



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114026502 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(21) 申请号 202080047365.3

(22) 申请日 2020.04.30

(30) 优先权数据

2019-121071 2019.06.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/018252 2020.04.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/261761 JA 2020.12.30

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 伊知地浩太 加纳邦泰 神吉伸通

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 王永红

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

调色剂用粘结树脂组合物

(57) 摘要

一种调色剂用粘结树脂组合物、以及含有该调色剂用粘结树脂组合物的静电图像显影用调色剂,该调色剂用粘结树脂组合物含有聚酯树脂A,该聚酯树脂A是原料A的缩聚物A,并且该聚酯树脂A的软化点为120℃以上且150℃以下,该原料A包含:双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、作为三元以上的醇和三元以上的羧酸系化合物中的至少任一者的三元以上的原料单体、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A。本发明的调色剂用粘结树脂组合物适用于静电图像显影用调色剂,该静电图像显影用调色剂用于例如在静电图像显影法、静电记录法、静电印刷法等中所形成的潜像的显影等。

1. 一种调色剂用粘结树脂组合物,其含有聚酯树脂A,该聚酯树脂A是原料A的缩聚物A,并且该聚酯树脂A的软化点为120℃以上且150℃以下,

该原料A包含:双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、作为三元以上的醇和三元以上的羧酸系化合物中的至少任一者的三元以上的原料单体、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A。

2. 根据权利要求1所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,缩聚物A为:

在包含双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A的原料B的缩聚物B上,缩聚了三元以上的原料单体而得的缩聚物。

3. 根据权利要求1或2所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,缩聚物B为:

在包含双酚A的环氧烷烃加成物以及芳香族二羧酸系化合物的原料C的缩聚物C上,缩聚了非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A而得的缩聚物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,在酸改性物A以外的原料A中,三元以上的原料单体的含量为2摩尔%以上且18摩尔%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A是碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物被选自马来酸、富马酸、衣康酸和这些酸的酸酐中的至少一种酸进行了改性的酸改性物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A是碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的末端被酸进行了改性的酸改性物。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A是碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的单末端被酸进行了改性的酸改性物。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A的重均分子量为500以上且5,000以下。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,相对于酸改性物A以外的原料A的合计量100质量份,非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A的含量为3质量份以上且40质量份以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物,其中,酸改性物A中的 α -烯炔的碳数为4以上且7以下。

11. 一种静电图像显影用调色剂,其含有权利要求1~10中任一项所述的调色剂用粘结树脂组合物。

调色剂用粘结树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于例如在电子照相法、静电记录法、静电印刷法等中所形成的潜像的显影的调色剂用粘结树脂组合物、以及含有该粘结树脂组合物的静电图像显影用调色剂。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种彩色调色剂,其特征在于,在包含调色剂粘合剂(A)、蜡(B)、着色剂(C)的彩色调色剂中,(A)由含有1~50重量%的碳数8以上的烃基的树脂(D)形成,且(A)的雾度值为70以下。

[0003] 专利文献2公开了一种调色剂用聚酯系树脂组合物,其特征在于,其含有相容化剂,该相容化剂的特征在于,在至少含有蜡和由聚酯形成的粘合剂树脂的调色剂中,该相容化剂使聚酯与蜡相容化,并且该相容化剂是使聚酯与马来酸酐改性聚烯烃发生反应而形成的。

[0004] 专利文献3公开了一种调色剂用粘结树脂组合物,其含有:具有源自聚酯树脂的构成部位、和源自具有羧酸基或羧酸酐基的改性聚丙烯系聚合物A的构成部位、且上述源自聚酯树脂的构成部位与上述源自改性聚丙烯系聚合物A的构成部位通过共价键而连结的非晶性聚酯系树脂,上述聚合物A是被具有不饱和键的羧酸化合物或其酸酐进行了末端改性的聚丙烯系聚合物,上述聚酯系树脂中,相对于形成源自聚酯树脂的构成部位的醇成分和羧酸成分的合计量100质量份,源自上述聚合物A的结构单元的量8质量份以上且30质量份以下。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2000-250264号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-316378号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2019-008185号公报

发明内容

[0010] 本发明涉及以下方面:

[0011] (1)一种调色剂用粘结树脂组合物,其含有聚酯树脂A,上述聚酯树脂A是原料A的缩聚物A,并且上述聚酯树脂A的软化点为120℃以上且150℃以下,上述原料A包含:双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、作为三元以上的醇和三元以上的羧酸系化合物中的至少任一者的三元以上的原料单体、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯烃聚合物的酸改性物A;以及

[0012] (2)一种静电图像显影用调色剂,其含有上述(1)所述的调色剂用粘结树脂组合物。

具体实施方式

[0013] 在电子照相用调色剂的领域中,伴随着电子照相系统的发展,存在高速印刷化、高画质化的需求。其中,虽然聚酯树脂、特别是交联聚酯树脂被认为低温定影性、耐吸湿性和带电上升性优异,但由于具有大量的高分子量成分,因而粉碎性低,被认为在调色剂的生产率方面存在问题。

[0014] 因此,作为改善交联聚酯树脂的粉碎性、提高调色剂的生产率的手段,具有并用粉碎性优异的低分子量成分多的低软化点树脂的手段,但低软化点树脂中的低分子量成分的吸湿性高,带电上升性差。

[0015] 另外,作为并用低软化点树脂以外的手段,考虑了向非晶性的聚酯树脂混入结晶性的异种单体,并以晶体结构不同的部位彼此的界面作为粉碎起点的手段,例如,在将碳数2或3的 α -烯炔的聚合物的酸改性物那样的具有烷基的结晶性大分子单体混入非晶性聚酯树脂的情况下,可能是由于聚酯树脂中的结晶性大分子单体的分散性差,因而未确认到粉碎性的改善(例如,参照专利文献2、3)。另外,在将十二碳烯基琥珀酸酐那样的具有烷基的非晶性单体混入聚酯树脂的情况下,虽然以充分地分散于非晶性的聚酯树脂中的状态被混入,但在非晶性彼此的组合中,没有形成晶体结构不同的部位彼此的界面,未确认到粉碎性的改善(例如,参照专利文献1)。

[0016] 本发明涉及低温定影性、带电上升性、耐吸湿性和生产率优异的调色剂用粘结树脂组合物以及含有该粘结树脂组合物的静电图像显影用调色剂。

[0017] 本发明的含有粘结树脂组合物的静电图像显影用调色剂在低温定影性、带电上升性、耐吸湿性和生产率方面起到优异的效果。

[0018] 本发明的调色剂用粘结树脂组合物所具有的一个特征在于以下方面:包含聚酯树脂A,该聚酯树脂A使用了非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A。通过使用这样的酸改性物A,可能由于酸改性物A中的聚烯炔部在导入有酸改性物A的聚酯树脂中结晶化,能够以微相分离的状态均匀地分散,因而能够提高聚酯树脂的粉碎性。

[0019] 另外,酸改性物A为非晶质的。通过使用非晶质的酸改性物A,从而与具有羧酸基或羧酸酐基的改性聚丙烯系聚合物那样的结晶性的、 α -烯炔聚合物的酸改性物A相比,聚酯树脂的耐吸湿性进一步提高。被认为这是由于非晶质的、 α -烯炔聚合物的酸改性物A不具有熔点,因而即便在低温时、疏水性的聚烯炔部也湿润扩展至调色剂表面。

[0020] 与后述的树脂的结晶性同样地,酸改性物的结晶性通过结晶性指数([软化点/吸热的最高峰温度])来表示。非晶质的酸改性物是结晶性指数超过1.4、优选超过1.5、更优选为1.6以上的酸改性物,或者是结晶性指数小于0.6、优选为0.5以下的酸改性物。另外,将未检测到吸热的最高峰温度的物质也判断为非晶质的。

[0021] 聚酯树脂A是原料A的缩聚物A,上述原料A包含:双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、作为三元以上的醇和三元以上的羧酸系化合物中的至少任一者的三元以上的原料单体、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A。对于聚酯树脂A而言,优选缩聚物A是在包含双酚A的环氧烷烃加成物、芳香族二羧酸系化合物、以及非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -烯炔聚合物的酸改性物A的原料B的缩聚物B上,缩聚了三元以上的原料单体而得的缩聚物。此外,优选缩聚物B是在包含双酚A的环氧烷烃加成物和芳香族二羧酸系化合物的原料C的缩聚物C上,缩聚了非晶质的、碳数4以上且18以下的 α -

烯烃聚合物的酸改性物A而得的缩聚物。

[0022] 本发明中的聚酯树脂A是使用了作为三元以上的醇和三元以上的羧酸系化合物中的至少一者的三元以上的原料单体而得的交联聚酯树脂。在本发明中,通过使用酸改性物A,从而如上所述,即使是通常被认为粉碎性不充分的交联聚酯树脂,粉碎性也提高。

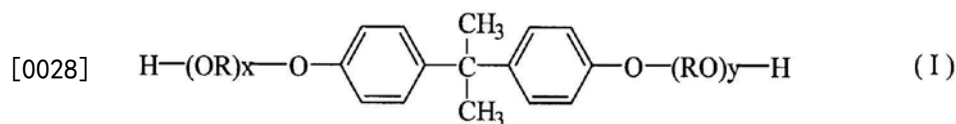
[0023] 作为三元以上的醇,可举出甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷等,在这些之中,优选甘油。

[0024] 作为三元以上的羧酸系化合物,可举出1,2,4-苯三甲酸(偏苯三酸)、2,5,7-萘三甲酸、均苯四酸、这些酸的酸酐和烷基碳数为1~3的烷基酯等,在这些之中,优选偏苯三酸系化合物。

[0025] 从低温定影性和生产率的观点出发,在酸改性物A以外的原料A中,聚酯树脂A中的三元以上的原料单体的含量优选为2摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,而且,从耐吸湿性和带电上升性的观点出发,优选为18摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为12摩尔%以下。

[0026] 从低温定影性以及和酸改性物A的反应性的观点出发,原料A包含双酚A的环氧烷烃加成物作为醇成分。作为双酚A的环氧烷烃加成物,优选式(I)所表示的化合物:

[0027] [化学式1]



[0029] (式中,OR和RO为氧亚烷基,R为亚乙基和/或亚丙基,x和y表示环氧烷烃的平均加成摩尔数,并且分别为正的数,x与y之和的值为1以上,优选为1.5以上,并且为16以下,优选为8以下,更优选为6以下,进一步优选为4以下)。作为式(I)所表示的双酚A的环氧烷烃加成物,可举出2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的聚氧丙烯加成物、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的聚氧乙烯加成物等。优选使用这些中的一种或两种以上。

[0030] 醇成分中,式(I)所表示的双酚A的环氧烷烃加成物的含量优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上。

[0031] 作为除了双酚A的环氧烷烃加成物和三元以上的醇以外的醇成分,可举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-丁烯二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇等脂肪族二醇等。

[0032] 从保存性的观点出发,作为羧酸成分,原料A包含 α -烯烃聚合物的酸改性物A、以及芳香族二羧酸系化合物。

[0033] 对于碳数4以上且18以下的 α -烯烃聚合物的酸改性物A而言, α -烯烃的碳数为4以上,并且为18以下,优选为10以下,更优选为7以下,进一步优选为5以下,进一步优选为4。

[0034] 作为碳数4以上且18以下的 α -烯烃聚合物,可举出聚异丁烯系聚合物、聚1-丁烯系聚合物、聚1-戊烯系聚合物、聚1-己烯系聚合物、聚1-辛烯系聚合物、聚4-甲基戊烯系聚合物、聚1-十二碳烯系聚合物、聚1-十六碳烯系聚合物、丙烯-己烯共聚物等。在这些之中,优选聚异丁烯系聚合物。上述 α -烯烃聚合物可以是上述 α -烯烃的均聚物,也可以是选自上述 α -烯烃中的两种以上的共聚物,也可以是上述 α -烯烃与其他烯烃的共聚物。另外,共聚物可以是无规共聚物、嵌段共聚物中的任一种。

[0035] 作为聚异丁烯系聚合物,可举出聚异丁烯、异丁烯与其他烯烃的共聚物等。其他烯烃例如可举出乙烯、丁烯、戊烯、己烯、2-乙基己烯。在作为共聚物的情况下,异丁烯的比例优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,并且为小于100质量%。

[0036] 另一方面,作为酸改性物A,从与聚酯树脂的反应性的观点出发,优选碳数4以上且18以下的 α -烯烃聚合物被选自马来酸、富马酸、衣康酸和这些酸的酸酐中的至少一种酸进行了改性的酸改性物,更优选被马来酸酐进行了改性的酸改性物。另外,作为酸改性物,可举出:上述 α -烯烃聚合物上无规地接枝了酸而被改性的了的无规接枝型的酸改性物、上述 α -烯烃聚合物的末端被酸进行了改性的末端改性型的酸改性物等,在本发明中,从低温定影性和保存性的观点出发,优选末端改性型的酸改性物,更优选碳数4以上且18以下的 α -烯烃聚合物的单末端被酸进行了改性的单末端改性型的酸改性物。

[0037] 对于无规接枝型的酸改性物,优选在聚合物的一个分子中接枝1个以上的酸而被改性。关于是否被酸改性,可以通过一般性的光谱测定来规定。例如,在利用马来酸酐的无规接枝型酸改性物的情况下,若被马来酸酐改性,则马来酸酐的双键变化为单键,因而可以通过测定其光谱变化来规定。

[0038] 无规接枝改性型的酸改性物例如可以通过在 α -烯烃聚合物的分子内产生自由基、并使其与具有不饱和键的羧酸化合物或其酸酐反应而得到。

[0039] 对于末端改性型的酸改性物,优选在聚合物的一个分子中被一个(单末端)或两个(双末端)酸改性。关于是否被酸改性,其可以通过一般性的光谱测定来规定。例如,在利用马来酸酐的单末端型酸改性物的情况下,若被马来酸酐改性,则马来酸酐的双键变化为单键,因而可以通过测定其光谱变化来规定。另外, α -烯烃的聚合物侧的被连结部分也在键合前后引起光谱变化,因而可以通过对其进行测定来规定。

[0040] 单末端型的酸改性物例如可以通过使酸与在单末端具有不饱和键的上述 α -烯烃聚合物发生烯(Ene)反应而得到。在单末端具有不饱和键的上述 α -烯烃聚合物可以通过公知的方法而得到,例如可以使用钒系催化剂、钛系催化剂、锆系催化剂等来进行制造。

[0041] 根据以上,作为 α -烯烃聚合物的酸改性物A,优选单末端被马来酸酐进行了改性的聚异丁烯琥珀酸酐。

[0042] 从保存性的观点出发,酸改性物A的重均分子量优选为500以上,更优选为700以上,进一步优选为900以上,进一步优选为1,100以上,而且,从低温定影性的观点出发,优选为5,000以下,更优选为4,000以下,进一步优选为3,000以下。

[0043] 从带电的上升性、耐吸湿性和粉碎性的观点出发,相对于醇成分与酸改性物A以外的羧酸成分、即酸改性物A以外的原料A的合计量100质量份,酸改性物A的含量优选为3质量份以上,更优选为4质量份以上,进一步优选为7质量份以上,进一步优选为9质量份以上,进一步优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上,而且,从低温定影性和生产率的观点出发,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下,进一步优选为23质量份以下,进一步优选为20质量份以下。

[0044] 作为芳香族二羧酸系化合物,可举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、这些酸的酸酐和烷基碳数为1~3的烷基酯等。在这些之中,从低温定影性的观点出发,优选对苯二甲酸或间苯二甲酸,更优选对苯二甲酸。

[0045] 从保存性的观点出发,酸改性物A以外的羧酸成分中,芳香族二羧酸系化合物的含量优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上。

[0046] 作为除了芳香族二羧酸系化合物和酸改性物A以外的羧酸成分,可举出脂肪族二羧酸系化合物等。

[0047] 作为脂肪族二羧酸系化合物,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、己二酸等脂肪族二羧酸、这些酸的酸酐和烷基碳数为1~3的烷基酯等。

[0048] 醇成分中可以适宜地含有一元的醇,羧酸成分中可以适宜地含有一元的羧酸系化合物。

[0049] 聚酯树脂A例如可以通过以下方式来制造:在不活性气体气氛中,优选在酯化催化剂的存在下,进一步根据需要而在酯化助催化剂、阻聚剂等的存在下,在优选130℃以上、更优选170℃以上、而且优选250℃以下、更优选240℃以下的温度下使醇成分与羧酸成分发生缩聚。

[0050] 作为酯化催化剂,可举出氧化二丁基锡、2-乙基己酸锡(II)等锡化合物、双(三乙醇胺)钛酸二异丙酯(チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート)等钛化合物等。相对于醇成分与酸改性物A以外的羧酸成分的总量100质量份,酯化催化剂的使用量优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上,而且,优选为1.5质量份以下,更优选为1质量份以下。作为酯化助催化剂,可举出没食子酸等。相对于醇成分与酸改性物A以外的羧酸成分的总量100质量份,酯化助催化剂的使用量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,而且,优选为0.5质量份以下,更优选为0.1质量份以下。作为阻聚剂,可举出叔丁基邻苯二酚等。相对于醇成分与酸改性物A以外的羧酸成分的总量100质量份,阻聚剂的使用量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,而且,优选为0.5质量份以下,更优选为0.1质量份以下。

[0051] 需要说明的是,在本发明中,聚酯树脂A可以是在实质上不损害其特性的程度经酸以外的物质改性后的聚酯树脂。作为经酸以外的物质改性后的聚酯树脂,例如可举出通过日本特开平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并利用酚、氨基甲酸酯、环氧等进行接枝化、封端化而得的聚酯树脂,但在改性后的聚酯树脂之中,优选多异氰酸酯化合物对聚酯树脂进行氨基甲酸酯伸长而得的氨基甲酸酯改性聚酯树脂。

[0052] 聚酯树脂A优选为非晶质树脂。树脂的结晶性通过由软化点与利用差示扫描量热计而得的吸热的最高峰温度之比、即[软化点/吸热的最高峰温度]的值所定义的结晶性指数来表示。结晶性树脂是结晶性指数为0.6以上、优选为0.7以上、更优选为0.9以上、而且为1.4以下、优选为1.2以下、更优选为1.1以下的树脂,另一方面,非晶质树脂是结晶性指数超过1.4、优选超过1.5、更优选为1.6以上的树脂,或者是结晶性指数小于0.6、优选为0.5以下的树脂。树脂的结晶性可以通过原料单体的种类及其比率、以及制造条件(例如,反应温度、反应时间、冷却速度)等来调节。需要说明的是,吸热的最高峰温度是指所观测到的吸热峰当中,处于最高温侧的峰的温度。对于结晶性树脂而言,将吸热的最高峰温度设为熔点。

[0053] 从耐吸湿性和带电上升性的观点出发,聚酯树脂A的软化点为120℃以上,优选为125℃以上,更优选为130℃以上,而且,从低温定影性的观点出发,聚酯树脂A的软化点为

150℃以下,优选为145℃以下。

[0054] 从保存稳定性的观点出发,聚酯树脂A的玻璃化转变温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,而且,从低温定影性的观点出发,优选为80℃以下,更优选为70℃以下,进一步优选为65℃以下。

[0055] 从低温定影性和生产率的观点出发,聚酯树脂A的酸值优选为5mgKOH/g以上,更优选为10mgKOH/g以上,而且,从耐吸湿性的观点出发,优选为30mgKOH/g以下,更优选为25mgKOH/g以下,进一步优选为20mgKOH/g以下。

[0056] 从低温定影性的观点出发,本发明的粘结树脂组合物优选含有软化点比聚酯树脂A更低的聚酯树脂B。

[0057] 从保存性的观点出发,聚酯树脂B的软化点优选为80℃以上,更优选为85℃以上,进一步优选为90℃以上,而且,从低温定影性的观点出发,优选为115℃以下,更优选为112℃以下,进一步优选为108℃以下。

[0058] 另外,聚酯树脂A与聚酯树脂B的软化点之差优选为15℃以上,更优选为18℃以上,进一步优选为20℃以上,而且,优选为55℃以下,更优选为50℃以下,进一步优选为45℃以下。

[0059] 聚酯树脂B优选为非晶质的,另外,优选是包含双酚A的环氧烷烃加成物的醇成分、与包含芳香族二羧酸系化合物的羧酸成分的缩聚物。关于双酚A的环氧烷烃加成物和芳香族二羧酸系化合物的具体例,与聚酯树脂A是同样的。

[0060] 在醇成分中,双酚A的环氧烷烃加成物的含量优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上,进一步优选为100摩尔%。

[0061] 在羧酸成分中,芳香族二羧酸系化合物的含量优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上,进一步优选为100摩尔%。

[0062] 从保存稳定性的观点出发,聚酯树脂B的玻璃化转变温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,而且,从低温定影性的观点出发,优选为80℃以下,更优选为70℃以下,进一步优选为65℃以下。

[0063] 从低温定影性的观点出发,聚酯树脂B的酸值优选为0.3mgKOH/g以上,更优选为0.5mgKOH/g以上,进一步优选为0.8mgKOH/g以上,而且,从保存性的观点出发,优选为12mgKOH/g以下,更优选为8mgKOH/g以下,进一步优选为5mgKOH/g以下。

[0064] 聚酯树脂A与聚酯树脂B的质量比(聚酯树脂A/聚酯树脂B)优选为60/40以上,更优选为65/35以上,进一步优选为70/30以上,而且,优选为98/2以下,更优选为95/5以下,进一步优选为92/8以下。

[0065] 在粘结树脂组合物中,聚酯树脂A的含量、或者当包含聚酯树脂B时聚酯树脂A和聚酯树脂B的总含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0066] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的粘结树脂组合物也可以包含聚酯树脂A、B以外的聚酯树脂、苯乙烯-丙烯酸类树脂等乙烯基系树脂、环氧树脂、聚碳酸酯、聚氨酯、包含两种以上的这些树脂的复合树脂等。

[0067] 在静电图像显影用调色剂中,本发明的粘结树脂组合物的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%,而且,优选小于100质量%,更优选为98质量%以下,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为92质量%以下。

[0068] 除了粘结树脂(本发明的粘结树脂组合物)以外,本发明的静电图像显影用调色剂还可以含有着色剂、脱模剂、电荷控制剂、磁性粉、流动性提高剂、导电性调节剂、纤维状物质等增强填充剂、抗氧化剂、清洁性提高剂等添加剂,优选含有着色剂、脱模剂和电荷控制剂。

[0069] 作为着色剂,可以使用用作调色剂用着色剂的染料、颜料、磁性体等。例如,可举出炭黑、酞菁蓝、永固棕FG、坚牢亮猩红(Brilliant Fast Scarlet)、颜料红122、颜料绿B、罗丹明-B系、溶剂红49、溶剂红146、溶剂蓝35、喹吖啶酮、胭脂红6B、异吲哚啉、双偶氮黄等。需要说明的是,在本发明中,调色剂可以为黑调色剂、彩色着色剂中的任一种。

[0070] 从提高调色剂的图像浓度和低温定影性的观点出发,相对于粘结树脂100质量份,着色剂的含量优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,而且,优选为40质量份以下,更优选为10质量份以下。

[0071] 作为脱模剂(蜡),可举出聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯聚乙烯共聚物蜡、微晶蜡、石蜡、费托蜡、沙索蜡等脂肪族烃系蜡或它们的氧化物;巴西棕榈蜡、褐煤蜡或它们的脱氧蜡、脂肪酸酯蜡等酯系蜡;脂肪酸酰胺类、脂肪酸类、高级醇类、脂肪酸金属盐等,这些可以单独使用或者使用两种以上。

[0072] 从调色剂的转印性的观点出发,脱模剂的熔点优选为80℃以上,更优选为85℃以上,进一步优选为90℃以上,并且,从低温定影性的观点出发,优选为130℃以下,更优选为125℃以下,进一步优选为120℃以下。

[0073] 从调色剂的低温定影性和耐偏移性的观点、以及在粘结树脂中的分散性的观点出发,相对于粘结树脂100质量份,脱模剂的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为1.5质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为4质量份以上,而且,优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下,进一步优选为7质量份以下。

[0074] 电荷控制剂没有特别限定,可以含有正带电性电荷控制剂和负带电性电荷控制剂中的任一种。

[0075] 作为正带电性电荷控制剂,可举出:苯胺黑染料,例如“Nigrosine Base EX”、“OIL BLACK BS”、“OIL BLACK SO”、“BONTRON N-01”、“BONTRON N-04”、“BONTRON N-07”、“BONTRON N-09”、“BONTRON N-11”(以上,Orient化学工业(株)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(株)制)、十六烷基三甲基溴化铵、“COPY CHARGE PX VP435”(Clariant公司制)等;聚胺树脂,例如“AFP-B”(Orient化学工业(株)制)等;咪唑衍生物,例如“PLZ-2001”、“PLZ-8001”(以上,四国化成工业(株)制)等;苯乙烯-丙烯酸系树脂,例如“FCA-701PT”(藤仓化成(株)制)等。

[0076] 另外,作为负带电性电荷控制剂,可举出:含金属偶氮染料,例如“VARIFAST BLACK 3804”、“BONTRON S-31”、“BONTRON S-32”、“BONTRON S-34”、“BONTRON S-36”(以上,Orient化学工业(株)制)、“AIZEN SPILON BLACK TRH”、“T-77”(保土谷化学工业(株)制)等;二苯乙醇酸化合物的金属化合物,例如“LR-147”、“LR-297”(以上,日本Carlit(株)制)等;水杨

酸化合物的金属化合物,例如“BONTRON E-81”、“BONTRON E-84”、“BONTRON E-88”、“BONTRON E-304”(以上,Orient化学工业(株)制)、“TN-105”(保土谷化学工业(株)制)等;铜酞菁染料;季铵盐,例如“COPY CHARGE NX VP434”(Clariant公司制),硝基咪唑衍生物等;有机金属化合物等。

[0077] 从调色剂的带电稳定性的观点出发,相对于粘结树脂100质量份,电荷控制剂的含量优选为0.01质量份以上,更优选为0.2质量份以上,而且,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0078] 本发明的调色剂可以是通过熔融混炼法、乳化转相法、聚合法等公知的任一种方法而得的调色剂,但从生产率、着色剂的分散性的观点出发,优选利用熔融混炼法而得的粉碎调色剂。在利用熔融混炼法而得的粉碎调色剂的情况下,例如可以通过以下方式制造:用亨舍尔混合机等混合机将粘结树脂、着色剂、脱模剂、电荷控制剂等原料均匀地混合后,用密闭式捏合机、单轴或双轴的挤出机、开放辊型混炼机等进行熔融混炼,进行冷却、粉碎、分级。

[0079] 为了提高转印性,本发明的调色剂优选使用外添加剂。作为外添加剂,可举出二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化锌等无机微粒、三聚氰胺系树脂微粒、聚四氟乙烯树脂微粒等树脂粒子等有机微粒,也可以并用两种以上。这些之中,优选二氧化硅,从调色剂的转印性的观点出发,更优选被疏水化处理后的疏水化二氧化硅。

[0080] 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,可举出六甲基二硅氮烷(HMDS)、二甲基二氯硅烷(DMDS)、硅油、辛基三乙氧基硅烷(OTES)、甲基三乙氧基硅烷等。

[0081] 从调色剂的带电性、流动性、转印性的观点出发,外添加剂的平均粒径优选为10nm以上,更优选为15nm以上,而且,优选为250nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为150nm以下,进一步优选为90nm以下。

[0082] 从调色剂的带电性、流动性、转印性的观点出发,相对于用外添加剂进行处理前的调色剂100质量份,外添加剂的含量优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,而且,优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下。

[0083] 本发明的调色剂的体积中值粒径(D_{50})优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,而且,优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,在本说明书中,体积中值粒径(D_{50})意指用体积分率进行计算而得的累积体积频率从粒径小的一侧开始计算而成为50%的粒径。另外,在用外添加剂对调色剂进行处理的情况下,将用外添加剂进行处理前的调色剂粒子的体积中值粒径设为调色剂的体积中值粒径。

[0084] 本发明的调色剂可以用作单成分显影用调色剂,或者与载体混合而用作双成分显影剂。

[0085] 以下,通过实施例来具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。树脂等的物性可以通过以下方法来测定。

[0086] (酸改性物的吸热的最高峰温度)

[0087] 使用差示扫描量热计“DSC Q20”(TA Instruments Japan(株)制),在铝盘上称量试样 $0.01\sim 0.02\text{g}$,以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从室温(25°C)升温至 200°C 为止,以降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从该温度冷却至 -10°C 为止。接下来,以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 将试样升温至 180°C 为止而

进行测定。未检测到吸热的最高峰温度的试样是非晶质的,在检测到吸热的最高峰温度的情况下,通过与树脂同样的方法来测定软化点,算出结晶性指数(软化点/吸热的最高峰温度)而进行判断。

[0088] (α -烯烃聚合物的酸改性物的重均分子量(M_w))

[0089] (1) 试样溶液的制备

[0090] 以浓度成为0.5g/100mL的方式,将试样溶解于四氢呋喃。接着,使用孔尺寸2 μ m的氟树脂过滤器“FP-200”(住友电气工业(株)制)来过滤该溶液而除去不溶解成分,制成试样溶液。

[0091] (2) 分子量分布测定

[0092] 使用下述的测定装置和分析柱,以每分钟1mL的流速流动四氢呋喃作为洗脱液,在40℃的恒温槽中使柱稳定。向其中注入试样溶液100 μ L而进行测定。试样的分子量基于预先制作的校正曲线而算出。此时的校正曲线使用以数个种类的单分散聚苯乙烯(东曹(株)制的A-500($M_w 5.0 \times 10^2$)、A-1000($M_w 1.01 \times 10^3$)、A-2500($M_w 2.63 \times 10^3$)、A-5000($M_w 5.97 \times 10^3$)、F-1($M_w 1.02 \times 10^4$)、F-2($M_w 1.81 \times 10^4$)、F-4($M_w 3.97 \times 10^4$)、F-10($M_w 9.64 \times 10^4$)、F-20($M_w 1.90 \times 10^5$)、F-40($M_w 4.27 \times 10^5$)、F-80($M_w 7.06 \times 10^5$)、F-128($M_w 1.09 \times 10^6$))作为标准试样而制作的校正曲线。括号内表示分子量。

[0093] 测定装置:HLC-8220GPC(东曹(株)制)

[0094] 分析柱:GMHXL+G3000HXL(东曹(株)制)

[0095] (树脂的软化点)

[0096] 使用流动试验机“CFT-500D”(株)岛津制作所制),以升温速度6℃/分钟对1g的试样进行加热,并且利用柱塞给予1.96MPa的载荷,从直径1mm、长度1mm的喷嘴挤出。将流动试验机的柱塞下降量相对于温度进行作图,将试样的一半的量流出的温度设为软化点。

[0097] (树脂的吸热的最高峰温度)

[0098] 使用差示扫描量热计“Q-100”(TA Instruments Japan(株)制),在铝盘上称量试样0.01~0.02g,以降温速度10℃/分钟从室温(25℃)冷却至0℃为止,在0℃维持1分钟。其后,以升温速度10℃/分钟进行测定。将所观测到的吸热峰当中、处于最高温侧的峰的温度设为吸热的最高峰温度。

[0099] (树脂的玻璃化转变温度)

[0100] 使用差示扫描量热计“Q-100”(TA Instruments Japan(株)制),在铝盘上称量试样0.01~0.02g,升温至200℃为止,以降温速度10℃/分钟从该温度冷却至0℃为止。接下来,以升温速度10℃/分钟将试样升温,测定吸热峰。将吸热的最高峰温度以下的基线延长线与表示从峰的上升部分至峰顶点为止的最大倾斜的切线的交点的温度设为玻璃化转变温度。

[0101] (树脂的酸值)

[0102] 基于JIS K0070:1992的方法进行测定。但是,仅将测定溶剂从JIS K0070规定的乙醇与乙醚的混合溶剂变更为丙酮与甲苯的混合溶剂(丙酮:甲苯=1:1(容量比))。

[0103] (脱模剂的熔点)

[0104] 使用差示扫描量热计“DSC Q-100”(TA Instruments Japan(株)制),在铝盘上称量试样0.01~0.02g,以升温速度10℃/分钟升温至200℃为止,以降温速度5℃/分钟从该温

度冷却至-10℃为止。接下来,以升温速度10℃/分钟将试样升温至180℃为止而进行测定。将由此得到的熔解吸热曲线所观察到的吸热的最高峰温度设为脱模剂的熔点。

[0105] (外添加剂的平均粒径)

[0106] 平均粒径是指数均粒径,由扫描型电子显微镜(SEM)照片测定500个粒子的粒径(长径与短径的平均值),设为它们的数均值。

[0107] (调色剂的体积中值粒径)

[0108] 测定机:Coulter Multisizer II(Beckman Coulter(株)制)

[0109] 光圈直径:50μm

[0110] 分析软件:Coulter Multisizer AccuComp Ver.1.19(Beckman Coulter(株)制)

[0111] 电解液:Isoton II(Beckman Coulter(株)制)

[0112] 分散液:将EMULGEN 109P(花王(株)制,聚氧乙烯月桂基醚,HLB(Griffin):13.6)溶解于电解液并调节至5质量%而得的电解液

[0113] 分散条件:将测定试样10mg添加至上述分散液5mL,用超声波分散机(机械名:(株)SND制US-1,输出:80W)分散1分钟,其后,添加上述电解液25mL,进而,用超声波分散机分散1分钟,制备试样分散液。

[0114] 测定条件:以成为能够在20秒内测定3万个粒子的粒径的浓度的方式,将上述试样分散液加入至上述电解液100mL,测定3万个粒子,根据其粒度分布求得体积中值粒径(D₅₀)。

[0115] 树脂制造例1

[0116] 将表1所示的醇成分放入装备了装有氮导入管的脱水管、搅拌器和热电偶的10升容积的四口烧瓶,升温至100℃后,添加表1所示的对苯二甲酸,升温至160℃为止,添加表1所示的酯化催化剂和酯化助催化剂,升温至235℃为止,在235℃反应10小时后,以235℃、8.0kPa进行反应1小时。冷却至160℃为止,添加表1所示的酸改性物。再次升温至235℃为止,在235℃进行缩聚反应5小时后,冷却至200℃为止,添加表1所示的偏苯三酸酐,在200℃进行缩聚反应1小时,进而以200℃、8.0kPa进行反应直到达到表1所示的软化点为止,得到非晶质的聚酯树脂(树脂A1~A5、A9)。

[0117] 树脂制造例2

[0118] 将表1所示的醇成分放入装备了装有氮导入管的脱水管、搅拌器和热电偶的10升容积的四口烧瓶,升温至100℃后,添加表1所示的对苯二甲酸,升温至160℃为止,添加表1所示的酯化催化剂和酯化助催化剂,升温至235℃为止,在235℃反应10小时后,以235℃、8.0kPa进行反应1小时。冷却至160℃为止,添加表1所示的酸改性物。再次升温至235℃为止,在235℃进行缩聚反应5小时后,冷却至200℃为止,添加表1所示的甘油,在200℃进行缩聚反应1小时,进而以200℃、8.0kPa进行反应直到达到表1所示的软化点为止,得到非晶质的聚酯树脂(树脂A6)。

[0119] 树脂制造例3

[0120] 将表1所示的醇成分放入装备了装有氮导入管的脱水管、搅拌器和热电偶的10升容积的四口烧瓶,升温至100℃后,添加表1所示的对苯二甲酸,升温至160℃为止,添加表1所示的酯化催化剂和酯化助催化剂,升温至235℃为止,在235℃反应10小时后,以235℃、8.0kPa进行反应1小时。冷却至200℃为止,添加表1所示的偏苯三酸酐,在200℃进行缩聚反应1小时,进而以200℃、8.0kPa进行反应直到达到表1所示的软化点为止,得到非晶质的聚

酯树脂(树脂A7)。

[0121] 树脂制造例4

[0122] 将表1所示的醇成分放入装备了装有氮导入管的脱水管、搅拌器和热电偶的10升容积的四口烧瓶,升温至100℃后,添加表1所示的对苯二甲酸,升温至160℃为止,添加表1所示的酯化催化剂和酯化助催化剂,升温至235℃为止,在235℃反应10小时后,以235℃、8.0kPa进行反应1小时。冷却至200℃为止,添加表1所示的被碳数10~14的烯基进行了取代的烯基琥珀酸酐和偏苯三酸酐,在200℃进行缩聚反应1小时,进而以200℃、8.0kPa进行反应直到达到表1所示的软化点为止,得到非晶质的聚酯树脂(树脂A8)。

[0123] 树脂制造例5

[0124] 将表2所示的醇成分放入装备了装有氮导入管的脱水管、搅拌器和热电偶的10升容积的四口烧瓶,升温至100℃后,添加表2所示的对苯二甲酸,升温至160℃为止,添加表2所示的酯化催化剂和酯化助催化剂,在235℃反应10小时后,以235℃、8.0kPa进行反应1小时,得到非晶质的聚酯树脂(树脂B1)。

[0125] [表1]

[0126]

表 1

	树脂A1		树脂A2		树脂A3		树脂A4		树脂A5		树脂A6		树脂A7		树脂A8		树脂A9			
	g	比	g	比	g	比	g	比	g	比	g	比	g	比	g	比	g	比		
醇成分	BPA-PO ¹⁾		510	10	510	10	510	10	510	10	510	10	510	10	510	10	510	10	510	10
	BPA-EO ²⁾		4262	90	4262	90	4262	90	4262	90	4262	90	3836	81	4262	90	4262	90	4262	90
	甘油		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	80	6	--	--	--	--	--	--
羧酸成分A	对苯二甲酸		1693	70	1693	70	1693	70	1693	70	1693	70	1935	80	1693	70	1693	70	1693	70
	偏苯三酸酐		224	8	224	8	224	8	224	8	224	8	--	--	224	8	224	8	224	8
	烯基琥珀酸酐		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	781	20	--	--
羧酸成分B (酸改性物)	PIBSA ³⁾		314	4.7	628	9.4	942	14.1	1257	18.8	1570	23.5	1188	18.7	--	--	--	--	--	--
	PP/PE-g-MA ⁴⁾		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1257	18.8
酯化催化剂	2-乙基己酸锡 (II)		33	0.5	33	0.5	33	0.5	33	0.5	33	0.5	32	0.5	33	0.5	37	0.5	37	0.5
	没食子酸		1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.5	0.02	1.5	0.02
物性	软化点(°C)		139.5		140.2		140.4		139.7		141.4		140.8		138.7		139.8		136.5	
	吸热的最高峰温度(°C)		61.7		58.9		56.0		55.4		53.5		51.7		63.9		49.1		56.2	
	软化点/吸热的最高峰温度		2.26		2.38		2.51		2.52		2.64		2.72		2.17		2.85		2.43	
	玻璃化转变温度(°C)		58.7		56.1		53.9		53.4		51.1		50.0		61.4		47.5		51.9	
	酸值(mgKOH/g)		11.5		13.4		14.6		15.5		16.1		19.7		10.0		19.9		15.3	

注) 醇成分和羧酸成分A的比分别表示摩尔比, 羧酸成分B的比表示相对于醇成分与羧酸成分A的合计100质量份的质量比, 酯化催化剂和酯化助催化剂的比分别表示相对于醇成分与羧酸成分A的合计100质量份的质量比。

- 1) 聚氧丙烯(2, 2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷
- 2) 聚氧乙烯(2, 2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷
- 3) PIBSA: 非晶质的单末端改性型聚异丁烯琥珀酸酐“H1000”(Dover公司制, Mw: 2400、吸热的最高峰温度: 未检测到)
- 4) PP/PE-g-MA: 结晶性的无规接枝型马来酸酐改性乙烯/丙烯共聚物
“TOYO-TAC PMA-T”(东洋纺(株)制、软化点(98°C)/吸热的最高峰温度(93°C)=1.05)

[0127]

[表2]

[0128]

表2

		树脂B1	
醇成分	BPA-PO ¹⁾	3920	80
	BPA-EO ²⁾	910	20
羧酸成分	对苯二甲酸	1859	80
酯化催化剂	2-乙基己酸锡(II)	33	0.5
[0129] 酯化助催化剂	没食子酸	1.3	0.02
物性	软化点(°C)	105.4	
	吸热的最高峰温度(°C)	62.5	
	软化点/吸热的最高峰温度	1.69	
	玻璃化转变温度(°C)	59.8	
	酸值(mgKOH/g)	1.6	

[0130] 注) 醇成分和羧酸成分的比分别表示摩尔比,

[0131] 酯化催化剂和酯化助催化剂的比分别表示相对于

[0132] 醇成分与羧酸成分的合计100质量份的质量比。

[0133] 1) 聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷

[0134] 2) 聚氧乙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷

[0135] 实施例1~7和比较例1~4

[0136] 用亨舍尔混合机将表3所示的粘结树脂100质量份、着色剂“Fastogen Supermagenda R”(C.I.颜料红122,大日本油墨化学工业(株)制)6质量份、电荷控制剂“LR-147”(日本Carlit公司制)1质量份、以及脱模剂“SP-105”(加藤洋行公司制,费托蜡,熔点:105°C)4质量份充分地搅拌后,使用混炼部分的总长1560mm、螺杆直径42mm、机筒内径43mm的同向旋转双轴挤出机进行熔融混炼。辊的旋转速度为200r/分钟,辊内的加热设定温度为100°C,混炼物的温度为160°C,混炼物的供给速度为10kg/小时,平均滞留时间为约18秒。冷却后,用喷磨机得到体积中值粒径(D_{50})6.5 μ m的调色剂粒子。

[0137] 需要说明的是,在调色剂粒子的制造过程中,将熔融混炼物(约3cm见方的板片)1kg投入至在Hosokawa Micron公司制的Rotoplex(型式R20/10)附有网眼3mm的丝网而得的装置,进行粉碎。用约20分钟,所有的粉碎物通过丝网而被排出,使用Nippon Laser(HELOS)(型号QICPIC/R)测定所得粒子的体积中值粒径(D_{50}),依照以下的评价基准评价生产率。将结果示于表3。

[0138] (评价基准)

[0139] S:生产率小于10.0,树脂的生产率在调色剂制造时不成为问题。

[0140] A:生产率为10.0以上且小于18.0,如果进行制造条件的微调,则在调色剂制造时不成为问题。

[0141] B:生产率为18.0以上且小于26.0,如果进行制造条件的变更,则在调色剂制造时不成为问题。

[0142] C:粉碎性为26.0以上,虽然能够进行调色剂的制造,但生产效率有些降低。

[0143] 向所得的调色剂粒子100质量份添加作为外添剂的“Aerosil R-972”(疏水性二氧化硅,日本Aerosil公司制,疏水化处理剂:DMDs,平均粒径:16nm)2质量份,用亨舍尔混合机以3600r/分钟混合5分钟,由此进行外添剂处理,得到调色剂。

[0144] 试验例1(低温定影性)

[0145] 将调色剂安装于彩色打印机“C612dnw”(商品名,Okidata(株)制),以未定影的方式进行图像输出(印刷面积:6cm×6cm、0.5mg/cm²)。

[0146] 以脱机的方式使用上述打印机的定影机,以100mm/秒从100℃起每5℃地升高温度而使未定影图像定影。需要说明的是,定影纸使用了J纸(富士施乐制,单位面积重量:82g/m²,纸厚:97μm)。

[0147] 将“UNICEF Cellophane”(三菱铅笔公司,宽度:18mm,JISZ-1522)粘附于定影图像,使其通过已设定为30℃的定影辊后,剥离胶带。使用反射浓度计“RD-915”(Macbeth Process Measurements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/粘附前)最先超过90%的定影辊的温度设为最低定影温度,评价低温定影性。将结果示于表3。

[0148] 试验例2(耐吸湿性)

[0149] 将粘结树脂中使用的树脂的粒径规整为150~250μm后,在40℃、60torr的真空干燥机内进行干燥12小时,测定干燥后的质量(树脂质量a)。将干燥后的树脂2.00g均匀地铺在玻璃皿上,在40℃、湿度85%的高温高湿环境下放置12小时后,再次测定质量(树脂质量b)。

[0150] 由(树脂质量b-树脂质量a)/树脂质量a×100算出的吸湿率(%)越小,耐吸湿性越优异,依照以下的评价基准,评价耐吸湿性。将结果示于表3。

[0151] <评价基准>

[0152] A:吸湿率小于0.3%,不影响调色剂的带电性。

[0153] B:吸湿率为0.30%以上且小于0.6%,存在略微降低调色剂的带电性的可能性,但实质上不影响。

[0154] C:吸湿率为0.6%以上且小于0.9%,存在降低调色剂的带电性的可能性。

[0155] D:吸湿率为0.9%以上且小于1.2%,降低调色剂的带电性的可能性高。

[0156] E:吸湿率为1.2%以上,降低调色剂的带电性,成为显影不良的原因。

[0157] 试验例3(带电的上升性)

[0158] 将调色剂4质量份(0.4g)、平均粒径90μm的硅酮涂覆的铁氧体载体(关东电化工业公司制)96质量份(9.6g)放入20mL的聚丙烯制的容器后,在温度25℃、相对湿度50%的环境下用球磨机混合0.5分钟,使用“q/m Meter MODEL 210HS”(TREK公司制)测定带电量。进一步搅拌2.5分钟,测定带电量。算出两个带电量之比(0.5分钟带电量/2.5分钟带电量)的值。算出的值越大,带电的上升性越优异,依照以下的评价基准,评价带电的上升性。将结果示于表3。

[0159] <评价基准>

[0160] A:算出的值为0.80以上,即使在高速(50张以上)印刷时也不会产生由显影不良带来的印刷不良。

[0161] B:算出的值为0.60以上且小于0.80,存在在高速印刷时产生由显影不良带来的印刷不良的可能性,但实质上没有影响。

[0162] C:算出的值为0.40以上且小于0.60,在高速印刷时产生由显影不良带来的印刷不良。

[0163] D:算出的值小于0.40,在高速印刷时由于显影不良而无法印刷。

[0164] [表3]

[0165] 表3

[0166]

	粘结树脂		调色剂评价						
	种类	质量份	生产率		低温定影性 (°C)	耐吸湿性		带电的上升性	
实施例1	树脂A1	100	B	20.2	150	B	0.39%	B	0.71
实施例2	树脂A2	100	A	15.2	150	B	0.32%	B	0.78
实施例3	树脂A3	100	A	14.2	150	A	0.27%	A	0.84
实施例4	树脂A4	100	A	14.4	150	A	0.22%	A	0.89
实施例5	树脂A5	100	B	19.8	155	A	0.18%	A	0.93
实施例6	树脂A4 树脂B1	90 10	S	9.8	145	A	0.28%	A	0.82
实施例7	树脂A6	100	A	16.4	150	A	0.27%	A	0.83
比较例1	树脂A7	100	C	32.2	150	A	0.22%	A	0.82
比较例2	树脂A7 树脂B1	80 20	B	22.4	145	C	0.77%	C	0.55
比较例3	树脂A8	100	C	34.5	150	A	0.19%	A	0.81
比较例4	树脂A9	100	C	30.8	150	A	0.20%	A	0.81

[0167] 根据以上的结果可知,实施例1~7的调色剂维持良好的低温定影性,并且耐吸湿性、带电上升性和生产率中的任一者均优异。其中,可知:对于并用粉碎性优异的低分子量成分多的低软化点树脂、以及导入了酸改性物的生产率优异的高软化点树脂的实施例6的调色剂,由于从对调色剂进行混炼时的初始状态,能够进行低软化点树脂与高软化点树脂的均匀混合,因而在耐吸湿性、带电上升性和生产率的所有方面上是特别优异的。

[0168] 与此相对地,对于含有未使用酸改性物的聚酯树脂的比较例1的调色剂,生产率差。另外,对于在比较例1的聚酯树脂中并用低软化点的聚酯树脂的比较例2的调色剂,虽然生产率能够改善,但耐吸湿性和带电的上升性降低。对于含有使用了具有烷基的非晶性单体(烯基琥珀酸酐)以代替酸改性物的聚酯树脂的比较例3的调色剂,可能是由于非晶性的烯基在聚酯树脂中未结晶化,因而未成为微相分离状态,生产率未改善,反倒是由于软链段(烯基),粉碎性变差。另外,对于含有使用了碳数2或3的 α -烯炔聚合物的酸改性物那样的、具有烷基的结晶性的大分子单体的聚酯树脂的比较例4的调色剂,虽然有吸湿性的减少效果,但可能是由于在聚酯树脂中的分散性和相分离性差,因而生产率未改善。

[0169] 本发明的调色剂用粘结树脂组合物适合用于静电图像显影用调色剂,该静电图像显影用调色剂用于例如在静电图像显影法、静电记录法、静电印刷法等中所形成的潜像的显影等。