

**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92114674

※ 申請日期：92.5.30

※IPC 分類：G03G<sup>9</sup>/087, C08G<sup>63</sup>/195

**壹、發明名稱：**(中文/英文)

碳粉用結合劑樹脂及碳粉組成物

**貳、申請人：**(共 1 人)

**姓名或名稱：**(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / Mitsui Chemicals Inc.

**代表人：**(中文/英文)

藤吉建二

**住居所或營業所地址：**(中文/英文)

日本東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

1-5-2, Higashi-shimbashi, Minato-ku, Tokyo, Japan.

**國籍：**(中文/英文)

日本 / Japanese

**參、發明人：**(共 6 人)

1. **姓名：**(中文/英文)

寺內 知哉

**住居所地址：**(中文/英文)

日本千葉縣袖浦市長浦 580-32 三井化學股份有限公司內

**國籍：**(中文/英文)

日本 / Japanese

修正替換本  
93年2月6日

2. 姓名：(中文/英文)  
宇於崎 浩隆

住居所地址：(中文/英文)  
日本千葉縣袖浦市長浦 580-32 三井化學股份有限公司內

國籍：(中文/英文)  
日本 / Japanese

3. 姓名：(中文/英文)：  
松岡 洋史

住居所地址：(中文/英文)  
日本千葉縣袖浦市長浦 580-32 三井化學股份有限公司內

國籍：(中文/英文)  
日本 / Japanese

4. 姓名：(中文/英文)  
江村 祐二

住居所地址：(中文/英文)  
日本千葉縣袖浦市長浦 580-32 三井化學股份有限公司內

國籍：(中文/英文)  
日本 / Japanese

5. 姓名：(中文/英文)  
武井 宏之

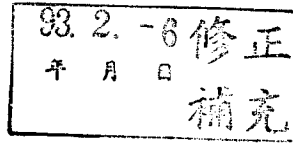
住居所地址：(中文/英文)  
日本千葉縣袖浦市長浦 580-32 三井化學股份有限公司內

國籍：(中文/英文)  
日本 / Japanese

6. 姓名：(中文/英文)  
橋本 浩伸

住居所地址：(中文/英文)  
日本東京都千代田區霞關三丁目 2 番 5 號 三井化學股份有限公司內

國籍：(中文/英文)  
日本 / Japanese

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利

主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002.5.31；2002-160831
2. 日本；2002.6.04；2002-163637
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

93.2.6 年 月 日	修正 補充
-----------------	----------

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種碳粉用結合劑樹脂及碳粉。更詳細地講，本發明係關於一種含有特定聚酯樹脂的碳粉用結合劑樹脂及碳粉。另外還關於一種電子照相用的碳粉用結合劑樹脂及碳粉。

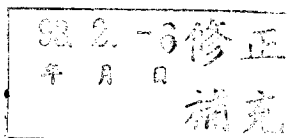
### 【先前技術】

隨著辦公自動化的發展，對利用電子照相法的影印機和印表機的需求急劇增加，對其性能的要求也日漸提高。一般而言，電子照相法是在感光體上形成靜電潛像，隨後用碳粉將潛像顯影，再將影像轉印到紙張等被定影片上後，利用熱壓輥來熱壓的方法（熱輥定影方式）進行。這種熱輥定影方式中，為了減少電力消耗提高經濟性、提高複印速度和防止紙張捲曲等，需要使用一種能在更低溫下定影之定影性良好的碳粉。

針對這種要求，習知技術中提出對以苯乙烯—丙烯酸系樹脂為代表的結合劑樹脂的分子量和分子量分布加以改良的方案等。具體而言，係嘗試將結合劑樹脂低分子量化，以便降低定影溫度。

然而，雖然藉由低分子量化能夠降低熔點，但是由於樹脂的凝集力也降低，所以有在定影輥上出現移行污染（offset）現象的問題。

為了防止這種問題發生，過去採用將高分子量樹脂與



低分子量樹脂混合，製成分子量分布廣的樹脂作為結合劑樹脂使用的方法，或者進而將結合劑樹脂的高分子量部分交聯的方式進行。然而此方法中，樹脂的黏度雖然上升了，但是卻很難滿足定影性能的要求。

另一方面，伴隨著影印機和印表機的高速化，對於帶電部位的高性能化要求也逐漸提高。也就是說人們對碳粉的高度耐久性要求也提高了，所以碳粉的長期耐印穩定性逐漸成為不可或缺之要件。

針對前述要求，已提出了一些取代過去主要採用的苯乙烯-丙烯酸系樹脂、改用具有更高密度的聚酯樹脂作為結合劑樹脂的碳粉（例如特開昭 61-284771 號公報、特開昭 62-291668 號公報、特公平 7-101318 號公報、特公平 8-3663 號公報和美國專利 4,833,057 號專利說明書等），在多數情況下，主要成分是雙酚 A 衍生物和對苯二甲酸。尚有人提出在碳粉所使用之聚酯樹脂中之樹脂骨架中含有數量多的對苯二甲酸與乙二醇或是 1,4-丁二醇（特公平 8-5947 號公報），但是由此得到的碳粉仍然不能滿意地解決上述問題。

改善移行污染現象的方法有在碳粉中添加石蠟、低分子量聚烯烴等作為離型劑的方法。特開昭 49-65232、特開昭 50-28840 和特開昭 50-81342 等揭示了使用其中採用了苯乙烯-丙烯酸系樹脂的結合劑樹脂等的技術情況。然而，雖移行污染現象得到改善，但顯影性和碳粉粒子的耐結塊性卻往往惡化。而且還發現，在聚酯樹脂的情況下，即



使使用上述離型劑，效果仍低，而且一旦增大用量就會使顯影劑的劣化加速。

此外，在使用聚酯樹脂作為碳粉用結合劑樹脂的情況下，除上述問題以外還存在的問題有：

- 密度高而難於粉碎
- 聚酯有吸濕性，受濕度影響而容易產生性能變化
- 容易隨時間經過而產生微細粉末
- 耐久性不足。

綜上所述，目前的現狀是很難提供一種能夠充分兼顧低溫定影性和耐移行污染性這兩方面性能，而且其他性能也處於高水準的碳粉。為了提供一種能夠形成更高畫質之複印影像的碳粉，必須對上述碳粉賦予充分的電子照相特性。迄今為止，雖有人為實現複印影像的高畫質和高精細化而嘗試了各種方法，但是目前尚未得到能夠全面解決上述問題的方法。

另一方面，近年來伴隨人口的增加，能量使用量增大，資源逐漸枯竭，出現了節省資源、節省能源、資源的再利用等的呼聲。就聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶而言，地方自治團體已經開始進行再利用，開始用來製作各種衣料和容器，但是仍需開發出廢棄 PET 再利用的新途徑。而使用聚酯樹脂的碳粉就成為其有力的候選者之一。

### 【發明內容】

本發明正是為解決現有碳粉中存在的問題而提出的，

其目的在於提供一種低溫定影性、耐移行污染性、以及即使在經過長期複印情況下顯影耐久性仍優良的碳粉用結合劑樹脂和碳粉。

本發明者們為解決上述問題進行了深入研究，結果完成下述發明。亦即，本發明是：

(1) 一種碳粉用結合劑樹脂，其含有聚酯樹脂(A)，

該聚酯樹脂(A)係由

四氫呋喃不溶性成分(A-1) 0.1~40 質量%與四氫呋喃可溶性成分(A-2) 99.9~60 質量%所構成；

四氫呋喃不溶性成分(A-1)具有由下述(I)~(III)所構成之聚酯結構：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(II) 當 (A-1) 成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為 100 莫爾時，由

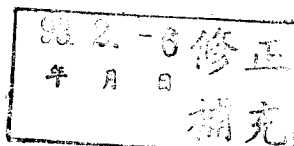
(II-1-1)源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元 39.9~75 莫爾%

(II-1-2)源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元 0.1~20 莫爾%

(II-2)源於雙酚系化合物的結構單元 15~60 莫爾%

所組成的源於多元醇之結構單元；以及

(III)當 (A-1) 成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為 100 莫爾%時，具有擇自 C、H、N、O、S 中至少 1 種元素的碳數 1~20 的二官能基(含)以上之原子團結構單元 0.1~30 莫爾%；



四氫呋喃可溶性成分(A-2)，具有由下述(I)、(IV)、(V)、(VI)所構成之聚酯結構：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(IV) 當(A-2)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100%莫爾時，由

(IV-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元40~85莫爾%

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%

所組成的源於多元醇的結構單元；

(V) 當(A-2)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有擇自C、H、O中至少1種元素之碳數1~20的三官能基(含)以上之原子團結構單元2~20莫爾%；以及

(IV)以(A-2)成分中源於多元醇結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有碳數1~20的二官能基(含)以上之原子團結構單元0~10莫爾%。

(2) 一種碳粉用結合劑樹脂，其中，前述聚酯樹脂(A)中，

(II-1-1)和(IV-1)的結構單元是源於乙二醇的結構單元，

(II-1-2)和(V)的結構單元是源於三羥甲基丙烷的結構單元，

(II-2)和(IV-2)的結構單元是源於雙酚A衍生物的結構單元，



(III)和(VI)的結構單元是源於二官能基(含)以上的異氰酸酯的結構單元。

(3)一種碳粉用結合劑樹脂，係具有聚酯樹脂(A)者，該聚酯樹脂(A)係使得下述聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)以及二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)反應所得者：

聚酯樹脂(a-1)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；以及

(II) 當聚酯樹脂(a-1)中源於多元醇的結構單位之合計莫爾數為100莫爾%時，由

(II-1-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元39.9~75莫爾%

(II-1-2)源於碳數3~10的三元醇的結構單元0.1~20莫爾%

(II-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%

所組成的源於多元醇的結構單元；

聚酯樹脂(a-2)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(IV) 當聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100%莫爾時，由

(IV-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元40~85莫爾%

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%

所組成的源於多元醇的結構單元；以及

(V) 當聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計

莫爾數為 100 莫爾%時，具有擇自 C、H、O 中至少 1 種元素之碳數 1~20 的三官能基(含)以上原子團的結構單元 0.1~20 莫爾%。

(4)一種碳粉用結合劑樹脂之製造方法，包括下述製程：

聚酯樹脂(a-1)製造製程，

使(i)對苯二甲酸衍生物，

(ii)由(ii-1-1)碳數 2~10 的二元醇

(ii-1-2)碳數 3~10 的三元醇

(ii-2)雙酚衍生物

所構成之多元醇，與

(vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚(depolymerization)和縮聚(polycondensation)

來製造聚酯樹脂(a-1)；

聚酯樹脂(a-2)製造製程，

使(i)對苯二甲酸衍生物

(iv)由(iv-1)碳數 2~10 的二元醇

(iv-2)雙酚衍生物

(iv-3)三官能基(含)以上的碳數 1~20 之醇

所構成之多元醇，與

(vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚和縮聚來製造聚酯樹脂(a-2)；以及

使聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)和二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)進行反應的製程。

(5) 一種碳粉用結合劑樹脂，係在低分子量蠟(viii)的存在下，使聚酯樹脂(a-1)、二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)、以及視必要所添加之聚酯樹脂(a-2)進行反應而製得者。

(6) 一種碳粉，其特徵在於，含有上述的碳粉用結合劑樹脂。

### 【實施方式】

以下詳細說明本發明。

本發明使用的碳粉用結合劑樹脂含有聚酯樹脂(A)。聚酯樹脂(A)由 0.1~40 質量%之不溶於四氫呋喃的成分(A-1)和 99.9~60 質量%之可溶於四氫呋喃的成分(A-2)所構成。較佳為不溶於四氫呋喃的成分(A-1)為 0.5~25 質量%，可溶於四氫呋喃的成分(A-2)為 99.5~75 質量%。不溶於四氫呋喃的成分(A-1)低於 0.1 質量%時，耐移行污染性往往不充分；而一旦超過 40 質量%，常常使定影性惡化。

首先詳細說明本發明中聚酯樹脂(A)的四氫呋喃不溶性成分(A-1)。本發明中聚酯樹脂(A)的四氫呋喃不溶性成分(A-1)，由源於對苯二甲酸的結構單元(I)、源於特定的多元醇的結構單元(II)以及選自 C、H、N、O、S 的原子團結構單元(III)所構成。一般認為由於四氫呋喃不溶性成分(A-1)具有交聯結構，故即使在四氫呋喃之類的優良溶劑中仍不會溶解。

源於多元醇的結構單元(II)，若以 (A-1) 成分中源



於多元醇的結構單元的合計莫爾數為基準，則由：

39.9~75 莫爾%之源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元(II-1-1)，

0.1~20 莫爾%之源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元(II-1-2)，和

15~60 莫爾%之源於雙酚系化合物的結構單元(II-2)所構成。

作為源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元(II-1-1)，可以列舉出源於乙二醇、1,2-丁二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇等二醇的結構單元。較佳為源於乙二醇、二乙二醇或三乙二醇的結構單元。特佳為源於乙二醇的結構單元。而且源於二乙二醇和三乙二醇的結構單元，與源於乙二醇的結構單元相比，由於能夠降低玻璃轉化溫度(Tg)，所以基於調整 Tg 的目的時可優先使用。作為源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元(II-1-2)，可以列舉出三羥甲基丙烷、甘油、2-甲基丙三醇、三羥甲基乙烷等的源於三醇的結構單元。其中特佳為源於三羥甲基丙烷的結構單元。

作為源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元(II-1-1)，其較佳比例為 45~75 莫爾%，更佳為 45~71 莫爾%。源於碳數 2~10 二元醇的結構單元(II-1-1)的比例若低於 39.9 莫爾%，則密度會降低，往往使機械耐久性惡化。另一方

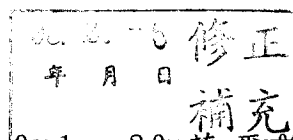
面，若超過 75 莫爾%，密度就會增高，往往引起粉碎性惡化和生產性降低。

作為源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元(II-1-2)，其較佳比例為 2~18 莫爾%，更佳為 3~14 莫爾%。源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元(II-1-2)的比例若低於 0.1 莫爾%，就會使後述的交聯變得困難，由於高分子量成分減少，所以常常使耐移行污染性和機械耐久性惡化。另一方面，若超過 20 莫爾%，則因產生過度交聯而使分子量過度增高，粉碎性能降低，在後述使聚酯縮聚等高分子化時，往往因劇烈的凝膠化反應而難以控制反應。

作為源於雙酚系化合物的結構單元(II-2)，其較佳實例除雙酚 A-2 氧化丙烯加成物和雙酚 A-3 氧化丙烯加成物之外，還可以舉出雙酚 A-聚氧化丙烯加成物、以及雙酚 A-聚氧化乙烯加成物等源於雙酚 A 衍生物的結構單元。這種情況下的氧化烯類加成物中，亞烷基的碳數必須為 2~10，加成數必須為 2~20。

源於雙酚系化合物的結構單元(II-2)，其較佳比例為 15~45 莫爾%，更佳為 15~30 莫爾%。源於雙酚系化合物的結構單元(II-2)，若低於 15 莫爾%，其密度就會變得過高，往往使粉碎性惡化，生產性降低。而且機械耐久性也會惡化。另一方面，如果高於 60 莫爾%，則密度會過度降低，使機械耐久性惡化。

擇自 C、H、N、O、S 中至少 1 種元素的原子團結構單元(III)，以 (A-1) 成分中源於多元醇的結構單元的合計



莫爾數為基準，比例為 0.1~30 莫爾%。

擇自 C、H、N、O、S 中至少 1 種元素的原子團結構單元(III)，是主要將由源於對苯二甲酸的結構單元(I)與源於多元醇的結構單元(II)所構成的樹脂進行交聯、高分子量化的結構單元。上述原子團結構單元(III)的實例，除源於甲苯撐二異氰酸酯之外，還可以列舉出源於六甲撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲撐二異氰酸酯等二異氰酸酯，以及源於三元(含)以上的多元異氰酸酯等異氰酸酯的結構單元。其中特佳為源於甲苯撐二異氰酸酯的結構單元。源於異氰酸酯化合物的結構單元由於具有高的分子間鍵結力，可以說具有能夠獲得良好耐久性的效果，所以較佳加以使用。

上述原子團結構單元(III)，其較佳比例為 1~15 莫爾%，更佳為 1~10 莫爾%。上述原子團結構單元(III)若未滿 0.1 莫爾%時交聯部分少，即高分子量體成分減少，使耐移行污染性和機械耐久性惡化。反之若大於 30 莫爾%，則粉碎性降低，或者後述交聯反應時控制反應困難。

四氫呋喃不溶性成分(A-1)的結構分析，例如利用水解反應將該樹脂徹底分解後，藉由液相層析法、IR、NMR 等分析所得到的羧酸和醇等方法完成。

以下就四氫呋喃可溶性成分(A-2)作詳細說明。四氫呋喃可溶性成分(A-2)，由源於對苯二甲酸的結構單元(I)、源於多元醇的結構單元(IV)和(V)、以及碳數 1~20 的二官



能基(含)以上之原子團的結構單元所構成。

源於多元醇的結構單元(VI)，若以(A-2)成分中源於分子內存在的多元醇的原子團之合計莫爾數為基準，則由

(IV-1)源於碳數 2~10 之二元醇的結構單元 40~85 莫爾%與

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元 15~60 莫爾%所構成。

作為源於碳數 2~10 之二元醇的結構單元(IV-1)的具體實例，可以舉出與上述源於二元醇的結構單元(II-1-1)相同者。其中特佳為源於乙二醇的結構單元。而且作為源於雙酚系化合物結構單元(IV-2)的實例，可以具體舉出與上面源於雙酚系化合物的結構單元(II-2)同樣的源於雙酚A衍生物的結構單元。

源於碳數 2~10 之二元醇的結構單元(IV-1)的比例較佳為 45~80 質量%，更佳為 50~75 質量%。源於碳數 2~10 之二元醇的結構單元(IV-1)，若低於 40 質量%，則密度就會降低，往往使機械耐久性惡化。另一方面，若超過 85 質量%，則密度增高，常常使粉碎性惡化和生產性降低。

源於雙酚系化合物之結構單元(IV-2)的比例較佳為 15~45 質量%，更佳為 15~35 質量%。源於雙酚系化合物結構單元(IV-2)，若低於 15 質量%，則密度就會增高，往往引起粉碎性惡化和生產性降低。另一方面，若增加至超過 60 質量%，則密度會降低，機械耐久性常常惡化。

源於擇自 C、H、O 中至少 1 種元素的三官能基(含)以上原子團的結構單元(V)，若以 (A-2) 成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為基準，含有 2~20 莫爾%。藉由導入上述三官能基(含)以上原子團的結構單元(V)，四氫呋喃可溶性部分(A-2)具有支鏈結構，所以配向和結晶化被抑制。作為上述三官能基(含)以上原子團的結構單元(V)，可以舉出與前述源於三元醇的‘結構單元(II-1-2)同樣的結構單元。特佳的是源於三羥甲基丙烷的結構單元。而且還可以舉出源於偏苯三酸和均苯四酸等多元羧酸的結構單元。

上述三官能基(含)以上原子團結構(V)，其較佳比例為 2~15 莫爾%，更佳為 2.5~10 莫爾%。上述三官能基(含)以上的原子團的結構單元(V)，若低於 2 莫爾%，熔融時就會出現分子鏈的配向和結晶化，往往使定影性降低。另一方面，若超過 20 莫爾%，則在後述聚酯縮聚等高分子化時，因產生劇烈的凝膠化反應而難於控制反應，所以非所希望者。

源於碳數 1~20 的二官能基(含)以上原子團的結構單元(VI)，若以 (A-2) 成分中源於多元醇的結構單元合計莫爾數為 100 莫爾%計，其含量為 0~10 莫爾%。上述原子團結構單元(VI)，具有將主要是低分子量的聚酯樹脂交聯來減少低分子量成分(會導致耐移行污染性降低)的效果。作為上述原子團結構單元(VI)的具體實例，可以舉出源於甲苯撐二異氰酸酯、六甲撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四



甲撐二異氰酸酯等二異氰酸酯等的結構單元。其中特佳源於甲苯撐二異氰酸酯的結構單元。

原子團的結構單元(VI)，其較佳含量為 0.1~10 莫爾%，更佳為 1~10 莫爾%。若原子團的結構單元(VI)超過 10 莫爾%，則高分子量成分就會增加過多，往往使定影性降低。

本發明中四氫呋喃可溶性部分(A-2)，採用 GPC 評價時之 Mw/Mn 值較佳為 6~100，更佳為 6~60。若 Mw/Mn 值小，則耐移行污染性往往不足，反之，若過大則定影性會惡化。

四氫呋喃可溶性部分(A-2)的結構分析，除採用與四氫呋喃不溶性部分(A-1)同樣方法之外，還可以用 IR、NMR 等對四氫呋喃可溶性部分(A-2)本身進行分析的方法來完成。

本發明中使用的碳粉用結合劑樹脂，用 GPC 評價時的峰值分子量較佳為 3000~18000。若峰值分子量小於 3000，則往往會使耐移行污染性和機械耐久性惡化，而一旦大於 18000，則往往使定影性惡化。

本發明中源於上述化合物的結構單元，只要能使聚酯樹脂(A)含有上述結構單元，其製造方法就無特別限制。即未必要使用對應之化合物做為原料來製造，即使使用與上述對應之化合物不同的化合物來製造，只要最終能夠得到聚酯樹脂(A)，就能毫無問題地使用。

對於本發明中聚酯樹脂(A)的製造方法雖無特別限制，但是較佳係使下述聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)以及二



官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)反應來得到聚酯樹脂(A)。

前述聚酯樹脂(a-1)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；以及

(II) 以聚酯樹脂(a-1)中源於多元醇的結構單位之合計莫爾數為 100 莫爾%時，為

(II-1-1)源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元 39.9~75 莫爾%

(II-1-2)源於碳數 3~10 的三元醇的結構單元 0.1~20 莫爾%，與

(II-2)源於雙酚系化合物的結構單元 15~60 莫爾%之組成的源於多元醇的結構單元；

又前述聚酯樹脂(a-2)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(IV) 以聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為 100%莫爾時，為

(IV-1)源於碳數 2~10 的二元醇的結構單元 40~85 莫爾%，與

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元 15~60 莫爾%，之組成的源於多元醇的結構單元；以及

(V) 以聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為 100 莫爾%時，具有擇自 C、H、O 中至少 1 種元素之碳數 1~20 的三官能基(含)以上原子團的結構單元 0.1~20 莫爾%。

上述的聚酯樹脂(A)雖然可以用對應的羧酸、醇、異氰酸酯製造，但是也可以舉出採用對應的對苯二甲酸系聚酯樹脂的方法，作為特佳的方法，可以舉出以下述製程來製造聚酯樹脂(A)之方法。所述製程包括：

使

- (i) 對苯二甲酸衍生物，
- (ii)由(ii-1-1)碳數 2~10 的二元醇
- (ii-1-2)碳數 3~10 的三元醇
- (ii-2)雙酚衍生物

所構成之多元醇，與

- (vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚和縮聚來製造聚酯樹脂(a-1)的製程；使

- (i)對苯二甲酸衍生物
- (iv)由(iv-1)碳數 2~10 的二元醇
- (iv-2)雙酚衍生物
- (iv-3)三官能基(含)以上的碳數 1~20 之醇

所構成之多元醇，與

- (vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚和縮聚來製造聚酯樹脂(a-2)的製程；以及

使聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)和二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)進行反應的製程。

本發明中，製造聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)可以使用的對苯二甲酸衍生物(i)，可以舉出對苯二甲酸、對苯二甲酸酐、對苯二甲酸的烷酯等，但較佳對苯二甲酸。

而且本發明中也可以併用其他的酸化化合物。具體可以舉出丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸等脂肪族二元羧酸類，馬來酸、富馬酸、檸康酸、衣康酸等不飽和二元羧酸類，鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸和鄰苯二甲酸酐等芳香族二元羧酸類，以及這些二元羧酸的酸酐或低級烷酯類等。而且基於調整分子量的目的，還可以使用一元羧酸和多元羧酸。作為一元羧酸的較佳實例，可以舉出辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸和硬脂酸等脂肪族羧酸，其中既可以具有支鏈，也可以具有不飽和基；而且這些脂肪族一元羧酸，由於具有降低玻璃轉化溫度的性質，可用於調整玻璃轉化溫度。也可以使用苯甲酸和萘甲酸等芳香族羧酸。作為三元(含)以上的多元羧酸，可以舉出偏苯三酸、均苯四酸及其酸酐等。

另外，作為碳數 2~10 的二元醇(ii-1-1)和碳數 2~10 的二元醇(iv-1)的具體實例，可以舉出上述的二元醇。其中較佳採用在製造後述的聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)中使用的乙二醇和 1,4-丁二醇，特佳為乙二醇。

作為雙酚衍生物(ii-2)和雙酚衍生物(iv-2)的較佳實例，具體可以舉出上述的雙酚 A 衍生物。

作為碳數 3~10 的三元醇(ii-1-2)和碳數 1~20 的三官能基(含)以上的醇(iv-3)的較佳實例，可以舉出上述的三元醇，特佳為三羥甲基丙烷。

除這些亞烷基二醇、三醇和醚化雙酚以外，也可以併



用其他醇。具體而言，可以任意使用環己烷二甲醇和氫化雙酚 A 等脂環式二醇，以及雙酚 F、雙酚 S 衍生物，例如氧化乙烯、氧化丙烯等的雙酚 F、雙酚 S 的環氧化烷類，和對苯二甲酸二羥基乙酯、對苯二甲酸二羥基丙酯、對苯二甲酸二羥基丁酯等本身是二元羧酸低級烷酯的芳香族二醇，季戊四醇、山梨糖醇、山梨糖醇酐等四元(含)以上多元醇等以往之聚酯樹脂製造時使用的多元醇。而且為了調整分子量也可以使用一元醇。較佳的一元醇實例，可以舉出辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇等脂肪族一元醇，可以具有支鏈和不飽和基。

作為對苯二甲酸系聚酯(vii)的具體實例，可以舉出上述的 PET 和 PBT。對這些 PET 和 PBT 的分子量分布、組成、製造方法、使用時的形態等並無特別限制。由於要將 PET 瓶等回收品加工成鱗片狀，所以這些聚酯較佳使用重量平均分子量為 30000~90000 左右之物。

作為使用對苯二甲酸系聚酯(vii)製造上述的聚酯樹脂(a-1)和聚酯樹脂(a-2)的方法，較佳在 200~270°C 下使對苯二甲酸系聚酯(vii)、上述羧酸和醇藉由解聚和縮聚來製造，或者藉由縮聚製造，更佳在 220~260°C 下進行。當反應溫度低時，解聚時之 PET 和 PBT 等芳香族聚酯與對苯二甲酸等酸成分的溶解性由於一般會降低而會延長反應時間。反之若反應溫度過高，就會引起原料分解，所以也不佳。

上述的解聚和縮聚反應，可以採用在氮氣等惰性氣體

中以例如無溶劑下高溫縮聚、溶液縮聚等公知方法進行。反應時酸單體和醇單體的使用比例，相對於前者的羧基，後者的羥基的比例一般為 0.7~1.4。

而且在製取上述聚酯樹脂時的聚合反應中，添加觸媒將加快反應的進行，因而較佳。作為上述觸媒，可以舉出錫系觸媒，具體而言可以舉出二丁基氧化錫，但是並不限於此。而且此時的添加量，較佳為 0.01 質量%~1.00 質量%。

本發明中的聚酯樹脂(a-1)，與後述的異氰酸酯(iii)反應而交聯，主要是形成四氫呋喃不溶部分(A-1)的材料。聚酯樹脂(a-1)的羥基值，較佳為 10~100mgKOH/g，更佳為 25~90mgKOH/g。另一方面，聚酯樹脂(a-2)，與異氰酸酯(iii)幾乎不反應，是形成四氫呋喃可溶部分的主成分的材料。聚酯樹脂(a-2)的羥基值，較佳為 20mgKOH/g(含)以下，更佳為 10mgKOH/g(含)以下。

本發明中，聚酯樹脂(A)，例如可以藉由使聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)和多元異氰酸酯反應，使之進行氨酯化反應的方法，以及使聚酯樹脂(a-1)和多元異氰酸酯(iii)反應後，與聚酯樹脂(a-2)混合的方法來製造。

作為異氰酸酯(iii)的具體實例，除甲苯撐二異氰酸酯之外，還可以舉出例如六甲撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲撐二異氰酸酯等二異氰酸酯。

上述的異氰酸酯與聚酯樹脂的反應，可以採用公知方

93.2.6 修正  
年 月 日  
補正

法。具體而言，可以在附攪拌機的反應器中進行或者用雙軸混練擠壓機等擠壓機進行。較佳採用在擠壓機中反應的方法，更佳採用在雙軸混練擠壓機中反應的方法。反應時的溫度較佳 150~200°C。而且聚酯樹脂(a-1)與聚酯樹脂(a-2)的使用量，聚酯樹脂(a-1)為 1~70 質量，較佳為 5~50 質量份，聚酯樹脂(a-2)為 30~99 質量份，較佳為 50~95 質量份。異氰酸酯(iii)的使用量，雖然因異氰酸酯的種類和聚酯樹脂(a-1)的羥基值而異不能一概而定，但是較佳為 0.1~10 質量份。更具體而言，相對於聚酯樹脂(a-1)的羥基值 1 莫爾當量，異氰酸酯基較佳為 0.2~2 莫爾當量，更佳為 0.5~1.5 莫爾當量。當低於 0.2 莫爾當量，耐移行污染性就會變得不充分，而超過 2 莫爾當量時，製造的樹脂中聚異氰酸酯有以單體形式存在的可能性，安全性往往不足。

本發明的聚酯樹脂(A)雖然可以直接作碳粉用結合劑使用，但是也可含有蠟。作為蠟，可以舉出聚乙烯蠟、聚丙烯蠟等聚烯烴蠟。其添加量較佳在碳粉用結合劑中為 0~10 質量%範圍內。

與上述聚烯烴蠟相當物質的具體商品名，可以舉出三井化學股份有限公司製造的高質蠟 800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805 等，但是並不限於這些。

此外，作為在本發明的碳粉用結合劑樹脂中所含的蠟



，尚可舉出陶瓷蠟、米蠟、蔗糖蠟、漆樹蠟、蜂蠟、巴西棕櫚蠟、小燭樹蠟、褐煤蠟等天然石蠟等。其在碳粉用結合劑樹脂中的添加量，較佳為 0~10 質量%範圍內。

在本發明製成含有蠟的碳粉用結合劑樹脂的情況下，較佳在上述蠟存在下，使聚酯樹脂(a-1)和異氰酸酯(iii)，必要時進一步與聚酯樹脂(a-2)反應，將得到的樹脂作為碳粉用結合劑樹脂。特佳的是，在上述蠟存在下，使聚酯樹脂(a-1)和聚酯樹脂(a-2)與異氰酸酯(iii)反應，將得到樹脂作為碳粉用結合劑樹脂。在蠟存在下，使聚酯樹脂(a-1)與異氰酸酯(iii)反應，得到聚氨酯變性聚酯的情況下，也可以進一步與聚酯樹脂(a-2)混合，製成碳粉用結合劑樹脂。藉由在蠟存在下使上述的異氰酸酯(iii)與上述的聚酯反應，能夠使後述的碳粉具有優良的粉碎性，得到重量平均粒徑一致的碳粉。碳粉的較佳重量平均粒徑為 10 微米(含)以下，更佳為 3~10 微米，特佳為 5~10 微米。碳粉的重量平均粒徑，例如能夠利用庫爾特計數器測定。重量平均粒徑一旦超過 10 微米，往往使微細影像的顯現變得困難。

而且，作為本發明的碳粉用結合劑樹脂中除了蠟以外所能進一步含有的成分，可以舉出例如以往做為碳粉用結合劑樹脂使用的樹脂，例如苯乙烯系共聚物、多元醇樹脂、聚氨酯樹脂、聚醯胺樹脂、矽酮樹脂等。

用於本發明的碳粉用結合劑樹脂的密度，較佳為 1.20~1.27g/cm<sup>3</sup>。若小於 1.20g/cm<sup>3</sup>，機械耐久性常常惡化，

而一旦超過  $1.27\text{g}/\text{cm}^3$ ，就會使粉碎性變差，生產性降低。

本發明的碳粉用結合劑樹脂中使用的聚酯樹脂(A)，其玻璃轉化溫度(Tg)較佳為  $40\sim 70^\circ\text{C}$  範圍內。Tg 過低常常引起一種被稱為碳粉結塊(blocking)的碳粉粒子的凝聚，而過高往往使定影性能惡化。

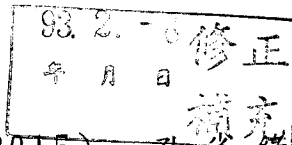
以下詳細說明本發明的碳粉。

本發明的碳粉，是至少含有前面本發明的碳粉用結合劑樹脂、靜電調整劑(CCA)、著色劑、表面處理劑的物質。本發明的碳粉用結合劑樹脂量在碳粉中較佳占  $50\sim 95$  質量%。

本發明使用的碳粉的黏彈性，在以溫度為橫軸、以  $G'$ (儲存彈性模數)的對數為縱軸作圖得到的曲線中，必須是在  $100\sim 180^\circ\text{C}$  的溫度範圍內不致顯現極大值和/或肩峰的。該曲線中出現極大值和/或肩峰的情況下，定影性往往惡化。

以下就本發明碳粉中碳粉用結合劑樹脂以外的成分進行詳細說明。

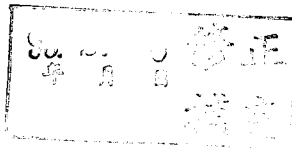
首先在著色劑方面，可以使用過去已知的染料和顏料；具體而言可以使用碳黑、磁鐵礦、酞菁藍、孔雀藍、永久紅、色澱紅、羅丹明色澱、漢撒黃、永久黃、聯苯胺黃、苯胺黑染料(C. I. No. 50415)、苯胺藍(C. I. No. 50405)、木炭藍(C. I. No. azoec Blue 3)、鉻黃(C. I. No. 14090)、群青藍(C. I. No. 77103)、杜邦油紅(C. I. No. 26105)、東方油紅 # 330(C. I. No. 60505)、喹啉黃(C. I. No. 47005)、亞甲基



藍氯化物 (C. I. No. 52015)、孔雀綠草酸鹽 (C. I. No. 42000)、燈黑 (C. I. No. 77266)、孟加拉玫紅 (C. I. No. 45435)、油黑、偶氮油黑等。其添加量，相對於 100 質量份碳粉用結合劑樹脂，較佳為 3~15 質量份。

靜電調整劑，可在以苯胺黑、4 級銨鹽和含金屬偶氮染料為首的公知靜電調整劑中適當選擇使用，其用量相對於碳粉用結合劑樹脂 100 質量份，通常使用 0.1~10 質量份。

其次關於表面處理劑，在碳粉中添加該表面處理劑，使碳粉與載體之間，或者碳粉之間存在該表面處理劑，這樣能夠提高顯影劑的粉體流動性，而且還能使顯影劑的壽命提高。其具體實例可以舉出膠體二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、聚四氟乙烯、聚偏氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯超微粒子、聚矽氧烷等微細粉末，它們的商品名為 AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、氧化鈦 T805、氧化鈦 P25(以上由日本愛羅吉魯公司和泰革撒股份有限公司製造)、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530(以上由 CABOT 公司出品)。特別是該表面處理劑的表面積，根據 BET 法，用氮氣吸附測定的比表面積可以為  $30\text{m}^2/\text{g}$ (含)以上，特佳為  $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$  範圍內。這種表面處理劑的添加量，相對於 100 質量份的碳粉用結合



劑樹脂而言，在 0.1~20 質量份範圍內使用是適當的。

本發明的碳粉還可以含有聚烯烴蠟，其含量相對於 100 質量份的碳粉用結合劑樹脂為 0~10 質量份。其具體實例，可以舉出上述的聚烯烴蠟。

含有這些物質的本發明的碳粉的製造方法是，使用粉體混合機將本發明的碳粉用結合劑樹脂、著色劑和必要的其他添加劑充分混合後，利用熱輥、捏合機、擠壓機等混練機將各構成成分充分熔融混練。然後將其冷卻、粉碎和分級，收集通常為 8~20 微米範圍的顆粒，利用粉體混合法塗滿表面處理劑後得到碳粉。

本發明得到的碳粉可以在各種顯影方法中使用，例如，可用於串級(cascade)顯像法、磁刷法、粉霧(powder cloud)法、觸碰(touch down)顯像法、使用藉由粉碎法製造之磁性碳粉做為載體之所謂的微調色(micro-toning)法、藉由磁性碳粉彼此的摩擦帶電以得到所需電荷之所謂的雙極磁性碳粉(bipolar magnetic toner)法等之中，惟，並非限定於此等。

又，依據本發明得到之碳粉，除了無油(oilless)定影法以外尚可使用於各種定影法中，具體而言，可使用於例如油塗佈熱輥法、閃蒸(flash)法、烤爐法、壓力定影法等。再者，本發明之碳粉，可用於各種的清理法，例如所謂之毛刷(fur blash)法、刮板(blade)法等。

### 實施例

以下藉由實施例對本發明進行更詳細說明，但是本發

明不受這些實施例的限制。其中以下說明中的“份”，只要不特別說明均指質量份。

本發明中碳粉用結合劑樹脂的分子量和分子量分布，是採用 GPC 測定求出的。測定中以市售的單分散標準聚苯乙烯作為標準，在以下條件下進行：

檢測器：SHODEX RI-71S

溶劑：四氫呋喃

管柱：KF-G+KF-807Lx3+KF800D

流速：1.0ml/分鐘

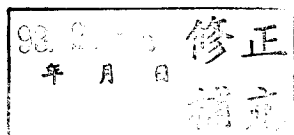
樣品：0.25%THF 溶液

其中測定的可靠性，可以利用在上述條件下，藉由 NBS706 聚苯乙烯樣品 ( $M_w=288,000$ ， $M_n=137,000$ ， $M_w/M_n=2.11$ ) 的  $M_w/M_n$  達到  $2.11 \pm 0.10$  來確認。

本發明中的玻璃轉化溫度 ( $T_g$ ) 是按照差示掃描型熱量測定法 (DSC)，用 DSC-20 型 (精工電子工業股份有限公司製造) 裝置測定的。以  $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  速度將大約 10 毫克樣品從  $20^\circ\text{C}$  升溫到  $100^\circ\text{C}$ ，由得到曲線的基線與吸熱峰斜線的交點求出  $T_g$ 。在此升溫測定前，最好將樹脂升溫至  $200^\circ\text{C}$  左右保持 5 分鐘後，立即降溫至常溫 ( $25^\circ\text{C}$ ) 來進行操作，使得樹脂的熱經歷一致。

本發明中的 THF 不溶性成分和 THF 可溶性成分按照以下方法求得。

用約 2.5g 的樹脂與約 47.5g 的 THF 配成約 5 質量% 的溶液 (以下，上述溶液的濃度用“RC”表示)。將上述混



合物在  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  下攪拌 12 小時，使可溶成分完全溶解。然後，將所得溶液靜置 16 小時。待不溶部分與上清液完全分離後，進行上清液的濃度分析（以下，上清液的濃度用“SC”表示。該值是藉由取 5g 的上清液，在  $150^\circ\text{C}$  下乾燥 1 小時，除去四氫呋喃，由殘餘樹脂的重量測定值計算得到的）。

THF 不溶性成分和 THF 可溶性成分根據下式由 RC 值和 SC 值計算求得。

$$\text{THF 可溶成分比率} = (\text{SC} / \text{RC}) \times 100 (\%)$$

$$\text{THF 不溶成分比率} = [(\text{RC} - \text{SC}) / \text{RC}] \times 100 (\%)$$

然後，藉由傾析將上清液由該溶液除去，殘渣用 THF 洗滌數次。將該殘渣在減壓、 $40^\circ\text{C}$  下乾燥，得到 THF 不溶性成分。

另外，本發明中的酸值，是指中和 1 克樹脂所需的氫氧化鉀的毫克數。此外，羥基值是指，將酯化 1 克樹脂中的羥基所需的酸酐中和時所消耗之氫氧化鉀的毫克數。

碳粉的黏彈性測定，係使用應力旋轉式流變計（雷歐吉卡公司製造）。使用平行板，在間距為 1 毫米、角頻率為 1Hz、應力變形為 1% 的條件下，以  $2^\circ\text{C} / \text{分鐘}$  速度進行從  $50^\circ\text{C}$  到  $200^\circ\text{C}$  的升溫測定。以溫度為橫軸、以  $G'$ （儲存彈性模數）的對數為縱軸，由測定結果確認在  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  溫度範圍內有無極大值和肩峰。

以下記載本發明中所進行之碳粉評價方法。



### ① 定影性

係用由市售的電子照相影印機所改造的影印機製作未定影影像之後，將此未定影影像用市售的影印機的定影部經改造之熱輥定影裝置來進行定影。熱輥的定影速度係設定為 300mm/秒，使熱輥的溫度隔 5°C 變化而進行碳粉的定影。將得到之定影的影像，以砂磨式橡皮擦（蜻蜓鉛筆公司製）施加 0.5kg 的負荷，進行 10 次摩擦，對此摩擦試驗前後的影像濃度以馬克貝斯 (Macbeth) 式反射濃度計進行測定。以在各溫度下之影像濃度的變化率成為 70%(含)以上之最低之定影溫度做為最低定影溫度。又，此處所用之熱輥定影裝置為沒有矽油供給機構者。又，環境條件係設定為常溫常壓（溫度 22°C，相對濕度 55%）。

○：最低定影溫度  $\leq$  170°C

△：190°C  $\geq$  最低定影溫度  $>$  170°C

×：最低定影溫度  $>$  190°C

### ② 耐移行污染性

耐移行污染性的評價，係以上述最低定影溫度的測定為基準來進行。亦即，以上述影印機製作未定影影像之後，將碳粉像轉印，經由上述之熱輥定影裝置進行定影處理，然後使白色的轉印紙以同樣的條件送到該熱輥定影裝置中，就轉印紙上有否產生碳粉污點用目視觀察，將此操作在使前述熱輥定影裝置的熱輥的設定溫度逐次上升之狀態下反覆進行，以因碳粉之污染產生之最低的設定溫度做為移行污染發生溫度。又，環境條件，係設定為常溫常壓（

溫度 22°C，相對濕度 55%)。

○：移行污染發生溫度  $\geq 240^{\circ}\text{C}$

△：240°C > 移行污染發生溫度  $\geq 220^{\circ}\text{C}$

×：220°C > 移行污染發生溫度

### ③顯影耐久性

用市售影印機(東芝製造，埔雷席歐 5560)連續進行 100,000 張的實際影印試驗後，用影像濃度和畫質開始劣化的張數來評價。

○：7 萬張以上也不劣化

△：5 萬張~7 萬張時劣化

×：5 萬張以下時劣化

### (聚酯樹脂的製造)

製造出對應於聚酯樹脂(a-1)的樹脂  $\alpha-1 \sim$  樹脂  $\alpha-8$  以及對應於聚酯樹脂(a-2)的樹脂  $\beta-1 \sim$  樹脂  $\beta-11$ 。具體例示出樹脂  $\alpha-1$  的製造。而對於樹脂  $\alpha-2 \sim$  樹脂  $\alpha-8$  以及樹脂  $\beta-1 \sim$  樹脂  $\beta-11$  而言，除了改變了如表 1 所示的樹脂單元和單體組成以及表 2 所示的條件以外，是按照與樹脂  $\alpha-1$  同樣的方法進行製造的。樹脂分析結果也與樹脂  $\alpha-1$  一併示於表 1 和表 2 之中。

將回流冷凝器、水分離裝置、氮氣導入管、溫度計和攪拌裝置安裝在 5 升的四口燒瓶中，對其中加入乙二醇單元為 50 莫爾%的鱗片狀回收 PET(重量平均分子量 75000)、22 莫爾%之阿克拖克魯 KB300(三井武田化學公司製造，雙

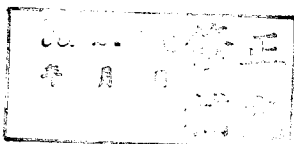
酚 A 衍生物，OH 值為  $315 \pm 5$ )、20 莫爾%之三乙二醇、8 莫爾%之三羥甲基丙烷、36 莫爾%之對苯二甲酸和 0.5 質量%之二丁基氧化錫，一邊對燒瓶中導入氮氣一邊使之在  $240^\circ\text{C}$  下進行解聚和脫水縮聚 (dehydration and polycondensation)。當反應產物的酸值達到既定值時從燒瓶中排出冷卻，粉碎後得到樹脂  $\alpha-1$ 。

表 1 聚酯樹脂的製造例

樹脂	$\alpha-1$	$\alpha-2$	$\alpha-3$	$\alpha-4$	$\alpha-5$	$\alpha-6$	$\alpha-7$	$\alpha-8$
PET(mol%)	50	-	-	-	25	59	50	26
PBT(mol%)	-	-	-	50	25	-	-	25
KB300(mol%)	22	28	77	22	22	26	22	23
二乙二醇(mol%)	-	64	11	-	-	-	-	-
三乙二醇(mol%)	20	-	-	20	20	4	21	18
三羥基丙烷(mol%)	8	8	12	8	8	11	7	7
對苯二甲酸(mol%)	36	-	-	36	36	29	36	37
間苯二甲酸(mol%)	-	84	86	-	-	-	-	-
苯甲酸(mol%)	-	-	20	-	-	20	-	-
羥基值(mgKOH/g)	50	52	20	49	49	18	50	49

表 2 聚酯樹脂的製造例

樹脂	$\beta-1$	$\beta-2$	$\beta-3$	$\beta-4$	$\beta-5$	$\beta-6$	$\beta-7$	$\beta-8$	$\beta-9$	$\beta-10$	$\beta-11$
PET(mol%)	67	67	-	-	34	30	70	68	69	68	34
PBT(mol%)	-	-	-	67	33	-	-	-	-	-	33
KB300(mol%)	28	18	94	28	28	70	30	28	26	30	28
二乙二醇(mol%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三乙二醇(mol%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三羥基丙烷(mol%)	5	15	6	5	5	-	-	4	5	2	5
對苯二甲酸(mol%)	33	31	-	33	33	68	35	37	37	34	33
間苯二甲酸(mol%)	-	-	103	-	-	-	-	-	-	-	-
苯甲酸(mol%)	20	25	18	20	20	18	18	13	-	20	20
羥基酸值(mgKOH/g)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5



實施例 1~7 和比較例 1~5

對作為代表性實例的實施例 1 進行具體說明。關於樹脂 2~12，即實施例 2~6 和比較例 1~6，除了樹脂 a-1(樹脂  $\alpha-1\sim\alpha-6$ )和樹脂 a-2(樹脂  $\beta-1\sim\beta-9$ )的配比、甲苯撐二異氰酸酯添加比例變更為表 3 所示的條件之外，與實施例 1 同樣進行操作後，得到樹脂和碳粉，進行評價。樹脂分析結果、碳粉特性評價也和實施例 1 一同示於表 3 中。但其中樹脂 10 中由於不含樹脂 a-1 而未添加甲苯撐二異氰酸酯，樹脂 11 中不含樹脂 a-2。

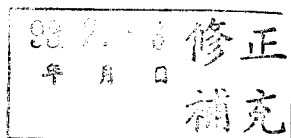
180°C 下，將 30 質量份的樹脂  $\alpha-1$ 、70 質量份的樹脂  $\beta-1$  以及以源於樹脂  $\alpha-1$  的多元醇原子團的合計莫爾數為基準占 16.1 莫爾%的甲苯撐二異氰酸酯在雙軸擠壓機中進行混練反應，得到樹脂 1。得到樹脂的 Tg 為 58.4°C，GPC 的 Mw/Mn 為 17.7，峰值分子量為 6000。而且 THF 不溶性成分為 9 質量%。

將樹脂 1、相對於 100 質量份的樹脂 1 為 6 質量份的碳黑(MA-100，三井化學製造)、1.5 質量份的靜電調整劑(BONTRON E-84；東方化學工業公司製造)和 2.0 質量份的聚丙烯蠟(高質蠟 NP105；三井化學製造)一起在亨謝爾混合機中分散混合後，再在 PCM-30 型雙軸擠壓機(池貝鐵工公司製造)在 120°C 熔融混練，得到塊狀之碳粉組成物。用錘磨機將此碳粉組成物進行粗粉碎。進而用噴射式粉碎機(日本紐馬吉克股份有限公司製造 IDS2 型)微粉碎，然後進行氣流分級得到平均粒徑 10 微米(5 微米(含)以下占 3 質量

%，20微米(含)以上占2質量%)的碳粉微粉。然後對100質量份之上述碳粉自外部添加相對於100質量份上述碳粉為0.5質量份的疏水性二氧化矽(R-972，愛羅吉魯股份有限公司製造)，將其以亨謝爾混合機混合得到碳粉。用這種碳粉微粒來調查定影性、耐移行污染性和顯影耐久性。

表3 碳粉用樹脂組合物的性質和碳粉的評價結果

實施例/比較例		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	比較例1	比較例2	對照例3	對照例4	對照例5
樹脂		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12
樹脂a-1	種類	$\alpha-1$	$\alpha-1$	$\alpha-1$	$\alpha-4$	$\alpha-5$	$\alpha-1$	$\alpha-6$	$\alpha-2$	$\alpha-3$	$\alpha-1$	-	$\alpha-1$
	(質量%)	30	40	35	25	30	30	100	30	60	30	-	30
樹脂a-2	種類	$\beta-1$	$\beta-2$	$\beta-8$	$\beta-4$	$\beta-5$	$\beta-9$	-	$\beta-3$	$\beta-3$	$\beta-6$	$\beta-1$	$\beta-7$
	(質量%)	70	60	65	75	70	70	-	70	40	70	100	70
甲苯撐二異氰酸酯(莫爾%)		16.1	15.5	13.4	19.2	17.3	14.6	3.8	15.3	9.5	16.8	-	17.7
Tg(°C)		58.4	63.2	62.1	57.1	57.6	59.4	58.2	55.2	61.3	58.9	56.1	58.6
GPC	Mw/Mn	17.7	23.4	18.1	16.3	20.5	15.4	35.6	9.5	20.6	21.3	5.3	13.1
	峰值分子量	6000	6500	8000	6000	6500	19000	10000	5500	7000	6000	5000	6000
THF不溶成分(重量%)		9	12	10	6	7	8	4	7	12	10	0	11
THF不溶部分	II-1-1(mol%)	70	70	70	70	70	70	63	64	11	70	0	70
	II-1-2(mol%)	8	8	8	8	8	8	11	8	12	8	0	8
	II-2(mol%)	22	22	22	22	22	22	26	28	77	22	0	22
	III(mol%)	14	15	12	17	16	13	3	14	9	15	0	16
THF可溶部分	IV-1(mol%)	67	68	69	68	68	69	63	14	5	37	67	70
	IV-2(mol%)	27	19	26	27	26	25	26	79	86	61	28	29
	V(mol%)	6	13	5	5	6	6	11	7	9	2	5	1
	VI(mol%)	3	3	3	3	4	3	2	3	4	3	0	3
G'極大值或峰峰		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
定影性		○	○	○	○	○	△	△	○	×	△	×	×
移行污染性		○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	×	○
顯影耐久性		○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	○



## 實施例 8~15

以下說明實施例 8。實施例 9~15 除了表 4 記載的條件之外，與實施例 8 同樣實施。評價結果也示於表 4 之中。

將 30 質量份的樹脂  $\alpha$ -7、70 質量份的樹脂  $\beta$ -10、3.0 質量份的作低分子量蠟的聚丙烯蠟(高質蠟 NP105; 三井化學製造)和 2.1 質量份甲苯撐二異氰酸酯(以源於樹脂  $\alpha$ -7 中的多元醇的結構單元的合計莫爾數為基準為 8.7 莫爾%) 在雙軸擠壓機中進行混練反應得到樹脂 13。所得樹脂的 Tg 為 58.1°C, GPC 的 Mw(重量平均分子量)/Mn(數量平均分子量)為 21.4, 峰值分子量為 6000。而且 THF 不溶性成分為 7 質量%。

將 100 質量份的樹脂 7，與相對於 100 質量份的樹脂 7 為 6 質量份的碳黑(MA-100, 三井化學製造)和 1.5 質量份的靜電調整劑(BONTRON E-84; 東方化學工業製造)用亨謝爾混合機分散混合後，再用 PCM-30 型雙軸擠壓機(池貝鐵工股份有限公司製造)在 120°C 下熔融混練，得到塊狀碳粉組成物。用錘磨機將此碳粉組成物進行粗粉碎。進而用噴射式粉碎機(日本紐馬吉克股份有限公司製造 IDS2 型)微粉碎，然後以氣流分級得到平均粒徑 10 微米(5 微米(含)以下占 3 質量%，20 微米(含)以上占 2 質量%)的碳粉微粉。然後相對於 100 質量份的上述碳粉，自外部添加 0.5 質量份的疏水性二氧化矽(R-972, 愛羅吉魯股份有限公司製造)，以亨謝爾混合機混合後得到碳粉。用這種碳粉微粒調查定影性、耐移行污染性、顯影耐久性和定影輓的耐久性。此外



，定影輥的耐久性評價方法記載如下。

#### ④定影輥的耐久性

用市售影印機(東芝製造，埔雷席歐 5560 型)連續進行 100,000 張實際影印測試後，觀察定影輥表面。以目視評價印出後之定影輥表面上的傷痕和磨蝕情況。

○：良好

△：普通

×：差

表 4 碳粉的製造和評價

實施例編號		實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	
樹脂		樹脂13	樹脂14	樹脂15	樹脂16	樹脂17	樹脂18	樹脂19	樹脂20	樹脂20	
樹脂A	種類	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -7	$\alpha$ -8	$\alpha$ -6	
	(質量%)	30	30	30	30	30	30	30	40	100	
樹脂B	種類	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -10	$\beta$ -11	—	
	(質量%)	70	70	70	70	70	70	70	60	—	
甲苯撐二異氰酸酯(質量%)		2.1	2.1	2.1	2.1 $\theta$	2.1	2.1	2.1	2	2.3	
甲苯撐二異氰酸酯(mol%)		8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	6.5	3.8	
Tg (°C)		58.1	58.9	58.8	59.2	54.8	56	57.2	58.1	58.1	
GPC	Mw/Mn	21.4	19.5	20.3	18.7	19.6	22.3	21.5	25.4	36	
	峰值分子量	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	7000	10000	
THF不溶性成分(質量%)		7	6	7	6	7	7	7	2	6	
THF不溶部分	II-1-1(mol%)	71	71	71	71	71	71	71	70	63	
	II-1-2(mol%)	7	7	7	7	7	7	7	7	11	
	II-2(mol%)	22	22	22	22	22	22	22	23	26	
	III(mol%)	8	8	8	8	8	8	8	6	3	
THF可溶部分	IV-1(mol%)	69	69	69	69	69	69	69	68	63	
	IV-2(mol%)	28	28	28	28	28	28	28	26	26	
	V(mol%)	3	3	3	3	3	3	3	6	11	
	VI(mol%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
聚氧酯反應時	蠟1	種類	PP	PP	PP	PP	棕櫚蠟	棕櫚蠟	PP	PP	
		添加量(質量%)	3	3	5	1	5	7	3	3	3
	蠟2	種類	PP	—	—	—	—	—	棕櫚蠟	—	—
		添加量(質量%)	2	—	—	—	—	—	3	—	—

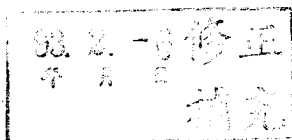
碳粉混 練時	蠟種類	—	—	—	—	棕桐蠟	棕桐蠟	—	—	—
	添加量(質量%)	—	—	—	—	2	—	—	—	—
定影性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
移行污染性		○	○	○	△	○	○	○	△	○
顯影耐久性		○	○	△	○	△	△	△	△	○
定影親耐久性		○	○	○	○	○	○	○	△	○

### 發明效果

本發明的碳粉用結合劑樹脂和碳粉由於具有上述構成，所以在定影性、耐移行污染性和顯影耐久性均優良。

因此，本發明的碳粉用結合劑樹脂和碳粉能夠充分因應影印機和印表機高速化、低溫定影化等近年來高漲的要求。

### 伍、中文發明摘要：



本發明基於提供一種低溫定影性、耐移行污染性和顯影耐久性均優良的碳粉用結合劑樹脂和碳粉之目的，研究發現了以下之碳粉用結合劑樹脂。

本發明的碳粉用結合劑樹脂，其特徵在於，當中含有特定結構的四氫呋喃不溶性聚酯成分和特定結構的四氫呋喃可溶性聚酯成分。

本發明的碳粉用結合劑樹脂因具有上述特定的結構，所以在低溫定影性和耐移行污染性優良，能夠實現近年來市場上高度要求的高速印刷。

又，本發明的碳粉用結合劑樹脂，較佳係在蠟存在下進行反應和製造。所得的含蠟的碳粉用結合劑樹脂，可以提供一種能兼具良好低溫定影性和耐移行污染性，且粉碎性等也良好的碳粉。

另外，由於能以 PET 回收品作原料，能以再利用對社會作出貢獻。

### 陸、英文發明摘要：

#### Abstract

A binder resin for a toner comprises a polyester component having a specific structure which is not soluble in tetrahydrofuran, and a polyester component having a specific branched structure which is soluble in tetrahydrofuran. The binder resin can provide a toner, which is superior in low-temperature fixation and offset resistance and can be used in high speed printing in response to the recent market demands owing to its specific structure.

97.11.14 修正  
年 月 日 補充**拾、申請專利範圍：**

1. 一種碳粉用結合劑樹脂，係含有聚酯樹脂(A)做為必要成分，

該聚酯樹脂(A)係由

四氫呋喃不溶性成分(A-1) 0.1~40 質量%與四氫呋喃可溶性成分(A-2) 99.9~60 質量%所構成；

四氫呋喃不溶性成分(A-1)具有由下述(I)~(III)所構成之聚酯結構：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(II) 當(A-1)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100莫爾時，由

(II-1-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元 39.9~75 莫爾%

(II-1-2)源於碳數3~10的三元醇的結構單元 0.1~20 莫爾%

(II-2)源於雙酚系化合物的結構單元 15~60 莫爾%所組成的源於多元醇之結構單元；以及

(III)當(A-1)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有擇自C、H、N、O、S中至少1種元素的碳數1~20的二官能基(含)以上之原子團結構單元 0.1~30 莫爾%；

四氫呋喃可溶性成分(A-2)，具有由下述(I)、(IV)、(V)、(VI)所構成之聚酯結構：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(IV) 當(A-2)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100%莫爾時，由

(IV-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元40~85莫爾%

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%所組成的源於多元醇的結構單元；

(V) 當(A-2)成分中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有擇自C、H、O中至少1種元素之碳數1~20的三官能基(含)以上之原子團結構單元2~20莫爾%；以及

(IV)以(A-2)成分中源於多元醇結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有碳數1~20的二官能基(含)以上之原子團結構單元0~10莫爾%。

2. 如申請專利範圍第1項之碳粉用結合劑樹脂，其中，聚酯樹脂(A)中，

(II-1-1)和(IV-1)的結構單元是源於乙二醇的結構單元，

(II-1-2)和(V)的結構單元是源於三羥甲基丙烷的結構單元，

(II-2)和(IV-2)的結構單元是源於雙酚A衍生物的結構單元，

(III)和(VI)的結構單元是源於二官能基(含)以上的異氰酸酯的結構單元。

3. 如申請專利範圍第1項之碳粉用結合劑樹脂，其中

，該聚酯樹脂(A)係使得下述聚酯樹脂(a-1)、聚酯樹脂(a-2)以及二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)反應所得者：

聚酯樹脂(a-1)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；以及

(II) 當聚酯樹脂(a-1)中源於多元醇的結構單位之合計莫爾數為100莫爾%時，由

(II-1-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元39.9~75莫爾%

(II-1-2)源於碳數3~10的三元醇的結構單元0.1~20莫爾%

(II-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%所組成的源於多元醇的結構單元；

聚酯樹脂(a-2)具有：

(I) 源於對苯二甲酸的結構單元；

(IV) 當聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100%莫爾時，由

(IV-1)源於碳數2~10的二元醇的結構單元40~85莫爾%

(IV-2)源於雙酚系化合物的結構單元15~60莫爾%所組成的源於多元醇的結構單元；以及

(V) 當聚酯樹脂(a-2)中源於多元醇的結構單元的合計莫爾數為100莫爾%時，具有擇自C、H、O中至少1種元素之碳數1~20的三官能基(含)以上原子團的結構單元

0.1~20 莫爾%。

4. 一種碳粉用結合劑樹脂之製造方法，包括下述製程：

聚酯樹脂(a-1)製造製程，

使(i)對苯二甲酸衍生物，

(ii)由(ii-1-1)碳數2~10的二元醇

(ii-1-2)碳數3~10的三元醇

(ii-2)雙酚衍生物

所構成之多元醇，與

(vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚和縮聚來製造聚酯樹脂(a-1)；

聚酯樹脂(a-2)製造製程，

使(i)對苯二甲酸衍生物

(iv)由(iv-1)碳數2~10的二元醇

(iv-2)雙酚衍生物

(iv-3)三官能基(含)以上的碳數1~20之醇

所構成之多元醇，與

(vii)對苯二甲酸系聚酯

進行解聚和縮聚來製造聚酯樹脂(a-2)；以及

使聚酯樹脂(a-1)1~70 質量份、聚酯樹脂(a-2)30~99 質量份和二官能基(含)以上的異氰酸酯(iii)0.1~10 質量份在150~200°C進行反應的製程。

5. 如申請專利範圍第1項之碳粉用結合劑樹脂，是在低分子量蠟(viii)的存在下，使聚酯樹脂(a-1)、二官能

基(含)以上的異氰酸酯(iii)、或是進一步添加之聚酯樹脂(a-2)進行反應而製得者。

6. 一種碳粉組成物，其特徵在於，係含有申請專利範圍第1項之碳粉用結合劑樹脂。

7. 一種碳粉組成物，其特徵在於，係含有申請專利範圍第3項之碳粉用結合劑樹脂。

8. 一種碳粉組成物，其特徵在於，係含有申請專利範圍第5項之碳粉用結合劑樹脂。

### 拾壹、圖式：

無。



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( 無 )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
：