



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101339372 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200810135611.1

JP 2005-258075 A, 2005.09.22, 全文.

(22) 申请日 2008.07.07

审查员 于子江

(30) 优先权数据

2007-178961 2007.07.06 JP

(73) 专利权人 夏普株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 川濑德隆 铃木正郎

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 15/08 (2006.01)

G03G 15/01 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1938649 A, 2007.03.28, 全文.

JP 2005-274964 A, 2005.10.06, 全文.

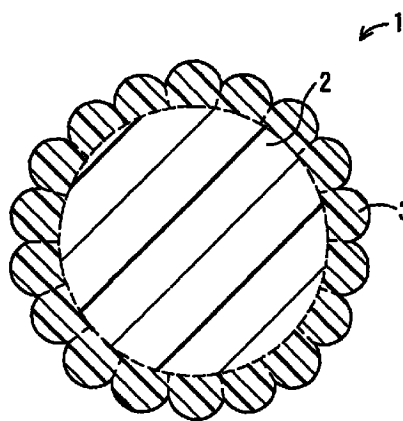
权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图 3 页

(54) 发明名称

调色剂及其制造方法、双组分显影剂、显影装置和图象形成装置

(57) 摘要

本发明提供调色剂及其制造方法、双组分显影剂、显影装置和图像形成装置。调色剂为含有由作为树脂粒子的核粒子(2)和包覆核粒子(2)表面的壳粒子(3)构成的调色剂粒子(1)的胶囊调色剂。调色剂进行控制粒度而制造,以使调色剂粒子的体积平均粒径为 $4.0\mu\text{m}$ 以上、 $8.0\mu\text{m}$ 以下,以全部调色剂粒子的8个%以上且小于25个%的比例含有个数平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 以下的调色剂粒子。核粒子(2)和壳粒子(3)融合而成为一体。



1. 一种调色剂, 含有用壳粒子包覆含有粘合树脂和着色剂的核粒子的调色剂粒子, 其特征在于, 调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\ \mu\text{m}$  以上、 $8.0\ \mu\text{m}$  以下, 以全部调色剂粒子的 8 个% 以上且小于 25 个% 的比例含有个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子, 上述壳粒子的一部分与上述核粒子和相邻的其他壳粒子的至少任意一个融合, 形成突起部。
2. 如权利要求 1 所述的调色剂, 其中, 调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\ \mu\text{m}$  以上、 $6.0\ \mu\text{m}$  以下, 以全部调色剂粒子的 10 个% 以上且小于 20 个% 的比例含有个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子。
3. 如权利要求 1 所述的调色剂, 其中, 所述核粒子表面积的 90% 以上被壳粒子包覆。
4. 如权利要求 1 所述的调色剂, 其中, 突起部平均粒径与核平均粒径之比为 0.01 以上、0.2 以下, 所述突起部平均粒径是所述突起部长径和短径平均的突起部粒径平均值, 所述核平均粒径是所述核粒子长径和短径平均的核粒径平均值。
5. 如权利要求 1 所述的调色剂, 其中, 所述壳粒子含有苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和聚酯树脂中的至少任意一种。
6. 一种调色剂制造方法, 为制造权利要求 1 所述调色剂的制造方法, 其特征在于, 在增大所述核粒子与所述壳粒子的粘着力的粘着辅助剂存在下, 使所述核粒子与所述壳粒子接触。
7. 如权利要求 6 所述的调色剂制造方法, 其中, 所述壳粒子的体积平均粒径为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上、 $1\ \mu\text{m}$  以下。
8. 如权利要求 6 所述的调色剂制造方法, 其中, 所述粘着辅助剂含有水和低级醇中的至少任意一种。
9. 一种双组分显影剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 所述调色剂和载体而构成。

## 调色剂及其制造方法、双组分显影剂、显影装置和图象形成装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及调色剂及其制造方法以及使用该调色剂的双组分显影剂、显影装置和图象形成装置。

[0002] 作为调色剂的制造方法,一直以来常用湿炼粉碎法,但粉碎调色剂粒子为不定形状,粉碎时的破碎面成为调色剂粒子表面,因此表面组成容易变得不均匀,难以均匀地控制。调色剂粒子形状为不定形时,会产生随着调色剂的流动性降低或调色剂组成的不均匀化而发生模糊或调色剂飞散等问题。

[0003] 代替粉碎法,还提出了用湿式法制造调色剂的方法,但由于湿式法多使用分散稳定剂,因此具有以下缺点:其成分的一部分会残留在调色剂粒子表面上,引起耐湿性的降低或带电特性的变差,特别是带电特性容易变得显著不稳定。调色剂所要求的性能中,对显影或转印(调色过程或转印过程的控制等)的行为和品质造成严重影响的带电特性特别重要。

[0004] 另一方面,随着近年来高品质化的流行,调色剂的小粒径化有所发展,具有作为微粉的小粒径调色剂的含有比例有增加的倾向。含有小粒径调色剂的双组分显影剂中,由于显影装置内的应力所导致的小粒径调色剂的破裂或形状变化,发生调色剂在载体上的消耗以及随之而来的显影剂的带电变差,成为导致画质变差的主要原因。

[0005] 因此,设计流动性、转印性等良好、具有均匀的带电性能、耐污损性和耐起痕性优良、具有其它各种功能的调色剂成为必要,提出了表面用树脂层包覆的胶囊调色剂。

[0006] 日本特开平 3-5763 号公报所公开的技术中,作为胶囊调色剂的胶囊化法,采用相分离法。相分离法是在相对于核粒子为低溶解性或不溶性、且相对于壳材料有好的溶解性的良溶剂中溶解壳材料,将核粒子分散。接着,加入对于良溶剂来说相容、但对于壳材料为低溶解性的不良溶剂,使壳材料在核粒子表面上析出的方法。在小粒径调色剂中,用外壳包覆至少含有着色剂和软质固体状物质的核粒子,规定粒度分布,从而可以得到细线重现性、层次性优良、长期使用时无性能变化的胶囊调色剂。

[0007] 在国际公开第 00/13063 号小册子所公开的技术中,作为胶囊调色剂的胶囊化法采用二次悬浊聚合法(additive suspension polymerization method)。二次悬浊聚合法是指在常温的水性分散介质中,在通过悬浊聚合得到的着色聚合物核粒子的存在下将壳用聚合性单体悬浊聚合而进行胶囊化的方法。在至少含有粘合树脂和着色剂、具有核-壳结构的小粒径聚合调色剂中,通过规定粒度分布,可以防止长期使用所导致的画质降低。

[0008] 日本特开平 3-5763 号公报所公开的技术中,由于必须考虑核粒子、壳材料和溶剂的溶解度参数而选择材料,因此材料的选择性范围窄。另外,由于壳材料的包覆强度弱,因此调色剂容易变差,无法维持初期特性。

[0009] 国际公开第 00/13063 号小册子所公开的技术中,壳用聚合性单体等材料的选择性窄,而且不能使核粒子和壳材料牢固地粘着,因此无法维持初期特性。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于解决上述现有问题,提供防止调色剂在载体上的消耗以及随之而来的显影剂的带电变差、可以宽范围地选择材料、长期稳定性、耐久性、带电稳定性和耐成膜性优良、能够形成良好图像的调色剂,其制造方法以及使用其的双组分显影剂,显影装置和图像形成装置。

[0011] 本发明为一种调色剂,含有用壳粒子包覆盖含有粘合树脂和着色剂的核粒子的调色剂粒子,其特征在于,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $8.0\mu\text{m}$  以下,以全部调色剂粒子的 8 个%以上且小于 25 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子,上述壳粒子的一部分与上述核粒子和相邻的其他壳粒子的至少任意一个融合,形成突起部。

[0012] 根据本发明,含有用壳粒子包覆盖含有粘合树脂和着色剂的核粒子的调色剂粒子的调色剂中,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $8.0\mu\text{m}$  以下,以全部调色剂粒子的 8 个%以上且小于 25 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子,壳粒子的一部分与核粒子和壳粒子的至少任意一个融合,形成突起部。

[0013] 调色剂的体积平均粒径小于  $4.0\mu\text{m}$  时,虽然充分地得到图像分辨率,但由调色剂形成的图像在图像面积比高时等情况下,转印介质上调色剂的附着量少、图像浓度降低。另外,调色剂制造时的条件严格,收率大幅度降低,因此制造成本增高。调色剂粒子的体积平均粒径超过  $8.0\mu\text{m}$  时,图像分辨率降低。

[0014] 个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子占全部调色剂粒子的比例小于 8 个%时,对于形成高画质图像有效的微小粒径调色剂粒子的量少,特别是随着连续进行图像形成、调色剂被使用,微小粒径调色剂粒子量减少,形成图像的分辨率和浓度降低。超过 25 个%时,则发生在显影板上融合以及在显影辊和感光体上成膜等。另外,个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子由于难以通过显影板或显影辊充分地带电,因此调色剂中的个数平均粒径  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子含量超过 25 个%时,带电稳定性降低、容易引起调色剂的飞散,容易发生所飞散的调色剂所导致的图像的模糊。

[0015] 另外,本发明的调色剂为含有用壳粒子包覆盖核粒子表层部的调色剂粒子的胶囊调色剂,壳粒子与核粒子和相邻的其他壳粒子的至少任意一个融合,形成包覆层。由于壳粒子之间融合、一体化,包覆层的强度增高。由于壳粒子和核粒子融合、一体化,包覆层与核粒子之间的粘着强度增高。由此,例如可以防止在显影容器内的搅拌所导致的从包覆层的核粒子上的脱离,不容易引起包覆层的剥离,因而调色剂粒子表面被均匀化,可以防止由于长期使用所导致的流动性、耐结块性、带电稳定性等调色剂性质的变化。另外,可以防止调色剂在载体上的消耗。

[0016] 另外,壳粒子通过包覆盖核粒子表面而在包覆层的表面上形成微小的突起部。由此,调色剂容易挂在清洁刀片上,清洁性提高。另外,对于核粒子和壳粒子的材料,由于可以不根据相对于溶剂的溶解度参数选择材料,因此可以宽范围地选择材料。

[0017] 另外,本发明中,优选调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $6.0\mu\text{m}$  以下,以全部调色剂粒子的 10 个%以上且小于 20 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子。

[0018] 根据本发明,优选调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $6.0\mu\text{m}$  以下,以全

部调色剂粒子的 10 个%以上且小于 20 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子。

[0019] 调色剂粒子的体积平均粒径为  $6.0\mu\text{m}$  以下时,图像分辨率进一步提高。另外,个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子占全部调色剂粒子的比例为 10 个%以上且小于 20 个%时,对于形成高画质图像有效的微小粒子调色剂粒子的量大量含有,特别是连续进行图像形成,即便使用调色剂,由于微小粒径调色剂粒子量较多地残留,因此可以更为有效地防止形成图像的分辨率和浓度的降低。

[0020] 另外,本发明中,优选核粒子表面积的 90%以上被壳粒子包覆。

[0021] 根据本发明,核粒子表面积的 90%以上被壳粒子包覆。通过用壳粒子充分地包覆核粒子,防止核粒子所含的低熔点成分软化、调色剂粒子凝聚。小于核粒子表面积的 90%时,核粒子露出的面积增大,有时核粒子所含的低熔点成分软化、调色剂粒子凝聚。

[0022] 另外,本发明中,突起部平均粒径与核平均粒径之比优选为 0.01 以上、0.2 以下,所述突起部平均粒径是所述突起部长径和短径平均的突起部粒径平均值,所述核平均粒径是所述核粒子长径和短径平均的核粒径平均值。

[0023] 根据本发明,突起部平均粒径与核平均粒径之比为 0.01 以上、0.2 以下,所述突起部平均粒径是所述突起部长径和短径平均的突起部粒径平均值,所述核平均粒径是所述核粒子长径和短径平均的核粒径平均值。

[0024] 突起部平均粒径 A 是指作为由包覆层表面观察由包覆层所含的处于熔融状态的壳粒子形成的突起部时的长径和短径平均值的突起部粒径的平均值。核平均粒径 B 是指作为从一个方向观察时的核粒子长径和短径平均值的核粒径的平均值。通过使它们的比 (A/B) 为 0.01 以上、0.2 以下,可以使包覆层的厚度达到优选,可以防止由于显影容器内的搅拌所导致的包覆层的断裂,同时可以在核粒子的整个表面上形成含有壳粒子的包覆层。另外,可以使突起部的高度达到优选。由此,可以更加长期稳定地防止调色剂的变性,同时可以提高清洁性。

[0025] 突起部平均粒径 A 与核平均粒径 B 之比小于 0.01 时,与核平均粒径 B 相比,包覆层的厚度小,有时发生由于显影容器内的搅拌所导致的包覆层的断裂,有可能无法得到调色剂的经时稳定性。另外,超过 0.2 时,与核平均粒径 B 相比,包覆层形成前的壳粒子的平均粒径大、壳粒子与核粒子的融合以及壳粒子之间的融合变得困难,因此有可能无法在核粒子的整个表面上形成含有壳粒子的包覆层。

[0026] 另外,本发明中,上述壳粒子优选含有苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和聚酯树脂中的至少任意 1 种。

[0027] 根据本发明,壳粒子含有苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和聚酯树脂中的至少任意 1 种。这种树脂具有质量轻、强度高、透明性也高、廉价等多个优点。另外,可以容易地使包覆层的厚度达到优选,可以更加长期稳定地防止调色剂的变性。

[0028] 另外,本发明为一种调色剂制造方法,为制造上述调色剂的制造方法,其特征在于,在增大所述核粒子与所述壳粒子的粘着力的粘着辅助剂的存在下,使所述核粒子与所述壳粒子接触。

[0029] 根据本发明,在增大核粒子与壳粒子的粘着力的粘着辅助剂的存在下,使核粒子与壳粒子接触,制造具有上述效果的调色剂。粘着辅助剂通过提高壳粒子相对于核粒子的

濡湿性,增大核粒子与壳粒子的粘着力。通过使用粘着辅助剂,容易在核粒子的整个或大部分表面上形成含有壳粒子的包覆层。这种包覆层由于存在与核粒子融合的壳粒子而不容易从核粒子上脱离。因此,可以防止由于长期使用导致的包覆层脱离、调色剂的性质变化。另外,由于通过包覆核粒子的壳粒子的未融合部分,在包覆层表面上形成微小的突起部,因此调色剂容易挂在清洁刀片上,可以提高调色剂的清洁性。

[0030] 另外,本发明中,上述壳粒子的体积平均粒径优选为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上、 $1\ \mu\text{m}$  以下。

[0031] 根据本发明,壳粒子的体积平均粒径为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上、 $1\ \mu\text{m}$  以下。由此,可以使通过壳粒子与核粒子或相邻的其他壳粒子的融合而形成的突起部平均粒径、即包覆层的厚度达到优选。

[0032] 壳粒子的体积平均粒径小于  $0.05\ \mu\text{m}$  时,壳粒子难以固定在核粒子表面上,所形成的包覆层的厚度变薄,因此难以进行控制,难以均匀地包覆核粒子表面,无法得到均匀厚度的包覆层。因此,有时流动性、耐结块性、带电稳定性等调色剂特性变差。另外,粒子的大小过小,则壳粒子的处理性降低。另外,在涂覆工序中选择从同一喷雾喷嘴中喷雾含有壳粒子和粘着辅助剂的壳粒子分散液的方法时,壳粒子在壳粒子分散液中的分散性有可能降低。超过  $1\ \mu\text{m}$  时,所形成的突起部的高度增大,从而包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大。包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大时,虽然也依赖于形成包覆层的材料,但在图像形成时,包覆层的影响过大,有可能无法形成所期望的图像。另外,包覆层变得过厚,壳粒子从核粒子表面脱离,无法形成均匀的包覆层。

[0033] 另外,本发明中,优选上述粘着辅助剂含有水和低级醇中的至少任意 1 种。

[0034] 根据本发明,粘着辅助剂含有水和低级醇中的至少任意 1 种。通过使用含有这些物质的材料作为粘着辅助剂,可以提高壳粒子相对于核粒子的濡湿性,在核粒子的整个或大部分表面上形成含有壳粒子的包覆层变得更加容易。另外,可以进一步缩短用于除去粘着辅助剂的干燥时间。

[0035] 另外,本发明为一种双组分显影剂,其特征在于,其含有上述调色剂和载体而构成。

[0036] 根据本发明,优选双组分显影剂含有具有上述效果的调色剂和载体而构成。通过这种双组分显影剂,不会发生在显影板上的融合、在显影辊和感光体等上的成膜、调色剂飞散所导致的模糊,可以形成具有充分的图像浓度的高分辨率的图像。

[0037] 另外,本发明为一种显影装置,其特征在于,使用含有上述调色剂的显影剂进行显影。

[0038] 根据本发明,优选显影装置使用具有上述效果的双组分显影剂进行显影。利用这种显影装置,可以在感光体上稳定地形成高分辨率的调色剂像。

[0039] 另外,本发明为一种图像形成装置,其特征在于,具有上述显影装置。

[0040] 根据本发明,图像形成装置优选具有达到上述效果的显影装置。通过这种图像形成装置,可以形成具有充分的图像浓度的高分辨率的图像。

[0041] 本发明的目的、特色和优点通过下述详细的说明和附图将会更加清楚。

## 附图说明

[0042] 图 1 是模式地表示构成本发明调色剂的调色剂粒子的一例的截面图。

[0043] 图 2 是表示本发明的一个实施方式的调色剂制造方法的顺序的工序图。

[0044] 图 3 是模式地表示本发明图像形成装置构成的图。

[0045] 图 4 是表示显影装置构成的概略图。

## 具体实施方式

[0046] 以下参考附图详细地说明本发明的优选实施方式。

[0047] 图 1 为模式地表示构成本发明调色剂的调色剂粒子 1 的一例的截面图。本发明的调色剂为含有由作为树脂粒子的核粒子 2 和作为包覆核粒子 2 表面的树脂粒子的壳粒子 3 所构成的调色剂粒子 1 的胶囊调色剂。调色剂优选控制所使用的核粒子的粒度和包覆粒子粘着后的粒度而制造,以使调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $8.0\mu\text{m}$  以下,以全部调色剂粒子的 8 个%以上且小于 25 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子。

[0048] 调色剂粒子的体积平均粒径小于  $4.0\mu\text{m}$  时,虽然充分地得到图像分辨率,但由调色剂形成的图像在图像面积比高时等情况下,转印介质上的调色剂的附着量少,图像浓度降低。另外,调色剂制造时的条件严格,收率大幅度降低,因此制造成本增高。调色剂粒子的体积平均粒径超过  $8.0\mu\text{m}$  时,图像分辨率降低。

[0049] 个数平均粒径  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子占全部调色剂粒子的比例小于 8 个%时,对形成高画质图像有效的微小粒径调色剂的量少,特别是随着连续进行图像形成、调色剂被使用,微小粒径调色剂粒子量减少,形成图像的分辨率和浓度降低。超过 25 个%时,则发生在显影板上的融合以及在显影辊和感光体上的成膜等。另外,个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子由于难以通过显影板或显影辊充分地带电,因此调色剂中的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子含量超过 25 个%时,带电稳定性降低、容易引起调色剂的飞散,容易发生飞散的调色剂所导致的图像的模糊。

[0050] 本发明的调色剂为含有用壳粒子 3 包覆核粒子 2 表层部的调色剂粒子 1 的胶囊调色剂,壳粒子 3 与核粒子 2 和相邻的其他壳粒子 3 的至少任意一个融合,形成包覆层。由于壳粒子 3 之间融合、一体化,包覆层的强度增高。由于壳粒子和核粒子 2 融合、一体化,包覆层与核粒子 2 之间的粘着强度增高。由此,例如可以防止在显影容器内的搅拌所导致的从包覆层的核粒子 2 上的脱离,不容易引起包覆层的剥离,因而调色剂粒子表面被均匀化,可以防止由于长期使用所导致的流动性、耐结块性、带电稳定性等调色剂性质的变化。另外,可以防止调色剂在载体上的消耗。

[0051] 另外,壳粒子 3 通过包覆核粒子 2 表面而在包覆层的表面上形成微小的突起部。由此,调色剂容易挂在清洁刀片上,清洁性提高。另外,对于核粒子 2 和壳粒子 3 的材料,由于可以不根据相对于溶剂的溶解度参数选择材料,因此可以宽范围地选择材料。

[0052] 本发明的调色剂中,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $6.0\mu\text{m}$  以下,以全部调色剂粒子的 10 个%以上且小于 20 个%的比例含有个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子。

[0053] 调色剂粒子的体积平均粒径为  $6.0\mu\text{m}$  以下时,图像分辨率进一步提高。另外,个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子占全部调色剂粒子的比例为 10 个%以上且小于 20 个%时,对于形成高画质图像有效的微小粒子调色剂粒子的量大量含有时,特别是连续进

行图像形成,即便使用调色剂,由于微小粒径调色剂量较多地残留,因此可以更为有效地防止形成图像的分辨率和浓度的降低。

[0054] 构成本发明调色剂的调色剂粒子 1 中,突起部平均粒径与核平均粒径之比为 0.01 以上、0.2 以下,所述突起部平均粒径是所述突起部长径和短径平均的突起部粒径平均值,所述核平均粒径是所述核粒子 2 的长径和短径平均的核粒径平均值。

[0055] 突起部平均粒径 A 如下计算。例如,使用电子显微镜(商品名:VE-9800、株式会社キーエンス制),以 10000 倍的倍率对形成有包覆层的调色剂进行拍照。接着,在调色剂的拍摄照片中,在调色剂的拍摄图像中设定多个、例如 5 个半径  $1.5\mu\text{m}$ (照片上为  $1.5\text{cm}$ ) 的圆。对于存在于该设定的圆内的融合状态的壳粒子所形成的突起部,求出突起部平均粒径 A。一部分处于融合状态的多个壳粒子在包覆层表面上形成多个突起部。在上述设定的圆内的多个突起部中,测定通过壳粒子中心的直线的长度,所述直线为连接形成 1 个突起部的凹部和凹部的直线。以下将该直线的长度称作“凹部和凹部的距离”。壳粒子的中心成为突起部最凸出的部分,例如通过目视确定。形成突起部的凹部和凹部的距离中,将最小距离作为突起部的短径 A1。另外,将最大距离作为突起部的长径 A2。求出该短径 A1 和长径 A2 的平均值、即平均直径  $\{(A1+A2)/2\}$ ,进而对存在于多个圆内的多个突起部计算该平均直径,得到它们的平均值。将这样求得的价值作为突起部平均粒径 A、即包覆层所含的处于融合状态的壳粒子的平均粒径。

[0056] 另外,核平均粒径 B 如下计算。例如利用上述电子显微镜以 5000 倍的倍率对核粒子进行拍照。由该拍摄照片测定核粒子的短径 B1 和长径 B2,求得短径 B1 和长径 B2 的平均值、即平均直径  $\{(B1+B2)/2\}$ ,进而对存在于多个圆内的多个核粒子计算其平均直径,得到它们的平均值。将这样算出的值作为核平均粒径 B。

[0057] 通过以上方法算出的突起部平均粒径 A 与核平均粒径 B 之比 A/B 为 0.01 以上、0.2 以下时,可以使包覆层的厚度达到优选,可以防止由于显影容器内的搅拌所导致的包覆层的断裂,同时可以在核粒子的整个表面上形成含有壳粒子的包覆层。另外,可以使突起部的高度达到优选。由此,可以更加长期稳定地防止调色剂的变性,同时可以提高清洁性。

[0058] 突起部平均粒径 A 与核平均粒径 B 之比小于 0.01 时,与核平均粒径 B 相比,包覆层的厚度小、有时发生由于显影容器内的搅拌所导致的包覆层断裂,有可能无法得到调色剂的经时稳定性。另外,超过 0.2 时,与核平均粒径 B 相比,包覆层形成前的壳粒子的平均粒径大、壳粒子与核粒子的融合以及壳粒子之间的融合变得困难,因此有可能无法在核粒子的整个表面上形成含有壳粒子的包覆层。

[0059] 本发明调色剂所含的核粒子 2 的核平均粒径 B 优选为  $3.8\mu\text{m}$  以上、 $5.8\mu\text{m}$  以下,更优选为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $5.5\mu\text{m}$  以下。核平均粒径 B 为此范围时,可以长期间稳定地形成高精度的图像。核平均粒径 B 小于  $3.8\mu\text{m}$  时,核粒子的粒径变得过小,有可能发生高带电化和低流动化。该高带电化和低流动化发生时,无法稳定地将调色剂供给感光体,有可能发生背景模糊和图像浓度降低。核平均粒径 B 超过  $5.8\mu\text{m}$  时,核粒子的粒径大,因此难以得到高精度的图像。另外,由于核粒子的粒径增大,比表面积减小、调色剂的带电量减少。调色剂的带电量减少时,调色剂无法稳定地供给感光体,有可能发生调色剂飞散所导致的机内污染。

[0060] 构成本发明调色剂的调色剂粒子 1 所含的壳粒子 3 优选含有苯乙烯-丙烯酸共聚



树脂和聚酯树脂中的至少任意 1 种。这种树脂具有质量轻、强度高,且透明性也高、廉价等多个优点。另外,可以容易地使包覆层的厚度达到优选,可以更加长期稳定地防止调色剂的变性。

[0061] 本发明的调色剂中,壳粒子 3 的体积平均粒径优选为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上、 $1\ \mu\text{m}$  以下。由此,可以使壳粒子通过与核粒子或相邻的其他壳粒子融合而形成的突起部的突起部平均粒径、即包覆层的厚度达到优选。

[0062] 壳粒子的体积平均粒径小于  $0.05\ \mu\text{m}$  时,壳粒子难以固定在核粒子表面上,所形成的包覆层的厚度变薄,因此难以控制,难以均匀地包覆核粒子表面,无法得到均匀厚度的包覆层。因此,流动性、耐结块性、带电稳定性等调色剂特性有可能变差。另外,粒子的大小过小时,则壳粒子的处理性降低。另外,在涂覆工序中选择从同一喷雾喷嘴中喷雾含有壳粒子和粘着辅助剂的壳粒子分散液的方法时,壳粒子在壳粒子分散液中的分散性有可能降低。超过  $1\ \mu\text{m}$  时,所形成的突起部的高度增大,从而包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大。包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大时,虽然也依赖于形成包覆层的材料,但在图像形成时包覆层的影响过大,有可能无法形成所期望的图像。另外,包覆层变得过厚,壳粒子从核粒子表面脱离,无法形成均匀的包覆层。

[0063] 壳粒子所形成的包覆层形成在核粒子表面上。包覆层部分地形成于核粒子表面上时,优选包覆层形成在核粒子表面的大部分上。核粒子表面的大部分是指占核粒子表面积 50% 以上的部分。形成包覆层的部分的核粒子面积小于核粒子表面积的 50% 时,核粒子露出的面积增大,有可能出现核粒子所含的低熔点成分软化、调色剂粒子凝聚。因此,形成包覆层的部分的核粒子面积优选为核粒子表面积的 50% 以上、100% 以下,更优选为 90% 以上、100% 以下。核粒子的表面积可以通过将核粒子看作球体,测定核粒子的体积平均粒径而计算。另外,形成包覆层的部分的核粒子的面积可以由利用电子显微镜拍摄的图像使用图像分析装置等计算。在核粒子表面的大部分上形成包覆层时,可以得到与在核粒子整个表面上形成包覆层时同样的效果,因此,在以下的记载中以在核粒子整个表面上形成包覆层的情况为例进行说明。

[0064] 图 2 为表示本发明的一个实施方式的调色剂制造方法的顺序的工序图。本实施方式的调色剂制造方法包括以下工序:步骤 s1 的核粒子制作工序、步骤 s2 的壳粒子和粘着辅助剂制备工序、步骤 s3 的涂覆工序。步骤 s1 的核粒子制作工序与步骤 s2 的壳粒子和粘着辅助剂制备工序的处理顺序可以相反。

[0065] 构成本发明调色剂的调色剂粒子含有粘合树脂、着色剂和其它调色剂添加成分。其它调色剂添加成分例如可以举出脱模剂、电荷控制剂等。以下说明本发明调色剂的制造方法。本发明的调色剂例如使用增大核粒子和壳粒子的粘着力的粘着辅助剂,使壳粒子粘着在核粒子上将其融合,从而制造。

[0066] (核粒子制作工序)

[0067] 在步骤 s1 的核粒子制作工序中,制作至少含有粘合树脂和着色剂的核粒子。本发明调色剂所使用的核粒子至少含有粘合树脂和着色剂,进而还可以含有脱模剂、电荷控制剂等。

[0068] 粘合树脂只要是作为调色剂用粘合树脂常用的树脂则无特别限制,例如可以举出聚酯、聚氨酯、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂等。这些中,优选聚酯、丙烯酸树

脂、苯乙烯-丙烯酸树脂。这些树脂可以单独 1 种使用,或者并用 2 种以上。另外,即便是同一种树脂,也可以并用分子量、单体组成等任意一项或多项不同的多种树脂。

[0069] 聚酯由于透明性优良、能够赋予凝聚粒子良好的粉体流动性、低温定影性和二次色重现性等,因此适于彩色调色剂用的粘合树脂。作为聚酯可以使用公知的物质,可以举出多元酸与多元醇的缩聚物等。多元酸可以使用作为聚酯用单体已知的物质,例如可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸、萘二酸等芳香族羧酸类,马来酸酐、富马酸、琥珀酸、烯烷基琥珀酸酐、己二酸等脂肪族羧酸类,这些多元酸的甲酯化物等。多元酸可以单独使用 1 种或者并用 2 种以上。多元醇也可以使用作为聚酯用单体已知的物质,例如可以举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、甘油等脂肪族多元醇类,环己二醇、环己二甲醇、氢化双酚 A 等脂环式多元醇类,双酚 A 的氧化乙烯加成物、双酚 A 的氧化丙烯加成物等芳香族二醇类等。多元醇可以单独使用 1 种或者并用 2 种以上。

[0070] 多元酸与多元醇的缩聚反应可以根据常法实施,例如在有机溶剂存在或不存在下以及缩聚催化剂的存在下,通过使多元酸与多元醇相接触而进行,所产生的聚酯的酸价、软化点等达到规定值时终止。由此,可以得到聚酯。多元酸的一部分使用多元酸的甲酯化物时,进行脱甲醇缩聚反应。该缩聚反应中,通过适当改变多元酸和多元醇的混合比、反应率等,例如可以调整聚酯末端的羧基含量,进而可以将所得聚酯的特性改性。另外,使用偏苯三酸酐作为多元酸时,通过容易地将羧基导入聚酯的主链中,也可以得到改性聚酯。而且,还可以使用使羧基、磺酸基等亲水性基团结合在聚酯的主链和 / 或侧链上的、在水中自分散性聚酯。另外,还可以将聚酯和丙烯酸树脂接枝化后使用。

[0071] 丙烯酸树脂并无特别限制,但可以优选使用含有酸性基团的丙烯酸树脂。含有酸性基团的丙烯酸树脂例如可以通过在使丙烯酸树脂单体或者丙烯酸树脂单体与乙烯基类单体聚合时,并用含有酸性基团或亲水性基团的丙烯酸树脂单体和 / 或具有酸性基团或亲水性基团的乙烯基类单体而制造。丙烯酸树脂单体可以使用公知的物质,例如可以举出有时具有取代基的丙烯酸、有时具有取代基的甲基丙烯酸、有时具有取代基的丙烯酸酯、有时具有取代基的甲基丙烯酸酯等。丙烯酸树脂单体的具体例子例如可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯等丙烯酸酯类单体,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯等甲基丙烯酸酯类单体,丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类单体等。丙烯酸树脂单体可以单独使用 1 种,或者并用 2 种以上。乙烯基类单体可以使用公知的物质,例如可以举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、溴乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈和甲基丙烯腈等。乙烯基类单体可以单独使用 1 种,或者并用 2 种以上。聚合使用一般的自由基引发剂、通过溶液聚合、悬浊聚合、乳液聚合等进行。

[0072] 苯乙烯-丙烯酸树脂例如可以举出苯乙烯-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-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、苯乙烯-丙烯腈共聚物等。

[0073] 粘合树脂优选玻璃化转变温度为 30℃ 以上、80℃ 以下。粘合树脂的玻璃化转变温

度小于 30℃时,在图像形成装置内部容易产生调色剂粒子热凝聚的结块,保存稳定性有可能降低。粘合树脂的玻璃化转变温度超过 80℃时,调色剂在记录介质上的定影性降低,有可能发生定影不良。

[0074] 着色剂可以使用在电子照相领域中常用的有机类染料、有机类颜料、无机类染料、无机类颜料等。

[0075] 黑色着色剂例如可以举出炭黑、氧化铜、二氧化锰、苯胺黑、活性炭、非磁性铁素体、磁性铁素体和磁铁矿等。

[0076] 黄色着色剂例如可以举出铬黄、锌黄、镉黄、黄色氧化铁、矿物坚牢黄、镍钛黄、脐黄 (navel yellow)、萘酚黄 S、汉撒黄 G、汉撒黄 10G、联苯胺黄 G、联苯胺黄 GR、喹啉黄色淀、永固黄 NGG、酒石黄色淀、C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14、C. I. 颜料黄 15、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 93、C. I. 颜料黄 94、C. I. 颜料黄 138 等。

[0077] 橙色着色剂例如可以举出铬橙、钼橙、永固橙 GTR、吡唑啉酮橙、耐硫化橙、阴丹士林亮橙 RK、联苯胺橙 G、阴丹士林亮橙 GK、C. I. 颜料橙 31、C. I. 颜料橙 43 等。

[0078] 红色着色剂例如可以举出铁丹、镉红、铅丹、硫化汞、镉、永固红 4R、立索尔红、吡唑啉酮红、华琮红 (watching red)、钙盐、色淀红 C、色淀红 D、亮胭脂红 6B、曙红色淀、若丹明色淀 B、茜素色淀、亮胭脂红 3B、C. I. 颜料红 2、C. I. 颜料红 3、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 6、C. I. 颜料红 7、C. I. 颜料红 15、C. I. 颜料红 16、C. I. 颜料红 48:1、C. I. 颜料红 53:1、C. I. 颜料红 57:1、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 123、C. I. 颜料红 139、C. I. 颜料红 144、C. I. 颜料红 149、C. I. 颜料红 166、C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 178、C. I. 颜料红 222 等。

[0079] 紫色着色剂例如可以举出锰紫、坚牢紫 B、甲基紫色淀等。

[0080] 蓝色着色剂例如可以举出深蓝、钴蓝、碱性蓝色淀、维多利亚蓝色淀、酞菁蓝、无金属酞菁蓝、酞菁蓝部分氯化物、坚牢天蓝、阴丹士林蓝 BC、C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:2、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 16、C. I. 颜料蓝 60 等。

[0081] 绿色着色剂例如可以举出铬绿、氧化铬、颜料绿 B、孔雀绿色淀、终极黄绿 G、C. I. 颜料绿 7 等。

[0082] 白色着色剂例如可以举出锌白、二氧化钛、锑白、硫化锌等化合物。

[0083] 着色剂可以单独使用 1 种或者并用 2 种以上不同颜色的着色剂。另外,即便是相同的颜色,也可以并用 2 种以上。着色剂的使用量并无特别限制,优选相对于 100 重量份粘合树脂为 0.1 ~ 20 重量份、更优选为 0.2 ~ 10 重量份。

[0084] 作为脱模剂可以使用在该领域中常用的物质,例如可以举出石蜡及其衍生物、微晶蜡及其衍生物、费托合成蜡及其衍生物、聚烯烃蜡(聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等)及其衍生物、低分子量聚丙烯蜡及其衍生物、聚烯烃类聚合物蜡(低分子量聚乙烯蜡等)及其衍生物等烃类合成蜡,巴西棕榈蜡及其衍生物、米蜡及其衍生物、小烛树蜡及其衍生物、木蜡等植物类蜡,蜂蜡、鲸蜡等动物蜡,脂肪酸酰胺、苯酚脂肪酸酯等油脂类合成蜡,长链羧酸及其衍生物,长链醇及其衍生物,有机硅类聚合物,高级脂肪酸等。而且,衍生物包括氧化物、乙烯基类单体与蜡的嵌段共聚物、乙烯基类单体与蜡的接枝改性物等。蜡的使用量并无特别限制,可以在宽范围内适当选择,但优选相对于 100 重量份粘合树脂为 0.2 ~ 20 重量份、优选为 0.5 ~ 10 重量份、特别优选为 1.0 ~ 8.0 重量份。

[0085] 电荷控制剂可以使用该领域中常用的正电荷控制用和负电荷控制用的物质。正电

荷控制用的电荷控制剂例如可以举出碱性染料、季铵盐、季磷盐、氨基比林、嘧啶化合物、多核聚氨基化合物、氨基硅烷、苯胺黑染料及其衍生物、三苯甲烷衍生物、胍盐、脒盐等。负电荷控制用的电荷控制剂可以举出石油炭黑、スピロンブラック (Spiron Black) 等油溶性染料、含金属偶氮化合物、偶氮络合物染料、环烷酸金属盐、水杨酸及其衍生物的金属络合物和金属盐(金属为铬、锌、铅等)、脂肪酸皂、长链烷基羧酸盐、树脂酸皂等。电荷控制剂可以单独使用 1 种,或者根据需要并用 2 种以上。电荷控制剂的使用量并无特别限制,可以在很宽的范围适当选择。电荷控制剂可以在核粒子中含有,也可以在后述的涂覆工序中混在由壳粒子形成的包覆层中使用。在核粒子中含有电荷控制剂时,电荷控制剂相对于 100 重量份粘合树脂优选为 0.5 ~ 3 重量份。

[0086] 核粒子可以根据一般的调色剂制造方法制造。一般的调色剂制造方法例如有粉碎法等干式法,悬浊聚合法、乳液凝聚法、分散聚合法、溶解悬浊法、熔融乳化法等湿式法。以下,说明利用粉碎法制作核粒子的方法。

[0087] 粉碎法中,利用混合机将含有粘合树脂、着色剂和其它调色剂添加成分的调色剂组合物干式混合后,通过混炼机进行熔融混炼。将利用熔融混炼得到的混炼物冷却固化,利用粉碎机将固化物粉碎。之后,根据需要进行筛分等粒度调整,得到核粒子。

[0088] 混合机可以使用公知的装置,例如亨舍尔混合机(商品名、三井矿山株式会社制)、スーパーミキサ(商品名、株式会社カワタ制)、メカノミル(商品名、冈田精工株式会社制)等亨舍尔型混合装置,オングミル(商品名、ホソカワミクロン株式会社制)、ハイブリダイゼーションシステム(商品名、株式会社奈良机械制作所制)、コスモシステム(商品名、川崎重工株式会社制)等。

[0089] 混炼机可以使用公知的装置,例如可以使用双螺杆挤出机、三辊研磨机、ラボプラストミル(laboplast mill)等一般的混炼机。更具体地说,例如可以举出 TEM-100B(商品名、东芝机械株式会社制)、PCM-65/87、PCM-30(以上均为商品名、株式会社池贝制)等单螺杆或双螺杆挤压机、ニーデックス(商品名、三井矿山株式会社制)等开放式辊型的混炼机。

[0090] 着色剂等合成树脂用添加剂为了将合成树脂用添加剂均匀地分散在混炼物中,可以制成母料后使用。另外,也可以将合成树脂用添加剂的 2 种以上复合粒子化后使用。复合粒子例如可以如下制造:向 2 种以上合成树脂用添加剂中添加适量的水、低级醇等,利用高速研磨机等一般的制粒机进行制粒,将其干燥。母料和复合粒子在干式混合时混入到粉体混合物中。

[0091] 所得核粒子优选核平均粒径 B 为  $3.8\mu\text{m}$  以上、 $5.8\mu\text{m}$  以下,更优选为  $4.0\mu\text{m}$  以上、 $5.5\mu\text{m}$  以下。核平均粒径 B 在该范围内时,可以长期稳定地形成高精度的图像。核平均粒径 B 小于  $3.8\mu\text{m}$  时,核粒子的粒径变得过小,有可能发生高带电化和低流动化。发生该高带电化和低流动化时,变得无法向感光体稳定地提供调色剂,有可能发生背景模糊和图像浓度降低等。核平均粒径 B 超过  $5.8\mu\text{m}$  时,由于核粒子的粒径大,因此难以得到高精度的图像。另外,由于核粒子的粒径增大,比表面积减少,调色剂的带电量减少。调色剂的带电量减少时,调色剂不能稳定地供至感光体,有可能发生调色剂飞散所导致的机内污染。

[0092] (壳粒子和粘着辅助剂制备工序)

[0093] 步骤 s2 的壳粒子和粘着辅助剂制备工序中,制作至少含有树脂的壳粒子。另外,

制备增大核粒子和壳粒子粘着力的粘着辅助剂。

[0094] 可以用于壳粒子的树脂并无特别限制,例如可以使用聚酯、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、苯乙烯树脂等。作为壳粒子,在上述例示的树脂中,优选含有苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和聚酯树脂中的至少任意1种。这种树脂具有质量轻、强度高、透明性也高、廉价等多个优点。另外,可以容易地使包覆层的厚度达到优选,可以更加长期稳定地防止调色剂的变性。

[0095] 作为壳粒子中所含的树脂,可以是与核粒子的粘合树脂相同种类的树脂,也可以是不同种类的树脂,但从进行调色剂粒子的表面改质的方面出发,优选使用组成改变容易的不同种类的树脂。作为壳粒子中所含的树脂,使用不同种类的树脂时,优选使用壳粒子所含树脂的软化温度高于核粒子粘合树脂的软化温度的物质。

[0096] 由此,可以防止保存中调色剂粒子之间融合、提高保存稳定性。另外,壳粒子所含树脂的软化温度虽然依赖于使用调色剂的图像形成装置,但优选80℃以上、140℃以下。通过使用这种温度范围的树脂,可以得到兼具保存稳定性和定影性的调色剂。

[0097] 这种壳粒子例如可以通过用均质机等将壳粒子原料乳化分散进行细粒化而得到。另外,还可以通过单体的聚合而得到。

[0098] 融合前的壳粒子体积平均粒径有必要充分小于核平均粒径B。而且,融合前的壳粒子的体积平均粒径优选为0.05 μm以上、1 μm以下。另外,融合前的壳粒子的体积平均粒径更优选为0.1 μm以上、0.5 μm以下。由此,可以使由壳粒子与核粒子或相邻的其他壳粒子融合而形成的突起部的突起部平均粒径、即包覆层的厚度达到优选。

[0099] 壳粒子的体积平均粒径小于0.05 μm时,壳粒子难以固定在核粒子表面,所形成的包覆层的厚度变薄,因此难以进行控制,难以均匀地包覆在核粒子表面,无法得到均匀厚度的包覆层。因此,流动性、耐结块性、带电稳定性等调色剂特性有可能变差。另外,粒子的大小过小,则壳粒子的处理性降低。另外,在涂覆工序中选择从同一喷雾喷嘴中喷雾含有壳粒子和粘着辅助剂的壳粒子分散液的方法时,壳粒子在壳粒子分散液中的分散性有可能降低。超过1 μm时,所形成的突起部的高度增大,由此包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大。包覆层在调色剂粒子中所占的比例增大时,虽然也依赖于形成包覆层的材料,但在图像形成时,包覆层的影响过大,有可能无法形成所期望的图像。另外,包覆层变得过厚,壳粒子从核粒子表面脱离,无法形成均匀的包覆层。

[0100] 步骤s2的壳粒子和粘着辅助剂制备工序中,制备增大核粒子与壳粒子的粘着力粘着辅助剂。粘着辅助剂是指能够提高壳粒子相对于核粒子的濡湿性的液体。粘着辅助剂优选不溶解核粒子的液体。另外,粘着辅助剂由于需要在壳粒子的涂覆后除去,因此优选为易蒸发的液体。

[0101] 作为满足这些条件的粘着辅助剂,例如优选含有水和低级醇至少1种以上。低级醇例如可以举出甲醇、乙醇、丙醇等。粘着辅助剂通过使用含有它们的材料,可以提高壳粒子相对于核粒子的濡湿性,在核粒子的整个或部分表面上形成含有壳粒子的包覆层变得更为容易。另外,可以进一步缩短用于除去粘着辅助剂的干燥时间。

[0102] 另外,作为粘着辅助剂并不限于上述示例,例如可以使用丁醇、二乙二醇、甘油等醇类,丙酮、甲乙酮等酮类,醋酸甲酯、醋酸乙酯等酯类等。

[0103] (涂覆工序)

[0104] 步骤 s3 的涂覆工序中,使用经步骤 s2 调制的粘着辅助剂使壳粒子粘着在核粒子上并使其融合。由此,将壳粒子涂覆在核粒子上,形成包覆层。

[0105] 粘着辅助剂通过提高壳粒子对核粒子的濡湿性而增大核粒子和壳粒子的粘着力。通过使用粘着辅助剂,在核粒子的整个或部分表面上形成含有壳粒子的包覆层变得容易。这种包覆层由于存在与核粒子融合的壳粒子,因此不容易从核粒子上脱离。因此,可以防止长时间使用所导致的包覆层脱离、调色剂性质变化。另外,由于包覆核粒子的壳粒子的未融合部分在包覆层表面上形成微小的突起部,因此调色剂容易挂在清洁刀片上,可以提高调色剂的清洁性。

[0106] 涂覆工序例如使用表面改质装置进行。表面改质装置为具备内部收容核粒子和壳粒子的容器和向容器内部喷雾粘着辅助剂的喷雾部的装置。另外,本实施方式中,表面改质装置具备搅拌容器内核粒子的搅拌部。

[0107] 作为内部收容核粒子和壳粒子的容器可以使用封闭体系的容器。喷雾部具备储存粘着辅助剂的粘着辅助剂储存部和 / 或储存载气的载气储存部;以及混合粘着辅助剂和 / 或载气、将所得混合物向收容于容器内的核粒子喷射,将粘着辅助剂的液滴喷雾至核粒子的液体喷雾单元。载气可以使用压缩气体等。液体喷雾单元可以使用市售品,例如可以使用以通过管泵(商品名:MP-1000A、东京理化器械株式会社制)将粘着辅助剂定量送至二流体喷嘴(商品名:HM-6 型、扶桑精械株式会社制)的方式连接的单元。搅拌部使用能够将以冲击力为主体的赋予核粒子机械能和热能的搅拌转子等。

[0108] 具备搅拌部的容器可以使用市售品,例如可以举出亨舍尔混合机(商品名、三井矿山株式会社制)、スーパーミキサ(商品名、株式会社カワタ制)、メカノミル(商品名、冈田精工株式会社制)等亨舍尔型混合装置,オンゲミル(商品名、ホンカワミクロン株式会社制)、ハイブリダイゼーションシステム(商品名、株式会社奈良机械制作所制)、コスモシステム(商品名、川崎重工株式会社制)等。通过在这种混合机的容器内安装液体喷雾单元,可以使用该混合机作为本实施方式的表面改质装置。

[0109] 壳粒子在核粒子上的涂覆如下进行。首先,将核粒子和壳粒子投入容器中,在利用搅拌部搅拌核粒子和壳粒子的状态下向容器内部喷雾粘着辅助剂。核粒子和壳粒子由于喷雾粘着辅助剂、以及被施加通过搅拌产生的热能,其表面膨润软化,濡湿性提高。利用搅拌部向其施加机械冲击力,在壳粒子固定于核粒子表面的同时,壳粒子的一部分与核粒子和相邻的其他壳粒子的至少任意一个融合。由此,可以使壳粒子粘着在核粒子的整个表面上,可以使壳粒子融合在核粒子的整个表面上。

[0110] 表面改质装置的容器内的温度优选小于核粒子所含粘合树脂的玻璃化转变温度。容器内的温度在核粒子所含粘合树脂的玻璃化转变温度以上时,制造调色剂时核粒子在容器内过度熔融,有可能发生核粒子凝聚。因此,为了防止核粒子的凝聚,优选根据需要冷却表面改质装置的容器内部。

[0111] 而且,粘着辅助剂优选在核粒子在容器内浮游的状态下喷雾。核粒子在容器内浮游的状态下,当将壳粒子和粘着辅助剂的混合物喷雾时,可以缩短喷雾有粘着辅助剂的核粒子之间相接触的时间。由此,可以防止制造调色剂时调色剂粒子的凝聚,防止粗大粒子的产生,因此可以得到粒径均匀的调色剂。核粒子在容器内浮游的状态例如可以通过利用搅拌部的搅拌、供给对于喷雾粘着辅助剂充分强的压缩空气等而实现。

[0112] 壳粒子的使用比例并无特别限制,但必须是能够包覆核粒子整个表面的使用比例。壳粒子相对于 100 重量份核粒子优选以 1 重量份以上、30 重量份以下的比例使用。以这种比例使用壳粒子时,可以使壳粒子粘着在核粒子的整个表面上,可以在核粒子的整个表面上形成包覆层,可以进一步确实地防止核粒子所含的低熔点成分浸出、调色剂粒子凝聚。

[0113] 壳粒子相对于 100 重量份核粒子的比例小于 1 重量份时,有可能无法用包覆层包覆核粒子的整个表面。超过 30 重量份时,包覆层的厚度变得过大,由于壳粒子的构成材料,调色剂的定影性有可能降低。

[0114] 另外,粘着辅助剂的使用量并无特别限制,优选为将核粒子的整个表面濡湿程度的量。粘着辅助剂的使用量由核粒子的使用量决定。另外,粘着辅助剂可以根据利用喷雾部的喷雾时间、喷雾次数等,调整其量。因此,根据核平均粒径、核粒子与壳粒子的使用比例、核粒子的材料和壳粒子的材料等设定利用喷雾部的每单位时间的喷雾量,例如可以在容器内的壳粒子中大部分粘着在核粒子上时结束利用喷雾部喷雾粘着辅助剂。

[0115] 壳粒子在核粒子上的涂覆也可以通过具备内部收容核粒子的容器、向容器内部喷雾壳粒子和粘着辅助剂的混合物的喷雾部的表面改质装置进行。这种表面改质装置可以使用除了使粘着辅助剂和壳粒子的混合物储存在粘着辅助剂储存部之外、与上述装置相同的装置。

[0116] 利用这种表面改质装置的壳粒子在核粒子上的涂覆如下进行。首先将核粒子投入容器中,在利用搅拌部搅拌核粒子的状态下,向容器内部喷雾粘着辅助剂和壳粒子的混合物。核粒子通过喷雾粘着辅助剂、以及被施加通过搅拌产生的热能,其表面膨润软化,濡湿性提高。另外,将壳粒子与粘着辅助剂一起混合并向容器内部喷雾后,被施加搅拌产生的热能,与核粒子同样,其表面成为膨润软化的状态。利用搅拌部向其施加机械冲击力,在壳粒子固定在核粒子表面上的同时,壳粒子的一部分与核粒子和相邻的其他壳粒子的至少任意一个融合。由此,可以使壳粒子粘着在核粒子的整个表面上,可以使壳粒子融合于核粒子的整个表面上。

[0117] 当喷雾粘着辅助剂和壳粒子的混合物时,粘着辅助剂优选以相对于 1 重量份壳粒子为 1 重量份以上、99 重量份以下的比例使用。作为粘着辅助剂和壳粒子混合物的涂覆液在步骤 s2 的壳粒子和粘着辅助剂制备工序中预先制备。从相一喷雾部喷雾壳粒子和粘着辅助剂的混合物时,通过使用以上述比例混合有壳粒子和粘着辅助剂的混合物,可以充分地提高壳粒子相对于核粒子的濡湿性,同时可以缩短用于除去粘着辅助剂的时间。而且,混合物的粘度适当,利用喷雾部的混合物的喷雾容易。粘着辅助剂小于 1 重量份时,混合物的粘度变得过高,有可能堵塞喷雾单元的喷嘴孔。粘着辅助剂超过 99 重量份时,粘着辅助剂的含有率变得过高,用于除去粘着辅助剂的时间变得过长。

[0118] 壳粒子和粘着辅助剂的混合物的使用量并无特别限制,但必须是含有能够包覆核粒子整个表面的量的壳粒子的量。能够包覆核粒子整个表面的壳粒子的优选量与上述同样,相对于 100 重量份核粒子,为 1 重量份以上、30 重量份以下,因此混合物的使用量根据混合物中的壳粒子含有率决定。

[0119] 相对于核粒子整个表面的壳粒子的涂覆结束时,进行粘着辅助剂的除去。粘着辅助剂的除去例如通过利用干燥机使粘着辅助剂气化而进行。除去粘着辅助剂时,例如可以

使用热风受热式干燥机、传导传热式干燥机、冷冻干燥机等通常使用的干燥机,但也可以通过自然干燥进行。

[0120] 如上得到本发明的调色剂。

[0121] 本发明的调色剂中也可以添加具有提高粉体流动性、提高摩擦带电性、改善耐热性和长期保存性、改善清洁特性以及控制感光体表面磨损特性等功能的外添加剂。外添加剂可以使用公知的物质,例如可以举出二氧化硅微粉末、二氧化钛微粉末和氧化铝微粉末等。另外,这些物质优选通过有机硅树脂、硅烷偶联剂等进行表面处理。外添加剂可以单独使用1种或者并用2种以上。外添加剂的添加量考虑到调色剂所需要的带电量、添加外添加剂对感光体的磨损的影响和调色剂的环境特性等,优选相对于100重量份调色剂为0.1~10重量份。

[0122] 本发明的调色剂可以作为单组分显影剂或者双组分显影剂使用。作为单组分显影剂使用时,不使用载体、仅使用调色剂。另外,作为单组分显影剂使用时,使用刀片和毛刷,在显影套筒中使其摩擦带电,使调色剂附着在套筒上,由此输送调色剂,进行图像形成。作为双组分显影剂使用时,和载体一起使用本发明的调色剂。

[0123] 作为载体可以使用公知的具有磁性的粒子。具有磁性的粒子的具体粒子例如可以举出铁、铁素体和磁铁矿等金属、这些金属与铝或铅等金属的合金等。这些物质中,优选铁素体。

[0124] 另外,还可以使用在具有磁性的粒子上包覆树脂的树脂包覆载体、或者在树脂中分散有具有磁性的粒子的树脂分散型载体等作为载体。作为包覆具有磁性的粒子的树脂并无特别限制,例如可以举出烯烃类树脂、苯乙烯类树脂、苯乙烯/丙烯酸类树脂、有机硅类树脂、酯类树脂和含氟聚合物类树脂等。另外,作为树脂分散型载体所使用的树脂并无特别限制,例如可以举出苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酯树脂、氟类树脂和酚醛树脂等。

[0125] 载体的形状优选球形或扁平形状。另外,载体的粒径并无特别限制,考虑到高画质化时,优选为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更优选为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。而且,载体的电阻率优选为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选为 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。载体的电阻率为将载体放入具有 $0.50\text{cm}^2$ 截面积的容器内进行轻敲后,向装在容器内的粒子施加 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷,在载荷和底面电极之间施加产生 $1000\text{V}/\text{cm}$ 电场的电压,读取此时的电流值而得到的值。电阻率低时,在向显影套筒施加偏压时电荷被注入载体,载体粒子容易附着在感光体上。另外,容易发生偏压的击穿。

[0126] 载体的磁化强度(最大磁化)优选为 $10 \sim 60\text{emu}/\text{g}$ 、更优选为 $15 \sim 40\text{emu}/\text{g}$ 。磁化强度虽然依赖于显影辊的磁通密度,但在显影辊的一般磁通密度的条件下,当小于 $10\text{emu}/\text{g}$ 时,磁性束缚力不起作用、有可能成为载体飞散的原因。另外,磁化强度超过 $60\text{emu}/\text{g}$ 时,在载体的突起(穂立ち)变得过高的非接触显影中,难以与图像担载体保持非接触状态。另外,在接触显影中,调色剂中有可能容易出现扫痕。

[0127] 双组分显影剂中调色剂与载体的使用比例并无特别限制,可以根据调色剂和载体的种类适当选择,以树脂包覆载体(密度 $5 \sim 8\text{g}/\text{cm}^3$ )为例,按照显影剂中含有调色剂达到显影剂总量的 $2 \sim 30$ 重量%、优选 $2 \sim 20$ 重量%而使用调色剂。另外,双组分显影剂中,调色剂的载体的包覆率优选为 $40 \sim 80\%$ 。

[0128] 图3为模式地表示本发明图像形成装置4的构成的图。图像形成装置4为兼具复印功能、打印功能和传真功能的复合机,根据所传递的图像信息,在记录介质上形成全彩色



或单色的图像。即,图像形成装置4具有复印模式、打印模式和FAX模式3种印刷模式,根据来自未图示的操作部的操作输入,来自个人电脑、便携式终端装置、信息记录存储介质、使用存储装置的外部设备的印刷作业的接受等,通过未图示的控制单元选择印刷模式。图像形成装置4包含调色剂像形成部5、转印部6、定影部7、记录介质供给部8和排出部9。为了对应彩色图像信息所含的黑(b)、青(c)、洋红(m)和黄(y)各色图像信息,构成调色剂像形成部5的各构件和转印部6所含的部分构件分别设置4个。这里,对应于各色而各设置4个的各构件在参照标号的末端带有表示各色的字母进行区分,统称时仅用参照标号表示。

[0129] 调色剂像形成部5包含感光体滚筒11、带电部12、曝光单元13、显影装置14、清洁单元15。带电部12、显影装置14和清洁单元15按顺序配置在感光体滚筒11的周围。带电部12配置在显影装置14和清洁单元15的垂直方向下方。

[0130] 感光体滚筒11通过未图示的驱动部支撑,使得能够围绕轴线旋转驱动,包含未图示的导电性基体和形成于导电性基体表面的感光层。导电性基体可以采用各种形状,例如可以举出圆筒状、圆柱状、薄膜片状等。这些中优选圆筒状。导电性基体由导电性材料形成。导电性材料可以使用该领域常用的物质,例如铝、铜、黄铜、锌、镍、不锈钢、铬、钼、钒、铟、钛、金、铂等金属,这些金属的2种以上的合金,在合成树脂薄膜、金属薄膜、纸等薄膜状基体上形成由铝、铝合金、氧化锡、金、氧化铟等1种或2种以上构成的导电性层的导电性薄膜,含有导电性粒子和/或导电性聚合物的树脂组合物等。而且,作为导电性薄膜所使用的薄膜状基体,优选合成树脂薄膜、特别优选聚酯薄膜。另外,作为导电性薄膜的导电性层的形成方法,优选蒸镀、涂覆等。

[0131] 感光层例如通过层压含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷输送物质的电荷输送层而形成。此时,导电性基体和电荷产生层或电荷输送层之间优选设置中间涂层(undercoat layer)。通过设置中间涂层,具有以下优点:覆盖存在于导电性基体表面的伤痕和凹凸、使感光层平滑化;防止反复使用时感光层的带电性变差;提高低温和/或低湿环境下的感光层的带电特性。另外,还可以是在最上层设有感光体表面保护层的耐久性大的三层结构层压感光体。

[0132] 电荷产生层以通过光照射产生电荷的电荷产生物质为主成份,根据需要含有公知的粘合树脂、增塑剂、增敏剂等。电荷产生物质可以使用该领域中常用的物质,例如可以举出花酰亚胺、花酸酐等花类颜料,喹吡啶酮、葱醌等多环醌类颜料,金属和无金属酞菁、卤化无金属酞菁等酞菁类颜料,方酸菁(Squarylium)色素、甘菊蓝(Azulanium)色素、噻喃色素,具有咪唑骨架、苯乙烯基二苯乙烯骨架、三苯基胺骨架、二苯并噻吩骨架、噁二唑骨架、芴酮骨架、二芪(bisstilbene)骨架、二苯乙烯基噁二唑骨架或二苯乙烯基咪唑骨架的偶氮颜料等。这些物质中,无金属酞菁颜料、氧钛酞菁颜料、含有芴环和/或芴酮环的双偶氮颜料、由芳香族胺构成的双偶氮颜料、三偶氮颜料具有高的电荷产生能力,适于得到高灵敏度的感光层。电荷产生物质可以单独使用1种或者并用2种以上。电荷产生物质的含量并无特别限制,但相对于100重量份电荷产生层中的粘合树脂,优选为5~500重量份、更优选为10~200重量份。作为电荷产生层用的粘合树脂也可以使用该领域中常用的物质,例如可以举出三聚氰胺树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂、聚碳酸酯、苯氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯等。粘合树脂可以单独使用1种或者根据需要并用2种以上。

[0133] 电荷产生层可以如下形成：将适量电荷产生物质和粘合树脂及根据需要的增塑剂、增敏剂等溶解或分散在能够溶解或分散这些成分的适当的有机溶剂中，制备电荷产生层涂液，将该电荷产生层涂液涂覆在导电性基体表面上并进行干燥。这样得到的电荷产生层的膜厚并无特别限制，优选为  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更优选为  $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 。

[0134] 层压在电荷产生层上的电荷输送层以具有接受、输送由电荷产生物质产生的电荷的能力的电荷输送物质和电荷输送层用粘合树脂为必需成分，根据需要含有公知的抗氧化剂、增塑剂、增敏剂、润滑剂等。电荷输送物质可以使用该领域常用的物质，例如可以举出聚-N-乙烯基咪唑及其衍生物、聚- $\gamma$ -咪唑基乙基谷氨酸酯及其衍生物、茈-甲醛缩合物及其衍生物、聚乙烯基茈、聚乙烯基菲、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、9-(对二乙氨基苯乙烯基)蒽、1,1-双(4-二苄基氨基苯基)丙烷、苯乙烯基蒽、苯乙烯基吡啶啉、吡啶啉衍生物、苯基脲类、脲衍生物、三苯基胺类化合物、四苯基二胺类化合物、三苯基甲烷类化合物、茈类化合物、具有3-甲基-2-苯并噁唑啉环的吡嗪化合物等供电子性物质、茈酮衍生物、二苯并噁吩衍生物、茈并噁吩衍生物、菲醌衍生物、茈并吡啶衍生物、噁吨酮衍生物、苯并[c]噁啉衍生物、吩嗪氧化物衍生物、四氰基乙烯、四氰基对醌二甲烷、四溴代对苯醌、四氯代对苯醌、苯醌等受电子性物质等。电荷输送物质可以单独使用1种或者并用2种以上。电荷输送物质的含量并无特别限制，相对于100重量份电荷输送物质中的粘合树脂，优选为10~300重量份、更优选为30~150重量份。电荷输送层用粘合树脂可以使用在该领域中常用的且能够将电荷输送物质均匀地分散的物质，例如可以举出聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰胺、聚酯、聚酮、环氧树脂、聚氨酯、聚乙烯酮、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、酚醛树脂、苯氧树脂、聚砜树脂、它们的共聚树脂等。这些物质中，考虑到成膜性、所得电荷输送层的耐磨损性、电特性等时，优选含有双酚Z作为单体成分的聚碳酸酯（以后称作“双酚Z型聚碳酸酯”）、双酚Z型聚碳酸酯与其它聚碳酸酯的混合物等。粘合树脂可以单独使用1种或者并用2种以上。

[0135] 在电荷输送层中优选与电荷输送物质和电荷输送层用粘合树脂一起含有抗氧化剂。抗氧化剂也可以使用该领域中常用的物质，例如可以举出维生素E、氢醌、受阻胺、受阻酚、对苯二胺、芳基链烷和它们的衍生物、有机硫化合物、有机磷化合物等。抗氧化剂可以单独使用1种或者并用2种以上。抗氧化剂的含量并无特别限制，为构成电荷输送层的成分总量的0.01~10重量%，优选为0.05~5重量%。电荷输送层可以如下形成：将适量电荷输送物质和粘合树脂及根据需要的抗氧化剂、增塑剂、增敏剂等溶解或分散在能够溶解或分散这些成分的适当有机溶剂中，制备电荷输送层用涂液，将该电荷输送层用涂液涂覆在电荷产生层表面并进行干燥。这样得到的电荷产生层的膜厚并无特别限制，优选为  $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更优选为  $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 。而且，还可以在一个层中形成存在电荷产生物质和电荷输送物质的感光层。此时，电荷产生物质和电荷输送物质的种类、含量、粘合树脂的种类、其它添加剂等可以与分别形成电荷产生层和电荷输送层时同样。

[0136] 本实施方式中使用上述形成使用电荷产生物质和电荷输送物质的有机感光层的感光体滚筒，但可以使用形成使用硅等的无机感光层的感光体滚筒代替。

[0137] 带电部12按照面对感光体滚筒11、沿着感光体滚筒11长度方向且与感光体滚筒11表面具有间隙而分开地配置，使感光体滚筒11表面带上所需的极性和电位。带电部12可以使用带电刷型带电器、充电型带电器、锯齿型带电气、离子产生装置等。本实施方式中，

带电部 12 按照远离感光体滚筒 11 表面而设置,但并非局限于此。例如可以使用带电辊作为带电部 12,以带电辊与感光体滚筒 11 相压接的方式配置带电辊,还可以使用带电刷、磁刷等接触带电方式的带电器。

[0138] 曝光单元 13 以如下方式配置:与曝光单元 13 射出的各色信息相对应的光通过带电部 12 和显影装置 14 之间而照射在感光体滚筒 11 的表面。曝光单元 13 在该单元内将图像信息变换成对应 b、c、m、y 各色信息的光,利用对应各色信息的光对通过带电部 12 带上同样电位的感光体滚筒 11 表面进行曝光,在其表面上形成静电潜像。曝光单元 13 例如可以使用具有激光照射部和多个反射镜的激光扫描单元。另外,还可以使用适当组合有 LED 阵列、液晶开关和光源的单元。

[0139] 图 4 为表示显影装置 14 的构成的概略图。显影装置 14 包含显影槽 20 和调色剂送料斗 21。显影槽 20 是如下容器状构件:该容器状构件以面向感光体滚筒 11 表面的方式配置,将调色剂供给到形成于感光体滚筒 11 表面的静电潜像而进行显影,形成作为可见像的调色剂像。显影槽 20 在其内部空间内收容调色剂,且收容并自由旋转地支撑显影辊、供给辊、搅拌辊等辊构件或螺旋桨构件。在显影槽 20 的面对感光体滚筒 11 的侧面上形成开口部,隔着该开口部在面向感光体滚筒 11 的位置上可旋转驱动地设置显影辊。显影辊是在与感光体滚筒 11 的压接部或最接近部处向感光体 11 表面的静电潜像提供调色剂的辊状构件。供给调色剂时,将与调色剂的带电电位为相反极性的电位作为显影偏压(以下仅称作“显影偏压”)施加在显影辊表面上。由此,将显影辊表面的调色剂顺畅地供给静电潜像。而且,通过改变显影偏压值,可以控制供给静电潜像的调色剂量(调色剂附着量)。供给辊是面对显影辊并可旋转驱动地设置的辊状构件,将调色剂供给到显影辊周围。搅拌辊是面对供给辊并可旋转驱动地设置的辊状构件,将从调色剂送料斗 21 新供给到显影槽 20 内的调色剂送到供给辊周围。调色剂送料斗 21 按照连通设置在其垂直方向下部的调色剂补充口和设置在显影槽 20 垂直方向上部的调色剂接收口的方式设置,根据显影槽 20 的调色剂消耗状况补充调色剂。另外,也可以不使用调色剂送料斗 21,按照从各色调色剂盒直接补充调色剂的方式构成。

[0140] 清洁单元 15 在将调色剂像转印于记录介质上后,将残留在感光体滚筒 11 表面的调色剂除去,清洁感光体滚筒 11 的表面。清洁单元 15 中,例如使用清洁刀片等板状构件。而且,本发明的图像形成装置 4 中,主要使用有机感光体滚筒作为感光体滚筒 11,由于有机感光体滚筒的表面以树脂成分为主体,因此由于由带电装置的电晕放电所产生的臭氧的化学作用,表面容易变差。然而,变差了的表面部分受到清洁单元 15 的摩擦作用而磨损,虽然很慢但确实地被除去。因此,实际上消除了臭氧等所导致的表面变差的问题,可以长时间稳定地维持由带电动作所产生的带电电位。本实施方式中设置清洁单元 15,但并非局限于此,也可以不设置清洁单元 15。

[0141] 通过调色剂像形成部 5,向通过带电部 12 而处于均匀带电状态的感光体滚筒 11 的表面,从曝光单元 13 照射对应图像信息的信号光,形成静电潜像,由显影装置 14 向其供给调色剂,形成调色剂像,将该调色剂像转印至中间转印带 25 上后,用清洁单元 15 除去残留在感光体滚筒 11 表面上的调色剂。反复实施该一系列的调色剂像形成操作。

[0142] 转印部 6 配置在感光体滚筒 11 的上方,包含中间转印带 25、驱动辊 26、从动辊 27、中间转印辊 28(b、c、m、y)、转印带清洁单元 29、转印辊 30。中间转印带 25 由驱动辊 26 和

从动辊 27 涨紧而形成环状移动路径的环状带状构件,在箭头 B 的方向上旋转驱动。在中间转印带 25 在与感光体滚筒 11 接触并通过感光体滚筒 11 时,从隔着中间转印带 25 与感光体滚筒 11 相对配置的中间转印辊 28 施加与感光体滚筒 11 表面的调色剂的带电极性为相反极性的转印偏压,将形成于感光体滚筒 11 表面的调色剂像转印到中间转印带 25 上。为全彩色图像时,由各感光体滚筒 11 形成的各色调色剂图像依次转印而重叠在中间转印带 25 上,从而形成全彩色调色剂像。驱动辊 26 通过未图示的驱动部绕其轴线可旋转驱动地设置,通过该旋转驱动,使中间转印带 25 向箭头 B 方向旋转驱动。从动辊 27 按照能够随驱动辊 26 的旋转驱动而从动旋转地设置,赋予中间转印带 25 一定的张力以使中间转印带 25 不松弛。中间转印辊 28 隔着中间转印带 25 压接于感光体滚筒 11 上、且通过未图示的驱动部绕其轴线可旋转驱动地设置。中间转印辊 28 如上所述连接有施加转印偏压的未图示的电源,具有将感光体滚筒 11 表面的调色剂像转印到中间转印带 25 上的功能。转印带清洁单元 29 以隔着中间转印带 25 面对从动辊 27 并接触中间转印带 25 的外周面的方式设置。通过与感光体滚筒 11 的接触而附着在中间转印带 25 上的调色剂成为污染记录介质背面的原因,因此转印带清洁单元 29 将中间转印带 25 表面的调色剂除去、回收。转印辊 30 隔着中间转印带 25 压接于驱动辊 26,通过未图示的驱动部绕其轴线可旋转驱动地设置。在转印辊 30 和驱动辊 26 的压接部(转印夹持部)处,被中间转印带 25 担载、输送来的调色剂像被转印到由后述记录介质供给部 8 送来的记录介质上。担载调色剂像的记录介质被送到定影部 7。通过转印部 6,在感光体滚筒 11 和中间转印辊 28 的压接部处,由感光体滚筒 11 转印到中间转印带 25 上的调色剂像通过向中间转印带 25 的箭头 B 方向的旋转驱动而被输送到转印夹持部,因此被转印到记录介质上。

[0143] 定影部 7 与转印部 6 相比设置在更靠近记录介质的输送方向下游侧,包括定影辊 31 和加压辊 32。定影辊 31 通过未图示的驱动部可旋转驱动地设置,加热构成记录介质上担载的未定影调色剂像的调色剂而使其熔融、定影在记录介质上。定影辊 31 的内部设有未图示的加热部。加热部按照定影辊 31 表面达到规定温度(加热温度)加热定影辊 31。加热部例如可以使用加热器、卤灯等。加热部由后述的定影条件控制部控制。对于利用定影条件控制部的加热温度的控制在后详述。在定影辊 31 表面附近设置温度检测传感器,检测定影辊 31 的表面温度。温度检测传感器的检测结果被写入后述控制单元的存储部。加热辊 32 按照压接于定影辊 31 而设置,能够随加压辊 32 的旋转驱动而从动旋转地被支撑。加压辊 32 在通过定影辊 31 将调色剂熔融并定影在记录介质上时,通过挤压调色剂和记录介质,辅助调色剂像在记录介质上的定影。定影辊 31 和加压辊 32 的压接部为定影夹持部。通过定影部 7,在转印部 6 中转印有调色剂像的记录介质被定影辊 31 和加压辊 32 挟持,在通过定影夹持部时,调色剂像在加热下被压紧在记录介质上,由此,调色剂像定影在记录介质上,形成图像。

[0144] 记录介质供给部 8 包含自动送纸盒 35、捡拾辊 36、输送辊 37、对齐辊 38、手动送纸盒 39。自动送纸盒 35 设置在图像形成装置 4 的垂直方向下部,是储存记录介质的容器状构件。记录介质有普通纸、彩色复印纸、高射投影仪用片材、明信片等。捡拾辊 36 将储存在自动送纸盒 35 中的记录介质一张张地取出,送至用纸输送路径 S1。输送辊 37 为以相互压接的方式设置的一对辊构件,向对齐辊 38 输送记录介质。对齐辊 38 为以相互压接的方式设置的一对辊构件,在中间转印带 25 担载的调色剂像被输送至转印夹持部的同时,将由输送

辊 37 送来的记录介质送至转印夹持部。手动送纸盒 39 是为了将记录介质放入图像形成装置 4 内而储存记录介质的装置,储存在手动送纸盒 39 中的记录介质是与储存在自动送纸盒 35 的记录介质不同的任意尺寸记录介质。从手动送纸盒 39 取出的记录介质通过输送辊 37 而经过用纸输送路径 S2 内,被送至对齐辊 38。通过记录介质供给部 8,在中间转印带 25 担载的调色剂像被输送至转印夹持部的同时,将从自动送纸盒 35 或手动送纸盒 39 供给的记录介质一张张地送至转印夹持部。

[0145] 排出部 9 包含输送辊 37、排出辊 40 和排出盒 41。输送辊 37 在用纸输送方向上比定影夹持部更靠近下游侧地设置,将通过定影部 7 定影有图像的记录介质向排出辊 40 输送。排出辊 40 将定影有图像的记录介质排出至设于图像形成装置 4 的垂直方向上面的排出盒 41。排出盒 41 将定影有图像的记录介质储存。

[0146] 图像形成装置 4 包括未图示的控制单元。控制单元例如设置在图像形成装置 4 的内部空间的上部,包括存储部、运算部和控制部。向控制单元的存储部输入通过配置在图像形成装置 4 上面的未图示的操作面板的各种设定值、来自配置于图像形成装置 4 内部各处的未图示传感器等的检测结果、来自外部设备的图像信息等。另外,写入执行各种功能要素的程序。各种功能要素是指例如记录介质判定部、附着量控制部、定影条件控制部等。存储部可以使用该领域中常用的存储装置,例如可以举出只读存储体 (ROM)、随机存取存储体 (RAM)、硬盘驱动器 (HDD) 等。外部设备可以使用能够形成或得到图像信息、且能够电连接于图像形成装置 4 的电气、电子设备,例如可以举出计算机、数码相机、电视接收机、录像机、DVD (Digital Versatile Disc) 录像机、HDDVD (High Definition Digital Versatile Disc)、蓝光光盘录像机、传真装置、便携式终端装置等。运算部将书写入存储部的各种数据 (图像形成命令、检测结果、图像信息等) 和各种功能要素的程序取出,进行各种判定。控制部根据运算部的判定结果将控制信号送至相应装置,进行动作控制。控制部和运算部包括具备中央处理装置 (CPU、Central Processing Unit) 的微机、微型处理器等实现的处理电路。控制单元包含上述处理电路和主电源,电源不仅向控制单元、还向图像形成装置 4 内部的各装置供给电力。

[0147] 通过使用本发明调色剂形成图像,可以防止调色剂在载体上的消耗及与其相伴的显影剂的带电变差,长期间稳定地维持良好的流动性、耐结块性、带电稳定性,可以形成高分辨率的高画质图像。

[0148] (实施例)

[0149] 以下举出实施例和比较例,具体地说明本发明,但本发明只要不超过其要旨,则无特别限制。以下中“份”和“%”只要无特别说明,分别表示“重量份”和“重量%”。而且,实施例和比较例中,如下测定表示成分特性的物性值。

[0150] [突起部平均粒径 A]

[0151] 使用电子显微镜 (商品名:VE-9800、株式会社キーエンス制),以 10000 倍的倍率对形成包覆层的调色剂粒子进行拍照。接着,在调色剂粒子的拍摄照片中,测定以调色剂粒子中央部为中心的半径  $1.5\ \mu\text{m}$  (照片上为  $1.5\text{cm}$ ) 的圆中所含的、且存在于调色剂粒子所含部分的突起部的短径 A1 和长径 A2。求得该短径 A1 和长径 A2 的平均值、即平均直径  $\{(A1+A2)/2\}$ ,进而对存在于多个圆内的多个突起部计算其平均直径,得到它们的平均值,将这样求得的价值作为突起部平均粒径 A。

[0152] [核平均粒径 B]

[0153] 使用电子显微镜以 5000 倍的倍率对核粒子进行拍照,由该拍摄照片测定核粒子的短径 B1 和长径 B2,求得短径 B1 和长径 B2 的平均值、即平均直径  $\{(B1+B2)/2\}$ ,进而对存在于多个圆内的多个核粒子计算其平均直径,得到它们的平均值,将这样计算的值作为核平均粒径 B。

[0154] [体积粒度分布、个数粒度分布、体积平均粒径、个数平均粒径和变异系数 (CV 值)]

[0155] 在电解液 (商品名:ISOTON-II、ベックマン・コールター株式会社制)50ml 中添加试样 20mg 和烷基醚硫酸酯钠 1ml,通过超声波分散器 (商品名:UH-50、株式会社エスエムテ一制)在超声波频率 20kHz 下分散处理 3 分钟,制备测定用试样。对于该测定试样,使用粒度分布测定装置 (商品名:Multisizer3、ベックマン・コールター株式会社制),在孔径:100  $\mu\text{m}$ 、测定粒子数:50000 计数的条件下进行测定,由试样粒子的体积粒度分布和个数粒度分布求得体积平均粒径和个数平均粒径。另外,根据体积平均粒径及其标准差,由下述式 (1) 计算调色剂粒子的变异系数。

[0156] 变异系数 = 标准差 / 体积平均粒径…… (1)

[0157] [粘合树脂的玻璃化转变温度 (Tg)]

[0158] 使用差示扫描热量计 (商品名:DSC220、セイコー电子工业株式会社制),根据日本工业规格 (JIS)K7121-1987,以每分钟 10°C 的升温速度加热试样 1,测定 DSC 曲线。将相当于所得 DSC 曲线的玻璃化转变的吸热峰值的高温侧的基线向低温侧延伸的直线、与在相对于峰上升部分至顶点的曲线在斜率最大的点引出的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度 (Tg) 而求得。

[0159] [粘合树脂的软化温度 (Tm)]

[0160] 在流动特性评价装置 (商品名:フローテスター CFT-100C、株式会社岛津制作所制)中,按照施加载荷 10kgf/cm<sup>2</sup> (9.8×10<sup>5</sup>Pa) 将试样 1g 从模 (喷嘴口径 1mm、长度 1mm) 中挤出的方式设定,以每分钟 6°C 的升温速度加热,求得试样从模中流出一半量时的温度,作为软化温度。

[0161] [脱模剂的熔点]

[0162] 使用差示扫描热量计 (商品名:DSC220、セイコー电子工业株式会社制),以每分钟 10°C 的升温速度将试样 1g 从 20°C 升温至 200°C、接着从 200°C 骤冷至 20°C,重复上述操作 2 次,测定 DSC 曲线。将在第 2 次操作中测定的 DSC 曲线的相当于熔化的吸热峰顶点的温度作为脱模剂的熔点而求得。

[0163] (实施例 1)

[0164] [核粒子制作工序]

[0165] 使用混合分散机 (商品名:亨舍尔混合机、三井矿山株式会社制)将作为粘合树脂的聚酯树脂 (商品名:タフトン、花王株式会社制、玻璃化转变温度 70°C、软化温度 130°C)85 份、作为着色剂的铜酞菁 (C. I. 颜料蓝 15:3)5 份、脱模剂 (巴西棕榈蜡、熔点 82°C)8 份、电荷控制剂 (ボントロン E84、オリエント化学工业株式会社制)2 份混合分散 3 分钟,得到原料。使用双螺杆挤出机 (商品名:PCM-30、株式会社池贝制)将所得原料熔融混炼分散,制备树脂混炼物。双螺杆挤出轴的运行条件为气缸设定温度 110°C、螺旋转速

每分 300 转 (300rpm)、原料供给速度 20kg/ 小时。

[0166] 使用冷却带将所得调色剂混炼物冷却,使用具有  $\Phi 2\text{mm}$  筛网的速磨机进行粗粉碎。

[0167] 使用喷墨式粉碎机 (商品名:IDS-2、日本ニューマチック工业株式会社制) 粉碎所得的粗粉碎物,进而使用弯曲喷墨筛分机 (商品名、日铁矿业株式会社制) 进行微粉碎,除去粗粉,得到核平均粒径  $4.5\ \mu\text{m}$ 、变异系数 26 的核粒子。

[0168] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0169] 作为壳粒子 A,准备体积平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  的苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物微粒 A (玻璃化转变温度  $80^\circ\text{C}$ 、软化温度  $128^\circ\text{C}$ )。壳粒子 A 通过将苯乙烯和丙烯酸丁酯聚合的产物冷冻干燥而得到。

[0170] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0171] [涂覆工序]

[0172] 向装有能够向容器内喷雾的二流体喷嘴的表面改质装置 (商品名:ハイブリダイザー NHS-1 型、株式会社奈良机械制作所制) 中投入核粒子 100 份和壳粒子 10 份,以转速 8000rpm 滞留 10 分钟后,向二流体喷嘴送入压缩空气,进行调整使得以  $0.5\text{g}/\text{分钟}$  喷雾作为粘着辅助剂的乙醇,喷雾 40 分钟,在核粒子的整个表面上涂覆壳粒子。

[0173] 将通过将壳粒子涂覆于核粒子的整个表面上而形成有包覆层的核粒子冷冻干燥,得到实施例 1 的调色剂。实施例 1 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.9\ \mu\text{m}$ 、变异系数为 29.6、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 12.0 个%。

[0174] (实施例 2)

[0175] 除了改变核平均粒径之外,与实施例 1 同样地得到实施例 2 的调色剂。实施例 2 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.9\ \mu\text{m}$ 、变异系数为 24.9、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 10.5 个%。

[0176] (实施例 3)

[0177] 除了改变核平均粒径之外,与实施例 1 同样地得到实施例 3 的调色剂。实施例 3 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.3\ \mu\text{m}$ 、变异系数为 25.0、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 13.1 个%。

[0178] (实施例 4)

[0179] 除了改变核平均粒径之外,与实施例 1 同样地得到实施例 4 的调色剂。实施例 4 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.9\ \mu\text{m}$ 、变异系数为 33.9、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 15.8 个%。

[0180] (实施例 5)

[0181] 除了如下改变壳粒子和粘着辅助剂制备工序以及涂覆工序之外,与实施例 1 同样地得到实施例 5 的调色剂。实施例 5 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.8\ \mu\text{m}$ 、变异系数为 30.3、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 11.8 个%。

[0182] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0183] 作为壳粒子 B,准备体积平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$  的苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物微粒 B (玻

璃化转变温度 67℃、软化温度 165℃)。壳粒子 B 通过将苯乙烯和丙烯酸丁酯聚合的产物冷冻干燥而得到。

[0184] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0185] [涂覆工序]

[0186] 使用均质机(商品名:ポリトロン PY-MR3100、キネマテイカ社制)以 8000rpm 将 15 份壳粒子 B 和 85 份作为粘着辅助剂的乙醇搅拌混合 20 分钟,制备体积平均粒径为 0.2 μm 的壳粒子的浓度为 15 重量%的涂覆液。

[0187] 向装有能够向容器内喷雾的二流体喷嘴的表面改质装置(商品名:ハイブリダイザ一 NHS-1 型、株式会社奈良机械制作所制)中投入核粒子 100 份,以转速 8000rpm 使其滞留,同时向二流体喷嘴送入压缩空气,进行调整使得以 1.0g/分钟从二流体喷嘴喷雾作为由壳粒子 15 份和乙醇 85 份(固体分量)构成的混合物的涂覆液,喷雾 67 分钟,在核粒子的整个表面上涂覆壳粒子。

[0188] (实施例 6)

[0189] 除了如下改变壳粒子和粘着辅助剂制备工序之外,与实施例 1 同样第得到实施例 6 的调色剂。实施例 6 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为 4.7 μm、变异系数为 30.0、库尔特计数器的个数平均粒径为 3.0 μm 以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 10.8 个%。

[0190] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0191] 作为壳粒子 C,准备体积平均粒径 0.1 μm 的苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物微粒 C(玻璃化转变温度 74℃、软化温度 122℃)。壳粒子 C 通过将苯乙烯和丙烯酸丁酯聚合的产物冷冻干燥而得到。

[0192] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0193] (实施例 7)、

[0194] 除了如下改变壳粒子和粘着辅助剂制备工序之外,与实施例 1 同样地得到实施例 7 的调色剂。实施例 7 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为 4.9 μm、变异系数为 30.3、库尔特计数器的个数平均粒径为 3.0 μm 以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 12.0 个%。

[0195] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0196] 作为壳粒子 D,准备体积平均粒径 0.5 μm 的苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物微粒 D(玻璃化转变温度 85℃、软化温度 134℃)。壳粒子 D 通过将聚合的树脂溶解于甲乙酮,将该溶液与非离子性表面活性剂(聚乙烯醇)水溶液混合,利用均质机(商品名:ポリトロン PT-MR3100、ケネマテイカ社制)进行乳化,从乳化物中将甲乙酮减压蒸馏除去,进而冷冻干燥而得到。

[0197] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0198] (比较例 1)

[0199] 除了改变核平均粒径和利用壳粒子的涂覆工序之外,与实施例 1 同样地得到比较例 1 的调色剂。比较例 1 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为 5.5 μm、变异系数为 24.0、库尔特计数器的个数平均粒径为 3.0 μm 以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 7.0 个%。



[0200] (比较例 2)

[0201] 除了改变核平均粒径和利用壳粒子的涂覆工序之外,与实施例 1 同样地得到比较例 2 的调色剂。比较例 2 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.9\mu\text{m}$ 、变异系数为 41.8、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 30.0 个%。

[0202] (比较例 3)

[0203] 除了改变核平均粒径之外,与实施例 1 同样地得到比较例 3 的调色剂。比较例 3 的调色剂多混存有凝聚物,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.9\mu\text{m}$ 、变异系数为 42.0、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 30.0 个%。

[0204] (比较例 4)

[0205] 除了如下改变涂覆工序之外,与实施例 1 同样地得到比较例 4 的调色剂。无法粘着在所得调色剂上的壳粒子混存在装置内。比较例 4 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.0\mu\text{m}$ 、变异系数为 29、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 10.2 个%。

[0206] [涂覆工序]

[0207] 向装有能够向容器内喷雾的二流体喷嘴的表面改质装置(商品名:ハイブリダイザー NHS-1 型、株式会社奈良机械制作所制)中投入核粒子 100 份,以转速 8000rpm 使其滞留 10 分钟,在核粒子的整个表面上涂覆壳粒子。

[0208] (比较例 5)

[0209] 除了如下改变壳粒子和粘着辅助剂制备工序之外,与实施例 1 同样地得到比较例 5 的调色剂。比较例 5 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $4.6\mu\text{m}$ 、变异系数为 31、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 11.8 个%。

[0210] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0211] 作为壳粒子 E,准备体积平均粒径  $0.07\mu\text{m}$  的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物微粒 E(玻璃化转变温度  $105^{\circ}\text{C}$ 、分解温度  $200^{\circ}\text{C}$  以上)。壳粒子 E 通过将苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合的产物冷冻干燥而得到。

[0212] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0213] (比较例 6)

[0214] 除了如下改变壳粒子和粘着辅助剂制备工序之外,与实施例 1 同样地得到比较例 6 的调色剂。比较例 6 的调色剂,调色剂粒子的体积平均粒径为  $5.2\mu\text{m}$ 、变异系数为 35、库尔特计数器的个数平均粒径为  $3.0\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例为 27.1 个%。

[0215] [壳粒子和粘着辅助剂制备工序]

[0216] 作为壳粒子 F,准备体积平均粒径  $0.7\mu\text{m}$  的苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物微粒 F(玻璃化转变温度  $85^{\circ}\text{C}$ 、软化温度  $134^{\circ}\text{C}$ )。壳粒子 F 通过将聚合的树脂溶解于甲乙酮,将该溶液与非离子性表面活性剂(聚乙烯醇)水溶液混合,利用均质机(商品名:ポリトロン PT-MR3100、キネマテイク社制)进行乳化,从乳化物中将甲乙酮减压蒸馏除去,进而冷冻

干燥而得到。

[0217] 另外,准备乙醇作为粘着辅助剂。

[0218] 制造实施例和比较例的调色剂的条件示于表 1。

[0219] 表 1

[0220]

	壳粒子	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	玻璃化转变 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	软化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	喷雾
实施例 1	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	乙醇
实施例 2	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	乙醇
实施例 3	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	乙醇
实施例 4	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	乙醇
实施例 5	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 B	0.2	67	165	壳粒子乙醇分 散液
实施例 6	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 C	0.1	74	122	乙醇
实施例 7	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 D	0.5	85	134	乙醇
比较例 1	无	-	-	-	无
比较例 2	无	-	-	-	无
比较例 3	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	乙醇
比较例 4	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 A	0.2	80	128	无
比较例 5	苯乙烯-甲基丙 烯酸价酯共聚 物 E	0.07	105	-	乙醇

比较例 6	苯乙烯-丙烯酸 丁酯共聚物 F	0.7	85	134	乙醇
-------	--------------------	-----	----	-----	----

[0221] 实施例和比较例的调色剂的物性值示于表 2。

[0222] 表 2

	核粒子		突起部	A/B	调色剂		
	平均粒 径 B ( $\mu\text{m}$ )	变异 系数	平均粒径 A ( $\mu\text{m}$ )		体积平 均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	变异 系数	3.0 $\mu\text{m}$ 以下 个数(个%)
实施例 1	4.5	26	0.4	0.09	4.9	30	12.0
实施例 2	5.5	24	0.4	0.07	5.9	25	10.5
实施例 3	5.0	25	0.4	0.08	5.3	25	13.1
实施例 4	4.6	29	0.4	0.09	4.9	34	15.8
[0223] 实施例 5	4.5	26	0.4	0.09	4.8	30	11.8
实施例 6	4.5	26	0.2	0.04	4.7	30	10.8
实施例 7	4.5	26	0.9	0.20	4.9	30	12.0
比较例 1	4.6	29	-	-	5.5	24	7.0
比较例 2	5.9	37	-	-	5.9	41.8	30.0
比较例 3	5.9	42	0.4	0.07	5.9	42	30.0
比较例 4	4.5	26	0.2	0.04	5.0	29	10.2
比较例 5	4.5	26	0.1	0.02	4.6	31	11.8
比较例 6	4.5	26	1.0	0.22	5.2	35	27.1

[0224] 对如上制作的实施例和比较例的调色剂进行评价。

[0225] [保存性]

[0226] 将调色剂 100g 密封在聚乙烯容器中, 在 50°C 下放置 48 小时后, 取出调色剂, 放于 #100 目的筛子上。测定残存于筛子上的调色剂的重量, 求得作为该重量占调色剂总重量的比例的残存量, 根据下述标准进行评价。数值越低, 则表示调色剂越不会发生结块、保存性良好。

[0227] ○: 良好。残存量小于 10%。

[0228] ×: 不良。残存量为 10% 以上。

[0229] 而且, 在如上得到的实施例和比较例的调色剂 100 份中混合用硅烷偶联剂进行疏水化处理的平均一次粒径 20nm 的二氧化硅粒子 1.0 份。进而混合该外添调色剂和体积平均粒径 60  $\mu\text{m}$  的铁素体载体, 进行调整使得外添调色剂的浓度达到 5 重量%, 制作调色剂浓

度 5% 的双组分显影剂。使用所得双组分显影剂, 如下形成评价用图像, 实施以下的评价。

[0230] [显影剂的耐久性]

[0231] 将双组分显影剂放置在市售的具有双组分显影装置的复印机(商品名: MX-2300G、夏普株式会社制)中, 在以在感光体上不显影的方式调整的状态下, 在 35℃ 的恒温槽中仅连续驱动该显影装置 5 小时, 确认有没有产生凝聚物。

[0232] ○: 良好。未产生凝聚物。

[0233] ×: 不良。产生凝聚物。

[0234] [带电量]

[0235] 将双组分显影剂放置在市售的具有双组分显影装置的复印机(商品名: MX-2300G、夏普株式会社制)中, 在以在感光体上不显影的方式调整的状态下, 在 35℃ 的恒温槽中仅连续驱动该显影装置 3 小时, 采集显影剂, 利用吸引式带电量测定装置(商品名: 210H-2AQ/M Meter、TREK 公司制)测定带电量, 作为初期的带电量。之后, 连续驱动 5 小时, 测定带电量, 作为 5 小时后的带电量。

[0236] ○: 良好。初期带电量 and 5 小时后的带电量的变化率的绝对值小于 20%

[0237] ×: 不良。初期带电量 and 5 小时后的带电量的变化率的绝对值为 20% 以上

[0238] [评价用图像的形成]

[0239] 将所得双组分显影剂投入从市售的复印机(商品名: MX-2300G、夏普株式会社制)上拆除定影装置而得的试验用复印机的显影装置中, 在日本工业规格(JIS)P0138 所规定的 A4 大小的记录用纸上, 调整调色剂粘着量达到  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ , 以未定影的状态形成长 20mm、宽 50mm 的长方形的实地图像部。使用外部定影机, 使记录用纸的通纸速度为每秒 120mm(120mm/秒), 进行所形成的未定影调色剂图像的定影, 形成评价用图像。外部定影机, 使用按照可以将加热辊的表面温度设定为任意值、而对从市售的全彩色复印机(商品名: LIBRE AR-C260、夏普株式会社制)上拆除的无油方式定影装置进行改造而得到的装置。评价时的加热辊表面温度设定为 170℃。无油方式的定影装置是指不在加热辊上涂覆有机硅油等脱模剂而进行定影的定影装置。

[0240] [图像浓度]

[0241] 对于加热辊的表面温度为 170℃ 时所形成的图像, 使用反射浓度计(商品名: RD918、マクベス社制), 测定实地图像部的光学反射浓度, 将其作为图像浓度。图像浓度的评价按照下述标准进行。

[0242] ○: 良好。图像浓度为 1.40 以上。

[0243] ×: 不良。图像浓度小于 1.40。

[0244] [细线重现性(文字遗漏)]

[0245] 印刷印字率 5% 的文字图像, 通过目视观察文字的缺失和遗漏。

[0246] ○: 良好。得到良好细线重现性的图像。

[0247] ×: 不良。细线重现性差、得到中空的图像。

[0248] [清洁性]

[0249] 连续印刷 1000 张印字率为 5% 的图后, 通过目视确认是否在感光体表面上发生成膜。清洁性的评价按照以下标准进行。

[0250] ○: 良好。未发生成膜。

[0251] ×:不良。发生成膜。

[0252] [综合评价]

[0253] 综合以上的保存性、带电性、耐久性、图像浓度评价和清洁性的结果,以下述标准进行综合评价。

[0254] ○:良好。评价结果没有×。

[0255] ×:不良。评价结果有×。

[0256] 实施例和比较例的评价结果示于表3。

[0257] 表3

[0258]

	保存性		耐 久 性	带电量(- $\mu$ C/g)			图像浓度		细线 重现 性	清洁 性	综合 评价
	残存量 (%)	评价		初期	5小 时后	评价	测定 值	评价			
实施例1	6	○	○	18.0	18.8	○	1.4	○	○	○	○
实施例2	6	○	○	17.0	17.6	○	1.4	○	○	○	○
实施例3	5	○	○	17.4	18.6	○	1.4	○	○	○	○
实施例4	5	○	○	18.2	19.5	○	1.4	○	○	○	○
实施例5	5	○	○	17.0	18.8	○	1.4	○	○	○	○
实施例6	5	○	○	16.0	18.1	○	1.4	○	○	○	○
实施例7	5	○	○	15.0	17.8	○	1.4	○	○	○	○
比较例1	15	×	×	18.0	11.0	×	1.4	○	×	×	×
比较例2	22	×	×	16.0	10.0	×	1.4	○	×	×	×
比较例3	22	×	×	14.8	9.0	×	1.3	×	×	×	×
比较例4	5	○	×	14.8	30.8	×	1.3	×	×	×	×
比较例5	6	○	○	17.5	28.9	×	1.2	×	×	×	×
比较例6	9	○	○	17.3	26.8	×	1.2	×	×	×	×

[0259] 实施例1~7的调色剂在全部评价项目中均良好。

[0260] 比较例1和2的调色剂由于核粒子未被壳粒子包覆,因此除了图像浓度以外的评价项目均不良。

[0261] 比较例3的调色剂虽然包覆了核粒子,但核平均粒径大,因此无法充分地用壳粒子包覆核粒子,全部的评价项目均不良。另外,由于调色剂的比表面积减少,因此调色剂的带电性和图像浓度降低。另外变异系数也大,个数平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例增大,由于该影响,图像浓度降低。

[0262] 比较例4的调色剂除了保存性之外的评价项目均不良。包覆工序中由于未喷雾粘着辅助剂,因此认为壳粒子不能充分地融合在核粒子表面。

[0263] 比较例 5 的调色剂由于壳粒子使用苯乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物,因而保存性和耐久性以外的项目不良。认为这是由于包覆层的强度小的缘故。

[0264] 比较例 6 的调色剂保存性和耐久性以外的项目不良。库尔特计数器的个数平均粒径  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子相对于全部调色剂粒子的比例超过 25.0 个%,因此发生在显影板上的融合以及在显影辊和感光体等记录介质上的成膜。另外,个数平均粒径  $3.0\ \mu\text{m}$  以下的调色剂粒子难以通过显影板或显影辊而充分地带电,因此带电稳定性降低、容易引起调色剂飞散、容易发生飞散的调色剂所导致的图像模糊。

[0265] 本发明可以在不脱离其精神或主要特征的情况下以其它各种方式实施。因此,上述实施方式的所有方面仅限于示例,本发明的范围为权利要求的范围,并不受说明书全文的约束。而且,属于权利要求范围的变形或变更也在本发明的范围内。

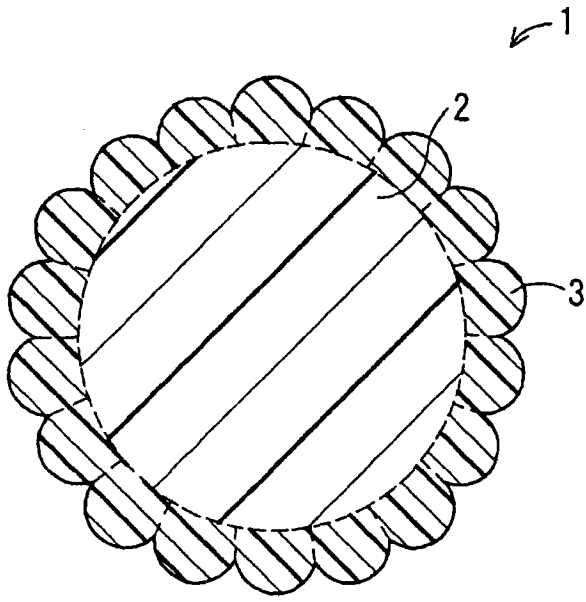


图 1

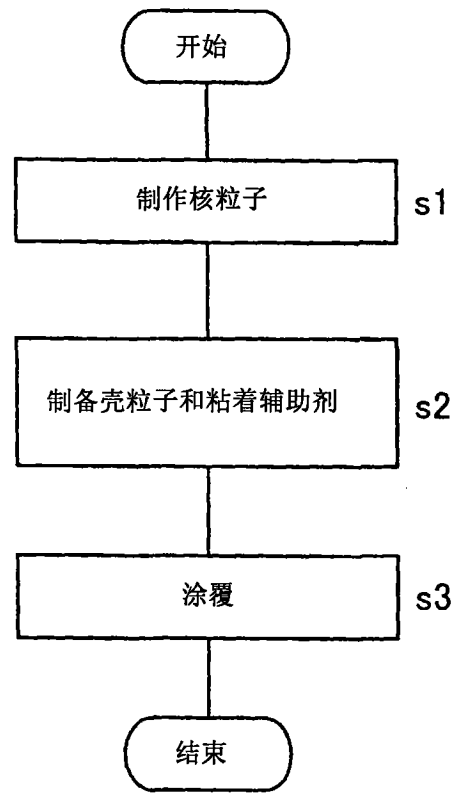
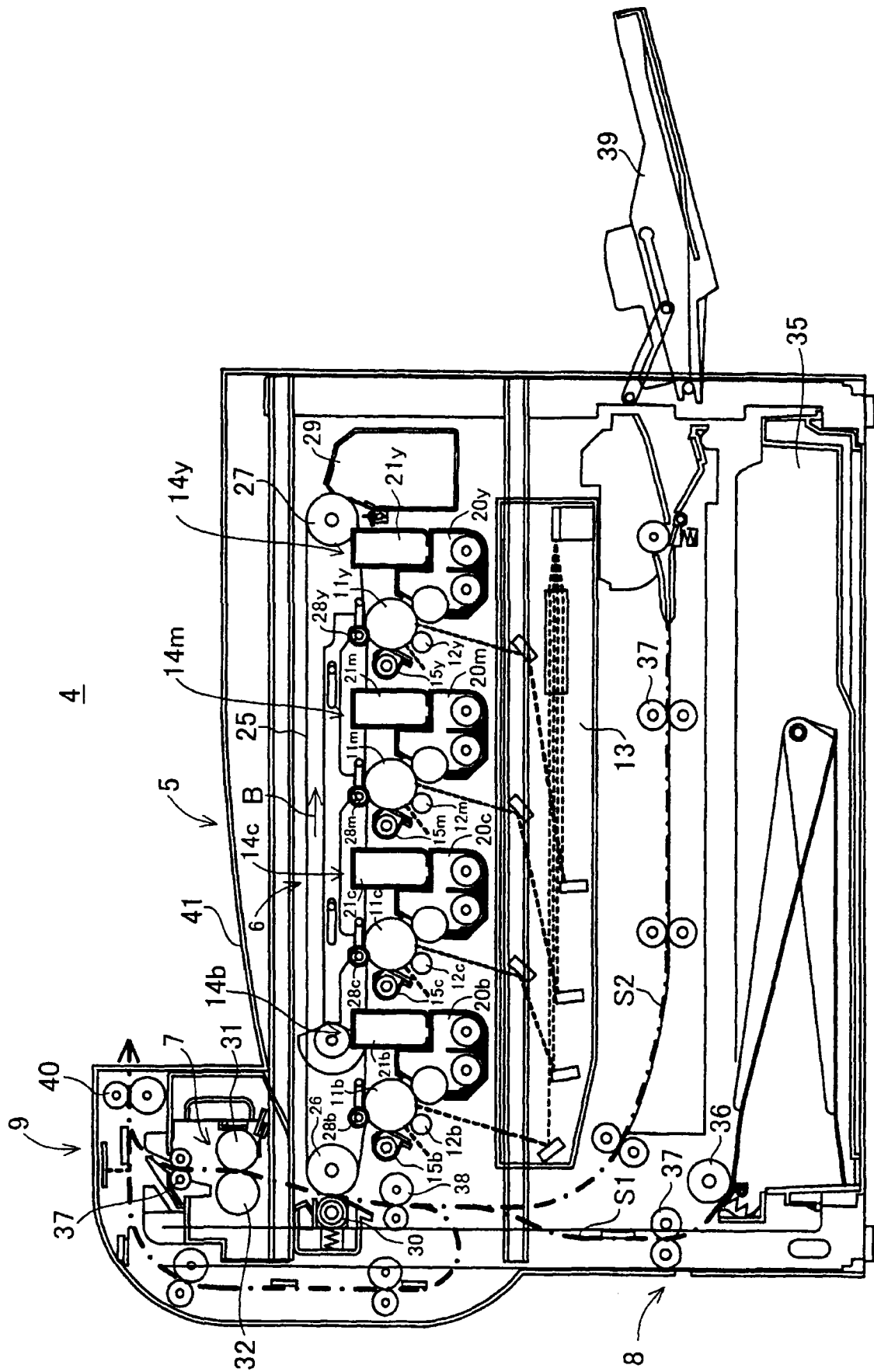


图 2





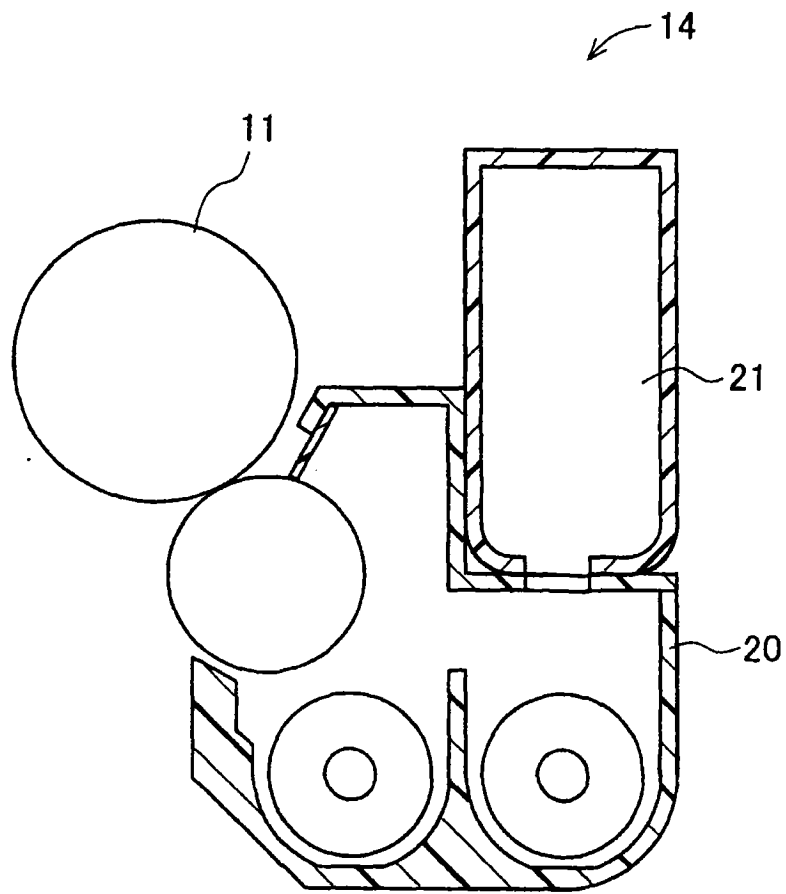


图 4