

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610108126.6

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/09 (2006.01)

G03G 13/04 (2006.01)

G03G 13/16 (2006.01)

G03G 15/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 31 日

[11] 公开号 CN 1904745A

[22] 申请日 2006.7.27

[21] 申请号 200610108126.6

[30] 优先权

[32] 2005.7.27 [33] KR [31] 68642/05

[71] 申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 洪昌国 连卿烈 李峻荣 郑旻泳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

调色剂的制备方法以及使用该方法制备的调色剂

[57] 摘要

本发明披露一种制备调色剂的方法，其包括：制备调色剂组合物，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂；在介质中乳液-聚合所述调色剂组合物；以及分离和干燥聚合的调色剂。使用该方法制备调色剂。本发明还提供使用该调色剂的成像方法，以及使用该调色剂的成像装置。根据该方法，容易控制调色剂颗粒的尺寸、分布和构型。此外，该方法并不涉及使用表面活性剂或者将表面活性剂的使用最小化，减少了污染水和废水，这对环境是十分有利的。

1. 一种制备调色剂的方法，其包括：

制备调色剂组合物，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂；

在介质中乳液-聚合所述调色剂组合物，以生成聚合的调色剂；以及分离和干燥聚合的调色剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中通过引发剂从所述调色剂组合物中产生自由基，并且所述自由基与所述可聚合单体反应。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述自由基与所述可聚合单体和大分子单体的至少一种反应性官能团反应，形成共聚物。

4. 权利要求 1 的方法，其中在乳液聚合中没有使用乳化剂。

5. 权利要求 1 的方法，包括使用少量乳化剂。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述介质为水溶液或水和有机溶剂的混合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述大分子单体的重均分子量为 500-100,000。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述大分子单体的重均分子量为 1,000-10,000。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述大分子单体由选自下述物质的材料形成：聚乙二醇(PEG)-甲基丙烯酸酯、PEG-乙基醚甲基丙烯酸酯、PEG-二甲基丙烯酸酯、PEG-改性的聚氨酯、PEG-改性的聚酯、聚丙烯酰胺(PAM)、PEG-羟乙基甲基丙烯酸酯、六官能的聚酯丙烯酸酯、枝状聚酯丙烯酸酯、羧基聚酯丙烯酸酯、脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述大分子单体的量为 1-50 重量份，基于 100 重量份调色剂组合物。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述可聚合单体包括选自乙烯基单体、具有羧基的极性单体、具有不饱和聚酯基的单体和具有脂肪酸基团的单体中的至少一种单体。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述可聚合单体包括选自下述材料中的至少一种材料：苯乙烯类单体，选自苯乙烯、乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯；

丙烯酸; 甲基丙烯酸; (甲基)丙烯酸衍生物, 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; 酰胺的(甲基)丙酰胺衍生物, 选自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺; 烯键式不饱和单烯烃, 选自乙烯、丙烯和丁烯; 卤代乙烯基, 选自氯乙烯, 偏二氯乙烯和氟乙烯; 乙烯基酯, 选自醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 乙烯基醚, 选自乙烯基甲基醚和乙烯基乙基醚; 乙烯基酮, 选自乙烯基甲基酮和甲基异丙烯基酮; 含有氮原子的乙烯基化合物, 选自 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述可聚合单体的量为 3-50 重量份, 基于 100 重量份调色剂组合物。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述着色剂包括选自黄色、品红色、青色和黑色颜料中的一种材料。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述着色剂的量为 0.1-20 重量份, 基于 100 重量份调色剂组合物。

16. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚合的调色剂的平均体积粒度为 0.5-20 μm 。

17. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚合的调色剂的平均体积粒度为 5-10 μm 。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述调色剂组合物进一步包括选自蜡、电荷控制剂和脱模剂中的至少一种材料。

19. 权利要求 1 的方法, 其中所述调色剂组合物的制备包括:

通过在介质中混合着色剂和引发剂, 制备着色剂分散体; 以及
将至少一种可聚合单体和大分子单体添加至着色剂分散体中。

20. 权利要求 1 的方法, 其中所述调色剂组合物的制备包括:

通过在介质中混合着色剂、引发剂和大分子单体, 制备着色剂分散体;
以及

将至少一种可聚合单体添加至着色剂分散体中。

21. 权利要求 1 的方法, 其中所述调色剂组合物的制备包括:

在含有大分子单体的介质中制备包括至少一种可聚合单体和着色剂的

组合物；以及

将自由基引发剂添加该组合物中。

22. 一种调色剂，所述调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物，所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂。

23. 权利要求 22 的调色剂，其中由引发剂形成的自由基与可聚合单体和大分子单体的至少一种反应性官能团反应，形成共聚物。

24. 权利要求 22 的调色剂，其中所述共聚物通过共聚选自乙烯基单体、具有羧基的极性单体、具有不饱和聚酯基的单体和具有脂肪酸基团的单体中至少一种单体而形成。

25. 权利要求 22 的调色剂，其中共聚物的重均分子量为 2,000-200,000。

26. 权利要求 22 的调色剂，其中调色剂颗粒的平均体积粒度为 0.5-20 μm 。

27. 权利要求 22 的调色剂，其中调色剂颗粒的平均体积粒度为 5-10 μm 。

28. 权利要求 22 的调色剂，其中大分子单体的重均分子量为 100-100,000。

29. 权利要求 22 的调色剂，其中大分子单体的重均分子量为 1,000-10,000。

30. 权利要求 22 的调色剂，其中所述大分子单体是由选自下述物质的材料形成：聚乙二醇(PEG)-甲基丙烯酸酯、PEG-乙基醚甲基丙烯酸酯、PEG-二甲基丙烯酸酯、PEG-改性的聚氨酯、PEG-改性的聚酯、聚丙烯酰胺(PAM)、PEG-羟乙基甲基丙烯酸酯、六官能的聚酯丙烯酸酯、枝状聚酯丙烯酸酯、羧基聚酯丙烯酸酯、脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯。

31. 权利要求 22 的调色剂，其中所述调色剂组合物进一步包括选自蜡、电荷控制剂和脱模剂中的至少一种材料。

32. 一种成像方法，其包括：

通过将权利要求 22 的调色剂沉积在感光体表面上形成静电潜像，从而形成可见图像；以及

将可见图像转印至转印介质上。

33. 一种成像装置，其包括：

有机感光体，

成像单元，以在有机感光体表面上形成静电潜像；

调色剂处理盒，以装有权利要求 22 的调色剂；

调色剂供给单元，以将所述调色剂供给至有机感光体表面，从而将有机感光体表面上的所述静电潜像显影成调色剂图像；以及

调色剂转印单元，以将有机感光体表面上的调色剂图像转印至转印介质。

调色剂的制备方法以及使用该方法制备的调色剂

相关专利申请的交叉引用

本申请要求于 2005 年 7 月 27 日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请 10-2005-0068642 的优先权，在此将其整体引入作为参考。

技术领域

本发明涉及调色剂的制备方法以及使用该方法制备的调色剂。更具体地，本发明涉及使用由乳液聚合生成的大分子单体制备调色剂的方法以及使用该方法制备的调色剂。本发明还涉及使用该调色剂的成像方法，以及使用该调色剂的成像装置。

背景技术

在电子照相工艺或静电记录工艺中，用来形成静电图像或静电潜像的显影剂可为双组分显影剂或单组分显影剂，双组分显影剂是由调色剂和载体颗粒形成的，单组分显影剂仅由调色剂形成，而没有使用载体颗粒。单组分显影剂可为具有磁性的磁性单组分显影剂或没有磁性的非磁性单组分显影剂。通常将增塑剂(例如胶态二氧化硅)独立地添加至非磁性单组分显影剂中，以增加调色剂的流动性。通常在调色剂中使用着色颗粒，所述着色颗粒是通过将例如炭黑的着色剂或其它添加剂分散在粘合树脂(binding resin)中而获得的。

制备调色剂的方法包括粉碎或聚合。在粉碎中，调色剂如下获得：将合成树脂与着色剂，以及如果需要的话，与其它添加剂熔融混合，粉碎该混合物，并分级颗粒，直到获得所需尺寸的颗粒。在聚合中，可聚合单体组合物如下制备：均匀溶解或分散可聚合单体、着色剂、聚合引发剂，以及如果需要的话，如交联剂和抗静电剂等各种添加剂。接着，使用搅拌器，将可聚合单体组合物分散在包括分散稳定剂的含水分散介质中，以形成微细液滴颗粒(minute liquid drop particle)。然后，升高温度，并且进行悬浮聚合，以获得聚合的调色剂(polymerized toner)，所述聚合的调色剂具有所需尺

寸的着色聚合物颗粒。

在成像装置，例如电子照相装置或静电记录装置中，通过曝光，在均匀带电的感光体表面上形成静电潜像。将调色剂附加到静电潜像上，并且通过例如加热、加压和溶剂蒸汽加工等数种工艺将生成的调色剂图像转印到转印介质，例如纸上。在多数定影工艺中，使具有调色剂图像的转印介质经过定影辊和加压辊，以及通过加热和加压，将调色剂图像熔合(fuse)至转印介质。

要求改进由例如电子影印机(electrophotocopier)的成像装置形成的图像的精确度(preciseness)和精密度(minuteness)。按照惯例，成像装置中使用的调色剂通常是通过粉碎调色剂材料而获得的。当使用粉碎时，可能形成具有宽范围粒度的着色颗粒。因此，为了获得令人满意的显影剂性能，存在以下的需要：根据尺寸，分级通过粉碎获得的着色颗粒，以获得窄的粒度分布。然而，在制备适合于电子照相工艺或静电记录工艺的调色剂颗粒时，使用常规的混合/粉碎工艺，难以精确控制粒度分布。此外，当制备微细颗粒调色剂时，调色剂的制备产率由于分级工艺而较低。此外，对改变/调节用于获得所需充电性能和定影性能的调色剂设计而言，存在局限性。因此，近来下述聚合调色剂受到关注，在所述聚合调色剂中，颗粒的尺寸容易控制并且所述聚合调色剂无需经受复杂的制备工艺，例如分级。

当调色剂是通过聚合制备时，能够获得所需颗粒的尺寸分布，而无需进行粉碎或分级。

Hasegawa 等的美国专利 6,033,822 公开了一种聚合调色剂，该聚合调色剂分子中包括由着色聚合物颗粒形成的芯和覆盖所述芯的壳，其中聚合调色剂是通过悬浮聚合制备的。然而，使用该工艺仍然难以调节调色剂的形状和颗粒的尺寸。该工艺还产生宽的粒度分布。

Michael 等的美国专利 6,258,911 公开了一种具有窄多分散性的双官能聚合物和用于制备在每个末端具有共价键合自由基的聚合物的乳液缩聚方法。然而，即使使用该方法，表面活性剂仍能产生不利的影响，并且难以控制胶乳中颗粒的尺寸。

发明内容

本发明提供一种制备调色剂的方法，在该方法中调色剂颗粒的尺寸得

以自由控制并且产生窄的粒度分布。

本发明还提供一种具有小粒度和优异储存性和耐用性的调色剂，其中能够容易控制所述调色剂的粒度，同时产率高。

本发明还提供一种成像方法，在成像方法中通过使用在粒度控制、储存性和耐用性上具有优异性能的调色剂，能够在低温下定影高品质的图像。

本发明还提供一种成像装置，在成像装置中通过使用在粒度控制、储存性和耐用性上具有优异性能的调色剂，能够在低温下定影高品质的图像。

根据本发明的一个方面，调色剂的制备方法包括：制备调色剂组合物，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂；在介质中乳液-聚合所述调色剂组合物；以及分离和干燥聚合的调色剂。

根据本发明的另一方面，调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物，所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种(at least one)反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂。

根据本发明的另一方面，成像方法包括：通过将调色剂布置在形成静电潜像的感光体表面上，形成可见图像；以及将可见图像转印至转印介质，其中调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物，所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂。

根据本发明的另一方面，成像装置包括：有机感光体；成像单元，以在有机感光体表面上形成静电潜像；调色剂处理盒(cartridge)，以装有调色剂；调色剂供给单元，以将所述调色剂供给至有机感光体表面，从而将有机感光体表面上的所述静电潜像显影成调色剂图像；以及调色剂转印单元，以将有机感光体表面上的调色剂图像转印至转印介质，其中调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物，所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂。

根据本发明，能够制备一种具有小粒度和优异储存性和耐用性的调色剂。所述调色剂的粒度能够容易控制。所述调色剂对环境友好，并且能够

通过简化的工艺来制备。因此，生产成本低。

从本发明下面的详细描述以及披露本发明各种实施方案的附图中，本发明的这些和其它方面将是显而易见的。

附图说明

通过参考附图详细描述示例性的实施方案，本发明的上述和其它特征和优点将更加显而易见，其中：

图 1 是使用调色剂的成像装置的示意图，所述调色剂是根据本发明实施方案的方法而制备的。

具体实施方式

本发明提供一种制备调色剂的方法，其包括：制备调色剂组合物，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂；在介质中乳液-聚合所述调色剂组合物；以及分离和干燥聚合的调色剂。

该制备调色剂的方法基于乳液聚合步骤。生成的大分子单体在乳液聚合期间获得新的性能，而由常规工艺无法获得这些性能。根据本发明实施方案的大分子单体是既具有亲水基又具有疏水基的两亲性材料，以及具有至少一种反应性官能团的聚合物或低聚物。亲水基与介质反应，疏水基由于存在于调色剂颗粒表面上而促进了乳液聚合。大分子单体能够通过与其调色剂组合物中的可聚合单体以各种方式结合(例如，接枝、支化(branching)或交联)而形成共聚物。通过利用本发明实施方案的大分子单体，能够改进调色剂颗粒的耐用性和抗偏移性(anti-offset)。此外，该大分子单体通过在乳液聚合期间形成稳定的胶束而起到稳定剂的作用。

大分子单体的重均分子量为 100-100,000，优选为 1,000-10,000。当大分子单体的重均分子量少于 100 时，调色剂的性能可能无法得以改进，或者大分子单体不能适当地充当稳定剂。此外，当大分子单体的重均分子量大于 100,000 时，反应转化率可能低。

本发明实施方案的大分子单体可为，例如选自下述物质的材料：聚乙二醇(PEG)-甲基丙烯酸酯、PEG-乙基醚甲基丙烯酸酯、PEG-二甲基丙烯酸酯、PEG-改性的聚氨酯、PEG-改性的聚酯、聚丙烯酰胺(PAM)、PEG-羟乙

基甲基丙烯酸酯、六官能的聚酯丙烯酸酯、枝状聚酯丙烯酸酯(dendritic polyester acrylate)、羧基聚酯丙烯酸酯、脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯,但不限于此。

本发明实施方案中使用的大分子单体的量可为 1-50 重量份,基于 100 重量份调色剂组合物。当大分子单体的量基于 100 重量份调色剂组合物少于 1 重量份时,颗粒分布的稳定性低;当大分子单体的量基于 100 重量份调色剂组合物超过 50 重量份,调色剂的性能降低。

本发明实施方案中使用的可聚合单体可为选自乙烯基单体、具有羧基的极性单体、具有不饱和聚酯基的单体和具有脂肪酸基团的单体中的单体。

可聚合单体可由选自下述材料中至少一种材料形成:苯乙烯类单体,例如苯乙烯、乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯;丙烯酸和甲基丙烯酸;(甲基)丙烯酸衍生物,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯;酰胺的(甲基)丙酰胺衍生物,选自丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;烯键式不饱和单烯烃,例如乙烯、丙烯和丁烯;卤代乙烯基,例如氯乙烯,偏二氯乙烯和氟乙烯;乙烯基酯,例如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;乙烯基醚,例如乙烯基甲基醚和乙烯基乙基醚;乙烯基酮,例如乙烯基甲基酮和甲基异丙烯基酮;含有氮原子的乙烯基化合物(vinyl compound having nitrogen),例如 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮,但不限于此。

本发明实施方案中使用的可聚合单体的量可为 3-50 重量份,基于 100 重量份调色剂组合物。当可聚合单体的量基于 100 重量份调色剂组合物少于 3 重量份,则产率低。当可聚合单体的量基于 100 重量份调色剂组合物超过 50 重量份时,调色剂组合物的稳定性低。

本发明实施方案中使用的介质可为水溶液或水和有机溶剂的混合物。

可以以各种方式进行制备调色剂组合物的方法。根据本发明的实施方案,调色剂组合物可如下制备:通过在介质中混合着色剂和引发剂,制备着色剂分散体;以及将至少一种可聚合单体和大分子单体添加至着色剂分散体中。

根据本发明的另一实施方案,调色剂组合物可如下制备:通过在介质

中混合着色剂、引发剂和大分子单体，制备着色剂分散体；以及将至少一种可聚合单体添加至着色剂分散体中。

根据本发明的另一实施方案，制备调色剂组合物的方法包括：在含有大分子单体的介质中制备包括至少一种可聚合单体和着色剂的组合物；以及将自由基引发剂添加该组合物中。

具体地，当用氮气吹洗反应器时，将着色剂分散体注入反应器中，向其内加入水或水和溶剂的混合物，以及混合生成的反应介质。此时，可加入电解质，例如 NaCl 或离子盐，以控制反应介质的离子强度。当反应器内的温度达到适当的值时，注入引发剂，例如水溶性自由基引发剂。接着，将分散体注入反应器中，所述分散体为大分子单体和反应性单体的混合物。为控制反应速率和分散程度，在注入引发剂之前，可预先将大分子单体分散在反应器内的介质中。

两亲性大分子单体不仅能够起到共聚单体的作用，还起到稳定剂的作用。初始自由基和单体之间的反应形成了低聚物自由基(oligomer radical)，并且提供了原位稳定效果。由于热量而分解的引发剂形成了自由基，与水溶液中的单体单元反应，形成了低聚物自由基，并增加了疏水性。低聚物自由基的疏水性加速了胶束内的扩散，加速了与可聚合单体的反应，促进了与大分子单体的共聚反应。

两亲性大分子单体的亲水性使得共聚反应容易在调色剂颗粒表面的附近发生。大分子单体位于颗粒表面的亲水性部分由于提供位阻稳定性而增加了调色剂颗粒的稳定性，能够根据注入的大分子单体的量或分子量控制粒度。此外，在颗粒表面上反应的官能团能够改进调色剂的摩擦电性能。

调色剂组合物中的自由基是由引发剂形成的，并且自由基可与可聚合单体反应。自由基与可聚合单体和大分子单体的反应性官能团反应，形成共聚物。

自由基聚合的引发剂的实例包括过硫酸盐，例如过硫酸钾、过硫酸铵等；偶氮化合物，例如 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物、2,2'-偶氮二-2-甲基-N-1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基丙酰胺、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(1-环己烷腈)等；过氧化物，例如甲乙酮过氧化物(methylethylperoxide)、过氧化二叔丁基、过氧化乙酰、过氧化二枯基、过氧

化月桂酰、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、二叔丁基过氧间苯二甲酸酯等。还可以使用氧化-还原引发剂，其为聚合的引发剂与还原剂的组合。

本发明实施方案的调色剂制备方法中乳液聚合并不涉及乳化剂的使用。在另一实施方案中，乳化剂的量与现有工艺相比被减少到最少。由于乳液聚合中没有使用乳化剂，在反应后，对制备的调色剂颗粒的分离和过滤期间，不需要清洁工艺或者清洁工艺被最小化。由于最小化了清洁工艺，制备方法得以简化，并且能够减少生产成本。此外，由于减少了污染水和废水，这对环境十分有利。此外，由于没有使用乳化剂或者最小化了乳化剂的使用，能够防止例如对湿度的灵敏性、低摩擦电荷、感应电的降低和调色剂流动弱等问题，并且能够显著改进调色剂的储存稳定性。

本发明实施方案的显影剂可包括着色剂，以及在黑色调色剂的情况下这种着色剂可为炭黑或苯胺黑。此外，容易用本发明实施方案的非磁性调色剂制备彩色调色剂。在彩色调色剂的情况下，炭黑用作黑色着色剂。作为合适的彩色着色剂，黄色着色剂、品红色着色剂和青色着色剂也包括在内。

黄色着色剂可为稠合含氮的化合物(condensed nitrogen compound)、异二氢吲哚酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属络合物或芳基酰亚胺化合物。可使用的合适实例包括 C.I.颜料黄 12、13、14、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180 等。

品红色着色剂可为稠合的含氮化合物、蒽醌、喹吖啶酮化合物、碱性染料的色淀颜料、萘酚化合物、苯并咪唑化合物、硫靛化合物或二萘嵌苯化合物。可使用的合适实例包括 C.I.颜料红 2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 等。

青色着色剂可为铜酞菁化合物或其衍生物、蒽醌化合物或碱性染料的颜色淀颜料。可使用的合适实例包括 C.I.颜料蓝 1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66 等。

这些着色剂可单独使用或者以两种或多种类型结合使用。考虑色彩、饱和度、亮度、耐候性和在调色剂中的可分散性，选择所需的着色剂。

着色剂的量可为 0.1-20 重量份，基于 100 重量份可聚合单体。对着色

剂的量没有特别限制，只要其足以着色调色剂。当着色剂的量少于 0.1 重量份，着色不充分。当着色剂的量超过 20 重量份时，调色剂的生产成本增加并且调色剂不能获得足够的摩擦电荷。

本发明实施方案的调色剂组合物可包括选自蜡、电荷控制剂和脱模剂中的至少一种材料。

脱模剂保护感光体，并防止显影性能劣化，并因此可用于获得高品质图像的目的。本发明实施方案的脱模剂可使用高纯度的固体脂肪酸酯材料。具体地，可使用低分子量聚烯烃，例如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、低分子量聚丁烯等；石蜡；或多官能酯化合物等。本发明实施方案中使用的脱模剂可为由具有至少三个官能团的醇和羧酸形成的多官能酯化合物。

具有至少三个官能团的多元醇可为脂族醇，例如甘油、季戊四醇、五甘油(pentaglycerol)等；脂环族醇，例如氯代糖醇(chloroglycitol)、栎醇(quersitol)、肌醇等；芳族醇，例如三(羟甲基)苯等；糖，例如 D-赤藓糖、L-阿拉伯糖、D-甘露糖、D-半乳糖、D-果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖等；或糖-醇，例如赤藓醇等。

羧酸可为脂族羧酸，例如乙酸、丁酸、己酸、庚酸(enantate)、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、magaric acid、花生酸、蜡酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、山萘酸、2-丁炔酸等；脂环族羧酸，例如环己烷羧酸、六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸等；或芳族羧酸，例如苯甲酸、枯酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、trimeth acid、偏苯三酸、苯连三甲酸等。

电荷控制剂可由下述材料形成，所述材料选自含有例如锌或铝等金属的水杨酸化合物、双二苯基乙醇酸的硼络合物，以及硅酸盐。更具体地，可使用二烷基水杨酸锌或硼双(1,1-二苯基-1-氧代-乙酰基钾盐)。

可使用为最终调色剂化合物提供所需特性的合适蜡。蜡可为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、硅酮蜡(silicon wax)、石蜡、酯蜡、巴西棕榈蜡或金属茂蜡，但不限于此。蜡的熔点可为约 50 至约 150℃。蜡组分物理粘附至调色剂颗粒，而没有与调色剂颗粒进行共价键合。调色剂在低的定影温度下定着至最终图像受体上，并且具有优异的最终图像耐用性和耐磨损性。

根据反应温度，聚合反应可进行 3-12 小时。对所得反应产物的颗粒进行过滤、分离和干燥。此时，可进行聚集工艺(agglomeration process)以控制

粒度。可进一步将添加剂添加至用于激光打印机的干燥调色剂中。本发明实施方案制备的调色剂的平均体积粒度可为0.5至20 μm ,优选为5至10 μm 。

本发明提供一种调色剂,所述调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物,所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的,所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体,至少一种可聚合单体和着色剂。

由引发剂形成的自由基与可聚合单体和大分子单体的反应性官能团反应,并且可形成共聚物。所述共聚物可通过共聚选自乙烯基单体、具有羧基的极性单体、具有不饱和聚酯基的单体和具有脂肪酸基团的单体中的至少一种单体而形成。共聚物的重均分子量可为2,000至200,000。

大分子单体的重均分子量可为100-100,000,优选为1,000-10,000。所述大分子单体可由选自下述物质的材料形成:聚乙二醇(PEG)-甲基丙烯酸酯、PEG-乙基醚甲基丙烯酸酯、PEG-二甲基丙烯酸酯、PEG-改性的聚氨酯、PEG-改性的聚酯、聚丙烯酰胺(PAM)、PEG-羟乙基甲基丙烯酸酯、六官能的聚酯丙烯酸酯、枝状聚酯丙烯酸酯、羧基聚酯丙烯酸酯、脂肪酸改性的环氧丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯,但不限于此。

所述调色剂组合物可进一步包括选自蜡、电荷控制剂和脱模剂中的至少一种材料。详细情况如上所述。

本发明提供一种成像方法,其包括:通过在其上形成有静电潜像的感光体的表面上沉积调色剂,形成可见图像;以及将可见图像转印至转印介质上。该方法中使用的调色剂含有大分子单体和可聚合单体的共聚物,所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的,所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体和至少一种可聚合单体可聚合单体和着色剂。

电子照相成像法包括充电步骤、曝光步骤、显影步骤、转印步骤、定影步骤、清洁步骤和抗静电性步骤,它们是在图像受体上形成图像的一系列步骤。

在充电步骤中,通过电晕或充电辊,用所需极性的电荷(正电荷或负电荷)覆盖感光体。在曝光步骤中,光学系统(通常是激光扫描仪或二极管阵列)通过以成影像的方式选择性地使感光体的带电表面放电,形成了潜像,这对应于将在图像受体上形成的最终可见图像。电磁辐射(以下简称为“光”)

可包括红外辐射、可见光(visible ray)和紫外线。

在显影步骤中，通常具有合适极性的调色剂颗粒与感光体上的潜像接触，并且一般使用电偏压显影剂，所述电偏压显影剂具有与调色剂极性相同的电势。调色剂颗粒移动至感光体，通过静电作用选择性地粘附至潜像，在感光体上形成调色剂图像。

在转印步骤中，将调色剂图像从感光体转印至所需的最终图像受体。有时使用中间转印元件，以进行调色剂图像从感光体至最终图像受体的转印。

在定影步骤中，通过加热最终图像受体上的调色剂图像以熔融或软化调色剂颗粒，从而将调色剂图像定影至最终图像受体上。可供选择地，可在高压下同时加热或者不加热的情況下，将调色剂定影至最终图像受体。在清洁步骤中，移除残留在感光体上的调色剂颗粒。在抗静电性步骤中，使感光体上的电荷暴露至一定波长的光，电荷基本上被降低至均匀的低值。因此，除去了潜像残余物，并且为成像循环准备了感光体。

本发明还提供一种成像装置，其包括：有机感光体；成像单元，以在有机感光体表面上形成静电潜像；调色剂处理盒，以装有调色剂；调色剂供给单元，以将所述调色剂供给至有机感光体表面，从而将有机感光体表面上的所述静电潜像显影成调色剂图像；以及调色剂转印单元，以将有机感光体表面上的调色剂图像转印至转印介质，其中调色剂包括大分子单体和可聚合单体的共聚物，所述共聚物是通过在介质中乳液-聚合调色剂组合物而获得的，所述调色剂组合物包括具有亲水基、疏水基和至少一种反应性官能团的大分子单体，至少一种可聚合单体和着色剂。

图 1 是使用调色剂的非接触式显影型成像装置的示意图，所述调色剂是根据本发明实施方案的方法而制备的。该成像装置的操作原理如下所示。

将显影剂 8(非磁性单组分显影剂)经进料辊 6 供应至显影辊 5，所述进料辊 6 是由弹性材料，例如聚氨酯形式和海绵制成的。供应至显影辊 5 的显影剂 8 随着显影辊 5 的旋转而到达显影辊 5 和显影剂调节刮刀 7 之间的接触点。显影剂调节刮刀 7 是由弹性材料，例如金属、橡胶等制成的。当显影剂 8 经过显影辊 5 和显影剂调节刮刀 7 之间的接触点时，显影剂 8 被平整而形成了薄层，并且显影剂 8 被充分带电。显影辊 5 将显影剂 8 的薄层转移至显影区域，在显影区域所述显影剂 8 于感光体 1(作为潜像载体)的

静电潜像上被显影。

显影辊 5 和感光体 1 其间以恒定距离相互对着，而没有接触。显影辊 5 逆时针旋转，而感光体 1 顺时针旋转。根据由于施加至显影辊 5 的电压和感光体 1 的潜像电势之间的差异所产生的电荷强度，转印至显影区域的显影剂 8 在感光体 1 上形成静电潜像。

在感光体 1 上显影的显影剂 8 随着感光体 1 的旋转而到达转印设备 9。随着打印纸 13 通过转印设备 9(所述转印设备 9 施加有与显影剂 8 相反极性的高电压)和感光体 1 之间时，感光体 1 上显影的显影剂 8 通过电晕放电或通过辊而转印至打印纸 13，并且因此形成图像。

使转印至打印纸 13 的图像经过提供高温和高压的熔合设备(未显示)，当将显影剂 8 熔合至打印纸 13 时，将图像熔合至打印纸 13。同时，通过与显影辊 5 接触的进料辊 6，回收显影辊 5 上未被显影的残余显影剂 8。重复上述步骤。

以下将参考实施例，更详细地描述本发明。下述实施例仅用于示例性目的，并且不意图限制本发明的范围。

实施例

实施例 1

混合 100 克单体混合物、5 克作为大分子单体的聚乙二醇-甲基丙烯酸酯(PEG-MA)和 2.5 克作为链转移剂的 1-十二烷硫醇，所述单体混合物包括比例为 7:2:1 的苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸。混合 8 克青色颜料、PB15:3 和含有单体混合物、PEG-MA 和 1-十二烷硫醇的单体混合物，并在分散混合器(Dispermat Milling)中以 5,000RPM 的速度分散颜料约 1 小时。将分散溶液与 10 克酯蜡混合，同时在 80℃以上的温度加热，以获得单体颜料混合物。将 5 克 PEG-MA 溶解并混合在 500 克通过超高纯氮气脱氧的超高纯水中，放入反应器中。在 1 升反应器中混合所制备的水溶液和单体颜料混合物，并使用均质器进行均化。以 7,000 RPM 的速度进行均化 30 分钟。将生成的混合物放入反应器中，同时以 300RPM 的速度搅拌，并加热至 80℃。当反应器的内部温度达到合适值时，加入 1 克过硫酸钾和 0.5 克 2,2'-偶氮二异丁腈作为引发剂，并用氮气吹洗反应器。反应进行 8 小时，并且在反应完成后，在搅拌下对产物进行自然冷却。由该方法获得的颗粒的平

均体积粒度为 6.6 μm ，体积平均尺寸与数量平均尺寸之比(dv/dn)为 1.19， T_g 为 53.5 $^{\circ}\text{C}$ ，以及转化率为 95%。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物，不同之处在于：在反应进行 2 小时后，加入 15 克苯乙烯、3 克丙烯酸丁酯、0.5 克丙烯酸甲酯、0.5 克 PEG-MA 和 2.5 克十二烷硫醇的混合物作为壳层单体。反应时间为 6 小时，在反应期间将温度维持在 80 $^{\circ}\text{C}$ 。在 6 小时后，不再加热反应器，并使反应器自然冷却。颗粒的平均体积粒度为 6.9 μm ，数量平均尺寸为 6.7 μm ， T_g 为 56.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物，不同之处在于：使用 PEG-乙基醚甲基丙烯酸酯(EEMA)代替 PEG-MA。此外，使用 8 克聚乙烯蜡代替酯蜡。所制备的颗粒的平均体积粒度为 6.3 μm ，数量平均尺寸为 6.1 μm ， T_g 为 50.6 $^{\circ}\text{C}$ ，转化率为 98%。

实施例 4

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物，不同之处在于：使用聚丙烯酰胺(PAM)100 (Rhodia)代替 PEG-MA。此外，使用 11 克聚乙烯蜡代替 10 克酯蜡。颗粒的平均体积粒度为 6.8 μm ，数量平均尺寸为 6.5 μm ， T_g 为 56.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 5

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物，不同之处在于：使用 PEG-羟乙基甲基丙烯酸酯代替 PEG-MA。将 PEG-羟乙基甲基丙烯酸酯溶于 10 克乙醇中，然后溶于水中。颗粒的平均体积粒度为 6.8 μm ， T_g 为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 6

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物，不同之处在于：使用丙烯酸代替甲基丙烯酸。所制备的颗粒的平均体积粒度为 6.5 μm ，数量平均尺

寸为 6.4 μm , Tg 为 46 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 7

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物, 不同之处在于: 使用 PY180 作为颜料来代替 PB 15:3。所制备的颗粒的平均体积粒度为 5.5 μm , 数量平均尺寸为 5.2 μm , Tg 为 53.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 8

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物, 不同之处在于: 使用 PR122 作为颜料来代替 PB 15:3。所制备的颗粒的平均体积粒度为 6.6 μm , 数量平均尺寸为 6.3 μm , Tg 为 53.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 9

以与实施例 1 相同的方式制备调色剂组合物, 不同之处在于: 使用炭黑(Nipex 70)代替 PB 15:3 作为颜料。颗粒的平均体积粒度为 6.7 μm , 数量平均尺寸为 6.5 μm , Tg 为 53.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 10

使用 200 克玻璃珠, 通过 Dispermat Milling, 以 5,000 RPM 的转速研磨 30 克作为青色颜料的 PB15:3、100 克水和 10 克作为大分子单体的 PEG-MA 约 1 小时, 以制备颜料水分散体。将 20 克颜料水-分散体与 450 克通过超高纯氮气脱氧的超高纯水混合, 将生成的混合物置入 1 升反应器中, 搅拌并加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。将 100 克单体混合物、5 克 PEG-MA 和 2.5 克 1-十二烷硫醇加入 1 升反应器中, 所述单体混合物包括比例为 7:2:1 的苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸甲酯。加热 10 克酯蜡, 并与该混合溶液混合。将 1 克 NaCl 加入加热过的 1 升反应器中。将作为引发剂的 1 克过硫酸钾和 0.5 克 2,2'-偶氮二异丁腈溶于 30 克水中, 并将生成的混合物加入 1 升反应器中。在约 1 小时内, 使用滴液漏斗, 将制备的单体混合物逐滴添加至 1 升反应器中。此时, 以 300RPM 的速度进行搅拌, 将反应温度维持在 80 $^{\circ}\text{C}$ 。用氮气吹洗 1 升反应器内部。反应进行 8 小时, 并且在反应完成后, 在搅拌下对产物进行自然冷却。所获得的颗粒的平均体积粒度为 6.9 μm , Tg 为 50 $^{\circ}\text{C}$, 转化率

为 91%。

比较例-常规乳液/聚集工艺

制备胶乳

在 400 克脱氧过的超高纯水中混合 0.5 克作为阴离子表面活性剂的十二烷基硫酸钠(SDS)。将作为单体的苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸混合在一起，并置于滴液漏斗中。将水溶液置于反应器中，并加热至 80℃。当温度达到 80℃时，加入引发剂，其为 0.2 克过硫酸钾在 30 克超高纯水中的溶液。10 分钟后，逐滴添加 30 克混合的单体约 30 分钟。在使反应发生 4 小时后，停止加热，并使产物自然冷却。移出 30 克生成的种子溶液(seed solution)，加入至 351 克超高纯水中，将生成的混合物加热至 80℃。加热 17 克酯蜡，并与 18 克单体苯乙烯、7 克丙烯酸丁酯、1.3 克甲基丙烯酸和 0.4 克十二烷硫醇一起溶解。将所制备的蜡/混合单体加至 220 克溶解有 1 克 SDS 的超高纯水中，将生成的混合物在超声均质器中均质化约 10 分钟。将均化的乳液置于反应器中，在约 15 分钟之后，混合 5 克引发剂和 40 克超高纯水，并加至反应器中。在此期间，反应温度维持在 82℃，其后使反应继续进行 2 小时 30 分钟。在反应进行 2 小时 30 分钟后，再次将 1.5 克引发剂和 60 克超高纯水与用于形成壳层的单体一起加入。单体由 56 克苯乙烯、20 克丙烯酸丁酯、4.5 克甲基丙烯酸和 3 克十二烷硫醇组成。历时约 80 分钟，将单体逐滴添加至反应器中。在使反应发生 2 小时后，停止加热，并使产物自然冷却。

调色剂聚集/熔化工艺

将上述制备的 318 克胶乳颗粒与溶解有 0.5 克 SDS 乳化剂的超高纯水混合。加入 18.2 克由 SDS 乳化剂分散的颜料颗粒(青色 15:3, 40%固体性)，以获得胶乳颜料分散的水溶液。在 250RPM 的速率下搅拌时，使用 10%NaOH 缓冲液，将胶乳颜料分散的水溶液的 pH 值滴定至 pH 10。将 10 克作为聚集剂的 MgCl 溶于 30 克超高纯水中，并且在约 10 分钟的期间内，将生成的混合物滴加至胶乳颜料水溶液中。以 1℃/分钟的速率，将生成混合物的温度增加至 95℃。在约加热 3 小时后，停止反应，并使产物自然冷却。平均体积粒度为约 6.5μm，Tg 为 53.5℃。

从实施例 1-10 中可知，能够控制调色剂颗粒的形成和尺寸，并且相对于比较例，低温定影性能得到改进。因此，根据打印机设置进行优化是可行的。

根据本发明，能够容易控制调色剂颗粒的形成和尺寸；由于不需要使用表面活性剂，清洁工艺得以简化，调色剂制备的生产成本低，污染水和废水的产生降低，这对环境是十分有利的。调色剂的抗偏移性、摩擦电荷性能和储存稳定性优异，并且可实现高品质的图像。此外，具有优异性能的聚合调色剂能够在高湿度条件下制备。

尽管已经参考本发明示例性的实施方案，具体显示和描述了本发明，但是本领域的普通技术人员应了解：在不偏离如权利要求所定义的本发明精神和范围的情况下，可在本发明作出各种形式和细节的改变。

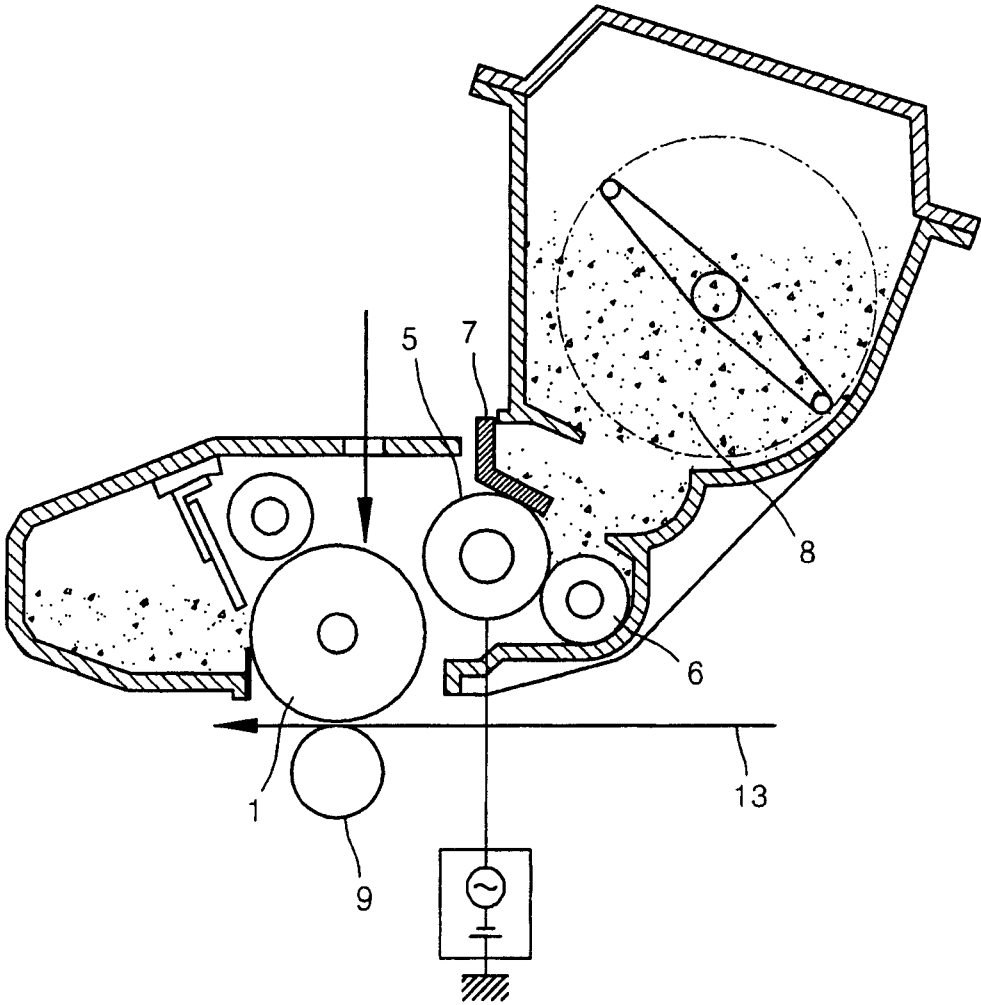


图 1