

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610066699.7

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/10 (2006.01)

G03G 15/08 (2006.01)

G03G 15/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年1月27日

[11] 授权公告号 CN 100585499C

[22] 申请日 2006.4.19

[21] 申请号 200610066699.7

[30] 优先权

[32] 2005.8.23 [33] JP [31] 2005-240933

[73] 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中村安成

[56] 参考文献

JP8-179570A 1996.7.12

US6387582B2 2002.5.14

CN1550918A 2004.12.1

CN1366214A 2002.8.28

US6183927B1 2001.2.6

CN1550919A 2004.12.1

审查员 姚宇鹳

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图 1 页

[54] 发明名称

静电潜像显影剂和图像形成装置

[57] 摘要

本发明公开了一种包含调色剂和载体的静电潜像显影剂。该载体具有芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂。所述被覆树脂具有内部和最外面部分，所述最外面部分由交联树脂构成。所述最外面部分中的导电材料的含量低于所述内部中的导电材料的含量。所述调色剂具有调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，并且该树脂颗粒由非交联树脂构成。

1. 一种包含调色剂和载体的静电潜像显影剂，其中，所述载体包含芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂，所述被覆树脂包括内部和最外面部分，所述最外面部分包含交联树脂，并且所述最外面部分中的所述导电材料的含量低于所述内部中的所述导电材料的含量；所述调色剂包括调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，而且，所述树脂颗粒包含非交联树脂，所述非交联树脂是包含丙烯酸或丙烯酸酯的并具有100,000至1,000,000的重均分子量 $M_w$ 的树脂。

2. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述芯材由包含锰、锶和镁中的任何一种元素的铁酸盐制成。

3. 如权利要求2所述的静电潜像显影剂，其中，所述芯材包含锰和二氧化硅形式的硅，并且在100质量份的芯材中，所包含的二氧化硅的含量是0.1至0.5质量份。

4. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述芯材的饱和磁化强度是45至95  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 。

5. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述树脂颗粒的体积平均粒径是0.1  $\mu\text{m}$ 至0.5  $\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，该显影剂用于以高于或等于1,000毫米/秒的线速度运行的图像形成装置。

7. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述导电材料是炭黑。

8. 如权利要求7所述的静电潜像显影剂，其中，所述炭黑的平均粒径是小于或等于0.1  $\mu\text{m}$ 。

9. 如权利要求7所述的静电潜像显影剂，其中，所述炭黑的比表面积是大于或等于700  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

10. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述被覆树脂中，离载体表面的厚度为0.5  $\mu\text{m}$ 的部分中的导电材料的含量是0至3质量%。

11. 如权利要求1所述的静电潜像显影剂，其中，所述被覆树脂中，

离载体表面的深度大于 0.5  $\mu\text{m}$  的部分中的导电材料的含量是 10 至 20 质量%。

12. 如权利要求 1 所述的静电潜像显影剂, 其中, 所述载体的电阻是  $1 \times 10^4$  至  $1 \times 10^8$  欧姆·厘米。

13. 如权利要求 1 所述的静电潜像显影剂, 其中, 所述调色剂是青色调色剂、品红色调色剂和黄色调色剂中的任何一种调色剂。

14. 如权利要求 1 所述的静电潜像显影剂, 其中, 所述调色剂包含玻璃化转变点为 50 至 70 $^{\circ}\text{C}$  的粘合剂树脂。

15. 如权利要求 1 所述的静电潜像显影剂, 其中, 所述调色剂是密码印刷用调色剂。

16. 如权利要求 15 所述的静电潜像显影剂, 其中, 所述调色剂包含红外吸收剂。

17. 一种图像形成装置, 该装置包括:

用于利用显影剂在记录介质上形成全彩色调色剂图像的单元, 所述显影剂包含载体并各自包含青色调色剂、品红色调色剂和黄色调色剂; 以及

用于通过加热加压和通过光照中的至少一种方式将所述调色剂图像定影在所述记录介质上的单元, 其中:

所述青色调色剂、品红色调色剂和黄色调色剂均包含红外吸收剂; 所述载体包含芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂, 所述被覆树脂包括内部和最外面部分, 所述最外面部分包含交联树脂, 并且所述最外面部分中的所述导电材料的含量低于所述内部中的所述导电材料的含量; 所述调色剂包括调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒, 而且, 所述树脂颗粒包含非交联树脂, 所述非交联树脂是包含丙烯酸或丙烯酸酯的并具有 100,000 至 1,000,000 的重均分子量  $M_w$  的树脂。

18. 一种图像形成装置, 该装置包括:

用于利用显影剂在记录介质上形成调色剂图像的单元, 所述显影剂包含载体和用于密码印刷的调色剂; 以及

用于通过加热加压和通过光照中的至少一种方式将所述调色剂图像定影在所述记录介质上的单元，其中：

所述的用于密码印刷的调色剂包含红外吸收剂；所述载体包含芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂，并且所述被覆树脂包括内部和最外面部分，所述最外面部分包含交联树脂，所述最外面部分中的所述导电材料的含量低于所述内部中的所述导电材料的含量；所述调色剂包括调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，并且所述树脂颗粒包含非交联树脂，所述非交联树脂是包含丙烯酸或丙烯酸酯的并具有 100,000 至 1,000,000 的重均分子量  $M_w$  的树脂。

## 静电潜像显影剂和图像形成装置

### 技术领域

本发明涉及用于对以电子照相法形成的潜像进行显影的一种静电潜像显影剂和使用该显影剂的图像形成装置。

### 背景技术

通过用电子照相法形成潜像而使图像信息可见的方法目前用于多个领域。在电子照相法中，通过带电和曝光步骤在感光体的表面上形成静电潜像，并用包含调色剂的静电潜像显影剂(在下文中，有时简称为“显影剂”)显影(使其可见)，以形成调色剂图像，并通过转印和定影步骤，将调色剂图像定影在记录介质上。

近年来已经考虑以能够进行线速度超过 1,000 毫米/秒的超高速按需印刷的电子照相印刷机来代替胶印机，以便印刷报纸和直寄邮件(direct mail)。在致力于研制该电子照相印刷机的过程中，正在尝试通过增加印刷速度，以及使电子照相印刷机适应宽记录介质，提高实质印刷量。然而，施加至显影剂的应力与印刷速度的平方成正比。因此，当印刷速度增至线速度高达 1,000 毫米/秒或更高(该速度相当于一分钟输出至少约 400 张 A4 尺寸的纸)，显影剂受到的应力远大于施加至用于桌上型低速印刷机中的显影剂。

为了优化印刷性能，各载体芯部的表面上的被覆树脂中通常包含例如炭黑等用于调节电阻的导电材料。在使用线速度高达 1,000 毫米/秒或更高的彩色印刷机的情况下，由于显影剂上的应力，所述导电材料单独或与被覆树脂一起从载体上脱离，游离的导电材料会污染彩色调色剂。

对于印刷机的维护，要求高速印刷机中更换显影剂的时间间隔与低速印刷机中的更换时间间隔几乎相同。因此，用于高速印刷机的显影剂的寿命需要与低速印刷机中的显影剂寿命一样长。相应地，在高速彩色

印刷机中必须防止例如炭黑等导电材料从载体的被覆树脂上脱离，并提供耐用性与单色印刷机相当或更优的高速彩色印刷机。

在所提出的防止炭黑从载体上脱离而与彩色调色剂混合的方法中，用包含炭黑的涂层剂被覆所述载体的磁性芯部(芯材)，然后用不包含炭黑的相同涂层剂进一步被覆所被覆的磁芯(参见例如日本特开平 8-179570)。然而，表面被覆层在高速印刷机连续运行期间受到磨损，而且，尽管运行开始时没有观察到炭黑的脱离，但由于连续运行，炭黑对彩色调色剂的污染随之变得明显。

另一方面，对于定影方式，高速印刷机中最关键的问题是防止发生夹纸，以及防止由于印刷机和纸张之间的摩擦而出现纸粉。与记录介质接触较少并且几乎不会导致夹纸的非接触式定影方法是合乎需要的，为此目的，开放式定影(open fixing)法和闪光式定影(flash fixing)法通常是有效的。进行光定影法(有时候称为闪光式定影法)的印刷机特别受人关注，因为该印刷机提供了高图像质量和与各种介质的高相容性，能够快速启动而没有任何备用电源要求，并具有防止夹纸的高可靠性。

因此，当使用光定影法时，显影剂的稳定性是特别重要的。此外，在所述超高速按需印刷机中，使显影剂的特性稳定化是一个关键性问题。

因此，在开发超高速电子照相印刷机时，需要一种静电潜像显影剂，该显影剂应具有明亮的色彩和长寿命。还需要使用该静电潜像显影剂的图像形成装置。

## 发明内容

考虑到上述环境已经完成本发明。

本发明的第一方面提供了一种包含调色剂和载体的静电潜像显影剂，其中，所述载体具有芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂，所述被覆树脂具有内部和最外面部分，所述最外面部分由交联树脂构成，所述最外面部分中的导电材料的含量低于所述内部中的导电材料的含量；所述调色剂具有调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，并且该树脂颗粒由非交联树脂构成。

本发明的第二方面提供了一种图像形成装置，该装置具有用于利用显影剂在记录介质上形成全彩色调色剂图像，所述显影剂包含载体并各自包含青色调色剂、品红色调色剂和黄色调色剂；以及用于通过加热加压和通过光照中的至少一种方式将所述调色剂图像定影在记录介质上的单元，其中，所述青色调色剂、品红色调色剂和黄色调色剂包含红外吸收剂；所述载体具有芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂，并且所述被覆树脂具有内部和最外面部分，所述最外面部分由交联树脂构成，所述最外面部分中的导电材料的含量低于所述内部中的导电材料的含量；所述调色剂具有调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，并且该树脂颗粒由非交联树脂构成。

本发明第三方面提供了一种图像形成装置，该装置具有：用于利用显影剂在记录介质上形成调色剂图像的单元，所述显影剂包含载体和用于密码印刷的调色剂；以及用于通过加热加压和通过光照中的至少一种方式将所述调色剂图像定影在记录介质上的单元，其中，所述的用于密码印刷的调色剂包含红外吸收剂；所述载体具有芯材和各芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂，并且所述被覆树脂具有内部和最外面部分，所述最外面部分由交联树脂构成，所述最外面部分中的导电材料的含量低于所述内部的导电材料的含量；所述调色剂具有调色剂母颗粒以及各调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒，并且该树脂颗粒由非交联树脂构成。

本发明提供了一种静电潜像显影剂和使用该显影剂的图像形成装置，该显影剂能够防止载体的被覆树脂中包含的导电材料从载体芯材上脱离，并具有明亮的颜色和长寿命。

#### 附图说明

将基于下列附图详细描述本发明的优选实施方案，其中，图 1 示意性地图解了本发明的图像形成装置的结构实例。

## 具体实施方式

在下文中，将详细描述本发明。

### <静电潜像显影剂>

本发明提供了一种静电潜像显影剂，所述显影剂包含调色剂(调色剂颗粒)和载体(载体颗粒)。各载体颗粒均具有芯材和所述芯材表面上的包含导电材料的被覆树脂层。该被覆树脂层具有内部和最外面部分。所述最外面部分由交联树脂构成。此外，所述最外面部分中的导电材料的含量低于所述内部中的导电材料的含量。各调色剂颗粒均具有调色剂母颗粒以及所述调色剂母颗粒表面上的无机颗粒和树脂颗粒。所述树脂颗粒由非交联树脂构成。

如上所述，当载体芯材表面上的被覆树脂中包含例如炭黑等导电材料时，在连续运行期间该导电材料会从载体芯材上脱离。因为以高于或等于 1000 毫米/秒线速度运行的高速彩色印刷机中，显影剂受到较大应力，经常出现导电材料从载体芯材上脱离的现象，并且游离的导电材料会污染彩色调色剂。

此处所述的导电材料的脱离包括被覆树脂的磨损，而不是仅仅指导电材料从被覆树脂中脱离。

对于上述问题，本发明人发现，如日本特开 2002-23429 号公报中所披露，被覆树脂的耐磨损性可通过以下方法得到改善：在载体芯材的表面上形成由交联硅酮树脂构成的被覆层，并且该层中氯仿可溶性成分的含量在一定范围内。然而，即使使用具有该被覆树脂层的载体，也不能提供足够的防止导电材料从载体芯材上脱离的效果。

本发明的发明人已经对导致该脱离的原因进行了深入的研究，并且已经发现，以高于或等于 1,000 毫米/秒的线速度进行的高速图像形成过程中的载体被覆树脂的磨损主要由下列事实所致。即，加入调色剂母颗粒表面的例如二氧化硅等硬无机颗粒会起到在低速图像形成过程中不会出现的压迫被覆树脂表面的作用。该无机颗粒不合乎需要地起到研磨料的作用，并损坏或磨损被覆树脂的表面。一般情况下很难考虑到直径几



十毫米的二氧化硅颗粒会起到强研磨料的作用。

本发明人已经发现，通过使用交联树脂作为所述被覆树脂，并将树脂颗粒以及无机颗粒加入调色剂母颗粒的表面，可以获得高耐久性显影剂(载体)，该显影剂与高速图像形成过程相容，并可减少由无机颗粒所引起的被覆树脂的磨损，本发明人以此设计了本发明。

具体地，本发明中的必要条件是，设置在载体芯材表面上的被覆树脂的最外面部分是由交联树脂构成的，而且将由非交联树脂构成的树脂颗粒和无机颗粒用作调色剂的外部添加剂。当被覆树脂是非交联树脂时，所述被覆树脂具有低耐磨损性，并且易于因为例如二氧化硅等无机颗粒而磨损。随着所述被覆树脂受到磨损，例如碳等导电材料会从载体芯材上脱离，并且游离的导电材料会污染包含彩色调色剂(或密码印刷用调色剂)的显影剂。当树脂颗粒的树脂是交联树脂时，该树脂颗粒具有类似于被覆树脂的硬度，并且会加速被覆树脂的磨损。

在本发明中，载体的被覆树脂具有由交联树脂构成的最外面部分，以增强载体的耐磨损性。此外，加入调色剂母颗粒表面的树脂颗粒可起到间隔物的作用，从而防止无机颗粒加速磨损被覆树脂，并保护被覆树脂免受无机颗粒的磨损。

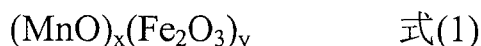
通过将交联树脂用于载体被覆树脂的最外面部分，并通过使用非交联树脂作为调色剂中包含的用于保护被覆树脂的树脂颗粒的原料，所述载体的被覆树脂就不会轻易受到磨损，并且不会出现由被覆树脂受磨损所引起的对调色剂(显影剂)的污染。

在下文中将描述本发明的静电潜像显影剂的载体和调色剂。

## 载体

本发明中的载体芯材的材料可以是铁酸盐、磁铁矿和/或铁粉末，考虑到长寿命，优选是包含锰、锶和/或镁的铁酸盐。这是因为所述铁酸盐具有高磁力和近乎完美的球形。该铁酸盐可从 Powder Tech Co.、关东电荷工业(株)和同和铁粉(株)获得。

更优选所述铁酸盐是下列式(1)代表的锰铁酸盐。



该式中,  $x$  和  $y$  代表摩尔比率。 $x$  和  $y$  满足关系式  $x + y = 100$ , 并且  $x$  在 10 至 45 的范围内。当 MnO 的摩尔比率  $x$  小于 10 摩尔%时, 得到的铁酸盐往往具有不良的稳定性, 应力可能会改变铁酸盐的电阻, 因此会劣化包含该铁酸盐的显影剂的显影性质。另一方面, 当 MnO 的摩尔比率超过 45 摩尔%时, 铁酸盐颗粒往往具有不规则的形状, 显影单元中的应力易于导致调色剂牢固地附着于载体表面, 并且该成膜会改变载体的电阻。

所述芯材优选包含硅和金属锰。可以以二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )形式包含硅。100 质量份芯材中二氧化硅的含量可以是 0.1 至 0.5 质量份。载体的形状受硅含量的影响。硅含量越高, 在颗粒边界的沟槽越窄。沟槽越窄, 芯材的表面越平滑。具有平滑表面的芯材具有改善的流动性和比较长的寿命, 并且能够得到稳定的清晰线图印刷性。通过 X 射线光电子光谱分析可以获得二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的含量。

当二氧化硅的含量小于 0.1 质量份时, 沟槽较宽, 并且被覆树脂覆盖在沟槽内, 这会导致形成非均匀膜。当二氧化硅含量超过 0.5 质量份时, 芯材表面过于平滑, 并且涂层难以保留在芯材上, 易于从芯材上脱离, 这有时会显著地恶化载体的带电性质。

所述芯材的饱和磁化强度值优选是约 45 至约 95  $\text{Am}^2/\text{kg}$ 。

用于本发明的芯材优选是铁酸盐芯材, 该铁酸盐芯材具有例如约 20 至约 90  $\mu\text{m}$  的体积平均粒径, 并且优选体积平均粒径为约 30 至约 50  $\mu\text{m}$ 。当体积平均粒径小于约 20  $\mu\text{m}$  时, 可能易于出现所得载体对感光体的附着(载体附着)。当体积平均粒径超过约 90  $\mu\text{m}$  时, 图像质量易于恶化。

对于用于被覆所述芯材表面的树脂(一种或多种), 所述最外面部分的树脂必须是交联的。将可交联树脂用于形成该最外面部分。可交联树脂的实例包括可交联氟化树脂、可交联环氧树脂和可交联硅酮树脂。

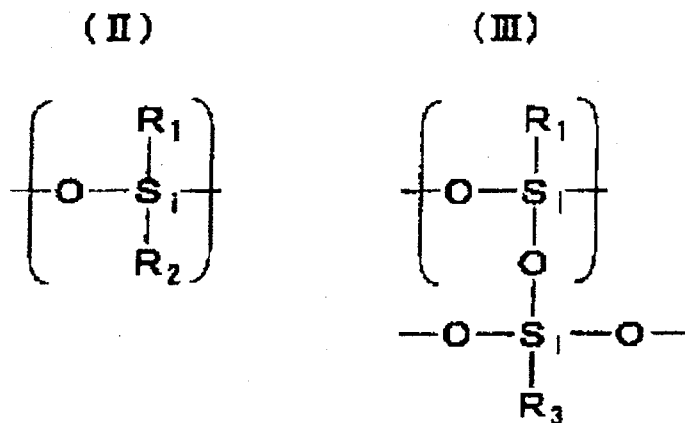
可交联树脂优选是可交联环氧树脂和/或可交联硅酮树脂, 可交联硅酮树脂优选是可交联普通硅酮树脂和/或可交联氟改性硅酮树脂。

本发明中, 被覆树脂的最外面部分由交联树脂构成即可。当所述内

部和最外面部分形成不同的层时，所述内部可以由交联树脂或非交联树脂构成。所述内部还可以由与最外面部分的交联树脂相同的交联树脂构成。

非交联树脂的实例包括非交联氟化树脂、丙烯酸树脂、非交联环氧树脂、聚酯树脂、氟化丙烯酸树脂、丙烯酸成分-苯乙烯树脂和普通硅酮树脂或分别用丙烯酸树脂、非交联环氧树脂、聚酯树脂、氟化丙烯酸树脂、丙烯酸成分-苯乙烯树脂、醇酸树脂和/或聚氨酯树脂改性的硅酮树脂。非交联树脂优选是普通硅酮树脂和/或氟改性的硅酮树脂，更优选氟改性的硅酮树脂。

作为可交联树脂和非交联树脂的普通硅酮树脂的实例包括具有由下列式(II)或式(III)代表的重复单元的普通硅酮树脂。



式(II)和式(III)中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 各自独立代表氢原子、卤素原子、羟基或例如甲氧基、具有1至4个碳原子的烷基或苯基等有机基团。

所述氟改性硅酮树脂是例如通过水解具有式(II)或式(III)代表的重复单元的化合物和包含至少一个全氟烷基的有机硅化合物得到的可交联氟改性硅酮树脂。包含至少一个全氟烷基的有机硅化合物的实例包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

本发明中的导电材料的具体实例包括：金属，例如金、银和铜；炭黑；导电金属氧化物，例如二氧化钛和氧化锌；和通过用导电金属氧化物被覆以下颗粒的表面而制备的复合材料：二氧化钛、氧化锌、硼酸铝、钛酸钾、氧化锡和氧化锡钨。

考虑到生产稳定性、低成本和低电阻，所述导电材料优选是炭黑。对炭黑的种类没有特别限定，但是考虑到生产稳定性，炭黑优选具有约 50 至约 300 ml/100g 的 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)(油)吸收量。所述导电材料粉末的平均粒径优选是小于或等于 0.1  $\mu\text{m}$ 。考虑到其在树脂中的分散性，所述导电材料粉末优选具有小于或等于 50 nm 的初级粒径。所述导电材料优选具有大于或等于 700  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积，因为这样的材料具有高导电性，并且即使其在被覆树脂中的量较小，也可以充分降低载体电阻。Ketchen Black(由 Lion Co.生产)优选作为满足这些条件的炭黑。

为了减小使用包含导电材料的显影剂时导电材料发生脱离的影响，被覆树脂的最外面部分中的导电材料的含量必须低于被覆树脂的内部中的导电材料的含量。为了符合该要求，被覆树脂优选具有层状结构，该层状结构具有用作所述内部的内层和用作所述最外面部分的最外层。替代地，所述内部和最外面部分可以形成单层，并且单层中导电材料的含量可以朝着该单层的表面逐渐或阶梯式地降低。

具有上述结构的距离载体表面厚度为 0.5  $\mu\text{m}$  的一部分被覆树脂中导电材料的含量优选为约 0 至约 3 质量%，更加优选为约 0.1 质量%至约 1 质量%。在该导电材料的含量大于约 3 质量%的被覆树脂中，即使导电材料从所述最外层上脱离的速度较低，由游离导电材料所致的调色剂的污染也会很明显。

离载体表面的深度大于 0.5  $\mu\text{m}$  的剩余部分中的导电材料的含量优选为约 10 质量%至约 20 质量%，更加优选约 13 质量%至约 17 质量%。当该含量低于约 10 质量%时，该载体具有高电阻，并且有时不能得到具有高浓度的图像。当含量超过约 20 质量%时，该载体具有较低的电阻，并且因此常常会产生由电荷注入所致的起雾。

可以根据例如使用流化床的喷雾干燥法、旋转干燥法或使用通用搅拌器的浸涂法等已知方法，使用包含导电材料的树脂来被覆所述芯材，从而获得本发明中的载体。这些方法中推荐所述的使用流化床的喷雾干燥法，以便增加载体表面的被覆速度。

本发明中，如上所述，所述被覆树脂层优选由内层和最外层构成。

该被覆树脂层优选通过以下步骤产生：根据使用流化床的喷雾法，使用包含可交联或非交联树脂和导电材料的溶液来被覆芯材，以形成内层，并将所得产物在包含可交联树脂和导电材料的另一种溶液中浸渍，以形成最外层。根据经验，以喷雾法可获得均匀涂层，而使用浸涂法经常会获得不均匀涂层。因此，当内层和最外层均由喷雾法形成时，这些层都是均匀的膜。然而，例如炭黑等导电材料可以容易地从该薄膜中脱离。

在浸渍法中，通过以下步骤被覆所述载体芯材表面：在溶剂中溶解被覆树脂，将芯材颗粒分散在所得溶液中，在搅拌的同时，在减压和/或加热下，将所述溶剂从各芯材颗粒上所得的涂层中除去。

因为上述原因，为了显示本发明的效果，优选使用可以提供均匀涂层的喷雾法来形成内层，但优选使用浸渍法来形成最外层。具体地，将其上具有通过在搅拌应力下进行喷涂而获得的包含例如炭黑等导电材料的涂层的载体芯材放入涂布液，以形成最外层，并使所得到的外涂层发生交联。由此，可以获得一定程度上保持均匀的被覆树脂层，此外，还可以抑制印刷机中导电材料从载体芯材上脱离。其原因是交联的坚硬最外层覆盖了包含更多导电材料的内层。

用于被覆树脂层形成用溶液的溶剂只需要溶解被覆树脂(母体树脂)即可，其它没有特别限定。溶剂的实例包括：芳香烃溶剂，例如甲苯和二甲苯；酮，例如丙酮和甲基乙基酮；和醚，例如四氢呋喃和二噁烷。可以使用砂磨机、珠磨机(dyno mill)和/或均匀混合器来分散树脂颗粒和导电粉末。

如有必要，被覆树脂层形成用溶液可以包含电荷控制剂和电阻控制剂。当硅酮树脂用作被覆树脂时，该溶液优选包含金属催化剂，以帮助固化该树脂。作为所述金属催化剂，包含铝、钙、钡、锰、锡、钴和/或锌的有机化合物是公知的。

可以使用外部加热方法或内部加热方法对被覆在芯材上的树脂进行烘烤。例如，可以用固定式或流动式电炉、旋转电炉、燃烧炉或微波来烘烤该树脂。烘烤温度取决于使用的树脂类型，但是必须等于或大于树脂的熔点或玻璃化转变点。此外，当使用热固性树脂或缩合交联型树脂

时，必须提高树脂温度，以便充分促进树脂的固化。在使用例如硅酮树脂的情况下，优选将该树脂保持在约 200 至约 300°C 温度下约 30 分钟。

对各芯材颗粒表面上被覆的树脂进行烘烤后，冷却并粉碎产物，并分级所得到的颗粒，以得到具有受控的平均粒径和交联的被覆树脂层的载体颗粒。可以对通过粉碎得到的颗粒进行后处理，以除去其表面上的粗糙和/或毛刺，并充分粉碎经由被覆而产生的聚集体颗粒。可以使用本领域中任何已知的后处理方法或装置，只要可以将机械应力施加至所述颗粒即可。例如，所述后处理装置可以是 Nauter 搅拌机、球磨机和/或振动球磨机，但是不限于此。

将树脂颗粒固着在载体芯材表面上的干式方法是公知的常规涂布法之一。然而，因为不能充分和均匀地涂布载体芯材，所以用该方法不能得到可以防止导电材料炭黑从芯材颗粒上脱离的良好的载体颗粒。

相对于 100 质量份的载体，所述内层的被覆树脂的量优选为约 0.5 至约 3 质量份。在这种情况下，根据经验，被覆树脂的厚度为约 0.5  $\mu\text{m}$  至约 3  $\mu\text{m}$ 。当该用量低于约 0.5 质量份时，得到的被覆树脂层太薄，以至于芯材部分地裸露，这使得不可能控制载体的电阻，并容易产生灰雾和/或载体附着。当该用量超过约 3 质量份时，载体颗粒过度凝集。

相对于 100 质量份的载体，所述最外层的被覆树脂的量优选为约 0.1 至约 1 质量份。在这种情况下，根据经验，被覆树脂的厚度为约 0.1  $\mu\text{m}$  至约 1  $\mu\text{m}$ 。当该量低于约 0.1 质量份时，最外层容易磨损，并且因此不具有防止例如炭黑等导电材料从载体芯材上脱离的效果。当该量超过约 1 质量份时，得到的载体具有增加的电阻，并且因此不能提供具有所需浓度的图像。

本发明中的载体的电阻优选控制在约  $1 \times 10^3$  至约  $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ，更优选为约  $1 \times 10^4$  至约  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

当载体的电阻较高并且超过约  $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$  时，显影期间该载体不能充分用作显影电极，并且会恶化实地图像的可重现性，并且例如，在图像特别是实地图像部分中会出现边缘效应。当载体的电阻较低并且低于约  $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$  时，在显影剂中的调色剂的浓度较低时，电荷不合乎需

要地从显影辊迁移至载体，并且载体不合乎需要地附着至潜像。

## 调色剂

本发明的调色剂可以包含本领域已知的至少一种粘合剂树脂和至少一种着色剂。所述粘合剂树脂的主要成分最优选为聚酯树脂和聚烯烃树脂中的至少一种。然而，该成分还可以是以下物质中的至少一种：苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、聚氯乙烯、酚醛树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、硅酮树脂、改性聚酯树脂、聚氨酯、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油类树脂和聚醚多元醇树脂。考虑到耐用性和透光性，所述主要成分优选是聚酯树脂和降冰片烯聚烯烃树脂中的至少一种。

粘合剂树脂的玻璃化转变点(Tg)优选是约 50℃至约 70℃。

如上所述，因为所述导电材料不容易从本发明显影剂的载体表面上脱离，所以本发明的静电潜像显影剂优选用作形成全彩色图像的显影剂。该显影剂的调色剂优选是青色、品红色和黄色调色剂中的任一种。

可以根据相应调色剂的颜色，适当地选择用于这些调色剂的着色剂。

用于青色调色剂的着色剂的实例包括：青色颜料，例如 C.I.颜料蓝 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、23、60、65、73、83 和 180；C.I. bat cyan 1、3 和 20；群青、钴蓝、碱性蓝色淀、酞菁蓝、不含金属的酞菁蓝、酞菁蓝的部分氯化物、坚牢天蓝和阴丹士林蓝 BC；和青色染料，例如 C.I.溶剂青 79 和 162。这些颜料和染料中 C.I.颜料蓝 15:3 作为所述青色着色剂是有效的。

用于品红色调色剂的着色剂的实例包括：品红色颜料，例如 C.I.颜料红 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、184、202、206、207 和 209；和颜料紫 19；品红色染料，例如 C.I.溶剂红 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109 和 121；C.I.分散红 9；C.I.碱性红 1、2、9、

12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39 和 40；和氧化铁红、镉红、红铅、硫化汞、镉、永久红 4R、立索尔红、吡唑啉酮红、色淀红(watching red)、钙盐、色淀红 D、亮洋红 6B、曙红色淀、若丹明色淀 B、茜素色淀和亮洋红 3B。

用于黄色调色剂的着色剂的实例包括：黄色颜料，例如 C.I.颜料黄 2、3、15、16、17、97、180、185 和 139。

用于黑色调色剂的着色剂的实例包括炭黑、活性炭、钛黑、磁性粉末和包含锰的非磁性粉末。

相对于 100 质量份通过混合粘合剂树脂和着色剂而制备的调色剂(调色剂颗粒)，所述着色剂的量优选为约 1 至约 20 质量份。

基于与上述静电潜像显影剂优选用作形成全彩色图像形成用显影剂相同的原因(如上所述)，本发明的静电潜像显影剂还优选用作包含密码印刷用调色剂的显影剂。具有较高透明性的该密码印刷用调色剂优选不包含着色剂。替代地，当密码印刷用调色剂包含红外吸收剂和颜色与该红外吸收剂的颜色互补以便校正该红外吸收剂的颜色时，该着色剂的量相对于 100 质量份的调色剂颗粒优选为至多 2 质量份。

该密码印刷用调色剂用于印刷以例如红外线等特定光辐照而进行解码的密码。当该调色剂定影在记录纸上作为调色剂图像时，用肉眼可识别或可能无法识别该调色剂。换言之，该调色剂是指用于印刷例如包含条形码的红外线吸收图案等密码图像的调色剂。甚至以下所述的调色剂也包括在所述密码印刷用调色剂的范围内：该调色剂各自包括至少一种着色剂，而且所述至少一种着色剂的含量（具体地说为小于或等于 1%）使得所述至少一种着色剂的颜色不能被明显地识别。因此，密码图像用调色剂的组成与彩色调色剂的组成相同，不同之处在于它基本上不包含着色剂。本发明的密码印刷用调色剂可以是可光定影的密码印刷用调色剂。

当本发明的调色剂是后述的可光定影的彩色调色剂时，该彩色调色剂优选包含红外(IR)吸收剂。红外吸收剂是指在波长范围为 800 至 2000 nm 的近红外区中具有至少一个强光吸收峰的材料，并且可以是有机或无



机的。

所述红外吸收剂可以是任何已知的红外吸收剂。例如，红外吸收剂可以是以下物质中的至少一种：花青化合物、部花青化合物、苯硫酚金属络合物、巯基苯酚金属络合物、芳香二胺金属络合物、二亚铵化合物、铵化合物、镍络合物、酞菁化合物、蒽醌化合物、萘菁化合物和镧系元素化合物。

其具体实例包括：镍金属络合物红外吸收剂(SIR-130 和 SIR-132, 由三井化学社生产)、双(二巯基苄基)镍(MIR-101, 由 Midori Chemical Co., Ltd.生产)、双[1,2-双(对甲氧苯基)-1,2-亚乙基二硫醇]镍(MIR-102, 由 Midori Chemical Co., Ltd.生产)、四正丁基铵双(顺-1,2-二苯基-1,2-亚乙基二硫醇)镍(MIR-1011, 由 Midori Chemical Co., Ltd.生产)、四正丁基铵双[1,2-双(对甲氧苯基)-1,2-亚乙基二硫醇]镍(MIR-1021, 由 Midori Chemical Co., Ltd.生产)、双(4-叔-1,2-丁基-1,2-二巯基苯酚)镍四正丁基铵(BBDT-NI, 由住友精化社生产); 花青红外吸收剂(IRF-106 和 IRF-107, 由 Fuji Photo Film Co., Ltd.生产)、花青红外吸收剂(YKR2900, 由山本化成社生产); 铵、二亚铵红外吸收剂(NIR-AM1 和 IM1, 由 Nagase Chemtex Corp.生产)、亚铵化合物(CIR-1080 和 CIR-1081, 由 Japan Carlit Co., Ltd.生产)、铵化合物(CIR-960 和 CIR-961, 由 Japan Carlit Co., Ltd.生产)、蒽醌化合物(IR-750, 由日本化药社生产)、铵化合物(IRG-002、IRG-003 和 IRG-003K, 由日本化药社生产)、聚甲炔化合物(IR-820B, 由日本化药社生产)、二亚铵化合物(IRG-022 和 IRG-023, 由日本化药社生产)、狄安宁(dianine)化合物(CY-2、CY-4 和 CY-9, 由日本化药社生产)、可溶性酞菁化合物(TX-305A, 由日本触媒社生产); 萘菁(由山本化成社生产的 YKR5010 和由山阳色素社生产的 Sample 1); 和无机化合物(镱 UU-HP, 由信越化学社生产; 氧化铟锡, 由住友金属生产; 和氟化镧, 由住友金属矿山生产)。

这些化合物形式中, 考虑到环境安全和色调, 所述红外吸收剂优选是萘菁、铵和二亚铵红外吸收剂中的至少一种。具有优选色调的硫醇镍络合物具有例如致癌性等高毒性, 因此是最不适合包含在调色剂中的着

色剂。此外，当重复对老鼠施用 28 天时，许多花青着色剂可能导致造血功能紊乱和/或癌症。因此，花青着色剂也可能不是那么合适。当镍络合物和/或花青化合物用作所述红外吸收剂时，优选所述镍络合物和/或花青化合物不具有此类危险性。

考虑到环境安全和色调，用于密码印刷用调色剂的红外吸收剂优选是以下几乎是白色的物质中的至少一种：氧化镱、磷酸镱、氟化镧、二亚铵、萘菁和铵红外吸收剂。

可以将这些红外吸收剂中的至少两种一起使用。在扩大调色剂可以吸收的红外波长范围和改善调色剂的定影性能方面，组合使用至少两种红外吸收剂相对于使用单一红外吸收剂更加有效。当红外吸收剂是有机物时，相对于 100 质量份的调色剂颗粒，其量优选是约 0.01 至约 5 质量份。当红外吸收剂是无机物时，相对于 100 质量份的调色剂颗粒，其量优选是约 5 至约 70 质量份。当有机红外吸收剂的量小于约 0.01 质量份时，调色剂可能定影性不足。当该量超过约 5 质量份时，得到的印刷品可能具有混浊的颜色，因此可能是无法接受的。因为无机红外吸收剂具有相对浅的颜色，因此吸光能力不足，调色剂中包含大量无机红外吸收剂是可接受的。反过来说，由于无机红外吸收剂的光吸收能力低，因而其添加量需要大于有机红外吸收剂的添加量。当无机红外吸收剂的量小于约 5 质量份时，该调色剂可能定影性不足。当该量超过约 50 质量份时，由粘合剂树脂所致，调色剂的定影性较低，并且因此，调色剂可能定影性不足。

本发明的调色剂可以包含至少一种电荷控制剂和/或至少一种类型的蜡。

当调色剂包含一种或多种电荷控制剂时，所述一种或多种电荷控制剂中的至少一种应当是已知的季铵盐。在这种情况下，其余的可以是至少一种杯芳烃(calix arene)、苯胺黑染料、含氨基的聚合物、含金属的偶氮染料、水杨酸络合物、苯酚化合物、偶氮铬化合物和偶氮锌化合物。所述电荷控制剂还可以是磁性材料例如铁粉、磁铁体或铁酸盐。包含该磁性材料的调色剂可以用作磁性调色剂。在所述调色剂为彩色调色剂的

情况下，所述调色剂可以包含本领域中已知的白色磁性粉末。

本发明的调色剂中包含的蜡的实例包括酯蜡、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯-聚乙烯共聚物、甘油聚合物蜡、微晶蜡、石蜡、巴西棕榈蜡、沙索(Sasol)蜡、褐煤酸酯蜡、脱酸巴西棕榈蜡；饱和或不饱和脂肪酸，例如棕榈酸、硬脂酸、褐煤酸、巴西烯酸、桐酸和十八碳四烯酸；饱和醇，例如硬脂醇、芳烷基醇、山嵛醇、巴西棕榈醇、蜡醇、蜂花醇和具有至少一个长于上述烷基的烷基的长链醇；多元醇，例如山梨糖醇；脂肪酰胺，例如亚油酰胺、油酰胺和月桂酰胺；饱和脂肪酸双酰胺，例如亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双癸酰胺、亚乙基双月桂酰胺和六亚甲基双硬脂酰胺；不饱和脂肪酰胺，例如亚乙基双油酰胺、六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油基己二酰胺和N,N'-二油基癸二酰胺；芳香双酰胺，例如间二甲苯双硬脂酰胺和N,N'-双硬脂基间苯二甲酰胺；脂肪酸金属盐(通常称为金属皂)，例如硬脂酸钙、月桂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸镁；通过将脂族烃蜡与至少一种乙烯基单体例如苯乙烯和丙烯酸接枝聚合而制备的蜡；脂肪酸和多元醇的部分酯化化合物，例如山俞酸单甘油酸酯；和具有至少一个羟基并通过氢化植物油得到的甲酯化合物。所述蜡优选是酯蜡，以改善调色剂的定影性能并减少空隙。

用于调色剂的蜡经差示扫描量热计(DSC)测量优选在约 50 至约 110 °C 的温度范围内具有吸热峰。当吸热峰出现在约 50°C 以下的温度时，调色剂颗粒不合乎需要地聚集(结块现象)。当吸热峰出现在高于约 110°C 的温度时，该蜡可能对定影没有贡献。考虑到其测量原理，DSC 测量中优选使用高精密度的内部热量输入补偿型差示扫描量热计。

可以用常规的捏和粉碎方法或湿式造粒方法生产上述调色剂。湿式造粒方法的实例包括悬浮聚合方法、乳化聚合方法、乳化聚合凝集方法、无皂乳化聚合方法、非水分散聚合方法、就地聚合方法、界面聚合方法和乳化分散造粒方法。

当用捏和粉碎方法生产调色剂时，可以在混合器例如亨舍尔混合器或球磨机中将以下成分充分地互相混合：至少一种相容的粘合剂树脂、蜡、电荷控制剂、作为着色剂的颜料或染料、磁性材料、红外吸收剂和

其它的添加剂，并可以用例如加热辊、捏合机或挤出机等加热捏合机将所得到的混合物熔融捏和，以便将金属化合物、所述颜料或染料、所述磁性材料和其它成分分散或溶解在所述至少一种粘合剂树脂的熔融物中，并冷却和粉碎该产物，对所得到的颗粒进行分级。所述颜料和红外吸收剂中的至少一种可以是母料形式，以改善其分散性。

当彩色调色剂或密码印刷用调色剂包含红外吸收剂时，所述调色剂可以包含上述分散在粘合剂树脂中的红外吸收剂，或可以包含键合或固着在调色剂(母)颗粒表面上的红外吸收剂。

用于将红外吸收剂键合或固定在调色剂颗粒表面上的表面改性装置的实例包括在高速气流中对调色剂颗粒施加冲击力的表面改性装置，例如由 Nippon Pneumatic Mfg Co., Ltd.生产的 SURFUSING SYSTEM、由奈良机械制作所社生产的 HYBRIDIZATION SYSTEM、由川崎重工业社生产的 CRYPTRON COSMO SERIES 和由 Hosokawa Micron Co.生产的 INOMIZER SYSTEM；使用干式机械方法的表面改性装置，例如由 Hosokawa Micron Corp.生产的 MECHANO FUSION SYSTEM 和由冈田精工社生产的 MECHANO 磨机；和采用湿式涂布方法的表面改性装置，例如由 Nissin Engineering Inc.生产的 DISPER COAT 和由 Freunt Sangyo Co.生产的 COAT MIZER。可以合适地组合使用这些装置中的两种或两种以上。

上述方式中生产的调色剂优选具有约 3 至约 10  $\mu\text{m}$  的体积平均粒径(D50v)，更优选约 4 至约 8  $\mu\text{m}$ 。该调色剂优选具有约 1.0 至约 1.25 的体积平均粒径(D50v)与数均粒径(D50p)的比例(D50v/D50p)。具有小粒径和窄粒度分布的该调色剂的带电性能的均匀性得到改善，并可提供起雾水平降低、细线和点的可重现性较好的图像，而且具有改善的定影性能。

调色剂的圆形度优选是大于或等于约 0.9，更优选是大于或等于约 0.960。此外，圆形度的标准偏差优选是小于或等于约 0.040，更优选是小于或等于约 0.038。这些范围使得调色剂可稠密地重叠在记录介质上。因此，所得到的调色剂层的厚度较薄，并可以使调色剂的定影性能得到改善。此外，使调色剂形状均匀可以使所得到的图像中的起雾以及细线重

现性和点重现性得到改善。

所述调色剂的平均圆形度可以通过以下方法获得：用流动型颗粒图像分析器(FPIA 2000, 由 Sysmex Corp.生产), 在水分散体系中分别测量预定数量的调色剂颗粒的投影图像的周长(周长), 以及面积与相应调色剂颗粒的投影面积相同的圆的周长(相应的圆的周长), 计算相应的圆的周长与所述投影图像的周长的比例, 并将所算得的比例取平均。

另一方面, 用湿式造粒方法生产的调色剂颗粒优选具有约 110 至约 135 的平均形状因子(SF1)。

所述调色剂的平均形状因子(SF1)可通过以下方法获得：通过摄像机拍摄散布在载玻片上的等于或多于 50 个的调色剂颗粒的光学显微图像, 并输入 Luzex 图像处理机, 获得每个调色剂颗粒的最大长度和投影面积, 根据下列公式(2)计算每个调色剂颗粒的形状因子, 并将所算得的形状因子取平均。

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100 \quad \text{公式(2)}$$

公式(2)中, ML 代表调色剂颗粒的绝对最大长度, A 代表调色剂颗粒的投影面积。

所述调色剂颗粒的体积粒度分布指标(GSD<sub>v</sub>)优选为小于或等于约 1.25。

采用由 Beckman-Coulter Co., Ltd.生产的设备 COULTER COUNTER TAI 和由 Beckman-Coulter Co., Ltd.生产的电解液 ISOTON-II 测量本发明的调色剂的体积平均粒径和粒度分布指标。

还使用该设备测量调色剂的数量粒度分布和体积粒度分布。将数量粒度分布和体积粒度分布各自的全部粒径范围划分成多个粒径范围(区段)。分别基于数量粒度分布和体积粒度分布从最小的粒度范围起绘制累积分布曲线。在累积分布曲线中, 将累积 16%处的粒径分别定义为体积粒径 D<sub>16v</sub> 和数量粒径 D<sub>16p</sub>。此外, 将累积 50%处的粒径分别定义为体积平均粒径 D<sub>50v</sub>(其相应于调色剂的上述体积平均粒径)和数均粒径 D<sub>50p</sub>。类似地, 将累积 84%处的粒径分别定义为体积粒径 D<sub>84v</sub> 和数量粒径 D<sub>84p</sub>。体积平均粒度分布指标(GSD<sub>v</sub>)是 D<sub>84v</sub> 与 D<sub>16v</sub> 的比例的平

方根 $[(D84v/D16v)^{1/2}]$ 。

如上所述,所述无机颗粒和树脂颗粒是本发明的调色剂的必要成分。

将无机颗粒与调色剂母体颗粒混合,以改善调色剂的流动性。相对于100质量份的调色剂母体颗粒,所述无机颗粒的含量通常为约0.01至约5.0质量份,优选约0.01至约2.0质量份。无机颗粒材料的实例包含二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、钛酸钡、钛酸镁、钛酸钙、钛酸锶、氧化锌、石英砂、粘土、云母、硅灰石、硅藻土、氧化铬、氧化铈、氧化铁红、三氧化铋、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、碳化硅和氮化硅。这些化合物中,二氧化硅粉末对所述载体被覆树脂具有较大的摩擦作用。

可以将选自这些颗粒的例如至少两种无机颗粒一起使用。此外,可以将所述无机颗粒与用作清洁促进剂的例如硬脂酸锌等高级脂肪酸金属盐和氟化聚合物粉末中的至少一种物质结合使用。可以结合使用无机颗粒与树脂粉末。

所述无机颗粒的平均粒径通常是约0.01  $\mu\text{m}$ 至约0.05  $\mu\text{m}$ 。

所述树脂颗粒的材料可以是已知的材料。例如,可以通过自由基聚合获得用于本发明的树脂颗粒。树脂颗粒的原料可以包含至少一种苯乙烯单体。苯乙烯单体的实例包括:苯乙烯;烷基苯乙烯,例如甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、三乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、庚基苯乙烯和辛基苯乙烯;卤化苯乙烯,例如氟苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯和碘苯乙烯;和硝基苯乙烯、乙酰基苯乙烯和甲氧基苯乙烯。

树脂颗粒的原料可以包括至少一种丙烯酸单体。丙烯酸单体的实例包括(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸月桂酯;(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基甲基酯和(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯;(甲基)丙烯酸和多元醇的单酯,例如三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基乙烷单(甲基)丙烯酸酯;聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,例如聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯,例

如(甲基)丙烯酸二乙氨基乙基酯；以及(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯。

以下物质中的至少一种可以用作本发明中的树脂颗粒的原料之一：单(甲基)丙烯酸羟烷基酯的烷基醚、多元醇单(甲基)丙烯酸酯的烷基醚和聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的烷基醚。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

可以在聚合引发剂和乳化剂的存在下将预定量的至少一种自由基聚合性单体乳化聚合，所述乳化剂选自阴离子乳化剂、非离子性乳化剂和阳离子乳化剂，或可以在水溶性引发剂的存在下不使用任何乳化剂而将其无皂聚合(soap-free-polymerized)。

所述乳化剂是乳化聚合中通常使用的乳化剂，并且是本领域已知的。其具体实例包括高级醇磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、磺基丁二酸二烷基酯钠、脂肪酸的钠盐、脂肪酸的钾盐、烷基(或烷基苯基)醚、硫酸钠、硫酸铵、烷基酚-氧化乙烯加合物、高级醇-氧化乙烯加合物、丙二醇-氧化乙烯加合物和季铵盐。

所述聚合引发剂可以选自通常用于乳化聚合和无皂聚合的聚合引发剂，并可以根据常规方法进行使用。具体地，可以适量地使用过硫酸盐聚合引发剂(例如，过硫酸钾和过硫酸铵)和偶氮双聚合引发剂(例如，偶氮双异丁基腈)中的至少一种作为聚合引发剂。

相对于 100 质量份的单体，所述乳化剂的量优选为约 0.0001 至约 0.500 质量份。

所述聚合反应可根据常规方法在用作介质的水中进行。体积平均粒径为约 0.1  $\mu\text{m}$  至约 0.5  $\mu\text{m}$  的球形树脂颗粒可以通过将预定量的单体(一种或多种)和聚合引发剂加入水、在搅拌的同时将所述单体在所得体系中聚合而获得。

反应完成后，可以用干燥机除去用作介质的水，并可以用粉碎设备粉碎所得的树脂块。干燥机和粉碎设备可以选自通常用于生产粉末的设备。然而，合适的是通过喷雾干燥将水蒸发并除去，然后用喷射式粉碎机将所得到的干燥物质粉碎。

本发明中的树脂颗粒由非交联树脂构成，该非交联树脂优选是通过聚合至少一种以下单体而得到的丙烯酸树脂，所述至少一种单体包含至少一种丙烯酸单体。这是因为通过调节自由基聚合的反应时间和链转移剂和引发剂的种类，可以容易地控制丙烯酸树脂的分子量和粒径。

通过聚合上述成分而得到的非交联树脂的重均分子量优选为约 100,000 至约 1,000,000，更优选约 300,000 至约 600,000。

当重均分子量低于约 100,000 时，树脂颗粒太软，以至于它们可能因显影容器中的应力而被压碎。随着树脂颗粒的树脂的分子量的增加，树脂颗粒的硬度增加。当分子量超过约 1,000,000 时，非交联树脂的硬度过高，具体地说，所述非交联树脂的硬度与交联树脂的硬度类似。因此，该树脂颗粒可能无法起到减震剂的作用，并且可能会磨损各载体芯材表面上的被覆树脂层。

在下列条件下测量所述重均分子量。

装置：GPC-150C，由 Waters Co.生产

柱：该项中，使用连通在一起的由 Shodex Co.生产的 KP801~807 七个柱。

温度：40℃

溶剂：四氢呋喃(THF)

流速：1.0 毫升/分钟

样品：0.1 毫升浓度为 0.05 质量%至 0.6 质量%的样品溶液

按如下所述制备测量样品。

将测量对象加入至 THF，并将所得到的混合物静置几小时。其后，充分振荡混合物，以良好混合测量对象和 THF，直至混合物中聚集体消失。然后进一步保持混合物 12 小时或更多。这里，混合物静置总时间设定为不少于 24 小时。令混合物经过孔径约 0.45 至约 0.5  $\mu\text{m}$  的过滤器(例如 MYSHORI DISK H-25-5, 由 Toso Corp.生产, 或 EKIKURO DISK 25CR 由 German Science Japan, Ltd.生产), 以获得 GPC 样品。样品的树脂浓度调节为上述浓度。其后，在上述条件下进行测量。使用单分散聚苯乙烯



标准样品的预先制作的分子量校准曲线计算样品的分子量。

任何其它树脂的测定方法与上述相同。

本发明中的树脂颗粒的体积平均粒径优选为约 0.1  $\mu\text{m}$  至约 0.5  $\mu\text{m}$ ，更优选约 0.1  $\mu\text{m}$  至约 0.3  $\mu\text{m}$ 。当体积平均粒径小于约 0.1  $\mu\text{m}$  时，具有例如约 0.01  $\mu\text{m}$  至约 0.05  $\mu\text{m}$  的平均粒径的无机颗粒和载体之间的直接接触数量变大，其可能会磨损载体的被覆树脂层。当体积平均粒径超过约 0.5  $\mu\text{m}$  时，该粒径太大，获得理想效果所需的树脂颗粒的量变大，这可能会对调色剂的定影性能和带电性能造成不利影响，并可能恶化树脂颗粒保护载体的效果。

可以用激光衍射粒度分布测量装置(LA-700，由 HORIBA, Ltd.生产)测量树脂颗粒的粒径。具体地，用刮刀取得约 0.1g 树脂颗粒，并向取得的树脂颗粒加两滴表面活性剂。此外将 40 毫升 0.1%六偏磷酸钠水溶液加入树脂颗粒，并用超声波均质机以 150W 将所得到的混合物搅拌四分钟，以制备分析用样品。用间歇式电解池方法(batch cell method)测量分析用样品的粒度分布，并根据该粒度分布计算分析用样品的体积平均粒径。测量进行两次，并将测定值取平均。

相对于 100 质量份的调色剂母颗粒，所述树脂颗粒的量优选为约 0.05 至约 0.5 质量份，更优选为约 0.05 至约 0.2 质量份。当该量小于约 0.05 质量份时，该树脂颗粒不能起到间隔物的作用。当该量超过约 0.5 质量份时，树脂颗粒可能不利地影响调色剂的定影性能。

对于树脂颗粒的量与无机颗粒的量之间的关系，树脂颗粒质量(A)与无机颗粒的质量(B)的比例(A/B)优选为 1/100 至 100/100，更优选为 5/100 至 50/100，以便获得树脂颗粒作为保护被覆树脂层的间隔物的作用。

本发明中的调色剂可以通过以下方式获得：向调色剂母颗粒中加入所述无机颗粒、所述树脂颗粒和任选的添加剂，随后用混合器例如亨舍尔混合器充分搅拌所得到的混合物。

为了充分显示出本发明的效果，优选充分粉碎无机颗粒，以破坏无机颗粒的聚集体。尽管无机颗粒和树脂颗粒可以同时加入至调色剂母颗粒，但优选在混合无机颗粒和调色剂母颗粒之后添加树脂颗粒。

在制备本发明的静电潜像显影剂时，相对于 100 质量份的载体，调色剂的量优选为约 2 至约 15 质量份。

通过混合所述调色剂和载体而设计获得的本发明的静电潜像显影剂可用于中速或高速图像形成装置(线速度为约几百毫米/秒)，还可以用于线速度为大于或等于 1000 毫米/秒的进行超高速图像形成工序的图像形成装置。该静电潜像显影剂可有效地防止由该超高速图像形成装置独有的机理所引起的载体被覆树脂的剥落和导电材料的脱离。

#### <图像形成装置>

本发明的图像形成装置只需要采用包括彩色调色剂的一种或多种调色剂在记录介质上形成全彩色图像或密码印刷用图像即可，在其它方面没有特别限定。具体地说，该装置具有用于在记录介质上形成调色剂图像的单元和用于将该调色剂图像定影在记录介质上的单元。

当该装置具有作为静电潜像保持部件的电子照相感光体时，可以按如下所述形成图像。用电晕管带电单元或接触式带电单元使电子照相感光体的表面带电，然后将其曝光以形成静电潜像。随后，使电子照相感光体表面接触其表面具有显影剂层的显影辊的表面或将其设置在该显影辊的表面附近，以便使调色剂得以附着至所述静电潜像，从而在电子照相感光体上形成调色剂图像。用另一个电晕管带电单元将所形成的调色剂图像转印至例如纸张等记录介质的表面。使用定影单元将所转印的调色剂图像定影在记录介质上，以便在记录介质上形成图像。

所述电子照相感光体通常为无机感光体，例如由无定形硅或硒制成的无机感光体，或者是由例如聚硅烷或酞菁等电荷产生材料和电荷输送材料制成的有机感光体。电子照相感光体优选是由无定形硅制成的感光体，因为这种感光体具有长寿命。

定影单元需要通过加热加压和照明(光线)中的至少一种方法来定影调色剂图像，例如可以直接使用加热辊或光定影设备(闪光式定影设备)。

本发明的静电潜像显影剂可用于超高速图像形成工序。本发明的图像形成装置中的处理速度优选为大于或等于约 1000 毫米/秒，更优选为大

于或等于约 1500 毫米/秒。

用于进行光定影的适用于该处理速度的光定影单元将描述如下。

用于光定影的光源可以是常规的光源，其实例包括卤素灯、水银灯、闪光灯和红外激光器。优选所述光源为闪光灯，因为闪光灯能够进行瞬时定影，从而可节省能量。闪光灯的光发射能量优选是约  $1.0 \text{ J/cm}^2$  至约  $7.0 \text{ J/cm}^2$ ，更优选约  $2 \text{ J/cm}^2$  至约  $5 \text{ J/cm}^2$ 。

用下列公式(3)表示闪光灯的单位面积的光发射能量，其中所述光发射能量为氙气灯的强度。

$$S = [(1/2) \times C \times V^2] / (u \times L) \times (n \times f) \quad \text{公式(3)}$$

公式(3)中， $n$  代表同时发光的闪光灯的数量， $f$  代表点灯频率(Hz)， $V$  代表输入电压(V)， $C$  代表电容的容量(F)， $u$  代表处理传送速度(厘米/秒)， $L$  代表闪光灯的有效光发射宽度(通常相当于纸张的最大宽度(cm))， $S$  代表能量密度( $\text{J/cm}^2$ )。

所述光定影方法优选是延迟法，该方法中设置多个闪光灯按时间差(秒)进行发光。具体地，在延迟法中，布置多个闪光灯，并使其按照约 0.01 至约 100 毫秒的时间差(秒)依次发光，以便对调色剂图像的各个部分进行多次照射。因为该方法能够多次将光能供应给调色剂图像，而不是通过单次发射提供一次光能，所以定影条件可以比较温和，并且可以同时获得耐空隙性(void resistance)和定影性能。

当对调色剂(图像)进行多次闪光灯发射时，闪光灯的发光能量是指每个闪光灯通过一次发射给予单位面积的发光能量的总和。

本发明中，闪光灯的数量优选为 1 至 20，更优选为 2 至 10。一个闪光灯发光和下一个闪光灯发光之间的时间差(秒)优选为约 0.1 至约 20 毫秒，更优选为约 1 至约 3 毫秒。

每个闪光灯通过一次发射所发出的发光能量优选为约  $0.1$  至约  $1 \text{ J/cm}^2$ ，更优选为约  $0.4$  至约  $0.8 \text{ J/cm}^2$ 。

以下将参考附图描述本发明的具有光定影单元的图像形成装置的实施方案。

图 1 示意性地图解了图像形成装置的实施方案。图 1 中，使用黑色

调色剂和青色、品红色和黄色调色剂的三色调色剂用于形成调色剂图像。

图1中,附图标记1a至1d代表带电单元,附图标记2a至2d代表曝光单元,附图标记3a至3d代表感光体(静电潜像保持部件),附图标记4a至4d代表显影装置,附图标记10代表从辊介质15沿着箭头的方向发送的记录纸(记录介质),附图标记20代表青色显影单元,附图标记30代表品红色显影单元,附图标记40代表黄色显影单元,附图标记50代表黑色显影单元,附图标记70a至70d代表转印辊(转印单元),附图标记71和72代表辊,附图标记80代表转印电压供给单元,附图标记90代表光定影单元(定影单元)。

图1中所示的图像形成装置具有用附图标记20、30、40和50代表的显影单元(调色剂图像形成单元)。用于在记录介质上形成全彩色调色剂图像的单元由20、30、40和50这些显影单元组成。每个显影单元均具有带电单元、曝光单元、感光体和显影装置。该图像形成装置还具有设置在记录纸10的传送路线上用于传送记录纸10的辊71和72,以及转印辊70a、70b、70c和70d。设置转印辊70a至70d使其面向感光体。各转印辊70a至70d压在相应的感光体上。到达显影单元的记录纸10夹在显影单元的感光体和相应的转印辊之间,使记录纸10上不转印调色剂图像的表面接触转印辊。该图像形成装置还具有转印电压供给单元80,该单元用于将电压分别供给至四个转印辊70a至70d中的每一个;和用于照射记录纸10的表面的光定影单元(定影单元)90,所照射的记录纸10的表面是当记录纸10经过感光体和相应的转印辊之间形成的辊隙部分时,所述记录纸10与感光体接触的表面。沿着附图中显示的箭头方向传送记录纸10。

青色显影单元20的结构中,在感光体3a周围沿顺时针方向依次设置带电单元1a、曝光单元2a和显影装置4a。设置转印辊70a,以使其与感光体3a上位于接触显影装置4a的部分和面向带电单元1a的部分之间的部分接触。除了附图标记不同之外,其它的显影单元具有相同的结构。本发明的图像形成装置中,青色显影单元20的显影装置4a装有包含青色调色剂的显影剂。类似地,各显影单元的显影装置均装有包含具有相

应颜色的用于光定影的调色剂的显影剂。

以下将描述使用该图像形成装置的图像形成。在黑色显影单元 50 中，用带电单元 1d 使正在顺时针旋转的感光体 3d 的表面均匀地带电。用曝光单元 2d 对带电的感光体 3d 的表面进行曝光，以便在该表面上形成对应于黑色图像的潜像，所述黑色图像是通过需再现的原始图像进行分色而获得的。对所述潜像进行显影，或者，换言之，使显影装置 4d 中包含的黑色调色剂附着至所述潜像，以形成黑色调色剂图像。除了调色剂的颜色变化之外，在黄色显影单元 40、品红色显影单元 30 和青色显影单元 20 中均进行相同的工序。因此，在各显影单元的感光体表面上分别形成各色调色剂图像。

依次将感光体表面上形成的各色调色剂图像转印至记录纸 10，该记录纸 10 在来自转印辊 70a 至 70d 的转印电压的作用下，沿着箭头的方向传送。使转印的图像叠加在记录纸 10 的表面上，以便形成相应于原始图像(信息)的全彩色调色剂图像。在全彩色调色剂图像中不同于黑色部分的部分中，以青色调色剂居于最上层的方式，将青色、品红色和黄色调色剂依次叠加。

然后将记录纸 10 上的全彩色调色剂图像传送至光定影单元 90，并且光定影单元 90 以光线照射调色剂图像，以熔化调色剂图像，从而将全彩色调色剂图像光定影在记录纸上。

## 实施例

将参考实施例详细描述本发明。下列说明中，除非另有说明，“份”和“%”分别指的是“质量份”和“质量%”。

### <载体的制造>

#### 载体 1

称取一定量的三氟丙基含量为 15%的可交联硅酮树脂(由信越化学生产)，其量换算成硅酮树脂的固体物质为 200 份。将该硅酮树脂溶解在作为溶剂的 1000 毫升甲苯中。将导电炭黑(KETCHEN BLACK EC600JD，

由 Lion Co.生产, 具有  $1270 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积)加入至得到的溶液, 使得炭黑与溶液中的固体物质的质量比为 15%。将 2 份有机固化催化剂单乙基乙酰乙酸二正丁氧铝加入至得到的混合物, 并用珠磨机搅拌得到的混合物, 以获得内层形成用被覆液。

用流化床(喷雾干燥)被覆装置在作为芯材的 100 份锰-锶铁酸盐颗粒(由 Powder Tec Co.生产, 具有  $40 \mu\text{m}$  的体积平均粒径)上被覆其中分散有炭黑的内层形成用被覆液。在这里, 调节被覆液的单位时间喷雾量, 使得被覆时间为一小时。在  $100^\circ\text{C}$  干燥该被覆颗粒。因此, 形成厚度约  $2 \mu\text{m}$  的内层树脂层。

随后, 以与内层形成用被覆液相同的方式生产表面层形成用被覆液, 不同之处在于将被覆液中的炭黑含量改为 0.17%。用流化床被覆装置将该被覆液被覆在所述内层上, 以形成表面层。在  $100^\circ\text{C}$  干燥该被覆颗粒, 然后在  $270^\circ\text{C}$  烘烤一小时(表面层厚度为约  $0.3 \mu\text{m}$ )。随后, 粉碎产物, 并用振动磨碎机进行 30 分钟的后处理, 以获得载体 1。芯材与组成内层和表面层的被覆树脂的质量比以及内层和表面层的组成显示于表 1 中。

## 载体 2

在装有搅拌器并且其中包含水的分离式烧瓶反应器中装入 100 份甲基丙烯酸甲酯单体和 2 份引发剂偶氮异丁基腈。在  $80^\circ\text{C}$  在反应器中悬浮聚合该单体, 以得到重均分子量为 280,000 的甲基丙烯酸甲酯树脂(1)。采用与用于制备载体(1)的内层形成用被覆液相同的方法生产内层形成用被覆液, 不同之处在于用树脂(1)代替所述可交联的硅酮树脂。

随后, 在装有搅拌器并且其中包含 500 份水的分离式烧瓶反应器中装入 90 份甲基丙烯酸甲酯单体、5 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、5 份甲基丙烯酸、0.17 份导电炭黑和 3 份引发剂偶氮异丁基腈。搅拌得到的混合物以得到包含环氧可交联丙烯酸单体的表面层形成用被覆液。

用流化床(喷雾干燥)被覆装置在 100 份用作芯材的锰-锶铁酸盐颗粒(由 Powder Tec Co.生产, 并具有  $40 \mu\text{m}$  的体积平均粒径)上被覆所述内层形成用被覆液体。在这里, 调节被覆液的单位时间喷雾量, 使得被覆时

间为一小时。在 80℃干燥该被覆颗粒。因此，形成厚度为约 3 μm 的内层树脂层。

随后，用流化床被覆装置将表面层形成用被覆液被覆在所述内层上，以形成表面层。在 100℃干燥该被覆颗粒，然后在 200℃固化所得到的被覆树脂层。随后，粉碎产物，并用振动磨碎机进行 30 分钟的后处理，以获得载体 2(表面层厚度约 0.3 μm)。芯材与被覆树脂层的质量比以及内层和表面层的组成显示于表 1 中。

### 载体 3 至 9

采用与载体 2 相同的方法生产载体 3，不同之处如下。在制备载体 3 中使用的内层形成用被覆液与制备载体 2 中使用的内层形成用被覆液的不同之处在于前者不包含炭黑。此外，采用与制备载体 3 中使用的内层形成用被覆液相同的方法制备表面层形成用被覆液，不同之处在于根据表 1 改变丙烯酸树脂和炭黑的量。

采用与载体 1 相同的方法生产载体 4，不同之处如下。采用与制备载体 3 中使用的相同方法制备表面层形成用被覆液。

采用与载体 1 相同的方法生产载体 5，不同之处如下。采用与制备载体 2 中使用的相同方法制备表面层形成用被覆液。

采用与载体 1 相同的方法生产载体 6，不同之处在于不形成表面层。

采用与载体 1 相同的方法生产载体 7 至 9，不同之处在于根据表 1 改变所述表面层形成用被覆液中的可交联硅酮树脂的含量。载体 7 至 9 的表面层厚度分别为 0.1 μm、1.2 μm 和 2 μm。

分别测量载体 1 至 9 的体积平均粒径，并得到为 40 μm。

表 1

	芯材 质量比 (份)	内层				表面层				
		丙烯酸 树脂 (份)	可交联 硅酮树脂 (份)	碳(份)	固化剂 催化剂 (份)	丙烯酸 树脂 (份)	可交联 硅酮树脂 (份)	环氧可交联 丙烯酸树脂 (份)	碳(份)	固化剂 催化剂 (份)
载体 1	97.38	0	2	0.30	0.02	0	0.3	0	0.0005	0.001
载体 2	97.40	2	0	0.30	0	0	0	0.3	0.0005	0
载体 3	97.70	2	0	0.00	0	0.3	0	0	0.0005	0
载体 4	97.38	0	2	0.30	0.02	0.3	0	0	0.0005	0
载体 5	97.38	0	2	0.30	0.02	0	0	0.3	0.0005	0
载体 6	97.68	0	2	0.30	0.02	0	0	0	0	0
载体 7	97.58	0	2	0.30	0.02	0	0.1	0	0.0005	0.001
载体 8	96.68	0	2	0.30	0.02	0	1	0	0.0005	0.001
载体 9	96.18	0	2	0.30	0.02	0	1.5	0	0.0005	0.001



## <树脂颗粒的制造>

### 树脂颗粒 1

在装有搅拌器、温度计和冷凝器并具有 1 升容量的三颈烧瓶中装入 400 份水、100 份甲基丙烯酸甲酯单体和 0.5 份用作乳化剂的十二烷基苯磺酸钠。将烧瓶放入加热浴，以便在对所得混合物进行搅拌的同时在 75 °C 进行加热。然后，将用作引发剂的 0.5 份过硫酸钾加入该混合物。将搅拌下的所得混合物保持在 75 °C，以进行 8 小时的乳化聚合反应。随后，从加热浴中取出烧瓶，并冷却反应混合物直至室温。用喷雾干燥器干燥反应混合物，并用喷射式粉碎机将所得到的产物粉碎，以得到 95 份球形树脂颗粒，其体积平均粒径为 0.05  $\mu\text{m}$ 。

### 树脂颗粒 2 至 10

采用与树脂颗粒 1 相同的方法生产树脂颗粒 2 至 9，不同之处在于根据表 2 改变单体、乳化剂和引发剂中的至少一个用量。采用与树脂颗粒 1 相同的方法生产树脂颗粒 10，不同之处在于根据表 2 改变乳化剂和引发剂的量，并使用交联剂。

表 2

树脂颗粒	单体		交联剂		乳化剂		引发剂		树脂颗粒的特性	
	种类	添加量(份)	种类	添加量(份)	种类	添加量(份)	种类	添加量(份)	体积平均粒径( $\mu\text{m}$ )	重均分子量
1	甲基丙烯酸甲酯	100	—	—	—	0.5	过硫酸钾	0.5	0.05	450,000
2		100	—	—	0.35	0.5		0.11	550,000	
3		100	—	—	0.25	0.5		0.20	580,000	
4		100	—	—	0.001	0.5		0.45	500,000	
5		100	—	—	0.0001	0.5		0.9	460,000	
6		101	—	—	0.25	1.5		0.21	120,000	
7		102	—	—	0.25	0.1		0.23	950,000	
8		100	—	—	0.25	2		0.20	40,000	
9		100	—	—	0.25	0.05		0.21	1,190,000	
10		100	二乙烯基苯	0.5	0.25	0.5		0.22	*1	

注)\*1 未固化的树脂的重均分子量为 590,000。

### <调色剂的制造>

将用量如表 3 中所示的粘合剂树脂、红外吸收剂、颜料、电荷控制剂、蜡和定影助剂放入亨舍尔混合机，并预先混合。在 135℃用挤出机 (PMC-30，由池贝社(IKEGAI, LTD.)生产)以 250 rpm 将所得到的混合物熔融捏和。用锤磨机将捏和产物粗粉碎，用喷射式粉碎机将其细粉碎，并用气流分级机进行分级，以得到体积平均粒径为 6.1 至 6.5  $\mu\text{m}$  的调色剂母颗粒。

将用量如表 3 中所示的疏水性二氧化硅颗粒、树脂颗粒和二氧化钛颗粒加入至 100 份调色剂母颗粒，并用亨舍尔混合机搅拌所得到的混合物，以得到调色剂(YT-1 至 YT-17、MT-1、CT-1、KT-1 和 ST-1)。

表 3

	红外吸收剂 (份)	定影助剂 (份)	粘合剂树脂 (份)	电荷控制剂 (份)	蜡 (份)	颜料				外部添加剂																		
						青色 (份)	品红色 (份)	黄色 (份)	碳 (份)	二氧化硅 (份)	树脂颗粒 1 (份)	树脂颗粒 2 (份)	树脂颗粒 3 (份)	树脂颗粒 4 (份)	树脂颗粒 5 (份)	树脂颗粒 6 (份)	树脂颗粒 7 (份)	树脂颗粒 8 (份)	树脂颗粒 9 (份)	树脂颗粒 10 (份)	二氧化钛 (份)							
YT-1	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-2	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-3	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-4	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-5	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-6	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-7	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-8	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-9	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0	0.2
YT-10	1	0.5	92.25	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-11	1	0.5	92.38	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-12	1	0.5	92.35	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-13	1	0.5	92.3	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-14	1	0.5	92.1	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-15	1	0.5	91.9	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-16	1	0.5	91.6	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
YT-17	1	0.5	92.4	1	1.5	0	0	2.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
MT-1	1	0.5	89.75	1	1.5	0	5	0	0	0.9	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
CT-1	1	0.5	92.05	1	1.5	2.7	0	0	0	0.9	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
KT-1	1	0.5	77.75	1	1.5	0	0	0	17	0.9	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
ST-1	1	0.5	94.75	1	1.5	0	0	0	0	0.9	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2

### 注释)

品红色颜料：颜料紫 19(HOSTAPERM RED E2B70, 由 Clariant Co.生产)

青色颜料：颜料蓝 15:3(BLUE No. 4, 由大日精化生产)

黄色颜料：颜料黄 185(HARIOTOL D1155, 由 BASF 生产)

炭黑：NIPEX 35, 由 Degussa Co.生产

红外吸收剂：质量比为 1:1 的二亚铵(NIR-IM1, 由 Nagase Chemtex Corp. 生产)和花青颜料(CTP-1, 由 Fuji Photo Film Co., Ltd.生产)的混合物

定影助剂：酯蜡(WEP-5F, 由日本油脂生产)

粘合剂树脂：可交联聚酯树脂(FP126, 由花王生产, 并具有 10 mgKOH/g 的酸值和 103°C 的软化温度)

电荷控制剂：季铵盐(TP415, 由保土谷化学社生产)

蜡：聚乙烯(CERIDUST 2051, 由 Clariant Co.生产)

外部添加剂二氧化硅：TG820F, 由 Cabot Co.生产

二氧化钛：NKT90, 由 Nippon Aerosil Co., Ltd.生产

### <显影剂的制造>

将各为 6 份的黄色调色剂 YT-1 至 YT-17 分别加入 94 份载体 1。此外, 将 6 份黄色调色剂 YT-3 分别加入 94 份的载体 2 至 9。用容量 10 升的球磨机将所得到的混合物均搅拌 2 小时, 以生产 25 种双组分黄色显影剂, 其产量均为 7 千克。

采用与包含黄色调色剂 YT-1 的黄色显影剂相同的方法生产双组分显影剂, 不同之处在于分别采用品红色调色剂(MT-1)、青色调色剂(CT-1)、单色调色剂(KT-1)和隐形调色剂(ST-1)代替黄色调色剂 YT-1。

### <实施例 1 至 20 和对比例 1 至 5>

进行耐久性测试(连续印刷)后, 评估由各双组分黄色显影剂形成的至少一个预定图像的特性。每个实施例中使用的显影剂中包含的载体和黄色调色剂的类型列于表 4。通过改造印刷机 DOCUPRINT 1100CF(由富士施乐株式会社生产)获得评估中所使用的装置, 该装置具有光定影单元,

所述单元包括八个在 700 至 1500nm 波长范围内具有高发光强度的氙气闪光灯。当使用的记录介质是 A4 纸时，该装置可以每分钟输出 400 页。用延迟发光法发射闪光，该方法中每单位面积均用具有相同的光能的闪光灯照射两次。在延迟发光法中，这八个闪光灯中的四个交替同时发光，并且，随后剩余四个也同时发光。在这里，前四个灯先向纸上具有调色剂图像的表面发光，然后后四个灯向该表面发光。前者和后者的发光时间之间的差异(延迟时间)是 0.2 毫秒。

在上述条件下在一百万张纸(记录介质)上印刷具有 4%的印刷率的图像，并且评估亮度(L\*值)、边缘效应等。将普通纸(NIP-1500LT，由小林记录纸株式会社生产)用作所述记录介质。

评估方法和评价标准描述如下。

#### 亮度 L\*值

在一百万张纸上印刷具有 4%的印刷率的图像后，将 1 英寸见方(2.54 cm × 2.54 cm)的正方形实地图像印刷在一张纸上，并用光学浓度计(X-RITE938，由 X-Rite Co.生产)测量所印刷的实地图像的亮度，并根据下列标准评估所得到的 L\*值。

A: L\*值大于或等于 74。

B: L\*值是大于或等于 72 并低于 74。

C: L\*值低于 72。

#### 边缘效应

将 1 英寸见方(2.54 cm × 2.54 cm)的正方形实地图像印刷在一张纸上而不用闪光灯照射(未定影)，然后将具有 4%的印刷率的图像印刷在一百万张纸上，并再次将所述实地图像印刷在一张纸上而不用闪光灯照射(未定影)。分别测量各自具有最初印刷的未定影图像和最后印刷的未定影图像的纸张的重量。随后，分别在其上具有最初印刷的未定影图像和最后印刷的未定影图像的纸的表面上吹风。然后，再次测量每张纸的重量。通过从吹风之前的纸张的重量中减去吹风之后的对应纸张的重量，

获得附着于每张纸的调色剂的量。根据下列标准评估最初印刷的未定影图像和最后印刷的未定影图像的调色剂量之间的差值。

- A: 该差值小于  $0.3 \text{ mg/cm}^2$ 。
- B: 该差值大于或等于  $0.3 \text{ mg/cm}^2$  并小于  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ 。
- C: 该差值大于或等于  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ 。

#### 定影性质

将 1 英寸见方( $2.54 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ )的正方形实地图像印刷在一张纸上, 并且按如下所述评估所印刷的实地图像的定影性质。测量印刷图像的光学浓度(OD1)。将胶带(SCOTCH MENDING TAPE, 由 Sumitomo 3M Co.生产)粘在所印刷的实地图像上, 然后剥离。随后, 再次测量该印刷实地图像的光学浓度(OD2)。在这里, 采用分光光度计(X-RITE 938, 由 X-Rite Co.生产)和光源 D50, 在  $2^\circ$ (背面白色)的条件下测量各光学浓度(STATUS A)。

然后, 根据下列公式(4)和测量的光学浓度计算所印刷的实地图像的定影率。

$$\text{定影率(\%)} = (\text{OD2}/\text{OD1}) \times 100 \quad \text{公式(4)}$$

根据下列标准评估所印刷的实地图像的定影性质。

- A: 定影率大于或等于 90%。
- B: 定影率大于或等于 80%并小于 90%。
- C: 定影率小于 80%。

结果概括于表 4。

表 4

	载体 序号	调色剂	在 1,000,000 张纸上印刷图像之后的特性				
			亮度: L*值		边缘 效应	定影率(%)	
实施例 1	1	YT-1	72	B	A	85	B
实施例 2	1	YT-2	74	A	A	90	A
实施例 3	1	YT-3	77	A	A	95	A
实施例 4	1	YT-4	74	A	A	97	A
实施例 5	1	YT-5	72	B	A	98	A
实施例 6	1	YT-6	77	A	A	95	A
实施例 7	1	YT-7	77	A	A	95	A
实施例 8	1	YT-8	72	B	A	96	A
实施例 9	1	YT-9	73	B	A	91	A
实施例 10	1	YT-11	72	B	A	97	A
实施例 11	1	YT-12	74	A	A	95	A
实施例 12	1	YT-13	77	A	A	94	A
实施例 13	1	YT-14	77	A	A	92	A
实施例 14	1	YT-15	77	A	A	90	A
实施例 15	1	YT-16	77	A	A	82	B
实施例 16	2	YT-3	77	A	A	95	A
实施例 17	5	YT-3	77	A	A	95	A
实施例 18	7	YT-3	72	B	A	95	A
实施例 19	8	YT-3	77	A	A	95	A
实施例 20	9	YT-3	77	A	B	95	A
对比例 1	1	YT-10	60	C	A	89	B
对比例 2	1	YT-17	67	C	A	97	A
对比例 3	3	YT-3	65	C	A	95	A
对比例 4	4	YT-3	64	C	A	95	A
对比例 5	6	YT-3	59	C	A	95	A

黄色调色剂需要提供的是，所述实地图像的亮度 L\*值大于或等于 72，调色剂的量没有改变或改变较小(由边缘效应导致的调色剂量的改变)并且定影率大于或等于 80%。表 4 说明达到该要求需要双组分显影剂的载体具有由包含炭黑的交联树脂构成的最外面部分(层)，并且需要最外面部分中的炭黑的含量低于内部(层)的炭黑的含量，并要求该双组分显影剂的调色剂具有包含无机二氧化硅颗粒和非交联树脂颗粒的表面。



### <实施例 21>

通过改造印刷机 DOCUPRINT(由富士施乐株式会社生产)提供图 1 中所示的串联印刷机, 该印刷机具有成排的四个显影单元, 并具有每分钟输出 400 页 A4 张的能力, 并且线速度为 2000 毫米/秒。将包含载体 1 和黄色、品红色、青色和黑色等各色调色剂的显影剂分别放入四个显影单元。所用的黄色调色剂是 YT-3。连续在一百万张纸上印刷图像, 并以上述方式评估印刷图像的特性。

结果说明, 即使在一百万张纸上印刷图像, 也可以获得亮度、调色剂量和定影率几乎不变的印刷图像。

### <实施例 22>

将包含用作密码印刷用调色剂的隐形调色剂(ST-1)和载体 1 的显影剂放入印刷机, 该印刷机通过改造印刷机 DOCUPRINT 1100CF(由富士施乐株式会社生产)而获得, 并具有每分钟输出 400 页 A4 纸的能力。用该印刷机在一百万张纸上连续印刷图像(条形码图像)。最后印刷的图像的质量几乎与第一次印刷的图像的质量相同。

判断在第 1,000,000 张纸上印刷的条形码图像的可读取性。通过改造条形码印刷机 THLS-6000 & TBR-6000(由 Token Co.生产, 具有作为光源的激光器和检测器, 该激光器发射波长为 780 nm 的光), 获得用于所述判断的条形码读码器。改造中, 用红外线发光二极管(GL480, 由 Sharp Co.生产, 具有 950 nm 的峰值发射波长)代替所述光源, 并用光电二极管(PD413PI, 由 Sharp Co.生产, 具有 960 nm 的灵敏峰值波长)代替所述检测器。

用条形码读码器进行 10 次阅读测试, 并且该条形码图像 10 次都能读取。

如上所述, 即使本发明的静电潜像显影剂用于进行每分钟输出至少 400 页纸的高速图像形成工序的印刷机, 也可以防止炭黑从载体表面上脱离, 并可以稳定地形成高质量图像。

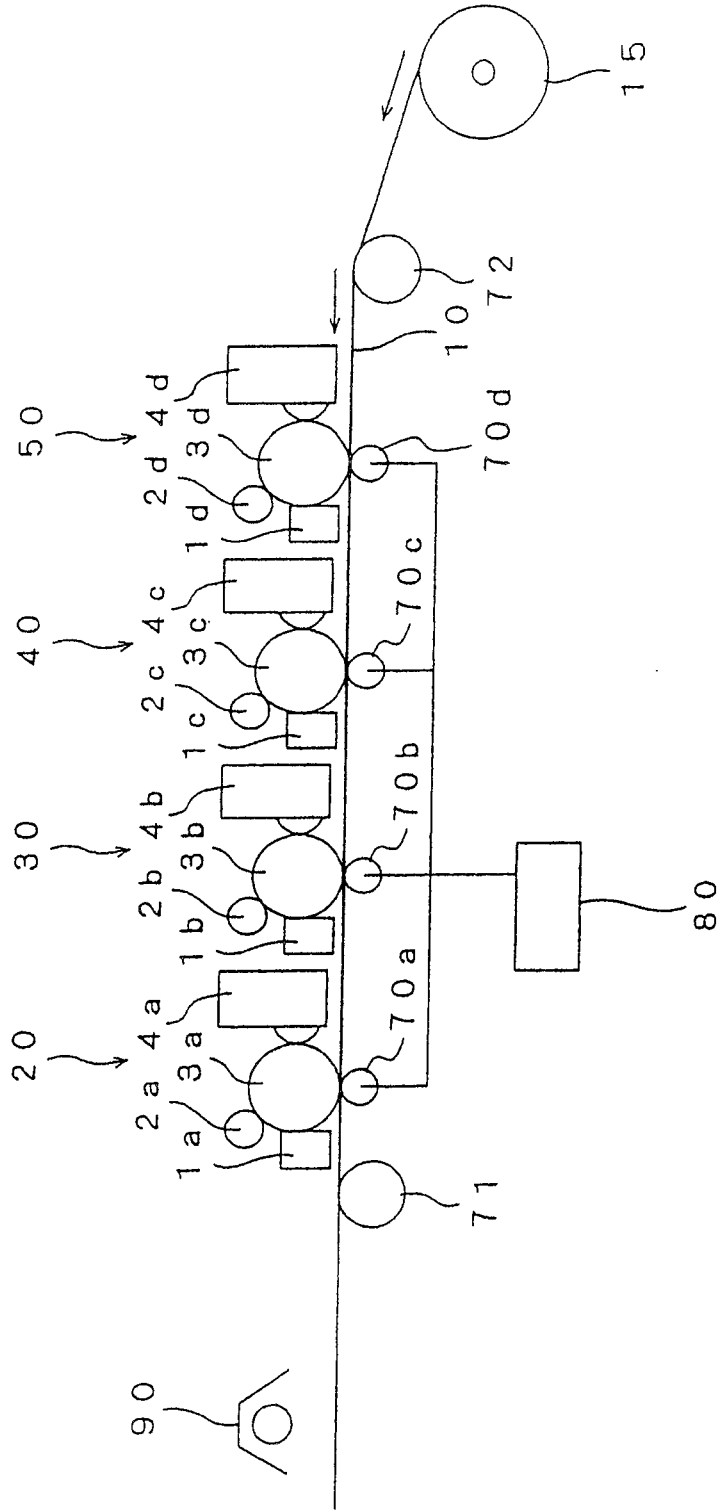


图 1