢呋喃、以及这些中的2种以上的合用等。

[0060] 从耐热保存性和低温定影性的方面出发,构成双酚类的A0加成物的A0优选为E0和/或P0。

[0061] 另外,A0的平均加成摩尔数优选为2~30摩尔、更优选为2~10摩尔、进一步优选为2~5摩尔。

[0062] 双酚类的氧化烯加成物中,从色调剂的定影性、粉碎性和耐热保存性的方面出发,优选双酚A的E0加成物(平均加成摩尔数优选为2~4、更优选为2~3)和/或P0加成物(平均加成摩尔数优选为2~4、更优选为2~3)。

[0063] 作为3元以上的元数的饱和多元醇(x3),可以举出碳原子数3~36的3元以上的元数的脂肪族多元醇(x31)、糖类及其衍生物(x32)、脂肪族多元醇的A0加成物(平均加成摩尔数优选为1~30)(x33)、三苯酚类(三苯酚PA等)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)(x34)、酚醛清漆树脂(包括线型酚醛和甲酚线型酚醛等,作为平均聚合度优选为3~60)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)(x35)等。

[0064] 作为碳原子数3~36的3元以上的元数的脂肪族多元醇(x31),可以举出烷烃多元醇及其分子内或分子间脱水物,可以举出例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、山梨糖醇酐、聚甘油和季戊四醇等。

[0065] 作为糖类及其衍生物(x32),可以举出例如蔗糖和甲基葡萄糖苷等。

[0066] 3元以上的元数的饱和多元醇(x3)中,从兼顾低温定影性和耐热粘附性的方面出发,优选碳原子数3~36的3元以上的元数的脂肪族多元醇(x31)和酚醛清漆树脂(包括线型酚醛和甲酚线型酚醛等,作为平均聚合度优选为3~60)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)(x35)。

[0067] 饱和醇成分(x)中,从兼顾低温定影性、耐热粘附性和耐热保存性的方面出发,优选为碳原子数2~36的亚烷基二醇(x21)、双酚类的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)、碳原子数3~36的3元以上的元数的脂肪族多元醇(x31)和酚醛清漆树脂(包括线型酚醛和甲酚线型酚醛等,作为平均聚合度优选为3~60)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)(x35)。

[0068] 作为饱和醇成分(x),从耐热保存性的方面出发,更优选为碳原子数2~10的亚烷基二醇、双酚类的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~5)、碳原子数3~36的3~8元的脂肪族多元醇和酚醛清漆树脂(包括线型酚醛和甲酚线型酚醛等,作为平均聚合度优选为3~60)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)。

[0069] 进一步优选为碳原子数2~6的亚烷基二醇、双酚A的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~5)和碳原子数3~36的3元的脂肪族多元醇,特别优选为乙二醇、丙二醇、双酚A的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~3)和三羟甲基丙烷。

[0070] 另外,作为饱和醇成分(x),从带电稳定性的方面出发,优选双酚类的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~5)、3~8元的脂肪族多元醇和酚醛清漆树脂(包括线型酚醛和甲酚线型酚醛等,作为平均聚合度优选为3~60)的A0加成物(平均加成摩尔数优选为2~30)。

[0071] 作为饱和醇成分(x),更优选为双酚A的A0加成物(平均加成摩尔数为2~5),进一步优选为双酚A的A0加成物(平均加成摩尔数为2~3)。

[0072] 作为饱和醇成分(x),可以将饱和二醇(x2)和3元以上的元数的饱和多元醇(x3)合用。合用的情况下,从耐热粘附性的方面出发,饱和二醇(x2)和3元以上的元数的饱和多元醇(x3)的摩尔比[(x2)/(x3)]优选为99/1~80/20、更优选为98/2~90/10。

[0073] 作为不饱和羧酸成分(y),可以举出不饱和单羧酸(y1)、不饱和二羧酸(y2)、不饱和多元羧酸(y3)和这些酸的酸酐、低级烷基酯等。

[0074] 这些成分可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0075] 作为不饱和单羧酸(y1),包含碳原子数2~30的不饱和单羧酸,可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙炔酸、2-丁炔酸、丁烯酸、异丁烯酸、3-丁烯酸、当归酸、顺芷酸、4-戊烯酸、2-乙基-2-丁烯酸、10-十一碳烯酸、2,4-己二烯酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳

烯酸、油酸、反油酸、异油酸、鳕油酸、芥酸和神经酸等。

[0076] 作为不饱和二羧酸(y2),包含碳原子数4~50的烯烃二羧酸,可以举出例如十二碳烯基琥珀酸等烯基琥珀酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、戊烯二酸等。

[0077] 这些不饱和羧酸成分(y)中,从兼顾低温定影性和耐热粘附性的方面出发,优选为碳原子数2~10的不饱和单羧酸和碳原子数4~18的烯烃二羧酸,更优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、十二碳烯基琥珀酸等烯基琥珀酸、马来酸和富马酸。

[0078] 进一步优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和这些的合用。另外,这些酸的酸酐、低级烷基酯也同样是优选的。

[0079] 作为饱和羧酸成分(w),可以举出例如芳香族羧酸和脂肪族羧酸等。饱和羧酸成分(w)可以使用1种,也可以将2种以上合用。

[0080] 作为芳香族羧酸,可以举出例如碳原子数7~37的芳香族单羧酸(苯甲酸、甲基苯甲酸、4-乙基苯甲酸、4-丙基苯甲酸等)、碳原子数8~36的芳香族二羧酸(邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二羧酸等)、碳原子数9~20的3元以上的芳香族多元羧酸(偏苯三酸和苯均四酸等)等。

[0081] 作为脂肪族羧酸,可以举出例如碳原子数2~50的脂肪族单羧酸(乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、十四酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸和山萘酸等)、碳原子数2~50的脂肪族二羧酸(草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸和癸二酸等)、碳原子数6~36的脂肪族三羧酸(己烷三羧酸等)等。

[0082] 另外,作为饱和羧酸成分(w),可以使用这些羧酸的酸酐、低级烷基(碳原子数1~4)酯(甲基酯、乙基酯和异丙基酯等),可以与这些的羧酸合用。

[0083] 这些饱和羧酸成分(w)中,从兼顾低温定影性、耐热粘附性和耐热保存性的方面出发,优选为碳原子数7~37的芳香族单羧酸、碳原子数2~50的脂肪族二羧酸、碳原子数8~20的芳香族二羧酸和碳原子数9~20的芳香族多元羧酸。

[0084] 从耐热保存性和带电稳定性的方面出发,更优选为苯甲酸、己二酸、烷基琥珀酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸、苯均四酸和这些的合用。进一步优选为己二酸、对苯二甲酸、偏苯三酸和这些的合用。另外,也可以为这些酸的酸酐、低级烷基酯。

[0085] 另外,本发明的色调剂粘结剂中的聚酯(A11)的制造方法没有特别限定,优选如上所述将包含一种以上的不饱和羧酸成分(y)和/或不饱和醇成分(z)的构成成分进行缩聚的方法。

[0086] 本发明的色调剂粘结剂中,具有碳-碳双键的聚酯(A11)没有特别限定,从提高高温下的弹性的方面出发,优选为非线性聚酯。通过使聚酯(A11)为非线性聚酯,耐热保存性和耐热粘附性提高。非线性聚酯可以通过例如将作为饱和醇成分(x)的饱和二醇(x2)和3元以上的元数的饱和多元醇(x3)以上述比例合用等而得到。

[0087] 本发明的色调剂粘结剂中,包含聚酯(A11)的聚酯(A1)等可以与公知的聚酯同样地进行制造。

[0088] 例如,可以通过在惰性气体(氮气等)气氛中在反应温度优选150~280℃、更优选160~250℃、进一步优选170~235℃下使构成成分反应来进行。另外,从确实地进行缩聚反应的方面出发,反应时间优选为30分钟以上、更优选为2~40小时。

[0089] 此时可以根据需要使用酯化催化剂。

[0090] 酯化催化剂的示例可以举出含锡催化剂(例如二丁基氧化锡等)、三氧化铋、含钛催化剂[例如烷氧基钛、草酸钛钾、对苯二甲酸钛、对苯二甲酸烷氧基钛、日本特开2006-243715号公报所记载的催化剂{二异丙氧基双(三乙醇胺)合钛、二羟基双(三乙醇胺)合钛、单羟基三(三乙醇胺)合钛、氧基双(三乙醇胺)合钛和这些的分子内缩聚物等}、以及日本特开2007-11307号公报所记载的催化剂(三丁氧基对苯二甲酸钛、三异丙氧基对苯二甲酸钛和二异丙氧基对苯二甲酸钛等)等]、含锆催化剂(例如醋酸氧锆等)和乙酸锌等。这些之中,优选为含钛催化剂。为了提高反应末期的反应速度,进行减压也是有效的。

[0091] 另外,为了得到聚酯聚合稳定性,可以添加稳定剂。作为稳定剂,可以举出氢醌、甲基氢醌和受阻酚化合物等。

[0092] 反应中使用的聚酯(A1)的饱和醇成分(x)和不饱和醇成分(z)与不饱和羧酸成分(y)和饱和羧酸成分(w)的合计投料比例以羟基和羧基的当量比($[OH]/[COOH]$)计优选为2/1~1/2、更优选为1.5/1~1/1.3、进一步优选为1.4/1~1/1.2。聚酯(A1)为聚酯(A11)的情况下,包含不饱和羧酸成分(y)和不饱和醇成分(z)中的任意一者或两者即可。

[0093] 本发明的色调剂粘结剂中,聚酯(A1)的玻璃化转变温度(T_{gA1})优选为-35~45℃。

[0094] T_{gA1} 为45℃以下时,低温定影性良好,为-35℃以上时,耐热保存性良好。聚酯(A1)的玻璃化转变温度(T_{gA1})更优选为-30~42℃、进一步优选为-25~40℃、特别优选为-20~37℃。

[0095] 需要说明的是,玻璃化转变温度(T_g)可以使用例如TA Instruments株式会社制造的DSC Q20,利用ASTM D3418-82中规定的方法(DSC法)进行测定。

[0096] 本发明的色调剂粘结剂中,聚酯(A1)在凝胶渗透色谱法(GPC)中的峰值分子量 M_p 优选为2,000~30,000、更优选为3,000~20,000、进一步优选为4,000~12,000。

[0097] 聚酯(A1)的峰值分子量 M_p 为2,000~30,000时,光泽性、低温定影性和耐热粘附性良好。

[0098] 这里对峰值分子量 M_p 的计算方法进行说明。

[0099] 首先利用凝胶渗透色谱法(GPC)使用标准聚苯乙烯试样制作校正曲线。

[0100] 接着,利用GPC分离试样,测定在各保留时间下所分离出的试样的计数。

[0101] 接着,根据上述校正曲线的对数值和所得到的计数制作试样的分子量分布的图谱。分子量分布的图谱中的峰的最大值为峰值分子量 M_p 。

[0102] 需要说明的是,分子量分布的图谱中具有2个以上的峰的情况下,将这些峰中的最大值作为峰值分子量 M_p 。需要说明的是,GPC测定的测定条件如下所述。

[0103] 本发明的色调剂粘结剂中,聚酯等树脂的峰值分子量 M_p 、数均分子量(以下有时简称为 M_n)、重均分子量(以下有时简称为 M_w)可以使用GPC在下述条件下进行测定。

[0104] 装置(一例):HLC-8120[东曹株式会社制]

[0105] 柱(一例):TSK GEL GMH6 2本[东曹株式会社制]

[0106] 测定温度:40℃

[0107] 试样溶液:0.25重量%的THF溶液

[0108] 溶液注入量:100 μ L

[0109] 检出装置:折射率检测器

[0110] 基准物质:东曹株式会社制标准聚苯乙烯(TSKstandard POLYSTYRENE)12种(分子

量500 1,050 2,800 5,970 9,100 18,100 37,900 96,400 190,000 355,000 1,090,000 2,890,000)

[0111] 关于分子量的测定,将试样按照0.25重量%溶解在THF中,利用玻璃过滤器滤除不溶成分,将所得到的滤液作为试样溶液。

[0112] 聚酯树脂(A)的制造方法可以举出以下的方法作为优选方法。

[0113] 首先,将不饱和羧酸成分(y)和不饱和醇成分(z)中的至少任一种以及必要时的饱和羧酸成分(w)和/或饱和醇成分(x)作为构成成分进行缩合反应,得到在分子内具有碳-碳双键的聚酯(A11)。接着,使自由基反应引发剂(c)作用于聚酯(A11),利用由自由基反应引发剂(c)产生的自由基,使聚酯(A11)中的来源于不饱和羧酸成分(y)和/或不饱和醇成分(z)的碳-碳双键彼此通过交联反应而键合。由此能够制造出聚酯树脂(A)。该方法能够以短时间均匀地进行交联反应,从这一点出发为优选的方法。

[0114] 作为用于聚酯(A11)的交联反应的自由基反应引发剂(c)没有特别限制,可以举出无机过氧化物(c1)、有机过氧化物(c2)和偶氮化合物(c3)等。另外,也可以将这些自由基反应引发剂合用。

[0115] 作为无机过氧化物(c1)没有特别限定,可以举出例如过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠等。

[0116] 作为有机过氧化物(c2)没有特别限制,可以举出例如过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α -双(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷、二叔己基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化-3-己炔、过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、3,3,5-三甲基己酰基过氧化物、间甲苯基过氧化物、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸枯基酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯和过氧化乙酸叔丁酯等。

[0117] 作为偶氮化合物和重氮化合物(c3)没有特别限制,可以举出例如2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈和偶氮二异丁腈等。

[0118] 这些之中,出于引发剂效率高、不会生成氰化合物等有毒的副产物的原因,优选有机过氧化物(c2)。

[0119] 此外,出于高效地进行交联反应、用量减少也没有问题的原因,更优选夺氢能力高的反应引发剂,进一步优选过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α -双(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷和二叔己基过氧化物等夺氢能力高的自由基反应引发剂。

[0120] 自由基反应引发剂(c)的用量没有特别限制,基于在用于得到聚酯(A11)的聚合反应中使用的不饱和羧酸成分(y)和不饱和醇成分(z)的合计重量,优选为0.1~50重量份。

[0121] 自由基反应引发剂的用量为0.1重量份以上的情况下,具有交联反应容易进行的倾向;为50重量份以下的情况下,具有异味良好的倾向。该用量更优选为30重量份以下、进一步优选为20重量份以下、特别优选为10重量份以下。

[0122] 将上述种类的自由基反应引发剂(c)以及以上述用量进行自由基聚合来制作聚酯

树脂(A)的情况下,适当地发生聚酯(A11)中的碳-碳双键彼此的交联反应,色调剂的耐热粘附性以及耐热保存性和图像强度良好,故优选。

[0123] 聚酯(A11)中的碳-碳双键的含量没有特别限制,基于聚酯(A11)的重量优选为0.02~2.00毫摩尔/g、更优选为0.06~1.9毫摩尔/g、进一步优选为0.10~1.5毫摩尔/g、特别优选为0.15~1.0毫摩尔/g。

[0124] 碳-碳双键的含量基于聚酯(A11)的重量为0.02~2.0毫摩尔/g的情况下,适当地发生交联反应,色调剂的耐热粘附性良好。

[0125] 本发明的色调剂粘结剂中,聚酯(A11)中的碳-碳双键量是在合计1g的构成聚酯(A11)的醇成分、羧酸成分等原料中所包含的碳-碳双键的毫摩尔数。

[0126] 例如作为聚酯树脂的原料使用富马酸(0.1g)和双酚A·PO₂摩尔加成物(0.9g)的情况下,相对于合计1g的原料,含有1个碳-碳双键、具有0.1g分子量为116的富马酸,因此碳-碳双键为 $0.1/116 \times 1000 = 0.86$ 毫摩尔/g。

[0127] 例如作为聚酯树脂的原料使用富马酸(0.3g)和双酚A·PO₂摩尔加成物(0.7g)的情况下,相对于合计1g的原料,含有1个碳-碳双键、具有0.3g分子量为116的富马酸,因此碳-碳双键为 $0.3/116 \times 1000 = 2.59$ 毫摩尔/g。

[0128] 从带电稳定性和耐热保存性的方面出发,聚酯(A1)的酸值优选为0.1~30mgKOH/g、更优选为0.1~25mgKOH/g、进一步优选为0.1~10mgKOH/g、特别优选为1~10mgKOH/g。酸值为0.1mgKOH/g以上时,带电稳定性良好,酸值为30mgKOH/g以下时,耐热保存性良好。

[0129] 聚酯(A1)的酸值可以利用JIS K0070(1992)中规定的方法进行测定。

[0130] 本发明的色调剂粘结剂包含乙烯基树脂(B)作为必要成分。

[0131] 乙烯基树脂(B)是以单体(a)作为必要构成单体的聚合物,构成乙烯基树脂(B)的单体中的单体(a)的重量比例以乙烯基树脂(B)的重量为基准为15~99重量%。

[0132] 上述的单体(a)是具有链状烃基的碳原子数21~40的(甲基)丙烯酸酯。碳原子数若小于21则耐热保存性变差,碳原子数若大于40则低温定影性变差。

[0133] 作为单体(a),可以举出具有直链烷基(碳原子数18~36)的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二十九烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯和(甲基)丙烯酸三十二烷基酯等]、以及具有支链烷基(碳原子数18~36)的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸2-癸基十四烷基酯等]。

[0134] 这些之中,从兼顾色调剂的耐热保存性、低温定影性、耐热粘附性、粉碎性和图像强度的方面出发,优选具有直链烷基(碳原子数18~36)的(甲基)丙烯酸酯,更优选具有直链烷基(碳原子数18~30)的(甲基)丙烯酸酯,进一步优选(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯和(甲基)丙烯酸三十烷基酯,特别优选丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯和丙烯酸二十四烷基酯。

[0135] 单体(a)可以单独使用一种,也可以将两种以上合用。

[0136] 乙烯基树脂(B)中,从色调剂的耐热粘附性、耐热保存性、粉碎性和带电稳定性的方面出发,作为构成单体,除了上述单体(a)以外,还可以含有具有乙烯基的碳原子数6以下

的单体(b)作为构成单体。

[0137] 作为单体(b),可以举出碳原子数6以下的(甲基)丙烯酸系单体[(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯和丙烯酸乙基-2-(羟基甲基)酯等]、碳原子数6以下的乙烯基酯单体[醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯等]、碳原子数6以下的脂肪族烃系乙烯基单体[乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯和1,5-己二烯等]、具有腈基的碳原子数6以下的单体[(甲基)丙烯腈等]等。

[0138] 这些之中,优选为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈。

[0139] 单体(b)可以单独使用一种,也可以将两种以上合用。

[0140] 乙烯基树脂(B)中,从耐热保存性、耐热粘附性的方面出发,作为构成单体,也可以含有上述单体(a)和单体(b)以外的单体(d),作为单体(d),优选为具有下述单体作为构成单体的单体:苯乙烯系单体(d1);碳原子数大于6的(甲基)丙烯酸系单体中的除单体(a)以外的(甲基)丙烯酸系单体(d2);碳原子数大于6的乙烯基酯单体(d3);以及具有选自腈基、氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯基和缩二脲基组成的组中的至少一种官能团和烯键式不饱和键的碳原子数大于6的单体(d4);等等。单体(d)可以单独使用一种,也可以将两种以上合用。

[0141] 作为苯乙烯系单体(d1),可以举出苯乙烯、烷基的碳原子数为1~3的烷基苯乙烯(例如 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯等)等。

[0142] 这些之中,优选为苯乙烯。

[0143] 作为(甲基)丙烯酸系单体(d2),可以举出烷基的碳原子数为4~17的(甲基)丙烯酸烷基酯[(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯和(甲基)丙烯酸月桂酯等]、烷基的碳原子数为4~17的(甲基)丙烯酸羟烷基酯、烷基的碳原子数为4~17的含有氨基烷基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等]、碳原子数8~20的不饱和羧酸和多元醇的酯[乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6己二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等]等。

[0144] 这些之中,优选(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯和这些的2种以上的混合物。

[0145] 作为乙烯基酯单体(d3),可以举出碳原子数7~15的脂肪族乙烯基酯和碳原子数9~15的芳香族乙烯基酯(例如甲基-4-乙烯基苯甲酸酯等)等。

[0146] 作为具有选自腈基、氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯基和缩二脲基组成的组中的至少一种官能团和烯键式不饱和键的碳原子数大于6的单体(d4),可以举出具有氨基甲酸酯基的单体(d41)、具有脲基的单体(d42)、具有酰胺基的单体(d43)、具有酰亚胺基的单体(d44)、具有脲基甲酸酯基的单体(d45)和具有缩二脲基的单体(d46)等。

[0147] 作为具有氨基甲酸酯基的单体(d41),可以举出使具有烯键式不饱和键的碳原子数2~22的醇(甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙烯醇等)和碳原子数1~30的异氰酸酯利用公知的方法反应而得到的单体、以及使碳原子数1~26的醇和具有烯键式不饱和键的碳原子数1~30的异氰酸酯利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0148] 作为碳原子数1~30的异氰酸酯,可以举出单异氰酸酯化合物(苯磺酰基异氰酸酯、对甲苯磺酰基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、对氯苯基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、己基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、辛基异氰酸酯、2-乙基己基异氰酸酯、十二烷基异氰酸酯、金刚烷基异氰酸酯、2,6-二甲基苯基异氰酸酯、3,5-二甲基苯基异氰酸酯和2,6-二丙基苯基异氰酸酯等)、脂肪族二异氰酸酯化合物(三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等)、脂环族二异氰酸酯化合物(1,3-环戊烯二异氰酸酯,1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯和氢化四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等)、以及芳香族二异氰酸酯化合物(苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯和苯二亚甲基二异氰酸酯等)等。

[0149] 作为碳原子数1~26的醇,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、戊醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、月桂醇、十二烷醇、肉豆蔻醇、十五烷醇、鲸蜡醇、十七烷醇、硬脂醇、异硬脂醇、反油醇、油烯基醇、亚麻油醇、亚麻醇、十九烷醇、二十一烷醇、山嵛醇、瓢儿菜醇等。

[0150] 作为具有烯键式不饱和键的碳原子数1~30的异氰酸酯,可以举出2-异氰酸根合乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-[0-(1'-甲基亚丙基氨基)羧基氨基]乙酯、2-[(3,5-二甲基吡啶基)羧基氨基]乙基(甲基)丙烯酸酯和1,1-(双(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯等。

[0151] 作为具有脲基的单体(d42),可以举出使碳原子数3~22的胺[作为一元胺,例如伯胺(正丁胺、叔丁胺、丙胺和异丙胺等)、仲胺(二乙胺、二正丙胺和二正丁胺等)、苯胺和环己胺等]和具有烯键式不饱和键的碳原子数1~30的异氰酸酯利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0152] 作为具有酰胺基的单体(d43),可以举出使碳原子数1~30的胺和具有烯键式不饱和键的碳原子数3~30的羧酸(丙烯酸和甲基丙烯酸等)利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0153] 作为具有酰亚胺基的单体(d44),可以举出使氨和具有烯键式不饱和键的碳原子数4~10的羧酸酐(马来酸酐和二丙烯酸酐等)利用公知的方法反应而得到的单体、以及使碳原子数1~30的伯胺和具有烯键式不饱和键的碳原子数4~10的羧酸酐利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0154] 作为具有脲基甲酸酯基的单体(d45),可以举出使具有氨基甲酸酯基的单体(d41)和碳原子数1~30的异氰酸酯利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0155] 作为具有缩二脲基的单体(d46),可以举出使具有脲基的单体(d42)和碳原子数1~30的异氰酸酯利用公知的方法反应而得到的单体等。

[0156] 通过使用单体(d4),可以将选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯基和缩二脲基组成的组中的至少一种官能团导入至乙烯基树脂(B)中。

[0157] 需要说明的是,作为将选自由氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯

基和缩二脲基组成的组中的至少一种官能团导入至乙烯基树脂(B)中的方法,除了使用上述单体(d41)~(d46)的方法以外,还可以使用以下的方法。

[0158] 首先,使用于得到单体(d41)~(d46)的两种化合物(具有烯键式不饱和键的化合物和另一化合物)中的具有烯键式不饱和键的化合物与单体(a)反应。接着,使另一化合物与上述具有烯键式不饱和键的化合物和单体(a)的聚合物反应。通过以上的过程,“具有烯键式不饱和键的化合物和单体(a)的聚合物”与“另一化合物”键合而得到乙烯基树脂(B)。在该反应时,由于“具有烯键式不饱和键的化合物和单体(a)的聚合物”与“另一化合物”通过氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯基或缩二脲基而键合,因此能够向乙烯基树脂(B)中导入选自氨基甲酸酯基、脲基、酰胺基、酰亚胺基、脲基甲酸酯基和缩二脲基组成的组中的至少一种官能团。

[0159] 在上述方法的情况下,作为构成乙烯基树脂(B)的单体,并非使用单体(d4),但由于所得到的化合物相同,因此方便起见,表示为使用了单体(d4)。

[0160] 这些单体(d4)中,优选为2-异氰酸根合乙基(甲基)丙烯酸酯和甲醇的反应物、以及2-异氰酸根合乙基(甲基)丙烯酸酯和二正丁胺的反应物。

[0161] 这些单体(d)中,从低温定影性、耐热保存性、粉碎性和原料价格的方面出发,优选苯乙烯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、2-异氰酸根合乙基(甲基)丙烯酸酯和甲醇的反应物、以及2-异氰酸根合乙基(甲基)丙烯酸酯和二正丁胺的反应物,进一步优选为苯乙烯。

[0162] 乙烯基树脂(B)中,作为构成单体,还可以含有上述单体(a)、单体(b)和单体(d)以外的其他单体,例如可以举出二乙烯基苯和烷基烯丙基磺基琥珀酸钠盐等。

[0163] 如上所述,构成乙烯基树脂(B)的单体中的单体(a)的重量比例以乙烯基树脂(B)的重量为基准为15~99重量%。若小于15重量%则低温定影性变差,若大于99重量%则耐热粘附性变差。

[0164] 进一步从兼顾低温定影性、耐热粘附性和耐热保存性的方面出发,上述重量比例优选为30~99重量%、更优选为50~98重量%、进一步优选为55~97重量%、特别优选为60~95重量%。

[0165] 从耐热保存性的方面出发,构成乙烯基树脂(B)的单体中优选进一步包含单体(b),更优选进一步包含单体(d),单体(b)和单体(d)的合计以乙烯基树脂(B)的重量为基准更优选为2~50重量%。

[0166] 从耐热保存性和带电稳定性的方面出发,本发明的色调剂粘结剂中的乙烯基树脂(B)优选满足下述关系式(2)。

[0167] 关系式(2): $1.1 \leq |SP(x) - SP(a)| \leq 8.0$

[0168] 关系式(2)中,SP(a)为单体(a)的均聚物的溶解度参数(以下简称为SP值),SP(x)为单体(a)以外的全部单体的聚合物的SP值。

[0169] 需要说明的是,本发明的色调剂粘结剂中的SP值(cal/cm^3)^{0.5}为利用由Robert F Fedors等人所著的Polymer engineering and science第14卷、151~154页中记载的方法计算出的在25℃的值。

[0170] 另外,从制成色调剂后的耐热保存性的方面出发,更优选满足 $1.5 \leq |SP(x) - SP(a)| \leq 6.0$ 。

[0171] 从兼顾低温定影性、耐热粘附性、耐热保存性的方面出发,制造本发明的色调剂粘结剂时的聚酯(A1)与乙烯基树脂(B)的重量比[(A1)/(B)]优选为5/95~50/50、更优选为7/93~45/60、进一步优选为12/88~38/62。

[0172] 另外,在乙烯基树脂(B)包含THF不溶成分的情况下,THF不溶成分的含量优选为1.0重量%以下,更优选为0.1~1.0重量%。

[0173] 需要说明的是,从低温定影性的方面出发,乙烯基树脂(B)优选不包含THF不溶成分。

[0174] 从耐热保存性和带电性的方面出发,乙烯基树脂(B)的酸值优选为40以下、更优选为0~20、进一步优选为0~5。

[0175] 乙烯基树脂(B)的酸值可以利用JIS K0070中规定的方法进行测定。

[0176] 从兼顾色调剂的耐热保存性以及低温定影性的方面出发,乙烯基树脂(B)的THF可溶成分的Mn优选为1,000~300,000。

[0177] 从兼顾色调剂的耐热粘附性、耐热保存性、以及低温定影性的方面出发,乙烯基树脂(B)的THF可溶成分的Mw优选为1,000~300,000。

[0178] 关于乙烯基树脂(B)的Mn和Mw的测定,可以利用与聚酯树脂相同的方法进行测定。

[0179] 本发明的色调剂粘结剂中的乙烯基树脂(B)可以通过将含有单体(a)、根据需要使用的单体(b)和单体(d)的单体组合物利用公知的方法(日本特开平5-117330号公报等所记载的方法)进行聚合而制造。例如,可以通过使上述单体在溶剂(甲苯等)中与自由基反应引发剂(偶氮二异丁腈等)一起进行反应的溶液聚合法来合成。

[0180] 另外,自由基反应引发剂也可以使用上述记载的自由基反应引发剂(c)。另外,作为自由基反应引发剂(c)的优选物也与上述记载相同。

[0181] 另外,本发明的色调剂粘结剂可以在不妨碍本发明效果的范围内包含上述乙烯基树脂(B)聚合时所使用的化合物及其残渣。

[0182] 本发明的色调剂粘结剂通过将聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)利用后述的方法进行混合等而得到,优选为在将具有碳-碳双键的聚酯(A11)和乙烯基树脂(B)混合的状态下使来自具有碳-碳双键的聚酯(A11)的碳-碳双键彼此交联而成的色调剂粘结剂。从聚酯树脂(A)的交联反应容易在短时间内变得均匀、兼顾低温定影性、耐热粘附性和耐热保存性的方面出发,优选利用该方法得到的色调剂粘结剂。

[0183] 需要说明的是,本发明的色调剂粘结剂中可以包含聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)以外的树脂以及公知的添加剂(防粘剂等)。

[0184] 本发明的色调剂粘结剂在通过差示扫描量热测定(也称为DSC测定)得到的差示扫描量热曲线中优选在40~100℃的范围具有至少1个来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(Tm),更优选在45~80℃的范围具有至少1个上述峰顶温度(Tm)。上述峰顶温度(Tm)处于上述范围时,色调剂粘结剂的低温定影性、耐热保存性和光泽性的平衡良好。这是由于,在来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(Tm)下,乙烯基树脂(B)迅速熔融,使色调剂粘结剂粘度降低;还由于在制成色调剂时要满足必要的保存稳定性。

[0185] 但是,来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(Tm)是使用差示扫描量热计进行测定的下述差示扫描量热曲线中的表示来自乙烯基树脂(B)的吸热峰的峰顶的温度,所述差示扫描量热曲线是将色调剂粘结剂在30℃保持10分钟,以10℃/分钟的条件进行从30℃到150

℃的第1次升温,接着在150℃保持10分钟,接着以10℃/分钟的条件冷却至0℃,接着在0℃保持10分钟,接着以10℃/分钟的条件进行从0℃到150℃的第2次升温时的第2次升温过程中的差示扫描量热曲线。另外,来自乙烯基树脂(B)的吸热峰具有2个以上的情况下,(T_m)为根据各吸热峰计算出的吸热量最大的吸热峰的峰顶温度。

[0186] 色调剂粘结剂的吸热峰顶温度(T_m)可以通过调整构成乙烯基树脂(B)的单体(a)的碳原子数;调整构成乙烯基树脂(B)的单体(a)的重量比例;满足关系式(2);等等,而调整为上述的优选的范围。通常,通过增加单体(a)的碳原子数、增加单体(a)的重量比例、增加乙烯基树脂(B)的重均分子量来提高吸热峰顶温度(T_m)。另外,乙烯基树脂(B)的含量少的情况下,聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的SP值之差增大,由此使吸热峰顶温度(T_m)不容易降低。

[0187] 吸热峰顶温度(T_m)是使用差示扫描量热计在下述条件下测定出的值。作为差示扫描量热计,可以使用例如TA Instruments株式会社制造的DSC Q20等。

[0188] <测定条件>

[0189] (1)在30℃保持10分钟

[0190] (2)以10℃/分钟升温至150℃

[0191] (3)在150℃保持10分钟

[0192] (4)以10℃/分钟冷却至0℃

[0193] (5)在0℃保持10分钟

[0194] (6)以10℃/分钟升温至150℃

[0195] (7)对利用(6)的过程测定出的差示扫描量热曲线的各吸热峰进行分析。

[0196] 从制成药剂后的耐粘附性、低温定影性、图像强度的方面出发,本发明的色调剂粘结剂的储能模量G' 优选满足关系式(1)。

[0197] 关系式(1): $1.2 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.6$

[0198] 其中,计算值为将小数点后第2位四舍五入而求出的值。

[0199] 更优选满足关系式(1-2): $1.3 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.4$,进一步优选满足关系式(1-3): $1.4 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.2$,特别优选满足关系式(1-4): $1.4 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.0$ 。

[0200] 关系式(1)和关系式(1-2)~(1-4)中,G'_{T_m-10}是色调剂粘结剂的温度为(T_m-10)℃时的色调剂粘结剂的储能模量(Pa),G'_{T_m+30}是色调剂粘结剂的温度为(T_m+30)℃时的色调剂粘结剂的储能模量(Pa)。

[0201] $\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$ 可以通过聚酯(A1)和乙烯基树脂(B)的重量比、乙烯基树脂(B)的重均分子量、单体(a)、单体(b)或单体(d)的种类和量进行调整。具体地说,可以通过减小聚酯(A1)的重量比、降低乙烯基树脂(B)的重均分子量、降低单体(b)或单体(d)的极性、增加单体(a)或单体(b)的量、减少单体(d)的量等方法而提高 $\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$ 。

[0202] 本发明的色调剂粘结剂中的储能模量G' 使用下述粘弹性测定装置在下述条件下进行测定。

[0203] 装置:ARES-24A(Rheometric公司制造)

[0204] 夹具:25mm平行板

[0205] 频率:1Hz

[0206] 变形率:5%

[0207] 升温速度:5℃/min

[0208] 本发明的色调剂粘结剂在进行差示扫描量热测定(DSC)时得到的差示扫描量热曲线中优选在-30℃~80℃的温度范围具有至少1个表示玻璃化转变温度(T_g)的拐点。另外,表示玻璃化转变温度(T_g)的拐点更优选处于35~65℃的温度范围。表示玻璃化转变温度(T_g)的拐点处于-30℃以上的温度范围的情况下,耐热保存性良好;处于80℃以下的温度范围的情况下,定影性良好。

[0209] 需要说明的是,玻璃化转变温度(T_g)可以利用ASTM D3418-82中规定的方法(DSC法)来确定。玻璃化转变温度(T_g)可以使用例如TA Instruments株式会社制造的DSC Q20等。

[0210] <测定条件>

[0211] (1)以20℃/分钟从30℃升温至150℃

[0212] (2)在150℃保持10分钟

[0213] (3)以20℃/分钟冷却至-35℃

[0214] (5)在-35℃保持10分钟

[0215] (6)以20℃/分钟升温至150℃

[0216] (7)对利用(6)的过程测定出的差示扫描量热曲线进行分析。

[0217] 本发明的色调剂粘结剂有时会包含THF不溶成分。

[0218] 从兼顾光泽性、耐热粘附性和低温定影性的方面出发,本发明的色调剂粘结剂中的THF不溶成分的含量(重量%)优选为50重量%以下、更优选为30重量%以下、进一步优选为15重量%以下、特别优选为0.1~10重量%。

[0219] 本发明的色调剂粘结剂中的THF不溶成分的含量(重量%)是利用下述方法求出的。

[0220] 向0.5g试样中加入50mL的THF,搅拌回流3小时。冷却后,利用玻璃过滤器滤出不溶成分,将玻璃过滤器上的树脂成分在80℃减压干燥3小时。将玻璃过滤器上的干燥后的树脂成分的重量作为THF不溶成分的重量,将由试样的重量减去THF不溶成分的重量而得到的重量作为THF可溶成分的重量,计算出THF不溶成分和THF可溶成分的重量%。

[0221] 从兼顾色调剂的耐热保存性和低温定影性的方面出发,本发明的色调剂粘结剂的THF可溶成分的Mn优选为500~24,000、更优选为700~17,000、进一步优选为900~12,000。

[0222] 从兼顾色调剂的耐热粘附性和低温定影性的方面出发,本发明的色调剂粘结剂的THF可溶成分的Mw优选为5,000~120,000、更优选为7,000~100,000、进一步优选为9,000~90,000、特别优选为10,000~80,000。

[0223] 从兼顾色调剂的耐热粘附性、耐热保存性、以及低温定影性的方面出发,本发明的色调剂粘结剂的THF可溶成分的分子量分布Mw/Mn优选为2~30、更优选为2.5~28、进一步优选为3~26。

[0224] 本发明的色调剂粘结剂中的有机溶剂的含量基于色调剂粘结剂的重量优选为50~2000ppm。有机溶剂含量为2000ppm以下时,耐热保存性和异味良好;为50ppm以上时,耐热粘附性和光泽性良好。色调剂粘结剂中的有机溶剂的含量更优选为100~1500ppm、进一步优选为150~1000ppm、特别优选为200~500ppm。

[0225] 特别是即使在采用使聚酯(A1)利用自由基反应引发剂(c)进行交联反应而产生自由基反应引发剂(c)的分解物的反应的情况下,通过使作为所产生的分解物的有机溶剂含量处于上述范围,也能够得到异味、耐热粘附性、粉碎性、图像强度和流动性优异的色调剂。

[0226] 作为控制有机溶剂含量的方法,例如可以举出聚酯树脂(A)、乙烯基树脂(B)和色调剂粘结剂制造时的(1)有机溶剂用量的控制、(2)引发剂量的控制(引发剂分解物的控制)、(3)基于(1)和(2)中使用的有机溶剂以及引发剂分解残渣的脱溶剂的控制等。

[0227] (3)中,作为对有机溶剂进行脱溶剂的方法以及对引发剂分解残渣进行脱溶剂的方法没有特别限定,可以举出将色调剂粘结剂粉碎并将粉碎物供给至双螺杆挤出机中,一边进行熔融传送一边从排气口进行减压的方法。此时,可以通过调整熔融温度、轴转速、真空度等来控制色调剂粘结剂中的有机溶剂量。另外,也可以通过将色调剂粘结剂在任意的温度下进行减压操作来进行脱溶剂。另外,也可以使用搅拌机进行搅拌并同时减压。此时,可以通过调整温度、真空度、搅拌速度等来控制色调剂粘结剂中的有机溶剂量。关于脱溶剂的温度,优选为20~200℃、更优选为30~170℃、进一步优选为40~160℃。关于脱溶剂的真空度,优选为0.01~100kPa、更优选为0.1~95kPa、进一步优选为1~90kPa。

[0228] 另一方面,也可以一边利用双螺杆挤出机使原料反应,一边同时从排气口进行减压。另外,在将原料投入到反应容器中进行反应的情况下,也可以利用在反应后直接通过减压操作来脱溶剂的方法来进行脱溶剂。此时,可以通过对与上述同样的项目进行调整来控制色调剂粘结剂中的有机溶剂量。

[0229] 或者,可以通过将色调剂粘结剂粉碎并将粉碎物加入到根据作为脱溶剂对象的有机溶剂的种类进行了温度和压力(常压或减压)调整的干燥机中进行色调剂粘结剂中的有机溶剂量的控制。

[0230] 另外,在短时间内脱溶剂的方法不容易引起聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)的酯交换反应、耐热粘附性和低温定影性良好,因而是优选的。

[0231] 需要说明的是,有机溶剂的含量(ppm)可以在例如气相色谱分析、气相质谱分析等的下述条件下进行测定。

[0232] 实施例和比较例的色调剂粘结剂中的有机溶剂的含量在下述条件下进行测定。

[0233] [气相色谱分析测定条件]

[0234] 气相色谱仪:Agilent 6890N

[0235] 质谱仪:Agilent 5973inert

[0236] 柱:ZB-WAX(液相:(14%-氰基丙基-苯基)甲基聚硅氧烷)0.25mm×30m df=1.0μm

[0237] 柱温度:70℃→300℃(10℃/分钟)

[0238] 注射温度:200℃

[0239] 分流比:50:1

[0240] 注入量:1μL

[0241] 氮流量:1mL/分钟

[0242] 检测器:MSD

[0243] 作为色调剂粘结剂所含有的有机溶剂没有特别限制,可以举出例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、二丙酮醇、2-乙基己醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、乙腈、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二乙醚、二异

丙醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧六环、1,3-四氢呋喃、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、己烷、戊烷、苯、庚烷、甲苯、二甲苯、甲酚、氯苯、苯乙烯、乙酸异丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸甲酯、环己醇、环己酮、甲基环己醇、甲基环己酮、二氯甲烷、邻二氯苯、二甲基亚砷、乙酸酐、乙酸、六甲基磷酸三酰胺、三乙胺、吡啶、苯乙酮、叔己醇、叔戊基醇和叔丁氧基苯等。

[0244] 这些之中,从耐热保存性和异味的方面出发,优选碳原子数为2~10的化合物,更优选碳原子数为3~8的化合物,进一步优选丙酮、异丙醇和叔丁醇。

[0245] 对色调剂粘结剂的制造方法进行说明。

[0246] 色调剂粘结剂只要含有聚酯树脂(A)和乙烯基树脂(B)就没有特别限定,例如将上述聚酯树脂(A)和上述乙烯基树脂(B)、添加剂混合时的混合方法可以为通常进行的公知的方法,作为混合方法,可以举出粉体混合、熔融混合和溶剂混合等。另外,聚酯树脂(A)、乙烯基树脂(B)和根据需要使用的添加剂可以在制造色调剂时同时进行混合。该方法中,优选均匀混合、不必进行溶剂去除的熔融混合。

[0247] 作为进行粉体混合时的混合装置,可以举出亨舍尔混合机、诺塔混合器和班伯里混炼机等。优选亨舍尔混合机。

[0248] 作为进行熔融混合时的混合装置,可以举出反应槽等分批式混合装置和连续式混合装置。为了在适当的温度下在短时间内均匀地混合,优选连续式混合装置。作为连续式混合装置,可以举出静态混合器、挤出机、连续捏合机和三辊混合机等。

[0249] 作为溶剂混合的方法,有下述方法:将上述聚酯树脂(A)和上述乙烯基树脂(B)溶解在溶剂(乙酸乙酯、THF和丙酮等)中,使其均匀化,之后进行脱溶剂和粉碎的方法;将上述聚酯树脂(A)和上述乙烯基树脂(B)溶解在溶剂(乙酸乙酯、THF和丙酮等)中,使其分散于水中,之后进行造粒和脱溶剂的方法;以及在乙烯基树脂(B)和聚酯(A11)熔融混合的同时进行聚酯(A11)的交联的方法;等等。

[0250] 其中优选在乙烯基树脂(B)和聚酯(A11)熔融混合的同时进行聚酯(A11)的交联的方法,作为用于进行该熔融混合的具体方法,有下述方法:将聚酯(A11)和乙烯基树脂(B)的混合物以一定速度注入至双螺杆挤出机中,同时还以一定速度注入自由基反应引发剂(c),一边在100~200℃的温度进行混炼传送一边进行反应;等等。

[0251] 此时,作为投入或注入到双螺杆挤出机中的反应原料的聚酯(A11)和乙烯基树脂(B)可以分别从树脂反应溶液中在不进行冷却的状态下直接注入到挤出机中,另外也可以通过先将所制造的树脂冷却、粉碎并将粉碎物供给至双螺杆挤出机中来进行。

[0252] 另外,进行熔融混合的方法并不限于这些具体例示的方法,当然也可以通过例如下述方法等适宜的方法来进行:向反应容器中投入原料,加热至呈溶液状态的温度,进行混合。

[0253] 本发明的色调剂含有本发明的色调剂粘结剂。

[0254] 本发明的色调剂除了含有本发明的色调剂粘结剂以外,根据需要还可以含有选自着色剂、防粘剂、电荷控制剂和流动化剂等中的1种以上的公知的添加剂。

[0255] 作为着色剂,可以使用作为色调剂用着色剂使用的所有染料和颜料等。可以举出

例如炭黑、铁黑、苏丹黑SM、坚牢黄G、联苯胺黄、颜料黄、Indofast橙、Irgazin红、对硝基苯胺红、甲苯胺红、胭脂红FB、颜料橙R、色淀红2G、若丹明FB、若丹明B色淀、甲基紫B色淀、酞菁蓝、颜料蓝、亮绿、酞菁绿、油黄GG、KayasetYG、Orasol棕B和油粉红OP等,着色剂中,它们可以为单独的,也可以将2种以上混合。另外,可以根据需要含有磁粉(铁、钴、镍等强磁性金属的粉末或者磁铁矿、赤铁矿、铁素体等化合物)而兼具作为着色剂的功能。

[0256] 相对于本发明的色调剂粘结剂100重量份,着色剂的含量优选为1~40重量份、更优选为3~10重量份。需要说明的是,在使用磁粉的情况下,其优选为20~150重量份、更优选为40~120重量份。

[0257] 作为防粘剂,优选利用流动性试验仪测定的流动软化点(T_{1/2})为50~170℃的防粘剂,可以举出低分子量聚丙烯、低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯聚乙烯共聚物、聚烯烃蜡、微晶蜡、固体石蜡、费托蜡等脂肪族烃系蜡和这些的氧化物、巴西棕榈蜡、褐煤蜡、沙索蜡(sasol wax)和这些的脱氧蜡、脂肪酸酯蜡等酯蜡、脂肪酰胺类、脂肪酸类、高级醇类、脂肪酸金属盐和这些的混合物等。

[0258] 防粘剂的流动软化点(T_{1/2})在以下条件下进行测定。

[0259] <流动软化点(T_{1/2})的测定方法>

[0260] 使用降落式流动性试验仪[例如株式会社岛津制作所制造,CFT-500D],将1g测定试样以6℃/分钟的升温速度进行加热,同时利用柱塞施加1.96MPa的负荷,从直径1mm、长度1mm的喷嘴中挤出,描绘出“柱塞降落量(流动值)”和“温度”的曲线图,从曲线图中读取与柱塞降落量的最大值的1/2所对应的温度,将该值(测定试样的一半流出时的温度)作为流动软化点(T_{1/2})。

[0261] 作为聚烯烃蜡,可以举出烯烃(例如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-己烯、1-十二碳烯、1-十八碳烯和这些的混合物等)的(共)聚合物[包括通过(共)聚合得到的聚烯烃和热降解型聚烯烃]、利用氧和/或臭氧得到的烯烃的(共)聚合物的氧化物、烯烃的(共)聚合物的马来酸改性物[例如马来酸及其衍生物(马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单丁酯和马来酸二甲酯等)改性物]、烯烃与不饱和羧酸[(甲基)丙烯酸、衣康酸和马来酸酐等]和/或不饱和羧酸烷基酯[(甲基)丙烯酸烷基(烷基的碳原子数1~18)酯和马来酸烷基(烷基的碳原子数1~18)酯等]等的共聚物、以及沙索蜡(sasol wax)等。

[0262] 作为高级醇,是碳原子数30~50的脂肪族醇等,可以举出例如三十烷醇。作为脂肪酸,为碳原子数30~50的脂肪酸等,可以举出例如三十酸。

[0263] 作为电荷控制剂,可以举出尼格洛辛染料、含有叔胺作为侧链的三苯甲烷染料、季铵盐、多元胺树脂、咪唑衍生物、含季铵碱聚合物、金属络合偶氮染料、酞菁铜染料、水杨酸金属盐、二苯乙醇酸的硼络合物、含磺酸基聚合物、含氟聚合物、和含卤素取代芳香环的聚合物等。

[0264] 作为流动化剂,可以举出胶态二氧化硅、氧化铝粉末、氧化钛粉末和碳酸钙粉末等。

[0265] 色调剂中的色调剂粘结剂的含量基于色调剂重量优选为30~97重量%、更优选为40~95重量%、进一步优选为45~92重量%。

[0266] 着色剂的含量基于色调剂重量优选为0.05~60重量%、更优选为0.1~55重量%、进一步优选为0.5~50重量%。

[0267] 防粘剂的含量基于色调剂重量优选为0~30重量%、更优选为0.5~20重量%、进一步优选为1~10重量%。

[0268] 电荷控制剂的含量基于色调剂重量优选为0~20重量%、更优选为0.1~10重量%、进一步优选为0.5~7.5重量%。

[0269] 流动化剂的含量基于色调剂重量优选为0~10重量%、更优选为0~5重量%、进一步优选为0.1~4重量%。

[0270] 另外,添加剂的含量的总量基于色调剂重量优选为3~70重量%、更优选为4~58重量%、进一步优选为5~50重量%。

[0271] 通过使色调剂的组成比为上述的范围,能够容易地得到耐热粘附性、图像强度、耐热保存性、流动性、带电稳定性、耐弯折性和文件粘附性良好的色调剂。

[0272] 本发明的色调剂可以通过公知的混炼粉碎法、乳化转相法和聚合法等任一种方法得到。

[0273] 例如,在通过混炼粉碎法得到色调剂的情况下,将除流动化剂以外的构成色调剂的成分干式共混后进行熔融混炼,之后进行粗粉碎,最终使用喷射式粉碎机等进行微粒化,进一步进行分级,由此制成体积平均粒径(D50)优选为5~20 μm 的微粒,之后混合流动化剂,可制造出本发明的色调剂。

[0274] 需要说明的是,体积平均粒径(D50)使用库尔特计数器{例如商品名:MultisizerIII[Beckman Coulter株式会社制]}进行测定。

[0275] 另外,在通过乳化转相法得到色调剂的情况下,将除流动化剂以外的构成色调剂的成分溶解或分散在有机溶剂中,之后通过添加水等而进行乳化,接着进行分离、分级,可制造出本发明的色调剂。色调剂的体积平均粒径优选为3~15 μm 。

[0276] 本发明的色调剂根据需要与铁粉、玻璃珠、镍粉、铁素体、磁铁矿和利用树脂(丙烯酸树脂、有机硅树脂等)进行了表面涂布的铁素体等载体粒子混合而作为静电潜像的显影剂使用。在使用载体粒子的情况下,色调剂与载体粒子的重量比优选为1/99~99/1。另外,也可以不使用载体粒子,而通过与带电刮板等部件摩擦来形成静电潜像。

[0277] 需要说明的是,本发明的色调剂也可以不包含载体粒子。

[0278] 本发明的色调剂通过复印机、打印机等定影在支撑体(纸、聚酯膜等)上而成为记录材料。作为定影在支撑体上的方法,可以应用公知的热辊定影方法、闪光定影方法等。

[0279] 本发明的色调剂和色调剂粘结剂在电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中用于静电图像或磁潜像的显影。更详细地说,特别是用于适合于全彩色用途的静电图像或磁潜像的显影。

[0280] 实施例

[0281] 以下通过实施例和比较例进一步说明本发明,但本发明并不限于这些。以下,如果没有特别限定,“份”表示重量份。

[0282] <制造例1>[聚酯(A11-1)的制造]

[0283] 在带有冷却管、搅拌机和氮气导入管的反应槽中加入作为饱和醇成分(x)的双酚A·E02.0摩尔加成物741份和三羟甲基丙烷13份、作为饱和羧酸成分(w)的对苯二甲酸119份和己二酸120份、以及作为催化剂的二异丙氧基双(三乙醇胺)合钛2.5份,在230℃在氮气流下一边蒸馏除去所生成的水一边进行2小时反应。接着在0.5~2.5kPa的减压下反应5小

时后,降温至180℃。加入作为阻聚剂的叔丁基邻苯二酚1份,进一步加入作为不饱和羧酸成分(y)的富马酸86份,在0.5~2.5kPa的减压下反应8小时后取出,得到聚酯(A11-1)。

[0284] 利用上述方法测定的聚酯(A11-1)的玻璃化转变温度为37℃、峰值分子量为11000、酸值为3mgKOH/g、双键量为0.69毫摩尔/g。

[0285] <制造例2~8>[聚酯(A11-2)~(A11-8)的制造]

[0286] 在带有冷却管、搅拌机和氮气导入管的反应槽中投入表1中记载的醇成分(x)、饱和羧酸成分(w)和不饱和羧酸成分(y),除此以外与制造例1同样地进行反应,得到聚酯(A11-2)~(A11-8)。表1中记载了所得到的聚酯(A11-2)~(A11-8)的玻璃化转变温度、峰值分子量、酸值、双键量。

[0287] <比较制造例1>[聚酯(A11'-1)的制造]

[0288] 在带有冷却管、搅拌机和氮气导入管的反应槽中投入表1中记载的醇成分(x)和饱和羧酸成分(w),除此以外与制造例1同样地进行反应,得到不具有碳-碳双键的聚酯(A11'-1)。表1中记载了所得到的聚酯(A11'-1)的玻璃化转变温度、峰值分子量、酸值、双键量。

[0289] <比较制造例2>[聚酯(A11'-2)的制造]

[0290] 在带有冷却管、搅拌机和氮气导入管的反应槽中投入作为饱和醇成分(x)的丙二醇710份、作为饱和羧酸成分(w)的对苯二甲酸775份、作为催化剂的二异丙氧基双(三乙醇胺)合钛0.6份,在220℃在氮气流下一边蒸馏除去所生成的水和过量的丙二醇一边反应4小时。进一步在0.5~2.5kPa的减压下反应10小时后取出,得到不具有碳-碳双键的聚酯(A11'-2)。另外,未反应而被回收的丙二醇为325份(因此,表1的丙二醇量记载为385份)。表1中记载了所得到的聚酯(A11'-2)的玻璃化转变温度、峰值分子量、酸值、双键量。

[0291]

[表 1]

聚酯(A11)		制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5	制造例 6	制造例 7	制造例 8	比较 制造例 1 (A11'-1)	比较 制造例 2 (A11'-2)
组成 (重量份)	饱和羧酸 成分(w)	119	132	413	273	192	153	100	112	288	775
	己二酸	120	142	81	-	123	118	95	106	65	-
	偏苯三酸酐	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-
	富马酸	86	48	128	48	19	-	-	81	-	-
	丙烯酸	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	十二烯基琥珀酸酐	-	-	-	-	-	-	166	-	-	-
	双酚 A·EO2.0 摩尔加 成物	741	733	-	739	729	755	675	755	-	-
	3-甲基-1,5-戊二醇	-	-	489	-	-	-	-	-	61	-
	三羟甲基丙烷	13	21	32	8	12	13	13	14	20	-
	双酚 A·PO2.0 摩尔加 成物	-	-	-	-	-	-	-	-	604	-
物性	丙二醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	385
	合计(重量份)	1079	1076	1143	1068	1075	1079	1049	1068	1072	1160
	玻璃化转变温度(°C)	37	35	-25	48	44	25	28	35	15	70
	峰值分子量 Mp	11,000	10,500	7,000	15,000	12,000	8,500	9,500	8,500	10,000	7,000
	酸值(mgKOH/g)	3	1	1	2	5	2	1	1	1	2
	双键量(毫摩尔/g)	0.69	0.38	0.96	0.39	0.15	0.51	0.60	0.65	0.00	0.00

[0292] <制造例9>[乙烯基树脂(B-1)的制造]

[0293] 向高压釜中投入二甲苯138份,用氮气置换后,在搅拌下在密闭状态下升温至170

℃。一边将高压釜内温度控制在170℃，一边用时3小时滴加二十二烷基丙烯酸酯[下文中简称为C22丙烯酸酯，日油株式会社制造，以下同样]450份、苯乙烯[出光兴产株式会社制造，以下同样]150份、丙烯腈[Nacalai Tesque株式会社制造，以下同样]150份、二叔丁基过氧化物[Perbutyl D、日油株式会社制造，以下同样]1.5份以及二甲苯100份的混合溶液，进行聚合。滴加后，将滴加管线用二甲苯12份清洗。进一步在该温度下保持4小时，完成聚合。在100℃下在0.5~2.5kPa的减压下进行3小时的脱溶剂，得到乙烯基树脂(B-1)。表2中记载了组成。

[0294] 利用上述方法测定的乙烯基树脂(B-1)的吸热峰顶温度为60℃、酸值为0mgKOH/g、重均分子量为14000、 $|\text{SP}(x) - \text{SP}(a)|$ 为 $3.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 。

[0295] <制造例10>[乙烯基树脂(B-2)的制造]

[0296] 向高压釜中投入二甲苯138份，用氮气置换后，在搅拌下在密闭状态下升温至170℃。将表2中记载的原料与二甲苯100份一起滴加至高压釜中，除此以外与制造例9同样地进行反应，得到乙烯基树脂(B-2)。表2中记载了所得到的乙烯基树脂(B-2)的吸热峰顶温度、酸值、重均分子量和 $|\text{SP}(x) - \text{SP}(a)|$ 。

[0297] 需要说明的是，作为丙烯酸硬脂基酯(a-2)使用了丙烯酸硬脂酯(丙烯酸十八烷基酯)、协荣社化学株式会社制。表2中简称为C18丙烯酸酯。

[0298] <制造例11>[乙烯基树脂(B-3)的制造]

[0299] 向高压釜中投入甲苯470份，用氮气置换后，在搅拌下在密闭状态下升温至105℃。一边将高压釜内温度控制在105℃一边用时2小时滴加C22丙烯酸酯500份、苯乙烯250份、丙烯腈250份、甲基丙烯酸[东京化成工业株式会社制]20份、烷基烯丙基磺基琥珀酸钠盐[Eleminol JS-2、三洋化成工业株式会社制]5份、甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯[karenz MOI、昭和电工株式会社制]19份、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯[Perbutyl O、日油株式会社制]3.7份以及甲苯240份的混合溶液，进行聚合。进一步在同温度下保持4小时完成聚合后，加入二正丁胺16份、铋系催化剂[日东化成工业株式会社制造，Neostann U-600]5份，在90℃下进行6小时反应。之后在100℃进行脱溶剂，得到乙烯基树脂(B-3)。表2中记载了所得到的乙烯基树脂(B-3)的吸热峰顶温度、酸值、重均分子量和 $|\text{SP}(x) - \text{SP}(a)|$ 。

[0300] <制造例12>[丙烯酸三十烷基酯的合成]

[0301] 在具备搅拌装置、加热冷却装置、温度计、空气导入管、减压装置、减水装置的反应容器中投入1-三十烷醇[东京化成工业株式会社制]50份、甲苯50份、丙烯酸12份[三菱化学株式会社制]、氢醌0.05份，进行搅拌将其均匀化。之后加入对甲苯磺酸2份，搅拌30分钟后，一边以30mL/分钟的流量吹入空气一边除去在100℃所生成的水，同时进行5小时反应。之后将反应容器内的压力调整为300mmHg，一边除去所生成的水一边进一步反应3小时。将反应溶液冷却到室温后，加入10重量%氢氧化钠水溶液30份，搅拌1小时后静置，分离有机相和水相。通过分液和离心分离操作获得有机相，投入氢醌0.01份，一边吹入空气一边在减压下除去溶剂，得到丙烯酸三十烷基酯(表2中简称为C30丙烯酸酯)。

[0302] <制造例13~16、比较制造例3~4>[乙烯基树脂(B-4)~(B-7)、(B'-1)、(B'-2)的制造]

[0303] 向高压釜中投入二甲苯138份，用氮气置换后，在搅拌下在密闭状态下升温至170℃。将表2中记载的原料与二甲苯100份一起滴加至高压釜中，除此以外与制造例9同样地进

行反应,得到乙烯基树脂(B-4)~(B-7)、(B'-1)、(B'-2)。表2中记载了所得到的乙烯基树脂(B-4)~(B-7)、(B'-1)、(B'-2)的吸热峰顶温度、酸值、重均分子量和 $|SP(x)-SP(a)|$ 。需要说明的是,由于乙烯基树脂(B'-1)和(B'-2)的单体(a)的含量小于15重量%,因此不属于乙烯基树脂(B),也未进行吸热峰温度测定。

[0304] 需要说明的是,乙酸乙烯酯(b-2)和丙烯酸丁酯(d-3)使用下述物质。

[0305] 乙酸乙烯酯:Japan Vam&Poal株式会社制造

[0306] 丙烯酸丁酯:东京化成工业株式会社制造,表2中简称为C4丙烯酸酯

[0307]

[表 2]		制造例 9	制造例 10	制造例 11	制造例 13	制造例 14	制造例 15	制造例 16	比较 制造例 3	比较 制造例 4
乙烯基树脂(B)		(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	(B-6)	(B-7)	(B'-1)	(B'-2)
组成 (重量份)	单体(a)	450	-	500	-	300	950	-	-	-
	C22 丙烯酸酯(a-1)	-	525	-	-	-	-	-	-	100
	C18 丙烯酸酯(a-2)	-	-	-	700	-	-	150	-	-
	C30 丙烯酸酯(a-3)	150	75	250	100	200	20	200	-	250
	丙烯腈(b-1)	-	-	-	200	500	-	500	-	500
组成 (重量份)	单体(b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	乙酸乙烯酯(b-2)	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸(b-3)	150	150	250	-	-	30	150	592	150
	苯乙烯(d-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯与二正丁胺的反应物(d-2)	-	-	35	-	-	-	-	-	-
组成 (重量份)	单体(d)	-	-	-	-	-	-	-	158	-
	C4 丙烯酸酯(d-3)	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	其他单体	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	烷基丙烯基磺基琥珀酸钠盐	1.5	0.3	-	0.8	0.2	1.0	0.5	2.0	0.6
	二叔丁基过氧化物(c-1)	-	-	3.7	-	-	-	-	-	-
构成乙烯基树脂(B)的单体中的单体(a)的重量比 例(重量%)	自由基反 应引发剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯 (c-2)	60	70	47	70	30	95	15	0	10
	物性	60	45	46	90	58	68	70	-	-
	吸热峰顶温度 Tm(°C)	0	0	10	0	0	0	0	0	0
	酸值(mgKOH/g)	14,000	38,000	100,000	24,000	45,000	18,000	34,000	8,000	31,000
SP(x)-SP(a) ((cal/cm ³) ^{0.5})		3.6	2.8	3.5	3.0	2.7	3.2	2.6	-	2.8

[0308] <实施例1>[色调剂粘结剂(C-1)的制造]

[0309] 将聚酯(A11-1) 32份和乙烯基树脂(B-1) 68份混合,以52kg/小时供给至双螺杆混

炼机[株式会社栗本铁工所制造,S5KRC捏合机]中,同时以0.52kg/小时供给作为自由基反应引发剂(c)的过氧化异丙基单碳酸叔丁酯(c-3)1.0份,在160℃下以90rpm混炼挤出7分钟进行交联反应,进一步从排气口以10kPa减压进行有机溶剂的除去,同时进行混合。通过将经混合得到的混合物冷却,得到实施例1的色调剂粘结剂(C-1)。

[0310] <实施例2~12>[色调剂粘结剂(C-2)~(C-12)的制造]

[0311] 将表3所示的重量份数的聚酯(A11)、乙烯基树脂(B)混合,供给至双螺杆混炼机中,同时供给自由基反应引发剂(c),与实施例1同样地进行交联反应和有机溶剂的除去,得到实施例2~12的色调剂粘结剂(C-2)~(C-12)。

[0312] 需要说明的是,表2和表3中的自由基反应引发剂(c)如下所述。

[0313] (c-1):二叔丁基过氧化物

[0314] (c-2):过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯

[0315] (c-3):过氧化异丙基单碳酸叔丁酯

[0316] (c-4):过氧化苯甲酸叔丁酯

[0317] <比较例1~5>[色调剂粘结剂(C'-1)~(C'-5)的制造]

[0318] 将表3所示的重量份数的聚酯(A11)或(A11')与乙烯基树脂(B)或乙烯基树脂(B')混合,与实施例1同样地供给至双螺杆混炼机中,同时供给自由基反应引发剂(c),与实施例1同样地进行交联反应,得到比较例1~5的色调剂粘结剂(C'-1)~(C'-5)。

[0319]

[表 3]

色调剂粘结剂(C)	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	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5
	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)	(C-9)	(C-10)	(C-11)	(C-12)	(C'-1)	(C'-2)	(C'-3)	(C'-4)	(C'-5)
混配 组成 (重量份)	(A11-1)	32	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	30
	(A11-2)	-	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-3)	-	-	15	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-4)	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-5)	-	-	-	-	50	-	-	-	80	30	-	-	-	-	-	-
	(A11-6)	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-7)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	25	-
	(A11'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
	(A11'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-
乙烯基树脂 (B)	(B-1)	68	77	-	75	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-
	(B-2)	-	-	85	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	(B-4)	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-5)	-	-	-	-	-	95	-	80	-	70	-	-	-	-	-	-
	(B-6)	-	-	-	-	-	-	60	-	20	-	-	-	-	-	-	-
	(B-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-
	(B'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
	(B'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70
	(c-1)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-
自由基反应 引发剂(c)	(c-3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
	(c-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
	有机溶剂的含量(ppm)	300	400	200	350	400	80	800	500	1,900	600	450	300	400	200	1,800	900
	吸热峰顶温度(Tm)(°C)	58	59	44	43	59	89	66	56	65	56	67	58	-	46	-	-
物性	玻璃化转变温度 (T _g)(°C)	37	35	-26	36	48	44	24	28	45	44	34	15	53	-	58	36
	THF 不溶成分(%)	30	20	14	20	19	35	30	16	70	20	16	0	27	0	22	26
	ln(G'-T _{m-10})/ln(G'-T _{m+30})	1.5	1.6	1.2	2.3	1.6	1.3	1.6	2.2	1.0	2.1	1.3	2.7	-	2.2	-	-

[0320] 利用上述方法测定各实施例和各比较例的色调剂粘结剂的有机溶剂的含量、来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(表3中简记为吸热峰顶温度)、玻璃化转变温度、TFH不溶成

分。另外测定温度为 $(T_m-10)^\circ\text{C}$ 和 $(T_m+30)^\circ\text{C}$ 时的色调剂粘结剂的储能模量(G')，计算出 $\ln(G'_{T_m-10})/\ln(G'_{T_m+30})$ 。将结果示于表3。实施例1~12、比较例1和3中，来自乙烯基树脂(B)的吸热峰仅为1个。另外确认到，通过色调剂粘结剂的DSC测定求出的来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度与表2所示的来自乙烯基树脂的吸热峰顶温度相对应。

[0321] 由于比较例2、比较例4和比较例5中不含乙烯基树脂(B)，因此未能观测到由来自乙烯基树脂(B)的吸热峰顶温度(T_m)和以吸热峰顶温度(T_m)为基准测定的储能模量(G')得到的 $\ln(G'_{T_m-10})/\ln(G'_{T_m+30})$ 的值(表2中以-表示)。另外，比较例3中，由于玻璃化转变温度为 -35°C 以下，因此将玻璃化转变温度记载为“-”。

[0322] <实施例13>[色调剂(T-1)的制造]

[0323] 相对于实施例1的色调剂粘结剂(C-1)85份加入颜料炭黑[三菱化学株式会社制造, MA-100]8份、防粘剂巴西棕榈蜡4份、电荷控制剂[保土谷化学工业株式会社制造, T-77]2份，利用下述方法制成色调剂。

[0324] 首先使用亨舍尔混合机[日本焦炭工业株式会社制造, FM10B]进行预混合，之后利用双螺杆混炼机[株式会社池贝制造, PCM-30]进行混炼。接着使用超音速气流粉碎机Labojet[株式会社栗本铁工所制造, KJ-25]微粉碎后，利用弯管射流式(elbow jet)分级机[株式会社Matsubo制造, EJ-L-3(LABO)型]进行分级，得到体积平均粒径D50为 $8\mu\text{m}$ 的色调剂粒子。

[0325] 接着，利用样品磨在色调剂粒子100份中混合作为流动化剂的胶态二氧化硅[NIPPON AEROSIL株式会社制造, AEROSIL R972]1份，得到实施例12的色调剂(T-1)。

[0326] <实施例14~24>[色调剂(T-2)~(T-12)的制造]

[0327] 以表4中记载的原料的混配份数与实施例13同样地制造色调剂，得到实施例14~24的色调剂(T-2)~(T-12)。

[0328] <比较例6~10>[色调剂(T'-1)~(T'-5)的制造]

[0329] 以表4中记载的原料的混配份数与实施例13同样地制造色调剂，得到比较例6~10的色调剂(T'-1)~(T'-5)。

[0330] [评价方法]

[0331] 以下对所得到的色调剂(T-1)~(T-12)和(T'-1)~(T'-5)的低温定影性、耐热粘附性、图像强度、耐热保存性、带电稳定性、光泽性、耐久性和粉碎性的测定方法和评价方法进行包括判定基准在内的说明。

[0332] <低温定影性>

[0333] 将色调剂均匀载置在纸面上使其为 $1.00\text{mg}/\text{cm}^2$ 。此时，将粉体载置于纸面的方法使用拆卸热定影机后的打印机。

[0334] 使该纸在定影速度(加热辊的圆周速度)213毫米/秒、加热辊的温度 $90\sim 200^\circ\text{C}$ 的范围以 5°C 的间隔通过软辊。

[0335] 接着目视观察定影图像上有无冷粘附，测定冷粘附的发生温度(MFT)。

[0336] 冷粘附的发生温度越低，意味着低温定影性越优异。

[0337] 在该评价条件下，MFT通常优选为 125°C 以下。

[0338] <耐热粘附性>

[0339] 利用与上述低温定影性中记载的方法同样的方法将色调剂载置在纸面上，使该纸

在定影速度(加热辊的圆周速度)213毫米/秒、加热辊的温度90~200℃的范围以5℃的间隔通过软辊。

[0340] 接着目视观察定影图像上有无热粘附,测定热粘附的发生温度。

[0341] 热粘附的发生温度越高,意味着耐热粘附性越优异。在该评价条件下优选为180℃以上。

[0342] <图像强度>

[0343] 对于在上述低温定影性的评价中进行了定影的图像,依据JIS K5600-5-4(1999),从倾斜45度固定的铅笔的正上方施加10g的负荷,进行刮擦试验,根据未擦伤的铅笔硬度进行图像强度评价。铅笔硬度越高,意味着图像强度越优异。通常优选为B以上。

[0344] <耐热保存性>

[0345] 将色调剂1g装入密闭容器中,在温度50℃、湿度50%的气氛下静置24小时,目视判断结块的程度,以下述判定基准评价耐热保存性。

[0346] [判定基准]

[0347] ○:完全未产生结块,耐热保存性优异。

[0348] △:部分产生结块,耐热保存性差。

[0349] ×:整体产生了结块,耐热保存性非常差。

[0350] <带电稳定性>

[0351] (1)将色调剂0.5g和铁素体载体(POWDER TECH公司制造,F-150)20g装入50mL的玻璃瓶中,将其在23℃、相对湿度50%的条件下进行8小时以上的调湿。

[0352] (2)利用转鼓式振荡混合器进行50rpm×10分钟和50rpm×60分钟的摩擦搅拌,对各时间下的带电量进行测定。

[0353] 测定中使用吹脱法(blow-off)带电量测定装置[KYOCERA CHEMICAL株式会社制]。

[0354] 计算出“摩擦时间60分钟后的带电量/摩擦时间10分钟后的带电量”,将其作为带电稳定性指数。

[0355] 带电稳定性指数越大,意味着带电稳定性越优异。在该评价条件下为0.7以上是优选的。

[0356] <光泽性>

[0357] 利用与上述低温定影性中记载的方法同样的方法将色调剂载置在纸面上,进行色调剂的定影。

[0358] 接着,在进行了色调剂的定影的纸面下铺设白色的厚纸,使用光泽计(株式会社堀场制作所制造,“IG-330”)以60度的入射角度、并从冷粘附的发生温度(MFT)以上的温度到发生热粘附的温度为止每隔5℃对印字图像的光泽度(%)进行测定,将该范围中的最高的光泽度(最大光泽度)(%)作为色调剂的光泽性的指标。

[0359] 例如,若光泽度在120℃为10%、125℃为15%、130℃为20%、135℃为18%,则130℃的20%为最高值,因而采用20%。

[0360] 光泽度越高,意味着光泽性越优异。在该评价条件下优选10%以上。

[0361] <耐久性>

[0362] 将色调剂制成双组分显影剂,使用市售单色复印机[Sharp株式会社制造,AR5030]进行连续复印,按下述基准评价耐久性。

[0363] [判定基准]

[0364] ◎:在复印1万张后画质仍无变化、也未发生模糊。

[0365] ○:在复印1万张后发生模糊。

[0366] △:在复印6千张后发生模糊。

[0367] ×:在复印2千张后发生模糊。

[0368] <粉碎性>

[0369] 相对于色调剂(T-1)~(T-11)和(T'-1)~(T'-4)中使用的各色调剂粘结剂85份,添加颜料炭黑[三菱化学株式会社制造,MA-100]8份、防粘剂巴西棕榈蜡4份、电荷控制剂[保土谷化学工业株式会社制造,T-77]2份,使用亨舍尔混合机[日本焦炭工业株式会社制造,FM10B]进行预混合后,利用双螺杆混炼机[株式会社池贝制造,PCM-30]进行混炼,将所得到的混合物冷却后,粉碎分级成通过了8.6目且留于30目上的尺寸并将所得到的粉碎物用作粉碎性评价用粒子,将该粉碎性评价用粒子利用超音速气流粉碎机Labojet[株式会社栗本铁工所制造,KJ-25]在下述条件下进行微粉碎。

[0370] 粉碎压:0.64MPa

[0371] 粉碎时间:15分钟

[0372] 分离频率:150Hz

[0373] 调节环:15mm

[0374] 放气孔(louver)的尺寸:中

[0375] 作为粉碎性评价用粒子,在不将微粉碎物分级的情况下直接进行使用,利用库尔特计数器[商品名:Multisizer III(Beckman Coulter株式会社制)]测定其体积平均粒径(μm)。

[0376] 体积平均粒径越小,意味着粉碎性越优异。在该评价条件下优选为8.0 μm 以下。

[0377]

[表 4]

[表 4]		实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	比较 例 6	比较 例 7	比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10
色 调 剂 (T)		(T-1)	(T-2)	(T-3)	(T-4)	(T-5)	(T-6)	(T-7)	(T-8)	(T-9)	(T-10)	(T-11)	(T-12)	(T'-1)	(T'-2)	(T'-3)	(T'-4)	(T'-5)
组成 (重量份)	色 调 剂	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-1)	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-3)	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-4)	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-5)	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-6)	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-7)	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-8)	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-9)	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
	(C-11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-
性能 评价	色 调 剂 (T)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-
	(C'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-
	(C'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-
	(C'-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-
	(C'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-
	(C'-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85
	颜料 炭黑 MA-100	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	电荷控制剂 T-77	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	防粘剂 巴西棕榈蜡	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	流动化剂 AEROSIL R972	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	低温定影性	105	100	100	95	120	125	90	90	110	125	100	125	130	155	90	110	140
性能 评价	耐热粘附性	190	180	200	180	180	200	180	200	190	200	190	200	150	190	180	190	200
	图像强度	H	H	HB	H	H	2H	B	H	HB	2H	H	2H	2B	B	HB	H	H
	耐热保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	带电稳定性	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
	带电量	18%	15%	16%	20%	21%	15%	27%	17%	20%	10%	17%	23%	10%	8%	20%	18%	15%
	光泽性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
	耐久性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
	粉碎性	7.0	6.3	7.4	6.6	6.1	7.0	6.0	6.6	7.1	8.0	7.2	6.9	6.4	6.8	9.5	6.1	6.7
	微粉碎物的体积平均粒径[μm]																	

[0378] 由表4的评价结果可知,实施例13~24的色调剂(T-1)~(T-12)均得到了全部性能评价优异的结果。

[0379] 另一方面,比较例6~10的色调剂(T'-1)~(T'-5)中有几个性能项目不良。

[0380] 工业实用性

[0381] 本发明的色调剂粘结剂和色调剂可维持低温定影性和耐粘附性并且粉碎性、图像强度、耐热保存性、带电稳定性、光泽性和耐久性优异,能够适宜地用作电子照相、静电记录、静电印刷等中使用的静电图像显影用色调剂粘结剂和色调剂。

[0382] 此外还适宜作为涂料用添加剂、粘接剂用添加剂、电子纸用粒子等用途。