



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583875 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201380043565.1

山下裕士 杉本强 朝比奈大辅

(22)申请日 2013.06.13

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 宋莉

申请公布号 CN 104583875 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(51)Int.Cl.

G03G 9/087(2006.01)

(30)优先权数据

G03G 9/10(2006.01)

2012-144076 2012.06.27 JP

2013-037014 2013.02.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/066898 2013.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/002854 EN 2014.01.03

(73)专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

(56)对比文件

CN 102105839 A, 2011.06.22, 权利要求1-9, 说明书第[0019]段至第[0266]段.

CN 102334072 A, 2012.01.25, 权利要求1-13, 说明书第[0027]段至第[0330]段.

EP 2085418 A1, 2009.08.05, 全文.

US 2008131797 A1, 2008.06.05, 全文.

US 2011104608 A1, 2011.05.05, 全文.

CN 1776534 A, 2006.05.24, 全文.

审查员 罗联源

(72)发明人 山内祥敬 铃木一己 森田竜也

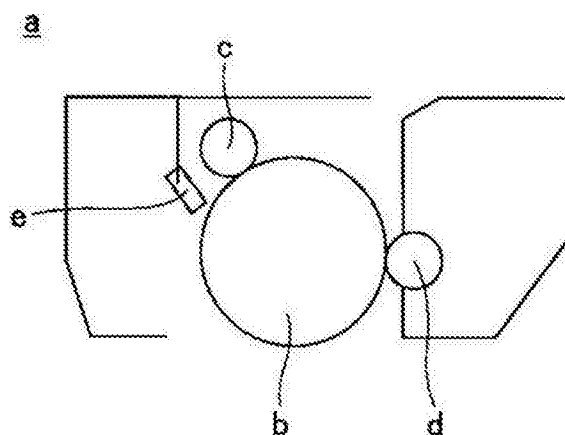
权利要求书2页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

调色剂用树脂组合物、调色剂、显影剂和图像形成设备

(57)摘要

调色剂用树脂组合物,包括:聚酯树脂和着色剂,其中所述聚酯树脂具有70或更大的A(10)-A(180),其中A(10)(%)为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)(%)为将所述混合物静置3小时之后的透射率。



1. 调色剂用树脂组合物,包括:
聚酯树脂,其由包含脂族醇和芳香族羧酸的单体制备;和
着色剂,
其中所述聚酯树脂的A(10)-A(180)为70或更大,
其中A(10)%为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)%为将所述混合物静置3小时之后的透射率。
2. 根据权利要求1的调色剂用树脂组合物,
其中A(10)为90或更大,和A(180)为10或更小。
3. 根据权利要求1或2的调色剂用树脂组合物,
其中所述聚酯树脂具有55℃或更大的玻璃化转变温度。
4. 调色剂,包括:
第一聚酯树脂,其由包含脂族醇和芳香族羧酸的单体制备;和
着色剂,
其中所述第一聚酯树脂的A(10)-A(180)为70或更大,
其中A(10)%为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述第一聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)%为将所述混合物静置3小时之后的透射率。
5. 根据权利要求4的调色剂,
其中所述调色剂进一步包括第二聚酯树脂,
其中所述第二聚酯树脂的A(10)和A(180)均为90或更大,
其中A(10)%为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述第二聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)%为将所述混合物静置3小时之后的透射率。
6. 根据权利要求5的调色剂,
其中所述第一聚酯树脂的质量含量比所述第二聚酯树脂的质量含量(第一聚酯树脂/第二聚酯树脂)在5/95-70/30范围内。
7. 根据权利要求4-6任一项的调色剂,
其中所述调色剂进一步包括结晶性树脂。
8. 根据权利要求7的调色剂,
其中相对于所述调色剂中树脂的全部量,所述结晶性树脂的含量为50质量%或更大。
9. 根据权利要求7的调色剂,
其中所述结晶性树脂包括结晶性聚酯树脂。
10. 显影剂,包括:
根据权利要求4-9任一项的调色剂;和
载体。
11. 图像形成设备,包括:
图像承载部件;
充电单元;

曝光单元；
显影单元；和
转印单元，

其中所述显影单元包括根据权利要求4-9任一项的调色剂并且用所述调色剂使所述图像承载部件上的静电潜像显影。

调色剂用树脂组合物、调色剂、显影剂和图像形成设备

技术领域

[0001] 本发明涉及调色剂用树脂组合物、调色剂、显影剂和图像形成设备。

背景技术

[0002] 近年来,在图像形成设备中对于高品质图像有大的需求,并且需要在图像光泽光面具有较少不均的调色剂。而且,对于在调色剂定影期间的节能以及对于可高速处理的图像形成设备的需求渐增。因此,期望具有出色的低温定影性和耐热存储稳定性的调色剂。

[0003] 存在如下情况:其中,有色调色剂中包括的着色剂(颜料)等由于与其它调色剂材料的相互作用而不均匀地分布在调色剂表面上或者形成凝集体。在此情况下,调色剂的带电性受到影响,这可导致所获得图像的品质劣化。因此,在例如专利文献1中,采用使用颜料分散剂使颜料均匀地分散在调色剂内部的方法。

[0004] 引文列表

[0005] 专利文献

[0006] [PTL1]日本专利(JP-B) No. 4079257

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 然而,专利文献1的调色剂具有低温定影性和耐热存储稳定性不足的问题。

[0009] 因此,本发明目的在于提供用于制造具有出色的颜料分散性并且具有出色的低温定影性和耐热存储稳定性的调色剂的调色剂用树脂组合物。

[0010] 问题的解决方案

[0011] 本发明提供调色剂用树脂组合物,

[0012] 其中所述调色剂用树脂组合物包括聚酯树脂和着色剂,和

[0013] 其中所述聚酯树脂具有70或更大的A(10)-A(180),

[0014] 其中A(10)(%)为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)(%)为将所述混合物静置3小时之后的透射率。

[0015] 发明的有益效果

[0016] 根据本发明,可提供用于制造具有出色的颜料分散性以及出色的低温定影性和耐热存储稳定性的调色剂的调色剂用树脂组合物。

附图说明

[0017] 图1为对使用本实施方式的调色剂的图像形成设备的处理卡盒进行说明的示意性构造图。

[0018] 图2为对本实施方式的图像形成设备的一个实例进行说明的示意性构造图。

具体实施方式

[0019] 下文中,参照附图对本发明进行详细解释。

[0020] (调色剂用树脂组合物和调色剂)

[0021] 本发明调色剂用树脂组合物包括聚酯树脂和着色剂。

[0022] 所述聚酯树脂具有70或更大的A(10)-A(180),其中A(10)(%)为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)(%)为将所述混合物静置3小时之后的透射率。

[0023] 本发明调色剂用树脂组合物可例如作为调色剂母料使用。而且,所述调色剂用树脂组合物中包括的聚酯树脂可用作所述调色剂母料的树脂。

[0024] 本发明调色剂包括第一聚酯树脂和着色剂。

[0025] 第一聚酯树脂具有70或更大的A(10)-A(180),其中A(10)(%)为具有500nm波长的光穿过将20质量份所述聚酯树脂添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)(%)为将所述混合物静置3小时之后的透射率。

[0026] 作为母料用树脂,使用这样的树脂:其在以下解释的条件下具有随着时间流逝而变化的在乙酸乙酯中的溶解度。所述条件为70或更大的A(10)-A(180),其中A(10)(%)为通过光谱仪测量的具有500nm波长的光穿过将20质量份母料用树脂粉末添加至80质量份乙酸乙酯并且在25℃使用磁力搅拌器搅拌10分钟的混合物的透射率,和A(180)(%)为将所述混合物静置3小时之后的透射率。

[0027] 对于在透射率方面具有小的时间变化和具有小于70的A(10)-A(180)的聚酯树脂,存在两种可能性。即,随着时间流逝而保持高的在乙酸乙酯中的溶解度,或者随着时间流逝保持低的溶解度。在前一情况下,当使用具有随着时间流逝而保持的高的溶解度的聚酯树脂作为母料用树脂时,着色剂在调色剂材料的溶液中均匀地分散,并且在乳化或者分散期间在该溶液中着色剂更频繁地与水性介质接触。因此,存在其中着色剂(例如色淀颜料)洗脱的情况。另一方面,在后一情况下,当使用具有随着时间流逝而保持的低的溶解度的树脂组合物作为母料用树脂,在调色剂材料溶液中粘合树脂和着色剂分离。着色剂在调色剂粒子内部形成畴例如海-岛结构,这可导致着色剂劣化的分散性。因此,所获得的调色剂具有劣化的色饱和或者着色度,并且存在无法获得足够的色相的情况。

[0028] 而且,满足90(%)或更大的A(10)和10(%)或更小的A(180)的条件的聚酯树脂是更优选的。

[0029] 在满足上述条件的母料用树脂中,优选使用聚酯树脂,并且优选使用脂族醇和芳香族羧酸(例如对苯二甲酸)作为所述聚酯树脂的单体。通过使用脂族醇和对苯二甲酸作为单体,可获得具有合适的热性质、出色的低温定影性和耐热存储稳定性以及有利的(良好的)颜料分散性的调色剂。

[0030] 而且,所使用的聚酯树脂优选地具有55℃或更大的玻璃化转变温度(T_g)。通过使用具有55℃或更大的T_g的聚酯树脂,作为所述调色剂,可保证足够的耐热存储稳定性。

[0031] 脂族醇没有特别限制。不过,优选使用亚丙基二醇或1,3-丙烷二醇。当使用具有比亚丙基二醇和/或1,3-丙烷二醇多的碳原子的二元醇时,所获的调色剂不具有足够的热性质,这可导致劣化的耐热存储稳定性。

[0032] 当使用亚丙基二醇和/或1,3-丙烷二醇时,混合比率影响母料用树脂在溶剂(乙酸乙酯)中的溶解度。因此,相对于亚丙基二醇和1,3-丙烷二醇的总量,亚丙基二醇的摩尔比率优选为65%-85%。当亚丙基二醇的摩尔比率超过85%时,母料用树脂具有提高的溶解度和恒定地90%或更大的透射率,这可导致劣化的颜料分散性。另一方面,亚丙基二醇的摩尔比率低于65%,母料用树脂具有降低的溶解度和恒定地10%或更小的透射率,这可导致在调色剂内部着色剂形成畴。

[0033] 用作所述聚酯树脂的单体的二价羧酸优选为这样的单体(芳香族羧酸):其具有刚性骨架,使得将获得的调色剂具有足够的足够的热性质。特别地,优选使用对苯二甲酸和/或间苯二甲酸,并且更优选组合使用对苯二甲酸和间苯二甲酸。当组合使用对苯二甲酸和间苯二甲酸时,母料用树脂的溶解度随着更高的间苯二甲酸比率而增加。即,本领域技术人员可通过改变醇单体的组成和通过改变酸单体的组成而适当地调节母料用树脂的溶解度。

[0034] 此处,本发明中的透射率可通过上述方法,例如,使用光谱仪(JASCO V660)测量。

[0035] <着色剂>

[0036] 着色剂没有特别限制,并且其可根据意图从迄今已知的颜料和染料适当地选择。

[0037] 着色剂的具体实例包括炭黑、苯胺黑染料、黑锑粉、萘酚黄S、汉萨黄(10G、5G/G)、镉黄、氧化铁黄、黄土、铅黄、钛黄、多偶氮黄、油黄、汉萨黄(GR、A、RN、R)、颜料黄L、联苯胺黄(G、GR)、永久黄(NCG)、巴尔干坚牢黄(5G、R)、酒石黄色淀、喹啉黄色淀、葱吡啶黄BGL、异二氢吡啶酮黄、铁丹、铅丹、朱砂红、镉红、镉汞红、锑红、永久红4R、对位红、火红、对氯邻硝基苯胺红、立索坚牢猩红G、亮坚牢猩红、亮洋红BS、永久红(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、坚牢猩红VD、巴尔干坚牢玉红B、亮猩红G、立索玉红GX、永久红F5R、亮洋红6B、颜料猩红3B、酒红5B、甲苯胺栗、永久酒红F2K、埃利奥酒红BL、酒红10B、淡BON栗、中BON栗、曙红色淀、罗丹明色淀B、罗丹明色淀Y、茜素色淀、硫靛红B、硫靛蓝栗、油红、喹吡啶酮红、吡啶酮红、多偶氮红、铬朱红、联苯胺橙、萘酮橙、油橙、钴蓝、青天蓝、碱性蓝色淀、孔雀蓝色淀、维多利亚蓝色淀、无金属酞菁蓝、酞菁蓝、坚牢天蓝、阴丹士林蓝(RS、BC)、靛蓝、深蓝、普鲁士蓝、葱醌蓝、坚牢紫B、甲基紫色淀、钴紫、锰紫、二噁烷紫、葱醌紫、铬绿、锌绿、氧化铬、翠绿、翡翠绿、颜料绿B、萘酚绿B、绿金、酸性绿色淀、孔雀石绿色淀、酞菁绿、葱醌绿、氧化钛、氧化锌和锌钡白。

[0038] 染料的具体实例包括C.I.溶剂黄(6、9、17、31、35、100、102、103、105)、C.I.溶剂橙(2、7、13、14、66)、C.I.溶剂红(5、16、17、18、19、22、23、143、145、146、149、150、151、157、158)、C.I.溶剂紫(31、32、33、37)、C.I.溶剂蓝(22、63、78、83to86、191、194、195、104)、C.I.溶剂绿(24、25)和C.I.溶剂棕(3、9)。

[0039] 此外,可使用市售染料。市售染料的实例包括:由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造的AIZEN SOT染料黄-1、3、4,橙-1、2、3,猩红-1,红-1、2、3,棕-2,蓝-1、2,紫-1,绿-1、2、3,黑-1、4、6、8;由BASF制造的SUDAN染料黄-146、150,橙-220,红-290、380、460,蓝-670;由Mitsubishi Chemical Corporation制造的DIARESIN黄-3G、F、H2G、HG、HC、HL,橙-HS、G,红-GG、S、HS、A、K、H5B,紫-D,蓝-J、G、N、K、P、H3G、4G,绿-C,棕-A;由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造的OIL COLOR黄-3G、GG-S、#105,橙-PS、PR、#201,猩红-#308,红-5B、棕-GR、#416,绿-BG、#502,蓝-BOS、IIN,黑-HBB、#803、EB、EX;由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造的SUMIPLAST蓝GP、OR,红FB、3B,黄FL7G、GC;由Nippon Kayaku Co.,Ltd制造的KAYALON聚酯黑EX-SF300,KAYASET红-B,蓝A-2R。

[0040] 着色剂的添加量没有特别限制,并且其可根据期望的着色度适当地选择。不过,相对于100质量份所述聚酯树脂压塑性材料,其优选为1质量份-50质量份。此处,上述着色剂可单独地使用或者以两种或更多种类型的组合使用。

[0041] <粘合树脂>

[0042] 作为用于本发明调色剂的粘合树脂,优选使用具有高的对溶剂的溶解度且具有恒定地90%或更大的如上定义的透射率的树脂。更特别地,优选使用具有90(%)或更大的A(10)和90(%)或更大的A(180)的树脂。

[0043] 作为所述树脂的具体实例,优选使用聚酯树脂,并且优选使用结晶性聚酯树脂。通过使用结晶性聚酯树脂作为粘合树脂,可制备具有出色的低温定影性的调色剂。

[0044] 相对于作为粘合树脂的聚酯树脂(第二聚酯树脂)的含量,作为上述母料用树脂的聚酯树脂(第一聚酯树脂)的含量以质量比(第一聚酯树脂/第二聚酯树脂)计优选地在5/95-70/30范围中。由此,可呈现出合适的颜料分散性,而不大幅损害由所述粘合树脂得到的调色剂特性。

[0045] 用于粘合树脂的聚酯树脂的单体没有特别限制。不过,可使用下述的醇组分和羧酸组分。

[0046] 二元醇组分的实例包括乙二醇、亚丙基二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、氢化双酚A、以及通过双酚A与环状醚例如环氧乙烷和环氧丙烷的聚合得到的二醇。

[0047] 所述聚酯树脂的羧酸组分的实例包括:苯二羧酸例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸、以及其酸酐;烷基二羧酸例如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸、以及其酸酐;不饱和的二元酸例如马来酸、柠康酸、衣康酸、烯基琥珀酸、富马酸和中康酸;不饱和的二元酸酐例如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和烯基琥珀酸酐。在这些之中,就耐热性而言,优选使用苯二羧酸。

[0048] 具有3价或更高价的多元羧酸组分的实例包括:偏苯三甲酸、均苯四甲酸、1,2,4-苯三羧酸、1,2,5-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸、EMPOL三聚体酸、其酸酐以及其低级烷基偏酯。

[0049] (具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物)

[0050] 在制造本实施方式的调色剂时,优选使用具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物。所述具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物可通过例如使通过多元醇和多元羧酸的缩聚反应获得的聚酯的末端羧基或羟基与多价异氰酸酯化合物反应而获得。所述具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物中的构成多价异氰酸酯化合物的组分的含量通常为0.5质量%-40质量%、优选1质量%-30质量%、和更优选2质量%-20质量%。当构成所述多价异氰酸酯化合物的组分的含量小于0.5质量%时,存在如下情况:其中,耐热偏移性劣化或者难以获得耐热存储稳定性和低温定影性两者。另一方面,当构成所述多价异氰酸酯化合物的组分的含量超过40质量%时,存在其中低温定影性劣化的情况。

[0051] 一个分子的所述具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物中包括的异氰酸酯基团的数量通常为1或更大、优选地平均为1.5-3、和更优选地平均为1.8-2.5。当每一个分子所包括的异氰酸酯基团的数量小于1时,脲改性的聚酯的分子量降低,这可导致劣化的耐热偏移性。

[0052] 作为与所述具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物反应的胺,可使用二胺、具有三个或更多个羟基的多元胺、氨基醇、氨基硫醇、氨基酸和氨基被封端的这些化合物。

[0053] 二胺的实例包括:芳香族二胺(例如苯二胺、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷);脂环族二胺(例如4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、二胺环己烷、异佛尔酮二胺);和脂族二胺(例如乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺)。

[0054] 具有三个或更多个羟基的多元胺的实例包括二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

[0055] 氨基醇的实例包括乙醇和羟乙基苯胺。

[0056] 氨基硫醇的实例包括氨乙基硫醇和氨丙基硫醇。

[0057] 氨基酸的实例包括氨基丙酸和氨基己酸。

[0058] 氨基被封端的这些化合物的实例包括由上述胺和酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮)获得的酮亚胺化合物和噁唑烷化合物。

[0059] 在上述胺中,二胺以及二胺和少量的具有三个或更多个羟基的多元胺的混合物是优选的。

[0060] 使用的胺的量以所述具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物中的异氰酸酯基团[NCO]对胺中的氨基[NHx]的当量比[NCO]/[NHx]计通常为1/2-2/1、优选1.5/1-1/1.5、和更优选1.2/1-1/1.2。当[NCO]/[NHx]超过2或小于1/2时,脲改性的聚酯的分子量降低,这可导致劣化的耐热偏移性。

[0061] 由于异氰酸酯和胺的反应涉及分子链的交联和/或伸长,因此根据需要,可使用反应终止剂调节所获得的脲改性的聚酯的分子量。

[0062] 反应终止剂的实例包括一元胺(例如二乙基胺、二丁基胺、丁基胺、月桂基胺)和将这些封端的化合物(例如酮亚胺化合物)。

[0063] 反应时间是根据聚酯预聚物中包括的异氰酸酯基团结构与胺的反应性选择的。不过,其通常为10分钟-40小时、和优选2小时-24小时。反应温度通常为0°C-150°C、和优选40°C-98°C。

[0064] 而且,根据需要,可使用以下描述的迄今已知的催化剂。催化剂的具体实例包括月桂酸二丁基锡和月桂酸二辛基锡。

[0065] 而且,未改性聚酯和脲改性的聚酯的质量比通常为20/80-95/5、优选70/30-95/5、更优选75/25-95/5、和进一步优选80/20-93/7。

[0066] 当脲改性的聚酯的质量比率小于5%时,存在其中耐热偏移性劣化护理者其中无法获得耐热存储稳定性和低温定影性两者的情况。

[0067] <其它材料>

[0068] 根据需要,本实施方式的调色剂可包括其它材料例如脱模剂、电荷控制剂和外添加剂。

[0069] -脱模剂-

[0070] 脱模剂没有特别限制,但是例如可有利地使蜡。所使用的蜡具有优选50°C-150°C的熔点。当用作脱模剂的蜡的熔点小于50°C时,调色剂可具有劣化的耐热存储稳定性。另一方面,当用作脱模剂的蜡的熔点超过150°C时,脱模剂不具有足够的脱模性,这可导致劣化的调色剂定影性。

[0071] 而且,相对于调色剂,脱模剂的含量优选为2质量%-15质量%。当脱模剂相对于调

色剂的含量小于2质量%时,存在其中所获得的调色剂具有不足的防偏移效果的情况。另一方面,当脱模剂相对于相对于调色剂的含量超过15质量%时,存在其中所获得的调色剂可具有劣化的转印性和耐久性的情况。

[0072] 所述蜡没有特别限制。其实例包括:低分子量聚烯烃蜡例如低分子量聚乙烯和低分子量聚丙烯;合成烃蜡例如费托蜡;天然蜡例如蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、米蜡和褐煤蜡;石油蜡例如石蜡和微晶蜡;高级脂肪酸例如硬脂酸、棕榈酸和肉豆蔻酸、以及高级脂肪酸的金属盐、高级脂肪酸酰胺、合成酯蜡和其各种改性蜡。这些蜡可单独地使用或者以两种或更多种类型的组合使用。

[0073] 在上述的蜡之中,优选使用巴西棕榈蜡和其改性蜡、聚乙烯蜡和合成酯蜡。而且,进一步优选地使用季戊四醇四山萘酸酯合成酯蜡。由于上述蜡在聚酯树脂或多元醇树脂中精细地分散,因此所获得的调色剂具有有利的防偏移性、转印性和耐久性。

[0074] -电荷控制剂-

[0075] 电荷控制剂没有特别限制。其实例包括苯胺黑染料、三苯基甲烷染料、含铬的金属络合物染料、钼酸螯合物颜料、罗丹明染料、烷氧基胺、季铵盐(包括氟改性的季铵盐)、烷基酰胺、单质磷或磷化合物、单质钨或钨化合物、氟型表面活性剂、水杨酸的金属盐以及水杨酸衍生物的金属盐。

[0076] 其具体实例包括:苯胺黑染料BONTRON 03、季铵盐BONTRON P-51、含金属的偶氮染料BONTRON S-34、羟基萘甲酸金属络合物E-82、水杨酸金属络合物E-84、酚缩合物E-89(均由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造);季铵盐钼络合物TP-302、TP-415(均由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造);季铵盐Copy charge PSY VP2038,三苯基甲烷衍生物Copy blue PR,季铵盐Copy charge NEG VP2036、Copy charge NX VP434(均由Hoechst制造);作为硼络合物的LRA-901、LR-147(均由Carlit Japan Co.,Ltd.制造);酞菁铜、茈;喹吡啶酮;偶氮颜料;和具有例如磺酸基团、羧基、季铵盐的官能团的其它聚合物型化合物。

[0077] 电荷控制剂的含量可根据所要制造的调色剂的期望的带电性而适当地选择。不过,其优选为相对于调色剂的0.1质量%-10质量%、和更优选0.2质量%-5质量%。当电荷控制剂的含量超过10质量%时,所获得的调色剂具有提高的带电性,这可导致电荷控制剂劣化的效果。特别地,与显影辊的静电吸引力增大,这可导致降低的显影剂流动性或者降低的图像浓度。另一方面,当电荷控制剂的含量小于0.1质量%时,存在其中所获得的调色剂具有不足的带电上升(startup)性或者电荷量的情况。

[0078] -外添加剂-

[0079] 本实施方式的调色剂可使用聚合方法获得,其中调色剂材料在水性介质中进行乳化或者悬浮溶解以造粒。因此,出于增强所要获得的调色剂的流动性、存储稳定性、显影性和转印性的目的,可添加外添加剂(主要为无机粒子)。

[0080] 在添加和混合外添加剂时通常使用粉末混合器,并且所述混合器优选地装备有用于控制其内部温度的夹套,此处,上所述添加剂可在中间或者逐渐地加入,以改变施加至所述添加剂的负载历史。此外,可通过改变混合器的旋转速度、转动速度、时间和温度而改变所述负载历史。进一步地,关于所述负载,在开始时可施加强强的负载,之后可施加相对弱的负载;或者其可反过来。就加入负载而言所述混合器的实例包括V型混合器、摇摆混合器、LOEDIGE混合器、nauta混合器和HENSCHL混合器。混合之后,通过穿过250目或更大的筛网

以除去粗粒子和凝集粒子,由此,可获得调色剂。

[0081] 就流动性、带电性或显影性而言,优选使用无机粒子作为外添加剂。所述无机粒子具有优选 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ - $2 \mu\text{m}$ 、和更优选 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ - $0.5 \mu\text{m}$ 的初级粒径。此外,其BET比表面积优选为 $20 \text{m}^2/\text{g}$ - $500 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0082] 相对于调色剂所添加的外添加剂的量优选为0.01质量%-5质量%。

[0083] 外添加剂的具体实例包括二氧化硅、氧化铝、氧化钛、钛酸钡、钛酸镁、钛酸钙、钛酸锶、氧化锌、氧化锡、石英砂、粘土、云母、硅灰石、硅藻土、氧化铬、氧化铈、铁丹、三氧化二锑、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、碳化硅、和氮化硅。

[0084] 此外,优选向外添加剂提供用于提高的疏水性的表面处理,以防止在高湿度条件下流动性和带电性的劣化。所述表面处理是使用例如硅烷偶联剂、甲硅烷基化剂、具有氟化烷基的硅烷偶联剂、有机钛酸酯偶联剂、基于铝的偶联剂、硅油、改性硅油等提供的。

[0085] 一有机改性的层状无机矿物-

[0086] 经有机改性的层状无机矿物为其中存在于层状无机矿物的层之间的离子的至少一部分被有机离子置换的经有机改性的层状无机矿物。层状无机矿物通常表示由具有若干nm的厚度的重叠层形成的层叠的无机矿物。此处,“改性(的)”表示将有机离子引入至存在于层状无机矿物的层之间,并且在广义上其是嵌入。

[0087] 经有机改性的层状无机矿物在其排列在调色剂表层附近时有效地增强调色剂表层附近的粘合树脂的结构粘度,并且其可改善调色剂的耐应力性。

[0088] 调色剂中存在的经有机改性的层状无机矿物的状态可通过如下进行确认:将其中调色剂粒子嵌入环氧树脂等中的样品用显微切片机或超薄切片机切割,并且用扫描电子显微镜(SEM)等对调色剂横截面进行观察。在用SEM观察的情况下,优选通过背散射电子图像对其进行确认,因为可以强的对比度观察经有机改性的层状无机矿物的存在。此外,可将其中调色剂粒子嵌入环氧树脂等中的样品通过FIB-STEM(HD-2000,由Hitachi, Ltd. 制造)切割,用于观察调色剂横截面。此处,在此情况下,通过背散射电子图像对其进行确认也是优选的,因为视觉确认的容易性。

[0089] 本发明中调色剂表面的附近表示在通过用显微切片机、超薄切片机或FIB-STEM对其中调色剂粒子嵌入环氧树脂等中的样品进行切割而获得的调色剂横截面的观察图像处,从调色剂的最外层表面起的向着调色剂内侧的0nm-300nm的区域。

[0090] 所述层状无机化合物没有特别限制。不过,其实例包括:蒙脱石族的粘土矿物例如蒙脱土、皂石和锂蒙脱石;高岭土族的粘土矿物例如高岭石;和膨润土、绿坡缕石、麦羟硅钠石和水硅钠石。这些可单独地使用或者以两种或更多种类型的组合使用。

[0091] 所述有机离子没有特别限制。不过,其实例包括:季铵离子、~~磷~~离子和咪唑~~鎓~~离子;和具有例如如下骨架的硫酸根离子、磺酸根离子、羧酸离子和磷酸根离子:具有1-44个碳原子支化的、非支化的或者环状的烷基骨架,具有1-22个碳原子的支化的、非支化的或者环状的烯基骨架,具有8-32个碳原子的支化的、非支化的或者环状的烷氧基骨架,具有2-22个碳原子的支化的、非支化的或者环状的羟基烷基骨架,亚乙基氧和亚丙基氧。这些可单独地使用或者以两种或更多种的组合使用。

[0092] 烷基季铵离子的实例包括三甲基硬脂基铵离子、二甲基硬脂基苄基铵离子、二甲基十八烷基铵离子和油基二(2-羟基乙基)甲基铵离子。

[0093] 所述经有机改性的层状无机化合物可为通过如下获得的经有机改性的层状无机化合物:通过将存在于层之间的二价金属离子的至少一部分用三价金属离子置换而引入无机阴离子,然后将所述无机阴离子的至少一部分用有机阴离子置换。

[0094] 所述经有机改性的层状无机化合物的市售产品的实例包括:季铵盐18膨润土例如BENTONE 3、BENTONE 38、BENTONE 38V(均由Rheox Corporation制造),TIXOGEL VP(由United Catalyst制造),CLAYTON 34、CLAYTON 40、CLAYTON XL(均由Southern Clay Products, Inc.制造);司拉氯铵膨润土例如Bentone 27(由Rheox Corporation制造),TIXOGEL LG(由United Catalyst制造),CLAYTON AF、CLAYTON APA(均由Southern Clay Products, Inc.制造);季铵盐18/苜烷铵膨润土例如CLAYTON HT、CLAYTON PS(均由Southern Clay Products, Inc.制造);经有机改性的蒙脱土例如CLAYTON HY(由Southern Clay Products, Inc.制造);和经有机改性的蒙脱石例如LUCENTITE SPN(由Co-op Chemical Co., Ltd.制造)。

[0095] 所述经有机改性的层状无机化合物可通过与树脂等形成复合物而作为母料使用。

[0096] 本实施方式的调色剂的重均粒径本实施方式的调色剂没有特别限制。不过,就获得具有有利的粒性(granularity)、清晰度和细线再现性的图像而言,其优选地在 $3.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 范围内。通常存在如下倾向:越小的粒径产生具有越出色的清晰度和细线再现性的图像。特别地,对于彩色图像形成而言,本实施方式的调色剂优选地具有 $7.5\mu\text{m}$ 或更小的重均粒径。另一方面,小于 $3.5\mu\text{m}$ 的调色剂重均粒径可导致调色剂劣化的流动性或转印性。此处,调色剂的重均粒径可例如通过以下描述的方法测量。

[0097] <重均粒径 D_w >

[0098] 调色剂的粒度分布可例如通过Coulter计数器方法使用COULTER COUNTER TA-II或COULTER MULTISIZER III(所有这些产品均由Coulter, Inc.制造)测量。在本实施方式中,重均粒径是使用COULTER MULTISIZER III根据以下方法测量的。

[0099] 首先,将 0.1mL - 5mL 表面活性剂优选聚氧乙烯烷基醚作为分散剂添加至 100mL - 150mL 的电解质水溶液。在本实施方式中,使用一级氯化钠制备约1质量%NaCl水溶液作为所述电解质,和可使用ISOTON-II(由Coulter, Inc.制造)。然后,向所述电解质添加 2mg - 20mg 测量样品。将该其中悬浮有测量样品的电解质在超声分散器中进行分散处理约1分钟-3分钟。通过上述测量设备,使用 $100\text{-}\mu\text{m}$ 光圈作为光圈,测量调色剂粒子或调色剂的粒子的体积和数量,并且计算分布和数量分布。由所获得的分布,计算调色剂的重均粒径(D_w)和数均粒径(D_n)。

[0100] 作为用于测量重均粒径的通道,通常使用以下13个通道: $2.00\mu\text{m}$ 到小于 $2.52\mu\text{m}$; $2.52\mu\text{m}$ 到小于 $3.17\mu\text{m}$; $3.17\mu\text{m}$ 到小于 $4.00\mu\text{m}$; $4.00\mu\text{m}$ 到小于 $5.04\mu\text{m}$; $5.04\mu\text{m}$ 到小于 $6.35\mu\text{m}$; $6.35\mu\text{m}$ 到小于 $8.00\mu\text{m}$; $8.00\mu\text{m}$ 到小于 $10.08\mu\text{m}$; $10.08\mu\text{m}$ 到小于 $12.70\mu\text{m}$; $12.70\mu\text{m}$ 到小于 $16.00\mu\text{m}$; $16.00\mu\text{m}$ 到小于 $20.20\mu\text{m}$; $20.20\mu\text{m}$ 到小于 $25.40\mu\text{m}$; $25.40\mu\text{m}$ 到小于 $32.00\mu\text{m}$; and $32.00\mu\text{m}$ 到小于 $40.30\mu\text{m}$ 。即,对具有 $2.00\mu\text{m}$ 到小于 $40.30\mu\text{m}$ 的粒径的粒子进行测量。

[0101] (显影剂)

[0102] 本实施方式的调色剂可作为单组分显影剂或双组分显影剂使用。单组分显影剂由本实施方式的调色剂构成,和双组分显影剂由本实施方式的调色剂和载体构成。

[0103] 对于单组分显影剂,本实施方式的调色剂可作为非磁性单组分调色剂或磁性单组

分调色剂(磁性调色剂)使用。当其作为磁性调色剂使用时,在所用调色剂中包括迄今已知的磁性材料。

[0104] 磁性调色剂中包括的磁性材料的实例包括:铁氧化物例如磁铁矿、赤铁矿和铁氧体;金属例如铁、钴和镍;这些金属与例如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、锑、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒的合金。这些可单独地使用或者以两种或更多种的组合使用。

[0105] 所使用的磁性材料优选地具有约0.1 μm -2 μm 的平均粒径。此外,磁性材料的含量通常相对于100质量份粘合树脂为20质量份-200质量份,并且其优选地相对于100质量份粘合树脂为40质量份-150质量份。

[0106] 用于双组分显影剂的载体没有特别限制。不过,不过可使用由磁性粒子例如铁和铁氧体构成的载体、其中将磁性粒子用树脂涂覆的经树脂涂覆的载体、和其中磁性材料细粉末分散在粘合树脂中的粘合剂型载体。

[0107] 磁性材料的原材料的实例包括:铁氧化物例如磁铁矿、赤铁矿和铁氧体;金属例如铁、钴和镍;这些金属与例如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、锑、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒的合金;以及其混合物。

[0108] 在上述载体之中,考虑到失效调色剂,优选使用包括用作涂覆树脂的有机硅树脂、有机聚硅氧烷和乙烯基单体的共聚物树脂(接枝树脂)、或者聚酯树脂的经树脂涂覆的载体。特别地,就耐久性、环境稳定性和耐失效性而言,用通过使有机聚硅氧烷和乙烯基单体的共聚物树脂去与异氰酸酯反应而获得的树脂涂覆的载体是更优选的。此处,作为乙烯基单体。使用具有与异氰酸酯具有反应性的取代基例如羟基的单体。

[0109] 作为其它载体涂覆材料,可使用氨基树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、脲树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂等。其更多的实例包括:聚苯乙烯树脂例如聚乙烯基和聚偏乙烯基树脂、丙烯酸类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚丙烯腈树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚苯乙烯树脂和苯乙烯-丙烯酸类共聚物树脂;卤代烯烃树脂例如聚氯乙烯;聚酯树脂例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂和对苯二甲酸丁二醇酯树脂;聚碳酸酯树脂,聚乙烯树脂,聚氟乙烯树脂,聚偏氟乙烯树脂,聚三氟乙烯树脂,聚六氟丙烯树脂,偏氟乙烯与丙烯酸类单体的共聚物,偏氟乙烯与氟乙烯的共聚物,含氟三元共聚物例如四氟乙烯、偏氟乙烯和非氟化单体的三元共聚物,和有机硅树脂。

[0110] 而且,根据需要,可在涂覆树脂中包括导电粉末等作为填料。作为所述导电粉末等,可使用金属粉末、炭黑、氧化钛、氧化锡、氧化锌、氧化铝、二氧化硅等。导电粉末优选地具有1 μm 或更小的平均粒径。当使用具有超过1 μm 平均粒径的导电粉末时,存在其中变得难以控制电阻的情况。

[0111] 就保证高的图像品质和防止载体雾化而言,磁性载体的体均粒径优选为20 μm -100 μm 、和更优选20 μm -60 μm 。

[0112] <调色剂制造方法>

[0113] 本实施方式的调色剂可通过如下获得:将调色剂材料在水性介质中乳化或悬浮溶解,之后造粒。

[0114] 首先,将上述着色剂和其它调色剂材料分散在有机溶剂,由此制备调色剂材料溶液。

[0115] -有机溶剂-

[0116] 作为所述有机溶剂,就在调色剂母粒子的形成之后容易除去溶剂而言,优选使用的那些具有高的挥发性,沸点低于100℃。其具体实例包括:不与水混溶的或不溶于水的有机溶剂例如甲苯、二甲苯、苯、四氯化碳、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、氯仿、单氯苯、偏二氯乙烯、乙酸甲酯和乙酸乙酯;以及此外,与水混溶的或水溶性的有机溶剂,包括低级酮溶剂例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮、环状醚例如四氢呋喃、低级醇溶剂例如甲醇和乙醇、和含氮的有机溶剂例如二甲基甲酰胺。这些溶剂可单独地使用或者以两种或更多种类型的组合使用。在上述溶剂之中,优选使用酯有机溶剂例如乙酸甲酯和乙酸乙酯,芳香族溶剂例如甲苯和二甲苯,以及卤代烃例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿和四氯化碳。

[0117] 相对于100质量份上述聚酯预聚物,所使用的有机溶剂的量通常为0质量份-300质量份、优选0质量份-100质量份、和更优选25质量份-70质量份。

[0118] -水性介质-

[0119] 所述水性介质可为单独的水或者与有机溶剂例如醇(例如甲醇、异丙醇和乙二醇)、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、CELLOSOLVE(注册商标)(例如甲基溶纤剂)和低级酮(例如丙酮和甲基乙基酮)混合的水。

[0120] 相对于100质量份调色剂材料溶液,所使用的水性介质的量通常为50质量份-2,000质量份、和优选100质量份-1,000质量份。当所使用的水性介质的量小于50质量份时,存在其中调色剂材料溶液具有劣化的分散性的情况。另一方面,所使用的水性介质超过2,000质量份的量是不经济的。

[0121] <表面活性剂、树脂粒子>

[0122] 优选地向所述水性介质加入分散剂例如表面活性剂和树脂粒子。分散剂例如表面活性剂和树脂粒子的加入可改善材料例如着色剂、(未改性)聚酯、具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物和脱模剂的分散性。

[0123] 表面活性剂的实例包括:阴离子型表面活性剂例如烷基苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐和磷酸酯;胺盐型的阳离子型表面活性剂例如烷基胺盐、氨基醇脂肪酸衍生物、多元胺脂肪酸衍生物和咪唑啉,和季铵盐型的阳离子型表面活性剂例如烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐和苄索氯铵;非离子型表面活性剂例如脂肪酸酰胺衍生物和多元醇衍生物;两性表面活性剂例如丙氨酸、十二烷基二(氨基乙基)甘氨酸、二(辛基氨基乙基)甘氨酸和N-烷基-N,N-二甲基铵甜菜碱,在这些之中,可有利地使用具有氟烷基的表面活性剂,因为在非常少量的情况下,其呈现出出色的分散性。

[0124] 有利使用的具有氟烷基的阴离子型表面活性剂的实例包括具有2-10个碳原子的氟烷基羧酸和其金属盐、全氟辛烷磺酰基谷氨酸二钠、3-[Ω -氟烷基(C6-C11)氧基]-1-烷基(C3-C4)磺酸钠和3-[Ω -氟烷酰基(C6-C8)-N-乙基氨基]-1-丙烷磺酸钠、氟烷基(C11-C20)羧酸和其金属盐、全氟烷基(C7-C13)羧酸和其金属盐、全氟烷基(C4-C12)磺酸和其金属盐、全氟辛烷磺酸二乙醇酰胺、N-丙基-N-(2-羟基乙基)全氟辛烷磺酰胺、全氟烷基(C6-C10)磺酰胺丙基三甲基铵盐、全氟烷基(C6-C10)-N-乙基磺酰基甘氨酸盐和单全氟烷基(C6-C16)乙基磷酸酯。其市售产品的实例包括: SURFLON S-111、S-112、S-113(由Asahi Glass Co., Ltd. 制造); FLUORAD FC-93、FC-95、FC-98、FC-129(由Sumitomo 3M Co., Ltd. 制

造); UNIDYNE DS-101、DS-102 (由Daikin Industries, Ltd. 制造); MEGAFACE F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (由DIC Corporation制造); EFTOP EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204 (由Tochem Products Inc. 制造); 和FTERGENT F-100、F150 (由Neos Company Ltd. 制造)。

[0125] 具有氟烷基的阳离子型表面活性剂的实例包括具有氟烷基的脂族伯、仲和叔型胺酸、脂族季铵盐例如全氟烷基 (C6-C10) 磺酰丙基三甲基铵盐、苄烷铵盐、苄索氯铵、吡啶鎓盐和咪唑鎓盐。其市售产品的实例包括SURFLON S-121 (由Asahi Glass Co., Ltd. 制造); FLUORAD FC-135 (由Sumitomo 3M Co., Ltd. 制造); UNIDYNE DS-202 (由Daikin Industries, Ltd. 制造), MEGAFACE F-150、F-824 (由DIC Corporation制造); EFTOP EF-132 (由Tochem Products Inc. 制造); 和FTERGENT F-300 (由Neos Company Ltd. 制造)。

[0126] 所述树脂粒子没有特别限制, 只要所述树脂能够形成含水分散体; 和所述树脂可为热塑性树脂和热固性树脂。其具体实例包括乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、基于硅的树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、苯胺树脂、离聚物树脂和聚碳酸酯树脂。这些树脂可单独地使用或者以两种或更多种类型的组合使用。

[0127] 在上述树脂之中, 优选使用乙烯基树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和聚酯树脂, 因为可容易地获得细的球形树脂粒子的含水分散体。乙烯基树脂的实例包括作为通过乙烯基单体的均聚或共聚获得的聚合物例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、(甲基)丙烯酸-丙烯酸酯聚合物, 苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物和苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物。

[0128] 所述树脂粒子的平均粒径通常为5nm-300nm、和优选20nm-200nm。可另外使用无机化合物分散剂例如磷酸三钙、碳酸钙、氧化钛、胶态二氧化硅和羟基磷灰石。

[0129] 当使用上述树脂粒子和无机化合物分散剂时, 作为可进一步组合使用的分散剂, 使用聚合物型保护胶体使分散的液滴稳定化。在此情况下, 所使用的聚合物型保护胶体的实例包括: 如下的均聚物或共聚物: 酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 α -氰基甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、富马酸、马来酸和马来酸酐, 包括羟基的(甲基)丙烯酸类单体例如丙烯酸 β -羟基乙基酯、甲基丙烯酸 β -羟基乙基酯、丙烯酸 β -羟基丙基酯、甲基丙烯酸 β -羟基丙基酯、丙烯酸 γ -羟基丙基酯、甲基丙烯酸 γ -羟基丙基酯、丙烯酸3-氯-2-羟基丙基酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羟基丙基酯、一缩二乙二醇单丙烯酸酯、一缩二乙二醇单甲基丙烯酸酯、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺, 乙烯醇以及乙烯醇的醚例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基丙基醚, 乙烯醇和具有羧基的化合物的酯例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 二丙酮丙烯酰胺和其羟甲基化合物, 酰氯例如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯, 和含氮化合物例如乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑和乙烯亚胺(氮丙啶)、和包括杂环的这些化合物; 聚氧乙烯类例如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧丙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺、聚氧丙烯烷基酰胺、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基苯基醚、聚氧乙烯硬脂基苯基酯和聚氧乙烯壬基苯基酯; 纤维素类例如甲基纤维素、羟甲基纤维素和羟丙基纤维素。

[0130] -分散方法-

[0131] 用于将调色剂材料分散在有机溶剂中的分散方法没有特别限制。不过,可采用低速剪切方法、高速剪切方法、摩擦方法、高压射流方法或超声方法。在这些之中,高速剪切方法是优选的,因为其容许将分散材料的粒径控制为 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

[0132] 当使用高速剪切分散器时,转速通常为 $1,000\text{rpm}$ - $30,000\text{rpm}$ 、和优选 $5,000\text{rpm}$ - $20,000\text{rpm}$ 。分散时间没有特别限制,但是对于间歇操作,其优选为0.1分钟-5分钟。分散温度通常为 0°C - 150°C (在提高的压力下)、和优选 40°C - 98°C 。

[0133] 在分散调色剂材料时,添加上述胺以与具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物反应。

[0134] -脱溶剂、洗涤、干燥-

[0135] 在将调色剂材料分散之后,从乳化的分散体除去有机溶剂,之后洗涤和干燥,由此获得调色剂母粒子。

[0136] 作为用于除去有机溶剂的方法,例如,在层流搅拌的情况下将整个系统逐渐加热,并且在一定温度范围内充分搅拌之后进行脱溶剂。由此,通常制得纺锤形调色剂母粒子。

[0137] 此外,当使用能溶于酸和碱的物质例如磷酸钙盐作为分散稳定剂时,可通过如下将磷酸钙盐从调色剂粒子除去:通过酸例如盐酸将磷酸钙盐溶解,之后冲洗。磷酸钙盐也可通过使用酶的分解操作被除去。

[0138] 将电荷控制剂添加至通过脱溶剂而获得的调色剂母粒子。之后,使无机粒子例如二氧化硅粒子和氧化钛细粒子作为外添加剂粘着在母粒子上,由此获得调色剂。

[0139] 通过采用上述方法,可制造具有小的粒径和尖锐的粒度分布的调色剂。此外,通过在除去有机溶剂时充分搅拌,所制造的调色剂具有在球和橄榄球之间的形状,并且表面形态可控制为从光滑表面到褶皱的表面。

[0140] -对向水性介质的洗脱的检查-

[0141] 可通过如下检查调色剂材料向水性介质的洗脱:将造粒之后的水性介质置于具有1cm层厚的石英池中,并且使用由JASCO Corporation制造的光谱仪V-650DS测量在 700nm - 400nm 的光谱波长下的透射率。例如,在测量品红色着色剂的浓度时,对于在 550nm 的波长下80%或更少的透射率,可确定为洗脱。

[0142] (图像形成方法和图像形成设备)

[0143] 本发明的显影剂是通过包括静电潜像形成步骤、显影步骤、转印步骤和定影步骤的图像形成方法而显影的。优选的是,所述图像形成方法进一步包括网系统的清洁步骤,并且根据需要,其可包括例如除电(中和)步骤、回收步骤、控制步骤等。

[0144] 本发明的图像形成设备包括:图像承载部件(也称作静电潜像承载部件)、充电单元(手段,unit)、曝光单元、显影单元和转印单元。优选的是,所述图像形成设备进一步包括清洁单元,并且根据需要,其可包括例如除电单元、回收单元、控制单元等。

[0145] 显影单元设置有所述调色剂,并且其使用所述调色剂使图像承载部件上的静电潜像显影。

[0146] <静电潜像形成步骤、图像承载部件、充电单元、曝光单元>

[0147] 静电潜像形成步骤是在静电潜像承载部件例如光导电性绝缘体和感光体上形成静电潜像的步骤。静电潜像承载部件的材料、形状、结构、尺寸等没有特别选择,并且其可从迄今已知的之中适当地选择。静电潜像承载部件的形状优选为鼓状。而且,感光体的实例包括无机感光体例如非晶硅和硒和有机感光体例如聚硅烷和酞菁甲川

(phthalopolymethine)。在这些之中,就长的寿命而言,优选使用非晶硅感光体。

[0148] 静电潜像是例如通过如下形成的:对静电潜像承载部件的表面均匀地充电,之后以成像方式曝光。即,静电潜像形成单元包括例如:作为充电单元的充电器,其通过施加电压而对静电潜像承载部件的表面均匀地充电;和作为曝光单元的曝光装置,其在静电潜像承载部件的表面上进行成像方式曝光。

[0149] 充电器没有特别限制。不过,其实例包括:迄今已知的装备有导电性的或半导电性的辊、刷、膜、橡胶刮板等的接触充电器;和利用电晕放电的非接触充电器例如电晕管和栅格。

[0150] 曝光装置没有特别限制,只要其能够使形成于通过充电器充电的静电潜像承载部件的表面上图像以成像方式曝光。不过,其实例包括各种曝光装置例如复制光学系统、棒状透镜阵列系统、激光光学系统和液晶快门光学系统。此处,可采用从静电潜像承载部件的背面以成像方式曝光的背光系统。

[0151] <显影步骤、显影单元>

[0152] 显影步骤是使用显影剂使形成于静电潜像形成步骤上的静电潜像显影以形成可视图像的步骤。显影单元没有特别限制,只要使用本发明的调色剂或显影剂进行显影。不过,例如,可使用包括如下显影装置的那些:其包含本发明的调色剂或显影剂并且可将调色剂以接触或非接触方式赋予静电潜像。而且,一体地设置有显影剂容器的显影装置是优选的。

[0153] 显影装置可采用干式显影系统或者湿式显影系统。而且,显影装置可为用于单一颜色的显影装置、或者用于多种颜色的显影装置。其实例包括包含如下的显影装置:用于摩擦和搅拌以使本发明的显影剂带电的搅拌器;和能旋转的磁体辊。调色剂和载体例如在显影装置中混合和搅拌。调色剂通过由此的摩擦而带电并且作为磁性粒子的链保持在旋转着的磁体辊的表面上,并且形成磁性刷。磁体辊布置在静电潜像承载部件附近,并且因此构成形成于磁体辊的表面上磁性刷的调色剂的一部分由于静电吸引力而移动至静电潜像承载部件的表面。结果,通过调色剂将静电潜像显影,并且在静电潜像承载部件的表面上形成可视图像。此处,显影装置中包含的显影剂可为单组分显影剂或双组分显影剂。

[0154] <转印步骤、转印单元>

[0155] 转印步骤是例如使用转印充电器对其上已经形成有调色剂图像的静电潜像承载部件进行充电以将调色剂图像转印到记录介质上的步骤。转印步骤优选地包括:将调色剂图像转印到中间转印部件上的一次转印步骤;和将转印到中间转印部件上的调色剂图像转印到记录介质上的二次转印步骤。而且,转印步骤更优选地包括:使用两种或更多种颜色的调色剂、优选全色调色剂并且将各色调色剂图像转印到中间转印部件上以形成复合调色剂图像的一次转印步骤;和将形成于中间转印部件上的复合调色剂图像转印到记录介质上的二次转印步骤。

[0156] 转印单元优选地包括:将调色剂图像转印到中间转印部件上以形成复合调色剂图像的一次转印单元;和将形成于中间转印部件上的复合调色剂图像转印到记录介质上的二次转印单元。此处,中间转印部件没有特别限制,但是其实例包括环形转印带。而且,转印单元优选地包括将形成于静电潜像承载部件上的调色剂图像向着记录介质侧进行剥离和充电的转印装置。此处,转印单元可包括一个转印装置、或者两个或更多个转印装置。

[0157] 转印装置的实例包括通过电晕放电的电晕转印装置、转印带、转印辊、加压转印辊和粘着转印装置。

[0158] 此处,记录介质没有特别限制,并且其可从迄今已知的记录介质例如记录纸适当地选择。

[0159] <定影步骤、定影单元>

[0160] 定影步骤是使已经转印到记录介质上的调色剂图像定影的步骤。此处,当使用两种或更多种颜色的调色剂时,可在每次将各色调色剂转印到记录介质上时进行定影,或者在可将所有颜色的调色剂转印和层叠在记录介质上之后进行定影。定影单元没有特别限制,并且可使用迄今已知的加热和加压单元。加热和加压单元的实例加热辊和加压辊的组合,以及加热辊、加压辊和环形带的组合。此时,加热温度通常为80℃-200℃。

[0161] 当调色剂等粘着和积聚在加热辊定影设备中的定影辊和加压辊的圆周表面上时,定影性劣化,从而导致粘着的调色剂的进一步积聚。因此,已经常规地提出对定影辊和加压辊的圆周表面进行适当清洁的各种方法。迄今已知的方法包括:使清洁部件与定影辊以及加压辊的圆周表面接触的辊方法;使由毡形成的清洁部件与定影辊以及加压辊以滑动方式接触的毡方法;并且进一步地包括网(web)方法,其在用卷绕辊将网卷绕在输送辊上的过程中对定影辊和加压辊的圆周表面进行清洁。

[0162] 在本发明中,优选在加压辊上布置清洁部件和采用网方法。

[0163] <除电步骤、除电单元>

[0164] 除电步骤是通过施加除电偏压对静电潜像承载部件进行除电的步骤。除电单元没有特别限制,只要其能够在静电潜像承载部件上施加除电偏压,例如,可使用除电灯等。

[0165] <清洁步骤、清洁单元>

[0166] 清洁步骤是除去残存在静电潜像承载部件上的调色剂的步骤。作为清洁单元,可使用网清洁器。

[0167] <回收步骤、回收单元>

[0168] 回收步骤是是将通过清洁步骤除去的调色剂回收至显影单元的步骤。回收单元没有特别限制,并且可使用迄今已知的输送单元等。

[0169] <控制步骤、控制单元>

[0170] 控制步骤是对以上步骤进行控制的步骤。控制单元没有特别限制,只要其控制各单元的操作,并且例如,可使用定序器或计算机。

[0171] 本实施方式的图像形成方法即使在高速图像形成中也提供出色的低温定影性和耐热存储稳定性,并且不导致偏移显影,因为其使用本实施方式的上述调色剂。而且,由于其使用所述调色剂用于仅在记录介质的期望位置处定影的图像形成,因此即使在通过快速输出电子照相系统的图像形成设备的图像形成中,也可稳定地输出具有出色的光泽并且几乎不发生重影的高品质图像。

[0172] (处理卡盒)

[0173] 在通过上述图像形成方法的图像形成中,图像形成单元可被引入和安装在复印机、传真机或打印机中,或者其可以处理卡盒的形式引入到这些设备中。

[0174] 处理卡盒是包括内置图像承载部件(感光体)并且包括充电单元、曝光单元、显影单元、转印单元或清洁单元、或者其任意组合的装置(组件)。根据需要,其可进一步包括其

它单元例如除电单元。

[0175] 图1是对装备有处理卡盒的图像形成设备的结构进行说明的示意图。在图1中，“a”表示整个处理卡盒；“b”表示感光体；“c”表示充电单元；“d”表示显影单元；“e”表示清洁单元。

[0176] 在处理卡盒的实例中，在上述感光体“b”、充电单元“c”、显影单元被一体结合和配置作为处理卡盒，并且钙处理卡盒可拆卸地安装在图像形成设备主体例如复印机和打印机上。

[0177] 由于向本实施方式的处理卡盒供应本实施方式的上述调色剂，因此可在不在定影单元中出现由未定影图像引起的偏移现象的情况下输出仅在记录介质的期望位置处稳定地定影的高品质图像。而且，处理卡盒提供容易的存储和运输和出色的操作性。

[0178] (彩色图像形成设备)

[0179] 在本发明中，可使用串列式显影系统的彩色图像形成设备，其中至少四(4)个不同显影颜色的显影单元串列布置。对串列式彩色图像形成设备的一个实例进行解释。本实施方式的图像形成设备可为直接转印方法的图像形成设备，其中将各感光体上的图像通过转印设备顺序地转印至通过纸输送带输送的纸；或者其可为间接转印方法的图像形成设备，其中将各感光体上的图像通过一次转印设备顺序地暂时转印到中间转印部件上，然后通过二次转印设备将中间转印部件上的图像一起转印到纸上。

[0180] 下文中，参照附图对本发明的该实施方式进行解释。

[0181] 图2说明本发明的一个实施方式，并且其为串列式间接转印方法的电子照相设备。在该图中，标记数字100表示复印设备主体；200表示其上安装所述主体的供纸台；300表示安装在复印设备主体100中的扫描仪；和400表示其上进一步安装的自动文件供给器(ADF)。在复印设备主体100的中央处设置作为环形带的中间转印部件10。

[0182] 而且，如图2中所示，通过将其张紧在该所示实例中的三(3)个支撑辊14、15和16上面，可使其以该图中的顺时针方向旋转地输送。

[0183] 在该所示实例中，将对残存在图像转印之后的中间转印部件10上的残留调色剂进行除去的中间转印部件清洁设备17设置至这三个辊中的第二支撑管15的左边。

[0184] 而且，在张紧在这三个3辊中的第一支撑辊14和第二支撑辊15上面的中间转印部件10上，沿着其输送方向并排设置黄色、青色、品红色和黑色四(4)个图像形成单元18，以配置串列式图像形成设备20。

[0185] 在串列式图像形成设备20上设置曝光设备21，如图2中所示。同时，将二次转印设备22装在跨越中间转印部件10的与串列式图像形成设备20相反的侧。在所示实例中，二次转印设备22包括作为在两个(2)辊23之间张紧的环形带的二次转印带24，并且其是通过经由中间转印部件10按压在第三支撑辊16上而设置的，以将中间转印部件10上的图像转印至纸。

[0186] 在二次转印设备22一侧设置用于将转印图像定影在纸上的定影设备25。定影设备25配置成具有压接作为环形带的定影带26的加压辊27。

[0187] 上述二次转印设备22还具有将图像转印之后的纸输送至该定影设备25的纸输送功能。当然，作为二次转印设备22，可布置转印辊或非接触充电器，和在这样的情况下，难以另外提供纸输送功能。

[0188] 此处,在所示实例中,与上述串列式图像形成设备20平行地在该二次转印设备22和定影设备25下方提供用于将纸翻转以在纸的两面记录图像的纸翻转设备28。

[0189] 现在,使用该彩色电子照相设备影印文件,并且将文件置于自动文件供给器400上的文件台30上。替代地,将自动文件供给器400打开,并且将文件置于扫描仪300的接触玻璃32上,并且将自动文件供给器400关闭以按压它。

[0190] 按下起动开关(未示出)。在将文件置于自动文件供给器400上的情况下在文件被输送到接触玻璃32上之后驱动扫描仪300,或者在将文件置于接触玻璃32上的情况下立即驱动扫描仪300,并且第一行进体33和第二行进体34行进。然后,通过第一行进体33照射来自光源的光,并且同时,从文件表面反射的光被第一行进体33中的镜子反射至第二行进体34。光通过成像透镜36被读取传感器36接收,并且文件的内容被读取。而且,支撑辊14、15和16之一通过未示出的马达而可旋转地从动,并且其它两个支撑辊也可旋转地从动。由此,使中间转印部件10旋转和输送。同时,在各图像形成单元18中,使相应的感光体40旋转以在感光体40上形成黑色、黄色、品红色或青色的单色图像。然后,将这些单色图像随着中间转印部件10的输送而顺序地转印,并且在中间转印部件10上形成复合彩色图像。进一步地,选择性地使供纸台200中的供纸辊42之一旋转,以从以多个段设置在纸库43中的纸盒44之一供纸。该纸通过分离辊45逐一分离并且送至供纸路径46。其通过输送辊47输送并且引导至复印机主体100中的供纸路径48,并且该纸在其撞上对位辊49时停下。

[0191] 然后,通过适时地旋转对位辊49,该纸被送至中间转印部件10和二次转印设备22之间,并且形成于中间转印部件10上的复合彩色图像被转印到二次转印设备22上。由此,将彩色图像记录在纸上。

[0192] 图像转印之后的纸通过二次转印设备22输送并且送至定影设备25,并且在定影设备25中通过施加热和压力而将转印图像定影。然后,该纸通过切换爪55切换,在排纸辊56中排出并且堆叠在排纸盘57上。替代地,其通过切换爪55切换至纸翻转设备28,在那里被翻转并且再次被引导至转印位置。然后,另外在背面记录图像,并且将纸通过排纸辊56排放到排纸盘57上。

[0193] 同时,图像转印之后的中间转印部件10使用中间转印部件清洁设备17除去残留在图像转印之后的中间转印部件10上的残留调色剂,并且其准备好用于通过串列式图像形成设备20的下一图像形成。

[0194] 此处,通常,对位辊49经常是以接地状态使用的,但是为了除去纸的纸屑,可向其施加偏压。

[0195] 此处,在上述串列式图像形成设备20中,具体地,各图像形成单元18装备有围绕鼓状感光体40的充电设备60、显影设备61、一次转印设备62、感光体清洁设备63和未示出的除电设备。

[0196] 实施例

[0197] 下文中,参照实施例进一步详细地解释本发明。

[0198] (制造例1-1)

[0199] [母料用树脂1的合成]

[0200] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:326质量份对苯二甲酸二甲酯;138质量份亚丙基二醇;15质量份1,3-丙烷二醇;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟

基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0201] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,获得(母料用树脂1)。

[0202] (制造例1-2)

[0203] [母料用树脂2的合成]

[0204] 除了如下之外,通过与母料用树脂1的合成相同的方法获得(母料用树脂2):将所使用的亚丙基二醇的量和1,3-丙烷二醇的量分别改变为130质量份和23质量份。

[0205] (制造例1-3)

[0206] [母料用树脂3的合成]

[0207] 除了如下之外,通过与母料用树脂1的合成相同的方法获得(母料用树脂3):将所使用的亚丙基二醇的量和1,3-丙烷二醇的量分别改变为115质量份和38质量份。

[0208] (制造例1-4)

[0209] [母料用树脂4的合成]

[0210] 除了如下之外,通过与母料用树脂1的合成相同的方法获得(母料用树脂4):将所使用的亚丙基二醇的量和1,3-丙烷二醇的量分别改变为100质量份和54质量份。

[0211] (制造例1-5)

[0212] [母料用树脂5的合成]

[0213] 除了如下之外,通过与母料用树脂1的合成相同的方法获得(母料用树脂5):将所使用的亚丙基二醇的量和1,3-丙烷二醇的量分别改变为95质量份和48质量份。

[0214] (制造例1-6)

[0215] [母料用树脂6的合成]

[0216] 除了如下之外,通过与母料用树脂1的合成相同的方法获得(母料用树脂6):将所使用的亚丙基二醇的量、1,3-丙烷二醇的量和对苯二甲酸二甲酯的量分别改变为95质量份、48质量份和244质量份,并且添加82质量份间苯二甲酸酯。

[0217] (制造例1-7)

[0218] [母料用树脂7的合成]

[0219] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:317质量份对苯二甲酸二甲酯;61质量份乙二醇;102质量份新戊二醇;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0220] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,获得(母料用树脂7)。

[0221] (制造例1-8)

[0222] [母料用树脂8的合成]

[0223] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:308质量份对苯二甲酸二甲酯;72质量份1,3-丙烷二醇;99质量份新戊二醇;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0224] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,获得(母料用树脂8)。

[0225] (制造例1-9)

[0226] [母料用树脂9的合成]

[0227] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:157质量份对苯二甲酸二甲酯;155质量份双酚A环氧乙烷2摩尔加合物;168质量份双酚A环氧丙烷2摩尔加合物;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0228] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,获得(母料用树脂9)。

[0229] (制造例1-10)

[0230] [母料用树脂10的合成]

[0231] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:300质量份对苯二甲酸二甲酯;35质量份1,3-丙烷二醇;144质量份新戊二醇;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0232] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,获得(母料用树脂10)。

[0233] (制造例2)

[0234] [聚酯树脂1的合成]

[0235] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:326质量份对苯二甲酸二甲酯;154质量份亚丙基二醇;和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应8小时。

[0236] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的甲醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。之后,加入16质量份偏苯三甲酸酐,并且使其在180℃反应2小时。由此,获得(聚酯树脂1)。

[0237] (制造例3-1)

[0238] [结晶性树脂1的合成]

[0239] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:241质量份癸二酸;31质量份己二酸;164质量份1,4-丁二醇;和0.75质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的水的情况下反应8小时。

[0240] 接着,在逐渐加热至温度达到225℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的水和1,4-丁二醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约18,000。由此,获得具有58℃熔点的结晶性聚酯树脂(结晶性树脂1)。

[0241] (制造例3-2)

[0242] [结晶性树脂2的合成]

[0243] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入：241质量份癸二酸；31质量份己二酸；164质量份1,4-丁二醇；和0.75质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的的水的情况下反应8小时。

[0244] 接着,在逐渐加热至温度达到225℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的的水和1,4-丁二醇的情况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约6,000。

[0245] 然后,将218质量份所获得的结晶性树脂移到装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中,并且在加入250质量份乙酸乙酯、8.6质量份六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的情况下,使其在80℃在氮气流下反应5小时。接着,在减压下除去乙酸乙酯。由此,获得具有约22,000的Mw和60℃的熔点的结晶性聚氨酯树脂(结晶性树脂2)。

[0246] 所获得的(母料用树脂1-10)、(聚酯树脂1)、(结晶性树脂1、2)的物理性质(重均分子量(Mw)、熔点(m.p.)和玻璃化转变温度(Tg))以及通过上述方法的透射率测量结果示于表1中。

[0247] 表1

	物理性质			透射率	
	Mw	m.p. (°C)	Tg (°C)	A(10) (%)	A(180) (%)
母料用树脂 1	9,800	—	70	97	93
母料用树脂 2	10,100	—	68	98	3
母料用树脂 3	9,700	—	66	95	1 或更小
母料用树脂 4	9,600	—	64	94	1 或更小
母料用树脂 5	9,900	—	61	1 或更小	1 或更小
母料用树脂 6	9,700	—	60	73	1 或更小
母料用树脂 7	10,200	—	57	86	1 或更小
母料用树脂 8	11,000	—	46	91	1 或更小
母料用树脂 9	10,300	—	78	91	1 或更小
母料用树脂 10	10,000	—	48	98	33
聚酯树脂 1	10,500	—	72	97	96
结晶性树脂 1	17,800	58	—	—	—
结晶性树脂 2	22,000	60	—	—	—

[0249] (制造例4)

[0250] [具有异氰酸酯基团的聚酯预聚物的合成]

[0251] 向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入：321质量份对苯二甲酸二甲酯；151质量份亚丙基二醇；8质量份偏苯三甲酸酐；和1.4质量份作为缩聚催化剂的二羟基二(三乙醇胺)钛,并且使其在180℃在氮气流下在蒸馏所产生的的甲醇的情况下反应8小时。

[0252] 接着,在加热至温度达到235℃的同时,使其在氮气流下在蒸馏所产生的的甲醇的情

况下反应4小时。进一步地,将压力降低至5mmHg-20mmHg,并且使其在该减压下反应,直至Mw达到约10,000。由此,合成(中间聚酯)。

[0253] 接着,向装备有冷却管、搅拌器和氮气入口管的反应器中加入:410质量份(中间聚酯);89质量份异佛尔酮二异氰酸酯;和500质量份乙酸乙酯,并且使其在100℃反应5小时。由此,获得(预聚物1)。

[0254] (制造例5)

[0255] [酮亚胺的合成]

[0256] 向装备有搅拌棒和温度计的反应器中加入170质量份异佛尔酮二胺和75质量份甲基乙基酮,使其在50℃反应5小时。由此,获得(酮亚胺化合物1)。

[0257] (对比例1)

[0258] [母料1的制造]

[0259] 首先,18质量份罗丹明颜料(7050,由Daido Chemical Corporation制造)和82质量份(母料用树脂1)使用HENSCHL混合器(HENSCHL 20B,由Mitsui Mining Co.,Ltd.制造)以1,500rpm混合3分钟。然后,将其在单轴捏合机(Compact Buss Co-Kneader,由Buss, Inc.制造)中在90℃的入口处的设置温度和60℃的出口处的设置温度以及10kg/h的进料速率的条件下捏合。由此,获得(母料1)。

[0260] (实施例1)

[0261] [母料2的制造]

[0262] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料2):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂2)。

[0263] (实施例2)

[0264] [母料3的制造]

[0265] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料3):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂3)。

[0266] (实施例3)

[0267] [母料4的制造]

[0268] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料4):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂4)。

[0269] (对比例2)

[0270] [母料5的制造]

[0271] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料5):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂5)。

[0272] (实施例4)

[0273] [母料6的制造]

[0274] (母料6)除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得:将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂6)。

[0275] (实施例5)

[0276] [母料7的制造]

[0277] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料7):将(母料用树脂1)改

变为(母料用树脂7)。

[0278] (实施例6)

[0279] [母料8的制造]

[0280] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料8):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂8)。

[0281] (实施例7)

[0282] [母料9的制造]

[0283] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料9):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂9)。

[0284] (对比例3)

[0285] [母料10的制造]

[0286] 除了如下之外,以与[母料1的制造]相同的方式获得(母料10):将(母料用树脂1)改变为(母料用树脂10)。

[0287] (实施例8)

[0288] [母料11的制造]

[0289] 首先,将39质量份罗丹明颜料(7050,由Daido Chemical Corporation制造)和61质量份(母料用树脂3)使用HENSCHTEL混合器(HENSCHTEL 20B,由Mitsui Mining Co.,Ltd.制造)以1,500rpm混合3分钟。然后,将其在单轴捏合机(Compact Buss Co-Kneader,由Buss, Inc.制造)中在90℃的入口处的设置温度和60℃的出口处的设置温度以及10kg/h的进料速率的条件下捏合。由此,获得(母料11)。

[0290] (实施例9)

[0291] [母料12的制造]

[0292] 首先,将12质量份罗丹明颜料(7050,由Daido Chemical Corporation制造)和88质量份(母料用树脂3)使用HENSCHTEL混合器(HENSCHTEL 20B,由Mitsui Mining Co.,Ltd.制造)以1,500rpm混合3分钟。然后,将其在单轴捏合机(Compact Buss Co-Kneader,由Buss, Inc.制造)中在90℃的入口处的设置温度和60℃的出口处的设置温度以及10kg/h的进料速率的条件下捏合。由此,获得(母料12)。

[0293] (实施例10)

[0294] [母料13的制造]

[0295] 首先,将8质量份罗丹明颜料(7050,由Daido Chemical Corporation制造)和92质量份(母料用树脂3)使用HENSCHTEL混合器(HENSCHTEL 20B,由Mitsui Mining Co.,Ltd.制造)以1,500rpm混合3分钟。然后,将其在单轴捏合机(Compact Buss Co-Kneader,由Buss, Inc.制造)中在90℃的入口处的设置温度和60℃的出口处的设置温度以及10kg/h的进料速率的条件下捏合。由此,获得(母料13)。

[0296] (实施例11)

[0297] [蜡分散体的制造]

[0298] 向装备有冷却管、温度计和搅拌器的反应器中加入20质量份石蜡(HNP-9(熔点:75℃),由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造)和80质量份乙酸乙酯,将其加热至78℃。在充分溶解之后,在搅拌下用1小时将其冷却至30℃。之后,在用0.5mm氧化锆珠按照80体积%填充的

ULTRA VISCO MILL(由Aimex Co.,Ltd.制造)中,将其通过在1.0kg/h的液体进料速率和10m/秒的圆盘圆周速度的条件下运行6遍而进行湿研磨。由此,获得(蜡分散体)。

[0299] [经有机改性的层状无机矿物母料的制造]

[0300] 首先,将100质量份(聚酯树脂1)、100质量份的通过至少部分地包括苄基的季铵盐改性的蒙脱土化合物(CLAYTON APA,由Southern Clay Products,Inc.制造)和50质量份离子交换水充分地混合。然后,将该混合物在开式辊捏合机(KNEAD EX,由Nippon Coke & Engineering.Co.,Ltd.制造)中捏合。作为捏合温度,捏合从90℃开式,并且之后,将其逐渐冷却至50℃。由此,制备具有1:1的树脂与无机矿物比率(质量比)的(经有机改性的层状无机矿物母料)。

[0301] [调色剂1的制造]

[0302] 向装备有温度计和搅拌器的反应器中加入70质量份(聚酯树脂1)和70质量份乙酸乙酯以充分溶解。然后,在其中加入30质量份(蜡分散体)、2质量份(经有机改性的层状无机矿物母料)、36.5质量份(母料2)和37质量份乙酸乙酯并且通过TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)以10,000rpm的转速搅拌以均匀溶解或分散。由此,获得(油相1)。

[0303] 接着,在装备有搅拌器和温度计的单独的反应器中,对90质量份离子交换水、非离子型表面活性剂聚氧乙烯月桂基醚(NL450,由Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造)的5-质量%水溶液3质量份和10质量份乙酸乙酯进行混合和搅拌,由此制备水相溶液。将所获得的水相溶液在添加50质量份(油相1)的情况下通过TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)以13,000rpm的转速混合1分钟。由此,获得(乳化淤浆1)。向装备有搅拌器的容器中加入(乳化淤浆1),以脱溶剂6小时。由此,获得(淤浆1)。通过将100质量份获得的(淤浆1)进行真空过滤而获得滤饼,并且将所获得的滤饼进行以下洗涤处理。

[0304] (1)向滤饼中加入100质量份离子交换水,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。

[0305] (2)向(1)的滤饼中加入100质量份10-质量%氢氧化钠水溶液,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,10分钟),之后真空过滤。

[0306] (3)向(2)的滤饼中加入100质量份10-质量%盐酸,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。

[0307] (4)向(3)的滤饼中加入300质量份离子交换水,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。该操作进行两次,获得(滤饼1)。

[0308] 将所获得的(滤饼1)在风力干燥器中在45℃干燥48小时。之后,将其用具有75μm开口的筛网筛分,制得(调色剂母粒子1)。

[0309] 接着,使用HENSCH EL混合器将100质量份所获得的(调色剂母粒子1)与1.0质量份疏水性二氧化硅(HDK-2000,由Wacker Chemie制造)一起混合,制得具有5.8μm体均粒径的(调色剂1)。

[0310] (实施例12-20和对比例4、5、7)

[0311] 下表2-1和表2-2显示实施例和对比例中使用的母料的类型和母料用树脂的量。

[0312] 除了如下之外,通过与实施例11相同的方法获得(调色剂2-10、14、15、17):分别在实施例12-20和对比例4、5、7中改变母料的类型和母料用树脂的量。

[0313] (实施例21)

[0314] [调色剂11的制造]

[0315] 向装备有温度计和搅拌器的反应器中加入70质量份(结晶性树脂1)和70质量份乙酸乙酯,将其加热到该树脂的熔点以上以充分溶解。然后,加入30质量份(蜡分散体)、2质量份(经有机改性的层状无机矿物母料)、37质量份(母料4)和37质量份乙酸乙酯,并且在50℃,将其通过TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)以10,000rpm的转速搅拌以均匀溶解或分散。由此,获得(油相11)。此处,将(油相11)的温度在容器中保持在50℃,并且将其在从该制造起的5小时内使用以避免结晶化。

[0316] 接着,将90质量份离子交换水、非离子型表面活性剂聚氧乙烯月桂基醚(NL450,由Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造)的5-质量%水溶液3质量份和10质量份乙酸乙酯在装备有搅拌器和温度计的单独的反应器中在40℃进行混合和搅拌以制备水相溶液。向所获得的水相溶液中加入50质量份保持在50℃的(油相11),并且将其在TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)中以13,000rpm的转速在40℃-50℃混合1分钟。由此,获得(乳化淤浆11)。

[0317] 向装备有搅拌器和温度计的容器中加入(乳化淤浆11)以在60℃脱溶剂6小时。由此,获得(淤浆11)。

[0318] 通过将100质量份获得的(淤浆11)进行真空过滤而获得滤饼,并且将所获得的滤饼进行以下洗涤处理。

[0319] (1)向滤饼中加入100质量份离子交换水,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。

[0320] (2)向(1)的滤饼中加入100质量份10-质量%氢氧化钠水溶液,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,10分钟),之后真空过滤。

[0321] (3)向(2)的滤饼中加入100质量份10-质量%盐酸,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。

[0322] (4)向(3)的滤饼中加入300质量份离子交换水,将其通过TK HOMOMIXER混合(以6,000rpm的转速,5分钟),然后过滤。该操作进行两次,获得(滤饼1)。

[0323] 将所获得的(滤饼11)在风力干燥器中在45℃干燥48小时。之后,将其用具有75μm开口的筛网筛分,制得(调色剂母粒子11)。

[0324] 接着,使用HENSCHER混合器将1.0质量份疏水性二氧化硅(HDK-2000,由Wacker Chemie制造)混入100质量份所获得的(调色剂母粒子11)中,制得具有5.8μm体均粒径的(调色剂11)。

[0325] (实施例22)

[0326] [调色剂12的制造]

[0327] 除了如下之外,以与实施例21相同的方式制造(调色剂12):将所使用的结晶性树脂从实施例21中的(结晶性树脂1)改变为(结晶性树脂2)。

[0328] (实施例23)

[0329] [调色剂13的制造]

[0330] 向装备有温度计和搅拌器的反应器中加入50质量份(结晶性树脂2)和50质量份乙酸乙酯,将其加热到该树脂的熔点以上以充分溶解。然后,加入30质量份(蜡分散体)、2质量份(经有机改性的层状无机矿物母料)、57质量份(母料11)和57质量份乙酸乙酯,并且在50

℃,将其通过TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)以10,000rpm的转速搅拌以均匀溶解或分散。由此,获得(油相13)。此处,将(油相13)的温度在容器中保持在50℃,并且将其从该制造起的5小时内使用以避免结晶化。

[0331] 之后,以与实施例21相同的方式制造(调色剂13)。

[0332] (对比例6)

[0333] 首先,将100质量份(聚酯树脂1)和100质量份乙酸乙酯置于装备有温度计和搅拌器的反应器中并且充分溶解。向其中加入30质量份(蜡分散体)、2质量份(经有机改性的层状无机矿物母料)和6.5质量份罗丹明颜料(7050,由Daido Chemical Corporation制造)并且通过TK HOMOMIXER(由Primix Corporation制造)以10,000rpm的转速搅拌以均匀溶解或分散。由此,获得(油相16)。之后,以与实施例11中相同的方式制造(调色剂16)。

[0334] (载体的制造)

[0335] 实施例和对比例的双组分显影剂中使用的载体如下制造。

[0336] 作为芯材料,使用5,000质量份Mn铁氧体粒子(重均直径:35 μ m)。作为涂覆材料,使用通过将450质量份甲苯、450质量份a有机硅树脂SR2400(由Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造,50质量%的非挥发性内容物)、10质量份氨基硅烷SH6020(由Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)和10质量份炭黑通过搅拌器分散10分钟而制备的涂覆溶液。将所述芯材料和所述涂覆溶液置于装备有旋转底板圆盘和搅拌桨的涂覆设备中,在所述涂覆设备在流化床中形成旋流的同时进行涂覆,并且将所述涂覆溶液施加在所述芯材料上。将所获得的经涂覆的物质在电炉中在250℃烘烤2小时。由此,获得(载体)。

[0337] (双组分显影剂的制造)

[0338] 首先,使用容器转动以搅拌的TURBULA混合器(由Willy A.Bachofen AG Maschinenfabrik(WAB)制造)以48rpm将7质量份分别在实施例或对比例中获得的调色剂与100质量份(载体)一起混合和使其带电3分钟。在本实施方式中,通过将200g载体和14g调色剂置于具有500mL内部容积的不锈钢容器中而进行混合。

[0339] 将所获得的双组分显影剂装载于采用如下的间接转印方法的用于图像形成的串列式图像形成设备的显影单元中:其使用接触充电方法、双组分显影系统、间接转印方法、二次转印方法、刮板清洁方法和外部加热的辊定影方法。通过评价所获得的图像而评价调色剂和显影剂的性能。

[0340] [各种物理性质值的测量方法和评价]

[0341] <树脂从调色剂的分离>

[0342] 可利用溶解度的差异将调色剂中包括的树脂组分分离。具体地,将调色剂加入四氢呋喃(THF)中,除去着色剂和外添加剂,并且将所获得的溶液浓缩。之后,将所获得的树脂组合物在乙酸乙酯中溶解,由此可分离作为不溶性组分的结晶性聚酯树脂。由于结晶性聚酯树脂对于极性溶剂具有低的溶解度,在其被加入乙酸乙酯中之后马上作为不溶性组分存在。非结晶性树脂的粘合树脂与母料用树脂最初能溶于乙酸乙酯,但是母料用树脂随着时间流逝而变得不溶。因此,通过将向树脂组合物添加乙酸乙酯并且将其静置之后而沉淀的组分分离,可将非结晶性树脂的粘合树脂和母料用树脂分离。通过以上程序,可将调色剂中包括的粘合树脂(结晶性树脂)、粘合树脂(非结晶性树脂)和母料用树脂分离。

[0343] <分子量的测量>

- [0344] 分子量的测量设备和测量条件如下。
- [0345] 设备:GPC(由Tosoh Corporation制造)
- [0346] 检测器:RI
- [0347] 测量温度:40℃
- [0348] 移动相:四氢呋喃,
- [0349] 流速:0.45mL/分钟,
- [0350] 分子量(Mn和Mw)是通过GPC(凝胶渗透色谱法),用使用作为标准物的具有已知分子量的聚苯乙烯样品产生的校准曲线获得的。
- [0351] <玻璃化转变温度(Tg)的测量>
- [0352] 作为玻璃化转变温度的测量设备,使用以下设备。
- [0353] 设备:DSC(Q2000,由TA Instruments制造)
- [0354] 所述玻璃化转变温度是通过将5mg-10mg填充在简单密封的铝制盘中的测量样品进行以下测量程序而测量的。
- [0355] 第一次加热:将其以5℃/分钟的加热速率从30℃加热至220℃并且保持1分钟;
- [0356] 冷却:将其在没有温度控制的情况下骤冷至-60℃并且保持1分钟;
- [0357] 第二次加热:将其以5℃/分钟的加热速率从-60℃加热至180℃。
- [0358] 此处,作为所述玻璃化转变温度,测量从第二次加热的差示热分析图、基于由ASTM D3418/82描述的中点法读取的玻璃化转变温度。
- [0359] <透射率的测量>
- [0360] 透射率的测量设备和测量条件如下。
- [0361] 设备:光谱仪(JASCO V660)
- [0362] 测量容器:玻璃池(光程长度:1cm)
- [0363] 开式波长:800nm
- [0364] 结束波长:350nm
- [0365] 扫描速度:200nm/分钟(连续)
- [0366] 数据采集间隔:1nm
- [0367] 空白样:单独的乙酸乙酯
- [0368] 透射率的测量方法为上述方法。
- [0369] <最低定影温度(低温定影性)>
- [0370] 使用上述图像形成设备,在转印纸(Copy Printing Paper<70>,由Ricoh Business Expert Co.,Ltd.制造)上产生具有 $0.85 \pm 0.1 \text{mg/cm}^2$ 的转印后的调色剂粘着量的实心图像(图像尺寸:3cm×8cm)。将其在改变定影带温度的情况下定影,和在所获得的定影图像的表面上使用绘图测试仪AD-401(由Ueshima Seisakusho Co.,Ltd.制造)用红宝石针(末梢半径:260 μm R-320 μm R;末梢角度:60°)和50g的负载进行绘图。将绘图表面用纤维(HANICOT#440,由Haniron K.K.制造)强烈地摩擦五(5)次,并且将几乎没有出现图像碎片时的定影带温度定义为最低定影温度。此处,在所述转印纸上在从其在供纸方向上的先端起的3.0cm位置处产生所述实心图像。而且,穿过定影设备的夹持部的速度为280mm/s。
- [0371] <耐热存储稳定性>
- [0372] 将调色剂填充在50-mL玻璃容器中,使其在50℃的恒温室中静置24小时和将其冷

却至24℃。通过针入度测试(JIS K2235-1991)测量所获得的调色剂的针入度(mm),并且基于以下标准评价耐热存储稳定性。此处,更大的针入度表明出色的耐热存储稳定性,和具有小于5mm的针入度调色剂具有高的在使用中导致问题的可能性。

[0373] 评价标准如下。

[0374] A:针入度为20mm或更大。

[0375] B:针入度为10mm或更大并且小于20mm。

[0376] C:针入度为5mm或更大并且小于10mm。

[0377] D:针入度小于5mm。

[0378] <颜料分散性的评价方法>

[0379] 基于以下评价标准评价颜料分散性。

[0380] 评价标准

[0381] A:颜料在调色剂中均匀地分散。

[0382] B:颜料均匀地分散,但是在调色剂的表面上,一部分颜料不均一地分布。

[0383] C:在调色剂的表面上,整个颜料不均一地分布。

[0384] 表2-1和表2-2显示评价结果。

[0385] 表2-1

		粘合树脂	母料类型
实施例 11	调色剂 1	聚酯树脂 1	2
实施例 12	调色剂 2	聚酯树脂 1	3
实施例 13	调色剂 3	聚酯树脂 1	4
实施例 14	调色剂 4	聚酯树脂 1	6
[0386] 实施例 15	调色剂 5	聚酯树脂 1	7
实施例 16	调色剂 6	聚酯树脂 1	8
实施例 17	调色剂 7	聚酯树脂 1	9
实施例 18	调色剂 8	聚酯树脂 1	11
实施例 19	调色剂 9	聚酯树脂 1	12
实施例 20	调色剂 10	聚酯树脂 1	13
实施例 21	调色剂 11	结晶性树脂 1	4

实施例 22	调色剂 12	结晶性树脂 2	4
实施例 23	调色剂 13	结晶性树脂 2	11
[0387] 对比例 4	调色剂 14	聚酯树脂 1	1
对比例 5	调色剂 15	聚酯树脂 1	5
对比例 6	调色剂 16	聚酯树脂 1	—
对比例 7	调色剂 17	聚酯树脂 1	10

[0388] 表2-2

[0389]

		使用的母料用树脂的量 (质量份)	颜料分散性	耐热存储稳定性	最低定影温度 (°C)
实施例 11	调色剂 1	30	A	A	140
实施例 12	调色剂 2	30	A	A	140
实施例 13	调色剂 3	30	A	B	135
实施例 14	调色剂 4	30	B	B	135
实施例 15	调色剂 5	30	B	B	135
实施例 16	调色剂 6	30	A	C	130
实施例 17	调色剂 7	30	A	A	140
实施例 18	调色剂 8	10	B	A	130
实施例 19	调色剂 9	50	A	A	130
实施例 20	调色剂 10	70	A	A	130
实施例 21	调色剂 11	30	B	A	105
实施例 22	调色剂 12	30	B	A	105
实施例 23	调色剂 13	50	B	A	115
对比例 4	调色剂 14	30	C	A	140
对比例 5	调色剂 15	30	C	B	130
对比例 6	调色剂 16	0	C	B	140
对比例 7	调色剂 17	30	C	C	130

[0390] 在表2-2中，“使用的母料用树脂的量”表示粘合树脂和母料用树脂的相对于100质量份总量，在调色剂中使用的量。

[0391] 本实施方式的包括树脂组合物的调色剂具有出色的着色剂分散性以及出色的耐热存储稳定性和低温定影性。

[0392] 标记符号列表

[0393] a 处理卡盒

[0394] b 感光体

[0395] c 充电单元

[0396] d 显影单元

[0397] e 清洁单元

[0398] 100 复印设备主体

[0399] 200 供纸台

[0400] 300 扫描仪

[0401] 400 自动文件供给器

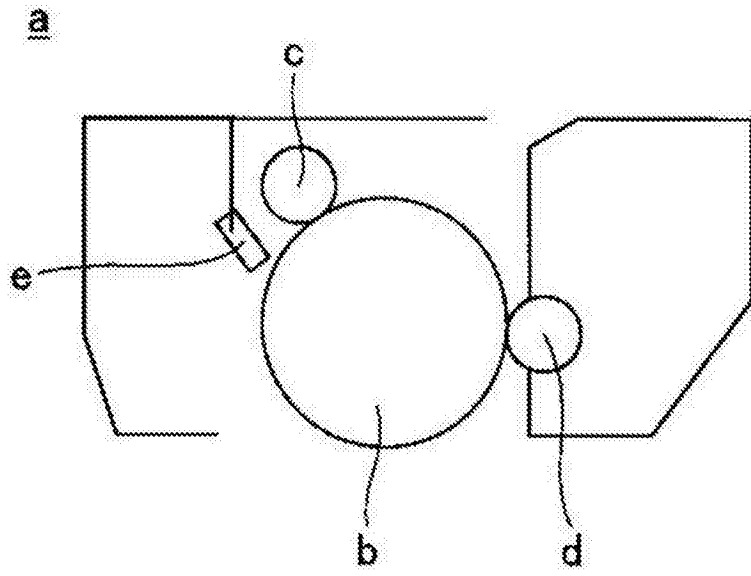


图1

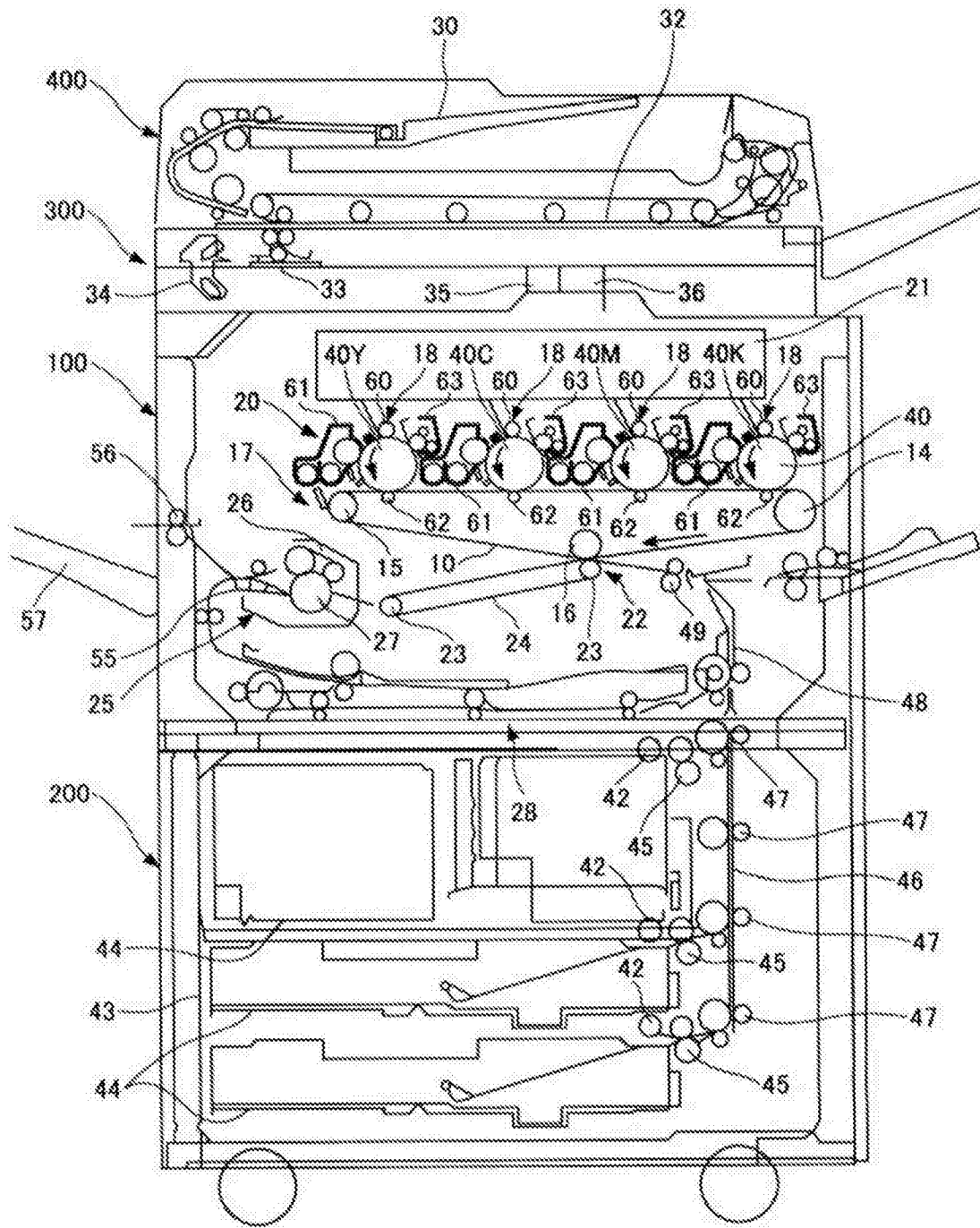


图2