



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101308339 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200810099597. 4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 05. 16

JP 特开 2006-293320 A, 2006. 10. 26,

(30) 优先权数据

审查员 黄涛

130295/07 2007. 05. 16 JP

(73) 专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

(72) 发明人 法兼义浩 大谷伸二 渡边阳一郎

铃木一己 本多隆浩

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王景刚 杨梧

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006. 01)

G03G 9/09 (2006. 01)

B01J 2/02 (2006. 01)

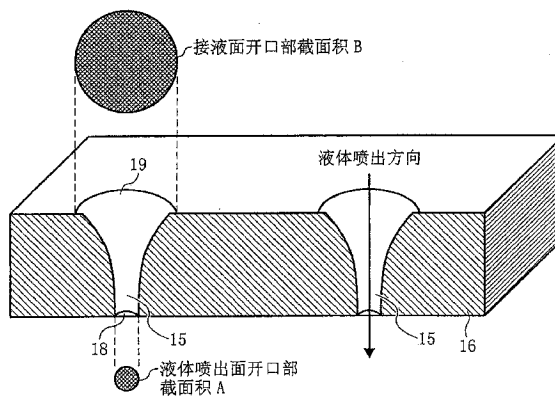
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 7 页

(54) 发明名称

调色剂的制造方法、调色剂的制造装置以及调色剂

(57) 摘要

一种调色剂的制造方法, 其中使用包括形成有多个喷嘴的薄膜以及在使该薄膜振动的电机械发生装置的液滴化装置, 将至少包括树脂以及着色剂的调色剂组成液从所述多个喷嘴周期性地液滴化并使其喷出, 然后使喷出的调色剂组成液液滴固化, 其特征在于, 所述喷嘴的喷出液滴的液滴喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形, 所述液滴喷出开口部的截面积比所述喷嘴的与所述调色剂组成液的接液面开口部的截面积要小。喷出面开口部的最小比调色剂组成物中的固体粒子的直径要大的多, 因此不会由于调色剂闭塞, 从而可以进行效率良好的安定的生产。



1. 一种调色剂的制造方法,其中使用包括形成有多个喷嘴的薄膜以及在使该薄膜振动的电气机械变换装置的液滴化装置,将至少包括树脂以及着色剂的调色剂组成液从所述多个喷嘴周期性地液滴化并使其喷出,然后使喷出的调色剂组成液液滴固化,其特征在于,

所述喷嘴的喷出液滴的液滴喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形,

所述液滴喷出开口部的截面积比所述喷嘴的与所述调色剂组成液的接液面开口部的截面积要小,且

所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为 2 段圆柱形状或所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为削去顶部的圆锥形状。

2. 根据权利要求 1 记载的调色剂的制造方法,其特征在于液体喷出开口部的最小直径为所述调色剂组成液中含有的固态分散微粒子的平均粒径的至少 10 倍。

3. 根据权利要求 1 记载的调色剂的制造方法,所述喷嘴的间距至少为喷嘴的液体的喷出开口部口径的 3 倍。

4. 一种调色剂的制造装置,其中使用包括形成有多个喷嘴的薄膜以及使该薄膜振动的电机机械变换装置的液滴化装置,将至少包括树脂以及着色剂的调色剂组成液从所述多个喷嘴周期性地液滴化并使其喷出,然后使喷出的调色剂组成液液滴固化,从而形成调色剂粒子,其特征在于,

所述喷嘴的喷出液滴的液滴喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形,

所述液滴喷出开口部的截面积比所述喷嘴的与所述调色剂组成液的接液面开口部的截面积要小,且

所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为 2 段圆柱形状或所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为削去顶部的圆锥形状。

5. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于液体喷出开口部的最小直径为所述调色剂组成液中含有的固态分散微粒子的平均粒径的至少 10 倍。

6. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于,所述喷嘴的间距至少为喷嘴的液体的喷出开口部口径的 3 倍。

7. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于,所述液滴化装置为使薄膜在直径方向上无节的模式进行振动的。

8. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于,所述液滴化装置中,所述薄膜的振动频率为 20kHz 以上 2.0MHz 未滿。

9. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于所述液滴化装置中,在电气机械变换装置发出的音压变位量在 10kPa 以上 500kPa 以下的区域配置有所述多个的喷嘴。

10. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于在所述液滴化装置中,在所述多个喷嘴的配置区域中的薄膜的振动方向变位 ΔL 的最大值 ΔL_{max} 和最小值 ΔL_{min} 的比 $R(= \Delta L_{max}/\Delta L_{min})$ 为 2.0 以内的区域内配置有所述多个的喷嘴。

11. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于在所述液滴化装置中,所述薄膜由厚度 5-500 μm 的金属薄膜形成。

12. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于所述液滴化装置具有 2-3000 个的喷嘴。

13. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在于,所述液滴化装置包括将所

述调色剂组成液的液滴干燥固化的溶剂除去部。

14. 根据权利要求 13 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述溶剂除去部是用于在调色剂组成液的喷出方向上流动的干燥气体将液滴进行干燥的。

15. 根据权利要求 14 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述气体为空气或氮。

16. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在於具有对所形成的调色剂粒子进行除电的除电装置。

17. 根据权利要求 16 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述除电装置为照射软 X 线的装置。

18. 根据权利要求 16 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述除电装置位照射等离子体的装置。

19. 根据权利要求 4 记载的调色剂的制造装置,其特征在於具有用气流将所述调色剂粒子进行捕集的调色剂捕集装置。

20. 根据权利要求 19 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述调色剂粒子的捕集是通过使用具有开口径从入口部向着出口部逐渐缩小的锥面的调色剂捕集部而进行的。

21. 根据权利要求 19 记载的调色剂的制造装置,其特征在於所述气流为涡流。

22. 根据权利要求 19 记载的调色剂的制造装置,其特征在於包括接受用气流送来的捕集到的调色剂的滞留部。

23. 根据权利要求 22 记载的调色剂的制造装置,其特征在於其中包括调色剂的捕集装置、调色剂贮藏部、将调色剂捕集装置与调色剂贮藏部连接起来的管部件,其特征在於所述调色剂捕集装置、调色剂滞留装置以及管部件使用导电性材料形成的,并接地。

调色剂的制造方法、调色剂的制造装置以及调色剂

技术领域

[0001] 该发明涉及在电子照相,静电记录,静电印刷等中作为静电荷像显影剂使用的调色剂的制造方法、调色剂的制造装置以及调色剂,特别是涉及调色剂的粒径的单一分散性和生产性的提高。

背景技术

[0002] 在电子照相,静电记录,静电印刷等中对静电荷像进行显影的显影剂,其在显影工程之中,一旦附着在进行静电荷像形成的静电潜像载体等的像载体上,从而使静电荷像可视化。此后,显影剂在转印工程之中被从静电潜像载体转印到转印纸等的转印媒体上。在定影工程之中,显影剂被定影在转印媒体上。将像载体的潜像保持面上形成的静电荷像显影的显影剂,被分类为由载体和调色剂组成的二成分显影剂以及不使用载体的一成分显影剂(磁性调色剂,非磁性调色剂)。这些显影剂都是公知的。

[0003] 现在,在电子照相、静电记录以及静电印刷等中使用的干式调色剂,是将苯乙烯类树脂以及聚酯类树脂等的调色剂粘结剂与着色剂等一同进行熔融混炼后,进行微粉碎而得到的物质被称作粉碎型调色剂,该调色剂被广泛的使用。

[0004] 另外,最近,悬浊聚合法或乳化聚合凝集法的调色剂制造法,即所谓聚合型调色剂被加以研究。另外,被叫做聚合物溶解悬浊法的伴随着体积收缩的制造方法在专利文献1中也有公开。该制造方法是将调色剂材料在低沸点有机溶媒等的挥发性溶剂中分散,溶解,将它们在有分散剂的存在下在水基媒体中乳化,液滴化后将挥发性溶剂除去。该方法,与悬浊聚合法,乳化聚合凝集法不同,可使用的树脂的种类多,特别是在要求透明性以及定影后的图像部的平滑性的全色方法中可以使用有用的聚酯树脂这一点上,颇具优点。

[0005] 但是,上述聚合型调色剂之中,是以水基媒体中的分散剂的使用为前提的。由此,有损调色剂的带电特性的分散剂会在调色剂表面上残存,从而有损于环境安定性。如要这些分散剂除去,需要非常大量的洗涤水,由此不能说该制造方法是一种令人满足的方法。

[0006] 该使用水基媒体的调色剂的制造方法,如专利文献2表示的那样,是已知的喷雾干燥法。该制造方法,是将调色剂组分的熔融液或调色剂组成的溶解液,用各种喷雾器使其微粒子化而喷出,从而得到干燥的粒子。但是,用喷雾造粒法得到的粒子比较粗大,另外,粒径分布也宽,调色剂易于老化。

[0007] 对此,专利文献3记载的调色剂的制造方法,是向含有树脂和着色剂的流动性的调色剂组合物施加压电脉冲,使其从喷嘴喷向固化部,从而形成微小液滴。在固化部,对微小液滴进行干燥固化,形成调色剂粒子。另外,专利文献4记载的制造方法,将压电脉冲用音响透镜进行收敛,用收敛的音响脉冲使调色剂组合物从喷嘴喷向固化部,形成微小液滴,干燥固化,从而得到调色剂粒子。

[0008] 另外,专利文献5记载的制造方法,是使含有树脂和着色剂的流动性的调色剂组合物以一定的频率进行振动,从而从喷嘴喷出,形成微小液滴,使该微小液滴干燥固化,形成调色剂粒子。

[0009] 【专利文献 1】特开平 7-152202 号公报

[0010] 【专利文献 2】特公昭 57-201248 号公报

[0011] 【专利文献 3】专利第 3786034 号公报

[0012] 【专利文献 4】专利第 3786035 号公报

[0013] 【专利文献 5】特开 2006-293320 号

[0014] 专利文献 3、专利文献 4 以及专利文献 5 记载调色剂的制造方法之中,作为原料使用的调色剂组合物为高粘度并含有微粒子。因此,微小液滴喷出的喷嘴的周围会有调色剂组合物附着,从而使喷嘴径变小,从而,会发生微小液滴的直径的变动,或频繁发生堵塞。通常的油墨喷射记录装置等的民用品的喷嘴的场合,一般是隔一定的时间就要进行维护,以防止堵塞以及使堵塞的喷嘴恢复正常。但是调色剂微粉进行大量生产时,喷嘴堵塞时制造装置就要停止加以维护,但是这在生产效率性来看是不好的。另外,使高粘度的调色剂组合物喷出的喷嘴的堵塞发生的频度与油墨喷射记录装置等相比,其数量要多得多。

[0015] 另外,为了对调色剂进行大量生产,有必要将多个喷嘴设置在一个调色剂组合物的滞留部中。该大量的喷嘴中,如一部分的喷嘴堵塞,也会影响与同一储溜部相接的其他的喷嘴的喷射特性,从而调色剂的粒子尺寸就会变得不均匀。

[0016] 该发明就是,解决上述问题,增强调色剂的安定生产性。进一步,在流动性以及带电特性等特性值上,本发明的方法与现有的制造方法相比,变化的幅度也少。因此,本发明的目的是提供了一种可以安定生产具有均一的粒子尺寸的调色剂的制造方法、调色剂的制造装置以及由此而制造的调色剂。

发明内容

[0017] 1. 一种调色剂的制造方法,其中使用包括形成有多个喷嘴的薄膜以及在使该薄膜振动的电气机械发生装置的液滴化装置,将至少包括树脂以及着色剂的调色剂组成液从所述多个喷嘴周期性地液滴化并使其喷出,然后使喷出的调色剂组成液液滴固化,其特征在于,

[0018] 所述喷嘴的喷出液滴的液滴喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形,

[0019] 所述液滴喷出开口部的截面积比所述喷嘴的与所述调色剂组成液的接液面开口部的截面积要小。

[0020] 2. 根据上述 1 记载的调色剂的制造方法,其特征在于液体喷出开口部的最小直径为所述调色剂组成液中含有的固态分散微粒子的平均粒径的至少 10 倍。

[0021] 3. 根据上述 1 或 2 记载的调色剂的制造方法,其特征在于所述喷嘴的液体喷出方向上的形状为从接液面到液体喷出面逐渐缩小的尖端变细形状。

[0022] 4. 根据上述 1 或 2 记载的调色剂的制造方法,其特征在于所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为 2 段圆柱或削去顶部的圆锥形状。

[0023] 5. 根据上述 1-4 的任一项记载的调色剂的制造方法,所述喷嘴的间距至少为喷嘴的液体的喷出开口部口径的 3 倍。

[0024] 6. 一种调色剂的制造装置,其中使用包括形成有多个喷嘴的薄膜以及使该薄膜振动的电机械发生装置的液滴化装置,将至少包括树脂以及着色剂的调色剂组成液从所述多个喷嘴周期性地液滴化并使其喷出,然后使喷出的调色剂组成液液滴固化,其特征在于,

- [0025] 所述喷嘴的喷出液滴的液滴喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形，
- [0026] 所述液滴喷出开口部的截面积比所述喷嘴的与所述调色剂组成液的接液面开口部的截面积要小。
- [0027] 7. 根据上述 6 记载的调色剂的制造方法，其特征在于液体喷出开口部的最小直径为所述调色剂组成液中含有的固态分散微粒子的平均粒径的至少 10 倍。
- [0028] 8. 根据上述 6 或 7 记载的调色剂的制造方法，其特征在于所述喷嘴的液体喷出方向上的形状为从接液面到液体喷出面的逐渐缩小的尖端变细的形状。
- [0029] 9. 根据上述 6 或 7 记载的调色剂的制造方法，其特征在于所述喷嘴的液体喷出方向上的从接液面到液体喷出面的形状为 2 段圆柱或削去顶部的圆锥形状。
- [0030] 10. 根据上述 6-9 的任一项记载的调色剂的制造方法，其特征在于，所述喷嘴的间距至少为喷嘴的液体的喷出开口部口径的 3 倍。
- [0031] 11. 根据上述 6-10 的任一项记载的调色剂的制造方法，其特征在于，所述液滴化装置为使薄膜在直径方向上无节的模式进行振动的。
- [0032] 12. 根据上述 6-11 的任一项记载的调色剂的制造方法，其特征在于，所述液滴化装置中，所述薄膜的振动频率为 20kHz 以上 2.0MHz 未満。
- [0033] 13. 根据上述 6-12 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述液滴化装置中，在电气机械变换装置发出的音压变位量在 10kPa 以上 500kPa 以下的区域配置有所述多个的喷嘴。
- [0034] 14. 根据上述 6-13 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于在所述液滴化装置中，在所述多个喷嘴的配置区域中的薄膜的振动方向变位 ΔL 的最大值 ΔL_{\max} 和最小值 ΔL_{\min} 的比 $R (= \Delta L_{\max} / \Delta L_{\min})$ 为 2.0 以内的区域内配置有所述多个的喷嘴。
- [0035] 15. 根据上述 6-14 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于在所述液滴化装置中，所述薄膜由厚度 5-500 μm 的金属薄膜形成。
- [0036] 16. 根据上述 6-15 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述液滴化装置具有 2-3000 个的喷嘴。
- [0037] 17. 根据上述 6-15 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于，所述液滴化装置包括将所述调色剂组成液的液滴干燥固化的溶剂除去部。
- [0038] 18. 根据上述 17 记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述溶剂除去部是用在调色剂组成液的喷出方向上流动的干燥气体将液滴进行干燥的。
- [0039] 19. 根据上述 18 记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述气体为空气或氮。
- [0040] 20. 根据上述 6-19 的任一项记载的调色剂的制造装置，其特征在于具有对由所述粒子形成装置形成的调色剂粒子进行除电的除电装置。
- [0041] 21. 根据上述 20 记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述除电装置为照射软 X 线的装置。
- [0042] 22. 根据上述 20 记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述除电装置位照射等离子体的装置。
- [0043] 23. 根据上述 6-22 记载的调色剂的制造装置，其特征在于具有用气流将所述调色剂粒子进行捕集的调色剂捕集装置。
- [0044] 24. 根据上述 23 记载的调色剂的制造装置，其特征在于所述调色剂粒子的捕集是

通过使用具有开口径从入口部向着出口部逐渐缩小的锥面的调色剂捕集部而进行的。

[0045] 25. 根据上述 23 或 24 记载的调色剂的制造装置,其特征在于所述气流为涡流。

[0046] 26. 根据上述 23-25 的任一项记载的调色剂的制造装置,其特征在于包括接受用气流送来的捕集到的调色剂的滞留部。

[0047] 27. 根据上述 26 记载的调色剂的制造装置,其特征在于其中包括调色剂的捕集装置、调色剂贮藏部、将调色剂捕集装置与调色剂贮藏部连接起来的管部件,其特征在于所述调色剂捕集装置、调色剂滞留装置以及管部件使用导电性材料形成的,并接地。

[0048] 28. 一种调色剂,其特征在于其是根据上述 6-27 的任一项的记载的制造装置制造的。

[0049] 29. 根据上述 28 记载的调色剂,其特征在于该调色剂的粒度分布(重量平均粒径/个数平均粒径)为 1.00-1.15。

[0050] 30. 根据上述 28 或 29 记载的调色剂,其特征在于该调色剂的重量平均粒径为 1-20 μm 。

[0051] 【发明的效果】

[0052]

[0053] 本发明的调色剂的制造方法和制造装置,是包括将形成有多个喷嘴的薄膜以及在该薄膜的周围配置的使薄膜振动的电·机械变换装置的液滴化装置。通过使用该装置,调色剂组成液被液滴化而喷出,可以得到现今未有的具有粒径的单一分散性的调色剂。

[0054]

[0055] 另外,薄膜上形成的喷嘴的形状,是液体喷出开口部的截面形状为圆形或椭圆形,液体喷出开口部的截面积比接触液面的开口部的截面积要小,另外,液体喷出开口部的最小口径要比调色剂组成液中的固体分散微粒子的粒径要大的多,所以不会造成调色剂堵塞,可以进行效率良好的安定的调色剂生产。

[0056]

[0057] 进一步,由于制造的调色剂为具有粒径的单一分散性的粒子,由此,流动性以及带电特性等的多个特性值之中,与现有的制造方法相比完全没有变动或变动非常少。所以,如将其用作电子照相,静电记录,静电印刷等中的静电荷像显影剂的话,可以安定地得到优良的图像。

附图说明

[0058]

[0059] 图 1 为本发明调色剂的制造装置的概略结构图。

[0060] 图 2 为液滴喷射单元的配置图。

[0061] 图 3 为表示液滴喷射单元的侧面截面图。

[0062] 图 4 为液滴喷射单元的下面图。

[0063] 图 5 为表示喷嘴的形状的部分截面图。

[0064] 图 6A,图 6B 为表示喷嘴的另一形状的部分截面图。

[0065] 图 7A,图 7B 为表示在薄膜上形成的喷嘴以及薄膜振动状态的模式图。

[0066] 图 8 是表示薄膜的振动状态的波形图。

[0067] 图 9A, 图 9B 是表示薄膜的另一振动状态的波形图。

[0068] 图 10 是表示薄膜的另一形状的模式图。

[0069] 图 11A, 图 11B 是表示由于薄板的振动而从喷嘴喷出的液滴的模式图。

具体实施方式

[0070] 图 1 是本发明的调色剂制造装置的概略结构图。如该图所示, 调色剂制造装置 1 包括, 具有液滴化装置以及具有滞留部的液滴喷射单元 2; 液滴喷射单元 2 在其上方配置, 并将从液滴喷射单元 2 喷出的液滴化的调色剂组成液的液滴固化而形成调色剂粒子的粒子形成部 3; 将粒子形成部 3 形成的调色剂粒子 T 进行捕集的调色剂捕集部 4; 将捕集的调色剂加以存储的调色剂滞留部 5; 将调色剂组成液加以收存的原料收存部 6; 将原料收存部 6 收存的调色剂组成液向液滴喷射单元 2 供给的具有供给泵 71 的配管 7。

[0071] 在此, 表示了配置有一个液滴喷射单元 2 的场合, 但是优选如图 2 表示的那样将多个, 例如从控制性的观点来看, 将 100-1,000 个液滴喷射单元 2 在构成粒子形成部 3 的干燥塔存储部的上部面 3A 上并列配置。在该场合, 各液滴喷射单元 2 以配管 7 为媒介与原料收存部 6 连结, 从而使调色剂组成液得以供给。该调色剂组成液的供给, 是利用液滴喷射单元 2 形成的液滴化现象自动地进行供给, 另外, 在装置运转时, 也可以辅助性地用泵来进行液体的供给。

[0072] 液滴喷射单元 2, 如图 3 的侧面截面图和图 4 的下面图表示的那样, 包括: 将至少含有树脂以及着色剂的调色剂组合物分散或溶解的调色剂组成液 10 进行液滴化从而喷出的液滴化装置 11; 以及形成向该液滴化装置 11 供给调色剂组成液 10 的存储部 (液流路) 12 的流路部件 13。

[0073] 液滴化装置 11 包括: 在流路部件 13 处配置的与存储部 12 邻接的形成多个喷嘴 (喷出口) 15 的薄膜 16; 在该薄膜 16 的周围配置的, 使薄膜 16 振动的园环状的, 为机械振动装置的电力机械变换装置 17。薄膜 16 周围被用焊接或用难溶于调色剂组成液 10 的树脂粘结材料接着固定在流路部件 13 上。另外, 园环状的电气机械变换装置 17 也被用焊接或用难溶于调色剂组成液 10 的树脂粘结材料接着固定在薄膜 16 上。该电力机械变换装置 17 以引线等为媒介与没有标出的驱动回路相连, 从而被施加电压。

[0074] 薄膜 16, 由厚度 5-500 μm 的金属板形成, 由该薄膜 16 形成的喷嘴 15, 如图 5 的截面图表示的那样, 液体喷出面开口部 18 的截面积 A 比喷嘴的接液面开口部 19 的截面积 B 要小, 优选从截面积 B 到截面积 A 的逐渐缩小的先端尖细的喷嘴。这是为了使调色剂组成液 10 可以没有沉淀地喷出, 而不发生固体微粒子的堵塞。另外, 图 6A 的截面图表示的那样, 喷嘴 15 是用 2 段的园柱形状形成的以及, 图 6B 表示的那样, 也可以为削去顶端的园錐形状, 由此可以减轻流体阻力, 这在喷出高粘度的调色剂组成液 10 时, 是优选的。作为在调色剂的组合物 1 的成分中含有的微粒子, 为有机颜料、无机颜料、脱模剂等, 平均粒径为 100nm-200nm。为了防止该微粒子造成的堵塞、喷嘴 15 的液喷出面开口部 18 的开口径优选为微粒子的平均粒径的 10 倍以上, 即 2 μm 以上。另外, 喷嘴 15 的间隔优选喷嘴的液喷出面开口部 18 的开口径的 3.0 倍以上, 对于防止喷出后的液滴的结合是优选的。另外, 喷嘴 15 的开口径, 在开口为园的场合, 是指直径, 在开口为椭园的场合, 是指短径。另外, 多个喷嘴 15 的个数, 优选 2 个-3000 个。

[0075] 作为电气机械变换装置 17, 只要以一定的频率使薄膜 16 进行确实的振动即可, 而不需要特别的限制, 例如, 优选可以激励起双压电位晶片型的扰振动的压电体。作为压电体, 例如, 可以为钛酸锆酸铅 (PZT) 等的压电陶瓷, 但是一般由于变位量小, 层叠使用的情况为多。另外, 可以例举聚 1,1- 二氟代乙烯 (PVDF) 等的压电高分子以及, 水晶, LiNbO_3 , LiTaO_3 , KNbO_3 等的单晶等。

[0076] 向滞留部 12 供给调色剂组成液 10 的液供给管 20 以及气泡排出用的气泡排出管 21 分别至少在 1 处与流路部件 13 相连。液滴喷射单元 2 位于粒子形成部 3 的干燥塔存储部的上部面 3A 上。另外, 也可设置为在粒子形成部 3 的侧面壁或底部设置液滴喷射单元 2 的结构。

[0077] 对由液滴化装置 11 而得到液滴的原理, 参照图 7 进行说明。液滴化装置 11, 在薄膜 16, 作为机械振动装置的电气机械变换装置 17 是在周围以园环状而形成的, 由此, 在比较大的面积例如直径 1mm 以上的领域中, 有多个的喷嘴 15 被配置, 由这些多个的喷嘴 15, 液滴可被安定地形成, 喷出。该液滴化装置 11, 图 7A, 图 7B 表示的那样的单纯园形薄膜 16 的周边部 16A 被固定的场合, 该园形薄膜 16 被施加振动时, 基本振动是以周边为节, 如图 8 表示的那样, 在园形薄膜 16 的中心, 振动变位 ΔL 为最大变位 (位移) ΔL_{max} , 薄膜在振动方向上进行周期性的上下振动。因此, 如图 8 表示的那样, 优选园形薄膜 16 的周边为节, 直径方向 (径方向) 上, 以无节的振动模式进行振动。另外, 使园形薄膜 16 振动的场合, 如图 9A 和图 b 表示的那样, 已知存在有更高次的振动模式。在这些模式中, 优选园形薄膜 16 内存在同心园状的 1 个或多个节, 实质上为在径方向上进行对称的变形。另外, 如图 10 表示的那样, 园形薄膜 16 的中心部作成凸状, 由此, 可以控制液滴的行进方向, 且可对振动振幅量进行调整。

[0078] 在此, 由于园形薄膜 16 的振动, 园形薄膜 16 中设置的多个的喷嘴 15 近傍的调色剂组成液 10 上, 就会发生与园形薄膜 16 的振动速度 V_m 成比例的声压 P_a 。该声压 P_a , 作为调色剂组成液 10 的放射阻抗 Z_r 的反作用而生成, 声压 P_{ac} , 为放射阻抗 Z_r 和膜振动速度 V_m 的积, 可用下列 (1) 式来表示。

$$[0079] \quad P_a(r, t) = Z_r \cdot V_m(r, t) \quad (1)$$

[0080] 薄膜 16 的振动速度 V_m , 由于随着时间的进行而进行周期的变动, 所以是时间 t 的函数, 例如正弦波形, 矩形波形等, 可以形成各种周期运动。另外, 如上述, 在薄膜 16 的各部位, 振动方向的振动变位不同, 振动速度 V_m , 也是薄膜 16 上的位置座标的函数。优选的薄膜的振动形态, 如上述, 为径方向对称的变形形态, 所以实质上, 为半径 r 的函数。

[0081] 以上述那样, 对于具有分布的薄膜 16 的振动变位速度, 发生与其成正比的声压 P_a , 与声压 P_a 的周期的变化相对应, 调色剂组成液 10 向气相喷出。由此, 向气相进行的周期性的喷出的调色剂组成液 10, 由于液相和气相之间的表面张力差而形成球体, 液滴化周期发生, 调色剂组成液 10 被从多个喷嘴 15 液滴化而喷出。该样子被模式化地表示在图 11。通过对在薄膜 16 的周围配置的电气机械变换装置 17 施加挠振动, 薄膜 16, 如图 11A 表示的那样被挠向与存储部 12 侧相反的一侧, 以及图 11b 表示的那样, 被挠向存储部 12 侧。薄膜在这两者之间振动。其结果, 由于薄膜 16 的振动, 调色剂组成液 10 被液滴化, 液滴 23 被喷出。

[0082] 在此, 使液滴化成为可能的薄膜 16 的振动频率, 优选为 20kHz-2.0MHz 的领域, 更

优选 50kHz-500kHz 的范围。20kHz 以上的振动周期的场合,由于液体的励振,调色剂组成液 10 中的颜料以及蜡等的微粒子的分散可以得到促进。另外,声压 Pa 的变位量 10kPa 以上的场合,微粒子分散促进作用会更适宜地发生。在该场合,薄膜 16 的多个的喷嘴 15 形成的领域中的振动变位越大,形成的液滴的直径就会变得越大,振动变位小的场合,会形成小滴或不液滴化。这样,为了减少多个的喷嘴 15 被形成的领域中的液滴尺寸的不均匀,就有必要将多个的喷嘴 15 配置在薄膜 16 的振动变位最适的位置。

[0083] 根据实验,图 8 和图 9A,图 9B 表示的电气机械变换装置 17 发生的薄膜 16 的多个的喷嘴 15 被形成的领域中的薄膜 16 的振动方向变位 ΔL 的最大值 ΔL_{max} 和最小值 ΔL_{min} 的比 $R = \Delta L_{max} / \Delta L_{min}$ 在 2.0 以内的领域内配置多个的喷嘴 15,就可以将液滴尺寸的不均匀度保持在可以提供高图像质量的图像的区域。

[0084] 进一步,液滴尺寸的(直径)的不均匀的主要原因,可以例举卫星粒子(主要是,形成的液滴的约 10 分之 1 的直径的粒子)的发生。与此相比,声压超过 500kPa 的条件之中,卫星粒子发生,与主粒子相比,较小的粒子发生得很多。在该场合,将调色剂组成液的条件加以变更,进行实验,在粘度 20mPas 以下,表面张力 20-75mN/m 的区域之中,卫星粒子的发生开始区域相同,上述声压 Pa 的变位量优选为 101Pa-500kPa,更优选 100kPa 以下。声压 Pa 的变位量处在该范围内的薄膜 16 的区域内的多个的喷嘴 15 的配置,可以抑制卫星粒子的发生。

[0085] 接着,对用该调色剂的制造装置 1 进行的调色剂的制造工程的概要进行说明。向液滴喷射单元 2 的存储部 12 中供给至少包括树脂以及着色剂的调色剂组合物进行分散或溶解,得到调色剂组成液 10 的场合,如对液滴化装置 11 的电气机械变换装置 17 施加所要的驱动频率的驱动波形,由此电气机械变换装置 17 的挠振动就会发生,通过该电气机械变换装置 17 的挠振动,薄膜 16 周期的振动,如图 1 表示的那样,通过该薄膜 16 的振动,从多个的喷嘴 15,调色剂组成液周期地被液滴化,作为液滴 23 向作为溶媒除去部的粒子形成部 3 内喷出。该时,由于在液滴喷射单元 2 的液滴化装置 11 上设有多个的喷嘴 15,多个的液滴化调色剂组成液 10 的液滴 23 被连续地多数喷出,由此,与使用现有的液体喷头将调色剂组成液滴下而进行调色剂制造场合相比,调色剂的生产效率可以得到飞跃性的提高。

[0086] 向粒子形成部 3 内喷出的液滴 23,在粒子形成部 3 内,与液滴 23 的飞翔方向同方向流动的干燥气体 24 一边将液滴进行搬送,一边将溶媒除去,从而使调色剂粒子 25 形成。该干燥气体 14 为,大气压下的露点温度为负 10°C 以下的状态的气体。干燥气体 14,只要是能将液滴 23 加以干燥的气体即可,例如,可以使用空气,氮气体等。在粒子形成部 3 形成调色剂粒子 25,在下游侧,调色剂被捕集部 4 捕集,介于没有图示的管,被送到调色剂滞留部 5 并加以储留。作为该调色剂捕集部 4 的截面形状,开口径从入口部(液体喷射单元 2 侧),向着出口部逐渐缩小的锥面的形状,调色剂粒子 25 从调色剂捕集部 4 的出口部,被干燥气体 24 的气流移送到调色剂滞留部 5。在此,从调色剂捕集部 4,调色剂粒子 25 被压送到调色剂滞留部 5,或者从调色剂滞留部 5 侧,对调色剂粒子 25 进行吸引。另外,作为干燥气体 24 的气流,从离心力发生,从而确实将调色剂粒子 25 进行移送这一点来看,优选涡流。另外,调色剂捕集部 4 和没有图示的管,调色剂滞留部 5,是用导电性的材料形成的,且为,优选他们接地。进一步,该制造装置 1 优选防爆规格。在调色剂捕集部 4 的入口部,粒子形成部 4 形成的调色剂粒子的电荷暂时被中和,为了防止调色剂粒子在调色剂捕集部 4 的壁面上附

着,配置有除电装置 41。作为该除电装置 41,为对调色剂粒子进行软 X 线照射的软 X 线照射装置或对调色剂粒子进行等离子照射的等离子照射装置。

[0087] 另外,下面的那样的结构也可以。例如,将调色剂组成液 10 的液滴 23 在一个冷却部中进行干燥,从而形成调色剂粒子 25。另外,也可将调色剂组成液 10 的液滴 23 在搬送路内通过,由此调色剂粒子 25 被形成,该调色剂粒子 25 的电荷由除电器暂时中和后,将该调色剂粒子 25 在捕集部 4 进行捕集。该场合的除电使用软 X 线照射或等离子照射而进行的。

[0088] 这样,由多个的喷嘴 15 形成的薄膜 16 以及在该薄膜的周围配置的使薄膜 16 振动的园环状的电气机械变换装置 17 构成的液滴喷射单元 2,可以将调色剂组成液 10 进行液滴化从而喷出,由此可以将调色剂粒子 25 进行效率良好的生产,进一步,可以得到具有至今没有的粒径的单一分散性的调色剂粒子 25。另外,液喷出面开口部 18 的截面积 A 与喷嘴的接液面开口部 19 中的截面积 B 小,由此,调色剂组成液 10 中含有的固体分散微粒子的平均粒径的 10 倍以上,所以高粘度且为含固体微粒子的调色剂组成液 10 可以被连续安定地喷出。

[0089] 接着,对本发明的调色剂进行说明。本发明的调色剂,为用调色剂的制造装置 1 的调色剂制造方法制造调色剂,由此,可以得到粒径分布单分散的调色剂。具体地说,作为调色剂的粒径分布(重量平均粒径/数平均粒径),优选 1.00-1.15 的范围。另外,作为重量平均粒径优选 1-20 μm 的范围内。另外,调色剂的制造装置 1 制造的调色剂,由于静电排斥效果,容易被气流再分散,即可以使其浮游。由此,即时不使用现有的电子照相方式利用的那样的搬送装置,在到达显影区域之前,可容易地进行调色剂的搬送。即,微弱的气流也有充分的搬送性,用简单的气泵就可以将调色剂搬送到显影区域,因而可以原封不动地进行显影。显影为所谓的粉末云显影,由于不会产生由气流而造成的图像形成的不稳定,所以可以进行极为良好的静电潜像的显影。另外,本发明的调色剂,在现有的显影方式中也可完全毫无问题地适用。这时载体以及显影套筒等的部件,仅作为调色剂搬送装置使用,所以完全可以不象以往的技术那样,要考虑进行功能分担而进行摩擦带电。因此材料选择的自由度增大,可以使用耐久的便宜的材料,从而使成本的低减。

[0090] 接着,对本发明使用的作为调色剂材料的调色剂组成液 10 进行说明。作为调色剂材料,可以使用与现有的电子照相用调色剂相同的物质。即,将苯乙烯丙烯酸类树脂,聚酯类树脂,聚醇类树脂,环氧类树脂等的调色剂粘结剂在各种有机溶媒中溶解,将着色剂分散,且将脱模剂分散或溶解,将该液体用调色剂的制造装置 1 以微小液滴进行干燥固化,由此可以达成作为目的的调色剂粒子 25 的制作。另外,将上述材料热熔融混炼,将得到的混炼物用各种溶媒进行一次溶解或分散的液体用调色剂的制造装置 1 以微小液滴进行干燥固化,由此也可以得到作为目的物的调色剂。

[0091] 作为该调色剂用材料,至少含有树脂和着色剂,根据需要可以含有载体,蜡等的其他的成分。作为树脂,至少可以例举粘结树脂。作为该粘结树脂,没有特别的限制,可以从通常使用的树脂中进行适宜选择使用,例如可以例举苯乙烯类单体、丙烯酸类单体、甲基丙烯酸类单体等的乙烯基聚合物;这些的单体的均聚物或 2 种类以上组成的共聚合物,例如聚酯类聚合物,聚醇树脂,苯酚树脂,硅氧烷树脂,聚尿烷树脂,聚酰胺树脂,呋喃树脂,环氧树脂,二甲苯树脂,萘烯树脂,香豆酮茛树脂,聚碳酸酯树脂,石油类树脂等。

[0092] 作为苯乙烯类单体,例如,苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、

p- 苯基苯乙烯、p- 乙基苯乙烯、2,4- 二甲基苯乙烯、p-n- 戊基苯乙烯、p- 叔 - 丁基苯乙烯、p-n- 己基苯乙烯、p-n- 辛基苯乙烯、p-n- 壬基苯乙烯、p-n- 癸基苯乙烯、p-n- 十一碳烷基苯乙烯、p- 甲氧基苯乙烯、p- 氯基苯乙烯、3,4- 二氯基苯乙烯、m- 硝基苯乙烯、o- 硝基苯乙烯、p- 硝基苯乙烯等的苯乙烯或其衍生物等。

[0093] 作为丙烯酸类单体,例如,丙烯酸、或者丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸 n- 丁基酯、丙烯酸异丁基酯、丙烯酸酸 n- 辛酯、丙烯酸 n- 十一碳烷基酯、丙烯酸酸 2- 乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸 2- 氯乙基酯、丙烯酸苯基酯等的丙烯酸或其酯类等。

[0094] 作为甲基丙烯酸类单体,例如,甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸 n- 丁基酯、甲基丙烯酸异丁基酯、甲基丙烯酸 n- 辛酯、甲基丙烯酸 n- 十一碳烷基酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯等的甲基丙烯酸或其酯类等。

[0095] 作为形成上述乙烯基聚合物或共聚物的其他的单体的例子,可以例举以下的(1)-(18)。(1) 乙烯,丙烯,丁烯,异丁烯等的单烯烃类;(2) 丁二烯,异戊二烯等的聚二烯类;(3) 氯代乙烯,氯代偏乙烯,溴代乙烯基,氟代乙烯基等的卤代乙烯基类;(4) 乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,安息香酸乙烯基酯等的乙烯基酯类;(5) 乙烯基甲基醚,乙烯基乙基醚,乙烯基异丁基醚等的乙烯基醚类;(6) 乙烯基甲基酮,乙烯基己酮,甲基异丙烯基酮等的乙烯基酮类;(7) N- 乙烯基吡咯, N- 乙烯基咪唑, N- 乙烯基吡咯烷酮等的 N- 乙烯基化合物;(8), 乙烯基萘类;(9) 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 丙烯酸酰胺等的丙烯酸酸或者甲基丙烯酸衍生物等;(10) 马来酸, 柠康酸, 衣康酸, 链烯基琥珀酸, 富马酸, 中康酸等的不饱和二元酸;(11) 马来酸酐, 柠康酸酐, 衣康酸酐, 链烯基琥珀酸酐等的不饱和二元酸酐;(12) 马来酸单甲基酯, 马来酸单乙基酯, 马来酸单丁基酯, 柠康酸单甲基酯, 柠康酸单乙基酯, 柠康酸单丁基酯, 衣康酸单甲基酯, 链烯基琥珀酸单甲基酯, 富马酸单甲基酯, 中康酸单甲基酯等的不饱和二元酸的单酯;(13) 马来酸二甲基酯, 富马酸二甲基酯等的不饱和二元酸酯;(14) 巴豆酸、肉桂酸等的 α , β - 不饱和酸;(15) 巴豆酸酐, 肉桂酸酐等的 α , β - 不饱和酸酐;(16) 该 α , β - 不饱和酸和低级脂肪酸的酐, 链烯基丙二酸酐, 链烯基谷氨酸酐, 链烯基己二酸酐, 这些的酸酐以及这些的单酯等的具有羧基的单体;(17) 丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 甲基丙烯酸 2- 羟基乙基酯, 丙烯酸 2- 羟基丙基甲基酯等的丙烯酸或甲基丙烯酸羟基烷基酯类;(18) 4-(1- 羟基 1- 甲基丁基) 苯乙烯, 4-(1- 羟基 1- 甲基己基) 苯乙烯等的有羟基单体。

[0096] 另外, 调色剂中的作为粘结树脂的乙烯基聚合物或共聚物, 也可以是用具有乙烯基 2 个以上的交联剂进行交联得到的交联结构。在该场合, 作为使用的交联剂, 可以例举芳香族二乙烯基化合物, 例如二乙烯基苯, 二乙烯基萘等; 烷基链连接二丙烯酸酯化合物类, 例如, 乙二醇二丙烯酸酯, 1,3- 丁二醇二丙烯酸酯, 1,4- 丁烷二醇二丙烯酸酯, 1,5- 戊烷二醇二丙烯酸酯, 1,6- 己二醇二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 将这些的化合物的丙烯酸用甲基丙烯酸代替的化合物等。作为含有醚键的用烷基链连接的二丙烯酸酯化合物类, 例如二甘醇二丙烯酸酯, 三甘醇二丙烯酸酯, 四乙二醇二丙烯酸酯, 聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯, 聚乙二醇 #600 二丙烯酸酯, 二丙二醇二丙烯酸酯, 这些的化合物的丙烯酸用甲基丙

烯酸代替的物质等。

[0097] 其他,可以用含有芳香族基以及醚键的链连接起来的二丙烯酸酯化合物,二甲基丙烯酸酯化合物。作为聚酯型二丙烯酸酯类,例如,有(商品名)MANDA(日本化药公司制)。

[0098] 作为多官能的交联剂,季戊四醇三丙烯酸酯,三甲羟基乙烷三丙烯酸酯,三甲羟基丙烷三丙烯酸酯,四甲羟基甲烷四丙烯酸酯,低聚酯丙烯酸酯以及以上的化合物的丙烯酸用甲基丙烯酸代替的物质,三芳氰尿酸酯,三芳偏苯三酸酯等。这些的交联剂的量,对于其他的单体成分 100 重量份,优选 0.01-10 重量份,更优选 0.03-5 重量份。这些的交联性单体中,调色剂用树脂的定影性,耐偏移性的点来看,芳香族二乙烯基化合物(特别是二乙烯基苯),被含有一个芳香族基以及醚键的结合链连接二丙烯酸酯化合物类为优选。这些的化合物中,生成苯乙烯类共聚合物,苯乙烯丙烯酸类共聚合物那样的单体的组合为优选。

[0099] 在乙烯基聚合物或共聚物的制造中使用的聚合引发剂,例如 2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基 2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基 2,2'-偶氮双异丁酸酯、1,1'-偶氮双(1-环己烷腈)、2-(氨基甲酰偶氮)-异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮 2',4'-二甲基 4'-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、甲基乙基酮过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物、环己酮过氧化物等的酮过氧化物类、2,2-双(叔-丁基过氧)丁烷、叔-丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、二叔-丁基过氧化物、叔-丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α -(叔-丁基过氧)异丙基苯、异丁基过氧化物、辛酰过氧化物、葵酰过氧化物、月桂酰过氧化物、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、苯甲酰过氧化物、*m*-甲苯基过氧化物、过氧二碳酸二异丙基酯、过氧二碳酸二 2-乙基己酯、过氧二碳酸二 *n*-丙基酯、过氧碳酸二 2-乙氧基乙基酯、异丙基过氧二碳酸二乙氧基酯、过氧碳酸二(3-甲基 3-甲氧基丁基)酯、乙酰基环己磺酰过氧化物、过氧乙酸叔-丁基酯、过氧异丁酸叔-丁基酯、过氧 2-乙基己酸叔-丁基酯、过氧月桂酸叔-丁基酯、氧苯甲酸叔-丁基酯、过氧异丙基碳酸叔-丁基酯、过氧异苯二甲酸二叔-丁基酯、过氧碳酸叔-丁基酯、过氧六氢对苯二甲酸二叔-丁基酯,过氧壬二酸叔-丁基酯等。

[0100] 粘结树脂为苯乙烯丙烯酸类树脂的场合,树脂成分的四氢呋喃(THF)可溶分的 GPC 测定的分子量分布,分子量 3 千-5 万(数平均分子量换算)的领域中至少有 1 个的峰存在,分子量 10 万以上的领域中至少有 1 个峰存在的树脂,在定影性,耐偏移性以及保存性的点上为优选的。另外,作为 THF 可溶分,优选使分子量分布 10 万以下的成分为 50-90% 那样的粘结树脂,在分子量 5 千-3 万的领域中有主峰的粘结树脂更优选,5 千-2 万的领域内有主峰的粘结树脂是最优选的。粘结树脂为苯乙烯丙烯酸类树脂等的乙烯基聚合物的时,酸值为 0.1mg KOH/g-100mg KOH/g 更优选 0.1mg KOH/g-70mg KOH/g,最优选 0.1mg KOH/g-50mg KOH/g。

[0101] 构成聚酯类聚合物单体,可以例举作为 2 价的醇成分,例如乙二醇,丙二醇,1,3-丁烷二醇,1,4-丁烷二醇,2,3-丁烷二醇,二甘醇,三甘醇,1,5-戊烷二醇,1,6-己烷二醇,新戊二醇,2-乙基-1,3-己烷二醇,加氢双酚 A,或,双酚 A 乙烯化氧,丙烯化氧等的环状醚聚合得到的二醇等。为了使聚酯树脂交联,优选将 3 元以上的醇进行并用。

[0102]

[0103] 作为上述 3 元以上的多元醇,可以例举山梨糖醇、1,2,3,6-己烷四醇、1,4-山梨糖

醇酐、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁烷三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙烷三醇、2-甲基 1,2,4-丁烷三醇、三甲羟基乙烷、三甲羟基丙烷、1,3,5-三羟基苯等。

[0104] 作为形成聚酯类聚合物的酸成分,可以例举苯二酸、异苯二酸、对苯二甲酸等的苯二羧酸类或其酐、琥珀酸、己二酸酸、癸二酸,壬二酸等的烷基二羧酸类或其酐,马来酸、柠康酸、衣康酸,链烯基琥珀酸,富马酸,中康酸等的不饱和二元酸,马来酸酐,柠康酸酐,衣康酸酐,链烯基琥珀酸酐等的不饱和二元酸酐。另外,作为 3 元以上的多元羧酸成分,可以例举偏苯三酸,1,2,4,5-苯四酸、1,2,4-苯三羧酸、1,2,5-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧 2-甲基 2-亚甲基羧丙烷、四(亚甲基羧)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸、或这些的酐,部分低级烷基酯等。

[0105] 粘结树脂为聚酯类树脂的场合,树脂成分的 THF 可溶成分的分子量分布,为分子量 3 千-5 万的领域至少有 1 个的峰,但是从调色剂的定影性,耐偏移性的点来看是优选的。另外,作为 THF 可溶分,优选分子量 10 万以下的成分为 60-100% 的那样的粘结树脂,分子量 5 千-2 万的领域中至少有 1 个峰存在的粘结树脂更优选。粘结树脂为聚酯树脂的场合,其酸值优选 0.1mg KOH/g-100mg KOH/g,更优选 0.1mg KOH/g-70mg KOH/g,最优选 0.1mg KOH/g-50mg KOH/g。粘结树脂的分子量分布,用以 THF 为溶媒的凝胶渗透色谱(GPC)来测定。

[0106] 含有可与上述乙烯基聚合物成份以及 / 或者聚酯类树脂成份反应的单体的树脂是可以使用的。构成聚酯类树脂成分的,可以与乙烯基聚合物反应的,例如有苯二酸、马来酸、柠康酸、衣康酸等的不饱和二羧酸或其酐等。作为构成乙烯基聚合物成分的单体,为具有羧基或羟基的物质,例如丙烯酸或者甲基丙烯酸酯。另外,聚酯类聚合物,乙烯基聚合物和其他的粘结树脂并用的场合,优选酸值为 0.1-50mg KOH/g 的树脂占 60 重量%以上。

[0107] 调色剂组合物的粘结树脂成分的酸值,用以下的方法来求,基本操作以 JIS K-0070 为准。

[0108] (1) 试样可以使用预先从粘结树脂(聚合物成分)除去其他的添加物,或者粘结树脂以及交联粘结树脂以外的成分的酸值以及含有量预先求出而使用。试样的粉碎品 0.5-2.0g 进行精确称量,将其作为聚合物成分的重量 W_g 。例如,调色剂彩色粘结树脂的酸值测定的场合,着色剂或磁性体等的酸值以及含有量另外加以测定,用计算求出粘结树脂的酸值。

[0109] (2) 相 300(ml) 的烧杯中加入试样,加入甲苯 / 乙醇(体积比 4/1) 的混合液 150(ml) 进行溶解。

[0110] (3) 用 0.1mol/l 的 KOH 的乙醇溶液,用电位差滴定装置进行滴定。

[0111] (4) 将该时的 KOH 溶液的使用量作为 S(ml),同时进行空白测定。该时的 KOH 溶液的使用量为 B(ml),以下的式算出。f 为 KOH 的因数。

[0112] 酸值 (mg KOH/g) = $[(S-B) \times f \times 5.61] / W$

[0113] 调色剂的粘结树脂以及含有粘结树脂的组合物,从调色剂保存性的观点,玻璃化温度 (T_g) 优选 35-80°C,更优选 40-75°C。如 T_g 比 35°C 低,在高温氛围气下调色剂易于老化,另外定影时易有偏移发生。另外,如 T_g 超过 80°C,定影性变差。

[0114] 另外,作为磁性体,可以使用例如 (1) 磁铁矿,磁赤铁矿,铁素体等的磁性氧化铁以及含有其他的金属氧化物的氧化铁, (2) 铁,钡,镍等的金属或这些的金属和铝,钡,铜,铅,镁,锡,锌,铋,铍,镉,钙,锰,硒,钛,钨,钨等的金属的合金, (3) 以及这些物质的混合

物等。这些磁性体的具体的例子例如 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CdFe_2O_4 , $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CuFe_2O_4 , PbFe_{12}O , NiFe_2O_4 , NdFe_2O , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , LaFeO_3 , 铁粉, 钡粉, 镍粉等。

[0115] 这些可 1 种单独使用, 也可 2 种以上组合起来使用。这些物质之中, 特别是四氧化三铁, γ -三氧化而铁的微粉末被优选使用。

[0116] 另外, 含有另种元素磁铁矿, 磁赤铁矿, 铁素体等的磁性氧化铁, 或其混合物也使用。另种元素可以例举, 锂, 铍, 硼, 镁, 铝, 硅, 磷, 锗, 锆, 锡, 硫, 钙, 钪, 钛, 钡, 铬, 锰, 钪, 镍, 铜, 锌, 钾等。作为优选的另种元素可以从镁, 铝, 硅, 磷, 或锆中进行选择。另种元素, 可以进入氧化铁晶格的中, 也可作为氧化物存在氧化铁中, 或在表面上以氧化物或者羟基化物存在, 优选作为氧化物存在。

[0117] 上述另种元素, 可以在磁性体生成时分别将另种元素的盐混入, 可以通过 pH 调整将其收入粒子中。另外, 磁性体粒子生成后, 通过 pH 调整或者将各个元素的盐进行添加从而进行 pH 调整, 由此, 可从粒子表面析出。作为磁性体的使用量, 对粘结树脂 100 重量份, 磁性体优选 10-200 重量份, 更优选 20-150 重量份。这些的磁性体的个数平均粒径, 优选 0.1-2 μm , 更优选 0.1-0.5 μm 。上述个数平均径, 透过电子显微镜进一步扩大摄影的照相用数值化器等进行测定, 由此求的。另外, 作为磁性体的磁气特性, 优选施加 10kOe 时的磁气特性分别为: 抗磁力 20-1500e, 饱和磁化 50-200emu/g, 残余磁化 2-20emu/g。这些磁性体, 也可以作为着色剂来使用。

[0118] (着色剂)

[0119] 作为上述着色剂的使用, 没有特别的限制。可以适宜选择通常使用的树脂。例如碳黑, 苯胺染料, 铁黑, 萘酚黄 S, 汉撒黄 (10G, 5G, G), 镉黄, 黄色氧化铁, 黄土, 黄铅, 钛黄, 聚偶氮黄, 油黄, 汉撒黄 (GR, A, RN, R), 颜料黄 L, 联苯胺黄 (G, GR), 永久黄 (NCG), 乌尔康坚牢黄 (5G, R), 喹啉黄色淀, 异吲哚满酮黄, 氧化铁红, 铅丹, 铅朱, 镉红, 镉汞红, 锑朱, 永久红 4R, 帕拉红, 火红, 帕拉氯醇和硝苯胺红, 立索尔坚牢猩红 G, 亮坚牢猩红, 永久红 (F2R, F4R, FRL, FRL, F4RH), 坚牢猩红 VD, 亮猩红 G, 立索尔玉红 GX, 永久红 F5R, 亮胭脂红 6B, 颜料猩红 3B, 枣红 5B, 甲苯胺茶色, 永久枣红 F2K, 赫里奥枣红 BL, 枣红 10B, 邦褐红, 邦褐红メ二アム, 曙红色淀, 若丹明色淀 B, 若丹明色淀 Y, 茜素色淀, 硫靛红 B, 硫靛茶色, 油红, 喹口 + 丫酮红, 吡啶啉酮红, 聚偶氮红, 铬朱红, 联苯胺橙, 油橙, 钡蓝, 青天蓝, 碱蓝色淀, 孔雀蓝色淀, 维多利亚蓝色淀, 无金属酞菁蓝, 酞菁蓝, 坚牢天蓝, 阴丹士林蓝 (RS, BC), 靛蓝, 群青, 紺青, 葱醌蓝, 坚牢紫 B, 甲基紫色淀, 钡紫, 锰紫, 二(口 + 恶) 烷紫, 葱醌紫, 铬氯, 锌氯, 氧化铬, 维利迪安颜料, 宝石氯, 颜料氯 B, 萘酚氯 B, 氯金, 酸性氯色淀, 孔雀氯色淀, 酞菁氯, 葱醌氯, 氧化钛, 锌华, 锌钡白以及它们的混合物等。

[0120] 上述着色剂的含有量为, 对调色剂优选 1-15 重量%, 更优选 3-10 重量% 为更优选的。

[0121] 本发明的调色剂使用的着色剂, 可以以与树脂复合的母炼胶来使用。母炼胶的制造或与母炼胶一起混炼的粘结剂树脂, 在上面例举的改性, 未改性聚酯树脂的之外, 可以是例如聚苯乙烯, 聚 p-氯苯乙烯, 聚乙烯基甲苯等的苯乙烯以及其置换体的聚合物; 苯乙烯 p-氯苯乙烯共聚合物, 苯乙烯丙烯共聚合物, 苯乙烯乙烯基甲苯共聚合物, 苯乙烯乙烯基萘共聚合物, 苯乙烯丙烯酸酸甲基共聚合物, 苯乙烯丙烯酸酸乙基共聚合物, 苯乙烯丙烯酸酸丁基共聚合物, 苯乙烯丙烯酸酸辛共聚合物, 苯乙烯甲基丙烯酸甲基共聚合物, 苯乙烯甲基

丙烯酸乙基共聚合物, 苯乙烯甲基丙烯酸丁基共聚合物, 苯乙烯 α -氯甲基丙烯酸甲基共聚合物, 苯乙烯丙烯腈共聚合物, 苯乙烯乙烯基甲基酮共聚合物, 苯乙烯丁二烯共聚合物, 苯乙烯异戊二烯共聚合物, 苯乙烯丙烯腈茚共聚合物, 苯乙烯马来酸共聚合物, 苯乙烯马来酸酯共聚合物等的苯乙烯类共聚合物; 聚甲基甲基丙烯酸酯, 聚丁基甲基丙烯酸酯, 聚氯化乙烯基, 聚乙酸乙烯基, 聚乙烯, 聚丙烯, 聚酯, 环氧树脂, 环氧聚醇树脂, 聚尿烷, 聚酰胺, 聚乙烯基丁缩醛, 聚丙烯酸树脂, 松香, 改性松香, 萜烯树脂, 脂肪族或脂环族烃树脂, 芳香族类石油树脂, 氯化石蜡, 石蜡等。它们可以 1 种单独使用, 也可以 2 种以上混合起来使用。

[0122] 上述母炼胶可以将母炼胶用的树脂和着色剂和加以高剪切力进行混合, 混炼而得到。此时, 为了提高着色剂和树脂的相互作用, 可以使用有机溶剂。另外, 可以依据所谓水洗 (flashing) 法, 将着色剂的含水的水基膏状物, 树脂和有机溶剂一起混合混炼, 使着色剂移动到树脂一侧, 将水分和有机溶剂成分除去的方法, 也由于将着色剂的湿饼不加以任何处理而使用, 所以不需要进行干燥就可以使用。混合混炼可以使用 3 本辊磨等的高剪切分散装置。

[0123] 上述母炼胶的使用量, 优选对粘结树脂 100 量部使用 0.1-20 重量份。

[0124] 另外, 上述母炼胶用的树脂优选使用酸值为 30mg KOH/g 以下, 胺值为 1-100 的, 其中着色剂被分散在其中的数值, 更优选使用酸值为 20mg KOH/g 以下, 胺值为 10-50 的, 着色剂分散在其中的树脂。如酸值超过 30mg KOH/g, 在高湿下的带电性会变低, 颜料分散性也不充分。另外, 胺值为 1 未满足时, 以及如胺值超过 100 时, 颜料分散性就变得不充分。另外, 酸值可以按 JIS K0070 记载的方法进行测定, 胺值按 JIS K7237 记载的方法进行测定。

[0125] 另外, 分散剂在颜料分散性的点上, 优选与粘结树脂的相溶性高的, 具体的市售品「阿基思巴」(アジスパー)PB821, 「阿基思巴」(アジスパー)PB822 (味之素 Finetech 的公司制), 「Disperbyk-2001」(BYK JAPAN KK 公司制), 「EFKA-4010」(EFKA 公司制) 等。

[0126] 上述分散剂, 在调色剂中, 优选对着色剂以 0.1-10 重量%的比例被使用。如配合比例为 0.1 重量%未满足, 颜料分散性就不充分, 如大于 10 重量%, 则在高湿下的带电性变低。

[0127] 上述分散剂的重量平均分子量以在凝胶渗透色谱中的苯乙烯换算重量, 其主峰的极大值的分子量优选 500-100000, 从颜料分散性的观点更优选 3000-100000。特别是优选 5000-50000, 最优选 5000-30000。分子量如 500 未满足, 极性变高, 着色剂的分散性变低, 如分子量超过 100000, 与溶剂的亲合性被高, 着色剂的分散性会变低。

[0128] 上述分散剂的添加量优选对着色剂 100 重量份为 1-200 重量份, 更优选 5-80 重量份。如 1 重量份未满足, 分散性变低, 如超过 200 重量份, 带电性变低。

[0129] (其他的成分)

[0130] <载体>

[0131] 本发明的调色剂, 可以与载体混合起来作为 2 成分显影剂使用。作为上述载体, 通常的铁素体, 磁铁矿等的载体以及树脂涂布的载体可以加以使用。

[0132] 上述树脂涂布载体为在载体芯粒子和载体芯粒子表面涂敷 (涂布) 树脂的涂敷材料。

[0133] 该被用于涂敷材料的树脂, 可以例举苯乙烯丙烯酸酯共聚合物, 苯乙烯甲基丙烯酸酯共聚合物等的苯乙烯丙烯酸类树脂, 丙烯酸酯共聚合物, 甲基丙烯酸酯共聚合物等

的丙烯酸类树脂,聚四氟乙烯,单氯三氟乙烯聚合物,聚 1,1-二氟代乙烯等的氟含有树脂,硅氧烷树脂,聚酯树脂,聚酰胺树脂,聚乙烯基丁缩醛,氨基丙烯酸酯树脂。另外,离子键聚合物树脂,聚亚苯基硫化物树脂等也可以用作载体的被覆(涂布)材料。这些的树脂,可以 1 种单独使用,也可以 2 种以上组合起来使用。另外,也可以使用树脂中分散有磁性粉的粘结剂型的载体芯。

[0134] 树脂涂布载体之中,将载体芯的表面至少用树脂被覆剂涂敷的方法,是将树脂在溶剂中溶解或者悬浊使其附着在涂布了的载体芯的方法,或者仅在粉体状态进行混合的方法。

[0135] 对于上述树脂涂布载体,树脂被覆材的比例可以适宜地决定,但是对于树脂涂布载体,优选为 0.01-5 重量%,更优选 0.1-1 重量%。用 2 种以上的混合物的涂敷(涂布)剂对磁性体进行涂敷时的混合物的使用例,可以为(1)对于氧化钛微粉体 100 重量份,用二甲基二氯硅烷和二甲基硅氧烷油(重量比 1:5)的混合物 12 重量份来进行处理的物质,(2)对二氧化硅微粉体 100 重量份用二甲基二氯硅烷和二甲基硅氧烷油(重量比 1:5)的混合物 20 重量份来进行处理的物质。

[0136] 上述树脂中,苯乙烯甲基丙烯酸甲基酯共聚合物,含氟树脂和苯乙烯类共聚合物和的混合物,硅氧烷树脂可以很好地被使用,特别是优选硅氧烷树脂。作为含氟树脂和苯乙烯类共聚合物和的混合物,例如有聚 1,1-二氟代乙烯与苯乙烯甲基丙烯酸甲基酯共聚合物的混合物,聚四氟乙烯和苯乙烯甲基丙烯酸甲基酯共聚合物的混合物,1,1-二氟代乙烯四氟乙烯共聚合(共聚合物重量比 10:90-90:10)和苯乙烯丙烯酸 2-乙基己酯共聚合物(共聚合重量比 10:90-90:10)以及苯乙烯丙烯酸 2-乙基己酯甲基丙烯酸甲基酯共聚合物(共聚合物重量比 20-60:5-30:10:50)的混合物。

[0137] 作为硅氧烷树脂,可以例举含氮硅氧烷树脂以及含氮硅烷耦合剂和硅氧烷树脂反应而生成地改性硅氧烷树脂。作为载体芯的磁性材料,例如可以使用铁素体,铁过剩型铁素体,磁铁矿, γ -氧化铁等的氧化物以及,铁,钡,镍的那样的金属,或这些元素的合金。另外,这些的磁性材料含有的元素,可以例举铁,钡,镍,铝,铜,铅,镁,锡,锌,铋,铍,钙,锰,硒,钛,钨,钼。这些之中,特别是铜,锌,以及铁成分为主成分的铜-锌-铁类铁素体,锰,镁以及以铁成分为主成分的锰镁铁类铁素体适宜与使用。

[0138] 上述载体的电阻值,优选通过对载体的表面的凹凸程度,涂敷的树脂的量进行调整,使电阻值为 10^6 - 10^{10} Ω cm。

[0139] 上述载体的粒径,可以为 4-200 μ m,但是优选 10-150 μ m,更优选 20-100 μ m。特别是树脂涂布载体优选其 50%粒径为 20-70 μ m。

[0140] 在 2 成分类显影剂,对载体 100 重量份,优选本发明的调色剂 1-200 重量份,更优选对载体 100 重量份,调色剂为 2-50 重量份。

[0141] <蜡>

[0142] 另外,本发明中,可以在粘结树脂,着色剂之外含有蜡。作为蜡,没有特别是限制,可以选择通常使用的物质,例如低分子量聚乙烯,低分子量聚丙烯,聚烯烃蜡,微晶蜡,石蜡蜡等的脂肪族烃类蜡;氧化聚乙烯蜡等的脂肪族烃类蜡的氧化物或其嵌段共聚合物;小烛树蜡,棕榈蜡,木蜡,荷荷巴蜡等的植物类蜡;蜜蜡,含水羊毛酯,鲸蜡等的动物类蜡;地蜡,纯地蜡等的矿物类蜡;将脱酸棕榈蜡等的脂肪酸酯为主成分的蜡类;将脱酸棕榈蜡等的脂

肪酸酯的一部份或全部进行脱氧化而得到的物质。

[0143] 作为上述蜡,可以进一步例举用棕榈酸,硬脂酸,褐煤酸,或者更进一步例举具有直链的烷基的直链烷基羧酸类等的饱和直链脂肪酸,桐油硬脂酸,帕里拉油酸等的不饱和脂肪酸,硬脂基醇,二十烷基醇,二十二烷醇,棕榈醇,二十六烷基醇,或者长链烷基醇等的饱和醇,山梨糖醇等的多元醇,亚油酰胺,烯炔酸酰胺,月桂酸酰胺等的脂肪酸酰胺,亚甲基双癸酸酰胺,乙烯双月桂酸酰胺,六亚甲基双硬脂酸酸酰胺等的饱和脂肪酸双酰胺,乙烯双油酸酰胺,六亚甲基双油酸酰胺, N, N' - 二油烯基己二酸酸酰胺, N, N' - 二油烯基癸二酸酸酰胺等的不饱和脂肪酸酰胺类, m- 二甲苯双硬脂酸酰胺, N, N- 二硬脂基异苯二酸酰胺等的芳香族类双酰胺,硬脂酸酸钙,月桂酸钙,硬脂酸酸锌,硬脂酸酸镁等的脂肪酸金属盐,将脂肪族烃类蜡用苯乙烯以及丙烯酸等的乙烯基类单体接枝化的蜡,二十二碳烷酸单甘油酯等的脂肪酸和多元醇的部分酯化合物,对植物性油脂进行加氢得到的有羟基的甲基酯化合物。

[0144] 更优选的有例如将烯炔在高压下进行自由基聚合得到的聚烯炔;将高分子量聚烯炔聚合时得到的低分子量副产物进行精制得到聚烯炔;低压下用齐格勒触媒那样的触媒进行聚合而得到的聚烯炔;用例如放射线,电磁波或光利用进行聚合而得到得到聚烯炔;将高分子量聚烯炔进行热分解而得到的低分子量聚烯炔;石蜡蜡;微晶蜡;费-托(Fisher-Tropsch)蜡;阿格(ア-ゲ)法等合成的合成烃蜡;将碳数 1 的化合物作为单体的合成蜡;具有羟基或羧基的官能基烃类蜡;烃类蜡和有官能基烃类蜡的混合物;以这些的蜡为母体的用苯乙烯,马来酸酯,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,马来酸酯等乙烯基单体来接枝改性的蜡。

[0145] 另外,将这些的蜡用加压发汗法,溶剂法,再结晶法,真空蒸馏法,超临界气体萃取法或溶液析法进行处理得到的分子量分布尖锐的物质以及低分子量固体脂肪酸,低分子量固体醇,低分子量固体化合物以及其他的将不纯物除去物质被优选使用。

[0146] 上述蜡的熔点,为了定影性和耐偏移性的平衡,所以优选 70-140℃,更优选 70-120℃。如 70℃ 未满足,耐结块性变低,如超过 140℃,耐偏移效果变差。

[0147] 另外,用过并用 2 种以上的不同种类的蜡,可同时得到作为蜡的作用的可塑化作用和脱模作用。

[0148] 具有可塑化作用的蜡的种类,为例如,熔点的低的蜡,分子的结构上有支链的物质以及有极性基的结构物质等。

[0149] 有脱模作用的蜡,为熔点高的蜡,可以例举分子的结构为直链结构的,以及没有官能基的无极性的。作为用法,可以使用 2 种以上的不同蜡的熔点的差为 10℃ -100℃ 的蜡的组合以及聚烯炔和接枝改性聚烯炔的组合等。

[0150] 选择该 2 种的蜡时,相同结构的蜡的场合,相对熔点低的蜡可以发挥可塑化作用,熔点高的蜡发挥脱模作用。此时,熔点的差为 10-100℃ 的场合,可以功能分离的效果。10℃ 未满足时,难以得到功能分离效果,超过 100℃ 的场合,由相互作用而产生的功能的增强难以发挥。此时,功能分离效果有易于发挥的倾向,所以优选至少一方的蜡的熔点为 70-120℃,更优选 70-100℃。

[0151] 上述蜡,相对的说,有分枝结构的以及官能基等的极性基的物质以及用与主成分不同的成分改性的物可以发挥可塑作用,更加有直链结构的以及没有官能基的无极性的以

及未改性的直链物会发生脱模作用。作为优选的组合,可以例举以乙烯为主成分的聚乙烯均聚合物或共聚合物以及乙烯以外的烯烃为主成分的聚烯烃均聚合物或共聚合物的组合;聚烯烃和接枝变性聚烯烃的组合;醇蜡,脂肪酸蜡或酯蜡和烃类蜡的组合;费-托蜡或聚烯烃蜡和石蜡蜡或微晶蜡的组合;费-托蜡和聚烯烃蜡的组合;石蜡蜡和微晶蜡的组合;棕榈蜡,小烛树蜡,米蜡或褐煤蜡和烃类蜡的组合。

[0152] 不管在任一个场合之中,都应易于取得调色剂保存性和定影性的平衡,所以调色剂的 DSC 测定之中观测到的吸热峰之中,优选在 70-110℃ 的领域内出现最大峰的峰顶温度,更优选在 70-110℃ 的领域有最大峰。

[0153] 作为上述蜡的总含有量,对粘结树脂 100 重量份,优选 0.2-20 重量份,更优选 0.5-10 重量份。

[0154] 本发明中,DSC 之中测定的蜡的吸热峰的最大峰的峰顶的温度作为蜡的融点。

[0155] 上述蜡或调色剂的 DSC 测定仪器,优选高精度的内热式输入补偿型的示差扫描热量计。测定方法,按 ASTM D3418-82 进行。本发明中使用的 DSC 曲线,时进行 1 次升温,降温在取得变迁数据后,再以 10℃ / 分的温度速度进行升温,使用这时测定的数据。

[0156] <流动性增强剂>

[0157] 本发明的调色剂调色剂中,也可添加流动性增强剂。该流动性增强剂,通过将其添加在调色剂的表面,来改善调色剂的流动性(变的易于流动)。

[0158] 作为上述流动性增强剂,可以例举碳黑,1,1-二氟代乙烯微粉末,聚四氟乙烯微粉末的如き氟类树脂粉末,湿式制法二氧化硅,干式制法二氧化硅的如き微粉末二氧化硅,微粉末氧化钛,微粉末氧化铝;用硅烷耦合剂,钛耦合剂或者硅氧烷油进行表面处理的处理二氧化硅,处理氧化钛,处理氧化铝,等。其中,优选微粉末二氧化硅,微粉末氧化钛,微粉末氧化铝,更优选用硅烷耦合剂以及用硅氧烷油进行了表面处理的二氧化硅。

[0159] 上述流动性增强剂的粒径,平均初始粒径优选为 0.001-2 μm,更优选 0.002-0.2 μm。

[0160] 上述微粉末二氧化硅,可以是硅卤化物的气相氧化而生成的微粉体,即所谓干式法二氧化硅或煅烧二氧化硅的东西。

[0161] 用硅卤化合物的气相氧化生成的市售的二氧化硅微粉体,例如 AEROSIL(日本アロニル公司商品名,以下相同)-130, -300, -380, -TT600, -MOX170, -MOX80, -COK84;Ca-O-SiL(CABOT 公司商品名)-M-5, -MS-7, -MS-75, -HS-5, -EH-5, Wacker HDK(WACKER-CHEMIE 公司商品名)-N20 V15, -N20E, -T30, -T40;D-CFine Silica(ダウコーニング公司商品名);Fransol(Fransil 公司商品名)等。

[0162] 进一步,更优选将由硅卤化合物的气相氧化生成的二氧化硅微粉体进行疎水化处理的处理二氧化硅微粉体。处理二氧化硅微粉体之中,特别优选具有由甲醇滴定实验测定的处理后疎水化度为 30-80% 的二氧化硅微粉体。疎水化由可以用与二氧化硅微粉体反应或者进行物理吸附的有机硅化合物等进行化学的或者物理的处理而得到。优选的方法为,将硅卤化合物的气相氧化生成的二氧化硅微粉体用有机硅化合物处理的方法。

[0163] 作为有机硅化合物,可以例举羟基丙基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,n-十六碳烷基三甲氧基硅烷,n-十八碳烷基三甲氧基硅烷,乙烯基甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,二甲基乙烯基氯硅烷,二乙基氯硅烷,γ-甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷,六甲基二

硅烷,三甲基硅烷,三甲基氯硅烷,二甲基二氯硅烷,甲基三氯硅烷,芳二甲基氯硅烷,芳苯基二氯硅烷,苄基二甲基氯硅烷,溴甲基二甲基氯硅烷, α -氯乙基三氯硅烷, β -氯乙基三氯硅烷,氯甲基二甲基氯硅烷,三有机甲硅烷基硫醇,三甲基甲硅烷基硫醇,三有机甲硅烷基丙烯酸酯,二甲基乙氧基硅烷,三甲基乙氧基硅烷,三甲基甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,二甲基二甲氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,六甲基二硅氧烷,1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷,1,3-二苯基四甲基二硅氧烷以及1个分子中具有2-12个的硅氧烷单元,在末端单元上分别有0-1个与Si结合的羟基的二甲基聚硅氧烷等。进一步,可以例举二甲基硅氧烷油等的硅氧烷油。这些物质可以1种单独使用,也可以2种以上混合使用。

[0164] 流动性增强剂的个数平均粒径,优选5-100nm,更优选5-50nm。

[0165] 用BET法测定的氮吸附比表面积,优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选 $60-400\text{m}^2/\text{g}$ 。表面处理的微粉体的场合,优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选 $40-300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0166] 这些的微粉体的适用量,对调色剂粒子100重量份,为0.03-8重量份。

[0167] 本发明的调色剂中,可以添加其他的添加剂,例如以静电潜像承载体的保护,清洁性的增强,热特性,电学特性,物理特性的调整,电阻调整,软化点调整,定影率增强等为目的,可以添加各种金属皂,氟类表面活性剂,苯二酸二辛酯;以及作为导电性付与剂,氧化锡,氧化锌,碳黑,氧化锑等,以及根据需要添加氧化钛,氧化铝,氧化铝等的无机微粉体等。这些的无机微粉体,根据需要也可以进行疏水化。另外,可以添加聚四氟乙烯,硬脂酸酸锌,聚1,1-二氟代乙烯等的滑剂,氧化铯,碳化硅,钛酸钨等的研磨剂,结块防止剂,以及可以将调色剂粒子和逆极性的白色微粒子以及黑色微粒子作为显影性增强剂少量加入。优选这些的添加剂,以控制带电量控制等为目的,用硅氧烷清漆,各种改性硅氧烷清漆,硅氧烷油,各种改性硅氧烷油,硅烷耦合剂,具有官能基的硅烷耦合剂以及其他的有机硅化合物等的处理剂,或其他种々の处理剂进行处理。

[0168] 制备显影剂时,为了提高显影剂的流动性以及保存性,显影性,转印性,也可以添加上面例举的疏水性二氧化硅微粉末等的无机微粒子。外添加剂的混合,可以适宜地选择一般的粉体的混合机,但是优选装有加热套等,可以对内部的温度进行调节的装置。为了改变给予外添加剂负荷的经过,也可以在途中或逐渐增解外添加剂,对混合机的回转数,转动速度,时间,温度等进行改变,也可以先加强的负荷,然后施加比较的弱的负荷,反之也可。

[0169] 可以使用的混合机的有例如,V型混合机,Locking混合器,拉己格(レーニゲ)混合器,那戊他(のウタ-)混合器,Henschel混合器等。

[0170] 对得到的调色剂的形状作进一步调节的方法,没有特别的限制,可以根据目的进行适宜的选择。这些方法有例如将由粘结树脂,着色剂组成的调色剂材料进行熔融混炼后,将进行微粉碎的物质用混合器等进行机械形状调节的方法,以及所谓喷雾干燥法,该方法是将调色剂材料溶解在可以将调色剂粘结剂加以溶解的溶剂中进行溶解分散后,用喷雾干燥装置进行脱溶剂化,由此得到球形调色剂;以及在水基媒体中将调色剂进行加热涂布来达到球形化的方法等。

[0171] 作为上述外添加剂,优选使用无机微粒子。

[0172] 作为上述无机微粒子,可以例举二氧化硅,氧化铝,氧化钛,钛酸钡,钛酸镁,钛酸钙,钛酸钨,氧化锌,氧化锡,硅砂,粘土,雲母,硅灰石,硅藻土,氧化铬,氧化铈,红色氧化

铁,三氧化铋,氧化镁,氧化锆,硫酸钡,碳酸钡,碳酸钙,碳化硅,氮化硅等。

[0173] 上述无机微粒子的初始粒径优选 $5\mu\text{m}-2\mu\text{m}$,更优选 $5\mu\text{m}-500\mu\text{m}$ 。

[0174] 上述 BET 法得到的比表面积优选为 $20-500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0175] 上述无机微粒子的使用比例优选为调色剂的 0.01-5 重量%,更优选 0.01-2.0 重量%。

[0176] 另外,高分子类微粒粒子可以用例如无皂乳化聚合以及悬浊聚合,分散聚合得到的聚苯乙烯,甲基丙烯酸酯以及丙烯酸酯共聚合物以及硅氧烷,苯并胍胺,尼龙等的聚缩类,由热硬化性树脂得到的聚合物粒子等。

[0177] 这样的外添加剂,可以用表面处理剂来提高疏水性,由此即使在高湿度下也可以防止外添加剂自身的老化。

[0178] 作为上述表面处理剂,可以例举硅烷耦合剂,硅烷基化剂,有氟代烷基的硅烷耦合剂,有机钛酸酯类耦合剂,铝类的耦合剂,硅氧烷油,改性硅氧烷油等。

[0179] 上述无机微粒子的初始粒径,优选 $5\mu\text{m}-2\mu\text{m}$,更优选 $5\mu\text{m}-500\mu\text{m}$ 。另外,用 BET 法得到的比表面积,优选 $20-500\text{m}^2/\text{g}$ 。该无机微粒子的使用比例,优选为调色剂的 0.01-5 重量%,更优选 0.01-2.0 重量%。

[0180] 为了将静电潜像载体以及一次转印媒体上残存的转印后的显影剂除去的清洁性增强剂,可以例举硬脂酸酸锌,硬脂酸酸钙,硬脂酸酸等的脂肪酸金属盐,聚甲基丙烯酸酯微粒粒子,聚苯乙烯微粒粒子等的由无皂乳化聚合制造的聚合物微粒粒子等。聚合物微粒粒子有比较窄的粒径分布,体积平均粒径为 $0.01-1\mu\text{m}$ 。

[0181] 使用本发明的调色剂的显影可以用于,使用静电潜像载体的现有的电子照相法。该静电潜影载体可以例举有机静电潜像载体,非晶质二氧化硅静电潜像载体,硒静电潜像载体,氧化锌静电潜像载体等。

[0182] 以下,对具体的实施例进行说明。

[0183] 实施例仅是为了说明,不对本发明作任何限制。

[0184] 实施例 1

[0185] - 着色剂分散液的制备 -

[0186] 首先,作为着色剂,制备碳黑的分散液。

[0187] 将碳黑 (Regal 400 ;Cabot 公司制)17 重量份,颜料分散剂 3 重量份溶于乙酸乙酯 80 重量份中,用具有搅拌桨羽的混合器,进行一次分散。该颜料分散剂,可以使用阿基思巴 (アジスパ)PB 821 (味之素 Finetech 的公司制)。将得到的一次分散液用达易璐 (ダイロー)磨加以强大的剪切力,从而可以进行细微的分散,由此制得 $5\mu\text{m}$ 以上的凝集体被完全除去的二次分散液。

[0188] - 蜡分散液的调整 -

[0189] 接着,对蜡分散液进行调整。

[0190] 将棕榈蜡 18 重量份,蜡分散剂 2 重量份加入乙酸乙酯 80 重量份中,用具有搅拌桨的混合器进行一次分散。对该一次分散液一边搅拌,一边升温到 80°C ,使棕榈蜡溶解后,将液体温度降低到室温,使蜡粒子析出,以使最大粒径变为 $3\mu\text{m}$ 以下。作为蜡分散剂,使用使苯乙烯丙烯酸酸丁基共聚合物接枝在聚乙烯蜡上的物质。将得到的分散液进一步用达易璐 (ダイロー)磨,施加以强大的剪切力进行细分散,将最大径调整在 $2\mu\text{m}$ 以下。

[0191] - 调色剂组成分散液的制备 -

[0192] 接着,制备添加了作为粘结树脂的树脂,上述着色剂分散液以及上述蜡分散液具有下列组成的调色剂组分分散液。将作为粘结树脂的聚酯树脂 100 重量份,上述着色剂分散液 30 重量份,蜡分散液 30 重量份加入乙酸乙基 840 重量份中,用具有搅拌浆叶的混合器进行 10 分钟搅拌,使其均一分散。不会由于溶媒稀释的冲击而产生颜料以及蜡粒子的凝集。另外,该分散液的电气传导度为 $1.8 \times 10^{-7} \text{S/m}$ 。

[0193] - 调色剂的制作 -

[0194] 将得到的分散液供给上述的调色剂的制造装置 1 的液滴化装置 11 的喷嘴 11。使用的薄膜 16,是在外径 8.0mm 的圆形,在接液面开口部 19 的截面剂 B 从 $50 \mu\text{m}$ 逐渐减少,液体喷出面开口部 18 的截面剂 A 的开口径为 $10 \mu\text{m}$ 的喷嘴 15 用镍电镀法进行加工制造。薄膜的厚度为 $20 \mu\text{m}$ 。喷嘴 15 的各喷嘴的间距为 $100 \mu\text{m}$ 。喷出孔为交错布局。喷嘴只在喷嘴板的中心约 5mm 的范围内设置。

[0195] 分散液制备后,以以下那样的调色剂制作条件,使液滴喷出后,通过使该液滴干燥固化,制作调色剂母体粒子。

[0196] (调色剂制作条件)

[0197] 调色剂组成液粘度: $\rho = 10.8 \text{mPa} \cdot \text{s}$

[0198] 干燥空气流量:装置内干燥氮气体 30.0L/分

[0199] 装置内温度:27-28°C

[0200] 露点温度:-20°C

[0201] 喷嘴振动数:103kHz

[0202] 干燥固化的调色剂粒子 25,用具有 $1 \mu\text{m}$ 的细孔的过滤器进行吸引捕集,由此得到调色剂母体粒子。捕集的粒子的粒径的粒径分布用流动式粒子像解析装置 (FPIA-2000) 并以下列的测定条件之中测定的场合,重量平均粒径 (D4) 为 $5.0 \mu\text{m}$,个数平均粒径 (Dn) 为 $4.7 \mu\text{m}$ 。进行 3 小时的运转,没有观察到由于喷嘴的闭塞而产生的生产量的减少。

[0203] 对得到的调色剂,进行如下的评价,其结果列于表 1。

[0204] < 粒径分布 >

[0205] 对使用流动式粒子像分析装置 (Flow Particle Image Analyzer) 的该测定方法进行以下说明。

[0206] 调色剂,调色剂粒子以及外添加剂的使用流动式粒子像分析装置的测定,例如可以使用东亚医用电子公司 (株) 制的流动式粒子像分析装置 FPIA-2000。

[0207] 测定是这样进行的,即使用过滤器将微细的杂质除去,其结果为在 10^{-3}cm^3 的水中,测定范围 (例如园相当直径 $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未满足) 的粒子数 20 个以下。在 10ml 这样的水中,加入非离子类表面活性剂 (优选和光纯药公司制的空他米南 (コンタミン)N) 数滴,进一步,加入测定试样 5mg,用超声波分散器 STM 公司制 UH-50,在 20kHz,50W/ 10cm^3 的条件下,进行 1 分钟分散处理,进一步进行合计 5 分钟的分散处理,得到粒子浓度为 4000-8000 个/ 10^{-3}cm^3 (以测定园相当直径范围的粒子为对象) 的试样分散液。用该试样分散液,测定具有 $0.60 \mu\text{m}$ 以上 $159.21 \mu\text{m}$ 未满足的园相当直径的粒子的粒径分布。使试样分散液通过水平且偏平的透明流动件 (厚度约 $200 \mu\text{m}$) 的流路 (沿流动方向被阔)。为了形成与流动件的厚度交差的光路,将闪光灯和 CCD 照相机安装在,对于流动件,成相反

的侧。在试样分散液流动期间,为了得到粒子的图像,闪光灯每隔 1/30 秒闪光一次,其结果是得到各个的粒子的在流动件的一定水平范围内的 2 维图像。从具有与各个粒子的 2 维图像的面积相同的面积的圆的直径算出园相当直径。用约 1 分钟,就可以测定 1200 个以上的粒子的园相当直径,基于园相当直径分布的个数以及具有规定的园相当直径的粒子的比例(个数%)。结果(频度%以及累积%)如表 1 所示,将 0.06-400 μm 的范围分为 226 区段。在实际的测定中,对园相当直径为 0.60 μm 以上 159.21 μm 未了的范围的粒子进行测定。

[0208] < 细线再现性 >

[0209] 将显影剂导入市售的复印机(imagio Neo 271;理光公司制)(显影器部分被改造了的)改造机,用图像占有率 7%的理光公司制 6000 纸进行实际复印实验。将初期的第 10 张的图像和第 3 万张的图像的细线部与原稿文档进行比较,用光学显微镜放大 100 倍进行观察,将线的的残缺的状态边与等级标本进行比较边进行 4 等级评价。◎>○>△>× 的顺序来表示图像品质的高低。特别是「×」的评价是不能采用为产品。在使用负带电极性的调色剂的场合,使用有机静电潜像承载体;正带电极性的调色剂的场合使用非晶质硅氧烷静电潜像承载体。

[0210] 在显影法 1 中,调色剂被气流直接送到显影部位,以粉末云进行显影。在显影法 2 中,作为搬送手段使用了现有的电子照相中使用的树脂涂布载体。该载体是如下制备的。

[0211] (载体)

[0212] 芯部件料:平均粒径 50 μm 的球形铁素体粒子

[0213] 涂布材组成材料:硅氧烷树脂

[0214] 将硅氧烷树脂在甲苯进行分散,分散液调整后,在加温状态下对上述芯部件料进行喷雾涂布,煅烧,冷却后,制成平均涂布树脂膜厚度 0.2 μm 的载体粒子。

[0215] 生产安定性

[0216] 调色剂组成液的喷射安定性,在喷射开始后 5 分、60 分、30 分、120 分、180 分时,分别测定 1 分钟的喷出量,对其变动进行评价,粒子生成量为 5% 以下时为◎;10% 以下为○;25% 以下为△;25% 以上为×。

[0217] 实施例 2

[0218] 除将实施例 1 中的喷嘴的喷出方向上的形状改为从接液面开口部 19 到液体喷出面开口部 18 的 2 段削去顶部的圆锥形以外,全部与实施例相同,值得母体调色剂。调色剂的重量平均粒径(D4)为 5.0 μm ,个数平均粒径(Dn)为 4.8 μm 。对得到的调色剂,进行了上述的评价。结果列于表 1。在该实施例 2 的条件下,进行 3 小时的运转,没有发现由于喷嘴的闭塞而造成的产量的减少。

[0219] 实施例 3

[0220] 除将实施例 1 中的喷嘴的间距变为 50 μm ,全部与实施例相同,值得母体调色剂。调色剂的重量平均粒径(D4)为 5.5 μm ,个数平均粒径(Dn)为 5.2 μm 。对得到的调色剂,进行了上述的评价。结果列于表 1。在该实施例 3 的条件下,进行 3 小时的运转,没有发现由于喷嘴的闭塞而造成的产量的减少。

[0221] 比较例 1

[0222] - 调色剂组成分散液的制备 -

[0223] 着色剂以及蜡的分散液以及添加了树脂的分散液被以与实施例 1 相同的条件制

备。

[0224] - 调色剂的制作 -

[0225] 将实施例 1 中用的装置,变为这样的装置,即该装置具有将分散液加以存储的存储部以及对该存储部通过压电体的伸缩施加压电脉冲,可以使液滴从喷嘴喷出的头部。以以下的调色剂制作条件,使液滴喷出后,使该液滴干燥固化,由此制得调色剂。另外,实施例 1 的装置是将喷嘴自身施加振动,而比较例 1 的装置,是向分散液滞留部施加压电脉冲,因此两者是非常不同的。

[0226] (调色剂制作条件)

[0227] 分散液粘度 : $\rho = 10.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

[0228] 干燥空气流量 : 装置内气体 30.0L/分

[0229] 装置内温度 : 27-28℃

[0230] 露点温 : -20℃

[0231] 压电脉冲频率 : 20kHz

[0232] 在该比较例 1 的条件下,不能确认从喷嘴的液滴的喷出,这是由于高粘度而喷出不良。

[0233] 比较例 2

[0234] 对着色剂的分散液,添加树脂以及蜡的分散液进行制备(制备条件的与实施例 1 相同)。将制备物进行 3 倍稀释,使液粘度变为 $2.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。用与比较例 1 相同的装置进行调色剂的制作。干燥固化的调色剂粒子,用具有 $1 \mu\text{m}$ 细孔的过滤器进行吸引捕剂。捕集的粒子的粒度分布用流动式粒子像解析装置(FPIA-2000)进行测定,其结果时重量平均粒径为 $6.2 \mu\text{m}$,个数平均粒径为 $3.2 \mu\text{m}$,得到的是粒径分布的宽的调色剂母体粒子。另外,对得到的调色剂,进行上述的评价,结果列于表 1。

[0235] 比较例 3

[0236] 除将实施例 1 中的喷嘴的间距变为 $28 \mu\text{m}$,全部与实施例 1 相同,制得母体调色剂。另外,喷嘴的个数与实施例 1 相同。调色剂的重量平均粒径(D4)为 $12.4 \mu\text{m}$,个数平均粒径(Dn)为 $8.8 \mu\text{m}$ 。对得到的调色剂,进行了上述的评价。结果列于表 1。在该比较例制得得调色剂由于喷嘴得间距窄,可以认为喷出得液滴在干燥前结合在一起,平均粒径变大。

[0237] 表 1

[0238]

	重量平均粒径	个数平均粒径	细线再现性	生产安定性
实施例 1	5.0	4.7	◎	◎
实施例 2	5.0	4.8	◎	◎
实施例 3	5.0	5.2	○	◎
比较例 1	-	-	-	×

比较例 2	6.2	3.2	△	△
比较例 3	12.4	8.8	×	○

[0239] 如表 1 所示, 实施例举 1-3 的可以安定地并且高效地调色剂化, 调色剂地特性也极为良好。另外, 用在实施例 1-3 中制备地调色剂进行显影得到的图像, 可以对静电潜像进行忠实地加以再现, 图像品质优良。

[0240] 本发明的实施例 1-3 的调色剂可以被效率良好地制造, 进一步, 由于具有前所未有的粒径的单一分散性, 所以流动性以及带电特性等的对调色剂要求的特性值, 完全没有或极少具有现有的制造方法中的变动。由此, 可以在电子照相, 静电记录, 静电印刷等之中, 用来作为静电荷像显影剂, 形成优良的图像。

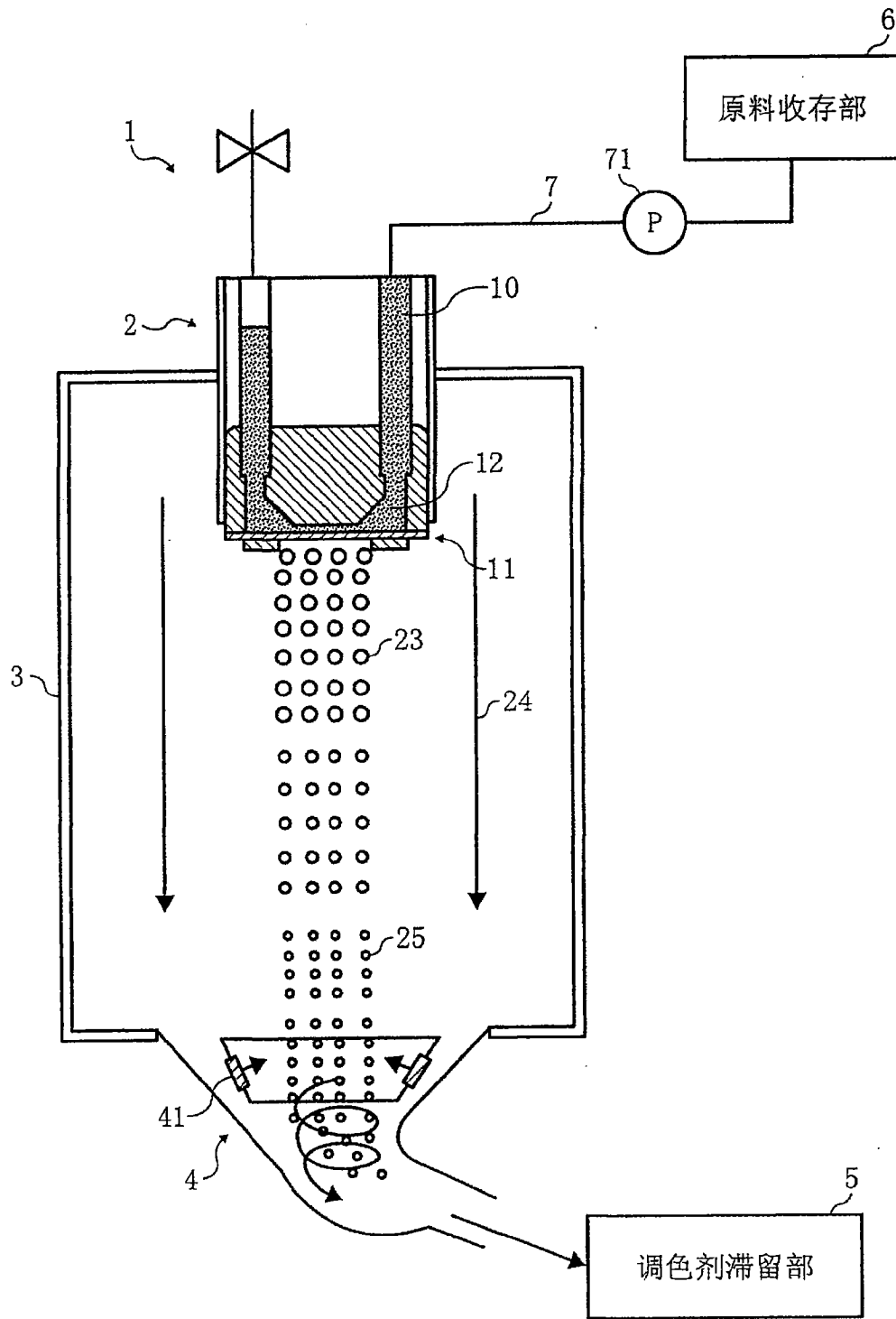


图 1

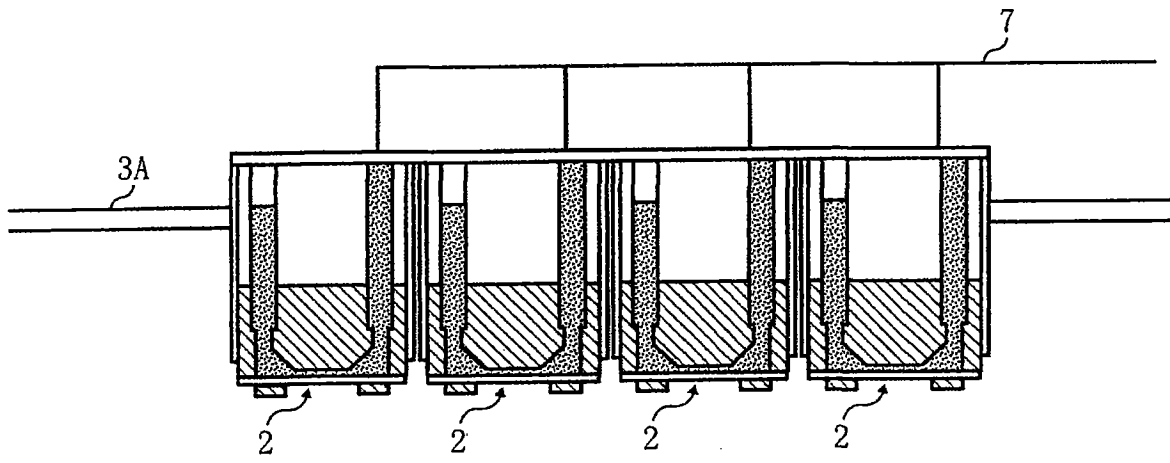


图 2

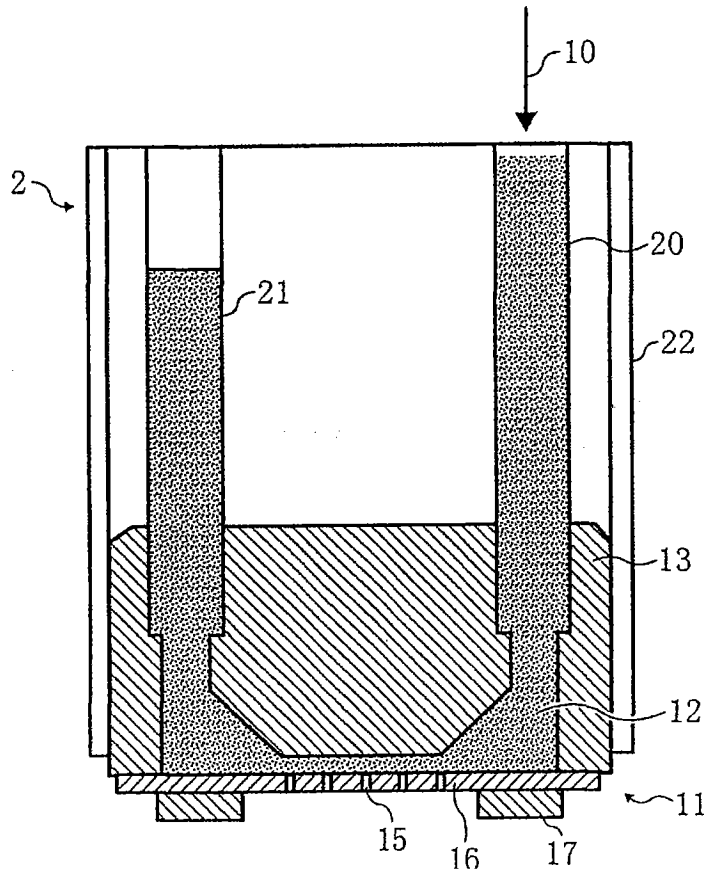


图 3

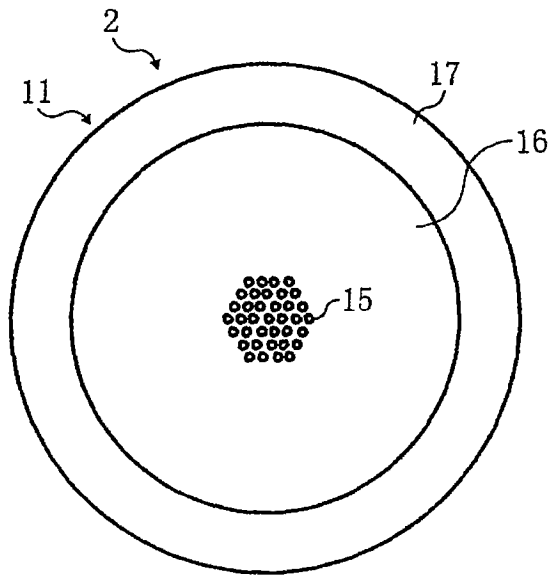


图 4

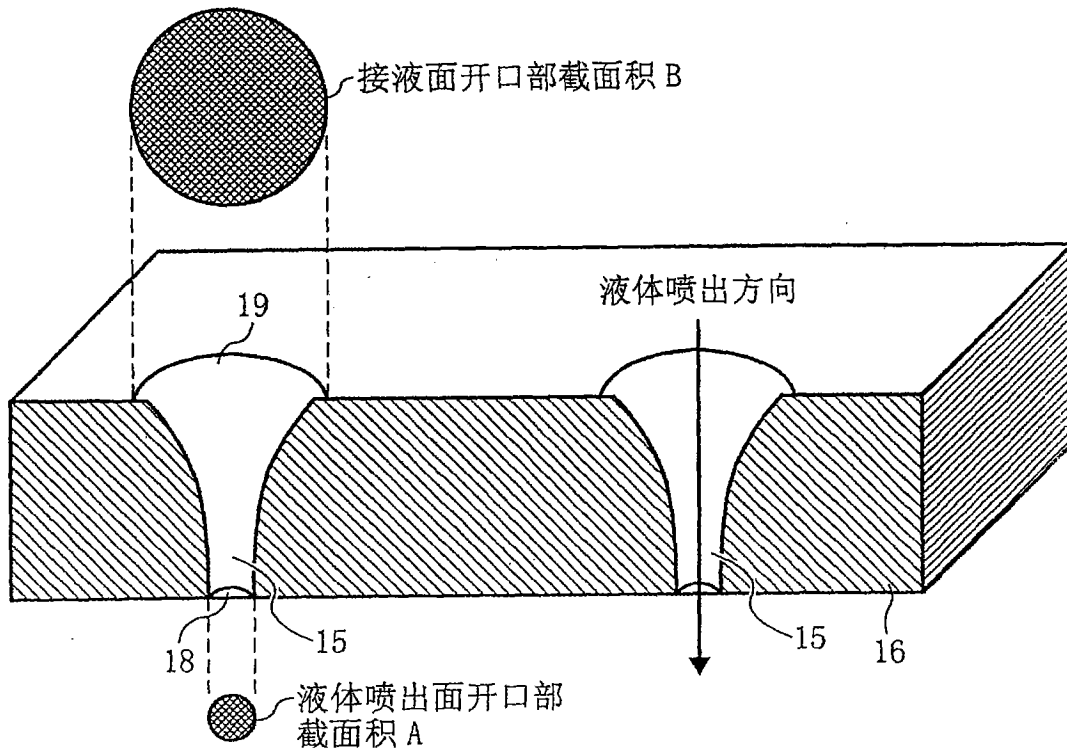


图 5

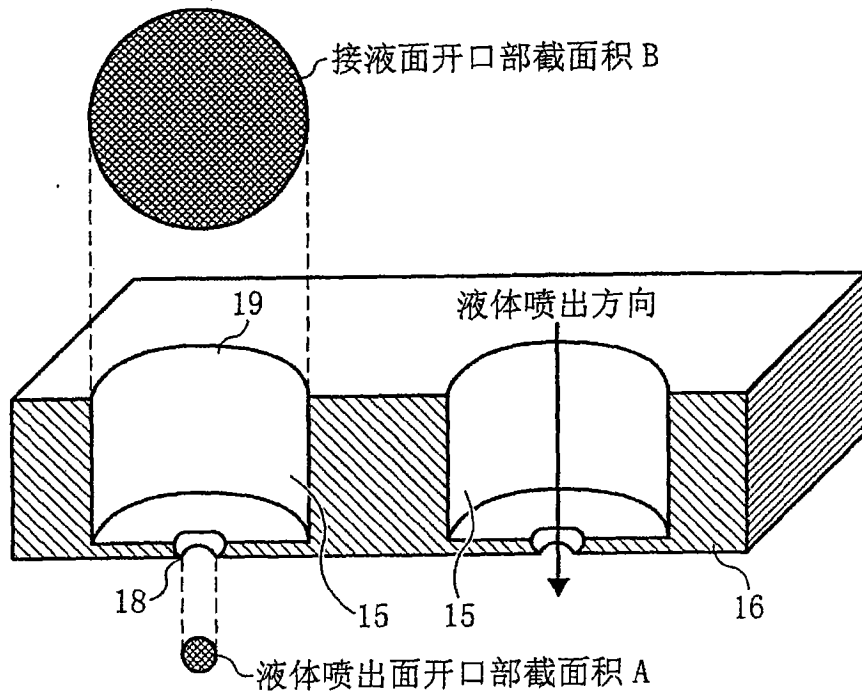


图 6A

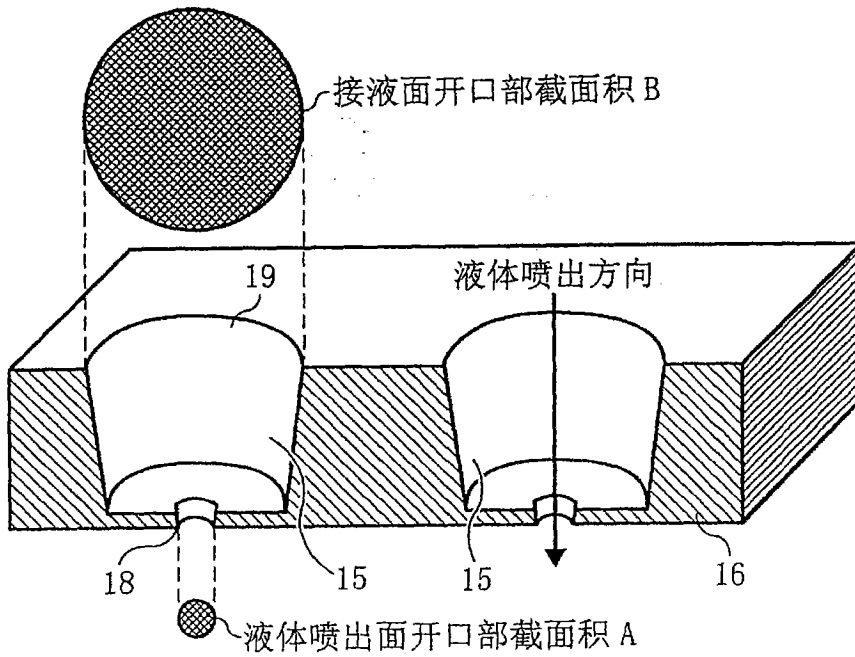


图 6B

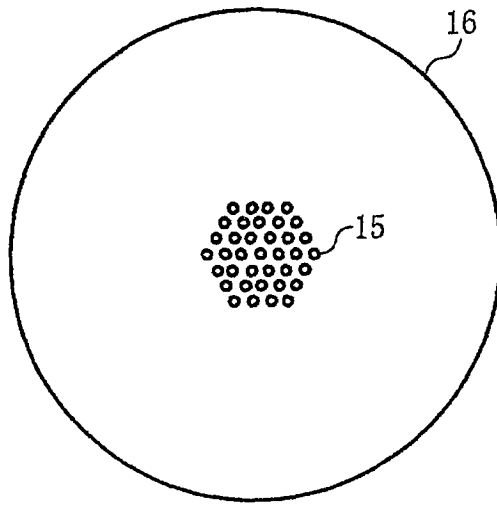


图 7A

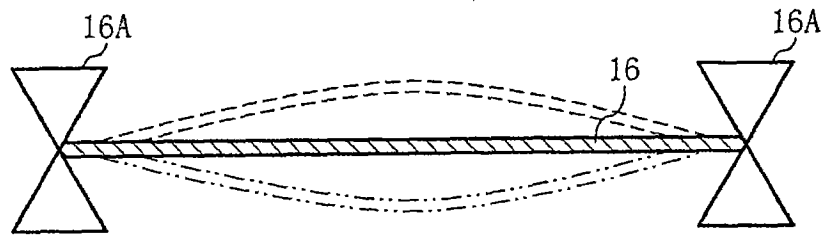


图 7B

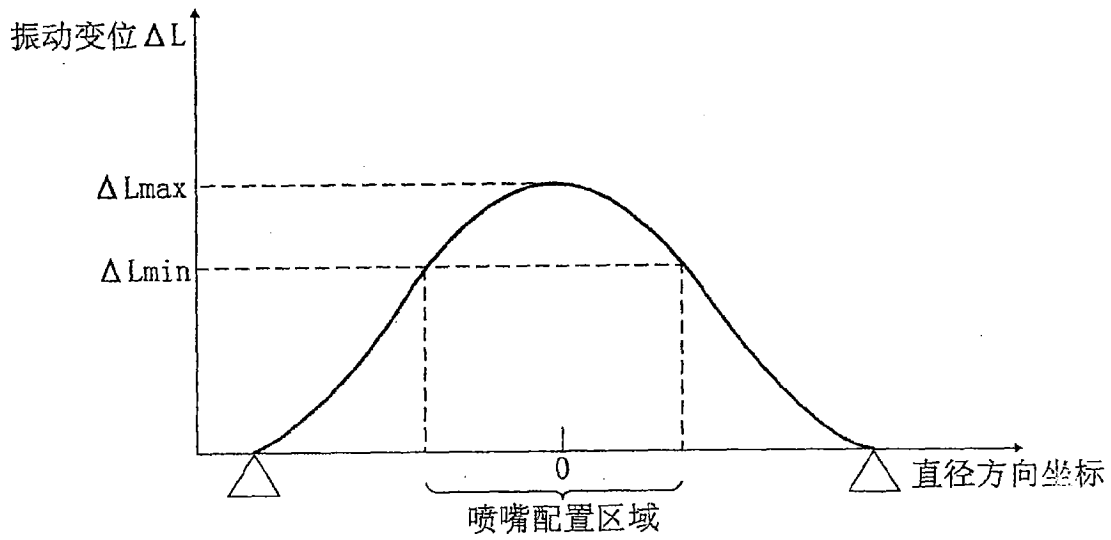


图 8

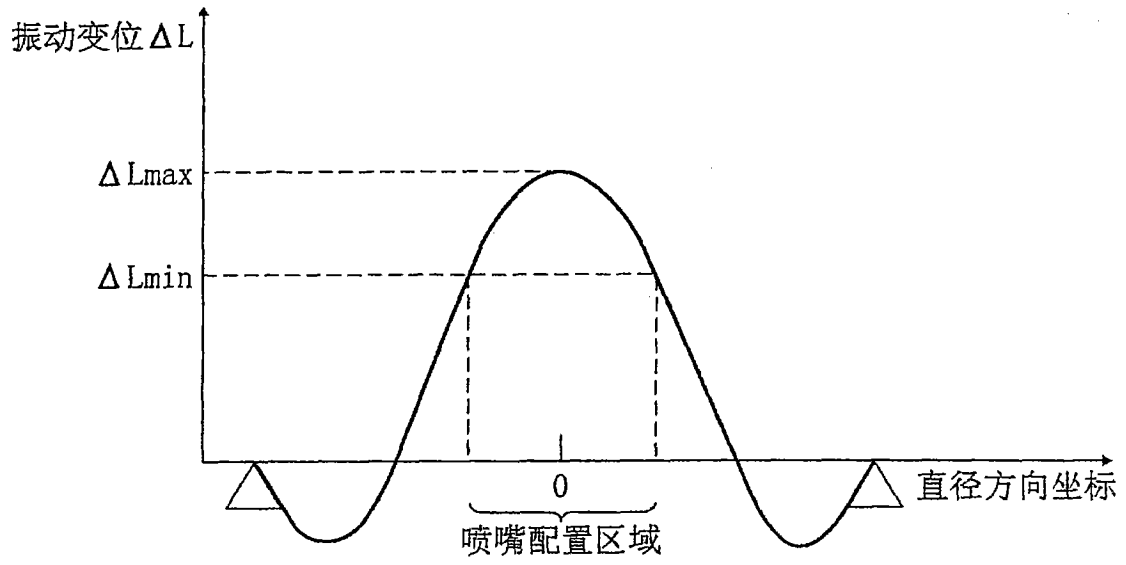


图 9A

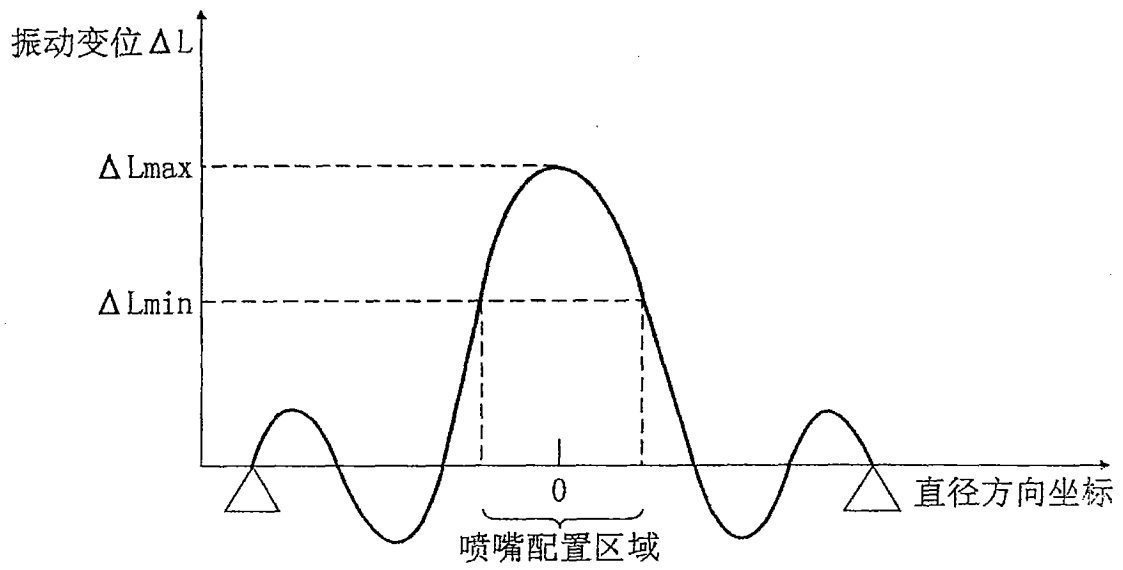


图 9B

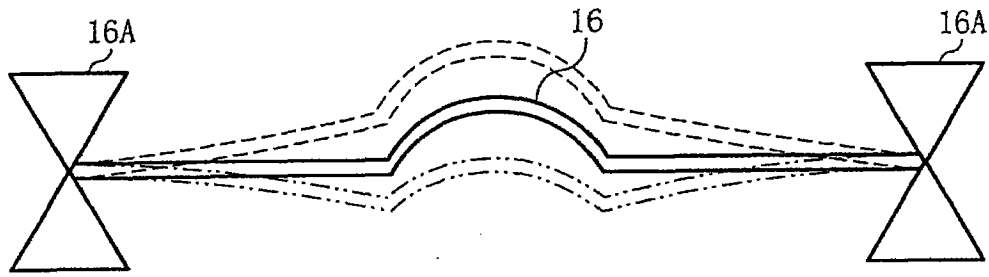


图 10

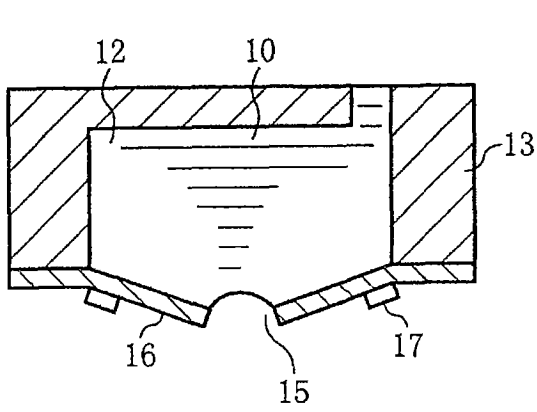


图 11A

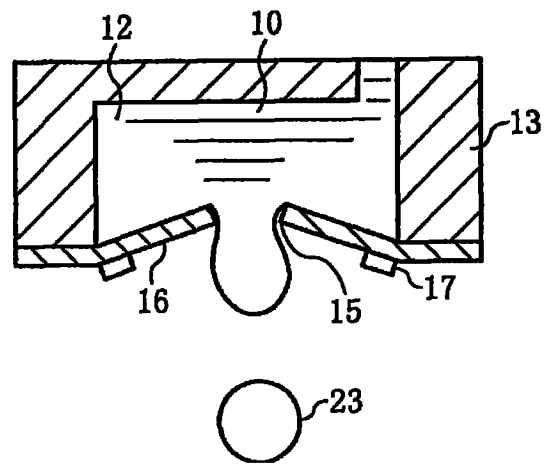


图 11B