

[51] Int. Cl.⁷

G03G 21/00 G03G 9/08

[21] ZL 专利号 95118565.9

[11] 授权公告号 CN 1092348C

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 冯 谱

[32]1994. 11. 9 [33]JP [31]299073/94

地址 日本东京都

久木元力 杷野祥史 西尾由纪

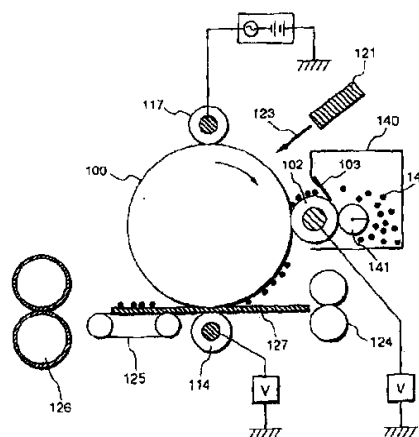
审查员 张华辰

权利要求书 7 页 说明书 52 页 附图 11 页

[54]发明名称 显影与清洁同时进行的成像方法和成像装置

[57] 摘要

一种成像方法,它包括:充电过程,让光敏元件充电;曝光过程,让充电的光敏元件曝光,从而形成静电潜影;显影过程,其中由调色剂承载元件所承载的调色剂与光敏元件表面进行接触,从而将静电潜影显影并在光敏元件上形成调色剂图像;转印过程,将光敏元件上的调色剂图像转印到转印物质上;和与显影同时进行的清洗过程,在该过程中,在转印过程后保留在光敏元件上的残余调色剂被回收回到调色剂承载元件。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种成像方法,它包括:

充电过程,让光敏元件(100)充电;

曝光过程,让充电的光敏元件(100)曝光,从而形成静电潜影;

显影过程,其中由调色剂承载元件(102)所承载的调色剂与光敏元件(100)表面进行接触,从而将静电潜影显影并在光敏元件(100)上形成调色剂图像;

转印过程,将光敏元件(100)上的调色剂图像转印到转印介质(127)上;和

与显影同时进行的清洗过程,在该过程中,在转印过程后保留在光敏元件(100)上的残余调色剂被回收至调色剂承载元件(102);

其中,光敏元件(100)表面对于水的接触角是85度或更高;调色剂至少由一种包括粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒和一种无机细颗粒组成;以及,调色剂的按体积的平均粒径 $D_v(\mu m)$ 在 $3\mu m \leq D_v \leq 8\mu m$ 范围内,按重量的平均粒径 $D_4(\mu m)$ 在 $3.5\mu m \leq D_4 \leq 9\mu m$ 范围内,在按数目的粒径分布中,粒径低于 $5\mu m$ 的颗粒的百分率(N_r)是在 $17\%(\text{按数目}) \leq N_r \leq 90\%(\text{按数目})$ 范围内。

2. 根据权利要求1的方法,其中光敏元件的表面对于水的接触角是90度或更高。

3. 根据权利要求1的方法,其中光敏元件的表面层含有一种含氟润滑粉末。

4. 根据权利要求1的方法,其中调色剂的按体积的平均粒径

$Dv(\mu m)$ 在 $3\mu m \leq Dv \leq 6\mu m$ 范围内,按重量的平均粒径 $D4(\mu m)$ 在 $3.5\mu m \leq D4 \leq 6.5\mu m$ 范围内,在按数目的粒径分布中,粒径低于 $5\mu m$ 的颗粒的百分率(Nr)是在 60% (按数目) $\leq Nr \leq 90\%$ (按数目)范围内。

5. 根据权利要求 1 或 4 的方法,其中在按数目的粒度分布中粒径为 $3.17\mu m$ 或 $3.17\mu m$ 以下的调色剂颗粒的百分率(Nm)与在按体积的粒径分布中粒径为 $3.17\mu m$ 或 $3.17\mu m$ 以下的调色剂颗粒的百分率(Nv)之比率 Nm/Nv 是 $2.0-8.0$,和在按体积的粒度分布中粒径为 $8\mu m$ 或 $8\mu m$ 以上的颗粒的体积百分率是 10% (按体积)或 10% 以下。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中比率 Nm/Nv 是 $3.0-7.0$ 。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中无机细粉选自氧化钛,氧化铝,氧化硅及其双氧化物。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中无机细粉的表面已用一种在室温下为液体的润滑剂处理。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中无机细粉的表面已用硅酮油处理。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂具有摩擦起电性能,与粉状铁载体发生摩擦的起电量(Q)绝对值是 $14-80mC/kg$ 。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中调色剂具有摩擦起电性能,与粉状铁载体发生摩擦的起电量(Q)绝对值是 $24-60mC/kg$ 。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂具有润滑物质。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中调色剂包括调色剂颗粒和有机物处理过的无机细粉,调色剂颗粒含有至少一种粘结剂树脂、

一种液体润滑剂和一种着色剂,调色剂在其表面上有液体润滑剂。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中着色剂承载了液体润滑剂。

15. 根据权利要求 13 的方法,其中着色剂是磁性物质。

16. 根据权利要求 13 的方法,其中液体润滑剂含在调色剂颗粒中,其形式是润滑剂颗粒,该润滑剂颗粒含有占润滑颗粒总重 20—90wt% 的润滑剂。

17. 根据权利要求 13 的方法,其中液体润滑剂的粘度在 25℃ 下是 100,000cSt 至 200,000cSt。

18. 根据权利要求 12 的方法,其中调色剂包括调色剂颗粒和固体润滑细粉,调色剂颗粒含有至少一种粘结剂树脂和一种着色剂。

19. 根据权利要求 13 的方法,其中无机细粉的表面至少用硅酮油或硅酮清漆处理。

20. 根据权利要求 1 的方法,其中静电潜影以一曝光强度形成,它不高于对应于一接触点的曝光强度,在光敏元件的曝光强度—光敏元件表面电势性能曲线中,在接触点处直线的倾斜度是连接暗区域电势 V_d 的直线的倾斜度的 $1/20$,以及,暗区域电势 V_d 和残余电势 V_r 的平均值 $(V_d + V_r)/2$ 应符合曝光强度—光敏元件表面电势性能曲线;且不超过半值曝光强度的 5 倍。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中光敏元件的半值曝光强度是 $0.5\text{cJ}/\text{m}^2$ 或 $0.5\text{cJ}/\text{m}^2$ 以下。

22. 根据权利要求 1 的方法,其中光敏元件是含有酞青颜料的 OPC 光敏元件。

23. 根据权利要求 1 的方法,其中静电潜影由反转显影方法显

影。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中其中光敏元件具有暗区域电势 V_d 和亮区域电势 V_l ,和对调色剂承载元件施加直流偏压 VDC 以满足如下条件:

$$|V_d - VDC| > |V_l - VDC|。$$

25. 根据权利要求 24 的方法,其中直流偏压 VDC 具有在暗区域电势 V_d 和亮区域电势 V_l 之间的电压。

26. 根据权利要求 24 的方法,其中绝对值 $|V_d - VDC|$ 是 10 伏或更高于绝对值 $|V_l - VDC|$ 。

27. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂是非磁性的调色剂和静电潜影是由非磁性单组分显影方法显影。

28. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂是与磁性载体混合的非磁性调色剂和静电潜影是由磁刷显影方法显影。

29. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂是磁性调色剂。

30. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂影像被一种加压转印器转印到转印介质上,该转印器被施加偏压。

31. 根据权利要求 1 的方法,其中调色剂承载元件在比光敏元件的圆周速度快的圆周速度下旋转。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中调色剂承载元件在不低于光敏元件的圆周速度的 110% 的圆周速度下旋转。

33. 一种成像装置,它包括:

充电器,让光敏元件充电;

曝光器,让充电的光敏元件曝光,从而形成静电潜影;

显影器,其中由调色剂承载元件所承载的调色剂与光敏元件

表面进行接触,从而将静电潜影显影并在光敏元件上形成调色剂图像;

转印器,将光敏元件上的调色剂图像转印到转印介质上;

其中该显影器具有清洗装置,用来将保留在光敏元件上的残余调色剂转印到转印介质上;光敏元件的表面对于水的接触角是85度或更高;调色剂至少由一种包括粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒和一种无机细颗粒组成;以及,调色剂的按体积的平均粒径 $D_v(\mu m)$ 在 $3\mu m \leq D_v \leq 8\mu m$ 范围内,按重量的平均粒径 $D_4(\mu m)$ 在 $3.5\mu m \leq D_4 \leq 9\mu m$ 范围内,在按数目的粒径分布中,粒径低于 $5\mu m$ 的颗粒的百分率(N_r)是在 $17\%(\text{按数目}) \leq N_r \leq 90\%(\text{按数目})$ 范围内。

34. 根据权利要求33的装置,其中光敏元件的表面对于水的接触角是90度或更高。

35. 根据权利要求33的装置,其中光敏元件的表面层含有一种含氟润滑粉末。

36. 根据权利要求33的装置,其中调色剂的按体积的平均粒径 $D_v(\mu m)$ 在 $3\mu m \leq D_v \leq 6\mu m$ 范围内,按重量的平均粒径 $D_4(\mu m)$ 在 $3.5\mu m \leq D_4 \leq 6.5\mu m$ 范围内,在按数目的粒径分布中,粒径低于 $5\mu m$ 的颗粒的百分率(N_r)是在 $60\%(\text{按数目}) \leq N_r \leq 90\%(\text{按数目})$ 范围内。

37. 根据权利要求33或36的装置,其中在按数目的粒度分布中粒径为 $3.17\mu m$ 或 $3.17\mu m$ 以下的调色剂颗粒的百分率(N_m)与在按体积的粒径分布中粒径为 $3.17\mu m$ 或 $3.17\mu m$ 以下的调色剂颗粒的百分率(N_v)之比率 N_m/N_v 是2.0—8.0,和在按体积

的粒径分布中粒径为 $8\mu\text{m}$ 或 $8\mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积百分率是 10% (按体积) 或 10% 以下。

38. 根据权利要求 37 的装置, 其中其中比率 N_m/N_v 是 3.0—7.0。

39. 根据权利要求 33 的装置, 其中无机细粉选自氧化钛, 氧化铝, 氧化硅及其双氧化物。

40. 根据权利要求 33 或 39 的装置, 其中无机细粉的表面已用一种在室温下为液体的润滑剂处理。

41. 根据权利要求 40 的装置, 其中无机细粉的表面已用硅酮油处理。

42. 根据权利要求 33 的装置, 其中调色剂具有摩擦起电性能, 与粉状铁载体发生摩擦的起电量(Q)绝对值是 14—80mC/kg。

43. 根据权利要求 42 的装置, 其中调色剂具有摩擦起电性能, 与粉状铁载体发生摩擦的起电量(Q)绝对值是 24—60mC/kg。

44. 根据权利要求 33 的装置, 其中调色剂具有润滑物质。

45. 根据权利要求 44 的装置, 其中调色剂包括调色剂颗粒和有机物处理过的无机细粉, 调色剂颗粒含有至少一种粘结剂树脂、一种液体润滑剂和一种着色剂, 调色剂在其表面上有液体润滑剂。

46. 根据权利要求 45 的装置, 其中着色剂承载了液体润滑剂。

47. 根据权利要求 45 的装置, 其中着色剂是磁性物质。

48. 根据权利要求 45 的装置, 其中液体润滑剂含在调色剂颗粒中, 其形式是润滑剂颗粒, 该润滑剂颗粒含有占润滑颗粒总重 20—90wt% 的润滑剂。

49. 根据权利要求 45 的装置, 其中液体润滑剂的粘度在 25°C

下是 100,000cSt 至 200,000cSt。

50. 根据权利要求 44 的装置,其中调色剂包括调色剂颗粒和固体润滑细粉,调色剂颗粒含有至少一种粘结剂树脂和一种着色剂。

51. 根据权利要求 45 的装置,其中无机细粉的表面至少用硅酮油或硅酮清漆处理。

52. 根据权利要求 33 的装置,其中光敏元件是含有酞青颜料的 OPC 光敏元件。

53. 根据权利要求 33 的装置,其中转印器被施加偏压,并经定位后将转印介质压靠在光敏元件上。

54. 根据权利要求 1 至 53 任何之一的的方法,其中在转印步骤和充电步骤之间,不进行另外的清洁步骤来除去残余的调色剂。

55. 根据权利要求 1 的方法,其中转印介质是纸。

说明书

显影与清洁同时进行的成像方法和成像装置

本发明涉及适用于打印机、复印机、传真机等成像方法和成像装置。更详细地说,本发明涉及适用于打印机、复印机、传真机等成像方法和成像装置,其中静电潜影的显影和在转印后的残余调色剂的收集是通过同一装置来进行的。

作为光电成像术,许多方法迄今是已知的,其中,一般来说,使用光电导材料和各种装置在光敏元件(载像元件)上形成静电潜影,随后静电潜影经调色剂显影形成调色剂图像,它被转印到转印媒体例如纸上,如果需要的话,然后,通过加热或加压将调色剂图像固定到转印媒体上,最终产生复印件或打印件。

作为使静电潜影显影的方法,淋液显影、磁刷显影和压制显影方法等是众所周知的。另外还有一种方法,其中使用磁性调色剂和转套,转套上的磁性调色剂在电场中被吸引到光敏元件上。

与双组分显影系统不同,单组分系统不需要载体颗粒如玻璃微粒或铁粉,因此,显影装置本身可以造得小一些和轻便一些。另外,由于对双组分系统来说,显影剂中调色剂浓度应保持恒定,因而需要一种检测调色剂浓度和提供调色剂的装置。所以,显影装置变得大而笨重。对单组分来说,由于不需这样的装置,因而使显影装置变得小而轻。

近年来,LBP打印机和LED打印机是使用光电成象术的最普

通打印装置。目前的技术从常规的 240 和 300dpi 向 400, 600 和 800dpi 发展, 即向更高分辨率(清晰度)发展。作为高分辨率的结果, 需要高精度的显影系统。由于复印机的功能更齐全, 它们已经数字化。根据这样的发展趋势, 为了增强分辨率, 主要通过使用激光来形成静电潜影, 复印机以及打印机因而要求具有高精度。鉴于上述理由, 调色剂颗粒直径趋向于越来越小。在日本专利公开号平 1—112253, 平 1—191156, 2—214156, 2—284158, 3—181952 和 4—162048 中公开了多种调色剂, 每一种具有在特定粒度分布中的小颗粒直径。

近年来, 单组分接触显影方法已开发出来, 其中显影是通过将半导电性显影辊或显影辊(在它的表面上形成介电层)压靠在光敏元件的表面上完成的。针对这类单组分接触显影方法的技术例如在“Japan Hardcopy 1989 Article Collection, P25—28”, “FUJITSU SCI. Tech. J., 28, 4, Page 473—480”, 日本专利公开号平 5—188765 和平 5—188752 中有描述。

接触式单组分显影方法的优点在于, 由于光敏元件的表面和显影电极靠得近, 非常减少了显影的边缘效应。

在日益考虑节约资源的情况下, 要求进一步减少调色剂消耗(当图像面积固定时所使用的调色剂量)。

通常在光敏元件的清洗步骤中使用的装置可以列举刀片、毛刷和洗辊。由这些装置, 在转印后的残余调色剂从光敏元件上以物理方式清除, 收集和贮存在废调色剂容器中。因而, 因构成此类装置的元件压靠在光敏元件上, 产生诸多问题。例如, 清洁元件的紧压会磨损光敏元件表面。另外, 所提供的清洗器不可避免地增大了整个装

置,它成为该装置小型化的障碍。此外,从生态学的观点来看,渴望有一种不排放废调色剂的装置。

正如在日本专利公开号平 2—51168 中所述,通常称作“清洁与显影同步”或“无清洁器”的技术把重点放在因在转印后保留残余调色剂所产生的调色剂图像的正性记忆或负性记忆。然而,由于目前的光电成象术用于各种目的,调色剂图像要求能被转印到各种转印媒体上。从这一观点来看,现有技术就不太令人满意。

在日本专利公开号平 2—51168 中指出,在无清洁器光电成象打印方法中使用球状调色剂和球状载体能够获得稳定的充电率。然而,在该文件中没有涉及到颗粒尺寸分布。此外,尽管在日本专利公开号昭 59—133573,昭 62—203182,昭 63—133179,昭 64—20587,平 2—302772,平 5—53482 和平 5—61383 中描述了无清洁器型的技术,但没有提到适合于无清洁器技术的光敏元件的构造。

通过让光敏元件和调色剂承载元件相互靠得近可以抑制边缘效应,但很难将光敏元件和调色剂承载元件之间的距离设定小于调色剂承载元件上的调色剂层厚度。

当为了抑制边缘效应将调色剂承载元件压靠在光敏元件时,如果调色剂承载元件的表面运动速率与光敏元件的表面运动速率相同,光敏元件上的静电潜影很难用调色剂显影制得良好的调色剂图像。如果在它们的表面运动速率之间有差异,调色剂承载元件上的调色剂按对应于静电潜影的方式被转印到光敏元件上,从而制得了非常忠实于静电潜影且无边缘效应的调色剂图像。然而,通常的接触显影方法不足以有效地在显影的同时回收在转印后保留的残余调色剂。

对于各种各样的转印媒体如纸板和透明膜，用上置式投影器无法顺利地进行常规的显影—清洗同步法或无清洁剂成像方法。

本发明的目的是提供一种成像方法和一种成像装置，其中克服了现有技术中的上述问题。

本发明的另一目的是提供一种成像方法和成像装置，该装置具有这样一种结构，它使显影—清洗同步进行且不存在因在转印后保留残余调色剂所引起的正或负性记忆的影响。

本发明的仍有另一个目的是提供一种成像方法和成像装置，使用上置式投影器能使所设计的系统具有良好的可转印到各种转印媒体如纸板和透明膜上的性能。

本发明进一步的目的是提供一种成像方法和装置，它们能使调色剂消耗量降，与常规方法相比较而言。

本发明还有另一目的是提供一种成像方法和装置，它们能制得高密度的图像，甚至对于小光点潜影来说，图像分明和清晰。

本发明再一目的是提供一种成像方法和装置，其中在光敏元件上形成静电潜影，以及当静电潜影被显影时，调色剂承载元件上的调色剂与光敏元件接触，此时抑制了调色剂的损坏。

本发明仍有再一目的是提供一种成像方法和装置，其中抑制了调色剂承载元件的表面的损坏。

本发明进一步再一目的是提供一种成像方法和装置，它能使显影装置加速运转。

本发明还有再一目的是提供一种成像方法和装置，其中使用耐损耗的光敏元件。

现有发现，通过提供主要由以下步骤组成的成像方法能够实现

上述目的：

充电步骤，让光敏元件充电；

曝光步骤，让光敏元件曝光而形成静电潜影；

显影步骤，让承载在调色剂承载元件表面上的调色剂与光敏元件表面相接触，在光敏元件上形成调色剂图像；

转印步骤，将光敏元件上的调色剂图像转印到转印媒体上；和

清洁步骤，它与转印步骤同时进行，将在转印后保留在光敏元件上的残余调色剂回收到调色剂承载元件上，

其中光敏元件表面对于水的接触角是 85° 或 85° 以上，调色剂具有调色剂颗粒，颗粒中含有粘结剂树脂和着色剂和无机粉末，该调色剂的体积平均粒径 (D_v μm) 为 $3\mu m \leq D_v \leq 8\mu m$ ，重量平均直径 (D_4 μm) 为 $3.5\mu m \leq D_4 \leq 9 \mu m$ ，在粒度分布(按数目)中粒径为 $5\mu m$ 或 $5\mu m$ 以上的颗粒的比例为 $17\% \leq Nr \leq 90\%$ 。

本发明还提供成像装置，它主要包括：

充电器，为光敏元件充电；

曝光器，让光敏元件曝光，形成静电潜影；

显影器，让承载在调色剂承载元件上的调色剂与光敏元件的表面相接触，在光敏元件上形成调色剂图像；和

转印器，它将光敏元件上的调色剂图像转印到转印媒体上，

其中转印器还可用作清洁器，用来清洗在将光敏元件上的调色剂图像转印到转印媒体上之后保留在光敏元件上的残余调色剂，光敏元件表面对于水的接触角为 85° 或 85° 以上，调色剂具有调色剂颗粒，颗粒含有粘结剂树脂和着色剂和无机粉末，该调色剂的体积平均颗粒直径 (D_v μm) 为 $3\mu m \leq D_v \leq 8\mu m$ ，重量平均直径 (D_4 , μm) 为

3. $5\mu\text{m} \leq D_1 \leq 9\ \mu\text{m}$, 在粒度分布(按数目)中颗粒直径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以上的颗粒的比例为 $17\% \leq N_r \leq 90\%$ 。

图 1 是光敏元件的部分截面图。

图 2—6 是说明静电复制方法的示意图。

图 7 是光敏元件表面对于水的接触角的示意图。

图 8 是光敏元件 No. 4 的曝光强度—表面电势曲线图。

图 9 是测量调色剂的摩擦起电量的装置示意图。

图 10—12 是说明供评价用的图像图案的附图。

本发明使用具有高释放(松脱)能力之表面的光敏元件,从而减少光敏元件和调色剂或调色剂承载元件之间的摩擦作用,防止因长时间使用而损坏调色剂,得到高分辨率和防止调色剂承载元件表面损坏。

进一步地,本发明使用具有高释放(松脱)能力之表面的光敏元件,从而大大减少了在转印后保留的残余调色剂的量,和因为没有残余调色剂引起的黑斑(Shading)而抑制了负性散杂影像的产生,和提高了显影中残余调色剂的清洗效率,这样,很好地抑制了正性散杂影像的产生。

散杂影像产生机理如下所述:在光敏元件(例如光敏鼓或光敏带)表面反复用于一片转印物的情况下,会存在因转印后的残余调色剂而产生黑斑的问题。如果光敏元件的周长短于转印物在转印物进给方向上的长度,光敏元件必须在转印后有残余调色剂保留在它上面的状态下进行下一次的充电—曝光—显影过程,与此同时,一片转印物正穿行通过。结果,显影反差不够,因为电势没有充分地随残余调色剂从光敏表面消除。在反向显影的情况下,当存在残余调色剂

时,在图像上出现负性残影(其密度低于周围区域的密度)。如果在显影的同时除残余调色剂不充分,调色剂进一步粘附到已存在残余调色剂的光敏元件表面上,从而引起正性残影(其密度高于周围区域)。本发明之所以能够很好地控制散杂影像的产生,是因为使用了特定的光敏元件和特定的调色剂。

在光敏元件表面主要由聚合物粘结剂组成的情况下,例如在以下情况下本发明是十分有效的:在无机光敏元件如硒或无定形硅上提供主要由树脂组成的保护膜;具有由电荷迁移剂和树脂形成的表面层,作为功能分离型有机光敏元件的电荷迁移层;和在电荷迁移层上提供保护层。

以下方式可被列举作为使此最外层具有释放能力的方式:(i)将低表面能的树脂用作由其本身所形成的最外层的树脂;(ii)向最外层添加添加剂使它具有拒水性或亲油性;(iii)将具有高释放性能的材料粉末化并将它分散到最外层中。在情况(i)下,通过向树脂结构中引入含氟基团和/或含硅基团,能够进行这一方式。在情况(ii)下,通过将表面活性剂用作添加剂,能够进行这一方式。在情况(iii)下,含氟原子的化合物(例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、氟化碳等)可用作这种材料,它们当中聚四氟乙烯粉末是特别优选的。在本发明中,将具有高释放(松脱)性能的粉末(如含氟树脂(分散到最外层中是优选的。

通过使用上述方式,光敏元件表面对水的接触角可变为 85° 或更高(优选 90° 或更高)。如果这一接触角低于 85° ,易发生调色剂迁移速率的降低和调色剂和调色剂承载元件的损坏。

为了使最外层含有此类颗粒,在光敏元件的最外层表面上形成

一种粉末分散在粘结剂树脂内的层。另外,如果光敏元件最初是主要由树脂组成的 OPC 光敏元件,该粉末可以分散到最外层中,而无需提供新的层。添加量是 1—60wt%,以最外层的总重为基础,优选 2—50wt%。当低于 1wt%时,残余调色剂的减少变得不充分,很难除去转移残余调色剂,降低了抑制残影的效果,和还降低了显影方法中调色剂回收效率。当高于 60wt%时,最外层的强度降低,光敏元件的入射光量降低,而这正是不希望的。考虑到图像质量,粉末的颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下,优选 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下,是十分需要的。如果颗粒直径高于 $1\mu\text{m}$,因入射光的散射,易损害线宽分辨率。

在其中充电装置与光敏元件进行接触的直接充电方法中,本发明是十分有效的。如果有许多残余调色剂,它在后面的步骤即充电步骤中粘附到直接充电元件中,从而只能弱充电。结果,在充电步骤中降低残余调色剂的量甚至更重要,与电晕放电等相比较而言,其中充电装置不与光敏元件相接触。

用于本发明的一个优选的实施例是如下所述:作为导电性基材,可使用以下材料:金属如铝或不锈钢,铝合金或氧化铟—氧化锡合金,带有金属或合金涂层的塑料,填充有导电颗粒的纸或塑料,含有导电性聚合物的圆柱形塑料和薄膜,等等。

在这些导电性基材上可以提供底涂层,为的是增强光敏层的粘合性,改进实用性,保护基底,涂覆基底上的缺陷,(提高)基底物质的电荷—注入能力,保护光敏层免受电破坏,等等。底涂层由诸如聚乙烯醇、聚—N—乙烯基—咪唑,聚氧化乙烯,乙基纤维素,甲基纤维素,硝基纤维素,乙烯—丙烯酸共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、酚醛树脂、

酪素、聚酰胺、共聚物尼龙、胶、明胶、聚氨酯、氧化铝等的材料所形成。膜厚一般是 $1-10\mu\text{m}$, 优选 $0.1-3\mu\text{m}$ 。

通过将电荷产生物质分散在合适的粘结剂中, 然后进行涂覆或蒸汽沉积(涂覆), 而形成电荷产生层, 其中电荷产生物质是有机物质, 如偶氮颜料、酞菁颜料、靛蓝颜料、花颜料、多环醌、squinilium 染料、吡喃翁颜料、硫代吡喃翁盐和三苯基甲烷颜料; 或无机物质如无定形硅。粘结剂包括聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、酚醛树脂、硅树脂、环氧树脂和乙酸乙烯酯(树脂)。粘结剂在电荷产生层中的含量低于 $80\text{wt}\%$, 优选 $0-40\text{wt}\%$ 。电荷产生层的膜厚是 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下, 优选 $0.05-2\mu\text{m}$ 。

电荷迁移层具有在电场存在下从电荷产生层接受电荷载全以及迁移该载体的功能。通过将电荷迁移物质与粘结树脂一起(如果需要的话)溶于溶剂中, 然后进行涂覆, 从而形成电荷迁移层。电荷迁移层的膜厚一般是 $5-40\mu\text{m}$ 。电荷迁移物质包括多环芳族化合物, 在它主链或侧链上有诸如亚联苯基、蒽环、芘环或菲环的结构; 含氮的杂环化合物, 如吡啶、吡嗪、恶二唑、吡唑; 脒化合物; 苯乙烯基化合物; 和无机化合物和硒、碲、无定形硅、硫化镉。

粘结树脂(在其中分散了电荷迁移物质)包括树脂类, 如聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂和聚酰胺树脂, 以及有机光导性聚合物, 如聚-N-乙烯基吡啶和聚乙烯基蒽。

保护层可作为表面层。用于这一保护层的树脂包括聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸系树脂、环氧树脂、酚醛树脂或它们与硬化剂的混合物。

这些要树脂可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。

导电性细粉可以分散到保护层的树脂中。导电性细粉可以由金属或金属氧经物制成。它们优选是由诸如氧化锌、氧化钛、氧化锡、氧化锑、氧化铟、氧化铋、涂有氧化锡的氧化钛、涂有锡的氧化铟、涂有锑的氧经锡及氧化锆的物质制成的超微细颗粒。它们可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。一般说来,当把颗粒分散到保护层时,颗粒的粒径小于入射光波长是所希望的,为的是防止因分散颗粒引起的入射光的散射。对于本发明,希望分散入保护层的导电性颗粒或绝缘颗粒的粒径是 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以上。颗粒在保护层中的含量是占保护层总重的 2—90%(按重量),更优选 5—80%(按重量)。保持层的厚度优选是 $0.1\text{—}10\mu\text{m}$,更优选 $1\text{—}7\mu\text{m}$ 。表面层的涂覆可通过使用树脂分散体由喷涂、射束涂或渗透涂来进行。

作为本发明中显影影器的实例,有使用单组分方法的显影器,其中调色剂施加在弹性辊表面上,它与光敏元件表面相接触。在这种情况下,调色剂承载元件上的调色剂与光敏元件相接触是重要的,不管是磁性调色剂还是非磁性调色剂。然而,为了进一步清除少量残余调色剂对黑斑的影响,磁性物质含量低是优选的。磁性物质的颗粒的粒径小也是优选的。调色剂承载元件实际上与光敏元件表面相接触。这意味着,当从调色剂承载元件上除去调色剂时,调色剂承载元件会与光敏元件相接触。在此时,在电场中得到无边缘效应的图像,同时进行清洁,该电场透过在光敏元件和调色剂承载元件之间的调色剂发生作用。弹性辊的表面或其表面附近有电势以及在光敏元件表面和调色剂承载元件表面之间存在电场是必要的。这还可通过如下方式来达到:使用一种方法,其中弹性辊的弹性橡胶的电阻被控

制在中等电阻范围内,从而抑制了在辊和光敏元件之间的连续性,保持了电场,或者使用一种方法,其中在导电辊的表面上提供薄介电层。此外,有可能采取这样一种结构:导电辊提供有导电树脂套,该套已经在与光敏元件相反的那一侧上涂有绝缘物质,或者提供有绝缘套。该套已经在不与光敏元件相反的那一侧涂上导电层。

在使用单组分显影方法的情况下,调色剂承载辊(它运载调色剂)可以按与光敏元件的运转方向相同的方向旋转,或者按相反方向旋转。当旋转方向与光敏元件的运转方向相同时,希望调色剂承载辊与光敏元件的圆周速度比最好是100%或更高。如果这一比值是100%或100%以下,图像质量会出问题,比如损害线条影像清晰度。圆周速度比值越高,供入显影区域的调色剂量越多,调色剂粘附上和从静电潜影除去之频率提高,然后通过重复以下过程而制得了忠实于静电潜影的图像:粘附到不需要区域的调色剂被清除和调色剂被供给需要区域。圆周速度比更优选是110%或110%以上。从清洁与显影同步进行的观点来看,因为由光敏元件表面和粘附调色剂的区域之间的圆周速度差异以物理方式松脱粘附到光敏元件上的残余调色剂之效果和在电场中收集调色剂之效果都是预计到的,调色剂承载元件与光敏元件的圆周速度比越高,残余调色剂被收集得更好。本发明还使用一种元件,它在转印和充电之间与光敏元件相接触。

本发明所使用的调色剂具有无机细粉,细粉处在调色剂颗粒的表面上。这会显示出改进显影效率、静电潜影再制性和转印效率以及减少起雾(灰化)的效果。

用于本发明的无机细粉包括由胶态二氧化硅、二氧化钛、氧化

铁、氧化铝、氧化锰、钛酸钙、钛酸钡、钛酸锶、钛酸镁、氧化铈、氧化铪等形成的无机细粉。这些可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。氧化钛、氧化铝或氧化硅是优选的。这些无机细粉被处理成疏水性的是优选的。这些细粉用硅油进行表面处理是特别优选的。

用于本发明的调色剂是调色剂颗粒与至少一种无机细粉物质的混合物，向它可添加平均粒径小于调色剂颗粒的平均粒径的有机细粉或树脂细粉。

此外，调色剂优选具有特定的粒度分布。如果粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒按数目少于 15%，减少消耗量的效果被削弱，如果体积平均粒径 $D_v(\mu\text{m})$ 是 $8\mu\text{m}$ 或 $8\mu\text{m}$ 以上和重量平均粒径 $D_4(\mu\text{m})$ 是 $9\mu\text{m}$ 或 $9\mu\text{m}$ 以上，那么 $100\mu\text{m}$ 的或更细的斑点(dot)的分辨率受到损害。如果通过控制显影条件或类信方式来强行显影，那么易出现线宽增大和调色剂散布的现象，以及调色剂消耗量提高。如果粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒按数目高于 95%，图像密度会降低。 $60\%(\text{按数目}) < N_r \leq 88\%(\text{按数目})$ 是优选的。为了进一步改进分辨率，具有微小直径 $3.0\mu\text{m} \leq D_v \leq 6.0\mu\text{m}$, $3.5\mu\text{m} \leq D_4 < 6.5\mu\text{m}$ 的调色剂是优选的。此外， $3.2\mu\text{m} \leq D_c \leq 5.8\mu\text{m}$, $3.6\mu\text{m} \leq D_4 \leq 6.3\mu\text{m}$ 是更优选的。

为了降低消耗量和改进那些相隔较近的斑点的分辨率，优选的是，按体积的平均粒径 $D_v(\mu\text{m})$ 是 $3\mu\text{m} \leq D_v < 6\mu\text{m}$ ，按重量的平均粒径 $D_4(\mu\text{m})$ 是 $3.5\mu\text{m} \leq D_4 < 6.5\mu\text{m}$ ，在粒度分布(按数目)中粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的那些颗粒的比率 N_r 是 $60\%(\text{按数目}) \leq N_r \leq 90\%(\text{按数目})$ ，在粒度分布(按体积)中粒径为 $8\mu\text{m}$ 或 $8\mu\text{m}$ 以上的那些颗粒的体积比率是 15% 或 15% 以下(按体积)，和在粒度分布

(按数目)中粒径为 $3.17\mu\text{m}$ 或以下的那些颗粒的比率 N_m 与在粒度分布(按体积)中粒径为 $3.17\mu\text{m}$ 或 $3.17\mu\text{m}$ 或 $3.17\mu\text{m}$ 以下的那些颗粒的比率 N_v 之比值 N_m/N_v 是 $2.0-8.0$ 。更优选的是,粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的颗粒的比率 N_r 是 60% (按数目) $\leq N_r \leq 88\%$ (按数目), 和 D_v $3.2\mu\text{m} \leq D_c \leq 5.8\mu\text{m}$, 和 D_1 是 $3.6\mu\text{m} \leq D_1 \leq 6.3\mu\text{m}$ 。

当在粒度分布(按数目)中粒径为 $3.17\mu\text{m}$ 或 $3.17\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒的比率 N_m 与在粒度分布(按体积)中粒径为 $3.17\mu\text{m}$ 或 $3.17\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒的比率 N_v 之比值 N_m/N_v 低于于 2.0 时,易发生起雾现象,当高于 8 时,在 $50\mu\text{m}$ 隔开的斑点周围的分辨率趋向于变差。 $3.0-7.0$ 是更优选的。这里,在粒度分布(按数目)中粒径为 $3.17\mu\text{m}$ 或 $3.17\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒的比率 N_m 是 $5-40\%$, 优选 $7-35\%$ 。

在调色剂粒度分布(按体积)中粒径为 $8\mu\text{m}$ 或 $8\mu\text{m}$ 以上的调色剂颗粒的体积比率优选是 10% 或 10% 以下(按体积),为的是减少散布现象,在长时间操作过程中控制显影器中粒度的变化,和获得稳定的密度。

调色剂的电荷绝对值(mC/g)是 $14 \leq Q \leq 80$ (Q 指在铁粉上摩擦起电的摩擦电荷量), 优选 $24 \leq Q \leq 60$ 。当 $Q < 14$ 时,该电荷量太少,降低调色剂消耗量的效果被削弱。当 $Q > 80$ 时,该电荷量太大,密度趋向于降低。

小粒径的调色剂进一步获得高图像质量,增加粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的细粉(它的电荷量较大)和在显影步骤中回收在转印之后保留的残余调色剂均能达到较低消耗量,以及使用对水的接触角为 85° 或更高的一种光敏元件能改进具小粒径的调色剂的转印性

能。通过使调色剂粒径变小以及减少残余调色剂还可以减少残余调色剂对黑斑的影响。因曝光光线的散射所引起的静电潜影的紊乱性被降低,能得到高图像质量的图像。

一般情况,用于显影的调色剂量/单位图像面积在线条影像区域中比在非固态影像部分中更大一些的原因,可以理解下。对于光敏元件上的线条影像区域的静电潜影,不同于固态影像区域,电力线从线条潜影的外侧到线条潜影的内侧密密地向内弯曲(集中),这样,对于线条影像区域,将调色剂吸引到光敏元件潜影表面并对调色剂施加压力的作用力是较大的,因而,更多的调色剂容易地用来使线条潜影显影。

由于静电潜影可以填充有少量调色剂(如果该调色剂含有高比例的粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒,它的充电能力高),在光敏元件的线条影像区域上的多余调色剂(一旦被显影)通过抵抗潜影电力线的向内弯曲的作用力而反回到调色剂承载元件上,这样,只有合适量的调色剂保留在线条图像部分。由于粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的调色剂颗粒具有较高的电荷量/单位重量,至少量也能削弱显影电场,这样,其它调色剂颗粒不易受向内弯曲(集中)的潜影电力线的影响。除此之外,在显影步骤中回收残余调色剂能使调色剂消耗量大大减少。

用作调色剂的粘结树脂包括聚苯乙烯;取代苯乙烯的均聚物如聚—对—氯苯乙烯或聚乙烯基甲苯;苯乙烯共聚物如苯乙烯—对—氯苯乙烯共聚物,苯乙烯—乙烯基甲苯共聚物,苯乙烯—乙烯基萘共聚物,苯乙烯—丙烯酸酯共聚物,苯乙烯—甲基丙烯酸酯共聚物,苯乙烯— α -甲基氯代甲基丙烯酸酯共聚物,苯乙烯—丙烯腈共聚

物,苯乙烯—乙烯基甲基醚共聚物,苯乙烯—乙烯基乙基醚共聚物,苯乙烯—乙烯基甲基酮共聚物,苯乙烯—丁二烯共聚物,苯乙烯—异戊二烯共聚物或苯乙烯—丙烯腈—茛共聚物;聚氯乙烯,酚醛树脂,天然改性酚醛树脂,天然树脂改性的马来酸树脂,丙烯酸系树脂,甲基丙烯酸系树脂,聚乙酸乙烯酯,聚酯树脂,聚氨酯,聚酰胺树脂,呋喃树脂,环氧树脂,exlene 树脂,聚乙烯醇缩丁醛,萘烯树脂,苯并呋喃—茛树脂,石油树脂,等等。苯乙烯树脂如交联的苯乙烯聚合物或交联的苯乙烯共聚物也是优选的粘结树脂。

与苯乙烯单体一起用于苯乙烯共聚物的共聚用单体包括聚代的或未取代的带双键的单羧酸,比如丙烯酸,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸十二烷酯。丙烯酸辛酯,丙烯酸—2—乙基己酯,丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸辛酯,丙烯腈,甲基丙烯腈,或丙烯酰胺;取代的或未取代的带双键的二羧酸,比如马来酸,马来酸丁酯,马来酸甲酯,或马来酸二甲酯;乙烯基酯类,如氯乙烯,乙酸乙烯酯,或苯甲酸乙烯酯;乙烯型烯烃类,如乙烯,丙烯,丁烯;乙烯基酮类,如乙烯基甲基酮或乙烯基己基酮;和乙烯基醚类如乙烯基二甲基醚,乙烯基二乙基醚,或乙烯基异丁基醚。这些乙烯基单体可以单独使用或结合使用。对于交联剂,主要使用带有两个或多个可聚合双键的化合物。此类化合物包括芳族二乙烯基化合物,如二乙烯基苯或二乙烯基萘;具有两个双键的羧酸酯类,比如二甲基丙烯酸乙二醇酯或二甲基丙烯酸—1,3—丁二醇酯;二乙烯基化合物,比如二乙烯基醚,二乙烯基硫醚,或二乙烯基砷;和具有三个或多个乙烯基的化合物。它们可以单独使用或结合使用。

用于压力固像型调色剂的粘结树脂包括低分子量聚乙烯,低分子量聚丙烯,乙烯—乙酸乙烯酯共聚物,乙烯—丙烯酸酯共聚物,高级脂肪酸,聚酰胺树脂,和聚酯树脂。它们可以单独使用或结合使用。

为改进从固影元件松脱(释放)的能力和改进固影能力,希望在调色剂中包括下述蜡:链烷烃蜡和其衍生物,微晶蜡和其衍生物,费歇尔—托普希合成过程中得到的蜡和其衍生物,聚烯烃蜡和其衍生物,巴西棕榈蜡和其衍生物,等等。作为衍生物,可列举氧化物,与乙烯基单体的嵌段共聚物,和接枝改性物。此外,还可使用长链醇,长链脂肪酸,酰胺化合物,酯化合物的,酮化合物,固化蓖麻油和其衍生物,植物蜡,动物蜡,矿物蜡,矿脂,等等。

通常已知的无机颜料和有机颜料可用于着色剂。例如可列举如下物质:炭黑,苯胺黑,乙炔黑,萘酚黄,汉撒黄,碱性蒽香红(若丹明色淀),茜素色淀,铁红,酞菁蓝,阴丹士林蓝,等等。它们一般以0.5—20重量份使用,以100重量份粘结树脂为基础。

磁性物质可用作调色剂组分。含有元素如铁、钴、镍、铜、镁、锰、铝、硅等的磁性金属氧化物可用作磁性物质。尤其是,含有作为主要组分的磁性铁氧化物如四氧化三铁或 γ -氧化铁的物质是优选的。尼格洛辛染料,季铵盐,水杨酸—金属配合物,水杨酸酯,水杨酸金属盐,水杨酸衍生物—金属配合物,水杨酸,乙酰丙酮等可用来控制调色剂电荷。

其它添加剂也可添加到调色剂中,在调色剂基本上不受影的范围内添加。例如,可列举以下添加剂:润滑粉如特氟隆粉,硬脂酸锌粉,或聚偏氟乙烯粉;抛光剂如氧化铈粉,碳化硅粉,或钛酸锶粉;流动性赋予剂如氧化钛粉或氧化铝粉;防结块剂;导电性赋予剂如炭

黑粉,氧化锌粉,或氧化锡粉;和显影能力改进剂,如具有与调色剂相反的极性的有机和无机细粉。

另外,优选的是用于本发明的调色剂含有润滑物质,为的是显影与清洁同时进行。作为这类物质,有固体润滑剂和液体润滑剂。固体润滑剂包括润滑剂粉如聚四氟乙烯粉,硬脂酸锌粉,聚偏氟乙烯粉,或硅酮树脂细颗粒;或裂解性(*cleavage—possessing*)细颗粒如二硫化钼、石墨或氮化硼。

液体润滑剂包括动物油、植物油、石油润滑剂,合成润滑剂,等。最好使用合成润滑剂,因为稳定性的缘故。合成润滑剂包括硅(酮)油类,如二甲基硅酮油,甲基苯基硅酮油,或各种改性硅酮油;液体多元醇酯类,如季戊四醇酯或三羟甲基丙烷酯;液体聚烯烃类,如聚乙烯,聚丙烯,或聚 α -烯烃;液体聚二元醇类,如聚乙二醇或聚丙二醇;液体硅酸酯类,如硅酸四癸酯或硅酸四辛酯;液体二酯类,如癸二酸二(2-乙基己基)酯或己二酸二(2-乙基己基)酯;磷酸酯类,如磷酸丙基苯基酯;氟化烃化合物类,如聚一氟三氟乙烯,聚四氟乙烯,聚偏氟乙烯,或聚氟乙烯;聚苯醚;烷基萘;和烷基芳烃。从热稳定性和氧化稳定性来看,这些当中液体硅酮或液体氟化烃类是优选的。液体硅酮类包括活性硅酮类,它们已被氨基改性、环氧基改性、羧基改性、羟甲基改性、甲基丙烯酰基改性、巯基改性、苯酚改性或不同官能团改性;非活性硅酮类,它们已被聚醚改性、甲基苯乙烯基改性、烷基改性、脂肪酸改性、烷氧基改性,或氟改性;和直链硅酮类,如二甲基硅酮,甲基苯基硅酮,或甲基氢硅酮。

当液体润滑剂由载体颗粒承载到或从载体颗粒释放到调色剂颗粒的表面上时,液体润滑剂才能表现其效果。所以,用固化型硅酮会

降低这一效果,因其性质决定了。用活性硅酮或具有极性基团的硅酮,这一效果可能降低,因为硅酮的释放量减少,对液体润滑剂承载颗粒的粘合力增强或表现出与粘结树脂的混溶性。甚至用非活性硅酮,与粘结树脂的混溶性依然存在,这取决于侧链的结构,导致这一效果的降低。所以,液体二甲基硅酮、液体的氟改性硅酮和液体氟化烃是优选使用的,因为活性和极性小和粘合力不强,并且与粘结树脂无混溶性。

在 25℃下,液体润滑剂的粘度为 100,000—2000,000cSt,优选 200,000—100,000cSt 和尤其 500,000—70,000cSt,是需要的。其粘度用 Viscotestor VT500(由 MAKEH 制造)测量。任意性地选择任一个 VT500 的粘度传感器,将样品放入传感器的池中进行测量。在装置(Pax Sec)上显示出的粘度被转换成 cSt。

在本发明中,借助外加剂承载润滑剂或借助包括在调色剂颗粒中的碳性或 非 磁性着色剂承载润滑剂,都是液体润滑剂的优选使用方式。在液体润滑剂分散入调色剂颗粒的内外部的能力方面,这优越于只添加润滑剂的情况。通过将液体润滑剂保留在外加剂表面上和让液体润滑剂存在于调色剂颗粒表面上或位于颗粒附近,而能够将调色剂颗粒表面上的润滑剂量调节到合适的范围。

作为让液体润滑剂承载到载体颗粒表面上的途径,可使用轮式捏合机器或捏合机。在使用柱式捏合机器的情况下,重复以下作用:加压作用引起存在于载体颗粒之间的液体润滑剂压靠在承载颗粒的表面,和同时压开颗粒之间的空间以便于让液体润滑剂和颗粒之间的接触更紧密;剪切作用分散液体润滑剂,同时剪切力重新安置和破碎颗粒团;此外,使用刮刀的平滑作用均匀地分散存在于颗粒表面上

的液体润滑剂；以及由于反复进行这三种作用，承载试剂的团块被破碎，以便将液体润滑剂承载到每一颗粒的表面上。因此，这一方法是特别优选的。优选使用的轮式捏合机器是：*Simpson mix-maller*, *Multimal*, *Stock-mill*, *Irich-mill*, 和逆流式共混机。

还有一些方法也是已知的，其中捏合机器如 *Henschel* 混合机和球混机用来直接混合液体润滑剂(其本身或用溶剂稀释)和载体颗粒并引起载体颗粒承载液体润滑剂，或者直接将液体润滑剂喷在载体颗粒上，从而让载体颗粒承载液体润滑剂。然而，使用这类方法需要注意的是，如果承载颗粒是细粉末，很难引起承载颗粒承载少量的液体润滑剂，或者局部剪切或加热可能引起液体润滑剂强烈地粘附，或进一步引起粘结，这样，液体润滑剂不能有效地从承载颗粒释放出来。

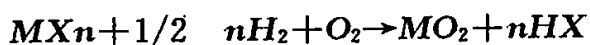
对于液体润滑剂相对于载体颗粒的量来说，液体润滑剂的量相对于粘结树脂的量的关系从其效果来看是十分重要的。其最佳范围是能让载体颗粒承载液体润滑剂，这样，液体润滑剂的量是 0.1—7 重量份，以 100 重量份粘结树脂为基础，优选 0.2—5 重量，尤其 0.3—2 重量份。

由有机化合物或无机化合物及着色剂的颗粒与液体润滑剂一起料化或凝结而制得具有液体润滑剂的润滑颗粒。

有机化合物包括树脂颗粒如苯乙烯树脂，丙烯酸树脂，硅酮树脂，聚酯树脂，氨基甲酸酯树脂，聚酰胺树脂，聚乙烯树脂，和氟树脂。无机化合物可以列举如下化合物：氧化物类，如 SiO_2 , BeO_2TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 或 B_2O_3 ，金属的氧化物盐类，如硅酸盐，硼酸盐，磷酸盐，硼硅酸盐，硅铝酸盐，硼铝酸盐，硅硼铝酸盐，钨酸盐，钼酸盐，或

硝酸盐；以及它们的复合化合物，碳化硅，氮化硅，无定形碳。这些可以单独使用或作为混合物使用。

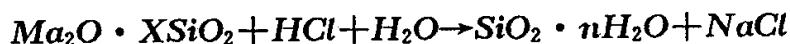
由干法或湿法制得的无机细颗粒物质可用作无机细粉物质。称作“干法”的方法表示无机细粉(它由卤化物的汽相(淀积)产生的)的制造方法。这是一种使用卤化物气体的热分解氧化反应的方法，例如在氧气/氢气中。其基本反应式如下：



这是一种反应式，其中，例如 M 表示金属或类金属， X 表示卤素元素，和 n 表示整数。特定地，如果使用 $AlCl_3$, $TiCl_4$, $GeCl_4$, $SiCl_4$, $POCl_3$ 和 BBr_3 ，可分别得到 Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 , SiO_2 , P_2O_5 和 B_2O_3 。如果在此时卤化物被混入，则得到复合化合物。

使用干法获得细粉的其它制造方法包括热化学汽相淀积法和等离子体化学汽相淀积法。特别优选使用 SiO_2 , Al_2O_3 和 TiO_2 。

各种通常已知的方法可用来使用湿法制造无机细粉物质。例子在下面给出；即硅酸钠被酸分解：



现有以下方法：硅酸钠被铵盐或碱金属盐分解，从硅酸钠产生碱土金属硅酸盐和然后用酸将它分解而形成硅酸的方法，由离子交换树脂从硅酸钠溶液形成硅酸的方法，以及采用天然硅酸或硅酸盐的一种方法。还有另一种将烷氧基金属水解的方法。一般反应式如下：



在这一反应式，例如， M 表示金属或类金属元素， R 表示烷基，和 n 表示整数。在此时如果使用两种或多种烷氧基金属，能得到配合物。在所给出的细粉当中，无机化合物是理想的，金属氧化物是特

别理想的,因为它们具有合适的电阻。 Si , Al 或 Ti 的氧化物或双氧化物甚至是更优选的。

同样可使用表面预先被偶联剂处理后具有疏水性的物质。然而,一些液体润滑剂在覆盖调色剂颗粒表面时趋向于过多充电。将未作改进疏水性的处理的物质用作载体颗粒,允许适当地漏电,从而有利于保持良好的显影性能。所以,使用未作改进疏水性的处理的载体颗粒是最理想形式中的一种。

载体细粉的粒径为 $0.001-20\mu\text{m}$, 和特别优选为 $0.005-10\mu\text{m}$, 是十分需要的。希望其比表面积(使用 BET 方法, 由氮吸附率来测量)为 $5-500\text{m}^2/\text{g}$, 更优选 $10-400\text{m}^2/\text{g}$, 和进一步优选 $20-350\text{m}^2/\text{g}$ 。如果比表面积低于 $5\text{m}^2/\text{g}$, 很难将本发明的液体润滑剂作为所需粒径的润滑颗粒形式保持。

希望润滑颗粒上液体润滑剂的量为 $20-90\%$ (按重量), 更优选为 $27-87\%$ (按重量), 和特别优选为 $40-80\%$ (按重量)。

优选润滑颗粒的粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 或更大, 以便能释放液体润滑剂并保留它, 更优选为 $1\mu\text{m}$ 或更大。还优选按标准体积分布的主成分的直径大于调色剂颗粒的粒径。润滑颗粒载有大量液体润滑剂, 且易脆, 因而某些该颗粒在调色剂制备过程中破裂, 均匀分布到调色剂中, 同时释放液体润滑剂, 因而赋予调色剂颗粒以润滑性能和释放性能。另一方面, 润滑剂颗粒以维持载负液体润滑剂能力的状态存在于调色剂之中, 因而其在调色剂颗粒中的直径不受限制。

液体润滑剂并不过度地迁移到调色剂颗粒表面, 因而不会损害调色剂的流动性和显影性。另一方面, 即使部分液体润滑剂从调色剂颗粒表面损失, 它们可以从润滑颗粒得到补充, 因而长时间维持了

调色剂颗粒的可分性或释放性和润滑。这些润滑颗粒可通过使液体润滑剂液滴或液体润滑剂在优选溶剂中稀释的溶液吸附到载体颗粒上而在混合器中制造。溶剂可在造粒后蒸除,必要时使所得物质进一步粉化。所使用的一种方法是将液体润滑剂或其稀释液加入到载体颗粒中,然后在捏和机中捏和,接着进行粉化造粒,随后蒸除溶剂。优选以 0.01—50 重量份对 100 重量份粘合树脂的比例包含上述润滑颗粒,更优选 0.05—50 重量份,特别优选 0.1—20 重量份。如果低于 0.01 重量份,不能获得润滑和分离效果,如果超过 50 重量份,倾向于出现电荷稳定性和产率的问题。

润滑颗粒可以多孔粉状物形式使用,其中浸渍并含有液体润滑剂。对于多孔粉状物,有如下列子:分子筛如沸石,粘土矿物如膨润土,氧化铝、氧化钛、氧化锌和树脂凝胶。即使用多孔粉状材料,只要其颗粒在调色剂制造的捏和步骤中被粉碎,其粒径就不受限制,例如用树脂凝胶。另一方面,难以粉碎的多孔粉状物的起始直径优选为 $15\mu\text{m}$ 或更小。在浸渍液体润滑剂之前用 BET 法由氮吸附测得的多孔粉状物的比表面优选为 $10-50\text{m}^2/\text{g}$ 。多孔粉状物通过在减压下处理并将其浸入液体润滑剂中而用液体润滑剂浸渍。优选浸渍有液体润滑剂的多孔粉状物为 0.1—20 重量份(基于 100 重量份粘合树脂)。另外,可使用其中含有液体润滑剂的胶囊型润滑颗粒以及其中分散、包含、扩散或浸渍有液体润滑剂的树脂颗粒。

液体润滑剂必须以润滑颗粒形式分散于调色剂颗粒中,但因为润滑颗粒及其粉碎颗粒均匀分散于调色剂颗粒中,所以液体润滑剂可均匀分散到每一调色剂颗粒。为将聚硅氧烷均匀分散于调色剂中,常规上已使用吸附到各种载体上的聚硅氧烷,与直接添加聚硅

氧烷这一简单方法相比,该方法在均匀分布上更好。然而,本发明的目的不仅是改进可散性,还必须使液体润滑剂从载体颗粒中释放出来,以有效地发挥其润滑效应和分离效应,同时通过赋予载体颗粒适当的吸持强度而防止液体润滑剂的过度释放。为此,优选使用润滑颗粒,并且是使用具有各种带液体润滑剂的载体颗粒的润滑颗粒。

可以借助存在于调色剂颗粒表面或与其紧密相邻的磁性物质或其他微细颗粒来适当调节调色剂颗粒表面上的液体润滑剂量。液体润滑剂从润滑颗粒中释放出来,迁移到调色剂颗粒表面。如果载体颗粒的吸持力强,则液体润滑剂难以释放,导致其很少迁移到调色剂颗粒表面,因而难以获得调色剂颗粒的润滑和分离或释放性能。另一方面,如果吸持力弱,则液体润滑剂易于释放,导致其过量迁移到调色剂颗粒表面,因而充电不稳,显色性出问题。调色剂的流度也变坏,倾向于使图象密度不均一。此外,如果所有液体润滑剂从载体颗粒中释放,则失去润滑和分离效应。因为润滑颗粒的吸持力适当,液态润滑剂从载体颗粒中适当释放,调色剂颗粒的润滑及分离性能得以维持,因而即使调色剂颗粒表面失去液体润滑剂,它也能逐步供于调色剂颗粒表面。因为磁性物质或微细颗粒的载体颗粒或存在于调色剂表面,或与之紧密相邻,已迁移到调色剂颗粒表面的液体润滑剂可被再吸附,因而防止了液态润滑剂的过量渗出。因此,为了使调色剂颗粒表面上的液体润滑剂量维持在适当水平,载体颗粒或存在于调色剂颗粒表面或与其紧密相邻是重要的。这就提供了如下一种功能:过量的液体润滑剂被吸附,而消耗了的液体润滑剂得以快速供给。

从上看出,经过一定量的时间流逝,调色剂的润滑和分离效应达

到一个平衡点,其中这两种效应均达到最大。这意味着调色剂的这两种效应在其制备后随时间而增大,并因吸附到载体颗粒上而达到平衡状态,因而防止了液态润滑剂过量迁移到调色剂颗粒表面。另一方面,优选使调色剂颗粒经过 $30^{\circ}\text{C}-45^{\circ}\text{C}$ 热历史,因为可以缩短这一期间并以稳定方式获得最大效应。热历史也能产生平衡,因而维持了一定的效应,而不会有任何坏影响。热历史可在调色剂颗粒制造后的任何时间进行,在粉化方法中在粉化后进行。

重要且优选的是加入磁性物质或润滑颗粒,以使液体润滑剂的量基于 100 重量份粘合树脂为 0.1—7 重量份,更优选为 0.2—5 重量份,特别优选为 0.3—2 重量份。

将吸附有机硅化合物(如硅油)的金属氧化物(如 SiO_2 , Al_2O_3 或 TiO_2)的微细颗粒加到调色剂中的方法是另一优选形式。

无机细粉如硅酸、氧化钛或氧化铝的细粉对用于本发明的无机细粉是优选的。例如,可使用的细粉有如下类型的硅酸细粉:干燥硅石,也叫烟化硅石,利用卤化硅的汽相氧化由干法制造;和所谓的湿硅石,由水玻璃制造。但优选干燥硅石,因为表面上和硅石细粉中硅烷醇基较少,而且制造残渣如 Na_2O 或 SO_3^{2-} 较少。用干燥硅石也可在该制造步骤中得到硅石和其他金属氧化物的复合细粉,这是借助于将其他金属卤化物如氯化铝和氯化钛与卤化硅化合物一起使用得到的。

从改善环境安全性、充电安全性、显影性、流度和保持性来看,本发明的调色剂优选使用已经有机化处理的无机细粉。这可由已经有机化处理并在混合器如 Henschel 混合器中搅拌和混合的无机细粉制得。

对于这类有机处理方法,可以给出如下例子:反应或物理吸附在无机细粉和有机金属化合物如硅烷偶合剂或钛偶合剂之间发生的加工方法;和在用硅烷偶合剂处理之后或用硅烷偶合剂处理的同时用有机硅化合物进行加工的方法。

下面给出在有机加工中使用的硅烷偶合剂:六甲基二硅氮烷,三甲基硅烷,三甲基氯代硅烷,三甲基乙氧基硅烷,二甲基二氯硅烷,甲基三氯硅烷,烯丙基二甲基氯代硅烷,烯丙基苯基二氯硅烷,苯二甲基氯代硅烷,溴甲基二甲基氯代硅烷, α -氯乙基三氯硅烷, β -氯乙基三氯硅烷,氯甲基二甲基氯代硅烷,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,乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,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,1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷;1,3-二苯基四甲基二硅氧烷和二甲基聚硅氧烷,该聚硅氧烷每分子具有2—12个硅氧烷单元且每一羟基与末端单元的一个硅原子相连。

含氮原子的硅烷偶合剂如下:氮丙基三甲氧基硅烷,氮丙基三乙氧基硅烷,二甲基氮丙基三甲氧基硅烷,二乙基氮丙基三甲氧基硅烷,二丙基氮丙基三甲氧基硅烷,二丁基氮丙基三甲氧基硅烷,单丁基氮丙基三甲氧基硅烷,二辛基氮丙基二甲氧基硅烷,二丁基氮丙基二甲氧基硅烷,二丁基氮丙基单甲氧基硅烷,二甲基氮苯基三乙氧基硅烷,三甲氧基甲硅烷基- γ -丙基苯胺,及三甲氧基甲硅烷基- γ -丙基苄胺。优选的硅烷偶合剂是六甲基二硅氮烷(HMDS)。

无机细粉的表面优选用硅油或漆处理。优选使用的漆的粘度在25℃下为0.5—10000厘沱,优选1—1000厘沱。例如,特别优选二甲基硅油,甲基苯基硅油,2-甲基苯乙烯改性的硅油,氯代苯基硅

油以及氟化物改性硅油。用于加工硅油的方法包括：在混合器如 *Hehschel* 混合器中直接混合用硅烷偶合剂处理过的硅石细粉和硅油；或将硅油喷于基体硅石细粉上。此外，可使用这样一种方法，其中硅油溶解或分散在适当溶剂中，然后加入硅石细粉并混合，随后除去溶剂。

如果无机细粉的比表面由 BET 法用氮吸附测得为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更大，优选在 $50-400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内，则无机细粉显示出理想的结果。优选以 0.01—8 重量份/100 重量份调色剂颗粒的比率使用疏水处理过的无机物质，更优选 0.1—5 重量份，特别优选 0.2—3 重量份。

用已知方法来制备调色剂。例如，用于本发明的调色剂可用如下方法得到：在混合器如 *Henschel* 混合器或球混器中彻底混合粘合树脂，蜡，金属盐或金属配合物，着色剂如颜料、染料或金属物质，必要时混入电荷控制剂；然后借助热捏和机如加热辊，捏和机或挤出机熔融捏和上述成分，由此使树脂互相溶混，使金属化合物、颜料、染料和磁性物质溶于其中；随后使其冷却和固化；接着以精密方式进行粉化和分级。从增加产率来看，优选将多级分级器用于分级加工。

此外，调色剂可用作磁性单组分显影剂或非磁性单组分显影剂，或与载体颗粒混合用作双组分显影剂。

本发明中显影剂和光敏元件表面相互接触，更优选地使用逆显影法。当使用磁刷显影法（使用调色剂和磁性载体颗粒）时，使用的磁性颗粒是磁性铁氧化物，磁铁矿，铁填充物或涂有树脂（如丙烯酸系树脂、聚硅氧烷树脂或氟树脂）的颗粒。在这里，DC 或 AC 的偏压或在显影过程中或在显影前后的黑状态过程中施加，以控制调色剂承

载部件的电压,使得显影过程和光敏元件上残余调色剂的回收均能在此电压下进行。施于调色剂承载部件上的 DC 值位于亮区电压和黑区电压之间。

这里的一个重要因素是电子照相的各种步骤中的电荷极性和电荷量。例如,如果使用充负电和光敏元件和充负电的调色剂,而且调色剂将借助正极性的转印电压转印到转印材料上(取决于转印材料类型(厚度、电阻、电导等的差别)),则残留调色剂的电荷极性由正变为负。然而,即使在转印加工过程中不仅光敏元件而且残留调色剂也变为正极性,它们都会因充负电的光敏元件的充电过程中发生的负电晕簇射而为负极性。因此,充负电的残留调色剂保留在调色剂应显影的亮区电压区,而在调色剂不应显影的黑区电压区,调色剂因显影电场而拉向调色剂承载部件,因而调色剂不能保留在具有黑区电压的光敏元件上。

对逆显影法,可按如下达到同时进行显影—清洁所希望的条件:优选设定光敏元件表面上黑区电压(V_d)和亮区电压(V_l)的关系以及施于调色剂承载部件上的 DC 偏压(V_{DC}),使它们满足下式:

$$|V_d - V_{DC}| > |V_l - V_{DC}|$$

更优选 $|V_d - V_{DC}|$ 的值超出 $|V_l - V_{DC}|$ 的值 10V 或更多。

通过详细研究,本发明人可以用同时显影—清洁法得到具有级差且分离点能良好再现的鲜明图象,因为在低于半值曝光强度的五倍且高于下列线相交点的曝光强度的曝光强度下形成了静电潜像:倾角为连接 V_d (光敏元件曝光强度—表面电压性能曲线)和 $(V_d - V_r)/2$ 的直线的倾角的 $1/20$ 的直线;和图 8 所示的曝光强度—表面电压性能直线。

曝光方法不局限于任何具体方法,但从小光点直径和能量来看优选使用激光。

如果曝光量弱,则发生直线部分的变窄和污迹(*blotching*);而如果曝光量为半值光量的5倍或更大,则结果不理想,产生的图像中分离点毁损且无级差,尽管没有出现重影。

此外,在本发明中,从分离点的再现性来看,如果光敏元件的半值曝光强度为 $0.5\text{cJ}/\text{cm}^2$ 或更小,则点再现性得以进一步改善。其原因是使用这样一种较高敏感性的光敏元件比较低敏感性的光敏元件更多地降低了电压对曝光强度的波动,这要考虑残留调色剂对曝光的曝光的遮挡。用 $0.3\text{cJ}/\text{cm}^2$ 或更小的半值曝光强度获得了甚至更好的结果。

当增加(曝光范围)/(半值曝光量)的比率时提供了更宽的曝光选择范围并得到装置设计上的优选效果,其中曝光范围大于如下两条直线的交点处的曝光强度但低于半值曝光强度的5倍:倾角为连接 V_d 和 $(V_d - V_r)/2$ 的直线的倾角的 $1/20$ 的直线和光敏元件性能线,而且半值曝光量被用作单位曝光量。优选该比率为0.7或更大,更优选为0.1或更大。

此外,本发明的电子照相光敏元件曝光量—表面电压性能曲线以在实际使用光敏元件的装置的操作条件下测得的值为基准。测量方法如下:将电位计探针直接置于曝光位置之下。首先,将无光线时光敏元件电压的黑区电压记为 V_d 。然后,逐步改变曝光强度,并在该时间段记录光敏元件表面电压。半值曝光强度指光敏元件表面电压变为 V_d 的一半即 $V_d/2$ 的曝光强度。曝光在半值曝光强度的30倍下进行的光敏元件表面电压定义为残留电压 V_r 。

下面是参照图 8 的详细描述,该图显示后述光敏元件 4 的曝光强度—表面电压性能曲线。光敏元件 4 的光敏性能使用电子照相设备的激光束打印机(LBP-860;Canon 公司制造)测量。操作速度为 47mm/sec。静电潜像为 300dpi 且是二元的。光敏元件的充电元件已由充电辊变为电晕充电器。

光敏元件性能的测量通过改变激光束(约 780nm)的光量并监测其电压而进行。这里因副扫描方向的连续辐射,激光辐照覆盖整个表面。

测量光敏元件 4 的变化的表面电压,此外还测量其在不同曝光强度下的表面电压,由此作出曝光强度—表面电压性能曲线。

如图 8 所示,光敏元件 4 的黑区电压(V_d)为 -800V,其残留电压(V_r)为 -60V。因此,因为 $(V_d + V_r)/2$ 为 -430V,所以曝光强度为 0.09cJ/m^2 。连接两点(即电压 -800V 和电压 -430V)的直线的倾角大约为 $4100\text{Vm}^2/\text{cJ}$ 。因此,倾角 $4100\text{Vm}^2/\text{cJ}$ 的 $1/20$ 的值为 $205\text{Vm}^2/\text{cJ}$ 。倾角为 $205\text{Vm}^2/\text{cJ}$ 的直线与曝光强度—表面电压性能曲线的交点为 0.43cJ/m^2 。另一方面,光敏元件 4 的黑区电压(V_d)的 $1/2$ 为 -400V,而且因为此处的曝光强度(即半值曝光强度)为 0.10cJ/m^2 ,半值曝光强度的 5 倍是 0.50cJ/m^2 。因此,优选光敏元件 4 的亮区电压(V_l)在 $0.43-0.50\text{cJ/m}^2$ 曝光强度下约为 -100V。

下面描述调色剂颗粒直径的测量方法和摩擦电荷的测量方法。

测量调色剂的直径和粒径分布的方法多种多样,如使用 Coulter Counter TA-II 或 Coulter Multisizer(Coulter 制造),但在实施例和比较例中使用 Coulter Mutisizer(COULTER 制造)。将一个用于输出数分布和体分布的界面(HITACHI 制造)与一台

PC9801 计算机(NEC 制) 相连, 使用用于电解质溶液的一级氯化钠制备 1%NaCl 水溶液。例如, 使用 ISOTON R-II(Coulter Scientific Japan 制造)。按如下方式进行测量: 往 100—150ml 电解溶液中加入 0.1—5ml 洗涤剂(优选烷基苯磺酸盐) 作分散剂, 然后再加入 2—20mg 测量样品。借助超声波分散机对已分散有样品的电解溶液进行分散加工 1—3 分钟, 然后测量直径为 $2\mu\text{m}$ 或更大的调色剂颗粒的体积和数目, 该测量使用口径为 $100\mu\text{m}$ 的上述 Coulter Multisizer, 然后计算调色剂颗粒的体分布和数分布。基于上述数据, 计算由体分布计算的体积标准的体均粒径(D_v : 使各通道的中线作该通道的代表值), 和重均粒径(D_4), 然后计算数均粒径和由数分布计算的平均颗粒长度(D_1), 由体分布($8.00\mu\text{m}$ 或更大和 $3.17\mu\text{m}$ 或更小) 计算的颗粒体积百分数以及由数分布($5\mu\text{m}$ 或更大和 $3.17\mu\text{m}$ 或更小) 计算的颗粒数量百分数。

根据图 9 描述调色剂对铁粉载体的摩擦电曲线的测量方法。在 23°C 和 60% 相对湿度的环境下, 使用用于铁粉载体的 EFV200/300 (POWDERTEC 制), 将 1.0g 调色剂和 9.0g 载体的混合物置入容积为 50—100ml 的聚乙烯瓶中并用手摇动 50 次。接着将 1.0—1.2g 上述混合物置入在底部带有 #500 目的筛 73 的金属测量容器 72 中, 盖上金属盖 74。此时, 测量测量容器 72 的总重, 设为 $W_1(\text{g})$ 。然后使用吸气器 71(与测量容器 72 相连的部分至少是绝缘件), 由抽空口 77 进行抽空, 并调节空气体积调节阀 76 以使真空计 75 的压力为 $2450\text{hPa}(250\text{mmAg})$ 。在此状态连续抽空 1 分钟, 由此除去调色剂。此时静电计 79 的电压为 V (伏特)。这里, 78 是冷凝器, 其电容为 (CuF) 。此外, 抽空后整个测量容器的质量为 $W_2(\text{g})$ 。该调

色剂的摩擦电荷(mC/g)按下式计算:

$$(mC/g) = CV / (W_1 - W_2)$$

下面参照实施方案说明本发明。然而,本发明并不局限于此。

光敏元件的制造例 1

使用直径 30mm、长 254mm 的铝柱作光敏元件的基底。通过在基底上连续浸涂以形成图 1 所示的结构层而制备光敏元件 1。

(1)导电层:所用的主要成分分散于酚树脂中的氧化锡和氧化钛粉末。其厚度为 15 μ m。

(2)胶层:所用的主成分为改性尼龙和共聚物尼龙。其厚度为 0.6 μ m。

(3)电荷产生层:所用的主成分为在长波长范围具有吸收性的偶氮颜料(分散于丁醛树脂中)。其厚度为 0.6 μ m。

(4)电荷迁移层:所用的主要成分为以 8:10 的重量比溶于聚碳酸酯树脂(分子量按 Ostwald 粘度法为 20,000)中的空穴迁移三苯基胺化合物,其中以 10%重量(相对于所有固体)加入聚四氟乙烯粉末(平均粒径为 0.2 μ m),使之均匀分散并使用。其厚度为 25 μ m。光敏元件表面与水的接触角为 95°。

接触角使用纯水和 CA—DS 型接触角仪(Kyowa Kaimen Kagaku K. K. 制)测得。

光敏元件的制造例 2

(比较例)

光敏元件 2 以与制造例 1 相同的方式制备,不同的是未加聚四氟乙烯粉末。光敏元件表面与水的接触角为 74°。

光敏元件的制造例 3

光敏元件 3 按制造例 1 至制备电荷迁移层的步骤制备。对于电荷迁移层,涂覆以 10 : 10 的重量比溶于聚碳酸酯树脂中的空穴迁移三苯基胺化合物的厚度为 $20\mu\text{m}$ 。另外,在其顶部,通过喷涂将重量比为 5 : 10 的相同成分涂于电荷迁移层上作保护层,其中加入了占有所有固体 30% (重量) 的聚四氟乙烯粉末 (平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$) 并使之均匀分散。调节厚度至 $5\mu\text{m}$ 。光敏元件表面与水的接触角为 102° 。上述光敏元件 1—3 的曝光强度—表面电位特性曲线使用激光束打印机 (LBP—8 Mark IV) 测定。

光敏元件的制造例 4

使用 30mm 直径和 254mm 长的铝柱作光敏元件的基底。通过连续浸涂以形成图 1 所示的结构层来制备光敏元件。

(1) 导电层: 所用的主成分为分散于酚树脂中的氧化锡和氧化钛粉末。其厚度为 $15\mu\text{m}$ 。

(2) 胶层: 所用的主成分为改性尼龙和共聚物尼龙。其厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

(3) 电荷产生层: 所用的主成分为在长波长范围具有吸收性的钛氧基酞菁颜料 (分散于丁醛树脂中)。其厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

(4) 电荷迁移层: 所用的主成分为以 9 : 10 的重量比溶于聚碳酸酯树脂中的空穴迁移三苯基胺化合物,其中以占有所有固体 10% (重量) 加入聚四氟乙烯粉末 (平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$),使之均匀分散并使用。其厚度为 $25\mu\text{m}$ 。光敏元件 4 与水的起始接触角为 95° 。

光敏元件的制造例 5

按制造例 1 直至电荷迁移层的制备步骤制备光敏元件。将以 10 : 10 的重量比溶于聚碳酸酯树脂的空穴迁移三苯基胺化合物用于

电荷迁移层。其厚度为 $20\mu\text{m}$ 。另外,在其顶部,通过喷涂涂覆重量比为 5:10 的相同成分作保护层,其中加入了占有所有固体 30%(重量)的聚四氟乙烯粉末(平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$)并使之均匀分散。其厚度为 $5\mu\text{m}$ 。光敏元件 5 与水的接触角为 102° 。光敏元件 1—5 的电压特性和与水的接触角示于表 1。

调色剂制造例 A

苯乙烯—丙烯酸系树脂:

(重均分子量为 200,000) 100 重量份

偶氮颜料的铁配合物

(负电荷控制剂) 2 重量份

炭黑(着色剂): 6 重量份

低分子量丙烯—乙烯共聚物

(防粘剂) 6 重量份

上述材料干混后,用 130°C 的双螺杆挤出机捏和混合物。冷却捏和材料,然后用空气喷射雾化器粉化,用多级分级器分级,以得到重均粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 和具有期望的颗粒分布的调色剂颗粒。所得调色剂颗粒以 98.5wt% 的量与 1.5wt% 的表面已用硅油处理的疏水性硅石细粉($\text{BET}200\text{m}^2/\text{g}$)混合,从而制成调色剂 A。

调色剂制造例 B

以与调色剂 A 相同的方式制造调色剂 B,不同之处是其粒径分布,将其以 99wt% 的量与 1.0wt% 的疏水性硅石细粉($\text{BET}250\text{m}^2/\text{g}$)混合,从而制成重均粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 的调色剂 B。

调色剂制造例 C—F

苯乙烯—丙烯酸系树脂: 100 重量份

偶氮颜料的金属盐配合物:	2 重量份
炭黑:	6 重量份
低分子量丙烯—乙烯共聚物:	4 重量份

干混上述材料后,用 130℃ 的双螺杆挤出机捏和混合物。冷却所得捏和材料,然后用空气喷射雾化器粉化,并空气分级,从而分别得到具有期望的颗粒分布、重均粒径为 4.0 μm 、5.0 μm 、6.8 μm 和 9.8 μm 的调色剂颗粒 C—F。所得调色剂颗粒各自与 1.5%(重量)表面已经硅油处理的疏水性硅石细粉(BET200 m^2/g)混合,从而制成调色剂 C、D、E 和 F。

调色剂制造例 G

在制造例 A 中制备的调色剂颗粒以 98.8wt% 的量与 1.0wt% 的表面已用硅油处理的疏水性硅石细颗粒(BET200 m^2/g)和 0.2wt% 的疏水性二氧化钛细颗粒(BET100 m^2/g)混合,从而制成重均粒径 5.2 μm 的调色剂 G。

调色剂制造例 H

在制造例 A 中制备的调色剂颗粒以 98.8wt% 的量与 1.0wt% 的表面已用硅油处理的疏水性硅石细颗粒(BET200 m^2/g)和 0.2wt% 的疏水性氧化铝细颗粒(BET100 m^2/g)混合,从而制成重均粒径 5.2 μm 的调色剂 H。

调色剂制造例 I

聚酯树脂(重均分子量 100,000):	100 重量份
磁铁矿(磁性物质和着色剂, 平均粒径 0.2 μm):	30 重量份
偶氮颜料的金属配合物(负电荷控制剂):	2 重量份

炭黑(着色剂):

6 重量份

低分子量丙烯—乙烯共聚物(防粘剂):

4 重量份

干混上述材料后,用 130℃ 的双螺杆挤出机捏和混合物。冷却所得捏和材料,然后用空气喷射雾化器粉化,并空气分级,从而得到具有期望的颗粒分布、重均直径为 $5.5\mu\text{m}$ 的调色剂颗粒。所得调色剂颗粒以 98.5wt% 的量与 1.5wt% 的疏水性硅石油颗粒(BET $200\text{m}^2/\text{g}$)混合,从而制成调色剂 I。

上述调色剂 A—I 的性能示于表 2。

双组分显影剂的制造例

通过混合 5 重量份重均粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 的调色剂与 100 重量份磁性铁氧体载体(重均粒径 $50\mu\text{m}$)而制备双组分显影剂 J,其中调色剂为 98wt% 的在制造例 A 中制备的调色剂颗粒与 2.0wt% 的疏水性胶体硅石细颗粒(BET $200\text{m}^2/\text{g}$)的混合物。

下面参照图 2 说明实施本发明成像方法的一个系统实施例。在图 2 中,100 是与水的接触角为 85° 或更大的光敏鼓,其周围设有初级充电辊 117。显影剂组件 140,转印充电辊 114 和记录辊 124。借助初级充电辊 117 使光敏鼓 100 充电至 -700V 。在此时施加的电压是 AC 为 -2.0KV_{pp} ,DC 为 -700V_{dc} 。用激光产生装置 121 产生的激光束 123 辐射光敏鼓 100,使其曝光并形成静电潜像。借助显影组件 140 用调色剂 142 使光敏鼓上的静电潜像显影,并借助与光敏鼓接触的转印辊 114 将其经转印材料 127 转印到转印材料 127 上。转印有转印图像的转印材料由传输带 125 传输到定影组件 126,在这里转印图像定影到转印材料上。在显影组件 140 处,设置调色剂承载部件 102(具有金属心轴的弹性辊),以压紧光敏鼓 100。装设一个调色

剂限制片 103 作为限制所传输的调色剂量的部件,该限制片与调色剂承载部件 102 相连,而该调色剂限制片 103 借助对调色剂承载部件 102 的接触压力控制传输到显影区的调色剂量。在显影组件 140 中装设一搅拌棒 141。在显影区,AC 或 DC 显影偏压在光敏鼓 100 和调色剂承载部件 102 之间施加,从而调色剂承载部件 102 上的调色剂根据静电潜像迁移到光敏鼓 100 上,形成调色剂图像。

实施例 1

使用 600dPi 激光束打印机(LBP-8 Mark IV; Canon 造)作电子照像设备。调整打印机,使其加工速度为 24mm/sec(调色剂承载部件的圆周速度可变),每分钟打印 4 张 LTR 大小的纸。另外,除去装于 LBP-8 Mark IV 的加工盒上的橡胶清洁片,用电晕充电单元 21 代替用于对光敏元件充电的充电组件。

该设备的总览由图 5 进一步说明。在该设备中,光敏元件 26(直径 30mm)由电晕充电单元 21 均匀充电。充电后,用激光束 20 通过图像状曝光形成静电潜像,通过逆显影法用调色剂 32 根据静电潜像形成调色剂图像。然后用已由偏压施加装置 29 施加电压的转印辊 27 将调色剂图像转印到转印材料 28 上。

随后,调整加工盒中的显影剂容器 22。代替包封磁体的铝筒,使用中等电阻率的橡胶辊(直径 16mm,其金属芯的直径为 6mm,由电阻值为 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的发泡硅橡胶制成)作调色剂承载部件 24,使之与光敏元件 26 接触。以光敏元件的圆周速度的 200% 的圆周速度驱动调色剂承载部件,在接触点旋转方向相同。调色剂承载部件的圆周速度是 48mm/S,光敏元件的圆周速度是 24mm/S。

设置施涂辊 25 与调色剂承载部件 24 接触,作为施加调色剂于

该部件上的装置。以与调色剂承载部件相反的方向旋转施涂辊,将调色剂施于调色剂承载部件 24 的表面。另外,装上一个用树脂覆盖的不锈钢片 23,作为控制调色剂承载部件 24 上的调色剂层的装置。用偏压施加装置 30 向调色剂承载部件 24 的金属芯施加预定电压。

使用光敏元件 1 作光敏元件和调色剂 A 作调色剂,设定加工条件使之满足如下显影条件:

光敏元件的黑区电压(V_d)	-800V
光敏元件的亮区电压(V_l)	-100V
显影偏压(V_{DC})	-400V(仅为 DC 分量)

用热压装置 31 使转印材料上的调色剂图像定影。

使用一个输出图案进图像评价,该图案在从 A4 尺寸的转印介质顶端开始的白色区域中形成具有 5mm 的间隔的 $5 \times 5\text{mm}$ 实黑方块(对应于光敏元件的一次旋转),然后用由一点线和两点间隔组成的半色调图像填满剩余区域。

对于转印材料 28,使用 $75\text{g}/\text{m}^2$ 的平纸, $130\text{g}/\text{m}^2$ 的双重量纸和顶部投影仪膜。通过对应于图像区域的光敏元件的第二次转动区域(打印部分)和光敏元件的第一次转动过程中未形成打印图像(未打印区)的区域之间的反射密度差来进行评价,使用的是 Macbeth 反射密度仪。反射密度差通过从对应于图像区的区域的反射密度减去对应于非图像区的区域的反射密度来计算。反射差越小,重影水平越好。重影评价在初始阶段和在 500 张纸上运转测试后进行,结果良好。还进行了其他图像评价测试,在成雾、点分散和分辨率上结果良好,因而图像质量与起始质量一样好。

本发明中点分散的评价在影响图像质量的细曲线周围的点分散

上进行,而分散比用标准线更易发生的一点线周围的分散。

对图 11 所示的小分离点图案的再现性进行分辨率评价,其中电场容易关闭,使再现困难。使用反射计(REFLECTOMETER ODEL TC-6DS, Tokyo Denshoku Co., LTD. 造)评价成雾。成雾量通过从 D_s (即打印后纸的白色区域的最差反射密度值)减去 D_r (即打印前纸的反射密度平均值)而计算。2%或更少的成雾实际上无雾的良好图像,而 5%或更多的成雾是明显成雾的不清楚图像。

在 500 张纸上连续打印在 A4 纸上具有 4%打印区的字母图案,然后由显影组件中调色剂量的变化来计算消耗的调色剂量,为每张纸 0.025g 调色剂。另外,借助激光来曝光在光敏元件上形成 600dpi10 点垂直线图案(线宽 $420\mu\text{m}$,间隔 1cm)的潜像,用调色剂显影,然后转印到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)OHP 膜上,并定影。用表面糙度仪—Surfcorder SE-30H(Kosaka kenkgusho 制)评价所得图像的垂直线上的调色剂状况,作为表面糙度外观,线宽由该外观宽度确定。结果,证实了线宽为 $430\mu\text{m}$,该线以高密度清晰地再现,而且在保持潜像再现性同时达到了低调色剂消耗。评价结果示于表 4。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式进行成像和评价,但有如下不同:

调色剂承载部件 24 旋转的圆周速度为光敏元件 26 的圆周速度的 250%,接触点方向相同。调色剂承载部件 24 的圆周速度为 60mm/sec,光敏元件 26 的圆周速度为 34m/sec。

使用光敏元件 3 作光敏元件 26 和调色剂 B 作调色剂 32,设定加工条件以满足如下显影条件:

显影偏压

—300V(仅有 DC 分量)

如图 3 所示,使用接触辊充电单元 32 作充电组件(仅施加 1400V DC),对光敏元件 26 均匀充电。充电后,用激光束 20 通过图像状曝光形成静电潜像,用调色剂 32 使之成为可见图像,然后借助施加电压的转印辊 27 将调色剂图像转印到转印材料 28 上。

在 500 张纸上进行成像测试,在重影现象、图像密度、成雾、分散、分辨率和调色剂耗量上得到良好结果,因而保持了与起始图像质量相同的良好图像质量。评价结果示于表 4。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式进行成像和评价,但有下列不同:

调色剂承载部件 24 旋转的圆周速度为光敏元件 26 的圆周速度的 150%,接触点处旋转方向相同。使用光敏元件 3 和调色剂 I,设定加工条件以满足下列显影条件:

显影偏压

—350V(仅有 DC 分量)

在 500 张纸上进行成像测试,在重影现象、图像密度、成雾、分散、分辨率和调色剂耗量上得到良好结果,因此保持了与起始图像质量相同的良好图像质量。评价结果示于表 4。

实施例 4—6

按与实施例 1 相同的方式进行成像和评价,不同的是使用调色剂 C、D 和 E。当使用调色剂 E 时,约 50 μ m 的静电线条潜像的再现性较差,调色剂耗量较高,但所得图像质量与实施例 1 一样好。评价结果示于表 4。

实施例 7 和 8

按与实施例 1 相同的方式进行成像和评价,不同的是使用调色

剂 G 和 H。图像密度较轻,但实际上得到了良好的图像。评价结果示于表 4。

实施例 9

作为电子照相设备,使 600dpi 激光束打印机(LBP-8 Mark IV; CANON 造)改型成具有电晕充电器。示意图如图 6 所示。另外,其中具有磁体 48 的调色剂承载部件 43 与光敏元件的最近间距($S-D$)为 $500\mu m$,由偏压施加装置 30 在显影时施加的电压通过将 AC 分量($2000V_{pp}$, $200Hz$)叠加到 DC 分量($-350V$)上进行,光敏元件 26 的充电电压对黑区电压(V_d)为 $-800V$,对亮区电压(V_l)为 $-100V$ 。

使用双组分显影剂 J 作显影剂,使用制造例 3 的光敏元件 3 作光敏元件。

然后,调整加工盒中的显影容器 42。使用包封磁体 48 的 LBP-8 Mark IV 加工盒作未加调整的调色剂承载部件。调色剂承载部件 43 旋转的圆周速度为光敏元件的圆周速度的 150%,光敏元件 26 与双组分显影剂层的接触点处旋转方向相同。调色剂承载部件的圆周速度为 $72mm/S$,而光敏元件的圆周速度为 $48mm/S$ 。

作为限制磁性调色剂在调色剂承载部件上形成刷状的装置,用磁片 49 代替接触弹性片,它面向包封于调色剂承载部件 43(显影套筒)中的磁体 48 的切割磁体放置,间距为 $300\mu m$ 。在该改型设备中,光敏元件由电晕充电器 21 均匀充电,用激光束通过图像状曝光形成静电潜像,然后用双组分显色剂由逆显影法显影成调色剂图像,再借助施有电压的转印辊 46 将调色剂图像转印到转印材料 28 上,然后加压加热使其定影于转印材料上。其加工速度为 $24mm/sec$ (调色

剂承载部件的圆周速度可变),每分钟打印4张LTR尺寸的纸。结果示于表4。

比较例1

按与实施例1相同的方式进行成像和评价,不同的是使用光敏元件2(与水的接触角为 74°)。设定加工条件使之满足如下显影条件。

显影偏压 -400V(仅有DC分量)

在500张纸上进行成像测试,但在转印后有大量残余调色剂。由于残余调色剂影响光敏元件2的曝光而产生重影图像,而且因调色剂的回收不充分而产生雾状。评价结果示于表4。

比较例2

按与实施例1相同的方式进行成像和评价,不同的是使用调色剂F和光敏元件2。设定加工条件以满足如下显影条件。

显影偏压 -300V(仅有DC分量)

在500张纸上进行图像打印,但在转印后有大量残留调色剂。由于残余调色剂影响光敏元件2的曝光而产生重影图像,而且因调色剂回收不充分而产生雾状。评价结果如表4所示。

直径 $100\mu\text{m}$ 或更小的分离单点的再现不充分,而且线条图像分散明显。评价结果示于表4。

比较例4

按与实施例1相同的方式进行成像和评价,不同的是使用按与调色剂A相同方式制造但未加无机细粉的调色剂代替调色剂A。开始,因调色剂转印不完善导致图像密度轻至0.8,而且因调色剂供应不足导致在实黑区观察到不均匀的图像密度。此外,存在很多未转

印的残余调色剂,因光敏元件曝光的遮挡引起重影,而且因调色剂回收不充分而观察到成雾。显影条件示于表 3,评价结果示于表 4。

作以上清楚看出,本发明调色剂防止了调色剂过度沉积于线条图像上,还因转印后残余的调色剂在显影操作中得到高效回收而大大降低了调色剂耗量,因而稳定地提供了具有很少分散或成雾的高质量图像,同时维持了精细潜像的再现。此外,如果图 3 所示加工盒调整为图 4 所示的加工盒。则加工盒可制得更小。

载负液体润滑剂的润滑细颗粒的制造例

载有液体润滑剂的润滑细颗粒 A 按如下得到:在 *Henschel* 混合器中搅拌液体润滑剂载体—载体颗粒(硅石)的同时,往其中滴加用正己烷稀释的液体润滑剂。加入之后,搅拌减压以除去正己烷,然后用锤磨机粉化所得材料,得到载负液体润滑剂的细颗粒 A。使用相同方法,在不同载体颗粒上吸持不同液体润滑剂。所得到的载负液体润滑剂的润滑细粉 A 和 B 的物理性能示于表 5。

载负液体润滑剂的磁性物质的制造例

载有液体润滑剂的已加工的磁性物质 A 按如下方式得到:将 100 重量份磁性氧化铁(*BET* 值为 $7.8\text{m}^2/\text{g}$, σ_s 为 $60.5\text{Am}^2/\text{kg}$ (emu/g)与预定量的液体润滑剂放入 *Simpson Mixer—Maller* (*MPVU—2, Matsumoto Chuzo* 造)中,在室温下加工 30 分钟,然后用锤磨机进一步粉碎,得到载有液体润滑剂的磁性物质 A。使用相同方法,在不同磁性物质上吸持不同液体润滑剂。所得到的载有液体润滑剂的已加工的磁性物质 A 和 B 的物理性能示于表 5。

调色剂制造例 J

聚酯树脂:

87wt%

载负液体润滑剂的润滑细粉 A:	2wt%
水杨酸衍生物的金属盐:	2wt%
炭黑:	6wt%
聚烯烃:	3wt%

干混上述材料之后,在 150℃ 的双螺杆挤出机中捏和混合物。冷却所得捏和材料,用空气喷射雾化器粉化,用多级分级器分级,从而得到具有期望的颗粒分布的、粒径为 8.3 μ m 的非磁性调色剂颗粒。以 1.5wt% 的量加 BET 比表面积为 200m²/g、其表面用六甲基二硅氮烷处理过的硅石细粉到所得调色剂颗粒中,从而制成调色剂 J。

调色剂制造例 K

按与制造例 J 相同的方式制造调色剂颗粒。所得调色剂以 98.5wt% 的量与 1.5wt% 的表面已用六甲基二硅氮烷和二甲基硅油处理过的疏水性硅石细粉 (BET 200m²/g) 混合,从而得到重均粒径为 8.3 μ m 的调色剂。

调色剂制造例 L

按与制造例 J 相同的方式制造重均粒径为 8.5 μ m 的调色剂颗粒,不同的是使用润滑颗粒 B。

调色剂制造例 M

苯乙烯—丙烯酸系树脂	84wt%
含金属和偶氮颜料	3wt%
载负液体润滑剂的磁性物质 A	10wt%
低分子量聚烯烃	3wt%

通过按与制造例 J 相同的方式首先制造的重均粒径为 7.1 μ m 的调色剂颗粒得到调色剂 M,然后与 2wt% 的 BET 比表面积为

200m²/g、表面已用六甲基二硅氮烷处理过的硅石细粉混合。所得磁性调色剂 M 以 5 : 100 的比例与铁氧体载体(平均粒径 50μm)混合制得显影剂。

调色剂制造例 N

通过将表面已用二甲基硅氧烷处理过的疏水性胶体硅石颗粒(BET200m²/g)以 2.5wt% 的量与 97.5wt% 按与制造例 M 相同方式配制的磁性调色剂颗粒混合得到调色剂 N, 所得调色剂颗粒 N 的重均粒径为 7.0μm。通过以 5 : 100 的比例混合所得磁性调色剂颗粒 N 与磁性铁氧体载体(平均粒径 50μm)制造显影剂。

调色剂制造例 O

按与制造例 M 相同的方式制造重均粒径为 6.8μm 的磁性调色剂和显影剂, 不同的是使用表面已用 1.8wt% 的甲基苯基硅氧烷处理过的八面体磁铁矿磁性物质 B 代替磁性物质 A。

所得调色剂 J—O 的物理性能示于表 6。

实施例 10

使用激光束打印机(LBP—860; CANON 造)作电子照相设备。加工速度为 47mm/S。除去该打印机的加工盒中的橡胶清洁片, 用电晕充电器代替光敏元件的充电组件。

然后, 调整加工盒中的显影组件。代替不锈钢套筒, 使用其中具有金属芯而其上具有发泡聚氨酯层的中等电阻率(16mm 直径)的橡胶辊作调色剂承载部件, 并使之与光敏元件接触。调色剂承载部件旋转的圆周速度为光敏元件的圆周速度的 120%, 接触点处旋转方向相同。

作为将调色剂施于调色剂承载部件上的装置, 提供了一个施涂

辊,使之与调色剂承载部件接触。另外,提供一用树脂涂覆的不锈钢片以便控制调色剂承载部件上的调色剂层。显影时施加的电压仅具有DC分量(-400V)。光敏元件的充电电压统一为黑区电压 -800V ,亮区电压为 -100V 。

调整电子照相设备并确定其加工条件,以便适于如此调整的加工盒。

用该调整过的设备,利用电晕充电单元使光敏元件均匀充电。充电后,用激光束通过辐照图像区域形成静电潜像,该潜像用调色剂通过逆显影法形成调色剂图像,然后借助施加了电压的转印辊将调色剂图像转印到转印材料上,随后加热加压使调色剂图像定影于转印材料上。

将光敏元件4用作光敏元件,调色剂J用作调色剂。光敏元件上形成潜像的曝光强度设定为4级,如表7和8所示。这些等级按如下方式确定:计算连接光敏元件的光敏特性曲线的 V_d 和 $(V_d+V_r)/2$ 的直线的倾角(V_d 为黑区电压, V_r 为残留电压),然后确定倾角为上述测得倾角的 $1/20$ 的光敏特性曲线点,得出该点的曝光强度。 $0.35\text{cJ}/\text{m}^2$ 小于该点的曝光强度, $0.80\text{cJ}/\text{m}^2$ 大于半值曝光强度的5倍;这两个曝光强度在上述两值之间。亮区电压在标准化曝光强度为 $0.5\text{cJ}/\text{m}^2$ 时约为 -100V 。

重影现象的评价结果示于表7。此外,如表8所示,分离点再现性和等级再现性优异。

关于调色剂粘附,即使在2000次间歇打印输出后调色剂也不弄脏图像,而且如表9所示也没在光敏元件上观察到调色剂粘附。另外,在4000次打印输出下在光敏元件上观察到轻微粘合剂粘附

的同时,在打印的图像本身上没有发生调色剂粘附所引起的图像污渍。

评价方法:

关于静电潜像承载部件上的调色剂粘附,在1000张纸、2000张纸和4000张纸上间歇打印出4%打印面积的字母图案,由此评价打印图像上的图像污渍和光敏元件上的调色剂粘附。

结果示于表3。反射差越小,重影水平越好。

使用输出图案评价重影图像,该图案在从顶端开始的白色区域形成实黑条(相应于光敏元件的一次旋转),然后用由一点线和两点间隔组成的半色调图像填满剩余的区域。图案轮廓示于图10。

对于转印材料,使用 $75\text{g}/\text{m}^2$ 的平纸, $130\text{g}/\text{m}^2$ 的双重量纸和顶部的投影仪膜。用相应于图像区域(打印部分)的光敏元件的第二次旋转的区域与光敏元件的第一次旋转期间未形成打印图像的区域(未打印区)之间的反射密度差进行评价,使用Macbeth反射密度计。通过从相应于图像区域的区域的反射密度减去相应于无图像区域的区域的反射密度计算反射密度差。反射差越小,重影水平越好。结果示于表3。

通过测量8个不同图案的图像密度来评价等级再现性。

从等级再现性来看,优选各图案的理想密度范围如下;所以评价从这一视点进行。

图案1:0.10—0.15	图案2:0.15—0.20
图案3:0.20—0.30	图案4:0.25 : 0.40
图案5:0.55—0.70	图案6:0.65—0.80
图案7:0.75—0.90	图案8:1.35—

用于测定的标准如下：满足所有上述范围的评为优异；一个不满足的评为良好；两个或三个不满足的为一般；4个或更多个不满足的评为不合格。结果示于表4。

对于图像的单点再现性，评价图案1的密度。这是因为静电潜像变得越模糊，显影区变得越宽，且密度增加。确定标准定为：0.10—0.15 优异，0.16—0.17 一般，0.18 以上不合格。

实施例 11

按与实施列 10 相同的方式进行评价，不同的是使用调色剂 K。

结果是，在 OHP 膜上观察到轻微重影的同时，如表 7 所示在 $130\text{g}/\text{m}^2$ 的厚纸上或 $75\text{g}/\text{m}^2$ 的薄纸上未观察到重影。分离点的再现性和等级再现性优异，如表 8 所示。另外，关于调色剂粘附，如表 9 所示，该实施例比实施例 10 更好，即使复印 4000 张后在光敏部件上无调色剂粘附，而且在打印图像本身上也不发生因调色剂粘附引起的图像污渍。

实施例 12

按与实施例 11 相同的方式进行评价，不同的是使用调色剂 L。

结果是，在重影、分离点再现性、等级再现性和调色剂粘附上表现出大约相等于实施例 11 的优异性能。

实施例 13

按与实施例 11 相同的方式进行评价，不同的是使用具有保护层（其中分散有聚四氟乙烯粉末）的光敏元件 5 作光敏元件。

重影的评价结果示于表 7。另外，如表 8 所示，分离点再现性和等级再现性优异。此外，关于调色剂粘附，如表 9 所示，本实施例比实施例 1 更好，即使复印 4000 张在光敏元件上无调色剂粘附，而且

在打印图像本身上不发生因调色剂粘附引起的图像污渍。

实施例 14

使用激光束打印机(LBP-8 Mark IV; CANON 造)作电子照相设备。其加工速度为 47mm/S 取出该打印机的加工盒中的橡胶清洁片。充电方法是直接充电,其中橡胶辊与之接触。施加的电压设置为 DC 分量(-1400V)。

然后,调整加工盒中的显影组件。代替作调色剂供应部件的不锈钢套筒,使用一直径 16mm 的辊作承载部件,该辊由表面进行了导电加工且然后用电阻中等的发泡聚氨酯橡胶包覆的多极磁辊组成,使该辊与光敏元件接触。驱动调色剂承载部件以使其圆周速度为光敏元件圆周速度的 200%,在接触点处其旋转方向相同。

另外,设置涂有树脂的不锈钢片,以控制调色剂承载部件上的调色剂层。使显影时的施加电压仅为 DC 分量(-400V)。

设置光敏元件的充电电压为黑区电压-800V,亮区电压为-100V。

调整电子照相设备并设定其加工条件,以使之适于对加工盒所作的这些调整。

用设调整过的设备,使用辊充电组件(仅施加 DC 分量)使光敏元件均匀充电。该设备具有如下工艺过程:充电后,用激光束通过辐照图像区域而形成静电潜像,用调色剂使之转变为可见图像,然后用施加了电压的转印辊将调色剂图像转印到转印材料上。

将光敏元件 4 用作光敏元件,含调色剂 N 的显影剂用作显影剂。光敏元件上形成潜像的曝光强度设定为 4 级,如表 7 和 8 所示。这些等级按如下方式确定:计算连接光敏元件的光敏特性曲线的 V_d

和 $(V_d + V_r)/2$ 的直线的倾角 (V_d 为黑区电压, V_r 为残留电压), 然后确定倾角为上述确定倾角的 $1/20$ 的光敏特性曲线点, 以得出该点的曝光强度。0.20cJ/m² 小于该点的曝光强度, 3.10cJ/m² 大于半值曝光强度的 5 倍; 且这两个曝光强度在上述两个值之间。当标准化曝光强度为 2.80cJ/m² 时, 亮区电压约为 -150V。

如按与实施例 10 相同的方式进行评价的结果所示 (示于表 7 和 8), 重影最小, 得到了具有优异的分离点再现性和等级再现性的良好图像。

另外, 即使在 4000 张耐久性测试之后也没有观察到调色剂对图像的弄污, 在光敏元件上也未观察到调色剂粘附。

实施例 15

按与实施例 14 相同的方式进行评价, 不同的是使用调色剂 N 作调色剂。

结果是, 在 OHP 膜上观察到轻微重影, 而在 130g/m² 的厚纸和 75g/m² 的薄纸上未观察到, 如表 7 所示。其分离点再现性和等级再现性也很好。另外, 关于调色剂粘附, 如表 9 所示, 本实施例比实施例 14 更好, 即使复印 4000 张在光敏元件上也无调色剂粘附, 而且在打印图像本身上也不发生调色剂粘附所引起的图像污渍。

实施例 16

按与实施例 14 相同的方式进行评价, 不同的是在显影剂中使用调色剂 O。结果是在重影现象、分离点再现性、等级再现性和调色剂粘附上表现出与实施例 6 大致相等的优异性能。参见表 7、8 和 9。

表 1

	光敏元件 1	光敏元件 2 (比较例)	光敏元件 3	光敏元件 4	光敏元件 5
黑区电压 (V_d)	-800 V	-800 V	-800 V	-800 V	-800 V
残留电压 (V_r)	-20 V	-15 V	-20 V	-60 V	-60 V
$(V_d + V_r)/2$	-410 V	-407.5 V	-410 V	-430 V	-430 V
V_d 和 $(V_d + V_r)/2$ 的倾角	720 Vm^2/cJ	610 Vm^2/cJ	700 Vm^2/cJ	4,100 Vm^2/cJ	3,900 Vm^2/cJ
1/20 倾角	36 Vm^2/cJ	30.5 Vm^2/cJ	34 Vm^2/cJ	205 Vm^2/cJ	195 Vm^2/cJ
与 1/20 接触的点 20	2.40 cJ/m^2	2.75 cJ/m^2	2.38 cJ/m^2	0.43 cJ/m^2	0.38 cJ/m^2
5 倍半值曝光 强度	2.80 cJ/m^2	3.00 cJ/m^2	2.78 cJ/m^2	0.5 cJ/m^2	0.48 cJ/m^2
与水的接触角	95°	74°	102°	95°	102°

表 2

	重均粒径 $D_w(\mu m)$	体均粒径 $D_v(\mu m)$	粒径为 $5\mu m$ 或更小的 调色剂颗粒 N_r (%数量)	粒径为 $3.17\mu m$ 或更小的 调色剂颗粒			粒径为 $8\mu m$ 或更大的 调色剂颗粒 (%重量)	调色剂电荷 ($\mu C/g$)
				N_m %数量	N_z (%体积)	N_m/N_v		
调色剂 A	5.1	4.3	82	11.2	3.1	5.23	2	-48
调色剂 B	5.1	4.3	67	17.9	3.5	5.11	≤ 1	-45
调色剂 C	4.4	3.5	88	26.0	7.0	3.71	≤ 1	-54
调色剂 D	5.0	4.1	85	23.4	6.0	3.90	1	-50
调色剂 E	6.8	6.3	43	9.1	0.9	10.11	19	-30
调色剂 F	9.8	9.2	11	4.2	0	∞	74	-21
调色剂 G	5.3	4.5	81	18.6	4.4	4.23	3	-43
调色剂 H	5.3	4.5	83	18.4	4.5	4.09	2	-40
调色剂 I	5.5	4.7	76	23.8	4.5	5.29	3	-41

表 3

	V_d	V_l	V_{nr}	$ V_d - V_{pc} $	$ V_l - V_p $
实施例 1	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 2	-800V	-100V	-300V	500V	200V
实施例 3	-800V	-100V	-350V	450V	250V
实施例 4	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 5	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 6	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 7	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 8	-800V	-100V	-400V	400V	300V
实施例 9	-800V	-100V	-400V	400V	300V
比较例 1	-800V	-100V	-400V	400V	300V
比较例 2	-800V	-100V	-300V	500V	200V
比较例 3	-800V	-100V	-400V	400V	200V

表 4

	500张后从100 μm 5 $\times$ 5小方块的图像始分散度	分辨率			调色剂耗量 (g/张)	10点线宽度 (μm)	重影评价		
		50 μm 点	100 μm 点				75 g/m ² 纸	130 g/m ² 纸	OHF 膜
实施例 1	1.45	○	○	○	0.022	430	0.00	0.00	-0.01
实施例 2	1.44	○	○	○	0.025	430	0.00	0.00	0.00
实施例 3	1.47	○	○	○	0.030	430	0.00	0.00	-0.01
实施例 4	1.396	○	○	○	0.024	420	0.00	0.00	0.00
实施例 5	1.45	○	○	○	0.024	430	0.00	0.00	-0.01
实施例 6	1.47	△	△	○	0.029	440	0.00	0.00	-0.02
实施例 7	1.39	○	○-△	○	0.021	410	0.00	0.00	-0.01
实施例 8	1.37	○	○-△	○	0.021	410	0.00	0.00	-0.01
实施例 9	1.45	○	○-△	○	0.023	430	0.00	0.00	-0.01
比较例 1	1.37	○	○	○	0.025	410	0.00	-0.02	-0.05
比较例 2	1.40	×	×	△-×	0.031	440	-0.01	-0.06	-0.09
比较例 3	0.65	×	×	×	-	360	-0.01	-0.09	-0.12

分散和分辨率的评价

○: 极好 △: 良好 ×: 明显分散

表 5

	载体颗粒		液体润滑剂		
	类型	BET (m ² /g)	类型	粘度 (cSt)	载质量 (wt%)
润滑颗粒 A	干燥硅石	200	二甲基硅氧烷	50000	60
润滑颗粒 B	氧化钛	50	甲基苯基硅氧烷	10000	50
磁性物质 A	球形磁铁矿	7.0	二甲基硅氧烷	1000	1.2
磁性物质 B	八面体磁铁矿	11	甲基苯基硅氧烷	300	1.8

表 6

	重均粒径 D_4 (μm)	体均粒径 D_v (μm)	*	粒径为 $3 \sim 17 \mu\text{m}$ 或更小的 的调色剂颗粒			粒径为 $8 \mu\text{m}$ 或 更大的调色剂颗粒 (%重量)	调色剂电荷 ($\mu\text{C/g}$)
				Nr (%数量)	Nm (%数量)	NV (%体积)	Nm/NV	
调色剂 J	8.3	7.2	24		5.6	0.2	28.0	-32
调色剂 K	8.3	7.3	22		5.4	0.2	27.0	-35
调色剂 L	8.5	7.4	20		5.0	0.2	25.0	-34
调色剂 M	7.1	6.2	35		6.8	0.5	13.6	-35
调色剂 N	7.0	6.2	37		7.0	0.5	14.0	-44
调色剂 O	6.8	6.0	40		7.6	0.6	12.7	-27

* 粒径为 $5 \mu\text{m}$ 或更小的调色剂
颗粒

表 7

重影评价

	光敏元件	曝光强度 (cJ/m^2)	调色剂	重影图像评价			
				75g/m ² 纸	130g/m ² 纸	200g/m ² 纸	CRP 膜
实施例 10	No. 4	0.35	J	0.00	-0.01	-0.03	-0.05
		0.50		0.00	0.00	-0.01	-0.02
		0.65		0.00	0.00	0.00	-0.01
		0.80		0.00	0.00	0.00	0.00
实施例 11	No. 4	0.50	K	0.00	0.00	0.00	0.00
实施例 12	No. 4	0.50	L	0.00	0.00	0.00	-0.02
实施例 13	No. 5	0.50	J	0.00	0.00	0.00	0.00
实施例 14	No. 4	2.20	M	0.00	0.00	-0.01	-0.03
		2.50		0.00	0.00	0.00	-0.01
		2.80		0.00	0.00	0.00	-0.01
		3.10		0.00	0.00	0.00	0.00
实施例 15	No. 4	2.80	N	0.00	0.00	0.00	-0.01
实施例 16	No. 4	2.80	O	0.00	0.00	0.00	-0.02

表 8

等级再现性评价

	光敏元件	曝光强度 (CJ/m^2)	调色剂	分离点再 现性评价	等级再现 性评价	图案密度							
						1	2	3	4	5	6	7	8
实施例 10	No. 4	0.35	J	优异	优异	0.13	0.17	0.24	0.28	0.57	0.67	0.85	1.44
		0.50		优异	优异	0.15	0.18	0.27	0.32	0.61	0.73	0.89	1.45
		0.65		优异	优异	0.14	0.18	0.25	0.28	0.57	0.67	0.85	1.44
		0.80		一般	良好	0.17	0.19	0.27	0.35	0.84	0.78	0.89	1.47
实施例 11	No. 4	0.50	K	优异	优异	0.14	0.17	0.25	0.29	0.59	0.67	0.85	1.44
实施例 12	No. 4	0.50	L	优异	优异	0.15	0.18	0.27	0.32	0.61	0.73	0.89	1.45
实施例 13	No. 5	0.50	J	优异	优异	0.13	0.16	0.24	0.27	0.57	0.67	0.82	1.44
实施例 14	No. 4	2.20	M	优异	优异	0.13	0.17	0.24	0.33	0.58	0.67	0.78	1.38
		2.50		优异	优异	0.14	0.19	0.25	0.34	0.60	0.71	0.79	1.40
		2.80		优异	优异	0.15	0.17	0.26	0.33	0.60	0.70	0.83	1.41
		3.10		一般	良好	0.18	0.20	0.27	0.34	0.62	0.74	0.86	1.44
实施例 15	No. 4	2.80	N	优异	优异	0.14	0.18	0.26	0.33	0.60	0.72	0.80	1.42
实施例 16	No. 4	2.80	O	优异	优异	0.14	0.19	0.27	0.34	0.65	0.78	0.89	1.45

表 9
调色剂粘附评价

	光敏元件	曝光强度	调色剂	调色剂粘附评价			
				500 张	1,000 张	2,000 张	4,000 张
实施例 10	No. 4	0.50	J	○	○	○	△
实施例 11	No. 4	0.50	K	○	○	○	○
实施例 12	No. 5	0.50	L	○	○	○	△
实施例 13	No. 1	0.50	J	○	○	○	○
实施例 14	No. 4	2.80	H	○	○	○	○
实施例 15	No. 4	2.80	N	○	○	○	○
实施例 16	No. 4	2.80	O	○	○	○	○

— 518 —

(注) 上排: 调色剂粘附于光敏元件
 下排: 调色剂粘附引起图像污渍
 评价○: 无调色剂粘附/无图像污渍
 △: 轻微调色剂粘附/图像污渍实践上合格

图. 1

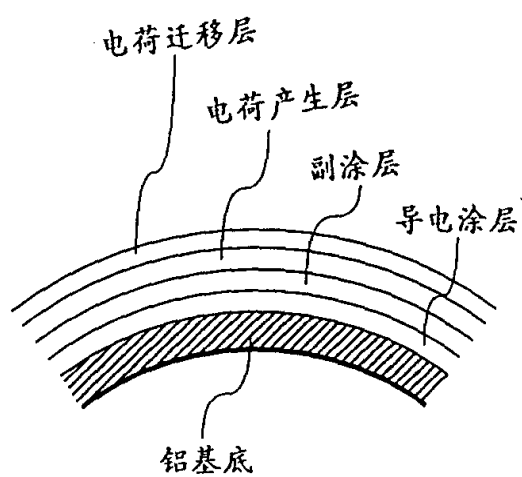


图. 2

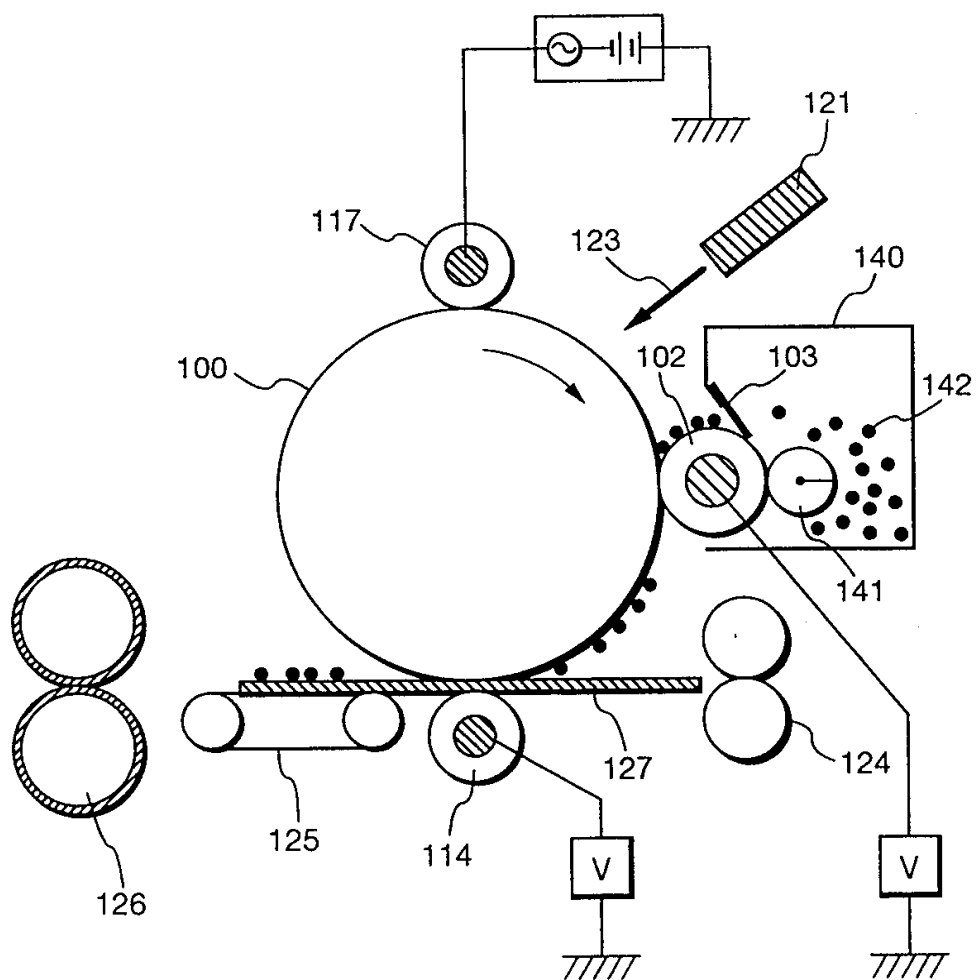


图. 3

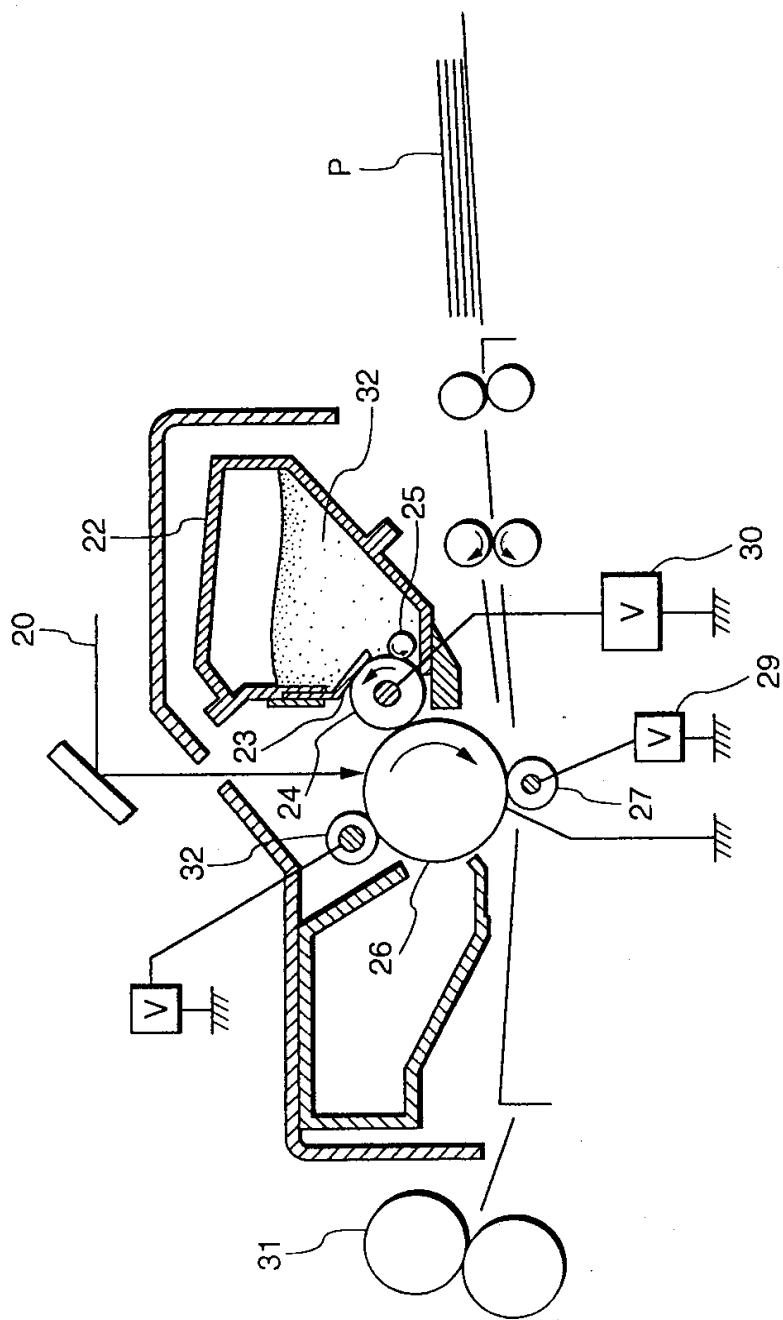


图. 4

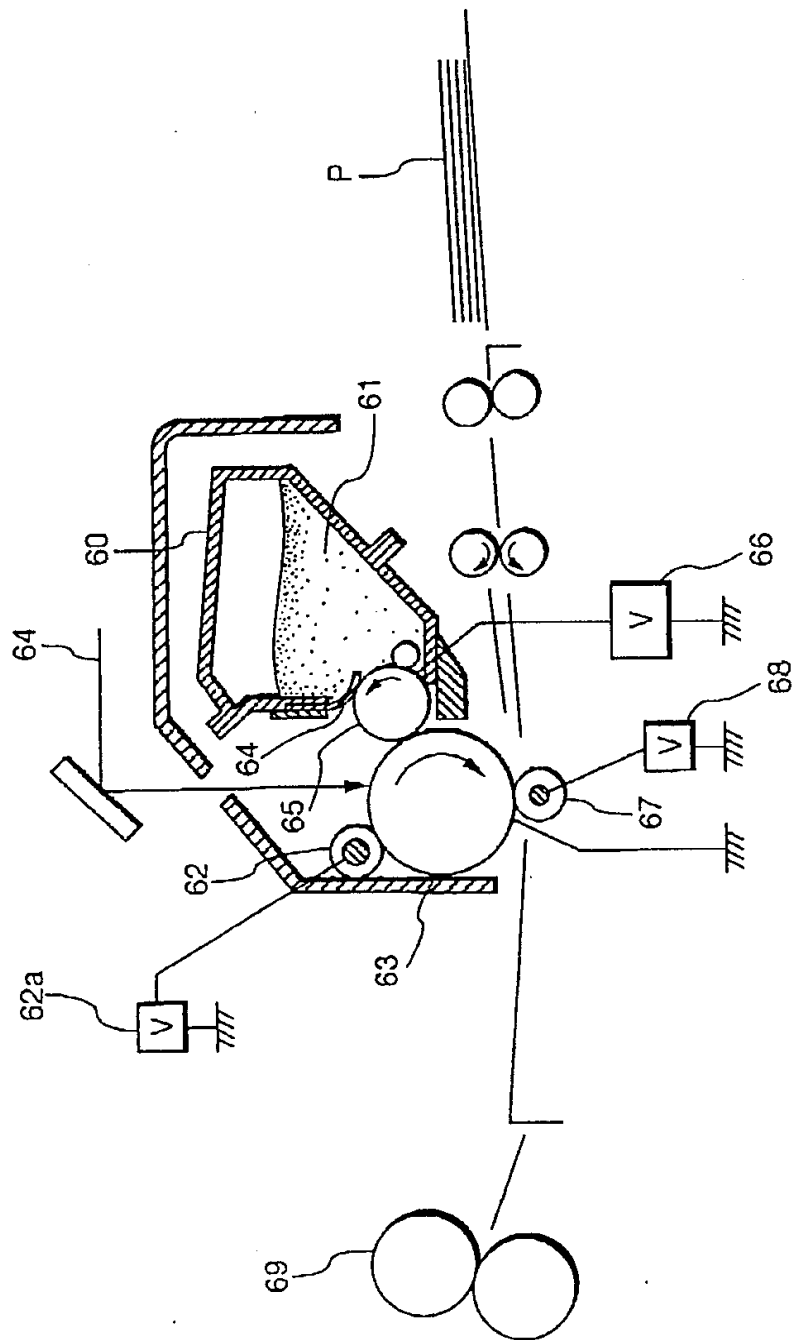


图. 5

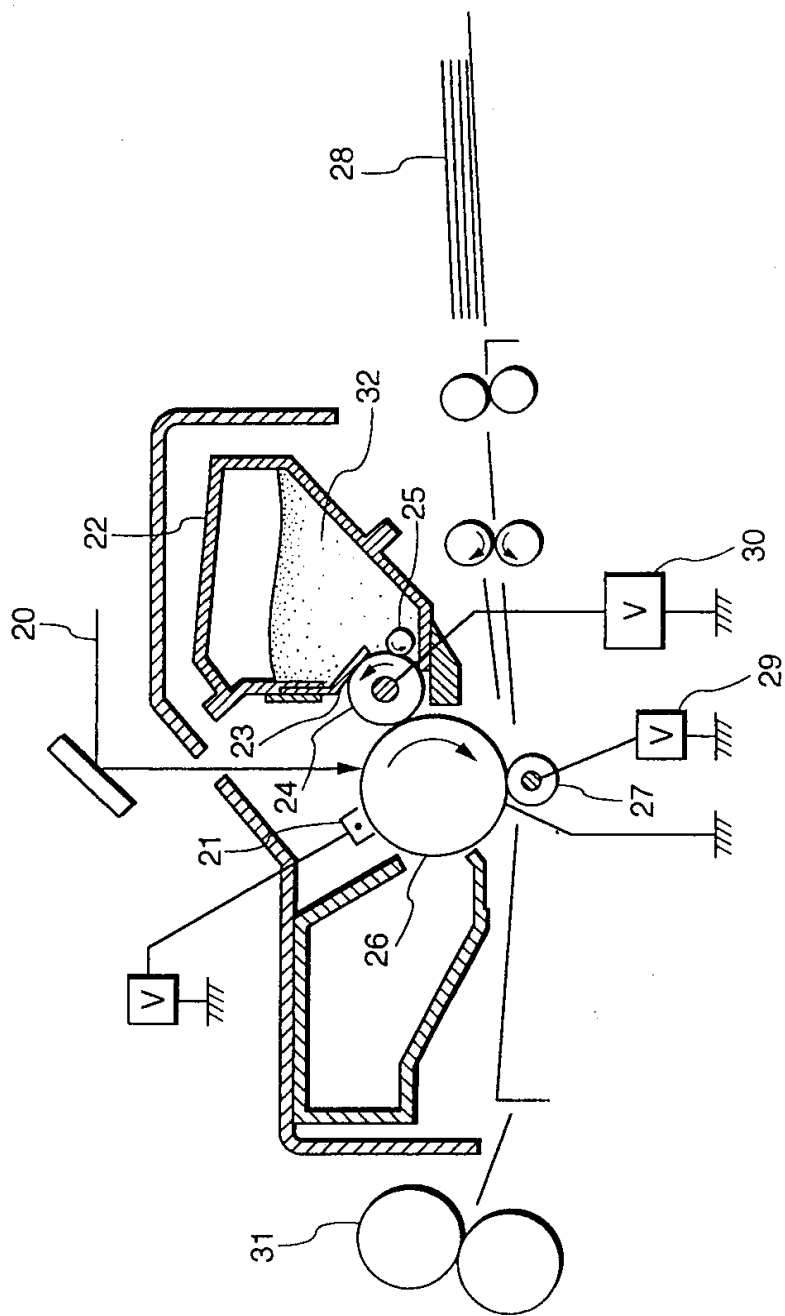


图. 6

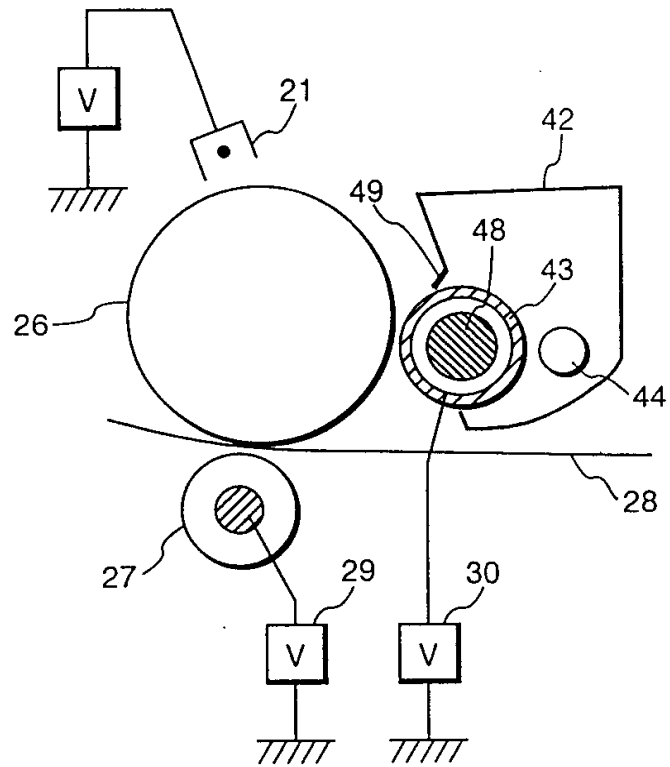


图. 7

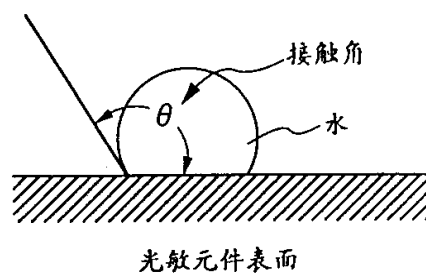


图 8

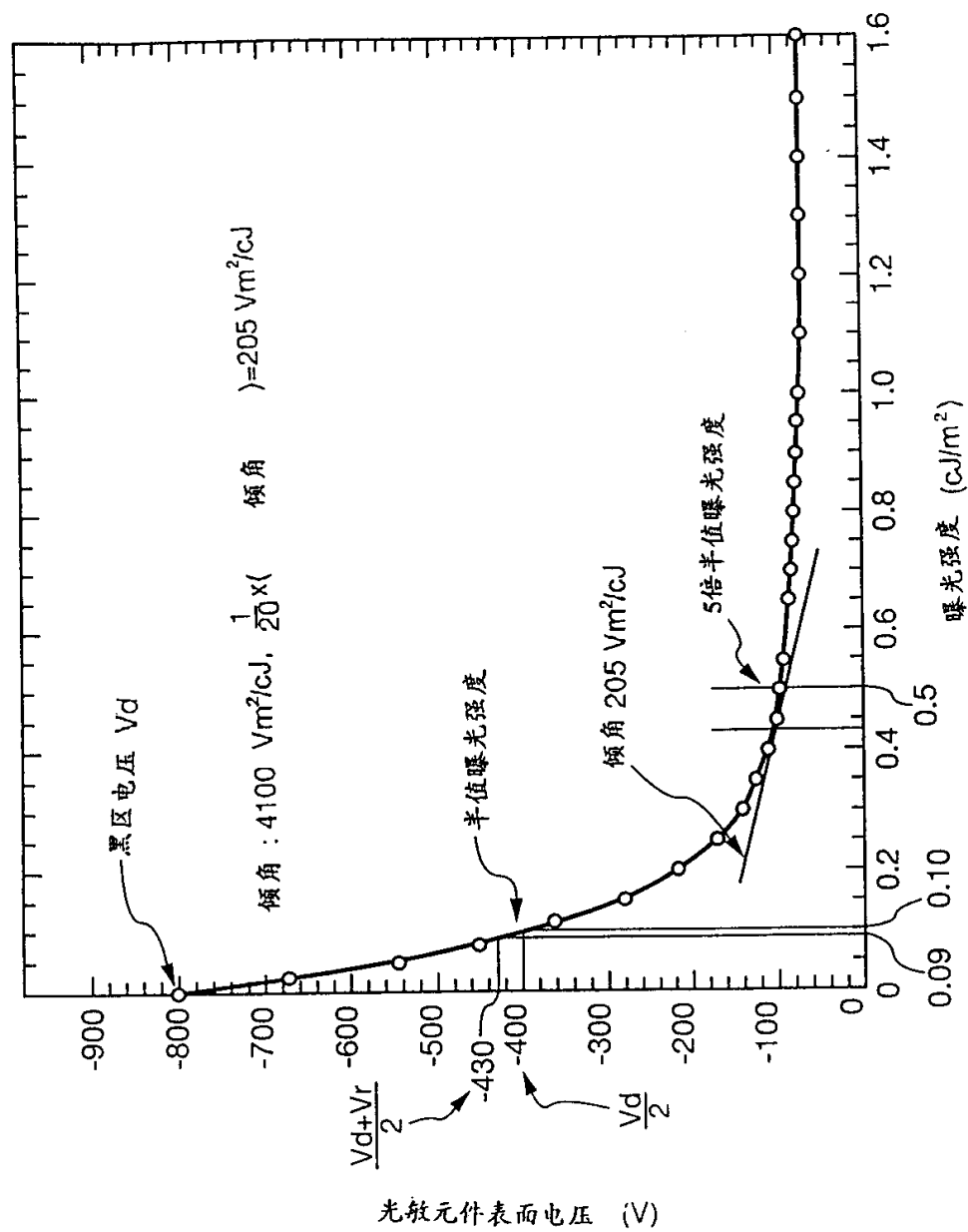


图. 9

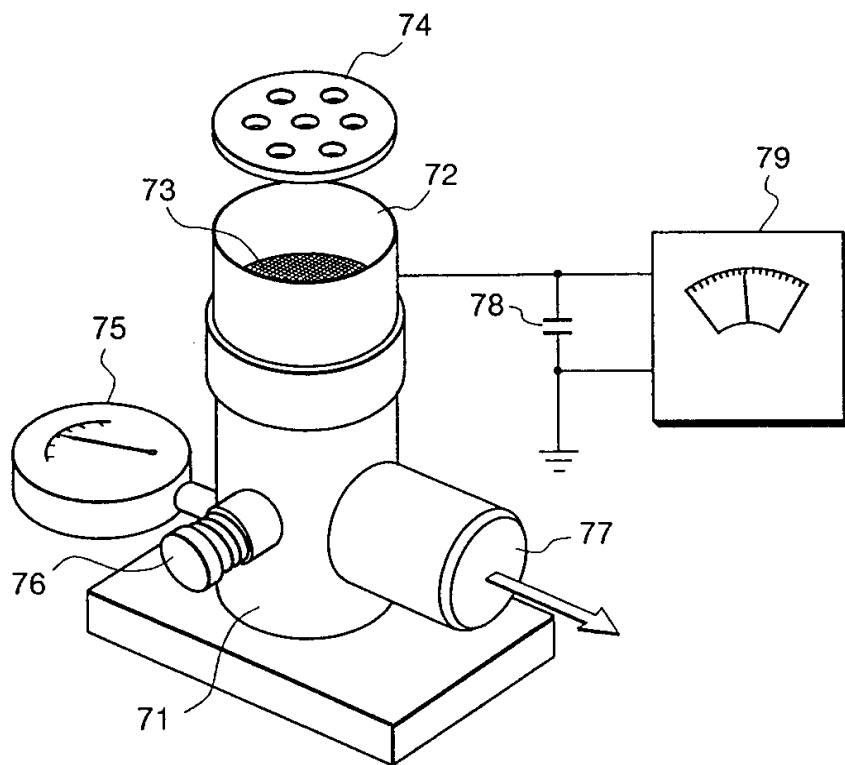
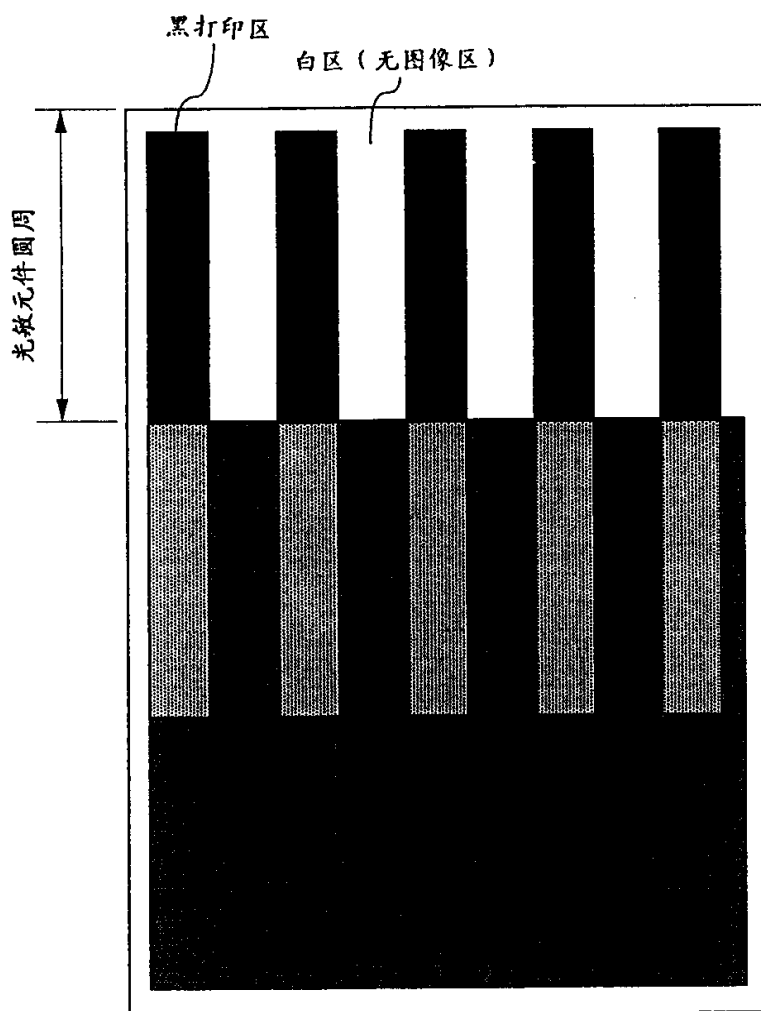
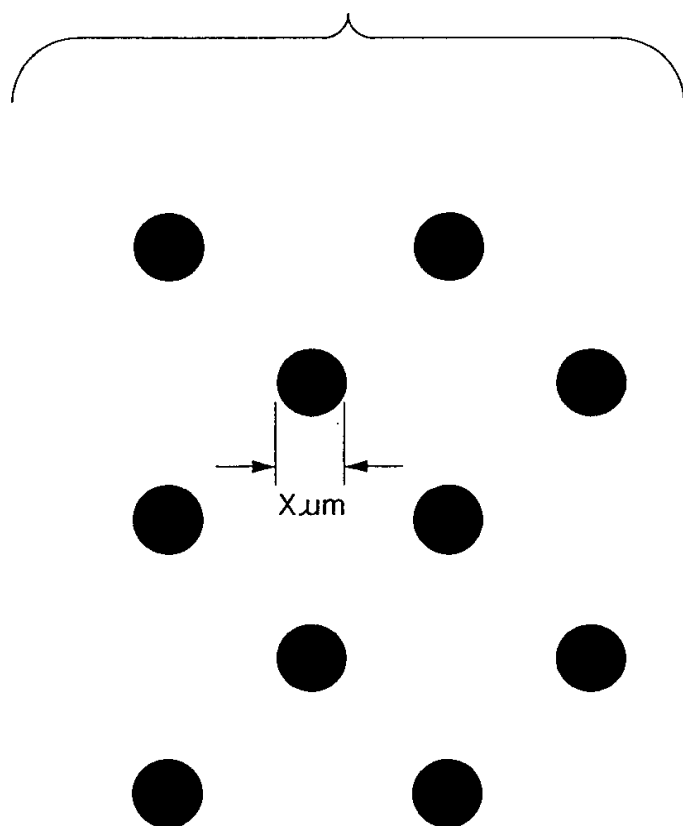


图 10



用A4尺寸的纸的重影评价图案

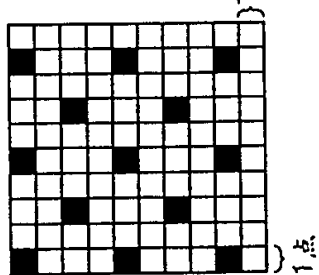
图 11



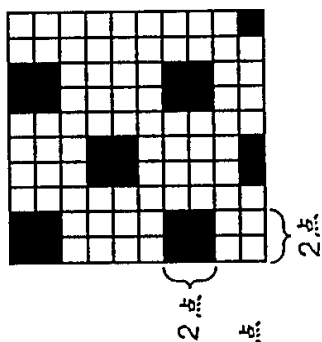
$X_{\mu m}$ 分离点

图12

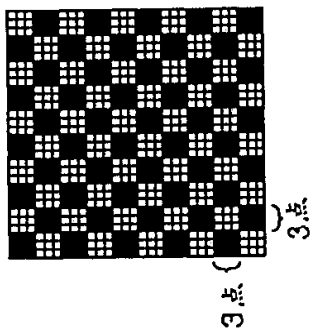
图案 1



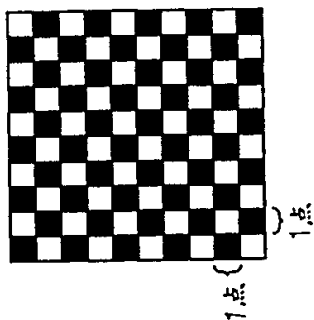
图案 3



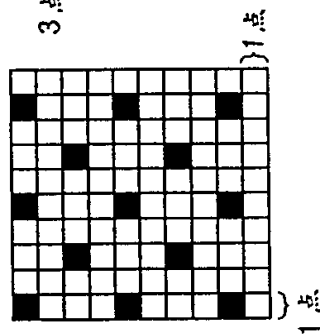
图案 5



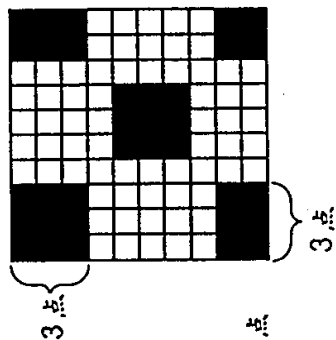
图案 7



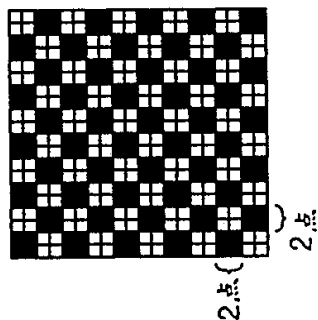
图案 2



图案 4



图案 6



图案 8
(实黑)

