

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101604126 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 19

(21) 申请号 200910149624. 9

(22) 申请日 2009. 06. 15

(30) 优先权数据

2008-155976 2008. 06. 13 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 平田佳奈子 高塚和树 西川徹

(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

(56) 对比文件

US 6828075 B2, 2004. 12. 07, 全文.

CN 1755529 A, 2006. 04. 05, 全文.

CN 101105652 A, 2008. 01. 16, 说明书第 9 页  
第 4 段, 第 6 段.

CN 1243273 A, 2000. 02. 02, 全文.

审查员 陈琳

(51) Int. Cl.

G03G 9/113 (2006. 01)

G03G 15/08 (2006. 01)

G03G 15/00 (2006. 01)

G03G 15/01 (2006. 01)

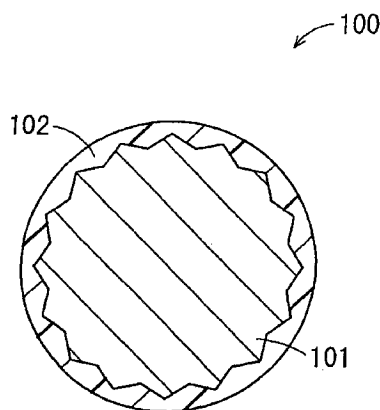
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 5 页

(54) 发明名称

载体及含有其的双组分显影剂、以及使用该双组分显影剂的显影装置及图像形成装置

(57) 摘要

本发明涉及载体及含有其的双组分显影剂、以及使用该双组分显影剂的显影装置及图像形成装置。所述载体 (100) 具有芯粒子 (101) 和在芯粒子 (101) 表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层 (102a), 热固性聚硅氧烷树脂层 (102a) 通过在低于热固性聚硅氧烷树脂层 (102a) 中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对热固性聚硅氧烷树脂进行热固化处理而形成, 并且包含含有带正电性的电荷控制剂的内侧区域 (105) 和不含带正电性的电荷控制剂的外侧区域 (104)。将含有这种载体 (100) 的双组分显影剂填充于图像形成装置内的显影装置中而形成图像。

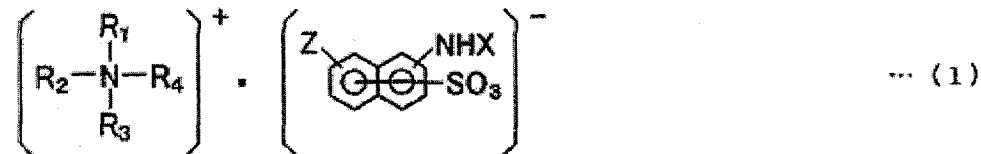


1. 一种载体,具有芯粒子和在芯粒子表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层,其特征在于,

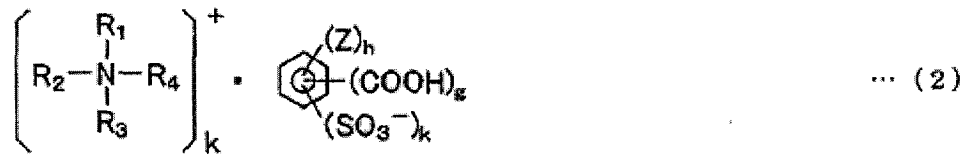
热固性聚硅氧烷树脂层通过在低于热固性聚硅氧烷树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对热固性聚硅氧烷树脂进行热固化处理而形成,并且具有由含有带正电性的电荷控制剂的第一层热固性聚硅氧烷树脂层和不含带正电性的电荷控制剂的第二层热固性聚硅氧烷树脂层构成的两层结构,

所述热固性聚硅氧烷树脂为二甲基聚硅氧烷树脂。

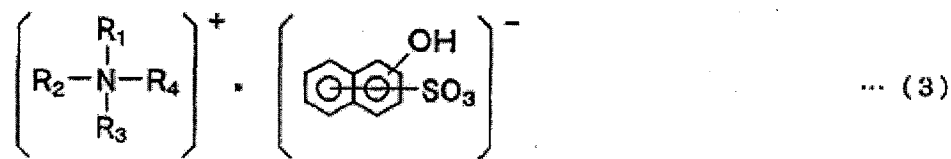
2. 如权利要求1所述的载体,其特征在于,热固性聚硅氧烷树脂层含有下述通式(1)所示的季铵盐、下述通式(2)所示的季铵盐及下述通式(3)所示的季铵盐的1种或2种以上作为带正电性的电荷控制剂,



通式(1)中,X表示烷基、环烷基、取代或未取代苯基、或者 $-\text{COR}_5$ , $-\text{COR}_5$ 中, $R_5$ 为低级烷基,Z表示氢原子、羟基或烷基, $R_1$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基或苄基, $R_2$ 表示碳原子数1~4的烷基, $R_4$ 表示碳原子数5~18的烷基或苄基;



通式(2)中,Z表示氢原子、羟基、取代或未取代烷基、烯基或羧基,k表示1或2的整数,g及h各自表示1~3的整数,且k、g和h的总和在6以下, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示碳原子数1~18的取代或未取代烷基、碳原子数1~18的烯基、环烷基、取代或未取代苯基、或者取代或未取代苄基;



通式(3)中, $R_1$ 表示碳原子数1~8的烷基, $R_2$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基, $R_4$ 表示碳原子数1~8的烷基或苄基。

3. 如权利要求1所述的载体,其特征在于,热固性聚硅氧烷树脂层在第一层热固性聚硅氧烷树脂层含有所述带正电性的电荷控制剂,在第二层热固性聚硅氧烷树脂层含有带负电性的电荷控制剂。

4. 如权利要求3所述的载体,其特征在于,所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的重量的比率在2:1~1:2的范围内。

5. 如权利要求3所述的载体,其特征在于,热固性聚硅氧烷树脂层在其第二层热固性聚硅氧烷树脂层还含有导电剂。

6. 如权利要求1所述的载体,其特征在于,芯粒子含有铁氧体成分。

- 
7. 一种双组分显影剂,其特征在于,含有调色剂和权利要求 1 所述的载体。

## 载体及含有其的双组分显影剂、以及使用该双组分显影剂的显影装置及图像形成装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及载体及含有其的双组分显影剂、以及使用该双组分显影剂的显影装置及图像形成装置。

### 背景技术

[0002] 利用电子照相方式的图像形成装置,通过经由例如带电、曝光、显影、转印、清洁、除电及定影各工序形成图像。在形成图像的工序中,例如通过带电装置使旋转驱动的光感体的表面均匀带电,并通过曝光装置向带电的光感体表面照射激光,从而形成静电潜像。接着,通过显影装置使光感体上的静电潜像显影而在光感体表面上形成调色剂像。通过转印装置将光感体上的调色剂像转印到转印材料上,然后,通过定影装置进行加热,由此使调色剂像固定到转印材料上。另外,通过清洁装置除去光感体表面残留的转印残留调色剂,并回收收到规定的回收部。另外,为了使清洁后的光感体表面准备用于下次的图像形成,通过除电装置除去残留电荷。

[0003] 作为使光感体表面的静电潜像显影的显影剂,可以使用例如仅由调色剂构成的单组分显影剂或由调色剂和载体构成的双组分显影剂。

[0004] 单组分显影剂不使用载体,因而不需要用于均匀混合调色剂和载体的搅拌机构。因此,具有显影装置简单的优点。但是,存在调色剂的带电量难以稳定等缺点。

[0005] 双组分显影剂需要用于均匀混合调色剂和载体的搅拌机构等,因此存在显影装置复杂的缺点。但是,带电稳定性和对高速机的适合性优良。因此,经常用于高速图像形成装置或彩色图像形成装置。

[0006] 作为双组分显影剂中使用的载体,可以使用例如包含粒径为 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  的铁氧化物等的磁性粒子。对于该磁性粒子,为了防止湿度依赖性和调色剂成分的粘结,例如以磁性粒子作为芯粒子,在其表面上形成包含丙烯酸类树脂或聚硅氧烷 (silicone) 类树脂的树脂层。特别是以热固性聚硅氧烷树脂包覆芯粒子表面的载体不易附着调色剂成分等,并且耐久性优良。

[0007] 作为具有这种树脂层的载体,例如日本特开平 9-6054 号公报公开了一种电子照相用载体,其中,以粉体粒子状包覆树脂,所述树脂为热固性聚硅氧烷树脂和热塑性聚硅氧烷树脂的混合物。

[0008] 但是,将含有以热固性聚硅氧烷树脂包覆表面的日本特开平 9-6054 号公报中公开的载体的双组分显影剂用于图像的形成时,在 3000 张之后,由于图像形成装置内的搅拌,树脂层磨损,带电量降低,出现灰雾。对于这种问题,采取了通过向聚硅氧烷树脂中添加与调色剂极性相反的电荷控制剂,并将该聚硅氧烷树脂用于树脂层来抑制带电量降低的对策。但是,由于载体的批量差导致带电量产生偏差,因此可知,即使采取上述对策,也不能长期维持一定的画质浓度。

[0009] 为了解决由载体的批量差而导致带电量产生偏差的上述课题进行了深入研究,结

果发现,显影剂的带电量偏差与用于使包覆载体表面的聚硅氧烷树脂固化的热固化处理引起的电荷控制剂变性有关。虽然还不能阐明明确的机制,但推测在聚硅氧烷树脂的热固化处理的加热条件下,电荷控制剂由于熔融而相互聚集或渗出到载体表面从而改变分散状态,分散性变差,因而出现由载体的批量差引起的带电量偏差。另外,电荷控制剂的一部分发生热分解,在热固化处理后的冷却时不是结晶化而是无定形化等也被认为是由载体的批量差引起的带电量偏差产生的原因。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于,提供树脂层中含有的电荷控制剂分散性良好且无批量差的载体、通过含有该载体能够抑制由批量差引起的带电量偏差的双组分显影剂以及通过使用所述双组分显影剂能够长期稳定地形成具有一定图像浓度的图像的显影装置及图像形成装置。

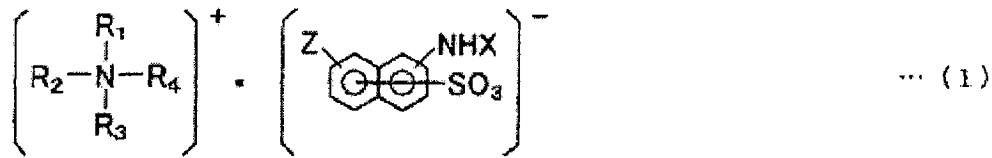
[0011] 本发明为一种载体,具有芯粒子和在芯粒子表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层,其特征在于,热固性聚硅氧烷树脂层通过在低于热固性聚硅氧烷树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对热固性聚硅氧烷树脂进行热固化处理而形成,并且包含含有带正电性的电荷控制剂的内侧区域和不含带正电性的电荷控制剂的外侧区域。

[0012] 根据本发明,载体具有芯粒子和在芯粒子的表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层,所述热固性聚硅氧烷树脂层通过在低于热固性聚硅氧烷树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对热固性聚硅氧烷树脂进行热固化处理而形成,并且含有带正电性的电荷控制剂。通过以热固性聚硅氧烷树脂形成树脂层,与使用丙烯酸类树脂等的情况相比,能够提高树脂层的强度。通过将热固性聚硅氧烷树脂层的热固化处理温度设定为低于所述树脂层中含有的电荷控制剂的熔点,能够抑制电荷控制剂的分散状态的变化,因此能够使电荷控制剂的分散性良好。另外,能够抑制电荷控制剂的变性。因此,能够实现抑制载体对调色剂的电荷赋予能力的变化、能够使调色剂稳定地带上一定量电量的载体。通过使用这种载体,能够长期稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0013] 另外,热固性聚硅氧烷树脂层包含含有带正电性的电荷控制剂的内侧区域和不含带正电性的电荷控制剂的外侧区域。通过使热固性聚硅氧烷树脂层的外侧区域不含有电荷控制剂,与外侧区域也含有电荷控制剂的情况相比,能够提高热固性聚硅氧烷树脂层的强度。通过使热固性聚硅氧烷树脂层的内侧区域含有带正电性的电荷控制剂,即使热固性聚硅氧烷树脂层磨损,载体的体积电阻率降低,也能够利用热固性聚硅氧烷树脂层的内侧区域存在的带正电性的电荷控制剂抑制调色剂带电量的降低。因此,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

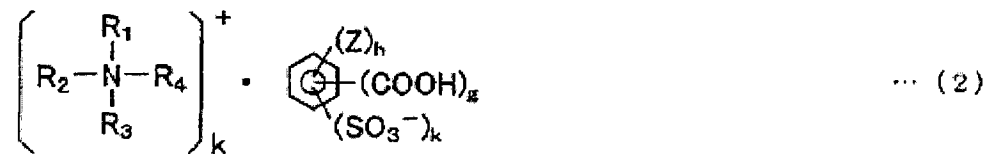
[0014] 另外,本发明中,优选热固性聚硅氧烷树脂层含有下述通式(1)所示的季铵盐、下述通式(2)所示的季铵盐及下述通式(3)所示的季铵盐的1种或2种以上作为带正电性的电荷控制剂。

[0015]



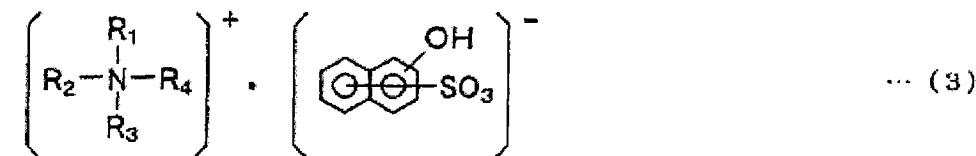
[0016] (通式(1)中, X表示烷基、环烷基、取代或未取代苯基、或者 $-\text{COR}_5$ (其中,  $R_5$ 为低级烷基), Z表示氢原子、羟基或烷基。 $R_1$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基或苄基,  $R_2$ 表示碳原子数1~4的烷基,  $R_4$ 表示碳原子数5~18的烷基或苄基)

[0017]



[0018] (通式(2)中, Z表示氢原子、羟基、取代或未取代烷基、烯基或羧基, k表示1或2的整数, g及h各自表示1~3的整数, 且k、g和h的总和在6以下。 $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示碳原子数1~18的取代或未取代烷基、碳原子数1~18的烯基、环烷基、取代或未取代苯基、或者取代或未取代苄基)

[0019]



[0020] (通式(3)中,  $R_1$ 表示碳原子数1~8的烷基,  $R_2$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基,  $R_4$ 表示碳原子数1~8的烷基或苄基)

[0021] 根据本发明, 热固性聚硅氧烷树脂层含有上述通式(1)所示的季铵盐、上述通式(2)所示的季铵盐及上述通式(3)所示的季铵盐的1种或2种以上作为带正电性的电荷控制剂。由烷基或芳基取代的季铵盐对聚硅氧烷树脂的分散性优良且电荷控制效果高。通过使热固性聚硅氧烷树脂层含有所述季铵盐的1种或2种以上, 即使在高湿度环境下电荷赋予能力也稳定, 能够迅速开始调色剂的带电, 并且能够防止调色剂的带电量降低。另外, 所述季铵盐为无色, 因此不易引起对彩色调色剂的污染, 能够防止彩色图像的污浊。因此, 能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0022] 另外, 本发明中, 优选热固性聚硅氧烷树脂层在内侧区域含有所述带正电性的电荷控制剂、在外侧区域含有带负电性的电荷控制剂。

[0023] 根据本发明, 热固性聚硅氧烷树脂层在内侧区域含有所述带正电性的电荷控制剂、在外侧区域含有带负电性的电荷控制剂。由此, 不仅能够抑制使用寿命中调色剂带电量的降低, 还能够缓和新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后例如从初期到形成2000张图像期间调色剂带电量的升高。因此, 能够防止新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后调色剂的带电量不期望地增大, 从而抑制图像浓度从优选范围降低, 能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0024] 另外, 本发明中, 优选所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的重量的比率在2:1~1:2的范围内。

[0025] 根据本发明, 所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的

重量的比率在 2 : 1 ~ 1 : 2 的范围内。热固性聚硅氧烷树脂层的内侧区域存在带正电性的电荷控制剂,外侧区域存在带负电性的电荷控制剂,而在带正电性的电荷控制剂存在之处与带负电性的电荷控制剂存在之处的交界处存在这两种电荷控制剂,因此电荷控制效果不能充分发挥。因此,当带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂相比过少时,树脂层磨损,在载体的体积电阻率降低的使用寿命中,带正电性的电荷控制剂的电荷赋予能力不能充分发挥,因此不能抑制带电量的降低,出现灰雾。当带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂相比过多时,在图像形成的初期,带负电性的电荷控制剂的电荷控制效果不能充分发挥,因此带电量不期望地增大,图像浓度降低。通过使所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的重量的比率在 2 : 1 ~ 1 : 2 的范围内,能够切实缓和初期的调色剂带电量的升高,并且能够切实抑制寿命中调色剂带电量的降低,因此能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0026] 另外,本发明中,优选热固性聚硅氧烷树脂层在其外侧区域还含有导电剂。

[0027] 根据本发明,热固性聚硅氧烷树脂层在其外侧区域还含有导电剂。通过使树脂层的外侧区域还含有导电剂,能够更切实地缓和新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后例如从初期到形成 2000 张图像期间的调色剂带电量的升高。因此,能够防止新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后调色剂的带电量不期望地增大,从而抑制图像浓度从优选范围降低,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0028] 另外,本发明中,优选热固性聚硅氧烷树脂为二甲基聚硅氧烷树脂。

[0029] 根据本发明,热固性聚硅氧烷树脂为二甲基聚硅氧烷树脂。二甲基聚硅氧烷树脂的交联结构致密,因此,使用二甲基聚硅氧烷树脂形成载体的树脂层时,粘合树脂等调色剂成分难以附着到其表面,能够得到拒水性、耐湿性等良好的载体。因此,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0030] 另外,本发明中,优选芯粒子含有铁氧体成分。

[0031] 根据本发明,芯粒子含有铁氧体成分。通过使芯粒子含有铁氧体成分,能够减小载体的密度,因此显影装置内的输送部件等的转矩减轻,与芯粒子不含铁氧体成分的载体相比,能够减小利用输送部件进行输送时施加到载体上的力,从而能够使树脂层难以磨损。另外,含有铁氧体成分的芯粒子的饱和磁化高,因此对显影辊的附着力强,难以发生载体向像承载体上的附着。通过使用含有这种铁氧体成分的芯粒子,能够防止由载体附着到感光体上产生的图像白点。因此,能够进一步抑制从初期直到寿命结束的调色剂带电量的变化,并且能够防止图像白点,因而能够更稳定地形成具有一定图像浓度的图像。

[0032] 另外,本发明是一种双组分显影剂,其特征在于,含有调色剂和所述载体。

[0033] 根据本发明,双组分显影剂含有调色剂和本发明的载体。本发明的载体如前所述,在热固性聚硅氧烷树脂层中电荷控制剂的分散性良好,并且没有电荷控制剂的变性。通过使用这样的本发明的载体和调色剂作为双组分显影剂,能够抑制载体对调色剂的电荷赋予能力的变化,使调色剂稳定地带上一一定的带电量。因此,能够制成能长期稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像的双组分显影剂。

[0034] 另外,本发明是一种显影装置,其特征在于,通过使用所述双组分显影剂使像承载体上形成的静电潜像显影而形成可视像。

[0035] 根据本发明,显影装置通过使用本发明的双组分显影剂,使像承载体上形成的静

电潜像显影而形成可视像。本发明的双组分显影剂从初期到寿命结束的调色剂带电量稳定,因此,通过使用本发明的双组分显影剂,能够实现能长期稳定地形成没有灰雾的良好调色剂图像的显影装置。

[0036] 另外,本发明是一种图像形成装置,其特征在于,具备:形成有静电潜像的像承载体、在像承载体上形成静电潜像的潜像形成部及上述显影装置。

[0037] 根据本发明,能够实现具备如上所述能在像承载体上形成没有灰雾的调色剂像的本发明的显影装置的图像形成装置。通过用这种图像形成装置形成图像,能够稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0038] 本发明的目的、特点及优点从下述的具体说明和附图可以更明确。

### 附图说明

[0039] 图 1 是模式地表示作为本发明的第一实施方式的基础的载体的构成的截面图。

[0040] 图 2 是模式地表示本发明的第一实施方式的一例的载体的构成的截面图。

[0041] 图 3 是模式地表示本发明的第一实施方式的另一例的载体的构成的截面图。

[0042] 图 4 是模式地表示本发明的第三实施方式的图像形成装置的构成的概略图。

[0043] 图 5 是表示图 4 所示的第 1 图像形成单元的概略图。

[0044] 图 6 是表示图 5 所示的第 1 图像形成单元中显影装置周围的构成的概略图。

### 具体实施方式

[0045] 下面参照附图具体说明本发明的优选实施方式。

#### [0046] 1、载体

[0047] 本发明的第一实施方式的载体具有芯粒子和在芯粒子的表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层,热固性聚硅氧烷树脂层通过在低于所述树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对热固性聚硅氧烷树脂进行热固化处理而形成,并且含有带正电性的电荷控制剂。

[0048] 图 1 是模式地表示作为本发明的第一实施方式的基础的载体 100 的构成的截面图。载体 100 具有带有凹凸的芯粒子 101 和在带有凹凸的芯粒子 101 的表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层 102。热固性聚硅氧烷树脂层 102 含有带正电性的电荷控制剂。

#### [0049] (1) 芯粒子

[0050] 芯粒子 101 可以使用公知的磁性粒子,但优选含有铁氧体成分的粒子(铁氧体类粒子)。通过使芯粒子 101 含有铁氧体成分,能够减小载体的密度,因此,显影装置内的输送部件等的转矩减轻,与芯粒子 101 不含铁氧体成分的载体相比,能够减小利用输送部件进行输送时施加到载体上的力,从而能够使树脂层难以磨损。另外,含有铁氧体成分的芯粒子 101 的饱和磁性高,因此对显影辊的附着力强,难以发生载体向像承载体上的附着。通过使用含有这种铁氧体成分的芯粒子 101,能够防止由载体附着到感光体上产生的图像白点。因此,能够进一步抑制从初期直到寿命结束的调色剂带电量的变化,并且能够防止图像白点,因而能够更稳定地形成具有一定图像浓度的图像。

#### [0051] (铁氧体类粒子)



[0052] 作为铁氧体类粒子,可以使用公知的铁氧体类粒子,可以列举例如:锌系铁氧体、镍系铁氧体、铜系铁氧体、镍-锌系铁氧体、锰-镁系铁氧体、铜-镁系铁氧体、锰-锌系铁氧体、锰-铜-锌系铁氧体等粒子。

[0053] 铁氧体类粒子可以通过公知的方法制作。例如,混合 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等铁氧体原料,将该混合粉在加热炉中加热煅烧。将所得煅烧品冷却后,用振动式磨机粉碎成大致约 $1\mu\text{m}$ 的粒子,向粉碎粉中加入分散剂和水制作浆液。用湿式球磨机对该浆液进行湿式粉碎,并用喷雾干燥机对所得悬浮液进行造粒干燥,由此得到铁氧体类粒子。

[0054] (芯粒子的物性)

[0055] 芯粒子的体积平均粒径优选为 $20\sim 80\mu\text{m}$ ,更优选为 $30\sim 60\mu\text{m}$ 。芯粒子的体积平均粒径的定义在后面进行说明。

[0056] 用电桥法进行测定时,芯粒子优选具有 $1\times 10^6\sim 1\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 的体积电阻率。具有该范围的体积电阻率的铁氧体类粒子由于廉价而被普遍使用。芯粒子的体积电阻率变低时,有时由于电绝缘性不良而使调色剂图像上产生灰雾。芯粒子的体积电阻率变高时,容易发生由载体表面残留的反电荷引起的实地图像中周围部的边缘效果或图像浓度降低。芯粒子的体积电阻率更优选为 $1\times 10^8\sim 5\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 的范围。体积电阻率的定义在后面进行说明。

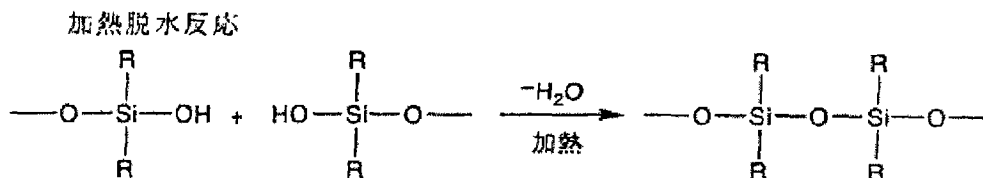
[0057] (2) 热固性聚硅氧烷树脂层

[0058] 在芯粒子 101 的表面上由热固性聚硅氧烷树脂形成的热固性聚硅氧烷树脂层 102,含有带正电性的电荷控制剂,并通过在低于上述树脂层 102 中含有的电荷控制剂的熔点的温度下进行热固化处理而形成。通过用热固性聚硅氧烷树脂形成树脂层 102,与树脂层 102 使用丙烯酸类树脂等的情况相比,能够提高树脂层 102 的强度。在树脂层 102 中含有的电荷控制剂的熔点以上的温度下进行热固化处理时,电荷控制剂容易变性,出现载体的批量差,因而载体的电荷赋予能力变得不稳定,并且调色剂带电量也变得不稳定,而通过在低于所述树脂层 102 中含有的电荷控制剂的熔点的温度下进行热固性聚硅氧烷树脂层 102 的热固化处理,能够抑制电荷控制剂的分散状态的变化,因此能够使电荷控制剂的分散性良好。另外,能够抑制电荷控制剂的变性。因此,能够抑制载体 100 对调色剂的电荷赋予能力的变化,实现能使调色剂稳定地带上一一定带电量的载体 100。通过使用这种载体 100,能够长期稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0059] (热固性聚硅氧烷树脂)

[0060] 构成热固性聚硅氧烷树脂层 102 的热固性聚硅氧烷树脂如下所示,是结合于 Si 原子上的羟基之间通过加热脱水反应交联并固化而成的聚硅氧烷树脂。

[0061]



[0062] (式中,多个 R 相同或不同,表示一价的有机基团)

[0063] 热固性聚硅氧烷树脂中,优选 R 所示的一价有机基团为甲基的二甲基聚硅氧烷树脂。R 为甲基的二甲基聚硅氧烷树脂的交联结构致密,因此使用二甲基聚硅氧烷树脂形成载

体的树脂层时,粘合树脂等调色剂成分难以附着到其表面,能够得到拒水性、耐湿性等良好的载体。因此,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。但是,交联结构过于致密时,树脂层有变脆的倾向,因此聚硅氧烷树脂的分子量的选择是很重要的。

[0064] 聚硅氧烷树脂中的硅与碳的重量比(Si/C)优选为0.3以上、2.2以下。Si/C小于0.3时,树脂层的硬度降低,载体寿命等可能会降低。Si/C超过2.2时,载体对调色剂的电荷赋予性容易受到温度变化的影响,树脂层可能会脆化。

[0065] 作为本发明中能够使用的市售的热固性聚硅氧烷树脂,可以列举例如:聚硅氧烷清漆(东芝株式会社制,TSR115、TSR114、TSR102、TSR103、YR3061、TSR110、TSR116、TSR117、TSR108、TSR109、TSR180、TSR181、TSR187、TSR144、TSR165;信越化学工业株式会社制, KR271、KR272、KR275、KR280、KR282、KR267、KR269、KR211、KR212)。

[0066] (固化催化剂)

[0067] 为了使热固性聚硅氧烷树脂交联,需要将该树脂加热处理至约150℃~约250℃,但为了使树脂的固化温度低于使用的电荷控制剂的熔点,可以向树脂中添加固化催化剂。作为固化催化剂,有辛酸、四甲基乙酸铵、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、月桂酸二丁基锡、 $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨乙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0068] (树脂层的形成方法)

[0069] 热固性聚硅氧烷树脂层的形成方法可以采用公知的方法。例如,将热固性聚硅氧烷树脂层的原料溶解在溶剂、例如甲苯、丙酮等有机溶剂中,通过将芯粒子在所得溶液中浸渍后使有机溶剂蒸发的浸渍法制作1次包覆芯粒子。通过在烘箱中、在低于热固性聚硅氧烷树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对该1次包覆芯粒子进行热固化处理,能够在芯粒子表面形成热固性聚硅氧烷树脂层。热固化处理时的温度优选为比电荷控制剂的熔点低5℃以上、70℃以下的温度。

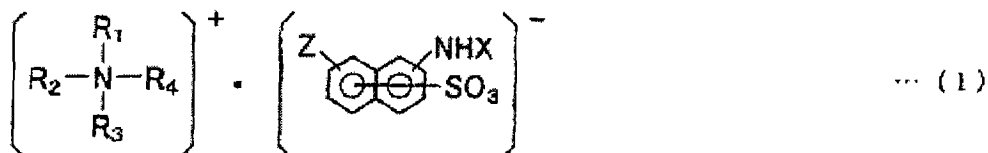
[0070] (包覆率)

[0071] 热固性聚硅氧烷树脂层对芯粒子表面的包覆率优选为50~100%。小于50%时,由于树脂层的磨损导致芯粒子的露出量过多,载体的体积电阻率有时降低。因此,容易出现载体附着或毛糙。包覆率能够通过改变包覆的树脂量来控制。芯粒子表面树脂层的包覆率的定义在后面进行说明。

[0072] (带正电性的电荷控制剂)

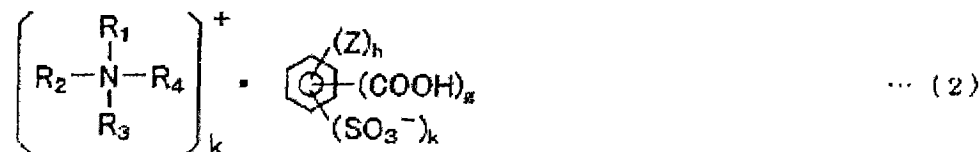
[0073] 热固性聚硅氧烷树脂层102中含有的带正电性的电荷控制剂可以使用公知的带正电性的电荷控制剂,但热固性聚硅氧烷树脂层102优选含有下述通式(1)所示的季铵盐、下述通式(2)所示的季铵盐及下述通式(3)所示的季铵盐的1种或2种以上作为带正电性的电荷控制剂。由烷基或芳基取代的季铵盐对聚硅氧烷树脂的分散性优良,且电荷控制效果高。通过使热固性聚硅氧烷树脂层102含有所述季铵盐的1种或2种以上,即使在高湿度环境下电荷赋予能力也稳定,能迅速开始调色剂的带电,并且能够防止调色剂的带电量降低。另外,能够长期防止载体向像承载体上的附着。另外,所述季铵盐无色,因此不易引起对彩色调色剂的污染,能够防止彩色图像的污浊。因此,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0074]



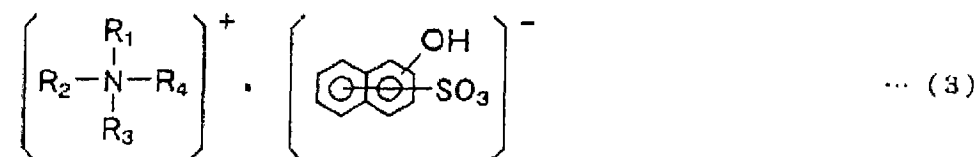
[0075] (通式(1)中, X表示烷基、环烷基、取代或未取代苯基、或者 $-\text{COR}_5$ (其中,  $R_5$ 为低级烷基), Z表示氢原子、羟基或烷基。 $R_1$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基或苄基,  $R_2$ 表示碳原子数1~4的烷基,  $R_4$ 表示碳原子数5~18的烷基或苄基), “低级烷基”是指碳原子数1~4的烷基。

[0076]



[0077] (通式(2)中, Z表示氢原子、羟基、取代或未取代烷基、烯基或羧基, k表示1或2的整数, g及h各自表示1~3的整数, 且k、g和h的总和在6以下。 $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示碳原子数1~18的取代或未取代烷基、碳原子数1~18的烯基、环烷基、取代或未取代苯基、或者取代或未取代苄基)

[0078]

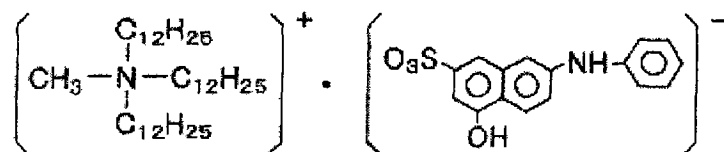


[0079] (通式(3)中,  $R_1$ 表示碳原子数1~8的烷基,  $R_2$ 及 $R_3$ 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基,  $R_4$ 表示碳原子数1~8的烷基或苄基)

[0080] 作为通式(1)所示的季铵盐, 可以列举例如以下的化合物1~3。

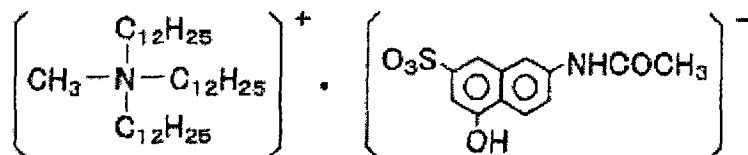
[0081] 化合物1:

[0082]



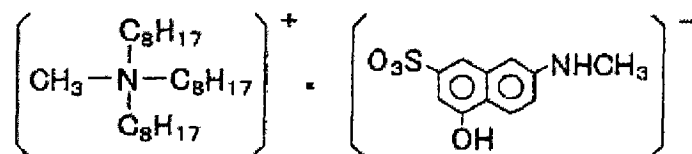
[0083] 化合物2:

[0084]



[0085] 化合物3:

[0086]



[0087] 作为通式 (1) 所示的季铵盐的合成方法,例如可以根据日本特开平 6-35229 号公报中记载的方法进行合成。

[0088] 以下,记载了化合物 1、化合物 2 及化合物 3 的具体合成方法。

[0089] (化合物 1 的合成方法)

[0090] 在 N- 苯基 J 酸与水的混合液中加入氢氧化钠,调节其 pH 值至 7.0。用 60 分钟向保持于 45℃ 的该混合液中滴加三月桂基甲基氯化铵的 50% 甲醇溶液。滴加结束后,将该混合液在 80℃ 下搅拌 1 小时。自然冷却后,滤取溶液中析出的固体,洗涤该滤取物后将其干燥,由此得到化合物 1。

[0091] (化合物 2 的合成方法)

[0092] 用 N- 乙酰基 J 酸代替 N- 苯基 J 酸,除此以外,与化合物 1 的合成方法同样操作,得到化合物 2。

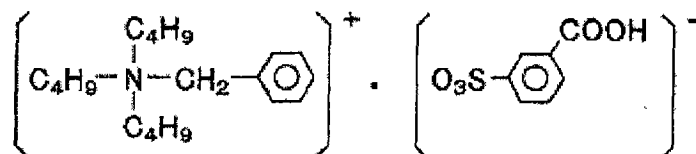
[0093] (化合物 3 的合成方法)

[0094] 分别用 N- 甲基 J 酸和三辛基甲基氯化铵代替 N- 苯基 J 酸和三月桂基甲基氯化铵,除此以外,与化合物 1 的合成方法同样操作,得到化合物 3。

[0095] 作为通式 (2) 所示的季铵盐,可以列举例如下述化合物 4、5。

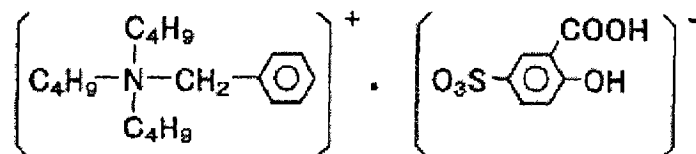
[0096] 化合物 4 :

[0097]



[0098] 化合物 5 :

[0099]



[0100] 作为通式 (2) 所示的季铵盐的合成方法,例如可以根据日本特开平 11-72969 号公报中记载的方法进行合成。下面,列举化合物 4 及化合物 5 的具体合成例。

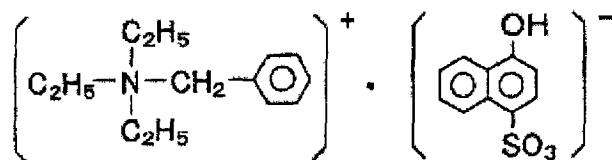
[0101] (化合物 4、5 的合成方法)

[0102] 使 1 摩尔羧基苯单磺酸衍生物溶解或分散于水等适当的溶剂中,同时另外使 1 摩尔季铵盐卤化物溶解或分散于水等适当的溶剂中,将这两种溶液或分散液混合并搅拌适当的时间,过滤所得的生成物或除去溶剂,由此得到化合物 4 或化合物 5。

[0103] 作为通式 (3) 所示的季铵盐,可以列举例如下述化合物 6 ~ 15。

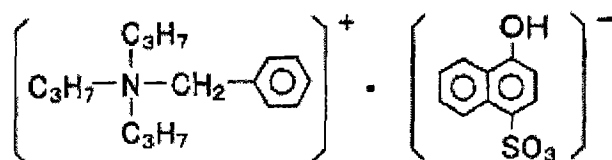
[0104] 化合物 6 :熔点 175℃

[0105]



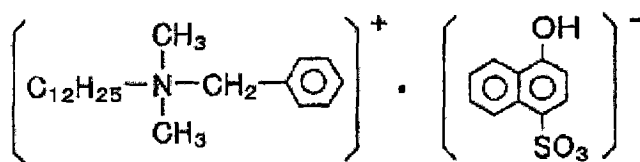
[0106] 化合物 7 :熔点 172℃

[0107]



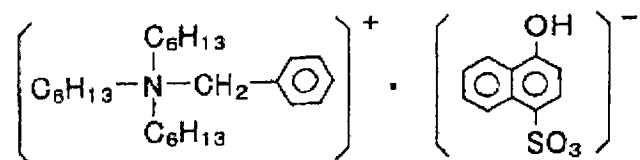
[0108] 化合物 8 :熔点 170℃

[0109]



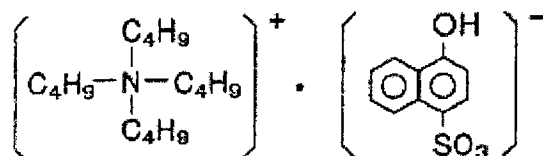
[0110] 化合物 9 :熔点 130℃

[0111]



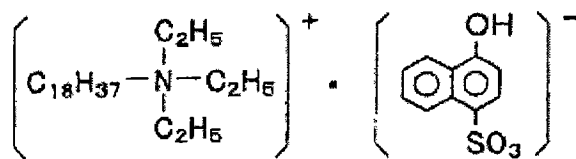
[0112] 化合物 10 :熔点 140℃

[0113]



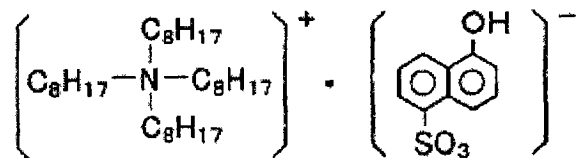
[0114] 化合物 11 :熔点 152℃

[0115]



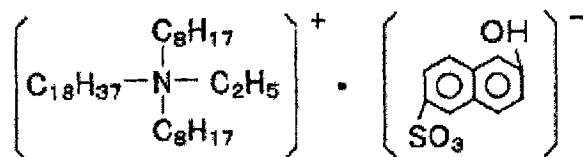
[0116] 化合物 12 :熔点 130℃

[0117]



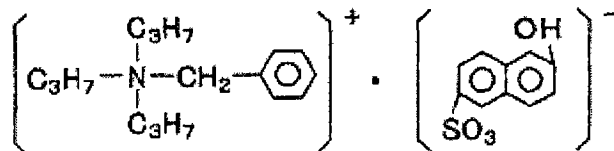
[0118] 化合物 13 :熔点 145℃

[0119]



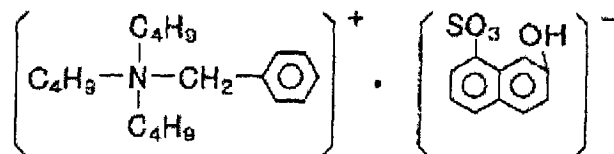
[0120] 化合物 14 :熔点 172℃

[0121]



[0122] 化合物 15 :熔点 160℃

[0123]



[0124] (通式 (3) 所示的季铵盐的合成方法)

[0125] 使 1 摩尔萘酚磺酸钠溶解于水中,同时另外使 1 摩尔季铵盐卤化物溶解于水中,将这两种溶液混合并搅拌适当的时间,过滤所得的生成物,由此得到通式 (3) 所示的季铵盐。

[0126] 电荷控制剂优选在热固性聚硅氧烷树脂层 102 中相对于热固性聚硅氧烷树脂的重量以 5 重量%以上、20 重量%以下存在。通过使电荷控制剂在热固性聚硅氧烷树脂层 102 中以该范围存在,能够有效抑制调色剂带电量的显著升高及降低。

[0127] (4) 载体

[0128] 本发明的载体的体积平均粒径没有特殊限制,优选为 20 ~ 100 μm,更优选为 30 ~ 60 μm。载体的体积平均粒径过小时,显影时载体容易从显影辊移动到感光鼓上,所得图像上有时产生白点。载体的体积平均粒径过大时,点重现性(dot reproducibility)变差,图像有时变粗糙。载体的体积平均粒径是指芯粒子 101 与包覆该芯粒子 101 的热固性聚硅氧烷树脂层 102 的总计粒径。具体的体积平均粒径的定义在后面进行说明。

[0129] 载体的饱和磁化优选在 30 ~ 100emu/g 范围内,更优选在 50 ~ 80emu/g 范围内。载体的饱和磁化越低,与感光鼓接触的磁刷越柔软,因而能够得到忠实于静电潜像的图像,但当饱和磁化过低、具体而言低于 30emu/g 时,载体附着到感光鼓表面,容易发生白点现象。当饱和磁化过高、具体而言超过 100emu/g 时,由于磁刷刚性化,难以得到忠实于静电潜像的图像。载体的饱和磁化的定义在后面进行说明。

[0130] 具有树脂层的载体在体积电阻率降低时,有时会在感光体上的附着。另外,载体的体积电阻率增高时,容易发生调色剂带电量的升高。因此,载体的体积电阻率优选在  $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  的范围,更优选在  $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  的范围。载体的体积电阻率的定义在后面进行说明。

[0131] (5) 第一实施方式的一例

[0132] 图 2 是模式地表示本发明的第一实施方式的一例的载体 103 的构成的截面图。本实施方式的载体 103 在芯粒子 101 的表面上具有热固性聚硅氧烷树脂层 102a,热固性聚硅氧烷树脂层 102a 在其内侧区域 105 含有所述带正电性的电荷控制剂,在外侧区域 104 不含

电荷控制剂,除此之外与图 1 所示的载体 100 具有同样的构成。内侧区域 105 的带正电性的电荷控制剂的含量比外侧区域 104 多,外侧区域 104 不含电荷控制剂,但内侧区域 105 与外侧区域 104 之间并不存在明确的界面。

[0133] 通过使热固性聚硅氧烷树脂层 102a 的外侧区域 104 不含电荷控制剂,与外侧区域 104 也含有电荷控制剂的情况相比,能够提高热固性聚硅氧烷树脂层 102a 的强度。通过使热固性聚硅氧烷树脂层 102a 的内侧区域 105 含有带正电性的电荷控制剂,即使热固性聚硅氧烷树脂层 102a 磨损,载体 103 的体积电阻率降低,也能够利用热固性聚硅氧烷树脂层 102a 的内侧区域 105 侧存在的带正电性的电荷控制剂抑制调色剂带电量的降低。因此,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0134] 本实施方式的载体通过如下方法能够制备:首先,通过用含有带正电性的电荷控制剂的 1 次包覆用涂液包覆芯粒子,并除去 1 次包覆用涂液中含有的溶剂来制备 1 次包覆芯粒子,接着,用不含电荷控制剂的 2 次包覆用涂液包覆 1 次包覆芯粒子,除去 2 次包覆用涂液中含有的溶剂而制备 2 次包覆芯粒子,然后在低于树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对 2 次包覆芯粒子的树脂层进行热固化处理。

[0135] 本实施方式中,由 1 次包覆用涂液形成的内侧区域 105 的厚度优选为  $0.5\mu\text{m}$  以上、 $2\mu\text{m}$  以下,由 2 次包覆用涂液形成的外侧区域 104 的厚度优选为  $0.5\mu\text{m}$  以上、 $1\mu\text{m}$  以下。

[0136] 内侧区域 105 及外侧区域 104 的厚度可以从芯粒子的添加量与热固性聚硅氧烷树脂层的原料的添加量的比率,根据以球形模型进行计算的现有计算方法简便地求出。

[0137] (6) 第一实施方式的另一例

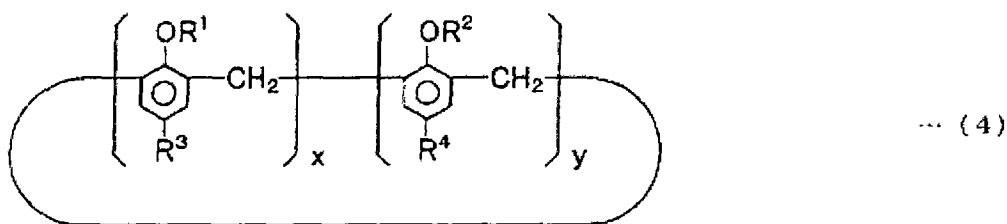
[0138] 图 3 是模式地表示本发明的第一实施方式的另一例的载体 106 的构成的截面图。本实施方式的载体 106 的热固性聚硅氧烷树脂层 102b 在内侧区域 105a 含有所述带正电性的电荷控制剂,在外侧区域 107 含有带负电性的电荷控制剂,除此之外与图 1 所示的载体 100 相同。内侧区域 105a 的带正电性的电荷控制剂的含量比外侧区域 107 多,外侧区域 107 的带负电性的电荷控制剂的含量比内侧区域 105a 多,但内侧区域 105a 与外侧区域 107 之间并不存在明确的界面。

[0139] 本实施方式的载体 106 不仅能够抑制使用寿命中调色剂带电量的降低,还能够缓和新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后例如从初期到形成 2000 张图像期间的调色剂带电量的升高。因此,能够防止新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后调色剂的带电量不期望地增大,从而抑制图像浓度从优选范围降低,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。外侧区域 107 及内侧区域 105a 的厚度的优选范围与第一实施方式的一例的载体 103 相同。

[0140] (带负电性的电荷控制剂)

[0141] 作为本实施方式中使用的带负电性的电荷控制剂,可以列举例如下述通式 (4) 所示的杯芳烃化合物。

[0142]



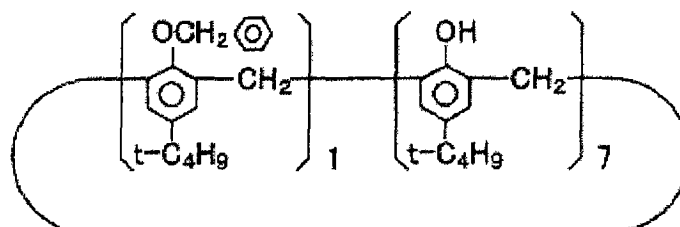
[0143] (式中,  $x+y = n$ ,  $x$  和  $y$  表示 1 以上的整数,  $n$  表示 4 ~ 8 的整数, 一侧的  $x$  个重复单元与另一侧的  $y$  个重复单元可以采用任意的顺序。另外,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  各自独立地表示氢原子、可分支的碳原子数 1 ~ 12 的烷基、可具有取代基的碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基、可具有取代基的苯基)

[0144] 使用通式 (4) 所示的杯芳烃化合物作为电荷控制剂时, 不易发生带电量的升高, 且带电稳定性优良, 因而优选。另外, 其为无色, 因而不易引起对彩色调色剂的污染, 能够防止彩色图像的污浊。

[0145] 作为通式 (4) 所示的杯芳烃化合物, 可以列举例如下述化合物 16。

[0146] 化合物 16 :

[0147]



[0148] 作为通式 (4) 所示的杯芳烃化合物的合成方法, 例如可以根据日本特开平 8-137138 号公报中记载的方法进行合成。下面, 记载了化合物 16 的具体合成方法。

[0149] (化合物 16 的合成方法)

[0150] 使对叔丁基杯 [8] 芳烃与碳酸钾在甲基异丁基酮 (MIBK) 中回流 8 小时后, 加入溴化苯并使其回流反应 30 小时。使反应液自然冷却后, 对其进行抽滤, 减压干燥所得滤液。使用氯仿 / 正己烷使其重结晶, 由此得到化合物 16。

[0151] 本实施方式的载体通过如下方法能够制备: 首先, 通过用含有带正电性的电荷控制剂的 1 次包覆用涂液包覆芯粒子, 并除去 1 次包覆用涂液中含有的溶剂来制备 1 次包覆芯粒子, 接着, 用含有带负电性的电荷控制剂的 2 次包覆用涂液包覆 1 次包覆芯粒子, 除去 2 次包覆用涂液中含有的溶剂而制备 2 次包覆芯粒子, 然后在低于树脂层中含有的电荷控制剂的熔点的温度下对 2 次包覆芯粒子的树脂层进行热固化处理。在像本实施方式这样树脂层中含有多种电荷控制剂的情况下, 优选在低于其中熔点最低的电荷控制剂的熔点的温度下进行热固化处理。

[0152] 本实施方式中, 所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的重量之比优选在 2 : 1 ~ 1 : 2 的范围内。热固性聚硅氧烷树脂层的内侧区域存在带正电性的电荷控制剂, 外侧区域存在带负电性的电荷控制剂, 而在带正电性的电荷控制剂存在之处与带负电性的电荷控制剂存在之处的交界处存在这两种电荷控制剂, 因此电荷控制效果不能充分发挥。因此, 当带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂相比过少时, 树脂层磨损, 在载体的体积电阻率降低的使用寿命中, 带正电性的电荷控制剂的



电荷赋予能力不能充分发挥,因此不能抑制带电量的降低,出现灰雾。当带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂相比过多时,在图像形成的初期,带负电性的电荷控制剂的电荷控制效果不能充分发挥,因此带电量不期望地变大,图像浓度降低。通过使所述带正电性的电荷控制剂的重量与所述带负电性的电荷控制剂的重量比率在 2 : 1 ~ 1 : 2 的范围内,能够切实缓和初期的调色剂带电量的升高,并且能够切实抑制寿命中调色剂带电量的降低,因此能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

#### [0153] (导电剂)

[0154] 本实施方式中,优选热固性聚硅氧烷树脂层在其外侧区域还含有导电剂。通过使树脂层的外侧区域还含有导电剂,能够更切实地缓和新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后例如从初期到形成 2000 张图像期间的调色剂带电量的升高。因此,能够防止新的双组分显影剂刚安装到图像形成装置中之后调色剂的带电量不期望地增大,从而抑制图像浓度从优选范围降低,能够长期更稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0155] 作为导电剂,只要是能够控制载体的体积电阻率的导电剂就没有特殊限制,可以列举例如:氧化硅、氧化铝、炭黑、石墨、氧化锌、钛黑、氧化铁、氧化钛、氧化锡、钛酸钾、钛酸钙、硼酸铝、氧化镁、硫酸钡、碳酸钙等导电剂。导电剂可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0156] 上述导电剂中,从制作稳定性、成本、电阻低的观点考虑,优选炭黑。炭黑的种类没有特殊限制,从制作稳定性优良的方面考虑,优选 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸油量在 90 ~ 170ml/100g 范围内的炭黑。另外,一次粒径为 50nm 以下的炭黑分散性优良,因而特别优选。

[0157] 导电剂的含量,优选相对于 100 重量份构成树脂层的树脂为 0.1 ~ 20 重量份。小于 0.1 重量份时,有时得不到导电性。另一方面,超过 20 重量份时,导电性过大,有时发生电荷泄漏。

#### [0158] 2、双组分显影剂

[0159] 本发明第二实施方式的双组分显影剂由调色剂和载体组成,作为载体,使用上述说明的本发明的载体。本发明的载体如前所述,在热固性聚硅氧烷树脂层中电荷控制剂的分散性良好,并且没有电荷控制剂的变性。通过使用这样的本发明的载体和调色剂作为双组分显影剂,能够抑制载体对调色剂的电荷赋予能力的变化,使调色剂稳定地带上一带的带电量。因此,能够制成能长期稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像的双组分显影剂。

#### [0160] (1) 调色剂

[0161] 调色剂没有特殊限制,可以使用公知的调色剂。例如,可以使用以下说明的调色剂。

[0162] 调色剂具有着色树脂粒子(调色剂粒子)和根据需要附着于着色树脂粒子表面的外添加剂。从防止调色剂的凝聚、由此防止从感光鼓向记录介质转印时的转印效率降低的观点考虑,优选调色剂中含有外添加剂。

#### [0163] (1)-1. 着色树脂粒子

[0164] 着色树脂粒子含有粘合树脂、着色剂以及根据需要含有的脱模剂及电荷控制剂。

#### [0165] (粘合树脂)

[0166] 作为粘合树脂,可以使用公知的各种苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、聚酯类树脂

等。其中特别优选线型或非线型聚酯树脂。聚酯树脂在能够同时满足机械强度、定影性及耐热污损 (anti-hot offset) 性方面优良。由此, 不易产生微粉, 调色剂像在定影后不易从纸上剥离。

[0167] 聚酯树脂通过使二元以上的多元醇和多元酸组成的单体组合物聚合能够得到。

[0168] 作为聚酯树脂的聚合中使用的二元醇, 可以列举例如: 乙二醇、二甘醇、三甘醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、新戊二醇、1, 4-丁烯二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇等二醇类、双酚 A、氢化双酚 A、双酚 A 聚氧乙烯醚、双酚 A 聚氧丙烯醚等双酚 A 环氧烷烃加成物等。

[0169] 作为二元羧酸, 可以列举例如: 马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己烷二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、丙二酸、这些酸的酸酐或低级烷基酯、或正十二烯基琥珀酸、正十二烷基琥珀酸等烯基琥珀酸类或烷基琥珀酸类。

[0170] 根据需要, 单体组合物中可以添加三元以上的多元醇或三元以上的多元酸的至少任何一种。作为三元以上的多元醇, 可以列举例如: 山梨醇、1, 2, 3, 6-己四醇、1, 4-山梨聚糖、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1, 2, 4-丁三醇、1, 2, 5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1, 2, 4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1, 3, 5-三羟甲基苯等。

[0171] 作为三元以上的多元酸, 可以列举例如: 1, 2, 4-苯三羧酸、1, 2, 5-苯三羧酸、1, 2, 4-环己烷三羧酸、2, 5, 7-萘三羧酸、1, 2, 4-萘三羧酸、1, 2, 5-己三羧酸、1, 3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1, 2, 7, 8-辛烷四羧酸、以及它们的酸酐等。

[0172] (着色剂)

[0173] 作为着色剂, 可以使用调色剂中普遍使用的公知的颜料及染料。

[0174] 具体而言, 作为黑色调色剂用着色剂, 可以例示炭黑、磁铁矿等。

[0175] 作为黄色调色剂用着色剂, 可以例示 C. I. 颜料黄 1、C. I. 颜料黄 3、C. I. 颜料黄 74、C. I. 颜料黄 97 及 C. I. 颜料黄 98 等乙酰乙酰芳胺类单偶氮黄色颜料; C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14 及 C. I. 颜料黄 17 等乙酰乙酰芳胺类双偶氮黄色颜料; C. I. 颜料黄 93 及 C. I. 颜料黄 155 等缩合单偶氮类黄色颜料; C. I. 颜料黄 180、C. I. 颜料黄 150 及 C. I. 颜料黄 185 等其它黄色颜料; 以及 C. I. 溶剂黄 19、C. I. 溶剂黄 77、C. I. 溶剂黄 79 及 C. I. 分散黄 164 等黄色染料等。

[0176] 作为洋红色调色剂用着色剂, 可以例示 C. I. 颜料红 48、C. I. 颜料红 49:1、C. I. 颜料红 53:1、C. I. 颜料红 57、C. I. 颜料红 57:1、C. I. 颜料红 81、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 146、C. I. 颜料红 184、C. I. 颜料红 238 及 C. I. 颜料紫 19 等红色或鲜红色颜料; 以及 C. I. 溶剂红 49、C. I. 溶剂红 52、C. I. 溶剂红 58 及 C. I. 溶剂红 8 等红色系染料等。

[0177] 作为青色调色剂用着色剂, 可以例示 C. I. 颜料蓝 15:3 及 C. I. 颜料蓝 15:4 等铜酞菁及其衍生物的青色系染料、C. I. 颜料绿 7 及 C. I. 颜料绿 36(酞菁绿) 等绿色颜料等。

[0178] 着色剂的含量, 优选相对于粘合树脂 100 重量份为约 1 重量份~约 15 重量份, 更优选为 2~10 重量份范围。

[0179] (电荷控制剂)

[0180] 作为调色剂中能够使用的电荷控制剂,可以使用公知的电荷控制剂。

[0181] 作为赋予调色剂带负电性的电荷控制剂的带负电性控制剂,可以列举例如:铬偶氮络合物染料、铁偶氮络合物染料、钴偶氮络合物染料、水杨酸及其衍生物的铬、锌、铝、硼络合物或氯化物、萘酚酸及其衍生物与铬、锌、铝或硼的络合物或氯化物、二苯基乙醇酸及其衍生物与铬、锌、铝或硼的络合物或氯化物、长链烷基羧酸盐、长链烷基磺酸盐等。

[0182] 作为赋予带正电性的电荷控制剂的带正电性控制剂,可以列举例如:苯胺黑染料及其衍生物、三苯甲烷衍生物、季铵盐、季磷盐、季吡啶鎓盐、胍盐、脒盐等衍生物等。

[0183] 电荷控制剂的含量,更优选相对于粘合树脂 100 重量份在 0.1 重量份~20 重量份范围内,进一步优选在 0.5 重量份~10 重量份范围内。

[0184] (脱模剂)

[0185] 作为着色树脂粒子中含有的脱模剂,可以列举聚丙烯、聚乙烯等合成蜡或石蜡及其衍生物、微晶蜡及其衍生物等石油类蜡及其改性蜡,巴西棕榈蜡、米蜡、小烛树蜡等植物类蜡等。通过使着色树脂粒子中含有这些脱模剂,能够提高调色剂对定影辊或定影带的脱模性,因此能够防止定影时的高温污损(offset)和低温污损。脱模剂的添加量没有特别的限制,但优选相对于粘合树脂 100 质量份为 1 重量份以上、5 重量份以下。

[0186] 着色树脂粒子可以通过混炼粉碎法或聚合法等公知的方法制作。具体而言,采用混炼粉碎法的情况下,将粘合树脂、着色剂、电荷控制剂、脱模剂和其它添加剂利用亨舍尔混合机、高速混合机、机械磨机或 Q 型混合机等混合机进行混合。利用双螺杆混炼机、单螺杆混炼机等混炼机将所得的原料混合物在约 100℃~约 180℃ 的温度下进行熔融混炼。冷却固化所得的混炼物,利用如气流磨那样的气流粉碎机将固化物粉碎。根据需要得到的粉碎物进行筛分等粒度调节,由此制作着色树脂粒子。

[0187] 着色树脂粒子的体积平均粒径优选在 4~7 μm 范围内。在该范围内时,能够得到点重现性优良、灰雾或调色剂飞散少的高画质图像。体积平均粒径的定义在后面进行说明。

[0188] 着色树脂粒子的 BET 比表面积优选为 1.5m<sup>2</sup>/g 以上、1.9m<sup>2</sup>/g 以下。BET 比表面积超过 1.9m<sup>2</sup>/g 时,着色树脂粒子表面的凹凸增多,外添加剂进入凹部,有可能不能使外添加剂均匀地附着于表面。此时,不能充分得到使外添加剂的流动性良好的滑动效果和防止电荷泄漏的隔离效果,容易发生灰雾和调色剂飞散。BET 比表面积小于 1.5m<sup>2</sup>/g 时,着色树脂粒子表面可能变得过于平滑,有时由于发生清洁不良而导致灰雾。BET 比表面积的定义在后面进行说明。

[0189] 作为 BET 比表面积的控制方法,可以使用公知的方法,例如有使着色树脂粒子以高速在圆筒状的配管中旋转而去除棱角的方法、使调色剂在热气流中瞬间熔融的 サフュージョンシステム(商品名)等方法。

[0190] (1)-2. 外添加剂

[0191] 作为外添加到着色树脂粒子中的外添加剂,可以使用由个数平均粒径为 7nm 以上、100nm 以下的二氧化硅、氧化钛、氧化铝等构成的无机粒子。另外,可以通过利用硅烷偶联剂、钛偶联剂、硅油对无机粒子进行表面处理而赋予其疏水性。被赋予了疏水性的无机粒子在高湿下的电阻和带电量的降低减少,因而优选。特别是使用六甲基二硅氮烷(以下有时也称为 HMDS)作为硅烷偶联剂、表面引入了三甲基甲硅烷基的二氧化硅粒子,疏水性和绝缘性优良。外添加了该二氧化硅粒子的调色剂,即使在高湿环境下,也能提供优良的带电

性。个数平均粒径的定义记载在后面。

[0192] 作为具体的外添加剂,有日本アエロジル株式会社制アエロジル 50(个数平均粒径:约 30nm)、アエロジル 90(个数平均粒径约 30nm)、アエロジル 130(个数平均粒径:约 16nm)、アエロジル 200(个数平均粒径:约 12nm)、アエロジル 300(个数平均粒径:约 7nm)、アエロジル 380(个数平均粒径:约 7nm)(以上均为二氧化硅)、德固赛公司(德)制氧化铝 C(氧化铝,个数平均粒径:约 13nm)、德固赛公司(德)制氧化钛 P-25(氧化钛,个数平均粒径:约 21nm)、MOX170(二氧化硅/氧化铝混合物,个数平均粒径:约 15nm)、石原产业株式会社制 TT0-51(氧化钛,个数平均粒径:约 20nm)、TT0-55(氧化钛,个数平均粒径:约 40nm)等。

[0193] 外添加剂通过使用亨舍尔混合机之类的气流混合机与着色树脂粒子混合而外添加到着色树脂粒子中。

[0194] 外添加剂的添加量优选为 0.2~3 重量%。小于 0.2 重量%时,有时不能赋予调色剂充分的流动性。反之,超过 3 重量%时,有时调色剂的定影性降低。

[0195] (2) 双组分显影剂

[0196] 在得到含有外添加剂的调色剂时,将上述着色树脂粒子与外添加剂混合。载体与调色剂的混合比例例如相对于载体 100 重量份调色剂为 3~15 重量份的比例。载体与调色剂的混合方法,可以列举用诺塔混合器之类的混合机进行搅拌的方法。

[0197] 通过如上所述使用热固性聚硅氧烷树脂层中电荷控制剂的分散性良好、且没有电荷控制剂的变性的本发明的载体和调色剂作为双组分显影剂,能够抑制载体对调色剂的电荷赋予能力的变化,使调色剂稳定地带上一一定的带电量。因此,能够制成能长期稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像的双组分显影剂。

[0198] 3、图像形成装置

[0199] 本发明的第三实施方式的图像形成装置,只要使用上述本发明的双组分显影剂作为显影剂,则对于其它的构成没有特定限制,使用双组分显影剂的电子照相方式的图像形成装置的构成可以采用任何一种公知的构成。

[0200] 本发明的图像形成装置可以是例如电子照相方式的复印机、打印机、传真机、它们的复合机。

[0201] 以下,参照附图对本发明的图像形成装置进行具体说明。

[0202] 图 4 是模式地表示本发明的第三实施方式的图像形成装置 40 的构成的概略图。本发明的图像形成装置不限于图 4 所示的图像形成装置 40 的构成。如图 4 所示,图像形成装置 40 是具备 4 个图像形成单元 1~4 的串联式彩色图像形成装置。

[0203] 图像形成装置 40 含有用于形成黑色调色剂像的第 1 图像形成单元 1、用于形成青色调色剂像的第 2 图像形成单元 2、用于形成洋红色调色剂像的第 3 图像形成单元 3 和用于形成黄色调色剂像的第 4 图像形成单元 4 作为 4 个图像形成单元 1~4。

[0204] 参照图 4,在 4 个图像形成单元 1~4 的上方设置作为环带的中间转印带 5。中间转印带 5 架设在 2 个支撑辊 6 上,沿箭头 R 所示的方向旋转。隔着中间转印带 5,与一个支撑辊 6 相对而配置 2 次转印辊 8。之后,以设置有 2 次转印辊 8 的 2 次转印位置作为起点,规定中间转印带 5 的旋转方向的上游、下游。作为中间转印带 5 的材料,可以使用在聚酰亚胺或聚酰胺等热固性聚硅氧烷树脂中适量含有电子传导性导电材料而形成的材料。

[0205] 4个图像形成单元1~4,从中间转印带5的旋转方向R的上游侧向下游侧,按照形成对应黑色图像信息的调色剂像的第1图像形成单元1、形成对应青色图像信息的调色剂像的第2图像形成单元2、形成对应洋红色图像信息的调色剂像的第3图像形成单元3、形成对应黄色图像信息的调色剂像的第4图像形成单元4的顺序配置。

[0206] 中间转印带5的内侧区域中,以隔着中间转印带5、与各图像形成单元1~4相对的方式各自设置1次转印辊7,其用于将各图像形成单元1~4形成的单色调色剂像转印到中间转印带5上。各图像形成单元1~4形成的单色调色剂像以在中间转印带5上重合的方式转印,形成一个彩色调色剂像。

[0207] 在比形成对应黄色图像信息的调色剂像的第4图像形成单元4更靠近中间转印带5的旋转方向R的下游侧,设有将在中间转印带5上形成的彩色图像转印到记录介质上的2次转印辊8。

[0208] 在比2次转印辊8更靠近中间转印带5的旋转方向R的下游侧,设有用于清洁中间转印带5的表面的带清洁单元10。带清洁单元10具有与中间转印带5接触配置的带清洁刷11和带清洁叶片12。带清洁刮刀12设置在比带清洁刷11更靠近中间转印带5的旋转方向R的下游侧。2次转印后,未转印到记录介质上而仍残留在中间转印带5上的调色剂被带清洁单元10除去。

[0209] 参照图4,在4个图像形成单元1~4的下方,设有容纳记录介质的托盘14。托盘14内的记录介质由多个供纸辊13输送到2次转印辊8与中间转印带5相对的2次转印位置。利用箭头P表示记录介质的输送方向。

[0210] 在比2次转印辊8更靠近记录介质的输送方向P的下游侧,设有用于使转印到记录介质上的彩色调色剂像定影到记录介质上的定影单元15。并且,在比定影单元15更靠近记录介质的输送方向P的下游侧,设有将彩色调色剂像定影后的记录介质从图像形成装置40排出的排纸辊13a。

[0211] 图5是表示图4所示的第1图像形成单元1的概略图。第2图像形成单元2、第3图像形成单元3及第4图像形成单元4的构成实质上为相同的构成。因此,省略第1图像形成单元1、第2图像形成单元2、第3图像形成单元3及第4图像形成单元4的构成的详细说明。

[0212] 第1图像形成单元1包含作为像承载体的圆柱状的感光鼓16、设置于感光鼓16的周围并使感光鼓16带电的带电器17、在感光鼓16上写入静电潜像的曝光器18、使感光鼓16上的静电潜像可视化的显影装置19及将包括1次转印后残留在感光鼓16上的调色剂在内的残留物除去的感光鼓清洁器20。带电器17及曝光器18作为潜像形成部起作用。

[0213] 带电器17在本实施方式中为非接触型带电器,例如通过scorotron带电器来实现,对感光鼓16进行电晕放电而使感光鼓16带上规定的电位。带电器17也可以由corotron带电器实现。另外,带电器17并不限于非接触型带电器,也可以由接触型带电器、例如带电辊或带电刷来实现。

[0214] 曝光器18例如由激光曝光器构成,通过对应图像信号的激光扫描进行曝光,改变利用带电器17带电的感光鼓16的表面电位,由此形成对应图像信息的静电潜像。作为曝光器,也可以使用LED阵列装置等。

[0215] 显影装置19在显影槽27内部容纳含有本发明的调色剂的显影剂,通过显影剂中

含有的调色剂,使感光鼓 16 表面的静电潜像显影而形成调色剂像。作为显影剂,有由调色剂及载体组成的双组分显影剂和不含载体而仅含有调色剂的单组分显影剂。本实施方式的图像形成装置 40 中,显影装置 19 在显影槽 27 内部容纳有双组分显影剂,具有与双组分显影剂对应的构成。

[0216] 感光鼓清洁器 20 具备清洁刮刀 21、清洁器罩壳 22 和密封件 23。

[0217] 清洁刮刀 21 沿与感光鼓 16 的旋转方向 Rd 相反的方向压接配置,刮除感光鼓 16 表面的残留物。清洁器罩壳 22 容纳刮除的残留物,且清洁刮刀 21 安装在清洁器罩壳 22 上。密封件 23 用于密封清洁器罩壳 22 内部,在比清洁刮刀 21 更靠近感光鼓 16 的旋转方向 Rd 上游侧,一端固定在清洁器罩壳 22 上,同时另一端与感光鼓 16 接触配置。

[0218] 图 6 是表示图 5 所示的第 1 图像形成单元 1 中显影装置 19 周围的构成的概略图。显影装置 19 具备容纳双组分显影剂(以下有时仅称为“显影剂”)31 的显影槽 27,显影槽 27 上在面向感光鼓 16 的外周面的位置形成有向感光鼓 16 的外周面开放的开放部 30。

[0219] 在显影槽 27 内部,以通过开放部 30 的开口、面向感光鼓 16 的外周面的方式设置显影辊 24。显影辊 24 为圆柱状,通过在其外周面上担载显影剂 31 并进行输送,将显影剂中的调色剂供给到感光鼓 16,使感光鼓 16 上的静电潜像显影。显影辊 24 与感光鼓 16 的外周面空出间隔而配置。

[0220] 显影辊 24 具备多极磁化的圆柱状多极磁化部件 25 和旋转自由地外嵌在多极磁化部件 25 上的非磁性套筒 26。多极磁化部件 25 的轴线方向两端部由显影槽 27 的两侧壁非旋转地支撑。

[0221] 多极磁化部件 25 中,在圆周方向的多个位置相隔地配置有多个磁极。多极磁化部件 25 的磁极例如通过在多极磁化部件 25 的圆周方向的多个位置放射状地配置截面形状为长方形的棒磁石而形成。本实施方式中,多极磁化部件 25 上配置有 5 个磁极,具体而言为 3 个 N 极 N1、N2、N3 和 2 个 S 极 S1、S2。

[0222] 磁极 N1 配置在面向感光鼓 16 的位置。以套筒 26 的旋转轴线作为旋转中心,磁极 S1 设置在从磁极 N1 向套筒 26 的旋转方向 Ra 上游侧偏移例如  $59^\circ$  角的位置,磁极 N2 设置在从磁极 N1 向套筒 26 的旋转方向 Ra 上游侧偏移例如  $117^\circ$  角的位置,磁极 N3 设置在从磁极 N1 向套筒 26 的旋转方向 Ra 的上游侧偏移例如  $224^\circ$  角的位置,磁极 S2 设置在从磁极 N1 向套筒 26 的旋转方向 Ra 上游侧偏移例如  $282^\circ$  角的位置。

[0223] 当设 N 极的磁通密度为正(正(+))、S 极的磁通密度为负(负(-))时,磁极 N1 的磁通密度的峰值例如为 110mT,磁极 S1 的磁通密度的峰值例如为 -78mT,磁极 N2 的磁通密度的峰值例如为 56mT,磁极 N3 的磁通密度的峰值例如为 42mT,磁极 S2 的磁通密度的峰值例如为 -80mT。

[0224] 在显影槽 27 的开放部 30 附近、并且比显影辊 24 面向感光鼓 16 的部分更靠近套筒 26 的旋转方向 Ra 的上游侧、与比汲取极 N2 更靠近套筒 26 的旋转方向 Ra 的下游侧的部分相对的位置上,设有限制显影辊 24 的外周面上担载的显影剂层的厚度、从而限制向静电潜像输送的显影剂量的限制部件 28。限制部件 28 相对于显影辊 24 的外周面隔开规定的间隔而配置。

[0225] 在显影槽 27 内部且面向显影辊 24 的位置上,以自由旋转的方式设置有对显影槽 27 内部的显影剂进行搅拌、同时将其供给到显影辊 24 的搅拌部件 29。

[0226] 如上所述,显影装置 19 使用本发明的双组分显影剂,使像承载体上形成的静电潜像显影而形成可视像。本发明的双组分显影剂从初期到寿命结束的调色剂带电量稳定,因此,通过使用本发明的双组分显影剂,能够实现能长期稳定地形成没有灰雾的良好调色剂图像的显影装置 19。另外,如前所述,通过具备能够在像承载体上形成没有灰雾及调色剂飞散的调色剂像的本发明的显影装置 19,实现了图像形成装置 40。通过使用这种图像形成装置 40 来形成图像,能够稳定地形成没有灰雾且具有一定图像浓度的图像。

[0227] 实施例

[0228] 下面说明本发明的实施方式中使用的术语“体积平均粒径”、“饱和磁化”、“体积电阻率”、“数均分子量”、“包覆率”、“BET 比表面积”和“个数平均粒径”的定义。

[0229] (载体及芯粒子的个数平均粒径)

[0230] 本发明的实施方式中,载体及芯粒子的体积平均粒径是指,在激光衍射式粒度分布测定装置 HELOS (SYMPATEC 公司制) 中使用干法分散装置 RODOS (SYMPATEC 公司制),在分散压力 3.0bar 的条件下测定的值。

[0231] (着色树脂粒子的体积平均粒径)

[0232] 本发明的实施方式中,着色树脂粒子的体积平均粒径是指,用库尔特粒度分析计数仪 Multisizer II (贝克曼库尔特公司制)、使用 100  $\mu\text{m}$  的孔径测定的值。

[0233] 具体而言,使用库尔特计数仪 TA-II 型或库尔特粒度分析计数仪 Multisizer II (库尔特公司制) 作为测定装置。使用一级氯化钠的约 1% NaCl 水溶液作为电解液。作为约 1% 的 NaCl 水溶液,可以使用例如 ISOTON R-II (コールターサイエンティフィック ジャパン公司制)。

[0234] 作为测定方法,是向所述电解液水溶液 100 ~ 150ml 中添加表面活性剂、优选添加烷基苯磺酸盐 0.1 ~ 5ml 作为分散剂,再添加着色树脂粒子 2 ~ 20mg 作为测定样品。用超声波分散仪对悬浮有测定样品的电解液进行约 1 分钟~约 3 分钟分散处理,并通过上述测定装置,使用 100  $\mu\text{m}$  孔径作为孔径,测定着色树脂粒子的体积及个数,计算着色树脂粒子的体积粒度分布及个数粒度分布。根据着色树脂粒子的体积粒度分布,求出着色树脂粒子的体积平均粒径。

[0235] (载体的饱和磁化)

[0236] 本发明的实施方式中,载体的饱和磁化是指,通过东英工业株式会社制 VSMP-1 测定的值。

[0237] (芯粒子及载体的体积电阻率)

[0238] 本发明的实施方式中,芯粒子及载体的体积电阻率是指通过下述步骤测定的值。首先,在气温 20°C、湿度 65% 的环境条件下,在以 6.5mm 间隙设置的宽 30mm、高 10mm 的 2 张铜板电极之间填充 0.2g 芯粒子。接着,通过使 N 级和 S 级相对而配置在各铜板电极的外侧区域的 2 块磁铁 (100mT) 的磁力线,形成芯粒子的电桥。该状态下,将施加 500V 电压 15 秒后测定的值作为芯粒子的体积电阻率。载体的体积电阻率也同样地进行测定。

[0239] (热固性聚硅氧烷树脂层的包覆率)

[0240] 本发明的实施方式中,芯粒子表面的热固性聚硅氧烷树脂层的包覆率是指通过以下方法算出的值。在载体表面不蒸镀金等导电剂的状态下,使用扫描电子显微镜 (SEM),以加速电压 2.0eV 的电子束进行观察。此时,观察到载体中热固性聚硅氧烷树脂层由于充电

而变白。计算白色区域面积相对于载体总面积的比例。对 100 个载体进行该计算,将所得值的平均值作为芯粒子表面的热固性聚硅氧烷树脂的包覆率。

[0241] (着色树脂粒子的 BET 比表面积)

[0242] 本发明的实施方式中,着色树脂粒子的 BET 比表面积是指,通过使用 BET 比表面积测定装置ジエミニ 2360(岛津制作所制)的 3 点测定法得到的测定值。

[0243] (外添加剂的个数平均粒径)

[0244] 本发明的实施方式中,外添加剂的个数平均粒径是指,使用扫描电子显微镜(SEM)对微粒进行拍照,测定所得图像中任意 100 个微粒的粒径而得到的粒径的平均值。

[0245] 下面,对本发明的实施例进行说明,但本发明并不限于实施例。

[0246] <电荷控制剂的合成>

[0247] [合成 1]

[0248] 向 N-苯基 J 酸 20.74g 与水 300ml 的混合液中添加氢氧化钠,将其 pH 调节至 7.0。用 60 分钟向保持于 45℃ 的该混合液中滴加三月桂基甲基氯化铵 55.85g 的 50% 甲醇溶液。滴加结束后,将该混合液在 80℃ 下搅拌 1 小时。自然冷却后,滤取溶液中析出的固体,将该滤取物洗涤后将其干燥,由此得到 63.87g 化合物 1 的淡灰色粉末(熔点:177℃)(收率:93.8%)。

[0249] [合成 2]

[0250] 用 N-乙酰基 J 酸 37.50g 代替 N-苯基 J 酸,除此以外,与化合物 1 的合成方法同样操作,得到 35.84g 化合物 2 的白色粉末(熔点:167℃)(收率:56.2%)。

[0251] [合成 3]

[0252] 分别用 N-甲基 J 酸 20.74g 和三辛基甲基氯化铵 39.67g 代替 N-苯基 J 酸和三月桂基甲基氯化铵,除此以外,与化合物 1 的合成方法同样操作,得到 45.91g 化合物 3 的淡褐色粉末(熔点:175℃)(收率:84.0%)。

[0253] [合成 4]

[0254] 使 1 摩尔间羧基苯磺酸钠溶解于水中,同时另外使 1 摩尔三正丁基苄基氯化铵溶解于水中,将这两种溶液或分散液混合并搅拌适当的时间,过滤所得的生成物,由此得到化合物 4(熔点 143℃)。

[0255] [合成 5]

[0256] 使用 3-羧基-4-羟基苯磺酸钠代替间羧基苯磺酸钠,除此以外,通过与合成例 4 同样的方法得到化合物 5(熔点:185℃)。

[0257] [合成 6]

[0258] 使对叔丁基杯 [8] 芳烃 12.96g(0.01mol) 和碳酸钾 4.14g(0.03mol) 在 100ml 甲基异丁基酮(MIBK)中回流 8 小时后,添加溴化苄 5.1g(0.03mol) 并使其回流反应 30 小时。使反应液自然冷却后,对其进行抽滤,减压干燥所得滤液。使用氯仿/正己烷使其重结晶,由此得到 7g 化合物 16 的白色粉末(熔点:205℃)。

[0259] 化合物 1~5、16 的结构如前所述。

[0260] <载体的制作>

[0261] [实施例 1]

[0262] (芯粒子的制作)



[0263] 以含有氧化铁 (KDK 公司制) 50mol%、氧化锰 (KDK 公司制) 35mol%、氧化镁 (KDK 公司制) 14.5mol% 及氧化锶 (KDK 公司制) 0.5mol%、介质为水的浆液作为铁氧体原料, 使用球磨机将其粉碎 4 小时。用喷雾干燥机使该浆液干燥, 并在回转窑中将得到的圆球状粒子在 930℃ 下煅烧 2 小时。使该煅烧粉末分散在水中, 用湿式粉碎机 (使用钢球作为粉碎介质) 微粉碎至平均粒径 2 μm 以下。向该浆液中添加 2 重量% 的 PVA, 用喷雾干燥机造粒并使其干燥, 再在电炉中在温度 1100℃、氧浓度 0 体积% 下进行 4 小时烧结。然后, 进行粉碎及筛分, 由此得到由体积平均粒径为 44 μm、体积电阻率为  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  的铁氧体成分构成的芯粒子。

[0264] (1 次包覆)

[0265] 含有带正电性的电荷控制剂的 1 次包覆用涂液, 通过将二甲基聚硅氧烷树脂 (东芝シリコン公司制) 100 重量份、作为带正电性的电荷控制剂的化合物 1 (熔点: 177℃) 5 重量份和作为固化剂的辛酸 5 重量份溶解在甲苯和甲醇的混合溶剂 (甲苯: 甲醇 = 10:1) 890 重量份中而制备。在浸渍法涂覆装置 (商品名: 万能混合搅拌机 NDMV 型、ダルトン公司制) 中, 将芯粒子 100 重量份浸渍在 1 次包覆用涂液 30 重量份中, 由此使芯粒子由含有带正电性的电荷控制剂的热固性聚硅氧烷树脂包覆。然后, 将甲苯完全蒸发除去, 由此制作热固性聚硅氧烷树脂层的包覆率为 100% 的 1 次包覆芯粒子。

[0266] (2 次包覆)

[0267] 不含电荷控制剂的 2 次包覆用涂液, 通过将二甲基聚硅氧烷树脂 (东芝シリコン公司制) 100 重量份、和作为固化剂的辛酸 5 重量份溶解在甲苯 895 重量份中而制备。在浸渍包覆装置 (商品名: 万能混合搅拌机 NDMV 型、ダルトン公司制) 中, 将 1 次包覆芯粒子 103 重量份浸渍在 2 次包覆用涂液 30 重量份中, 由此使 1 次包覆芯粒子由不含电荷控制剂的热固性聚硅氧烷树脂包覆。将溶剂完全蒸发除去后, 在烘箱中在 150℃ 下加热 60 分钟来对 1 次包覆芯粒子进行热固化处理, 由此制作热固性聚硅氧烷树脂的包覆率为 100% 的实施例 1 的载体。实施例 1 的载体的体积平均粒径为 45 μm, 体积电阻率为  $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , 饱和磁化为 65 emu/g。

[0268] [ 实施例 2 ~ 11、比较例 1 ~ 6 ]

[0269] 如表 1 所示地变更电荷控制剂的种类、电荷控制剂的添加量、热固化处理时的温度、或热固化处理时的时间的至少任意一项, 除此以外, 与实施例 1 同样操作, 制作实施例 2 ~ 11 及比较例 1 ~ 6 的载体。

[0270] 表 1

[0271]

	1次包覆			热固化处理的条件		载体	
	电荷控制剂						
	种类	熔点 (°C)	添加量 (重量份)	热固化 温度 (°C)	热固化 时间 (分钟)	体积平 均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	饱和磁 化 (emu/g)
实施例 1	化合物 1	177	5	150	60	45	65
实施例 2	化合物 2	167	5	140	60	45	65
实施例 3	化合物 3	175	5	145	60	45	65
实施例 4	化合物 4	143	5	110	60	45	65
实施例 5	化合物 5	185	5	155	60	45	65
实施例 6	化合物 1	177	5	170	30	45	65
实施例 7	化合物 1	177	5	110	120	45	65
实施例 8	化合物 3	175	5	165	30	45	65
实施例 9	化合物 3	175	5	105	120	45	65
实施例 10	化合物 5	185	5	175	30	45	65
实施例 11	化合物 5	185	5	115	120	45	65
比较例 1	—	—	0	150	60	45	65
比较例 2	化合物 1	177	5	185	60	45	65
比较例 3	化合物 2	167	5	175	60	45	65
比较例 4	化合物 3	175	5	180	60	45	65
比较例 5	化合物 4	143	5	150	60	45	65
比较例 6	化合物 5	185	5	190	60	45	65

[0272] [实施例 12]

[0273] (1次包覆)

[0274] 含有带正电性的电荷控制剂的 1 次包覆用涂液, 通过将二甲基聚硅氧烷树脂 (东芝シリコン公司制) 100 重量份、作为电荷控制剂的化合物 1 (熔点: 177.3°C) 5 重量份和作为固化剂的辛酸 5 重量份溶解在甲苯和甲醇的混合溶剂 (甲苯: 甲醇 = 10 : 1) 890 重量份中而制备。在浸渍包覆装置 (商品名: 万能混合搅拌机 NDMV 型、ダルトン公司制) 中, 将实施例 1 的 (芯粒子的制作) 得到的芯粒子 100 重量份浸渍在 1 次包覆用涂液 30 重量份中, 由此使芯粒子由含有带正电性的电荷控制剂的热固性聚硅氧烷树脂包覆。将溶剂从被

包覆的芯粒子中完全蒸发除去后,在烘箱中在 150℃下加热 60 分钟来进行热固化处理,由此制作 1 次包覆芯粒子。

[0275] (2 次包覆)

[0276] 含有带负电性的电荷控制剂的 2 次包覆用涂液,通过将作为电荷控制剂的化合物 6(熔点:205℃)5 重量份、二甲基聚硅氧烷树脂(东芝シリコン公司制)100 重量份、和作为固化剂的辛酸 5 重量份溶解在甲苯 895 重量份中而制备。在浸渍包覆装置(商品名:万能混合搅拌机 NDMV 型、ダルトン公司制)中,将 1 次包覆芯粒子 103 重量份浸渍在 2 次包覆用涂液 30 重量份中,由此将 1 次包覆芯粒子包覆。与实施例 12 的 1 次包覆芯粒子的制作同样,将溶剂从被包覆的 1 次包覆芯粒子中完全蒸发去除后,在烘箱中在 150℃下加热 60 分钟来进行热处理(热固化),由此制作实施例 12 的载体。

[0277] [实施例 13 ~ 22]

[0278] 如表 2 所示地变更电荷控制剂的种类、热固化时的温度、或热固化时的时间的至少任意一项,除此以外,与实施例 12 同样操作,制作实施例 13 ~ 22 的载体。

[0279] 表 2

[0280]

	1次包覆			2次包覆			热固化处理的条件		载体	
	电荷控制剂			电荷控制剂			热固化温度 (°C)	热固化时间 (分钟)	体积平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	饱和磁 化 (emu/g)
	种类	熔点 (°C)	添加量 (重量 份)	种类	熔点 (°C)	添加量 (重量 份)				
实施 例 12	化合 物 1	177	5	化合 物 6	205	5	150	60	46	65
实施 例 13	化合 物 2	167	5	化合 物 6	205	5	140	60	46	65
实施 例 14	化合 物 3	175	5	化合 物 6	205	5	145	60	46	65
实施 例 15	化合 物 4	143	5	化合 物 6	205	5	110	60	46	65
实施 例 16	化合 物 5	185	5	化合 物 6	205	5	155	60	46	65
实施 例 17	化合 物 1	177	5	化合 物 6	205	5	170	30	46	65
实施 例 18	化合 物 1	177	5	化合 物 6	205	5	110	120	46	65
实施 例 19	化合 物 3	175	5	化合 物 6	205	5	165	30	46	65
实施 例 20	化合 物 3	175	5	化合 物 6	205	5	105	120	46	65
实施 例 21	化合 物 5	185	5	化合 物 6	205	5	175	30	46	65
实施 例 22	化合 物 5	185	5	化合 物 6	205	5	115	120	46	65

[0281] [ 实施例 23 ~ 26 ]

[0282] 如表 3 所示地变更包覆实施例 1 的 ( 芯粒子的制作 ) 得到的芯粒子时的 1 次包覆

用涂液的添加量、及包覆 1 次包覆芯粒子时的 2 次包覆用涂液的添加量,除此以外,与实施例 12 同样操作,制作实施例 23 ~ 26 的载体。通过改变 1 次包覆用涂液及 2 次包覆用涂液的添加量,能够使热固性聚硅氧烷树脂层中含有的带正电性的电荷抑制剂的重量与带负电性的电荷抑制剂的重量的比率发生变化。

[0283] 表 3

[0284]

	1 次包覆			2 次包覆			热固化处理的条件		载体	
	电荷控制剂		1 次包覆用涂液	电荷控制剂		2 次包覆用涂液	热固化温度 (°C)	热固化时间 (分钟)	体积平均粒径 (μm)	饱和磁化 (emu/g)
	种类	熔点 (°C)	添加量 (重量份)	种类	熔点 (°C)	添加量 (重量份)				
实施例 23	化合物 1	177	50	化合物 6	205	10	150	60	46	65
实施例 24	化合物 1	177	40	化合物 6	205	20	150	60	46	65
实施例 25	化合物 1	177	20	化合物 6	205	40	150	60	46	65
实施例 26	化合物 1	177	10	化合物 6	205	50	150	60	46	65

[0285] < 调色剂的制备 >

[0286] 通过以下所示的方法制备与实施例 1 ~ 26 及比较例 1 ~ 6 的载体一同使用的调色剂。

[0287] 调色剂材料如下所述。

[0288] • 粘合树脂 (以双酚 A 环氧丙烷、对苯二甲酸或偏苯三酸酐为单体进行缩聚而得到的聚酯树脂,玻璃化转变温度 60°C、软化温度 115°C,藤仓化成工业公司制)

[0289] 100 重量份

[0290] • 着色剂 (C. I. 颜料蓝 15:3) 5 重量份

[0291] • 电荷控制剂 (硼化合物、商品名:LR-147、日本カーリット公司制)

[0292] 2 重量份

[0293] • 脱模剂 (微晶蜡、商品名:HNP-9,日本精蜡公司制) 3 重量份

[0294] 将上述调色剂材料在亨舍尔混合机中混合 10 分钟后,用混炼分散处理装置 (商品

名：ニーデックス MOS140-800、三井矿山公司制）进行熔融混炼，得到使粘合树脂以外的调色剂材料分散在粘合树脂中的混炼物。将该混炼物用切割研磨机粗粉碎后，用气流式粉碎机（商品名：IDS-2 型，日本ニューマチック工业公司制）进行微粉碎。使用风力筛分机（商品名：MP-250 型，日本ニューマチック工业公司制）对微粉碎物进行筛分，由此得到体积平均粒径为  $6.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 、BET 比表面积为  $1.8 \pm 0.1 \text{m}^2/\text{g}$  的着色树脂粒子。

[0295] 向得到的着色树脂粒子 100 重量份中，加入个数平均粒径为 12nm、用六甲基二硅氮烷进行表面处理后的二氧化硅粒子（商品名：R8200、エボニック公司制）1 重量份，用搅拌叶片的末端速度设定为 15m/秒的气流混合机（亨舍尔混合机、三井矿山公司制）搅拌 2 分钟，由此制备带负电性的调色剂 T1。

[0296] < 双组分显影剂 >

[0297] 将实施例 1 ~ 26 及比较例 1 ~ 6 的载体与调色剂 T1 各自混合，由此制备实施例 1 ~ 26 及比较例 1 ~ 6 的双组分显影剂。双组分显影剂通过将调色剂 6 重量份和实施例 1 ~ 26 及比较例 1 ~ 6 的载体 94 重量份各自投入诺塔混合器（商品名：VL-0、ホソカワミクロン公司制），搅拌混合 20 分钟而制备。

[0298] < 图像评价 >

[0299] 对含有实施例 1 ~ 26 及比较例 1 ~ 6 的载体的双组分显影剂，使用图 4 所示的图像形成装置（老化试验机）进行连续印刷试验。连续印刷试验中，仅使用图像形成装置的 4 个图像形成单元中的图像形成单元 1。作为图像形成装置的显影条件，设定感光体的圆周速度为 400mm/秒、显影辊的圆周速度为 560mm/秒、感光体和显影辊间的间隙为 0.42mm、显影辊和限制刮刀间的间隙为 0.5mm，并将感光体的表面电位和显影偏压分别调节至使实地图像（100%浓度）的纸上的调色剂附着量为  $0.5 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、非图像部的调色剂附着量最少。使用 A4 大小的电子照相用纸（マルチレシーバー；シヤープドキュメントシステム株式会社制）作为试验纸。

[0300] 使用记录在纸上的印刷图像的覆盖率为 6% 的文本图像进行 70000（以下也记作“70k”）张的连续印刷试验，对 2000（以下也记作“2k”）张及 70k 张的调色剂带电量、图像浓度及灰雾浓度进行测定。各值的测定方法及评价方法如下所述。

[0301] （调色剂带电量）

[0302] 调色剂带电量使用吸引式小型带电量测定装置（210HS-2A；トレックジヤパン株式会社制）进行测定。

[0303] （图像浓度）

[0304] 图像浓度是印刷出边长为 3cm 的实地图像（100%浓度），使用反射浓度计（RD918；マクベス公司制）测定印刷部分的图像浓度。将图像浓度为 1.50 以上作为“良好”，将纸的纤维被调色剂覆盖、但能够看到纤维的凹凸的状态、即图像浓度为 1.3 以上且小于 1.50 作为“可”，将能够看到纸的纤维的状态、即图像浓度小于 1.3 作为“不良”。

[0305] （灰雾）

[0306] 灰雾浓度是通过以下的步骤对非图像部（0%浓度）的浓度进行计算。使用白度仪（商品名：Z-Σ 90 COLOR MEASURING SYSTEM、日本电色工业公司制）事先测定印刷前纸的白度。接着，使用白度仪测定印刷后纸的非图像部的白度，求出与印刷前的白度之差。以该差作为灰雾浓度。灰雾的评价基准如下。将肉眼几乎无法观察到灰雾的状态、即灰雾浓

度小于 0.5 作为“良好”，将肉眼能够稍明确地观察到灰雾的状态、即灰雾浓度为 0.5 以上且小于 0.8 作为“可”，将肉眼能够明确地观察到灰雾的状态、即灰雾浓度为 0.8 以上作为“不良”。

[0307] < 结果 >

[0308] 连续印刷试验的结果示于表 4、表 5。

[0309] 表 4

[0310]

	印刷 2k 张后					印刷 70k 张后				
	带电量 ( $\mu\text{C/g}$ )	图像浓度		灰雾		带电量 ( $\mu\text{C/g}$ )	图像浓度		灰雾	
		图像 浓度	评价	灰雾 浓度	评价		图像 浓度	评价	灰雾 浓度	评价
实施例 1	25.5	1.32	可	0.08	良好	21.7	1.67	良好	0.41	良好
实施例 2	24.2	1.30	可	0.17	良好	22.0	1.72	良好	0.38	良好
实施例 3	24.9	1.31	可	0.13	良好	22.1	1.72	良好	0.36	良好
实施例 4	24.0	1.31	可	0.15	良好	22.7	1.63	良好	0.32	良好
实施例 5	25.6	1.34	可	0.10	良好	22.5	1.64	良好	0.32	良好
实施例 6	25.4	1.32	可	0.07	良好	22.0	1.75	良好	0.35	良好
实施例 7	24.9	1.30	可	0.16	良好	21.5	1.76	良好	0.43	良好
实施例 8	24.5	1.31	可	0.15	良好	22.3	1.67	良好	0.34	良好
实施例 9	24.8	1.33	可	0.17	良好	22.4	1.64	良好	0.35	良好
实施例 10	24.3	1.31	可	0.14	良好	23.1	1.59	良好	0.31	良好
实施例 11	24.1	1.32	可	0.17	良好	22.9	1.61	良好	0.33	良好
实施例 12	22.4	1.65	良好	0.23	良好	22.3	1.69	良好	0.33	良好
实施例 13	22.7	1.72	良好	0.24	良好	22.0	1.70	良好	0.37	良好
实施例 14	22.6	1.63	良好	0.22	良好	22.1	1.67	良好	0.34	良好
实施例 15	23.1	1.60	良好	0.21	良好	22.8	1.69	良好	0.33	良好
实施例 16	23.6	1.58	良好	0.19	良好	23.4	1.74	良好	0.31	良好
实施例 17	23.3	1.59	良好	0.20	良好	22.9	1.65	良好	0.34	良好
实施例 18	23.7	1.51	良好	0.21	良好	23.8	1.68	良好	0.29	良好
实施例 19	23.9	1.52	良好	0.19	良好	23.5	1.67	良好	0.30	良好
实施例 20	23.2	1.59	良好	0.22	良好	24.3	1.74	良好	0.27	良好
实施例 21	23.4	1.54	良好	0.23	良好	24.2	1.59	良好	0.28	良好
实施例 22	23.6	1.59	良好	0.20	良好	24.3	1.61	良好	0.29	良好
实施例 23	24.9	1.34	可	0.11	良好	22.7	1.64	良好	0.23	良好
实施例 24	22.7	1.65	良好	0.23	良好	22.5	1.72	良好	0.33	良好
实施例 25	21.5	1.78	良好	0.23	良好	20.5	1.57	良好	0.45	良好
实施例 26	21.3	1.78	良好	0.23	良好	13.8	1.55	良好	0.78	可

[0311] 表 5

[0312]



	印刷 2k 张后					印刷 70k 张后				
	带电量 ( $\mu\text{C/g}$ )	图像浓度		灰雾		带电量 ( $\mu\text{C/g}$ )	图像浓度		灰雾	
		图像 浓度	评价	灰雾 浓度	评价		图像 浓度	评价	灰雾 浓度	评价
比较例 1	24.1	1.45	可	0.18	良好	16.6	1.95	良好	1.06	不良
比较例 2	24.5	1.39	可	0.17	良好	17.5	1.89	良好	0.86	不良
比较例 3	24.7	1.37	可	0.17	良好	17.2	1.85	良好	0.88	不良
比较例 4	24.8	1.36	可	0.15	良好	17.3	1.87	良好	0.84	不良
比较例 5	24.4	1.37	可	0.16	良好	17.0	1.92	良好	0.85	不良
比较例 6	24.5	1.35	可	0.18	良好	17.9	1.88	良好	0.82	不良

[0313] 如表 4 所示,通过低于电荷控制剂的熔点的温度下的热固化处理而形成热固性聚硅氧烷树脂层的实施例 1 ~ 26,即使在印刷 70k 张后,调色剂的带电量仍然稳定,图像浓度高,也没有灰雾的发生。

[0314] 如表 5 所示,通过高于电荷控制剂的熔点的温度下的热固化处理而形成热固性聚硅氧烷树脂层的比较例 2 ~ 6,在印刷 70k 张后观察到调色剂带电量的降低,与此相伴,出现灰雾。

[0315] 如表 4 所示,热固性聚硅氧烷树脂在内侧区域含有带正电性的电荷控制剂、在外侧区域含有带负电性的电荷控制剂、并通过低于树脂层所含的电荷控制剂的熔点的温度下的热固化处理而形成的实施例 12 ~ 22,在印刷 2k 张后、印刷 70k 张后的长时间内,调色剂的带电量稳定,图像浓度仍高,也没有灰雾的发生。特别是在印刷 2k 张后,能够得到比实施例 1 ~ 11 高的图像浓度,实施例 1 ~ 11 中,热固性聚硅氧烷树脂层在内侧区域含有带正电性的电荷控制剂、在外侧区域不含电荷控制剂、并通过低于树脂层所含的电荷控制剂的熔点的温度下的热固化处理而形成。

[0316] 带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂的重量的比率在 2 : 1 ~ 1 : 2 范围内的实施例 24、25,在印刷 2k 张后及印刷 70k 张后的长时间内,调色剂的带电量稳定,图像浓度仍高,也没有灰雾的发生。带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂的重量的比率为 5 : 1 的实施例 23,在印刷 2k 张后观察到调色剂带电量的升高,图像浓度稍降低。另外,带正电性的电荷控制剂的重量与带负电性的电荷控制剂的重量的比率为 1 : 5 的实施例 26,在印刷 70k 张后观察到调色剂带电量的降低,与此相伴,在印刷 70k 张后稍出现灰雾。

[0317] 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,上述实施方式从所有方面而言不过是单纯的示例,本发明的范围由权利要求书限定,而不受说明书全文的限定。另外,属于权利要求范围的变形或变更也都包括在本发明的范围内。

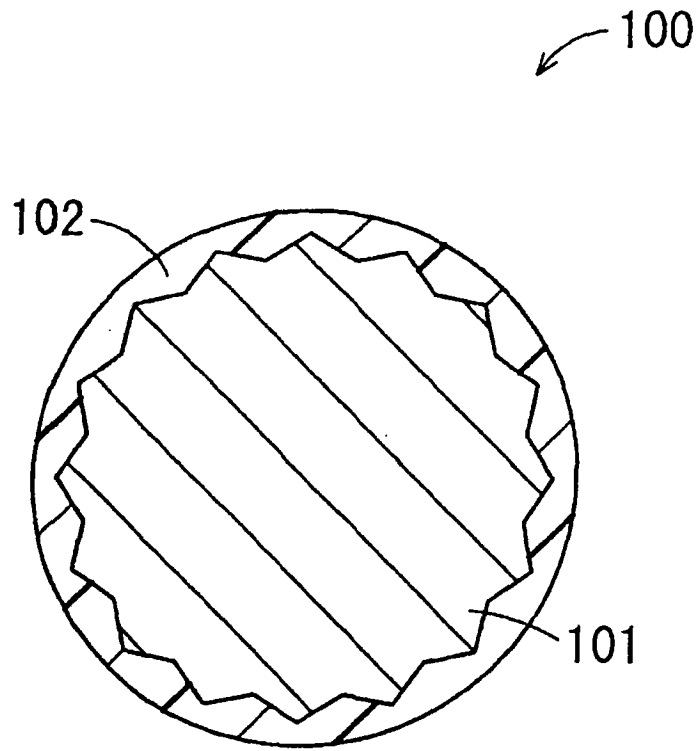


图 1

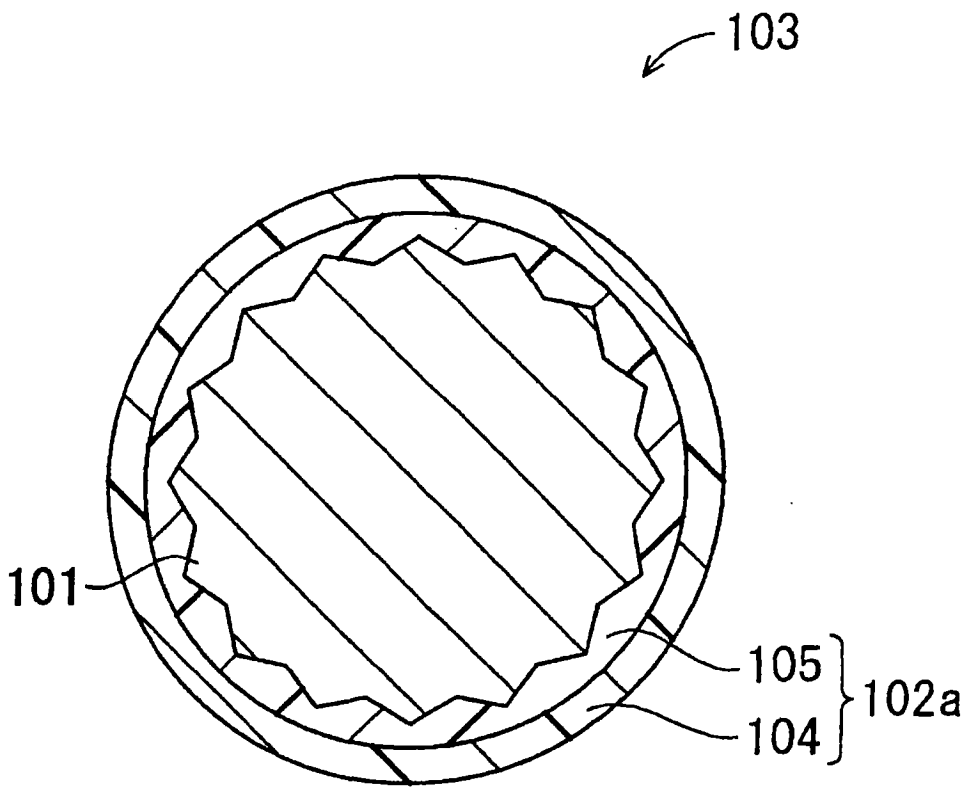


图 2

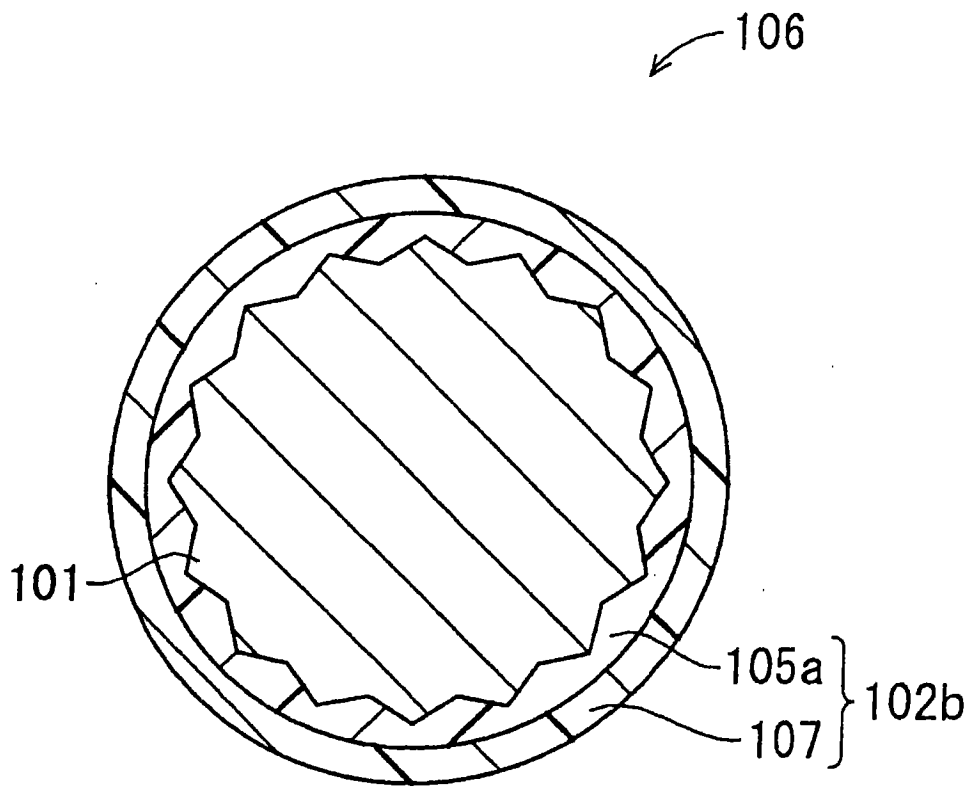


图 3

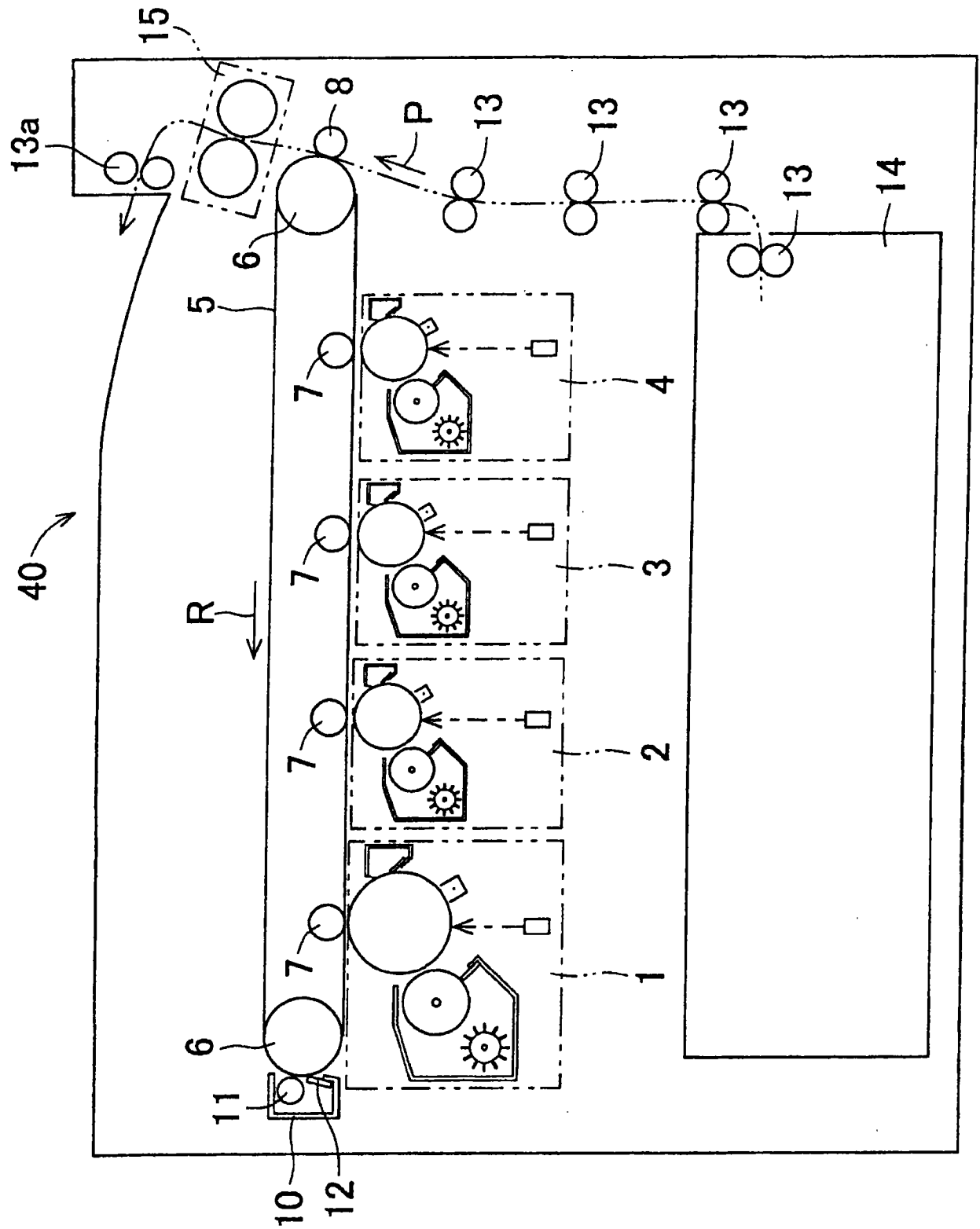


图 4

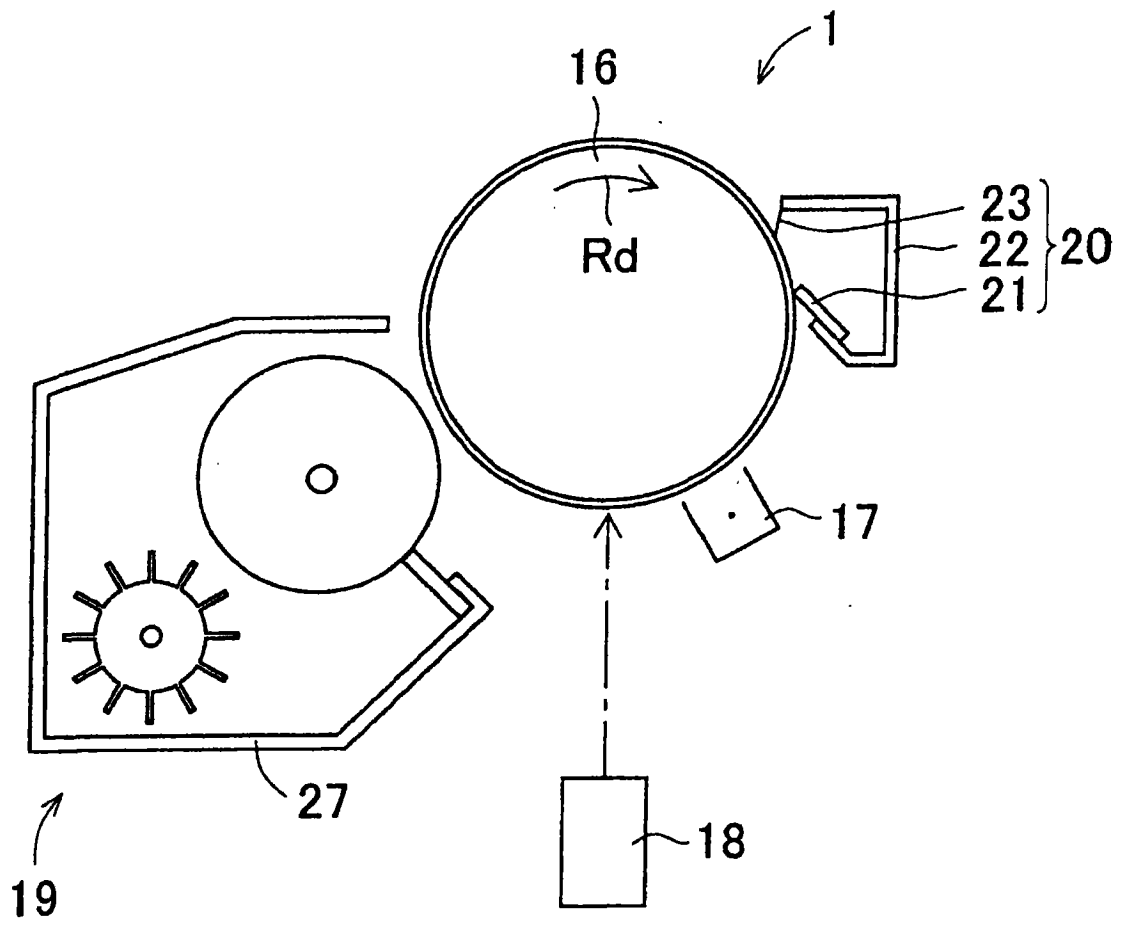


图 5

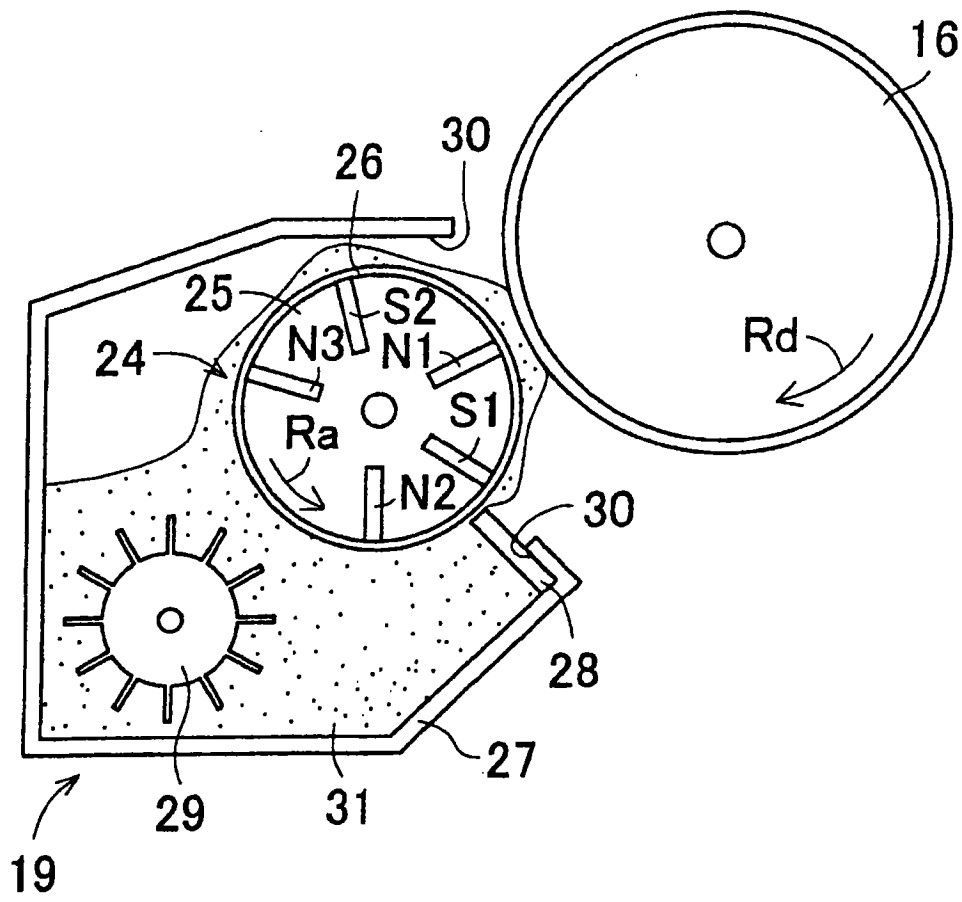


图 6