

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03G 9/097

B41J 2/415

//B41J2/415



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196473.1

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127678C

[22] 申请日 1996.8.14 [21] 申请号 96196473.1

[30] 优先权

[32] 1995.8.24 [33] US [31] 08/518,822

[86] 国际申请 PCT/US96/13178 1996.8.14

[87] 国际公布 WO97/08590 英 1997.3.6

[85] 进入国家阶段日期 1998.2.23

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 布拉德利·R·雷 威廉·D·塞尔

审查员 蔡文臻

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沈昭坤

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 静电印刷图像增强微粒的方法及所述微粒

[57] 摘要

本发明涉及一种静电印刷图像增强微粒的方法，所述方法包括以下步骤：在基层上提供第一图像，其中所述第一图像形成自一个组合，该组合包括：(I)可选的、可静电印刷的图像增强微粒，它包括：(A)图像增强微粒；及(B)附于图像增强微粒外表面上的可静电充电的材料，其中，可静电充电的材料包括：(i)可静电充电的聚合物材料，及(ii)可选的电荷控制混合物(II)可选的调色剂微粒；可选择地和所述第一图像套准地提供一个或多个后续图像，并熔化淀积图像。本发明还涉及新的可静电印刷的图像增强微粒。

ISSN 1008-4274

1. 一种静电印刷图像增强微粒的方法，其特征在于包含以下步骤：

(a) 通过静电印刷在基层上提供第一淀积图像，所述第一淀积图像形成自第一组合；

(b) 提供一个或多个与第一图像套准的后续淀积图像，所述一个或多个后续淀积图像由后续组合独立地形成；以及

(c) 至少在最后的淀积图像被提供之后熔化淀积图像，

其中所述第一组合包括以及各后续组合单独包括可静电印刷的图像增强微粒、调色剂微粒或它们的组合，所述第一淀积图像和所述后续淀积图像中至少一个是从包括可静电印刷的图像增强微粒的组合形成的，

其中所述可静电印刷的图像增强微粒包括：

(A) 图像增强微粒；及

(B) 附于所述图像增强微粒的至少一部分外部表面上的可静电充电的材料，其中所述可静电充电的材料无染料及颜料，而且所述可静电充电的材料是从由透明材料、半透明材料、不透明材料及它们的组合构成的组中选出的，其中，所述可静电充电的材料包括：

(i) 可静电充电的聚合物材料，以及

(ii) 电荷控制混合物；其中每个图像增强微粒的不大于 80% 的外表面具有附于其上的可静电充电的不透明材料；以及

调色剂微粒包含染料、颜料或它们的组合。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述图像增强微粒每一个都是从由金属微粒、珠光微粒、磷光体微粒、敷有金属的玻璃微粒、敷有金属的聚酯微粒、玻璃微粒以及它们的组合所构成的组中独立地挑选出来的。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一组合无调色剂微粒，且每个所述后续组合都无可静电印刷的图像增强微粒。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一组合无可静电印刷的图像增强微粒，且除了最后的后续组合之外的所有后续组合都无可静电印刷的图像增强微粒，且最后的后续组合包含可静电印刷的图像增强微粒但无调色剂微粒。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在所述基层上提供所述第一图像

中，所述第一图像通过电子照相装置形成在第一光电导体上，且在在所述基层上提供一个或多个后续图像中，一个或多个后续图像每一个都由后续组合通过电子照相装置形成在各自的光电导体上，其中通过用静电装置将图像从所述光电导体套准转移到所述基层上而在所述基层上提供所述第一和后续图像，其中在最后图像被提供在所述基层上之后熔化诸图像。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述可静电充电的图像增强微粒至少在一个无调色剂微粒的组合中，并且所述在无调色剂微粒的组合中的可静电充电的图像增强微粒：(1) 其尺寸大于在任一无可静电充电的图像增强微粒的组合中的调色剂微粒的尺寸；及(2) 其尺寸大于在任一所述组合中与可静电印刷的图像增强微粒结合的任一调色剂微粒的尺寸；及(3) 其尺寸大于在任一所述组合中与调色剂微粒结合的任一可静电印刷的图像增强微粒的尺寸。

7. 一种可静电印刷的图像增强微粒，其特征在于包含：

(a) 图像增强微粒，其中所述图像增强微粒排除涂有黑色钛氧化层的片状粉末形式的图像增强微粒；

(b) 附在所述图像增强微粒的至少一部分外部表面上的可静电充电的材料，其中所述可静电充电材料无染料及颜料，并且所述可静电充电的材料是从由透明材料、半透明材料、不透明材料及它们的组合所构成的组中选出的，其中所述可静电充电的材料包含：(i) 可静电充电的聚合物材料，及(ii) 电荷控制混合物；其中，每个图像增强微粒的不大于 80% 的外表面具有附于其上的可静电充电的不透明材料。

8. 如权利要求 7 所述的可静电印刷的图像增强微粒，其特征在于所述图像增强微粒每一个都是独立地从由金属微粒、珠光微粒、磷光体微粒、玻璃微粒、敷有金属的玻璃微粒、敷有金属的聚酯微粒及它们的组合所构成的组中选出的。

9. 一种包括基层和淀积在基层上的可静电印刷的图像增强微粒的物品，其特征在于所述可静电印刷的图像增强微粒包括：

(a) 图像增强微粒，其中所述图像增强微粒排除涂有黑色钛氧化层的片状粉末形式的图像增强微粒；

(b) 附在所述图像增强微粒的至少一部分外部表面上的可静电充电的材料，其中所述可静电充电材料无染料及颜料，并且所述可静电充电的材料是从由透明材料、半透明材料、不透明材料及它们的组合所构成的组中选出的，其中所述可

静电充电的材料包含：(i)可静电充电的聚合物材料，及(ii)电荷控制混合物；其中，每个图像增强微粒的不大于 80% 的外表面具有附于其上的可静电充电的不透明材料。

静电印刷图像增强微粒的方法及所述微粒

发明领域

本发明涉及一种新型的以静电方式使用图像增强微粒产生图形的方法。本发明还涉及一种新型的可以静电方式印刷的图像增强微粒。

发明背景

已经按照传统的方法，由将油墨丝网印刷在一种粘合剂涂覆薄膜上的方式做出了用于汽车修整及装饰的装饰图形。这些印刷油墨中经常混合进图像增强微粒，以提供诸如闪耀，彩色的变化、虹彩或光泽。图像增强微粒的典型例子包含金属片状粉末及球状微粒，如铝粉或铝球，珠光片状粉末颜料，诸如敷有金属氧化物的云母、敷有金属氧化物的玻璃片状粉末，及敷有金属氧化物的聚酯片状粉末。这些图像增强微粒通常在直径为 1-200 微米的尺寸范围之内。大约 1-20 微米的范围之内的微粒通常呈现更光泽的外观，而大于 20 微米的微粒通常有随着微粒的尺寸的增加而更加闪光的外观。实际上，某些图像增强微粒更有作用。例如，可以用磷光体制造场致发光灯或用敷有金属的玻璃珠提供反光。

但是，为了缩短周期及较为经济地小批量生产，欲要以一种数字印刷法代替诸如丝网印刷之类的模拟印刷法。另外，大多数字印刷过程不需印刷板，并有效地减少了工作准备和转换时间。

虽然在制图工业中熟知数字彩色印刷，但数字地印刷用于丝网印刷工业中的图像增强微粒的广度(breadth)已被大大地忽视了。这可能要归因于许多图像增强微粒如铝粉的微粒尺寸和/或导电率。在彩色调色剂的形成中，对图像增强微粒中一个特别类型，敷有钛氧化物的片状粉末形式无机晶体的使用在日本专利公开 No. 昭 62[1987]-100771 中进行了讲述。日本专利公开 No. 平 1 [1989]-112254 还讲述了在被较好地着色的调色剂的形成中对上述先覆盖了黑色钛氧化物片状粉末微粒的使用。但是，需要更大范围的装饰或功能效果，这要更大范围的图像增强微粒。

在固体调色剂中使用图像增强微粒的已知方法包括对每一种需要图像增强

效果的颜色，把一批分开的包含图像增强微粒的调色剂进行混合。例如，绿色的调色剂可以和金属片状粉末混合而产生金属绿色。同样地，如果想要金属红色，可将金属片状粉末和红色调色剂混合，等等。因此，对每一种不同的颜色和图像增强微粒的浓度，需要不同批的和图像增强微粒混合的调色剂。制备小批的调色剂和图像增强微粒是一种花钱的过程，很不经济。所以，还想要在不需制出多批包含图像增强微粒的调色剂的情况下获得多种图像增强效果。

由于印刷清晰度很大程度上决定于调色剂的微粒尺寸，而且许多想要的图像增强效果要求微粒的尺寸超过传统的具有较高清晰度的调色剂的微粒的尺寸，因此还要求数字地印刷较大的图像增强微粒而不牺牲总的图像清晰度。

发明概要

本发明克服了已知印刷方法的困难，使用一种图像增强微粒，根据这里的限制，这种微粒至少部分敷有可静电充电而无染料及颜料的材料。这种可静电充电的材料可以是例如无染料及颜料的调色剂材料。本发明的这些经改变的图像增强微粒在这里还被称为“可静电印刷的图像增强微粒”。

本发明的可静电印刷的图像增强微粒可以用于数种方法中。在电子摄影这样一种方法中，可将可静电印刷的图像增强微粒添加到任一种彩色调色剂中(调色剂最好是透明或半透明的彩色调色剂，从而不而遮隐图像增强效果)，并作为双成分混合物进行印刷，或者在第一阶段就施加这种微粒，例如，在多台(multistation)印刷机中，而在后面的几台印刷机中与图像增强微粒套准。施加后续的颜色(例如，以彩色调色剂的形式)。

除了电子摄影印刷法之外，这些图像增强微粒还可用于其它使用固体调色剂的印刷法中，诸如所谓的直接印刷中。直接调色剂印刷机的一个例子是由瑞典的TonerJet®制造的。在直接印刷中，使基层通过一个静电场，这个静电场将调色剂吸引到基层的表面上。但调色剂必需先通过一系微观的细孔，而这些细孔每一个都围有一个环形电极。通过给环形电极充电施加对基层的吸引，藉此向基层放出调色剂的“射流”，在基层上直接形成了点。当都就位时，调色剂的这些点被就地熔化，并且对细孔进行清洁以印刷下一条图线。

对多台印刷机，有一种较佳的产生增强的外观的方式，在第一台印刷机施加一定数量的所需的图像增强微粒，并在后续数台印刷机中印刷出需要的颜色。仅

从几种原色产生许多种色彩的一般方法要使用被称为四色工艺的蓝绿色、红紫色、黄色及黑色这几种原色。有了本发明，这一技术特别地有用，使人们可以印刷出许多不同的彩色的图像增强图形，而不需许多不同显像剂装置及许多次清洁这些显像剂装置。

因此，我们已发现了一种印刷图像增强微粒的新方法。当和已知的方法比较时，本发明的这种方法具有许多显著优点，这些优点包括但不限于上述内容。我们的静电印刷图像增强微粒的新方法包含以下步骤：

(a) 通过静电印刷在基层上提供第一淀积图像，所述第一淀积图像形成自第一组合；

(b) 提供一个或多个与第一图像套准的后续淀积图像，所述一个或多个后续淀积图像由后续组合独立地形成；以及

(c) 至少在最后的淀积图像被提供之后熔化淀积图像，

其中所述第一组合包括以及各后续组合单独包括可静电印刷的图像增强微粒、调色剂微粒或它们的组合，所述第一淀积图像和所述后续淀积图像中至少一个是从包括可静电印刷的图像增强微粒的组合形成的，

其中所述可静电印刷的图像增强微粒包括：

(A) 图像增强微粒；及

(B) 附于所述图像增强微粒的至少一部分外部表面上的可静电充电的材料，其中所述可静电充电的材料无染料及颜料，而且所述可静电充电的材料是从由透明材料、半透明材料、不透明材料及它们的组合构成的组中选出的，其中，所述可静电充电的材料包括：

(i) 可静电充电的聚合物材料，以及

(ii) 电荷控制混合物；其中每个图像增强微粒的不大于 80% 的外表面具有附于其上的可静电充电的不透明材料；以及
调色剂微粒包含染料、颜料或它们的组合。

本发明还提供了上述新的可静电印刷的微粒，每个微粒包括：

(a) 除了涂有黑色氧化钛层的云母微粒之外的图像增强微粒；

(b) 附在图像增强微粒的至少一部分外表面上的可静电充电的材料，其中，可静电充电材料无染料及颜料，并且可静电充电的材料是从由透明材料、半透明材料、不透明材料及它们的组合所构成的组中选出的，其中，所述可静电充电的

材料包括：(i)可静电充电的聚合物材料，及(ii)可选的，电荷控制混合物；其中，每个图像增强微粒的不大于80%的外表面可以让可静电充电的不透明材料附在其上。

有一种特殊的方法在本发明的方法中是有用的，它就是电子摄影术。在电子摄影术中，通过以图像方式暴露于诸如激光或发光二极管之类的光源中，在充了电的光电导体上形成潜像。然后，用单一成分或两种成分的显象剂使光电导体上的潜像显象。在作任何一种情况下，通常量出显象剂放在旋转套管筒上，所述套管筒带有固定排列成一行的磁心。

在单一成分显象剂的情况下，显象成分只由一种磁性调色剂构成。由于磁性材料通常是黑色的，因此单一成分显象剂主要用于黑白印刷。为了在彩色印刷中获得适当的颜色，使用两种成分的显象剂，这种显象剂由非磁性调色剂(因而被染上明亮的色彩)及磁性载体微粒构成。典型地，应用摩擦起电在调色剂及磁性载体微粒上产生极性相反的静电电荷，这导致调色剂粘附于磁性载体上。摩擦应电由调色剂及磁性载体微粒在显象剂中相互摩擦而产生。带磁性载体微粒的尺寸相对于调色剂微粒通常是至少3:1。

在单一成分或两种成分显象的任何一种情况下，调色剂微粒的极性与光电导体上潜像区域的极性相反。另外，将调色剂保持在磁性载体微粒上的静电电荷或将单一成分调色剂保持在显像剂套筒上的磁力的大小不可大于光电导体的潜像区域的静电吸引力。常常给显象装置加偏压，从而影响光电导体上潜像区域的相对极性和/或大小。

当潜像在光电导体上显象后，通常可以通过在基层的背面使用电晕放电装置而将调色剂从光电导体吸引至基层，使其静电地转移到最后的基层。在多色印刷的情况下，可以使用多个光电导体，每个光电导体显象一种颜色并将其转移至基层。可选地，单个的光电导体可以和多个的显象台一同使用，在每一种颜色显象之后先转移到一个诸如积聚带之类的中间保持部分，然后在所有的图像内容都已积聚在所述中间保持部分上之后转移到最后的基层。

从光电导体上转移了调色剂之后，用刷子或柔性的刮刀从光电导体上除去剩余的调色剂，光电导体上的剩余电荷被擦去，并且整个过程可以重复。如果光电导体是一个无缝的圆筒或环形带，则通过光电导体的多次转动可以形成更长或连续的图像。

另一种类型的电子摄影术利用一种所谓的三层显象方案。在三层电子摄影印刷方法中，用两个相对极性相反的显象台使单个的光电导体显象，该光电导体具有相对充有电荷的，中性的及充有负电荷的区域，从而在一个光电导体上可以同时显象两种颜色。如同传统的电子摄影中可以使用多个三层装置那样，这里也可以使用多个三层装置，例如，用三个三层装置可得到六种颜色。

除了上述的电子摄影印刷方法之外，本发明的方法中的另一种有用的印刷方法是利用固体调色剂的所谓的直接印刷方法。直接调色剂印刷机的一个例子是由在瑞典的 Array Printer 制造的 TonerJet®。在直接印刷中，基层通过一个静电场，该电场将调色剂吸引至基层的表面。但是调色剂必需先通过一系列微观的细孔，每一个细孔都围绕有一个环形电极。通过给环形电极充电而对基层添加吸引力，藉此朝基层放出调色剂的“射流”，而在基层上直接地形成点。在所有的点都就位后，把这些调色剂的点就地熔化，并且对细孔进行清洁以准备印刷下一条线。

名词定义

这里使用以下名词：

这里所使用的有关于材料的“可静电充电的”指一种电阻系数大于或等于 10^{10} 欧姆-厘米的材料。

这里所使用的“透明”指一种穿过一薄层的未偏离的可见光的强度与入射的可见光的强度之比等于或者大于大约 85% 的材料。

这里所使用的“半透明”指一种穿过一薄层的未偏离的可见光的强度与入射的可见光的强度之比小于大约 85% 但大于大约 20% 的材料。

这里所使用的“不透明”指一种穿过一薄层的未偏离的可见光的强度与入射的可见光的强度之比等于 20% 或者更小的材料。

这里所使用的“静电印刷方法”指包含(但不限于)电子摄影术及直接的，固体调色剂印刷的印刷方法。但是，静电印刷方法不是指需要使用液体调色剂以在具有导电及介质层的基层上形成图像，从而静电地保留这些调色剂的静电印刷。

这里所使用的“无色”指不包含附加的染料及颜料的组成。这样的组成可以显示少量天然色，诸如略带黄色的纯净的树脂。它还指与任何组分中所使用的彩色调色剂的色度相比，附于图像增强微粒的至少一部分上的可静电充电的聚合物

材料具有很小的色度(不超过 20%，最好不超过 10%)的情况。

发明详述

本发明提供了一种静电印刷图像增强微粒的方法。为了根据本发明静电印刷图像增强微粒，使用一种经修改的以作为一种标准调色剂微粒的图像增强微粒。作为一个实例，可以使用一种经修改的相对较大的图像增强微粒(相对于标准的调色剂微粒)作为标准的调色剂微粒。在传统的电子照相术中，为了获得更高的印刷清晰度，已经倾向于更小的调色剂微粒尺寸。例如，由于电子照相印刷机的空间清晰度(分辨率)已经从每厘米 118 点(dpc)增加到 236dpc，调色剂的微粒尺寸从大概 12 微米减小到 7 微米或者更小。由于调色剂尺寸改变了，所以用于两种成分显像剂的磁性载体的尺寸也改变了(例如，从用于较低清晰度印刷机的 200 微米到用于较高清晰度印刷机的 100 微米)。相反地，如果使用相对较大的图像增强微粒(例如，为了获得不是闪光而是闪烁的金属效果)，有效调色剂微粒的尺寸可大于传统的较高清晰度的电子摄影术调色剂的，还要求在两种成分显像剂组成中的磁性载体尺寸更大。因此，当图像增强微粒的尺寸增大时，可电子摄影术印刷的清晰度将降低。在另一些静电工艺中，使用上述较小的调色剂微粒的趋势及由此获得的效果是显然的。

本发明的印刷方法的另一个优点在于在一个实施例中，能够在多台印刷机的第一台印刷机中印刷本发明的可静电印刷的图像增强微粒，接着在后续的数台印刷机中套准地印刷后续的组成。如果在第一台中以较低的清晰度印刷较大尺寸的可静电印刷的图像增强微粒，接着在后续的数台印刷机中以高清晰度印刷构成调色剂的包含了具有染料和/或颜料但没有图像增强微粒的调色剂的后续组成，由于后续的包含了染料和/或颜料的组成比无染料和/或颜料的图像增强微粒的组成有更高的图像对比度，因此所形成的合成图像将具有较高的清晰度。

本发明可能有各种实施例。下面讨论的实施例是几种可能的实施例。

本发明的方法的一个实施例是在第一组分中无调色剂微粒，且在每个后续的组分中都无可静电印刷的图像增强微粒。在这种方法中，第一图像形成自包括可静电印刷的图像增强微粒但不包括含有染料和/或颜料的调色剂的组分。在后续步骤中，每种组分(图像从这些组分形成)包括含有染料和/或颜料的调色剂，但不包括可静电印刷的图像增强微粒。这种方法在步骤(b)之后还可选地包括将一

洁净的覆盖层粘结到熔化图像上的步骤(c)。

本发明的方法的另一个实施例是第一组分中无可静电印刷的图像增强微粒，并且除了最后的组分之外的所有后续的组分，都无可静电印刷的图像增强微粒，而最后一个后续组分包含可静电印刷的图像增强微粒但无调色剂微粒。在这种方法中，第一图像形成自包括含有染料和/或颜料的调色剂但不包括图像增强微粒的组分。除了最后形成的图像之外的所有后续的图像包括含有染料和/或颜料的调色剂，但无可静电印刷的图像增强微粒。然而，最后的后续图像形成自包括静电地图像增强微粒，但不包括含有染料和/或颜料的调色剂的组分。因此，根据这种方法，能够在每一层之上提供颜色层，接着是例如由加入可静电印刷的图像增强微粒而提供闪烁效果的无色层。根据这种方法，基层最好是一洁净的薄膜，并且方法在步骤(b)之后最好再包括将熔化图像粘结到选自第二个基层和粘合剂层所构成的组中的成分之上的步骤(c)。

本发明的方法的另一个实施例是可静电充电的图像增强微粒至少在一个无调色剂微粒的组分中，并且在无调色剂微粒的组分中的可静电充电的图像增强微粒：(1)其尺寸大于在任何无可静电充电的图像增强微粒的组分中的调色剂微粒的尺寸；及(2)其尺寸大于在任何组分中与可静电印刷的图像增强微粒组合的任何调色剂微粒的尺寸；及(3)其尺寸大于在任何组分中与调色剂微粒组合的任何可静电印刷的图像增强微粒的尺寸。

可利用各种改变图像增强微粒使其表现为标准的调色剂微粒的方法。适当的方法包括(但不限于)下述方法：对无染料及颜料的调色剂树脂的图像增强微粒进行喷雾干燥；对带有无染料及颜料的调色剂树脂的图像增强微粒进行挤压，等等。虽然对带有无染料及颜料的调色剂树脂的图像增强微粒进行挤压，再将所得到的混合物磨碎是有用处的，但将歪曲并大大减少某些图像增强微粒的微粒尺寸分布。这样，所得到的外观也显著改变了。

如上所述，可静电充电的敷层必需附在图像增强微粒的至少一部分上。仅仅将图像增强微粒与调色剂粉末干式混合不能静电印刷图像增强微粒而没有显著的底尘(back ground dust)。许多这些相对导电的图像增强微粒(如铝粉)不能保有电荷，所以可以在静电工艺中利用它们。

每种改变图像增强微粒使其表现为调色剂微粒方法都有自己的优点和缺点。例如，虽然挤压处理可能会压皱一些片状的图像增强微粒，但它相对较简单。

通常用于图像增强的铝最好为平的小片，但这些小片极易碎裂。在高剪切 (high-shear) 的混合器如 Banbury 混合器或双螺杆压出机中混合带有调色剂树脂的小片会导致将小片压皱。

图像增强微粒

能够用于制作可静电印刷的图像增强微粒的有用图像增强微粒可以有各种形状。图像增强微粒可以是对称的或不对称的。具体的图像增强微粒的形状的实例包括(但不限于)由片状、球状(空心或实心的)，及它们的组合构成的组中选出的形状。图像增强微粒的直径以在大约 1 到 200 微米为宜，以在大约 1 到大约 100 微米为较佳，以在大约 5 到大约 50 微米为最佳。直径在大约 1—20 微米范围中的微粒通常显示出更有光泽的外观，而直径大于大约 20 微米的微粒通常具有更加闪烁的外观，它随微粒尺寸的增加而增加。

根据本发明的方法，有用的图像增强微粒包含(但不限于)从由包含(但不限于)从由铝、黄铜、不锈钢、青铜、铜、锡、金、银、铂，铷，以及它们的混合物所构成的组中选出的金属微粒所构成的组中选出的微粒；珠光微粒包含(但不限于)从由敷有金属氧化物的云母、敷有金属氧化物的玻璃、敷有金属氧化物的聚酯，及它们的混合物所构成的组中选出的微粒；磷光体微粒包含(但不限于)掺有金属的硫化锌(例如，掺铜的硫化锌磷光体)；玻璃微粒；敷有金属的聚酯微粒及敷有金属的玻璃微粒。敷有金属的玻璃微粒的例子包含(但不限于)在第 2,963,378 号及 3,700,305 号美国专利中揭示的反光玻璃珠。

可静电印刷的图像增强微粒

一种可静电充电的材料附在图像增强微粒的至少一部分外部表面上。应该无染料和色素的可充电的材料应是透明的或半透明的。可静电充电的材料包括一种可静电充电的聚合物材料以及可选地一种的充电控制混合物(如果有，根据可静电充电的材料的总重量，充电控制混合物的重量以占大约 1 到大约 10% 的重量显为宜)。

图像增强微粒可以部分地或者完全地敷有可充电的材料。图像增强微粒最好完全敷有可静电充电的材料。敷层可以是连续的或者非连续的。图像增强微粒上应附有足够数量的可充电材料，从而图像增强微粒在静电印刷工艺中大体上象调色剂微粒(即它应能够借助于静电印刷装置移动及安置)。所需的敷层的数量根据图像增强微粒的尺寸及导电性而变化。可静电充电的材料的电阻率越低，敷层应

越厚和/或更完整。图像增强微粒越导电，就需要越多数量及越大覆盖范围的可静电充电的敷层。作为一个例子，10到50微米的图像增强微粒可能有0.1到2微米的敷层。图像增强微粒与附于其上的可静电充电的材料重量比较好为大约20:1到1:20，再好些为大约5:1到1:5，而最好是3:1到1:3。熟悉本领域的人应能够决定可静电充电材料的适当的量，这些材料应附于图像增强微粒上以使其表现为调色剂微粒。

可静电充电的图像增强微粒的组分应是这样的，即在静电充电后，微粒保留它的电荷一段足够长的时间，使图像增强微粒能够经受静电印刷处理，直到它被转移到基层和/或接着被熔化。例如，这可能还包括电子摄影术中的光电导体上初始的附着物。在如今的数字彩色印刷机中，该处理典型的时间长度范围从小于1秒到大于60秒。图像增强微粒保留它们的电荷所需的确切时间间隔要取决于静电印刷使用的确切方法。

有用的可静电充电的聚合物材料包括(但不限于)从由丙烯酸及甲基丙烯酸聚合体共聚物和诸如聚甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、氯乙烯聚合物及共聚物、乙烯和丙烯酸的共聚物及包含离子交链型的甲基丙烯酸，及它们的混合物所构成的组中挑选出来的材料。可静电充电的材料应是透明的或半透明的，而且无颜料及染料。

可静电充电的材料还可选地包含电荷控制混合物。电荷控制混合物应是透明的或半透明的，而且无颜料及染料。电荷控制混合物最好为无色的或近似于无色的。这种电荷控制混合物的一个例子是四元铵官能丙烯酸聚合物。电荷控制混合物的性质可根据需要正电荷还是负电荷而改变。

可静电印刷的图像增强微粒的直径较好为大约1到200微米，再好些为大约1到大约100微米，而最好是大约5到大约50微米。

调色剂

本发明中有用的调色剂通常包括粘合剂树脂、颜料及电荷控制混合物。当暴露在外面时(例如，用于制作汽车的装饰图案)时，这些调色剂成分最好是耐用的。也可以使用一个保护性的敷层或覆盖层(即，薄膜)来增加室外的耐用性和/或熔化的调色剂的耐溶解性。还使用保护性的敷层或覆盖层提供需要的光彩。所述保护敷层或覆盖层最好为纯净的及无色的。例如，可以将覆盖层粘合到包括在其上熔化有一个或更多图像的基层的物体上。例如，覆盖层可选择地通过粘合剂

来粘附。覆盖层可以粘附在图像上。适当的保护敷层及覆盖层的例子包括(但不限于)从由丙烯酸及甲基丙烯酸聚合物和共聚物诸如聚甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、氯乙烯聚合物及共聚物, 乙烯和丙烯酸的共聚物及包含离子交链型的甲基丙烯酸, 及它们的混合物所构成的组中选出的材料。

适当的粘合剂树脂的例子包含(但不限于)从由丙烯酸及甲基丙烯酸聚合物和共聚物诸如聚甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、氯乙烯聚合物及共聚物、乙烯和丙烯酸的共聚物及包含离子交链型的甲基丙烯酸, 及它们的混合物所构成的组中选出的材料。如果调色剂要通过粉碎的方式制得, 则调色剂粘合剂树脂的玻璃态转变温度(T_g)最好在大约 40-60°C 的范围中。调色剂粘合剂树脂的熔化或软化点最好是这样的, 从而较容易熔化。

适当的颜料的例子包括(但不限于)从由二氧化钛、碳黑、钛花青(诸如 Colour Index Pigment 15 或 Colour Index Pigment Green 7), 二氢喹丫啶二酮(诸如 Colour Index Pigment Violet 19 或 Colour Index Pigment Red 122)所构成的组中选出的材料。

为了和彩色调色剂一同使用, 电荷控制混合物最好为无色或近似于无色的。这种电荷控制混合物的一个例子是四元铵官能丙烯酸聚合物。电荷控制混合物的性质可根据需要正电荷还是负电荷而改变。

调色剂微粒的平均直径较好为大约 1 到 100 微米, 再好些为大约 5 到大约 50 微米, 而最好是大约 5 到大约 30 微米。

添加物

一种流动添加物例如疏水的薰蒸硅石作为单独的成分可选地加入根据本发明而使用的组分, 由该组分形成图像。或者, 和/或可把这些流动的添加物额外的包括在可静电充电的材料中, 这种材料被附在图像增强微粒上。又或者, 和/或可把这种流动添加物额外地包括在包含颜料及染料的调色剂中。还可以将添加物直接附在可静电印刷的图像增强微粒上和/或包含染料和/或颜料的调色剂上。

也以类似的方式可选地包括诸如低分子重量蜡的脱模剂。

显像剂

对于电子摄影工艺, 所使用的显像剂可以是单一成分显像剂(调色剂微粒有

磁心)或两种成分显像剂(调色剂微粒通过静电吸引而附在较大的磁性载体微粒上)。由于具有磁心的调色剂颜色的限制,通常将两种成分显像剂方法用于彩色印刷中。在一种特定的方法中,静电吸引是在一个称为“摩擦充电”处理中由调色剂微粒及磁性载体微粒相互摩擦,并形成极性相反的静电电荷而产生。摩擦起电是产生静电电荷的特别的方法。这种电荷的极性取决于调色剂及磁性载体(它可以有一聚合物敷层)的各自所用的材料和它们在摩擦电序列中的位置。因此,虽然调色剂摩擦电荷的极性大小必需与光电导体和光电导体上电荷的极性/大小量相匹配,通过对调色剂材料和/或磁性载体材料或它的可选的敷层的适当选择,可以具有充正电的或者充负电的调色剂。调色剂上摩擦电荷的电量应足够大以保证调色剂和磁性载体之间良好而完全的吸引,但不能太大,以防调色剂被吸引至和潜像相应的光电导体的充电区域。

本发明包含(但不限于)以下各种实施例:

一个实施例涉及电子摄影式地印刷可静电印刷的图像增强微粒,它包括以下步骤:通过电子摄影装置在光电导体上形成一个图像,其中该图像形成自一个第一组分,该组分包括:(I)可静电印刷的图像增强微粒和(ii)包含染料和/或颜料的调色剂微粒。然后通过静电装置将所述图像从光电导体转移到基层上而将其提供到了基层上。在转移到基层之前,可把该图像可选地通过一个静电装置先转移到蓄积带(accumulator belt)。然后再把该图像从蓄积带通过静电或机械装置转移到基层上。

第二个实施例涉及电子摄影式印刷可静电印刷的图像增强微粒,它包括以下步骤:通过一个电子摄影装置在第一个光电导体上形成第一图像,其中所述第一图像形成自一个第一组分。然后,通过一个电子摄影印刷装置在各单独的光电导体上根据后续的组分而形成一个或者更多的图像,其中每个后续图像都独立地形成自一个后续的组分。通过静电装置套准地将图像从光电导体转移到基层而将该图像提供到基层上,其中,所述图像至少在最终的图像被提供到基层上之后熔化,或者,在任何先前的图像被提供到基层上之后熔化。

第三个实施例涉及电子摄影式印刷可静电印刷的图像增强微粒,它包括以下步骤:通过一个电子摄影印刷装置在光电导体上形成第一的图像,其中,第一图像形成自一个第一组分。然后,该图像由一个静电装置转移到蓄积带或者提供到基层上,然后,一个或更多的后续图像都通过电子摄影装置分别形成于光电导体

上, 其中, 每个后续的图像都是独立地形成自一个后续的组分。在通过电子摄影装置在光电导体上形成图像之前, 把每个后续图像由静电装置转移到蓄积带上。通过由静电或机械装置套准地将图像转移到基层上而将该图像提供到了基层上, 其中, 该图像至少在最终的图像被提供到基层上之后熔化, 或者在任何先前的图像被提供到基层上之后熔化。

基层

在图像熔化之前在其上淀积了图像的基层可以包含各种材料。基层可以是透明的、半透明的、或不透明的。它可以是彩色的或无色的。适当的基层的例子包含(但不限于)从由有数层或无数层的纸, 及各种聚合物的薄膜(诸如聚氯乙烯、聚丙烯酸盐、尿烷及聚酯)还有它们的混合物和共聚物所构成的组中挑选出来的材料。这些基层不需要有通过喷雾、阻挡涂敷(bar coating)等方法施加静电使用液体调色剂形成图像所需的任何材料。

例子

已经根据各种具体而较佳的实施例对本发明进行了描述, 下面将根据更详细的例子对它进行进一步的描述。样品 3-红色调色剂及由此制成的两种成分显像剂

根据样品 1 的方法, 通过熔化混合 83.0 份丙烯酸聚合物(B66), 11.0 份预(在丙烯酸聚合物(B66)中预分散 50%的 Pigment Violet 19 (Miles Quindo® Red R-6700)及 6.0 份电荷控制剂(PC-100), 制备红色调色剂。得到的平均微粒尺寸为 6.6 微米, 而且根据样品 1 的方法制备的两种成分显像剂的摩擦电荷的电量为 +19.0 μ C/g。

样品 1-3

样品 1-3 描述了传统的彩色调色剂及由此制成的两种成分的显像剂系统。

样品 1-绿色调色剂及由此制成的两种成分的显像剂

通过在 190-210°C 在双螺杆压出机中熔化混合 74.0 份的 Rohm 和 Haas Acryloid®(丙烯酸共聚物)、20.0 份的在丙烯酸聚合物(B66)中预分散 40%的 Pigment Green 7 (Sun Chemical Sunfast®和 6.0 份 DuPont Triblox™PC-100(正电荷控制剂)制备一种绿色调色剂。允许冷却挤出物, 然后将其喷射碾成由 Microtrac FRA 微粒分析器测出的平均微粒尺寸为 3.8 微米。通过混合 96 份数有聚合物的磁性载体(Vertex Image Products, Inc. 的类型 13)和 4 份本例的调色剂及 0.04 份熏蒸(fumed)硅石(Degussa AEROSIL® R-504), 制备两种成分的显

像剂。用吹除(blow-off)法(Vertex Image Products T-100 型 Tribo Tester (摩擦电荷测试器)测出得到的摩擦电荷的电量为+20.9 μ C/g。

样品 2-蓝绿色调色剂及由此制成的两种成分显像剂

根据制备样品 1 的方法,通过熔化及混合 90.0 份丙烯酸聚合物(B66)、6.0 份的在丙烯酸聚合物(B66)中预分散 50%的 Pigment Blue 15:3(Ciba-Geigy Irgalite® Blue GLG))及 4.0 份电荷控制剂(PC-100),制备蓝绿色调色剂。得到的平均微粒尺寸为 5.2 微米,而且根据制备样品 1 的方法得到的两种成分显像剂的摩擦电荷的电量为+26.9 μ C/g。但是,应理解,在实施例及详细的描述中所示出的内容外,有许多关于本发明的主题的扩充、变化及修改,这些修改都在本发明的主旨及范围之内。在例子及其它地方,除非另外指出,所有的部分、百分比、比值等等,都指重量。

例 1

通过在 190-210℃在双螺杆压出机中 熔化混合 81 份 Rohm 和 Haas Acryloid® B-66(丙烯酸聚合物)、11.7 份 Siberline DF3622 铝粉(平均微粒直径为 36 微米)、3.3 份 Siberline LE 1735AR 铝粉,及 4 份 DuPont Triblox™ PC-100(正电荷控制剂),制备可静电印刷的图像增强微粒。允许冷却压出物,然后将其射碾磨(用 Nippon IDS-2 喷射碾磨机)成平均微粒直径为 35.4 微米的微粒。通过 混合 96 份 Vertex Image Products 类型 13 磁性载体/4 份本例的可静电印刷的图像增强微粒及 0.04 份 Dugussa AEROSIL® R-504 薰蒸硅石,制备两种成分的显像剂。用吹除法(Vertex Image Products T-100 型摩擦电荷测试器)确定得到的摩擦电荷为+10.7 μ C/g。本实施例的两种成分的显像剂被置于 3M M-1800 Multifunction printer (多功能印刷机)(先前从 Minnesota Mining and manufacturing Company 买到)中,并且把由 0.6cm 的边线分开的 5.1cm 实心见方的测试图案印刷在纸上。得到的印刷图像呈现出金属闪烁,无底尘(background dust)。

例 2

通过将样品 1 的绿调色剂套准印刷到例 1 的印刷图像上而产生出绿色金属图像。得到的印刷图像展现出绿色的金属闪烁,无底粉。

例 3

通过将例 2 的蓝绿色调色剂套准地印刷到已经套准印刷到例 1 的印刷图像上的样品 3 的红紫色调色剂而产生出蓝色的金属图像。得到的印刷图像呈现出蓝色

的金属闪烁，无底尘。

例 4

除了在喷射碾磨处理中使用不同的工作条件得到 21.7 微米的平均微粒尺寸之外，根据例 1 的方法，由 61 份丙烯酸聚合物(B66)、35 份掺铜的硫化锌微粒(平均微粒尺寸为 31 微米)及 4 份正电荷控制剂(PC-100)的混合物制备出可静电充电的图像增强微粒。根据例 1 的方法制备的两种成分显像剂给出+8.8 μ C/g 的摩擦电荷的电量。根据例 1 的方法得到的印刷图像 被结合到场致发光灯的构造中，并且呈现图像式的场致发光。

例 5

通过将 300. g 的 Silberline 3122-AR 的铝膏(根据 Silberline 的文献，大小为 36 微米)和 100. g 溶剂油混合形成一种软膏而制备出干燥的铝粉。然后将这种软膏在 Buchner 漏斗中用 Whatman #42 滤纸进行过滤。滤饼用 300 克庚烷，然后是 100 克乙酸乙酯进行清洗。然后把(压)滤饼粉碎并允许在 77℃的烤箱中干燥 2 小时。

通过在 216℃，在单螺杆压出机(15" Buss-Kneader PR46 型)中熔化混合 63.0 份 Rohm 及 Haas Acryloid®B66(丙烯酸聚合物)、21.0 份 Union Carbide UCAR® VAGH(乙烯基共聚物)、12.0 份上面制备的干燥的铝粉及 4.0 份 Hoechst VP2036(负电荷控制剂)，制备纯净的金属调色剂。把压出物用锤磨机磨碎，然后喷射碾压/分级(Donaldson A 分级机)成由 Microtrac FRA 微粒分析器测出的平均微粒尺寸为 29.7 微米的微粒。

通过将 95 份 Powder Tech Corporation DM070C 磁性载体(平均尺寸为 100 微米)和 5 份上面制备的纯净的金属调色剂混合，制备两种成分的显像剂。将得到的显像剂置于 Xeikon DCP-1 彩色印刷机的第一印刷站。将标准的 Xeikon 蓝绿色、红紫色及黄色显像剂(和 70 微米的磁性载体混合的 7.5 微米的调色剂)置于后面的印刷站中，从而使所述标准的 Xeikon 蓝绿色、红紫色及黄色显像剂被印刷到本实施例的纯净的金属调色剂上。将 0.076mm 的双轴取向聚对苯二甲酸乙酯(PET)薄膜用作基层。得到的印刷图像相应于使用蓝绿色、红紫色及黄色来罩印纯净的金属调色剂的区域，展现出各种色彩的金属闪耀。但是，这样虽然有用，但蓝绿色、红紫色及黄色调色剂在纯净的金属调色剂上不能象在无纯净的金属调色剂的区域上那样均匀地印刷。

例 6

将前面例子的纯净的金属显像剂置于 Xeikon DCP-1 彩色印刷机的最后印刷站，并把标准 Xeikon 黄色、红紫色及蓝绿色显像剂置于前面的印刷站，从而把前面的例子中的纯净的金属调色剂印刷在标准 Xeikon 黄色，红紫色及蓝绿色显像剂上面。干净的覆盖层(overlamine)薄膜被用作印刷基层，该基层由 8 微米的脂族尿烷热激活粘合剂(Zeneca R9679)构成，它覆盖在 0.025mm 脂族尿烷上而后者又覆盖在 0.076mmPET 衬料上。然后，把得到的印刷图像在 138℃下被层叠到 3M Scotchcal® P-3451 白色压敏粘合剂所覆盖的薄膜(印刷表面对着 Scotchcal® 薄膜)上，然后剥除覆盖层薄膜的 PET 衬料，从而当通过干净的覆盖层薄膜看时，黄色、红紫色及蓝绿色调色剂在纯净的金属调色剂的最上面。得到的被层叠的图像相应于在纯净的金属调色剂顶部有黄色，红紫色和蓝绿色调色剂的区域而呈现多种色彩的金属闪耀。黄色、红紫色和蓝绿色调色剂的印刷质量不受纯净的金属调色剂的罩印的影响，因此比前面的例子好。

仅仅是为了清楚理解而给出了上面详细的描述和例子。从这些内容中没有不必要的限制。本发明不限于已经显示的及描述的确切内容，因为对熟悉本领域的人来说显而易见的变化将被包含在本发明所规定的权利要求书中。