

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580045253.X

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100549845C

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200580045253.X

[30] 优先权

[32] 2004.12.28 [33] JP [31] 382119/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/024071 2005.12.28

[87] 国际公布 WO2006/070870 日 2006.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.28

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 太田玄一 木所广人

[56] 参考文献

CN1160872A 1997.10.1

JP5-100477A 1993.4.23

JP9-106093A 1997.4.22

US20010046634A1 2001.11.29

US5955234A 1999.9.21

JP2004-198692A 2004.7.15

审查员 高慧敏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 李平英

权利要求书1页 说明书27页 附图1页

[54] 发明名称

静电荷图像显影用调色剂

[57] 摘要

本发明提供一种静电荷图像显影用调色剂，其包含着色粒子，所述着色粒子含有粘合树脂、着色剂、以及防粘剂，其特征在于，在 50℃ ~ 120℃ 范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩的极大值，在 100℃ ~ 200℃ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下，防粘剂的分散直径为着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下。

1. 静电荷图像显影用调色剂，其包含着色粒子，所述着色粒子含有粘合树脂、着色剂、以及防粘剂，其在 50℃~120℃的范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩，在 100℃~200℃的范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下，上述防粘剂的分散直径为上述着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下，其中所述调色剂的损耗角正切值 $\tan\delta$ 指的是与该调色剂的粘弹性有关的损耗模量 G'' 和储能模量 G' 之比 G''/G' ，所述峰指的是赋予极大值的山形曲线的前缘到后缘，并且所述肩指的是在峰区域内产生的台阶且赋予极大值的部分。

2. 权利要求 1 所述的静电荷图像显影用调色剂，其中，该静电荷图像显影用调色剂在 150℃下的损耗角正切值 $\tan\delta_{150^\circ\text{C}}$ 与在 200℃下的损耗角正切值 $\tan\delta_{200^\circ\text{C}}$ 之比 $\tan\delta_{200^\circ\text{C}}/\tan\delta_{150^\circ\text{C}}$ 为 1.2 以上。

3. 权利要求 1 或 2 所述的静电荷图像显影用调色剂，其中，该静电荷图像显影用调色剂中的着色粒子的由下述式子定义的形状系数 SF-1 和 SF-2 为 $130 \leq \text{SF-1} \leq 170$ ，并且 $110 \leq \text{SF-2} \leq 150$ ，

$$\text{SF-1} = L_{\text{MAX}}^2/S \times \pi/4 \times 100,$$

$$\text{SF-2} = R^2/S \times 1/4\pi \times 100,$$

式中， L_{MAX} 表示投影图像的绝对最大长度，S 表示投影图像的投影面积，R 表示投影图像的周长。

4. 权利要求 1 或 2 所述的静电荷图像显影用调色剂，其中，该静电荷图像显影用调色剂是通过聚合法制造的。

5. 权利要求 1 或 2 所述的静电荷图像显影用调色剂，其中，该着色粒子的体积平均粒径 D_v 为 4~10 μm 。

6. 权利要求 1 或 2 所述的静电荷图像显影用调色剂，其中，该防粘剂是多官能酯化合物。

7. 图像形成方法，其包括：通过权利要求 1~6 中任一项所述的静电荷图像显影用调色剂在感光体上形成可视图像的显影工序、将上述可视图像转印到记录材料上形成转印图像的转印工序、以及将上述转印图像定影的定影工序。

静电荷图像显影用调色剂

技术领域

本发明涉及静电荷图像显影用调色剂，其用于在电子照相法、静电记录法、静电印刷法、磁记录法等中将静电潜像或磁潜像等具有静电特性的潜像显影，特别涉及适用于热辊定影等加热压力方式的静电荷图像显影用调色剂（下面，有时将“静电荷图像显影用调色剂”只表示为“调色剂”）。

背景技术

所谓电子照相法，是用静电潜像显影用调色剂将形成在感光体上的静电潜像显影，所述静电潜像显影用调色剂是在着色粒子中根据需要配合外添加剂或载体等其它粒子而形成的，再将该调色剂转印到纸或 OHP 片等记录材料上，然后将转印的调色剂定影，得到印刷品的方法。

另外，采用全彩色电子照相法形成彩色图像通常使用作为 3 原色的黄色、品红色、青色 3 种颜色的彩色调色剂或者在其中增加了黑色的 4 种颜色来进行彩色再现，作为彩色复印的情况的一个例子，首先将彩色原稿分解成多个像素读取，成为不同颜色的数字图像信号，在带电的感光体上照射光而形成静电潜像。接着，通过对应于图像信号的彩色调色剂将不同颜色的静电潜像显影在感光体上，再将其转印到包括纸、OHP 膜等的记录材料上。第 2 种颜色以后，按照颜色不同依次反复进行该显影、转印工序，边进行位置补正边重叠涂在记录材料上。在彩色印刷中，基于从计算机等直接送到感光体上的 4 种颜色的数字信号，分别形成静电潜像，与上述同样地按不同颜色显影后，转印到记录材料上。并且，在所有颜色的显影、转印后，只进行一次定影，形成全彩色图像。

作为定影方法，已知采用加热、压力、加热压力、溶剂蒸气等的方法，但其中最广泛使用的是采用热辊的加热压力方式。

在这样的电子照相法，特别是使用 2 种颜色以上的调色剂的彩色电子照相法中，现在强烈地要求印刷速度的高速化和定影能量的降

低。因此，对于调色剂，要求最低定影温度低和发生热粘脏的温度高。另外，在高速化和低能量化的条件下形成的图像的清晰度变得更加重要。

一般来说，为了降低最低定影温度，使调色剂的玻璃化转变温度或熔融粘度降低是有效的。

可是，在该方法中，有时会引起如下所述的各种问题。（1）调色剂的贮存稳定性降低；（2）感光体上的残留调色剂覆膜化而成膜；（3）由于灰雾、成膜等，可以印刷的张数变少，印刷的耐久性恶化；（4）部分调色剂从记录材料上的调色剂图像转移到热辊上，进而在再转印到后续的记录材料上的热粘脏现象（下面，只称为“热粘脏”）在低温下发生。

以前，作为防止热粘脏的方法，进行了在定影辊上涂布硅油的方法。

可是，该方法难以使定影装置（图像形成装置）小型化和低价格化，还存在得到的图像的光泽度变得过高的问题。

近年来，为了提高调色剂的低温定影性和防止发生热粘脏，着眼于调色剂的粘弹性进行了研究。

专利文献 1 的目的在于，提供一种低温定影性优异、难以引起热粘脏、贮存稳定性也优异的调色剂，公开了一种静电荷图像显影用彩色调色剂，其至少含有粘合树脂、着色剂以及带电控制剂，其特征在于，对于在频率 10Hz 和形变 1% 的条件下测定的动态粘弹性特性，在 80℃ 下的储能模量 (G'_{80}) 为 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^8 \text{ Pa}$ ，在 160℃ 下的储能模量 (G'_{160}) 为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，在 80~100℃ 存在损耗角正切值 ($\tan \delta$) 的极大值 1.2~2.5，在 95~125℃ 存在 $\tan \delta$ 的极小值 1~2，另外，体积平均粒径 (D_v) 为 2~11 μm ，体积平均粒径 (D_v) 和个数平均粒径 (D_p) 之比 (D_v/D_p) 为 1.3 以下。

专利文献 2 的目的在于，提供一种低温定影性优异、并且在宽的范围具有耐粘脏性的调色剂，公开了一种调色剂，其中，至少含有粘合树脂和防粘剂，并且在 150~200℃ 下的损耗角正切值 $\tan \delta$ 处于 0.05~1.0 的范围，所述粘合树脂的动态粘弹性性状的 150℃ 下的动态损耗 G'' 为 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下，在 200℃ 下的动态模量 G' 为 $2 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 以上，所述防粘剂在 140℃ 下的熔融粘度为 5~100cps。

专利文献 1: 特开 2004-151638 号公报

专利文献 2: 特开平 5-100477 号公报

发明内容

上述专利文献 1 和 2 公开的调色剂虽然改善了低温定影性和发生热粘脏的温度, 但希望进一步改善, 另外希望对于低温定影性和发生热粘脏的温度以外的性能也进行多方面的改善。

因此, 本发明的目的在于, 提供一种静电荷图像显影用调色剂, 其在包含低温区域的宽的温度范围显示良好的定影性, 难以引起热粘脏, 并且调色剂的贮存稳定性、感光体的清洁性、印刷的耐久性等也优异。

为了实现上述目的, 本发明人等进行深入研究的结果, 得到了如下发现: 防粘剂微细地分散在调色剂粒子内, 满足特定的损耗角正切值-温度相关性的调色剂可以实现上述目的。

本发明就是基于上述发现而作成的, 提供一种静电荷图像显影用调色剂, 其含有着色粒子, 所述着色粒子含有粘合树脂、着色剂、以及防粘剂, 其特征在于, 在 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩的极大值, 在 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下, 上述防粘剂的分散直径为上述着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下。

该静电荷图像显影用调色剂优选在 150°C 下的损耗角正切值 $\tan\delta(150^{\circ}\text{C})$ 与在 200°C 下的损耗角正切值 $\tan\delta(200^{\circ}\text{C})$ 之比 $\tan\delta(200^{\circ}\text{C})/\tan\delta(150^{\circ}\text{C})$ 为 1.2 以上。

该静电荷图像显影用调色剂中的着色粒子的形状系数 SF-1 和 SF-2 优选为 $130\leq\text{SF-1}\leq 170$, 并且 $110\leq\text{SF-2}\leq 150$ 的范围。

该静电荷图像显影用调色剂优选通过聚合法制造。

该着色粒子的体积平均粒径 D_v 优选为 $4\sim 10\mu\text{m}$ 。

该防粘剂优选为多官能酯化合物。

另外, 本发明的图像形成方法的特征是, 包括如下工序: 通过上述静电荷图像显影用调色剂在感光体上形成可视图像的显影工序、将上述可视图像转印到记录材料上形成转印图像的转印工序、以及将上述转印图像定影的定影工序。

发明的效果

如上所述的本发明的调色剂在包含低温区域的宽的温度范围显示良好的定影性，难以引起热粘脏，并且调色剂的贮存稳定性、感光体的清洁性、印刷的耐久性等也优异。

附图说明

[图 1]是示出本发明的调色剂的损耗角正切值 ($\tan\delta$) 和温度的关系的一个例子的曲线图。

[图 2]是示出本发明的静电荷图像显影用调色剂适用的图像形成装置的一个构成例的图。

符号说明

1...感光体鼓、5...带电辊、9...转印辊、7...光照射装置、11...记录材料、13...显影辊、15...显影辊用刮刀、17...供给辊、18...搅拌翼、19...调色剂、21...显影装置、23...外壳、23a...调色剂槽、25...清洁刮刀、27...定影装置、27a...热辊、27b...支持辊

具体实施方式

下面，对本发明的静电荷图像显影用调色剂进行说明。

本发明的静电荷图像显影用调色剂含有着色粒子，所述着色粒子含有粘合树脂、着色剂、以及防粘剂，其特征在于，在 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩的极大值，在 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下，上述防粘剂的分散直径为上述着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下。

在本发明中，所谓峰，是指赋予极大值的山形曲线的前缘到后缘，所谓肩，是指不能与峰完全分离的不完全的峰，即，在峰区域内产生的台阶且赋予极大值的部分。

本发明的静电荷图像显影用调色剂包含着色粒子，根据需要，还可以含有附着在该着色粒子表面的外添加剂、或载体等其他粒子或成分，所述载体是负载着色粒子的粒子。

调色剂中的着色粒子至少含有粘合树脂、着色剂和防粘剂，另外，根据需要还可以含有带电控制剂等其他成分。

作为着色粒子中含有的粘合树脂，可以使用以往作为调色剂的粘合树脂使用的树脂类。例如可列举聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯等苯乙烯及其取代物的聚合物；苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、以及苯乙烯-丁二烯共聚物等苯乙烯共聚物；聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、脂肪族或脂环族烃树脂、聚烯烃、（甲基）丙烯酸酯树脂、降冰片烯类树脂、以及苯乙烯类树脂的各种加氢物等。

作为着色剂，可以使用炭黑、钛黑、磁粉（磁性材料）、石油炭黑、钛白、以及所有的颜料和染料。

获得黑色的调色剂时，优选使用炭黑，并适合使用一次粒径为 20~40nm 的炭黑。通过使粒径处于该范围，可以将炭黑均匀地分散在调色剂中，并且灰雾变少，故优选。

得到彩色调色剂时，通常使用黄色着色剂、品红色着色剂以及青色着色剂。

作为黄色着色剂，例如，可使用偶氮类颜料、缩合多环类颜料等化合物。具体地，可列举 C. I. 颜料黄 3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、75、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185 以及 186 等。

作为品红色着色剂，例如，可使用偶氮类颜料、缩合多环类颜料等化合物。具体地，可列举 C. I. 颜料红 31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251；C. I. 颜料紫 19 等。

作为青色着色剂，例如，可使用铜酞菁化合物等酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物等。具体地，可列举 C. I. 颜料蓝 2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17 以及 60 等。

相对于 100 重量份粘合树脂，各着色剂的量优选为 1~10 重量份。

作为磁性材料，例如可列举磁铁矿、 γ -氧化铁、铁氧体、以及铁过剩型铁氧体等氧化铁；铁、钴、镍或它们与铝、钒、铜、铅、镁、锡、锌、铋、铍、铀、镉、钙、锰、硒、钛、钨、钒的合金以及它们混合

物等。

相对于 100 重量份粘合树脂，磁性材料通常使用 10~60 重量份，优选使用 20~50 重量份。

作为防粘剂，例如可列举低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、以及低分子量聚丁烯等聚烯烃蜡；小烛树蜡、巴西棕榈蜡、米蜡、木蜡以及霍霍巴等天然蜡；石蜡、微晶蜡以及凡士林等石油蜡及其改性蜡；费-托合成蜡等合成蜡；季戊四醇四肉豆蔻酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四棕榈酸酯、二季戊四醇六肉豆蔻酸酯以及二季戊四醇六硬脂酸酯等多官能酯化合物等。

防粘剂可以使用 1 种也可以组合 2 种以上使用。

上述防粘剂中，优选合成蜡和多官能酯化合物。这些当中，优选在通过差示扫描热量计测定的 DSC 曲线中，升温时的吸热峰温度处于 30~150℃、优选处于 40~100℃、最优选处于 50~80℃ 范围的多官能酯化合物，因为该多官能酯化合物可以获得在定影时的定影-剥离性平衡优异的调色剂。特别是，更优选分子量为 1000 以上，在 25℃ 下相对于 100 重量份苯乙烯溶解 5 重量份以上，酸值为 10mgKOH/g 以下的，因为其在最低定影温度降低方面显示显著的效果。所谓吸热峰温度，是指通过 ASTM D3418-82 测定的值。

在本发明中，防粘剂的分散直径为着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下。防粘剂可以微细地分散在着色粒子的内部，并达到用透过型电子显微镜 (TEM) 观察时不能观察到防粘剂的存在或者观察极其困难的程度。另外，防粘剂微细地分散的状态也包含相容状态。

防粘剂的分散直径比着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍大时，有可能在高温贮存时引起渗出，贮存稳定性恶化，成为印刷不良的原因。

这里，所说的防粘剂的分散直径，是指用下面的方法观察的防粘剂的分散直径。使调色剂分散在环氧树脂中并使之固化，冷却到 -80℃ 的温度后，用切片机制断，制作薄片。用 0.5% 浓度的四氧化钨水溶液蒸气将薄片染色约 5 分钟，通过 TEM (透过型电子显微镜) 进行观察 (倍率 5000~6000 倍)。

分散在环氧树脂中的试样中的调色剂的浓度调整成在 28×35μm 范围的图像中进入 5~10 个着色粒子截面。在该 28×35μm 范围的图像中，在画面上观察除了未拍到着色粒子截面的整体图像的着色粒子、以及

着色粒子截面的尺寸不是体积平均粒径的0.6~1.2倍的之外的其他的着色粒子截面，观察由防粘剂形成的岛状分离相。将该岛状分离相的平均直径作为防粘剂的分散直径。

相对于100重量份粘合树脂，防粘剂的量通常为0.5~50重量份，优选为1~20重量份。

在着色粒子中，优选含有带电控制剂。作为带电控制剂，可以没有任何限制地使用以前在调色剂中使用的带电控制剂。在带电控制剂中，优选使用带电控制树脂。带电控制树脂与粘合树脂的相容性高，无色并且在高速进行彩色连续印刷时也可以获得带电性稳定的调色剂。

带电控制树脂有带负电控制树脂和带正电控制树脂，通过将本发明的调色剂制成带负电性调色剂或者制成带正电性调色剂而分别使用。下面，对于带负电控制树脂和带正电控制树脂进行说明。

作为带负电控制树脂，可列举在聚合物的侧链具有下述取代基的树脂等，所述取代基选自羧基或其盐的基团、酚类基团或其盐的基团、苯硫酚基团或其盐的基团、磺酸基团或其盐的基团。

上述之中，优选使用在聚合物的侧链具有磺酸基团或其盐的基团的树脂。具体地，可列举通过将含有磺酸基团或其盐的基团的单乙烯基单体、和能够与该单乙烯基单体共聚的其他单乙烯基单体共聚而得到的树脂。作为可以共聚的其他单乙烯基单体，可列举烯属不饱和羧酸酯单体、芳香族乙烯基单体、烯属不饱和腈单体等。

作为含有磺酸基团或其盐的基团的单乙烯基单体，例如可列举苯乙烯磺酸、苯乙烯磺酸钠、苯乙烯磺酸钾、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸钠、以及甲基丙烯酰磺酸铵等。

作为烯属不饱和羧酸酯单体，例如可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、以及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”)。

作为芳香族乙烯基单体，例如可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、以及羟甲基苯乙烯等。

作为烯属不饱和腈单体，例如可举出(甲基)丙烯腈、富马腈、 α -氯代丙烯腈、以及 α -氨基乙基丙烯腈等。

在带负电控制树脂中，上述含有磺酸基团或其盐的基团等官能团的单乙烯基单体的配合量优选为 0.5~15 重量%，更优选为 1~10 重量%。如果低于上述范围，则带电性和着色剂的分散性不充分，印刷浓度、透明性有时降低，如果超过上述范围，在高温高湿下的带电量的降低变大，有时产生灰雾。

作为带负电控制树脂，优选重均分子量为 2000~50000 的树脂，更优选 4000~40000 的树脂，最优选 6000~35000 的树脂。

带负电控制树脂的玻璃化转变温度优选为 40~80℃，更优选为 45~75℃，最优选为 45~70℃。如果玻璃化转变温度低于上述范围，则调色剂的贮存稳定性变差，如果超过上述范围，则定影性有时降低。

作为带正电控制树脂，例如可举出含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 等氨基的树脂、以及含有这些基团被铵盐化的官能团的树脂。这样的树脂可通过例如将含有氨基的单乙烯基单体、和能够与其共聚的单乙烯基单体共聚而得到。还可以通过将上述得到的共聚物铵盐化而得到。另外，还可以通过将含有铵盐基团的单乙烯基单体、和能够与其共聚的单乙烯基单体共聚而得到，但并不限于这些方法。作为能够与含有氨基的单乙烯基单体共聚的单乙烯基单体、或能够与含有铵盐基团的单乙烯基单体共聚的单乙烯基单体，可列举用于获得带负电性控制树脂的。

作为含有氨基的单乙烯基单体，例如可举出（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、以及 N-乙基（甲基）丙烯酰胺等烷基（甲基）丙烯酰胺单体；（甲基）丙烯酸 3-（二甲基氨基）丙酯等（甲基）丙烯酸衍生物；烯丙基胺；2-氨基苯乙烯以及 4-氨基苯乙烯等苯乙烯衍生物等。

在带正电控制树脂中，具有氨基和铵盐基团等官能团的单乙烯基单体的配合量优选为 0.5~15 重量%，更优选为 1~10 重量%。如果具有官能团的单乙烯基单体的含量低于该范围，则带电性和着色剂的分散性不充分，印刷浓度、透明性有时降低，如果超过该范围，在高温高湿下的带电量的降低变大，有时产生灰雾。

作为带正电控制树脂，优选重均分子量为 2000~30000 的树脂，更优选 4000~25000 的树脂，最优选 6000~20000 的树脂。

带正电控制树脂的玻璃化转变温度优选为 40~100℃，更优选为

45~80℃，最优选为 45~70℃。如果玻璃化转变温度低于该范围，则调色剂的贮存稳定性变差，如果超过该范围，则定影性有时降低。

在本发明的调色剂中，可以组合使用上述带负电控制树脂和上述带正电控制树脂，其使用比例根据将调色剂制成带负电性调色剂或者制成带正电性调色剂而不同。在得到带负电性调色剂时，调整为带负电控制树脂中的给予带负电性的官能团（例如，磺酸基团）的摩尔当量数比带正电控制树脂中的给予带正电性的官能团（例如，季铵盐基团）的摩尔当量数多。在得到带正电性调色剂时，与上述相反。

相对于 100 重量份用于获得粘合树脂的聚合性单体，上述带电控制树脂的使用量优选为 0.01~30 重量份，更优选为 0.3~25 重量份。

着色粒子可以制成所谓的芯壳型粒子，其通过在粒子的内部（芯层）和外部（壳层）组合不同的二种聚合物而得到。在芯壳型粒子中，用具有比芯层高的软化点的物质包覆内部（芯层）的低软化点物质，由此可以取得最低定影温度的低温化和调色剂的贮存稳定性的平衡，故优选。

该芯壳型粒子的芯层通常由上述粘合树脂、着色剂、防粘剂、以及根据需要的带电控制树脂和其他添加剂构成。另一方面，壳层通常只由粘合树脂构成。

芯壳型粒子的情况下，构成芯层的聚合物的玻璃化转变温度优选为 0~80℃，更优选为 40~60℃。如果玻璃化转变温度超过 80℃，则有时最低定影温度变高，另一方面，如果不到 0℃，则贮存稳定性有时降低。

另外，有必要设定构成壳层的聚合物的玻璃化转变温度比构成芯层的聚合物的玻璃化转变温度高。为了提高调色剂的贮存稳定性，优选构成壳层的聚合物的玻璃化转变温度为 50~130℃，更优选为 60~120℃，最优选为 80~110℃。如果玻璃化转变温度低于上述范围，则贮存稳定性有时降低，另一方面，如果超过上述范围，则定影性有时降低。

构成芯层的聚合物的玻璃化转变温度和构成壳层的聚合物的玻璃化转变温度之差优选为 10℃以上，更优选为 20℃以上，最优选为 30℃以上。如果比该差值小，则贮存稳定性和定影性的平衡有时降低。

芯壳型粒子的芯层和壳层的重量比率没有特别限定，但优选芯层/壳层的重量比率为 80/20~99.9/0.1。如果壳层的比例比上述比例小，则

贮存稳定性变差，相反，如果比上述比例大，则有时难以在低温下定影。

芯壳型粒子的壳层的平均厚度通常为 0.001~1.0 μm ，优选为 0.003~0.5 μm ，更优选为 0.005~0.2 μm 。如果壳层的厚度比上述范围大，则定影性有降低的危险，如果比上述范围小，则贮存稳定性有时降低。

芯壳型粒子的芯层的粒径以及壳层的厚度可以通过电子显微镜观察时，可以通过从其观察照片中直接测量随机选择的粒子的大小和壳厚度得到，难以用电子显微镜观察芯层和壳层时，可以由芯层的粒子的粒径以及制造调色剂时使用的用于壳的聚合性单体的量计算。

着色粒子的体积平均粒径 (D_v) 优选为 4~10 μm ，更优选为 5~8 μm 。如果 D_v 不到 4 μm ，则调色剂从密封部泄露而污染图像形成装置内部，或者调色剂的流动性变小，产生灰雾，或发生转印残留，清洁性有时降低。另一方面，如果 D_v 超过 10 μm ，则细线再现性降低而不能实现高图像质量，或者定影性有时降低。

着色粒子的体积平均粒径 (D_v) 和个数平均粒径 (D_p) 之比 (D_v/D_p) 通常为 1~1.3，优选为 1~1.2。如果 D_v/D_p 超过该范围，则转印性降低，或发生灰雾，调色剂的制造收率有时降低。

如果着色粒子的形状系数 SF-1 和 SF-2 为 $130 \leq \text{SF-1} \leq 170$ ，并且 $110 \leq \text{SF-2} \leq 150$ 的范围，则转印性和清洁性良好，因此优选。

在本发明中，形状系数 SF-1 和 SF-2 是由下述式子定义的值。

$$(\text{SF-1}) = (L_{\text{MAX}}^2/S) \times (\pi/4) \times 100$$

$$(\text{SF-2}) = (R^2/S) \times (1/4\pi) \times 100$$

(式中， L_{MAX} 表示投影图像的绝对最大长度， S 表示投影图像的投影面积， R 表示投影图像的周长)。

这些形状系数 SF-1、SF-2 中，SF-1 表示粒子整体的变形程度，SF-2 表示粒子局部细小部分中的凹凸程度。在本发明中，在着色粒子表面附着了外添加剂时，可以基于附着了外添加剂的状态的着色粒子的投影图像求出形状系数。另外，在双组分调色剂的情况下，基于调色剂中的着色粒子的投影图像求出形状系数。

本发明的调色剂还可以含有外添加剂。通过使外添加剂附着、埋没到着色粒子的表面等，可以调整粒子的带电性、流动性、贮存稳定性等。

作为外添加剂，可以没有任何限制地使用以往在调色剂中使用的外添加剂，例如可列举无机粒子或有机树脂粒子。作为无机粒子，可列举二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锌、以及氧化锡等，作为有机树脂粒子，可列举(甲基)丙烯酸酯聚合物粒子、以及苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物粒子等。这些当中，二氧化硅或氧化钛是合适的，并优选粒子表面进行疏水化处理的，特别优选疏水化处理的二氧化硅粒子。

外添加剂的量没有特别限定，但相对于 100 重量份着色粒子，通常为 0.1~6 重量份。这些外添加剂还可以组合 2 种以上使用。将外添加剂组合使用时，优选将平均粒径不同的无机粒子彼此组合、或者将无机粒子和有机树脂粒子组合的方法。为了使外添加剂附着在调色剂粒子上，通常采用亨舍尔混合机等混合机将外添加剂和着色粒子搅拌来进行。

本发明的调色剂作为双组分调色剂使用时，含有载体。作为负载着色粒子的载体，可以没有任何限制地使用以往在调色剂中使用的载体，例如可列举铁粉、铁氧化物粉、镍粉等具有磁性的粉末、玻璃珠等，以及用氟树脂或苯乙烯/丙烯酸系树脂或硅系树脂等将它们的表面进行了表面处理的等。

双组分调色剂的情况下，调色剂中的着色粒子浓度通常为 0.1~50 重量%，优选为 0.5~15 重量%，进一步优选为 3~5 重量%。

本发明的调色剂在 50~120℃ 的范围，优选在 55~100℃ 的范围，更优选在 60~95℃ 的范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩的极大值，在 100℃~200℃ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下。作为这样的损耗角正切值 $\tan\delta$ 的一个例子，可列举具有图 1 所示的损耗角正切值 $\tan\delta$ 的。

调色剂在 50~120℃ 范围具有 2 个以上损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩，并且在 100℃~200℃ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下时，低温下的定影性优异，并且发生热粘脏的温度高，因此，即使进行多张印刷，也难以引起成膜，从而得到印刷的耐久性优异的特性。

另外，该调色剂在 150℃ 下的损耗角正切值 $\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 与在 200℃ 下的损耗角正切值 $\tan\delta(200^\circ\text{C})$ 之比 $\tan\delta(200^\circ\text{C})/\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 为 1.2 以上时，更加可以获得上述效果，故优选。

所谓调色剂的损耗角正切值 $\tan\delta$ ，是与该调色剂的粘弹性有关的损耗模量 (G'') 和储能模量 (G') 之比 (G''/G')。

损耗模量 (G'') 和储能模量 (G') 等粘弹性可以通过例如粘弹性测定装置 (流变仪) (レオメトリックス公司制造, 商品名“RDA-II 型”) 等装置测定。

如上所述的本发明的调色剂, 在包含低温区域的宽的温度范围显示良好的定影性, 难以引起热粘脏, 另外, 调色剂的贮存稳定性、感光体的清洁性、印刷的耐久性等也优异。

着色粒子可以通过粉碎法等干式法、以及悬浮聚合法、乳液聚合凝聚法、溶解悬浮法以及转相乳化法等湿式法等以往已知的方法制造, 其中优选湿式法, 更优选悬浮聚合法以及乳液聚合凝聚法等聚合法。

特别是, 在制造芯壳型粒子时, 以通过上述任何一种方法得到的着色粒子作为芯层, 并采用喷雾干燥法、界面反应法、原位聚合法、层分离法等以往已知的方法在芯层上包覆壳层, 由此得到芯壳型着色粒子。

在这些制造方法中, 优选通过聚合法制造着色粒子, 因为可以得到平均圆度为 1, 即接近于真球的着色粒子, 在制造芯壳型着色粒子时, 优选通过原位聚合法在采用聚合法制造的着色粒子上包覆壳层。

下面, 对通过聚合法制造作为芯层的着色粒子, 再采用原位聚合法包覆壳层来制造芯壳型着色粒子的方法进行说明。

首先, 作为芯层的着色粒子可以通过如下方法制造: 使着色剂、防粘剂、以及根据需要的带电控制剂和其他添加剂溶解或分散在作为粘合树脂的原料的聚合性单体中, 制成聚合性单体组合物, 添加到含有分散稳定剂的水系分散介质中之后, 形成该聚合性单体组合物的液滴。在含有该液滴的分散液中添加聚合引发剂进行聚合, 根据需要使粒子彼此凝集后, 过滤、洗涤、脱水以及干燥。

作为粘合树脂原料的聚合性单体的主要成分, 使用单乙烯基单体, 作为根据需要的其他副成分, 使用交联性单体、交联性聚合物、以及其他单体。这些聚合性单体被聚合, 成为着色粒子中的粘合树脂成分。

作为单乙烯基单体, 例如可列举苯乙烯、乙烯基甲苯、以及 α -甲

基苯乙烯等芳香族乙烯基单体；（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸二甲氨基乙酯、以及（甲基）丙烯酰胺等（甲基）丙烯酸类单体；乙烯、丙烯、以及丁烯等单烯烃类单体等。另外，在本发明中，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”。

上述单乙烯基单体可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。这些单乙烯基单体中，优选单独使用芳香族乙烯基单体、同时使用芳香族乙烯基单体和（甲基）丙烯酸类单体等。

如果与单乙烯基单体一起使用交联性单体和交联性聚合物，则可以有效地改善热粘脏。

这里所说的交联性单体，是具有 2 个以上能够聚合的碳-碳不饱和双键的单体。作为这样的单体，例如可列举二乙烯基苯、二乙烯基萘、以及它们的衍生物等芳香族二乙烯基化合物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、以及二甘醇二甲基丙烯酸酯等二（甲基）丙烯酸酯、二乙烯基醚等分子内具有 2 个乙烯基的化合物；季戊四醇三烯丙基醚、以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等分子内具有 3 个以上乙烯基的化合物等。

所谓交联性聚合物，是指具有 2 个以上乙烯基的聚合物，具体地，可列举分子内具有 2 个以上羟基的聚乙烯、聚丙烯、聚酯和聚乙二醇等聚合物与丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱和羧酸单体通过缩合反应而得到的酯。

这样的交联性单体和交联性聚合物可以分别使用 1 种或组合 2 种以上使用。相对于 100 重量份单乙烯基单体，其使用量通常为 10 重量份以下，优选为 0.1~2 重量份。

另外，为了使着色剂的分散性提高，并防止再凝聚，以及为了调整防粘剂的分散，可以使用具有自由基聚合性的环氧化合物或具有自由基聚合性的酰卤化合物作为其他单体。

作为具有自由基聚合性的环氧化合物，例如可列举甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯基缩水甘油醚、以及环氧树脂等。

作为具有自由基聚合性的酰卤化合物，例如可列举丙烯酰氯、甲

基丙烯酰氯、苯乙烯碳酰氯、苯乙烯磺酰氯、2-甲基丙烯酰氧乙基琥珀酰氯、以及2-甲基丙烯酰氧乙基六氢邻苯二甲酰氯等酰氯化合物或丙烯酰溴、甲基丙烯酰溴、苯乙烯碳酰溴、苯乙烯磺酰溴、2-甲基丙烯酰氧乙基琥珀酰溴、以及2-甲基丙烯酰氧乙基六氢邻苯二甲酰溴等酰溴化合物等。

使用具有自由基聚合性的环氧化合物或酰卤化合物时，在用于形成粘合树脂成分的聚合性单体中，其添加量优选为0.1~5重量%，更优选为0.2~3重量%。环氧化合物或酰卤化合物的含量如果不到0.1重量%，则颜料的分散效果不充分，如果超过5重量%，则发生热粘脏等，图像质量有时降低。

具有自由基聚合性的环氧化合物或酰卤化合物可以使用1种或组合2种以上使用。

作为分散稳定剂，可以使用公知的表面活性剂或无机·有机分散剂，无机分散剂因为容易通过后处理而去除，故优选。作为无机分散剂，例如可列举硫酸钡、碳酸钙、磷酸钙等无机盐；二氧化硅、氧化铝、氧化钛等无机氧化物；氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铁等无机氢氧化物等。这些当中，特别优选含有难溶于水的无机氢氧化物胶体的分散稳定剂，因为其可以使聚合物粒子的粒径分布变窄，另外，分散稳定剂的洗涤后的残留性小，可以鲜明地再现图像。

相对于100重量份聚合性单体，分散稳定剂通常以0.1~20重量份的比例使用。该比例处于上述范围时，可以得到充分的聚合稳定性，抑制聚合凝聚物的生成，从而可以得到期望粒径的调色剂，故优选。

作为聚合引发剂，可列举过硫酸钾以及过硫酸铵等过硫酸盐；4,4'-偶氮双(4-氨基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-咪基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)以及2,2'-偶氮二异丁腈等偶氮化合物；二叔丁基过氧化物、过氧化二枯基、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧2-乙基己酸酯、叔己基过氧2-乙基己酸酯、叔丁基过氧三甲基乙酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、二叔丁基过氧间苯二甲酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧2-乙基己酸酯、以及叔丁基过氧异丁酸酯等有机过氧化物等。还可列举这些聚合引发剂和还原剂组合的氧化还原引发剂。

上述聚合引发剂中，优选选择可溶于使用的聚合性单体的油溶性的聚合引发剂，根据需要还可以将水溶性的聚合引发剂与油溶性的聚合引发剂同时使用。

相对于 100 重量份聚合性单体，上述聚合引发剂使用 0.1~20 重量份，优选使用 0.3~15 重量份，更优选使用 0.5~10 重量份。

聚合引发剂可以预先添加到聚合性单体组合物中，但在悬浮聚合的情况下，可以直接添加到聚合性单体组合物的液滴形成工序结束后的悬浮液中，在乳液聚合的情况下，可以直接添加到乳化步骤结束后的乳液中。

而且，在聚合时，优选在反应体系中添加分子量调节剂。作为该分子量调节剂，例如可列举叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、正辛硫醇、以及 2,2,4,6,6-五甲基庚-4-硫醇等硫醇化合物；二硫化四甲基秋兰姆、以及二硫化四乙基秋兰姆等二硫化秋兰姆化合物等。相对于 100 重量份聚合性单体，分子量调节剂通常以 0.01~10 重量份的比例使用，优选以 0.1~5 重量份的比例使用。

接着，通过原位聚合法将壳层包覆在上述通过聚合法制造的着色粒子上时，可以通过下述方法得到芯壳型着色粒子，即，在分散了作为芯层的着色粒子的水系分散介质中，添加用于形成壳层的聚合性单体（用于壳的聚合性单体）和用于壳的聚合引发剂，进行聚合，然后进行过滤、洗涤、脱水以及干燥。

作为形成壳层的具体方法，可列举：在为得到作为芯层的着色粒子而进行的聚合反应的反应体系中添加用于壳的聚合性单体来继续进行聚合的方法；或者在另外的反应体系中加入将聚合性单体聚合以及凝集后，过滤、洗涤、脱水以及干燥而得到的作为芯层的着色粒子，再向其中添加用于壳的聚合性单体，分步地进行聚合的方法等。

作为用于壳的聚合性单体，优选分别单独使用苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等形成玻璃化转变温度超过 80℃ 的聚合物的单体，或者组合 2 种以上使用。

作为用于壳的聚合引发剂，使用水溶性聚合引发剂，作为水溶性聚合引发剂，可列举过硫酸钾以及过硫酸铵等过硫酸盐；2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)、以及 2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基)丙酰胺)等偶氮类引发剂等。相对于 100

重量份用于壳的聚合性单体，水溶性聚合引发剂的量通常为 0.1~50 重量份，优选为 1~30 重量份。

通过聚合而得到的着色粒子的水分散液优选添加酸或碱，将分散稳定剂溶解在水中而除去。使用难溶于水的无机氢氧化物的胶体作为分散稳定剂时，优选添加酸将水分散液的 pH 调整到 6.5 以下。作为添加的酸，可使用硫酸、盐酸以及硝酸等无机酸；甲酸、乙酸等有机酸，但从除去效率大以及对制造设备的负担小来看，特别优选硫酸。

在本发明中，可以直接将通过上述方法得到的着色粒子，优选芯壳型着色粒子作为静电潜影图像用调色剂使用，但也可以使用亨舍尔混合机等高速搅拌机将外添加剂、载体以及其他微粒混合来制备静电潜影图像用调色剂。

在上述的调色剂的制造方法中，防粘剂的分散直径、调色剂的损耗角正切值 $\tan\delta$ 等调色剂特性与聚合性单体和防粘剂等的种类和使用量、以及聚合温度、聚合时间等相互影响，并根据这些影响而决定。

本发明的调色剂广泛使用在电子照相机、静电记录法以及静电印刷法等中将静电潜像等具有静电特性的潜像显影而形成照片、图形、文字以及记号等图像的静电潜像显影系统、显影方法、图像形成装置中，特别适用于热辊定影等加热压力方式的系统、方法、装置。

下面，对本发明的图像形成方法进行说明。

图 2 是示出本发明的静电潜像显影用调色剂适用的图像形成装置的构成的一个例子的图。图 2 所示的图像形成装置具有作为感光体的感光体鼓 1，感光体鼓 1 沿箭头 A 方向可自由旋转地安装。感光体鼓 1 是在导电性支持鼓体上设置光导电层而得到的，该光导电层由例如有机感光体、硒感光体、氧化锌感光体、非晶硅感光体等构成。其中，优选由有机感光体构成。光导电层粘结在导电性支持鼓上。作为用于将光导电层粘结在导电性支持鼓上的树脂，例如可列举聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂等。上述之中，优选聚碳酸酯树脂。

在感光体鼓 1 的周围，沿着其圆周方向，设置了作为带电部件的带电辊 5、作为曝光装置的光照射装置 7、显影装置 21、转印辊 9 以及清洁刮刀 25。

另外，在感光体鼓 1 的输送方向的下游侧设置定影装置 27。定影

装置 27 包括热辊 27a 和支持辊 27b。

记录材料的输送路径设置成在感光体鼓 1 和转印辊 9 之间、以及热辊 27a 和支持辊 27b 之间通过。

使用图 2 所示的图像形成装置形成图像的工序包括如下所示的带电工序、曝光工序、显影工序、转印工序、清洁工序、以及定影工序。

带电工序是通过带电部件将感光体鼓 1 的表面均匀地带电为正或负的工序。作为采用带电部件的带电方式，除了图 2 所示的带电辊 5 以外，还有用毛刷、磁刷、刮刀等使之带电的接触带电方式；以及通过电晕放电的非接触带电方式，可以置换成这样的接触带电方式或非接触带电方式。

曝光工序是通过图 2 所示的作为曝光装置的光照射装置 7，对感光体鼓 1 的表面照射对应于图像信号的光，从而在均匀带电的感光体鼓 1 的表面形成静电潜像的工序。这样的光照射装置 7 由例如照射装置和光学透镜构成。作为照射装置，有激光照射装置、LED 照射装置。

显影工序是通过显影装置 21 使调色剂附着在通过曝光工序形成在感光体鼓 1 表面的静电潜像上的工序，在反转显影中，调色剂只附着在光照射部分，在正规显影中，选择调色剂的带电极性以使调色剂只附着在光未照射的部分上。

具有图 2 所示的图像装置的显影装置 21，是用于单组分接触显影方式的显影装置，在收纳了调色剂 19 的外壳 23 内，具有搅拌翼 18、显影辊 13 和供给辊 17。

显影辊 13 设置成与感光体鼓 1 部分接触，并且沿与感光体鼓 1 相反的方向 B 旋转。供给辊 17 与显影辊 13 接触，并沿与显影辊 13 相同的方向 C 旋转，接受在调色剂槽 23a 中通过搅拌翼 18 而带电的调色剂的供给，调色剂附着在该供给辊 17 的外周，向显影辊 17 的外周供给调色剂 19。作为其他的显影方式，有单组分非接触显影方式、双组分接触显影方式、双组分非接触显影方式。

在显影辊 13 的周围，在与供给辊 17 的接触点到与感光体鼓 1 的接触点之间的位置，设置作为调色剂层厚度限制部件的显影辊用刮刀 15。该显影辊用刮刀 15 例如由导电性橡胶弹性体或金属构成。

转印工序是将通过显影装置 21 形成的感光体鼓 1 表面的调色剂图像转印到纸等记录材料 11 上的工序，通常在如图 2 所示的转印辊 9 上

进行转印，但此外还有带转印、电晕转印。

清洁工序是清洁残留在感光体鼓 1 表面的调色剂的工序，在图 2 所示的图像形成装置中，使用清洁刮刀 25。

清洁刮刀 25 由例如聚氨酯、以及丙烯腈-丁二烯共聚物等橡胶弹性体构成。

在图 2 所示的图像形成装置中，感光体鼓 1 通过带电辊 5 在其整个表面均匀地带电为负极性后，通过光照射装置 7 形成静电潜像，再通过显影装置 21 显影调色剂图像。接着，感光体鼓 1 上的调色剂图像通过转印辊 9 转印到纸、OHP 片以及其它透明膜等记录材料上，残留在感光体鼓 1 表面的转印残留调色剂通过清洁刮刀 25 被清洁，然后进入下一个图像形成循环。

定影工序是使转印到记录材料 11 上的调色剂图像定影的工序，在图 2 所示的图像形成装置中，使通过未图示的加热装置加热的热辊 27a 和支持辊 27b 中的至少一个旋转，并使记录材料 11 在它们之间通过，进行加热加压。

图 2 所示的图像形成装置是用于单色的装置，但在形成彩色图像的复印机或打印机等彩色图像形成装置中也可以使用本发明的调色剂。

实施例

下面，通过实施例更加详细地说明本发明。另外，本发明的范围当然并不限于这些实施例。在下面的实施例中，只要没有特别说明，份以及%表示重量份或重量%。

[评价方法]

在本实施例中，用下面的方法进行调色剂的评价。

〈调色剂的物性测定〉

(1) 形状系数 (SF-1、SF-2)

使用 FE-SEM (场致发射型扫描电子显微镜) (日立制造所制造，商品名“S-4700”)，拍摄调色剂，随机从其中取样 1000 个着色粒子，用图像衍射装置 (ニレコ公司制造，商品名“Luzex3”) 对该图像信息进行分析，得到 SF-1 和 SF-2 的值。

(2) 调色剂的粘弹性

使用动态粘弹性测定装置（流变仪）（レオメトリックス公司制造，商品名“RDA-II”），将频率设定为恒定，边升温边测定各温度下的动态粘弹性，计算出损耗角正切值（ $\tan\delta$ ）。

测定条件如下。

〈测定条件〉

测定夹具：在模量高时使用直径 7.9mm 的平行板，在模量低时使用直径 25mm 的平行板。

测定试样：成型为直径约 25mm、厚度 2~3mm 的圆盘状试样。

测定频率：6.28 弧度/秒

测定形变：将初期值设定为 0.1%

试样的拉伸修正：用自动测定模式调整

测定温度：以每分钟 1℃ 的速度从 30℃ 升温到 200℃

（3）调色剂截面中防粘剂的观察

使调色剂分散在环氧树脂中并使之固化，冷却到 -80℃ 的温度后，用切片机切断，制作薄片。用 0.5% 浓度的四氧化钨水溶液蒸气将薄片染色约 5 分钟，通过 TEM（透过型电子显微镜）（日本电子制造，商品名“JEM-2500SE”，TEM 模式）进行观察（倍率 5000~6000 倍）。

分散在环氧树脂中的试样中的调色剂的浓度调整成在 28×35μm 范围的图像中进入 5~10 个着色粒子截面。在该 28×35μm 范围的图像中，除了不对未拍到着色粒子截面的整体图像的着色粒子、以及着色粒子截面的尺寸处于体积平均粒径的 0.6~1.2 倍之外的着色粒子进行评价以外，在画面上观察其他的着色粒子截面，并将由防粘剂形成的岛状分离相的直径的平均值作为防粘剂的分散直径。

（4）调色剂的贮存稳定性

将 20g 调色剂密封放入到容器中之后，将该容器沉入到温度 55℃ 的恒温水槽中，经过 8 小时后取出。将从容器中取出的调色剂转移到 42 目的筛子上并尽量不使之振动，安装到粉末测定机（ホソカワミクロン（株）制造，商品名“Powder Tester”）。将筛子的振幅设定为 1.0mm/秒，振动 30 秒钟后，测定残留在筛子上的调色剂的重量，将其作为凝聚的调色剂的重量。

计算出凝聚的调色剂的重量相对于最初取样的调色剂的总重量之比（重量%），将该值作为调色剂的贮存稳定性的尺度。该数值（重

量%) 越小, 表示凝固的调色剂越少, 调色剂的贮存稳定性越好, 优选为 1.5 重量%以下, 更优选为 1 重量%以下。

(图像试验)

(5) 调色剂的最低定影温度、热粘脏温度

使用可以使市售的非磁性单组分显影方式的打印机(印刷速度: A4 尺寸 20 张/分钟, 标准规格)的定影辊部的温度变化地进行改造的打印机进行定影试验。定影试验如下进行: 使定影辊的温度变化, 测定在各温度下的调色剂的定影率, 求出温度和定影率的关系。

定影率表示用上述打印机印刷到试验用纸上的满版(solid)区域(100%印刷浓度的区域)在带剥离操作前后的印刷浓度的比率。即, 将带剥离前的印刷浓度(图象密度)作为 ID(前), 将带剥离后的印刷浓度作为 ID(后), 定影率可以由下式算出。

$$\text{定影率}(\%) = (\text{ID}(\text{后}) / \text{ID}(\text{前})) \times 100$$

这里所说的带剥离操作, 是如下的一系列的操作, 即: 将胶粘带(住友 3M(株)制造, 商品名“スコッチメンディングテープ 810-3-18”)贴在试验用纸的测定部分(满版区域), 用一定的压力按压使之附着, 然后以一定的速度沿着纸的方向(与纸水平的方向)将胶粘带剥离。

另外, 印刷浓度使用反射式图像密度计(マクベス公司制造, 商品名“RD-914”)来测定。在该定影试验中, 将定影率达到 80%以上的最低定影辊温度作为调色剂的最低定影温度。

将定影辊温度每次 10℃地提高, 将在定影辊上确认到由于热粘脏引起的残留附着物的温度作为热粘脏温度。

(6) 耐久性(感光体灰雾)

在上述(5)使用的打印机中安装印刷用纸, 将调色剂放入到显影装置中, 在 N/N 环境下(温度 23℃、湿度: 50%)下放置 1 昼夜后, 以 5%印刷浓度进行连续印刷, 在每进行 1000 张时测定印刷浓度和灰雾。

印刷浓度使用反射式图像密度计(マクベス公司制造, 商品名“RD-914”)测定满版(100%印刷浓度)印刷的用纸。在本发明中, 所谓满版印刷, 是指 100%印刷浓度的印刷(满版图案)的意思。

另外, 灰雾如下测定。进行空白满版印刷(0%印刷浓度的印刷(空

白图案))，在中途使上述打印机停止，使显影后的感光体上非图像部分的调色剂附着在上述(5)中使用的胶粘带上。将该胶粘带贴附在新的印刷用纸上，用分光色差计(日本电色工业(株)制造，商品名“SE-2000”)测定色调。作为参照(基准试样)，将未使用的胶粘带贴附在印刷用纸上，同样地测定色调。以 $L \times a \times b$ 空间的坐标表示各自的色调，由测定试样和基准试样的色调计算出色差 ΔE ，作为灰雾值。该值越小表示灰雾越少，图像质量越良好。另外，在本发明中，所谓空白满版印刷，是指印刷浓度 0% 的印刷，即空白的印刷。

耐久性试验是，试验直到 15000 张时可以维持进行上述的黑满版印刷时的印刷浓度为 1.3 以上，并且进行空白满版印刷时的灰雾值为 1% 以下的图像质量的连续印刷的张数。试验结果为“15000 <”表示即使连续印刷 15000 张也满足上述基准。

(7) 清洁性

与上述(6)同样地进行 15000 张连续印刷。每印刷 1000 张时用肉眼观察感光体和带电辊，试验直到 15000 张是否会发生因清洁不良引起的调色剂从清洁刮刀上漏出。将确认到清洁不良的张数作为清洁不良发生张数。

(8) 发生成膜

与上述(6)同样地进行 15000 张连续印刷。每印刷 1000 张时用肉眼观察感光体，观察感光体上有无成膜，将确认到成膜的张数作为成膜发生张数。

[带负电控制树脂的合成]

(制造例 1) 带负电控制树脂 1 的合成

在 900 份甲苯中加入 85 份苯乙烯、13 份丙烯酸正丁酯、以及 2 份 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸，在 4 份偶氮双二甲基戊腈的存在下，在 80℃ 下反应 8 小时。反应结束后，减压蒸馏除去甲苯，得到含有磺酸基的共聚物。该含有磺酸基的共聚物的重均分子量 (M_w) 为 22000。将该含有磺酸基的共聚物称为带负电控制树脂 1。带负电控制树脂 1 中具有官能团的结构单元为 2 重量%。

(制造例 2) 粘弹性调整树脂 1 的合成

将 100 份丙烯酸异冰片酯单体投入到 900 份甲苯中，在 4 份作为聚合引发剂的偶氮双二甲基戊腈的存在下，升温到 80℃，反应 8 小时。

反应结束后，减压蒸馏除去甲苯，得到丙烯酸异冰片酯聚合物（粘弹性调整树脂 1）。该聚合物的重均分子量（Mw）为 22000，Tg 为 94℃。

（制造例 3）粘弹性调整树脂 2 的合成

将 100 份甲基丙烯酸叔丁酯单体投入到 900 份甲苯中，在 4 份作为聚合引发剂的偶氮双二甲基戊腈的存在下，升温到 80℃，反应 8 小时。反应结束后，减压蒸馏除去甲苯，得到甲基丙烯酸叔丁酯聚合物（粘弹性调整树脂 2）。该聚合物的重均分子量（Mw）为 19000，Tg 为 107℃。

[实施例]

（实施例 1）

用介质型湿式粉碎机（浅田铁工公司制造，商品名“ピュミル”）将 80.5 份苯乙烯（ST）、19.0 份丙烯酸正丁酯（BA）、0.5 份二乙烯基苯（DVB）、0.5 份甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、1.5 份叔十二烷基硫醇（TDM）、5 份制造例 2 得到的丙烯酸异冰片酯聚合物（粘弹性调整树脂 1）、以及 6 份作为青色颜料（青色着色剂）的 C.I. 颜料蓝 15:3（クラリアント公司制造）进行湿式粉碎，再添加 5 份制造例 1 得到的带负电控制树脂以及 5 份作为防粘剂的二季戊四醇六肉豆蔻酸酯（DPEHM）（日本油脂（株）制造，商品名“W663”），混合、溶解，得到聚合性单体组合物。

一方面，将 11.8 份氯化镁溶解在 250 份离子交换水中，在搅拌下向上述得到的水溶液中慢慢添加将 6.6 份氢氧化钠溶解在 50 份离子交换水中而得到的水溶液，制备含有氢氧化镁胶体（难溶于水的金属氢氧化物胶体）作为分散稳定剂的水系分散液。

另一方面，将 1 份甲基丙烯酸甲酯（用于壳的聚合性单体）和 65 份离子交换水混合，通过超声波乳化机进行微分散处理，得到用于壳的聚合性单体的水分散液。

在如上所述得到的氢氧化镁胶体分散液中投入聚合性单体组合物并进行搅拌。向其中添加 6 份作为聚合引发剂的叔丁基过氧异丁酸酯（日本油脂（株）制造，商品名“パーブチル IB”），使用在线型乳化分散机（荏原制作所（株）制造，商品名“エバラマイルダー”）以 15000rpm 的转速进行 30 分钟高剪切搅拌，形成聚合性单体组合物的

液滴。

将分散了该聚合性单体组合物液滴的水系分散液加入到安装了搅拌翼的反应容器中，升温到 95℃。约 40 分钟后，将液温降低到 40℃，再次使用上述在线型乳化分散机以 18000rpm 的转速进行 5 分钟高剪切搅拌，进行液滴的椭圆化处理。然后，再次升温到 95℃。

聚合转化率几乎达到 100% 后，在上述用于壳的聚合性单体的水系分散液中溶解 0.5 份作为用于壳的聚合性单体的聚合引发剂的 2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]（和光纯药工业（株）制造，商品名“VA-086”），将得到的溶液加入到反应容器中。继续进行 4 小时聚合反应后，用水冷却使反应停止，得到着色粒子的水系分散液。

聚合转化率的测定如下进行，并通过下述式子算出。

从反应容器中采取大约 2g 聚合工序中的分散了聚合性单体组合物的液滴的分散液，放入到铝皿上，精确称量。接着，精确称量后，添加 2mL 作为阻聚剂的氢醌的 5% 乙醇溶液，在 150℃ 的烘箱中加热约 20 分钟，使水分和挥发成分蒸发。然后，冷却到室温，精确称量残留在铝皿中的固体物质的重量。

聚合转化率 (%) = { (加热后残留在铝皿中的固体物质重量) / (采取的分散液中的液滴的重量) } × 100

在室温下搅拌如上所述得到的着色粒子的分散液，同时添加 10% 的稀硫酸直到使 pH 达到 6.0，使氢氧化镁溶解。将该水系分散液过滤、脱水后，添加 250 份 40℃ 的离子交换水，制成水系分散液，再次进行过滤、脱水。向其中添加 250 份甲醇，搅拌 1 小时，再进行过滤、脱水。将得到的着色粒子干燥，得到着色粒子。该着色粒子的体积平均粒径为 6.7μm。

在 100 份得到的着色粒子中添加 1 份一次粒子的个数平均粒径为 12nm 的二氧化硅微粒（日本エアロジル（株）制造，商品名“R-104”）、0.5 份一次粒子的个数平均粒径为 50nm 的二氧化硅微粒（クラリアン ト公司制造，商品名“HDK-H05TX”），使用亨舍尔混合机在转速 1400rpm 下搅拌 10 分钟，制备调色剂。

（实施例 2）

除了将苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯的加入量之比（ST/BA/DVB）变为 80/19/1，并使用相同量的甲基丙烯酸 3,4-环氧环

己基甲酯 (CHMM) 来代替 0.5 份 GMA 以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到调色剂。

(实施例 3)

除了将苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯的加入量之比 (ST/BA/DVB) 变为 79/19/2, 将 TDM 的量由 1.5 份变为 2.0 份, 使用相同量的乙烯基环己烯单氧化物-1,2-环氧-4-乙烯基环己烷 (VCH) 来代替 0.5 份 GMA, 并使用相同量的甲基丙烯酸叔丁酯聚合物 (制造例 3 的粘弹性调整树脂 2) 来代替 5 份制造例 2 得到的丙烯酸异冰片酯聚合物 (粘弹性调整树脂 1) 以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到调色剂。

(比较例 1)

除了将苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯的加入量之比 (ST/BA/DVB) 变为 90/10/0.2, 使用相同量的 0.5 份的 MMA 大分子单体 (MMAMM) (东亚合成制造, 商品名: AA-6) 来代替 0.5 份 GMA, 并将 DPEHM 的量变为 10 份, 将丙烯酸异冰片酯聚合物 (粘弹性调整树脂 1) 的量变为 2 份以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到调色剂。

(比较例 2)

除了将苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯的加入量之比 (ST/BA/DVB) 变为 90/10/0.2, 使用相同量的 MMAMM 来代替 0.5 份 GMA, 使用 2 份聚乙烯蜡 (日本精蜡制造, 商品名“LUVAX-1151”) 来代替 5 份 DPEHM, 并将丙烯酸异冰片酯聚合物 (粘弹性调整树脂 1) 的量变为 2 份以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到调色剂。

(比较例 3)

除了将苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯的加入量之比 (ST/BA/DVB) 变为 90/10/0.2, 使用 1.5 份 MMAMM 来代替 0.5 份 GMA, 使用 2 份聚乙烯蜡 (日本精蜡制造, 商品名“LUVAX-1151”) 来代替 5 份 DPEHM, 并且不使用丙烯酸异冰片酯聚合物 (粘弹性调整树脂 1) 以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到调色剂。

[结果]

如上所述进行各实施例和比较例得到的调色剂的特性以及图像等的评价。其结果如表 1 所示。

表中的简称如下。

*1: 关于粘合树脂用以及用于壳的聚合性单体的简称

ST (苯乙烯)、BA (丙烯酸丁酯)、DVB (二乙烯基苯)、MMA (甲基丙烯酸甲酯)、CHMM (甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯)、VCH (乙烯基环己烯单氧化物-1,2-环氧-4-乙烯基环己烷)、MMAMM (MMA 大分子单体)

*2: 关于防粘剂的简称

DPEHM (二季戊四醇六肉豆蔻酸酯)、LUVAX (聚乙烯蜡)

*3: 关于粘弹性调整树脂的简称

PIBA (制造例 2 得到的丙烯酸异冰片酯聚合物, Tg 94°C)、t-BMA (制造例 3 得到的甲基丙烯酸叔丁酯聚合物, Tg 107°C)

[表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
粘合树脂 (加入量的重量比) *1	ST/BA/DVB (90.5/19.0/0.5)	ST/BA/DVB (80/19/1)	ST/BA/DVB (79/19/2)	ST/BA/DVB (90/10/0.2)	ST/BA/DVB (90/10/0.2)	ST/BA/DVB (90/10/0.2)
粘合树脂添加单体	GMA (0.5份)	CHMI (0.5份)	VCH (0.5份)	MMAMM (0.5份)	MMAMM (0.5份)	MMAMM (1.5份)
防粘剂 (加入量) *2	DPEHM (5份)	DPEHM (5份)	DPEHM (5份)	DPEHM (10份)	LUVAX (2份)	LUVAX (2份)
添加树脂 (加入量) *3	PIBA (5份)	PIBA (5份)	t-BMA (5份)	PIBA (2份)	PIBA (2份)	无
链转移剂 (加入量)	TDM (1.5份)	TDM (1.5份)	TDM (2.0份)	TDM (1.5份)	TDM (1.5份)	TDM (1.5份)
Tan δ 的峰或肩	2个 (61°C、85°C)	2个 (62°C、80°C)	2个 (68°C、90°C)	2个 (54°C、79°C)	2个 (55°C、84°C)	1个 (52°C)
Tan δ (100°C~200°C间的最大值)	0.71	0.68	0.76	0.76	1.1	0.8
Tan δ (100°C~200°C间的最小值)	0.35	0.28	0.39	0.25	0.35	0.41
Tan δ (200°C)/Tan δ (150°C)	1.35	1.26	1.41	1.2	1.24	0.9
Dv (超过0.1倍) 的防粘剂	无	无	无	有	无	无
SF-1	150	155	148	115	136	170
SF-2	128	130	131	113	128	155
最低定影温度	120°C	120°C	120°C	140°C	130°C	140°C
热粘温度	200°C	200°C	190°C	200°C	170°C	200°C
耐久性 (感光体灰雾)	15,000<	15,000<	14,000	15,000	15,000<	14,000
清洁不良产生张数	15,000<	15,000<	15,000<	10,000	15,000	15,000<
成膜产生张数	15,000<	15,000<	14,000	8,000	10,000	10,000
贮存稳定性	0.5 wt%	0.4 wt%	1.2 wt%	3.5 wt%	2.2 wt%	0.3 wt%
着色粒子的体积平均粒径 (μm)	6.2	6.3	6.1	6.1	6.2	6.0
防粘剂的分散直径 (μm)	0.15	0.32	0.29	1.5	0.51	0.44

[结果的归纳]

实施例 1~3 得到的调色剂在 50℃~120℃ 的范围具有 2 个损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩的极大值, 在 100℃~200℃ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 为 0.8 以下, 并且在 150℃ 的损耗角正切值 $\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 与在 200℃ 的损耗角正切值 $\tan\delta(200^\circ\text{C})$ 之比 $\tan\delta(200^\circ\text{C})/\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 为 1.2 以上。另外, 防粘剂的分散直径为着色粒子的体积平均粒径的 0.1 倍以下, 调色剂中的着色粒子的形状系数 SF-1 和 SF-2 为 $130\leq\text{SF-1}\leq 170$, 并且 $110\leq\text{SF-2}\leq 150$ 。

这些实施例 1~3 的调色剂的最低定影温度低, 热粘脏温度高, 印刷的耐久性、清洁性、产生成膜的难易度、调色剂的贮存稳定性良好。

与此相反, 比较例 1 得到的调色剂的着色粒子内的防粘剂的分散直径大, 并且 SF-1 的值小。该比较例 1 的调色剂虽然在图像试验中热粘脏温度良好, 但最低定影温度高。另外, 印刷的耐久性、清洁不良产生张数、成膜产生张数、调色剂的贮存稳定性中的任何一种都比实施例差, 特别是, 清洁不良产生张数、成膜产生张数、调色剂的贮存稳定性差。

比较例 2 得到的调色剂在 100℃~200℃ 范围的损耗角正切值 $\tan\delta$ 比 0.8 大。该比较例 2 的调色剂在图像试验中的最低定影温度高, 热粘脏温度也比实施例低。另外, 清洁不良产生张数、成膜产生张数、调色剂的贮存稳定性也比实施例差。

比较例 3 得到的调色剂在 50℃~120℃ 范围只有一个损耗角正切值 $\tan\delta$ 的峰或肩, 另外, 在 150℃ 的损耗角正切值 $\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 与在 200℃ 的损耗角正切值 $\tan\delta(200^\circ\text{C})$ 之比 $\tan\delta(200^\circ\text{C})/\tan\delta(150^\circ\text{C})$ 不到 1.2。该比较例 3 的调色剂虽然热粘脏温度、以及贮存稳定性良好, 但在图像试验中的最低定影温度高。另外, 印刷耐久性、成膜产生张数也比实施例差, 特别是成膜产生张数差。

产业实用性

本发明的静电荷显影用调色剂广泛使用在电子照相机、静电记录法、静电印刷法、磁记录法等中将静电潜像或磁潜像等具有静电特性的潜像显影而形成照片、图案、文字以及记号等图像的静电潜像显影系统、显影方法、图像形成装置中, 特别是, 可以适用于热辊定影等加热压力方式的系统、方法、装置。

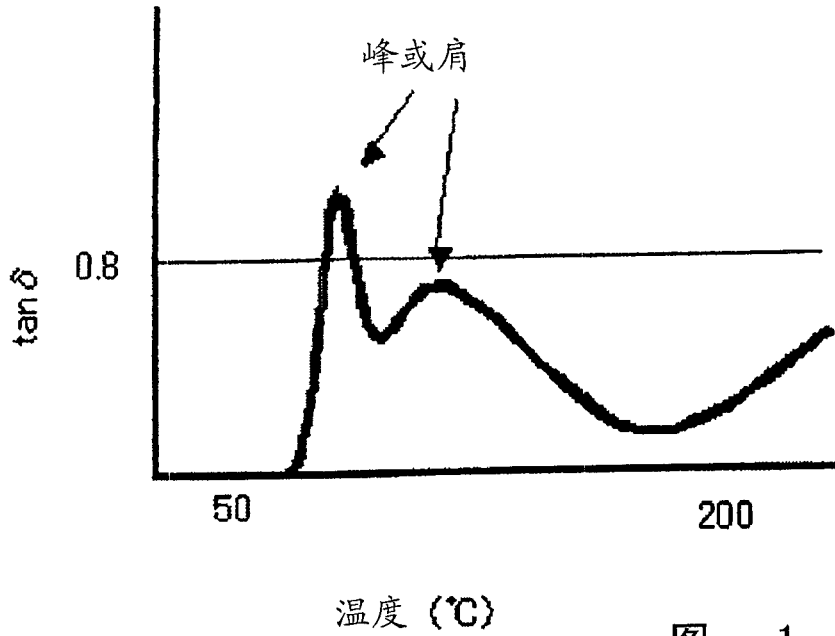


图 1

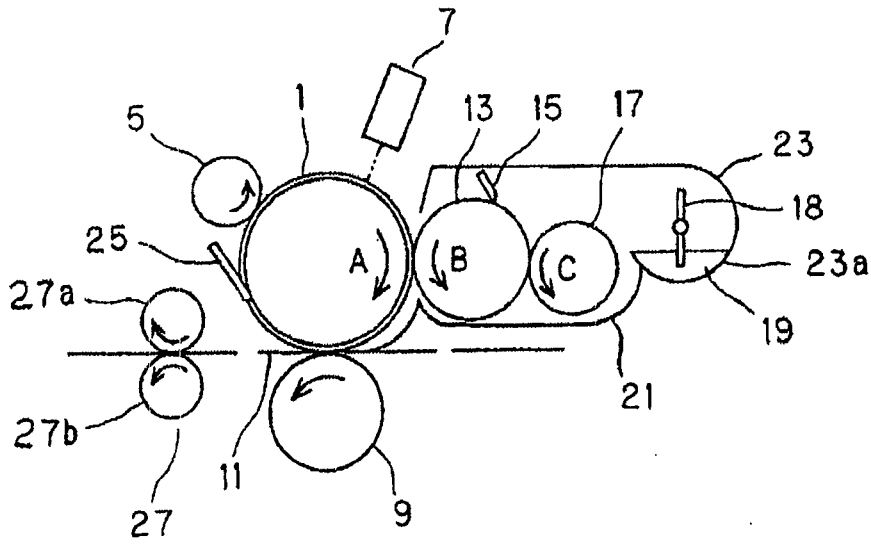


图 2