



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104076626 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201310399705.0

(22)申请日 2013.09.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104076626 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据

2013-064974 2013.03.26 JP

(73)专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 饭田能史 岩永猛 钱谷优香

鹿岛保伸 滨睦

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 庞东成 张培源

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

G03G 9/10(2006.01)

G03G 15/08(2006.01)

G03G 21/18(2006.01)

G03G 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102540789 A,2012.07.04,

CN 102707594 A,2012.10.03,

CN 101334595 A,2008.12.31,

CN 101930190 A,2010.12.29,

US 2003129510 A1,2003.07.10,

US 2005008961 A1,2005.01.13,

CN 102295292 A,2011.12.28,

审查员 王小燕

权利要求书2页 说明书28页 附图2页

(54)发明名称

静电荷图像显影用色调剂、显影剂、色调剂盒、处理盒、图像形成设备和图像形成方法

(57)摘要

本发明涉及静电荷图像显影用色调剂、静电荷图像显影剂、色调剂盒、处理盒、图像形成设备和图像形成方法,所述色调剂包含色调剂颗粒和二氧化硅颗粒,所述二氧化硅颗粒具有在表面层中为0.001重量%~10重量%的钛含量、30nm~500nm的平均粒径和1.1~1.5的粒径分布指数,并且依次使用其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和疏水化剂进行了表面处理。

1. 一种静电荷图像显影用色调剂, 所述静电荷图像显影用色调剂包含:  
色调剂颗粒; 和

二氧化硅颗粒, 所述二氧化硅颗粒依次使用其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和疏水化剂进行了表面处理, 从而具有在表面层中为0.001重量%~10重量%的钛含量、30nm~500nm的平均粒径和1.1~1.5的粒径分布指数。

2. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述二氧化硅颗粒具有0.5~0.85的平均圆度。

3. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述色调剂颗粒包含聚酯树脂。

4. 如权利要求3所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 相对于整个色调剂颗粒, 所述聚酯树脂的含量为40重量%~95重量%。

5. 如权利要求3所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述聚酯树脂具有5000~1000000的重量平均分子量(Mw)。

6. 如权利要求3所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述聚酯树脂具有1.5~100的分子量分布Mw/Mn。

7. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述色调剂颗粒包含防粘剂。

8. 如权利要求7所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述防粘剂具有50°C~110°C的熔点。

9. 如权利要求7所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 相对于整个色调剂颗粒, 所述防粘剂的含量为1重量%~20重量%。

10. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述色调剂颗粒具有2 $\mu$ m~10 $\mu$ m的体积平均粒径(D50v)。

11. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述色调剂颗粒具有110~150的形状系数SF1。

12. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述二氧化硅颗粒具有100nm~350nm的平均粒径。

13. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,  
其中, 所述二氧化硅颗粒具有1.25~1.40的粒径分布指数。

14. 如权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,

其中, 所述二氧化硅颗粒通过以下方式获得: 制备其中碱性催化剂包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液; 将四烷氧基硅烷和碱性催化剂供给至所述碱性催化剂溶液, 从而形成二氧化硅颗粒; 将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物添加至含有所形成的二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中, 从而使用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理; 和对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒以疏水化剂进行表面处理。

15. 如权利要求14所述的静电荷图像显影用色调剂,

其中, 所述二氧化硅颗粒通过以下方式获得: 制备其中碱性催化剂以0.6摩尔/L~0.85摩尔/L的浓度包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液; 向所述碱性催化剂溶液中以相对于所

述醇为0.001摩尔/(摩尔·分钟)~0.01摩尔/(摩尔·分钟)的供给量供给四烷氧基硅烷,并相对于每分钟所供给的每1摩尔所述四烷氧基硅烷的总供给量,以0.1摩尔~0.4摩尔的量供给碱性催化剂,从而形成二氧化硅颗粒;将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物供给至含有所形成的二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中,从而使用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理;和对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒以疏水化剂进行表面处理。

16. 一种静电荷图像显影剂,所述静电荷图像显影剂包含:

权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂。

17. 一种色调剂盒,所述色调剂盒容纳权利要求1所述的静电荷图像显影用色调剂,并可与图像形成设备分离。

18. 一种处理盒,所述处理盒可与图像形成设备分离,所述处理盒包括:

显影单元,所述显影单元含有权利要求16所述的静电荷图像显影剂,并使用所述静电荷图像显影剂使形成于图像保持部件上的静电荷图像显影以形成色调剂图像。

19. 一种图像形成设备,所述图像形成设备包括:

图像保持部件;

充电单元,所述充电单元对所述图像保持部件的表面充电;

静电荷图像形成单元,所述静电荷图像形成单元在所述图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像;

显影单元,所述显影单元含有权利要求16所述的静电荷图像显影剂,并使用所述静电荷图像显影剂使形成于所述图像保持部件表面上的所述静电荷图像显影以形成色调剂图像;

转印单元,所述转印单元将形成于所述图像保持部件表面上的所述色调剂图像转印至记录介质的表面上;和

定影单元,所述定影单元将转印至所述记录介质的表面上的所述色调剂图像定影。

20. 一种图像形成方法,所述图像形成方法包括:

对图像保持部件的表面充电;

在所述图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像;

使用权利要求16所述的静电荷图像显影剂使形成于所述图像保持部件表面上的所述静电荷图像显影以形成色调剂图像;

将形成于所述图像保持部件表面上的所述色调剂图像转印至记录介质的表面上;和

将转印至所述记录介质的表面上的所述色调剂图像定影。

## 静电荷图像显影用色调剂、显影剂、色调剂盒、处理盒、图像形成设备和图像形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及静电荷图像显影用色调剂、静电荷图像显影剂、色调剂盒、处理盒、图像形成设备和图像形成方法。

### 背景技术

[0002] 需要通过将进行了表面处理的添加剂等并入色调剂以控制色调剂性质。

[0003] 例如,日本专利4346403号(专利文献1)公开了一种通过对锻制二氧化硅和钛或锆的金属醇盐进行干处理并水解该金属醇盐而获得的经表面处理的二氧化硅颗粒。

[0004] 日本专利3988936号(专利文献2)公开了一种由钛原子的含量、利用铁粉的摩擦带电量、体积密度和粒径确定的经硅烷表面处理的球形二氧化硅-二氧化钛基颗粒。

[0005] 日本专利4636709号(专利文献3)公开了一种色调剂,其中作为通过气相法制造的烧结材料的二氧化钛和二氧化硅的复合氧化物附着于色调剂颗粒。

[0006] 日本专利4190985号(专利文献4)公开了一种多色色调剂,所述多色色调剂利用至少包含硅和选自属于周期表中4A~7A、8和1B~4B族的金属原子(Si、Al、Ti、Zr、Fe、Nb、V、W、Sn、Ge)中的金属原子的复合氧化物颗粒。

### 发明内容

[0007] 本发明的一个目的是提供一种可抑制图像中出现白色空缺的静电荷图像显影用色调剂。

[0008] 本发明的第一方面提供一种静电荷图像显影用色调剂,所述静电荷图像显影用色调剂包含色调剂颗粒和二氧化硅颗粒,所述二氧化硅颗粒具有表面层中0.001重量%~10重量%的钛含量、30nm~50nm的平均粒径和1.1~1.5的粒径分布指数,并被依次使用其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和疏水化剂进行了表面处理。

[0009] 本发明的第二方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述二氧化硅颗粒具有0.5~0.85的平均圆度。

[0010] 本发明的第三方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述色调剂颗粒包含聚酯树脂。

[0011] 本发明的第四方面提供如第三方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,相对于整个色调剂颗粒,所述聚酯树脂的含量为40重量%~95重量%。

[0012] 本发明的第五方面提供如第三方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述聚酯树脂具有1000000的重量平均分子量(Mw)。

[0013] 本发明的第六方面提供如第三方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述聚酯树脂具有1.5~100分子量分布Mw/Mn。

[0014] 本发明的第七方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述色调剂颗粒包含防粘剂。

[0015] 本发明的第八方面提供如第七方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述防粘剂具有50℃~110℃的熔点。

[0016] 本发明的第九方面提供如第七方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,相对于整个色调剂颗粒,所述防粘剂的含量为1重量%~20重量%。

[0017] 本发明的第十方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述色调剂颗粒具有2 $\mu$ m~10 $\mu$ m的体积平均粒径(D50v)。

[0018] 本发明的第十一方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述色调剂颗粒具有110~150的形状系数SF1。

[0019] 本发明的第十二方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述二氧化硅颗粒具有30nm~500nm的平均粒径。

[0020] 本发明的第十三方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述二氧化硅颗粒具有1.1~1.5的粒径分布指数。

[0021] 本发明的第十四方面提供如第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述二氧化硅颗粒通过以下方式获得:制备其中碱性催化剂包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液;将四烷氧基硅烷和碱性催化剂供给至所述碱性催化剂溶液,从而形成二氧化硅颗粒;将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物添加至含有所形成的二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中,从而使用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理;和对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒以疏水化剂进行表面处理。

[0022] 本发明的第十五方面提供如第十四方面所述的静电荷图像显影用色调剂,其中,所述二氧化硅颗粒通过以下方式获得:制备其中碱性催化剂以0.6摩尔/L~0.85摩尔/L的浓度包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液;向所述碱性催化剂溶液中以相对于所述醇为0.001摩尔/(摩尔·分钟)~0.01摩尔/(摩尔·分钟)的供给量供给四烷氧基硅烷,并以每分钟相对于所供给的每1摩尔所述四烷氧基硅烷的总供给量为0.1摩尔~0.4摩尔的量供给碱性催化剂,从而形成二氧化硅颗粒;将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物供给至含有所形成的二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中,从而使用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理;和对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒以疏水化剂进行表面处理。

[0023] 本发明的第十六方面提供一种静电荷图像显影剂,所述静电荷图像显影剂包含第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂。

[0024] 本发明的第十七方面提供一种色调剂盒,所述色调剂盒容纳第一方面所述的静电荷图像显影用色调剂,并可与图像形成设备分离。

[0025] 本发明的第十八方面提供一种处理盒,所述处理盒可与图像形成设备分离,所述处理盒包括显影单元,所述显影单元含有第十六方面所述的静电荷图像显影剂,并使用所述静电荷图像显影剂使形成于图像保持部件上的静电荷图像显影以形成色调剂图像。

[0026] 本发明的第十九方面提供一种图像形成设备,所述图像形成设备包括:图像保持部件;充电单元,所述充电单元对所述图像保持部件的表面充电;静电荷图像形成单元,所述静电荷图像形成单元在所述图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像;显影单元,所述显影单元含有第十六方面所述的静电荷图像显影剂,并使用所述静电荷图像显影

剂使形成于所述图像保持部件表面上的所述静电荷图像显影以形成色调剂图像;转印单元,所述转移单元将形成于所述图像保持部件表面上的色调剂图像转印至记录介质的表面上;和定影单元,所述定影单元将转印至所述记录介质表面上的所述色调剂图像定影。

[0027] 本发明的第二十方面提供一种图像形成方法,所述图像形成方法包括:对图像保持部件的表面充电,在所述图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像,使用第十六方面所述的静电荷图像显影剂使形成于所述图像保持部件表面上的所述静电荷图像显影以形成色调剂图像,将形成于所述图像保持部件表面上的所述色调剂图像转印至记录介质的表面上,并将转印至所述记录介质表面上的所述色调剂图像定影。

[0028] 根据本发明的第一和第三至第十四方面,与不使用具有表面层中满足以上范围的钛含量、满足以上范围的平均粒径和满足以上范围的粒径分布指数的二氧化硅颗粒作为外添剂的情形相比,获得了一种可抑制图像中出现白色空缺的静电荷图像显影用色调剂。

[0029] 根据本发明的第二和第十五方面,与二氧化硅颗粒不具有满足以上范围的平均圆度的情形相比,获得一种可抑制图像中出现白色空缺的静电荷图像显影用色调剂。

[0030] 根据本发明的第十六至第二十方面,与下述情形相比,可以提供转印效率优异并且可抑制图像中出现白色空缺的静电荷图像显影剂、色调剂盒、处理盒、图像形成设备和图像形成方法,在所述情形中,不使用包含作为外添剂的下述二氧化硅颗粒的静电荷图像显影用色调剂,所述二氧化硅颗粒具有表面层中满足以上范围的钛含量、满足以上范围的平均粒径和满足以上范围的粒径分布指数。

## 附图说明

[0031] 将基于以下附图对本发明的示例性实施方式进行详细描述,其中:

[0032] 图1是显示示例性实施方式的图像形成设备的实例的构造的示意图;和

[0033] 图2是显示示例性实施方式的处理盒的实例的构造的示意图。

## 具体实施方式

[0034] 下面将描述作为本发明的一个实例的示例性实施方式。

[0035] 静电荷图像显影用色调剂

[0036] 根据示例性实施方式的静电荷图像显影用色调剂(下文中称作“色调剂”)具有色调剂颗粒和特定二氧化硅颗粒。

[0037] 该特定二氧化硅颗粒具有在其表面层中为0.001重量%~10重量%的钛含量、30nm~500nm的平均二氧化硅粒径和1.1~1.5的粒径分布指数,并且二氧化硅颗粒的表面依次使用其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和疏水化剂进行了表面处理。

[0038] 通过上述构造,根据本示例性实施方式的色调剂可抑制图像中出现白色空缺。

[0039] 其原因尚不清楚,但认为出于以下原因。

[0040] 具有所述体积平均粒径和粒径分布指数的特定二氧化硅颗粒具有粒径适当并且粒径分布均一的特点。

[0041] 由于特定二氧化硅颗粒具有适当的粒径和均一的粒径分布,因此颗粒之间的附着小于具有宽粒径分布的颗粒组的情形,因而认为颗粒之间不容易发生摩擦。结果,认为该二氧化硅颗粒具有优异的流动性。因此,该特定二氧化硅颗粒被认为附着于色调剂颗粒的表

面而不存在不均匀的分布。

[0042] 由于特定二氧化硅颗粒具有适当的粒径并且其表面具有钛,从而其对于色调剂颗粒的亲合性比仅由二氧化硅构成的颗粒高,因此认为当特定二氧化硅颗粒附着于色调剂颗粒时,不容易发生在色调剂颗粒中的埋入和脱附。

[0043] 因此,认为根据本示例性实施方式的色调剂可抑制因脱附的特定二氧化硅颗粒单独转移至静电潜像保持部件而导致的图像中的白色空缺。

[0044] 另外,在根据本示例性实施方式的色调剂中,当二氧化硅颗粒的释放得到抑制时,抑制了二氧化硅颗粒的单独显影和保持在静电潜像保持部件上,因而静电潜像保持部件容易获得目标电位,结果认为图像浓度波动得到抑制。

[0045] 另外,在根据本示例性实施方式的色调剂中,由于特定二氧化硅颗粒的表面层适当地包含以上含量比例的对于色调剂颗粒具有高亲合性的钛,因此通过外添至色调剂颗粒而获得的结构被稳定化。特定二氧化硅颗粒的表面层中的钛保持带电而不降低电阻并且提高电荷交换性,结果认为即使当外添的特定二氧化硅颗粒的量增加时,显影性的降低(特别是,色调剂附着于非图像部分的“模糊”现象)也得到抑制。

[0046] 此外,除通过钛提高色调剂的电荷交换性之外,二氧化硅颗粒还具有适当的粒径,结果认为转印性得到提高。

[0047] 另外,在根据本示例性实施方式的色调剂中,由于特定二氧化硅颗粒适当地包含以上含量比例的钛,因此与仅由氧化硅形成的二氧化硅颗粒的情形相比吸湿性降低,即,即使当环境变化(例如,夏天代表的高温高湿环境与冬天代表的低温低湿环境之间的环境波动)时水分保持量的波动也得到降低,由此认为特性变化(显影性或转印性的变化)得到抑制。

[0048] 特别是,在根据本示例性实施方式的色调剂中,当特定二氧化硅颗粒不规则以致具有0.5~0.85的圆度时,认为当特定二氧化硅颗粒附着于色调剂颗粒时,与球形形状(平均圆度大于0.85的形状)的情形相比,不容易发生在色调剂颗粒中的埋入、滚动造成的不均匀分布和脱附,以及机械载荷造成的破坏。因此,图像中的白色空缺容易得到抑制。

[0049] 下面将详细描述色调剂的构造。

[0050] 色调剂被构造为包含色调剂颗粒和作为外添剂的二氧化硅颗粒。

[0051] 色调剂颗粒

[0052] 色调剂颗粒被构造为包含例如粘合剂树脂和必要的着色剂、防粘剂及其他添加剂。

[0053] 粘合剂树脂

[0054] 粘合剂树脂的实例包括乙烯基树脂,所述乙烯基树脂由如苯乙烯类(例如,苯乙烯、对氯苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯)、(甲基)丙烯酸酯类(例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯)、烯键式不饱和腈类(例如,丙烯腈和甲基丙烯腈)、乙烯基醚类(例如,乙烯基甲基醚和乙烯基异丁基醚)、乙烯基酮类(例如,乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮和乙烯基异丙基酮)和烯烃(例如,乙烯、丙烯和丁二烯)等单体的均聚物或者通过将上述单体中的两种以上组合而获得的共聚物形成。

[0055] 作为粘合剂树脂,也可以例举出非乙烯基树脂,如环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、纤维素树脂、聚醚树脂和改性松香、它们与上述乙烯基树脂的混合物或者通过将乙烯基单体与共存的这些非乙烯基树脂共聚而获得的接枝聚合物。

[0056] 这些粘合树脂可以单独使用,或者以其两种以上组合使用。

[0057] 聚酯树脂适合作为粘合剂树脂。

[0058] 可例举多元羧酸和多元醇的缩聚物作为聚酯树脂。作为聚酯树脂,可以使用市售产品或合成产品。

[0059] 多元羧酸的实例包括脂肪族二羧酸(例如,草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、琥珀酸、烯基琥珀酸、己二酸和癸二酸)、脂环族二羧酸(例如,环己二甲酸)、芳香族二羧酸(例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和萘二甲酸)、其酸酐或者其低级烷基酯(具有例如1~5个碳原子)。其中,例如,优选芳香族二羧酸作为多元羧酸。

[0060] 作为多元羧酸,可以将采用交联结构或支化结构的三元以上羧酸与二羧酸组合使用。三元以上羧酸的实例包括偏苯三酸、均苯四酸、其酸酐或者其低级烷基酯(具有例如1~5个碳原子)。

[0061] 这些多元羧酸可以单独使用,或者以其两种以上组合使用。

[0062] 多元醇的实例包括脂肪族二醇(例如,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇和新戊二醇)、脂环族二醇(例如,环己二醇、环己二甲醇和氢化双酚A)和芳香族二醇(例如,双酚A的氧化乙烯加合物和双酚A的氧化丙烯加合物)。在这些多元醇中,例如,优选脂肪族二醇和脂环族二醇、更优选芳香族二醇作为多元醇。

[0063] 作为多元醇,可以将采用交联结构或支化结构的三元以上醇与二醇组合使用。三元以上的多元醇的实例包括甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0064] 多元醇可以单独使用,或以其两种以上组合使用。

[0065] 聚酯树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为50℃~80℃,且更优选为50℃~65℃。

[0066] 玻璃化转变温度获自通过差示扫描量热法(DSC)获得的DSC曲线。更具体而言,玻璃化转变温度利用JIS K-1987的“塑料的转变温度的测试方法(testing methods for transition temperatures of plastics)”中获得玻璃化转变温度的方法中所述的“外推的玻璃化转变起始温度(extrapolated glass transition onset temperature)”而获得。

[0067] 聚酯树脂的重量平均分子量(Mw)优选为5000~1000000,且更优选为7000~500000。

[0068] 聚酯树脂的数量平均分子量(Mn)优选为2000~100000。

[0069] 聚酯树脂的分子量分布Mw/Mn优选为1.5~100,且更优选为2~60。

[0070] 重量平均分子量和数量平均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量。通过GPC进行的分子量测量使用由Tosoh Corporation制造的GPC HLC-8120作为测量装置,通过Tosoh Corporation制造的柱TSK gel Super HM-M(15cm)和THF溶剂来进行。由以上测量的结果,利用根据单分散聚苯乙烯标准样品而绘制的分子量校准曲线计算重量平均分子量和数量平均分子量。

[0071] 使用已知的制造方法制造聚酯树脂。其具体实例包括在设定为180℃~230℃的聚合温度、根据需要反应系统中减压同时除去缩合过程中产生的水或醇的情况下进行反应的方法。

[0072] 当原料的单体在反应温度下不溶解或不相容时,可以添加高沸点溶剂作为增溶剂来溶解单体。在此情形中,缩聚反应在馏除增溶剂的同时进行。当共聚反应中存在具有较差相容性的单体时,具有较差相容性的单体可以和拟与该单体缩聚的酸或醇缩合,然后与主要组分缩聚。

[0073] 相对于整个色调剂颗粒,粘合剂树脂的含量例如优选为40重量%~95重量%,更优选为50重量%~90重量%,进而更优选为60重量%~85重量%。

[0074] 着色剂

[0075] 着色剂的实例包括:各种颜料,如炭黑、铬黄、汉撒黄、联苯胺黄、苏染黄(thuren yellow)、喹啉黄、颜料黄、永久橙GTR、吡唑啉酮橙、巴尔干橙、值守早期红(watch young red)、永久红、亮洋红3B、亮洋红6B、杜邦油红、吡唑啉酮红、立索尔红、若丹明B色淀、湖红C、颜料红、玫瑰红、苯胺蓝、群青、中铝(chalco)油蓝、亚甲蓝氯化物、酞菁蓝、颜料蓝、酞菁绿和孔雀石绿草酸盐;和各种染料,如吡啶染料、咕吨染料、偶氮染料、苯醌染料、吡嗪染料、蒽醌染料、硫蒽染料、二噁嗪染料、噻嗪染料、偶氮甲碱染料、靛蓝染料、酞菁染料、苯胺黑染料、聚甲炔染料、三苯甲烷染料、二苯基甲烷染料和噻唑染料。

[0076] 着色剂可以单独使用,或以其两种以上组合使用。

[0077] 根据需要,着色剂可以经表面处理,或者与分散剂组合使用。可以组合使用多种着色剂。

[0078] 相对于整个色调剂颗粒,着色剂的含量例如优选为1重量%~30重量%,且更优选为3重量%~15重量%。

[0079] 防粘剂

[0080] 防粘剂的实例包括:烃蜡;天然蜡,如巴西棕榈蜡、米糠蜡和小烛树蜡;合成或矿物/石油蜡,如褐煤蜡;和酯蜡,如脂肪酸酯和褐煤酸酯。防粘剂并不限于这些实例。

[0081] 防粘剂的熔点优选为50℃~110℃,且更优选为60℃~100℃。

[0082] 熔点获自DSC曲线,所述DSC曲线利用JIS K-1987的“塑料的转变温度的测试方法(testing methods for transition temperatures of plastics)”中获得玻璃化转变温度的方法中所述的“熔融峰温度(melting peak temperature)”通过差示扫描量热法(DSC)获得。

[0083] 相对于整个色调剂颗粒,防粘剂的含量例如优选为1重量%~20重量%,且更优选为5重量%~15重量%。

[0084] 其他添加剂

[0085] 其他添加剂的实例包括已知的添加剂,如磁性材料、电荷控制剂和无机粉末。色调剂颗粒包含这些添加剂作为内添剂。

[0086] 色调剂颗粒的特性

[0087] 色调剂颗粒可以具有单层结构或者由芯(芯颗粒)和涂布在芯上的涂层(壳层)构成的所谓的芯-壳结构。

[0088] 此处,具有芯-壳结构的色调剂颗粒可以由例如下述芯和涂层构成,所述芯被构造为包含粘合剂树脂和必要时的如着色剂和防粘剂等其他添加剂,所述涂层被构造为包含粘合剂树脂。

[0089] 色调剂颗粒的体积平均粒径(D50v)优选为2μm~10μm,且更优选为4μm~8μm。

[0090] 色调剂颗粒的各种平均粒径和各种粒径分布指数使用Coulter Multisizer II (由Beckman Coulter, Inc. 制造) 和作为电解液的ISOTON-II (由Beckman Coulter, Inc. 制造) 来测量。

[0091] 在测量中, 将0.5mg~50mg测量样品添加于2ml作为分散剂的5%表面活性剂水溶液 (优选烷基苯磺酸钠) 中。将所获得的材料添加至100ml~150ml该电解液中。

[0092] 使用超声分散器对其中悬浮有样品的电解液进行分散处理1分钟, 并利用孔径为100 $\mu$ m的孔通过Coulter Multisizer II测量粒径为2 $\mu$ m~60 $\mu$ m的颗粒的粒径分布。取50000个颗粒作为样品。

[0093] 在基于所测得的粒径分布而分开的粒径范围 (区段) 的基础上, 从最小直径侧开始绘制关于体积和数量的累积分布。将累积百分比为16%时的粒径定义为对应于体积粒径D16v和数量粒径D16p的粒径, 而将累积百分比为50%时的粒径定义为对应于体积平均粒径D50v和累积数量平均粒径D50p的粒径。此外, 将累积百分比为84%时的粒径定义为对应于体积粒径D84v和数量粒径D84p的粒径。

[0094] 利用这些, 将体积平均粒径分布指数 (GSDv) 计算为  $(D84v/D16v)^{1/2}$ , 而将数量平均粒径分布指数 (GSDp) 计算为  $(D84p/D16p)^{1/2}$ 。

[0095] 色调剂颗粒的形状系数SF1优选为110~150, 且更优选为120~140。

[0096] 形状系数SF1利用以下表达式获得。

[0097] 表达式:  $SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100$

[0098] 在以上表达式中, ML表示色调剂颗粒的绝对最大长度, A表示色调剂颗粒的投影面积。

[0099] 具体而言, 形状系数SF1主要通过使用图像分析仪分析显微照片或扫描电子显微镜 (SEM) 照片来进行数字转换, 并进行如下计算。即, 将涂敷于载玻片表面上的颗粒的光学显微镜照片通过数码相机输入图像分析仪Luzex中以获得100个颗粒的最大长度和投影面积, 使用以上表达式计算SF1的值, 并获得其均值。

[0100] 外添剂

[0101] 特定二氧化硅颗粒作为外添剂使用。

[0102] 特定二氧化硅颗粒

[0103] 特定二氧化硅颗粒是由氧化硅 (二氧化硅) 形成并且使用钛化合物进行了表面处理的颗粒, 即, 与二氧化硅颗粒的中心部分中相比在表面层中存在更大量钛的颗粒。

[0104] 特定二氧化钛颗粒的表面层的钛含量比例为0.001重量%~10重量% (优选为0.005重量%~2重量%, 且更优选为0.01重量%~1重量%)。

[0105] 当钛含量比例小于以上范围时, 特定二氧化硅颗粒从色调剂颗粒上脱附, 并且特定二氧化硅颗粒的特性随环境波动而变化。

[0106] 另一方面, 当钛含量比例大于以上范围时, 钛化合物 (特别是, 四烷氧基钛) 在特定二氧化硅颗粒的制备中剧烈反应, 结果产生大量粗粉末, 或者粒径分布和形状发生劣化, 从而无法获得目标粒径。特别是, 当机械载荷施加于二氧化硅颗粒时, 二氧化硅颗粒容易损耗, 由此难以提高流动保持性。

[0107] 此处, 特定二氧化硅颗粒的表面层是指深度为5nm以下的指颗粒表面内部区域。

[0108] 特定二氧化硅颗粒的表面层的钛含量比例是以如下方式测得的值。

[0109] 该值在以10mV的加速电压对二氧化硅颗粒进行离子蚀刻30秒之后通过X射线光电子能谱所进行的元素分析而获得。X射线光电子能谱(XPS)在加速电压为20kv、电流值为10mA、Ar气氛、加速电压为 $400 \pm 10$ V和真空度为 $(3 \pm 1) \times 10^{-2}$ Pa的条件下使用JPS9000MX(由JEOL Ltd.制造)进行。根据所获得的元素量,使用以下表达式获得该值: $100 \times \text{钛量} / (\text{硅量} + \text{钛量})$ 。

[0110] 平均粒径

[0111] 特定二氧化硅颗粒的平均粒径可以为30nm~500nm,优选为60nm~500nm,更优选为100nm~350nm,进而更优选为100nm~250nm。

[0112] 平均粒径为特定二氧化硅颗粒的一次颗粒的体积平均粒径。

[0113] 当特定二氧化硅颗粒的平均粒径小于30nm时,特定二氧化硅颗粒的形状容易地改变为球形形状,特定二氧化硅颗粒的平均圆度难以成为0.50~0.85。由此,即使当特定二氧化硅颗粒不规则时,也难以抑制特定二氧化硅颗粒埋入色调剂颗粒中,由此难以实现色调剂颗粒的流动保持性。

[0114] 另一方面,在特定二氧化硅颗粒的平均粒径大于500nm的情形中,当机械载荷施加于二氧化硅颗粒时,二氧化硅颗粒容易损耗,由此难以实现色调剂颗粒的流动保持性。

[0115] 特定二氧化硅颗粒的平均粒径是指通过使用扫描电子显微镜(SEM)装置观察100个将特定二氧化硅颗粒外添至色调剂颗粒之后的一次颗粒并分析一次颗粒的照片而获得的当量圆直径累积频率中的50%-直径(D50v)。

[0116] 粒径分布指数

[0117] 特定二氧化硅颗粒的粒径分布指数可以为1.1~1.5,且优选为1.25~1.40。

[0118] 粒径分布指数是特定二氧化硅颗粒的一次颗粒的粒径分布指数。

[0119] 特定二氧化硅颗粒的粒径分布指数小于1.1的二氧化硅颗粒难以制造。

[0120] 另一方面,当特定二氧化硅颗粒的粒径分布指数大于1.5时,对于色调剂颗粒的分散性因产生粗颗粒和粒径变化而劣化,并且机械载荷所损耗的颗粒量随粗颗粒量的增加而增加。因此,难以实现色调剂颗粒的流动保持性。

[0121] 特定二氧化硅颗粒的粒径分布指数是指在通过使用SEM装置观察100个将特定二氧化硅颗粒外添至色调剂颗粒之后的一次颗粒并分析一次颗粒的照片而获得的当量圆直径累积频率中,用84%-直径除以16%-直径获得的值的平方根。

[0122] 平均圆度

[0123] 特定二氧化硅颗粒的平均圆度可以为例如0.5~0.85,且优选为0.6~0.8。

[0124] 平均圆度是特定二氧化硅颗粒的一次颗粒的平均圆度。

[0125] 当特定二氧化硅颗粒的平均圆度小于0.5时,特定二氧化硅颗粒具有球形形状,所述球形形状具有高纵横比,由此,当机械载荷施加于二氧化硅颗粒时,出现应力集中并且颗粒容易损耗。因此,有时将难以实现色调剂颗粒的流动保持性。

[0126] 另一方面,当特定二氧化硅颗粒的平均圆度大于0.85时,特定二氧化硅颗粒的形状接近球形形状。因此,特定二氧化硅颗粒因与色调剂颗粒混合时搅拌的机械载荷而不均匀地附着,或者在经过一段时间的存储后不均匀地附着,由此对于色调剂颗粒的分散性劣化。另外,有时特定二氧化硅颗粒容易与色调剂颗粒脱附。

[0127] 通过使用SEM装置观察特定二氧化硅颗粒外添至色调剂颗粒之后的一次颗粒,并

对获得的一次颗粒的图像进行分析,以利用以下表达式计算特定二氧化硅颗粒圆度“100/SF2”。

[0128] 表达式:圆度  $(100/SF2) = 4\pi \times (AI^2)$

[0129] 在该表达式中,I表示图像中一次颗粒的周长,A表示一次颗粒的投影面积。

[0130] 特定二氧化硅颗粒的平均圆度作为通过上述图像分析获得的100个一次颗粒的当量圆直径的累积频率中的50%-圆度而获得。

[0131] 特定二氧化硅颗粒制造方法

[0132] 特定二氧化硅颗粒制造方法是获得特定二氧化硅颗粒的制造方法,具体如下。

[0133] 特定二氧化硅颗粒制造方法包括以下步骤:制备其中碱性催化剂包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液;通过将四烷氧基硅烷和碱性催化剂供给至所述碱性催化剂而形成二氧化硅颗粒;通过将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物添加至所述含有所形成的二氧化硅颗粒的碱性催化剂溶液而使用钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理;和使用疏水化剂对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒进行表面处理(下文中称作“疏水化处理”)。

[0134] 即,特定二氧化硅颗粒制造方法是包括下述步骤的获得特定二氧化硅颗粒的方法:将其中钛化合物被醇稀释的醇稀释溶液供给至含有通过溶胶凝胶法形成的二氧化硅颗粒的溶液,以使用钛化合物对二氧化硅颗粒进行表面处理;和使用疏水化剂对使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒的表面进行疏水化处理。

[0135] 在特定二氧化硅颗粒制造方法中,具有上述特性的特定二氧化硅颗粒通过上述方法而获得。其原因尚不清楚,但认为原因在于在使用钛化合物的表面处理中,由于使用的不是单独的钛化合物,而是其中钛化合物为醇所稀释的醇稀释溶液,因此钛化合物比较均一地反应而不是在特定区域中反应,由此凝集的发生得到抑制,并且由此形成具有上述目标粒径和粒径分布的特定二氧化硅颗粒。

[0136] 此处,在特定二氧化硅颗粒制造方法中,用于形成二氧化硅颗粒的溶胶凝胶法不受特别限制,采用的是已知的方法。

[0137] 另一方面,可以采用以下方法,以在特定二氧化硅颗粒中获得特别不规则的二氧化硅颗粒。

[0138] 下文中,制造不规则二氧化硅颗粒的方法将被称作“特定二氧化硅颗粒制造方法”,并将得到描述。

[0139] 特定二氧化硅颗粒制造方法是下述制造不规则特定二氧化硅颗粒的方法,所述方法包括以下步骤:制备碱性催化剂以0.6摩尔/L~0.85摩尔/L的浓度包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液;向所述碱性催化剂溶液以相对于所述醇为0.001摩尔/(摩尔·分钟)~0.01摩尔/(摩尔·分钟)的供给量供给四烷氧基硅烷,并以每分钟相对于所供给的每1摩尔所述四烷氧基硅烷的总供给量为0.1摩尔~0.4摩尔的量供给碱性催化剂,从而形成二氧化硅颗粒;将其中有机基团与钛原子经由氧原子连接的钛化合物和醇的混合物供给至含有所形成的二氧化硅颗粒的所述碱性催化剂溶液中,从而使用所述钛化合物对所述二氧化硅颗粒进行表面处理;和通过疏水化剂对使用所述钛化合物进行了表面处理的所述二氧化硅颗粒进行疏水化。

[0140] 即,特定二氧化硅颗粒制造方法是下述获得特定二氧化硅颗粒的方法,其中,在作

为原料的四烷氧基硅烷和作为催化剂的碱性催化剂在以上浓度在含有碱性催化剂的醇的存在下被分开供给从而使二者之间的上述关系得到满足的同时,四烷氧基硅烷反应以形成二氧化硅颗粒,然后将钛化合物和醇的混合物添加至含有形成于其中的二氧化硅颗粒的溶液以使用钛化合物对二氧化硅颗粒进行表面处理,然后使用疏水化剂对使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒进行疏水化处理。

[0141] 在特定二氧化硅颗粒制造方法中,不规则特定二氧化硅颗粒通过上述方法而获得,仅存在少量粗聚集体。其原因尚不清楚,但认为如下。

[0142] 首先,当碱性催化剂包含于含醇溶剂中的碱性催化剂溶液得到制备并且四烷氧基硅烷和碱性催化剂被供给至所述溶液时,供给至所述碱性催化剂溶液的四烷氧基硅烷反应并形成芯颗粒。此时,当碱性催化剂溶液中碱性催化剂浓度在以上范围内时,认为如二次凝集体等粗凝集体的形成得到抑制并且形成不规则芯颗粒。其原因被认为在于,碱性催化剂配位在所形成的芯颗粒的表面上并引起催化作用从而有助于芯颗粒的形状和分散稳定性,而当碱性催化剂的量在以上范围内时,碱性催化剂不均一地覆盖在芯颗粒的表面上(即,碱性催化剂不均匀地附着于芯颗粒的表面),由此芯颗粒的分散稳定性得到保持,但芯颗粒的表面张力和化学亲合性发生局部偏移并形成不规则芯颗粒。

[0143] 另外,当四烷氧基硅烷和碱性催化剂被连续供给时,所形成的芯颗粒因四烷氧基硅烷的反应而生长,并获得二氧化硅颗粒。

[0144] 认为通过在保持其供给量满足上述二者之间的关系的同时供给四烷氧基硅烷和碱性催化剂,如二次凝集体等粗凝集体的形成得到抑制,不规则芯颗粒在其不规则形状得到保持的同时得到生长,结果形成了不规则二氧化硅颗粒。其原因被认为在于,通过满足四烷氧基硅烷与碱性催化剂之间的上述关系,芯颗粒的分散得到保持,并且芯颗粒表面的张力和化学亲合性的局部偏移得到保持,由此芯颗粒在保持不规则形状的同时得到生长。

[0145] 此处,认为四烷氧基硅烷的供给量与二氧化硅颗粒的粒径分布和圆度有关。认为通过将四烷氧基硅烷的供给量调整至相对于醇为0.001摩尔/(摩尔·分钟)至0.01摩尔/(摩尔·分钟),滴落的四烷氧基硅烷与芯颗粒之间接触的概率得到降低,由此四烷氧基硅烷在四烷氧基硅烷之间反应之前被均匀地供给至芯颗粒。因此,认为四烷氧基硅烷可以与细颗粒反应而不发生偏移。结果,认为颗粒生长的变化得到抑制,并且可以制造具有窄分布宽度的二氧化硅颗粒。

[0146] 认为二氧化硅颗粒的平均粒径取决于四烷氧基硅烷的总供给量。

[0147] 另外,对以此方式获得的二氧化硅颗粒依次进行使用钛化合物的表面处理和使用疏水化剂的表面处理。

[0148] 由以上描述,在特定二氧化硅颗粒制造方法中,认为获得了不规则特定二氧化硅颗粒。

[0149] 另外,在特定二氧化硅颗粒制造方法中,由于认为不规则芯颗粒在保持其不规则形状的同时形成和生长并且由此形成二氧化硅颗粒,因此认为获得了关于机械载荷具有高形状稳定性的不规则特定二氧化硅颗粒。

[0150] 另外,在特定二氧化硅颗粒制造方法中,由于认为所形成的不规则芯颗粒在保持不规则形状的同时生长并且由此获得二氧化硅颗粒,因此认为获得了对于机械载荷具有强耐受性并由此不容易破损的特定二氧化硅颗粒。

[0151] 另外,在特定二氧化硅颗粒制造方法中,由于颗粒通过将四烷氧基硅烷和碱性催化剂供给至碱性催化剂溶液并使四烷氧基硅烷反应而形成,因此与通过常规溶胶凝胶法制造不规则二氧化硅颗粒的情形相比,拟使用的总碱性催化剂量得到降低,结果,碱性催化剂去除步骤的省略也得到实现。在将特定二氧化硅颗粒应用于要求高纯度的产品时这是特别有利的。

[0152] 首先,将描述碱性催化剂溶液制备步骤。

[0153] 在碱性催化剂溶液制备步骤中,制备含醇溶剂,并向其添加碱性催化剂以制备碱性催化剂溶液。

[0154] 含醇溶剂可以是单一的醇溶剂,或者是根据需要进行与其他溶剂的混合溶剂,所述另一溶剂例如为水;酮,如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮;溶纤剂,如甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂和乙酸溶纤剂;和醚,如二噁烷和四氢呋喃。在混合溶剂的情形中,醇相对于其他溶剂的量可以为80重量%以上,且优选为90重量%以上。

[0155] 醇的实例包括如甲醇和乙醇等低级醇。

[0156] 碱性催化剂为促进四烷氧基硅烷反应(水解反应、缩合反应)的催化剂,其实例包括碱催化剂,如氨、脲、单胺和季铵盐,特别是优选氨。

[0157] 碱性催化剂的浓度(含量)可以为0.6摩尔/L~0.85摩尔/L,优选为0.63摩尔/L~0.78摩尔/L,更优选为0.66摩尔/L~0.75摩尔/L。

[0158] 当碱性催化剂的浓度小于0.6摩尔/L时,在所形成的芯颗粒的生长过程中芯颗粒的分散性变得不稳定,由此形成如二次凝集体等粗凝集体或发生凝胶化,因此有时粒径分布劣化。

[0159] 另一方面,当碱性催化剂的浓度大于0.85摩尔/L时,所形成的芯颗粒的稳定性过度增加,由此形成完全球形的芯颗粒,不会获得平均圆度为0.85以下的不规则芯颗粒。结果,不会获得不规则二氧化硅颗粒。

[0160] 碱性催化剂的浓度是相对于醇催化剂溶液(碱性催化剂+含醇溶剂)的浓度。

[0161] 接下来,将描述颗粒形成步骤。

[0162] 颗粒形成步骤是下述步骤,其中,四烷氧基硅烷和碱性催化剂被供给至碱性催化剂溶液,并且四烷氧基硅烷在碱性催化剂溶液中反应(水解反应、缩合反应)以形成二氧化硅颗粒。

[0163] 在颗粒形成步骤中,在供给四烷氧基硅烷的初始阶段因四烷氧基硅烷反应而形成芯颗粒(芯颗粒形成阶段),然后通过芯颗粒的生长而形成二氧化硅颗粒(芯颗粒生长阶段)。

[0164] 此处,四烷氧基硅烷的实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷。从反应速率的控制性和所获得的特定二氧化硅颗粒的形状、粒径及粒径分布等方面考虑,可以优选使用四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

[0165] 相对于碱性催化剂溶液中的醇,四烷氧基硅烷的供给量为0.001摩尔/(摩尔·分钟)~0.01摩尔/(摩尔·分钟),优选为0.002摩尔/(摩尔·分钟)~0.009摩尔/(摩尔·分钟),且更优选为0.003摩尔/(摩尔·分钟)~0.008摩尔/(摩尔·分钟)。这意味着相对于制备碱性催化剂的步骤中所使用的1摩尔醇以每分钟0.001摩尔~0.01摩尔的供给量供给四烷氧基硅烷。

[0166] 虽然特定二氧化硅颗粒的粒径取决于四烷氧基硅烷的种类和反应条件,但是当将颗粒形成反应中使用的四烷氧基硅烷的总供给量调整至相对于1L二氧化硅颗粒分散液例如为1.08摩尔以上时,获得粒径为100nm以上的一次粒径,而当将四烷氧基硅烷的总供给量调整至相对于1L二氧化硅颗粒分散液为5.49摩尔以下时,获得粒径为500nm以下的一次粒径。

[0167] 当四烷氧基硅烷的供给量小于0.001摩尔/(摩尔·分钟)时,滴落的四烷氧基硅烷与芯颗粒之间接触的概率降低。但是,在滴落总供给量的四烷氧基硅烷结束之前需要很长的时间,生产效率劣化。

[0168] 认为当四烷氧基硅烷的供给量为0.01摩尔/(摩尔·分钟)以上时,在滴落的四烷氧基硅烷与芯颗粒反应之前,会发生四烷氧基硅烷之间的反应。因此,四烷氧基至芯颗粒的不均匀供给加剧,并引起芯颗粒的形成的变化,由此增加平均粒径和形状分布的分布宽度。

[0169] 同时,上述实例系作为供给至碱性催化剂溶液的碱性催化剂而举出。拟供给的碱性催化剂可以与预先包含于碱性催化剂溶液中的碱性催化剂系同一种类或不同种类,但优选使用同一种类。

[0170] 相对于每分钟供给的总供给量为1摩尔的四烷氧基硅烷,碱性催化剂的供给量为0.1摩尔~0.4摩尔,优选为0.14摩尔~0.35摩尔,且更优选为0.18摩尔~0.30摩尔。

[0171] 当碱性催化剂的供给量小于0.1摩尔时,在所形成的芯颗粒的生长过程中芯颗粒的分散性变得不稳定,由此形成如二次凝集体等粗凝集体或发生凝胶化,因此有时粒径分布劣化。

[0172] 另一方面,当碱性催化剂的供给量大于0.4摩尔时,所形成的芯颗粒的稳定性过度提高,由此即使当芯颗粒形成阶段中形成不规则芯颗粒时,芯颗粒也会在芯颗粒生长阶段中生长为球形形状,而不会获得不规则二氧化硅颗粒。

[0173] 此处,在颗粒形成步骤中,四烷氧基硅烷和碱性催化剂被供给至碱性催化剂溶液,但此供给方法可以是连续供给法或间歇式供给法。

[0174] 另外,在颗粒形成步骤中,碱性催化剂溶液中的温度(供给时的温度)可以为例如5℃~50℃,且优选为15℃~40℃。

[0175] 接下来,将描述使用钛化合物的表面处理步骤。

[0176] 表面处理步骤是通过将钛化合物和醇的混合物供给至含有通过上述步骤形成的二氧化硅颗粒的碱性催化剂溶液而使用钛化合物对二氧化硅颗粒进行表面处理的步骤。

[0177] 具体而言,例如,通过使钛化合物的有机基团(例如,烷氧基)与二氧化硅颗粒表面的硅烷醇基团反应而使用钛化合物对二氧化硅颗粒进行表面处理。

[0178] 此处,钛化合物是其中钛原子通过氧连接于有机基团的金属化合物,其实例包括醇盐(例如,甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐和叔丁醇盐)、螯合物或酰化物(例如, $\beta$ -二酮,如乙酰丙酮; $\beta$ -酮酯,如乙酰乙酸乙酯;胺,如三乙醇胺;和羧酸,如乙酸、丁酸、乳酸和柠檬酸)的钛化合物。

[0179] 但是,从反应速率的控制性和所获得的特定二氧化硅颗粒的形状、粒径及粒径分布等方面考虑,钛化合物可以优选为具有一个或多个(优选两个以上)烷氧基的钛化合物。即,钛化合物可以优选是其中一个或多个(优选两个以上)烷氧基(通过氧连接于钛原子的烷基)连接于钛原子的钛化合物。

[0180] 烷氧基的碳原子数可以为8以下,且从反应速率的控制性和所获得的特定二氧化硅颗粒的形状、粒径和粒径分布等方面考虑,优选为3~8。

[0181] 钛化合物的具体实例包括四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四叔丁氧基钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、二异丙氧基双(三乙醇胺)钛、二异丙氧基二乙酸钛和二异丙氧基二丙酸钛。

[0182] 醇的实例包括具有1~6个碳原子(优选1~4个碳原子)的醇,其具体实例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇和环己醇。

[0183] 特别是,从钛化合物的反应速率的控制性和所获得的特定二氧化硅颗粒的形状、粒径和粒径分布等方面考虑,醇可以优选为具有比钛化合物的烷氧基少的碳原子数的醇(具体而言,例如,碳原子数之差为1~4)。

[0184] 醇可以与包含于碱性催化剂溶液中的醇系同一种类或不同种类。

[0185] 在钛化合物和醇的混合物中,相对于醇,钛化合物的浓度可以为0.1重量%~5重量%,且优选为0.5重量%~2重量%。

[0186] 可以优选钛化合物和醇的混合物,使得例如钛化合物与二氧化硅颗粒的比例为1重量%~10重量%。

[0187] 当混合物的供给量在以上范围内时,钛化合物的反应速率得到控制,凝胶化容易得到抑制,并且容易获得特定二氧化硅颗粒的目标钛含量比例、形状、粒径和粒径分布。

[0188] 使用钛化合物对二氧化硅颗粒进行表面处理的条件不受特别限制。例如,表面处理可通过在搅拌下于25℃~90℃的温度使钛化合物反应来进行。

[0189] 通过以上步骤获得了使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒。

[0190] 在此状态下,二氧化硅颗粒以分散液的状态获得,但该过程可以以下述状态继续进行疏水化处理,在所述状态中二氧化硅颗粒仍处于二氧化硅颗粒分散液的状态,或者在所述状态中通过除去溶剂而使二氧化硅颗粒变为粉末。

[0191] 当该过程以二氧化硅颗粒处于二氧化硅颗粒分散液的状态的状态继续进行疏水化处理时,根据需要,可以通过使用水或醇稀释或者浓缩来调整特定二氧化硅颗粒的固体成分的浓度。此外,二氧化硅颗粒分散液可以在使用如其他醇、酯和酮等水性有机溶剂进行溶剂置换之后使用。

[0192] 另一方面,当该过程以二氧化硅颗粒变为粉末的状态继续进行疏水化处理时,需要从二氧化硅颗粒分散液中除去溶剂。作为溶剂去除方法,可以举出已知方法,例如,1)下述方法,所述方法包括:通过过滤、离心分离、蒸馏等除去溶剂;并使用真空干燥器或盘式干燥器等干燥,和2)使用流化床干燥器或喷雾干燥器等直接干燥浆料的方法。干燥温度不受特别限制,优选为200℃以下。当干燥温度高于200℃时,一次粒径容易因残留在特定二氧化硅颗粒表面上的硅烷醇的缩合而彼此连接,或者容易产生粗颗粒。

[0193] 根据需要,可以研磨或筛分经干燥的二氧化硅颗粒以除去粗颗粒或凝集体。研磨方法不受特别限制,可利用例如喷磨机、振动磨机、球磨机或棒磨机等干燥粉碎机来执行。筛分方法通过如振动筛或风力分级器等已知设备来执行。

[0194] 接下来,将描述使用疏水化剂的表面处理步骤。

[0195] 在疏水化步骤中,使用疏水化剂对通过上述步骤使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒进行疏水化处理。

[0196] 疏水化剂的实例包括已知的具有烷基(例如,甲基、乙基、丙基和丁基)的有机硅化合物,其具体实例包括硅氮烷化合物(例如,硅烷化合物,如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷和三甲基甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷和四甲基二硅氮烷)。作为疏水化剂,可以使用一种或两种以上。

[0197] 在这些疏水化剂中,优选的是具有三甲基的有机硅化合物,如三甲基三甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷。

[0198] 所使用的疏水化剂的量不受特别限制。但是,为获得疏水化的效果,相对于二氧化硅颗粒,该量例如为1重量%~100重量%,且优选为5重量%~80重量%。

[0199] 获得使用疏水化剂进行疏水化处理的特定二氧化硅颗粒分散液的方法的实例包括下述获得特定二氧化硅颗粒分散液的方法,其中,将所需量疏水化剂添加至使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒分散液以在搅拌下于30℃~80℃的温度进行反应,从而对二氧化硅颗粒进行疏水化处理。当反应温度低于30℃时,疏水反应不容易进行,而当反应温度高于80℃时,会因疏水化剂自缩合而容易发生二氧化硅颗粒的分散液或凝集体的凝胶化。

[0200] 获得粉末状特定二氧化硅颗粒的方法的实例包括:下述方法,其中,使用上述方法获得特定二氧化硅颗粒分散液,然后将其使用上述方法干燥,由此获得粉末状特定二氧化硅颗粒;下述方法,其中,通过干燥使用钛化合物进行了表面处理的二氧化硅颗粒分散液而获得粉末状二氧化硅颗粒,然后对其添加疏水化剂以进行疏水化处理,由此获得粉末状特定二氧化硅颗粒;和下述方法,其中,通过进行疏水化处理一次而获得特定二氧化硅颗粒分散液,然后将其干燥以获得粉末状特定二氧化硅颗粒,然后对其添加疏水化剂以进行疏水化处理,由此获得粉末状特定二氧化硅颗粒。

[0201] 此处,对粉末状二氧化硅颗粒进行疏水化处理的方法的实例包括:下述方法,其中,在如亨舍尔混合器或流化床等处理罐中搅拌粉末状二氧化硅颗粒,对其添加疏水化剂,并加热该处理罐的内部以使疏水化剂气化,由此与粉末状二氧化硅颗粒表面上的硅烷醇基团进行反应。处理温度不受特别限制,可以为例如80℃~300℃,且优选为120℃~200℃。

[0202] 相对于100重量份色调剂颗粒,上述二氧化硅颗粒作为外添剂以优选为0.5重量份~5.0重量份、更优选为0.7重量份~4.0重量份、进而更优选为0.9重量份~3.5重量份的量添加。

[0203] 色调剂制造方法

[0204] 接下来,将描述根据本示例性实施方式的制造色调剂的方法。

[0205] 在制造色调剂颗粒之后将外添剂外添至色调剂颗粒,从而获得根据本示例性实施方式的颜色剂。

[0206] 色调剂颗粒可以使用干式制造法(例如,捏合粉碎法)和湿式制造法(例如,凝集聚结法、悬浮聚合法和溶解悬浮法)中的任一种来制造。色调剂制造方法不特别限于这些制造方法,可以采用已知的制造方法。

[0207] 其中,优选通过凝集聚结法获得色调剂颗粒。

[0208] 具体而言,例如,当通过凝集聚结法制造色调剂颗粒时,通过以下步骤制造色调剂颗粒:制备树脂颗粒作为粘合剂树脂分散于其中的树脂颗粒分散液(树脂颗粒分散液制备步骤);使树脂颗粒(根据需要,可以有其他颗粒)在树脂颗粒分散液中(根据需要,可以在与

其他颗粒分散液混合之后的分散液中)凝集以形成凝集颗粒(凝集颗粒形成步骤);和加热凝集颗粒分散于其中的凝集颗粒分散液以使凝集颗粒聚结,由此形成色调剂颗粒(聚结步骤)。

[0209] 下面将详细描述各步骤。

[0210] 在以下描述中,将描述获得包含着色剂和防粘剂的色调剂颗粒的方法。但是,着色剂和防粘剂可以根据需要而使用。也可以使用着色剂和防粘剂以外的添加剂。

[0211] 树脂颗粒分散液制备步骤

[0212] 首先,例如,制备着色剂颗粒分散于其中的着色剂颗粒分散液,和防粘剂颗粒分散于其中的防粘剂分散液,以及树脂颗粒作为粘合剂树脂分散于其中的树脂颗粒分散液。

[0213] 此处,树脂颗粒分散液通过例如利用表面活性剂将树脂颗粒分散在分散介质中而制备。

[0214] 用于树脂颗粒分散液的分散介质的实例包括水性介质。

[0215] 水性介质的实例包括如蒸馏水和离子交换水等水和醇。它们可以单独使用,或者以其两种以上组合使用。

[0216] 表面活性剂的实例包括:阴离子表面活性剂,如硫酸盐类、磺酸盐类、磷酸盐类和皂类阴离子表面活性剂;阳离子表面活性剂,如胺盐类和季铵盐类阳离子表面活性剂;和非离子表面活性剂,如聚乙二醇类、烷基酚氧化乙烯加合物类和多元醇类非离子表面活性剂。其中,特别优选的是阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。非离子表面活性剂可以与阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂组合使用。

[0217] 表面活性剂可以单独使用,或以其两种以上组合使用。

[0218] 关于树脂颗粒分散液,作为将树脂颗粒分散于分散介质中的方法,例如可以举出利用例如旋转剪切型均化器、具有介质的球磨机、砂磨机和戴诺磨的常用分散方法。取决于树脂颗粒的种类,可以使用例如转相乳化法将树脂颗粒分散在树脂颗粒分散液中。

[0219] 转相乳化法包括:将拟分散的树脂溶解在该树脂可溶于其中的疏水性有机溶剂中;通过向有机连续相(O相)添加碱来进行中和;通过添加水性介质(W相)使树脂由W/O转变至O/W(所谓的转相)以形成非连续相以形成非连续相,由此将树脂作为颗粒分散在水性介质中。

[0220] 分散在树脂颗粒分散液中的树脂颗粒的体积平均粒径例如优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.08\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ ,进而更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ 。

[0221] 关于树脂颗粒的体积平均粒径,利用通过使用激光衍射型粒径分布测量装置(例如,由Horiba,Ltd.LA-700制造)测量获得的粒径分布,关于划分的粒径范围(区段),从最小直径侧开始绘制关于体积的累积分布,并测量累积百分比相对于所有颗粒为50%时的粒径来作为体积平均粒径D50p。其他分散液中的颗粒的体积平均粒径也以同样方式测量。

[0222] 包含于树脂颗粒分散液中的树脂颗粒的含量例如优选为5重量%~50重量%,且更优选为10重量%~40重量%。

[0223] 例如,着色剂分散液和防粘剂分散液也以与树脂颗粒分散液的情形中相同的方式制备。即,树脂颗粒分散液中的颗粒与分散于着色剂分散液中的着色剂颗粒和分散于防粘剂分散液中的防粘剂颗粒在体积平均粒径、分散介质、分散方法和颗粒含量方面是相同的。

[0224] 凝集颗粒形成步骤

[0225] 接下来,将着色剂颗粒分散液和防粘剂分散液与树脂颗粒分散液混合。

[0226] 使树脂颗粒、着色剂颗粒和防粘剂颗粒在混合分散液中异质地凝集,以形成包含树脂颗粒、着色剂颗粒和防粘剂颗粒的直径接近目标色调剂粒径的凝集颗粒。

[0227] 具体而言,例如,将凝集剂添加至混合分散液中,并将混合分散液的pH调节至酸性(例如,pH为2~5)。根据需要,添加分散稳定剂。然后,在树脂颗粒的玻璃化转变温度加热该混合分散液(具体而言,例如,比树脂颗粒的玻璃化转变温度低30℃的温度~比玻璃化转变温度低10℃的温度),以使分散在混合分散液中的颗粒凝集,由此形成凝集颗粒。

[0228] 在凝集颗粒形成步骤中,例如,可以在使用旋转剪切型均化器搅拌混合分散液下于室温(例如,25℃)添加凝集剂,混合分散液的pH可以被调节至酸性(例如,pH为2~5),可根据需要添加分散稳定剂,然后进行加热。

[0229] 凝集剂的实例包括具有下述极性的表面活性剂,所述极性与添加于混合分散液的使用分散剂的表面活性剂的极性相反,例如无机金属盐和二价以上金属络合物。特别是,当使用金属络合物作为凝集剂时,所使用的表面活性剂的量降低,并且充电特性得到提高。

[0230] 根据需要,可以使用与凝集剂的金属离子形成络合物或类似的键的添加剂。优选使用螯合剂作为添加剂。

[0231] 无机金属盐的实例包括:金属盐,如氯化钙、硝酸钙、氯化钡、氯化镁、氯化锌、氯化铝和硫酸铝;和无机金属盐聚合物,如聚氯化铝、聚氢氧化铝和多硫化钙。

[0232] 可以使用水溶性螯合剂作为所述螯合剂。螯合剂的实例包括羟基羧酸(如酒石酸、柠檬酸和葡萄糖酸)、亚氨基二乙酸(IDA)、次氨基三乙酸(NTA)和乙二胺四乙酸(EDTA)。

[0233] 相对于100重量份树脂颗粒,拟添加的螯合剂的量例如优选为0.01重量份~5.0重量份,且更优选为0.1重量份至小于3.0重量份。

[0234] 聚结步骤

[0235] 接下来,将凝集颗粒分散于其中的凝集颗粒分散液在例如等于或高于树脂颗粒的玻璃化转变温度的温度(例如,比树脂颗粒的玻璃化转变温度高10℃~30℃的温度)下加热,以使聚集颗粒聚结并形成色调剂颗粒。

[0236] 通过以上步骤获得色调剂颗粒。

[0237] 在获得凝集颗粒分散于其中的凝集颗粒分散液之后,可以通过以下步骤制造色调剂颗粒:将树脂颗粒分散于其中的树脂颗粒与凝集颗粒进一步混合以进行凝集,从而使树脂颗粒进一步附着于凝集颗粒的表面,由此形成第二凝集颗粒;和通过加热第二凝集颗粒分散于其中的第二凝集颗粒分散液而使第二凝集颗粒聚结,由此形成具有芯-壳结构的色调剂颗粒。

[0238] 此处,在聚结步骤结束后,对溶液中形成的色调剂颗粒执行均为公知的洗涤步骤、固液分离步骤和干燥步骤,由此获得干色调剂颗粒。

[0239] 在洗涤步骤中,从充电性方面考虑,优选的是可以充分进行使用离子交换水的置换洗涤。另外,固液分离步骤不受特别限制,但从生产率方面考虑,可以优选进行抽滤或压滤等。此外,干燥步骤的方法也不受特别限制,但从生产率方面考虑,可以优选进行冻干、闪速喷射干燥、流化干燥或振动式流化干燥等。

[0240] 根据本示例性实施方式的色调剂通过例如向已获得的干色调剂颗粒添加外添剂并将其混合而制造。所述混合可以优选使用例如V型共混器、亨舍尔混合器或Loedige混合

器等来进行。此外,根据需要,可以使用振动筛分器或风力分级器等除去粗色调剂颗粒。

[0241] 静电荷图像显影剂

[0242] 根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂至少包含根据本示例性实施方式的色调剂。

[0243] 根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂可以是仅包含根据本示例性实施方式的色调剂的单组分显影剂,或者通过将色调剂与载体混合而获得的双组分显影剂。

[0244] 载体不受特别限制,可以举出已知载体。载体的实例包括:涂布载体,其中由磁性粉末形成的芯的表面涂布有涂布树脂;磁性粉末分散型载体,其中将磁性粉末分散在基体树脂中并共混;树脂浸渍型载体,其中使用树脂浸渍多孔磁性粉末;和导电性颗粒分散型载体,其中将导电性颗粒分散在基体树脂中并共混。

[0245] 磁性粉末分散型载体、树脂浸渍型载体和导电性颗粒分散型载体可以是下述载体,其中载体的组成颗粒为芯并涂布有涂布树脂。

[0246] 磁性粉末的实例包括如氧化铁、镍和钴等磁性金属和如铁氧体和磁铁矿等磁性氧化物。

[0247] 导电性颗粒的实例包括如金、银和铜等金属的颗粒、炭黑颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锌颗粒、氧化锡颗粒、硫酸钡颗粒、硼酸铝颗粒和钛酸钾颗粒。

[0248] 涂布树脂和基体树脂的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚乙烯醚、聚乙烯酮、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、被构造为包含有机硅氧烷键的直链聚硅氧烷树脂或其改性产物、氟树脂、聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂和环氧树脂。

[0249] 涂布树脂和基体树脂可以含有其他添加剂,如导电性材料。

[0250] 此处,使用将涂布树脂和根据需要的各种添加剂溶解于适当溶剂中的涂层形成液的方法被用于使芯的表面涂布有涂布树脂。溶剂不受特别限制,可以根据拟使用的涂布树脂和涂布适合性等的选择。

[0251] 树脂涂布法的具体实例包括:将芯浸入涂层形成液中的浸渍法;将涂层形成液喷至芯的表面的喷射法;在通过流动空气使芯漂浮的状态下喷射涂层形成液的流化床法;和使载体的芯和涂层形成液在捏合机-涂布机中彼此混合并除去溶剂的捏合机-涂布机法。

[0252] 在双组分显影剂中,色调剂与载体之间的混合比(质量比)优选为1:100~30:100(色调剂:载体),且更优选为3:100~20:100。

[0253] 图像形成设备和图像形成方法

[0254] 下面将描述本示例性实施方式的图像形成设备和图像形成方法。

[0255] 根据本示例性实施方式的图像形成设备设置有:图像保持部件;充电单元,所述充电单元对所述图像保持部件的表面充电;静电荷图像形成单元,所述静电荷图像形成单元在所述图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像;显影单元,所述显影单元含有静电荷图像显影剂,并使用所述静电荷图像显影剂使形成于所述图像保持部件表面上的静电荷图像显影以形成色调剂图像;转印单元,所述转移单元将形成于所述图像保持部件表面上的色调剂图像转印至记录介质的表面上;和定影单元,所述定影单元将转印至所述记录介质表面上的色调剂图像定影。作为静电荷图像显影剂,使用的是根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂。

[0256] 在根据本示例性实施方式的图像形成设备中,图像形成方法(根据本示例性实施方式的图像形成方法)包括执行:对图像保持部件的表面充电的充电步骤;在图像保持部件的经充电的表面上形成静电荷图像的图像形成步骤;使用根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂使形成于图像保持部件表面上的静电荷图像显影以形成色调剂图像的显影步骤;将形成于图像保持部件表面上的色调剂图像转印至记录介质表面上的转印步骤;和将转印至记录介质表面上的色调剂图像定影的定影步骤。

[0257] 作为根据本示例性实施方式的图像形成设备,使用的是已知的图像形成设备,例如:将形成于图像保持部件表面上的色调剂图像直接转印至记录介质上的直接转印型设备;将形成于图像保持部件表面上的色调剂图像一次转印至中间转印部件表面上并将转印至中间转印部件表面上的色调剂图像二次转印至记录介质表面上的中间转印型设备;设置有在色调剂图像转印后于充电前清洁图像保持部件表面的清洁单元的设备;或者设置有在色调剂图像转印之后且在充电之前使用擦除用擦除光照射图像保持部件表面的擦除单元的设备。

[0258] 在中间转印型设备的情形中,转印单元被构造为具有例如:中间转印部件,所述中间转印部件具有色调剂图像拟转印至其上的表面;一次转印单元,所述一次转印单元将形成于图像保持部件表面上的色调剂图像一次转印至中间转印部件表面上;和二次转印单元,所述二次转印单元将转印至中间转印部件上的色调剂图像二次转印至记录介质的表面上。

[0259] 在根据本示例性实施方式的图像形成设备中,例如,包括显影单元的部分可以具有可分离地安装在图像形成设备上的盒结构(处理盒)。作为处理盒,例如,优选使用的是含有根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂并设置有显影单元的处理盒。

[0260] 下面,将显示根据本示例性实施方式的图像形成设备的一个实例。但是,图像形成设备并不限于此。将描述附图中所示的主要部分,其他部分的描述将省略。

[0261] 图1是显示根据本示例性实施方式的图像形成设备的构造的示意图。

[0262] 图1所示的图像形成设备设置有第一至第四电子照相图像形成单元10Y、10M、10C和10K(图像形成单元),它们分别基于分色图像数据输出黄色(Y)、品红色(M)、青色(C)和黑色(K)图像。这些图像形成单元(下文中可简称为“单元”)10Y、10M、10C和10K沿水平方向以预定间隔并排排列。单元10Y、10M、10C和10K可以是可分离地安装在图像形成设备上的处理盒。

[0263] 作为中间转印部件的中间转印带20安装在图中单元10Y、10M、10C和10K的上方,延伸通过这些单元。中间转印带20缠绕在接触中间转印带20内表面的驱动辊22和支持辊24(二者在附图中的左侧和右侧彼此分开)上,并沿从第一单元10Y向第四单元10K的方向运动。支持辊24被弹簧等(未示出)沿使其离开驱动辊22方向挤压,并且缠绕在这两个辊上的中间转印带20被施加张力。另外,在图像保持部件侧在中间转印带20表面上设置与驱动辊22相对的中间转印部件清洁装置30。

[0264] 单元10Y、10M、10C和10K的显影装置(显影单元)4Y、4M、4C和4K被供给四种颜色的色调剂,即,分别容于色调剂盒8Y、8M、8C和8K中的黄色色调剂、品红色色调剂、青色色调剂和黑色色调剂。

[0265] 第一至第四单元10Y、10M、10C和10K具有相同的构造。此处,代表性地描述设置在

中间转印带运动方向的上游侧的用于形成黄色图像的第一单元10Y。与第一单元10Y相同的部分将以附有代替黄色(Y)的品红色(M)、青色(C)和黑色(K)的附图标记来指示,对于第二至第四单元10M、10C和10K的描述将省略。

[0266] 第一单元10Y具有充当图像保持部件的感光体1Y。在感光体1Y周围依次排列有:充电辊2Y(充电单元的实例),其将感光体1Y的表面充电至预定电位;曝光装置(静电荷图像形成单元的实例)3,其基于分色图像信号利用激光束3Y将经充电的表面曝光以形成静电荷图像;显影装置(显影单元的实例)4Y,其将带电的色调剂供给至静电荷图像以使静电荷图像显影;一次转印辊(一次转印单元的实例)5Y,其将显影的色调剂图像转印至中间转印带20上;和感光体清洁装置(清洁单元的实例)6Y,其除去一次转印后残留在感光体1Y表面上的色调剂。

[0267] 一次转印辊5Y位于中间转印带20的内侧,从而设置在与感光体1Y相对的位置。此外,将施加一次转印偏压的偏压电源(未示出)分别连接于一次转印辊5Y、5M、5C和5K。在控制器(未示出)的控制下,各偏压电源改变施加于各一次转印辊的转印偏压。

[0268] 下面描述第一单元10Y中形成黄色图像的操作。

[0269] 首先,在操作之前,先通过充电辊2Y将感光体1Y的表面充电至-600V~-800V的电位。

[0270] 感光体1Y通过在导电性基板(例如,20℃时的体积电阻率: $1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 以下)上层压感光层而形成。该感光层通常具有高电阻(与通用树脂的电阻大致相同),但具有下述性质,其中当应用激光束3Y时,激光束照射部分的比电阻改变。因此,根据由控制器(未示出)发送的有关黄色的图像数据,通过曝光装置3,激光束3Y被输出至感光体1Y的经充电的表面。激光束3Y被应用于感光体1Y表面上的感光层上,由此黄色图像图案的静电荷图像形成在感光体1Y的表面上。

[0271] 静电荷图像是通过充电形成于感光体1Y表面上的图像,并且是所谓的负潜像,所述负潜像通过以下方式形成:对感光层应用激光束3Y,使得被照射部分的比电阻降低从而使电荷在感光体1Y的表面上流动,同时电荷停留在未应用激光束3Y的部分上。

[0272] 随着感光体1Y的运动,形成于感光体1Y上的静电荷图像被旋转至预定的显影位置。感光体1Y上的静电荷图像通过显影装置4Y在显影位置被可视化(显影)为色调剂图像。

[0273] 显影装置4Y含有例如至少包含黄色色调剂和载体的静电荷图像显影剂。黄色色调剂在显影装置4Y中通过被搅拌而摩擦带电,从而具有与感光体1Y上的电荷相同极性(负极性)的电荷,并由此保持在显影辊(显影剂保持部件的实例)上。通过使感光体1Y的表面通过显影装置4Y,黄色色调剂静电附着于感光体1Y表面上消除了的潜像部分上,由此通过黄色色调剂使潜像显影。接下来,具有形成于其上的黄色色调剂图像的感光体1Y以预定速率继续运动,将感光体1Y上显影的色调剂图像传送至预定的一次转印位置。

[0274] 当感光体1Y上的黄色色调剂图像被传送至一次转印位置时,对一次转印辊5Y施加一次转印偏压,由感光体1Y至一次转印辊5Y的静电力作用于色调剂图像,由此将感光体1Y上的色调剂图像转印至中间转印带20上。此时施加的转印偏压具有与色调剂极性(-)相反的极性(+),并由控制器(未示出)在第一单元10Y中控制为例如+10 $\mu\text{A}$ 。

[0275] 另一方面,通过感光体清洁装置6Y除去并收集残留于感光体1Y上的色调剂。

[0276] 施加于第二单元10M和后继单元的一次转印辊5M、5C和5K的一次转印偏压也以与

第一单元的情形中相似的方式控制。

[0277] 以此方式,黄色色调剂图像在第一单元10Y中转印于其上的中间转印带20依次被传送经过第二至第四单元10M、10C和10K,各颜色的色调剂图像被以叠加的方式多次转印。

[0278] 四种彩色色调剂图像已通过第一至第四单元于其上多次转印的中间转印带20抵达二次转印部分,所述二次转印部分由中间转印带20、与中间转印带内表面接触的支持辊24和位于中间转印带20的图像保持表面侧上的二次转印辊(二次转印单元的实例)26构成。同时,记录纸(记录介质的实例)P通过供纸机构以预定时机供给至彼此接触的二次转印辊26与中间转印带20之间的间隙,并对支持辊24施加二次转印偏压。此时施加的转印偏压具有与色调剂极性(-)相同的极性(-),并且从中间转印带20向记录纸P的静电力作用于色调剂图像,由此中间转印带20上的色调剂图像被转印至记录纸P上。在此情形中,二次转印偏压根据通过检测二次转印部分的电阻的电阻检测器(未示出)所检测的电阻来确定,并且是电压控制的。

[0279] 之后,将记录纸P供至定影装置(定影单元的实例)28中的一对定影辊之间的压力接触部分(辊隙部分),以使色调剂图像定影至记录纸P,由此形成定影的图像。

[0280] 色调剂图像转印于其上的记录纸P的实例包括用于电子照相复印机和打印机等的普通纸,并且作为记录介质,除记录纸P之外还可以举出OHP纸等。

[0281] 记录纸P的表面优选是光滑的,以进一步提高定影后图像表面的光滑性。例如,优选使用的是通过使普通纸的表面涂布有树脂等而获得的涂布纸,和用于打印的加工印刷纸等。

[0282] 其上完成了彩色图像的定影的记录纸P被排向排纸部分,一系列彩色图像形成操作结束。

[0283] 处理盒和色调剂盒

[0284] 下面将描述根据本示例性实施方式的处理盒。

[0285] 根据本示例性实施方式的处理盒设置有显影单元并且可与图像形成设备分离,所述显影单元容纳根据本示例性实施方式的静电荷图像显影剂,并使用静电荷图像显影剂使形成于图像保持部件上的静电荷图像显影以形成色调剂图像。

[0286] 根据本示例性实施方式的处理盒不限于上述构造,可以被构造为包括显影装置111和根据需要的选自如图像保持部件、充电单元、静电荷图像形成单元和转印单元等其他单元中的一种。

[0287] 下面,将显示根据本示例性实施方式的处理盒的一个实例。但是,处理盒并不限于该实例。将描述附图中所示的主要部分,其他部分的描述将省略。

[0288] 图2是显示根据本示例性实施方式的处理盒的构造的示意图。

[0289] 图2所示的处理盒200被形成为具有下述构造的盒,其中感光体107(图像保持部件的实例)、设置在感光体107周围的充电辊108(充电装置的实例)、显影装置111(显影装置的实例)和感光体清洁装置113(清洁单元的实例)一体化结合并由例如设置有安装轨116和曝光用开口118的箱体117保持。

[0290] 图2中,附图标记109表示曝光装置(静电荷图像形成单元的实例),附图标记112表示转印装置(转印单元的实例),附图标记115表示定影装置(定影单元的实例),并且附图标记300表示记录纸(记录介质的实例)。

[0291] 接下来,将描述根据本示例性实施方式的色调剂盒。

[0292] 根据本示例性实施方式的色调剂盒是容纳根据本示例性实施方式的静电荷图像显影用色调剂并且可与图像形成设备分离的色调剂盒。色调剂盒容纳用于供给至设置于图像形成设备中的显影单元的补充用静电荷图像显影用色调剂。

[0293] 图1所示的图像形成设备具有下述构造,其中色调剂盒8Y、8M、8C和8K可奋力地安装于其上,并且显影装置4Y、4M、4C和4K分别通过色调剂供给管(未示出)与对应于各显影装置(各颜色)的色调剂盒相连。另外,当容于色调剂盒中的色调剂快用完时,可以更换色调剂盒。

[0294] 实施例

[0295] 下面,将利用实施例更详细地描述本示例性实施方式,但其不限于这些实施例。在以下描述中,除非特别说明,否则“份”和“%”分别指“重量份”和“重量%”。

[0296] 色调剂颗粒的制备

[0297] 色调剂颗粒

[0298] 聚酯树脂颗粒分散液的制备

[0299] • 乙二醇(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造):37份

[0300] • 新戊二醇(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造):65份

[0301] • 1,9-壬二醇(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造):32份

[0302] • 对苯二甲酸(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造):96份

[0303] 将以上单体充入烧瓶,并经过1小时将温度升至200℃。在确认反应系统中进行搅拌之后,添加1.2份二丁基氧化锡。此外,在馏除所生成的水的同时,在6小时内将温度由200℃升至240℃,以在240℃再继续进行脱水缩合反应4小时,由此获得酸值为9.4mg KOH/g、重量平均分子量为13,000并且玻璃化转变温度为62℃的聚酯树脂A。

[0304] 接下来,在处于熔融状态的同时,以100份/分钟的速率将聚酯树脂A转移至Cavitron CD1010(由Eurotec,Ltd.制造)中。将通过使用离子交换水稀释试剂氨水溶液获得的浓度为0.37%的稀氨水溶液放置到分开设定的水性介质箱中,并在在使用热交换器在120℃加热的同时,以0.1L/分钟的速率将其与聚酯树脂熔体一起转移至Cavitron中。将Cavitron在转子的转速为60Hz和压力为5kg/cm<sup>2</sup>的条件下运行,由此获得树脂颗粒分散于其中的聚酯树脂颗粒分散液,所述树脂颗粒的体积平均粒径为160nm,固体含量为30%,玻璃化转变温度为62℃,并且重量平均分子量M<sub>w</sub>为13,000。

[0305] 着色剂颗粒分散液的制备

[0306] • 青色颜料(颜料蓝15:3,由Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制造):10份

[0307] • 阴离子表面活性剂(Neogen SC,Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.):2份

[0308] • 离子交换水:80份

[0309] 使用高压冲击型分散机Ultimizer(HJP30006,由Sugino Machine,Ltd.制造)将以上组分相互混合并分散1小时,由此获得体积平均粒径为180nm且固体含量为20%的着色剂颗粒分散液。

[0310] 防粘剂颗粒分散液的制备

[0311] • 巴西棕榈蜡(RC-160,熔点:84℃,由Toakasei Co.,Ltd.制造):50份

[0312] • 阴离子表面活性剂 (Neogen SC, 由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 制造): 2 份

[0313] • 离子交换水: 200 份

[0314] 将上述组分在 120℃ 加热并通过由 IKA-Werke GmbH & Co. KG 制造的 Ultra Turrax T50 混合和分散。然后, 通过压力排放型均化器进行分散处理, 由此获得体积平均粒径为 200nm 且固体含量为 20% 的防粘剂颗粒分散液。

[0315] 色调剂颗粒的制备

[0316] • 聚酯树脂颗粒分散液: 200 份

[0317] • 着色剂颗粒分散液: 25 份

[0318] • 防粘剂颗粒分散液: 30 份

[0319] • 聚氯化铝: 0.4 份

[0320] • 离子交换水: 100 份

[0321] 将以上组分添加至不锈钢烧瓶中, 并使用由 IKA-Werke GmbH & Co. KG 制造的 Ultra Turrax 混合和分散。然后, 在加热用油浴中搅拌的同时, 将烧瓶加热至 48℃。在 48℃ 保持 30 分钟后, 将 70 份与以上聚酯树脂颗粒分散液相同的聚酯树脂颗粒分散液添加至烧瓶中。

[0322] 之后, 使用浓度为 0.5 摩尔/L 的氢氧化钠水溶液将该系统中的 pH 调整至 8.0。然后, 在使用磁力密封的搅拌轴连续搅拌的同时将不锈钢烧瓶密封并加热至 90℃, 随后保持 3 小时。在反应结束之后, 将所获得的材料以 2℃/分钟的降温速率冷却、过滤并使用离子交换水洗涤。然后, 通过 Nutsche 式抽滤进行固液分离。使用 3L 30℃ 的离子交换水将所获得的材料进一步再分散, 并在 300rpm 搅拌和洗涤 15 分钟。将该洗涤操作再重复 6 次, 当滤液的 pH 为 7.54 并且电导率为 6.5μS/cm 时, 使用 5A 号滤纸通过 Nutsche 式抽滤进行固液分离。接下来, 继续真空干燥 12 小时, 由此获得色调剂颗粒。

[0323] 通过库尔特粒度仪 (Coulter counter) 测量色调剂颗粒 1 的体积平均粒径 D50v 的结果为 5.8μm, 并且 SF1 为 130。

[0324] 外添加剂的制备

[0325] 二氧化硅颗粒 A1

[0326] 碱性催化剂溶液制备步骤 (碱性催化剂溶液的制备)

[0327] 将 400 份甲醇和 66 份 10% 氨水溶液 (NH<sub>4</sub>OH) 置于体积为 2.5L 并且配备有搅拌桨、滴注口和温度计的玻璃反应容器中, 并通过搅拌混合以获得碱性催化剂溶液。此时, 氨催化剂, 即碱性催化剂溶液中的 NH<sub>3</sub> 量 (NH<sub>3</sub> (摩尔) / (NH<sub>3</sub> + 甲醇 + 水) (L)) 为 0.68 摩尔/L。

[0328] 颗粒形成步骤 (二氧化硅颗粒悬浮液的制备)

[0329] 接下来, 将碱性催化剂溶液的温度调整为 25℃, 并对碱性催化剂溶液进行氮气吹扫。之后, 在以 120rpm 搅拌碱性催化剂溶液的同时, 以以下供给量同时开始 200 份四甲氧基硅烷 (TMOS) 的滴加和 158 份催化剂 (NH<sub>3</sub>) 浓度为 3.8% 的氨水溶液 (NH<sub>4</sub>OH) 的滴加, 从而获得二氧化硅颗粒的悬浮液 (二氧化硅颗粒悬浮液)。

[0330] 相对于碱性催化剂溶液中甲醇的总摩尔数, 四甲氧基硅烷的供给量被调整为 0.0017 摩尔 / (摩尔 · 分钟)。

[0331] 另外, 相对于每分钟所供给的 1 摩尔四甲氧基硅烷的总供给量, 3.8% 氨水溶液的供给量被调整为 0.27 摩尔/分钟。

[0332] 对二氧化硅颗粒进行表面处理的步骤

[0333] 制备下述醇稀释溶液,其中使用丁醇将作为钛化合物的原钛酸四丁酯(四正丁氧基钛)稀释至1重量%。

[0334] 将该醇稀释溶液添加至含有形成于其中的二氧化硅颗粒的溶液,以在二氧化硅颗粒的表面上进行反应,从而进行表面处理,由此获得二氧化硅颗粒。添加醇稀释溶液,以使原钛酸四丁酯相对于100份二氧化硅颗粒为3.0份。

[0335] 之后,通过热蒸馏馏除所获得的二氧化硅颗粒悬浮液的500份溶剂,并添加500份纯水。然后,通过冷冻干燥器将所获得的材料干燥,由此获得不规则的亲水性二氧化硅颗粒。

[0336] 对二氧化硅颗粒进行疏水化处理的步骤

[0337] 进而,将7份六甲基二硅氮烷添加至35份亲水性二氧化硅颗粒中,并使该混合物在150℃反应2小时,由此获得其中颗粒的表面进行了疏水化处理的不规则的疏水性二氧化硅颗粒。

[0338] 将通过以上步骤获得的疏水性二氧化硅颗粒设定为二氧化硅颗粒A1。

[0339] 二氧化硅颗粒A2~A13、C1~C6

[0340] 以与实施例1中相似的方式获得二氧化硅颗粒A2~A13和C1~C6,不同之处在于,根据表1改变碱性催化剂溶液制备步骤、颗粒形成步骤和二氧化硅颗粒表面处理步骤的条件。

[0341] 但是,在二氧化硅颗粒A10的情形中,使用原钛酸四异丙酯代替原钛酸四丁酯。

[0342] 在二氧化硅颗粒A11的情形中,使用原钛酸四乙酯代替原钛酸四丁酯。

[0343] 表1中,“TMOS供给量”为TMOS相对于碱性催化剂溶液的醇的摩尔数的供给量。

[0344] 另外,“NH<sub>3</sub>供给量”表示每分钟相对于供给的每1摩尔有机金属化合物的总供给量的摩尔数。

[0345] 表1中的缩写如下。

[0346] • “TBT”:原钛酸四丁酯(四正丁氧基钛)

[0347] • “BuOH”:丁醇

[0348] • “TET”:原钛酸四乙酯

[0349] • “TIPT”:原钛酸四异丙酯

[0350] 二氧化钛颗粒CC1

[0351] 作为二氧化钛颗粒CC1,直接使用市售的二氧化钛颗粒TT0-55(C)(由Ishihara Sangyo Kaisha,Ltd.制造,平均粒径:45nm)。

[0352] 实施例1~13,比较例1~7

[0353] 根据表2将2份二氧化硅颗粒添加至100份色调剂颗粒中,并通过亨舍尔混合器以2000rpm混合3分钟以获得色调剂。

[0354] 将获得的各色调剂和载体以5:95的比例(色调剂:载体)(质量比)置于V型共混器中并搅拌20分钟以获得各显影剂。

[0355] 作为载体,使用的是如下制备的载体。

[0356] • 铁氧体颗粒(体积平均粒径:50μm):100份

[0357] • 甲苯:14份

[0358] • 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(组成比:90/10,Mw:80000):2份

[0359] • 炭黑(R330,由Cabot Corporation制造):0.2份

[0360] 首先,将除铁氧体颗粒以外的上述组分通过搅拌器搅拌10分钟,以制备所获得的材料通过搅拌而分散于其中的涂布液。接下来,将涂布液和铁氧体颗粒置于真空脱气型捏合机中并在60℃搅拌30分钟,然后通过在进行加热的同时减压来脱气和干燥,由此获得载体。

[0361] 物理性质

[0362] 二氧化硅颗粒的物理性质

[0363] 关于各实施例中获得的色调剂的二氧化硅颗粒,根据上述方法分别检验二氧化硅颗粒的表面层中的钛含量、平均粒径、粒径分布和平均圆度。

[0364] 关于各二氧化硅颗粒,使用荧光X射线分析仪XRF1500(由Shimadzu Corporation制造)利用颗粒中组成元素的NET强度对钛含量进行定量,并通过使用SEM-EDX(由Hitachi, Ltd.制造,S-3400N)进行映射来检验。结果,确认了钛存在于二氧化硅颗粒的表面层中。

[0365] 实验评价

[0366] 对改造的“DocuCentre Color400”(由富士施乐株式会社制造)的显影机填充各实施例获得的静电荷图像显影剂,并评价转印效率、模糊和图像浓度。

[0367] 转印效率

[0368] 转印效率评价如下。关于测试程序,首先,调整显影电位以使在温度为10℃和湿度为20RH%的环境下感光体上色调剂量为5g/m<sup>2</sup>。接下来,在感光体上显影的色调剂被转印至中间转印部件(中间转印带)之后立即将评测机停止。因此,色调剂残留在处于转印后状态下的感光体上(清洁之前)。使用修补胶带收集色调剂,并测量此时的色调剂重量。基于下式由显影时的色调剂量与转印后的色调剂量之间的比例获得转印效率。在50000张A4纸上连续输出图像面积为5%的图像之后测量转印效率。另外,作为初始状态,在50000张纸上连续输出之前也测量转印效率。

[0369] • 式:转印效率=转印后纸上的色调剂量/感光体上的色调剂量×100

[0370] 转印效率评价标准如下。

[0371] A:转印效率为95%~100%

[0372] B:转印效率为90%至小于95%

[0373] C:转印效率为85%至小于90%

[0374] D:转印效率为80%至小于85%

[0375] E:转印效率小于80%

[0376] 模糊

[0377] 在25℃/80RH%的条件下在50000张A4纸上输出图像浓度为20%且尺寸为4cm×4cm的图像,并如下评价第10张输出图像的模糊(表中的“初始”)和第50000张输出图像的模糊。目视评价输出图像(利用放大镜确认非图像部分上是否存在色调剂)。

[0378] 评价标准如下。

[0379] A:未出现模糊。

[0380] B:出现轻微的模糊,但图像品质不存在问题。

[0381] C:出现模糊。

[0382] 图像浓度波动

[0383] 在25℃/80%RH的条件下在50000张A4纸上输出图像浓度为20%且尺寸为4cm×4cm的图像,并使用X-rite938(由X-rite制造)测量第10张输出图像的图像浓度波动(表中的“初始”)和第50000张输出图像的图像浓度波动。

[0384] 评价标准如下。

[0385] A:浓度差为0.5以下

[0386] B:浓度差从大于0.5至1.0

[0387] C:浓度差从大于1.0至1.5

[0388] D:浓度差大于1.5

[0389] 图像中的白色空缺

[0390] 在25℃/80%RH的条件下在50000张A4纸上输出图像浓度为20%且尺寸为10cm×10cm的图像,并如下评价第10张输出图像的白色空缺(表中的“初始”)和第50000张输出图像的白色空缺。目视评价输出图像。

[0391] 评价标准如下。

[0392] A:确认无白色空缺。

[0393] B:可以确认有1或2处白色空缺。

[0394] C:可以确认有3~5处白色空缺。

[0395] D:存在6处以上白色空缺。

[0396] 表2显示的是评价结果和作为外添剂的二氧化硅颗粒的特性的列表。

[0397]

表 1

二氧化硅颗粒编号	碱性催化剂溶液制备步骤(碱性催化剂溶液组成)			颗粒形成步骤(TMOS 和氨水溶液供给条件)				表面处理步骤(醇稀释溶液的组成和供给条件)		疏水化步骤
	甲醇	氨水溶液	NH <sub>3</sub> 量	总 TMOS 供给量	TMOS 供给量	总氨水溶液供给量	NH <sub>3</sub> 供给量	醇稀释溶液组成/钛化合物浓度	钛化合物供给量(相对于 100 份二氧化硅颗粒)	
	重量份	重量份	(摩尔/L)	重量份	(摩尔/摩尔·分钟)	重量份	[摩尔/分钟]	-	重量份	
A1	400	66	0.68	200	0.0017	158	0.27	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A2	400	66	0.68	198	0.0013	167	0.22	TBT+BuOH/1.0 重量%	0.0024	存在
A3	400	66	0.68	196	0.0013	180	0.24	TBT+BuOH/1.0 重量%	9.8	存在
A4	400	66	0.68	93	0.00039	380	0.32	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A5	400	66	0.68	802	0.0035	182	0.16	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A6	400	66	0.68	203	0.00025	1212	0.30	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A7	400	66	0.68	201	0.0091	34	0.31	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A8	400	66	0.68	194	0.0035	11	0.04	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A9	400	66	0.68	197	0.0030	121	0.37	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A10	400	66	0.68	200	0.0017	158	0.27	TIPT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A11	400	66	0.68	200	0.0017	158	0.27	TET+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
C1	400	66	0.68	197	0.0013	226	0.30	-	0	存在
C2	400	66	0.68	200	0.0017	158	0.27	TBT+BuOH/1.0 重量%	10.2	存在
C3	400	66	0.68	89	0.0030	49	0.33	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
C4	400	66	0.68	879	0.0048	246	0.27	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
C5	400	66	0.68	201	0.00022	1363	0.30	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
C6	400	66	0.68	198	0.011	23	0.26	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A12	400	66	0.68	201	0.0030	7	0.02	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在
A13	400	66	0.68	203	0.0021	202	0.42	TBT+BuOH/1.0 重量%	3.0	存在

[0398]

表 2

	二氧化硅颗粒(外添剂)						转印效率		模糊		图像浓	图像中的白色 空缺	
	编号	表面层中的 钛含量(%)	平均粒径 D50v (nm)	粒径分 布指数	平均 圆度		初始	50,000 张 纸之后	初始	50,000 张 纸之后	度波动	初始	50,000 张 纸之后
实施例 1	A1	2.5	132	1.31	0.75		A	A	A	A	A	A	A
实施例 2	A2	0.002	130	1.30	0.70		A	A	A	A	B	A	C
实施例 3	A3	9.8	128	1.30	0.72		A	A	A	A	B	A	C
实施例 4	A4	2.5	32	1.28	0.80		B	C	A	A	B	A	A
实施例 5	A5	2.5	490	1.35	0.65		A	A	B	B	B	B	C
实施例 6	A6	2.5	135	1.12	0.78		A	A	A	B	B	A	A
实施例 7	A7	2.5	133	1.48	0.79		A	B	A	B	B	B	C
实施例 8	A8	2.5	127	1.35	0.54		A	A	A	B	A	A	B
实施例 9	A9	2.5	129	1.34	0.84		A	B	A	B	B	A	B
实施例 10	A10	2.5	132	1.31	0.75		A	A	A	A	A	A	A
实施例 11	A11	2.5	132	1.31	0.75		A	A	A	A	A	A	A
比较例 1	C1	0	129	1.30	0.78		A	D	B	C	D	B	D
比较例 2	C2	10.2	粒径分布中的两个峰				-	-	-	-	-	-	-
比较例 3	C3	2.5	28	1.34	0.81		C	E	C	C	D	A	D
比较例 4	C4	2.5	511	1.38	0.75		B	D	C	C	D	C	D
比较例 5	C5	2.5	133	1.08	0.78		A	C	C	C	C	A	D
比较例 6	C6	2.5	130	1.52	0.74		A	B	C	C	D	B	D
实施例 12	C7	2.5	133	1.34	0.48		A	B	C	C	C	C	C
实施例 13	C8	2.5	135	1.32	0.89		B	C	C	C	C	C	C
比较例 7	二氧化钛颗粒 CC1 (常规产品)						C	E	C	C	D	C	D

[0399] 根据以上结果,发现在转印效率、模糊性、图像浓度波动和图像中的白色空缺的评价中,所有实施例获得了优于比较例的结果。

[0400] 提供对本发明的实施方式的前述描述是为了说明和描述的目的。并非试图穷尽本发明所披露的精确形式或将本发明限制于所披露的精确形式。显然,许多改进和变化对于本领域技术人员是显而易见的。选择并描述所述实施方式是为了能够最好地解释本发明的原理及其实际用途,由此使得本领域的其他技术人员能够理解适用于预计的特定用途的本发明的各种实施方式和各种改进方案。本发明的范围由所附权利要求及其等同物所限定。

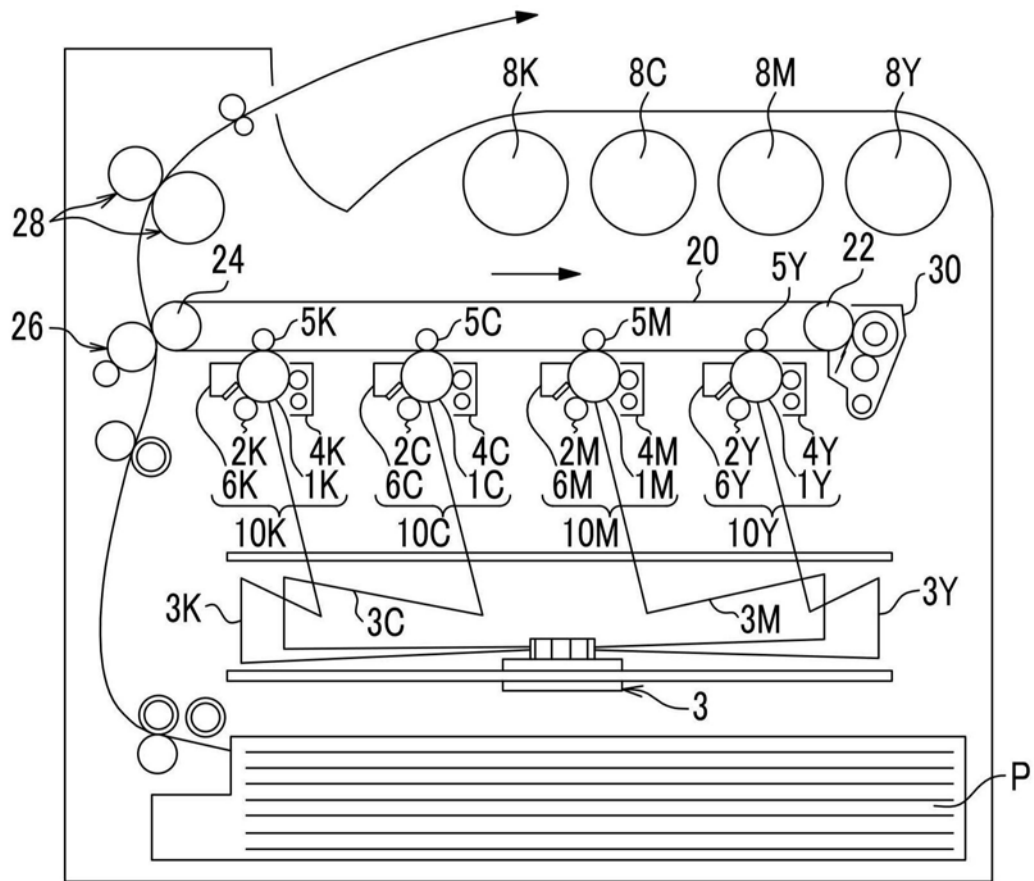


图1

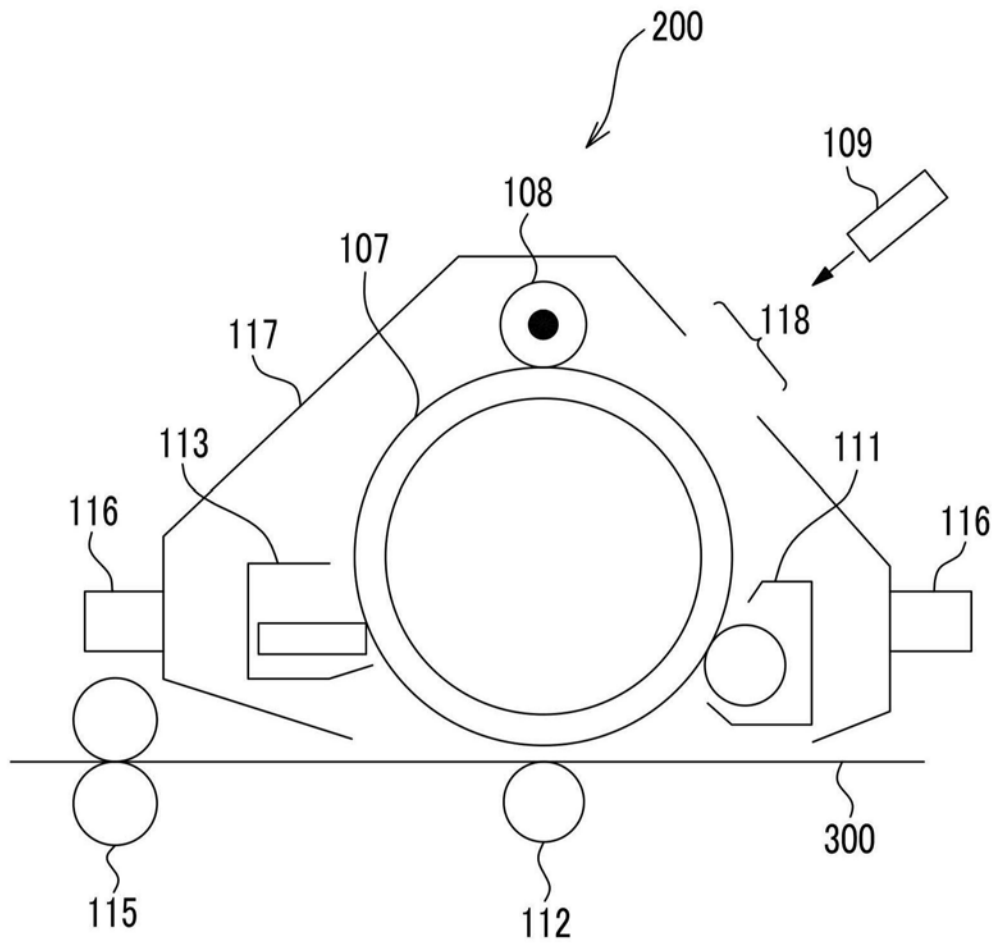


图2