



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101059666 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200710105458. 3

段, 第 0047 段, 第 0064-0088 段.

(22) 申请日 2004. 11. 05

审查员 何理

(30) 优先权数据

378736/2003 2003. 11. 07 JP

(62) 分案原申请数据

200410088585. 3 2004. 11. 05

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 井田哲也 市川泰弘 饭田育

堀田洋二郎 速见一彦 谷川博英

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

G03G 9/08(2006. 01)

G03G 9/087(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1182513 A1, 2002. 02. 27, 说明书第 0036

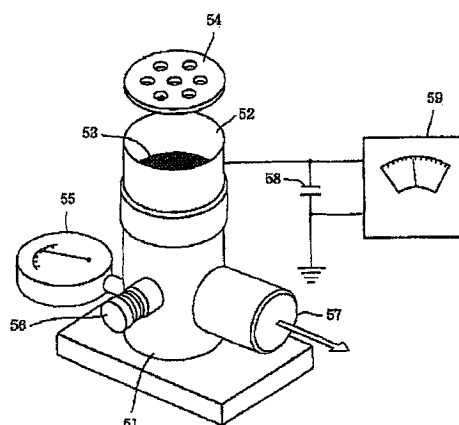
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 1 页

(54) 发明名称

调色剂的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种调色剂制造方法, 所述制造方法至少包含以下步骤: 将着色剂和粘合树脂的一部分在水的存在下加热混合, 制得含水率为 5~25 质量% 的含水着色剂母料的步骤; 至少将该含水着色剂母料与剩余的粘合树脂熔融混炼, 以获得混炼物的步骤; 以及粉碎该混炼物得到调色剂的步骤。



1. 一种调色剂制造方法,其特征为,所述制造方法至少包含以下步骤:

将着色剂和粘合树脂的一部分在水的存在下加热混合,制得含水率为 5 ~ 25 质量%的含水着色剂母料的步骤;

至少将该含水着色剂母料与剩余的粘合树脂熔融混炼,以获得混炼物的步骤;

以及粉碎该混炼物得到调色剂的步骤。

2. 如权利要求 1 中所述的调色剂制造方法,其中熔融混炼步骤中的混炼树脂温度 $T_{mix}(^{\circ}\text{C})$ 与粘合树脂的软化点温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 满足 $T_{mix} \leq T_m + 20$ 的关系。

3. 如权利要求 1 中所述的调色剂制造方法,其中,所述调色剂中含有粘合树脂及着色剂,所述粘合树脂中至少含有聚酯单元,所述调色剂是黄色调色剂,在粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$,且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 。

调色剂的制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 11 月 5 日、申请号为 200410088585.3、发明名称为“黄色调色剂、图像形成装置及调色剂的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种在电摄影法、静电记录法、静电印刷法及喷墨法等图像形成方法中使用的黄色调色剂及使用该黄色调色剂的图像形成装置。本发明尤其适用于采用无油定影方法的图像形成方法。

背景技术

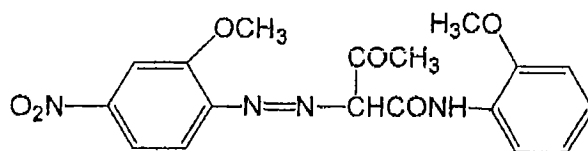
[0003] 在全色复印装置或打印机中,使用青色调色剂、品红调色剂、黄色调色剂以及黑色调色剂等,利用减色混合作用重叠各种颜色的调色剂进行显影,最后将显影形成的各色调色剂像重叠转印在 OHP 薄片或普通纸等转印材料上,将重叠在转印材料上的调色剂像定影在转印材料上,从而获得所期望的彩色图像。因此对于彩色调色剂而言,在混合颜色时,上部的调色剂层必须具有不妨碍下部调色剂层颜色的透明性。调色剂的透明性差时,在投影仪(OHP)用薄片上形成图像,用 OHP 对此图像进行投影时得到的投影图像出现色度变化,不能获得期望的色彩,或者在调色剂重叠时,存在不能显现下部调色剂的颜色等问题,使色彩再现范围变窄。另外,从当前的环保观点考虑,优选使用在待机时几乎不消耗电力的按需定影方式,按需定影与常见的辊定影相比,多以较低压力进行定影,如果使用透明性差的调色剂,则倾向于使色彩再现范围进一步变窄。

[0004] 而且,从近年来对复印装置或打印机提出的节省空间、节省能源等要求出发,迫切需要实现更小型、更轻便以及更快速和更高可信性,综合各方面因素,逐渐开始要求采用单一要素构成机械部分。结果导致对调色剂性能的要求达到更高水平,如果调色剂性能得不到提高,则难以获得优良的图像。例如,对于作为主体构成中重要部分的电源而言,如果可以统一各种颜色显影时的显影偏压,则可减少必需电源的数量,为了实现这一目的,必须将各种颜色调色剂的带电性控制在相同水平。

[0005] 在对以上色彩及带电性进行的研究中发现在彩色调色剂中,人类对黄色调色剂色调角变化的敏感度特别高,容易感觉到其透射光的色度变化。另外,其带电性也高于青色调色剂或品红调色剂,所以必须采取尽量减少黄色着色剂在调色剂中的添加量等改善措施。另外,为解决此类问题,由于下述式(1)表示的单偶氮类黄色颜料具有优良的反射色色彩及着色力,因此希望将其用于彩色调色剂,但因其在合成后干燥或加热时,颜料的一次粒子容易发生结晶成长,而出现透明性问题,所以仍不能在调色剂中被充分利用。因此,抑制颜料凝集及一次粒子成长、及如何在颜料粒径小的条件下将其直接分散于调色剂中已成为研究课题。

[0006] [化 1]

[0007]



[0008] 针对此类颜料分散课题,公开了一种方法,即,通常在颜料合成后,不将其处理成粉末,在含水状态(糊状颜料)下与树脂加热混合后,进行干燥造粒,或将粉末颜料与水及树脂加热混合后,进行干燥造粒,由此提高颜料分散性(例如,参照专利第 2910945 号说明书、特开平 6-148937 号公报、特开平 6-161154 号公报、特开 2002-129089 号公报)。

[0009] 另外,还公开了在颜料中加入添加剂以提高颜料分散性的方法(例如,参照特开平 7-128911 号公报),或在颜料与树脂进行混炼时加入添加剂的方法(例如,参照特开平 7-28277 号公报、特开平 9-258487 号公报)等方法。

[0010] 但是,本发明人等通过研究发现,上述在糊状颜料状态下使用的方法、在树脂和颜料混炼时添加水的方法、或者在树脂和颜料混炼时使用添加剂的方法都不能充分抑制颜料的一次粒子成长,在透过性或色调等方面仍留有改善的余地。另外,除此之外还存在带电性提高变差,或无法控制其带电性与其他颜色保持一致的问题。另外,对于为提高分散性而在原料中混合不同种类原料(添加剂)的方法而言,虽然改善了分散性,但是存在引起颜料自身发生色调变化、或在感光鼓上成膜等问题。

发明内容

[0011] 本发明是鉴于上述现有技术中存在的问题而完成的,其目的为提供一种黄色调色剂,该黄色调色剂能在 OHP 薄片上形成透明性良好的图像,即使在采用低压定影的定影装置的情况下,也具有优良的色彩再现性,着色力及带电性良好,能够抑制成膜发生。

[0012] 另外,本发明的目的还在于提供一种能够促进图像形成装置的构造简化或小型化、耐久性优良的黄色调色剂。

[0013] 并且,本发明的目的还在于提供一种适于使用所提供的该黄色调色剂的图像形成装置。

[0014] 并且,本发明还提供一种能够制造该黄色调色剂的调色剂制造方法。

[0015] 即,本发明涉及下述内容。

[0016] (1) 一种黄色调色剂,是含有粘合树脂及着色剂的黄色调色剂,上述粘合树脂中至少包含聚酯单元,在粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ 的关系,而且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 的关系。

[0017] (2) 如(1)中所述的黄色调色剂,其中,上述着色剂含有单偶氮颜料。

[0018] (3) 如(1)中所述的黄色调色剂,其中,上述着色剂含有颜料黄 74。

[0019] (4) 如(1)~(3)中任一项所述的黄色调色剂,其特征为,在调色剂制造时,在粘合树脂与着色剂混合时的着色剂的个数基准粒度分布中,其中值粒径 D 为 100nm 或 100nm 以下,而且粒径为 150nm 或 150nm 以上的粒子频率 D_{150} 为 12% 或 12% 以下。

[0020] (5) 一种图像形成装置,该图像形成装置至少包含以下部分:承载静电潜像的像承载体、使该像承载体带电的带电装置、在由该带电装置带电后的像承载体上形成静电潜像的潜像形成装置、显影形成在上述像承载体上的静电潜像以形成调色剂像的显影装置,

[0021] 其特征为,该显影装置具有以下部分:使用黄色调色剂进行显影的显影装置 A、和

使用黄色调色剂以外的调色剂进行显影的显影装置 B、及在显影时施加显影偏压的显影偏压提供装置；

[0022] 以共同的显影偏压提供装置施加利用该显影装置 A 显影时的显影偏压和利用该显影装置 B 显影时的显影偏压；

[0023] 该黄色调色剂含有粘合树脂及着色剂，上述粘合树脂中至少包含聚酯单元，在粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ 的关系，而且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 的关系。

[0024] (6) 一种图像形成装置，该图像形成装置包含以下部分：承载静电潜像的像载体、使该像载体带电的带电装置、在由该带电装置带电后的像载体上形成静电潜像的潜像形成装置、用黄色调色剂显影形成在上述像载体上的静电潜像以形成黄色调色剂像的显影装置、将该黄色调色剂像转印在转印材料上的转印装置、旋转加热部件及与该旋转加热部件压接的旋转加压部件，以及将上述黄色调色剂图像加热加压定影在转印材料上的定影装置，

[0025] 其特征为，在该定影装置中，上述旋转加压部件经由上述转印材料、以 $490 \sim 980\text{N/m}$ 的线压压接在旋转加热部件上；

[0026] 该黄色调色剂含有粘合树脂及着色剂，上述粘合树脂中至少包含聚酯单元，在粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ 的关系，而且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 的关系。

[0027] (7) 一种调色剂的制造方法，其特征为所述方法至少包含以下步骤：

[0028] 在水的存在下加热混合着色剂与粘合树脂的一部分，获得含水率为 $5 \sim 25$ 质量% 的含水着色剂母料 (master batch) 的步骤；至少熔融混炼该含水着色剂母料和剩余的粘合树脂，获得混炼物的步骤；以及粉碎该混炼物、得到调色剂的步骤。

[0029] (8) 如 (7) 中所述的调色剂制造方法，其特征为，熔融混炼步骤中的混炼树脂温度 $T_{\text{mix}}(^{\circ}\text{C})$ 与粘合树脂的软化点温度 $T_{\text{m}}(^{\circ}\text{C})$ ，满足 $T_{\text{mix}} \leq T_{\text{m}} + 20$ 的关系。

[0030] (9) 如 (7) 或 (8) 中所述的黄色调色剂制造方法，该黄色调色剂含有粘合树脂及着色剂，所述粘合树脂至少含有聚酯单元，粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ 的关系，而且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 的关系。

附图说明

[0031] 图 1 为测定摩擦带电量的装置的说明图。

具体实施方式

[0032] 本发明人等为了解决上述课题深入研究的结果为，通过使用特定的粘合树脂、并且将粉末状态的调色剂的亮度及色度控制在特定的范围内，得到了具有优良的透明性和着色力、并且能够促进图像形成装置构成的简化和小型化的调色剂。

[0033] 本发明的黄色调色剂（以下，有时简称为“调色剂”）在粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ ，而且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 。图像形成装置本身的构造显然对调色剂有很大影响。尤其对于色彩而言，因定影系统、例如定影温度、定影压力、定影速度、定影辊等的材质硬度等的不同，即便使用同一调色剂，也可能得到有光泽或无光泽、明亮或黯淡的图像等各种反射图像。即，即便使用同一调色剂，也会受到图像形成中采用的装置的构造或环境等外部因素的影响，因此通常难以获得相同的定影图像。因此，对于调色剂自身色彩表现力的

评价而言,相比采用该调色剂定影图像进行的评价,直接测定调色剂本身的色彩进行评价的方法更为有效。

[0034] 在将颜色以数值表示的系统(色空间)中,有 $L^*a^*b^*$ 表色系。此 $L^*a^*b^*$ 表色系由亮度 L^* 和表示色度的 a^* 和 b^* 构成, a^* 表示红色方向的色度, b^* 表示黄色方向的色度。对于黄色调色剂而言,重要的项目为 L^* 和 b^* 。即,对于黄色调色剂而言, L^* 是和透明性有关的参数, b^* 是和着色力有关的参数。本发明的黄色调色剂在粉末状态下满足 $87 < L^*$,而且满足 $106 < b^* < 120$ 的关系。通过将 L^* 和 b^* 设定在上述特定的范围中,可以得到具有优良的透明性和着色力的黄色调色剂。为能更充分地发挥本发明的效果,亮度 L^* 优选为 $88 < L^*$,更优选为 $90 < L^*$,色度 b^* 优选为 $108 < b^* < 120$,更优选为 $112 < b^* < 120$ 。

[0035] 由于当 $87 \geq L^*$ 时缺乏透明性,因此在重叠颜色时的混色性差,色彩再现范围变窄。由于 b^* 的数值越大,着色力就越高,因此如果仅着眼于图像上黄色的再现性,则 b^* 优选较高的数值,但如果 b^* 过高,为 $b^* \geq 120$,则在制作多色图像时,必需的黄色调色剂过少,与其他颜色调色剂的混色平衡变差,有时发生色彩不均。例如,在表现绿色时,将黄色与青色混色来表现出绿色,此时黄色的使用量相对于青色非常少,由于黄色调色剂稀疏地存在于青色调色剂中,因此有时出现青色斑点。

[0036] 因此,对于 L^* 和 b^* 而言,从混色和色彩不均方面考虑,同时满足 $87 < L^*$ 和 $106 < b^* < 120$ 是很重要的。

[0037] 需要说明的是本发明中的黄色调色剂是可以在例如使用青色、品红、黄色3色或在其中增加了黑色的4色形成全色图像时使用的调色剂,也可以与上述颜色以外的其他颜色调色剂配合使用。

[0038] 为得到满足在粉末状态下 $87 < L^*$ 、而且 $106 < b^* < 120$ 的黄色调色剂,必须使黄色着色剂在调色剂中的分散状态比以往更加细密且均匀。

[0039] 迄今为止,作为调色剂的制造方法,已知有以下方法:预混合一部分粘合树脂与着色剂,配制着色剂浓度高的着色剂分散树脂,即所谓的“着色剂母料”,然后,通过混合该着色剂母料与剩余的粘合树脂以及其他成分,提高着色剂在调色剂中的分散性。作为配制着色剂母料的方法,例如可举出在着色剂合成后,在加热混合未经粉末状态(未经干燥)的含水状态的着色剂(糊状着色剂)与树脂后,进行干燥造粒配制成母料;或加热混合粉末着色剂、水及树脂后,经干燥造粒配制成母料等采用闪蒸(flash)处理的方法。经闪蒸处理确实可以提高着色剂的分散性,但与树脂加热混合后,存在因用于干燥造粒的热量使黄色着色剂的粒子成长的弊端。另外,在进行混合此着色剂母料和树脂或带电控制剂、以及脱模剂的混炼步骤的过程中,因提供超过必要量的热量,而存在使黄色着色剂的粒子进一步成长的弊端。

[0040] 为制造本发明的黄色调色剂,例如可以举出下述制造方法。

[0041] 首先,在配制着色剂母料时,使用糊状着色剂或在其中添加水,在水的存在下加热混合树脂和着色剂,使着色剂分散在树脂中。然后,在将水蒸发以干燥着色剂母料时往往停留在提供必需的最低限热量上,未完全蒸发着色剂母料中的水,在水分残留的状态下,用于随后的步骤(通常为熔融混炼步骤)。通过尽量不向黄色着色剂提供热量来抑制着色剂的成长,可以使微小的着色剂在调色剂粒子中分散。

[0042] 含有水的着色剂母料(含水着色剂母料)的含水量也对调色剂的品质有很大影

响。本发明中所希望的着色剂母料的含水量为 5 ~ 25 质量%，优选为 8 ~ 20 质量%。含水量减少至不足 5 质量%时，导致多余的热量被传递给黄色着色剂，结果可能引起粒子成长的弊端。相反，如果含水量超过 25 质量%，则在混合调色剂的原材料时，由于在装置壁面上出现附着物或不均匀的凝集块等，或在混合机中的投入稳定性降低，因此着色剂难以在调色剂粒子中良好地分散，容易使色彩均一性或带电均一性降低。

[0043] 即，在本发明中，优选至少经过以下步骤来制造调色剂，即在水的存在下加热混合着色剂与粘合树脂的一部分，以获得含水率为 5 ~ 25 质量%的含水着色剂母料的步骤；溶融混炼至少该含水着色剂母料与剩余的粘合树脂，以得到混炼物的溶融混炼步骤；以及粉碎该混合物的粉碎步骤。

[0044] 另外，在含水着色剂母料与其他调色剂材料（粘合树脂、脱模剂、带电控制剂等）的溶融混炼步骤中，混炼树脂温度 T_{mix} (°C) 与粘合树脂的软化点温度 T_m (°C) 优选在满足 $T_{mix} \leq T_m + 20$ 的范围内。通过将混炼树脂温度 T_{mix} 控制在上述的数值范围内，可以防止对黄色调色剂提供过多的热量，并抑制黄色着色剂的粒子成长。采用常用的干燥后的着色剂母料与其他调色剂材料进行混炼时，将混炼树脂温度 T_{mix} 控制在满足 $T_{mix} \leq T_m + 20$ 的范围内极其困难，随着混炼继续进行，使温度上升，可能导致 $T_{mix} > T_m + 20$ 。另外，将温度设定得过低时，树脂粘度高，使混炼本身变得困难。与此相反，如果使用如上所述含水量适度的着色剂母料，则在设定混炼温度或调整螺杆转数等的同时，利用水的汽化热，能够在低温下进行混炼控制。

[0045] 需要说明的是本发明中的“混炼树脂温度 (T_{mix})”是指熔融混炼步骤刚刚结束后的树脂温度，可以通过测定刚刚从混炼机中排出的树脂温度而求得。

[0046] 如果粘合树脂的软化点温度 T_m (°C) 过高，则定影性差；如果过低，则调色剂的保存性变差，因此优选为 $90 \leq T_m \leq 140$ ，更优选为 $95 \leq T_m \leq 130$ 。

[0047] 而且，已知在粘合树脂和着色剂混炼时，或者，在经过着色剂母料的情况下，制造着色剂母料时，通过控制所使用的着色剂的粒度分布，可进一步提高防止上述着色剂粒子成长的效果。本发明中与树脂混炼时着色剂的粒度分布中，个数基准粒度分布中的中值粒径 D 优选为 100nm 或 100nm 以下，而且粒径为 150nm 或 150nm 以上的粒子频率 D_{150} 优选为 12% 或 12% 以下。通过以此粒度分布的着色剂为起始原料，可以进一步发挥母料制造步骤以及调色剂材料溶融混炼步骤中抑制着色剂粒子成长的效果。为了进一步强化本发明的效果，上述粒径分布中的中值粒径 D 更优选为 40 ~ 90nm，粒子频率 D_{150} 更优选为 8% 或 8% 以下。如果 $D_{150} > 12\%$ ，则由于存在大量的大粒子，因此上述大粒子可能成为成长的核，形成相当大的着色剂粒子。因此，优选为尽量不含有大粒径的粒子。另外，如果中值粒径 D 超过 100nm，则由于着色剂本身的粒径过大，因此其透明性与着色力变差。相反，如果 D 为 40nm，则耐气候性存在劣化的倾向，并不优选。

[0048] 对于如上所述制得的黄色调色剂而言，由于黄色着色剂在调色剂粒子中的分散状态比现有情况更细小且均匀，因此可以获得 $106 < b^*$ 的高着色力，同时能够减少黄色着色剂本身在调色剂中的含量。一般而言，由于黄色着色剂的带电性高于其他颜色的着色剂，因此在使用黄色调色剂的显影中，难以使用与其它颜色相同的显影偏压实现与其他颜色大致相同的显影对比度，而由于本发明的黄色调色剂即使减少黄色着色剂的含量也能获得充分的着色力，因此可以通过减少黄色着色剂的含量，将其对带电的影响降至最低限度。由此，

可以实现与其它颜色大致相同的显影对比度,结果,可以使用由与其它颜色通用的显影偏压提供装置施加的显影偏压,能够将图像形成装置简化、小型化。

[0049] 另外,为了控制调色剂的带电性,控制作为调色剂主要部分的粘合树脂的带电性也是重要的。尤其是因为粘合树脂对带电的提高有很大影响,因此有效的方法是使用带电性优良的含聚酯单元的粘合树脂。从带电性和脱模剂分散性方面看来,在本发明的调色剂中使用的含聚酯单元的粘合树脂优选从下列物质中选择的任意一种树脂,(a) 聚酯树脂、(b) 由聚酯单元和乙烯类共聚物单元化学键合而成的杂合树脂、(c) 杂合树脂与乙烯类共聚物的混合物、(d) 聚酯树脂和乙烯类共聚物的混合物、(e) 杂合树脂与聚酯树脂的混合物,或者(f) 聚酯树脂、杂合树脂、及乙烯类共聚物的混合物。

[0050] 而且,上述本发明中使用的粘合树脂在利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的THF(四氢呋喃)可溶成分的分子量分布中,主峰优选在分子量为3,500~30,000的区域中,更优选在分子量为5,000~20,000的区域中,重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 优选为5.0或5.0以上。

[0051] 主峰在分子量不足3,500的区域中时,调色剂的耐热偏移性有变得不充分的倾向。另一方面,主峰在分子量超过30,000的区域中时,不能得到充分的低温定影性,难以适用于高速定影。另外, M_w/M_n 不足5.0时,难以获得良好的耐偏移性。

[0052] 需要说明的是本发明中的“聚酯单元”指来源于聚酯的部分,“乙烯类共聚物单元”指来源于乙烯类共聚物的部分。构成聚酯单元的聚酯类单体可举出多元羧酸成分和多元醇成分。

[0053] 使用含聚酯单元的聚酯树脂作为粘合树脂时,可将多元醇和多元羧酸、羧酸酐或羧酸酯等作为原料单体使用。具体而言,例如,作为2元醇成分,可举出聚氧丙烯(2.2)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(3.3)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯(2.0)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(2.0)-聚氧乙烯(2.0)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(6)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷等双酚A的烯化氧加成物,或者乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,4-丁烯二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双丙甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、双酚A、氢化双酚A等。

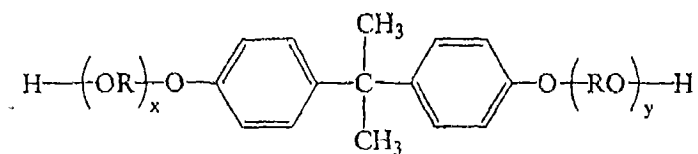
[0054] 作为3元或3元以上的醇成份,例如可举出山梨糖醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、丙三醇、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟甲基苯等。

[0055] 作为酸成分,可举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸及对苯二甲酸之类芳香族二羧酸类或其酸酐;琥珀酸、己二酸、癸二酸及壬二酸之类烷基二羧酸类或其酸酐;由碳原子数为6~12的烷基取代的琥珀酸或其酸酐;富马酸、马来酸及柠康酸之类不饱和二羧酸类或其酸酐。

[0056] 其中,特别优选以下述通式(2)表示的双酚衍生物作为二醇成分,以2元或2元以上的羧酸或其酸酐、或其低级烷基酯组成的羧酸成分(例如富马酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸等)作为酸成分,由上述成分缩聚得到的聚酯树脂作为彩色调色剂具有良好的带电特性,因此是优选的。

[0057] [化 2]

[0058]



[0059] (式中,R表示乙撑基或丙撑基,x、y分别为1或1以上的整数,而且x+y的平均值为2~10。)

[0060] 另外,使用聚酯树脂作为本发明中使用的粘合树脂时,该树脂中也可以具有交联结构。作为用于形成具有交联部位的聚酯树脂的三元或三元以上的多元羧酸成分,例如可举出1,2,4-苯三甲酸、1,2,5-苯三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、以及它们的酸酐或酯化合物。三元或三元以上的多元羧酸的使用量以构成聚酯树脂的单体总量为基准,优选为0.1~1.9mol%。

[0061] 而且,使用具有聚酯单元和乙烯类共聚物单元的杂合树脂作为粘合树脂时,可以期待进一步提高良好的蜡分散性、低温定影性、耐偏移性。本发明中使用的“杂合树脂”指乙烯类共聚物单元和聚酯单元化学键合而成的树脂。具体而言,是指由聚酯单元和含有(甲基)丙烯酸酯等羧酸酯基的单体聚合而成的乙烯类共聚物单元经酯交换反应形成的树脂,优选形成以乙烯类共聚物单元为主干聚合物、以聚酯单元为分枝聚合物的接枝共聚物(或者嵌段共聚物)。另外,本发明中的“杂合树脂成分”指构成上述杂合树脂的成分(即,具有乙烯类共聚物单元和聚酯单元通过化学键合而成的构造的树脂成分)。

[0062] 作为用于生成乙烯类共聚物单元及乙烯类共聚物的乙烯类单体,可以举出以下物质。可以举出苯乙烯;邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯基苯乙烯、3,4-二氯基苯乙烯、间硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对硝基苯乙烯之类苯乙烯衍生物;乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等苯乙烯不饱和单烯烃类;丁二烯、异戊二烯等不饱和多烯类;氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯等卤代乙烯类;醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯之类脂肪族单羧酸 α -亚甲酯类;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸苯酯之类丙烯酸酯类;乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚等乙烯基醚类;乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙基酮等乙烯基酮类;N-乙烯基吡咯、N-乙烯基呋唑、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮等N-乙烯基化合物;乙烯基萘类;丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺之类丙烯酸衍生物或甲基丙烯酸衍生物等。

[0063] 还可以举出马来酸、柠康酸、衣康酸、链烯基琥珀酸、富马酸、中康酸之类不饱和二元酸;马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、链烯基琥珀酸酐之类不饱和二元酸酐;马来酸甲基半酯、马来酸乙基半酯、马来酸丁基半酯、柠康酸甲基半酯、柠康酸乙基半酯、柠康酸丁基

半酯、衣康酸甲基半酯、链烯基琥珀酸甲基半酯、富马酸甲基半酯、中康酸甲基半酯之类不饱和和二元酸的半酯；马来酸二甲酯、富马酸二甲酯之类不饱和和二元酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、桂皮酸之类 α ， β - 不饱和酸；巴豆酸酐、桂皮酸酐之类 α ， β - 不饱和酸酐、上述 α ， β - 不饱和酸与低级脂肪酸的酸酐；链烯基丙二酸、链烯基戊二酸、链烯基己二酸，上述酸的酸酐及上述酸的单酯等具有羧基的单体。

[0064] 另外，还可以举出丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯之类丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类；4-(1- 羟基 -1- 甲基丁基) 苯乙烯、4-(1- 羟基 -1- 甲基己基) 苯乙烯之类具有羟基的单体。

[0065] 在本发明的调色剂中，粘合树脂的乙烯类共聚物单元也可以由具有 2 个或 2 个以上乙烯基的交联剂交联而成的交联结构。作为此时使用的交联剂，作为芳香族二乙烯基化合物，例如可以举出二乙烯基苯、二乙烯基萘；作为由烷基链连接的二丙烯酸酯化合物类，例如，可以举出二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,3- 丁二醇酯、二丙烯酸 1,4- 丁二醇酯、二丙烯酸 1,5- 戊二醇酯、二丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯以及将以上化合物的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯得到的化合物；作为用含有醚键的烷基链连接的二丙烯酸酯化合物类，例如有二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯、聚乙二醇 #600 二丙烯酸酯、二丙烯酸双丙甘醇酯以及将以上化合物的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯得到的化合物；作为用含有芳香族基团和醚键的链连接的二丙烯酸酯化合物类，例如有聚氧乙烯 (2)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯 (4)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷二丙烯酸酯以及将以上化合物的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯得到的化合物。

[0066] 作为多官能的交联剂，可以举出季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、低聚丙烯酸酯以及将以上化合物的丙烯酸酯替换为甲基丙烯酸酯得到的化合物；三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基三 (苯六甲酸) 酯。

[0067] 作为制造本发明的乙烯类聚合物时使用的聚合引发剂，例如可以举出 2,2'- 偶氮二异丁腈、2,2'- 偶氮二 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)、2,2'- 偶氮二 (-2,4- 二甲基戊腈)、2,2'- 偶氮二 (2- 甲基丁腈)、二甲基 -2,2'- 偶氮二异丁腈、1,1'- 偶氮二 (1- 环己腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)- 异丁腈、2,2'- 偶氮二 (2,4,4- 三甲基戊烷)、2- 苯基偶氮 -2,4- 二甲基 -4- 甲氧基戊腈、2,2'- 偶氮二 (2- 甲基丙烷)、过氧化甲乙酮、过氧化乙酰丙酮、过氧化环己酮之类酮过氧化物；2,2- 二 (叔丁基过氧) 丁烷、叔丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、1,1,3,3- 四甲基丁基氢过氧化物、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯烯基、过氧化二枯烯基、 α ， α' - 二 (叔丁基过氧异丙基) 苯、过氧化异丁基、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、3,5,5- 三甲基己酰基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化间甲苯酰、二异丙基过氧化二碳酸酯、二 -2- 乙基己基过氧二碳酸酯、二正丙基过氧二碳酸酯、二 -2- 乙氧基乙基过氧碳酸酯、二甲氧基异丙基过氧二碳酸酯、二 (3- 甲基 -3- 甲氧基丁基) 过氧碳酸酯、乙酰基环己基磺酰基过氧化物、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧 2- 乙基己酸酯、叔丁基过氧月桂酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、二叔丁基过氧间苯二甲酸酯、叔丁基过氧烯丙基碳酸酯、叔戊基过氧 2- 乙基己酸酯、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、二叔丁基过氧壬二酸酯。

[0068] 作为合成杂合树脂中的聚酯单元时使用的酸成分和醇成分,可以采用合成上述聚酯树脂时使用的酸成分及醇成分。

[0069] 作为能够调制本发明调色剂中使用的杂合树脂的制造方法,例如可举出下述(1)~(6)中给出的制造方法。

[0070] (1)在分别制造乙烯类聚合物和聚酯树脂后,以少量的有机溶剂进行溶解・膨润,添加酯化催化剂和醇,经加热进行酯交换反应,合成杂合树脂。

[0071] (2)在制造乙烯类共聚物单元后,在其存在下制造聚酯单元及杂合树脂成分的方法。杂合树脂通过乙烯类共聚物单元(也可根据需要添加乙烯类单体)和聚酯单体(醇、羧酸)以及/或聚酯的反应来制得。此时也可适当使用有机溶剂。

[0072] (3)在制造聚酯单元后,在其存在下制造乙烯类共聚物单元及杂合树脂成分的方法。杂合树脂成分通过聚酯单元(也可根据需要添加聚酯单体)和乙烯类单体以及/或者乙烯类共聚物单元之间的反应而制得。

[0073] (4)在制造乙烯类共聚物单元及聚酯单元后,在其聚合物单元存在下,通过添加乙烯类单体以及/或者聚酯单体(醇、羧酸)来制造杂合树脂成分。此时也可适当使用有机溶剂。

[0074] (5)制造杂合树脂成分以后,通过添加乙烯类单体以及/或者聚酯单体(醇、羧酸)进行加聚以及/或者缩聚反应,制造乙烯类共聚物单元以及聚酯单元。此时,该杂合树脂成分可以使用采用上述(2)~(4)的制造方法制得的杂合树脂,根据需要,也可以使用通过公知的制造方法制成的杂合树脂。而且,可以适当使用有机溶剂。

[0075] (6)通过混合乙烯类单体以及聚酯单体(醇、羧酸)连续进行加聚以及/或者缩聚反应,制造乙烯类共聚物单元、聚酯单元以及杂合树脂成分。而且,可以适当使用有机溶剂。

[0076] 上述(1)~(5)的制造方法中,乙烯类共聚物单元以及/或者聚酯单元可以使用多种具有不同分子量、交联度的聚合物单元。

[0077] 需要说明的是在本发明的黄色调色剂中含有的粘合树脂也可使用上述聚酯和乙烯类共聚物的混合物、上述杂合树脂和乙烯类共聚物的混合物、上述聚酯树脂和上述杂合树脂的混合物、或者上述聚酯树脂、杂合树脂和乙烯类共聚物的混合物。优选含有杂合树脂。

[0078] 本发明的调色剂中含有的粘合树脂的玻璃化温度优选为40~90℃,更优选为45~85℃。树脂的酸值优选为1~40mgKOH/g。

[0079] 另外,在本发明的黄色调色剂中,也可以使用公知的带电控制剂。例如,可以举出有机金属配位化合物、金属盐、螯合物、单偶氮金属配位化合物、乙酰丙酮金属配位化合物、羟基羧酸金属配位化合物、多羧酸金属配位化合物、多羟基金属配位化合物等。除此之外,还可举出羧酸的金属盐、羧酸酐、酯类等羧酸衍生物或芳香类化合物的缩合物等。另外,还可使用双酚类、杯芳烃等酚类衍生物等。在上述带电控制剂中,从带电性方面考虑,优选使用芳香族羧酸的金属化合物。

[0080] 本发明中使用的带电控制剂相对于100质量份的粘合树脂,其含量为0.2~10质量份,优选为0.3~7质量份。其原因在于含量不足0.2质量份时不能实现提高带电量的效果,而大于10质量份时环境变化变大。

[0081] 本发明的黄色调色剂中也可含有以下列举的脱模剂。可以举出低分子量聚乙烯、

低分子量聚丙烯、烯烃共聚物、微晶蜡、石蜡、费-托法合成蜡等脂肪族烃蜡；氧化聚乙烯蜡等脂肪族烃蜡的氧化物；脂肪族烃蜡的嵌段共聚物；巴西棕榈蜡、二十二烷酸二十二烷基酯、褐煤酸酯蜡等以脂肪酸酯为主成分的蜡；以及脱氧巴西棕榈蜡等脂肪酸酯部分或全部脱氧化得到的蜡等。

[0082] 另外，还可举出二十二烷酸单甘油酯等脂肪酸和多元醇的部分酯化物；植物性油脂经氢化反应得到的含有羟基的甲基酯类化合物等。特别优选使用的蜡为分子链短而且立体障碍少、移动性优良的石蜡、聚乙烯、费-托法合成蜡等脂肪族烃蜡。

[0083] 脱模剂的分子量分布中，主峰优选出现在分子量为 350 ~ 2400 的区域，更优选出现在 400 ~ 2000 的区域。通过使其满足该分子量分布，可以赋予调色剂优选的热特性。

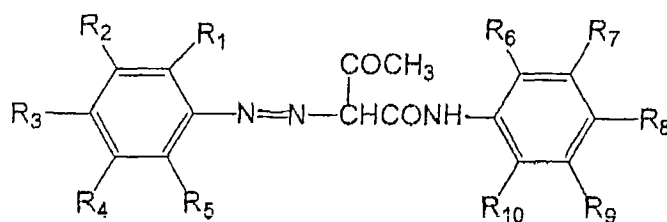
[0084] 在本发明中使用的脱模剂利用差示热分析 (DSC) 测定的吸热曲线中，在温度为 30 ~ 200℃ 的范围内具有 1 个或多个吸热峰，该吸热峰中最大吸热峰的温度 T_{sc} 优选在 $60^{\circ}\text{C} < T_{sc} < 110^{\circ}\text{C}$ 的范围内、更优选在 $70^{\circ}\text{C} < T_{sc} < 90^{\circ}\text{C}$ 的范围内。如果 T_{sc} 为 60℃ 或 60℃ 以下，则调色剂的结块特性变差；如果为 110℃ 或 110℃ 以上，则从节能方面考虑，不能充分进行低温定影。

[0085] 本发明中使用的脱模剂的添加量相对于粘合树脂 100 质量份为 1 ~ 10 质量份，优选为 2 ~ 8 质量份。添加量低于 1 质量份时，由于添加量少，因此熔融时为了使脱模剂从调色剂表面渗出以发挥其脱模性，必须施加相当大的热量和压力。相反，如果超过 10 质量份，则由于调色剂中的脱模剂过多，因此导致透明性或带电特性变差，并不优选。

[0086] 如上所述，粘合树脂、着色剂及脱模剂互相之间的带电性有很大的差异，因此通过控制在调色剂中占大部分的粘合树脂的带电性以调整调色剂的带电性是关键问题。同时，尽量减少黄色着色剂的添加量，将黄色着色剂的带电性对调色剂的影响降至最低限度，使其与其它颜色调色剂的带电性相同也是有效的方法。因此，本发明中使用的黄色调色剂的着色剂优选着色力高、在颜料合成以后因分子量较低而粒径较小、并含有偶氮基的着色剂。例如，如果采用单偶氮染料，则可以举出 C. I. 颜料黄 1、2、3、5、6、65、73、74、75、97、98、120、151、168、169、191、194 等。其中，优选使用具有以下述式 (3) 表示的结构物质，例如 C. I. 颜料黄 74、97、194。

[0087] [化 3]

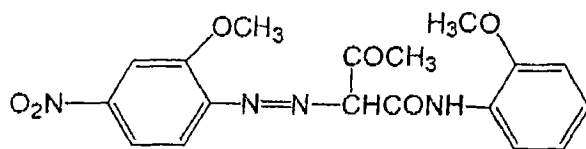
[0088]



[0089] (式中， $R_1 \sim R_5$ 中至少有 1 个为 $-\text{OCH}_3$ ，余下的表示从 $-\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及 $-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ 中选择的基团。 $R_6 \sim R_{10}$ 表示从 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中选择的基团。另外， R_8 和 R_9 之间也可形成 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 。)

[0090] 以上述式 (3) 表示的着色剂中，特别优选使用具有下述结构的 C. I. 颜料黄 74。

[0091]



[0092] 需要说明的是相对于 100 质量份粘合树脂,着色剂的使用量为 1 ~ 10 质量份,优选为 3 ~ 8 质量份。

[0093] 另外,如上所述,制造本发明的调色剂时,在制得着色剂母料后与其它调色剂材料混合时,作为起始原料的着色剂在粉末状态及含水糊料状态下的中值粒径优选为 100nm 或 100m 以下(更优选为 40 ~ 90nm),个数粒径分布中粒径为 150nm 或 150nm 以上的粒子频率 D150 优选为 12%或 12%以下(更优选为 8%或 8%以下)。

[0094] 即,作为制造粉末状态下的亮度 L^* 满足 $L^* > 87$ 、且色度 b^* 满足 $106 < b^* < 120$ 的本发明黄色调色剂的优选方法之一,可以举出在着色剂中使用上述含有单偶氮基团的颜料(单偶氮颜料),并经特定的母料化步骤制造调色剂的方法。此处的母料化步骤指在部分粘合树脂中均匀分散着色剂并加热混和时,将对材料施加的热量控制在最低限度以抑制着色剂的粒子成长,制造含水量在特定范围(5 ~ 25 质量%,优选为 8 ~ 20 质量%)内的含水母料。

[0095] 然后,对本发明黄色调色剂的制造顺序进行说明。

[0096] 本发明的黄色调色剂可优选以含有以下步骤的制造方法进行制造,即,混合调色剂的原料(内添加剂)的原料混合步骤;熔融混炼在原料混合步骤中混合得到的原料,并分散着色剂等,由此获得着色树脂组合物的熔融混炼步骤;冷却获得的着色树脂组合物的冷却步骤;以及将冷却后的树脂组合物粉碎至规定粒径的粉碎步骤。

[0097] 首先,在原料混合步骤中,至少称量并配合规定量的树脂及上述含水着色剂母料,混合成调色剂内添加剂。作为混合装置之一例,有双锥形混合机、V 型混合机、鼓式混合机、超级混合机、亨舍尔混合机、诺塔(固体)混合机等。

[0098] 然后,通过熔融混炼在上述原料混合步骤中混合得到的调色剂原料,使树脂类物质熔融,并在其中分散着色剂等。此熔融混合步骤中可使用例如加压捏和机、班伯里混合机等分批式混炼机、或连续式混炼机。近年来,从可以进行连续生产等优点方面考虑,单螺杆或双螺杆挤出机已成为主流,例如,通常使用神户制钢所公司制 KTK 型双螺杆挤出机、东芝机械公司制 TEM 型双螺杆挤出机、KCK 公司制双螺杆挤出机、Buss 公司制捏合机等。需要说明的是如上所述,此时为抑制着色剂粒子的成长、使着色剂在调色剂中具有良好的分散状态,优选将混炼树脂温度 T_{mix} 设定为“粘合树脂的软化点温度 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ”或“粘合树脂的软化点温度 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ”以下。而且,在熔融混炼后,将通过熔融混炼调色剂原料而得到的着色剂树脂组合物用双辊磨等进行轧制,并经水冷等冷却步骤进行冷却。

[0099] 然后,通常将上述冷却步骤中得到的着色树脂组合物的冷却物经粉碎步骤粉碎成所期望的粒径。在粉碎步骤中,首先以粉碎机、锤击式粉碎机、Feathermill 等进行粗粉碎,然后,再以川崎重工业公司制 Krypton System、日清 Engineering 公司制 Super Rotor 等进行进一步粉碎。然后,根据需要使用惯性分级方式的 Elbow Jet(日铁矿业公司制)、离心力分级方式的 Turbo Plex(HOS OKAWA MICRON 公司制)等分级机等的筛分机进行分级,获得重均粒径为 3 ~ 11 μm 的分级产品。此时,也可根据需要以表面改性步骤进行表面改性,即进行球形化处理,得到分级产品。作为用于此表面改性的装置,可以举出例如奈良机械制

作所制的 Hybridization System、HOSOKAWA MICRON 公司制的 Mechanofusion System 等。另外,也可根据需要使用风力式筛 Hibolta(新东京机械公司制)等筛分机。

[0100] 在上述得到的粉碎产品或分级产品,即调色剂粒子中,可根据需要混合公知的外添加剂,得到本发明的调色剂。在调色剂粒子中外添加处理外添加剂的方法如下所述。在粉碎或分级得到的调色剂粒子中,配合规定量的氧化硅、氧化钛等外添加剂,并使用亨舍尔混合机或超级混合机等可对粉末施加剪切力的高速搅拌机作为外添加机,通过搅拌混合制得调色剂。

[0101] 作为在调色剂粒子中混合的外添加剂,可以使用迄今公知的物质,无特别限定,其中,作为本发明优选使用的物质,可举出流动化剂。该流动化剂只要是通过添加在调色剂粒子中而能够使其流动性比添加前有所增加的物质即可,可以使用任意物质。例如,可使用以下的全部物质,1,1-二氟乙烯微粉、聚四氟乙烯微粉等氟类树脂粉末、氧化钛微粉、氧化铝微粉、湿法二氧化硅、干法二氧化硅等微粉二氧化硅、以及它们经硅烷偶合剂、钛偶合剂、硅油等进行了表面处理的物质。

[0102] 例如,干法二氧化硅为经过硅卤化物的蒸汽相氧化而生成的微粉,即被称为所谓干法二氧化硅或热解法二氧化硅,通过目前公知的技术制造而成。例如,利用四氯化硅气体在氢氧焰中的加热分解氧化反应而制得,基础反应式如下所示。

[0103] $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$

[0104] 另外,在此制造步骤中,例如也可以通过将氯化铝或氯化钛等其它的金属卤化物与硅卤化物一同使用,得到氧化硅与其它金属氧化物的复合微粉,该复合微粉也包括在外添加剂内。该粒径作为平均一次粒径,优选在 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的范围内。特别优选使用平均一次粒径为 $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的氧化硅微粉。

[0105] 另外,更优选使用对该硅卤化物经蒸汽相氧化生成的氧化硅微粉体实施疏水化处理得到的处理氧化硅微粉体。在该处理氧化硅微粉体中,特别优选甲醇疏水化度的数值在 $30 \sim 80$ 范围内的氧化硅微粉体。

[0106] 作为疏水化方法,可以举出以与氧化硅微粉体反应或物理吸附的有机硅化合物等进行化学处理而赋予其疏水性的方法。

[0107] 作为上述有机硅化合物,例如有六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机基甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、丙烯酸三有机基甲硅烷酯、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、1,3-二乙基四甲基二硅氧烷、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷以及每 1 分子中含有 $2 \sim 12$ 个硅氧烷单元、并且在位于末端的单元上每 1 个 Si 上结合有羟基的二甲基聚硅氧烷等。上述物质可以使用 1 种、或 2 种或 2 种以上的混合物。另外,在本发明中也可以使用含有氨基的偶合剂或硅油作为处理剂。

[0108] 本发明中使用的流动化剂经 BET 法测定的氮吸附比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,可以得到良好的结果。相对于 100 质量份的调色剂,流动化剂的使用量可以为 $0.01 \sim 8$ 质量份,优选为 $0.1 \sim 4$ 质量份。

[0109] 将本发明的调色剂作为双组分显影剂使用时,可将调色剂与磁性载体混合使用。

作为磁性载体,例如可举出表面氧化或未氧化的铁、锂、钾、镁、镍、铜、锌、钴、锰、铬、稀土类金属离子、它们的合金微粒、氧化物微粒及铁酸盐等。上述磁性载体微粒的表面被树脂覆盖的被覆载体特别优选用于对显影套筒施加交流偏压的显影法。作为被覆方法,可以使用目前公知的方法,例如使将树脂等被覆材料溶解或悬浊于溶剂中制成的涂布液附着在磁性载体芯微粒表面的方法,将磁性载体芯粒子与被覆材料以粉末形式进行混合的方法等。

[0110] 作为磁性载体芯粒子表面的被覆材料,可以举出硅树脂、聚酯树脂、苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛、氨基丙烯酸酯树脂。上述物质可以单独使用,也可以多种混合使用。上述被覆材料的处理量相对于载体芯粒子优选为 0.1 ~ 30 质量% (优选为 0.5 ~ 20 质量%)。上述载体的重均粒径优选为 10 ~ 100 μm ,更优选为 20 ~ 70 μm 。

[0111] 混合本发明的调色剂和磁性载体配制双组分显影剂时,此混合比率按显影剂中的调色剂浓度计为 2 ~ 15 质量%、优选为 4 ~ 13 质量%时,通常可得到良好的结果。调色剂浓度不足 2 质量%时,图像浓度容易降低;如果超过 15 质量%,则容易发生灰雾或机内飞散。

[0112] 另外,上述黄色调色剂也可适用于非磁性单组分显影。

[0113] 本发明的黄色调色剂可以用于目前公知的电摄影装置等图像形成装置,没有特别限定,但优选用于下述图像形成装置,即至少含有承载静电潜像的像承载体、使该像承载体带电的带电装置、在通过该带电装置带电后的像承载体上形成静电潜像的潜像形成装置、将在上述像承载体上形成的静电潜像显影形成调色剂像的显影装置的图像形成装置,其中,该显影装置具有采用黄色调色剂进行显影的显影装置 A、和采用黄色调色剂以外的调色剂进行显影的显影装置 B、和显影时施加显影偏压的显影偏压提供装置,并且以该显影装置 A 进行显影时的显影偏压和以该显影装置 B 进行显影时的显影偏压通过共同的显影偏压提供装置进行施加。

[0114] 由于本发明的黄色调色剂为彩色调色剂,因此可与品红、青色、以及根据需要与黑色的调色剂一同用于全色图像形成装置。此处的全色图像形成装置中具有每个颜色调色剂各自的包含潜像承载体、带电装置、潜像形成装置及显影装置的单元,在各颜色的潜像承载体上形成各种颜色的调色剂像,并通过将其重叠转印并定影在转印材料上而获得全色图像,即所谓的串联式装置。另外,也可使用对应于在一个潜像承载体上使用的调色剂数的多个显影装置,在潜像承载体上形成各色的调色剂像,并将其依次重叠转印至中间转印体,然后通过将转印在中间转印体上的调色剂像转印至转印材料上来获得全色图像。另外,当然也可与上述颜色以外的其它颜色调色剂共同使用。

[0115] 此处,由于本发明的黄色调色剂可与其它颜色的调色剂具有相同程度的带电性,因此可以统一各颜色显影装置中使用的显影偏压,能够减少所需电源。即,如上所述,各颜色的显影装置可以通过由共同的显影偏压提供装置施加的显影偏压进行显影。因此,可以促进图像形成装置构成的简化和小型化,所以是优选的。

[0116] 另外,本发明的黄色调色剂也可适用于下述图像形成装置,该图像形成装置包含承载静电潜像的像承载体、使该像承载体带电的带电装置、在通过该带电装置带电后的像承载体上形成静电潜像的潜像形成装置、以黄色调色剂显影在上述像承载体上形成的静电潜像以形成黄色调色剂像的显影装置、使该黄色调色剂像转印在转印材料上的转印装置、

旋转加热部件及与该旋转加热部件压接的旋转加压部件,并具有将上述黄色调色剂像加热加压定影在转印材料上的定影装置,其中,在该定影装置中,上述旋转加压部件经由上述转印材料、以 490 ~ 980N/m 的线压压接旋转加热部件。即,由于本发明的黄色调色剂即使在采用轻压定影的定影方式时也可形成颜色再现性优良的图像,因此也可优选用于采用线压低于上述装置的定影装置的图像形成装置。

[0117] 下面说明本发明中使用的各物性测定方法。

[0118] 1) 脱模剂及调色剂的最大吸热峰的测定

[0119] 调色剂的最大吸热峰使用差示扫描量热计(DSC 测定装置)、DSC-7(Perkin Elmer 公司制)或 DSC2920(TA Instruments Japan 公司制),并基于 ASTM D3418-82 进行测定。

[0120] 精密称量测定样品 5 ~ 20mg、优选为 10mg。将其放置于铝盘中,并使用空铝盘作为对照,在 30 ~ 200℃、升温速度为 10℃/min 的测定范围内,在常温常湿下进行测定。测定时的温度曲线如下所示。调色剂的最大吸热峰为在升温 II 的过程中,在表示粘合树脂的玻璃化温度 T_g 的吸热峰以上的区域内从基线起算的高度最高的峰。

[0121] 温度曲线:升温 I(30℃ ~ 200℃,升温速度 10℃/min)

[0122] 降温 I(200℃ ~ 30℃,降温速度 10℃/min)

[0123] 升温 II(30℃ ~ 200℃,升温速度 10℃/min)

[0124] 2) 脱模剂的分子量测定

[0125] 装置:GPC-150C(Waters 公司)

[0126] 柱:GMH-HT30cm、2 连(东曹公司制)

[0127] 温度:135℃

[0128] 溶剂:邻二氯苯(添加 0.1 质量%紫罗兰醇)

[0129] 流速:1.0ml/min

[0130] 样品:注入 0.4ml 0.15 质量%的蜡

[0131] 在上述条件下进行测定,在计算蜡的分子量时,使用通过单分散聚苯乙烯标准样品制作的分子量校准曲线。并且,基于从 Mark-Houwink 粘度式导出的换算式,进行聚乙烯换算,由此计算脱模剂的分子量。

[0132] 3) 通过 GPC 进行调色剂及粘合树脂的分子量分布测定

[0133] 如下所述,通过 GPC 测定的调色剂及粘合树脂中树脂成分的分子量分布可以使用将调色剂和粘合树脂溶于 THF 溶剂得到的 THF 可溶成分,利用 GPC 进行测定。

[0134] 即,将调色剂加入 THF 中,放置数小时后,充分振荡,使其与 THF 充分混合(直至样品的聚结体消失),然后再静置 12 小时或 12 小时以上。此时,样品在 THF 中的放置时间为 24 小时或 24 小时以上。然后,使其通过样品处理过滤器(孔径尺寸 0.45 ~ 0.5 μm 、例如可以采用 MAISHORIDISK H-25-5(东曹公司制),EKICRODISK25CR(GELMAN SCIENCES JAPAN 公司制)等),将得到的滤液作为 GPC 样品。另外,将样品浓度调整至树脂成分为 0.5 ~ 5mg/ml。

[0135] 以上述方法制备的样品的 GPC 测定如下进行。在 40℃ 的加热室中使柱稳定,使作为溶剂的四氢呋喃(THF)以每分钟 1ml 的流速流入上述温度下的柱内,注入约 50 ~ 200 μl 样品进行测定。在测定样品的分子量时,用根据数种单分散聚苯乙烯标准样品制作的检量

线的对数值和计数值（保留时间）之间的关系，算出样品具有的分子量分布。作为用于绘制检量线的聚苯乙烯标准样品，可以采用例如东曹公司或 Pressure Chemical Co. 生产的分子量为 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^4 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 的产品，使用至少 10 点左右的聚苯乙烯标准样品是适当的。检测器使用 RI（折射率）检测器。

[0136] 作为柱，为确实测定 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ 的分子量区域，可以组合使用多根市售的聚苯乙烯凝胶柱，例如可举出昭和电工公司制 ShodexGPC KF-801、802、803、804、805、806、807 的组合，或 Waters 公司制的 μ -styragel500、 10^3 、 10^4 、 10^5 的组合。

[0137] 4) 调色剂粒度分布的测定

[0138] 在本发明中，调色剂的平均粒径及粒度分布使用 Coulter CounterTA-II 型（Coulter 公司制）进行测定，也可使用 Coulter Multisizer（Coulter 公司制）进行测定。电解液使用以 1 级氯化钠配制的 1% NaCl 水溶液。此类电解液可使用例如 ISOTON R-II（Coulter Scientific Japan 公司制）。测定方法为：在 100 ~ 150ml 上述电解水溶液中加入 0.1 ~ 5ml 作为分散剂的表面活性剂，优选加入烷基苯磺酸盐，然后加入 2 ~ 20mg 测定样品。将混悬了样品的电解液在超声波分散器中进行约 1 ~ 3 分钟的分散处理，使用上述测定装置，以 100 μ m 的孔径，测定粒径为 2.00 μ m 或 2.00 μ m 以上的调色剂的体积、个数，计算体积分布和个数分布。由此求出从本发明的体积分布求得的重均粒径（D4）（以各通道的中央值作为每个通道的代表值）。

[0139] 可使用以下 13 个通道，即 2.00 ~ 2.52 μ m；2.52 ~ 3.17 μ m；3.17 ~ 4.00 μ m；4.00 ~ 5.04 μ m；5.04 ~ 6.35 μ m；6.35 ~ 8.00 μ m；8.00 ~ 10.08 μ m；10.08 ~ 12.70 μ m；12.70 ~ 16.00 μ m；16.00 ~ 20.20 μ m；20.20 ~ 25.40 μ m；25.40 ~ 32.00 μ m；32.00 ~ 40.30 μ m。

[0140] 5) 粉末状态的 L^* 以及 b^* 的测定

[0141] 粉末状态的黄色调色剂的 L^* 以及 b^* 使用基于 JIS Z-8722 的分光式色差计“SE-2000”（日本电色工业公司制），光源采用 C 光源、在 2 度视野内进行测定。测定按附带的操作说明书进行，为符合标准版的标准，可在任选的粉末测定用池中引入 2mm 厚、直径为 30mm 的玻璃，在该状态下进行测定。更具体而言，在上述分光式色差计的粉末样品用样品台（附加装置）上，设置填充了样品粉体的池，在该状态下进行测定。需要说明的是在将池设置于粉末样品用样品台上之前，相对于池的内部容积填充 80% 或 80% 以上的粉末样品，在振动台上施加 30 秒 1 次 / 秒的振动，然后测定 L^* 以及 b^* 。

[0142] 6) 树脂的软化点测定方法

[0143] 按照 JIS K 7210，利用下降式流动试验仪进行测定。具体的测定方法如下所述。使用下降式流动试验仪（岛津制作所制），以 6°C/min 的升温速度加热 1cm³ 的样品，同时通过柱塞施加 1960N/m² (20kg/cm²) 的负重，使其从直径为 1mm、长度为 1mm 的喷嘴挤出，由此绘制柱塞下降量（流动值）- 温度曲线，设此 S 型曲线的高为 h 时，以 h/2 对应的温度（树脂流出一半时的温度）为树脂的软化点（Tm）。

[0144] 7) 着色剂的粒度测定方法

[0145] 以 4 : 6 的比例将颜料和非离子型表面活性剂夹在玻璃板（Hoover 研磨机）中进行混合分散（JIS K 5101）。将此表面活性剂和颜料的混合分散液用水稀释成颜料浓度为 5

质量%，使用超声波混合 5 分钟后，进行动态光散射式粒径分布测定（（株）堀场制作所制 LB-500），求得中值粒径和粒度分布（个数基准）。需要说明的是在测定糊状颜料的粒度时，尽量在 60℃ 下进行真空除气，以避免加热，将制成的干燥颜料作为测定样品。

[0146] 下面，列举实施例，对本发明进行更具体地说明，但本发明并不限于下述实施例。

[0147] < 杂合树脂制造例 >

[0148] 作为用于形成乙烯类共聚物单元的单体，将 2.0mol 苯乙烯、0.21mol 丙烯酸 2- 乙基己酯、0.14mol 富马酸、0.03mol α - 甲基苯乙烯的二聚体、0.05mol 过氧化二枯基装入滴液漏斗中。另外，作为用于形成聚酯树脂单元的单体，将 7.0mol 聚氧丙烯 (2.2)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、3.0mol 聚氧乙烯 (2.2)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、3.0mol 对苯二甲酸、1.9mol 偏苯三酸酐、5.0mol 富马酸以及 0.2g 氧化二丁基锡加入 4 升的玻璃制四口烧瓶中，并安装温度计、搅拌棒、冷凝器以及氮气导管，置于覆套式电阻加热器内。然后，将烧瓶内部经氮气交换后，在搅拌下缓慢升温，在 145℃ 的温度下边搅拌，边用 4 小时由上述滴液漏斗滴加乙烯类单体及聚合引发剂。将其升温至 200℃，反应 4 小时后得到杂合树脂 (Tm = 110℃)。通过 GPC 测定的分子量测定结果如表 1 所示。

[0149] < 聚酯树脂制造例 > 将 3.6mol 聚氧丙烯 (2.2)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、1.6mol 聚氧乙烯 (2.2)-2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、1.7mol 对苯二甲酸、1.4mol 偏苯三酸酐、2.4mol 富马酸以及 0.12g 氧化二基丁锡加入 4 升的玻璃制四口烧瓶中，安装温度计、搅拌棒、冷凝器以及氮气导管，置于覆套式电阻加热器内。在氮气气氛中、215℃ 下反应 5 小时，得到聚酯树脂 (Tm = 105℃)。通过 GPC 测定的分子量测定结果如表 1 所示。

[0150] < 苯乙烯 - 丙烯酸树脂树脂制造例 >

- [0151] • 苯乙烯 70 质量份
- [0152] • 丙烯酸正丁酯 24 质量份
- [0153] • 马来酸一丁酯 6 质量份
- [0154] • 过氧化二叔丁基物 1 质量份

[0155] 在 4 烧瓶内边搅拌 200 质量份的二甲苯，边使用氮气充分置换容器内的气体，升温至 120℃，然后用 3.5 小时滴加上述各成分。然后在二甲苯回流后结束聚合，减压下蒸馏除去溶剂，得到苯乙烯 - 丙烯酸树脂 (Tm = 105℃)。通过 GPC 测定的分子量测定结果如表 1 所示。

[0156] [表 1]

[0157]

	分子量测定结果 (GPC)			
	Mw (× 10 ³)	Mn (× 10 ³)	Mp (× 10 ³)	Mw/Mn
杂合树脂	82.0	3.2	15.5	25.6
聚酯树脂	26.5	3.5	7.5	7.6

	分子量测定结果 (GPC)			
	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mp ($\times 10^3$)	Mw/Mn
苯乙烯-丙烯酸树脂	80.4	6.7	10.0	12.0

[0158] < 实施例 1 >

[0159] 从含有 70 质量份杂合树脂和 P. Y. (颜料黄) 74 的颜料浆液中除去一定程度的水, 进行合成后, 使用 100 质量份未经过任何干燥步骤得到的、固形成分为 30 质量% 的糊状颜料 (残留物的 70% 为水), 制成含水黄色母料 (第一混炼步骤)。

[0160] 首先, 将上述原料装入捏合型混合机中, 边混合, 边在不加压的条件下进行升温。在达到最高温度 (必然取决于糊料中溶剂的沸点。此情况下为 80 ~ 100℃ 左右) 时, 水相 (颜料浆液) 中的颜料分配或移行至熔融树脂相中, 经过确认后, 继续进行 15 分钟 90 ~ 100℃ 的加热溶融混炼, 使糊料中的颜料充分地移行至熔融树脂相中。然后, 在停止搅拌并排出热水后, 在不加热的条件下混合 10 分钟, 蒸馏除去水分后进行冷却, 并使用 Pinmill 粉碎至约 1mm 左右, 得到含水黄色母料。此含水黄色母料的含水量为 15 质量%、颜料成分为 30 质量%、树脂成分为 55 质量%。

[0161] 然后, 按下述处方、用亨舍尔混合机充分地进行预混合, 在双螺杆挤出混炼机中进行溶融混炼 (第二混炼), 使刚从混炼机中排出的混炼树脂温度达到 120℃ (= T_m+10℃)

[0162] • 上述杂合树脂 (T_m = 110℃) 86.25 质量份

[0163] • 精制正构石蜡 (最大吸热峰温度 78℃) 4 质量份

[0164] • 3,5- 二叔丁基水杨酸铝化合物 2 质量份

[0165] • 上述含水黄色母料 (颜料成分 30 质量%) 25 质量份

[0166] 得到的混炼物冷却后, 使用锤击式粉碎机, 将其粗粉碎至粒径约为 1 ~ 2mm 左右, 然后, 以喷射气流式微粉碎机微粉碎至粒径为 20 μm 或 20 μm 以下。然后, 将得到的微粉碎物用分级装置 (elbow jet 分级机) 分级, 得到黄色调色剂母粒 1 (分级品)。得到的分级品的带电率如下进行评价。

[0167] [分级品的带电率测定]

[0168] 称量 3.5g 分级品和 46.5g 表面被覆了硅树脂的磁性铁酸盐载体粒子 (Mn-Mg 铁酸盐; 平均粒径 45 μm), 放入 50ml 的聚乙烯瓶中, 在常温低湿环境下 (23℃ /5%) 静置 18 小时或 18 小时以上。然后, 使用 Yayoi 式振荡器 (型号 :YS-LD) 以 200rpm 的转速进行振荡, 分别得到振荡 2 分钟和振荡 30 分钟的产品。此时的振荡角度为在以振荡器的正上方 (垂直) 0 度时, 使振荡支柱向前方振荡 15 度、向后方振荡 20 度。将聚乙烯瓶固定在安装于支柱前方的固定用夹具 (样品瓶的盖固定在支柱中心的延长线上) 上。制得的各样品与下述调色剂摩擦带电量的测定方法同样地用图 1 所示的摩擦带电量测定装置进行测定, 并用下式计算带电率。

[0169] 带电率 (%) = { (振荡 2 分钟的样品的摩擦带电量) / (振荡 30 分钟的样品的摩擦带电量) } × 100

[0170] 得到的带电率按照以下的评价项目进行评价。

[0171] A:75%或75%以上

[0172] B:65%或65%以上、不足75%

[0173] C:55%或55%以上、不足65%

[0174] D:40%或40%以上、不足55%

[0175] E:不足40%

[0176] 评价结果如表3所示。由此可知黄色调色剂母粒1的带电性良好。

[0177] 相对于100质量份上述黄色调色剂母粒1,用亨舍尔混合机外添加1.2质量份针状氧化钛微粉体(MT-100T:TAYCA公司制、 $BET = 62\text{m}^2/\text{g}$ 、经10质量%异丁基三甲氧基硅烷处理),制成黄色调色剂1。黄色调色剂1的重均粒径为 $7.0\mu\text{m}$ 。测定得到的黄色调色剂1在粉末状态下的 L^* 及 b^* 。

[0178] 然后,将黄色调色剂1和表面被覆了硅树脂的磁性铁酸盐载体粒子(Mn-Mg铁酸盐;重均粒径 $45\mu\text{m}$)按调色剂浓度为7.0质量%进行混合,制得双组分显影剂1。

[0179] 将该双组分显影剂1填充于取出彩色复印机CLC-1000(佳能(株)制)定影单元的油涂布装置得到的改造机中,采用单色模式、在常温低湿环境下(N/L环境、 $23^\circ\text{C}/5\%\text{RH}$),使用图像面积比率为5%的初始原稿,进行1万张耐印刷试验。然后,如下所述地对耐印刷试验前后的带电量变化、耐印刷试验结束时的成膜、灰雾等情况进行评价。另外,其它的OHP透过率、颜色不均等评价也如下进行。

[0180] [成膜]

[0181] 在常温低湿环境下($23^\circ\text{C}/5\%$)进行1万张耐印刷试验后,在A3纸的整个表面上连续复印5张黄色实心图像(浓度1.6左右),统计出现条状拔白的部位,并算出每1张A3纸上的平均个数,按以下的评价标准进行评价。

[0182] A:全无

[0183] B:1个以内

[0184] C:超过1个,在3个以内

[0185] D:超过3个,在5个以内

[0186] E:超过5个

[0187] [摩擦带电量的变化]

[0188] 图1为测定摩擦带电量的装置的说明图。在底部具有500目(网眼大小为 $25\mu\text{m}$)筛网53的金属制测定容器52中,加入从复印机或打印机的显影套筒上收集的双组分显影剂约 $0.5\sim 1.5\text{g}$,并盖上金属盖54。称量此时的测定容器52整体的重量,以 $W1$ 表示。然后,在吸引机51(至少与测定容器52接触的部分为绝缘体)中,由吸引口57吸引,调节风量调节阀56,使真空计55的压力达到 4kPa 。在此状态下进行充分的、优选为2分钟的吸引,吸引除去双组分显影剂。以 V 表示此时电位计59的电位。此处,58为电容器,其容量为 C 。另外,称量吸引后容器整体的重量,以 $W2$ 表示。此样品的摩擦带电量(mC/kg)用下式算出。

[0189] 样品的摩擦带电量(mC/kg) = $C \times V / (W1 - W2)$

[0190] (其中,测定条件为 23°C 、 $60\%\text{RH}$)

[0191] 在开始试验时和1万张的耐印刷试验结束后进行同样的测定,求出试验前后的带电变化,按照下述的评价标准进行评价。

[0192] A:不足 2mC/kg

[0193] B:2mC/kg 或 2mC/kg 以上,不足 4mC/kg

[0194] C:4mC/kg 或 4mC/kg 以上,不足 6mC/kg

[0195] D:6mC/kg 或 6mC/kg 以上,不足 8mC/kg

[0196] E:8mC/kg 或 8mC/kg 以上

[0197] [灰雾]

[0198] 在耐久试验后如下所述地进行灰雾评价。作为灰雾的测定方法,在采用黄色图像的情况下,用安装了蓝色滤色器的反射计(东京电色株式会社制“REFLECTOMETER MODEL TC-6DS”)测定输出前普通纸的平均反射率 $D_r(\%)$ 。另一方面,在普通纸上输出实心白色图像,然后测定实心白色图像的反射率 $D_s(\%)$ 。灰雾(%)由下述式算出,并按照以下评价基准进行评价。

[0199] 灰雾(%) = $D_r - D_s$

[0200] A:不足 0.7%

[0201] B:0.7%或 0.7%以上,不足 1.2%

[0202] C:1.2%或 1.2%以上,不足 1.5%

[0203] D:1.5%或 1.5%以上,不足 2.0%

[0204] E:2.0%或 2.0%以上

[0205] [OHP 透过率]

[0206] 使用彩色复印机 CLC-1000(佳能制),在 OHP 薄片上制作 A4 半幅黄色实心图像的未定影图像,使用 iRC3200(佳能(株)制)定影机,以 784N/m 的线压进行定影。此时,调节显影对比度,使 OHP 定影图像的黄色实心像部分具有满足下式的图像浓度,制作图像。

[0207] $D(\text{实心纸上}) - D(\text{REF 纸上}) = 1.6$

[0208] [$D(\text{实心纸上})$:在普通纸上载置 OHP 薄片,测定黄色实心图像部分的反射浓度得到的数值]

[0209] [$D(\text{REF 纸上})$:在普通纸上载置 OHP 薄片,测定实心白色部分(非图像部分)的反射浓度得到的数值]

[0210] 测定反射浓度时,使用 X-rite504 进行黄色图像浓度的测定。

[0211] 然后,使用上述黄色 OHP 图像,由下式计算 OHP 透过率的数值。

[0212] $\text{OHP 透过率}(\%) = \{D(\text{黄色实心})/D(\text{REF})\} \times 100$

[0213] [$D(\text{黄色实心})$:在 X-rite404 的校正板的黑色部分上载置 OHP 薄片,测定作为黄色实心图像部分的黑色浓度的反射浓度]

[0214] [$D(\text{REF})$:在 X-rite404 的校正板的黑色部分上载置 OHP 薄片,测定作为实心白色部分(非图像部分)的黑色浓度的反射浓度]

[0215] 使用 X-rite504 进行反射浓度测定。按照下述的评价标准,评价得到的 OHP 透过率。需要说明的是在此评价中利用以下现象,即,当黄色实心图像的透过率高时,观察到校正板黑色部分的黑色浓度升高,另一方面,当黄色实心图像的透过率低时,观察到校正板黑色部分的黑色浓度降低。

[0216] A:90%或 90%以上

[0217] B:80%或 80%以上,不足 90%

[0218] C:70%或 70%以上,不足 80%

[0219] D:50%或50%以上,不足70%

[0220] E:不足50%

[0221] [颜色不均]

[0222] 使用彩色复印机CLC-1000(佳能制),在A4纸上制作黄色及青色图像的重叠图像。此时,在形成青色图像时,使用在下述显影对比度差的测定中使用的对比用青色调色剂。使各色纸上的调色剂量为 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 逐一重叠制成未定影图像,在iRC3200(佳能(株)制)的定影机中,将旋转加压部件对旋转加热部件的线压调整至 $784\text{N}/\text{m}$,进行定影。定影得到的绿色图像按照以下评价基准进行评价。

[0223] A:均匀的绿色,优良。

[0224] B:基本上没有青色的色调,良好。

[0225] C:部分可见青色与绿色的层次。

[0226] D:整体可见青色与绿色的层次。

[0227] E:整体清晰可见青色与绿色的层次。

[0228] [黄色调色剂与青色调色剂的显影对比度差的测定]

[0229] 对比用青色调色剂如下制造。将含有70质量份杂合树脂和30质量份P.B.(颜料蓝)15:3的颜料浆液中的水除去至某种程度,未经任何干燥步骤得到固态成分为30质量%的糊状颜料(残留物的70质量%为水),使用100质量份该糊状颜料制得含水着色剂母料。

[0230] 首先将上述原料装入捏合型混合机中,边混合,边在不加压的条件下进行升温。在达到 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 时,水相中的颜料分配或移行至熔融树脂相中,经过确认后,继续进行15分钟 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 的加热熔融混炼,使糊料中的颜料充分移行至熔融树脂相中。然后,在停止搅拌并排出热水后,在 120°C 下加热混合15分钟以除去水分,使用Pinmill粉碎至约1mm左右,得到干燥的青色母料(含水量为0.7质量%)。

[0231] • 杂合树脂 86 质量份

[0232] • 精制正构石蜡(最大吸热峰温度 78°C) 4 质量份

[0233] • 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 2 质量份

[0234] • 干燥青色母料(颜料成分30质量%) 20 质量份

[0235] 除使用上述处方以外,采用与黄色调色剂1的制造方法同样的制造方法制得青色调色剂。

[0236] 将含有黄色调色剂的双组分显影剂在常温低湿环境下($23^\circ\text{C}/5\%$)静置18小时或18小时以上,然后使用彩色复印机CLC-1000(佳能(株)制),在普通纸上制作A4半幅黄色实心图像的未定影图像,并使用iRC3200(佳能(株)制)定影机进行定影。调整显影对比度使该黄色实心像部分的反射浓度达到1.6,此时的显影对比度以 $V(\text{黄色})$ 表示。青色调色剂也同样与载体混合,得到双组分显影剂,制得显影对比度经调整后的实心图像。以 $V(\text{青色})$ 表示此时的青色调色剂的显影对比度时,求出 $\{V(\text{黄色})-V(\text{青色})\}$ 作为显影对比度差(V),并按照以下评价基准进行评价。

[0237] A:不足10V

[0238] B:10V或10V以上,不足20V

[0239] C:20V或20V以上,不足30V

[0240] D:30V或30V以上,不足40V

[0241] E:40V 或 40V 以上

[0242] 评价结果如表 3 所示。如表 3 所示,调色剂在粉末状态下的 L* 和 b* 值均较高,OHP 透过率也非常良好。另外,也不存在颜色不均,而且初期显影对比度也与青色调色剂大致相同。并且,在 1 万张耐印刷试验后,仍可得到与初期相比带电变化小、无成膜问题、无灰雾、忠实再现最初原稿的黄色图像。

[0243] < 实施例 2>

[0244] 与实施例 1 相比,除将第二混炼步骤的处方变更如下以外,使用与上述实施例 1 同样的方法制得黄色调色剂 2。与实施例 1 相同,将得到的黄色调色剂 2 与载体混合制得双组分显影剂,以与实施例 1 同样的方法进行各种评价时,如表 3 所示,得到颜色不均减轻的良好结果。

[0245] • 杂合树脂 83.5 质量份

[0246] • 精制正构石蜡(最大吸热峰温度 78℃) 4 质量份

[0247] • 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 2 质量份

[0248] • 含水黄色母料(颜料成分 30 质量%) 30 质量份

[0249] < 实施例 3>

[0250] 与实施例 1 相比,除了将第一混炼步骤变更如下外,使用与上述实施例 1 同样的方法制得黄色调色剂 3。

[0251] 使用 55 质量份杂合树脂与 30 质量份粉末状 P. Y. 74、以及 20 质量份蒸馏水,将其装入粘合剂混合机中,边混合,边在不加压的条件下进行升温。然后采用与实施例 1 同样的方法制得含水黄色母料。此含水黄色母料的含水量为 15 质量%、颜料成分为 30 质量%,树脂成分为 55 质量%。

[0252] 除使用上述含水黄色母料以外,以与实施例 1 同样的方法制得黄色调色剂 3。以与实施例 1 同样的方法进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率略低的良好结果。

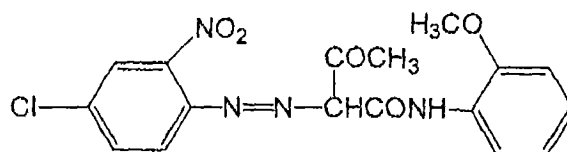
[0253] < 实施例 4>

[0254] 与实施例 3 相比,如表 2 所示,使用聚酯树脂代替第一混炼步骤中的杂合树脂,使用 56.25 质量份的聚酯树脂和 30 质量份的苯乙烯-丙烯酸树脂代替第二混炼步骤中的杂合树脂,并且使用粒径不同的颜料,而且使混炼树脂温度为 $T_m+20^{\circ}\text{C}$,除此以外,以与实施例 3 同样的方法制得黄色调色剂 4。以与实施例 1 同样的方法进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率低的良好结果。

[0255] < 实施例 5>

[0256] 与实施例 4 相比,除了将着色剂变更为具有下述结构的颜料黄 73 外,以与实施例 4 大致同样的方法制得黄色调色剂 5。以与实施例 1 同样的方法进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率低的良好结果。

[0257]



[0258] < 比较例 1>

[0259] 如表 2 所示,在第一混炼步骤中不使用水而使用干燥颜料,如下所述地制得干燥

母料。将 70 质量份杂合树脂与 30 质量份粉末状 P. Y. 73 装入捏合型混合机,边混合,边在不加压的条件下进行升温,在 90 ~ 110℃下加热溶融混炼 30 分钟,使颜料充分移行。然后,使其冷却,并使用 pinmill 粉碎至约 1mm 左右,制得干燥黄色母料。使用此干燥黄色母料,使混炼树脂温度为 $T_m+40^{\circ}\text{C}$,除此以外,以与实施例 5 大致相同的方法制得黄色调色剂 6。以与实施例 1 同样的方法对得到的黄色调色剂 6 进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率和显影对比度差相当差的结果。

[0260] <比较例 2>

[0261] 与实施例 5 相比,如表 2 中所示,使用苯乙烯-丙烯酸树脂代替第一混炼步骤中的聚酯树脂,并使用苯乙烯-丙烯酸树脂代替第二混炼步骤中的混合树脂,除此以外,以与实施例 5 大致相同的方法制得黄色调色剂 7。以与实施例 1 同样的方法对得到的黄色调色剂 7 进行各种评价时,如表 3 所示,得到分级品的带电率和耐久使用前后的带电变化、及灰雾相当差的结果。

[0262] <比较例 3>

[0263] 与实施例 5 相比,如表 2 中所示,除使用粒径不同的颜料以外,其它均以与实施例 5 大致相同的方法制得黄色调色剂 8。以与实施例 1 同样的方法对得到的黄色调色剂 8 进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率差的结果。

[0264] <比较例 4>

[0265] 与实施例 5 相比,如表 2 所示,不使用水而采用干燥颜料制得干燥母料,并且在第二混炼步骤中追加 10 质量份的水进行制造,随后大致相同地制得黄色调色剂 9。干燥母料采用与比较例 1 中得到的干燥母粒相同的母料。以与实施例 1 同样的方法对得到的黄色调色剂 9 进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率和显影对比度差较差的结果。

[0266] <比较例 5>

[0267] 如表 2 所示,不经过第一混炼步骤,按以下处方进行第二混炼步骤,制得黄色调色剂 10。此时,使混炼树脂温度为 $T_m+20^{\circ}\text{C}$ 。

[0268] • 聚酯树脂 70 质量份

[0269] • 苯乙烯-丙烯酸树脂 30 质量份

[0270] • 精制正构石蜡(最大吸热峰温度 78°C) 4 质量份

[0271] • 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 2 质量份

[0272] • P. Y. 73 的糊状颜料(固态成分 30 质量%) 25 质量份

[0273] 得到的黄色调色剂 10 经目测观察确认存在颜色不均现象,可认为发生了着色剂的分散不良。需要说明的是因为能够以目测判断程度的颜色不均已经非常显著,所以并未进行其他评价。

[0274] <比较例 6>

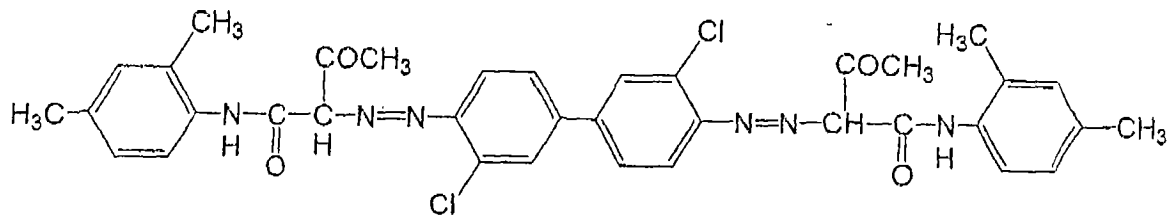
[0275] 与比较例 1 相比,如表 2 中所示,除了在第一混炼步骤中追加 3 质量份脱氢松香胺作为添加剂进行制作以外,其它均以与比较例 1 大致相同的方法制得黄色调色剂 11。以与实施例 1 同样的方法对得到的黄色调色剂 11 进行各种评价时,如表 3 所示,得到成膜和分级品的带电率、以及耐久后的带电变化和灰雾进一步恶化的结果。

[0276] <比较例 7>

[0277] 与实施例 5 相比,如表 2 中所示,除了将颜料变更为具有下述结构的颜料黄 174 以

外,其它均以与实施例 5 大致相同的方法制得黄色调色剂 12。以与实施例 1 同样的方法进行各种评价时,如表 3 所示,得到 OHP 透过率和显影对比度差较差的结果。

[0278]



[0279] 【表 2】

[0280]

	粘合树脂	颜料			添加剂	制造条件		
		种类	配制母料时的粒度			配制母料时的 颜料形态	母料类型	混合树脂 温度 (℃)
			中值粒径 (nm)	粒 径 在 150nm 或 150nm 以上 的粒 子 的 比 例 D150 (个数%)				
调色剂 1	杂合树脂	P. Y. 74	75	6	—	糊状颜料	含水母料	Tm+10
调色剂 2	杂合树脂	P. Y. 74	75	6	—	糊状颜料	含水母料	Tm+10
调色剂 3	杂合树脂	P. Y. 74	90	8	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+10
调色剂 4	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 74	97	10	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+20
调色剂 5	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	98	11	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+20
调色剂 6	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	98	11	—	干燥颜料	干燥母料	Tm+40
调色剂 7	苯乙烯 - 丙烯酸树脂	P. Y. 73	98	11	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+20
调色剂 8	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	110	14	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+20
调色剂 9	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	98	11	—	干燥颜料	干燥母料	Tm+20
调色剂 10	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	95	10	—	糊状颜料	—	Tm+20
调色剂 11	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 73	98	11	松香 胺	干燥颜料	干燥母料	Tm+40
调色剂 12	聚酯树脂 / 苯乙烯 丙烯酸树脂 = 70/30	P. Y. 174	110	14	—	干燥颜料 + 水	含水母料	Tm+20

[0281] 【表 3】

[0282]

	调色剂	粉体状态的色调		分级品的 带电提高率	耐久试验			OHP 透过 率	颜色 不均	N/L 环境下的 显影对比度差
		L*	b*		带电变化	灰雾	成膜			
实施例 1	1	91.1	113.5	A:80.6%	A:1.6mC/kg	A:0.4%	A	A:91%	A	A:0V
实施例 2	2	92.2	119.1	A:81.0%	A:1.9mC/kg	A:0.4%	A	A:92%	B	A:0V
实施例 3	3	89.2	110.2	B:74.5%	A:1.8mC/kg	A:0.5%	A	B:84%	A	A:5V
实施例 4	4	88.2	108.1	B:73.0%	A:1.9mC/kg	A:0.5%	A	C:78%	A	A:5V
实施例 5	5	87.4	106.5	B:71.2%	B:3.5mC/kg	A:0.5%	A	C:71%	A	B:10V
比较例 1	6	83.1	102.3	C:64.6%	C:5.2mC/kg	C:1.4%	A	E:44%	A	E:45V
比较例 2	7	86.5	105.6	E:38.7%	E:8.9mC/kg	E:2.6%	C	C:69%	A	C:25V
比较例 3	8	86.1	104.5	B:70.5%	B:3.8mC/kg	A:0.6%	A	D:56%	A	C:20V
比较例 4	9	84.1	103.2	B:68.1%	B:4.2mC/kg	B:1.0%	A	E:49%	A	D:35V
比较例 5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例 6	11	84.0	104.0	D:50.6%	D:7.1mC/kg	D:1.8%	E	D:52%	A	E:40V
比较例 7	12	84.9	103.4	B:69.0%	B:3.9mC/kg	B:1.0%	A	D:50%	A	D:35V

[0283] < 实施例 6 >

[0284] 使用黄色调色剂 1 和青色调色剂,以单组分显影方式进行图像形成,并进行评价。装置使用 LBP-2510(佳能(株)制)。进行与实施例 1 相同的 A 评价, OHP 透过率、颜色不均、成膜、显影对比度差均得到良好的结果。另外,在 B 评价中,3000 张耐久试验后的带电变化、灰雾也获得了良好的结果。

[0285] < 实施例 7 >

[0286] 在显影对比度差测定中使用的对比用青色调色剂制造方法中,除使颜料为颜料红 57:1 以外,与上述青色调色剂同样的方法制得品红调色剂。使用得到的品红调色剂、青色调色剂以及黄色调色剂 1,并统一与各颜色显影器对应的电源,使用 CLC-1000(佳能(株))制作未定影图像,用 iRC3200(佳能(株))定影机进行定影时,各颜色的反射浓度为 1.6 ± 0.05 ,在使用同一电源方面没有问题。

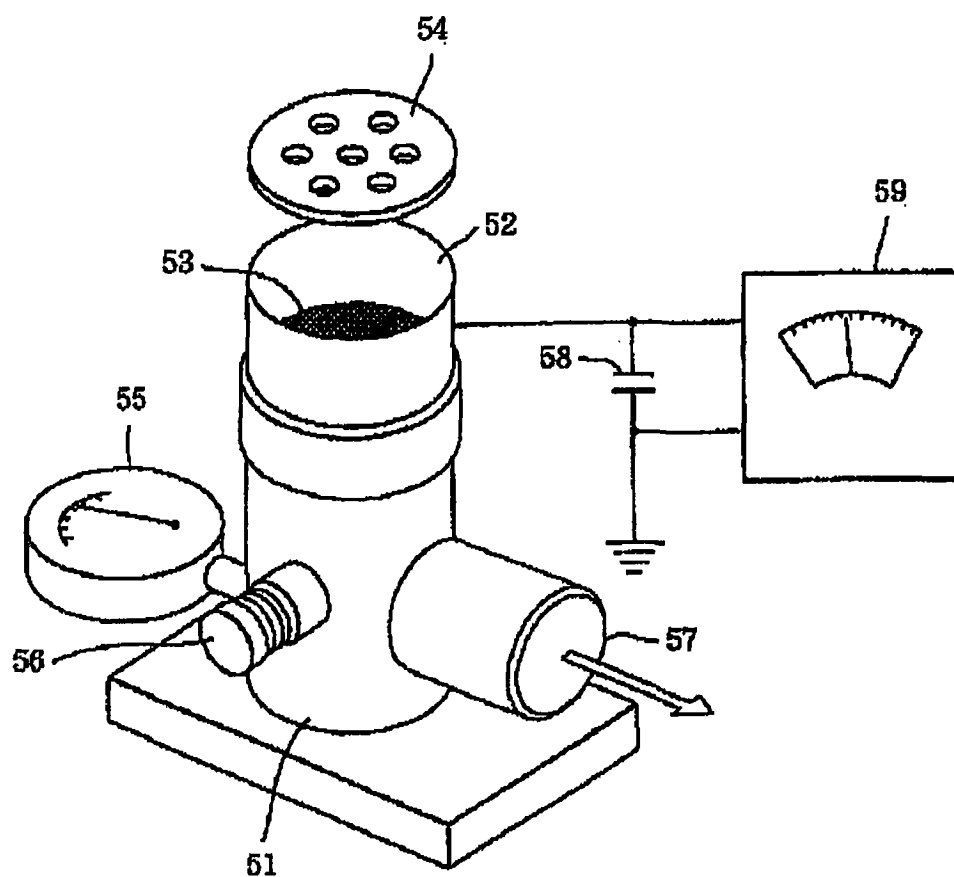


图 1