

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/10 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02140036.9

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100378582C

[22] 申请日 2002.12.14 [21] 申请号 02140036.9

[30] 优先权

[32] 2001.12.14 [33] JP [31] 382166/01

[73] 专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉浦英树 望月贤 岩本康敬

梅村和彦

[56] 参考文献

EP0729075A2 1996.8.28

JP11327195A 1999.11.26

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 1 页 说明书 63 页 附图 4 页

[54] 发明名称

电子照相调色剂、其外部添加剂、电子照相
显影剂及成像设备

[57] 摘要

一种用于电子照相调色剂的外部添加剂，其中包含细分的氧化物微粒，该氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物，其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm - 150nm 范围内，且所述细氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度在 0.95 - 0.996 范围内的球形。即使当调色剂在高温度和高温条件下保存之后，这些外部添加剂也能避免外部添加剂嵌入调色剂中，所以添加剂能表现出作为流动剂和电荷供应剂的充分功能，并且即使在低温度和低湿度的条件下保存之后，也能抑制不正常的电荷上升。

1. 一种用于电子照相调色剂的外部添加剂，包含细分的氧化物微粒，该氧化物微粒至少含有来自硅化合物的 Si 元素以及选自 Ti、Zn 和 Ge 的掺杂元素，其中所述细分氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内，且所述细分的氧化物微粒的一次粒子是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形。

2. 根据权利要求 1 所述的添加剂，其中构成所述细分的氧化物微粒的颗粒的基本成分均匀地分布在表面及内部。

3. 根据权利要求 1 所述的添加剂，其中所述细分的氧化物微粒至少包含硅和钛。

4. 根据权利要求 1 所述的添加剂，其中所述细分的氧化物微粒在其表面上由至少含硅的有机表面处理剂处理。

5. 根据权利要求 1 所述的添加剂，其中所述细分的氧化物微粒在其表面上由至少硅油处理，且所述硅油的自由化率在 10 %-60 % 的范围内。

6. 一种电子照相调色剂，其体积平均颗粒直径在 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的范围内，并至少包含粘合剂树脂和着色剂，且该调色剂包含一种用于电子照相调色剂的外部添加剂，该外部添加剂包含细分的氧化物微粒，该氧化物微粒至少含有来自硅化合物的 Si 元素以及选自 Ti、Zn 和 Ge 的掺杂元素，其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内，且所述细分的氧化物微粒的一次粒子是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形。

7. 一种双组分的电子照相显影剂，包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体，所述电子照相调色剂的体积平均颗粒直径在 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的范围内，并至少包含粘合剂树脂和着色剂，且该调色剂包含用于电子照相调色剂的外部添加剂，该外部添加剂包含细分的氧化物微粒，该氧化物微粒至少含有来自硅化合物的 Si 元素以及选自 Ti、Zn 和 Ge 的掺杂元素，其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内，且所述细分的氧化物微粒的一次粒子是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形。

电子照相调色剂、其外部添加剂、电子照相显影剂及成像设备

技术领域

本发明涉及用于电子照相调色剂(electrophotographic tonner)的外部添加剂、电子照相调色剂、电子照相显影剂、成像方法以及成像设备。

技术背景

通过电子照相和静电印刷方法进行的典型成像处理包括如下步骤：电潜影(electric latent image)形成步骤，用于均匀地给光导绝缘层充电并有选择地使绝缘层曝光以消除绝缘层曝光区域中的电荷，从而形成电潜影；图像显影步骤，用于把带电微粒调色剂粘附到电潜影上以使潜影可视化；图像转印步骤，用于把得到的可见图像转印到如转印纸这样的转印介质上；以及定影步骤，用于通过加热或加压(通常使用加热辊)把转印图像定影在转印材料上。关于使潜影可视化的显影剂，公知的是：双组分显影剂，包含载体和调色剂成份；以及单组分显影剂，不需要载体并使用磁性调色剂或非磁性调色剂。关于全色成像设备，众所周知的是这样的成像系统：其中已经形成于各感光体上的每种颜色的调色剂图像按照一层摞一层的方式一次转印到中间转印介质上，从而形成复合彩色图像，然后该复合彩色图像在某一时间转印到作为图像接受元件的转印纸上。

在这种电子照相或静电印刷方法中使用的调色剂是用粘合剂树脂和着色剂作为主要成分，如果需要的话还包含添加剂，如电荷控制剂、抗偏差剂(offset inhibitor)和其它试剂，要求这种调色剂具有多种特性以进行前述那些步骤。例如，在显影步骤中，为了使调色剂令人满意地粘附到电潜影上，调色剂和粘合剂树脂必须具有对复印机和打印机来说是适宜的电荷，以使之不会受到环境(如温度和湿度)的影响。在使用加热辊定影系统的定影步骤中，它们必须表现出不会粘附到使用的加热辊上的良好非残余特性，其中所使用的加热辊通常被加热到 100-230°C(摄氏

度)的温度范围。另外,调色剂还需要具有良好的抗结块特性(block resistance nature)(调色剂在储存过程中不会结块的特性)。

近年来,在电子照相领域中,已经从各种角度对高品质的成像工艺进行了研究,通过这些研究,更深切地达成这样的共识,即,对于获得高品质图像来说,调色剂(微粒)的小型化和球型化是非常有效的。但是,发现这样一种倾向:随着调色剂直径的进一步缩小,调色剂的转印性能与之成比例地劣化,结果导致更差的图像质量。另一方面,如日本特许公开平成 9-258474 所述,公知调色剂的球状化能改善调色剂的转印性能。在这种实例条件下,在彩色复印机和彩色打印机的领域中希望能获得更快的成像速度。使用“串联系统”是有效的,这是日本特许公开平成 5-341617 中所述的一种系统。

串联系统是这样一种系统,其中由各成像单元形成的具体图像成分一层摞一层地叠加到转印带传送的单张转印纸上,从而在该单张转印纸上形成全色图像。串联系统的彩色成像设备具有可以使用多种转印纸的杰出性能,并能以高处理速度形成高质量的全色图像。特别是,以高处理速度形成高质量的全色图像是其它类型的彩色成像设备所没有的独特性能。

另一方面,希望在以高处理速度成像的同时能应用球状调色剂形成高质量图像。如果人们想用上面提到的该系统获得高处理速度,就需要缩短所采用的转印纸通过转印单元的转印部件时所占用的时间。因此,当要获得与现有技术一样的转印能力时,需要增大转印压力。但是,如果施加的转印压力增大,在转印操作的过程中所使用的调色剂就会逐渐聚集起来,因而无法获得杰出的转印,结果产生这样的问题:在要形成实心图像(solid image)的区域中部,由于缺少调色剂而造成图像缺失。

为了避免这样的问题,在一种公知技术中,通过限定调色剂的圆度、颗粒直径、比重和 BET(Brunauer, Emmett and Teller)表面积,并限定在以 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 压缩的情况下粘附应力的程度不大于 $6\text{g}/\text{cm}^2$,如日本特许公开 Tokkai 2000-3063 所述,来形成高质量的图像。当施加 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 的粘附应力时,该力太小,因而产生可转印性以及在所形成的文字图像的中部产生图像缺损的问题,特别是在使用 OHP 基质、纤维板或表面涂覆的纸的情况下。并且在这样小的粘附应力的情况下会发生灰尘散布。

还有另外一种公知的技术，其中调色剂微粒中一个颗粒的粘附强度限定为 3.0 达因/接触点或更小，从而提高了调色剂的移动性，如日本特许公开 Tokkai 2000-352840 所述。但是，这并不限定调色剂的粘附强度，虽然这能改善调色剂的移动性，但对于转印性以及防止所形成的文字图像中部的图像缺损方面没有作用。

另外，出于提高显影能力和暂时稳定性的目的，公知这样一些方法，其中限定了压缩状态等中的聚集强度，如日本专利 3002063 所述。但是，这种限定压缩状态中的聚集强度的方法还是存在转印性以及防止在形成的文字图像的中部的图像缺损的问题，并且难以完全改善转印性和显影调色剂的转印率。

另外，为了达到改善在形成的文字图像的中部产生图像缺损的问题的目的，公知还有另外一种技术，其中聚集强度与松堆积密度(loose bulk density)的乘积被限定在 7 或更小的范围内，如日本特许公开 Tokkai 2000-267422 所述。但是，在该现有技术中没有反映出压缩状态调色剂中，与聚集强度有关的性质及物理特性，所以使用向调色剂施加更强的压力的中间转印系统和显影系统中时，采用该现有技术得不到满意的效果。

而且，还有一种公知技术，其中“松堆积密度”与“硬堆积密度(harden bulk density)”的比率，即松堆积密度/硬堆积密度的比率限定为 0.5-1.0 的范围，而聚集强度也限定为 25 % 或更小的范围，如日本特许公开 Tokkai 2000-352840 所述。该专利文献中的该硬堆积密度是由在 50 次轻敲(tapping)之后测量出的堆积密度显示的数值，它接近于反映调色剂流动性的物理特性，但就该数值而言，没有反映出用于增大承受机械应力的调色剂的堆积密度的因素，因而在向要用的调色剂施加更强的压力的中间转印系统和显影系统的情况下，该数值没有表现出令人满意的效果。

另一方面，为了达到改善调色剂的流动性及电荷特性的目的，已经提出了使用与各种无机粉末(如金属氧化物微粒)混合的调色剂微粒的方法，它们被称为“外部添加的添加剂”或仅表达为“外部添加剂”。还提出了这样的技术，其使用由特定的硅烷偶合剂、钛酸盐偶合剂、硅油、有机酸等处理过的无机粉末，或使用由特定树脂涂覆过的有机粉末，以根

据需要改变无机粉末表面的疏水性和/或荷电特性。

至于这种无机粉末，公知的例如有：二氧化硅(silica)、二氧化钛(titania)、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铈、氧化铁、氧化铜、氧化锡等。

特别是，已经使用这样的一些物质，包含细分的二氧化硅微粒、氧化铝微粒，疏水二氧化硅微粒，其在硅烷醇基团存在的表面中由处理剂取代，处理剂如二甲基二氯硅烷、六甲基二硅烷、硅油等，处理是通过将表面硅烷醇基团与所述处理剂反应而成的。

在这些处理剂当中，优选硅油，因为它具有足够的疏水性，并具有低表面能，因此，当其与调色剂混合时，赋予了调色剂杰出的转印性。

已经审查过的日本专利公开平成 7-3600 和日本专利 2568244 公开了对经硅油处理过的细分的二氧化硅粉末的疏水程度的限定。日本专利公开平成 7-271087 和平成 8-29598 公开了要加入的硅油量的限定以及所用添加剂中碳含量比率的限定。

如上述专利文献中公开的那样，通过调整所含的硅油的量，或者如上述专利文献中公开的那样通过调整细分的二氧化硅粉末的疏水程度，可以达到对作为外部添加剂母料的无机粉末作疏水处理从而在高湿度条件下得到显影剂电荷的高稳定性的目的。但是，还没有通过对作为硅油的一个重要特性的低表面能的应用，进行降低调色剂对接触型充电装置、显影剂承载元件(套筒)、刮刀、载体、潜影承载元件(感光体)、中间转印元件(medium body)等元件的粘附特性的积极的尝试(aggressive trial)。

具体地说，仅通过调整所述硅油量和所述疏水程度，还没有解决由显影剂的强粘附力对感光体表面的影响造成的背景模糊(雾状)的问题，以及在文字图像和线性图像的边缘及中部产生的图像缺损的问题(虽然是图像区域，却是显影剂没有充分转印的区域)。并且，也没有解决白斑(white spot)的问题，例如，在调色剂图像转印到具有明显的凹凸表面的转印元件(调色剂图像接受元件)的过程中，调色剂没有转印到凹部时产生这样的白斑。日本未经审查的特许公开平成 11-212299 公开了一种包含一定量的硅油作为液体成份的细分的无机微粒。但是，通过使用这种硅油含量的无机微粒，不能满足上述特性。

电子照相调色剂中的调色剂微粒需要具有均匀而稳定的电荷,当这些条件不充分时,伴随着背景模糊、不均匀地电荷分布以及其它缺陷,图像质量降低。近些年来,随着成像设备的尺寸不断减小,显影机构变得更小,所以在初始阶段,调色剂的电荷增加(charging up)性能变得更加重要以便得到高质量的图像,因而为了改善这种充电性能,已经提出了各种建议。

在这些建议中,有通过向电子照相调色剂中添加添加剂来改善充电特性的例子。例如,日本未经审查的特许公开平成 3-294864 公开了一种包含用硅油处理过的无机粉末的非磁性单组分显影剂,日本未经审查的特许公开平成 4-204665 公开了一种磁性单组分显影剂,其中添加剂对调色剂的涂覆率在 3-30 % 的范围内,日本未经审查的特许公开平成 4-335357 公开了一种显影剂,包含其上固定着细微粒的调色剂,该微粒的 BET 比表面积为 $5-100\text{m}^2/\text{g}$,并包含其比表面积为所述固定微粒的 BET 比表面积的 1.2 倍或以上的外部添加剂,日本未经审查的特许公开平成 7-43930 公开了一种单组分型显影剂,包含二氧化硅的疏水的细粉末以及二氧化钛的特殊疏水细粉末,日本未经审查的特许公开平成 8-202071 公开了一种显影剂,包含调色剂和添加剂,该添加剂由具有有机骨架和聚硅氧烷骨架的有机-无机复合微粒构成。

但是,即使采取这些建议,也不会取得令人满意的效果,并且有不便的情况,比如,电荷不够均匀,或者调色剂的充电性能仍然不充分,以及还不具有理想的调色剂的环境稳定性(特别是对异常湿度的稳定性)。具体地,在很多传统建议中可以发现,普通采用通过表面处理而具有提高的疏水性能的氧化颗粒添加剂,只在初始阶段表现出希望的电荷稳定性,而随时间流逝例如重复运行时却产生调色剂变劣的问题。并且,例如在由如日本未经审查的特许公开平成 8-202071 公开的用液相方法形成的复合微粒的情况下,有时颗粒中和颗粒之间残存的液体介质会起相反的作用。因而可能产生这样的结果,即,形成不充分的成品,或者其疏水特性随着时间的推移而变化。

另一方面,有一种如日本专利 3148950 公开的方案,其中通过向调色剂中加入平均直径为 50-120nm 的较大尺寸的细分的无机微粒来防止层叠的颜色之间的位置偏差、长时间内稳定图像密度及转印特性、并防

止色污。但是该技术在改善多次印刷后的充电性能的效果方面、在改善高温度高湿度条件下或低温度低湿度条件下的背景区域模糊方面还是存在问题。

另外，公知一种电子照相调色剂的添加剂，由通过氧化包含两种或多种成分的固溶体微粒得到的氧化物微粒构成，其中固溶体中所述成分的第一电离电位之间的最小差异为 1.20eV-4.20eV 范围内的数值，而固溶体中所述成分的第一电离电位之间的最大差异为 9.00eV 或更低。但是，在该工艺中，对无机微粒的颗粒直径及颗粒形状未作充分研究，因而不能说仅靠限制电离电位就能使调色剂在显影阶段的流动性、转印性能和搅拌特性足够。

另一方面，关于调色剂的粘合剂树脂，就需要的调色剂特性(即，透明度、绝缘性、防水性、如细微粒的流动性(fluidity as fine particulate)、机械强度、亮度、热塑性、可磨性)而言，通常使用聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸类共聚物、聚酯、环氧树脂等。在这些树脂中，苯乙烯树脂在可磨性、防水性和微粒流动性方面表现突出，所以被广泛应用。但是，它有一个缺点，即，当使用含有苯乙烯树脂的调色剂复制的副本存储在由聚氯乙烯树脂片制成的文件夹中时，副本的图像表面与片表面紧密接触，所以保持在片中(即聚氯乙烯树脂中)的增塑剂转移到定影的调色剂图像上而把调色剂图像塑化并熔接到片侧上，结果，如果副本从片上分离的话，调色剂图像部分或全部从副本上脱落，而片也被弄脏。如果调色剂含有聚脂树脂的话，可以观察到这个缺点。

至于防止调色剂图像转印到聚氯乙烯树脂页面(片)上的方法，提供了这样一种方法，其中是将聚氯乙烯树脂的增塑剂不能塑化的环氧树脂混合到所用的苯乙烯树脂或聚酯树脂中，如日本未经审查的特许公开昭和 60-263951 和昭和 61-24025 所述。

但是，当这种混合树脂特别用于彩色调色剂时，不同种类树脂之间的不相容性变得明显，因而偏差特性(offset nature)、定影图像介质的卷曲、图像的亮度(如果是彩色调色剂图像的话，没有亮度的图像看起来更糟糕)、彩色强度、透明度、彩色显影性能会出现问题。采用传统的环氧树脂或如日本未经审查的特许公开昭和 61-235852 中提出的由乙酰化作用过的改性环氧树脂都不能完全解决这些问题。

于是,希望只用环氧树脂就可以解决上述问题,但在这种情况下,环氧树脂和使用的胺之间的反应成为一个新的问题。通常说来,由于构成了由环氧基团与固化剂之间的反应而产生的交联结构,环氧树脂用作硬化型树脂,在机械强度及抗化学作用方面具有杰出的性能。固化剂粗略地归类为胺类和有机酸酐类。用于电子照相调色剂的环氧树脂当然是热塑性的,但是胺类原料常出现在作为制备调色剂的原材料的染料、颜料和电荷控制剂中,且这些胺类有时与所用的环氧树脂反应而形成交联结构,所以在这种情况下是不能使用这些胺类的。并且环氧基团有化学活性,并被认为是具有化学毒性的,即,会出现刺激皮肤等症状,因而需要对其足够小心地进行处理。

环氧基团表现亲水性,所以吸水性显著,在高温度和高湿度条件下,造成电荷偏差(charge declination)、背景模糊、清洁不充分。并且,另外一个问题是环氧树脂的充电稳定性。

通常,调色剂由粘合剂树脂、着色剂、电荷控制剂和其它成分组成。已知各种染料和颜料被认为是着色剂,其中,有些着色剂具有电荷控制性能,所以它们具有着色剂和电荷控制剂的双重功能。众所周知,使用环氧树脂作为如前所述模式的组成中的粘合剂树脂制造调色剂,但染料、颜料和电荷控制剂的用后处理性是个问题。

通常说来,使用加热辊压机对粘合剂树脂、染料、颜料和电荷控制剂以及其他成分进行捏合(捏制, kneal),其中,染料、颜料和电荷控制剂以及其他成分必须均匀地分散在粘合剂树脂中。但是,难以分散得令人满意,并且如果染料和颜料没有适当分散,彩色显影状态就会变差且彩色密度变得很低。而且电荷控制剂的不充分分散致使各种不便,诸如不均匀的电荷分布、造成电荷不足、背景模糊、调色剂分散、图像密度不够、调色剂微粒粉碎、清洁不充分。

日本未经审查的特许公开昭和 61-219051 公开了一种调色剂,使用由 ϵ -乙内酰胺酯化过的改性环氧树脂作为粘合剂树脂。在这种调色剂中,改善了抗聚氯乙烯性和流动性,但改性的程度在 15-90 重量%的高范围内,所以带来了诸如其软化点大幅降低的缺点,且亮度过高。

日本未经审查的特许公开昭和 52-86334 公开了一种应用环氧树脂的反应产物的带正电荷的调色剂,其中环氧树脂的末端环氧基团与脂肪

族伯胺或仲胺类进行反应。但是,如上所述,考虑到环氧基团与胺通常反应而形成交联结构,所以有时它们不能用作调色剂。日本未经审查的特许公开昭和 52-156632 公开了一种应用环氧树脂的反应产物的调色剂,其中环氧树脂的一个或两个末端环氧基团与醇、酚、格氏试剂、有机酸乙炔(二)钠、烷基氯等进行反应。但是,如果还残余环氧基团,如上所述,可能会出现这些缺点:它们与胺起反应、具有化学毒性和吸水性。并且,在上述试剂中,有些是亲水的,有些对电荷显影有影响,而有些对磨粉特性有影响,因而它们并不总是全部有效的。

日本未经审查的特许公开平成 1-267560 公开了一种应用环氧树脂的反应产物的带正电荷的调色剂,其中环氧树脂的两个末端环氧基团都与含活性氢的化合物起反应,然后该反应产物被一元羧酸、其酯化衍生物或内酯酯化。在这种情况下,解决了环氧基团的反应活性、化学毒性和吸水性,但还是没有改善在定影步骤中出现的所用基质的卷曲问题。

另外,通常说来,在环氧树脂或多元醇树脂合成的很多情况中,当应用像二甲苯等这样的溶剂(例如参见日本未经审查的特许公开平成 11-189646)时,为数不少的这种溶剂或未反应的残余单体(如双酚 A)存在于所制备的树脂中,在应用这些树脂的调色剂中也出现这些现象,因而产生了问题。

另一方面,关于调色剂的制备方法,通常使用的方法如日本未经审查的特许公开平成 1-304467 中所述,其中调色剂的所有原料都一次被混合、加热、熔融并分散到捏合机中来制备均匀的混合物,然后该混合物被冷却、研磨(pulverize)并分级,由此制成体积平均颗粒尺寸在 6-10 μm 范围内的调色剂。通常通过分散把各种彩色染料或颜料而制成用于形成特定彩色图像的电子照相彩色调色剂。在这种情况下对调色剂的特性要求比起复制黑白图像来要严格得多。

也就是说,如果是特殊应用在 OHP(高射投影仪, over head projector)中的,则对调色剂的特性要求适当的色调显示(彩色度)和光传递性(透明度),以及对例如机械冲击及湿度这些外界因素的机械稳定性和电稳定性。有应用染料作为着色剂的调色剂的例子,例如日本未经审查的特许公开昭和 57-130043 和昭和 57-130044 所述。但是,当用染料作为着色剂时,虽然得到的图像在透明度方面很好且色调显示良好,因而能形成

清晰的彩色图像，但与该特性相反，有这样一个问题：其抗光性不好，因而当直接暴露在阳光下时会使彩色改变或褪色。

另外，关于成像设备，公知一种中间转印系统，其中形成于各个如感光体这种载像元件上的多个可见彩色显影图像被首先按照一个摞一个的方式逐个转印叠放到不停运动的中间转印元件上，然后中间转印元件上的该首次转印的调色剂图像一次性再次转印到适当的图像接受页面(如普通纸)上。从近年来希望使成像设备小型化的观点看来，以及从可供使用的最终转印图像介质(图像接受部件)的种类限制较少的观点看来，这种使用中间转印系统的成像设备是有益的，所以有用这种装置作为特殊的彩色成像设备的趋势。

在这种成像方法和装置中，出现的问题是，在接受材料上形成的合成调色剂图像中可以看到文字图像的中部的图像缺损，就像图像被虫子吃掉了一样。这是因为，在第一次和第二次转印过程中形成的调色剂图像上局部地产生缺损。这些看上去就像虫子吃过的痕迹一样的图像缺损是在分布实心图像的情况下是由一些大面积中的转印空白造成的。而在线性图像的情况下由转印空白造成的缺损出现在产生虚线的轮廓上。

在用四种颜色的调色剂形成全色图像的情况下容易产生这种不正常的图像。这是因为调色剂层变厚的原因，而且，第一次转印重复四次，所以在载像元件与调色剂微粒之间、以及中间转印介质与调色剂微粒的颗粒之间产生强大的机械粘附力(这是一种诸如范德华力的力，而不是静电力)。并认为这是所谓成膜现象的原因，这种调色剂以膜状粘附到中间转印介质上的所谓成膜现象出现在重复进行成像操作的过程中，所以中间转印介质与调色剂颗粒之间的粘附力变大。

关于防止产生这种像虫子吃过一样的图像的工艺，已经有一种在市售的成像设备中投入使用的方法，其中，滑润剂涂覆到中间转印介质的表面上以降低中间转印介质对调色剂的粘附力，或者使用外部添加剂以降低调色剂颗粒自己的粘附力。但是，在使用四种颜色的调色剂形成全色图像的情况中、或者在增大转印接触压力以进行高速转印的情况中，没有考虑调色剂之间的强粘附力及拉伸断裂强度等强度，所以，在转印到纸板、用于 OHP 的塑料膜的表面涂覆的纸等接受页面的情况下，尤其在图像稳定性方面还是存在问题。

日本未经审查的特许公开平成 8-211755 公开了一种防止产生不正常图像的工艺，其中调整了载像元件的调色剂粘附强度与中间转印介质的调色剂粘附强度之间的相对平衡，所以希望提高调色剂的转印性能。但是，这种情况下的调色剂粘附强度是基于调色剂在粉末状态下的离心力得出的数值，这些数值不同于反映增大转印接触压力时呈现的物理性能的结果，因而它们是不尽如人意的。

对于调色剂来说，在制成之后调色剂的存储状态、在调色剂运送过程中高温度和高湿度的状态以及低温度和低湿度的状态都很重要，但是即使在这种环境下，也要求调色剂相互间不能聚集，在充电特性、流动性、转印性、定影能力方面不能退化乃至很轻微的退化也不行。但是，还没有找到解决这种问题的行之有效的方法。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种用于电子照相调色剂的外部添加剂(从外部添加的添加剂)、电子照相调色剂、电子照相显影剂、成像方法及成像设备，它们即使在输出几万张图像之后也能提供稳定的图像质量。

更具体地，本发明的目的是提供一种用于电子照相调色剂的外部添加剂、电子照相调色剂、电子照相显影剂、成像方法及成像设备，它们即使在高湿度和高湿度的条件下保存调色剂之后，也能避免使外部添加剂嵌入(embed)(埋入)(bury)调色剂中，所以添加剂能表现出作为流化剂(fluidizing agent)以及作为电荷供应剂(charge supplement agent)的充分功能，并且在低湿度和低湿度条件下保存之后，也能抑制不正常的电荷升高。

本发明的另一个目的是提供一种用于电子照相调色剂的外部添加剂、电子照相调色剂、电子照相显影剂、成像方法及成像设备，它们充分控制了转印过程中或在显影装置中调色剂受压而产生的压力所带来的调色剂颗粒之间的粘附力和聚集性，并能形成高质量的图像。

本发明的另一个目的是提供一种用于电子照相调色剂的外部添加剂、电子照相调色剂、电子照相显影剂，它们在高湿度和高湿度的条件下以及在低湿度和低湿度条件下表现出杰出的电荷稳定性，且它们的全

部调色剂颗粒中弱充电调色剂颗粒及相反极性调色剂颗粒的数量比率较低。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，它们能形成呈现极少背景模糊的图像，且它们在成像设备内部中调色剂颗粒很少飞散(scattering)。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备作为一种耐久性高且维修需要少的成像系统。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其中当调色剂受压(press)时表现出足够的调色剂转印特性，同时，当调色剂未受压时，表现出足够的流动性，所以调色剂表现出杰出的供应能力和充电性能。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其中所用的调色剂和显影剂在不同环境下的电荷稳定性方面以及连续输出方面都表现杰出，不会降低图像密度，并在连续运转以输出图像的过程中印刷速度可以在从低到高的大范围内，还能充分保持定影性能与抗偏差性能之间的平衡。

本发明另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其中转印条件保持良好，且彩色再现性、彩色清晰性、彩色透明度杰出，亮度稳定且没有污点。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其在相对于环境改变的稳定性以及在环境中的保存方面表现杰出。

本发明另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，当定影后的调色剂图像与聚氯乙烯页面的表面保持接触时，调色剂图像不会转印到聚氯乙烯页面的表面上。

本发明的另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其基本上不会使定影后的调色剂图像接受页面卷曲。

本发明另外一个目的是提供一种成像方法和一种成像设备，其能够避免出现不正常图像，例如像虫子吃过一样的图像、调色剂飞散的图像、原稿中的细线部分复制得不好的图像。

本发明实现了上述目的及其它目的，包括：

(1). 一种用于电子照相调色剂的外部添加剂，其中包含细分的氧化

物微粒(fine divided oxide particulate), 该氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物, 其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子(primary particles)的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内, 且所述细分的氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形;

(2). 如上述(1)段所述的添加剂, 其中构成所述细分的氧化物微粒颗粒的基本成分(elemental ingredients)均匀地分布在表面及内部;

(3). 如上述(1)段所述的添加剂, 其中所述细分的氧化物微粒至少包含硅和钛;

(4). 如上述(1)段所述的添加剂, 其中所述细分的氧化物微粒在其表面上至少由含硅的有机表面处理剂处理;

(5). 如上述(1)段所述的添加剂, 其中所述细分的氧化物微粒在其表面至少由硅油处理, 且所述硅油的自由化率(liberalization ratio)在 10 % -60 % 的范围内;

(6). 一种电子照相调色剂, 其体积平均颗粒直径(volumetric average particle diameter)在 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的范围内, 并包含至少一种粘合剂树脂和一种着色剂, 且该调色剂包含一种电子照相调色剂用的外部添加剂, 该外部添加剂包含细分的氧化物微粒, 该细分的氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物, 其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内, 且所述细分的氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形;

(7). 一种双组分的电子照相显影剂, 包含一种电子照相调色剂和一种磁性颗粒的载体, 所述电子照相调色剂的体积平均颗粒直径在 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的范围内, 并包含至少一种粘合剂树脂和一种着色剂, 且该调色剂包含一种用于电子照相调色剂的外部添加剂, 该外部添加剂包含细分的氧化物微粒, 该氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物, 其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内, 且所述细分的氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形;

(8). 一种配有填充有电子照相显影剂的容器的成像设备, 所述电子照相调色剂具有的体积平均颗粒直径在 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的范围内, 并包含至少一种粘合剂树脂和一种着色剂, 以及一种电子照相调色剂用的外部添

加剂, 该外部添加剂包含细分的氧化物微粒, 该氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物, 其中所述细分的氧化物微粒的一次粒子的颗粒直径在 30nm-150nm 范围内, 且所述细分的氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度在 0.95-0.996 范围内的球形;

本发明还包含以下特征作为本发明的优选实施方案:

(9). 一种如上述(1)段所述的添加剂, 其中细分的氧化物微粒是通过在氧氢焰(oxyhydrogen)中水解(hydrolytic decomposition)相应的原材料(source materials)而得到的;

(10). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂包含下列成分的混合物: 所述外部添加剂、一种或多种一次粒子直径小于所述外部添加剂的添加剂;

(11). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂包含下列成分的混合物: 所述外部添加剂、两种或多种一次粒子直径小于所述外部添加剂的添加剂;

(12). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂包含下列成分的混合物: 所述外部添加剂、一种或多种一次粒子直径小于所述外部添加剂的添加剂以及一次粒子直径大于所述外部添加剂的树脂颗粒;

(13). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂的软化点在 60-150°C 的范围内, 初始流化点(incipient fluidization point)在 70-130°C 的范围内, 玻璃化转变温度(Tg)在 40-70°C 的范围内;

(14). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂的粘合剂树脂成分的数均分子量(Mn)在 2000-8000 的范围内, 数均分子量(Mn)对重均分子量(Mw)的比值(Mw/Mn)在 1.5-20 的范围内, 且至少一个峰值分子量(Mp)在 3000-13000 的范围内;

(15). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂的粘合剂树脂成分至少包含一种多元醇树脂;

(16). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂的粘合剂树脂成分至少包含多元醇树脂, 该多元醇树脂在主链上具有环氧树脂部分和聚氧化烯部分;

(17). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中所述调色剂的粘合

剂树脂成分至少包含聚酯树脂;

(18). 如上述(6)段所述的电子照相调色剂, 其中包含蜡成分, 该蜡成分以平均直径为 $3\mu\text{m}$ 或更小的微粒形状分布在调色剂中;

本发明还包含下列特征作为优选的实施方案:

(19). 一种使用对静电充电潜像(electrostatically charged latent image)进行显影的显影剂的成像设备, 其中形成于静电电荷图像载像元件上的静电充电潜像由所述显影剂进行显影从而形成调色剂图像, 并且使转印材料与载像元件的表面接触, 调色剂图像通过静电方式转印到转印材料上, 其中所用的显影剂是上述(7)段中所述的双组分显影剂, 包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体;

(20). 一种使用对静电充电潜像进行显影的显影剂的成像设备, 其中形成于静电电荷载像元件上的静电充电潜像被分成多种颜色的多个图像(a plurality of ones for multicolor), 且由多种不同颜色的显影剂进行显影, 从而形成各个调色剂图像, 然后将转印材料与载像元件的表面接触, 接下来调色剂图像一次或多次静电转印到转印材料上, 其中所用的显影剂是(7)段中所述的双组分显影剂, 其包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体;

(21). 一种使用对静电充电潜像进行显影的显影剂的成像设备, 其中形成于载像元件上的调色剂图像首先转印到中间转印元件上, 然后该首次转印的调色剂图像转印到图像接受元件上, 其中所用的显影剂是(7)段中所述的双组分显影剂, 其包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体;

(22). 一种使用对静电充电潜像进行显影的显影剂的成像设备, 其中形成于载像元件上的调色剂图像首先转印到中间转印元件上, 然后每个该首次转印的调色剂图像转印到图像接受元件上, 其中所述中间转印元件的静摩擦系数(stillness friction coefficient)在 0.1-0.6 的范围内, 所用的显影剂是(7)段中所述的双组分显影剂, 其包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体;

(23). 一种串联型的使用对静电充电潜像进行显影的显影剂的彩色成像设备, 其中由沿着悬在带主动辊(belt driving roller)和带被动辊(belt driven roller)之间的转印带设置的多个成像单元形成的图像一层接一层以相互叠置转印到图像接受元件上, 从而在所述图像接受元件表面上形

成彩色图像，其中所用的显影剂是(7)段中所述的双组分显影剂，其包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体；

(24). 一种串联型使用对每个静电充电潜像进行显影的显影剂的成像设备，其中形成于各载像元件上的每个图像首先转印到中间转印元件上，然后该首次转印的调色剂图像转印到图像接受元件上，接着由沿着悬在带主动辊和带被动辊之间的转印带设置的多个成像单元形成的图像一层接一层相互叠置，转印到图像接受元件上，从而在所述图像接受元件表面上形成彩色图像，其中所用的显影剂是(7)段中所述的双组分显影剂，其包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体；

本发明还包含下列特征作为优选实施方案：

(25). 一种成像方法，该方法使用(7)段所述的成像设备。

附图说明

图 1 是本发明电子照相感光元件的一个实施方案的剖面示意图。

图 2 是本发明电子照相感光元件的另一个实施方案的剖面示意图。

图 3 是本发明电子照相感光元件的又一个实施方案的剖面示意图。

图 4 是本发明成像设备的一个实施方案的剖面示意图。

图5是本发明成像设备的另一个实施方案的剖面示意图。

具体实施方式

我们这些发明者已经认真地进行了研究，以解决上述问题，现在发现，通过采用一种用于电子照相调色剂的外部添加剂，其中包含至少含有硅化合物和用于掺杂的化合物的细分的氧化物微粒，该氧化物微粒的一次粒子直径为 30-150nm，基本上是圆度在 0.95-0.996 范围内的圆形，因而，即使在高温度和高湿度的条件下保存调色剂之后，这些外部添加剂也不会嵌入(embed)调色剂的内部，所以外部添加剂充分表现出作为流动剂和电荷供应剂的功能，并且，即使在低温度和低湿度条件下保存，也能抑制不正常的电荷升高，而且，能够提供一种成像系统，该系统能充分控制在调色剂的转印过程中或在显影装置中由于调色剂受压而产生的应力引起的调色剂颗粒之间的粘附力和聚集性，且能形成高质量的图像。

虽然目前其机理还有待解释,但是从对所得的几个技术数据的分析中可设想具有以下机理:

即,通过使用包含硅化合物以及掺杂化合物的细分的氧化物微粒,充分表现出用于调色剂的作为电荷供应剂、在适当阻抗范围内的电阻提供剂(electric resistance-imparting agent)和流动剂的功能,且由于掺杂化合物,其电荷水平(charge level)和阻抗水平变得可以调整。在几乎所有细分的氧化物微粒的情况下,通过控制原料固溶体(solid solution)的微粒的组成及氧化程度,能容易地生产很多种具有不同介电特性(dielectric characteristics)/阻抗特性的微粒,因此,通过使用这些细分的氧化物颗粒,很容易将调色剂的电荷特性控制在理想的范围内。通过选择这些细分的氧化物颗粒的一次粒子的直径在 30nm-150nm 的范围内,充分起到像隔离体一样防止调色剂颗粒之间的聚集的作用,以及起到在由强力搅动调色剂而造成的调色剂降解(degradation)的情况下防止细分的氧化物颗粒嵌入调色剂颗粒内部的作用。另外,通过把调色剂微粒基本上制成圆度在 0.95-0.996 范围内的基本上未球形的形状,改善了调色剂的流动性以及调色剂与细分的氧化物微粒之间的亲和性,防止细分的氧化物颗粒与调色剂分离,以维持细分的氧化物微粒作为外部添加剂的功能。

在本发明中还发现,通过在氧氢焰中水解相应的原材料得到细分的氧化物微粒,可以稳定地生产具有上述特性的细分的氧化物微粒。通过在细分的氧化物微粒表面及内部形成均匀的组成,可以得到介电特性/阻抗特性不均匀性非常小并因而具有杰出的稳定性的用于电子照相调色剂的细分的氧化物微粒。

关于所述细分的氧化物微粒,可以使用通常公知的材料,只要它们满足本发明的构成即可。它们的实例包括 MgO, CaO, BaO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ 和 SnO₂ 等,特别是两种或多种这些成分的组合。在这些材料当中,用至少含有硅化合物和钛化合物的原料制成细分的氧化物微粒,可以使调色剂具有杰出的流动性、电荷特性和对强力搅拌的高耐久性。

而且,为了防止在显影过程中容易产生的残留图像(afterimage),虽然认为最好把显影剂承载元件的电阻特性设置为较低水平,从而残余电荷立刻向显影剂承载元件放电,但该显影剂承载元件也很可能使本应保持的在调色剂中的电荷放电。与此相反,通过应用含有细分的氧化物微粒

的调色剂，细分的氧化物微粒防止电荷稳定性的泄漏，所以能克服前述缺点。

根据氧化固溶体微粒的氧化条件，用本发明的制备方法得到的细分的氧化物微粒可能是不饱和氧化物，在这些情况中可能导致随时间的流逝而进一步氧化的可能性。为了防止这种进一步的氧化，可以采取措来改变添加剂微粒的活性部位，最好采取应用有机硅表面处理剂和/或用有机钛化合物作为表面处理剂的表面处理，并且，所述表面处理最好采取能提供疏水性的那种表面处理剂。所得到的疏水率最好为 65% 或更大。

并且，优选地，所述细分的氧化物微粒是被硅油处理过的，且硅油对氧化物微粒的自由化率是 10-60%，从而调色剂表面由具有适当调整量的硅油所覆盖，由此能实现环保性。当自由化率为 10% 或更小时，硅油的特性不能充分表现，而如果自由化率为 60% 或更大，硅油易于粘附在静电潜像承载元件上，造成所谓的成膜现象，所以是不理想的，此外，调色剂流动性也会降低，所以也是不理想的。

另外，在电子照相调色剂具有 2-10 μm 范围内的较小的颗粒直径且包含粘合剂树脂和着色剂的情况下，通过把所述细分的氧化物微粒混入调色剂中，可以防止作为小尺寸调色剂的固有特性的易于聚集及流动性降低的特性，并且改善了电荷稳定性以及在环境中的良好保存性。

如果所述细分的氧化物微粒与一种或多种平均直径小于所述细分的氧化物微粒的其它添加剂混合，那么可以改善在仅使用 30nm-150nm 的较大直径的细分的氧化物微粒时出现的不充分流动性，可以改善添加剂对调色剂的覆盖比率，并且改善外部添加剂颗粒之间的亲和力，因而使外部添加剂的附着状态处于良好的条件之下。

并且，如果所述细分的氧化物微粒与两种或多种平均直径小于所述细分的氧化物微粒的其它添加剂混合，则可以进一步改善流动性，可以赋予由例如二氧化硅、氧化钛及氧化铝这样的各种外部添加剂所体现出来的、诸如电荷特性和电阻特性的不同功能，所以调色剂在对各种环境下的稳定性与流动性的平衡上性能优异。

另外，如果所述细分的氧化物微粒与一种或多种平均直径小于所述细分的氧化物微粒的其它添加剂以及一种或多种平均直径大于所述细

分的氧化物微粒的其它树脂微粒混合，那么树脂微粒的作用就像是在调色剂颗粒与所述细分的氧化物颗粒之间设置的隔离介质一样，所以在环境中的可保存性变得更好，可以防止在由少量调色剂平衡引起的变质调色剂中容易产生的外部添加剂嵌入调色剂颗粒内部的现象，因而能防止调色剂失效及调色剂流动性的降低。

此外，还发现，通过限制所述调色剂的软化点在 60-150°C 的范围内、初始流化点在 70-130°C 的范围内、玻璃化转变点(Tg)在 40-70°C 的范围内，并且调色剂的数均分子量(Mn)在 2000-8000 的范围内、数均分子量(Mn)对重均分子量(Mw)的比值(Mw /Mn)在 1.5-20 的范围内且至少一个峰值分子量(Mp)在 3000-13000 的范围内，则即使包含上述较大尺寸的氧化物颗粒，也能在定影后获得足够的定影性能、亮度和彩色再现性。

并且，当所述调色剂的粘合剂树脂成分包含至少一种多元醇树脂时，能获得所述细分的氧化物微粒与调色剂的粘合剂树脂的杰出相容性、足够的压力(compressing pressure)强度、拉伸断裂强度、环境稳定性、稳定的定影特性。当定影后的调色剂图像与聚氯乙烯页面的表面保持接触时，如果所述调色剂的粘合剂树脂成分包含至少一种在主链上具有环氧树脂部分和聚氧化烯部分的多元醇树脂，那么可以得到调色剂图像的环境稳定性、稳定的定影特性、防止调色剂图像转印到聚氯乙烯页面的表面上，从而得到显著的彩色再现性、彩色调色剂的亮度稳定性、以及防止调色剂图像接受页面在图像定影后产生卷曲。

当粘合剂树脂含有至少一部分聚酯树脂时，通过使所述调色剂的粘合剂树脂成分包含至少一种聚酯树脂，调色剂会变成高质量的调色剂，它具有杰出的压力强度，并在膨胀和收缩的能力与粘附特性之间保持良好的平衡，还具有稳定的转印能力、稳定的显影能力和稳定的定影能力。

关于含有蜡的调色剂，调色剂中含有的蜡成分被分散，从而在调色剂中形成平均直径为 3 μ m 或更小，优选为 2 μ m 或更小，更加优选为 1 μ m 或更小的微粒，所以在定影能力、防止因定影操作中的加热而使渗出的蜡成为脱离剂(releasing agent)所引起的偏差，以及在调色剂颗粒间粘附力下降方面足够出色的性能成为可能，即使大颗粒直径的二氧化硅被加入调色剂中时也是如此。

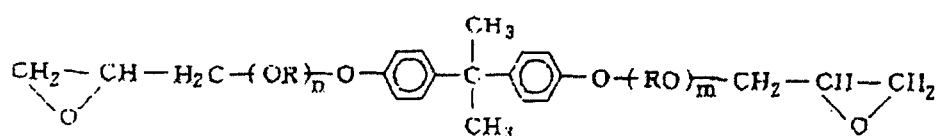
可以获得在调色剂与载体之间保持杰出的粘附力平衡的双组分显影剂。通过使用含有电子照相调色剂和磁性颗粒载体的双组分型调色剂,其在受压(stressed)方面表现出微小的改变,具有足够的松密度,具有杰出的充电性能,并在不同环境中都有杰出的电荷稳定性。因而通过使用松密度传感器等传感器,能够得到具有杰出的浓度控制性的显影系统。

当作为调色剂的粘合剂树脂的所述多元醇树脂的末端部分都不具有活性时,可以得到在改变的环境中具有杰出稳定性且没有毒性的调色剂。

本发明中所用的环氧树脂最好是通过用如双酚 A 和双酚 F 这样的双酚与表氯醇结合所得到的环氧树脂。为了得到稳定的定影特性和亮度,优选地,环氧树脂包含两种或多种双酚 A 型的环氧树脂,其中低分子量的成分最好是具有 360-2000 的数均分子量的成分,而高分子量的成分最好是具有 3000-10000 的数均分子量的成分。并且,优选地,最好具有 360-2000 的数均分子量的低分子量成分所占的比率在 20-50 重量%的范围内,而最好具有 3000-10000 的数均分子量的高分子量成分所占比率在 5-40 重量%的范围内。低分子量成分的过量或分子量较低容易导致复制图像过亮或保存过程中稳定性降低。如果高分子量成分过量或分子量超过 10000,可能会引起复制图像亮度上的缺陷或是定影能力的下降。

本发明中用作调色剂中的多元醇粘合剂树脂成分的二价酚的氧化烯加成物包含,例如,氧化乙烯(ethylene oxide)、氧化丙烯、氧化丁烯及其混合物与如双酚 A 和双酚 F 这样的双酚的反应产物。允许使用所得到的加合物与表氯醇、 β -甲基表氯醇的缩水甘油基化(glycidylation)反应产物。

特别是,优选下面结构通式(1)表示的双酚 A 的氧化烯加成物的缩水甘油醚。



通式(1)

(其中, R 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$, 或者 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, n 和 m 各自表示为 1 或更多的重复单元, n+m 的数值在 2-8 之间。)

优选地, 对于 100% 重量的多元醇树脂而言, 包含 10-40 重量% 的氧化烯加成物或其缩水甘油基醚。量少会导致如图像接受页面卷曲等缺点, 过量或 n+m 的数值超出或大于 8 会导致复制图像过亮或都调色剂在保存过程中稳定性的下降。

本发明中所用的在分子结构中具有能与环氧基团反应的活性氢的化合物包含单价酚类、仲胺、羧酸。关于单价酚类, 包括: 苯酚、甲(苯)酚、对异丙基苯酚、氨基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚、二甲苯酚和对异丙苯基苯酚等酚类。仲胺包括二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、N-甲基(乙基)哌嗪(piperazine)、哌啶等。羧酸包括丙酸、己酸以及其它酸类。

为了得到本发明中所用的在主链上具有环氧树脂部分和烯化氧部分的多元醇树脂, 可以使用各种原材料的组合。例如, 可以用在分子结构两端具有缩水甘油基团的环氧树脂以及在分子结构两端具有缩水甘油基团的二价苯酚的烯化氧加合物与二卤化物、二异氰酸酯、二元胺、二醇、多价苯酚、二羧酸进行反应得到多元醇树脂。其中, 考虑到反应稳定性, 优选与二价苯酚反应得到的那种。优选地, 使用一定量的多酚或多价羧酸以避免与二价苯酚发生凝胶作用。因此, 多酚或/和多价羧酸的用量最好是整个原料用量的 15% 或更少, 更加优选为 10% 或更少。

本发明所用的分子结构中具有两个或更多个能与环氧基团反应的活性氢原子的化合物包括: 二价苯酚、多价苯酚、多价羧酸等。关于二价苯酚, 包括如双酚 A 和双酚 F 这样的双酚。关于多价苯酚, 例如使用邻甲(苯)酚线形酚醛清漆(novolaces), 苯酚线形酚醛清漆, 三-(4-羟基苯基)甲烷, 1-[α -甲基- α -(4-羟基苯基)乙基]苯。关于多价羧酸, 例如使用马来酸(maleic acid), 丁二酸、戊烯二酸、己二酸、马来酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、对苯二酸、偏苯三酸(trimellitic acid)、偏苯三酸酐。

本发明中使用的用于调色剂的粘合剂树脂是在主链上具有环氧树脂部分以及含有聚亚烷基部分和聚酯部分的多元醇树脂部分, 所以特别是由于所述聚酯部分的作用, 改变了树脂的粘弹性和硬度, 使树脂具有更柔软的物理特性, 因此, 可以防止调色剂图像接受页面的卷曲, 因而

更具优选性。

粘合剂树脂的环氧基当量控制为 10000 或更大, 优选为 30000 或更大, 更加优选为 50000 或更大, 所以可以调整树脂的热特性, 并能减小作为反应残余物质的低分子表氯醇等的量, 因而能得到具有杰出的安全性和树脂特性的调色剂。

关于成像设备, 使用本发明的对静电电荷图像进行显影的显影剂的成像设备是这样一种装置, 其中形成于静电电荷载像元件上的静电充电的潜像被分成多种颜色的多个, 其由几种不同颜色的显影剂进行显影而形成各调色剂图像, 转印材料与载像元件的表面接触, 调色剂图像一次性或分成几次静电转印到转印材料上, 其中所用的显影剂是上述双组分显影剂, 其分别包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体。所以该装置可以提供只有少量转印错误, 特别是在彩色复制中只有少量图像错误的成像系统。

多色显影装置配有显影辊, 以及用于控制供应到显影辊上的显影剂的层厚的显影刮片, 其中形成于各静电电荷载像元件上的静电充电潜像分成多种颜色的多个, 其被几种不同颜色的显影剂显影而形成各调色剂图像, 转印材料与载像元件的表面接触, 这些调色剂图像被一次性静电转印到转印材料上, 其中所用的显影剂是上述双组分显影剂, 其各自包含电子照相调色剂和磁性颗粒的载体。该装置可以提供只有少量转印错误, 特别是在彩色复制中只有少量图像错误的成像系统, 并具有紧凑的结构。

在该成像设备中, 形成于载像元件上的图像首先转印到中间转印元件上, 然后二次转印到图像接受元件上, 其中中间转印介质是一个弹性中间带, 它具有 JIS(日本工业标准)-A 规定的 $10^{\circ} \leq HS \leq 65^{\circ}$ 范围内的硬度(HS)。所以形成高质量的图像, 没有像虫子吃过一样的缺陷, 并具有杰出的转印特性、杰出的细线图像的再现性。取决于带的厚度, 可能需要调整带的最佳硬度。其按照 JIS-A 的硬度小于 10° 的带很难形成具有高尺寸精度的图像。这取决于易于受收缩及膨胀影响的高尺寸敏感性的特性。虽然当需要软化时, 油性成分通常被加入基料中, 但是我们知道, 当带在压力下连续工作时, 油性成分有容易从基料中渗出的缺点, 从而污染与中间转印带接触的感光体, 在横向方向上造成条形污迹。通常,

为了改善排斥性，即释放性，设置表面层，表面层需要具有类似耐性(tolerance)等特性的高质量以达到防止油性原料渗出的完善效果，因而难以选择合适的原料并保证这些特性。与此相反，按照 JIS - A 的硬度大于 65°的带可以形成与硬度提高成比例的良好尺寸精度，并能不含或只含有少量油成分，所以能减少感光体的污迹，但不能改善如减少在文字图像中间部分的无效转印这种转印能力，在辊之间的带材料的有张力的悬挂变得困难。

本发明提供的成像设备中，所述中间转印带的静摩擦系数在 0.1-0.6 的范围内，优选在 0.3-0.5 的范围内，通过使用该成像设备，调色剂与中间转印元件的滑动状态变得光滑，因而改善了转印能力，减少了背景模糊，耗尽的调色剂量变小了，调色剂用量也减小了。

本发明提供的上述成像设备具有多种颜色的多个彩色显影装置，每一个都配有显影辊以及控制供应到显影辊上的显影剂层之厚度的显影刮片，其中形成于静电电荷载像元件的静电充电潜像被分成多种颜色的多个潜像，各个潜像由对应于各潜像的彩色显影剂进行显影而形成各调色剂图像，所以，可以得到的成像设备能复制在彩色再现性、转印步骤中极少的转印不充分、以及出现很少的图像缺陷方面性能杰出的高质量图像。

并且，本发明提供一种应用对静电充电潜像进行显影的显影剂的串联型彩色成像设备，其中由沿着悬挂在带主动辊和带被动辊之间的转印带而设置的多个成像单元构成的阵列形成的图像一层接一层地相互叠置起来转印到图像接受元件上，从而得到形成于所述图像接受元件表面上的彩色图像，其中所用的显影剂是所述双组分显影剂，包含电子照相调色剂以及磁性颗粒的载体。所以，可以得到的成像设备其能适应于图像的高速印刷，并能使用如 OHP 的基质、胶纸板、涂覆纸及其它基质的基质材料，在转印步骤中极少转印不充分，且很少出现图像缺陷。

以下进行更详细的说明。关于本发明所用的制备方法和用于调色剂的外部添加剂的原料物质以及与本发明中使用的电子照相过程有关的整个系统，只要满足所给的条件，本发明也可以使用已知中的一些产品。

[氧化物微粒]

通过固溶体微粒的直接氧化来制备本发明的氧化物微粒，所以微粒

中不会出现在用如分散聚合(dispersion polymerization)这样的使用液相法得到聚合物微粒的情况下可能存在的残余液体介质,因此这种微粒的纯度很高。此外,不必使用如聚合催化剂的其他成分,所以微粒中不会含有它们。

制备本发明的氧化物微粒的元素(elements)是用来形成氧化物的元素的微粒,其能含有如下面所示那样被掺杂的化合物,其属于元素周期表的 II-IV 族。优选地,它们是第 3 或 3 以上周期(period)的元素,通常说来,最好使用如 Mg, Ca, Ba, Al, Ti, V, Sr, Zr, Si, Sn, Zn, Ga, Ge, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等元素。更加优选为 Ti 和 Zn。并且,无机微粒的优选的制备方法是使用氢氧焰技术以在氢氧焰中处理这样的化合物。

并且,氧化物微粒的主要微粒的颗粒直径在 30nm-150nm 的范围内,更加优选为 40nm-100nm 的范围内。这里所述的一次粒子的颗粒直径是指一次粒子的数均颗粒直径。无机氧化物的一次粒子的直径能用测量组件来测量,以使用动力光散射(dynamic light scattering)来确定颗粒直径的分布,例如由 Otsuka Electronics Co. Ltd 制造的 DLS - 700 型或者是由 Coulter Electronics Co. Ltd 制造的 Coulter Counter N4。但是,很难解开(disentanglement)处理后第二次聚集的颗粒,所以最好用扫描电子显微镜或透射电子显微镜得到的相片来直接计算颗粒直径。这样,可以观察到大于 100 的氧化物颗粒,并计算其长轴的平均值。

本发明的外部添加剂微粒在其形状方面也有特点,即,它基本是圆度在 0.95-0.996 范围内、优选为在 0.98-0.996 范围内的球形。可以用各种方法来测量圆度,例如可以通过计算机用图像处理程序分析扫描电子显微镜或透射电子显微镜得到的相片、然后用下述计算公式依据相片从得到的数据得出圆度的算术平均值。如果使用扫描电子显微镜,颗粒的原始形状可能会因铂的汽相沉积等原因而改变,所以最好使用超高分辨率的装置,如由 Hitachi Ltd 制造的 Ultra resolution PE-SEM S-5200 型等,它们在即使减小沉积层的厚度,并降低所用的加速电压,或者没有这样的沉积时也能够进行足够的分辨。

[公式 1]

圆度 = (对应圆的周长)/(被测量颗粒的投影图像的周长)

在上述公式 1 中,“被测量颗粒的投影图像的周长”是颗粒的二值化图

像(binanzed image)的边缘部分的边缘点之间的轮廓线的总长度, 所述“对应圆的周长”是指与颗粒的二值化图像面积相同的圆的周长。圆度小于 0.95 的调色剂会使其流动性降低。圆度大于 0.996 的调色剂可能会使外部添加剂难以粘附在调色剂颗粒的表面上, 从而造成调色剂与外部添加剂之间的亲和性降低, 因此外部添加剂不显示作为外添加剂的功能, 降低了显影剂在环境中的保存能力以及在环境中的充电性能, 对图像造成不良影响。

关于所述细分的氧化物微粒的组成, 各成分最好能均匀地分布在表面部分和内部, 可以使用具有元素分析及绘制(mapping)功能的扫描电子显微镜通过进行元素分析以及对表面及内部的被分析元素进行绘制来推断它们是否均匀分布的条件, 扫描电子显微镜的例子如 Hitachi Ltd 制造的扫描电子显微镜 HD-2000 型。如果元素(elements)的颗粒大小及用量比例的数值在 0.7-1.3 的范围内, 则认为是均匀分布的。

[外部添加剂]

作为氧化物微粒之外的外部添加剂, 细碎的无机微粒和疏水处理的细碎的无机微粒可以与氧化物微粒一起使用, 希望至少使用两种或多种一次粒子的平均直径在 1nm-100nm 的范围内, 优选为 5nm-70nm 范围内的无机微粒。而且, 更为优选地, 使用至少两种或多种一次粒子的平均直径为 20nm 或更小的疏水处理的无机微粒, 还有至少一种或多种一次粒子的平均直径为 30nm 或更大的无机微粒。外部添加剂的 BET 比表面积的数值最好在 20-500m²/g 的范围内。

关于外部添加剂, 可以使用所有公知的那些, 只要它们满足限定的条件即可。如以下化合物的微粒: 二氧化硅; 疏水二氧化硅; 如硬脂酸锌盐、硬脂酸铝盐等这种脂肪酸金属盐; 如氧化钛、氧化铝、氧化锡、氧化锑等这样的金属氧化物; 也可以包括含氟聚合物。

关于具体的合适的添加剂, 包括疏水处理过的细分的二氧化硅、细二氧化钛、细氧化锡和细的氧化铝微粒。关于细的二氧化硅微粒, 可以使用由 Heohst 提供的 HDK H 2000, HDK H 2000/4, HKD H 2050EP, HVK21, HDK H 1303, 以及由 Nippon Aerosil Co.制造的 R972, R974, RX200, RY200, R202, R805, R812。氧化钛的具体实例包括由 Nippon Aerosil Co.制造的 P-25; 由 Titan Kogyo K.K.制造的 STT-30 和 STT-65C-S; 由 Fuji Titanium Industry Co., Ltd 制造的 TAF-140; 以及由

Tayca Corp 制造的 MT-150W, MT-500B 和 MT-600B, MT-150A。经受疏水处理的氧化钛的具体实例包括由 Nippon Aerosil Co.制造的 T-805;由 Titan Kogyo K.K.制造的 STT-30A 和 STT-65S-S;由 Fuji Titanium Industry Co.,Ltd 制造的 TAF-500T 和 TAF-1500T;由 Tayca Corp.制造的 MT-100S 和 MT-100T;以及由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.制造的 IT-S。

可以通过用如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷等硅烷偶合剂或硅油对亲水的二氧化硅、氧化钛和氧化铝进行处理来制备疏水二氧化硅、氧化钛和氧化铝。

并且,还优选通过加热(如果需要的话)用硅油进行处理的细氧化物微粒和细的无机微粒。

硅油的具体实例包括二甲基硅油、甲基苯基硅油、氯代苯基硅油、甲基氢硅油、烷基改性硅油、氟基改性硅油、聚醚改性硅油、醇改性硅油、氨基改性硅油、环氧基改性硅油、环氧基-聚醚改性硅油、(苯)酚改性硅油、羧基改性硅油、巯基改性硅油、丙烯酰基改性硅油、甲基丙烯酰基(meacryl)改性硅油、 α -甲基苯乙烯改性硅油等。

无机微粒包括二氧化硅颗粒、氧化铝颗粒、氧化钛颗粒、钛酸钡颗粒、钛酸镁颗粒、钛酸钙颗粒、钛酸锶颗粒、氧化铁颗粒、氧化铜颗粒、氧化锌颗粒、氧化锡颗粒、石英砂粉末、粘土、云母颗粒、硅酸盐灰石粉末(silicate ash stone powder)、硅藻土、氧化铬颗粒、(二)氧化铈颗粒、氧化铁红颗粒、三氧化铋、氧化镁颗粒、氧化锆颗粒、硫酸钡颗粒、碳酸钡颗粒、碳化硅颗粒、以及氮化硅颗粒等。在这些无机微粒中,尤为优选的是二氧化硅颗粒和二氧化钛颗粒。这些无机颗粒可以单独使用或一起使用。优选地,按重量计算,在 100 重量份的调色剂中,无机微粒的量 0.1-5.0 重量份的范围内,更优选在 0.3-3 重量份的范围内。无机微粒的一次粒子的平均直径为 100nm 或更小,最好是 3nm-70nm 的范围内。如果微粒的直径小于 3nm,微粒容易渗入调色剂颗粒的内部,因而难以发挥它的作用。当微粒的直径大于 70nm,使用该微粒的显影剂容易对感光体的表面造成损坏,因而是有利的。

[硅油自由化率的测量]

例如,可以通过下述定量方法对本发明中所用的硅油自由化率进行

测量,但是所述测量不限于该测量方法,如果方便的话可以使用其它合适的方法。

1.自由化硅油(liberalized silicon oil)的提取

把样本浸入三氯甲烷中,搅拌并放置。用离心分离方法清除上层清液,将新鲜的三氯甲烷加入剩余固体中,搅拌并放置。重复这些操作以去除自由化硅油。

2.碳含量的确定

使用如由 Yanako Co. Ltd.制造的 MT-5 型 Elements Analyzer 这种 CHN 元素分析仪来确定碳含量。

3.根据下述方法计算出的自由化硅油率的确定:

用下述计算公式计算自由化硅油的比率;

计算公式

$$\text{自由化硅油的比率} = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100(\%)$$

(其中, C_0 是提取操作前样本中的碳含量, C_1 是提取操作后样本中的碳含量)

[表面处理剂]

含有细分的氧化物微粒的用作添加剂的表面处理剂的具体实例包括:如二烷基二卤代硅烷、三烷基卤代硅烷、烷基三卤代硅烷、六烷基二硅烷基胺的硅烷;硅化剂;含有氟代烷基的硅烷偶合剂;有机钛酸盐型的钛偶合剂;铝型偶合剂;硅油;硅树脂清漆(silicon vanish)等。其中,更加优选的是有机硅化合物型的表面处理剂、有机硅化合物型的疏水处理剂。

[细树脂微粒]

本发明中所用的细树脂微粒包括用悬浮聚合、乳液聚合得到的聚合物微粒,如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯共聚物;通过缩聚反应得到的聚合物,如硅树脂、苯胺胺、聚合物、尼龙;由热固性树脂原料制成的细聚合物微粒。本发明的外部添加剂与这样的树脂微粒一起使用,所以可以增强显影剂的充电能力,可以减少电荷的极性相反的调色剂颗粒,所以能减少背景模糊。加入到调色剂中的量相对于 100 重量份的调色剂加入量为 0.01-5 重量份,最好为 0.1-2 重量份。

[软化点、初始流化温度]

可以测量本发明调色剂的软化点,使用市场上可买到的软化点测量仪(由 Mettler Co.,Ltd.制造的“FP90”品牌),以 1°C/分钟的升温速率,测量软化点和初始流化温度。

[玻璃化转变温度(Tg)]

可以在下述条件下用 Seiko Co. Ltd 制造的差式扫描量热器 SEIKO1DSC100 来测量本发明调色剂的玻璃化转变温度(Tg)。

差式扫描量热器:

SEIKO1DSC100; SEIKO1SSC5040 (Disk station)

测量条件

温度范围: 25°C -150°C

升温速度: 10°C /分钟

取样间隔: 0.5 秒

样本量: 10mg

[分子量]

关于分子量,如下所述,可以用 GPC(凝胶渗透色谱法)方法确定数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和峰值分子量(Mp)。即,每 80mg 样本溶解在 10mlTHF(四氢呋喃)中以制备各样本溶液,然后用 5 μ m 的筛网过滤器进行过滤,再把该 100 μ l 体积的样本溶液倒进柱(column)中,在下列条件下测量其保持时间(held time of perilod)。通过使用由分别具有已知平均分子量的聚苯乙烯作为标准材料而预先绘制的校准曲线、测量其在柱内保持的时间、标出各聚苯乙烯样本的已知分子量的保持时间的数值、并绘制连接这些标出点的曲线,从而得到样本作为标准的聚苯乙烯样本的相应分子量的数均分子量。

条件

柱: Guard 柱+GLR400M+GLR400M+GLR400M(Hitachi Ltd.)

柱的温度: 40°C

移动相(流动量): THF(1ml/分钟)

峰值检测装置: UV(λ = 254nm)

[穿透程度(penetration degree), 在热条件下的保存]

将 10g 的样本放入具有 20cc 体积的各玻璃容器中,然后把它们放在保持在 50°C 的恒温浴中静置 5 小时,用穿透计测试从浴管中取出的

样本。

[静摩擦系数]

可以按下述方法得到本发明中间转印元件的静摩擦系数。即，使用便携式静电摩擦力测量仪(由 Shinto Science Co. Ltd.制造的 HEIDON TRIBO GEAR MUSES TYPE 94 i200)实施本发明实施例。以感光带内侧夹住或捏住(narrowed or nipped)压力板的方式使用静摩擦力测量仪，以使中间转印元件与静摩擦力测量仪的平面压头(indenter)均匀接触。这里，除了感光带和中间转印元件之外，也可以使用鼓形。在该情况下，虽然接触面积略有降低，因而测量数据的分散性略有增加，但进行如均化或平衡这样的修正可以减小相关问题。

通过测量位于静摩擦力测量仪下面的平面压头与带表面之间的最大摩擦力，由此得到最大摩擦力和对垂直方向的相互压力的比率，可以得出静摩擦系数。该平面压头是金属制成的，其重约 40gf，直径 40，能避免如出现带表面被刮擦这样的不足。通常，使用平面压头与带之间设置的减震材料(shock absorbing material)进行测量。关于该减震材料，虽然在本说明书实施例中使用薄布，但也可以使用如棉和亚麻这样的天然纤维、如人造丝-聚丙烯这样的合成纤维、金属纤维、无纺布等。还可以使用足够硬度的泡沫材料(foamed material)、具有合适粗糙轮廓的薄膜。

在要测量的平面压头和带之间设置减震材料的原因如下。即，中间转印元件(或感光带)具有基于材料本身的表面粗糙度和柔软性的变形并且调色剂是粉末，所以它粘附在带表面的凹凸轮廓的凹部低处，所以，要求代表着带与调色剂的粘附力的带表面的真正的静摩擦系数是含有反映了这种凹凸轮廓中的凹的状态的因素的测量值。因而，用该具有柔软性以不会损伤相对材料并具有易于剥离特性的减震材料进行测量，可以对带施加平均的压力，从而可以获得具有很好的准确性的静摩擦系数。在本说明书实施例中使用的薄布是由叠层纤维(stacked fiber)制成的，其中叠层的直径大约为 0.5mm，其中的各纤维直径为 5-30 μ m。当压在平面压头与带之间时，该布变形，有时逐渐从叠层状态散开，所以可以对带施加平均压力。可以根据物体表面的粗糙度和柔软性来选择减震元件的材料。

因此，除了上述使用静摩擦力测量仪的测量方法之外，还有其它如

日本未经审查的特许公开平成 8-211757 中所述的方法,其中得到压头倾斜中下滑的初始角(θ)并利用公式“ $\mu = \tan\theta$ ”得出。该专利公开披露了一种测量方法,其中通过使用 Shinto Science Co. Ltd 生产的 HEIDON-14DR 的 ASTM D-1894 限定的平面压头被 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)页面卷起(wind up)的条件下,测量作为标准的 PET(聚乙二醇对苯二甲酸酯)页面与样本页面的滑线(slide wire),页面以 100mm/分钟的速度沿水平方向移动,在被测量的物体与所述平面压头之间施加 200gf 的垂直负荷。但是,如我们在上面所指出的,如 PET 这种用作平面压头的拉伸树脂材料不会表现出调色剂沿着中间转印元件表面之凹凸轮廓粘附的状态,所以在此情况下,只检测样本表面凸部的摩擦力。在该测量中,通过切割来制备样本页面,所以有点像破坏性检查,且不能在运行过程中任何需要的时间进行实时检测。因此,虽然优选便携式静摩擦力测量仪,但是,测量方法不只限于上述那一种,可以使用其它方法,只要其能满足上述需求。

[以微粒形式分散的蜡的平均直径]

可以通过用 TEM 观察制备的非常薄的切片来分析本发明中以微粒形式分布的蜡的平均直径。如果需要的话,TEM 图像被输入计算机中,并利用图像处理程序来分析计算以微粒形式分布的蜡的平均直径。除了 TEM 的测量方法,只要其它方法能测量以微粒形式分布的蜡的平均直径,就可以使用,并没有特别限制,例如,可以用光学显微镜、由 CCD 照相机拍摄的图像、激光显微镜。

[粘合剂树脂]

本发明中所用的粘合剂树脂(binder resin)的具体实例包括:苯乙烯和取代的苯乙烯的聚合物如,聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯、聚乙烯甲苯;苯乙烯类型的共聚物例如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-聚丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯- α -氯代甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二

烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茚共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酯共聚物；聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、环氧树脂、多元醇树脂、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸树脂、松香、改性的松香、萜烯树脂、脂肪族或环脂肪族烃类树脂、芳香族石油烃类树脂、氯化的石蜡、石蜡等，它们可以单独或结合使用。特别优选聚酯树脂、多元醇树脂。

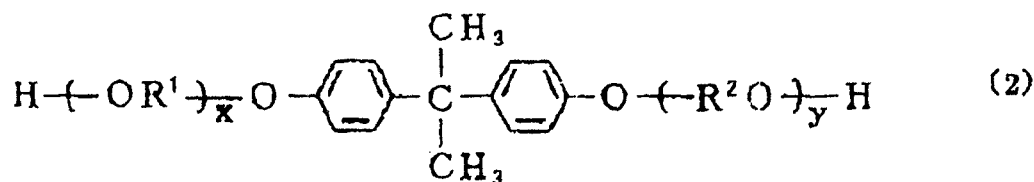
更好的，它包括前述多元醇树脂或至少在主链结构中具有环氧树脂部分和聚亚烷基部分的多元醇树脂，所以能够实现加压时的足够强度、足够的拉伸断裂强度、当定影调色剂图像与聚氯乙烯页面的表面接触时防止调色剂图像转印到聚氯乙烯页面的表面上。在彩色再现性稳定的亮度、防止定影调色剂图像接受页面卷曲方面取效果特别好，因而更加优选。并且，通过至少在多元醇树脂的主链结构中含有环氧树脂部分和聚亚烷基部分，所以得到了具有高压强度、在柔性伸缩性和粘附性之间保持良好的平衡、因而具有更加稳定的转印特性、更加稳定的显影特性以及定影特性的调色剂，因而更加优选。

关于聚酯树脂，虽然可以使用各种聚酯树脂，但是最好使用通过以下成分(i), (ii)和(iii)反应生成的聚脂树脂，即，

(i)至少一种选自二价羧酸、其低级烷基酯、其酸酐的成分；

(ii)具有由下面的结构通式(2)所示结构的二醇成分：

通式(2)



(其中， R^1 、 R^2 分别是相同或相互不同的烷基，具有2-4个碳原子， x 和 y 分别表示重复单元为1或更多，且 $x+y=2$ 至16)；

(iii)至少一种选自三价羧酸、其低级烷基酯、其酸酐的成分。

因此，所述二价羧酸、其低级烷基酯、其酸酐的组(i)中的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、异癸基丁二酸、马来酸、富马酸、以

及其单甲酯、单乙酯、二甲酯、二乙酯、苯二甲酸酐、马来酸酐和其它二价酸。特别是,从抗阻塞(blocking)及节约成本的观点来看,最好用对苯二酸、间苯二酸、及其二甲酯。这些二价羧酸、其低级烷基酯、其酸酐对调色剂的定影特性和抗阻塞特性有明显的作用。即,使用大量如对苯二酸和间苯二酸这种芳香酸会降低定影特性,尽管其改善了抗阻塞特性,但仍取决于其缩聚度。与此相反,使用如癸二酸、异癸基丁二酸、马来酸、富马酸这样的脂肪酸改善了定影特性,但降低了抗阻塞特性。因此,根据其他种类的单体的成分以及用量来选择这些二价羧酸的种类和用量,这些二价羧酸可以单独或结合使用。

具有上述公式(2)所示结构的二醇成分的所述组(ii)的具体实例包括:聚氧丙烯-(n)-聚氧乙烯-(n')-2,2-双(4-羟苯基)丙烷,聚氧丙烯-(n)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷,聚氧乙烯-(n)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷等二醇。特别地,优选重复单元(n)值在 $2.1 \leq n \leq 2.5$ 范围内的聚氧丙烯-(n)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷和重复单元(n)值在 $2.0 \leq n \leq 2.5$ 范围内的聚氧乙烯-(n)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷。这种二醇成分具有提高 Tg 并使反应更加容易控制的优点。

也可以使用脂肪族二醇,如乙二醇、二甘醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、丙二醇等。

所述三价羧酸、其低级烷基酯、其酸酐的所述组(iii)中的具体实例包括:1,2,4-苯三羧酸(三苯六酸)、1,3,5-苯三羧酸、1,2,4-环己烷三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷基四羧酸、Enpol(由韩国的 Ire Chemical 生产)的三聚酸(trimeric acid)、及其单甲基-、单乙基-、二甲基-和二乙基酯。

并且,所述三价或更高价的多价多元醇羧酸、其低级烷基酯的组(iii)的具体实例包括:山梨醇、1,2,3,6-己烷四醇、1,4-脱水山梨醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1,2,4-丁烷三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、二甘油、2-甲基丙烷三醇、2-甲基-1,2,4-丁烷三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟基甲基苯等。

因此,三价或更高价的多价单体混合率最好占全部所用单体的 1-30mol%。当为 1mol 或更少时,调色剂的抗偏差能力下降,耐久性也容易下降。另一方面,如果混合率不小于 30mol%,则定影特性容易下

降。

在这些三价或更高价的多价单体中，最好是苯三羧酸和类似的酸。即，通过使用这些三羧酸，能保持杰出定影特性与抗偏差性的兼容状态。

当这些聚酯和多元醇树脂具有高交联密度时，调色剂的透明度和亮度变得难以实现，所以最好在无交联状态中制备它们(不溶于 THF 的组分为 5%或更少)。

对这些粘合剂树脂的制备方法没有特别限制，可以使用任何嵌段聚合、溶液聚合、乳液聚合和悬浮聚合方法。

[着色剂]

传统公知的染料和颜料可以用作本发明调色剂的着色剂(colorant)。例如，着色剂可以例如是：碳黑，苯胺黑染料，铁黑，萘酚黄 S，汉撒黄(10G, 5G, G)，镉黄，黄色氧化铁，中国黄，铬黄，钛黄，油黄，汉撒黄(GR, A, RN 和 R)，颜料黄 L，坚牢黄 C，联苯胺黄(G,GR)，永固黄 NCG，硫化坚牢黄(5G, R)，酒石黄色淀，喹啉黄色淀，Anthrazan Yellow BGL，异吲哚啉酮黄，红色氧化铁，铅丹，铅朱(lead vermilion)，镉红，镉汞红，镉朱，永固红 4R，对位红，Fisay Red，对氯邻硝基苯胺红，立索坚牢猩红 G，亮坚牢猩红，亮胭脂红 BS，永固红(F2R, F4R, FRL, FRLl 和 F4RH)，坚牢猩红 VD，硫化坚牢 Lubin B，亮猩红 G；立索玉红(Lithol Lubin) Gx，永固红 F5R，亮胭脂红 6B，颜料猩红 3B，枣红 5B，甲苯胺紫红，永固枣红 F2K，月光枣红 BL，枣红 10B，Bon Maroon Light，Bon Maroon Medium，曙红色淀，若丹明色淀 B，若丹明色淀 Y，茜素色淀，硫靛红 B，硫靛紫红，油红，喹吖啶酮红，吡唑啉酮红，钼(铬)红，联苯胺橙，Perinon Orange，油橙，钴蓝，Selulian Blue，碱性蓝色淀，孔雀蓝色淀，维多利亚蓝色淀，非金属酞菁蓝，酞菁蓝，坚牢天蓝，阴丹士林蓝(RS 和 BC)，靛青，铁蓝，群青色，蒽醌蓝，坚牢紫 B，甲基紫色淀，钴紫，锰紫，二恶烷紫，蒽醌紫，铬绿，锌绿，三氧化铬，Pyridian Emerald Green，颜料绿 B，萘酚绿 B，绿金，酸性绿色淀，Marakite Green-Lake，钛菁绿；蒽醌绿，氧化钛，中国白(氧化锌)，锌钡白。这些着色剂可以单独使用或两种或多种一起结合使用。着色剂的通常用量是在 100 份粘合剂树脂重量中占 0.1-50 份重量。

[母料颜料]

为了提高树脂和颜料的亲和性，通过把树脂和颜料以约 1: 1 的重量比例混合起来并捏合该混合物，本发明可以使用提前制备好的母料颜料(master batch pigment)。更优选地，通过这样一种过程来制备母料颜料，其中颜料被加热并与含有能溶解在低极性溶剂(不使用有机溶剂)中的成分的树脂捏合。所以，可以获得具有杰出环境稳定性的母料。并且，通过使用干燥颜料微粒并用带水的树脂弄湿微粒的制备方法来制备母料颜料，本发明中使用的母料颜料进一步改善了可分散性。

作为着色剂的有机颜料通常是疏水性的，但其制备过程通常包括用水洗涤并干燥的步骤，因而通过施加一定强度的力，会使水渗入颜料颗粒聚集体的内部。当在聚集体的内部含有浸透水的该颜料聚集体和树脂被混合且用开口型捏合机在 100°C 或更高的一定温度下进行捏合时，聚集体内部所含的水被即刻加热到沸点并急剧膨胀，产生比通常的机械力更强的力，因而可以从聚集体的内部有效地使之碎裂。并且，此时，树脂已经被加热到高于其软化点的温度，所以其粘性变低。因此，它能有效地把聚集体弄湿，同时，通过与所谓闪蒸(flash)类似的方法，使聚集体内部的存在的水可以容易地代替它。所以可以得到母料，其中颜料处于与一次粒子接近的状态。并且，在水蒸发的过程中，蒸发热量从捏合原料中逸出，因而捏合原料的温度保持在 100°C 或更低的较低温度上，所以还起到其它作用(对聚集体施加有效的剪切力)。

本发明中所用的开口型捏合机的具体实例包括：传统的两辊、三辊捏合机；用作开口型捏合机的 Bumbury 混合机；以及由 Mitsui Mining Co., Ltd.制造的两辊捏合机。

[电荷控制剂]

如果需要的话，本发明的调色剂可以包含电荷控制剂(charge-controlling agent)。传统公知的电荷控制剂有如：苯胺黑染料、三苯甲烷染料、含铬的金属络合物染料、若丹明染料、烷氧基胺、季铵盐(包括氟改性的那些)、烷基酰胺、简单的磷材料和磷化合物、简单的钨材料和钨化合物、氟型表面活性剂、金属水杨酸盐、水杨酸衍生物的金属盐等。

具体实例包括：Bontron 03 (苯胺黑染料)，Bontron P-51 (季铵盐)，Bontron S-34 (含金属的偶氮染料)，E-82 (α -萘酚酸型金属络合物)，E-84

(水杨酸型的金属络合物)和 E-89(苯酚型的缩聚物),它们是由 Orient Chemical Industries Co. Ltd.制造的; TP-302 和 TP-415(季铵盐钼络合物),它们是由 Hodogaya Chemical Co., Ltd.制造的; Copy Charge PSY VP2038(季铵盐), Copy Blue PR(三苯甲烷衍生物), Copy Charge NEG VP2036(季铵盐)和 Copy Charge NX VP434(季铵盐),它们是由 Hoechst AG 制造的; LRA-901 和 LR-147(硼络合物),它们是由日本 Carlit Co.制造的; 铜酞菁染料; 花; 喹吖啶酮; 偶氮型颜料; 以及具有像磺酸基团、羧酸基团或季铵盐基团这些功能基团的聚合体化合物。

依据要用在本发明调色剂中的电荷控制剂的量的确定取决于各种因素,如粘合剂的种类,是否根据需要加入其它添加剂,包含分散模式和方法的制备方法,并因此不能只有一种方式确定。但是一般优选使用 0.1-10 重量份,更优选 2-5 重量份的量,基于包含在调色剂中的 100 重量份的粘合剂树脂。

[载体]

当本发明的调色剂用于双组分型的显影剂时,最好使用与磁性载体混合的调色剂,相对于 100 份的调色剂,在显影操作中载体与调色剂的比优选为 1-10 重量份的调色剂。本发明的用作双组分显影剂中的载体的合适的磁性材料包括传统公知的直径大约在 20-200 μm 的微粒,如铁素体微粒、磁铁微粒、磁性树脂微粒等。用作磁性载体物质的涂覆材料的具体实例包括氨基树脂,如脲甲醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并-三聚氰二胺树脂、脲树脂、聚酰胺树脂,以及环氧树脂等。

附加使用的树脂的实例包括乙烯基树脂和亚乙烯基树脂,包括丙烯酸类树脂,如聚异丁烯酸甲酯、聚丙烯腈树脂等;聚醋酸乙烯酯树脂;聚乙烯醇树脂;聚乙烯醇缩丁醛树脂;聚苯乙烯树脂,如聚苯乙烯、苯乙烯和丙烯酸类单体的共聚物等;卤代烯烃树脂例如聚氯乙烯等;聚酯树脂,如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯等;聚碳酸酯树脂;聚乙烯树脂;聚氯乙烯树脂;聚偏氯乙烯树脂;聚三氯乙烯树脂;聚六氟丙烯树脂;氟乙烯与丙烯酸类单体的共聚物;氟乙烯与偏氯乙烯的共聚物;氟代三元共聚物(tarpolymer),如四氟乙烯和氟化乙烯和无氟单体的三元共聚物等;硅树脂等。

这些涂覆材料的层厚度在 0.01-3 μm 的范围内,优选为 0.1-0.3 μm 的

范围内。当厚度小于 $0.01\mu\text{m}$ 时,层太薄因而无法控制厚度且不能起到涂覆层的作用。而厚度大于 $3\mu\text{m}$ 时会丧失传导性,因而是有利的。如果需要,可以加入导电粉末和其它辅助剂。导电粉末的实例包括金属粉末、碳黑、二氧化钛粉、氧化锡粉末、氧化锌粉末等。优选平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 或更小的那些。平均直径超过 $1\mu\text{m}$ 的微粒使导电性难以控制。

本发明的调色剂可以用作不使用载体的单组分类型的显影剂。

[磁性材料]

通过包含磁性材料,本发明的调色剂还可以用作磁性调色剂。为了制造磁性调色剂,调色剂颗粒中含有磁性材料的微细颗粒。

磁性材料的具体实例包括:铁磁金属,如铁、镍、钴以及它们的金属合金;包含如铁素体和磁铁这样铁磁金属的化合物,不含磁铁元素但当适当加热时变成磁铁的金属合金,例如含有锰和铜的所谓的“霍斯勒合金,”例如锰铜铝合金和锰-铜-锡合金;二氧化铬等。优选地,磁性材料均匀地分布并以平均颗粒直径为 $0.1-1\mu\text{m}$ 的微粒形式包含在调色剂中。在每 100 重量份的调色剂中,磁性材料的含量最好占 10-70 重量份,更优选为占 20-50 重量份。

[蜡]

为了在定影操作中具有释放特性(releasing nature),最好使调色剂或显影剂中含有蜡原料。特别是,当图像定影单元中使用不涂覆油的无油定影剂时,最好在调色剂中含有蜡。优选地,蜡的熔点在 $40-120^{\circ}\text{C}$,最好是在 $50-110^{\circ}\text{C}$ 。熔点过高的蜡容易在较低温度下使图像定影产生缺陷。另一方面,熔点太低的蜡容易降低抗偏差特性和保存性能。可以用差式扫描量热法(DSC)来测量熔点。即,在例如 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的恒定加热速度下对几毫克的蜡样本进行加热,把熔化热量具有最高值时的温度定为熔点。

本发明中可以使用的蜡的实例包括固态石蜡、微晶石蜡(micro wax)、米蜡(rice wax)、脂肪酸酰胺蜡、脂肪酸蜡、脂肪族单酮、脂肪酸金属盐蜡、脂肪酸酯蜡、部分皂化的脂肪酸酯蜡、硅蜡、高级醇、巴西棕榈蜡和其它蜡。也可以使用如低分子量的聚乙烯、低分子量聚丙烯这样的聚烯烃。特别是,优选用环球法(ring and ball method)测定的软化点在 $60-150^{\circ}\text{C}$ 的聚烯烃和酯蜡。更特别优选用环球法测定的软化点在

70-120°C 的那些。

另外,我们发现,当调色剂含有至少一种选自巴西棕榈蜡(经过清除游离脂肪酸的处理且酸值不大于 5)、属于褐煤蜡(Montan wax)的酯蜡、酸值为 10-30 的氧化米蜡和 Sazohl 蜡的蜡。

通过清除游离脂肪酸的处理,由原料巴西棕榈蜡产生巴西棕榈蜡,并因此酸值降至 5 或更低,并变成比原料巴西棕榈蜡具有更小的微晶结构的物质,因而容易变成粘合剂树脂中直径为 1 μ m 或更小的细碎分散的颗粒,改善了分布性能。

关于褐煤蜡,它是一种从矿物原料中提纯出来的蜡,其具有与处理过的巴西棕榈蜡相似的微晶结构,所以容易变成在粘合剂树脂中细碎分散的直径为 1 μ m 或更小的颗粒。褐煤蜡的酸值最好为 5-14。

分散的蜡的直径最好为 3 μ m 或更小,更优选为 2 μ m 或更小,还更加优选为 1 μ m 或更小。虽然 3 μ m 或更大的直径增加了蜡的流动性并增加了调色剂的转印能力,但是减小了在高温度和高湿度条件下的耐久性,并降低了充电稳定性。

氧化米蜡是由空气对米蜡氧化得到的。其酸值最好在 10-30 的范围内。酸值小于 10 会升高调色剂定影温度的下限,另一方面,酸值大于 30 会升高冷却偏差温度并降低在低温下的定影能力。

关于 Sazohl 蜡,可以使用由 Sazohl 公司制造的 Sazohl 蜡 H1, H2, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A14, C1, C2, SPRAY30, SPRAY40, 它们会产生低温下的杰出定影能力以及杰出的调色剂的保存耐久性,所以是优选的。

上述蜡可以单独使用或一起结合使用,相对于 100 重量份的粘合剂树脂,使用 1-15 重量份,优选 2-10 重量份的蜡,可以得到上述杰出特性。

[清洁特性改进剂]

更加优选地,向调色剂中加入用来清除感光体或第一次转印介质表面上残留的显影剂的清洁特性改善剂,或者在调色剂表面上施加同样的试剂。

清洁特性改善剂的具体实例可以包括:脂肪酸和游离脂肪酸的金属盐,如硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸;以及用无皂乳液聚合方法制备的

细聚合物微粒，如聚甲基丙烯酸甲酯微粒和聚苯乙烯微粒。这些细聚合物微粒最好具有较窄的粒径分布以及 $0.01\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$ 范围内的体积平均颗粒大小。在 100 重量份调色剂中，清洁特性改善剂的含量最好占 0.001-5 重量份，更优选 0.001-1 重量份。

[制备方法]

一种包含下列步骤的调色剂的制备方法可以作为本发明的调色剂的制备方法，该方法至少包括：把至少包含粘合剂树脂、主电荷控制剂和颜料的显影剂的成分机械混合的步骤；熔融并捏合显影剂的混合成分的步骤；对显影剂的捏合混合成分进行研磨的步骤；把研磨后的微粒分级的步骤。该制备方法包括改进的制备方法，该改进的方法具有再次使用从所述显影剂成分的混合步骤、所述熔合及捏合步骤、所述研磨步骤或所述分级步骤回收的除终产品之外的其它粉末(粉末的副产品)的一个步骤或多个步骤。

上述“其它粉末(粉末的副产品)”是指各种在所述步骤中产生的、具有最终产品不希望的极小颗粒尺寸或粗大颗粒尺寸的细颗粒。

对于 99-50 份成分的常规物质，最好使用 1-50 份这种副产品。

可以用装配有可旋转的推进器的混合机在普通条件下进行所述至少包含粘合剂树脂、主电荷控制剂和颜料的显影剂的成分的机械混合步骤，并没有特别限制。

在完成所述混合步骤之后，混合物进入捏合机、被熔化并捏合。例如，可以使用单轴(niaxial)或二轴型连续捏合机以及批量型辊轧捏合机作为捏合机。例如，优选使用由 Kobe Steel, Ltd.制造的 KTK 型双螺杆挤出机、由 Toshiba Machine Co., Ltd.制造的 TEM 型双螺杆挤出机、由 KCK Co., Ltd.制造的双螺杆挤出机、由 Ikegai Tekko Co., Ltd.制造的 PCM 型双螺杆挤出机、由 Kurimoto, Ltd. 制造的 KEX 双螺杆挤出机、以及例如由 Buss Co., Ltd 制造的连续捏合机这样的连续单螺杆型捏合机。

重要的是，在适当的条件下进行熔化和捏合，以便不会切断粘合剂树脂的分子链。为了切实起见，应该参照粘合剂树脂的软化点来决定该熔化和捏合的温度。因为比较软化点过低的温度会造成相当多的分子链切断，相反，比较软化点过高的温度会不会通过捏合而分散。并且为了控制调色剂中挥发性元素的量，最好在监控调色剂树脂中的残留挥发物的量的情况下设置进行熔化及捏合的温度及持续时间、空气。

在熔化和捏合步骤之后，对捏合物进行研磨(pulverize)。优选地，捏合物首先被研磨成粗颗粒，然后粗颗粒被研磨成微粒。在此情况下，最好使用气动研磨系统，其中含有要被研磨的粉末的喷射气流被加力撞击到撞击板上以把粉末原料研磨成更细微的颗粒，或者也可以优选使用其它研磨系统，其中粉末原料被送入旋转的转子和定子之间的窄缝中并被研磨。

在研磨步骤之后，或者与研磨步骤一起，通过应用离心力等在气流中对研磨物进行分类，从而生成具有限定的颗粒大小的调色剂，例如体积平均直径(母料微粒)为 $5\text{--}20\mu\text{m}$ 。从图像质量、生产成本、添加剂的覆盖率的观点看来，调色剂最好具有 $2\text{--}8\mu\text{m}$ 范围内的体积平均颗粒大小。可以用市场上能买到的测量装置测量调色剂的体积平均颗粒直径，例如由 Coulter Electronics Limited 制造的“Coulter Counter Model TA II”(商标)。

当制备调色剂时，为了增加流动性、保存中的耐久性、显影能力和转印性等调色剂的特性，如此生成的调色剂(母料调色剂)还可以包含并混合上述本发明的无机微粒，如疏水二氧化硅微粒。虽然传统的混合机用于把外部添加剂混入调色剂中，但是它最好装配水套等能调节混合机内部温度的设备。通过在混合过程当中加入添加剂或者通过逐渐加入添加剂，可以修正添加剂上负荷的压力滞后。当然，可以改变转数、转动模式、温度和时间。可以在前一段施加强压力而在后面施加降低的压力，或者反之，可以在初始时期施加较弱的压力而在稍后施加增强的压力。适当的混合机的具体实施例包括 V 型混合机、锁定混合机、Loedge Mixers、Nauter Mixers、Henshel Mixers 等混合机。

也可以使用聚合方法和封装方法作为其它制备方法，下述对其略作描述。

[聚合方法]

(i)聚合单体(如果需要的话使用聚合引发剂)、着色剂等在水分散媒介中被处理成粒状。

(ii)单体成分的粒状微粒按照其颗粒大小被分成微粒组，以选择具有合适颗粒大小的一组微粒。

(iii)将选出的具有限定的颗粒大小的微粒聚合。

(iv)在清除分散剂的处理之后，得到的聚合物被过滤、用水洗涤并干燥，以回收母料微粒。

[封装方法]

(i)使用捏合机捏合树脂以及需要时使用的着色剂等，以得到调色剂的熔化的核料。

(ii)该核料被放入水中并强力搅拌，以制备微粒形状的核料。

(iii)所述核料被放入壳料的溶液中，然后在搅拌下，不良溶剂滴入溶液中，由此核料微粒的颗粒表面被覆盖有所述壳料，从而形成封装。

(iv)所得到的胶囊被过滤、用水洗涤、并干燥，以获得母料微粒。

[中间转印介质]

下面参照附图详细说明本发明的转印系统的中间转印体的工作模式。

图1是本发明一实施方案的复印机的示意图。参照图1，围绕着作为载像元件的感光鼓10设置作为充电单元的充电辊20、曝光装置30、具有清洁刮片的清洁装置60、作为放电装置的放电灯70、显影单元40、作为中间转印装置的中间转印体50。中间转印体50被多个悬挂辊51悬挂起来，在如电机这样的该图中未示出的驱动装置的驱动下在箭头所示的方向上不间断地旋转。一部分悬挂辊51还具有为了进行转印而施加偏压的偏压辊的功能，并从该图中未示出的电源向其施加预定偏压，作用于中间转印体50的清洁装置60的所述清洁刮片也被设置在该偏压辊51上。而用作把调色剂图像转印到作为最终图像接受元件的转印纸100上的转印辊80面向中间转印体50设置，并向转印辊80施加从该图中未示出的电源输出的偏压。作为充电装置的电晕充电器52也设置在中间转印体50的周围。

所述显影单元40由作为显影剂载体的显影带41、黑色(后文仅用Bk表示)显影单元、黄色(后文仅用Y表示)显影单元、品红(后文仅用M表示)显影、青色(后文仅用C表示)显影单元构成，这些显影单元面对着显影带41的平面呈线性排列。这样构成显影带以便它能悬挂在多个带辊之间，并被该图中未示出的如电机这样的驱动装置驱动在由箭头所示的方向中移动，并以在与感光体10的接触点的所述感光鼓10一样的速度旋转。

各个所述单元的形成和特性是一样的，所以后文中仅针对 45Bk 显影单元加以描述，省略与 45Bk 相似的其它显影单元 45Y、45M、45C 相似的特征的描述，取而代之的是，将用符号 Y，M，C 来表示，它们被插入显影单元 45Bk 之特性描述的下一位置。

显影单元 45Bk 由储存主要是调色剂构成的单组分显影剂的外壳 42Bk、显影剂拾取辊 34Bk、显影供应辊 44Bk 构成，该显影剂供应辊 44Bk 从显影剂拾取辊 43Bk 接收显影剂，并把被调节成均匀而薄层形状的显影剂送给中间转印体 50。如果需要的话，显影剂供应辊 44Bk 也可以被施加以从在该图中未示出的电源输出的偏压。

图 2 表示本发明转印系统之中间转印体的工作模式，其中显影单元 45 围绕着感光鼓 10 设置从而围绕着感光鼓 10。

下面，详细描述图 1 中所示的本发明的复印机的工作。

在图 1 所示的复印机中，当感光体 10 在由箭头所示的顺时针方向旋转时，感光体 10 的表面由充电辊 20 均匀充电，然后，通过对用从原稿反射出的光经该图 1 中未示出的光学装置按照图解方式构成的光进行投射，感光体 10 的充电表面被按照成像方式曝光以形成潜像。然后由显影单元 40 对该潜像进行显影。通过在显影区域与感光体的表面接触，显影带 41 上的只在与感光体 10 的潜像相应的区域部分的显影剂的薄层从显影带 41 上清除，并转移至感光体 10 上形成的潜像的位置上，以形成可见的调色剂图像。因而，在中间转印体 50 以与旋转的感光体相同的速度移动的区域(第一次转印区域)，由显影单元 40 显影的调色剂图像转印到中间转印体 50 的表面(第一次转印)。当进行为了形成由三或四种彩色调色剂叠加而成的图像的多次转印时，对每一种颜色重复所述工作，以便在中间转印体 50 上形成彩色调色剂图像。

在相对于中间转印体 50 的旋转方向，与中间转印体 50 的感光体 10 面对并接触的点的下游位置、但该位置是一相对于中间转印体 50 的旋转方向的与图像接受纸 100 面对并接触的点的上游位置上，设置具有向在中间转印体 50 上叠加的调色剂图像进行充电的作用的电晕充电器 52，该电晕充电器 52 提供与调色剂图像的调色剂颗粒一样的电荷极性，从而施加足够的电荷以使调色剂转印，以确保调色剂图像足够良好地转印到图像接受纸 100 上。在由所述电晕充电器 52 充电后，通过由转印

辊 80 输出的转印偏压, 所述图像的调色剂团状地转印到从该图中未示出的纸供应部件输出的图像接受纸 100。然后, 具有转印调色剂图像的图像接受纸 100 由该图中未示出的分离装置从中间转印体 50 分离, 然后用该图中未示出的定影装置对其调色剂图像进行定影处理, 并从复印机送出。另一方面, 为了从转印操作之后的感光体 10 上清除未转印的调色剂, 由清洁装置 60 进行处理, 并由放电灯 70 放电而清除残留的电荷, 以形成下一成像循环的状态。

如上所述, 中间转印体的静摩擦系数最好在 0.1-0.6 的范围内, 更优选为 0.3-0.5。中间转印体的体积电阻率最好在数 ohms/cm(Ω cm)- 10^3 ohms/cm 的范围内。通过将中间转印体的体积电阻率设定在这个范围内, 可以防止中间转印体本身的充电, 另外, 由充电装置提供的电荷变得难以存留在中间转印体上, 所以可以防止在第二次转印中图像转印的不均匀, 并能容易地在第二次转印中施加偏压。

对于制造中间转印体的原料没有特殊限制, 可以使用传统公知的原料。可以使用具有下述特性的实施例。

(1)具有适用于单层带的高杨氏模量(张力模量)的带原料, 如 PC(聚碳酸酯), PVDF(聚偏氟乙烯), PAT(聚对苯二甲酸亚烷二醇酯), PC(聚碳酸酯)/PAT(聚对苯二甲酸亚烷二醇酯)的混合原料, ETFE(乙烯/四氟乙烯共聚物)/PC(聚碳酸酯)的混合原料, ETFE(乙烯/四氟乙烯共聚物)/PAT(聚对苯二甲酸亚烷二醇酯)的混合原料, 其中分散着热固聚酰胺的碳黑等。这些具有高杨氏模量(张力模量)的带原料有这样的优点: 它们对成像动作中施加的压力表现出很少的变形, 所以在彩色成像时在颜色之间没有位置偏差。

(2)这样的带, 其中所述具有高杨氏模量(张力模量)的带被用作基底材料的带, 而表面层或中间层设置在其外表面或至少一个外表面上, 以便形成两层或三层结构。该具有叠加层结构的带能防止在线性图像中间由于单层带的坚硬表面造成的调色剂空隙(toner void)的情况出现。

(3)由于使用橡胶原料或弹性体原料而具有较低杨氏模量(张力模量)的带。这些带具有这样的优点: 由于橡胶原料或弹性原料造成的其柔软度的原因, 在线性图像的中间不会或很少出现调色剂空隙的情况; 并且通过应用从所用的辊的侧端沿宽度方向伸出的两个耳部件的弹性, 能防

止由于制造出的带宽度大于辊的宽度造成的弯曲运动,所以能使成本更低,而不用使用任何肋或防弯曲装置。

传统的中间转印体已经在使用如氟化树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰亚胺树脂等,但近年来,主要使用其全部或部分层含有弹性原料的带。在这样的带中存在如下问题。

即,通常,彩色图像由四种彩色调色剂形成。第一层到第四层的调色剂层积累在一张彩色图像上。经过第一次转印阶段(从感光体转印到中间转印体)以及第二次转印阶段(从中间转印体转印到作为最终图像接受元件的纸上),调色剂层承受压力,因而聚合力变大。更高的聚合力容易在线性图像的中间产生调色剂空隙。具有高硬度的树脂带不会按照调色剂层的轮廓变形,所以容易挤压调色剂层,因而容易在线性图像的中间产生调色剂空隙。

并且,在如日本纸(经过浮雕处理的基质)这样的各种图像接受页面上形成彩色图像的需要变得强烈而广泛。但是,具有较差的表面光滑度的纸在转印阶段在它与调色剂颗粒之间可能会出现间隙,导致由转印造成的调色剂空隙。当压力上升使它与调色剂颗粒之间的接触紧密度增大,调色剂颗粒的聚合力变高,在线性图像的中间产生调色剂空隙。

为达到下述目的,使用弹性带。即,弹性带按照表面光滑度较差的纸的表面不规则性变形。也就是说,弹性带可以按照局部存在的小的凹凸波动变形,所以可以得到接触的良好紧密性,形成杰出而均匀的图像,在转印的过程中,即使是使用表面光滑度较差的纸,压力也不会上升。

作为用于弹性带的材料,包括但不限于:例如聚碳酸酯树脂、氟树脂(例如 ETFE、PVDF)、聚苯乙烯树脂、氯代聚苯乙烯树脂、聚- α -甲基苯乙烯树脂、苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/氯乙烯共聚物、苯乙烯/马来酸共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物(例如苯乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物等)、苯乙烯类型的树脂(含有苯乙烯单体或苯乙烯衍生物单体的均聚物或共聚物,例如苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸辛酯共聚物/苯乙烯/丙烯酸苯酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸苯酯共聚物、苯乙烯/ α -氯代甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸乙酯共聚物等)、甲基丙烯酸甲酯树脂、甲基丙烯酸丁酯树脂、丙烯酸甲酯树脂、丙烯酸丁酯树脂、改性的

丙烯酸类树脂(例如硅改性的丙烯酸类树脂、氯乙烯改性的丙烯酸类树脂、丙烯酸类/聚氨酯(urethane)树脂等)、氯乙烯树脂、氯乙烯/醋酸乙烯共聚物、松香改性的马来酸类树脂、苯酚树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚酯-聚氨酯树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚偏氯乙烯、离子键(ionmer)树脂、聚氨酯、硅树脂、酮树脂、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚酰胺树脂、改性的聚苯醚树脂等。这些成分可以单独使用,或者两种或多种成分混合使用。

弹性橡胶和弹性体的实例包括但不限于:丁基橡胶、氟橡胶、丙烯酸类橡胶、EPDM、NBR、丁腈橡胶、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯橡胶、天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯/丙烯橡胶、乙烯/丙烯三元共聚物氯丁二烯橡胶、氯磺化的聚乙烯、氯代聚乙烯、聚氨酯橡胶、间规立构的1,2-聚丁二烯、表氯醇橡胶、有机硅(silicone)橡胶、聚硫化(物)橡胶、聚降冰片烯橡胶、热弹性弹性体(例如聚苯乙烯类型、聚烯烃类型、聚氯乙烯类型、聚氨酯类型、聚酰胺类型、聚酯类型、聚脲类型、氟树脂类型)。这些可以单独使用,或者两种或多种成分混合使用。

本发明中所用的能加入带物质中的控制电阻的合适原料(作为导电剂的电阻控制剂)包括但不限于:碳黑,石墨粉,如钛、镍等金属的金属粉,或者如氧化锡、氧化钛、氧化锑、氧化铟这样的金属氧化物,钛酸钾,氧化锑/氧化锡的混合氧化物(ATO),氧化铟/氧化锡的混合氧化物(ITO)。导电金属氧化物可以由细绝缘颗粒如硫酸钡、硅酸镁、碳酸钙等涂覆。

要求带的表面材料和表面层能防止感光体的表面被带中所用的弹性材料污染,并使转印带的表面摩擦阻力最小以降低调色剂的粘附力来提高清洁特性和第二次转印特性。例如,可以使用一种或两种及至多种适当的材料来降低表面能以增加配合材料(partner material)(如聚氨酯、聚酯、环氧树脂等用作中间转印带的材料)的光滑度。例如,这些可以是一种或多种,或者是不同颗粒大小的氟化树脂、氟化合物、氟化碳、二氧化钛、金刚砂(silicon carbide)。也可以使用能通过热处理形成富含氟的表面层的带原料,如氟化橡胶。

对中间转印带的制备方法没有限制。例如,包括:离心形成方法,

其中流动的带原料注入旋转的圆柱形模中；喷镀金属方法，其中喷射液体涂料以形成薄膜材料；浸渍方法，其中圆柱形模浸渍在喷镀液体中，然后从液体中提起；硫化方法，其中化合物原料卷积到圆柱形模的表面上并被硫化。但如已经提到的那样，制备方法不限于这些，能够且通常结合若干种制备方法。

关于防止带中拉伸的方法，例如，有这样一种方法，其中使用纤维芯作为芯层且在其上设置橡胶层；还有另外一种方法，其中在芯材料中结合有防止带拉伸的原料；以及其它方法。但是，本发明不涉及带的生产方法。

用于防止带的拉伸的芯材料是一种或多种从以下一组中选出的材料，例如但不限于：棉纤维，如尼龙纤维、丙烯酸纤维、聚烯烃纤维、聚乙烯醇纤维、聚氯乙烯纤维、聚偏氯乙烯纤维、聚氨酯纤维、聚乙烯(醇)缩醛纤维、聚氟乙烯纤维、苯酚树脂纤维这样的合成纤维，如碳素纤维、玻璃纤维、硼纤维这样的无机纤维，如钢纤维、铜纤维这样的金属纤维。上述芯材料单独使用或结合使用，例如通过混纺。

线或纱可以是任何扭绞的细丝(swisted filaments)，例如可以使用单扭纱、双扭纱、多扭纱、混合纱、或用线或纱织成的纺织混合物。可以使用任何制造方法、织品质地、形式。当然，这样得到的线、纱、纺织品可以在纺织前经导电剂处理。

对于设置芯层的方法没有限制。例如，可以使用：一种方法，其中圆柱形的纺织品放在圆柱形模上面，其上设置覆盖层；另一种方法，其中圆柱形的纺织品浸渍在液体橡胶槽中以为其一侧或两侧设置橡胶层；或者是另一种方法，其中线或纱以螺旋状缠绕到圆柱形模的圆柱形表面上，其上设置涂覆层。

关于弹性层的厚度，即使它取决于弹性层的硬度，但过厚会使弹性层的最外层膨胀或收缩，因而其上容易产生裂缝。另外，大幅度的膨胀或收缩影响所得图像的尺寸的稳定性，因而是有利的。弹性层的厚度最好是大约 1mm 或更小。

[串联型彩色成像设备]

下面参照附图详细说明本发明成像设备的实施方案。

有如图 3 所示的中间转印系统，还有如图 4 所示的应用串联上成像

设备的串联成像系统中的中间转印系统。中间转印系统把在各自感光体上形成的各图像应用转印装置 4 逐一地转印到由页面输送带 3 输送的页面上。中间转印系统使用第一次转印装置 2 把形成于各感光体上的各图像一个接一个地暂时转印到中间转印介质 4 上,然后用第二次转印装置 5 一次性地转印中间转印介质 4 上形成的图像。后一种中间转印系统是一种应用转印输送带的系统,可以使用转印辊来代替转印输送带。

将中间转印系统(immediate transfer system)与介质(mediate)转印系统加以比较,前一种具有纸张输送器 5 必须设置在上游侧且定影器 7 必须设置在下游侧的缺点,因而该纸张输送的方向上变大了。另一方面,后一种可以相当自由地安装第二次转印装置,所以能缩小装置的尺寸。

另外,前一种必须使定影器 7 靠近串联型成像单元(T),以防止装置规模变大,所以不能以满意的间隙余度(space margin)来安装定影器 7 以使纸张可以弯曲,并造成定影器 7 容易影响上游侧的成像动作的缺点,这是由于在把纸张头插入定影器 7 时出现的震动、或者由于纸张通过定影器 7 的输送速度与纸张通过转印带的输送速度之间的速度差异造成的。

另一方面,后一种可以以满意的间隙余度来安装定影器以使纸张可以弯曲,所以能设计定影器 7 不会影响到成像动作。

根据这样的环境,近年来,在串联型电子照相成像设备中,特别是对应用中间转印带介质的中间转印方法倾注了注意。

已经使用氟化树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰亚胺树脂等树脂来制造中间转印带介质,而在近年来,越来越多地已经在全部层或部分层中采用弹性材料制成的弹性带。

并且,在这些彩色电子照相装置中,如图 4 中所示,在第一次转印之后中,感光体 1 表面上残留的调色剂被感光体清洁装置 8 清除来清洁感光体 1 的表面,以形成进行下一个成像循环的状态,而在第二次转印之后,中间转印体 4 表面上残留的调色剂被中间转印体清洁装置 9 清除以清洁中间转印体 4 的表面,从而形成进行下一个成像循环的状态。

参见图 5,以实施例方式所示的是作为彩色复印机的实施本发明的成像设备。如图所示,彩色复印机通常由复印机主体 101、其上安装复印机主体 101 的纸张输送台 200、安装在复印机主体 101 上的扫描器 300、

以及安装在扫描器 300 上的 ADF(自动文件输送器)400。

中间图像转印带 11 设置在复印机主体 101 的中间, 是无缝带(以下称为转印带 11)。转印带 11 是基底层上的叠层, 基底层是由碳氟化合物树脂、帆布或类似拉伸较小的材料制成的, 且弹性层形成于基底层上。该弹性层由, 如, 氟化橡胶或丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶制成的。覆盖弹性层的涂覆层由, 如, 含氟的树脂制成。

如图 5 所示, 转印带 11 经过三个辊 14、15 和 16 并以顺时针方向旋转。在所示的实施方案中, 带清洁器或清洁装置 17 设置在辊 15 的左手侧, 用以清除在图像转印后残留在转印带 11 上的调色剂。

四个成像装置 18 并排沿着辊 14 和 15 之间基本水平运转的转印带 11 的上部设置的上面, 由此构成串联成像设备。成像装置 18 分别负责黑色、青色、品色色和黄色的成像。

如图 5 所示, 曝光单元 21 设置在成像装置 29 的上面。

第二次图像转印装置 22 设置在转印带 11 的下部的下面, 包括一个无缝的(endless)第二次图像转印带(以下称为第二次转印带)24。第二次转印带 24 经过两个辊 23 并按压在辊 16 上。

定影装置 25 设置在第二图像转印装置 22 的一侧, 用以把调色剂图像定影在纸页上或类似的记录介质上。定影装置 25 包括无缝带 26 和按压在带 26 上的按压辊 27。

在所示的实施方案中, 定影装置 25 部分设置在转印带 11 的下部的下面, 尽管整个定影装置 25 都可以这样设置。

第二图像转印设置 22 还起到在图像转印后把纸张输送到定影装置 25 的作用。当然, 第二次图像转印装置 22 可以作为不接触转印带 11 的充电器使用。

但是, 用一个充电器, 难以实现输送纸张的功能。

翻转装置 28 设置在第二次图像转印装置 22 和定影装置 25 的下面, 以便在双面复印模式中把纸张翻转过来。翻转装置 28 在平行于串联成像装置 29 的方向上延伸。

在操作中, 彩色复印机的操作者把文件放置在 ADF400 中所含的文件盘 31 上或者打开 ADF400, 把文件放置在扫描器 300 中所含的玻璃平板 32 上, 然后关闭 ADF400。假定操作者已经把文件放置在了 ADF400

的文件托盘 31 上。

然后,当操作者按下未示出的开始按钮时,ADF400 把文件运送到玻璃板 32 上。随后,驱动扫描器 300 中所含的第一和第二支架 33 和 34。当第一支架 33 用光源照亮文件时,来自文件的反射光入射到第二支架 34 中所含的反射镜。反射镜把入射的图像方式的光经过透镜 35 反射到图像传感器。

当启动开始按钮时,未示出的驱动电机驱动辊 14-16 中的一个,从而使转印带 11 转动。同时,各成像装置 18 转动各图像载体 81,从而在图像载体 81 形成黑色、青色、品红色或黄色的图像。由四个成像装置 18 分别形成的图像顺序地根据带 11 的转动一个接一个地转印到转印带 11 上,从而在带 11 上形成彩色图像。把该图像转印称为第一次图像转印。在所示实施方案中,图像载体的实施例是感光鼓。

另外,当启动开始按钮时,纸张输送台 200 中设置的拾取辊 82 中的一个被驱动以从与多个纸盒 84 中相关的一个中排出纸张。分离辊 85 把最上面的纸张下面的那些纸张与最上面的纸张分离,并把最上面一张纸输送至页面输送路径 86。顺序地设置在路径 86 上的辊 87,把纸张输送到设置在复印机主体 101 中的页面输送路径 88,从而使纸张紧靠着对齐辊对 89。

另一方面,假定操作者在手工输送盘 91 上叠放例如纸张。然后,当分离辊 52 把最上面的纸张下面那些纸张与最上面的纸张分离时,拾取辊 59 被旋转以排出最上面的纸张。该纸张也紧靠着对齐辊对 89。

在任何情况下,对齐辊对 89 与转印带 11 的旋转同步地开始输送纸张,其上承载了该全色图像。

第二次图像转印装置 22 把承载调色剂图像的纸张输送到定影装置 25。定影装置 25 用热和压力把调色剂图像定影到纸张上。在单面复印的模式下,路径选择器 55 操纵纸张转向排出辊对 56,因而纸张经由辊对 56 排出到复印托盘 57。在双面复印模式中,路径选择器 55 操纵纸张进入翻转装置 28。翻转装置 28 把纸张翻转并将其再次输送到第二次图像转印位置。在调色剂图像已经形成于同一纸张的相反侧之后,排出辊对 54 把纸张输送至复印托盘 57。

在图像转印之后,带清洁器 17 清除转印带 11 上残留的调色剂,从

而预备形成下一次图像。

通常，在很多情况下，对齐辊对 89 被接地，在用于清除从页面上清除纸张粉末的同时，这里，为了清除用过的页面上产生的纸张尘土，辊对 89 可以被施加偏压。

实施例

对本发明已经作了基本说明，参照下面的具体实施例可以得到更进一步的理解，这里提供的实施例只是为了举例的目的，因而不具有限制性。在以下的实施例的描述中，除非有特别说明，否则数字都表示重量比率。所用的评估方法、机器和手段、所得到的特性、以及评估结果都表示在表 1 中。评估是如下进行的。

[评估机器]

使用下述机器 A、B、C、D 或 E 中的任何一个对所用的图像进行评估。

[机器 A]

这是一种改进的串联型全色激光复印机，具有四种颜色的非磁性双组分显影剂以及针对四种颜色的四个感光体，由 Ricoh Company Ltd. 制造的 IPSIO Color 8000，其中定影单元被改进成无油定影单元并且加以调整。该改进的机器 A 具有 20-50 张 A4 尺寸纸张/分钟这样高且可调的打印速度。

[机器 B]

这是一种改进的串联型全色激光复印机，具有四种颜色的非磁性双组分显影剂以及用于四种颜色的四个感光体，由 Ricoh Company Ltd. 制造的 IPSIO Color 8000，其中图像转印系统改进成一种把调色剂图像第一次转印到中间转印体、然后转印过的调色剂图像再次转印到通常作为最终图像接受介质的第二次转印介质上的系统，并且，调色剂图像定影单元变成无油定影单元并被调整(tune)。该改进机器 B 具有 20-50 张 A4 尺寸纸张/分钟这样高且可调的打印速度。

[机器 C]

这是一种改进的串联型全色激光复印机，具有感光鼓，该感光鼓进行四次彩色调色剂图像形成动作，以及四次把形成的图像一个接一个地

转印到中间转印体上的转印动作,以便在中间转印体上形成叠加的彩色调色剂图像,所形成的彩色图像第二次转印到通常是最终图像接受介质的第二次转印介质的表面上,这是由 Ricoh Company Ltd.制造的 IPSIO Color 2800,其中定影单元被改进成无油定影单元并被调整。

[机器 D]

这是一种改进的串联型全色激光复印机,具有感光鼓,该感光鼓进行四次彩色调色剂图像形成动作,以及四次把形成的图像一个接一个地转印到中间转印体上的转印动作,以便在中间转印体上形成叠加的彩色调色剂图像,所形成的彩色图像第二次转印到通常是最终图像接受介质的第二次转印介质的表面上,这是由 Ricoh Company Ltd.制造的 IPSIO Color 5000,其中定影单元被改进成无油定影单元并被调整。

[机器 E]

这是一种改进的串联型全色激光复印机,具有四种颜色的非磁性双组分显影剂,以及用于四种颜色的四个感光体,这是由 Ricoh Company Ltd.制造的 IPSIO Color 8000,其中定影单元被改进成无油定影单元并被调整,但它被用于油涂覆模式。

[评估项目]

(1)外部添加剂的掩埋特性(burial nature)

在温度为 40°C 且湿度为 80%的大气中保存调色剂一个星期以后,在显影单元中搅拌调色剂达 1 小时,之后,使用 FE-SEM(电子发射型扫描电子显微镜:由 Hitachi Ltd.制造的 S-4200 型)观察调色剂颗粒表面以研究外部添加剂在调色剂颗粒表面上的掩埋状态。掩埋程度越小越好,按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示程度越来越好。

(2)调色剂飞散特性(scattering nature)

以单色模式形成 30,000 张具有 50%图像区域的图表,之后,打开所用的显影单元并研究在显影单元中分散的调色剂量。飞散量越小越好。按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示飞散特性越来越好。

(3)线性图像中间的调色剂空白

以单色模式生成 30,000 张具有 50%图像区域的图表,然后,以摺在一起的状态在由 Ricoh 制造的 DX 型 OHP 页面上形成四张字母图像,接着测量基于空白数量的无转印调色剂部分出现的频率,并将得到的结果

与标准样本加以比较。按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示线性图像中间的调色剂空白的出现(频率)越来越好。

(4)调色剂转印率(toner transfer ratio)

以单色模式生成 200,000 张具有 7%图像区域的图表,然后测量装载的调色剂量及消耗的调色剂量。用下面的公式,通过装载的调色剂量与消耗的调色剂量之间的关系计算调色剂转印率。

调色剂转印率 = $100 \times (\text{装载的调色剂量} - \text{消耗的调色剂量}) / (\text{装载的调色剂量})$

调色剂转印率为 90%或更大标记为◎, 调色剂转印率在 75 至小于 90%的范围内标记为○, 调色剂转印 60 至不大于 75%的范围内标记为Δ, 调色剂转印率为 60%或更小标记为×。

(5)调色剂的供应能力(supplying ability of toner)

交替地形成具有 90%的图像区域的图表和具有 5%的图像区域的图像, 每种 4000 张, 此时, 检测调色剂的供应能力。按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示调色剂的供应能力越来越好。

(6)转印灰尘(transfer dust)

以单色模式形成 30,000 张具有 50%图像区域的图表, 之后, 在由 Ricoh 制造的 6000 型纸形成的图像接受页面上, 以摺在一起的状态形成 4 张面积为 10mm×10mm 的实心图像, 对所得到的转印灰尘的结果与标准的检测样本加以比较。按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示转印灰尘的指标越来越好。

(7)细线再现性(fine line reproductive)

以单色模式形成 30,000 张具有 50%图像区域的图表, 然后, 在由 Ricoh 制造的 6000 型纸张形成的图像接受页面上, 形成 600dpi 分辨率的细线图像, 并将所得到的结果的细线图像再现性与标准测试样本加以比较, 以比较细线图像的模糊程度。按照标记×, Δ, ○, ◎的次序表示细线再现性越来越好。

(8)背景模糊(background smearing)

以单色模式形成 30,000 张具有 50%图像区域的图表, 之后, 一张白纸停止在显影步骤, 残留在感光体表面上的显影剂被转印到粘性透明带上, 然后用由 X-Rite Corp. Ltd.制造的 938 光密度计(X-Rite)对该粘性透

明带两面上的光密度与未用过的带加以比较。较低的密度是较少的调色剂转印造成的，因而在背景模糊方面更好，按照标记×，△，○，◎的次序所示。

(9)图像密度(image density)

以单色模式形成 150,000 张具有 50%图像区域的图表，之后，在由 Ricoh 制造的 6000 型纸张制成的图像接受页面上，形成实心图像，并用由 X-Rite Corp. Ltd.制造的 X-Rite 密度计对所得到的图像密度进行测量。对四种颜色的显影剂中的每一种重复该过程，并计算这四种颜色的平均值。该值小于 1.2 标记为×，该值在 1.2 至小于 1.4 的范围内标记为△，该值在 1.4 至小于 1.8 的范围内标记为○，该值在 1.8-2.2 的范围内标记为◎。

(10)高温下的保存性(preservative)

称出每种颜色的调色剂 10g，储存在 20ml 容积的玻璃容器内，各个玻璃容器各被轻敲 100 次，然后它们被放在 55°C 的恒温槽内达 24 小时。之后，用穿透计(penetrometer)对各样品进行穿透。以由好到次的顺序排列，标记◎表示 20mm 或更多，标记○表示 15mm 至 20mm 的范围，标记△表示 10mm 至不大于 15mm 的范围，标记×表示小于 10mm。

(11)透明度(transparency)

以单色模式形成 100,000 张具有 50%图像区域的图表，然后，在 1.0mg/cm²、定影温度为 140°C 的条件下，将各图像样本定影到由 Ricoh 制造的 DX 型 OHP 页面上，并且由 Suga Manufacturing Co. Ltd.制造的 HGM-2DP 型直接可读模糊(haze)计算机对它们进行测量。以由好到次的顺序排列，标记◎表示优，标记○表示良，标记△表示中，标记×表示差。

(12)颜色亮度、颜色再现性

在由 Ricoh 制造的 6000 型纸张制成的图像接受页面上，以单色模式形成 100,000 张具有 50%图像区域的图表，并用肉眼观察所到的结果。以由好到次的顺序排列，标记◎表示优，标记○表示良，标记△表示中，标记×表示差。

(13)光泽度(glossiness)

在由 Ricoh 制造的 6000 型纸张制成的图像接受页面上，以单色模式形成 100,000 张具有 50%图像区域的图表，并用光泽度测量仪(由

Nippon Censhoku Kogyo Co., Ltd.制造的 VG-1D)对所得的图像进行测量,其中入射角度设为 60 度,设置 SW 作为开关用于改变 S 和 S/10 至 S,并用标准板调整 0 和标准。以由好到次的顺序排列,标记◎表示 15 或更大,标记○表示 6 到不大于 15 的范围,标记△表示 3 到不大于 6 的范围,标记×表示小于 3。

(14)在高温度和高湿度的条件下充电的稳定性

在温度为 40°C 且湿度为 90%的条件下,在以单色模式形成 100,000 张具有 7%图像区域的图表的过程中,每形成 1000 张就取所用的显影剂的样本,以使用吹风的方法(blow-off method)测量所用显影剂的电荷数量,以表示电荷量较少降低的从优到差的次序,标记◎表示优,标记○表示良,标记△表示中,标记×表示差。

(15)在低温度和低湿度条件下充电的稳定性

在温度为 10°C 且湿度为 15%的条件下,在以单色模式形成 100,000 张具有 7%图像区域的图表的过程中,每形成 1000 张就取所用的显影剂的样本,以使用吹风的方法测量所用显影剂的电荷数量,以表示电荷量较少降低的从优到差的次序,标记◎表示优,标记○表示良,标记△表示中,标记×表示差。

(16)定影能力(fixing ability)

以如定影温度的下限和定影温度的上限足以在限定的温度范围内不产生热偏差和冷偏差、在辊表面周围没有粘附物、没有卡纸等、因而在图像接受纸的输送方面没有或极少有问题为优,表示好的定影能力,标记◎表示优,标记○表示良,标记△表示中,标记×表示差。

[双组分显影剂的评估]

在对使用双组分显影剂的图像进行评估时,如下所述,使用涂覆有 0.3μm 厚的硅树脂层且平均直径为 50μm 的铁素体载体,每 100 重量份的各载体中加入 5 重量份的彩色调色剂,用 TURBULA 混合机将它们均匀地混合,其中的材料通过容器的滚动被混合,从而制备显影剂。

[载体的制备]

核料(core material): Cu-Zn 铁素体颗粒(平均颗粒大小: 35μm)
5000 份

涂覆原料

甲苯	450 份
硅树脂 SR2400	450 份
(由 Toray Dow-Corning Silicone Co 制造, 非挥发性物占 50%)	
氨基硅烷 SH6020	10 份
(由 Toray Dow-Corning Silicone Co 制造)	
炭黑	10 份

用搅拌器来分散所述涂覆原料 10 分钟的时间, 以制备涂覆液体, 且该涂覆液体和所述核料被放进涂覆装置中, 该涂覆装置配有可旋转的底板盘以及用产生的旋流进行涂覆的流化床中的搅拌叶片, 用涂覆液体来涂覆核料。涂覆后的产品在电炉中以 250°C 烘烤 2 小时, 以得到所述的载体。

实施例 1

[细氧化物微粒 1、2]

关于作为核的原料的 SiCl_4 和 TiCl_4 的液体, 使用不同的供应液体原料的系统, 分别以 300 SCCM(标准立方厘米每分钟)和 50 SCCM 分别地向作为核的原料的 SiCl_4 和 TiCl_4 的液体吹入氩气体, 然后 250 SCCM 的 SiCl_4 蒸汽和 5.0 SCCM 的 TiCl_4 蒸汽与 20 SLM(标准升每分钟)的 O_2 气体和 20 SLM 的 H_2 气体一起被送入火炉中, 用火焰使它们水解并熔合, 从而生成 SiO_2 和 TiO_2 的混合细颗粒, 该微粒不断增大, 直到其一次粒子大小(primary particle size)达到 40nm, 此时, 通过气体鼓泡进行形成球形的处理, 从而得到圆度为 0.97 的细氧化物微粒 1。

由六甲基二硅氮烷对所得到的细氧化物微粒 1 进行疏水处理, 以生成疏水度为 95 的细氧化物微粒 2(甲醇方法)。

[细氧化物微粒 3]

进行与细氧化物微粒 1 相似的细氧化物微粒的制备过程, 只有一点不同, 就是用 ZnCl_2 代替在上述细颗粒 1 的制备过程中使用的 TiCl_4 。由六甲基二硅烷基胺对所得到的细氧化物微粒进行疏水处理, 以生成疏水度为 96 的细氧化物微粒 3(甲醇方法)。

[细氧化物微粒 4]

进行与细氧化物微粒 1 相似的细氧化物微粒的制备过程, 只有一点不同, 就是用 GeCl_4 代替在上述细颗粒 1 的制备过程中使用的 TiCl_4 。由

六甲基二硅烷基胺对所得到的细氧化物微粒进行疏水处理,以生成疏水度为 95 的细氧化物微粒 4(甲醇方法)。

[细氧化物微粒 5]

进行与细氧化物微粒 1 相似的细氧化物微粒的制备过程,只有一点不同,就是没有上述细颗粒 1 的制备过程中使用的 TiCl_4 ,而只是使用了 SiCl_4 。由六甲基二硅烷基胺对所得到的细氧化物微粒进行疏水处理,以生成疏水度为 90 的细氧化物微粒 5(甲醇方法)。

[细氧化物微粒 6-11]

进行与细氧化物微粒 1 相似的细氧化物微粒的制备过程,不同之处在于,一次粒子的大小、圆度、表面处理剂变成如表 2 所示。由六甲基二硅烷基胺对所得到的细氧化物微粒进行疏水处理,以生成具有表 2 所示特性的细氧化物微粒 6-11。

[多元醇树脂 1]

向配有搅拌器、温度计、 N_2 入口以及冷却器的可分离的烧瓶中,放入低分子量双酚A型环氧树脂(数均分子量: 大约360)378.4g、高分子量双酚A型环氧树脂(数均分子量: 大约2700)86.0g、二缩水甘油化的双酚A型氧化丙烯环氧(propyleneoxiderepoxy)加合物(在所述的公式(1)中 $n+m$ = 大约2.1)191.0g、双酚F 274.5g、对枯基苯酚70.1g、以及二甲苯。然后,烧瓶在 N_2 气氛中被加热到70-100°C,再加入氯化锂0.183g,温度上升至160°C的水平,在真空情况下加入水,水和二甲苯沸腾(bubble),从而水、二甲苯、其它挥发物以及极性溶剂中可溶成分被清除,然后它们在180°C的反应温度下被聚合6-9小时,以得到特性为 M_n 3800、 M_w/M_n 3.9、 M_p 5000、软化点109°C、 T_g 58°C、环氧当量20000或更高的1000g多元醇树脂(多元醇树脂1)。在聚合反应的过程中,要注意防止残留单体成分。主链的聚亚烷基部分由NMR来确定。

[调色剂的制备]

<黑色调色剂>

水	1000份
含水的酞菁绿饼(Phthlocyanine Green cake)(固体30%)	200份
碳黑(Mitsubishi Chemical制造的MA60)	540份
多元醇树脂1	1200份

用Henschel混合机将这些原料混合，以得到其中的颜料聚集体已用水浸泡过的混合物。这些混合物由两轴辊轴机进行捏制45分钟，该辊轴机中辊的表面温度设定为130°C，然后其被冷却，被铺开，并由研磨机研磨，以获得母料颜料(master batch pigment)。

多元醇树脂1	100
份	

上述母料颜料	8份
--------	----

电荷控制剂	2份
-------	----

(Bontron E-84, 由Orient Chemical Industries制造的水杨酸的锌盐)	
蜡	5份

(脂肪酸酯蜡, 熔点: 83°C, 粘性: 90°C下为280m Pa/s)

用混合机将上述成分混合，然后用两轴辊轴机将其熔化并捏制三次或更多次，铺开冷却。然后冷却的颗粒(tip)被研磨机(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造的I TYPE MILL)研磨，该研磨机是使用撞击板的喷射碾机(jet mill)，然后用应用空气旋流的分级器(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.制造的DS CLASSIFIER)将研磨过的混合物通过空气作用进行分级，以获得重均颗粒直径为6.5μm的黑色母料调色剂。然后加入上述1.0重量%的细氧化物微粒1、10重量%的一次粒子直径为10nm的疏水二氧化硅(由Clariant Japan K.K.制造的HDK H2000)、1.0重量%的一次粒子直径为15nm的氧化钛(由Tayca Corp, Japan制造的MT-150A)、并用Henschel混合机进行混合，经由50μm筛眼的滤筛进行筛选以清除聚集体，从而获得黑色调色剂1。调色剂中分散的蜡的直径为3μm。

<黄色调色剂>

水	600份
---	------

含水的颜料黄17饼(固体50%)	1200份
------------------	-------

多元醇树脂1	1200份
--------	-------

用Henschel混合机将这些原料混合，以得到其中的颜料聚集体已用水浸泡过的混合物。这些混合物由两轴辊轴机进行捏制45分钟，该辊轴机中辊的表面温度设定为130°C，然后其被冷却，被铺开，并由研磨机研磨，以获得母料颜料(master batch pigment)。

多元醇树脂1	100份
--------	------

上述母料颜料	8份
电荷控制剂	2份
(Bontron E-84, 由Orient Chemical Industries制造的水杨酸的锌盐)	
蜡	5份
(脂肪酸酯蜡, 熔点: 83°C, 粘性: 90°C下为280m Pa·s)	

用混合机将上述成分混合, 然后用两轴辊轧机将其熔化并捏制三次或更多次, 铺开冷却。然后冷却的颗粒被研磨机(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造的I TYPE MILL)研磨, 该研磨机是使用撞击板的喷射碾磨机, 然后用应用空气旋流的分级器(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造的DS CLASSIFIER)将研磨过的混合物通过空气作用进行分级, 以获得重均颗粒直径为6.5 μ m的黄色母料调色剂。然后加入上述1.0重量%的细氧化物微粒1、10重量%的一次粒子直径为10nm的疏水二氧化硅(由Clariant Japan K.K.制造的HDK H2000)、1.0重量%的一次粒子直径为15nm的氧化钛(由Tayca Corp, Japan制造的MT-150A), 并用Henschel混合机进行混合, 经由50 μ m筛眼的滤筛进行筛选以清除聚集体, 从而获得黄色调色剂1。调色剂中分散的蜡的直径为1 μ m。

<品红色(Magenta)调色剂>

水	600份
含水的颜料红57饼(固体50%)	1200份
多元醇树脂1	1200份

用Henschel混合机将这些原料混合, 以得到其中的颜料聚集体已用水浸泡过的混合物。这些混合物由两轴辊轴机进行捏制45分钟, 该辊轧机中辊的表面温度设定为130°C, 然后其被冷却, 被铺开, 并由研磨机研磨, 以获得母料颜料(master batch pigment)。

多元醇树脂1	100份
上述母料颜料	8份
电荷控制剂	2份
(Bontron E-84, 由Orient Chemical Industries制造的水杨酸的锌盐)	
蜡	5份
(脂肪酸酯蜡, 熔点: 83°C, 粘性: 90°C下为280m Pa·s)	

用混合机将上述成分混合，然后用两轴辊轧机将其熔化并捏制三次或更多次，铺开冷却。然后冷却的颗粒被研磨机(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造的I TYPE MILL)研磨，该研磨机是使用撞击板的喷射碾机，然后用应用空气旋流的分级器(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.制造的DS CLASSIFIER)将研磨过的混合物通过空气作用进行分级，以获得重均颗粒直径为 $6.5\mu\text{m}$ 的品红色母料调色剂。然后加入上述1.0重量%的细氧化物微粒1、10重量%的一次粒子直径为10nm的疏水二氧化硅(由Clariant Japan K.K.制造的HDK H2000)、1.0重量%的一次粒子直径为15nm的氧化钛(由Tayca Corp, Japan制造的MT-150A)，并用Henschel混合机进行混合，经由 $50\mu\text{m}$ 筛眼(mesh)的滤筛进行筛选以清除聚集体，从而获得品红色调色剂1。调色剂中分散的蜡的直径为 $2\mu\text{m}$ 。

<青色(cyan)调色剂>

水	600份
含水的颜料蓝15:3 cake(固体50%)	1200份
多元醇树脂1	1200份

用Henschel混合机将这些原料混合，以得到其中的颜料聚集体已用水浸泡过的混合物。这些混合物由两轴辊轴机进行捏制45分钟，该辊轧机中辊的表面温度设定为 130°C ，然后其被冷却，被铺开，并由研磨机研磨，以获得母料颜料(master batch pigment)。

多元醇树脂1	100份
上述母料颜料	8份
电荷控制剂	2份
(Bontron E-84, 由Orient Chemical Industries制造的水杨酸的锌盐)	
蜡	5份
(脂肪酸酯蜡, 熔点: 83°C , 粘性: 90°C 下为 $280\text{m Pa}\cdot\text{s}$)	

用混合机将上述成分混合，然后用两轴辊轧机将其熔化并捏制三次或更多次，铺开冷却。然后冷却的颗粒被研磨机(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 制造的I TYPE MILL)研磨，该研磨机是使用撞击板的喷射碾机，然后用应用空气旋流的分级器(由Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.制造的DS CLASSIFIER)将研磨过的混合物通过空气作用进行分级，以获得重均颗粒直径为 $6.5\mu\text{m}$ 的青色母料调色剂。然后加入上述1.0重量%的

细氧化物微粒1、10重量%的一次粒子直径为10nm的疏水二氧化硅(由Clariant Japan K.K.制造的HDK H2000)、1.0重量%的一次粒子直径为15nm的氧化钛(由Tayca Corp, Japan制造的MT-150A)、并用Henschel混合机进行混合,经由50 μ m筛眼的滤筛进行筛选以清除聚集体,从而获得青色调色剂1。调色剂中分散的蜡的直径为1.5 μ m。

实施例2-8

进行与细氧化物微粒1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估,不同之处在于,使用表2中所示的细氧化物微粒,而不是在实施例1中使用的细氧化物微粒。

实施例9

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估,不同之处在于,如下所述那样来制备细氧化物微粒9,代替在实施例1中使用的细氧化物微粒。所得到的细氧化物微粒的物理特性如表2所示。

关于固溶体的原料,使用硅(Si)和钛(Ti),各原料分别被放置在绝热的船形器皿(boat)中。空气由氩气置换,然后两种原料在各封闭的熔炉中加热,各炉均被抽成12kPa的真空。由此,含有硅的船形器皿保持在1700 $^{\circ}$ C,而另一含有钛的船形器皿保持在2100 $^{\circ}$ C。随后,由于热对流,通过提升气流(current),每种元素(单个元素或元素簇)顺序地从熔融物质的表面被提升(carry up)。通过聚集这些提升的气流,形成硅-钛固溶体,其中硅和钛的元素蒸汽和簇蒸汽相互结合。这样,形成蒸汽聚集的区域,温度保持在1100 $^{\circ}$ C或更高的水平。之后,熔炉的温度保持在420 $^{\circ}$ C或更高的水平,气体变成氧化的气体,以后,进行5个小时的细固溶体微粒的氧化反应。最后,熔炉被逐渐冷却至室温,以获得SiO₂/TiO₂微粒粉末。

所得的细氧化物微粒未经六甲基二硅烷基胺进行疏水处理,以得到疏水度为90的细氧化物微粒9(甲醇方法)。

实施例10

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估,不同之处在于,向其中加入0.5份的其它外部添加剂、由Sohken

Chemical Co., Ltd.制造的平均颗粒直径为400nm的微粒丙烯酸类树脂MP-1000。

实施例11

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，调色剂的捏制条件变成更强的捏制(在130°C的辊温度下用三轴辊进行6次捏制)，从而制成软化点为110°C、玻璃化转变温度(Tg)为61°C、初始流化温度为110°C的调色剂。

实施例12

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，调色剂的捏制条件变成更弱的捏制(使用由Buss Co., Ltd制造的连续捏合机，且在较弱的捏制条件下进行捏制)，从而制成软化点为130°C、玻璃化转变温度(Tg)为92°C、初始流化温度为129°C的调色剂。

实施例13

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，调色剂的捏制条件变成更弱的捏制(使用由Buss Co., Ltd制造的连续捏合机，且在较弱的捏制条件下进行捏制)，从而制备数均分子量(Mn)为4300、重均分子量(Mw)对数均分子量(Mn)的比率(即(Mw)/(Mn)的比率)为3.9、峰值分子量(Mp)为4900的调色剂。

实施例14

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，调色剂的捏制条件变成更强的捏制(在120°C的辊温度下用三轴辊进行7次捏制)，从而制备数均分子量(Mn)为3500、重均分子量(Mw)为数均分子量(Mn)的比率(即(Mw)/(Mn)的比率)为2.8、峰值分子量(Mp)为4200的调色剂。

实施例15

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，树脂变成由富马酸、聚氧丙烯-(2,2)-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯-(2,3)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、三苯六甲酸酐制备的聚酯树脂，并酸值为10、羟基值为30、Mn为5000、Mw/Mn比率为10、Mp为9000、Tg为61°C、软化点为108°C。

实施例16

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，在混合及捏制阶段还加入经处理以清除游离脂肪酸的、(酸值为4)4重量份的巴西棕榈蜡。调色剂中分散的蜡直径为0.8 μm 。

实施例17

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，使用评估机器B。

实施例18

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，使用评估机器C。

实施例19

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，使用评估机器D。

实施例20

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，制备调色剂时不使用蜡，并使用评估机器E。

比较实施例1-4

进行与实施例1相似的细氧化物微粒和显影剂的制备过程以及评估，不同之处在于，使用所示的细氧化物微粒。

表1

	评估 机器	外部添 加剂的 嵌入特 性	调色剂 飞散性	线性调 色中间 剂的调 空白	调色剂 转印率	调色剂 的供应 能力	转印 灰尘	细线 复制	背景 模糊	图像 密度	高温 度下 的保 存性	透明 度	颜色 亮度	颜色 再现 性	光泽 度	高温 度、 高湿 度条 件下 的电 稳 定性	低温 度、 低湿 度条 件下 的电 稳 定性	定影能力
实施例1	A	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例2	A	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例3	A	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例4	A	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例6	A	△	○	△	△	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例7	A	●	△	●	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
实施例8	A	●	△	●	●	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
实施例9	A	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例10	A	●	●	○	△	△	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例11	A	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例12	A	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	△
实施例13	A	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例14	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例15	A	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例16	A	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例17	B	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例18	C	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○
实施例19	D	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
实施例20	E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
对比实施例1	A	△	×	×	×	○	×	△	×	△	△	△	○	○	○	×	×	○
对比实施例2	A	○	×	×	×	×	×	△	×	△	○	△	○	○	△	×	×	×
对比实施例3	A	○	×	×	×	○	×	△	×	△	×	△	○	○	○	×	×	○
对比实施例4	A	○	×	×	×	×	×	△	×	×	△	△	○	○	○	×	×	○
对比实施例5	A	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2

	细分的氧化 物颗粒	一次粒子直径 (nm)	圆度	表面处理剂	疏水处理度	硅油的自由 化率(%)	掺杂元素	掺杂元素的分 布状态
实施例1	1	40	0.97	-	-	-	Ti	均匀
实施例2	2	40	0.97	六甲基二硅烷基胺	98	-	Ti	均匀
实施例3	3	40	0.98	六甲基二硅烷基胺	96	-	Zn	均匀
实施例4	4	35	0.96	六甲基二硅烷基胺	96	-	Ge	均匀
实施例6	6	31	0.95	二甲基二氯硅烷	95	-	Ti	均匀
实施例7	7	149	0.995	二甲基硅油	98	20	Ti	均匀
实施例8	8	149	0.995	二甲基硅油	98	50	Ti	均匀
实施例9	9	40	0.97	六甲基二硅烷基胺	90	-	Ti	不均匀
对比实施例1	10	28	0.96	六甲基二硅烷基胺	91	-	Ti	均匀
对比实施例2	11	160	0.98	六甲基二硅烷基胺	95	-	Ti	均匀
对比实施例3	12	40	0.94	六甲基二硅烷基胺	80	-	Ti	均匀
对比实施例4	13	40	0.997	六甲基二硅烷基胺	60	-	Ti	均匀
对比实施例5	5	50	0.97	六甲基二硅烷基胺	80	-	-	-

如从包括具体实施例和相关实施例的详细说明中可以看出的那样，本发明提供了一种用于电子照相调色剂包含细氧化物微粒的外部添加剂，该氧化物微粒含有硅化合物和用于掺杂所述氧化物微粒的化合物，其中所述细氧化物微粒的一次粒子直径在30nm-150nm范围内，且所述细氧化物微粒的一次粒子基本上是圆度为0.95-0.996范围内的球形。即使当调色剂在高温度和高湿度条件下保存之后，这些外部添加剂也能避免外部添加剂嵌入调色剂中，所以添加剂能表现出作为流动剂和电荷供应剂的充分功能，并且即使在低温度和低湿度的条件下保存之后，也能抑制不正常的电荷上升。

另外，在调色剂的转印过程中或者是在显影装置内，因调色剂被按压而承受压力的调色剂颗粒之间的聚集性和粘附力被适当的控制，并且弱充电的调色剂颗粒和相反极性的调色剂颗粒非常少。

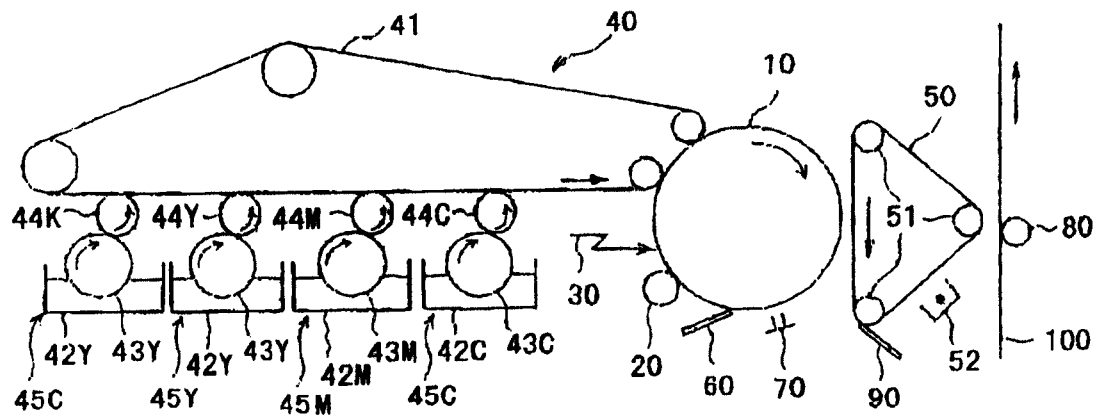


图 1

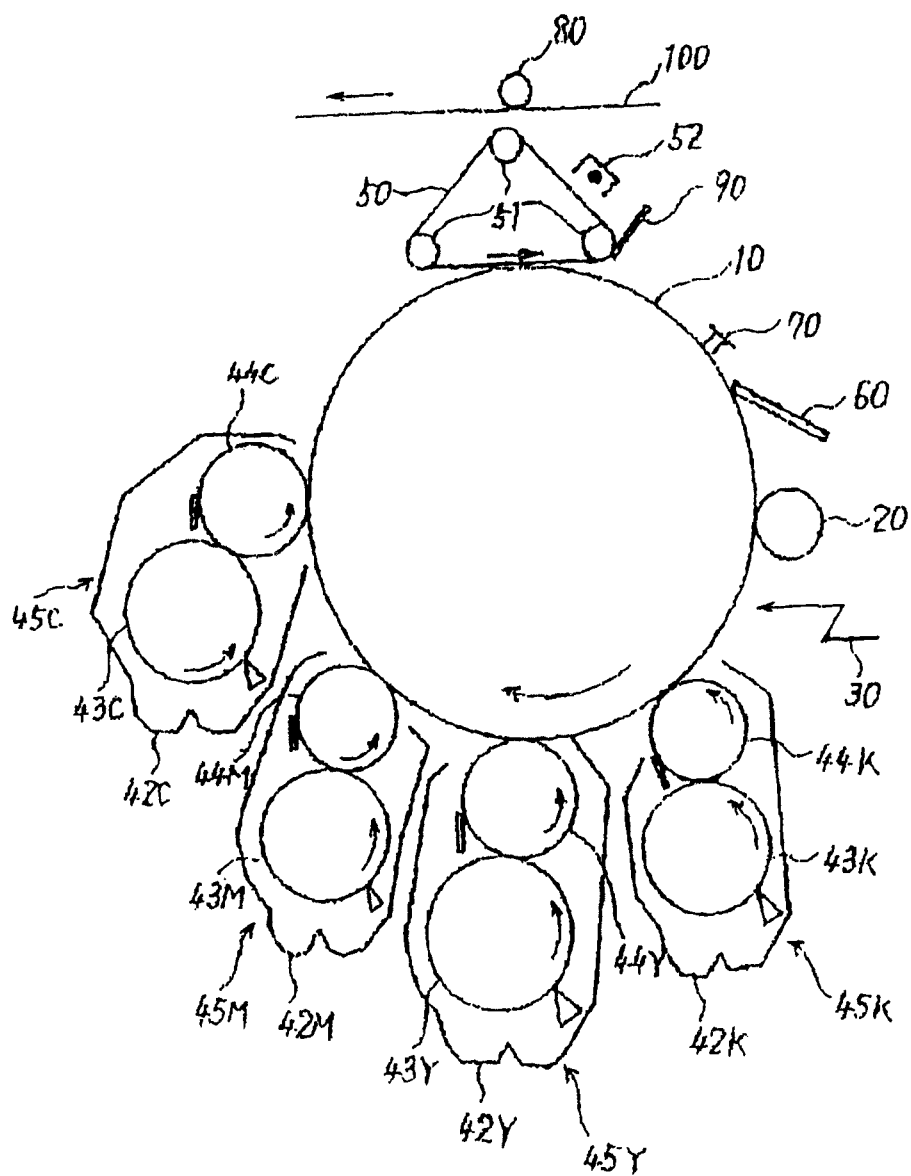


图 2

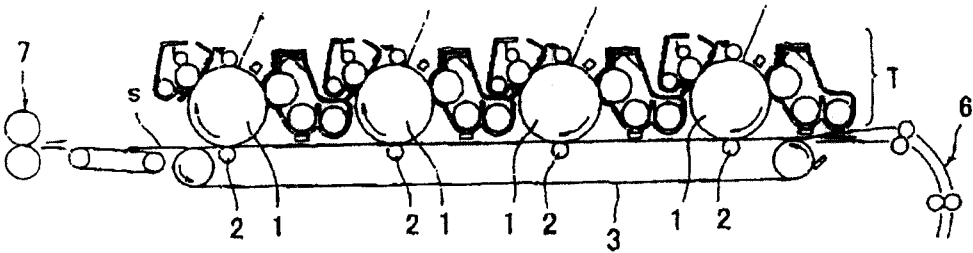


图 3

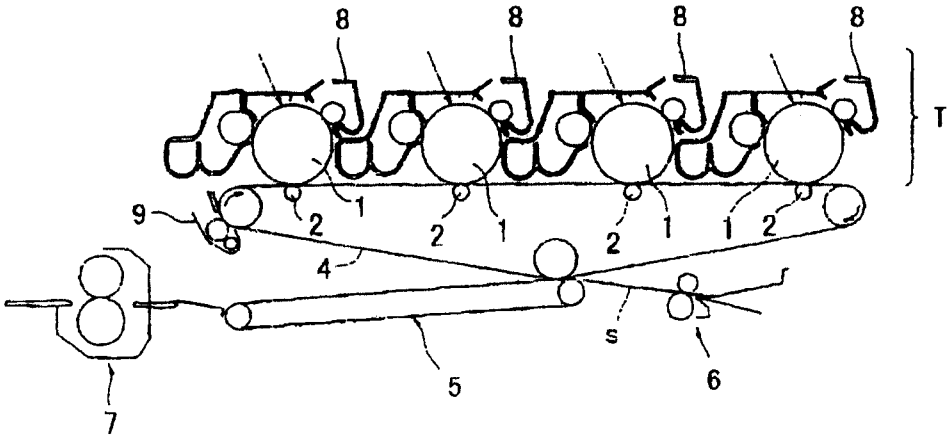


图 4

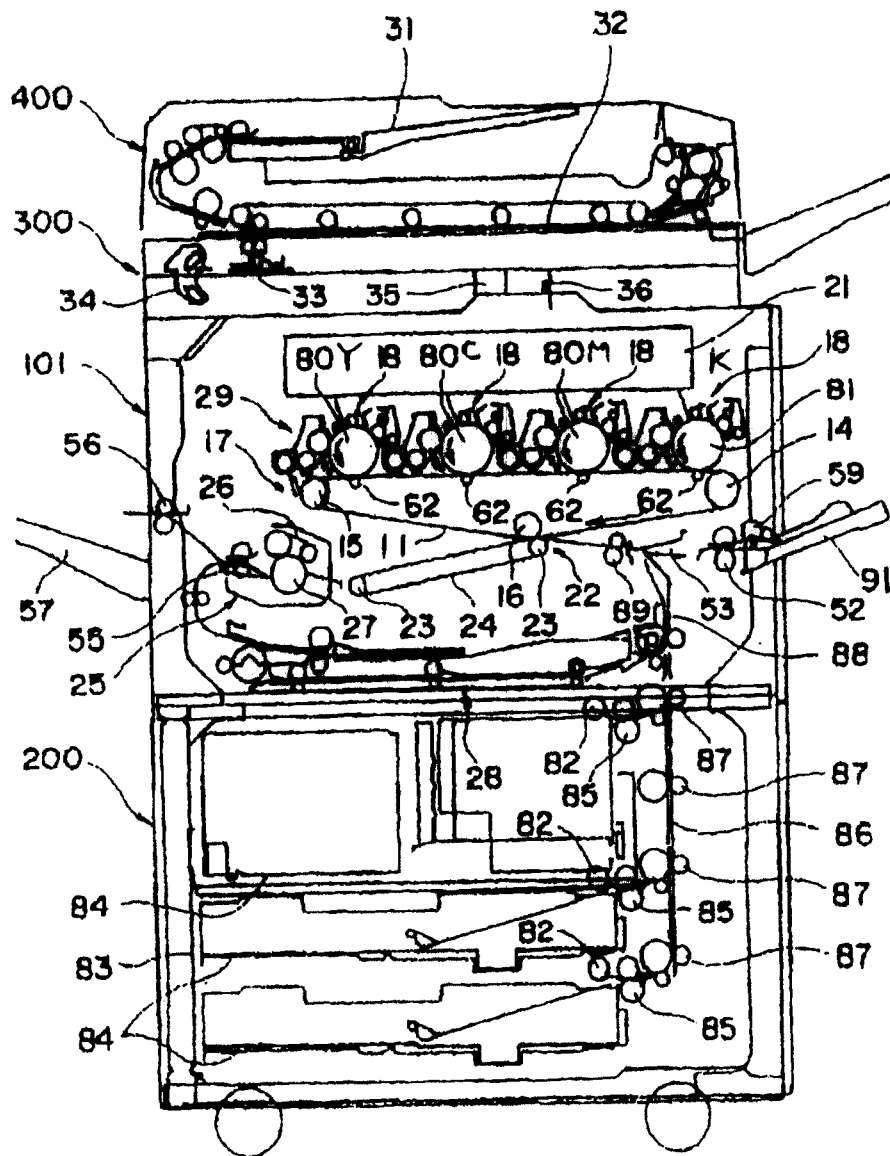


图 5