

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610146709.8

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100517082C

[22] 申请日 2006.11.16

[21] 申请号 200610146709.8

[30] 优先权

[32] 2005.12.22 [33] JP [31] 2005-370949

[73] 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石山孝雄 中沢博 二宫正伸

[56] 参考文献

US6251555B1 2001.6.26

CN1138709A 1996.12.25

CN1532636A 2004.9.29

JP2003-307876A 2003.10.31

JP2005-10677A 2005.1.13

审查员 张小丽

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 谢 梅

权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 2 页

[54] 发明名称

静电荷显影用调色剂、该调色剂的制造方法
以及成像方法

[57] 摘要

本发明提供一种静电荷显影用调色剂、该调色剂的制造方法以及成像方法，所述调色剂包含非结晶性聚酯树脂、防粘剂和由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆的磁性金属颗粒。

1. 一种静电荷显影用调色剂, 所述调色剂包含: 非结晶性聚酯树脂、防粘剂和由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆的磁性金属颗粒。

2. 一种静电荷显影用调色剂, 所述调色剂包含: 非结晶性聚酯树脂、防粘剂和由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆的磁性金属颗粒, 其中, 所述结晶性聚酯树脂的熔点为 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$, 所述结晶性聚酯树脂的含量相对于构成所述调色剂的粘合剂树脂的总量为 5 质量%~30 质量%。

3. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 当制造所述调色剂时, 所述调色剂以大于或等于 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率由所述结晶性聚酯树脂的熔点冷却至小于或等于 60°C 的温度。

4. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 所述磁性金属颗粒的粒径为 $50\text{nm}\sim 250\text{nm}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 所述磁性金属颗粒的含量为所述调色剂的 5 质量%~50 质量%。

6. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 所述调色剂的形状系数(SF1)为 110~140。

7. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 所述调色剂的体积平均粒度分布指数(GSDv)小于或等于 1.3。

8. 如权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂, 其中, 所述防粘剂在 180°C 时的粘度小于或等于 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$, 而且由所述调色剂的差热分析得到的吸热峰的最大值为 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$, 由所述吸热峰的面积得到的所述防粘剂的含量为 5 质量%~30 质量%。

9. 一种静电荷显影用调色剂, 所述调色剂包含:

非结晶性聚酯树脂; 防粘剂; 和由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆的磁性金属颗粒;

所述结晶性聚酯树脂的熔点为 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$, 所述结晶性聚酯树脂的含量相对于构成所述调色剂的粘合剂树脂的总量为 5 质量%~30 质量%; 制造所述调色剂时, 所述调色剂以大于或等于 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率由所述结

晶性聚酯树脂的熔点冷却至小于或等于 60℃ 的温度；

所述磁性金属颗粒的粒径为 50nm~250nm，而且所述磁性金属颗粒的含量为所述调色剂的 5 质量%~50 质量%；

所述调色剂的形状系数(SF1)为 110~140；

所述调色剂的体积平均粒度分布指数(GSD_v)小于或等于 1.3；和

所述防粘剂在 180℃ 时的粘度小于或等于 15mPa·s，由所述调色剂的差热分析得到的吸热峰的最大值为 70℃~120℃，由所述吸热峰的面积得到的所述防粘剂的含量为 5 质量%~30 质量%。

10. 一种成像方法，所述方法包括：使图像承载体的表面均匀带电；在所述均匀带电的图像承载体的表面上形成基于图像信息的静电潜像；用包含权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂的显影剂使形成在所述图像载体表面上的静电潜像显影以获得调色剂图像；将所述调色剂图像定影在记录介质的表面上。

11. 一种成像方法，所述方法包括：使图像承载体的表面均匀带电；在所述均匀带电的图像承载体的表面上形成基于图像信息的静电潜像；用包含权利要求 2 所述的静电荷显影用调色剂的显影剂使形成在所述图像载体表面上的静电潜像显影以获得调色剂图像；将所述调色剂图像定影在记录介质的表面上。

12. 一种成像方法，所述方法包括：使图像承载体的表面均匀带电；在所述均匀带电的图像承载体的表面上形成基于图像信息的静电潜像；用包含权利要求 4 所述的静电荷显影用调色剂的显影剂使形成在所述图像载体表面上的静电潜像显影以获得调色剂图像；将所述调色剂图像定影在记录介质的表面上。

13. 一种成像方法，所述方法包括：使图像承载体的表面均匀带电；在所述均匀带电的图像承载体的表面上形成基于图像信息的静电潜像；用包含权利要求 9 所述的静电荷显影用调色剂的显影剂使形成在所述图像载体表面上的静电潜像显影以获得调色剂图像；将所述调色剂图像定影在记录介质的表面上。

14. 一种制造权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述

静电荷显影用调色剂的制造方法包括：凝集工序，在所述凝集工序中至少将分散有小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的树脂颗粒的树脂颗粒分散液、分散有由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的磁性金属颗粒分散液和分散有防粘剂颗粒的防粘剂颗粒分散液混合以形成所述树脂颗粒、所述由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒和所述防粘剂颗粒的凝集颗粒；和融合为一体的工序，在所述融合为一体的工序中将所述凝集颗粒加热至大于或等于所述树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度并使其融合为一体。

15. 一种制造权利要求 2 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：凝集工序，在所述凝集工序中至少将分散有小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的树脂颗粒的树脂颗粒分散液、分散有由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的磁性金属颗粒分散液和分散有防粘剂颗粒的防粘剂颗粒分散液混合以形成所述树脂颗粒、所述由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒和所述防粘剂颗粒的凝集颗粒；和融合为一体的工序，在所述融合为一体的工序中将所述凝集颗粒加热至大于或等于所述树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度并使其融合为一体。

16. 一种制造权利要求 4 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：凝集工序，在所述凝集工序中至少将分散有小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的树脂颗粒的树脂颗粒分散液、分散有由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的磁性金属颗粒分散液和分散有防粘剂颗粒的防粘剂颗粒分散液混合以形成所述树脂颗粒、所述由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒和所述防粘剂颗粒的凝集颗粒；和融合为一体的工序，在所述融合为一体的工序中将所述凝集颗粒加热至大于或等于所述树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度并使其融合为一体。

17. 一种制造权利要求 1 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：将所述结晶性聚酯树脂溶解在溶剂中；在大于或等于所述结晶性聚酯树脂的熔点并小于或等于所述溶剂的沸点的温度搅拌由所述结晶性聚酯树脂溶解在所述溶剂中而形成的溶液并进行剪切，与此同时在阴离子性表面活性剂存在的条件下将所述磁性金属颗粒添加至所述溶液中，使所述磁性金属颗粒由所述结晶性聚酯

树脂被覆；然后向其中添加等于或大于当量的水以形成所述磁性金属颗粒的乳化分散液。

18. 一种制造权利要求 2 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：将所述结晶性聚酯树脂溶解在溶剂中；在大于或等于所述结晶性聚酯树脂的熔点并小于或等于所述溶剂的沸点的温度搅拌由所述结晶性聚酯树脂溶解在所述溶剂中而形成的溶液并进行剪切，与此同时在阴离子性表面活性剂存在的条件下将所述磁性金属颗粒添加至所述溶液中，使所述磁性金属颗粒由所述结晶性聚酯树脂被覆；然后向其中添加等于或大于当量的水以形成所述磁性金属颗粒的乳化分散液。

19. 一种制造权利要求 4 所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：将所述结晶性聚酯树脂溶解在溶剂中；在大于或等于所述结晶性聚酯树脂的熔点并小于或等于所述溶剂的沸点的温度搅拌由所述结晶性聚酯树脂溶解在所述溶剂中而形成的溶液并进行剪切，与此同时在阴离子性表面活性剂存在的条件下将所述磁性金属颗粒添加至所述溶液中，使所述磁性金属颗粒由所述结晶性聚酯树脂被覆；然后向其中添加等于或大于当量的水以形成所述磁性金属颗粒的乳化分散液。

静电荷显影用调色剂、该调色剂的制造方法以及成像方法

技术领域

本发明涉及静电荷显影用调色剂、所述调色剂的制造方法以及使用所述静电荷显影用调色剂的成像方法，其中，所述静电荷显影用调色剂是在用显影剂使由电子照相法、静电记录法等形成的静电潜像显影时使用的静电荷显影用调色剂。

背景技术

近年来，经由例如通过电子照相法形成的静电荷图像而使图像信息可视化的方法已在各领域中得到应用。在电子照相法中，通过下述步骤使图像可视化：通过对感光体进行充电和曝光在感光体上形成静电潜像，用包含调色剂的显影剂使静电潜像显影，和将所述图像转印并定影。

作为这里使用的显影剂，已知有包含调色剂和载体的双组分显影剂，和仅使用磁性调色剂或非磁性调色剂的单组分显影剂。关于调色剂的制造方法，通常采用捏合粉碎法，其中将热塑性树脂与颜料、带电控制剂和诸如蜡等防粘剂熔化捏合、冷却然后进行粉碎并分级。对于这些调色剂，如果需要，可以将无机或有机颗粒添加至所述调色剂颗粒的表面上，从而改善流动性和清洁性能。尽管该方法能够提供相当优异的调色剂，但其仍然涉及下述一些问题。

由传统的捏合粉碎法制造的调色剂的形状和表面结构变得不规则。在捏合粉碎法中，尽管调色剂的形状和调色剂的表面结构可随所用材料的粉碎性和粉碎条件发生微妙变化，但仍然难以对其进行有意识的控制。此外，在捏合粉碎法中材料的选择范围受到限制。具体地，在捏合粉碎法中，树脂与着色剂的分散体必须是具有足够脆性并且能够用经济上可行的生产装置进行微粉碎的材料。然而，当为了满足上述要求而使树脂着色剂分散体更脆时，在显影装置中由于施加至调色剂的机械剪切应力

而不合乎需要地生成了更微细的粉末或使调色剂的形状发生改变。

由于这些影响，在单组分显影剂中，由于粒度分布扩大易于在显影时导致调色剂飞散，并由于调色剂的形状改变而使显影性降低从而引发图像恶化。当通过内部添加大量的诸如蜡等防粘剂制备调色剂时，随着防粘剂和热塑性树脂的组合的不同，在一些情况中造成防粘剂暴露在调色剂的表面上。特别地，在因为具有高分子量成分而使弹性增大并且略微难以粉碎的热塑性树脂与诸如聚乙烯和聚丙烯等具有脆性的脆性蜡的组合中，在许多情况中观察到这些蜡成分暴露在调色剂的表面上。在定影时的离型性和将未转印的调色剂从感光体上清除时的清洁性方面，蜡成分的暴露是优选的。然而，表面层中的聚乙烯易于在机械力的作用下转移，显影辊、感光体和承载体易于受到污染，因而降低了可靠性。

此外，当调色剂包含磁性金属颗粒时，定影图像的耐弯折性低下，为了避免该问题，需要限制处理速度，因而难以将该调色剂应用于高速处理。

在近年，已经提出乳化凝集法作为能够有意识地控制调色剂的形状和表面结构的调色剂制造方法(例如，参见特开昭 63-282752 号公报)。该制造方法通常如下：在通过乳化聚合等制备树脂分散液，并进而制备由着色剂分散在溶剂中而得到的着色剂分散液之后，将这些分散液混合从而形成与调色剂粒径相应的凝集体，并通过加热使凝集体融合为一体以制得调色剂。

通过该方法可以在一定程度内控制形状，并改善调色剂的带电性能和耐久性。然而由于调色剂的内部结构变得几乎均一(unipaper)，因此留有将其上形成有图像的记录介质从定影辊上剥离时的剥离性、带电的环境依赖稳定性等问题。

在该电子照相法中，为了使调色剂的性能即使在各种机械应力下也能够稳定地保持，必须抑制防粘剂在表面上的暴露，提高表面硬度而不损害定影性，同时，改善调色剂本身的机械强度，并同时满足对足够的带电性和定影性的需要。

在最近几年，由于对成像时高图像品质的需求的增长，已经存在制

造具有更小直径的调色剂以获得高清晰度图像的明显趋势。然而，当仅使调色剂变小而不改变粒度分布时，在微粉侧，由于调色剂颗粒具有极小的直径从而导致承载体和感光体的污染以及调色剂的飞散等问题变得显著，并且难以同时实现高图像品质和高可靠性。因而应当使粒度分布变窄并减小粒径。

此外，在近年来从提高速度和伴随产生低能耗的角度考虑，均匀的带电性能、稳定性、调色剂强度和粒度分布的窄度变得越来越重要。另外，当提高这些装置的速度并节省其能源等时，进一步还要求低温定影性。从这些观点考虑，通过适于制造具有窄粒度分布和小粒径的调色剂的湿式制造法制造的具有优异性能的调色剂包括：通过凝集和融合为一体制造的调色剂、通过悬浮聚合法制造的调色剂、通过悬浮造粒法制造的调色剂和通过悬浮乳化凝集法而融合为一体的调色剂。

防粘剂的成分通常具有为防止定影过程中的低温沾污的目的而内部添加的聚烯烃蜡。此外，与此相伴，将少量硅油均匀地涂布在定影辊上，目的在于改善高温时的沾污。因而，当硅油附着在形成有图像的记录介质的表面上时，在处理时存在由粘附感带来的不快，所以是不优选的。鉴于此，已经提出了包含大量防粘剂成分的用于无油定影的调色剂(例如，参见特开平 5-061239 号公报)。

添加大量的防粘剂能够在一定程度上改善剥离性。然而，由于粘合剂成分与防粘剂之间存在的相容性问题，并且防粘剂不能均一地稳定渗出，因此难以获得稳定的剥离性。进一步地，由于在调色剂中用于控制粘合剂树脂的凝集力的手段取决于粘合剂的 M_w 和 T_g ，因此难以直接控制调色剂在定影时的拉丝性和凝集性。此外，来自防粘剂的游离成分可能会对带电造成阻碍。

作为解决这些问题的方法，已经提出了通过添加高分子量成分来提高粘合剂树脂的刚性的方法(例如，参见特开平 4-69666 号公报和特开平 9-258481 号公报)和通过将化学交联性结构引入粘合剂树脂中进行刚性补偿从而减小调色剂在定影温度下的拉丝性以改善无油定影时的剥离性的方法(例如，参见特开昭 59-218460 号公报和特开昭 59-218459 号公报)。

此外,当仅将交联剂成分添加至粘合剂中时,因为调色剂的粘度,即熔融时的凝集力变大并且粘合剂树脂自身的刚性增大,所以能够在一定程度上改善无油剥离时的温度依赖性和对调色剂的施用量的依赖性。然而,难以同时获得定影图像的表面光泽性(例如,参见特开昭 59-218460 号公报和特开昭 59-218459 号公报)并且定影图像的耐弯折性也很低。

另外,尽管仅通过增大交联剂的分子量确实能够增大缠结点之间的分子量并且在一定程度上改善定影图像自身的柔性,但是难以得到弹性与粘性之间适宜的平衡。结果,进行无油定影时的剥离的温度依赖性或对调色剂的施用量的依赖性与定影图像的表面光泽性之间难以兼得(例如,参见特开昭 59-218460 号公报)。此外,在调色剂中包含金属颗粒的单组分显影剂中,上述趋势变得更为显著。特别地,当在低温低压的节能型定影装置中,以及快速印刷型复印机和打印机中使用该调色剂时,基本上很难得到令人满意的定影图像。

在使用磁性金属颗粒作为着色剂的单组分显影剂中,由于调色剂的比重确实能够在熔融捏合粉碎法(其为干式制法)中增大,因此能够适当地控制着色功能和带电功能。此外,能够同时表现出稳定的带电性能和着色性能,并可简化电子照相法中用于控制调色剂浓度的系统,且能够得到极为有用的调色剂。然而,由于诸如调色剂的芯/壳结构等结构的可控性发生恶化,因此存在流动性问题,难以得到精细图像。

为解决这些问题,提供了新的调色剂和方法,诸如作为湿式制法的乳化凝集融合法(多相凝集法)、悬浮聚合法、溶解悬浮造粒法和溶解乳化凝集融合法。然而,由于这些湿式制法在酸性或碱性水溶液中制造调色剂颗粒,因此当磁性金属微粒分散在这些溶液中时,磁性材料本身的表面性能由于氧化或还原发生极大变化,在酸性条件下,磁性材料的表面发生氧化,颜色变为赤褐色,在碱性条件下,生成了氢氧化铁颗粒,磁性发生变化,因而,调色剂的带电性能受到抑制。

另外,在酸性条件下,溶解的磁性颗粒离子存在于水溶液中,在乳化凝集融合法中,由于凝集体系中的离子平衡被打破,因此难以控制凝集速度;在悬浮聚合体系中,由于聚合受到抑制,因此特别难以控制粒

径。此外，在溶解悬浮造粒法和溶解乳化凝集融合法中，当造粒或乳化时难以获得颗粒的稳定性。

作为解决这些问题的手段，已经提出了通过预先减小磁性金属颗粒对酸和碱的溶解度来改善这些问题的方法。利用这些措施确实改善了调色剂的可制造性和色调等问题。

然而，如上所述，在近年来对应于节能的定影系统和印刷速度增大的生产性改善中，仍然难以避免定影性能即定影图像的耐弯折性的降低。

发明内容

根据本发明的一个方面，提供了包含非结晶性聚酯树脂、防粘剂和磁性金属颗粒的静电荷显影用调色剂，并且所述磁性金属颗粒由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆。

附图说明

根据下列附图将对本发明的示例性实施方式进行详细描述，其中：

图1图解了本发明的成像装置的一个例子的示意图。

图2图解了适用于本发明的成像装置的定影装置的一个例子的示意图。

具体实施方式

本发明的目的在于提供：具有良好色调、高黑色度和在高速处理时定影图像的耐弯折性得到改进的静电荷显影用调色剂；和制造所述调色剂的方法，以及使用所述静电荷显影用调色剂的成像方法。

下面，将对本发明进行详细说明。

静电荷显影用调色剂及其制造方法

本发明的静电荷显影用调色剂(下面，在一些情况中称为“本发明的调色剂”)包含非结晶性聚酯树脂、防粘剂和磁性金属颗粒，所述磁性金属颗粒的特征在于其由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆。尽管磁

性金属颗粒通常在例如通过在酸性或碱性水性介质中形成调色剂颗粒的湿式制造法制造时易于氧化或还原，但通过用所述树脂被覆磁性金属颗粒并防止表面氧化，磁性材料本身的表面特性不会发生改变，从而可抑制色调向赤褐色的转变和由例如生成氢氧化铁颗粒而造成的磁性发生变化。另外，因为用主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆调色剂就能够任意构造具有主要由非结晶性聚酯树脂构成的调色剂的粘合剂树脂的杂化结构，因此包含本发明的磁性金属颗粒的上述调色剂具有优异的色调、高黑色度和优异的带电性能及定影图像的耐弯折性。

磁性金属颗粒

上述磁性金属颗粒由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆，并形成包含其主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂的被覆层，从而使磁性材料具有便于在水层中获得调色剂的优异的水层转移性能、溶解度和氧化性。其主要成分是上述结晶性聚酯树脂的树脂的含量(被覆量)相对于构成调色剂的粘合剂树脂的总量，优选为3质量%~30质量%，更优选为5质量%~25质量%。当上述结晶性聚酯树脂的含量超过30质量%时，形成调色剂颗粒时调色剂内部的磁性金属颗粒的分散性降低并且调色剂的介电性降低。此外，结晶性聚酯树脂可能与粘合剂中的非结晶性树脂互溶从而产生塑性，调色剂的热储存稳定性和流动性会受到损害。另一方面，当主要成分是上述结晶性聚酯树脂的树脂的含量小于3质量%时，被覆不够均匀，并且当在制造调色剂的过程中暴露在酸性或碱性氛围中时，该磁性金属颗粒会由于表面氧化等导致颜色变红，不能获得所需的显色性。

上述磁性金属颗粒包括能够在磁场中磁化的物质，例如，诸如铁、钴和镍等铁磁粉、铁酸盐、磁铁矿和黑色氧化钛。然而，为使得溶解度在上述范围内，优选对这些磁性金属颗粒实施例如表面改性处理，如疏水化处理，并优选通过对磁性金属颗粒的表面进行表面改性处理而形成多于一层的被覆层。

例如，当磁性铁酸盐、磁铁矿或黑色氧化钛用作磁性金属颗粒时，优选进行耐酸性或耐碱性处理并形成被覆层。通过该耐酸性或耐碱性处

理形成的被覆层具体包括,例如,由偶合剂形成的被覆层;用金、铂、碳沉积、溅射等形成的被覆层;和由聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钾、苯乙烯丙烯酸共聚物形成的被覆层。特别地,在本发明中,被覆层优选包含选自 Si、Ti、Ca、P 和 Sr 的至少一种元素。可以通过沉积或溅射使这些元素吸附在颗粒的表面上并作为被覆层(在这种情况下,进一步地,在该被覆层的表面上形成包含具有结晶性聚酯树脂作为主要成分的树脂的被覆层),或可以通过将所述元素分散在具有下述的结晶性聚酯树脂作为主要成分的树脂中,从而使所述元素包含在被覆层中,所述被覆层包含具有下述结晶性聚酯树脂作为主要成分的树脂。

为了改善耐酸性和耐碱性,这些被覆层的膜厚按照重量平均膜厚计,优选 10nm~500nm,更优选 10nm~200nm。当厚度小于 10nm 时,被覆不够均匀并且被覆效果、耐酸性和耐碱性均很差,而且不能防止溶出和恶化。此外,当厚度超过 500nm 时,不仅当被覆时很难得到粒度分布,而且在经济上是不优选的。特别地,这些被覆层优选以高密度形成从而使溶解度在上述范围内。进一步地,为改善定影图像的耐弯折性,基于上述理由其中结晶性聚酯树脂是主要成分的树脂相对于粘合剂树脂的总量优选 3 质量%~30 质量%。

此外,在磁性金属颗粒中,为在水性介质中稳定地获得分散性,适于在被覆层的表面上提供具有 SO_3 基团和/或 COOH 基团的化合物以使被覆层的表面具有 SO_3^- 基团和/或 COO^- 基团作为极性基团。

作为提供该具有 SO_3 基团和/或 COOH 基团的化合物的方法,具体地,在包含磁性金属颗粒的分散液中以 0.01 质量%~3 质量%的量加入诸如烷基苯磺酸钠的化合物或包含烷基苯磺酸钠的混合物、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠或甲基丙烯酸钾。当所添加的化合物的量小于 0.01 质量%时,分散效果较差,不能获得足够的内包性和凝集性能,当所添加的化合物的量大于 3 质量%时,则在清洗时需要耗费大量时间除去所述化合物,导致经济上不利。

如下所述,尽管这些被覆树脂在耐酸性和耐碱性方面显示出足够的改善,但通过用结晶性聚酯树脂被覆磁性金属颗粒(包含由上述被覆树脂

被覆的磁性金属颗粒)能够极大地改善定影图像的耐弯折性。

当使用其上形成有具有 SO_3^- 基团和/或 COO^- 基团作为所述极性基团的被覆层的磁性金属颗粒时,防粘剂的极性优选小于粘合剂树脂的极性。此外,考虑到带电性能和耐久性,酸值优选为 $2.5\text{meq/mg-KOH} \sim 6.0\text{meq/mg-KOH}$ 。此外,考虑到内包性,该磁性金属颗粒的酸值与粘合剂树脂(非结晶性聚酯树脂)的酸值之间的差值优选为 $0.5\text{meq/mg-KOH} \sim 6.0\text{meq/mg-KOH}$ 。更优选其上形成有具有 SO_3^- 基团和/或 COO^- 基团的被覆层的磁性金属颗粒的酸值为 $3.0\text{meq/mg-KOH} \sim 4.5\text{meq/mg-KOH}$,且该酸值与粘合剂树脂的酸值之间的差值为 $1.5\text{meq/mg-KOH} \sim 4.0\text{meq/mg-KOH}$ 。进而更优选其上形成有具有 SO_3^- 基团和/或 COO^- 基团的被覆层的磁性金属颗粒的酸值为 $3.0\text{meq/mg-KOH} \sim 3.7\text{meq/mg-KOH}$,且该酸值与粘合剂树脂的酸值之间的差值为 $2.8\text{meq/mg-KOH} \sim 3.5\text{meq/mg-KOH}$ 。

这里,酸值通过例如 KOH 滴定(中和滴定)得到。制备 1mol KOH 水溶液、粘合剂树脂水溶液或防粘剂水溶液,并使用甲基橙等作为指示剂获得达到中和时的 KOH 滴定量。另外,所述酸值由滴定量除以 KOH 的分子量即 56 而得到的当量值来表示。

关于上述磁性金属颗粒的形状,可以使用球状颗粒、八面体状颗粒、长方体状颗粒或它们的混合物,并且它们可以与诸如炭黑等着色材料组合使用。

磁性金属颗粒的粒径(直径)优选 $50\text{nm} \sim 250\text{nm}$,更优选 $80\text{nm} \sim 220\text{nm}$,进而更优选 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。当粒径小于 50nm 时,分散处理后颗粒发生再凝集,结果形成大颗粒,因而在一些情况中内包性降低。另一方面,当粒径大于 250nm 时,形成调色剂颗粒时的分散控制性低下,在一些情况中难以进行任意控制。

上述磁性金属颗粒在本发明的调色剂中的含量优选为 5 质量%~50 质量%,更优选为 30 质量%~50 质量%,进而更优选为 40 质量%~50 质量%。当上述磁性金属颗粒的含量小于 5 质量%时,着色性能下降,不能得到足够的黑色度,带电特性也变得不足。当该含量超过 50 质量%

时，磁性金属颗粒在调色剂内部的分散性恶化，显色性低下，调色剂自身的介电性恶化，并且带电特性受到损害。

粘合剂树脂

用作粘合剂树脂的非结晶性聚酯树脂包括已知的聚酯树脂。如果该树脂为油性并且溶解在对水的溶解度相对较低的溶剂中，则将该树脂溶解在这些溶剂中的一种溶剂中并通过转相乳化法由所述溶液得到乳化颗粒，或利用诸如均质器等分散机将该溶液与离子性表面活性剂和高分子电解质一同分散在水中，以进行颗粒的分散，之后，将分散液加热或减压以使溶剂蒸发由此可制备树脂颗粒的分散液。

由此得到的树脂颗粒分散液的粒径例如可以用激光衍射型粒度分布测定装置(商标名：LA-700，由堀场制作所制造)测定。

此外，用于被覆上述磁性金属颗粒的结晶性聚酯树脂(下面，在一些情况中称为“被覆树脂”)使用结晶性树脂作为主要成分。这里，“主要成分”是指构成上述被覆树脂的各成分之中的主要成分，具体是指构成上述被覆树脂的大于或等于 50 质量%的成分。然而，在本发明中，在上述被覆树脂中该结晶性聚酯树脂优选大于或等于 70 质量%，更优选大于或等于 90 质量%，特别优选全部树脂都是结晶性聚酯树脂。当构成上述粘合剂树脂的主要成分的树脂不是结晶性树脂时，即，当该树脂是非结晶性树脂时，在确保低温定影性的同时不能维持调色剂的耐粘连性和图像的可储存性。另外，“结晶性树脂”是指在差示扫描量热法(DSC)中不具有阶段状的吸热量变化而具有明确吸热峰的树脂。

对结晶性聚酯树脂不作具体限定，只要是具有结晶性的聚酯树脂即可，更优选具有适度熔点的脂肪族结晶性聚酯树脂。

所述结晶性聚酯树脂是由酸(二羧酸)成分与醇(二醇)成分合成得到的树脂。此外，在本发明中，使其他成分以小于或等于 50 质量%的比例共聚到上述结晶性聚酯的主链上而得到的共聚物也可以视为结晶性聚酯树脂。

对制备结晶性聚酯树脂的方法不作具体限定，可以使用将酸成分与

醇成分发生反应的普通聚酯聚合法进行制备。另外，可以使用的聚酯聚合法的例子包括直接缩聚法和酯交换法，这些方法可以根据单体的种类进行应用。

可以在 $180^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度下进行结晶性聚酯树脂的制造，而且根据需要可以在反应体系内减压，并在将缩合时生成的水和醇除去的同时进行反应。当在反应温度下单体不溶解或不相容时，可以添加具有高沸点的溶剂作为溶解辅助剂以使单体溶解。蒸馏并除去溶解辅助剂的同时进行缩聚反应。当在共聚反应中存在具有低相容性的单体时，优选使具有低相容性的单体预先与预定和所述单体缩聚的酸或醇缩合，然后再与主要成分进行缩聚。

能够在制备结晶性聚酯树脂时使用的催化剂包括诸如钠和锂等碱金属的化合物；诸如镁和钙等碱土金属的化合物；诸如锌、锰、锑、钛、锡、锆和锗等金属的化合物；并包括亚磷酸(盐或酯)化合物、磷酸(盐或酯)化合物和胺化合物，具体的为下列化合物。

催化剂的具体实例包括诸如乙酸钠、碳酸钠、乙酸锂、碳酸锂、乙酸钙、硬脂酸钙、乙酸镁、乙酸锌、硬脂酸锌、环烷酸锌、氯化锌、乙酸锰、环烷酸锰、四乙醇钛、四丙醇钛、四异丙醇钛、四丁醇钛、三氧化锑、三苯基锑、三丁基锑、甲酸锡、草酸锡、四苯基锡、二氯二丁锡、氧化二丁锡、氧化二苯锡、四丁醇锆、环烷酸锆、碳酸锆、乙酸锆、硬脂酸锆、辛酸锆 (zirconium octylate)、氧化锆、亚磷酸三苯酯、三(2,4-叔丁基苯基)亚磷酸酯、溴化乙基三苯基磷、三乙胺、三苯胺等化合物。

结晶性聚酯树脂的熔点优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。当上述熔点低于 60°C 时，调色剂的储存稳定性和定影后调色剂图像的储存稳定性存在问题。另一方面，当熔点高于 90°C 时，不能获得足够的定影图像的耐弯折性。

这里，结晶性树脂的熔点用差示扫描量热计(DSC)进行测定。当以每分钟 10°C 的升温速率从室温升至 150°C 对结晶性树脂的熔点进行测定时，可以得到 JIS K-7121 中所示的输入补偿式差示扫描量热法的熔融峰温度作为该结晶性树脂的熔点。另外，在一些情况中结晶性树脂展示出多个

熔融峰，在本发明中，将最大峰视作熔点。

防粘剂

作为在本发明的调色剂中使用的防粘剂，优选具有用 ASTM D3418-8 测定的主体极大峰为 50℃~140℃ 的物质。当主体极大峰低于 50℃ 时，在定影时倾向于出现沾污。另一方面，当主体极大峰高于 140℃ 时，定影温度也增大，并且由于图像表面的平滑性不足，因此存在光泽性受到损害的情况。

关于主体极大峰的测定，例如，可以使用由 PerkinElmer, Inc. 制造的 DSC-7(商品名)。将铟和锌的熔点用于校准该测定装置的检测器的温度，将铟的熔化热用于校准热量。将铝盘用于样品，以空盘作为对照，以 10℃/min 的升温速率进行测定。

关于防粘剂的粘度，在定影开始时的温度例如 180℃ 时的粘度优选为小于或等于 15 mPa·s，更优选 1 mPa·s~10 mPa·s，进而更优选 1.5 mPa·s~8 mPa·s。当粘度超过 15 mPa·s 时，定影时防粘剂的溶出性降低，剥离性恶化并且在一些情况中易于出现沾污。

作为由吸热峰的面积得到的防粘剂的含量，该调色剂中所包含的防粘剂的含量优选为 5 质量%~30 质量%。该含量更优选 5 质量%~25 质量%，进而更优选 5 质量%~20 质量%。

将防粘剂与离子性表面活性剂和诸如高分子酸和高分子碱等高分子电解质一同分散在水中，用均质器或压力排出型分散机对所述分散液进行颗粒化，从而可制得防粘剂颗粒的粒径小于或等于 1μm 的防粘剂分散液，上述装置能够将分散液加热至熔点或熔点以上并能够对其进行强力剪切。所得防粘剂分散液的粒径例如可以用激光衍射型粒度分布测定装置(商标名：LA-700，由堀场制作所制造)测定。

关于带电性能和耐久性，优选使防粘剂具有的极性小于粘合剂树脂具有的极性。即，从良好的内包性的角度考虑，防粘剂的酸值比粘合剂树脂的酸值小 0.5 meq/mg-KOH 以上。

这里，本发明中的酸值通过例如 KOH 滴定(中和滴定)得到。制备 1mol KOH 水溶液，并制备粘合剂树脂水溶液或防粘剂水溶液，在该水溶

液中使用甲基橙等作为指示剂获得达到中和时的 KOH 滴定量。另外，所述酸值由滴定量除以 KOH 的分子量即 56 而得到的当量值来表示。

防粘剂的例子包括诸如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯等低分子量聚烯烃；具有加热软化点的硅酮；诸如油酰胺、芥酰胺、蓖麻油酰胺和硬脂酰胺等脂肪酰胺；诸如巴西棕榈蜡、米蜡、小烛树蜡、日本蜡和西蒙得木蜡等植物蜡；诸如黄色蜂蜡等动物蜡；诸如褐煤蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡和费-托蜡等矿物蜡或石油蜡；并且还可以使用它们的改性产物。

其他材料

在本发明的调色剂中，着色剂可以与上述磁性金属颗粒一同使用。可以使用已知的着色剂。可以使用的黑色颜料的例子包括炭黑、氧化铜、黑色氧化钛、黑色氢氧化铁、二氧化锰、苯胺黑、活性炭、非磁性铁酸盐、磁性铁酸盐和磁铁矿。另外，可以使用染料作为着色剂。可以使用的染料的例子包括碱性染料、中性染料、酸性染料、分散染料和直接染料等各种染料，例如尼格洛辛(nigrosine)。这些染料可以单独使用或混合使用，以及以固溶体的状态使用。

可通过已知方法将这些着色剂分散在水溶液中，优选使用诸如旋转剪切型均质器、如球磨机、砂磨机、磨碎机等介质型分散机和高压对向碰撞分散机等装置。

另外，由于可以通过均质器利用极性表面活性剂将包括炭黑在内的这些着色剂与磁性金属颗粒一同分散在水中，因此可以根据分散性能选择着色剂。所述着色剂的添加量优选相对于 100 质量份的粘合剂树脂为 3~5 质量份。

为了改善并稳定带电性能，本发明的调色剂可以包含带电控制剂。带电控制剂可以是各种常用的带电控制剂中的任何一种，诸如染料(例如，季铵盐化合物、尼格洛辛型化合物、包含铝、铁、铬络合物的染料)，而且可以使用三苯基甲烷型颜料。作为带电控制剂，不易溶解在水中的材料既适于控制在凝集或融合时影响稳定性的离子强度，也适于减少废水污染。

可以通过湿法将无机颗粒添加至本发明的调色剂中以稳定带电特性。

作为可添加的该无机颗粒的例子，诸如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、碳酸钙、碳酸镁和磷酸三钙等通常用作调色剂表面上的外部添加剂的所有无机颗粒都能够通过用离子性表面活性剂和高分子酸以及高分子碱进行分散而使用。

另外，为赋予流动性或改善清洁性，可以将无机颗粒(例如，二氧化硅、氧化铝、氧化钛、碳酸钙等)或树脂颗粒(乙烯基类树脂、聚酯、硅酮等)添加至本发明的调色剂中。通过在调色剂的干燥状态下施加剪切力将这些颗粒添加至所述表面上，作为流动助剂或清洁助剂。

调色剂的特性

当本发明的调色剂由大于或等于结晶性树脂的熔点的温度冷却至小于或等于熔点的温度(优选小于或等于 60°C)时，本发明的调色剂优选以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的速率冷却。此外，考虑结晶性树脂的结晶尺寸，优选以大于或等于 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却。由于本发明的调色剂包含结晶性树脂，因此当树脂由熔化态即通常大于或等于熔点的温度冷却至树脂冻结的温度即小于或等于熔点的温度时，所述速率会影响该树脂的结晶尺寸。具体地，在冷却速率小于或等于 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的慢速冷却中，因为晶体生长并且调色剂内部的晶体变大，所以不仅由于调色剂的强度和电阻减小而导致注入带电特性恶化，而且变大的结晶性树脂会暴露在调色剂的表面上从而造成调色剂的带电特性和流动性降低。

本发明的调色剂的体积平均粒径优选为 $1\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ ，更优选 $3\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$ ，进而更优选 $3\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 。此外，本发明的调色剂的数量平均粒径优选 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ，更优选 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 。当调色剂的这些粒径过小时，不仅制造性变得不稳定，而且很难控制内包结构并且带电特性不足，从而导致显影性低下，当这些粒径过大时，图像的分辨率下降。

本发明的调色剂的体积平均粒度分布指数 GSD_v 优选小于或等于 1.30。另外，体积平均粒度分布指数 GSD_v 与数量平均粒度分布指数 GSD_p

的比率(GSD_v/GSD_p)优选大于或等于 0.95。

当上述体积平均粒度分布指数 GSD_v 超过 1.30 时, 图像的分辨率降低。另外, 当体积平均粒度分布指数 GSD_v 与数量平均粒度分布指数 GSD_p 的比率小于 0.95 时, 调色剂的带电特性降低, 可能出现调色剂的飞散、雾化等等从而导致图像缺陷。

此外, 在本发明中, 调色剂和磁性金属颗粒的粒径值, 和上述体积平均粒度分布指数 GSD_v 以及数量平均粒度分布指数 GSD_p 按如下方法进行测定和计算。首先, 用诸如 Coulter Multisizer II(商品名, 由 Beckman Coulter, Inc. 制造)等测定装置测定调色剂的粒度分布, 对于划分好的粒径范围(区段), 从小粒径侧起描绘各调色剂颗粒的体积和数量的累积分布图。而且, 将图中累积值为 16% 处的粒径定义为体积平均粒径 D_{16v} 和数量平均粒径 D_{16p} , 将累积值为 50% 处的粒径定义为体积平均粒径 D_{50v} 和数量平均粒径 D_{50p} 。类似地, 将累积值为 84% 处的粒径定义为体积平均粒径 D_{84v} 和数量平均粒径 D_{84p} 。在这种情况下, 将体积平均粒度分布指数(GSD_v)定义为 D_{84v}/D_{16v} , 将数量平均粒度分布指数(GSD_p)定义为 D_{84p}/D_{16p} 。使用这些关系式, 可算得体积平均粒度分布指数(GSD_v)和数量平均粒度分布指数(GSD_p)。

本发明的调色剂的带电量的绝对值优选 $15\mu\text{C/g} \sim 60\mu\text{C/g}$, 更优选 $20\mu\text{C/g} \sim 50\mu\text{C/g}$ 。当带电量小于 $15\mu\text{C/g}$ 时, 倾向于发生背景沾污(即, 雾化), 并且当带电量超过 $60\mu\text{C/g}$ 时, 图像浓度易于降低。

此外, 在本发明的调色剂中, 夏季(高温高湿)的带电量与冬季(低温低湿)的带电量的比率优选 $0.5 \sim 1.5$, 进而更优选 $0.7 \sim 1.3$ 。当上述比率超过这些极限时, 带电特性的环境依赖性变强且缺乏带电稳定性, 这对于调色剂的实际使用是不优选的。

就图像形成性而言, 优选使本发明的调色剂的形状系数满足 $110 \leq SF1 \leq 140$ 。关于该形状系数 $SF1$, 例如通过下述方法计算形状系数的平均值(绝对最大长度的平方/投影面积)。通过摄像机将散布在载玻片上的调色剂颗粒的光学显微镜图像读入 LUZEX 图像分析仪中, 并且将至少 50 个调色剂颗粒用作样品。计算绝对最大长度的平方/投影面积(ML^2/A)

以得到平均值，然后利用下列表达式求得 SF1。

$$SF1 = (ML^2/A) \times (100\pi/4)$$

其中，ML 表示绝对最大长度，A 表示投影面积。

关于本发明的调色剂，考虑到调色剂的无油剥离性和制造性，由差热分析得到的吸热峰的最大值优选 70℃～120℃，更优选 75℃～110℃，进而更优选 75℃～103℃。

关于本发明的调色剂，上述防粘剂在 180℃时的粘度优选小于或等于 15mPa·s，由差热分析得到的上述调色剂的吸热最大值为 70℃～120℃，基于吸热峰的面积得到的防粘剂的含量为 5 质量%～30 质量%。

通过满足上述各调色剂特性，可以得到一种单组分静电荷显影用调色剂，该调色剂即使在高速处理时也具有优异的带电特性并且带电的色间差也很小，在进行无油定影时剥离性不随温度而变，并能够维持优异的光泽性，而且具有诸如定影图像对定影板的附着性、定影板的剥离性、耐 HOT 性(热沾污特性)、定影图像的耐弯折性和定影图像的表面光泽性等优异的定影特性。

调色剂的制造方法

尽管本发明的调色剂优选通过诸如凝集融合法等在酸性或碱性水溶液中形成调色剂颗粒的湿式制法制造，但是通过使用上述磁性金属颗粒，例如，在凝集融合法中，能够抑制凝集体系中的离子平衡失衡并易于控制凝集速度，因而可以在造粒和乳化时稳定所述颗粒。

所述凝集融合法是包括下述步骤的制造方法：凝集步骤，在所述步骤中至少将分散有小于或等于 1μm 的树脂颗粒的树脂颗粒分散液、分散有由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的磁性金属颗粒分散液和分散有防粘剂颗粒的分散液混合以形成树脂颗粒、由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒和防粘剂颗粒的凝集颗粒；和融合为一体的步骤，在所述步骤中将该凝集颗粒加热至大于或等于该树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度以使其融合为一体。

具体地，在所述方法中，使用其中以离子性表面活性剂分散通常由

转相乳化法等制造的树脂颗粒的树脂分散液，将该分散液与其中以具有相反极性的离子性表面活性剂分散由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的分散液混合以引发多相凝集。然后，将树脂颗粒添加至该分散液中并使其附着凝集在多相凝集颗粒的表面上以形成具有调色剂粒径的凝集颗粒。之后，通过将凝集体加热至大于或等于树脂颗粒的玻璃化转变温度使其融合为一体，并对其进行洗涤和干燥。

此外，所述方法可以通过共同混合凝集进行，或通过下述方法进行，其中在凝集步骤中，在初期预先使各极性的离子性分散剂的量的平衡发生偏移，例如，使用至少一种金属盐的聚合物来中和离子，以便在小于或等于玻璃化转变温度的温度下形成第一阶段的母体凝集体；在母体凝集体稳定后，作为第二阶段，将经具有能够补偿平衡差的极性和量的分散剂处理过的颗粒分散液添加至母体凝集体中，另外，必要时，在等于或小于在母体或所添加的颗粒中所包含的树脂的玻璃化转变温度的温度下稍稍加热所述母体凝集体并在更高的温度下将其稳定化，然后将所述母体凝集体加热至大于或等于玻璃化转变温度的温度，将在凝集体形成的第二阶段添加的颗粒附着在母体凝集体颗粒的表面的同时，使该母体凝集体合为一体。另外，所述凝集的阶段的操作可以反复进行2次或2次以上。

在所述凝集步骤中，关于在混合各分散液时添加的至少一种金属盐的聚合物，上述金属盐的聚合物优选为四价铝盐的聚合物或四价铝盐的聚合物与三价铝盐的聚合物的混合物。具体地，这些聚合物包括诸如硝酸钙等无机金属盐的聚合物，或诸如聚氯化铝等无机金属盐的聚合物。此外，该金属盐的聚合物优选以0.11质量%~0.25质量%的浓度添加。

所述凝集步骤适宜包括：第一凝集步骤，在所述第一凝集步骤中至少将分散有粒径小于或等于1 μ m的第一树脂微粒的树脂微粒分散液、分散有磁性金属微粒的磁性金属微粒分散液和分散有防粘剂颗粒的防粘剂颗粒分散液混合以形成包含第一树脂微粒、磁性金属微粒和防粘剂颗粒的芯聚集颗粒；和第二凝集步骤，在所述第二凝集步骤中在所述芯凝集颗粒的表面上形成包含第二树脂微粒的壳层从而得到芯/壳凝集颗粒。

在第一凝集步骤中，首先制备第一树脂颗粒分散液、由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的分散液和防粘剂颗粒分散液。用离子性表面活性剂将由乳化聚合等制造的第一树脂颗粒分散在溶剂中来制备第一树脂颗粒分散液。用极性与用于制备该树脂颗粒分散液的离子性表面活性剂的极性相反的离子性表面活性剂将具有诸如蓝色、红色和黄色等所需颜色的着色剂颗粒分散在溶剂中制备着色剂颗粒分散液。另外，通过将防粘剂与离子性表面活性剂和诸如高分子酸和高分子碱等高分子电解质一同分散在水中，并加热至大于或等于熔点，同时用均质器或压力排出型分散机施加强剪切力以将材料微粒化来制备防粘剂颗粒分散液。

然后，将第一树脂颗粒分散液、着色剂颗粒分散液和防粘剂颗粒分散液混合，使第一树脂颗粒、着色剂颗粒和防粘剂颗粒进行多相凝集以形成具有几乎接近于所需调色剂粒径的粒径并包含第一树脂颗粒、着色剂颗粒和防粘剂颗粒的凝集颗粒(芯凝集颗粒)。

在第二凝集步骤中，使用包含第二树脂颗粒的第二树脂颗粒分散液将第二树脂颗粒附着在由第一凝集步骤中得到的芯凝集颗粒的表面上。在该方式中，形成具有所需厚度的被覆层(即，壳层)，和具有芯/壳结构的凝集颗粒(即，芯/壳凝集颗粒)，其中在该颗粒的表面上形成壳层。此时使用的第二树脂颗粒与第一树脂颗粒相同或不同。

此外，为便于将调色剂的粒径和粒度分布调整为所需值，在第一和第二凝集步骤中使用的第一树脂颗粒、第二树脂颗粒、磁性金属颗粒和防粘剂颗粒的粒径优选小于或等于 $1\mu\text{m}$ ，更优选 $100\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 。

在第一凝集步骤中，可以预先使包含在第一树脂颗粒分散液和由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒分散液中的两种极性的离子性表面活性剂(分散剂)的量的平衡发生偏移。例如，使用无机金属盐(例如，硝酸钙等)，或无机金属盐的聚合物(例如，聚(氯化铝)等)进行离子中和，并加热至第一树脂颗粒的玻璃化转变温度或低于该温度的温度，以制备芯凝集颗粒。

在这种情况下，在第二凝集步骤中，使用如上所述的具有能够补偿两种极性的分散剂的平衡差的极性和量的分散剂处理所述树脂颗粒分散

液，将所述树脂颗粒分散液添加至包含芯凝集颗粒的溶液中，并根据需要在低于或等于芯凝集颗粒的玻璃化转变温度或低于或等于第二凝集步骤中使用的第二树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度下稍稍加热，从而制造芯/壳凝集颗粒。

此外，第一和第二凝集步骤可以分成多次逐步反复实施。

然后，在融合为一体的步骤中，将通过凝集步骤(第二凝集步骤)获得的凝集颗粒(在具有第一和第二凝集步骤的情况中为芯/壳凝集颗粒)在溶液中加热至大于或等于包含在该凝集颗粒中的树脂颗粒的玻璃化转变温度(在具有第一和第二凝集步骤的情况中是包含在芯/壳凝集颗粒中的第一或第二树脂颗粒的玻璃化转变温度，在具有两种或两种以上树脂的情况中是具有最高玻璃化转变温度的树脂的玻璃化转变温度)的温度，从而将其融合为一体，制得所述调色剂。

此外，在本发明中，优选具有冷却步骤，通过所述冷却步骤将在上述融合为一体步骤中融合为一体的凝集颗粒以大于或等于 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 60°C 。通过具有冷却步骤，可抑制上述调色剂中包含的结晶性树脂的晶体生长，使树脂微细化，控制调色剂内部电连续通道的形成，和防止树脂暴露在调色剂的表面上。考虑到控制调色剂的注入带电特性，维持调色剂的流动性和带电特性，上述结果是优选的。此外，作为冷却步骤，优选是在排出时在送液配管线路内急冷，并通过热交换器在该送液过程中进行冷却。关于该情况中热交换器的容量，优选使用传热面积为 $5\text{m}^2\sim 8\text{m}^2$ 的热交换器。特别地，因为能够抑制由排出时间延迟导致的缓慢冷却，所以优选螺旋型热交换器。另外，尽管在该情况中对制冷剂不作具体限定只要使用诸如海水和井水等用作制冷剂的物质即可，但要调整流量以使热交换器的进口温度小于或等于 25°C 并且出口温度小于或等于 50°C 。关于浆料的温度，优选使用合为一体阶段的温度至 65°C 的温度。在这种情况下，当从合为一体阶段的温度至 60°C 进行缓慢冷却时，可能会出现该结晶性树脂的晶体生长。

作为在制造本发明的调色剂的情况中可以使用的表面活性剂的例子，组合使用诸如硫酸酯系、烷基苯磺酸盐系、磷酸酯系和脂肪酸盐系

等阴离子性表面活性剂，诸如胺盐系和季铵盐系等阳离子性表面活性剂，和诸如聚乙二醇、烷基苯酚氧化乙烯加成物和多元醇等非离子性表面活性剂也是有效的。

此外，作为分散手段，可以使用诸如旋转剪切型均质器和诸如球磨机、砂磨机、珠磨机等具有介质的手段等一般手段。

颗粒形成后，用诸如盐酸、硫酸和硝酸等强酸的水溶液将分散剂除去，并用离子交换水冲洗直至滤液变为中性，之后任意进行洗涤步骤、固液分离步骤和干燥步骤以获得所需调色剂。对固液分离步骤不作具体限定，但考虑生产性，优选使用诸如抽吸过滤和加压过滤等方法。此外，对干燥步骤不作具体限定，但考虑生产性，优选使用冷冻干燥、快速喷射干燥、流动干燥和振动型流动干燥等等。

此外，由具有结晶性聚酯树脂作为主要成分的树脂被覆的磁性金属颗粒可以在下述步骤中获得：将至少所述结晶性聚酯树脂溶解在溶剂中，在大于或等于所述树脂的熔点并小于或等于所述溶剂的沸点的温度搅拌所述溶液，并进行剪切，同时，在阴离子性表面活性剂存在的条件下将磁性金属颗粒添加至该溶液中，并以所述结晶性聚酯树脂被覆该磁性金属颗粒，然后添加等于或大于当量的水，以形成所述磁性金属颗粒的乳化分散液。

成像方法

下面，将对使用本发明的调色剂的成像方法进行说明。

本发明的成像方法是至少包括下述步骤的成像方法：使图像承载体表面均匀带电的充电步骤；在上述均匀带电的图像承载体表面上形成与图像信息对应的静电潜像的静电潜像形成步骤；用至少包含调色剂的显影剂使形成在上述图像承载体表面上的上述静电潜像显影以形成调色剂图像的显影步骤；和使上述调色剂图像在记录介质表面上定影的定影步骤，所述方法的特征在于使用本发明的上述调色剂作为所述调色剂。

因此，由于本发明的成像方法使用本发明的上述调色剂，所以可获得具有优异色调、高黑色度和高速处理时优异的定影图像的耐弯折性的

图像。

此外，尽管对本发明的成像方法不作具体限定，只要所述方法至少包括上述的充电步骤、静电潜像形成步骤、显影步骤和定影步骤即可，但所述方法还可以包括其他步骤，例如，包括将经过显影步骤后形成在图像承载体表面上的调色剂图像转印至转印接受体上的转印步骤等。

在本发明的成像方法中使用的成像装置至少包括下述单元：使图像承载体均匀带电的充电单元；在上述均匀带电的图像承载体表面上形成与图像信息对应的静电潜像的静电潜像形成单元；用至少包含调色剂的显影剂使形成在上述图像承载体表面上的上述静电潜像显影以形成调色剂图像的显影单元；和使上述调色剂图像在记录介质表面上定影的定影单元。

此外，在本发明的成像方法中使用的成像装置至少包括充电单元、静电潜像形成单元、显影单元和定影单元，还可以包括其他单元，例如，包括将经过在显影步骤后形成在图像承载体表面上的调色剂图像转印至转印接受体上的转印单元等。

下面，将对使用上述成像装置的本发明的成像方法进行具体说明。然而，本发明决不仅限于下述的具体实例。

图1是显示成像装置的一个例子的示意图。在图1中，成像装置100由图像承载体101、充电器102、静电潜像形成用书写装置103、用于容纳黑色(K)、黄色(Y)、品红色(M)和青色(C)各颜色的显影剂的显影装置104、除静电灯105、清洁装置106、中间转印接受体107和转印辊108构成。此外，在显影装置104收纳的显影剂中包含本发明的调色剂。

在图像承载体101的周围，沿图像承载体101的旋转方向(箭头A的方向)布置使图像承载体表面均匀带电的非接触型充电器102；用如箭头L所示的扫描曝光光线照射图像承载体101的表面从而在图像承载体101表面上形成与图像信息对应的静电潜像的书写装置103；将各颜色的调色剂供应至静电潜像的显影装置104；鼓状中间转印接受体107，该中间转印接受体107邻接图像承载体101的表面，并伴随着图像承载体101沿箭头A的方向的旋转，该中间转印接受体107能够沿箭头B的方向从动

旋转；用于消除图像载体 101 的表面的静电的除静电灯 105；和邻接图像载体 101 表面的清洁装置 106。

另外，在图像载体 101 相对于中间转印接受体 107 的相反一侧，在中间转印接受体 107 的表面上布置能够控制邻接/不邻接的转印辊 108，当邻接时，伴随着中间转印接受体 107 沿箭头 B 的方向的旋转，转印辊 108 能够沿箭头 C 的方向从动旋转。

利用传送单元(未示出)从箭头 N 的方向的对侧向箭头 N 的方向进行传送的记录介质 111 能够穿过中间转印接受体 107 与转印辊 108 之间。在中间转印接受体 107 的箭头 N 的方向侧，布置容纳热源(未示出)的定影辊 109，在转印辊 108 的箭头 N 的方向侧，布置挤压辊 110，定影辊 109 与挤压辊 110 彼此压接，形成压接部(压区)。另外，穿过中间转印接受体 107 与转印辊 108 之间的记录介质 111 能够按箭头 N 的方向穿过该压接部。

此外，由于在本发明的成像方法中所用的成像装置使用在定影时具有优异剥离性的本发明的调色剂，因此定影辊 109 的表面不必如传统情况中一样由诸如氟化树脂膜等具有低表面能的薄膜被覆。在这种情况下，定影辊 109 的表面例如可以是作为金属芯材的直接裸露的 SUS 或 Al 材料。

下面，将对使用所述成像装置 100 的图像形成进行说明。首先，在图像载体 101 按箭头 A 的方向旋转时，用非接触型充电器 102 对图像载体 101 的表面进行均匀充电，用书写装置 103 在均匀带电的图像载体 101 的表面上形成与各颜色的图像信息对应的静电潜像，根据上述静电潜像上的颜色信息将本发明的调色剂由显影装置 104 供应至其上形成了静电潜像的图像载体 101 的表面上，由此形成调色剂图像。

然后，用图中未示出的电源通过将电压施加于图像载体 101，将图像载体 101 的表面上形成的调色剂图像转印至中间转印接受体 107 的位于图像载体 101 与中间转印接受体 107 接触部的表面上。

根据来自除静电灯 105 的光照射，图像载体 101 的表面被消除静电。另外，残留在上述表面上的调色剂由清除装置 106 的清洁刮刀除去。

伴随着中间转印接受体 107 按箭头 B 的方向的旋转, 由此层积形成在中间转印接受体 107 上的调色剂图像移动至中间转印接受体 107 与转印辊 108 的接触部。此时, 利用图中未示出的纸张传送辊 (form conveying roll), 记录介质 111 按箭头 N 的方向穿过, 而且, 通过在中间转印接受体 107 与转印辊 108 之间施加的电压, 所形成的调色剂图像全部转印至在接触部的记录介质 111 的表面上。

将其表面上由此转印有调色剂图像的记录介质 111 传送至定影辊 109 与挤压辊 110 之间的压区, 当记录介质 111 通过压区时, 用其表面由内置热源(图中未示出)加热的定影辊 109 对记录介质 111 进行加热。此时, 将调色剂图像在记录介质 111 的表面上定影, 从而形成图像。

可以使用图 2 中所示的定影装置实施上述定影步骤。参考图 2, 对本发明的成像方法中使用的定影装置进行说明。如图 2 中所示, 定影装置布置有加热定影辊 1、多个支持辊 21、22 和 23 以及由这些辊拉紧的环带(耐热带)2。还可以使本发明中使用的定影装置具有其他环带从而环绕加热定影辊 1, 并构造所述定影装置以通过该其他环带在定影辊与环带 2 之间形成压区。

构造加热定影辊 1, 以使得由大于或等于 0.5mm 的耐热弹性体构成的底涂层(耐热弹性体层)13 和外涂层 14 依次被覆在内置有作为加热源的卤素灯 11 的金属制的中空辊 12 上。通过用温度传感器 15 监测表面温度可将加热定影辊 1 控制在预定温度。底涂层(耐热弹性体层)13 的厚度优选大于或等于 0.5mm, 更优选大于或等于 1mm。

环带 2 以预定角度环绕加热定影辊 1 以在环带 2 与加热定影辊 1 之间形成压区。该角度通常为 $10^{\circ} \sim 65^{\circ}$, 更优选 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$, 特别优选 $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。

环带 2 由支持辊 21、22 和 23 拉紧, 由于支持辊 23 与马达 24 连接, 因此环带 2 能够被旋转驱动。鉴于此, 支持辊 23 具有驱动辊的功能, 并能够使环带 2 按箭头 A 的方向旋转。因而, 与环带 2 接触的加热定影辊 1 按箭头 A 的方向从动旋转。

另外, 在所述定影装置中, 在压区的出口还可以将压力辊 25 设置在

环带 2 的内侧。通过连接的压缩卷簧 26, 经由环带 2 使压力辊 25 与加热定影辊 1 压接。因此, 压力辊 25 能够在加热定影辊 1 的耐热弹性体层中产生应变。由于压力辊 25 能够在低荷重下有效地向加热定影辊 1 提供应变, 因此优选使辊 25 的直径比加热定影辊 1 的直径更小, 并且表面坚硬。

当压力辊 25 与加热定影辊 1 在荷重下彼此压接时, 加热定影辊 1 的表面在压区发生弹性变形, 并在其表面的圆周方向上产生应变。在该状态下, 当加热定影辊 1 旋转并且纸 P 通过压区时, 利用具有应变的压区来传送纸 P。

此外, 在定影装置中, 设置有效促进转印体脱模的防粘剂涂布装置 3。防粘剂涂布装置 3 由防粘剂用容器 31 和三个接触辊 32、33 和 34 构成。其中, 将辊 32 布置在加热定影辊 1 上, 布置辊 34 使其与装在防粘剂用容器 31 中的防粘剂接触。通过加热定影辊 1 将该防粘剂由防粘剂涂布装置 3 涂布在纸 P 上并平稳地实施纸 P 的剥离。

当上文举例的防粘剂涂布装置 3 将防粘剂涂布在纸 P 上时, 优选将防粘剂涂布在加热定影辊 1 上以使纸 P 上的涂布量大于或等于 $1.0 \times 10^{-6} \text{g/cm}^2$ 并小于 $2.0 \times 10^{-5} \text{g/cm}^2$ 。当涂布量大于或等于 $2.0 \times 10^{-5} \text{g/cm}^2$ 时, 会对用圆珠笔在定影图像上进行记录和粘贴胶带造成有害影响, 而当涂布量小于 $1.0 \times 10^{-6} \text{g/cm}^2$ 时, 不能充分展示防粘剂的功能。

作为涂布于上述纸 P 上的防粘剂, 优选使用作为硅酮组合物的有机硅氧烷, 更优选使用包含氨基的有机硅氧烷化合物。特别地, 通过使用在 25°C 时粘度为 $50\text{cs} \sim 10000\text{cs}$ 、更优选 $100\text{cs} \sim 1000\text{cs}$ 的氨基改性硅油, 能够显著改善效果。

环带 2 由至少三个支持辊拉紧, 这些支持辊中的一个为变位辊, 其他支持辊是固定辊, 可以设置变位辊以使其具有能够移动从而使辊轴的位置与其他固定辊的辊轴交叉的构造。在这种情况下, 能够充分抑制环带 2 的波动、折皱和破损。

此外, 可以构造变位辊的中心轴以使其沿椭圆轨迹进行变位, 该椭圆轨迹的焦点是两个固定辊的中心轴, 并将所述固定辊布置在相对于环带 2 的旋转方向的距该变位辊最近的上游侧和下游侧。在这种情况下,

环带 2 的应力最小并且能够更充分地抑制环带 2 的波动、折皱和破损。

可以构造上述加热定影辊 1 从而使得与在两个固定辊之间拉紧的环带 2 一起形成压区。在这种情况下，可以在比辊隙法的荷重更小的荷重下获得同等的定影性，这适于高速定影。

在由加热定影辊 1 与环带 2 所形成的压区的压力辊的上游侧，还可以设置从环带 2 的内侧经由该环带 2 与加热定影辊 1 压接的弹性体辊。由此，可改善图像定位防止功能 (image alignment preventing function)、自剥离性质、定影性等等。

使用由此构造的定影装置进行的定影过程通过下述步骤得以完成：将具有未定影调色剂图像 T 的纸(转印接受体)P 传送至环带 2，进而将 P 推进由控制在预定温度下的加热定影辊 1 与压力辊 25 经由环带 2 形成的压区，加热和压接 P，并在纸 P 上将调色剂图像 T 定影。

调色剂盒

下面，将对在本发明的成像方法中使用的调色剂盒进行说明。在本发明的成像方法中使用的调色剂盒是可拆卸地安装在成像装置内并至少盛放需供应至安装在上述成像装置内的显影单元中的调色剂的调色剂盒，本发明的调色剂能够用作上述调色剂。

因而，在具有其中调色剂盒为可拆卸式的构成的成像装置内，通过使用盛放本发明的调色剂的调色剂盒，可获得具有优异色调、高黑色度和即使在高速处理时优异的定影图像的耐弯折性的图像。

此外，当图 1 中所示的成像装置是具有其中调色剂盒为可拆卸式的构成的成像装置时，例如，可将显影装置 104 与调色剂盒(图中未示出)通过调色剂供给管(图中未示出)连接。

在该构型中，当图像形成时，因为调色剂可从与各显影装置相应的调色剂盒通过调色剂供给管供应至显影装置 104，因此使用本发明的调色剂能够长时间形成图像。此外，当盛放于调色剂盒中的调色剂的量变少时，可调换该调色剂盒。

实施例

下面, 尽管将连同实施例一起对本发明进行详细说明, 但本发明决不局限于此。

此外, 实施例中的调色剂可以通过下述方法获得。

分别制备非结晶性聚酯树脂颗粒、由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的分散液(根据需要, 着色剂颗粒分散液)和防粘剂颗粒分散液。在这种情况下, 毫无疑问, 也可以将指定量的某种无机金属盐聚合物加入磁性金属颗粒分散液和无机颗粒分散液中并搅拌以使其凝聚。

然后, 在混合搅拌指定量的同时, 向其中加入所述无机金属盐聚合物并进行离子中和以形成上述各颗粒的凝集体。在获得指定的调色剂粒径之前, 追加树脂颗粒并得到所述调色剂粒径。在将体系内的 pH 调节至从弱酸性到中性的范围后, 将该体系加热至大于或等于树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度以将凝集颗粒融合为一体。完成反应后, 经充分的洗涤、固液分离和干燥步骤得到所需调色剂。

下面, 将对各材料的制备方法和调色剂颗粒的制造方法进行举例说明。

结晶性聚酯树脂(1)的合成

将 122 质量份乙二醇、23.2 质量份间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠、217 质量份癸二酸二甲酯和 0.3 质量份作为催化剂的氧化二丁锡装入加热干燥的三颈烧瓶中, 通过减压操作将容器内的空气置换为氮气以提供惰性氛围, 并通过机械搅拌在 180℃ 搅拌混合物 5 小时。之后, 在减压下将混合物缓慢加热至 220℃ 并在该温度搅拌 2 小时。然后, 停止反应, 由此合成得到 220 质量份结晶性聚酯树脂(1)。

作为用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量(聚苯乙烯换算)的结果, 所得结晶性聚酯树脂(1)的重均分子量(Mw)为 9900, 数均分子量(Mn)为 6100。

此外, 在下述条件下进行平均分子量的测定。使用“HLC-8120GPC, SC-8020(商品名, 由 Tosoh Corporation 制造)”作为 GPC, 使用两个“TSK gel, Super HM-H(商品名, 由 Tosoh Corporation 制造, 内径 6.0mm ×

15cm)”色谱柱，将 THF(四氢呋喃)用作洗提液。作为试验条件，样品的浓度为 0.5%，流速为 0.6ml/min，样品的注入量为 10 μ l，测定温度为 40℃，并使用 IR（红外）检测器进行试验。此外，标定曲线由“聚苯乙烯标准样品”(TSK 标准(商品名)“由 Tosoh Corporation 制造”)的 10 个样品制成：“A-500”、“F-1”、“F-10”、“F-80”、“F-380”、“A-2500”、“F-4”、“F-40”、“F-128”和“F-700”。进一步地，除非另作说明，GPC 均使用上述方法。

此外，当用差示扫描量热计(DSC)通过上述测定方法测定结晶性聚酯树脂的熔点(T_m)时，显示出明确的峰并且峰顶温度为 70℃。由 KOH 得到的酸值为 5.5meq/mg-KOH。

结晶性聚酯树脂(2)的合成

将 122 质量份乙二醇、23.2 质量份间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠、217 质量份癸二酸二甲酯和 0.3 质量份作为催化剂的氧化二丁锡装入加热干燥的三颈烧瓶中，通过减压操作将容器内的空气置换为氮气以提供惰性氛围，并通过机械搅拌在 180℃搅拌混合物 5 小时。之后，在减压下将混合物缓慢加热至 220℃并搅拌 4 小时。然后，停止反应，由此合成得到 220 质量份结晶性聚酯树脂(2)。

作为用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量(聚苯乙烯换算)的结果，所得结晶性聚酯树脂(1)的重均分子量(M_w)为 13000，数均分子量(M_n)为 8500。

此外，当用差示扫描量热计(DSC)通过上述测定方法测定结晶性聚酯树脂的熔点(T_m)时，显示出明确的峰并且峰顶温度为 70℃。由 KOH 得到的酸值为 3.2meq/mg-KOH。

非结晶性聚酯树脂分散液(1)的制备

将 35 摩尔份聚氧化乙烯(2,0)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、65 摩尔份聚氧化丙烯(2,2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、80 摩尔份对苯二甲酸、10 摩尔份正十二碳烯基琥珀酸、10 摩尔份苯偏三酸和相对于这些酸成分(对苯二甲

酸、正十二碳烯基琥珀酸和苯偏三酸)为 0.05 摩尔份的氧化二丁锡装入加热干燥的双颈烧瓶中。将氮气引入该容器中以保持惰性气氛,升高温度,在 150℃~230℃使共缩聚反应进行约 12 小时,之后,在 210℃~250℃将压力逐渐降低以合成非结晶性聚酯树脂(1)。

作为用凝胶渗透色谱法测定分子量(聚苯乙烯换算)的结果,所得非结晶性聚酯树脂(1)的重均分子量(Mw)为 15400,数均分子量(Mn)为 6900。

此外,当像上述熔点测定的情况那样用差示扫描量热计(DSC)测定所述非结晶性聚酯树脂的 DSC 谱时,未显示出明确的峰并观察到吸热量的阶段性变化。由吸热量的阶段性变化的中间点得到的玻璃化转变温度为 65℃。

将 150 质量份非结晶性聚酯树脂(1)放入 850 质量份蒸馏水中并添加 20 质量份十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,在将混合物加热至 99℃的同时将混合物在均质器(商品名: Ultraturrax, 由 IKA Japan K.K 制造)中混合搅拌,得到非结晶性聚酯树脂颗粒分散液(1)。

此外,由 KOH 得到的该非结晶性聚酯树脂(1)的酸值为 7meq/mg-KOH。

着色剂分散液(1)的制备

炭黑(商品名: R330, 由 Cabot Corp.制造) 45 质量份

离子性表面活性剂 Neogen SC(商品名, 由第一工业制药制造)

5 质量份

离子交换水 200 质量份

将上述物质混合溶解,并用均质器(IKA Ultraturrax(商品名))分散 10 分钟,然后用超声波分散装置照射 28KHz 的超声波 10 分钟,得到中心粒径为 92nm 的着色剂分散液(1)。

磁性金属颗粒分散液(1)的制备

将 50 质量份结晶性聚酯树脂(1)溶解在 25 质量份乙酸乙酯中,然后向其中加入 15 质量份 IPA。在 45℃的温度下将该混合物添加至 100 质量

份纯水中,进而加入 15 质量份 10%的氨水,然后加入 100 质量份中心粒径为 90nm 的铁酸盐颗粒 MTS010(商品名,由户田工业社制造),并用四斜桨式混合机进行混合搅拌。然后,在搅拌混合物的同时以 10g/min 的速率向该混合物中添加保持在 45℃的蒸馏水,使铁酸盐的表面由所述结晶性聚酯树脂(1)被覆。在目视确认乳化后,加入 5 质量% Neogen SC(直链烷基苯磺酸钠)(商品名,由第一工业制药制造),同时搅拌乳液 30 分钟,并在 45℃的温度进一步搅拌 30 分钟以使表面活性剂吸附到所述表面。之后,将乳液在减压(-700mmHg)下蒸馏 60 分钟以除去溶剂,得到磁性金属颗粒分散液(1)。此时在 Micro track 中测定的磁性金属颗粒的粒径 D50 为 104nm。此外,由 KOH 得到的酸值为 3.3meq/mg-KOH。

将一部分该磁性金属颗粒分散液(1)铺展在玻璃板上并在 25℃干燥,当观察颗粒的断面时,确认该磁性金属颗粒由所述树脂被覆。

磁性金属颗粒分散液(2)的制备

除了结晶性聚酯树脂的用量、乙酸乙酯的用量和 IPA 的用量分别变为 10 质量份、5 质量份和 3 质量份以外,采用与磁性金属颗粒分散液(1)的制备方法相同的制备方法获得磁性金属颗粒分散液(2)。此时在 Micro track 中测定的磁性金属颗粒的粒径 D50 为 94nm。此外,由 KOH 得到的酸值为 3.4meq/mg-KOH。

将一部分该磁性金属颗粒分散液(2)铺展在玻璃板上并在 25℃干燥,当观察颗粒的断面时,确认该磁性金属颗粒由所述树脂被覆。

磁性金属颗粒分散液(3)的制备

除了将结晶性聚酯树脂(1)变为结晶性聚酯树脂(2)以外,采用与磁性金属颗粒分散液(1)的制备方法相同的制备方法获得磁性金属颗粒分散液(3)。此时在 Micro track 中测定的磁性金属颗粒的粒径 D50 为 106nm。此外,由 KOH 得到酸值为 1.9meq/mg-KOH。

将一部分该磁性金属颗粒分散液(3)铺展在玻璃板上并在 25℃干燥,当观察颗粒的断面时,确认该磁性金属颗粒由所述树脂被覆。

磁性金属颗粒分散液(4)的制备

除了将结晶性聚酯树脂(1)的用量变为 8 质量份以外, 采用与磁性金属颗粒分散液(1)的制备方法相同的制备方法获得磁性金属颗粒分散液(4)。此时在 Micro track 中测定的磁性金属颗粒的粒径 D50 为 91nm。此外, 由 KOH 得到的酸值为 0.5meq/mg-KOH。

将一部分该磁性金属颗粒分散液(4)铺展在玻璃板上并在 25℃干燥, 当观察颗粒的断面时, 观察到磁性金属颗粒露出并确认所述颗粒由以树脂被覆的磁性金属颗粒被覆。

防粘剂分散液(1)的制备

聚乙烯蜡 PW500(商品名: 熔点为 85℃, 粘度为 5.2mPa·s(180℃), 由 Toyo Petrolite Co., Ltd.制造) 45 质量份

阳离子性表面活性剂 Neogen RK(商品名, 由第一工业制药制造) 5 质量份

离子交换水 200 质量份

将上述物质加热至 95℃并用由 IKA 制造的 Ultraturrax T50(商品名)充分分散后, 进一步使用压力排出型高林均质器 (Gaulin homogenizer) 进行分散处理, 得到中心粒径为 200nm 且固体含量为 25%的防粘剂分散液(1)。

调色剂 1 的制造

非结晶性聚酯树脂颗粒分散液(1) 80 质量份

磁性金属颗粒分散液(1) 12.5 质量份

防粘剂分散液(1) 20 质量份

聚氯化铝 0.41 质量份

在圆球型不锈钢烧瓶中用 Ultraturrax T50 对上述物质进行充分混合和搅拌。

然后, 将 0.36 质量份聚氯化铝添加至混合物中, 并采用 Ultraturrax T50 继续分散操作。对混合物进行搅拌的同时用加热油浴将混合物加热至

47℃。在 50℃保持 60 分钟后，将 31 质量份树脂分散液逐步添加至混合物中。

然后，在用 0.5mol/L 的氢氧化钠水溶液将体系内的 pH 调节至 5.4 以后，将不锈钢烧瓶密封，并在将混合物加热至 96℃的同时，进行搅拌并将所述温度保持 5 小时。

反应结束后，以 20℃/min 的速率用三分三十秒将混合物冷却至 26℃，进行过滤并用离子交换水充分洗涤，然后用 Nutsche 型抽吸过滤进行固液分离。使固体在 3 升的 40℃的离子交换水中进行再次分散并以 300rpm 搅拌洗涤 15 分钟。

该操作重复 5 次，当滤液的 pH 变为 6.99，电导率为 9.4μS/cm，表面张力为 71.1Nm 时，用 No.5A 滤纸通过 Nutsche 型抽吸过滤进行固液分离。然后，使滤饼的真空干燥持续 12 小时，得到调色剂颗粒。

当用库尔特粒度仪测定此时的粒径时，体积平均粒径 D50 为 5.6μm，体积平均粒度分布指数 GSDv 为 1.20。此外，用 Luzex 仪器观察形状得到的颗粒的形状系数 SF1 为 128.9，且观察到的形状为马铃薯状。由对调色剂颗粒的差热分析得到的吸热峰的最大值为 84℃，根据吸热峰的面积得到的防粘剂的含量为 16 质量%。

将 2 质量份疏水性二氧化硅(商品名：TS720，由 Cabot Corp.制造)添加至 100 质量份所得调色剂颗粒中，并用样品磨进行混合，从而制得调色剂 1。

调色剂 2 的制造

除了使用磁性金属颗粒分散液(2)代替磁性金属颗粒分散液(1)以外，用与调色剂 1 的制造中的相同方法获得调色剂 2。这里，在与疏水性二氧化硅混合前，调色剂 2 的体积平均粒径 D50 和体积平均粒度分布指数 GSDv 分别为 5.4μm 和 1.24。此外，用 Luzex 仪器观察形状得到的颗粒的形状系数 SF1 为 135.2，且观察到的形状为马铃薯状。由对调色剂颗粒的差热分析得到的吸热峰的最大值为 69℃，根据吸热峰的面积得到的防粘剂的含量为 19 质量%。

调色剂 3 的制造

除了使用磁性金属颗粒分散液(3)代替磁性金属颗粒分散液(1)以外, 用与调色剂 1 的制造中的相同方法获得调色剂 3。这里, 在与疏水性二氧化硅混合前, 调色剂 3 的体积平均粒径 D50 和体积平均粒度分布指数 GSDv 分别为 5.5 μm 和 1.22。此外, 用 Luzex 仪器观察形状得到的颗粒的形状系数 SF1 为 130.8, 且观察到的形状为马铃薯形。由对调色剂颗粒的差热分析得到的吸热峰的最大值为 69 $^{\circ}\text{C}$, 根据吸热峰的面积得到的防粘剂的含量为 14 质量%。

调色剂 4 的制造

除了使用磁性金属颗粒分散液(4)代替磁性金属颗粒分散液(1)以外, 用与调色剂 1 的制造中的相同方法获得调色剂 4。这里, 在与疏水性二氧化硅混合前, 调色剂 4 的体积平均粒径 D50 和体积平均粒度分布指数 GSDv 分别为 5.3 μm 和 1.22。此外, 用 Luzex 仪器观察形状得到的颗粒的形状系数 SF1 为 130.8, 且观察到的形状为马铃薯状。由对调色剂颗粒的差热分析得到的吸热峰的最大值为 70 $^{\circ}\text{C}$, 根据吸热峰的面积得到的防粘剂的含量为 16 质量%。

实施例 1

使用调色剂 1, 在用 Able 3300 改造机(商品名, 由富士施乐株式会社制造)将调色剂的施用量调节为 4.5g/cm² 并产生图像后, 用图 2 中所示的高速、低压、低功率的定影装置在 Nip 6.5mm 下以 350mm/s 的定影速率将该图像定影。

当对所得图像进行评估时, 图像的黑色度良好, 调色剂既没有飞散也没有雾化, 可以确认显示出良好的带电性。另外, 当将该图像对折然后再次打开以确认定影图像中是否存在缺陷时, 确认没有缺陷。

此外, 定影装置的剥离性良好, 并确认该图像可以没有任何阻力地剥离, 并且完全没有产生沾污。此外, 当将定影图像对折再打开时, 确认该图像中没有缺陷。

实施例 2

使用调色剂 2, 在用 Able 3300 改造机(商品名, 由富士施乐株式会社制造)将调色剂的施用量调节为 $4.5\text{g}/\text{cm}^2$ 并产生图像后, 用图 2 中所示的高速、低压、低功率的定影装置在 Nip 6.5mm 下以 350mm/s 的定影速率将该图像定影。

当对所得图像进行评估时, 图像的黑色度良好并获得精细图像。此外, 调色剂既没有飞散也没有雾化, 可以确认显示出良好的带电性。

此外, 定影装置的剥离性良好, 并确认该图像可以没有任何阻力地剥离, 而且完全没有产生沾污。此外, 当将定影图像对折再打开时, 确认该图像中没有缺陷。

实施例 3

使用调色剂 3, 在用 Able 3300 改造机(商品名, 由富士施乐株式会社制造)将调色剂的施用量调节为 $4.5\text{g}/\text{cm}^2$ 并产生图像后, 用图 2 中所示的高速、低压、低功率的定影装置在 Nip 6.5mm 下以 350mm/s 的定影速率将该图像定影。

当对所得图像进行评估时, 图像的黑色度良好并获得精细图像。此外, 据观察, 调色剂既没有飞散也没有雾化, 可以确认显示出良好的带电性。

此外, 定影装置的剥离性良好并确认该图像可以没有任何阻力地剥离, 并且完全没有产生沾污。此外, 当将定影图像对折再打开时, 确认该图像中没有缺陷。

比较例 1

使用调色剂 4, 在用 Able 3300 改造机(商品名, 由富士施乐株式会社制造)将调色剂的施用量调节为 $4.5\text{g}/\text{cm}^2$ 并产生图像后, 用图 2 中所示的高速、低压、低功率的定影装置在 Nip 6.5mm 下以 350mm/s 的定影速率将该图像定影。

当对所得图像进行评估时, 图像的黑色度稍微发红并且图像的精细

度不足。此外，观察到调色剂的飞散和雾化。

尽管定影装置的剥离性良好并确认该图像可以没有任何阻力地剥离，而且完全没有产生沾污，但当将定影图像对折再打开时，在该图像中观察到明显的缺陷。此外，当图像产生时，观察到调色剂既没有飞散也没有雾化。

关于使用特定磁性金属颗粒的调色剂，从这些实施例中可以理解，其色调良好，黑色度很高，并且带电特性优异。

此外，也可以理解，使用实施例中所示的调色剂时，没有发生飞散，并可观察到精细图像，而且在无油定影时，不存在由温度所致的剥离性的离散，而且该调色剂具有诸如定影图像对定影板的附着性、定影板的剥离性、耐 HOT 性(热沾污性)等优异的定影特性。

本发明旨在提供：具有良好色调、高黑色度和在高速处理时定影图像的耐弯折性得到改进的静电荷显影用调色剂；和制造所述调色剂的方法，以及使用所述静电荷显影用调色剂的成像方法。

本发明包括下列示例性实施方案。

<1>一种静电荷显影用调色剂，所述调色剂包含非结晶性聚酯树脂、防粘剂和由主要成分是结晶性聚酯树脂的树脂被覆的磁性金属颗粒。

<2>如<1>所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述结晶性聚酯树脂的熔点约为 60℃～90℃，而且所述结晶性聚酯树脂的含量相对于构成所述调色剂的粘合剂树脂的总量约为 5 质量%～30 质量%。

<3>如<1>和<2>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，当制造所述调色剂时，所述调色剂以大于或等于 15℃/min 的速率由所述结晶性聚酯树脂的熔点冷却至小于或等于 60℃的温度。

<4>如<1>～<3>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述磁性金属颗粒的粒径约为 50nm～250nm。

<5>如<1>～<4>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述磁性金属颗粒的含量约为所述调色剂的 5 质量%～50 质量%。

<6>如<1>～<5>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述调色剂的形状系数(SF1)约为 110～140。

<7>如<1>~<6>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述调色剂的体积平均粒度分布指数(GSD_v)约为小于或等于 1.3。

<8>如<1>~<7>任一项所述的静电荷显影用调色剂，其中，所述防粘剂在 180℃时的粘度约为小于或等于 15mPa·s，而且，由所述调色剂的差热分析得到的吸热峰的最大值约为 70℃~120℃，根据所述吸热峰的面积得到的所述防粘剂的含量约为 5 质量%~30 质量%。

<9>一种成像方法，所述成像方法包括：使图像承载体的表面均匀带电；在所述均匀带电的图像承载体的表面上形成基于图像信息的静电潜像；用包含<1>~<8>任一项所述的静电荷显影用调色剂的显影剂使形成在所述图像载体表面上的静电潜像显影以获得调色剂图像；将所述调色剂图像定影在记录介质的表面上。

<10>一种制造<1>~<8>任一项所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述静电荷显影用调色剂的制造方法包括：凝集工序，在所述凝集工序中至少将分散有小于或等于 1μm 的树脂颗粒的树脂颗粒分散液、分散有由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒的磁性金属颗粒分散液和分散有防粘剂颗粒的防粘剂颗粒分散液混合以形成所述树脂颗粒、所述由结晶性聚酯树脂被覆的磁性金属颗粒和所述防粘剂颗粒的凝集颗粒；和融合为一体的工序，在所述融合为一体的工序中将所述凝集颗粒加热至大于或等于所述树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度以使其融合为一体。

<11>一种制造<10>所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述方法进一步包括冷却工序，其中以大于或等于 15℃/min 的速率将所述经过融合为一体的工序而融合为一体的凝集颗粒冷却至 60℃。

<12>一种制造<1>~<8>任一项所述的静电荷显影用调色剂的方法，所述制造方法包括：在溶剂中溶解所述结晶性聚酯树脂；在大于或等于所述树脂的熔点并小于或等于溶剂的沸点的温度搅拌所述溶液和进行剪切，与此同时在阴离子性表面活性剂存在的条件下将所述磁性金属颗粒添加至所述溶液中，使所述磁性金属颗粒由所述结晶性聚酯树脂被覆；和向其中加入等于或大于当量的水以形成所述磁性金属颗粒的乳化分散液。

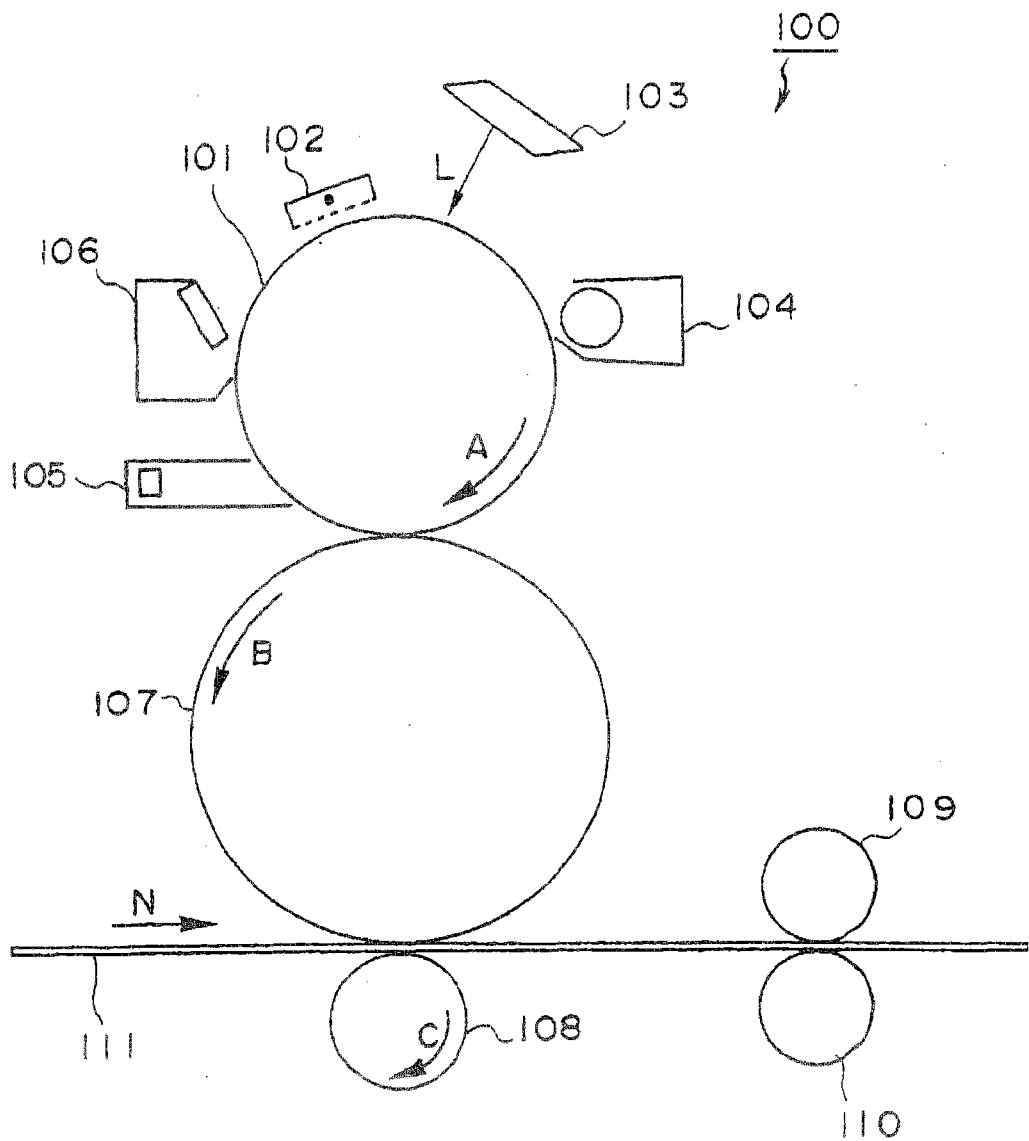


图 1

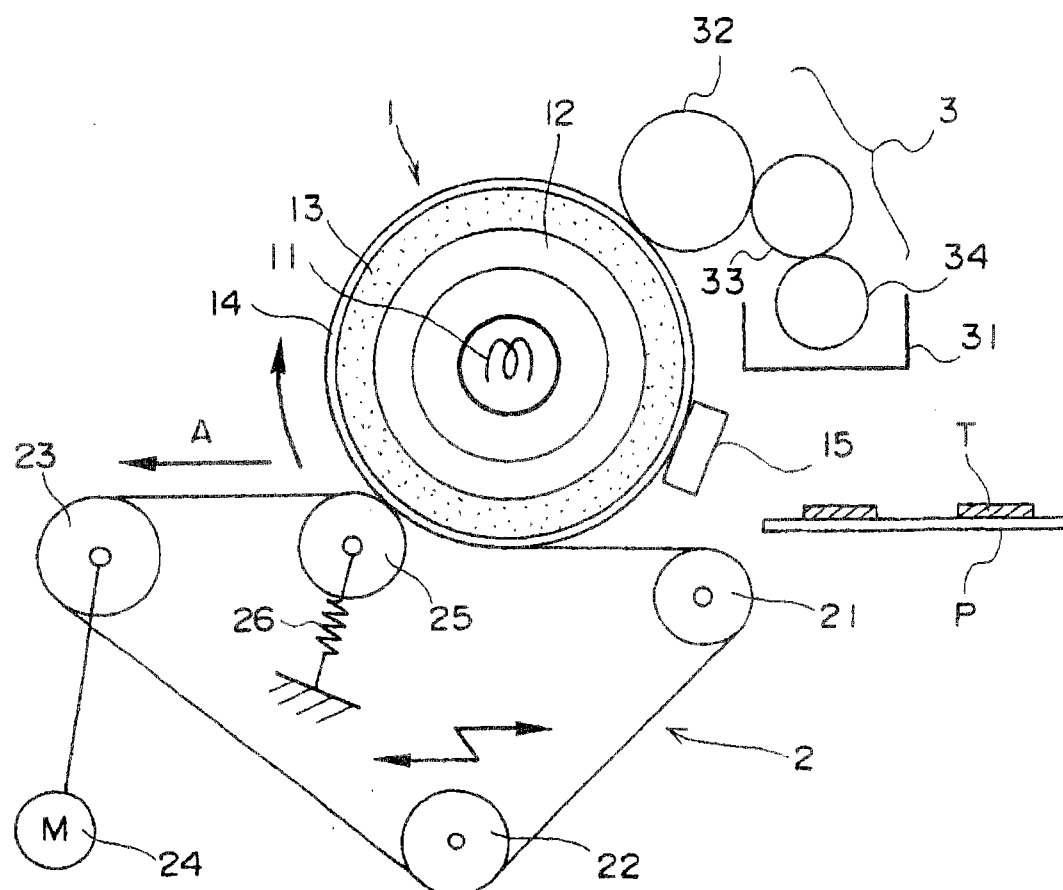


图 2