



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96121734.0

[43]公开日 1997年9月10日

[11] 公开号 CN 1159014A

[22]申请日 96.11.20

[30]优先权

[32]95.11.20[33]JP[31]323564 / 95

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 道上正 沟尾佑一

上瀑隆晃 御厨裕司

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 26 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 静电像显影用调色剂

[57]摘要

一种静电像显影用调色剂，包括粘合剂树脂、着色剂和电荷控制剂，其中：所述粘合剂树脂包括聚酯树脂，所述聚酯树脂的酸值为 15 到 40 和羟值为 45 或小于 45；和所述的调色剂，在用凝胶渗透色谱法测定的其分子量分布中，有四氢呋喃可溶物，该四氢呋喃可溶物的重均分子量  $M_w$  为 100000 或更高、数均分子量  $M_n$  与重均分子量  $M_w$  之比， $M_w/M_n$  不小于 35、含 70% 到 94% 分子量小于 150000 的低分子量区组分、含 1% 到 10% 分子量 150000 到 500000 的中等分子量区组分、和含 5% 到 25% 分子量大小 500000 的高分子量区组分；所述的高分子量区组分大于所述中等分子量区组分。

# 权 利 要 求 书

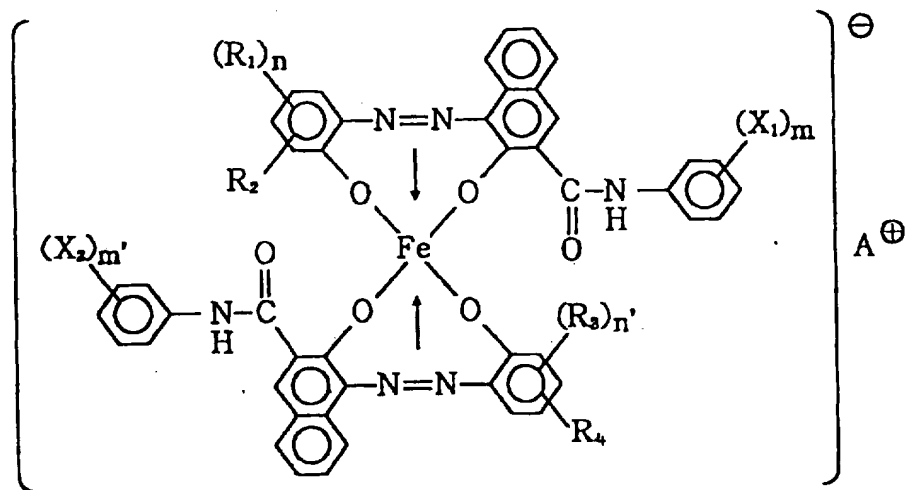
1.一种静电像显影用调色剂，包括粘合剂树脂、着色剂和电荷控制剂，其中：

所述粘合剂树脂包括聚酯树脂，所述聚酯树脂的酸值为 15 到 40 和羟值为 45 或小于 45；和

所述的调色剂，在用凝胶渗透色谱法测定的其分子量分布中，有四氢呋喃可溶物，该四氢呋喃可溶物的重均分子量  $M_w$  为 100000 或更高、数均分子量  $M_n$  与重均分子量  $M_w$  之比， $M_w/M_n$  不小于 35、含 70 % 到 94 % 分子量小于 150000 的低分子量区组分、含 1 % 到 10 % 分子量 150000 到 500000 的中等分子量区组分、和含 5 % 到 25 % 分子量大于 500000 的高分子量区组分；所述的高分子量区组分大于所述中等分子量区组分。

2.按照权利要求 1 的调色剂，其中所述的电荷控制剂是偶氮型铁配合化合物。

3.按照权利要求 2 的调色剂，其中所述的偶氮型铁配合化合物是下式所示的化合物：



其中  $X_1$  和  $X_2$  各自代表氢原子，低级烷基，低级烷氧基，硝基或卤原子，和  $X_1$  和  $X_2$  可彼此相同或不同；  $m$  和  $m'$  各自表示 1 到 3 的整数；  $R_1$  和  $R_3$  各自表示氢原子，有 1 到 18 个碳原子的烷基，链烯基，磺酰胺基，甲磺酰基，磺酸基，羧酸酯基，羟基，有 1 到 18 个碳原子的烷氧基，

乙酰氨基, 苯甲酰氨基或卤原子, 和  $R_1$  和  $R_3$  可彼此相同或不同;  $n$  和  $n'$  各自表示 1 到 3 的整数;  $R_2$  和  $R_4$  各自表示氢原子或硝基; 和  $A^+$  代表氢离子, 钠离子, 钾离子或铵离子。

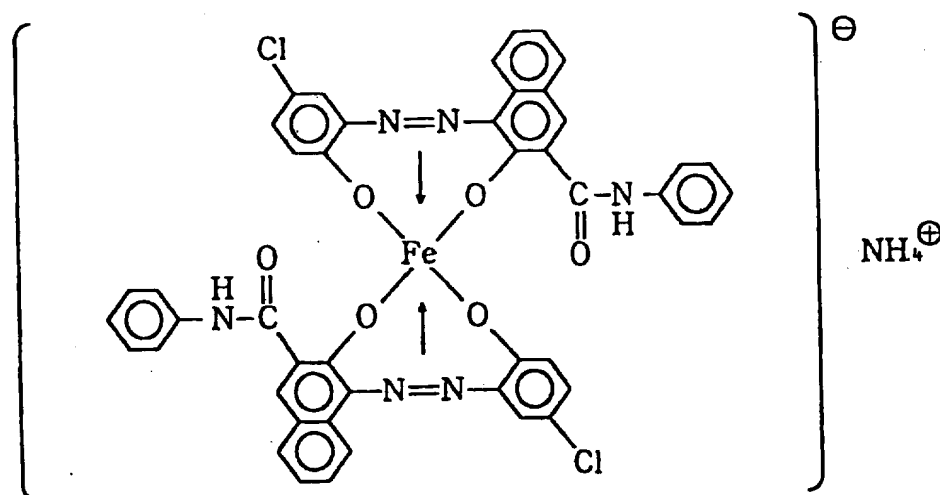
4. 按照权利要求 1 的调色剂, 其中所述聚酯树脂的四氢呋喃不溶物在调色剂中占的比例为 0% 到 10wt%。

5. 按照权利要求 3 的调色剂, 其中所述的偶氮型铁配合化合物的量, 基于 100 重量份粘合剂树脂, 为 0.1 到 10 重量份。

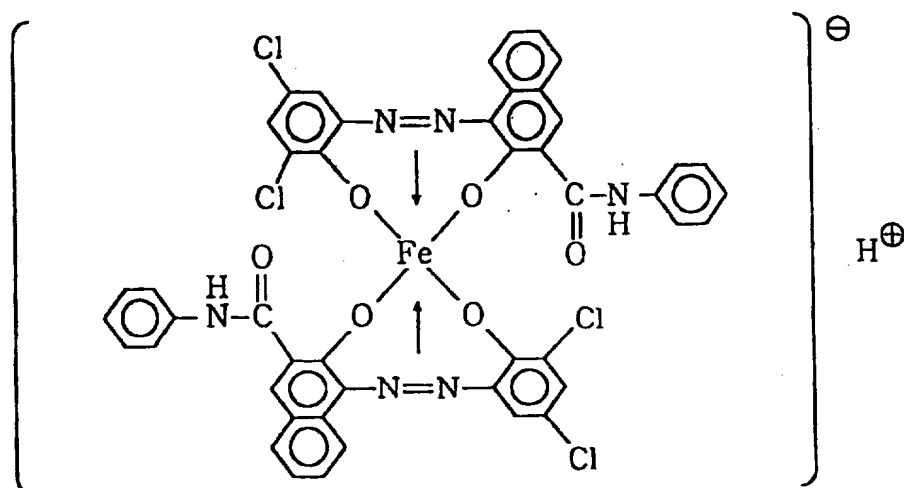
6. 按照权利要求 3 的调色剂, 其中所述的偶氮型铁配合化合物的量, 基于 100 重量份粘合剂树脂, 为 0.1 到 5 重份。

7. 按照权利要求 3 的调色剂, 其中所述的偶氮型铁配合化合物是选自由下列偶氮型铁配合化合物 (1) 到 (6) 组成的组的化合物:

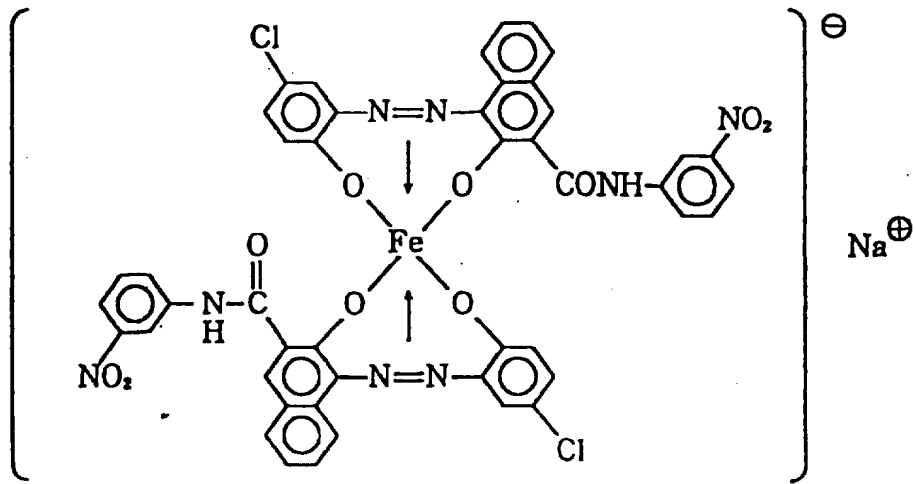
偶氮型铁配合化合物 (1)



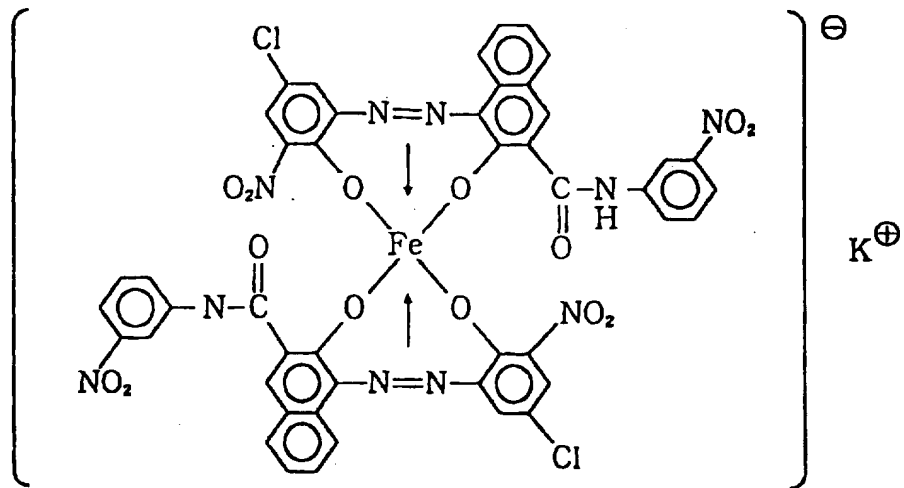
偶氮型铁配合物 (2)



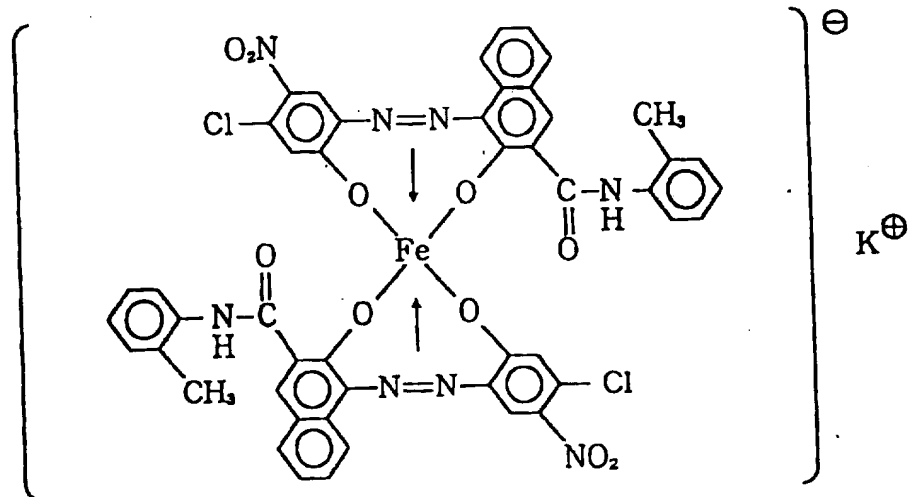
偶氮型铁配合化合物 ( 3 )



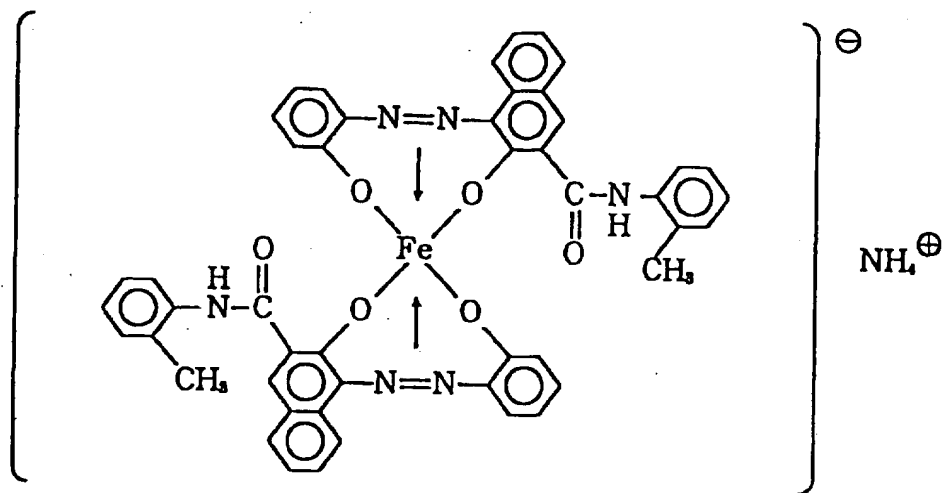
偶氮型铁配合化合物 ( 4 )



偶氮型铁配合化合物 ( 5 )



## 偶氮型铁配合化合物 (6)



8. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述着色剂是磁性材料。

9. 根据权利要求 8 的调色剂, 其中所述磁性材料的含量, 基于 100 重量份粘合剂树脂, 为 10 到 200 重量份。

10. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中调色剂的四氢呋喃可溶物的重均分子量 Mw 为 200000 到 3000000。

11. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中调色剂的四氢呋喃可溶物的 Mw/Mn 值为 40 到 400。

12. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中在调色剂的四氢呋喃可溶物中, 所述的分子量大于 500000 高分子量区组分比分子量为 150000 到 500000 的中等分子量区的组分大 1% 到 20%。

13. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述粘合剂树脂含不大于 10wt% 的四氢呋喃不溶物。

14. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述树脂不含四氢呋喃不溶物或含不大于 5wt% 的四氢呋喃不溶物。

15. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述的聚酯树脂的羟值为 5 到 42。

16. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述的聚酯树脂的玻璃转变温度为 40℃ 到 80℃。

17. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所述的聚酯树脂的玻璃转变温

度为 45 ℃ 到 75 ℃。

18. 根据权利要求 1 的调色剂，其中调色剂有通过熔融捏合含至少一种含 5 % - 30wt % 的四氢呋喃不溶物的聚酯树脂，着色剂和电荷控制剂的混合物，冷却获得的捏合产物和粉碎获得的冷却产物制备的调色剂颗粒。

19. 根据权利要求 18 的调色剂，其中所述的聚酯树脂含 10 % - 25wt % 的四氢呋喃不溶物。

20. 根据权利要求 1 的调色剂，其中调色剂有通过熔融捏合含至少 ( i ) 第一种聚酯树脂，它不含四氢呋喃不溶物和含重均分子量 Mw 为 7000 到 100000 和数均分子量 Mn 为 2000 到 10000 的四氢呋喃可溶物，( ii ) 第二种聚酯树脂，它含 10 % - 50wt % 四氢呋喃不溶物和含重均分子量 Mw 为 30000 到 500000 和数均分子量 Mn 为 2500 到 15000 的四氢呋喃可溶物，( iii ) 着色剂和 ( iv ) 电荷控制剂的混合物，冷却获得的捏合产物，和粉碎获得的冷却产物制得的调色剂颗粒。

21. 根据权利要求 20 的调色剂，其中所述的第一种聚酯树脂和第二种聚酯树脂以 1 : 9 到 9 : 1 的重量比混合。

22. 根据权利要求 20 的调色剂，其中所述的第一种聚酯树脂和第二种聚酯树脂以 2 : 8 到 8 : 2 的重量比混合。

# 说 明 书

---

## 静电像显影用调色剂

本发明涉及用于成像方法如电子照相术、静电记录和静电打印中静电像显影用调色剂。

大量的电子照相术方法通常是已知的，如公开在美国专利 2, 297, 691, 日本专利公告 42 - 23910 和 43 - 24748 等。通常，复印像是通过用光导材料和各种方法在光敏元件上形成静电像，随后用调色剂将静电像显影以形成调色剂像，如需要将调色剂像转印到转印介质如纸上，随后借热、压力、热和压力或溶剂蒸汽作用来定影。

作为上述方法中的最终步骤 - 将调色剂像定影到介质如纸上的方法，目前最常用的定影方法是使用热辊的压热系统。

该系统是通过让像接收介质的调色剂像一侧经过热辊表面（其表面由可与调色剂隔开的材料形成），并在压力下使调色剂像与热辊表面接触，从而将调色剂定影的方法。

因为在该方法中，热辊表面与像接收介质上的调色剂像在压力作用下接触，当调色剂像熔融粘接到像接收介质上时，可获得良好的热效率，因而可进行快速定影。

但在该方法中，因为热辊的表面在压力下与熔融状态的调色剂像接触，因此部分调色剂像可能粘接并转印到定影辊表面，并可能再一次转印到后续像接收介质上引起透印现象，从而产生像接收介质的污染问题。因此，调色剂需要有良好的低温定影性能和高温防透印性能。

在过去，建议了各种调色剂以使得在低温定影时的定影性能和高温定影时的防透印性能能同时满足。例如日本专利申请公开 63 - 225244 到 63 - 225246 公开了含两种类型非线性聚酯的调色剂以改进低温定影性能、高温防透印性能和耐阻塞性。然而要使调色剂有足够宽的定影温度范围从而从低速到高速皆可适用且有良好的防透印性能，结合下面要讨论的像特征仍有进一步改进的余地。

日本专利申请公开 3 - 188468 也公开了满足下列条件 ( A ) 到 ( C ) 的调色剂:

( A ) 当聚酯树脂的酸值用  $A_v$  表示, 羟值用  $OH_v$  表示, 则  $A_v$  在 20 - 35KOH mg/g, 和  $A_v/OH_v = 1.0$  到 1.5,

( B ) 四氢呋喃不溶物的含量不大于 10 %, 和

( C ) 用凝胶渗透色谱 ( GPC ) 测量四氢呋喃可溶物的分子量分布, 重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  的比  $M_w/M_n \geq 10$ , 至少一个峰 (低分子量一侧的峰) 在数均分子量 3000 到 8000 区域, 至少一个峰或肩 (高分子量一侧峰) 在数均分子量 100000 到 600000 区域, 且高分子量一侧峰的区域占 5 - 15 %。但具体地分开在日本专利申请公开 3 - 188468 中的聚酯树脂重均分子量的值可小至 40000 到 80000 且  $M_w/M_n$  也可小至 13.3 到 16.6, 因此必须进一步改进低温定影性能和高温防透印性能。

在近年来, 一直致力于通过使调色剂颗粒更细小以使复印像有更高的像质量。使调色剂颗粒变细可改进像的分辨率和清晰度, 但也引起许多问题。

首先, 使调色剂颗粒更细可引起在半色调像区域定影性能变差。这是因为在半色调像区域调色剂的量很少, 因此转印到像接收介质凹面的调色剂从热辊接收很少的热量, 且因为压力施加在像接收介质的凸面, 从而定影压力也不足。转印到像接收介质凸面上的调色剂在其半色调像区域调色剂层很薄, 因而施加到每一个调色剂颗粒的剪切力远大于施加在有较厚调色剂层的厚实区的每一个颗粒的剪切力, 因而可产生透印现象或使复印像质量变差。

另外, 也会有模糊问题。调色剂颗粒变小会使单位重量调色剂颗粒表面积提高, 因此调色剂有极宽的电荷量分布, 容易产生模糊。因为单位重量的调色剂颗粒的表面积的增加, 调色剂的充电性能变得易受环境影响。

一直寻求提供一种能更好解决上述问题的调色剂。

本发明的目的是提供一种能很好解决上述问题的静电像显影用调色剂。



本发明的另一个目的是提供一种有优良的低温定影性能和高温防透印性能的静电像显影用调色剂。

本发明的第三个目的是提供一种即使在半色调像区域仍能表现出优异定影性能的静电像显影用调色剂。

本发明的第四个目的是提供一种有低温定影性能和高温防透印性能的静电像显影用小粒径调色剂。

本发明的第五个目的是提供一种有优异的环境稳定性的静电像显影用调色剂。

本发明提供一种静电像显影用调色剂，包括粘合剂树脂、着色剂和电荷控制剂，其中：

所述粘合剂树脂包括聚酯树脂，所述聚酯树脂的酸值为 15 到 40 和羟值为 45 或小于 45；和

所述的调色剂，在用凝胶渗透色谱法测定的其分子量分布中，有四氢呋喃可溶物，该四氢呋喃可溶物的重均分子量  $M_w$  为 100000 或更高、数均分子量  $M_n$  与重均分子量  $M_w$  之比， $M_w/M_n$  不小于 35、含 70 % 到 94 % 分子量小于 150000 的低分子量区组分、含 1 % 到 10 % 分子量 150000 到 500000 的中等分子量区组分、和含 5 % 到 25 % 分子量大于 500000 的高分子量区组分；所述的高分子量区组分大于所述中等分子量区组分。

图 1 示出了在实施例 1 中获得的调色剂的 THF 不溶物的 GPC 图。

图 2 是用于索格利特萃取中萃取器的示意图。

本发明的调色剂基本上由粘合剂聚酯树脂、着色剂和电荷控制剂组成。在本发明的调色剂中，将其分子量分布最优化以在用凝胶渗透色谱（GPC）测定的调色剂中聚酯树脂的四氢呋喃（THF）可溶物满足下列条件（a）到（f）。

（a）重均分子量（ $M_w$ ）是 100000 或更大且优选从 200000 到 3000000；

（b）数均分子量（ $M_n$ ）与重均分子量（ $M_w$ ）之比（ $M_w/M_n$ ）不小于 35，且优选 40 到 400；

（c）分子量小于 150000 的低分子量区组分为 70 % 到 94 %；

( d ) 分子量 150000 到 500000 的中等分子量组分占 1 % 到 10 % ,  
( e ) 分子量大于 500000 的高分子量区组分占 5 % 到 25 % ; 和  
( f ) 高分子量区组分大于中等分子量区域组分且优选高分子量区  
组分比中等分子量区组分大 1 - 20 % .

如果上述条件未满足, 低温定影性能或高温防透印性能都将被破坏。如果低分子量组分的比例小于上述比例, 低温定影性能将被破坏。如果高分子量组分的比例小于上述比例或  $M_w$  小于 100000 , 高温防透印性能将被破坏。如果中等分子量组分的比例大于上述值或  $M_w/M_n$  小于 35 , 则低温定影性能和高温防透印性能均被破坏。聚酯树脂的 THF - 不溶物可抑制低温定影性能, 因此, 调色剂中树脂组分的 THF 不溶物的含量优选不大于 10wt % 。更优选树脂组分不含 THF 不溶物或含该不溶物的量不大于 5wt % 。

作为使调色剂中聚酯树脂的分子量分布满足上述条件的方法, 作为材料树脂优选使用含 THF 不溶物的聚酯树脂且当制备调色剂时在捏合步骤用热和剪切力切去该 THF 不溶物, 以形成高分子量组分。但如果在该步骤中在调色剂材料中含可交联组分, 则在捏合时聚酯树脂和可交联组分可能发生交联反应, 使高分子量组分和中等分子量组分增加, 从而使低温定影性能下降。通常用作使调色剂可充负电的电荷控制剂的铬配合物容易引起在本文所述的捏合期间发生交联。因此, 优选使用除铬配合物外的有机金属化合物。特别是, 偶氮型铁配合物在捏合时不与聚酯树脂交联, 因而有可能获得最佳分子量分布。

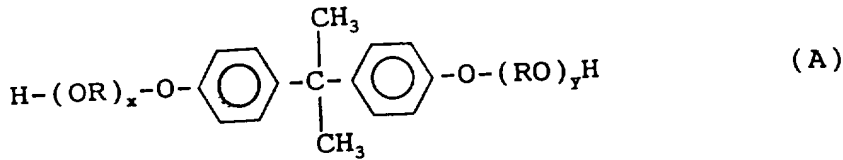
作为调色剂中的聚酯树脂, 使用酸值为 15 到 40 和羟值为 45 或更小的聚酯树脂。如果酸值小于 15 , 当在低湿度环境下连续复印时, 像密度会下降; 且也易产生模糊。如果聚酯树脂的酸值大于 40 , 在高湿度环境下像密度可能下降, 大概是因为太大的电荷松弛作用。如果聚酯树脂的羟值大于 45 , 在高湿度环境下, 像密度容易下降。优选羟值为 5 到 42 。

用于本发明中的聚酯树脂优选组成如下。

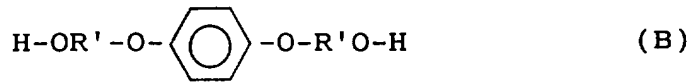
在用于本发明的聚酯树脂中, 醇组分占全部组分的 40 - 60mol % ,  
酸组分占 60 - 40mol % 。

作为醇组分, 可包括二醇如乙二醇, 丙二醇, 1, 3 - 丁二醇, 1,

4-丁二醇, 2, 3-丁二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 1, 5-戊二醇, 1, 6-己二醇, 新戊二醇, 2-乙基-1, 3-己二醇, 氢化双酚 A, 用下式 (A) 表示的双酚衍生物:



其中 R 表示亚乙基或亚丙基, x 和 y 各自为 1 或更大的整数, 且 x+y 的平均值为 2 到 10; 和用下式 (B) 表示的二元醇,



其中 R<sup>1</sup> 表示  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ , or  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$  .

作为占全部酸组分 50mol % 或更大的二元羧酸组分, 可包括苯二酸及其酸酐如邻苯二甲酸, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐; 烷基二元酸如丁二酸, 己二酸, 癸二酸和壬二酸及它们的酐; 用有 6 到 18 个碳原子取代的链烯基或烷基取代的丁二酸或其酐; 不饱和二元酸如富马酸, 马来酸, 柠康酸和衣康酸, 它们的酐。也可包括多元醇如甘油, 季戊四醇, 脱水山梨糖醇, 山梨糖醇, 和酚醛清漆型酚树脂的氧化烯醚; 和多元酸如偏苯三酸, 1, 2, 4, 5-苯四酸, 二苯酮四羧酸或其酐。

在实施本发明时特别优选的聚酯树脂的醇组分是用上式 (A) 表示的双酚衍生物。作为酸组分, 优选二元酸或其酐如邻苯二甲酸、对苯二甲酸, 间苯二甲酸和它们的酐, 丁二酸, 正-十二碳烯基丁二酸或其酐, 富马酸, 马来酸和马来酸酐。作为交联组分, 优选包括偏苯三酐, 二苯酮四羧酸, 季戊四醇, 和酚醛清漆型酚树脂的氧化烯醚。

聚酯树脂的玻璃转变温度 (T<sub>g</sub>) 为 40 - 80 °C, 优选 45 到 75 °C。如上所述, 聚酯树脂优选含 THF 不溶物, 该不溶物在调色剂制备的捏合步骤中成为 THF 可溶高分子量组分, 且聚酯树脂可含 5 - 30wt %, 优

选 10 - 25wt % 的 THF 不溶物。

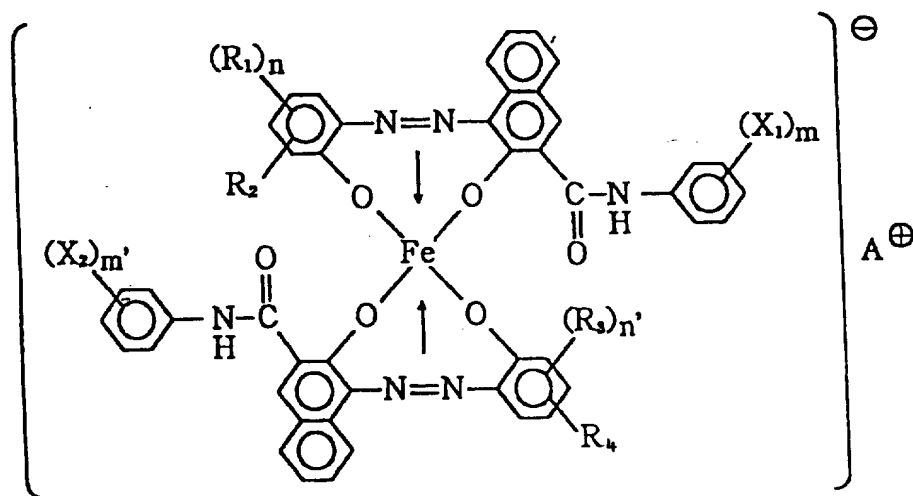
为优选达到在本发明中定义的分子量分布，在调色剂颗粒形成后，含大量低分子量组分（不含 THF 不溶物）的第一种聚酯树脂和含大量高分子量组分（含 THF 不溶物）的第二种聚酯树脂可以混合物形式使用，这样做很容易控制分子量分布，且是优选的。

第一种聚酯树脂含 0wt % 的 THF 不溶物且优选含 Mw 为 7000 到 100000 和 Mn 为 2000 到 10000 的 THF 可溶物。

第二种聚酯树脂含 10 - 50wt % 的 THF 不溶物且优选含 Mw 为 30000 到 500000 和 Mn 为 2500 到 15000 的 THF 可溶物。

第一种聚酯树脂和第二种聚酯树脂在调色剂制备前优选以 1：9 到 9：1，优选 2：8 到 8：2 的重量比混合，以用作粘合剂树脂材料。

用于本发明中的偶氮型铁配合化合物优选为有用下式表示的结构的化合物：



其中  $X_1$  和  $X_2$  各自代表氢原子，低级烷基，低级烷氧基，硝基或卤原子，和  $X_1$  和  $X_2$  可彼此相同或不同；  $m$  和  $m'$  各自表示 1 到 3 的整数；  $R_1$  和  $R_3$  各自表示氢原子，有 1 到 18 个碳原子的烷基、链烯基，磺酰胺基，甲磺酰基，磺酸基，羧酸酯基，羟基，有 1 到 18 个碳原子的烷氧基，乙酰氨基，苯甲酰氨基或卤原子，和  $R_1$  和  $R_3$  可彼此相同或不同；  $n$  和  $n'$  各自表示 1 到 3 的整数；  $R_2$  和  $R_4$  各自表示氢原子或硝基；和  $A^+$  代表

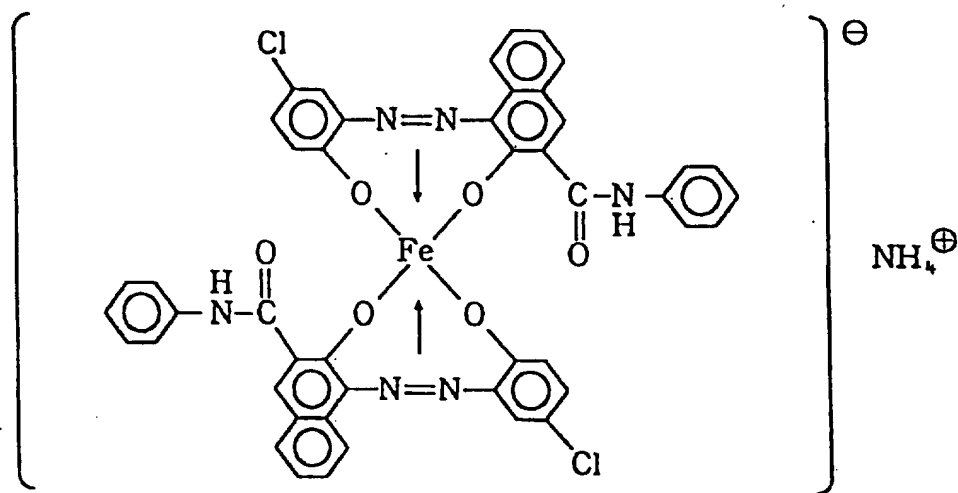
氢离子，钠离子，钾离子或铵离子。

偶氮型铁配合化合物用作负电荷控制剂。偶氮型铁配合化合物可用已知方法合成。

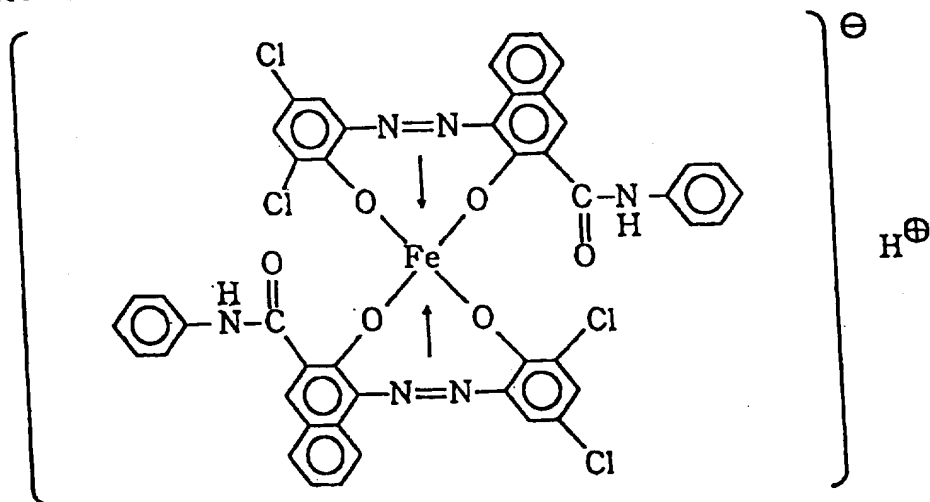
负电荷控制剂可单独或以两种或多种混合使用。

作为用上式表示的偶氮型铁配合化合物的典型例子包括下列化合物：

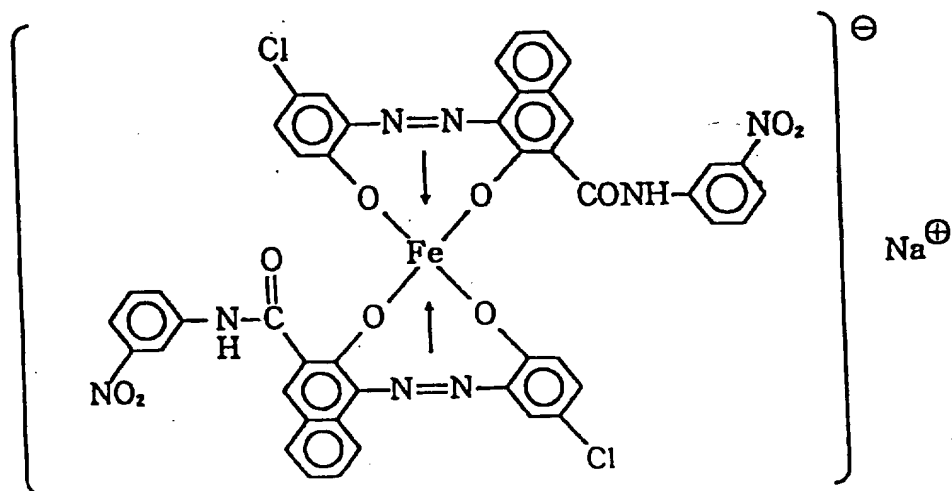
偶氮型铁配合化合物 ( I )



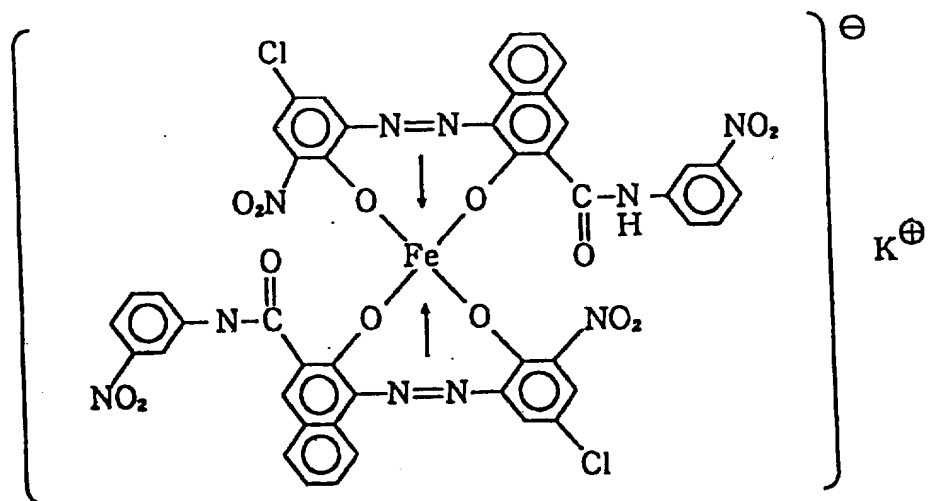
偶氮型铁配合化合物 ( 2 )



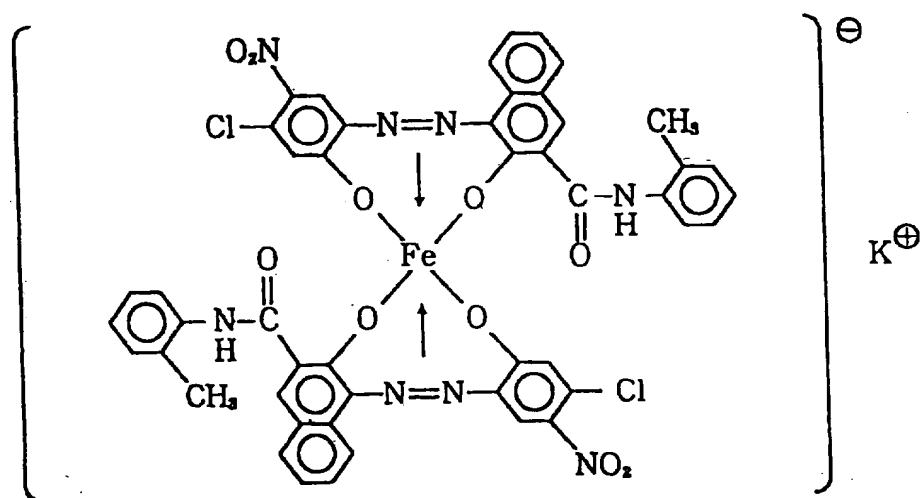
偶氮型铁配合化合物 ( 3 )



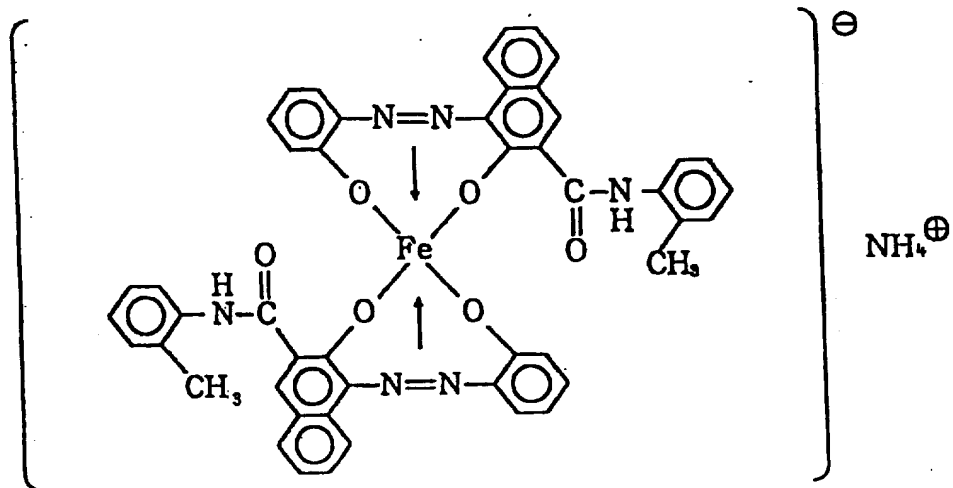
偶氮型铁配合化合物 ( 4 )



偶氮型铁配合化合物 ( 5 )



偶氮型铁配合化合物 ( 6 )



本发明的静电像显影用调色剂，基于 100 份重量的粘合剂树脂，优选含 0.1 到 10 份重量，更优选 0.1 到 5 份重量的上式偶氮型铁配合化合物。

当本发明的调色剂用作磁性调色剂时，磁性调色剂含磁性材料，包括铁的氧化物如磁铁矿，赤铁矿和铁氧体；含其它金属氧化物的铁氧化物；金属如 Fe, Co 和 Ni，或这些金属任一种与下列金属任一种的合金：Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W 和 V，及其混合物。

作为磁性材料，四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，三氧化二铁 ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ )，氧化铁锌 ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁钇 ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )，氧化铁镉 ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁镱 ( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )，氧化铁铜 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁铅 ( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )，氧化铁镍 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁钕 ( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )，氧化铁钡 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )，氧化铁镁 ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁锰 ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )，氧化铁镧 ( $\text{LaFeO}_3$ )，铁粉 (Fe)，钴粉 (Co)，镍粉 (Ni) 等是本领域已知的。按照本发明，可选择上述磁性材料任一种且可单独或以两种或多种混合物来使用。对本发明的目的而言，特别优选的磁性材料是四氧化三铁或  $\gamma -$  三氧化二铁的细粉末。

这些磁性材料优选为有下列特性者：平均粒径为 0.1 到  $2 \mu\text{m}$ ，更优选 0.1 到  $0.5 \mu\text{m}$ ，和作为磁性在 795.8Ka/m 的磁场下有 1.5KA/m 到 12KA/m 的矫顽力， $50 - 200\text{Am}^2/\text{kg}$  (优选 50 到  $100\text{Am}^2/\text{kg}$ ) 饱和磁化强度和 2 到  $20\text{Am}^2/\text{kg}$  的剩磁。

基于 100 份重量的粘合剂树脂,磁性材料的使用量为 10 到 200 份重量, 优选 20 到 150 份重量。

还可使用着色剂, 炭黑, 钛白和其它颜料和/或染料。例如, 当本发明的调色剂用作彩色调色剂时, 染料包括 C.I.直接红 1, C.I.直接红 4, C.I.酸性红 1, C.I.碱性红 1, C.I.媒染红 30, C.I.直接蓝 1, C.I.直接蓝 2, C.I.酸性蓝 9, C.I.酸性蓝 15, C.I.碱性蓝 3, C.I.碱性蓝 5, C.I.媒染蓝 7, C.I.直接绿 6, C.I.碱性绿 4 和 C.I.碱性绿 6、颜料包括铬黄; 镉黄, 矿物第一黄, navel 黄, 萘酚黄 S, 汉撒黄 G, 永久黄 NCG, 酒石黄色淀, 铬橙, 钼橙, 永久橙 GTR, 吡唑啉橙, 联苯胺橙 G, 镉红, 永久红 4R, Watchung 红钙盐, 曙红色淀, 亮洋红 3B, 二氧化锰紫, 坚牢紫 B, 甲基紫色淀, 普鲁士蓝, 钴蓝, 碱性蓝色淀, 维多利亚蓝色淀, 酞菁蓝, 坚牢天蓝; 阴丹士林蓝 BC, 铬绿, 颜料绿 B, 孔雀绿色淀和终黄绿 G。

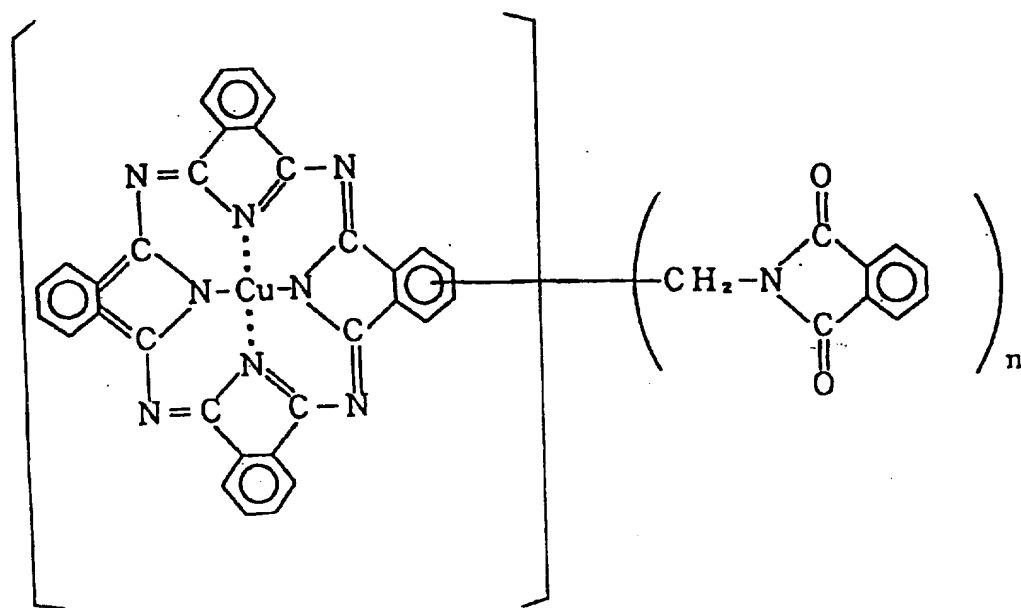
当本发明的调色剂用作两组分全彩色成像调色剂时, 着色剂可包括下列所示的。作为品红着色颜料, 可包括 C.I.颜料红 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, C.I.颜料紫 19 和 C.I.瓮红 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35。

颜料可单独使用。从全彩色像的像质量来看, 更优选使用颜料和染料混合物, 以使像的清晰度可改进。作为品红染料, 可包括油溶性染料如 C.I.溶剂红 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C.I.分散红 9, C.I.溶剂紫 8, 13, 14, 21, 27 和 C.I.分散紫 1; 碱性染料如 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, 40 和 C.I.碱性紫 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28。

作为其它着色颜料, 氰着色颜料可包括 C.I.颜料蓝 2, 3, 15,



16, 17; C.I. 瓮蓝 6; C.I. 酸性蓝 45, 或铜酞菁颜料, 其酞菁骨架结构可用 1 到 5 个用下式表示的邻苯二甲酰亚胺甲基取代。



(在该式中,  $n$  表示 1 到 5)

作为黄色着色颜料, 可包括 C.I. 颜料黄 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83 和 C.I. 瓮黄 1, 3, 20。

着色剂, 基于 100 重量份粘合剂树脂, 可以 0.1 到 60 重量份, 优选 0.5 到 150 重量份使用。

在本发明中, 任选含至少一种类型的隔离剂对调色剂颗粒是优选的。

可在本发明中使用的隔离剂包括: 脂族烃蜡如低分子量的聚乙烯, 低分子量的聚丙烯, 微晶蜡和石蜡, 脂族烃蜡的氧化物, 如聚乙烯蜡氧化物, 和它们的嵌段共聚物; 主要由脂肪酸酯构成的蜡, 如巴西棕榈蜡, Sasol 蜡和褐煤酸酯蜡, 或通过将部分或全部的脂肪酸酯成分进行脱氧处理而得到的产物, 如脱氧巴西棕榈蜡。它还可以包括饱和的直链脂肪酸如棕榈酸, 硬脂酸和褐煤酸; 和不饱和脂肪酸如巴西烯酸, 桐酸和十八碳四烯酸; 饱和醇如十八烷醇, 芳烷醇, 山梨醇, 巴西棕榈醇, 蜡醇和峰花醇; 多羟基醇如山梨糖醇; 脂肪醇酰胺如亚油酸酰胺, 油酸酰胺和月桂酸酰胺; 饱和脂肪酸二酰胺如亚甲基二(硬脂酸酰胺), 亚乙基二

(癸酸酰胺)，亚乙基二(月桂酸酰胺)和六亚甲基二(硬脂酸酰胺)；不饱和脂肪酸二酰胺如亚乙基二(油酸酰胺)，六亚甲基二(油酸酰胺)，N，N'-二油基己二酸酰胺和N，N'-二油基癸二酸酰胺；芳族二酰胺如间-二甲苯基二(硬脂酸酰胺)和N，N'-二-十八烷基间苯二甲酸酰胺；脂肪酸金属盐(一般称为金属皂)如硬脂酸钙，月桂酸钙，硬脂酸锌和硬脂酸镁；通过接枝聚合乙烯基单体如苯乙烯或丙烯酸到脂族烃蜡上而得到的接枝蜡；多羟基醇与脂肪酸的部分酯化产物，如山梨酸单甘油酯；和通过植物油脂和植物油的加氢反应得到的带有羟基的甲基酯化产物。

本发明中特别优选的蜡包括脂族烃蜡，例如通过高压下链烯烃的自由基聚合反应或在齐勒催化剂存在下在低压下的聚合反应而获得的低分子量链烯烃聚合物；通过高分子量的链烯烃聚合物的热分解而获得的链烯烃聚合物；以及通过氢化烃的蒸馏残渣而得到的合成烃蜡，所说的烃是通过 Arge 法从含一氧化碳和氢的合成气制得的。尤其优选那些利用挤压发汗(Press-sweating)、溶剂脱蜡或真空蒸馏通过分级结晶来分馏烃蜡而得到的蜡。作为基质的烃包括通过一氧化碳和氢气在金属氧化物型催化剂(通常由两种或更多种催化剂形成)存在下反应而合成的烃，例如通过 Synthol 法或 Hydrocol 法(利用流态催化床)而合成的烃化合物；由 Arge 法(利用固定催化床)制得的具有几百个碳原子的烃，该法可以获得大量的蜡状烃，以及在齐格勒催化剂存在下通过聚合链烯烃如乙烯而获得的烃。优选地，这些烃有较少和小的支链，最好为饱和的长直链烃。尤其是，从分子量分布考虑，优选那些不靠链烯烃的聚合方法而合成的蜡。

在蜡的分子量分布中，在分子量为 400 - 2400，优选 450 - 2000，尤其优选 500 - 1600 的区域中会存在一个主峰。具有这种分子量分布的蜡可以赋予调色剂以优良的热性能。

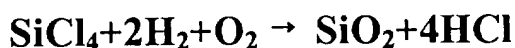
使用的隔离剂的量以 100 重量份粘合剂树脂为基，优选为 0.1-20 重量份，更优选 0.5 - 10 重量份。

通常，由下面所述的方法将隔离混入粘合剂树脂中：将树脂溶于溶剂中，升高树脂溶液的温度，加入隔离剂并通过搅拌进行混合，或者通

过以下方法来进行，即在捏合时将隔离剂混合，从而将它们混入粘合剂树脂中。

作为可在本发明调色剂中使用的可充负电的流动性改进剂，它包括一种通过将其外加到调色剂颗粒中就能改进调色剂的流动性的试剂。例如，它可包括含氟树脂粉末如细的 1，1-二氟乙烯粉末和细的聚四氟乙烯粉末；细的二氧化硅粉末如湿法二氧化硅和干法二氧化硅，以及通过这些细的二氧化硅粉末用硅烷偶合剂、钛偶合剂、硅油等进行表面处理后而获得的表面处理的二氧化硅。

优选的流动性改进剂是通过卤化硅的气相氧化反应而制成的细粉末，它也被称为干法二氧化硅或气相法二氧化硅。例如，它可是一种利用四氯化硅气体在氧气和氢气中的热分解氧化反应的方法。反应大体如下进行。



在这一生产步骤中，也可以使用其它的金属卤化物如氯化铝或氯化钛与卤化硅一起形成二氧化硅与其它金属氧化物的复合细粉末。至于其粒径，优选使用具有 0.001-2  $\mu\text{m}$ ，更优选 0.002-0.2  $\mu\text{m}$  的平均一次颗粒粒径的二氧化硅细粉末。

可商购的通过卤化硅的气相氧化反应而生产的二氧化硅细粉包括例如以下列商品名上市的产品。

**Aerosil 130,200,300,380,TT600,MOX80,MOX<sub>1</sub>70,COK84(Aerosil Japan,Ltd.);**

**Ca-O-Sil M5,MS-7,MS-75,HS-5,EH-5(CABOT Co.);**

**Wacker HDK N20,V15,N20E,T30,T40(WACKER-CHEMIE GMBH);**

**D-C Fine Silica(Dow-Cornig Corp.);和**

**Fransol(Fransil Co.).**

优选使用通过处理二氧化硅细粉使其具有疏水性的处理的二氧化硅细粉，所说的二氧化硅细粉是通过卤化硅的气相氧化反应而制成的。在处理的二氧化硅细粉中，有一些是特别优选的，就是通过处理后其疏水性用甲醇滴定法测定具有 30 - 80 的值的处理的二氧化硅细粉。

至于处理成疏水性的方法，可以通过能与二氧化硅细粉反应或物理吸收二氧化硅细粉的有机硅化合物的化学处理使二氧化硅细粉变成疏水性。作为一种优选的方法，可以用有机硅化合物来处理通过卤化硅的气相氧化反应而制得的二氧化硅细粉。

所说的有机硅化合物包括六甲基二硅氮烷，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， $\alpha$ -氯乙基三氯硅烷， $\beta$ -氯乙基三氯硅烷，氯甲基二甲基氯硅烷，三甲硅烷基硫醇，三甲基甲硅烷基硫醇，丙烯酸三甲硅烷基酯，乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷，二甲基乙氧基硅烷，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，和每分子含2-12个硅氧烷单元并在端部上的单元中的每个Si原子键合有羟基的二甲基聚硅氧烷。它们可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。

至少流动性改进剂，通过利用吸附氮气的BET法测量，具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或更高，优选 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积的改进剂能产生好的结果。流动性改进剂以100重量份的调色剂为基，优选地以0.01-8重量份，更优选以0.1-4重量份的量使用。

根据本发明的静电像显影用调色剂可通过如下来制备，利用混合机如Henschel混合机或球磨机将粘合剂树脂，着色剂和/或磁性材料，电荷控制剂和其它的添加剂充分混合，此后利用加热捏合机械如捏合机或挤出机熔融捏合上述混合物以充分混合树脂并使它们熔化在一起，再冷却上述熔融捏合产物使其固化，随后进行粉碎和分级。由此便可制得本发明的调色剂。

通过使用混合机械如Henschel混合机可以进一步将流动性改进剂和调色剂混合好，由此可得到调色剂颗粒表面有流动性改进剂的调色剂。

调色剂中THF可溶物的分子量及分子量分布，酸值，羟值，THF不溶物的比例，以及玻璃转变温度通过如下所述方法测量。

(1) 分子量的测量:

用凝胶渗透色谱 ( GPC ) 测量色谱分子量的方法如下。

柱子在 40 ℃ 的加热室中稳定。使作为溶剂的四氢呋喃 ( THF ) 以 1 毫升/分钟的流量流过保持在该温度下的柱。调节剂分散并溶解在 THF 中。此后, 获得的溶液静置过夜, 再用 0.2 μ m 的过滤器过滤, 得到滤液, 将该滤液用作试样。将试样浓度调节至 0.05 - 0.6 重量%, 并注射 50 - 200 微升由此制得的树脂 THF 溶液进行测量。在测量试样的分子量时, 属于试样的分子量分布是由对数值和使用几种单分散聚苯乙烯标准试样作出的标定曲线的数值之间的关系而计算出来的。至于用来作标定曲线的标准聚苯乙烯试样, 使用分子量为  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$  和  $4.48 \times 10^6$  的试样是合适的, 并且优选使用至少 10 个标准聚苯乙烯试样。它们可从 Pressure Chemical Co. 或 Toso Co Ltd. 获得。使用 RI ( 折射率 ) 探测器作为探测器。

优选使用多个可商购的聚苯乙烯凝胶柱的组合, 以便精确测定在 1000 - 2, 000, 000 之间的分子量。例如, 可优选使用 μ - Styragel 500,  $10^3$ ,  $10^4$  和  $10^5$  的组合, 它们可从 Waters Co. 获得, 或使用 Shodex KA-801, KA - 802, KA - 803, KA - 804, KA - 805, KA - 806 和 KA - 807 的组合, 它们可从 Showa Denko K.K 获得。

## ( 2 ) 酸值和 OH 值的测定:

### - 酸值的测定:

根据 JIS K0070 - 1966 以下面的方法来测定酸值。

在 200 - 300ml 的锥形烧瓶中称取 2 - 10g 的试样, 再加入约 50ml 以 50: 50 比例混合的丙酮和甲苯溶剂以溶解试样。使用 0.1 % 的溴百里酚蓝和苯酚红的混合试剂, 用预先标定的 N/10 氢氧化钾 - 乙醇溶液进行滴定, 再根据下面公式由消耗的氢氧化钾醇溶液计算酸值。

酸值 = KOH ( 毫升数 ) × N × 5.61 / 试样重

其中 N 代表 N/10 KOH 的系数。

### - 羟值的测定:

根据 JIS K0070 - 1966 按以下方法测定羟值。

在 200ml 的锥形瓶中, 准确称取约 2g 试样 ( 精确到 1mg ), 使用

5ml 的吸量管向其中加入 1: 4 混合比的乙酸酐和吡啶混合溶液, 再用 messcylinder 加入 25ml 吡啶。在锥形瓶上接上冷凝器, 并在 100 °C 油浴中进行 90 分钟的反应。

从冷凝器顶部加入 3ml 蒸馏水, 并摇动其内容物然后静置 10 分钟。将连接着冷凝器的锥形瓶从油浴中取出, 并放置冷却。在其冷至约 30 °C 时, 从冷凝器顶部开口用少量 (约 10ml) 丙酮洗涤冷凝器和烧瓶口。然后用 messcylinder 加入 5ml 的 THF。使用酚酞的醇溶液作指示剂, 用 50ml 滴定管 (刻度 0.1ml) 通过滴加 N/2 KOH - THF 溶液来进行中和滴定。在快到中和滴定终点时, 加入 25ml 中性醇 (甲醇/丙酮 = 1/1 体积比) 进行滴定直到溶液轻微变红。同时进行空白实验。

最后, 根据以下公式计算羟值。

$$\text{羟值 (mg KOH/g)} = \left[ \left\{ (B - A) \times f \times 28.05 \right\} / S \right] + C$$

式中,

A: 在本试验中所需 N/2 KOH-THF 溶液的毫升数;

B: 在空白实验中所需 N/2 KOH - THF 溶液的毫升数;

f: N/2 KOH-THF 溶液的系数;

S: 所称取试样的重量 (g); 和

C: 酸值或碱值, 假定酸值为正, 碱值为负。

### (3) THF 不溶物的比例:

称取聚酯树脂或调色剂, 然后放在圆筒形滤纸 (例如, No.86R, 尺寸 28 × 10mm, 可从 Toyo Roshi K.K. 获得) 并置于索格利特萃取器上。使用 200ml 的 THF 作为溶剂进行 6 小时萃取。这里, 萃取以这样的回流速率进行, 使得 THF 萃取周期以约 4 - 5 分钟为间隔。萃取完成之后, 取出圆筒形滤纸, 然后洗涤以获得聚酯树脂的不溶物。

当调色剂的 THF 不溶物除树脂成分之外还有如磁性材料或颜料时, 把放在圆筒形滤纸上的调色剂重量记为  $W_1$ g, 萃取的 THF 可溶物记为  $W_2$ g, 调色剂中除树脂成分之外的 THF 不溶物的重量记为  $W_3$ g, 则调色剂中树脂成分的 THF 不溶物含量可由以下公式确定。

$$\text{THF 不溶物 (\%)} = \left[ \left\{ W_1 - (W_3 + W_2) \right\} / (W_1 - W_3) \right] \times 100$$

索格利特萃取器的一个实例示于图 2。装在容器 1 中的 THF2 通过

加热器 8 加热至蒸发。已蒸发的 THF 通过管道 7 导入冷凝器 5。冷凝器 5 一直用冷却水 6 冷却。在冷凝器 5 中冷却并液化的 THF 收集在装有圆筒形滤纸 3 的收集部分。一旦 THF 的液面高于中间管 4 时，THF 就会从收集部分排出。装在圆筒形滤纸上的调色剂通过循环的 THF 进行萃取处理。

#### (4) 玻璃转变温度 Tg:

使用差热分析仪 (DSC 测量装置) DSC - 7 (由 Prekin-Elmer Inc. 制造), 根据 ASTM D3418 - 82 测量玻璃转变点。

精确称量 5 - 20mg, 优选 10mg 待测定试样, 将该试样放入一个铝坩埚中。使用一个空的铝坩埚作为参比。在常温和常湿度的环境下, 在 30 °C 和 200 °C 温度范围之间进行测量, 升温速率为 10 °C/分钟。在升温过程中, 在 40 °C - 100 °C 范围内存在一个主吸热峰。在吸热峰出现之前基线的中点与吸热峰出现之后基线中点的连线与差热曲线的交点就认为是玻璃转变点 Tg。

下面将通过树脂制备实施例和调色剂实施例来描述本发明。但本发明并不仅仅局限于这些实施例。

#### 树脂制备实施例 1

对苯二甲酸	10mol %
富马酸	25mol %
1, 2, 4 - 苯三酸酐	5mol %
由通式 (A) 表示的双酚衍生物	
( R: 亚丙基, $x+y = 2.2$ )	35mol %
( R: 亚乙基, $x+y = 2.2$ )	25mol %

将上述物料装入一个 5 升的四颈烧瓶中, 烧瓶上连接一个回流冷凝器, 一个水分离器, 一根供氮气管, 一个温度计和一个搅拌器。在向烧瓶供氮气的同时, 在 230 °C 下进行缩聚反应得到第一种聚酯树脂 A, 其 Mn 为 2500, Mw 为 10, 000, Tg 为 57 °C, THF 不溶物为 0 重量%, 酸值 28, 羟值为 40。

富马酸	32mol %
1, 2, 4 - 苯三酸酐	10mol %

由通式 ( A ) 表示的双酚衍生物

( R: 亚丙基,  $x+y = 2.2$  ) 35mol %

( R: 亚乙基,  $x+y = 2.2$  ) 23mol %

接下来, 使用以上单体, 按前述相同方法进行缩聚反应, 但在聚合时再加入 2mol % 的苯三酸酐, 得到第二种聚酯树脂 B, 其 Mn 为 3500, Mw 为 150000, Tg 为 63 °C, THF 不溶物为 28 重量%, 酸值为 25, 羟值为 32.

用 Henschel 混合机混合各自为 50 重量份的聚酯树脂 A 和聚酯树脂 B 得到粘合剂树脂 No.1, 其 Mn 为 2800, Mw 为 82000, Tg 为 60 °C, THF 不溶物为 14 重量%, 酸值为 26, 羟值为 36.

#### 树脂制备实施例 2 到 4

以与制备实施例 1 同样的方法进行缩聚反应, 但是改变第一种聚酯树脂 A 和第二种聚酯树脂 B 的酸组分和醇组分, 得到如表 1 所示的粘合剂树脂 Nos.2 到 4.

#### 树脂制备实施 5

间苯二甲酸 30mol %

对苯二甲酸 18mol %

n-十二碳烯基琥珀酸 10mol %

由通式 ( A ) 表示的双酚衍生物

( R: 亚丙基,  $x+y = 2.2$  ) 30mol %

( R: 亚乙基,  $x+y = 2.2$  ) 12mol %

使用上述单体, 按照与制备实施例 1 相同方法进行缩聚反应得到聚酯树脂, 其 Mn 为 2000, Mw 为 20000, Tg 为 56 °C, THF 不溶物为 2 重量%, 酸值为 47, 羟值为 32. 这被称为粘合剂树脂 No.5.

#### 树脂制备实施例 6

对苯二甲酸 28mol %

n-十二碳烯基琥珀酸 6mol %

1, 2, 4 - 苯三酸酐 6mol %

由通式 ( A ) 表示的双酚衍生物

( R: 亚丙基,  $x+y = 2.2$  ) 35mol %



( R: 亚乙基,  $x+y = 2.2$  ) 25mol %

使用上述单体, 以与制备实施例 1 相同方法进行缩聚反应, 得到聚酯树脂, 其  $M_n$  为 4500,  $M_w$  为 80000,  $T_g$  为  $68\text{ }^\circ\text{C}$ , THF 不溶物为 32 重量%, 酸值 14, 羟值 23。它被表示为粘合剂树脂 No.6。

#### 树脂制备实施例 7

对苯二甲酸 2.8mol %

己二酸 12mol %

季戊四醇 5mol %

由通式 ( A ) 表示的双酚衍生物

( R: 亚丙基,  $x+y = 2.2$  ) 35mol %

( R: 亚乙基,  $x+y = 2.2$  ) 20mol %

使用上述单体, 以与制备实施例 1 相同方法进行缩聚反应, 得到聚酯树脂, 其  $M_n$  为 3400,  $M_w$  为 39000,  $T_g$  为  $62\text{ }^\circ\text{C}$ , THF 不溶物为 20 重量%, 酸值为 28, 羟值为 47。它被表示为粘合剂树脂 No.7 (对比实施例)。

#### 实施例 1

粘合剂树脂 No.1 100 重量份

偶氮型铁配合化合物 1 重量份

磁性氧化铁 (平均粒径  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ,  $H_c$ : 120 奥斯特,

$\sigma_s$ : 65emu/g;  $\sigma_r$ : 7emu/g)

90 重量份

低分子量聚丙烯蜡

4 重量份

使用加热到  $130\text{ }^\circ\text{C}$  的双螺杆挤出机将上述物质的混合物熔融捏合。冷却得到的捏合产物, 并用锤磨机破碎该产物。然后用喷射磨将破碎的产物细粉碎。再用空气粒度分级机对得到的细粉碎产物进行分级, 制得重均粒径为  $6.3\text{ }\mu\text{m}$  的磁性调色剂。测量该调色剂中 THF 可溶物的分子量, 结果为  $M_w$  是 770000,  $M_w/M_n$  为 183, 分子量低于 150, 000 的低分子量区组分的含量为 85%, 分子量在 150000 到 500000 的中等分子量区组分的含量为 5%, 分子量超过 500, 000 的高分子量区组分的含量为 10%。在该调色剂中, 聚酯树脂的 THF 不溶物含量为 4 重量%。

调色剂的 THF 可溶物的 GPC 图示于图 1。

向 100 重量份的这种磁性调色剂中，使用 Henschel 混合机外加 1.0 重量份疏水性干法二氧化硅细粉（BET 比表面积：300m<sup>2</sup>/g），得到一种磁性调色剂。

使用这种磁性调色剂，用数字式复印机 GP - 55，由 Canon INC. 制造来评价图像特征。如表 3 所示获得了良好的结果。取下数字式复印机 GP - 55 的定影装置，加上一个外部驱动和控温功能，并在不同定影速度下进行定影试验，得到了如表 3 所示的好的结果。

#### 实施例 2 - 4

以与实施例 1 相同方式制备磁性调色性，但是其中所用的粘合剂树脂分别用粘合剂树脂 Nos.2 到 4 代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂 THF 不溶物的比例列于表 2 中。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，获得如表 3 所示的好的结果。

#### 实施例 5 和 6

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，但其中所用的偶氮型铁配合化合物（1）分别用偶氮型铁配合化合物（2）和（3）代替。调色剂中的 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，获得了如表 3 所示的好的结果。

#### 实施例 7

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，只是其中所用的粘合剂树脂和偶氮型铁配合化合物（1）分别用粘合剂树脂 No.2 和偶氮型铁配合化合物（4）代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，获得了如表 3 所示的好的结果。

#### 实施例 8

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，只是其中所用的粘合剂树脂和偶氮型铁配合化合物（1）分别用粘合剂树脂 No.3 和偶氮型铁配合化合物（5）代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，获得

了如表 3 所示的好的结果。

#### 实施例 9

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，只是其中所用的粘合剂树脂和偶氮型铁配合化合物（1）分别用粘合剂树脂 No.4 和偶氮型铁配合化合物（6）代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，获得了如表 3 所示的好的结果。

#### 对比实施例 1

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，只是其中所用的偶氮型铁配合化合物（1）用 2 重量份的 3，5 - 二 - 叔丁基水杨酸铬配合化合物代替。调色剂中 THF 不溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 可溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，得到结果列于表 4。

#### 对比实施例 2

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，但是其中所用的粘合剂树脂用粘合剂树脂 No.5 代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，所得结果列于表 4 中。

#### 对比实施例 3

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，但是其中所用的粘合剂树脂用粘合剂树脂 No.6 代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，所得结果列于表 4 中。

#### 对比实施例 4

以与实施例 1 相同方法制备磁性调色剂，但是其中所用的粘合剂树脂用粘合剂树脂 No.7 代替。调色剂中 THF 可溶物的分子量和聚酯树脂中 THF 不溶物的比例如表 2 所示。以与实施例 1 相同方法进行定影实验，所得结果列于表 4 中。

表 1

粘合剂树脂性质

粘合剂树脂 No.	分子量		Tg (°C)	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)	THF 不溶物 (wt.%)
	Mn	Mw				
1	3,800	82,000	60	26	36	14
2	3,900	120,000	63	17	30	27
3	2,500	41,000	55	36	42	8
4	2,700	79,000	58	28	35	21
5	2,200	20,000	56	47	32	2
6	4,500	80,000	68	14	23	32
7	3,400	39,000	62	28	47	20

表 2  
调色剂中聚酯树脂的性质

	调色剂中 THF 可溶物的 GPC 测定				树脂组分			
	Mw	Mw/Mn	按分子量区分的组分		酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)	THF 不溶物 (wt.%)	
			低于 150,000 (%)	150,000 到 500,000 (%)				大于 500,000 (%)
实施例 1	770,000	183	85	5	10	26	36	4
2	1,420,000	309	71	5	24	17	30	8
3	420,000	136	91	4	5	36	42	1
4	630,000	166	79	8	13	28	35	6
5	780,000	190	82	5	13	26	36	4
6	760,000	177	88	4	8	26	36	4
7	1,210,000	252	73	5	22	17	30	8
8	440,000	138	90	4	6	26	36	1
9	620,000	163	80	8	12	26	36	6
对比实施例 1	700,000	140	61	20	19	25	36	16
2	80,000	27	95	3	2	47	32	0
3	160,000	39	80	12	8	14	23	11
4	120,000	32	88	7	5	28	47	7

表 3

	定影性能 (在外接定影装置下的可定影温度范围)				像特性 (用 GP-55 评价)						
	定影速率: 100 mm/sec		定影速率: 500 mm/sec		开始阶段			复印 20000 张后			
	纯黑	半色调	纯黑	半色调	像密度	模糊	密度等级	像密度	模糊	密度等级	环境稳定性
	----- 1.3	----- 0.5	----- 1.3	----- 0.5	----- 密度	----- 0.5	----- 密度	----- 密度	----- 密度	----- 密度	----- 密度
1	120-220°C	120-220°C	140-240°C	140-240°C	1.45	A	A	1.45	A	A	A
2	130-220°C	130-220°C	150-240°C	150-240°C	1.45	B	A	1.43	B	A	A
3	120-210°C	120-210°C	140-230°C	140-230°C	1.44	A	A	1.44	A	A	B
4	125-215°C	125-215°C	145-235°C	145-235°C	1.45	A	A	1.45	A	A	A
5	120-220°C	120-220°C	140-240°C	140-240°C	1.45	A	A	1.45	A	A	A
6	120-220°C	120-220°C	140-240°C	140-240°C	1.44	A	A	1.44	A	A	A
7	130-220°C	130-220°C	150-240°C	150-240°C	1.43	B	A	1.42	B	A	A
8	120-210°C	120-210°C	140-230°C	140-230°C	1.43	A	A	1.43	A	A	B
9	125-215°C	125-215°C	145-235°C	145-235°C	1.44	A	A	1.44	A	A	A

实施例 :

表 4

	定影性能 (在外接定影装置下的可定影温度范围)				像特性 (用 GP - 55 评价)						
	定影速率: 100 mm/sec		定影速率: 500 mm/sec		开始阶段			复印 20000 张后			
	纯黑 1.3	半色调 0.5	纯黑 1.3	半色调 0.5	像密度	模糊	等级 密度	像密度	模糊	密度 等级	环境 稳定性
对比实施例:											
1	160-220°C	170-210°C	180-240°C	190-240°C	1.42	B	A	1.4	B	A	B
2	130-180°C	140-180°C	150-200°C	150-190°C	1.34	B	C	1.3	B	C	D
3	150-200°C	160-200°C	170-220°C	180-220°C	1.38	D	C	1.36	E	D	D
4	145-200°C	150-200°C	170-220°C	180-220°C	1.35	C	B	1.31	C	C	E

像密度是用 Macbeth RD918 (由 Macbeth Co.制造)测定的。

对模糊的评价按以下方法进行。模糊密度 (%) 是通过用 REFLECTOMETER (由 Tokyo Denshoku Co.Ltd.制造)测量的打印像的白色背底区的白度和转印纸的白度之间的差来计算的, 并根据以下标准来评价模糊。

评价标准:

- A: 小于 1.2 %
- B 1.2 至小于 1.8 %
- C 1.8 至小于 2.5 %
- D 2.5 至小于 4.0 %
- E 4.0 % 或更高

密度等级是通过肉眼比较打印像和原始像来评价的, 分为五等, A (极好), B (好), C (一般), D (较差) 和 E (差)。

关于环境稳定性, 调色剂在高温和高湿度 (130 ℃, 85 % RH) 环境下放置 24 小时后, 再进行像复制试验, 并根据下面标准评价像密度。  
评价标准:

- A 像密度为 1.3 或更高,
- B 像密度为 1.2 至小于 1.3,
- C 像密度为 1.1 至小于 1.2,
- D 像密度为 1.0 至小于 1.1,
- E 像密度为 1.0 以下。



图1

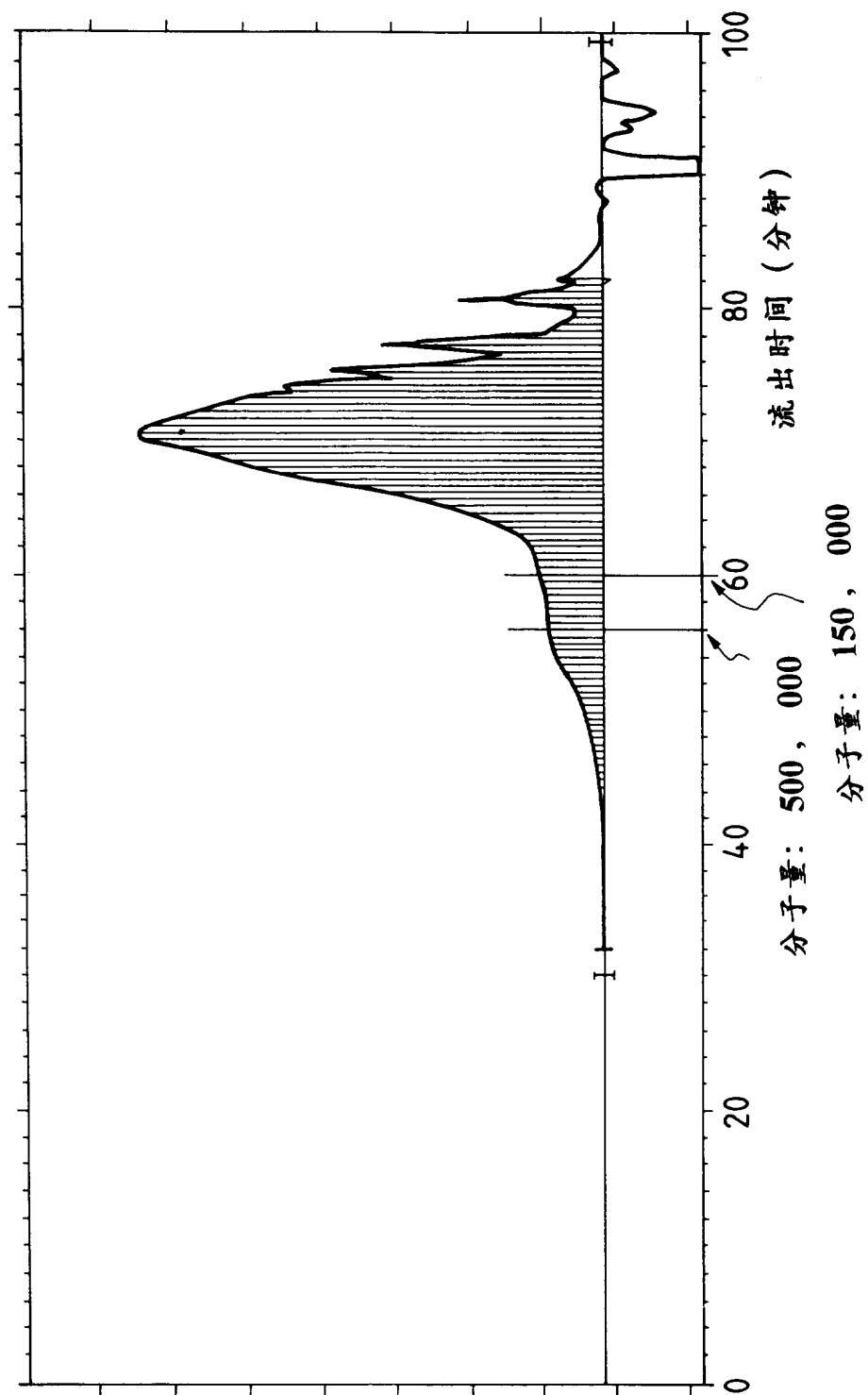


图 2

