[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 9/00 (2006.01)
G03G 21/16 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03121306.5

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289972C

[22] 申请日 2003.3.25 [21] 申请号 03121306.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3.26 [33] JP [31] 085471/2002

[32] 2002. 3.26 [33] JP [31] 085712/2002

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 森部修平 谷川博英 遊佐宽
粕谷贵重 小川吉宽 饭田英人
山崎克久

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

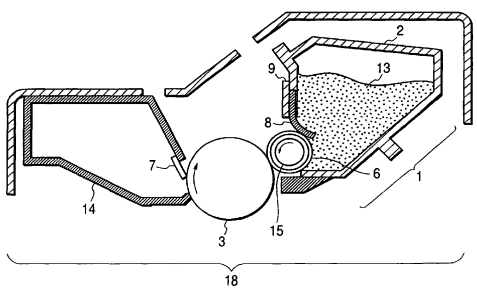
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 2 页

[54] 发明名称

调色剂

[57] 摘要

本发明涉及一种调色剂，是至少含有聚酯树脂和着色剂的调色剂，其特征在于：(a)粘合树脂中 6 小时萃取时的四氢呋喃(THF)不溶性成分 A1 的含量为 20.0～65.0 质量%，6 小时萃取时的 THF 可溶性成分 A2 的含量为 35.0～80.0 质量%；(b)16 小时萃取时的THF不溶性成分B1的含量为10.0～30.0 质量%，16 小时萃取时的 THF 可溶性成分 B2 的含量为 70.0～90.0 质量%；(c)粘合树脂中 185℃下 6 小时萃取时的邻二氯苯(ODCB)不溶性成分 C1 的含量为 0.5～3 质量%，6 小时萃取时的 ODCB 可溶性成分 C2 的含量为 97.0～99.5 质量%；(d)C1 与 B1 的存在比 C1/B1 为 0.06～0.15，且 A1、B1 和 C1 满足下式(1)：A1 > B1 > C1(式 1)。



1．一种调色剂，是至少含有作为粘合树脂的聚酯树脂和着色剂的调色剂，其特征在于，所述聚酯树脂是由多羟基化合物和多元羧酸形成的缩聚物，并且所述聚酯树脂满足以下条件：

（a）聚酯树脂中 6 小时萃取时的四氢呋喃不溶性成分 A1 的含量为 20.0～65.0 质量%，6 小时萃取时的四氢呋喃可溶性成分 A2 的含量为 35.0～80.0 质量%；

（b）聚酯树脂中 16 小时萃取时的四氢呋喃不溶性成分 B1 的含量为 10.0～30.0 质量%，16 小时萃取时的四氢呋喃可溶性成分 B2 的含量为 70.0～90.0 质量%；

（c）聚酯树脂中 185℃下 6 小时萃取时的邻二氯苯不溶性成分 C1 的含量为 0.5～3 质量%，6 小时萃取时的邻二氯苯可溶性成分 C2 的含量为 97.0～99.5 质量%；

（d）C1 与 B1 的存在比 C1/B1 为 0.06～0.15，且 A1、B1 和 C1 的含量满足下式（1）：

A1>B1>C1 （式 1）

2．权利要求 1 的调色剂，其中所述 6 小时萃取时的四氢呋喃不溶性成分 A1 与 16 小时萃取时的四氢呋喃不溶性成分 B1 的含量差，即，不溶性成分 A1 的含量－不溶性成分 B1 的含量为 10.0～55.0 质量%。

3．权利要求 1 的调色剂，其中所述 16 小时萃取时的四氢呋喃不溶性成分 B1 与 185℃下 6 小时萃取时的邻二氯苯不溶性成分 C1 的含量差，即，不溶性成分 B1 的含量－不溶性成分 C1 的含量为 10.0～29.5 质量%。

4．权利要求 1～3 任一项的调色剂，其中作为所述粘合树脂成分使用的聚酯树脂至少为（i）4 元以上的羟基化合物或羧酸与（ii）3 元以下羟基化合物或羧酸的缩聚物。

5．权利要求 1 的调色剂，其中用凝胶渗透色谱法测定该调色剂

的四氢呋喃可溶性成分得到的色谱中，在3000～1万的分子量范围内有主峰。

6. 权利要求 1 的调色剂，其中所述调色剂含有蜡，用凝胶渗透色谱法测得该蜡的重均分子量 Mw 和数均分子量 Mn 之比 Mw/Mn 为1.0～2.0，并且，在差示热分析中，该蜡在 60～120℃范围内至少有一个以上的吸热峰。

调色剂

发明领域

本发明涉及用于电子照相法、静电记录法、调色剂喷射等的调色剂及使用该调色剂的成像处理盒。

背景技术

现有技术中，调色剂用树脂主要用苯乙烯树脂等乙烯共聚物和聚酯树脂。苯乙烯树脂等乙烯共聚物在制备调色剂时粉碎性好，容易高分子量化，因此抗高温偏移性优良，但如果为了提高低温定影性能而降低分子量，则抗阻塞性能和显影性能变差。另一方面，聚酯树脂虽然玻璃化温度高，易于获得低软化点树脂，加热熔融时对纸等被定影纸张的润湿性好，从而能在低温下进行充分的定影。

但是，另一方面聚酯树脂也有在高温下容易产生偏移现象的缺点。为赋予该抗偏移性，提出了分子量分布的双峰化，在 JP 特公昭 63－60904 号公报中公开了含有氯仿不溶性成分的聚酯树脂，JP 特开平 3－269542 号公报、JP 特开平 4－70765 中公开了含有 THF 不溶性成分的聚酯树脂等多个方案。

通过将含有这些不溶性成分的聚酯树脂用于粘合剂，能获得抗偏移性优良的调色剂，但由于固有强度的原因，导致本来在粉碎性提高上存在问题的聚酯树脂的粉碎性进一步恶化，制备实现复制图像高质量所必需的小粒径调色剂时，生产率大幅度降低。另外由于软化点较高，低温定影性能不一定好。另外，JP 特开平 3－197971 号公报、JP 特开平 8－297378 号公报中除溶剂不溶性成分的量外，还规定了溶剂可溶性成分的分子量，从抗高温偏移性方面看，现有技术有待进一步的改善。

进一步地，为改善低温定影性和抗高温偏移性，JP 特开 2000－029246 中规定了聚酯树脂的介质损耗因数（tanδ）。但是，由于未测定调色剂的介质损耗因数，因此不能说充分控制了调色剂的性能。另外，将聚酯树脂从反应槽中取出时，没有进行缓慢冷却步骤，因此，为了能得到所需的 THF 不溶性成分的量，必须创造加快反应的条件或增加交联剂的加入量等。但是，在这样的条件下生成的 THF 不溶性成分容易变硬，不仅不能充分满足低温定影性，还会使涂料制备时的粉碎性恶化，明显降低涂料生产率。

这样，虽然有关于不溶性成分的量或可溶性成分分子量的分布的公开，但没有谈及严密控制针对不同溶剂的不溶性成分。另外，目前尚没有高度满足低温定影、抗高温偏移性和调色剂生产率的物质。

发明内容

本发明旨在解决上述问题，提出了调色剂及利用该调色剂的成像处理盒，该调色剂在制备时粉碎性优良，同时由于良好的低温定影性、抗偏移性和剥离性而具有宽定影可能温度范围，并且长时间具有均一带电性能。

本发明涉及至少含有聚酯树脂和着色剂的调色剂，其特征在于：

（a）粘合树脂中 6 小时萃取时的四氢呋喃（THF）不溶性成分 A1 含量为 20.0～65.0 质量%，6 小时萃取时的 THF 可溶性成分 A2 的含量为 35.0～80.0 质量%；

（b）16 小时萃取时的 THF 不溶性成分 B1 的含量为 10.0～30.0 质量%，16 小时萃取时的 THF 可溶性成分 B2 的含量为 70.0～90.0 质量%；

（c）粘合树脂中 185℃下 6 小时萃取时的邻二氯苯（ODCB）不溶性成分 C1 0 的含量为.5～3 质量%，6 小时萃取时的 ODCB 可溶性成分 C2 的含量为 97.0～99.5 质量%；

（d）C1 与 B1 的存在比 C1/B1 为 0.06～0.15，且 A1、B1 和 C1 满足下述式（1）：

A1>B1>C1 （式 1）

进一步地，本发明涉及一种成像处理盒，该成像处理盒具有静电荷像载带体和用调色剂显影形成于该静电荷像载带体上的静电荷像的显影装置，该成像处理盒可以在图像形成装置本体上自由装卸，所述调色剂至少含有聚酯树脂和着色剂，其特征在于，

（a）粘合树脂中，6 小时萃取时的四氢呋喃（THF）不溶性成分 A1 的含量为 20.0～65.0 质量%，6 小时萃取时的 THF 可溶性成分 A2 的含量为 35.0～80.0 质量%；

（b）16 小时萃取时的 THF 不溶性成分 B1 的含量为 10.0～30.0 质量%，16 小时萃取时的 THF 可溶性成分 B2 的含量为 70.0～90.0 质量%；

（c）粘合树脂中，185℃下 6 小时萃取中邻二氯苯（ODCB）不溶性成分 C1 的含量为 0.5～3 质量%，6 小时萃取中 ODCB 可溶性成分 C2 的含量为 97.0～99.5 质量%；

（d）C1 与 B1 的存在比 C1/B1 为 0.06～0.15，满足下述式（1）：

A1>B1>C1 （式 1）

附图说明

图 1 表示适合于用本发明磁性调色剂生成图像的图像生成装置之一例的概略图。

图 2 表示适合于用本发明磁性调色剂生成图像的成像处理盒之一例的概略图。

具体实施方式

本发明的发明者们研究用于调色剂的组成材料，发现调色剂中粘合树脂成分所含的用特定溶剂萃取时的不溶性成分和可溶性成分的量不仅与低温定影性、抗高温偏移性相关，而且与调色剂制备时的粉碎性密切相关。进一步地，本发明的发明者们还发现：通过控制用特定溶剂萃取时萃取时间的不同导致的不溶性成分含量之间的差值以

及用具有不同沸点的溶剂萃取时的不溶性成分含量之间的差值，能获得上述效果。进一步地，发现通过规定不溶性成分 C1 与不溶性成分 B1 的比 C1/B1，能很好地兼顾抗偏移性能和调色剂粉碎性能。

本发明调色剂的特征在于：6 小时萃取时粘合树脂中 THF 不溶性成分 A1 的含量为 20.0～65.0 质量%，优选 25.0～60.0 质量%。当该 THF 不溶性成分含量低于 20.0 质量%时，细线部的抗偏移性降低；而当该 THF 不溶性成分含量高于 65.0 质量%时，低温定影性变差。另一方面，6 小时萃取时粘合树脂中 THF 可溶性成分 A2 是低温定影的有效成分。因此，其特征为 6 小时萃取中 THF 可溶性成分 A2 的含量为 35.0～80.0 质量%，优选 40.0～75.0 质量%。THF 可溶成分 A2 含量低于 35.0 质量%时，低温定影性显著降低；而当该 THF 可溶性成分 A2 的含量高于 80.0 质量%时，抗偏移性显著降低。

本发明调色剂 16 小时萃取时粘合树脂成分中 THF 不溶性成分 B1 的含量为 10.0～30.0 质量%，优选 10.0～25.0 质量%。该 THF 不溶性成分 B1 是提高抗偏移性能的必需成分，因此，当含量低于 10.0 质量%时，树脂弹性减少，脱模性降低，大面积黑图像的抗偏移性降低；而含量高于 30.0 质量%时，调色剂化时的粉碎性变差。16 小时萃取时粘合树脂中的 THF 可溶性成分 B2 与 A2 相同，是低温定影的主要有效成分。因此，其特征为 16 小时萃取时粘合树脂中 THF 可溶性成分 B2 的含量为 70.0～90.0 质量%，优选 75.0～90.0 质量%。当该 THF 可溶性成分含量低于 70.0 质量%时，细线部的定影性能降低；高于 90.0 质量%时，抗偏移性能明显降低。

该 6 小时萃取时的四氢呋喃（THF）不溶性成分 A1 的量与该 16 小时萃取时的 THF 不溶性成分 B1 的量之差（不溶性成分 A1 的量－不溶性成分 B1 的量）为 10.0～55.0 质量%，优选 15.0～50.0 质量%。该 16 小时萃取时的四氢呋喃（THF）不溶性成分 B1 的量与该 185℃下 6 小时萃取时 ODCB 不溶性成分 C1 的量之差（不溶性成分 B1 的量－不溶性成分 C1 的量）为 10.0～30.0 质量%，优选 10.0～25.0 质量%。这些不溶性成分量之差表示调色剂中所含的由萃取时间和热导

致的不溶性成分溶解量的差值。该成分由于溶剂的萃取时间和溶剂的温度上升使分子的缠绕解开，变成可溶性成分，长链分子的缠绕形成不溶性成分。

进一步地，如 A1>B1>C1(式 1)所示，各不溶性成分因溶剂种类和萃取时间的不同而减少，从这点来看，也认为本发明的不溶性成分是长链分子的缠绕形成的不溶性成分。

本发明调色剂中所含的树脂成分可以分成以下 4 类:

（1）6 小时萃取时的 THF 可溶性成分（A2）35.0～80.0 质量%

（2）6 小时萃取时为 THF 不溶性成分，但 16 小时萃取时为可溶性成分（A1－B1） 10.0～55.0 质量%

（3）16 小时萃取时为 THF 不溶性成分，但 6 小时 ODCB 萃取时为可溶性成分（B1－C1） 9.5～29.5 质量%

（4）ODCB 不溶性成分（C1） 0.5～3.0 质量%

成分（1），即 A2，为低温定影有效成分，因此没有所需的含量就不能充分满足低温定影性能。

成分（2）（A1－B1）是由上述长链分子的缠绕产生的成分，比较而言，是缠绕较弱的成分。因此成分（2）所起的作用居于成分（1）和（3）之间，另外，成分（2）具有使后两者更容易混合的效果。该成分（2）含量低于 10.0 质量%时，成分（1）和（3）混合性变差，在定影温度下成分（3）更难进行热运动，因此调色剂的脱模性降低；而成分（2）含量高于 55.0 质量%时，其它成分的存在量减少，不能充分发挥本发明调色剂特有的低温定影和抗高温偏移两方面的性能。

THF 不溶性成分中，ODCB 可溶性成分（3）（B1－C1）通过在 185℃下用 ODCB 萃取成为可溶性成分，由此可知，该成分是由较强的缠绕产生的成分，具有本发明调色剂特有的作用效果。

含有现有聚酯树脂的调色剂中，THF 不溶性成分与对低温定影有效的低分子量树脂的软化点有相当的差距，调色剂低温定影时不溶性成分难于引发热行为，从而不能充分发挥抗偏移性能。另外，由于没有热溶解性的不溶性成分作为填充物起作用，因此妨碍调色剂中树脂

成分的运动，低温定影性也受损。

另一方面，本发明的成分（3）与低分子量树脂的软化点接近，即使在低温范围内也容易引发热行为，并且由热引起的溶解性很好，具有柔软的弹性，因此不会损伤低温定影性，耐高温偏移性也满足。进一步地，热作用使缠绕解开，成分（3）容易与磁性体或脱模剂等其它成分混合，因此成为显影性优良的调色剂。另外，与现有的硬THF不溶性成分不同，因为具有适度的弹性，所以粉碎性优良。该成分含量低于9.5质量%时，不能满足抗高温偏移性能；而含量高于29.5质量%时，低温定影性变差。

最后，成分（4）（C1）的也不溶于ODCB成分，如前所述，由于该成分为具有高弹性的高度交联成分，其热稳定性很好。因此，调色剂中含有少量该成分，即使在高温高湿等严格环境中也能长时间保持高质量的图像。但是，如果该成分的不溶性成分含量超过3.0质量%，会影响调色剂的低温定影性，难于与低软化点树脂混合，并且粉碎性变差，生成游离树脂粉末，因此不合适。

另外，B1为满足抗偏移性能的必要成分，通过控制C1与B1的比例B1/C1能使抗偏移性能更好。C1/B1不在0.06～0.15范围内时，两不溶性成分失去平衡，与定影成分的混合变差，从而不能获得本发明特有的宽范围的低温定影性和抗偏移性。

调色剂中，粘合树脂中6小时萃取的四氢呋喃（THF）不溶性成分A1的含量为20.0～65.0质量%，6小时萃取的THF可溶性成分A2的含量为35.0～80.0质量%，16小时萃取的THF不溶性成分B1的含量为10.0～30.0质量%，16小时萃取的THF可溶性成分B2的含量为70.0～90.0质量%，并且，185℃下6小时萃取中邻二氯苯（ODCB）不溶性成分C1的含量为0.5～3.0质量%，6小时萃取中ODCB可溶性成分C2的含量为97.0～99.5质量%，C1与B1的比例C1/B1为0.06～0.15。进一步地，通过使各不溶性成分的含量满足下式（1），能兼顾低温定影性和抗高温偏移性，调色剂的保存性、粉碎性也很好，还能在高温高湿等严格环境中长时间保持高质量的图

像。

A1>B1>C1 （式1）

另外，本发明中的THF不溶性成分和邻二氯苯（ODCB）不溶性成分是用以下方法算出的物质。

[树脂的THF不溶性成分]

称取树脂约1.0g，装入圆筒滤纸（例如No.86 R，大小：28×100mm，东洋滤纸公司制）中，挂于索氏萃取器中，以THF 200ml作为溶剂，萃取16小时，溶剂回流速度为一次萃取周期约为4分钟～5分钟。萃取完毕后，取出圆筒滤纸，在40℃下真空干燥8小时，称量萃取残留部分。开始投入的树脂成分质量设为W1g，萃取残留部分的质量设为W2g，以（W2/W1）×100（质量%）表示不溶性成分。在树脂中内添蜡的情况下，开始时投入的树脂质量减去蜡的质量后得到的质量（W1g）和萃取残留部分质量减去蜡的质量后得到的质量（W2g），代入上式，进行计算。

[调色剂的THF不溶性成分和THF可溶性成分]

称取约2.0g调色剂，装入圆筒滤纸（例如No.86 R，大小：28×100mm，东洋滤纸公司制）中，挂于索氏萃取器中，以THF 200ml作为溶剂，萃取16小时。此时溶剂回流速度为一次萃取周期约为4分钟～5分钟。萃取完毕后，取出圆筒滤纸，在40℃下真空干燥8小时，称量萃取残留部分。开始投入的调色剂中树脂成分质量设为W1g，萃取残留部分中的树脂成分质量设为W2g，以（W2/W1）×100（质量%）表示不溶性成分。例如，为磁性调色剂的情况下，从样品调色剂质量减去磁性体、颜料和蜡等树脂以外的THF不溶性成分的质量后得到的质量（W1g），或为非磁性调色剂的情况下，由样品调色剂质量减去颜料等树脂以外的THF不溶性成分的质量后得到的质量（W1g），和从萃取残留部分质量减去蜡等THF不溶性成分的质量后得到的质量（W2g），代入上式，进行计算。6小时和16小时萃取时的调色剂THF可溶性成分可以由下述式（2）算出。

[1-(W2/W1)]×100（质量%） （式2）

[调色剂的 ODCB 不溶性成分和 ODCB 可溶性成分]

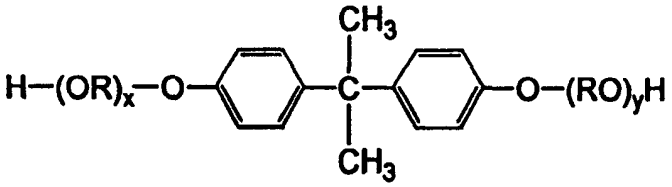
称取调色剂约 2.0g，装入圆筒滤纸（例如 N 0.86 R，大小：20×90mm，东洋滤纸公司制）中，立放在上端连有冷凝器的茄形烧瓶中，以邻二氯苯（ODCB）200ml 作为溶剂，在 185℃下萃取 6 小时。萃取完毕后，取出圆筒滤纸，在 150℃下真空干燥 8 小时，称量萃取残留物质。开始投入的调色剂中树脂成分质量设为 W1g，萃取残留部分中的树脂成分质量设为 W3g，（W3/W1）×100（质量%）表示不溶性成分。例如：磁性调色剂的情况下，样品调色剂的质量减去磁性体、颜料和蜡等树脂以外的邻二氯苯（ODCB）不溶性成分的质量之后的质量（W1g）；或非磁性涂料的情况下，样品调色剂的质量减去颜料等树脂以外的 ODCB 不溶性成分的质量后的质量（W1g），和萃取残留部分的质量减去磁性体、颜料和蜡等 ODCB 不溶性成分的质量后的质量（W3g），代入上式，进行计算。

6 小时萃取时的调色剂 ODCB 可溶性成分可由下式（3）进行计算。

[1-(W3/W1)]×100（质量%）　　（式 3）

为了获得本发明的调色剂，作为粘合树脂使用的聚酯树脂必须设计为含有 10.0～70.0 质量%的 THF 不溶性成分、含有通过热量解开缠绕的溶剂不溶性成分的树脂。优选的聚酯树脂包括多羟基化合物和多元羧酸的缩聚物等。

2 元醇成分包括乙二醇、丙二醇、1，3-丁二醇、1，4-丁二醇、2，3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、1，5-戊二醇、1，6-己二醇、2，2-二甲基丙二醇、2-乙基-1，3-己二醇、氢化双酚 A、（A）式所示的双酚及其衍生物和（B）式所示的二醇类，



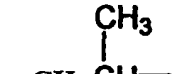
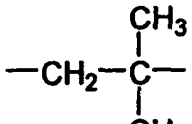
(A)

（式中，R 为亚乙基或亚丙基，x，y 分别为 0 以上的整数，且 x

+y的平均值为0~10。）



(B)

（式中，R′为$-CH_2CH_2-$或  或 ，x′，y′分别为0以上的整数，且x+y的平均值为0~10。）

其中，优选双酚类的烯氧化物2~8 mol加成物，更优选能赋予良好抗偏移性的双酚类的乙烯氧化物2~4 mol加成物，或双酚类的丙烯氧化物2~4 mol加成物。

2元酸成分包括：邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐等苯二羧酸类或其酸酐和低级烷基酯，琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸等烷基二羧酸类或其酸酐和低级烷基酯，正十二碳烯基琥珀酸、正十二烷基琥珀酸等烯基琥珀酸或烷基琥珀酸或其酸酐和低级烷基酯，富马酸、马来酸、甲基马来酸和衣康酸等不饱和二羧酸类或其酸酐和低级烷基酯等二羧酸类及其衍生物等。其中，优选马来酸（酐）、富马酸、衣康酸、对苯二甲酸、十二碳烯琥珀酸，其中更优选富有反应性的马来酸（酐）和富马酸，也更优选衣康酸和对苯二甲酸，因为衣康酸和对苯二甲酸使聚酯的玻璃化温度上升，赋予抗阻塞性，减少调色剂带电量对温度或湿度等的环境依赖性，抑制调色剂固着在调色剂定影部件上。

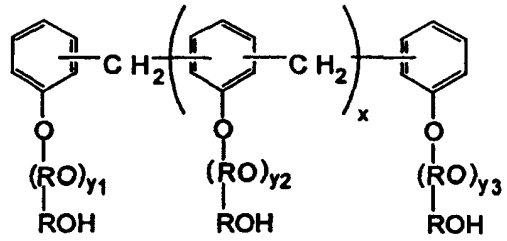
另外，优选含有起交联成分作用的3元和4元以上的醇成分和/或3元和4元以上的酸成分。

3元醇成分包括：甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等脂肪族多元醇，环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等上述脂肪族多元醇的C_{2-4}环氧化合物加成物，单元数为3的苯酚酚醛树脂、甲酚酚醛树脂等线型酚醛树脂，上述线型酚醛树脂的C_{2-4}环氧化物加成物等。

4元以上的醇成分包括：季戊四醇、山梨醇等脂肪族多元醇，环

氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等上述脂肪族多元醇的 C_{2-4} 环氧化物加成物，苯酚酚醛树脂、甲酚酚醛树脂等单元数大于 4 的线型酚醛树脂，上述线型酚醛树脂的 C_{2-4} 环氧化物加成物等。

其中，优选脂肪族多元醇线型酚醛树脂的环氧化物加成物，特别优选（C）式所示的线型酚醛树脂的环氧化物加成物。



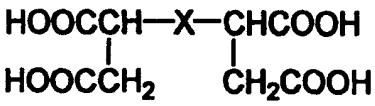
(C)

（式中，R 为乙烯或亚丙基，x 为 0 以上的数，y1～y3 为相同或不同的 0 以上的数）

该线型酚醛树脂的环氧化物加成物对将 THF 不溶性成分制成缠绕型有效。环氧化合物加成物的加成摩尔数越多，交联点的分枝变长，变成更易缠绕的结构。优选平均加成摩尔数为 3～6，更优选 4～40。线型酚醛树脂中，酚类的数均单元数通常为 3～60，更优选 4～20，进一步优选 4～15。环氧化合物加成物的加成摩尔数在此范围内时，与 3 元以下醇相比，交联点增加，树脂的缠绕密度变大，因此优选。

本发明的三元羧酸包括偏苯三酸、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、Empol 三聚体酸及上述酸的酸酐、低级烷基酯等。

4 元以上的多元羧酸成分包括：四（亚甲基羧基）甲烷、均苯四甲酸、1，2，7，8-辛烷四羧酸及上述酸的酸酐、低级烷基酯和下式所示的四羧酸及其酸酐、低级烷基酯等多元羧酸及其衍生物。



(D)

（式中，X 为含有 1 个以上 C_3 以上侧链的 C_{5-30} 的亚烷基或炔基）

其中，优选 1，2，4-苯三羧酸、1，2，5-苯三羧酸及二者的酸酐和低级烷基酯。

上述酸中，偏苯三酸及其酸酐或低级烷基酯给与不溶性成分适度的弹性，赋予抗偏移性且可廉价购得，因此优选。

用于本发明的醇成分含量相对于总成分为 40～60 mol%，优选 45～55 mol%；酸成分含量相对于总成分为 60～40 mol%，优选 55～45 mol%。

进一步地，成分（2）的含量为 10.0～55.0 质量%，因此，4 元以上多元醇成分和/或酸的含量优选为总成分的 0.5～40 mol%，低于 0.5 mol%时，难以得到充分的缠绕型不溶性成分；高于 40 mol%时，缠绕型不溶性成分增多，难于实现本发明的效果。

本发明中的树脂通常通过公知的缩聚获得，特别是反应后，优选缓慢冷却。具体地，优选反应完毕后，以低于 1℃/min 的降温速度降温，降温过程途中保持一定的温度数小时，然后降至室温。这是因为在保持该一定温度的时间内，不溶性成分慢慢地互相连结，缠绕密度增大。保持时间很短时，缠绕密度减小，因此不能充分发挥抗偏移性能。当降温速度高于 1℃/min 而进行急冷时，缩聚过程中产生的水分没有完全挥发，残留在树脂中，因此与树脂成分（1）和（3）的混合性变差，调色剂的脱模性恶化。

从上述单体所得的聚酯树脂的软化点为 80～160℃，优选 85～140℃。软化点低于 80℃时，抗高温偏移性恶化；高于 160℃时，定影性和调色剂制备时的粉碎性恶化。

上述聚酯树脂的玻璃化温度优选 40～90℃，优选 45～80℃。

聚酯树脂的酸值优选 1～60mg KOH/g，更优选 2～55mg KOH/g，进一步优选 5～50mg KOH/g；碱值优选 2～80mg KOH/g，更优选 5～70mg KOH/g，进一步优选 10～60mg KOH/g。

聚酯树脂的酸值低于 1mg KOH/g 时，难于获得充足的带电量；高于 60mg KOH/g 时，虽然提高带电量，但容易使环境稳定性恶化。粘合树脂的碱值低于 2mg KOH/g 时，粘合树脂中的分散变差，带电控

制剂或着色剂的分散也变差，调色剂的带电变得不均匀。粘合树脂的碱值高于 80mg KOH/g 时，形成大量羟基缔合物，容易受水分子攻击，因此环境稳定性降低。

本发明的聚酯树脂优选其 THF 可溶性成分通过 GPC 测得的分子量至少在 $3.0\times10^3\sim2.0\times10^4$ 范围内有峰值的树脂，更优选在 $3.0\times10^3\sim1.5\times10^4$ 范围内。THF 可溶性成分通过 GPC 测得的分子量最大值低于 3.0×10^3 时，调色剂的流动性变差；高于 2×10^4 时，调色剂的低温定影性变差。这里所说的分子量是通过苯乙烯换算所得的值。

进一步地，用凝胶渗透色谱法测定该调色剂的四氢呋喃可溶性成分得到的色谱中，优选在 3000～1 万的分子量范围内有主峰。主峰不在此范围时，低温定影性能恶化。

本发明中，可以根据需要将其它聚酯树脂、改性聚酯树脂、乙烯类树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚乙烯丁醛、松香脂、改性松香脂、萜树脂、酚醛树脂、脂肪族或脂环烃树脂等混入上述聚酯树脂中使用。

本发明涉及的特性测定方法如下：

（1） 软化点的测定方法

精密称取树脂 1g，用 2940N（荷重 3000kg）压 5 分钟，压制成切面积为 $1cm^2$ 的圆柱状片剂。用流动点测定器 CFT－500C（岛津制作所制）按下述条件测定该样品，以相当于流动开始点到流动终止点的 1/2 高度的温度作为软化点。

测定条件

荷重：196N（20kg）；孔径：直径 1mm，长 1.0mm；升温速度：6℃/min

测定开始温度：75℃；预热时间：300 秒

（2） 玻璃化温度 Tg

差示热分析测定装置（DSC 测定装置）用 DSC-7（Perkin－Elmer 公司制）或 DSC2920（TA Instruments Japan 公司制），按 ASTM D3418－82 测定。

测定样品为 5～20mg，优选精密称取 10mg，装入铝盘中，用空

铝盘作为基准，测定温度范围为 30～200℃，升温速度为 10℃/min ，常温常湿下（25℃，湿度 60％）进行测定。此升温过程中，在 40～100℃范围内得到主峰吸热峰。此吸热峰出现前和出现后的基线中间点的线与差示热曲线的交点作为本发明的玻璃化温度 Tg。

（3） 树脂的酸值和碱值

酸值测定

按 JIS K0070-1992 中记载的方法进行。

测定装置：电位差自动滴定装置 AT－400（京都电子公司制）

装置的校正：用 120ml 甲苯和 30ml 乙醇的混合溶剂

测定温度：25℃

样品配制：将 0.5g 调色剂（乙酸乙酯可溶性成分中 0.3g）加入到 120ml 甲苯中，室温（约 25℃）下搅拌约 10 小时、溶解。再加入 30ml 乙醇作为样品溶液。

OH 值（羟基值）的测定

精密称取 0.5g 树脂置于 100ml 量瓶中，加入 5ml 乙酰化试剂，然后再浸入 100℃±5℃的热浴中加热。1～2 小时后将量瓶从热浴中取出，放冷后加水振摇，分解乙酰化试剂中的醋酐。为使其分解更完全，再将量瓶在热浴中加热 10 分钟以上，放冷，用有机溶剂洗净量瓶壁。将此液体用玻璃电极在 N/2 的氢氧化钾乙醇溶液中进行电位差滴定，求 OH 值（根据 JIS K0070－1966。）。

（4） 树脂或调色剂分子量的测定

在下述条件下用凝胶渗透色谱法（GPC）测定色谱分子量。

40℃下在加热室中使色谱柱稳定，在该温度下，溶剂 THF（四氢呋喃）以 1ml/min 的流速流过色谱柱。将树脂和/或调色剂溶于 THF 中，含量调至 0.05～0.60 质量％后，常温常湿条件下（25℃，湿度 60％）放置 48 小时。之后用 0.2μm 的过滤器过滤，该滤液作为样品使用。注入 50～200μl 样品溶液测定。测定样品分子量时，从数种通过单分散聚苯乙烯标准样品绘制的标准曲线的对数值和读数之间的关系求出样品的分子量分布。标准曲线绘制用的标准聚苯乙烯样品用例

如：Pressure Chemical Co.制或东洋 SODA 工业公司制的分子量为 6×10^2、2.1×10^3、4×10^3、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的聚苯乙烯，用至少约为 10 点的标准苯乙烯样品是合适的。另外，检测器用 RI（折射率）检测器。

为准确测定 $10^3\sim2\times10^6$ 的分子量范围，可以将市售的聚苯乙烯凝胶柱多数组合作为柱子，例如：优选 Waters 公司制的μ－styragel 500、10^3、10^4、10^5组合或昭和电工公司制的 shodexKA－801、802、803、804、805、806、807 组合。

从低温定影性方面考虑，优选混入具有软化点在聚酯树脂软化点±30℃范围内的脱模剂。

本发明所用的脱模剂包括下列物质：低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚烯烃蜡、微晶蜡、石蜡蜡、费－托合成过程中得到的蜡等脂肪烃蜡；氧化聚乙烯蜡等脂肪烃蜡的氧化物；或上述物质的嵌段共聚物；小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、西蒙得木蜡等植物蜡；蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡等动物蜡；地蜡、白地蜡、矿脂等矿物蜡；二十九烷酸酯蜡、蓖麻（caster）蜡等以脂肪族酯为主要成分的蜡类；脱酸蓖麻蜡等脂肪族酯部分或全部脱酸后形成的蜡等。进一步地，包括棕榈酸、硬脂酸、二十九烷酸或具有更长链烷基的长链烷基羧酸类等饱和直链脂肪酸；顺芜酸、桐酸、十八碳四烯酸等不饱和脂肪酸；硬脂醇、二十烷醇、二十二烷醇、巴西棕榈醇、蜡醇、蜂花醇或具有更长链烷基的长链烷基的烷基醇等饱和醇；山梨醇等多元醇；亚油酸酰胺、油酸酰胺、月桂酰胺等脂肪酰胺；亚甲基二硬脂酸酰胺、亚乙基二硬脂酸酰胺、亚乙基二月桂酸酰胺、六亚甲基二硬脂酸酰胺等饱和脂肪族二酰胺；亚乙基二油酸酰胺、六亚甲基二油酸酰胺、N，N′-二油酸己二酸酰胺、N，N′-二油酸癸胺酰胺等不饱和脂肪酸酰胺类；间二甲苯二硬脂酸酰胺、N，N′-二硬脂酸间苯二甲酸酰胺等芳香二酰胺；硬脂酸钾、月桂酸钾、硬脂酸锌、硬脂酸镁等脂肪族金属盐（一般称为金属皂的物质）；脂肪烃蜡上用苯乙烯或丙烯酸等乙烯单体接枝生成的蜡；二十二烷酸单甘油酯等脂肪酸和多元醇的部分酯化

物；植物油脂加氢所得的具有羟基的甲基酯化合物等。

另外，优选用加压发汗法、溶剂法、重结晶法、真空蒸馏法、超临界气体萃取法或熔融结晶法除去上述蜡中的分子量分布变窄的物质、低分子量固体脂肪酸、低分子量固体醇、低分子量固体化合物和其它杂质。

本发明所用的蜡中，用 GPC 测得的重均分子量（Mw）和数均分子量（Mn）之比（Mw/Mn）优选范围为 1.0～2.0，更优选 1.0～1.8，进一步优选 1.0～1.5，优选分子量分布窄的。Mw/Mn 大于 2.0 时，本发明调色剂中蜡的分散性不足，容易由调色剂保存性的恶化和对感光体等部件的污染引起耐久性恶化，难于得到稳定的良好图像。另外，本发明的调色剂优选含有下述蜡：差示热分析中，该蜡在 60～120℃，优选 70～115℃，更优选 90～110℃范围内有一个以上的吸热峰。显示吸热峰的温度低于 60℃时，有时会出现调色剂抗阻塞性降低的情况；吸热峰高于 120℃时，有时会给调色剂的低温定影性造成不良影响。

通过使蜡的分子量分布窄和控制吸热峰（蜡的熔点），能有效地达到本发明的目的。这样的蜡优选在树脂缩聚时添加。通过在树脂缩聚时添加蜡，与各可溶性成分和不溶性成分的混合性变好，制成调色剂时蜡的分散性变好，带电性稳定，能得到良好的图像。另外，也容易对低温定影性或抗高温偏移性发挥效果，所以优选。

可以按下述方法测定本发明所用的蜡的分子量和吸热峰温度。

[蜡的 GPC 测定]

装置：GPC－150C（Waters 公司制）

柱子：GMH－HT（东曹公司制）

温度：135℃

溶剂：邻二氯苯（加入 0.1％的 ionol）

流速：1.0mL/min

样品：注入浓度为 0.15 质量份的样品 0.4ml

在上述条件下测定，样品分子量换算时，用通过单分散聚苯乙烯

标准样品绘制的分子量校正曲线。用从 Mak-Houwink 粘度式导出的换算式进行换算，算出蜡的分子量。

[蜡的熔点测定]

用 DSC-7（Perkin－Elmer 公司制）或 DSC2920（TA Instruments Japan 公司制），以 10℃/min 的升温速度按 ASTM D3418－82 温度测定模式测定蜡的吸热峰温度，为最高熔化温度的最大峰值。

蜡的吸热峰温度很高时，抗高温偏移性变好，但对低温定影性的效果小，并且蜡本身的凝集力大，对树脂的分散性变得不足，会影响显影性。

蜡的吸热峰温度很低，或其分子量分布很宽时，蜡的超低分子量成分有时会影响调色剂的流动性、带电升高、保存性和复印性。

本发明所用的着色剂包括磁性氧化铁或金属，磁性氧化铁包括：磁铁矿、磁赤铁矿、铁氧铁等氧化铁；金属包括：铁、钴、镍等金属或上述金属与铝、钴、铜、铅、镁、锰、硒、钛、钨、钒等金属的合金及其混合物，优选该磁性氧化铁表面或内部含有非铁元素的物质。

本发明所用的磁性氧化铁中，以铁元素为基准，异种元素含量优选为 0.05～10 质量%，特别优选 0.1～5 质量%。

异种元素优选选自镁、铝、硅、磷、硫的元素，特别是含有硅元素对带电性有益处。另外，异种元素还包括：锂、铍、硼、锗、钛、锆、锡、铅、锌、钙、钡、钪、镉、铬、锰、钴、铜、镍、镓、镉、铟、银、钯、金、汞、铂、钨、钼、铌、锇、铱、锶、钇和镉等金属。

在调色剂中的含量为，相对于 100 质量份的树脂成分为 20～200 质量份，特别优选相对于 100 质量份的树脂成分为 40～150 质量份。

另外，可以根据情况用硅烷偶合剂、钛偶合剂、钛酸酯和氨基硅烷等处理本发明调色剂所用的磁性氧化铁。

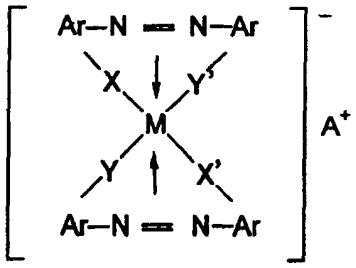
能用于本发明调色剂的其它着色剂包括任意的合适颜料或染料。颜料包括碳黑、苯胺黑、乙炔黑、萘酚黄、汉萨黄、若丹明色淀、茜素色淀、铁丹、铜酞花青蓝和阴丹士蓝等。上述颜料的用量为维持定影图像的光学浓度所必须的量，相对于 100 质量份粘合树脂的添加量

为 0.1～20 质量份，优选 0.2～10 质量份。染料包括偶氮染料、蒽醌染料、氧杂蒽染料和次甲基染料等。相对于 100 质量份粘合树脂的染料添加量为 0.1～20 质量份，优选 0.3～10 质量份。

本发明的调色剂中可以加入带电控制剂或带电控制树脂。控制调色剂负带电性的物质有以下物质。

例如有机金属配位化合物、螯合物，还有单偶氮金属配位化合物，乙酰丙酮金属配位化合物，芳香羟羧酸、芳香二羧酸的金属配位化合物。其它还包括芳香羟基羧酸、芳香单羧酸和聚羧酸及其金属盐、酸酐、酯类、双酚等酚衍生物类等。

优选以下通式（1）所示的偶氮金属配位化合物。

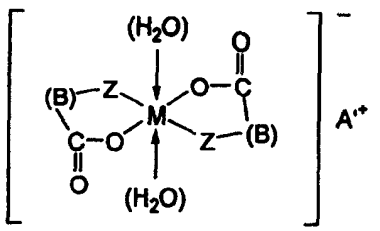


(1)

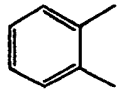
（式中，M 表示配位中心金属 Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn、Fe 等。Ar 为芳基、苯基、萘基等，可以具有取代基，该取代基包括：硝基、卤素、羧基、酰替苯胺基和 C_{1-18} 的烷基、烷氧基等。X、X′、Y、Y′为-O-、-CO-、-NH-、-NR-（R 为 C_{1-4} 的烷基）。A^+ 表示氢、钠、钾、铵、脂肪族铵或不存在。

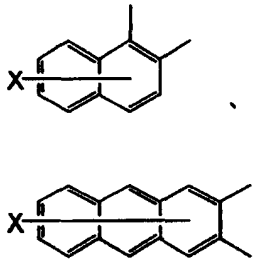
中心金属特别优选 Fe 或 Cr，取代基优选卤素、烷基、酰替苯胺基，相反离子优选氢、碱金属铵、脂肪族铵，也优选使用相反离子的不同络盐的混合物。

或者，以下通式（2）所示的碱性有机酸金属配位化合物也带来负带电性，可以用于本发明。

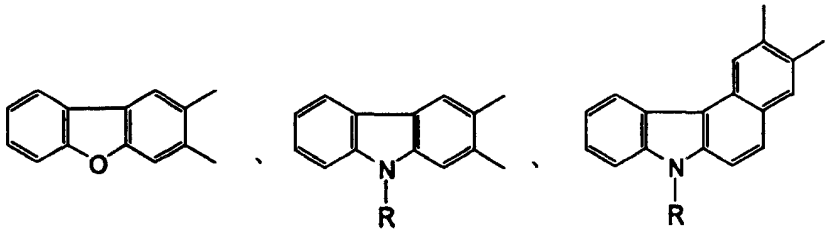


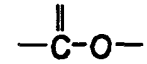
(2)

[式中，M表示配位中心金属Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Zn、Al、B等。B表示  （可以具有烷基等取代基）、



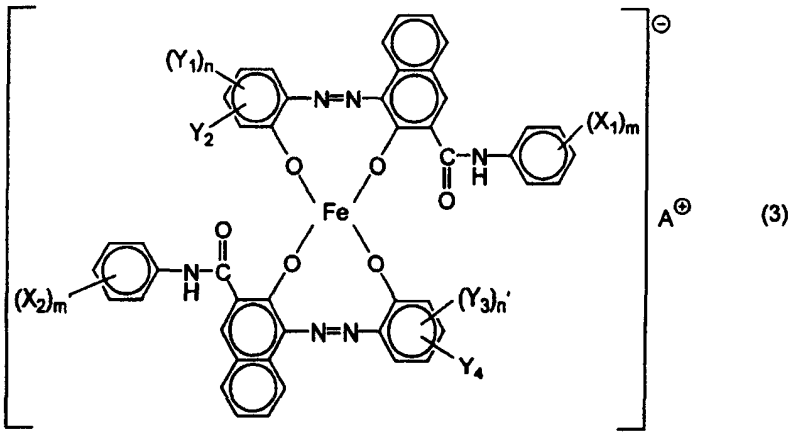
（X表示氢原子、卤原子、硝基、烷基）和，



（R表示氢原子、C_1～C_{18}的烷基或C_2～C_{18}的烯基）。A'^+表示氢、钠、钾、铵、脂肪族铵或不存在。Z为-O-或 。

中心金属特别优选Fe、Cr、Si、Zn、Al，取代基优选烷基、酰替苯胺基、芳基、卤素，相反离子优选氢、铵、脂肪族铵。

其中，优选式（1）所示的偶氮金属配位化合物，最优选下述式（3）所示的偶氮类铁配位化合物。



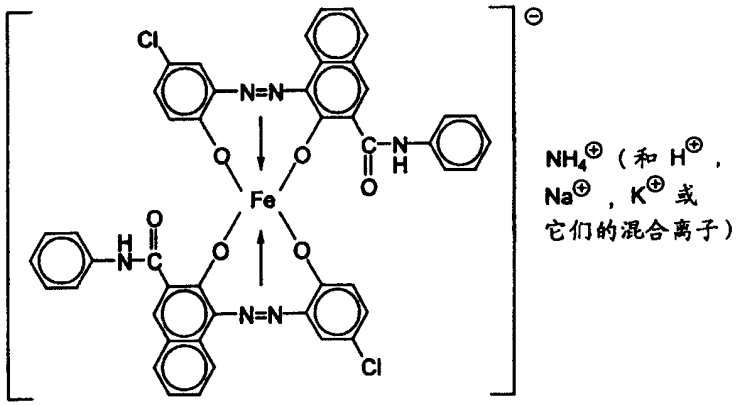
(3)

[式中，X_1和X_2表示氢原子、低级烷基、低级烷氧基、硝基或卤

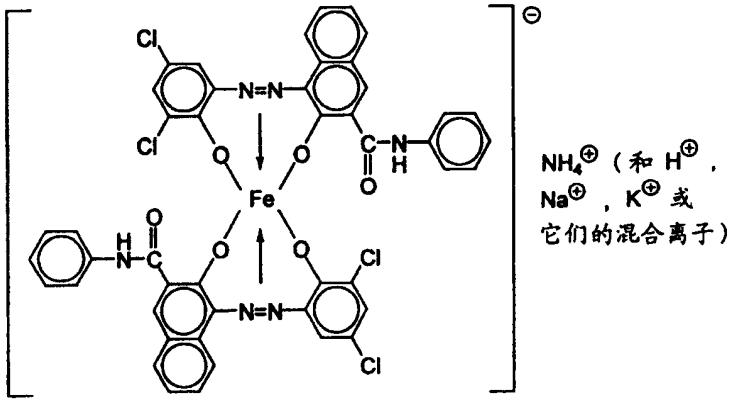
原子，m 和 m′表示 1～3 的整数，Y_1 和 Y_3 表示氢原子、C_1～C_{18} 的烷基、C_2～C_{18} 的烯基、磺酰胺、甲磺酰、磺酸、羧基酯、羟基、C_1～C_{18} 的烷氧基、乙酰基氨基、苯甲酰基、氨基或卤原子，n 和 n′表示 1～3 的整数，Y_2 和 Y_4 表示氢原子或硝基，上述 X_1 和 X_2、m 和 m′、Y_1 和 Y_3、n 和 n′、Y_2 和 Y_4 可以相同，也可以不同。$A^{\oplus}$ 表示铵离子、碱金属离子、氢离子或上述离子的混合离子。]

以下为该配位化合物的具体例。

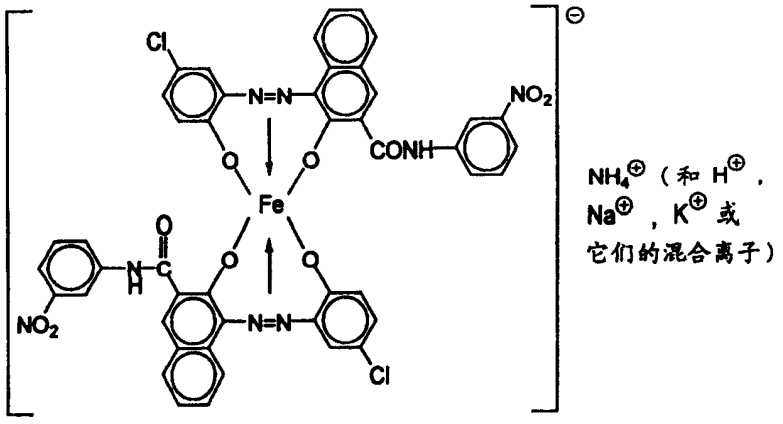
偶氮类铁配位化合物(1)：



偶氮类铁配位化合物(2)：



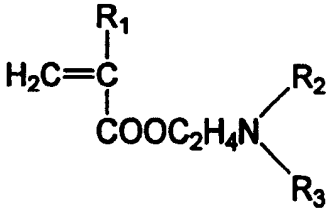
偶氮类铁配位化合物(3)：



进一步地，也可以使用下述市售品，包括：铬络盐型偶氮染料 S－32、33、34、35、37、38、40（Orient 化学工业公司制）、AIZEN SPILON BLACK TRH、BHH(保土谷化学公司制)、KAYASET BLACK T－22、004（日本化药公司制）、铜酞菁染料 S－39（Orient 化学工业公司制）、铬络盐 E－81、82（Orient 化学工业公司制）、锌络盐 E－84（Orient 化学工业公司制）和铝络盐 E－86（Orient 化学工业公司制）等。另外，优选将上述带电控制剂中粒径大的物质采取预处理等措施，制成具有所需粒径的物质后使用。

带电控制树脂包括含有羧基、酚羟基、萘羟基、磺酸基、氨基、季铵盐等带电性官能团的树脂。

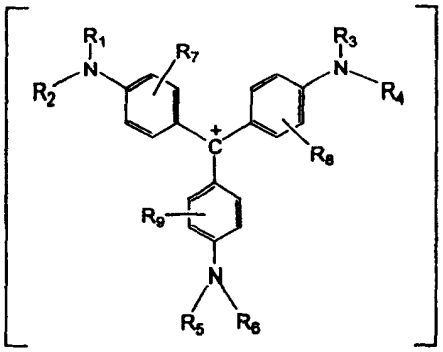
将调色剂控制成正带电性的物质包括：由苯胺黑和脂肪酸金属盐等生成的物质，三丁基苯胺-1-羟基-4-萘磺酸盐、四丁基铵四氟硼酸盐等季铵盐及上述化合物的类似物鏻盐等鎓盐及上述化合物的色淀颜料、三苯甲烷染料及这些物质的色淀染料（色淀剂包括磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、鞣酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物、亚铁氰化物等）、高级脂肪酸的金属盐，二丁基锡氧化物、二辛基锡氧化物、二环己基锡氧化物等二有机锡氧化物，二丁基锡硼酸盐、二辛基锡硼酸盐、二环己基锡硼酸盐等二有机锡硼酸盐类，胍化合物、咪唑化合物。上述物质可以单独或两种以上混合使用。其中，优选三苯甲烷化合物，相反离子不为卤素的季铵盐。另外，还可以用通式（4）所示单体的均聚物与上述苯乙烯、丙烯酸乙酯、异丁烯酸乙酯等聚合性单体的共聚物作为正电性控制剂。此时，上述带电控制剂也有粘合树脂（全部或部分）的作用。



(4)

（式中，R_1 表示 H 或 CH_3，R_2 和 R_3 表示取代或未取代的烷基（优选 $C_1 \sim C_4$）。）

本发明的组成中特别优选下述通式（5）所示的化合物。



(5)

（式中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5和R_6相同或不同，分别表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的芳基；R_7、R_8和R_9相同或不同，分别表示的氢原子、卤原子、烷基、烷氧基，A^-表示选自硫酸根离子、硝酸根离子、硼酸根离子、磷酸根离子、氢氧根离子、有机硫酸根离子、有机磺酸根离子、有机磷酸根离子、羧酸离子、有机硼酸根离子或四氟硼酸盐中的阴离子。）

进一步地，也可以使用下述市售品，包括：连氮化合物苯胺黑BASE EX、BONTRON N－01、02、04、05、07、09、10、13（Orient化学工业公司制）、油黑（中央合成化学公司制）、季铵盐P－51、多胺化合物P－52、SUDAN CHIEF SCHWARZ BB(溶剂黑3: C. I. No. 26150)、FET SCHWARZ HBN(C. I. No. 26150)、BRILLIANT SPIRIT SCHWARZ TN（Farbenfabriken Bayer GmbH公司制）、烷氧基胺、烷基酰胺、钼酸色淀颜料和咪唑类化合物等。

使调色剂中含有电荷控制剂的方法有加入调色剂内部的内加法和外加法。上述电荷控制剂的用量由粘合树脂的种类、有无其它辅料和包含分散法的调色剂制备方法决定，没有实质性的限制，但优选相对100质量份粘合树脂的含量为0.1～10质量份，更优选0.1～5质量份。

进一步地，根据需要外加物可以使用表面经过疏水化处理的二氧化硅微粒、氧化钛微粒、氧化铝微粒、氧化铈微粒和碳黑等无机微粒，聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硅树脂等聚合物微粒等，这些都是作为外加剂所公知的微粒。

本发明的调色剂，是在含有上述 THF 不溶性成分的聚酯树脂组成的粘合树脂和着色剂中加入任意的脱模剂、带电控制剂和磁性粉，用亨舍尔混合机、球磨机等混合机充分混合，然后用加热辊、混合机、挤压机等热混炼机熔融混合，粘合树脂和蜡相互熔融，再使着色剂或磁性体分散在其中。此时，优选在保持本发明特有的不溶性成分的缠绕密度的条件下进行熔融混合。熔融混合后冷却固化，进行粉碎和分级，根据需要用亨舍尔混合机充分混合所需的添加剂，可以制备本发明所涉及的调色剂。

所述混合机包括：亨舍尔混合机（三井矿山公司制）、超级混合机（KAWATA 公司制）、锥形螺条混合机（Conical Ribbon Mixer）（大川原制作所公司制）、诺塔混合机、湍流增强器（Turbulizer）、Cyclomix(Hosokawa Micron 公司制),螺旋销混合机(Spiral Pin Mixer）（太平洋机工公司制）、Rhoedige 混合机（Matsubo 公司制）等；混炼机包括：KRC 混炼机（栗本铁工所制）、Buss 捏合机（Buss 公司制）、TEM 型挤压机（东芝机械公司制）、TEX 双螺杆混炼机（日本制钢所制）、PCM 混炼机（池贝铁工所制），三本球磨机、混料用球磨机、混合机（井上制作所制），Kneadex（三井矿山公司制）、MS 式加压混合机、Kneader-Ruder（森山制作所制）、封闭式混炼器（神户制钢所制）等；粉碎机包括：逆流气流粉碎机(counter jet mill)、微粒喷射器（micron jet）(Hosokawamicron 公司制)，IDS 型碾磨机、PJM 喷射粉碎机（日本 Pneumatic 公司制），交叉气流粉碎机（cross jet mill）（栗本铁工所制），Ulmax（日曹 Engineering 公司制），SK Jet O-Mill 碾磨机（Seishin 企业社制），Criptron（川崎重工公司制），Turbo 碾磨机(Turbo 工业公司制)、Superroater（日清 Engineering 公司制）；分级机包括：Classyl、Micron Classifier、Spedic Classifier(Seishin 企业社制）、Turbo Classifier（日曹 Engineering 公司制），Micron Separator、Turboprex（ATP）、TSP Separator（Howokawamicron 公司制）；Elbow Jet（日铁矿业公司制），Dispersion Sparator（日本 Pneumatic 工业社制）和 YM Microcut（安川商事社制）等。筛分粗粒

子所用的筛子装置包括：超声筛（Ultrasonics）（晃荣产业社制），谐振筛（Rezona Sieve）、陀螺筛（Gyro Sifter）（德寿工作社制），振荡声频系统（Vibrasonic Sifter）（Dulton公司制），Sonicreen（新东工业公司制），涡轮筛（Turbo-Screener）（Turbo 工业社制），微粒筛（Microsifter）（槙野产业社制）和圆形振动筛等。

这样制成的本发明调色剂可以作为单成分调色剂使用，也可以与载体混合作为双成分调色剂使用。本发明调色剂由载体和调色剂组成时，可以适当使用具有树脂被覆层的树脂被覆载体作为该载体。树脂被覆载体是芯材表面被覆树脂的物质，芯材包括铁粉、铁素体粉和镍粉等具有磁性的粉末。被覆的树脂包括含氟树脂、乙烯树脂和硅树脂等。

参照图 1 说明本发明图像形成装置的一个优选具体例。

在由一次带电器带电辊构成的接触带电部件 11 中使静电荷像载带体 3 表面带负电，用激光曝光 5 在静电荷像载带体上形成静电潜像。显影装置 1 装有在反方向上设置的聚氨酯橡胶制的弹性刮片 8 和内包磁石 15 的显影套筒 6，用该显影装置 1 具有的负摩擦带电性磁性调色剂 13 反转显影该潜像。或者，用非晶硅感光体，使感光体带正电，形成静电荷像，用负摩擦带电性磁性调色剂进行正常显影。用偏压外加装置 12 给显影套筒 6 施加交互偏压、脉冲偏压和/或直流偏压。转印辊运送转印纸 P，到达转印部时作为转印装置。用由该转印辊构成的接触转印部件 4 从转印纸 P 的背面（感光鼓侧和反面）施加转印电压，由此感光鼓表面的调色剂像静电转印至转印纸 P 上。加热装置 20 内部有加热辊，为了用具有该加热装置 20 和加压辊 22 的加热加压定影器定影转印纸 P 上的调色剂图像，将从感光鼓 3 分离的转印纸 P 进行定影处理。

转印步骤后感光辊 3 上残留的磁性调色剂通过具有清洁刮片 7 的清洁装置 14 除去。清洁后的静电荷像载带体（感光鼓）3 通过消除曝光 10 除电，再次从利用一次带电器 11 的带电步骤开始，进行各步骤的循环。

静电荷像载带体（感光鼓）3 具有感光层和导电性基体，按箭头所示的方向运动。调色剂载带体——非磁性圆筒显影套筒6进行旋转，以在显影部处与静电荷像载带体表面同方向前进。非磁性圆筒的显影套筒 6 内部装备有磁场产生装置——不旋转的多极永久性磁铁 15(磁铁辊（magnet roll））。显影装置 1 内的磁性调色剂 13 被涂布到非磁性圆筒面上，并且通过与显影套筒 6 表面和磁性调色剂粒子的摩擦，给与磁性调色剂粒子负摩擦电荷。进一步地，通过配置弹性刮刮片 8，使调色剂层的厚度变薄（30～300μm）且均匀，显影套筒 6 上的调色剂层形成比静电荷像载带体 3 显影部处的感光鼓 3 与显影套筒 6 的间隙更薄的调色剂层，以使其不接触。通过调整该套筒 6 的旋转速度，使套筒表面速度与静电荷像保持面的速度实质上相等或相近。

可以用偏压外加装置 12 给显影套筒 6 外加脉冲偏压或直流偏压。优选该脉冲偏压 f 为 200～4000Hz，Vpp 为 500～3000V。

显影部分中磁性调色剂粒子移动时，通过保持静电荷像的感光鼓 3 表面的静电力和脉冲偏压或直流偏压的作用，磁性调色剂粒子移至静电荷像一边。

上述感光鼓等静电潜像载带体或显影装置、清洁装置等构成要素中，多数作为装置元件结合成一体，构成成像处理盒。该成像处理盒可以相对于装置本体装卸自由。例如：可以将带电装置和显影装置与感光鼓支撑构成成像处理盒，作为相对装置本体装卸自由的单一元件，用装置本体的导轨等引导装置作成装卸自由的结构。此时，上述成像处理盒可以带有清洁装置。

图 2 表示本发明成像处理盒的一个实施例。本发明中使用的成像处理盒，具有静电荷像载带体和将形成于静电荷像载带体上的静电荷像用调色剂显影的显影装置，可以在图像形成装置本体上装卸自由。本实施例举例说明了显影装置 1、辊状的静电荷像载带体（感光鼓）3、清洁装置 14 和一次带电器 11 成为一体的成像处理盒 18。

显影装置 1 的磁性调色剂 13 用完时，更换新的成像处理盒。

本实施例中，显影装置 1 中有磁性调色剂 13，显影时，在感光鼓

3 和显影套筒 6 间形成规定的电场，为了实施显影步骤，感光鼓 3 和显影套筒 6 之间的距离非常重要。例如：本实施例中以 300μm 为中心，调整误差为±20μm。

图 2 所示的成像处理盒中，显影装置 1 具有下述元件：容纳磁性调色剂 13 用的调色剂容器 2，将调色剂 2 内的磁性调色剂 13 从调色剂容器 2 载带运送至静电荷像 3 对面显影区的显影套筒 6，和将显影套筒 6 中载带的、运送至显影区的磁性调色剂限制在规定厚度的弹性刮片 8。

上述显影套筒 6 以任意结构可得。通常由内部装有 15 的非磁性显影套筒 6 构成。显影套筒 6 可以制成图示的圆筒状旋转体，也可以制成循环移动的带状。其材质通常优选使用铝或不锈钢。

上述弹性刮片 8 由下列物质形成的弹性板构成：聚氨酯橡胶、硅橡胶和 NBR 等橡胶弹性体，磷青铜、不锈钢板等金属弹性体；聚对苯二甲酸乙二醇酯、高密度聚乙烯等树脂弹性体。弹性刮片 8 通过自身所具有的弹性与显影套筒 6 相连，在由铁等刚体构成的刮片支持部件 9 处固定在调色剂容器 2 上。弹性刮片 8 优选线压为 5～80g/cm、与显影套筒 6 旋转方向反向接触。

接触带电部件可以用刮片状的带电刮片代替上述的带电辊，本发明的磁性调色剂具有抑制对该带电刮片污染的效果。

实施例

下面通过实施例详细说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

（聚酯树脂制造例 1）

式（A）所示的双酚衍生物	67 质量份
（R：亚丙基，x+y = 2.2）	
对苯二甲酸	24 质量份
间苯二甲酸	2 质量份
偏苯三酸酐	5 质量份
线型酚醛树脂（单元数平均为 5.6）的 5.6mol 乙烯氧化物加成物（相当于 5.6 价醇）	2 质量份

往上述物质中加入4质量份的聚乙烯蜡(吸热峰温度101℃，Mn: 720，Mw/Mn: 1.33)和0.5质量部的二丁基锡氧化物，210℃下使上述物质缩聚。测定酸值监测反应进程，在达到规定的酸值时终止反应。然后，以0.5℃/min的速度将上述反应物缓慢冷却至180℃，保持180℃的温度5小时，以0.5℃/min的速度缓慢冷却至室温(冷却方法A)，得聚酯树脂(1)。Tg为56℃，软化点为108℃，THF不溶性成分为25.0%。此处所得聚酯树脂组合物的物理性质如表2所示。

(聚酯树脂制造例2～5)

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量(质量比)按表1，除此之外，与制造例1同法进行单体缩聚，配制表2所示的聚酯树脂(2)～(5)。

(聚酯树脂制造例6)

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量(质量比)按表1，用聚乙烯蜡(吸热峰温度114℃，Mn: 800，Mw/Mn: 1.70)作为蜡，除此之外，与制造例1同法进行单体缩聚，配制表2所示的聚酯树脂(6)。

(聚酯树脂制造例7)

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量(质量比)按表1，用聚乙烯蜡(吸热峰温度118℃，Mn: 850，Mw/Mn: 1.90)作为蜡，除此之外，与制造例1同法进行单体缩聚，配制表2所示的聚酯树脂(7)。

(聚酯树脂制造例8)

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量(质量比)按表1，用聚乙烯蜡(吸热峰温度125℃，Mn: 950，Mw/Mn: 2.5)作为蜡，除此之外，与制造例1同法进行单体缩聚，配制表2所示的聚酯树脂(8)。

(聚酯树脂制造例9～11)

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量(质量比)按表1，树脂聚合时不添加蜡，反应完毕后，以0.5℃/min的速度缓慢冷却

至 180℃，保持 180℃的温度 10 分钟，以 3 分钟的时间快速冷却至室温（冷却方法 B），除此之外，与制造例 1 同法进行单体缩聚，配制表 2 所示的聚酯树脂（9）~（11）。

（聚酯树脂制造例 12~17）

原料所用的羧酸化合物和醇化合物的种类及用量（质量比）按表 1，树脂聚合时不添加蜡，反应完毕后，以 3 分钟的时间快速冷却至室温（冷却方法 C），除此之外，与制造例 1 同法进行单体缩聚，配制表 2 所示的聚酯树脂（12）~（17）。

实施例 1

聚酯树脂（1）	100 质量份
磁性氧化铁（粒径：0.2μm，形状：球形）	95 质量份
单偶氮铁配位化合物	
（T－77 保土谷化学制）	2 质量份

用设定为 130℃、200rpm 的双螺杆混炼挤压机将上述混合物熔融混炼，用锤磨机将冷却的混炼物进行粗粉碎，粗粉碎物用涡轮研磨机进行微粉碎，所得的微粉碎粉用固定壁型风力分级机分级，得到重均粒径（D4）为 6.8μm 的负电性磁性调色剂 1。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7500。另外，该调色剂的粉碎性良好，且不溶性成分的存在比 C1/B1 为 0.15。调色剂的可溶性成分和不溶性成分的含量如表 3 所示。

将 100 质量份该调色剂和 1.2 质量份疏水性二氧化硅微粉在亨舍尔混合机中混合，配制显影剂 1。

实施例 2

除用聚酯树脂组合物（2）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 2 和显影剂 2。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 3

除用聚酯树脂组合物（3）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 3 和显影剂 3。该调色剂的 THF 可溶性成

分的主峰分子量为 7500，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 4

除用聚酯树脂组合物（4）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 4 和显影剂 4。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 5

除用聚酯树脂组合物（5）代替聚酯树脂（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 5 和显影剂 5。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 6

除用聚酯树脂组合物（6）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 6 和显影剂 6。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 7

除用聚酯树脂组合物（7）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 7 和显影剂 7。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

实施例 8

除用聚酯树脂组合物（8）代替聚酯树脂组合物（1）外，其它与实施例 1 相同，得到调色剂 8 和显影剂 8。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7800，并且该调色剂粉碎性好。

比较例 1

聚酯树脂（9） 100 质量份

磁性氧化铁（粒径：0.2μm，形状：球形） 95 质量份

单偶氮铁配位化合物

（T－77 保土谷化学（制）） 2 质量份

聚乙烯蜡

（吸热峰温度 125℃，Mn：950，Mw/Mn：2.5） 4 质量份

用设定为 100℃、250rpm 的双螺杆混炼挤压机将上述混合物熔融

混炼，用锤磨机将冷却的混炼物进行粗粉碎，粗粉碎物用喷气式粉碎机进行微粉碎，所得的微粉碎粉用固定壁型风力分级机分级，得到重均粒径（D4）为 6.8μm 的负电性磁性调色剂 9。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7900，并且该调色剂的粉碎性差。

将 100 质量份该调色剂和 1.2 质量份疏水性二氧化硅微粉在亨舍尔混合机中混合，配制显影剂 9。

比较例 2

用聚酯树脂组合物（10）代替聚酯树脂组合物（9），蜡为聚丙烯蜡（吸热峰温度 150℃，Mn: 1900，Mw/Mn: 5.06），其它与比较例 1 相同，得到调色剂 10 和显影剂 10。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7900，并且该调色剂粉碎性差。

比较例 3

除用聚酯树脂组合物（11）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 11 和显影剂 11。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7700，并且该调色剂粉碎性好。

比较例 4

除用聚酯树脂组合物（12）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 12 和显影剂 12。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7900，并且该调色剂粉碎性差。

比较例 5

除用聚酯树脂组合物（13）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 13 和显影剂 13。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 8500，并且该调色剂粉碎性差。

比较例 6

除用聚酯树脂组合物（14）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 14 和显影剂 14。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7500，并且该调色剂粉碎性好。

比较例 7

除用聚酯树脂组合物（15）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它

与比较例 2 相同，得到调色剂 15 和显影剂 15。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 7000，并且该调色剂粉碎性好。

比较例 8

除用聚酯树脂组合物（16）代替聚酯树脂组合物（9）外，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 16 和显影剂 16。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 8000，并且该调色剂粉碎性差。

比较例 9

用聚酯树脂组合物（17）代替聚酯树脂组合物（9），调色剂化时的熔融混炼条件设定为 70℃、300rpm，其它与比较例 2 相同，得到调色剂 17 和显影剂 17。该调色剂的 THF 可溶性成分的主峰分子量为 6000，并且该调色剂粉碎性好。

下面按下式方法评价所配制的上述显影剂，评价结果如表 4 所示。

（图像浓度评价）

将上述调色剂装入成像处理盒中，用市售佳能公司制的激光打印机－LBP－210，转印材料使用复印机用普通纸（单位面积重量 75g/m^2），用 A4 纸以 4 页/分钟的速度送纸，在温度高、湿度大的环境中（32.5℃，湿度 80％）进行 12000 张的图像输出试验，用下述方法评价所得图像的浓度。

图像浓度的评价，用开始和终止时的图像进行评价。用 Macbeth 反射浓度计（Macbeth 公司制），测定相对于原稿浓度为 0.00 的空白部分的打印图像的相对浓度。

（苛刻环境下的放置试验）

将调色剂在 45℃、湿度 90％的环境中放置 20 天，再在常温常湿下（23℃，湿度 60％）放置 1 天，在相同环境下使用与上述相同的装置进行图像输出，确认初期和第输出 500 页时的图像浓度。

（低温定影性、抗高温偏移性）

将上述调色剂装入成像处理盒中，取出市售佳能公司制的激光打印机－LBP－450 的定影器，利用装有外部驱动和定影器温度控制装置的定影试验装置，改造成可以从外部使加热辊的表面温度在 120～

250℃间变动，复印大面积黑色图像，使其定影。设定温度每次改变 5℃，同时在常温常湿环境中（23℃，湿度 60％）打印图像样品。

（1） 低温定影性

荷重 4.9kPa（50g/cm^2），用柔软薄纸拭擦定影图像，拭擦前后的图像浓度的降低率(％)为 10％以下的最低温度作为定影开始温度(最低定影温度)，进行评价。转印纸使用定影性要求严格的复印机用普通纸（单位面积重量 90g/m^2）。

（2） 抗高温偏移性

输出上半部分为 100μm 宽的横线图案(横宽 10.0mm,间隔 1.0mm)和大面积黑部、下半部分为白色的图像，给出白色图像上不发生污染的最高温度。用容易发生偏移的复印机用普通纸（单位面积重量 60g/m^2）作为试验纸。

表 1 聚酯树脂的制备例 （质量份）

树脂 No.	冷却方法	BPA-PO	EG	TPA	IPA	TMA	I-DSA	PMA	EO-NPR
(1)	A	67	0	24	2	5	0	0	2
(2)	A	67	0	24	2	4	0	0	3
(3)	A	66	1	24	2	5	0	0	2
(4)	A	68	0	24	2	5	0	0	1
(5)	A	67	0	24	3	4	1	0	1
(6)	A	67	0	24	3	4	1	0	1
(7)	A	67	0	24	3	4	1	0	1
(8)	A	67	0	24	3	4	1	0	1
(9)	B	65	3	23	2	4	2	0	1
(10)	B	46	0	0	0	5	45	0	4
(11)	B	65	2	24	3	4	1	0	1
(12)	C	66	2	21	1	7	0	2	1
(13)	C	62	2	24	4	3	0	0	5
(14)	C	64	4	25	2	2	2	0	1
(15)	C	65	2	28	4	0	0	0	1
(16)	C	67	0	21	2	6	0	2	2
(17)	C	67	0	24	2	4	0	1	2

BPA-PO: 双酚 A PO 加成物，EG: 乙二醇，TPA: 对苯二甲酸，IPA: 间苯二甲酸，TMA: 偏苯三酸酐
I-DSA: 异十二碳烯琥珀酸酐，PMA: 均苯四甲酸酐，EO-NPR: 乙烯氧化物加成线型酚醛树脂

表 2 聚酯树脂物性

树脂 No.	THF 不溶性成分含量	Tg (℃)	软化点 (℃)	酸值 (mgKOH/g)	OH 值 (mgKOH/g)	GPC 分子量最大值
(1)	25.0%	56	108	20	30	5800
(2)	30.0%	56	109	19	32	5900
(3)	20.0%	55	107	21	29	5900
(4)	13.0%	55	106	21	30	5900
(5)	15.0%	54	103	20	31	5700
(6)	15.0%	55	104	20	31	5700
(7)	15.0%	55	104	20	31	5800
(8)	15.0%	56	105	20	31	5800
(9)	12.0%	56	105	22	28	5900
(10)	22.0%	57	109	21	31	5700
(11)	1.0%	54	100	24	28	5400
(12)	50.0%	62	115	24	29	5500
(13)	5.0%	52	100	22	32	6000
(14)	7.0%	52	98	18	29	6000
(15)	0.0%	52	95	17	28	5500
(16)	20.0%	64	120	21	33	5400
(17)	20.0%	65	130	21	34	5400

表 3 调色剂物性

	调色剂 No.	可溶性成分(质量%)			不溶性成分(质量%)			C1/B1	A1-B1 (质量%)	B1-C1 (质量%)
		6hTHF 可溶性成分 A2	16hTHF 可溶性成分 B2	ODCB 可溶性成分 C2	6hTHF 不溶性成分 A1	16hTHF 不溶性成分 B1	ODCB 不溶性成分 C1			
实施例 1	1	59.0	80.0	97.0	41.0	20.0	3.0	0.15	21.0	17.0
实施例 2	2	55.0	72.0	98.0	45.0	28.0	2.0	0.07	17.0	26.0
实施例 3	3	71.0	86.0	98.0	29.0	14.0	2.0	0.14	15.0	12.0
实施例 4	4	62.0	87.0	99.0	38.0	13.0	1.0	0.08	25.0	12.0
实施例 5	5	55.0	88.0	99.3	45.0	12.0	0.7	0.06	33.0	11.3
实施例 6	6	54.0	88.0	99.3	46.0	12.0	0.7	0.06	34.0	11.3
实施例 7	7	54.0	87.0	99.2	46.0	13.0	0.8	0.06	33.0	12.2
实施例 8	8	53.0	86.0	99.1	47.0	14.0	0.9	0.06	33.0	13.1
比较例 1	9	42.0	90.0	99.6	58.0	10.0	0.4	0.04	48.0	9.6
比较例 2	10	65.0	84.0	95.0	35.0	16.0	5.0	0.31	19.0	11.0
比较例 3	11	57.0	99.0	99.8	43.0	1.0	0.2	0.20	42.0	0.8
比较例 4	12	32.0	64.0	72.0	68.0	36.0	28.0	0.78	32.0	8.0
比较例 5	13	40.0	98.0	99.0	60.0	2.0	1.0	0.50	58.0	1.0
比较例 6	14	84.0	95.0	100.0	16.0	5.0	0.0	0.00	11.0	5.0
比较例 7	15	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	——	0.0	0.0
比较例 8	16	88.0	89.0	90.0	12.0	11.0	10.0	0.91	1.0	1.0
比较例 9	17	93.0	97.0	97.0	7.0	3.0	3.0	1.00	4.0	0.0

表 4 调色剂评价结果

	调色剂 No.	定影开始温度 (℃)	耐偏移性评价 (℃)		图像浓度 (高温高湿)		40℃、90% 苛刻环境下放置试验	
			细线部	大面积黑色图像部	初期	耐久终期	初期	500 张
实施例 1	1	140	250	250	1.50	1.50	1.50	1.50
实施例 2	2	145	250	250	1.44	1.43	1.44	1.43
实施例 3	3	140	240	240	1.47	1.45	1.45	1.42
实施例 4	4	145	240	230	1.44	1.43	1.40	1.39
实施例 5	5	145	240	230	1.43	1.41	1.38	1.36
实施例 6	6	150	240	230	1.42	1.42	1.38	1.36
实施例 7	7	150	240	230	1.41	1.41	1.37	1.36
实施例 8	8	155	240	230	1.40	1.39	1.37	1.36
比较例 1	9	155	245	220	1.40	1.38	1.36	1.30
比较例 2	10	150	245	235	1.35	1.30	1.35	1.33
比较例 3	11	150	240	210	1.33	1.32	1.38	1.34
比较例 4	12	180	235	230	1.32	1.30	1.30	1.30
比较例 5	13	190	235	210	1.35	1.35	1.30	1.30
比较例 6	14	150	210	200	1.30	1.25	1.21	1.10
比较例 7	15	150	180	170	1.18	1.05	1.08	0.98
比较例 8	16	180	200	200	1.10	1.04	1.09	1.05
比较例 9	17	150	190	170	1.20	1.10	1.18	1.15

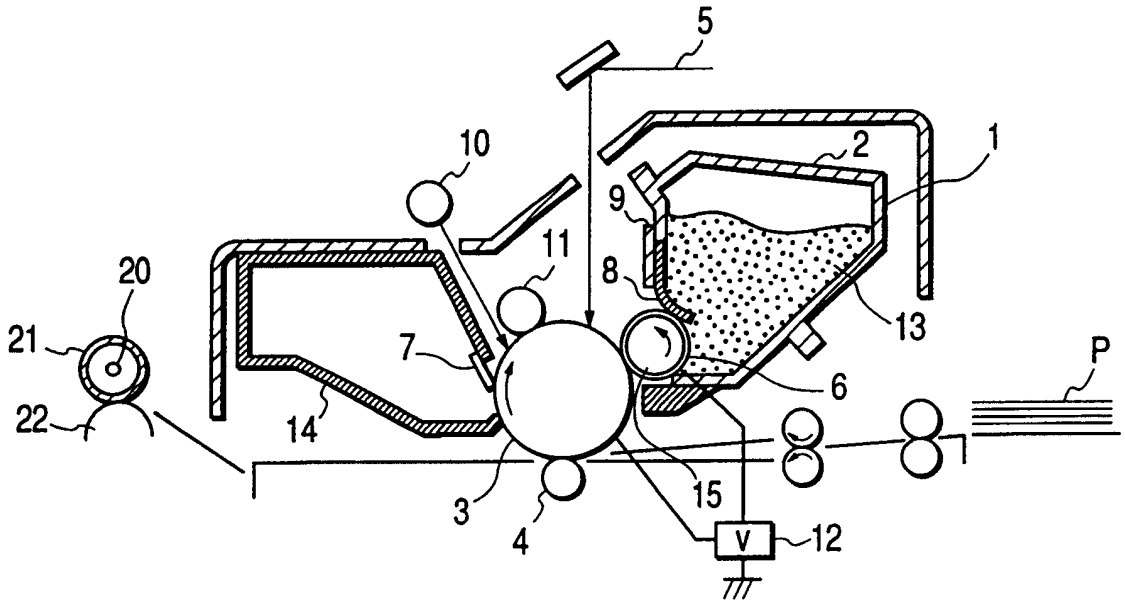


图 1

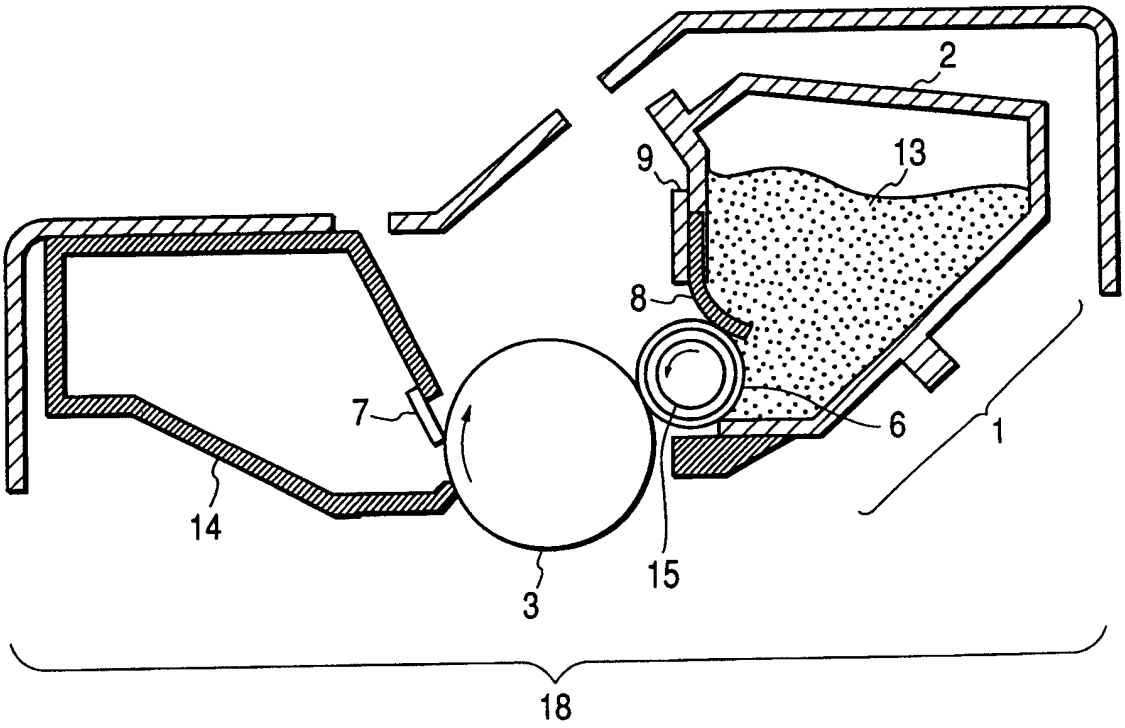


图 2