

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94120761.7

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1076108C

[22] 申请日 1994. 12. 29  
 [21] 申请号 94120761.7  
 [30] 优先权  
     [32]1993. 12. 29 [33]JP [31]354163/1993  
 [73] 专利权人 佳能株式会社  
     地址 日本东京  
 [72] 发明人 上泷隆晃 田谷真明 海野真  
     审查员 方慧聪

[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 3 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 用于显现静电图象的调色剂

[57] 摘要

一种显现静电图象的调色剂,由粘合剂树脂与着色剂构成。该调色剂具有分别由下式(1)和(2)所给出的至多为 50% 的变化百分比的  $r_G$  和  $r_{G'}$ ,其中  $r_G$  表示存储系数变化的百分比,  $r_{G'}$  表示损耗系数变化的百分比,  $G'_{50\%}$  表示 150℃ 时有 50% 延伸率下的存储系数,  $G''_{50\%}$  表示有 50% 延伸率下的损耗系数,  $G'_{1\%}$  表示 150℃ 时有 1% 延伸率下的存储系数,  $G''_{1\%}$  表示有 1% 延伸率下的损耗系数;且在 150℃ 时延伸率在 1—50% 下有  $3 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$  的存储系数  $G'$ 。该调色剂能适用于各种类型的图象形成装置。

$$r_G = (1 - G'_{50\%}/G'_{1\%}) \times 100 \quad (1)$$

$$r_{G'} = (1 - G''_{50\%}/G''_{1\%}) \times 100 \quad (2)$$

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种显现静电图象用的调色剂, 包含有: 粘合剂树脂和着色剂; 其中调色剂具有

如式(1)给出的至多为50%的百分比变化 $r_{G'}$ :

$$r_{G'} = (1 - G'_{50\%} / G'_{1\%}) \times 100 \quad (1)$$

其中 $r_{G'}$ 表示存储系数的百分比变化, $G'_{50\%}$ 表示150°C时有50%延伸率的情况下的存储系数, 而 $G'_{1\%}$ 表示150°C时有1%延伸率的情况下的存储系数,

如式(2)给出的至多50%的百分比变化 $r_{G''}$ :

$$r_{G''} = (1 - G''_{50\%} / G''_{1\%}) \times 100 \quad (2)$$

其中 $r_{G''}$ 表示存储系数的百分比变化, $G''_{50\%}$ 表示有50%延伸率的情况下的损耗系数, 而 $G''_{1\%}$ 表示有1%延伸率的情况下的损耗系数, 以及

150°C时在1-50%延伸率范围内有 $3 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 的存储系数 $G'$ 。

2. 根据权利要求1的调色剂, 具有一个0.1-35%的 $r_{G'}$ 和0.1-35%的 $r_{G''}$ 。

3. 根据权利要求1的调色剂, 具有 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 的损耗系数 $G''$ 。

4. 根据权利要求1的调色剂, 其中粘合剂树脂包含聚酯树脂, 且该调色剂具有 $4.5 \times 10^3 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 的存储系数 $G'$ 。

5. 根据权利要求1的调色剂, 其中粘合剂树脂包括聚酯树脂,

且该调色剂具有 $4.5 \times 10^3 \sim 6.5 \times 10^4$  dN/m<sup>2</sup> 的存储系数G'和 $3 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^4$  dN/m<sup>2</sup> 的损耗系数G''。

6. 根据权利要求1的调色剂,其中粘合剂树脂包括乙烯树脂,且该调色剂具有 $5 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4$  dN/m<sup>2</sup> 的存储系数G'和 $5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$  dN/m<sup>2</sup> 的损耗系数G''。

7. 根据权利要求1的调色剂,其中粘合剂树脂包含聚酯树脂;该聚酯树脂有40-90°C的玻璃转化点,1,000-50,000的数均分子量,和3,000-100,000的重均分子量。

8. 根据权利要求7的调色剂,其中聚酯树脂有45-85 °C的玻璃转化点,1,500-20,000的数均分子量,和40,000-90,000的重均分子量。

9. 根据权利要求1的调色剂,其中粘合剂树脂包括乙烯树脂;该乙烯树脂有45-80°C的玻璃转化点,2,500-50,000的数均分子量,和10,000-1,000,000的重均分子量。

10. 根据权利要求9的调色剂,其中乙烯树脂有55-70°C的玻璃转化点。

11. 根据权利要求9的调色剂,其中的着色剂包括粉状磁性材料,其含量为每100份重的粘合剂树脂含有65-200份重量的粉状磁性材料。

12. 根据权利要求11的调色剂,其中每100份粘合剂树脂含有70-150份重量的磁性材料。

13. 根据权利要求1的调色剂,其中的着色剂包括非磁性的颜料或染料。

14. 根据权利要求13的调色剂,其中每100份重的粘合剂树脂

含有0.1-60份重的着色剂。

15. 根据权利要求14的调色剂,其中每100份重的粘合剂树脂含0.5-50份重的着色剂。

16. 根据权利要求1的调色剂,进一步包括室温下为固态的防粘剂。

17. 根据权利要求16的调色剂,其中的防粘剂包括从下组中选出的蜡:脂族烃蜡和其氧化物,脂肪酸酯蜡,饱和的直链脂肪酸,不饱和脂肪酸,饱和的醇,多元醇,饱和脂肪酸胺,饱和脂肪酸双胺、不饱和脂肪有机酸胺,不饱和脂肪酸双胺,芳香族双胺,金属的脂肪酸盐,接合蜡,脂肪酸与多元醇部分酯化的产物,以及脂肪酸甲酯化合物。

18. 根据权利要求16的调色剂,其中的防粘剂包括脂肪醇蜡或脂族烃蜡。

19. 根据权利要求16的调色剂,其中在每100份重粘合树脂中含有0.1-20份重的防粘剂。

20. 根据权利要求19的调色剂,其中每100份重粘合剂树脂包含0.5-10份重的防粘剂。

21. 根据权利要求1的调色剂,其具有3-10 $\mu$ m的重均颗粒尺寸。

22. 根据权利要求20的调色剂,其具有3-9 $\mu$ m的重均颗粒尺寸。

# 说明书

## 用于显现静电图象的调色剂

本发明涉及一种在图象形成方法中如电子照相,静电记录或静电打印中对静电图象进行显影的调色剂,尤其是适用于热辊定影的调色剂。

迄今为止,包括美国专利US 2,297,691;3,666,363;和4,071,361所公开的那些在内,已有许多电子照相方法为公众所熟知。在这些方法中,一般来说,用各种不同的方式将静电潜象形成在一个包含有光电导材料的感光组件上,然后用调色剂显影该潜象,所得的调色剂象被转印到一转印材料如纸等等上之后,根据需要,用加热,加压,或者加热和加压,或者用溶剂蒸汽的方法对上述调色剂象进行定影,从而获得载有定影后调色剂象的复印件或打印件。

由于在片状材料如纸片上定影调色剂象的步骤是上述方法中最后的步骤,所以在已经设计完成的各种方法与装置中,最常用的一种是用热辊加热和加压的定影系统。

在加热和加压系统中,载有要被定影的调色剂象的一张纸(下文中称为定影纸)通过热辊;同时在压力作用下,相对于调色剂具有防粘特性的热辊表面与定影纸的调色剂图象表面接触,以定影调色剂象。在该方法中,当热辊表面与定影纸上的调色剂象在压力下彼此接触时,可获得一个很好的热效应来融熔定影位于定影纸上的调色剂象,以提供一个快速定影。

但是,现行的情况是不同型号的复印机和打印机使用不同的调色剂。这主要是因为不同的型号采用不同的定影速度和定影温度。特别是在定影步骤中,热辊表面与调色剂象是在压力下和被熔化状态中彼此接触的,故一部分调色剂被转移和粘附到定影辊表面上并再转印到下一张定影纸而弄脏该定影纸。这被称作透印现象并明显地受定影速度与温度的影响。一般地讲,在定影速度慢的情况下,定影辊表面温度设定得要低,而在定影速度快的情况下,则设定得要高。这是因为需要给调色剂象施加一个恒定的热量来使其定影,而不受定影速度不同的影响。

但是,定影纸上的调色剂分布在若干层中,因此容易在接触热辊的调色剂层与最下层调色剂层之间产生大的温差,尤其在采用高温热辊的热定影系统中更是这样。其结果是,最上面的调色剂在高温热辊的情况下易出现透印现象,而且低温热辊的情况下由于最下面的调色剂层未充分地熔融而容易引起低温透印。

为了解决上述难题,以前一般采用在快速定影的同时增大定影压力的办法,为的是促使调色剂粘到定影纸上。根据此方法,热辊温度可以适当降低并能够避免最上面的调色剂层出现高温透印现象。但是,由于有一个很高的剪切力作用于调色剂层上,故容易出现若干种麻烦,比如定影纸相对于定影辊发生卷曲的卷曲偏差;用于从定影辊上分出定影纸的分离组件中的定影象出现一些痕迹;以及由于高压而形成的劣质复印图象,如出现线状象和调色剂弥散而造成图象严重不清楚问题。

因此,在高速定影系统中,一般采用比低速定影时有更低熔融粘度的调色剂,从而降低热辊温度与定影压力,以此避免高温透印

与卷曲偏差。但是,在低速定影中采用有低熔融粘度的调色剂时,会由于其低粘度而易产生透印现象。

因此,目前需要一种定影温度范围宽且具有极好抗透印特性,能用于从低速到高速各种装置的调色剂。

另一方面,近年来随着数字化复印机和细粒调色剂的使用也需要有高质量的复印与打印图象。

更为具体地说,需要获得一种带有人物的摄影图象,以便该人物图象清晰,同时摄影图象在保持原件密度梯度方面极好。一般来讲,在复印带有人物的摄影图象时,如果线密度变大而使人物的摄影图象清晰,则不仅使摄影图象密度梯度的特性变差,而且使其半色调部分变得粗糙。

而且,如上所述,在定影时易发生线条图象分辨率差(消失)以及弥散现象,而易使所得复印图象的象质变劣。

此外,在由于增加调色剂覆盖厚度而使线条图象密度增加的情况下,厚的调色剂象在调色剂转印过程中被按压到感光组件上进而粘附到感光组件上,致使所述的转印失败(或印出一个凹象),即易在转印的图象中发生调色剂象局部缺损(此例中为线条图象),从而得到一个很差的复印图象质量。另一方面,在摄影图象的灰度特性需要改善时,人物或线条图象的厚度容易减小,于是将得到一个不清楚的图象。

采用小颗粒调色剂可以提高图象的分辨率和清晰度,但也容易随之带来各种麻烦。

首先,较小颗粒的调色剂容易削弱半色调图象的确定性。这在高速定影中尤为明显。这是因为半色调部分调色剂覆盖厚度很薄,

而且转印到定影低凹面上的一部分调色剂仅仅接受到加在其上的很少量的热和压力,这些热和压力也还受到了定影纸凸面引起的限制。在半色调部分中被转印到定影低凸面上的一部分调色剂,其中平均每个调色剂颗粒要接受很大的剪切力,因为其调色剂层的厚度比全色调图象部分的要薄,这容易引起偏差或得到一个劣质复印图象。

模糊是另一个麻烦。若调色剂颗粒减小,单位重量调色剂的表面积将增大,致使其充电分布曲线容易展宽而引起模糊。由于单位重量的调色剂表面积增大,使得调色剂的充电特性易受环境条件的影响。

如果调色剂颗粒减小,极化材料和着色剂的分散情况容易影响调色剂的充电特性。

当高速复印机采用这种小颗粒调色剂时,该调色剂容易被过度充电,从而引起模糊和密度降低,尤其是在低湿度环境中。

此外,与多功能复印机的发展趋势相关联,比如,能通过曝光删除一部分图象并在删除后的区域内插入另一幅图象或在复印纸上删除一个框出部分以进行框除的叠加多彩复印机,小颗粒造成的模糊容易留在这样的要被删除成空白的部分上。

当依据发光二极管、定影灯等强光照射时所用显影基准电位,施加一个与潜象电位极性相反的电位来删除图象时,在删除部分易于引起模糊。

日本专利申请公开JP-A 3-219262,JP-A 3-64766,和JP-A 3-271757 公开了一种存储系数与损耗系数分别在一定范围内的调色剂。这种调色剂在一定的定影条件下有极好的定影粘性和抗透印



特性,但它不易满足上述定影速度、定影压力和剪切力有显著差异的各种型号定影装置的定影特性与透印特性,且还不易获令人满意的象质。

JP-A 3-41471和JP-A 3-188468提出了一种利用粘合剂树脂的办法,该树脂通过断开聚酯树脂或苯乙烯-丙烯酸共聚物胶质成份而获得。但根据这些方法所得到的调色剂其存储系数( $G'$ )和损耗系数( $G''$ ) (下文有定义)会有一个大幅度的百分比变化,因为聚合物链中交联点之间的距离短。因此,调色剂的定影特性和象质较差,尤其在半色调的部分。

本发明的一个总的目的是提供一种解决了上述难题的用于显现静电图象的调色剂。

本发明的更为具体的目的是提供一种从高定影速度到低定影速度中既没有削弱定影性能又表现出极好防透印粘性的用于显现静电图象的调色剂。

本发明的另一个目的是,提供一种即使小颗粒也能表现出半色调部分的良好定影性能并得到一个象质良好的复印图象、用于显现静电图象的调色剂。

本发明的另一目的是提供一种从低到高复印速度范围都能得到清楚高密度复印图象的显现静电图象的调色剂。

本发明的另一目的是提供一种显现静电图象的调色剂,它无论在低湿度环境还是在高湿度环境中都能获得良好的图象,而不受环境条件变化的影响。

本发明的另一个目的是提供一种即使采用高速图象形成装置也能获得良好图象的显现静电图象的调色剂。

本发明的另一个目的是提供一种显现静电图象的调色剂,它有很好的耐久性并在长时间连续图象形成的过程中提供很清楚的高图象密度的复印图象。

本发明的另一目的是提供有字符的摄影图象复印件,它包含有清晰的字符和灰度特征与原件吻合的摄影图象。

根据本发明,可获得一种显现静电图象的调色剂,它包括:粘合剂和着色剂;其中调色剂具有

如下列等式(1)算出的至多50%的百分比变化 $r_{G'}$ :

$$r_{G'} = (1 - G'_{50\%} / G'_{1\%}) \times 100 \quad \dots (1)$$

其中 $r_{G'}$ 表示存储系数的百分比变化, $G'_{50\%}$ 表示150°C时有50%延伸率情况下的存储系数, $G'_{1\%}$ 表示150°C时有1%延伸率情况下的存储系数,

如下列等式(2)算出的至多50%的百分比变化 $R_{G''}$ :

$$R_{G''} = (1 - G''_{50\%} / G''_{1\%}) \times 100 \quad \dots (2)$$

其中 $R_{G''}$ 表示损耗系数的百分比变化, $G''_{50\%}$ 表示50%延伸率情况下的损耗系数, $G''_{1\%}$ 表示1%延伸率情况下的损耗系数,以及

一个在150°C时在1-50%延伸率范围内的 $3 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 的存储系数 $G'$ 。

本发明的这些及其他目的、特征和优点将通过下文中结合附图对优选实施例的说明,变得更为清楚。

附图部分的唯一附图是一个Soxhlet超高速复印机的示意图。

根据我们的细致研究,在各种定影条件下,通过使用随延伸率变化有较低存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ 百分比变化的调色剂可获得极好的定影性能和防透印特性。

存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ 是与调色剂抗透印特性与定影性能相关的物理特性。较小的存储系数 $G'$ 易导致抗透印特性较差,而较大的损耗系数 $G''$ 易导致定影性能变劣。

在高速定影过程中,比低速定影过程有更高的剪切力。因此,根据本发明,与延伸率有关的存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ 百分比变化较小的调色剂,对低速到高速的图象形成装置来说都表现出极好的抗印特性且定影性能不受影响。

根据本发明的调色剂,在 $150^{\circ}\text{C}$ 时延伸率在1-50%范围内的条件下,有 $3 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 范围的存储系数 $G'$ 。如果存储数 $G'$ 小于 $3 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ ,则易发生高温透印,而如果存储系数 $G'$ 大于 $7 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ ,则定影性能容易下降。尤其在采用高定影压力的热压定影装置中,如果存储系数 $G'$ 低于 $3 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ ,则因弹性不足而易于引起高温透印。

进一步优选的调色剂,有0.1-35%的百分比变化 $r_{G'}$ 和0.1-35%的百分比变化 $r_{G''}$ 。

再进一步优选的调色剂,在 $150^{\circ}\text{C}$ 时在1-50%延伸率范围的条件下有 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 范围的损耗系数 $G''$ 。如果损耗系数 $G''$ 低于 $2 \times 10^3 \text{ dN/m}^2$ 则易引起高温透印,如果损耗系数 $G''$ 高于 $6 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ ,则易降低定影性能。

尤其是在采取高定影速度和有在定影后释放纸张时刻其热辊曲率半径较大的小直径的热辊情况下,损耗系数 $G''$ 满足上述范围将可有效防止透印。

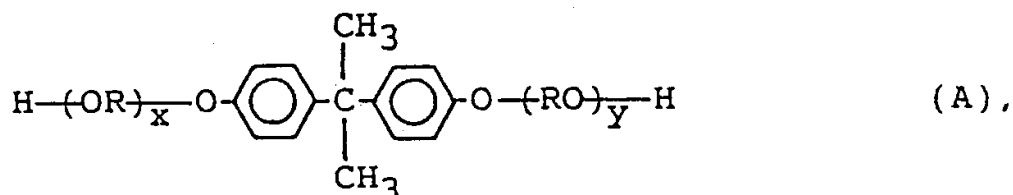
本发明所用粘合树脂可以包括聚酯树脂、乙烯树脂或环氧树脂。尤其从装填性能和定影性能的角度考虑,使用聚酯树脂或乙烯

树脂更为适宜。

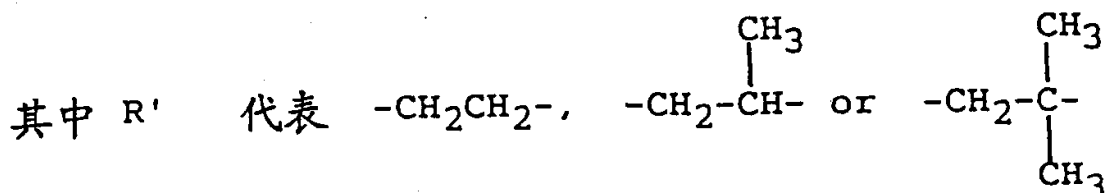
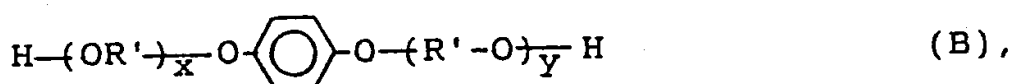
在粘合剂树脂由聚酯树脂构成的情况下,调色剂有 $4.5 \times 10^3 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 范围内的存储系数 $G'$ 较为适宜,且调色剂还适宜有 $3 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^4 \text{ dN/m}^2$ 范围内的损耗系数 $G''$ 。

本发明所用的聚酯树脂适宜包含45-55mol.%的醇组分和55-45mol.%的酸组分。

醇组分的例子可以包括:二元醇,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、加氢双酚A,双酚,以及下式(A)表示的衍生物



其中R表示乙烯或丙烯基团,X和Y是任意的正整数或零,但X+Y的平均值必须在0-10的范围内,下式(B)表示的二元醇:



X' 和 Y' 为任意正整数或零,但 X'+Y' 的平均值必须在 0-10 的范围内。

二元酸适宜由至少含 50mol.% 的总酸构成。二元酸的例子可以包括苯二羧酸,如:苯二酸、对苯二酸、异苯二酸、以及它们的酸酐; 烷基羧酸,如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸,以及它们的酸酐; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或烯基取代的琥珀酸,以及它们的酸酐; 和不饱和二羧酸,如:富马酸、马来酸、柠康酸、衣康酸、以及它们的酸酐。

聚酯树脂所含醇组分中最适宜的一类是前述式 (A) 所示的双酚衍生物,适宜的酸组分可以包括,包含苯二酸、对苯二酸、异苯二酸以及它们的酸酐;琥珀酸,n-十二烯基琥珀酸和它们的酸酐,富马酸,马来酸、和马来酐。

本发明用于生产调色剂的聚酯树脂适宜有 40-90°C 的玻璃转化温度,45-85°C 更佳,有 1,000-50,000 的数均分子量,1,500-20,000 更佳,且有  $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  的重均分子量, $4 \times 10^3 \sim 9 \times 10^4$  更为适宜。

用于提供乙烯树脂的乙烯类单体实例包括:苯乙烯,苯乙烯的衍生物,如邻甲基苯乙烯,间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯,对甲氧基苯乙烯,对苯基苯乙烯、对氯苯乙烯,3,4-二氯苯乙烯,对乙基苯乙烯,2,4-二甲基苯乙烯,对正丁基苯乙烯,对叔丁基苯乙烯,对正己基苯乙烯,对正辛基苯乙烯,对正壬基苯乙烯,对正癸基苯乙烯,和对正十二烷基苯乙烯;乙烯基不饱和的单烯烃,如乙烯,丙烯,丁烯,和异丁烯;不饱和多烯,如丁二烯;卤代乙烯,如氯乙烯,1,1-二氯乙烯,溴代乙烯,和氟乙烯;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,苯甲酸乙烯酯;甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯,甲丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸

正辛酯, 甲基丙烯酸十二烷基酯, 甲基丙烯酸(2-乙基己基)酯, 甲基丙烯酸十八烷酰酯, 甲基丙烯酸苯基酯, 甲基丙烯酸二甲氧乙酯, 和甲基丙烯酸二乙氧乙酯; 丙烯酸酯, 如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸正辛酯, 丙烯酸十二烷基酯, 丙烯酸(2-乙基己基)酯, 丙烯酸十八烷酰酯, 丙烯酸(2-氯乙基)酯, 和丙烯酸苯酯, 乙烯醚, 如乙氧基·甲基醚, 乙氧基·乙基醚, 乙氧基·异丁基醚; 乙烯基甲酮类, 如乙氧基·甲基甲酮, 乙氧基·己基甲酮, 和甲基·异丙氧基甲酮; N-乙烯化合物类, 如N-乙氧基吡咯, N-乙氧基吡啶, N-乙氧基吡啶, 和N-乙氧基吡咯烷酮; 乙烯基萘; 丙烯酸的衍生物或甲基丙烯酸的衍生物, 如丙烯腈, 甲基丙烯腈, 和丙烯酰胺; 下述 $\alpha, \beta$ -不饱和酸的酯类和下述二元酸的双酯类。

包含羧基的单体实例包括有: 不饱和二元酸, 如马来酸, 柠康酸, 衣康酸, 链烯基琥珀酸, 富马酸, 及中康酸; 不饱和二元酸酐, 如马来酐, 柠康酐, 衣康酐, 和链烯基琥珀酐; 不饱和二元酸酯, 如马来酸-甲酯, 马来酸-乙酯, 马来酸-丁酯, 柠康酸-甲酯, 柠康酸-乙酯, 柠康酸-丁酯, 衣康酸-甲酯, 链烯基琥珀酯-甲酯, 富马酸-甲酯, 和中康酸-甲酯; 不饱和二元酸酯, 如马来酸二甲酯, 富马酸二甲酯;  $\alpha, \beta$ -不饱和酸, 如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 巴豆酸, 和肉桂酸;  $\alpha, \beta$ -不饱和酸酐, 如巴豆酐, 和肉桂酐; 如 $\alpha, \beta$ -不饱和酸与低级脂肪酸之间的酸酐; 链烯基丙二酸, 链烯基戊二酸, 链烯基己二酸, 以及这些酸的酸酐和单酯。

包含乙烯树脂的粘合剂树脂适宜有45-80°C的玻璃转化点, 55-70°C更佳, 有 $2.5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 的数均分子量(Mn), 和 $1 \times 10^4 \sim$

$1.0 \times 10^6$  的重均分子量 (Mw)。

在本发明中,根据需要也可以在粘合剂树脂中加入另一种类型的树脂,如聚氨酯甲酸乙酯,环氧树脂,聚乙烯醇缩丁醛,改性松香树脂,萜烯树脂,酚醛树脂,脂族或环脂族烃树脂,或芳族石油树脂。

在用两种或更多种树脂混合构成粘合剂树脂的情况下,最好以适宜的比例混合分子量不相同的树脂。

为了得到延伸率在1%和50%之间时其存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ 至多有50%百分比变化的调色剂,构成调色剂的粘合剂树脂的性质是一个重要的因素。为此目的,适宜采用分子量较低的树脂,即:1,000-50,000的数均分子量,2,000-20,000的更佳,和一种其聚合物链中交联点之间距长的凝胶树脂,未提供一种粘合剂树脂。当有上述性质的树脂作为粘合剂树脂被用于生产调色剂时,凝胶树脂会被分离,从而得到一种具有长支链的聚合物组分,以提供一个小的百分比变化。

在聚酯树脂作为一种主要的粘合剂树脂被用于含有由凝胶树脂的分离而形成的组分的调色剂情况下,该调色剂的粘合剂树脂适宜有1,000-50,000的数均分子量(Mn),1,500-20,000更佳,和 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ 的重均分子量(Mw), $4 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ 更好。而在乙烯树脂作为主要的粘合剂树脂被用于含有由分离凝胶树脂而形成的组分的调色剂情况下,该调色剂中的粘合剂树脂适宜有2,500-50,000的数均分子量(Mn)和 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 的重均分子量(Mw)。

假设这是为了以下原因。

即,在两种分子量相同但其聚合物链交联点间距不同的树脂分别被分离而形成聚合物组分的情况下,交联点间距较长的树脂提供

了有较长分支长度的聚合物组分。因此,在该聚合物组分被混和到低分子量树脂中来提供调色剂时,分支长度被认为与低分子量树脂之间有较大的相互影响。由于这种有长分支的树脂存在,其与低分子量树脂的缠绕比有短分支的树脂要强。其结果是,包含这种树脂混合物的调色剂,使150°C时有1%和50%之间那些延伸率情况下,存储系数 $G'$ 和损耗系数的百分比变化降低到50%以下。当调色剂由线型高分子量树脂或闭合型结构的树脂与线型低分子量树脂借助于使用有短交联点间距的高分子量聚合物相混合来构成时,则难以实现至多50%的百分比变化。含有长交联点间距凝胶组分的聚酯树脂,可以用以下方法制成:

(1)首先形成线型聚酯或有少量凝胶的聚酯,然后添加具有或更多官能团的醇或酸,以引起缩聚反应。

(2)有少量凝胶的聚酯利用缩聚反应活度的不同,用具有或更多官能团的醇或酸来形成,线型或非线型聚酯和/或具有或更多官能团的醇或酸被加入其中以进一步进行缩聚反应。

包含有长间距凝胶组分的乙烯共聚物树脂,可以利用其交联官能团间距长的交联剂来制备,比如可以包括有中间烷链的双丙烯酸酯或双甲基丙烯酸酯化合物;有含醚键中间烷链的双丙烯酸酯或双甲基丙烯酸酯化合物;以及有含芳基和醚键的中间烷链的双丙烯酸酯或双甲基丙烯酸酯化合物。在这些交联剂中,用分子量至少300的交联剂适宜完成本发明的目的。

其优选的例子可以包括:二甲基丙烯酸四甘醇酯,聚二丙烯酸乙二醇酯,聚二丙烯酸氧乙烯基-(2)-3,3-双(4-羟苯基)丙酯,聚二丙烯酸氧乙烯基-(4)-2,2-双(4-羟苯基)丙酯。



在对本发明目的无损的限度内,也可以将分子量低于300 的交联剂与分子量至少为300的交联剂结合起来使用。

另一方面,也可以将有一个羧基和/ 或一个羟基的乙烯共聚物与聚酯树脂混合,以进一步地缩聚。

包含较低分子量1,000-50,000 的树脂与交联点间距长的凝胶组分树脂混合物的树脂成分,可以这样制备:(1)分别制备这种低分子量树脂和含凝胶组分树脂,再将它们混合;(2)通过添加具有将分子量分布扩展到(a)线型聚酯合成系中或者(b)长交联点间距凝胶树脂合成系中效能的二元胺或二异氰酸,来制备聚酯树脂。

凝胶组分可以被分割开,以便在用双螺杆捏合机、挤压机或加压捏合机进行熔捏时得到一个有长分支的高分子量组分。

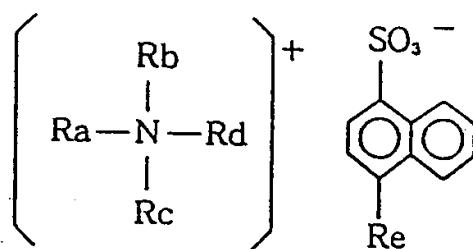
需要时,本发明的用于显现静电图象的调色剂中,最好加入一种充电控制剂,为的是进一步稳定其充电性能。充电控制剂以每100份重粘合剂树脂中加0.1-10份重,最好加0.1-5份重来添加使用。


充电控制剂可以是如下物质。

负充电控制剂可以包括有机金属配合物和螯合物,单偶氮金属配合物,芳基羧酸金属配合物及芳基二羧酸金属配合物。其他的实例可以:含有芳基羧酸,芳基单和多羧酸,这些酸的金属盐,酸酐和酯,以及双酚的酚衍生物。

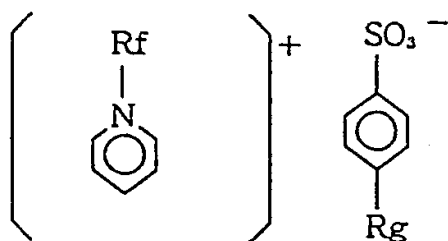
正充电控制剂提供了一个充正电的调色剂,其实例包括尼格,三苯甲烷化合物,若丹明染料,和聚乙烯吡啶。彩色调色剂适宜用含氨基的羧酸酯,如甲基丙烯酸二甲基氨基甲基酯,所获得的能提供0.1-40mol.%,最好是1-30mol.%单体量的充电能力的粘合剂树脂;或者用对调色剂色调无不良影响的无色或浅色的充电控制剂来制备。

正充电控制剂的实例可以包括下列式(A)和(B)所代表的季铵盐:  
式(A)



其中Ra, Rb, Rc和Rd分别表示C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>的烷基或是用-R'-表示的取代苯基, R'表示C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>的烷基; 而Re表示-H, -OH, -COOH或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>的烷基。

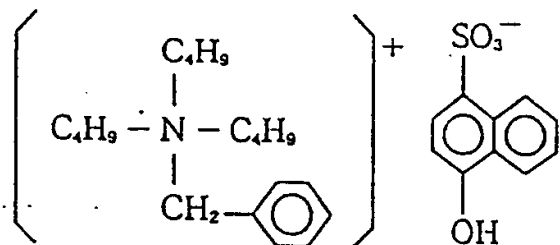
式(B)



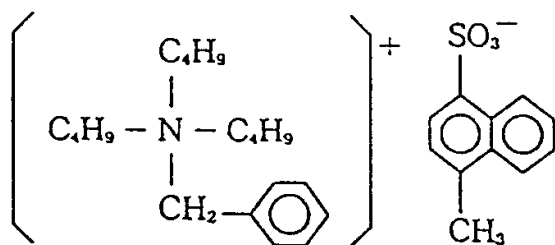
其中Rf表示C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>的烷基, Rg表示-H, -OH, -COOH, 或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>的烷基。

在式(A)和(B)所表示的季铵盐之中, 尤以采用下式(A)-1, (A)-2和(B)-1的化合物作为正充电控制剂更好, 目的是提供一个不大受环境变化影响的良好的充电性能。

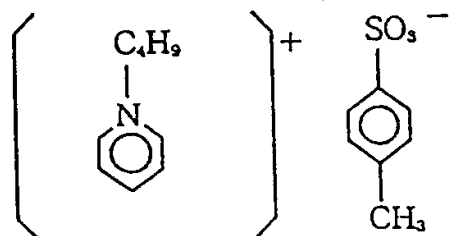
式(A)-1



式(A)-2



式(B)-1



当用含氨基的酯类聚合物或共聚物,如甲基丙烯酸二甲基氨甲酯,这个表现出正充电性能的粘合剂树脂成份来构成正充电调色剂的时候,还可以进一步按需要加入正充电控制剂或负充电控制剂。

当不用这种正充电性的聚合物时,则最好按100份重粘合剂树脂添加0.1-15份重,0.5-10份重更好的正充电控制剂。在使用含氨基酯类共聚物或聚合物的情况下,根据需要,适宜添加至多10份重,最好至多8份重的正充电控制剂和/或负充电控制剂,目的是提供一个不大受环境条件影响的良好的充电性能。

当本发明的调色剂被制成磁性调色剂时,该磁性调色剂可以包含磁性材料,比如可以包括:氧化铁,如磁铁矿、赤铁矿,和铁氧体;含另一种金属氧化物的氧化铁;金属,如:Fe,Co和Ni,以及这些金属与其他金属的合金,如Al,Co,Cu,Pb,Mg,Ni,Sn,Zn,Sb,Be,Bi,Cd,Ca,Mn,Se,Ti,W和V;和上述材料的混合物。

磁性材料的具体实例可以包括:四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),三氧化二铁( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ , $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{LaFeO}_3$ ,铁粉(Fe),钴粉(Co),和镍粉(Ni)。上述磁性材料可以单独使用,或两种或更多种混合使用。尤其适于本发明的磁性材料是四氧化三铁或 $\alpha$ -三氧化二铁的细粉末。

磁性材料可以有0.1-2 $\mu\text{m}$ 的平均粒度(Dav.),0.1-0.3 $\mu\text{m}$ 更佳。当施加10K奥斯特场强进行测量时,该磁性材料可以具有适宜磁性性能,包括:20-150奥斯特的矫顽力( $H_c$ ),50-200电磁单位/克,最好50-100电磁单位/克的饱和磁场强度( $\sigma_s$ ),和2-20电磁单位/克的剩余磁化强度。

磁性材料可以按每100份重粘合剂树脂10-200份重,最好20-150份重,的比例容入调色剂中。

根据本发明的调色剂,可以选择地包含非磁性着色剂,其实例

可包括:碳黑,钛白,和其他颜料和/或染料。根据本发明的调色剂,当用作彩色调色剂时,可包括一种染料,其实例包括:C.I.直接红1,C.I.直接红4,C.I.酸红1,C.I.碱红1,C.I.C.I.媒染红30,C.I.直接蓝1,C.I.直接蓝2,酸蓝9,C.I.酸蓝15,C.I.碱蓝3,C.I.碱蓝5,C.I.媒染蓝7,C.I.直接绿6,C.I.碱绿4,和C.I.碱绿6。颜料的实例可包括:铬黄,镉黄,矿物性坚牢黄,中黄,萘酚黄S,汉撒黄G,永久黄NCG,酒石黄色沉,橙铬黄,钼橙,永久橙GTR,吡唑啉铜橙,联苯胺橙G,镉红,永久红4R,表红Ca盐,曙红色淀;亮洋红3B;锰紫坚牢紫B,甲基紫色淀,群青,钴蓝,碱蓝色淀,维多利亚蓝色淀,酞青蓝,坚牢天蓝,阴丹士林蓝BC,铬绿,氧化铬,颜料绿B,孔雀绿色淀,和末黄绿G。

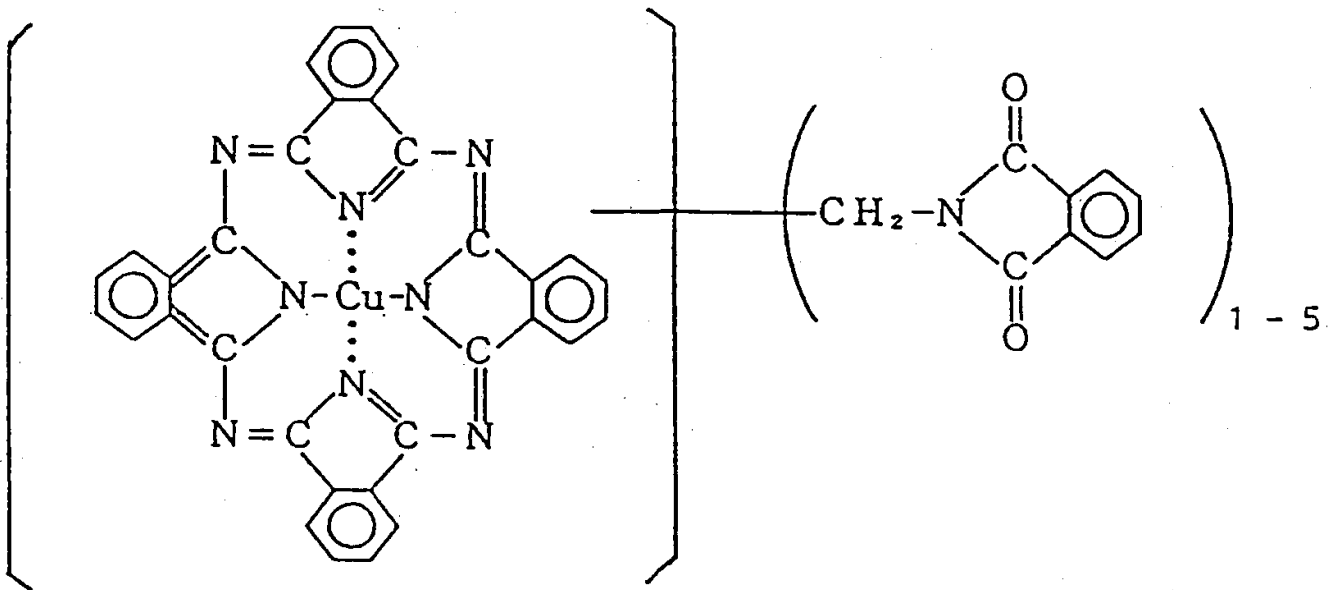
当本发明调色剂被制成一种两组分型全色显影剂的调色剂时,可以加入包括颜料和染料在内的各种着色剂。

品红颜料的实例可包括: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.紫1,2,10,13,15,23,29,35。

颜料可单独使用,也可以和染料结合起来使用,以提高彩色调色剂成全色成象的清晰度。品红染料的实例可包括:油溶染料,如C.I.溶剂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;C.I.分散紫1;和碱性染料,如C.I.碱红1,2,9,12,13,14,15,17,18,22,23,24,27,29,32,34,35,36,37,38,39,40;C.I.碱紫1,3,7,10,14,15,21,25,26,27,28。

其他颜料包括氰基颜料如C.I.颜料蓝2,3,15,16,17;C.I.瓮蓝

6, C.I. 酸蓝45, 和紫铜酞菁颜料, 此酞菁颜料由下式表示并且有附加上1-5苯邻二甲酰亚胺基团的酞菁骨架;



黄色颜料的实例可包括: C.I. 颜料黄1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83; C.I. 瓮黄1, 13, 20。

这种非磁性着色剂可以按每100份重粘合剂树脂0.1-60份重, 更好0.5-50份重来添加。

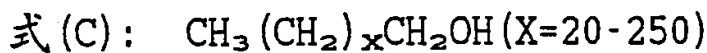
在本发明中, 也可以根据需要在调色剂颗粒内加入一种或两种或多种防粘剂。

例如, 在室温下为固态的释放剂可包括: 脂族烃蜡, 如低分子量聚乙烯, 低分子量聚丙烯, 微晶蜡, 石蜡, 腊族烃蜡的氧化产物, 如氧化聚乙烯蜡, 和它们的嵌段共聚物; 以脂族酯为主要成份的蜡, 如巴西棕榈蜡, 杉少蜡, 褐煤酸酯蜡, 和部分或全部脱酸的脂族酯, 如脱酸巴西棕榈蜡。防粘剂更多的实例包括: 饱和的线型脂肪酸, 如

棕榈酸,硬脂酸,和褐煤酸;不饱和脂肪酸,如巴西烯酸,桐酸和十八碳四烯酸;饱和的醇,如十八烷醇,二十二醇,蜡醇,和三十烷醇;多元醇,如山梨醇,脂肪酸酰胺,如亚油酸酰胺,油酰胺,和月桂酰胺;饱和脂肪酸双酰胺,亚甲基-双十八烷酰胺,亚乙基-双辛酰胺,和亚乙基-双辛酰胺;不饱和脂肪酸酰胺,如亚乙基-双油酰胺,六亚甲基-双油酰胺, $N,N'$ -双油己二酰胺,和 $N,N'$ -双油癸二酰胺,芳族双酰胺,如同二甲苯-双硬脂酰胺,和 $N,N'$ -双硬脂酰异邻苯二甲酰胺;脂族酸金属盐(一般为金属皂),如硬脂酸钙,月桂酸钙,硬脂酸锌,和硬脂酸镁;通过乙烯单体与脂族烃蜡接枝而获得的接枝蜡,如苯乙烯与丙烯酸;脂肪酸与多元醇之间部分酯化的产物,如山萸酸单甘油酯;和氢化植物油脂和油而获得的含羟基甲酯化合物。

本发明尤为适宜的防粘剂种类可包括:脂族醇蜡和脂族烃蜡。

脂族醇蜡可由下式(C)表示:



适用于本发明的具体蜡可包括:通过在高压下或在存在齐格勒催化剂的低压下进行游离基聚合反应来聚合亚烷基,而得到的低分子量亚烷基聚合物;通过热解高分子量亚烷基聚合物而得到的亚烷基聚合物;通过把含一氧化碳和氢气的混合气体加入到Arge过程中来形成烃混合物,再蒸馏该烯混合物回收残留物而获得烃蜡;和上述物质的氢化产物。蜡的分馏适宜用加压蒸发法,溶剂法,真空蒸馏法或分级结晶法来进行,以回收分馏后的蜡。作为烃蜡的来源,适宜采用多于几百个碳原子的烃和通过聚合亚烷基如乙烯而得到的烃;其第一种烃是用能提供一种富含含蜡烃产物的合成燃料法,铁催化剂流化床合成法(用流化催化剂床),及Arge法(用固定催化

剂床)在有金属氧化催化剂存在的情况下(一般两或多种的混合物),合成的一氧化碳和氢气混合物而获得的,而第二种烃是在有齐格勒催化剂存在的情况下聚合而成的,它们富含饱和长链线型烃并带有少量分支。进一步地,还适宜用非聚合而合成的烃蜡,因为它们的结构和分子量分布便于进行分馏。

从蜡的原子量分布考虑,蜡适宜在400-2400的分子量范围中有峰值,450-2000更好,500-1600尤其好。通过满足这种分子量分布,所得到的调色剂有优选的热特性。

适宜按每100份重粘合剂树脂使用防粘剂0.1-20份重,0.5-10份重尤佳。

防粘剂可以通过将粘合剂树脂与防粘剂一起搅拌或融捏同时提高温度来把防粘剂混入树脂溶液的方法,均匀地分散到树脂之中。

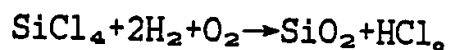
本发明的调色剂适宜有3-10 $\mu$ m的重均细度,3-9 $\mu$ m更佳,以提高高图象质量。

调色剂中可以混入一种流动性改进剂,以改进调色剂的流动性。其实例,尤其是负充电的一种改进剂可以包括:含氟树脂粉末,如聚二氟乙烯细粉,聚四氟乙烯细粉;二氧化钛细粉,疏水的二氧化钛细粉;细粉状硅石如湿法硅石和干法硅石,以及通过用硅烷偶合剂、钛偶合剂、硅油等对这种细粉状硅石进行表面处理(疏水化)而得处理硅石,二氧化钛细粉,疏水的二氧化钛细粉;氧化铝细粉,和疏水的氧化钛细粉。

流动性改进剂中较适宜的种类包括,干法硅石和通过蒸汽相氧化硅的卤化物而获得的雾化硅石。硅石粉可以根据在氢氧焰中热解氧化四氯化硅气体的方法来制备,且该基本反应方案可以由下列



式子表示:



在上述的制备步骤中,也可以通过将其他金属卤化物如氯化铝或氯化钛与硅卤化物一起使用,来获得二氧化硅与其他金属氧化物的混合细粉。这种粉可以填入本发明所用的细硅石粉中。

适用的细硅石粉应有0.001-2 $\mu\text{m}$ 的平均初级细度,0.002-0.2 $\mu\text{m}$ 尤为适宜。

用于本发明的通过硅卤化物的气相氧化而制出的市售细硅石粉,包括那些按以下商标名称出售的商品。

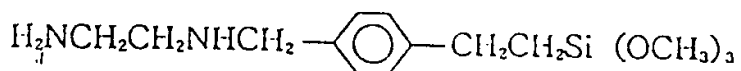
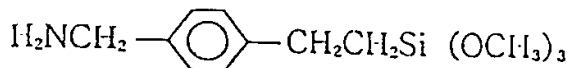
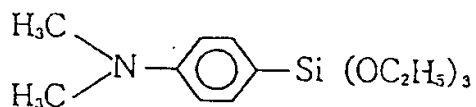
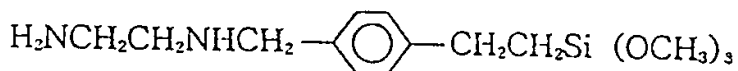
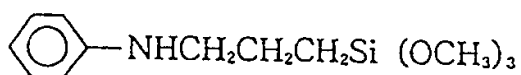
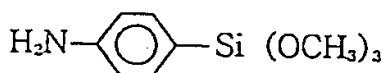
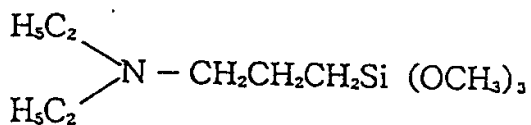
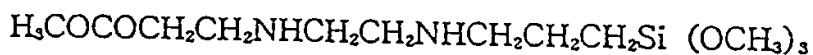
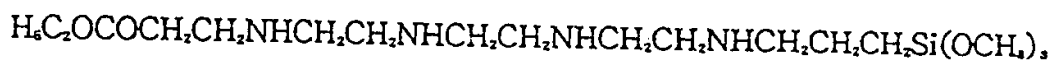
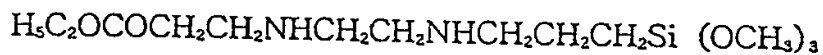
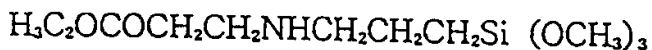
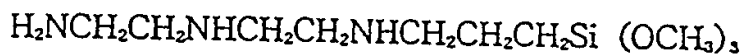
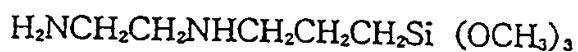
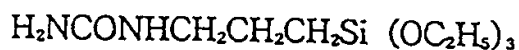
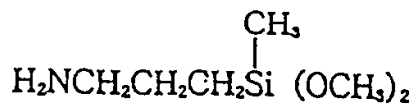
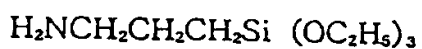
AEROSIL	130
(Nippon Aerosil Co.)	200
	300
	380
	OX 50
	TT 600
	MOX 80
	COK 84
Cab-O-Sil	M-5
(Cabot Co.)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
Wacker HDK	N 20
(WACKER-CHEMIE GMBH)	V 15
	N 20E
	T 30
	T 40
D-C Fine Silica	
(Dow Corning Co.)	
Fransol	
(Fransil Co.)	

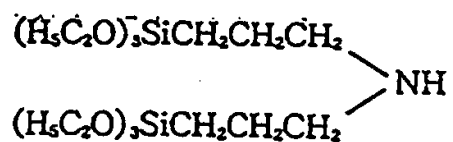
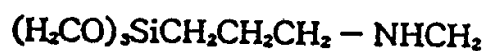
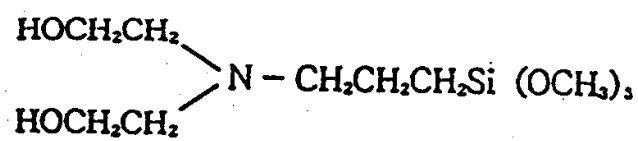
适用的是纯处理的二氧化硅细粉,它是对硅卤化物气相氧化所得二氧化硅细粉进行疏水性处理所得到的。在甲醇滴定测试中测到的疏水性为30-80的经处理二氧化硅细粉尤其适宜。

二氧化硅细粉可以通过用对二氧化硅细粉来讲是活性的或可物理吸附的硅氧烷化合物等物质来化学处理该细粉,赋予其疏水性。

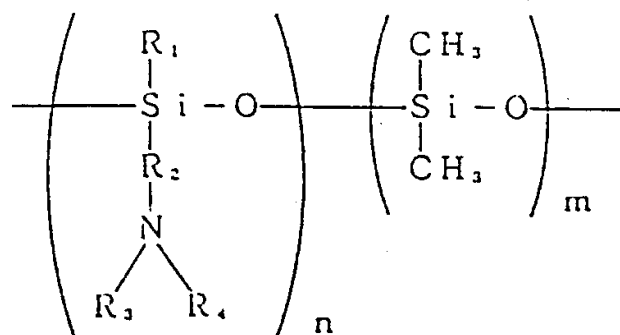
这样有机硅化合物的实例可包括:六甲基二硅氮烷,三甲基硅烷,三甲基氯硅烷,三甲基乙氧基硅烷,二甲基双氯硅烷,甲基三氯硅烷,烯丙基二甲基氯硅烷,烯丙基苯基双氯硅烷,苯甲基二甲基双氯硅烷,溴甲基二甲基氯硅烷, $\alpha$ -氯乙基三氯硅烷, $\beta$ -氯乙烯三氯硅烷,氯甲基二甲基氯硅烷,三甲硅烷基硫醇,如三甲基硅硫醇,三甲硅烷基丙烯酸酯,乙烯基二甲基乙酸硅烷,二甲基乙氧基硅烷,二甲基二甲氧基硅烷,二苯基二乙氧基硅烷,六甲基二硅氧烷,1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷,1,3-二苯基四甲基二硅氧烷,和每个分子包含2到12个硅氧烷单元且在终端单元上都有一个羟基键连到Si上的二甲基多硅烷。这些物质可单独使用或两种或多种制成混合物使用。

通过用如下所示的含氨基硅烷偶合剂或硅油处理上述干法硅石而制备的流动性改进剂,也可以有正充电性能:





作为硅油,可以使用其一部分结构中在其侧链上含有氨基的氨基改性硅油,如下所示:



其中 $R_1$ 代表氢,烷基,芳基或烷氧基; $R_2$ 代表亚烷基或亚苯基; $R_3$ 和 $R_4$ 代表氢,烷基或芳基,但烷基,芳基,亚烷基和/或乙烯基须在不削弱充电性能的限度内能包含一个氨基或另一成份如卤素。上式中 $m$ 和 $n$ 代表一个正整数。

市场上出售的含氨基硅油的实例可包括如下一些:

复印P40表

商标名称(制造公司)	20°C时粘度	胺当量
SF8417 (Toray Silicone K.K.)	1200	3500
KF393 (Shin'Etsu Kagaku K.K.)	60	360
KF857 ( " )	70	830
KF860 ( " )	250	7600
KF861 ( " )	3500	2000
KF862 ( " )	750	1900
KF864 ( " )	1700	3800
KF865 ( " )	90	4400
KF369 ( " )	20	320
KF383 ( " )	20	320
X-22-3680 ( " )	90	8800
X-22-380D ( " )	2300	3800
X-22-380IC ( " )	3500	3800
X-22-3819B ( " )	1300	1700

胺当量是每个胺的g当量，它等于含氨基硅油的分子量与硅油中氨基数目相乘的值。

流动性改进剂可以有一个至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的特定表面， $50\text{m}^2/\text{g}$ 更好，这是通过依据氮吸附作用的BET方法测出的。该流动性改进剂可以按每100份重调色剂0.01-8份重，最好0.1-4份重，来添加。

本发明的调色剂可通过用搅拌机如Henschel 混合机或球磨机搅拌所需的粘合剂树脂，磁性或非磁性着色剂，和充电控制剂或其他添加剂；再通过融捏使混合的树脂相互融合，冷却以凝固捏合的产物，研磨和选分以回收调色剂产物而制备出来。

该调色剂可进一步外加添加剂如具有与调色剂极性相同的充电性的流动性改进剂；用诸如Henschel混合机的搅拌机搅拌，以得到本发明的调色剂，其中外加添加剂附在调色剂颗粒的表面上。

各种表示本发明调色剂特性的参数是以下述方法所测到的值为基础的。

(1) 存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ 的延伸率在1%和50%之间的百分比变化 $r_{G'}$ 和 $r_{G''}$ ：

在室温和 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力条件下，对调色剂进行5分钟压制，使其成为一个直径25mm厚度2mm的样品片。

该样品片被放置在动态分析仪("RDA-II"，流变测量公司出售的)的直径为25mm的平行板之间，且施加一个正弦振荡信号的测量 $G'$ 和 $G''$ 。该测量在 $150^\circ\text{C}$ 下进行，其频率为1Hz。 $G'$ 和 $G''$ 的测量在延伸率为1%-100%的范围内连续进行。百分比变化 $r_{G'}$ 和 $r_{G''}$ 可用下式算出：

$$r_{G'} = [(G'_{1\%} - G'_{50\%}) / G'_{1\%}] \times 100$$

$$\begin{aligned}
 &= [1 - (G'_{50\%} / G'_{1\%})] \times 100 \\
 r_{G''} &= [(G''_{1\%} - G''_{50\%}) / G''_{1\%}] \times 100 \\
 &= [1 - (G''_{50\%} / G''_{1\%})] \times 100
 \end{aligned}$$

### (2) 玻璃转化温度Tg:

可以用微分扫描量热器按以下方法进行测量("DSC-7", Perkin-Elmer公司出售的仪器)。

精确称量出5-20mg, 大约10mg最好的样品。

把样品放入一个铝盘中, 并与一个参考用的黑铝盘一起在正常温度-正常湿度环境中以10°C/min的升温速率在30-200°C的温度范围内接受测量。

在升温过程中, 主吸收峰出现在40-100°C的温度范围内。

在这种情况下, 玻璃转化温度可依DSC曲线与中间线交叉点的温度而确定, 该中间线是在吸收峰出现前后所得到的两基线之间通过的线。

### (3) 分子量分布:

粘合剂树脂的分子量(分布)可以根据GPC(凝胶渗透色谱法)所得的色谱来测得。

在GPC装置中, 色谱柱被固定在一40°C加热室内, 四氢呋喃(THF)溶剂以1ml/min的速率在该温度下流过该柱, 且浓度被调整为0.05-0.6wt%的GPC样品溶液被注入。分子量的鉴定和它的分子量分布的鉴定, 可根据用几种单分散聚苯乙烯样品得到的, 且有分子量与计数比值的对数尺的校准曲线来进行。

制作校准曲线用的标准聚苯乙烯样品可以从Pressure 化学公司或Toso公司购买。适用的至少有10种标准聚苯乙烯样品, 他们的



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  $4.48 \times 10^6$ 。检测器是一种RI (折射率) 检测器。

为了进行精确测量, 适合用几种市售的聚苯乙烯凝胶柱组合的柱, 目的是在 $10^3$ - $2 \times 10^6$ 分子量范围内实现精确测量。其优选的实例包括Waters公司的 $\mu$ -聚苯乙烯型交联共聚物500,  $10^3$ ,  $10^4$ 和 $10^5$ 的组合; Showa Denko公司的Shodex KF-801, 802, 803, 804和805的组合; 或Toso公司的TSK gel G1000H, G2000H, G2500H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, 及GMH的组合。

#### (4) 不溶于THF的成份(凝胶成份)

样品的树脂状残留物(凝胶成份)可以用Soxhlet的萃取法按以下方式进行测定。把约0.5g的样品称重并放入Soxhlet的萃取器上的筒形过滤纸中(如: 28mm $\times$ 100mm的"No. 86R", Toyo Roshi 公司出售的), 用200ml的THF进行6小时的萃取。同时要控制回流速率, 以使每次萃取循环大约4-5分钟。萃取完成之后, 取出筒形过滤纸并将其充分干燥以对萃取残留物进行称重。凝胶成份按 $(W_2/W_1) \times 100$  (wt. %) 来计算, 其中 $W_1$ 代表样品树脂重量, 而 $W_2$ 代表萃取残留物中树脂的重量。重 $W_{1g}$ 是样品调色剂重量减去不溶于THF的非树脂状物质重(如: 磁性调色剂的磁性材料和颜料), 或者是样品调色剂重量减去不溶于THF的非树脂状物质(如: 非磁性调色剂的颜料)的重量。重量 $W_{2g}$ 是萃取残留物重量减去不溶于THF的非树脂状磁性材料和/或颜料物质重量所得的重量, 根据重量 $W_{1g}$ 和重量 $W_{2g}$ , 可以按 $(W_2/W_1) \times 100\%$ 来计算不溶于THF树脂成分的含量。

参考附图, 在操作过程中, THF14盛在器皿15中, 它在加热器22

的加热下蒸发,且蒸发THF经过管21被导入冷却器18,该冷却器总是用冷却水19进行着冷却。冷却器18冷却的THF被液化并被收集到放有筒形过滤纸16的储蓄器内。然后,与THF的水平面超过中间管17的水平面时,THF从储蓄器被释放出来通过中间管17流到器皿15中。在此操作过程中,筒形过滤纸中的调色剂或树脂通过THF的这种循环被萃取。

下文中,将参考生产实例和图象形成性能评估的实例,对本发明进行说明。

#### 树脂产品例1

对苯二酸	18mol. %
正十二碳烯基琥珀酐	25mol. %
1,2,4-苯三酸酐	5mol. %
前述式(A)所述的双酚	
衍生物(R=丙烯基, X+Y=2.2)	52mol. %

上述配方经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂A")它有 $M_n=3,000$ ,  $M_w=15,000$ ,  $T_g=55^\circ\text{C}$ , 酸价=35以及不溶于THF成份=0%。

对苯酸	23mol. %
正十二碳烯基琥珀酐	23mol. %
1,2,4-苯三酸酐	2mol. %
前述(A)所述的双酚的	
衍生物(R=丙烯基, X+Y=2.2)	52mol. %

上述配方经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂B"),它有 $M_n=6,000$ ,  $M_w=45,000$ ,  $T_g=62^\circ\text{C}$ , 酸价=25以及不溶于THF成份=0%。

聚酯树脂A	100份重
-------	-------

聚酯树脂B 100份重

1,2,4-苯三酸酐 8份重

这些组分经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂I"),它有 $M_n=4,000$ , $M_w=29,000$ , $T_g=58^\circ\text{C}$ ,以酸价=30,不溶于THF成份=35%。

#### 树脂产品例2

100份重聚酯树脂A和5份重1,2,4-苯三酸酐经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂II"),它有 $M_n=4500$ , $M_w=32,000$ , $T_g=56^\circ\text{C}$ ,酸价=28和不溶于THF成份=20%。

#### 树脂产品例3

1mol的1,2,4-苯三酸酐与3mol的前述式(A)所述双酚衍生物( $R=\text{丙烯基}$ , $X+Y=2.2$ )反应得到一种预聚物。然后,10份重的这种预聚物蜡被混入100份重的聚酯树脂A,且混合物经过进一步缩聚得到聚酯(称为"聚酯树脂III"),它有 $M_n=4,000$ , $M_w=38,000$ , $T_g=56^\circ\text{C}$ ,酸价=26,和不溶于THF成份=28%。

#### 树脂产品例4

对苯二酸 24mol. %

正十二碳烯基琥珀酸酐 24mol. %

前述式(B)所述双酚衍生物  
( $R=\text{丙烯基}$ , $X+Y=2.2$ ) 52mol. %

上述配方经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂C"),它有 $M_n=3,500$ , $M_w=18,000$ , $T_g=56^\circ\text{C}$ ,酸价=30,和不溶于THF成份=0%。

然后,5mol. %的1,2,4-苯三酸酐再加入到聚酯树脂C中,并经缩聚反应得到聚酯("聚聚树脂IV"),它有 $M_n=5,800$ , $M_w=45,000$ , $T_g=60^\circ\text{C}$ ,酸价=22,和不溶于THF成份=45%。

### 树脂产品例5

苯乙烯	85份重
丙烯酸正丁酯	15份重
二叔丁基过氧化物	2.5份重
甲苯	500份重

上述混合物经缩聚反应得到苯乙烯共聚物树脂(称为"乙烯树脂(a)")，它有 $M_n=5,500$ ， $M_w=13,000$ ，和 $T_g=60^\circ\text{C}$ 。

乙烯树脂(a)	100份重
苯乙烯	75份重
丙烯酸正丁酯	20份重
聚二丙烯酸乙基甘醇酯	5份重

(交联剂： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ ， $n=14$ ， $M_w=742$ )

过氧化苯甲酰	3份重
--------	-----

上述混合物被分散到经溶解1份重的聚乙烯醇1000份重水中而形成的含水介质中，再经悬浮聚合反应，接着用NaOH水溶液清洗，以除去聚乙烯醇而得到以苯乙烯共聚物为骨架的树脂成份(称为"乙烯树脂V")，它有 $M_n=8,000$ ， $M_w=60,000$ ，和 $T_g=59^\circ\text{C}$ 。

### 树脂产品例6

除了用4份重的聚二甲基丙烯酸四亚乙基甘醇酯( $M_w=330$ )代替聚二丙烯酸乙基甘醇酯之外，重复树脂产品例5，以得到树脂成份(称为"乙烯树脂VI")，它有 $M_n=7500$ ， $M_w=72,000$ 和 $T_g=60^\circ\text{C}$ 。

### 树脂产品例7(比较例)

对苯二酸	15mol. %
正十二碳烯基琥珀酸酐	12mol. %

1,2,4-苯三酸酐 25mol. %

式(A)的双酚衍生物

(R=丙烯基, X+Y=2.2) 20mol. %

(R=乙烯基, X+Y=2.2) 28mol. %

上述成分经缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂VII"(比较例)), 它有 $M_n=4,000$ ,  $M_w=35,000$ ,  $T_g=60^\circ\text{C}$ , 和不溶于成份=40%。

树脂产品例8(比较例)

对苯二酸 10mol. %

正十二碳烯基琥珀酸酐 17mol. %

1,2,4-苯三酸酐 25mol. %

式(A)的双酚衍生物

(R=丙烯基, X+Y=2.2) 15mol. %

(R=乙烯基, X+Y=2.2) 33mol. %

上述成份经过缩聚反应得到聚酯(称为"聚酯树脂VIII"(比较例)), 它有 $M_n=8,000$ ,  $M_w=91,000$ ,  $T_g=63^\circ\text{C}$ , 和不溶于THF成份=45%。

树脂产品例9(比较例)

除了用4份重的二甲基丙烯酸三乙烯甘醇酯( $M_w=286$ )代替聚二丙烯酸乙烯甘醇酯之外, 重复树脂产品例5, 得到树脂成份(称为"乙烯树脂IX"(比较例)), 它有 $M_n=7,000$ ,  $M_w=70,000$ , 和 $T_g=58^\circ\text{C}$ 。

树脂产品例10(比较例)

除了用2份重的二乙烯基苯代替聚二丙烯酸乙烯甘醇酯之外, 重复树脂产品例5, 以得到树脂成份(称为"乙烯树脂X"(比较例)), 它有 $M_n=6,000$ ,  $M_w=80,000$ 和 $T_g=60^\circ\text{C}$ 。

实例1

聚酯树脂I	100份重
磁性氧化铁	90份重
平均细度 (Dav.) = $0.1 \mu\text{m}$ ,	
Hc = 115 奥斯特, $\sigma_s = 80 \text{emu/g}$	
$\sigma_r = 11 \text{emu/g}$	
前述式 (C) 所述长链烷醇 (X=50)	5份重
单偶氮金属配合物	2份重
(负充电控制剂)	

上述成份用Henschel混合机进行预混,并在130 °C下用双螺杆抗出机融捏。冷却之后,融捏后的产物用切碎机进行粗粉碎,并用喷汽粉碎机进行细粉碎,接着用气力分级器进行分级,以得到重均细度为 $6.5 \mu\text{m}$ 的磁性调色剂。将1.0份重疏水的干法硅石(BET特定表面积( $S_{\text{BET}}$ ) =  $300 \text{m}^2/\text{g}$ )添加到100份重的磁性调色剂,以得到磁性调色剂。

这样得到磁性调色剂,按前述方法在1-50%范围内的延伸率条件下测量存储系数 $G'$ 和损耗系数 $G''$ ,以得到1%延伸率时的 $G'_{1\%} = 2.2 \times 10^4 \text{dyn/cm}^2$ 和 $G''_{1\%} = 1.6 \times 10^4 \text{dyn/cm}^2$ ,和 $G'_{50\%} = 2.1 \times 10^4 \text{dyn/cm}^2$ ,于是得到 $r_{G'} = 4.5\%$ 和 $r_{G''} = 6.3\%$ 的百分比变化。

磁性调色剂装入市售的激光打印机("LBP-A304", 佳能公司制造)的复制机构中并进行评估,其条件为50mm/秒处理速度,20mm的定影辊直径和大约 $1.3 \text{kg/cm}^2$ 的定影压力;再装入市售复印机("NP-8582" 佳能公司制造)的复制机构中并进行评估,其条件为500mm/秒的处理速度,60mm的定影辊直径和大约 $5 \text{kg/cm}^2$ 的定影压力。针对图象质量,定影性能和抗透印特性进行评估,于是得到下文表2和

表3所示的良好结果。就定影性能来说,定影温度比高速系统和低速系统中的传统调色剂低30-40°C。

#### 实例2-4

除了分别用聚酯树脂II-IV代替聚酯树脂I之外,用与实例1相同的方法制备和评估磁性调色剂。所得磁性调色剂表现出表1所示的粘弹性质和表2和3所示的良好性能。

#### 实例5和6

除了分别用乙烯树脂V和VI代替聚酯树脂I之外,用与实例1相同的方法来制备和评估磁性调色剂。所得磁性调色剂表现出表1所示的粘弹性质和表2和3所示的良好性能。就定影特性而言,该调色剂在低速系统中有比传统调色剂低30-40°C的定影温度,在高速系统中有比传统调色剂低10-20°C的定影温度。

#### 比较例1-3

除了分别用聚酯树脂VII,聚酯树脂A和聚酯树脂VIII(全都是比较例)代替聚酯树脂I之外,用与实例1相同的方法来制备和评估磁性调色剂。所得调色剂的效果见表1-3。

#### 比较例4和5

除了分别用乙烯树脂IX和X(比较例)代替聚酯树脂I这外,用与实例1相同的方法制备和评估磁性调色剂。所得调色剂的效果见表1-3。

表2和3所示的调色剂性能是以下述方式评估的,按照极好(○),良好(○△),一般(△),稍差(△×)和差(×)五级进行评估。

#### 定影特性

对完成1000张图象之后的样品图象,用镜头纸摩擦,以测定摩

擦前后密度的降低。使用折射光密度计测量图象密度("Macbeth" Macbeth.公司制造)。摩擦前所测的全色调图象有1.1-1.5的图象密度而半色调图象有0.4-0.7的图象密度被评估出来。

通过密度降低来评估性能,并表示为:○(1-10%),○△(11-25%), △(26-35%),△×(36-45%)和×(46%或更大)。

定影温度,

改变定影器件的温度对未定影的全黑调色剂象进行定影,来测定定影温度,并评估在摩擦定影后图象情况下通过验证的最低定影温度。

结果表示在表2和3全黑图象定影性能条目下,如对于实例1来说定影温度为110°C(表2)和155°C(表3)。

低温透印

在低温/低温(10°C/15%RH)条件下评估定影性能。

高温透印

在改变定影器温度的情况下,高温透印作为定影测试结果出现时的最低温度被测定为高温透印温度。

纸卷污染

定影辊清洁纸卷的污染,在常温/常湿环境(23°C/60%RH)下各进行1000份全黑图象和半色调图象的显象与定影之后,进行评估,并用眼睛察看纸卷污染情况。

最大图象密度

根据○( $\geq 1.35$ ),○△(1.25-1.34),△(1.15-1.24),△×(1.00-1.14)和×( $< 1.00$ )的标准评估最大图象密度。

白色背影的灰雾。



通过用反射式密度计("Reflectometer Model TC-6DS", Tokyo Denshoku公司制造)测定图象形成后白背影上的最大反射密度(Ds%)或最脏处,和图象形成之前传递纸上白背影的平均反射密度(Dr%),来评估白背影的灰雾,且是以灰雾量(=Ds-Dr%)为单位进行评估。其结果表示为○(污浊量 $\leq 1.5\%$ ),○△(1.6-2.0%),△(2.1-2.5%),△×(2.6-3.5%)和×( $\geq 3.6\%$ )。

#### 密度梯度特性

用眼睛观察进行评估。

#### 线扩散

用眼睛观察进行评估。

#### 线折断(不能分辨)

用眼睛观察进行评估。

#### 收纸偏移

透过全黑图象察看是否出现收纸偏移。

#### 痕迹

形成全黑图象察看定影的图象上是否留有分离组件的某些痕迹。

表 1

例	粘合剂树脂	调色剂的粘弹性质					
		$G' 1\%$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$G'' 1\%$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$G' 50\%$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$G'' 50\%$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$\tau_{G'}$ (%)	$\tau_{G''}$ (%)
例 1	聚酯树脂 I	$2.2 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	4.5	6.3
2	" II	$6.5 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$	$4.4 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	32.3	34.3
3	" III	$6.5 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$	$6.2 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	4.6	9.1
4	" IV	$7.0 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$	$5.5 \times 10^4$	$4.6 \times 10^4$	21.4	23.3
5	乙烯树脂 V	$1.0 \times 10^4$	$9.0 \times 10^3$	$9.5 \times 10^3$	$8.5 \times 10^3$	5.0	5.6
6	" VI	$6.8 \times 10^4$	$5.7 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	4.4	8.8
比较例 1	聚酯树脂 VII	$1.5 \times 10^4$	$9.5 \times 10^3$	$6.5 \times 10^3$	$4.2 \times 10^3$	56.7	55.8
2	" A	$5.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	60.0	60.0
3	" VIII	$2.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$9.0 \times 10^4$	40.0	40.0
4	" IX	$2.5 \times 10^4$	$9.7 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$4.0 \times 10^3$	56	58.8
5	" X	$4.1 \times 10^5$	$2.5 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	51.2	52.0

表 2 (处理速度=50毫米/秒)

例	定影性能		低温透印	高温透印	纸卷污染		卷曲	痕迹	图象特性					
	全黑	半色调			全黑	半色调			最大密度	灰雾	梯度	线扩散	线折断	
例 1	○ 110°C	○	○	240°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.28)	○	○	○	○
" 2	○ 100°C	○	○	210°C	○Δ	○Δ	○Δ	○Δ	○ (1.40)	○ (1.38)	○	○	○	○
" 3	○ 110°C	○	○	240°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.28)	○	○	○	○
" 4	○ 120°C	○Δ	○	240°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.38)	○	○	○Δ	○Δ
" 5	○ 130°C	○Δ	○Δ	230°C	○Δ	○Δ	○	○	○ (1.37)	○Δ (1.88)	○	○	○	○
" 6	○ 135°C	○Δ	○Δ	240°C	○Δ	○Δ	○	○	○ (1.36)	○Δ (1.88)	○	○	○	○
比较 例 1	Δ 145°C	Δx	Δ	200°C	Δ	Δx	Δx	Δx	Δ (1.20)	Δ (2.38)	Δ	Δ	Δ	Δ
" 2	Δ 140°C	Δ	○Δ	190°C	Δx	Δx	x	x	Δ (1.22)	Δ (2.28)	Δ	Δ	Δ	Δ
" 3	x 150°C	x	x	200°C	x	Δx	○	○	Δ (1.20)	Δ (2.38)	Δ	x	x	x
" 4	Δ 160°C	x	Δx	200°C	Δx	Δx	○Δ	○Δ	Δ (1.21)	Δx (3.08)	Δx	Δx	Δx	Δx
" 5	x 170°C	x	x	200°C	x	x	○	○	Δx (1.17)	Δx (3.18)	Δx	x	x	x

表 3 (处理速度=500毫米/秒)

例	定影特性		低温透印	高温透印	纸卷污染		卷曲	痕迹	图象特性				
	全黑	半色调			全黑	半色调			最大密度	灰雾	梯度	线扩散	线折断
例 1	○ 155°C	○	○	280°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.1%)	○	○	○
" 2	○ 145°C	○	○	240°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.2%)	○	○	○
" 3	○ 155°C	○	○	280°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.0%)	○	○	○
" 4	○ 165°C	○	○	280°C	○	○	○	○	○ (1.40)	○ (1.2%)	○	○	○
" 5	○ 175°C	○	○	270°C	○	○	○	○	○ (1.38)	○ (1.7%)	○	○	○
" 6	○ 185°C	○	○	280°C	○	○	○	○	○ (1.38)	○ (1.8%)	○	○	○
比较 例 1	△ 190°C	×	×	230°C	×	×	△	×	△ (1.22)	△ (2.4%)	×	×	×
" 2	△ 185°C	×	×	220°C	×	×	×	×	△ (1.21)	△ (2.3%)	×	×	×
" 3	△ 195°C	×	×	230°C	×	×	△	△	△ (1.20)	△ (2.2%)	×	×	×
" 4	△ 195°C	×	×	230°C	×	×	△	×	△ (1.22)	△ (2.8%)	△	△	△
" 5	△ 200°C	×	×	230°C	×	×	○	○	△ (1.08)	△ (3.0%)	△	△	×

说明书附图

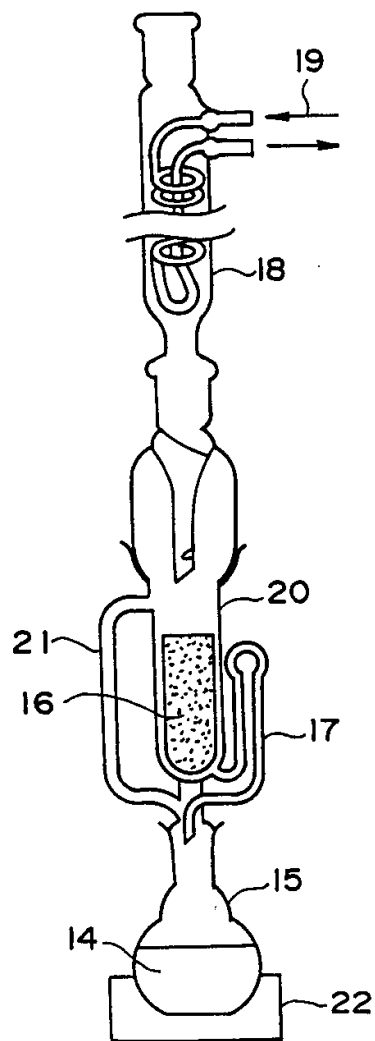


图 1