(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1614518 B
(45)授权公告日 2010.11.24

(21)申请号 200410085862.5
(22)申请日 2004.11.05
(30)优先权数据
2003-376089 2003.11.05 JP
(73)专利权人 东方化学工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 礒田明秀 油科平八
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 周承泽
(51)Int.Cl.
G03G 9/087(2006.01)
G03G 13/00(2006.01)
(56)对比文件
EP 1246021 A1,2002.10.02, 第[0005]-[0038],权利要求1－4.
US 4988602 A,1991.01.29, 全文.
US 5976750 A,1999.11.02, 第6栏－第11栏,权利要求1－16.
审查员 李彬

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54)发明名称

用于静电图像显影的色粉

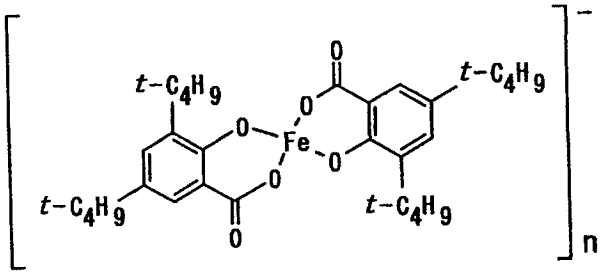
(57)摘要

用于静电图像显影的色粉包含如下组分:电荷控制剂、粘结树脂和着色剂。所述电荷控制剂是包含芳族羟羧酸铁的化合物。所述色粉的粒度分布如下:体积平均粒径(D_{50})为5-13微米,它由最大粒径的累积50%体积粒径来确定;粒度分布(D_{25}/D_{75})为1.20-1.50,它由和上述D_{50}相同确定的累积25%体积粒径(D_{25})和累积75%体积粒径(D_{75})计算而得的。

CN 1614518 B

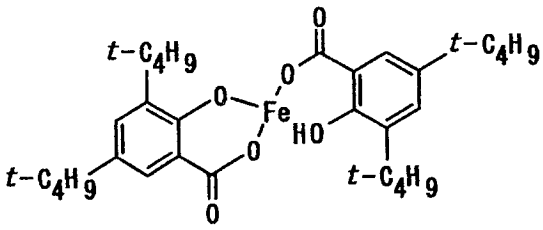
1. 一种静电图像显影用色粉，它包含如下组分：

电荷控制剂，它为含芳族羟羧酸铁的化合物，该化合物选自



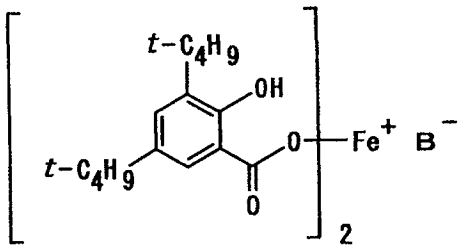
· · · [1]

在化学式 [1] 中，A^{n+} 是氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或有机铵离子；n = 1-2；



· · · [3]

或



· · · [4]

在化学式 [4] 中，B^- 是无机阴离子或有机阴离子；

粘结树脂；

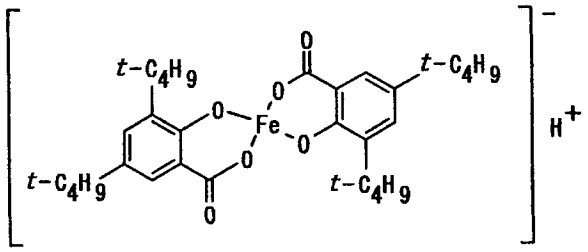
和着色剂；

所述色粉的粒度分布如下：

体积平均粒径 D_{50} 为 5-13 微米，它由最大粒径的累积 50％体积粒径来确定；

粒度分布 D_{25}/D_{75} 为 1.20-1.50，它由和上述 D_{50} 相同确定的累积 25％体积粒径 D_{25} 和累积 75％体积粒径 D_{75} 计算而得的。

2. 权利要求 1 所述的色粉，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物是由以下化学式表示的含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物：



。

3. 权利要求 1 所述的色粉，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物的比表面积为 50-400m^2/g。

4. 权利要求 1 所述的色粉，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物是无定形的。

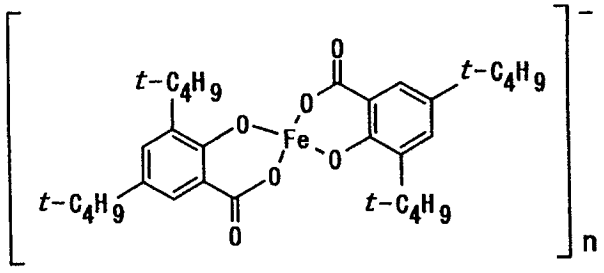
5. 权利要求 1 所述的色粉，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物的电导率为 200 微西门子 / 厘米或更低。

6. 权利要求 1 所述的色粉，所述色粉包含平均分子量为 3000-10000 的蜡。

7. 一种成像方法，所述方法包括如下步骤：

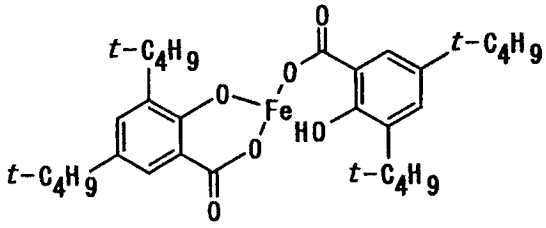
通过吸附包含静电图像显影用色粉的显影剂，在具有显影剂的机构上形成色粉层，所述机构设置有朝向具有静电潜象的机构的缝隙，所述色粉包含如下组分：

电荷控制剂，它为含芳族羟羧酸铁的化合物，该化合物选自：



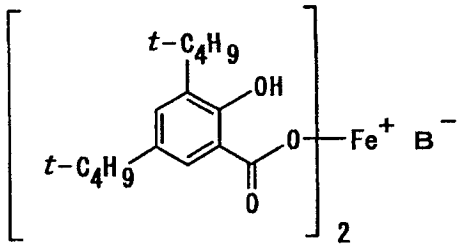
A^{n+} ··· [1]

在化学式 [1] 中，A^{n+} 是氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或有机铵离子；n = 1-2；



··· [3]

或



··· [4]

在化学式 [4] 中，B^- 是无机阴离子或有机阴离子；

粘结树脂；

和着色剂；

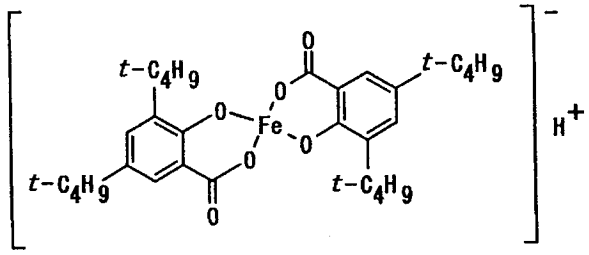
所述色粉的粒度分布如下：

体积平均粒径 D_{50} 为 5-13 微米，它由最大粒径的累积 50％体积粒径来确定；

粒度分布 D_{25}/D_{75} 为 1.20-1.50，它由和上述 D_{50} 相同确定的累积 25％体积粒径 D_{25} 和累积 75％体积粒径 D_{75} 计算而得的；

通过将色粉层中的色粉吸附到具有静电潜象的机构上，使静电潜象显影。

8. 权利要求 7 所述的成像方法，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物是由以下化学式表示的含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物：



· · · [6]

。

9. 权利要求 7 所述的成像方法，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物的比表面积为 50-400m^2/g。

10. 权利要求 7 所述的成像方法，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物是无定形的。

11. 权利要求 7 所述的成像方法，其特征在于，所述含芳族羟羧酸铁的化合物的电导率为 200 微西门子 / 厘米或更低。

12. 权利要求 7 所述的成像方法，其特征在于，所述色粉包含平均分子量为 3000-10000 的蜡。

用于静电图像显影的色粉

技术领域

[0001] 本发明涉及用于静电图像显影的负性色粉，它包含通过电子照相方法将图像形成在录制片上的包含芳族羟(oxy)羧酸铁的化合物；还涉及静电记录方法、磁记录方法等。本发明也涉及使用这种色粉的图像形成方法。

技术背景

[0002] 所述电子照相方法可以用于进行复印机复印或者打印机打印电脑图像数据。所述电子照相方法通过如下步骤进行：通过各种曝光步骤将静电潜象形成在具有光电导材料的光敏结构上，使用色粉使潜象显影，形成可见的色粉图像，将所述色粉图像转印到录制片如复印纸上，然后通过加热或加压将色粉图像定影在录制片上，制得复印片。除此之外，还已知静电记录方法、磁记录方法等。

[0003] 电脑图像数据的生产量已经大大提高了。已经研制了激光束打印机、发光二极管打印机和复印机，它们能形成比清晰地和可靠性比以前更高的精细图像。因此，要求用于打印机或复印机的色粉性能越来越好，以形成清晰度更高、更加精细和更加逼真的图像。

[0004] 例如，在日本专利临时公报No.1-112253，1-191156，2-284158，3-181952和4-162048中提到了具有特殊粒径的色粉，用于提高其性能。

[0005] 当色粉的体积平均粒径相当大时，由于录制片上图像附近的色粉粒子会散开，会导致图像缺乏明锐度。

[0006] 当色粉重均粒径相当大时，随着形成图像的录制片数量不断积聚，图像的清晰度会逐渐降低。

[0007] 当色粉的体积平均粒径小于5微米时，因为色粉相当细，图像清晰。所述色粉导致其流动性降低，使固体黑色图像的浓度降低，并且图像的模糊性显著增大。

[0008] 而且，在日本专利临时公报No.6-250442中提到了色粉包含作为电荷控制剂的含硼配盐和作为用于改进其性能的外部添加剂的氧化剂粒子。因为这种色粉的量以及具有显影剂的机构上的带电量稳定，且带电能力提高了，所述色粉能形成清晰度高的图像。

[0009] 当通过层形成刮板使色粉带电时，使色粉处于大量物理应力下，这是因为需要增大和层形成刮板的接触压力。因此，外部添加剂埋入色粉的表面中，导致粘合状态改变。外部添加剂和电荷控制剂的带电能力随时间的推移而减少。因此，带电的升高变慢。不能在长时间内连续形成清晰度高的图像。而且，所述色粉从具有显影剂的机构散开，污染显影设备内部。

发明内容

[0010] 已研究出本发明来解决了上述问题。本发明的目的是提供用于静电图像显影的色粉；使用它们能长时间地使带电上升速率快，带电性质优良，保持高清晰度的逼真图像、高质量且几乎没有模糊度。本发明另一目的是提供使用这种色粉形成图像的方法。

[0011] 研究出本发明静电图像显影用的色粉实现了上述目的，所述色粉包含如下组分：

电荷控制剂、粘结树脂和着色剂。

[0012] 所述电荷控制剂较好是包含芳族羟羧酸铁的化合物。

[0013] 所述包含芳族羟羧酸铁的化合物更好是包含苯－羟－羧酸铁的化合物或者包含萘－羟－羧酸铁的化合物，它们可以用选自具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 2-12 个碳原子的链烯基、-OH、$-NH_2$、$-NH(CH_3)$，$-N(CH_3)_2$，$-OCH_3$，$-O(C_2H_5)$，-COOH 和 $-CONH_2$ 的相同或不同取代基单取代或多取代。

[0014] 所述色粉的粒度分布为：

[0015] 体积平均粒径 (D_{50}) 为 5-13 微米，它由最大粒径的累积 50％体积粒径来确定；

[0016] 粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 为 1.20-1.50，它由和上述 D_{50} 相同确定的累积 25％体积粒径 (D_{25}) 和累积 75％体积粒径 (D_{75}) 计算而得的。

[0017] 具有这种粒度分布的静电图像显影用色粉，其粒度相当均匀。而且，所述色粉能长时间保持带电量，这是因为色粉粒子中电荷控制剂均匀分布在色粉表面上。使用所述色粉，通过电子照相方法等将图像形成在录制片如复印纸上。这时，可以长时间稳定地形成清晰度和明锐度高，且不模糊的精细图像。多达当在几万张纸的录制片上重复形成图像时，图像的清晰度仍旧保持高质量。

[0018] 若体积平均粒径 (D_{50}) 小于 5 微米，所述色粉的流动性明显变差。因此，不能充分地形成图像，并导致图像模糊或者污染所述复印纸。若体积平均粒径 (D_{50}) 大于 13 微米，则由于其清晰度降低，不能形成高质量的图像。

[0019] 若色粉的粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 大于 1.50，其粒径相当不均匀。在复印纸上形成图像的初期，可以形成高质量的图像。当在复印纸上重复形成图像以积聚纸时，体积平均粒径和带电量会出现波动。因此，形成的图像质量不如初期一样高。

[0020] 若色粉的粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 小于 1.20。其粒径均一。为了制备这种色粉，必须使用复杂的大型设备，且制备成本昂贵。而且，不能大大改善图像质量，这不实用的。

[0021] 所述色粉的粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 在 1.20-1.50 范围内足以形成清晰度高的图像。

[0022] 以 100 重量份粘结树脂计，用于静电图像显影的色粉中所述含芳族羟羧酸铁的化合物的含量为 0.2-5 重量份，较好是 0.3-3 重量份。若含芳族羟羧酸铁的化合物的含量超过这一范围，其流动性会变差。因此当形成图像时，图像会模糊。若含量小于这一范围，色粉带电量就不足。

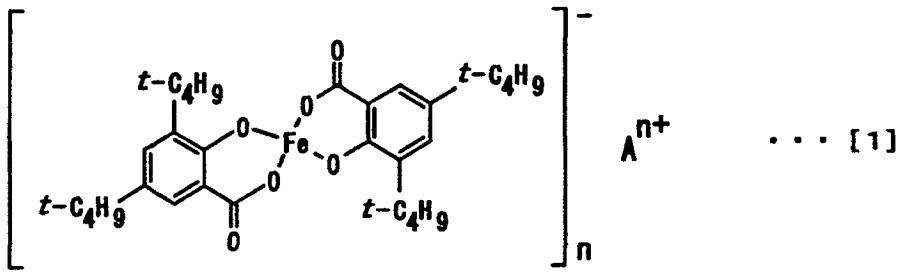
[0023] 作为电荷控制剂的含芳族羟羧酸铁的化合物的比表面积比含芳族羟羧酸铝或芳族羟羧酸锌的化合物大得多。所述含芳族羟羧酸铁的化合物的比表面积较好为 50-400m2/g。当所述比表面积在所述范围内时，所述电荷控制剂的控制性质提高得更多。因此当形成图像时，可以获得清晰度高的图像。所述比表面积更好是 70-300m_2/g。

[0024] 由于其皮肤过敏低，所述含芳族羟羧酸铁的化合物足够安全。所述化合物不会导致环境污染的问题，这是因为它不含有害物质，如重金属。

[0025] 所述含芳族羟羧酸铁的化合物较好是含 3,5- 二－叔丁基水杨酸铁的化合物、含 5- 叔辛基水杨酸铁的化合物、含 3- 羟基 -2- 萘甲酸铁的化合物或含 3- 羟基 -7- 叔辛基 -2- 萘甲酸铁的化合物。

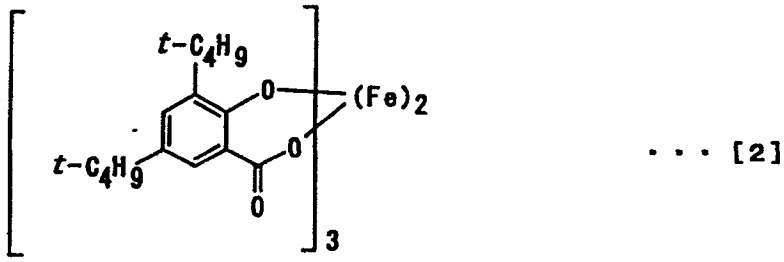
[0026] 所述含芳族羟羧酸铁的化合物更好是含 3,5- 二－叔丁基水杨酸铁的化合物。更具体的是，提到了以下化学式 [1]-[5] 所示的化合物：

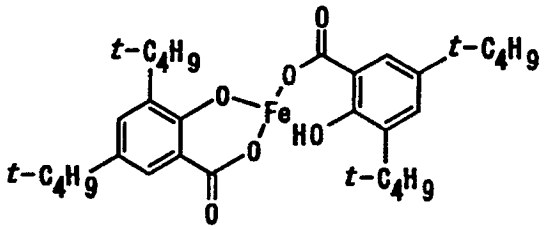
[0027]

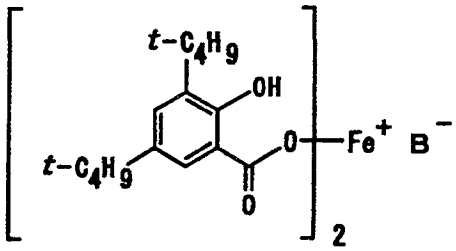


[0028] （在化学式 [1] 中，A^{n+} 是氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或有机铵离子；n = 1-2）

[0029]

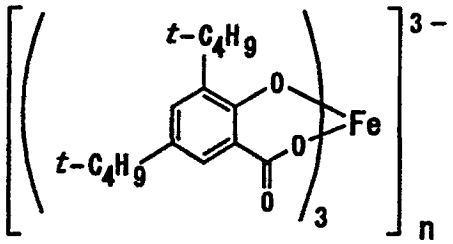






[0030] （在化学式 [4] 中，B^- 是无机阴离子或有机阴离子）

[0031]

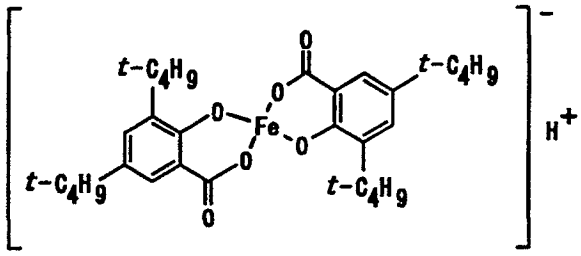


[0032] （在化学式 [5] 中，A^{n+} 是氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子或有机铵离子；n = 1-2）

[0033] 因为所述色粉的带电性质，较好是含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物。

[0034] 尤其在这些化合物中，更好是以下化学式 [6] 表示的化合物：

[0035]



· · · [6]

[0036] （在化学式 [6] 中，$t\text{-}C_4H_9$ 是叔丁基）

[0037] 所述作为电荷控制剂的含芳族羟羧酸铁的化合物较好是无定形的。因 X 射线晶体衍射法的分析结果表明没有明显的衍射峰，故证实其为无定形。当所述含芳族羟羧酸铁的化合物是无定形时，粗颗粒要研磨成细粉，便于在制备色粉工艺的捏合步骤中溶解在树脂中。因此，往往会制备所述电荷控制剂均匀分散在其粒子表面上的色粉。使用无定形电荷控制剂的色粉会使带电上升速率快、提供带电的持久性以及色粉电荷控制性质的稳定性。

[0038] 若所述色粉被少量杂质，尤其是无机盐污染，所述电荷控制性质会受到显著的影响。所用的含芳族羟羧酸铁的化合物较好进行纯化。所述含芳族羟羧酸铁的化合物的电导率为 200 微西门子 / 厘米或更低。当电导率在这一范围内时，作为电荷控制剂的化合物使带电上升速率快，并提高带电性质。

[0039] 静电图像显影用的色粉可以包含平均分子量为 3000-10000 的蜡。当加入蜡时，它作为脱模剂，并提高色粉的胶印 (offset) 性。

[0040] 图像形成方法包括如下步骤：

[0041] 通过吸附包含上述静电图像显影用色粉的显影剂，在具有显影剂的机构架上形成色粉层，所述机构设置有朝向具有静电潜象的机构架的缝隙 (aperture)；

[0042] 通过将色粉层中的色粉吸附到具有静电潜象的机构上，使静电潜象显影。

[0043] 根据这一方法，形成了清晰度高的逼真图像。当长时间重复进行所述方法时，可以形成高质量且不模糊的图像。

[0044] 本发明静电图像显影用的色粉可以使带电上升速率快、带电性质优良。根据使用所述色粉的成像方法，在长时间使用之后也能形成高质量、高清晰度且不模糊的逼真图像。

附图说明

[0045] 图 1 是应用本发明的静电成像显影用色粉中所含的含芳族羟羧酸铁的化合物的 X 射线晶体衍射光谱。

具体实施方式

[0046] 在下文中，详细解释了本发明静电图像显影用色粉的具体实施方式。

[0047] 所述静电图像显影用色粉由作为色粉材料组分的上述化学式 [1] 所示电荷控制剂（含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物）、粘结树脂和着色剂制得。

[0048] 所述电导率如下所述测定。将 5g 含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物加入 100g 纯水中。将它沸腾 5 分钟，然后加入和蒸发的水相等量的水。冷却直到室温，并过滤。通过滤液的电导分析法来测定所述电导率。所述色粉的电导率较好为 200 微西门子 / 厘米或更

低，这时因为色粉的带电性能可以稳定地提高。

[0049] 所述静电图像显影用色粉如下所述制备：在混合器如球磨机中充分混合色粉的材料组分，然后在热捏合机如热辊筒、捏合机和挤出机中进行熔融和捏合。将其冷却固化。进行粉碎造粒并分级为具有指定粒度分布，然后制得所述色粉。顺便提及的是，可以通过粒状聚合方法如悬浮液聚合以及乳液聚合方法由树脂单体一次性制备具有指定粒度分布的色粉。

[0050] 所述粒度分布如下所述确定。可以使用从 Beckman Coulter Inc. 购得的选自 Coulter Counter TA-II 和 Multisizer 的粒度分布测定设备进行测定。

[0051] 预先使用超纯的氯化钠制备 1％ NaCl 水溶液，作为电解液。往 100-150ml 电解液中加入作为分散剂的表面活性剂，如 0.2-5ml 烷基苯磺酸盐，然后往悬浮液中加入作为测定样品的 2-20ml 色粉。使用超声波分散设备将所述悬浮的电解液分散 2 分钟。使用其 100 微升作为孔径。使用粒度分布测定设备确定粒度为 2 微米或以上色粉的体积和数量。然后确定其体积分布。至于粒度分布，从最大粒径确定累积体积粒径。由最大粒径用累积 50％体积粒径确定体积平均粒径 (D_{50})，同样由最大粒径确定累积 25％体积粒径 (D_{25}) 和累积 75％体积粒径 (D_{75})。

[0052] 通过分级使其体积平均粒径 (D_{50}) 为 5-13 微米，并且由累积 25％体积粒径 (D_{25}) 和累积 75％体积粒径 (D_{75}) 计算而得的粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 为 1.20-1.50，可以制备具有粒度分布的静电图像显影用的色粉。

[0053] 可以使用已知的合成树脂和天然树脂作为静电图像显影用色粉所含的粘结树脂。

[0054] 所述粘结树脂的例子是苯乙烯均聚物或者取代的苯乙烯均聚物，如聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯和聚乙烯基甲苯，苯乙烯类共聚物如苯乙烯－对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯－乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯－乙烯基萘共聚物、苯乙烯－丙烯酸酯共聚物、苯乙烯－甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯－α－氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯－丙烯腈共聚物、苯乙烯－乙烯基甲醚共聚物、苯乙烯－乙烯基乙醚共聚物、苯乙烯－乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物以及苯乙烯－丙烯腈－茚共聚物。

[0055] 和苯乙烯类共聚物中苯乙烯单体反应的共聚单体例子是具有双键的单羧酸衍生物及其取代衍生物，如丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯腈和丙烯酰胺；具有双键的二羧酸及其取代衍生物，如马来酸、马来酸丁酯、马来酸甲酯和马来酸二甲酯；乙烯酯衍生物，如氯乙烯、乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯；乙烯类烯烃衍生物如乙烯、丙烯和丁烯；乙烯基酮衍生物如乙烯基甲基酮和乙烯基己基酮；乙烯基醚衍生物如乙烯基甲醚、乙烯基乙醚和乙烯基异丁醚。可以单独或多种混合使用所述的共聚单体。

[0056] 所述粘结树脂可以是用交联剂交联的苯乙烯类聚合物。至于所述交联剂，可以使用具有两个或多个双键的能进行聚合反应的化合物。所述交联剂的例子是芳族二乙烯基衍生物，如二乙烯基苯、二乙烯基萘，具有两个双键的羧酸酯衍生物，如二丙烯酸乙二酯、二甲基丙烯酸乙二酯和二甲基丙烯酸 1,3- 丁二酯，二乙烯基衍生物，如二乙烯基苯胺、二乙烯醚、二乙烯基硫醚和二乙烯基砜，以及具有 3 个或多个乙烯基的衍生物。可以单独或多种混合使用所述交联剂。

[0057] 所述粘结树脂可以是聚氯乙烯、酚醛树脂、天然树脂变性的酚醛树脂、天然树脂变性的马来酸树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、二甲苯树脂、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萜烯树脂、香豆酮－茚树脂、石油树脂。

[0058] 色粉中所含的着色剂例子是碳黑、苯胺黑、calcoil 蓝、铬黄、群青蓝、油红、喹啉黄、氯化亚甲基蓝、铜酞菁、孔雀绿草酸盐、灯黑、玫瑰 bengale、C.I. 颜料红 48:1、C.I. 颜料红 122、C.I. 颜料红 57:1、C.I. 颜料黄 97、C.I. 颜料黄 12、C.I. 颜料黄 17、C.I. 颜料蓝 15:1 和 C.I. 颜料蓝 15:3。

[0059] 在静电图像显影用色粉中可以加入脱模剂。所述脱模剂较好是具有 8 或更多碳原子的链烷烃如石蜡、石蜡乳胶和微晶石蜡，聚烯烃如聚丙烯蜡、聚乙烯蜡。所述脱模剂可以单独使用或者多种混合使用。脱模剂的加入量较好是 0.3-10 重量%。若所述脱模剂的加入量小于 0.3 重量%，在图像定影时不能充分地起脱模剂的作用。若其加入量大于 10 重量%，它会导致出现带电缺陷，色粉会从具有显影剂的机构散开，并导致图像质量降低，这时因为脱模剂在色粉表面上增大。并且它会导致清扫性降低，这是因为色粉粒子之间的粘合性增大，或者色粉和层形成刮板或具有显影剂的机构之间的相互作用增大。

[0060] 在静电图像显影用色粉中可以加入包含磁性材料的磁性色粉。所述磁性材料的例子是如下元素的金属氧化物，如铁、钴、镍、铜、镁、锰和锌。所述磁性材料的 BET 比表面积（由氮气吸收法测定）较好为 1-20m^2/g，更好是 2.5-12m^2/g，它是莫氏硬度为 5-7 的磁性粉末。所述磁性材料的形状通常为正八面体、正六面体、球形、针状或尺状。所述磁性材料的形状较好是几乎没有各向异性的形状，如正八面体、正六面体、球形等。各向同性形状的磁性材料能充分分散色粉中的粘结树脂和蜡。所述磁性材料的平均粒度较好为 0.05-1.0 微米，更好是 0.1-0.6 微米，最好是 0.1-0.4 微米。

[0061] 较好往 100 重量份的色粉粘结树脂中加入 50-200 重量份，更好是 70-150 重量份磁性材料。若所述磁性材料小于 50 重量份，色粉的载带性能不够，会导致具有显影剂的机构上的显影剂层不均匀，图像往往会不均匀，图像的浓度会降低，这是由于显影剂的带电过度升高所致。若磁性材料大于 200 重量份，由于显影剂带电不足，图像的浓度会降低。

[0062] 往静电图像显影用色粉中加入无机细粉或疏水无机细粉，用于提高环境稳定性、带电稳定性、显影性、流动性和储存时间。所述粉末的例子是二氧化硅细粉、氧化钛细粉以及疏水处理的上述材料。所述粉末可以单独使用或者多种混合使用。

[0063] 至于二氧化硅细粉，提到了由卤化硅通过称为干性方法的氧化蒸汽沉积制得的干燥二氧化硅、称为热解法二氧化硅的其它干燥二氧化硅、结合了二氧化硅和由金属卤化物如氯化铝或氯化钛以及卤化硅制得的另一金属氧化物细粉的其它干燥二氧化硅，由水玻璃制得的所谓湿二氧化硅等。尤其较好是在其表面或其内部仅具有一些硅烷醇基团且几乎没有制备残基如 Na_2O、$SO3^{2-}$ 等的干燥二氧化硅。

[0064] 二氧化硅细粉较好是其疏水处理的材料。所述疏水处理的步骤为：用有机硅化合物等进行处理，使之和二氧化硅细粉反应或物理吸收于其上。所述疏水处理的步骤较好是用硅烷偶合剂处理由卤化硅通过氧化蒸汽沉积制备的干燥细粉，以及同时或连续用有机硅化合物如硅油处理。

[0065] 疏水处理所用的硅烷偶合剂例子是六亚甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基氯硅

烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、α－氯乙基三氯硅烷、β－氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、1,3- 二乙烯基四甲基二硅氧烷、1,3- 二苯基四甲基二硅氧烷以及每一分子中具有 2-12 硅氧烷单元并且各末端单元具有连接到硅原子上的羟基的二甲基聚硅氧烷。

[0066] 有机硅化合物的例子是硅油。硅油较好的例子是二甲基硅油、甲基苯基硅油、α－甲基苯乙烯变性的硅油、氯苯基硅油、氟变性的硅油。

[0067] 用硅油进行处理可以是使用混合器如 Henschel 混合器直接混合硅油以及用硅烷偶合剂处理的二氧化硅细粉。其步骤可以是将硅油喷涂到作为底物的二氧化硅细粉上。其步骤可以是将硅油溶解或分散在合适的溶剂中，在其中混合二氧化硅细粉，然后除去所述溶剂。

[0068] 若需要的话，可以往静电图像显影用色粉中加入除二氧化硅细粉或氧化钛细粉以外的另一外部添加剂。

[0069] 外部添加剂的例子是树脂细粉和无机细粉（作为静电助剂）、提供导电的试剂、流体 (fluid) 供应试剂、结块抑制剂、用于热辊定影的脱模剂、润滑剂、磨料、显影改进剂。

[0070] 润滑剂的例子是聚四氟乙烯、硬脂酸锌和聚偏二氟乙烯。

[0071] 磨料的例子是氧化铈、碳化硅和钛酸锶。

[0072] 流体供应试剂的例子是二氧化钛和氧化铝。尤其较好是疏水的流体供应试剂。

[0073] 提供导电的试剂的例子是碳黑、氧化锌、氧化锑和氧化锡。

[0074] 显影改进剂的例子是少量的黑色细颗粒或者具有相反极性的白色细颗粒。

[0075] 以 100 重量份的色粉计，较好使用 0.05-3 重量份的无机细粉、疏水无机细粉和外部添加剂。

[0076] 下文中，详细说明了图像形成方法的实施方式。

[0077] 所述图像形成方法按顺序包括如下步骤：

[0078] 在有潜象的机构上形成潜象，

[0079] 使用显影剂层在具有潜象的机构上使潜象显影，形成色粉图像，上述显影剂层在具有显影剂的机构上形成，

[0080] 将色粉图像转印到录制片上，

[0081] 进行清扫，

[0082] 热定影录制片上的色粉图像。

[0083] 至于形成潜象的步骤，通过已知的方法如电子照相方法或静电记录方法在具有潜象的光敏结构上形成静电潜象，所述结构由光敏层或介电层以及具有它们的圆筒机构组成。所述光敏层由如有机化合物和无定形硅的材料制得。所述具有光敏层的圆筒机构通过将铝或铝合金注模并进行表面抛光加工来制得。

[0084] 至于显影步骤，使用层形成刮板如弹性刮板在作为旋转圆筒显影辊的具有显影剂的机构上形成薄的显影剂层，它可以传送到显影位置，在显影辊和具有潜象的机构之间施加偏压，所述静电潜象由显影剂显影，然后形成色粉图像。所述显影辊和具有潜象的机构在

显影位置接触，并设置有固定的缝隙。

[0085] 用作具有显影剂的一个机构的具有单组分显影剂的机构例子是由硅橡胶制得的弹性套筒、拉制陶瓷或金属如铝和不锈钢 (SUS) 制得的套筒、表面经过氧化、抛光、喷砂处理或涂布树脂以控制色粉传送性能和带电性能的套筒。通过层形成刮板和套筒表面之间的接触，在显影辊上形成色粉层。当所述层形成刮板是弹性刮板时，较好其材料是弹性橡胶，如硅橡胶和聚氨酯橡胶。所述材料可以由弹性体制得，在其中可以加入并分散有机或无机材料，以控制色粉的带电量。

[0086] 用作另一种具有显影剂的机构的具有双组分显影剂的机构例子是由金属如铝、SUS 和黄铜制得的套筒、表面经过氧化、抛光或喷砂处理以控制色粉传送性能和带电性能的套筒。所述显影剂在层形成刮板和套筒表面之间稍微分离时在显影辊上形成。

[0087] 至于转印步骤，将具有潜象的机构上的色粉图像转印到作为录制片的纸上。所述转印步骤的例子为接触型步骤，即使转印辊装置和具有潜象的机构在压力作用下接触，以及使用线式电晕器的非接触型步骤。因为使用小型设备，故较好使用所述接触型步骤。

[0088] 至于清扫步骤，清扫器除去在转印步骤中未转印的残留色粉。清扫步骤的例子是使用清扫刮板或清扫辊的步骤。可以使用由弹性橡胶如硅橡胶和聚氨酯橡胶制得的清扫刮板。

[0089] 至于定影步骤，定影装置使录制片上的转印色粉图像定影。定影步骤较好是使用热辊进行热定影步骤。它可以是压力定影步骤。

[0090] 下文中，详细说明了应用本发明的静电图像显影所用色粉的实施方式。

[0091] 如下所述预先制备含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物。

[0092] (合成实施例 1 :含水杨酸铁的化合物)

[0093] 将 100g 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸和 30g 氢氧化钠溶解在 1L 60℃的水中。将所述溶液滴加到 43g 氯化铁和 1L 水的溶液中。在搅拌条件下，在 90℃下反应 2 小时。过滤所述反应混合物。洗涤所得残留物进行纯化。干燥并粉碎成细粉，制得 110g 上述化学式 [6] 所示的含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物。

[0094] 使用上述步骤测量所述含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物的电导率，该值为 176 微西门子 / 厘米。

[0095] 使用从 Mac Science corporation 购得的 X 射线粉末衍射仪 MXP-18，通过波长为 1.54 埃的 CuKa 特征 X 射线来测量含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物的 X 射线衍射峰。结果示于图 1 中。如图 1 所示，没有观察到明显的衍射峰，并且假定含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物是无定形的。

[0096] 使用从 Quantachrome corporation 购得的 Autosorb 3，在液氮气氛下通过氮气吸收法测定上述含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物的比表面积，该值为 118.0m^2/g。

[0097] 说明了制备应用本发明的静电成像显影用色粉的实施例，以及制备了应用本发明的其它静电成像显影用色粉的对比例。

[0098] 制备色粉的实施例

[0099] (实施例 1-3)

[0100] 预先均匀混合 100 重量份苯乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物 (重均分子量 Mw 为 178000，数均分子量 Mn 为 18000)、1 重量份上述合成实施例 1 的含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化

合物、6 重量份碳黑 MA-100（从 Mitsubishi Chemical Corporation 购得）以及 3 重量份蜡（平均分子量为 4000）。使用在 160℃下加热的双轴挤出机进行熔融和捏合。将所捏合的混合物冷却，使用锤式研磨机进行粗磨。然后，使用喷射式磨机粉碎成细粉。所得粉碎的粉末经过风力进行分级，得到七级分的分级的粉末。所分级粉末的各级分的粒度分布由上述步骤确定。选择体积平均粒径 (D_{50}) 分别为 5-13 微米且粒度分布 (D_{25}/D_{75}) 分别为 1.20-1.50 的三级分。将 1.0 重量份疏水二氧化硅细粉末加入 100 重量份的各份选定的分级粉末中。进行干混，分别制得实施例 1-3 的色粉。在表 1 中，列出了 D_{25}/D_{75} 的初始值。

[0101] （对比例 1-4）

[0102] 在对比例 1-2 中，如实施例 1-3 所述制备分级粉末的级分。使用分级粉末中选定的两级分，其体积平均粒径 (D_{50}) 和粒度分布不在上述范围内。如实施例 1 所述将所述疏水氧化硅细粉加入其中。进行干混，分别制得对比例 1-2 所述的色粉。在表 1 中，列出了 D_{25}/D_{75} 的初始值。

[0103] 在对比例 3-4 中，除了使用含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸锌的化合物代替实施例 1-3 中的含 3,5- 二 - 叔丁基水杨酸铁的化合物以外，如实施例 1-3 所述制备分级粉末的级分。使用分级粉末中选定的级分，其体积平均粒径 (D_{50}) 和粒度分布不在上述范围内。如实施例 1 所述将所述疏水二氧化硅细粉加入其中。进行干混，分别制得对比例 3-4 所述的色粉。在表 1 中，列出了 D_{25}/D_{75} 的初始值。

[0104] 继续说明使用本发明色粉制备显影剂的实施例以及使用不应用本发明的其它色粉制备显影剂的对比例。

[0105] 制备双组分显影剂

[0106] （实施例 4）

[0107] 将 100 重量份涂布硅氧烷的无定形载体作为载体加入 5 重量份实施例 1 制备的色粉。将它混合，制得实施例 4 的显影剂。

[0108] 使用购自 Toshiba Chemical Corporation 的带电量吹除测量设备 MODEL TB-200 来测量显影剂的带电量 Q/M（微库仑 / 克）。

[0109] 使用显影剂，市售激光束打印机在作为录制片的复印纸上形成图像。在 20000 张复印纸上形成图像。对于形成图像的每 5000 张复印纸，测量吹除带电量、体积平均粒径 (D_{50}) 和粒度分布 (D_{25}/D_{75})，并肉眼观察图像的质量。

[0110] 图像质量通过以下四个等级来评价。

[0111] ○：图像浓度均一，且输出优良；

[0112] △：图像浓度或多或少地均一，实践中没有什么问题；

[0113] △ -X：图像浓度不均一，且输出不一致，存在污点；

[0114] X：图像浓度明显不均一，且输出明显不一致，存在污点。

[0115] （实施例 5-6 和对比例 5-8）

[0116] 在实施例 5-6 中，除了使用实施例 2-3 的色粉代替实施例 4 中所用的实施例 1 的色粉以外，如实施例 4 所述制备实施例 5-6 的显影剂。

[0117] 在对比例 5-8 中，除了使用对比例 1-4 的色粉代替实施例 4 中所用的实施例 1 的色粉以外，如实施例 4 所述制备对比例 5-8 的显影剂。

[0118] 使用上述显影剂在 5000-20000 张上形成图像。随时间的推移测量吹除起带电量、

体积平均粒径 (D_{50}) 和粒度分布 (D_{25}/D_{75})。

[0119] Table 1

	测量项目	形成图像				
		开始	5000张	10000张	15000张	20000张
实施例 4	Q/M(微库仑/克)	-27.5	-24.5	-23.4	-24.0	-23.8
	D_{50}(微米)	6.0	6.0	6.1	6.1	6.0
	D_{25}/D_{75}	1.37	1.34	1.34	1.34	1.35
	图像质量	0	0	0	0	0
实施例 5	Q/M (微库仑/克)	-23.6	-21.4	-20.7	-20.8	-21.2
	D_{50}(微米)	8.8	9.0	9.1	9.1	9.1
	D_{25}/D_{75}	1.27	1.26	1.28	1.27	1.28
	图像质量	0	0	0	0	0
实施例 6	Q/M (微库仑/克)	-16.2	-16.2	-14.9	-16.0	-15.4
	D_{50}(微米)	11.7	11.7	11.8	11.8	11.8
	D_{25}/D_{75}	1.26	1.30	1.31	1.31	1.30
	图像质量	0	0	0	0	0
对比例 5	Q/M (微库仑/克)	-36.8	-54.1	-47.1	-42.8	-43.2
	D_{50}(微米)	6.3	5.9	6.5	6.0	6.3
	D_{25}/D_{75}	1.56	1.77	1.77	1.73	1.81
	图像质量	Δ	X	X	X	X
对比例 6	Q/M (微库仑/克)	-26.6	-23.1	-19.1	-17.4	-18.2
	D_{50}(微米)	8.7	9.8	9.9	10.1	10.5
	D_{25}/D_{75}	1.65	1.70	1.71	1.70	1.71
	图像质量	0	Δ-X	Δ-X	Δ-X	Δ-X
对比例 7	Q/M (微库仑/克)	-17.3	-16.6	-15.2	-14.4	-14.6
	D_{50}(微米)	12.1	13.4	13.8	14.1	14.3
	D_{25}/D_{75}	1.55	1.70	1.74	1.74	1.76
	图像质量	Δ	Δ	Δ	X	X
对比例 8	Q/M (微库仑/克)	-14.2	-13.2	-11.1	-11.4	-12.2
	D_{50}(微米)	14.5	16.3	16.6	16.4	16.7
	D_{25}/D_{75}	1.58	1.59	1.55	1.57	1.57
	图像质量	Δ	X	X	X	X

[0120]

[0121] 表 1 明显说明如下结果。

[0122] 当使用包含本发明实施例 4-6 所用静电图像显影用色粉的显影剂进行成像时，在长时间使用过程中均保持优良的带电性质，形成清晰度高、质量高且几乎模糊的逼真图像。

[0123] 当使用包含未用于本发明的静电图像显影用色粉的显影剂进行成像时，图像的质量很差。

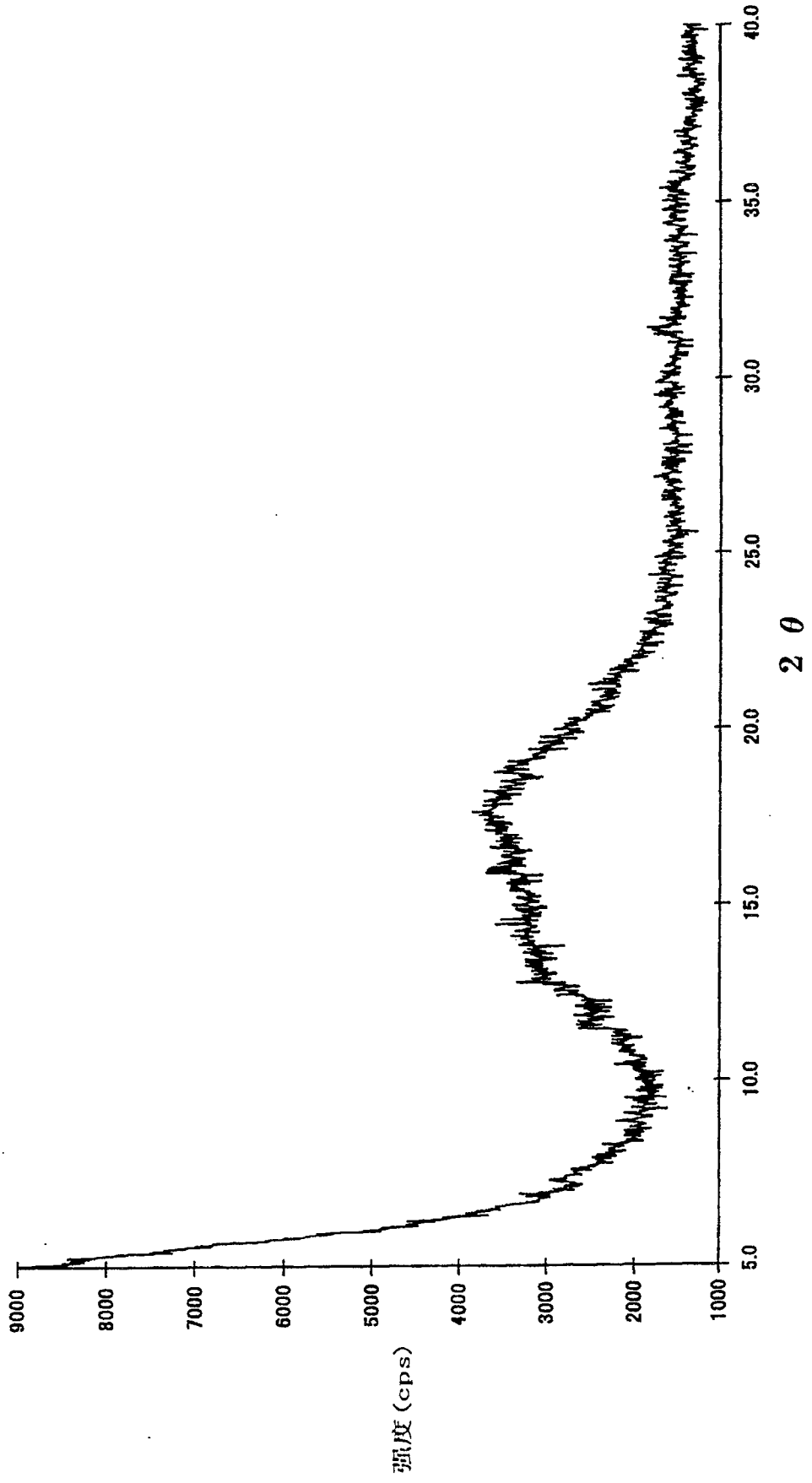

9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
强度(cps)
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
2θ

图 1