

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1997年7月22日 08/897,446 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於含可正極充電之改良顏料之調色劑與顯像劑。

相關技藝討論

電子照相法與成像裝置在目前很普及。尤其，靜電複印法之方面在 R. M. Schaffert "電子照相法"，the Focal Press, London & N. Y. 1975 年增補改訂版中有說明。在電子照相法中，使含有靜電場模式(亦稱為靜電潛像)之像(其通常具有非均勻強度)在電子照相元件之絕緣表面上形成。該絕緣表面含有光導層與導電基片。該靜電潛像可以經由先前在該絕緣表面上所形成之均勻強度之部份靜電場強度之成圖像光致逸散形成。一般而言，接著以通常含有著色劑之帶負電荷調色劑粉末接觸該潛像使該靜電潛像被看見。此種使潛像成像化之方法被稱為顯像，而含有該乾燥調色劑粉末之組合物被稱為顯像劑。然後使該有色調影像轉移至轉移介質(例如紙)上，接著藉加熱及/或壓力使其固定於其上。最後步驟包括清理該電子照相元件之殘留調色劑。

在乾燥電子照相法中使用以使靜電潛像成像之顯像劑組合物被分成由乾燥調色劑粉末(通常包含具有著色劑分散於其中之結合劑樹脂)組成之一組份系統，及由乾燥調色劑粉末與載劑粒子組成之雙組份系統。經常使電荷控制劑與該調色劑樹脂熔混以便在使用時，控制該調色劑之可充電性。供使用於乾燥調色劑之已知控制正電荷化合物為染色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

基及其鹽，例如尼格(nigrosine)色基及其鹽。爲了使調色劑組合物在複印時具有加工適合性，其必需在流動性，抗塊結性，可固定性，可充電性，洗滌性，及諸如此類具有優異表現。爲了改進這些性質(特別是流動性，抗塊結性，及可充電性)，時常添加超微粒狀無機細粒子至調色劑組合物中。在該製法之混合步驟中，使該調色劑之各組份分散或溶解在該調色劑樹脂載劑中。在印刷方法中，分散程度對該調色劑物質之特性有影響。在許多情況下，不充份分散會導致該調色劑粒子對粒子之均勻一貫性缺乏。由於該微粒狀調色劑組合物之相異性，此可導致該調色劑電荷分佈之廣蔓延。當所使用之調色劑具有均勻充電性質時，最好進行靜電印刷法。其可減少印刷缺點之產生，例如霧化，背景，暈圈，角色擴散，及印制裝置之內部零件之灰塵污染。

靜電潛像之顯像需要在該調色劑粒子上形成一個電荷，然後該調色劑粒子沉積在潛像上面，且需要此電荷與該潛像之電荷相反。調色劑之全部組份(包括結合劑樹脂，著色劑，電荷控制劑，蠟及諸如此類)皆可影響該調色劑粒子上電荷之形成。著色劑對於調色劑組合物之充電性質之影響很少被考慮，因爲只有很少方法可改變並控制著色劑(例如，碳黑)之天然充電性質。因此在乾燥調色劑科技中一項不適當之需要爲需要具有某些獨特且可預期的摩擦充電性質。

符合此種需要之一種方法爲表面改良已知顏料以增強或改變其天然摩擦充電性質。例如，日本專利申請書 Hei 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(3)

[1991]-197961 係關於使用在某種程度上可克服碳黑天然傾向於負極摩擦充電之胺官能性矽烷偶合劑表面處理碳黑，其可以使該碳黑更可作為正電荷的調色劑之顏料。然而，咸信為了使此種處理法有效，該矽烷偶合劑必需能夠對該碳黑之表面形成共價鍵。咸信存在於一般碳黑表面上之化學基團為含氧基團。矽烷偶合劑可以與這些基團形成共價鍵。一般而言，此種基團以低且不易控制之含量存在於碳黑之表面上，因此，使此種經矽烷偶合劑之處理範圍與價值有限。

發明摘要

本發明之一項特徵為提供其它添加物，其可以提供或有助於提供一個正電荷給調色劑及顯像劑組合物中之調色劑粒子。

本發明另一項特徵為提供一種著色劑供使用於調色劑與顯像劑組合物中。

本發明之額外特徵與優點在下文中將部份說明，且部份自該說明文中可瞭解，或可以經由本發明之實踐得知。本發明之目的與其它優點可以經由在書面說明文與附加申請專利範圍特別指出之元件與組合物瞭解且獲得。

為了達成如文中具體實例化且廣泛說明之這些与其它優點，並根據本發明之目的，本發明係關於關於一種調色劑組合物，其包含以苯乙烯聚合物為主之樹脂粒子與改良顏料粒子，其具有至少一種有機基團連接至該顏料粒子，其中該有機基團可正極充電。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

本發明亦係關於含有載劑粒子與上述調色劑組合物之顯像劑組合物。

此外，本發明進一步係關於成像之方法，其包括以下步驟：在帶負電荷光導性成像構件上調配靜電潛像，以含有此苯乙烯聚合物為主之樹脂粒子及已連接一種有機基團(其可正極充電)之改良顏料之調色劑組合物完成其顯像，然後將該顯像轉移至適合之基材上。

應該瞭解先前一般描述與以下詳述只是範例及說明，且如隨文所附之申請專利，計劃提供本發明進一步說明。

附圖簡述

圖 1 是顯示使用標準載劑之乾燥粉末(其含有本發明之調色劑)之摩擦充電性質之圖(Q/M 對軋製時間)。

圖 2 是顯示使用正電性載劑之乾燥粉末(其含有本發明之調色劑)之摩擦充電性質之圖(Q/M 對軋製時間)。

圖 3 是顯示使用標準載劑之乾燥粉末(其含有本發明之調色劑)之摩擦充電性質之圖(Q/M 對軋製時間)。

圖 4 是顯示使用正電性載劑之乾燥粉末(其含有本發明之調色劑)之摩擦充電性質之圖(Q/M 對軋製時間)。

發明詳述

本發明係關於調色劑與顯像劑組合物，其含有已連接至少一種有機基團(其可正極充電)之改良顏料粒子與以苯乙烯聚合物為主之樹脂粒子。

經改良之顏料粒子可以是碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色染料，或其混合物。適合之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

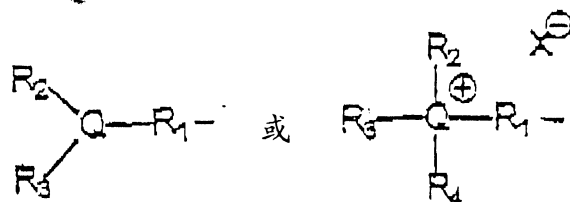
訂

五、發明說明(5)

顏料為能夠經連接至少一種可正極充電之有機基團改良之顏料粒子。碳黑為較佳顏料，且實例包括(但不限於)在商業上可得型式之碳黑，例如得自 Cabot 股份有限公司之 Regal[®]碳黑。能夠被改良之顏料在，例如，美國專利續號 5,484,675；5,571,654；5,275,900；及歐洲專利 EP 0 723 206 A1 中有說明，全部專利皆完整併於本文供參考。可以單獨使用碳黑顏料或與藍色，綠色，磁鐵礦或黑色染料組合作為黑色調色劑組合物之顏料。

該改良顏料具有至少一種有機基團連結至該顏料粒子，且該有機基團可正極充電。該有機基團可以以不同數量(亦即低至高數量)連接至該顏料，因此可以良好控制電荷修飾。連接至該顏料粒子之有機基團可以是當併入該調色劑或顯像劑組合物時，可以使該改良顏料可正極充電之任一種基團。較佳是，該有機基團含有芳香族基或 C₁-C₂₀ 烷基，其中任一種基團皆可經取代或不經取代。亦較佳為該芳香族基或 C₁-C₂₀ 烷基直接連接至該顏料粒子。可正極充電之有機基團之較佳基團為含氮或含磷之有機基團。

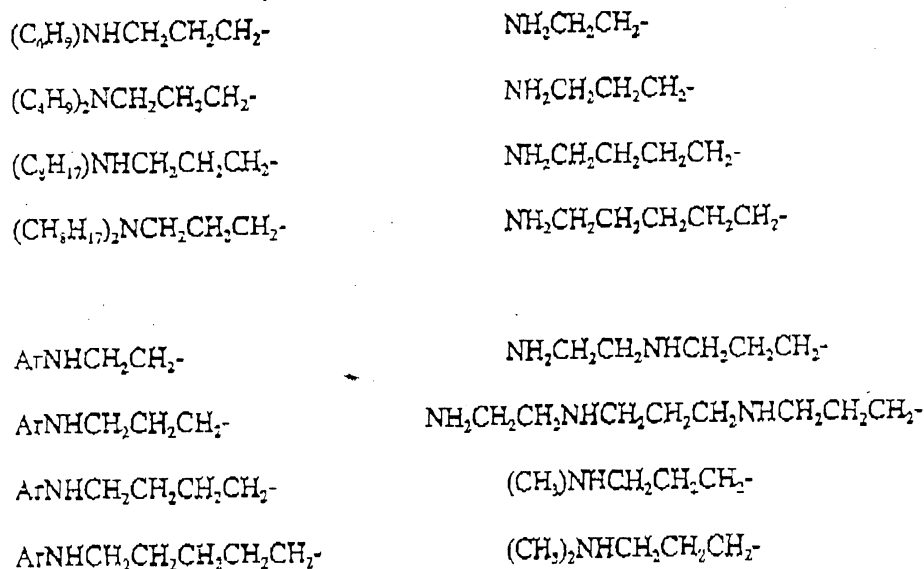
較佳之可正極充電之有機基團具有下列一般結構：



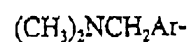
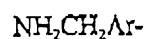
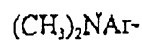
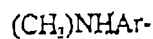
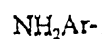
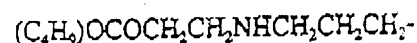
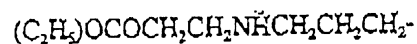
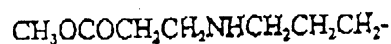
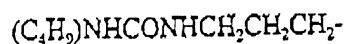
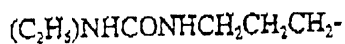
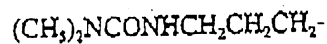
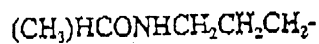
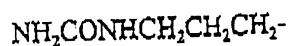
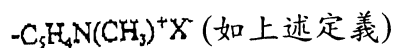
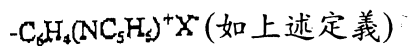
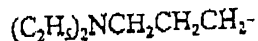
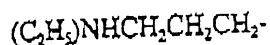
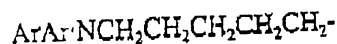
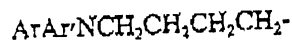
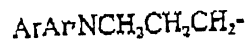
五、發明說明(6)

其中 Q 表示氮或磷元素；X 表示抗衡離子，例如 NO_3^- ， Cl^- ， Br^- ， ArSO_3^- ， COCl_4^{2-} ，苯甲酸根，及諸如此類或可以是在美國專利第 5,645,967 號中所述及之抗衡離子，該專利完整併於本文供參考； R_1 表示連接至該顏料之伸烷基或伸芳基；而 R_2 ， R_3 ，及 R_4 (其可相同或不同) 各表示烷基或芳基。二或更多種該 R 基可形成一或多個脂肪族及/或芳香族環(群)，例如 $\text{QR}_2\text{R}_3\text{R}_4$ 可形成吡錠結構，而 R_1 可以是伸苯基。該環可包含一或多個雜元素。該伸烷基或烷基較佳是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 伸烷基或烷基，而該伸芳基或芳基是 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 伸芳基或芳基。就本發明目的而言，芳基與伸芳基分別包括雜芳基與雜伸芳基。

其它可以連接至該顏料粒子之較佳有機基團包括(但不限於)以下基團：



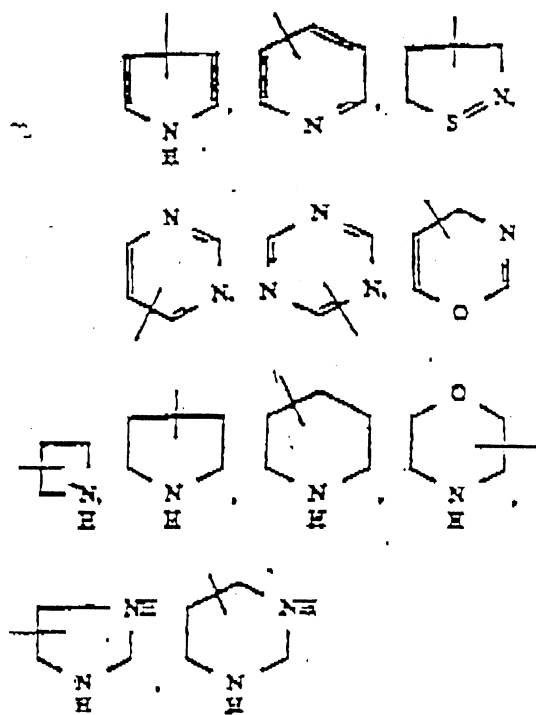
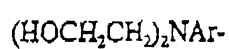
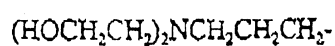
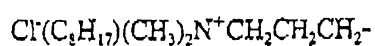
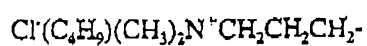
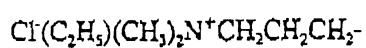
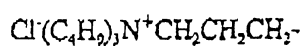
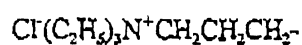
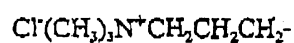
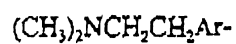
五、發明說明(7)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

其中 Ar 表示芳香族基，且 Ar' 表示芳香族基。該芳香族基包括(但不限於)含有一或多個環之不飽和環狀烴。該芳香族基可經取代或可不經取代。芳香族基包括芳香(例如，苯基，萘基，蒽基，及諸如此類)，及雜芳基(咪唑基，吡唑基，吡啶基，噻吩基，噻唑基，呋喃基，三嗪基，吡啶基，及諸如此類)。

可以使用有機基團之組合物，例如含有吡啶基之有機基團及含有第四胺基團之有機基團。

如先前所述，可以使一或多種有機基團連接至該顏料。在該調色劑組合物中，亦可以使用具有未經處理顏料(群)(例如習用碳黑)之改良顏料。而且，可以使用二或更多種改良顏料(其中各具有不同有機基團連接至該顏料)。此外，在本發明調色劑組合物中，可以使用上述顏料之組合。

如實例中所示，可以使用各種填充量之顏料及處理量。在該調色劑組合物中，較佳以較低量使用某些改良顏料，而較佳以較高量使用其它改良顏料。

以下討論係關於較佳顏料(碳黑)之改良。然而，可以同樣製備非碳黑之改良顏料。該改良碳黑之較佳製法係在液體反應介質中使碳與重氮鹽反應，以使至少一種有機基團連接至該碳之表面上。該重氮鹽可含有與該碳連接之有機基團。重氮鹽是具有一或多個重氮基團之有機化合物。較佳之反應介質包括水，任何含水之介質，及任何含醇之介質。水為最佳介質。改良碳黑之實例與其各種較佳製法在下述專利中有描述：1994年12月15日申請之美國專利申

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

請書系號 08/356,660 取名為 "碳黑與重氮鹽之反應，所形成碳黑產物及其用途，"及其部份持續申請案，1995 年 12 月 14 日申請之美國專利系號 08/572,525，美國專利第 5,554,739 號取名為 "碳材料與重氮鹽之反應及所形成碳產物，"WO 96/18696 與 WO 96/18688，全部專利皆併於本文供參考。

在上述改良碳黑之較佳製法中，該重氮鹽只需要具足夠安定性以便能夠與該碳黑反應。因此，可以使用部份被認為不安定且容易分解之重氮鹽進行該反應。部份分解過程會與該碳及重氮鹽所進行之反應競爭，因此會減少與該碳連接之有機基團總數。而且，該反應可於高溫下進行，在高溫下許多重氮鹽容易分解。高溫亦能有利地增加該重氮鹽在反應介質中之溶解性，且在該方法中改進其處理性。然而，由於其它分解過程，高溫會導致該重氮鹽之部份損失。該重氮鹽可當場製成。較佳為本發明之改良碳黑不含副產物或不相關之鹽。

關於供使用於本發明調色劑與顯像劑組合物中之適合調色劑樹脂，係使用以苯乙烯系聚合物為主之樹脂，例如苯乙烯化丙烯酸樹脂。以苯乙烯系聚合物為主之樹脂之較佳實例包括(但不限於)苯乙烯及其衍生物之均聚物與共聚物，例如：聚苯乙烯，聚-對-氯苯乙烯，聚乙烯甲苯，苯乙烯-對-氯苯乙烯共聚物，及苯乙烯-乙烯甲苯共聚物；苯乙烯與丙烯酸酯之共聚物，例如：苯乙烯丙酸甲酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，及苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(11)

物；苯乙烯與甲基丙烯酸酯之共聚物。例如：苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸正丁酯，及苯乙烯，丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之多組份共聚物；苯乙烯與其它乙烯基單體之共聚物，例如：苯乙烯-丙烯腈共聚物，苯乙烯-甲基醚共聚物，苯乙烯-丁二烯共聚物，苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物，苯乙烯-丙烯腈茛共聚物，苯乙烯順丁烯二酸酯共聚物，及諸如此類。可以單獨或組合使用這些結合劑樹脂。通常，特別適合使用於影印圖像調色劑製造中之樹脂之熔點(瀝青軟化點測定法)範圍為 100 °C 至 135 °C，且玻璃態化溫度(Tg)大於約 60 °C。以苯乙烯系聚合物為主之樹脂粒子及適合用量之實例亦可以在下述專利中找到：美國專利續號：5,278,018；5,510,221；5,275,900；5,571,654；5,484,575；及歐洲專利 EP 0 270 066 A1，全部專利皆併於本文供參考。

通常，本發明之改良顏料(單獨或具有其它顏料)係以該調色劑或顯像劑組合物之約 1 重量%至約 30 重量%總量存在。存在於該調色劑組合物中之顏料量較佳為每 100 重量份數樹脂約 0.1 至約 12 重量份數。然而，可以使用更少或更大量之改良顏料。同樣，一般而言，該調色劑樹脂係以該調色劑或顯像劑組合物之約 60 重量%至約 99 重量%之量存在。

亦可以與本發明調色劑組合物混合或摻合之選用外用添加物包括載劑添加物，額外正或負電荷控制劑(例如第四銨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(12)

鹽，吡錠鹽，硫酸鹽，磷酸鹽，及羧酸鹽)，流量輔助添加物，矽酮油，蠟(例如，商業上可得之聚丙烯與聚乙烯)、磁鐵礦，及其它已知添加物。一般而言，這些添加物係以約 0.05 重量%至約 30 重量%之量存在，然而，根據特定系統與所欲性質，可以選擇較少或較大量之添加物。添加物與用量之特定實例亦在已併於本文供參考之上述各專利與歐洲專利申請書中有描述。

可以經由許多已知方法製成該調色劑組合物，例如，在習用熔化擠壓裝置與相關設備中，混合並加熱該樹脂，改良顏料，選用電荷增加添加物及其它添加物。其它方法包括噴霧乾燥及諸如此類。該改良顏料及其它成份與該樹脂混合後，通常進行機械磨碎並分類以得到具有所欲粒子大小與粉子大小分佈之調色劑粒子。可以使用使粉末乾混合之習用設備以混合或摻合該改良顏料粒子與樹脂。此外，可以使用製備調色劑與顯像劑組合物之習用方法，且這些方法在已併於本文供參考之各專利及歐洲專利申請書中有描述。

更詳細言之，該調色劑物質之製法係為使該結合劑樹脂與全部其它成份(包括該顏料)，然後在高切變混合機中熔化擠壓以形成均勻混合物料。在本方法中，使各組份維持於高於該結合劑樹脂之熔點溫度下，然後，將該此等不溶於樹脂中之組份磨碎以便使其平均粒子大小減少。接著使該均勻混合物料冷卻並固化，其後將其預先磨碎至約 100 微米之平均粒子大小。然後使此種物質進一步接受粒子大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

小減少作用，直到其平均粒子大小符合分類所需之大小範圍規格為止。可以使用各種分類方法。較佳種類為空氣分類型。使用此種方法，可以使太大或太小之已磨碎物質中之粒子自具有所欲粒子大小範圍之物質部份分離。

可以在單組份顯像劑中單獨使用本發明調色劑組合物，或可以與適合載劑粒子混合以形成雙組份顯像劑。可以使用以形成雙組份顯像劑組合物之該載體載色劑可以選自各種物質。一般而言，此種物質包括載劑核心粒子與經形成薄膜的樹脂之薄層覆膜之核心粒子，以幫助與所使用調色劑建立正確摩擦電關係與電荷量。用於雙組份調色劑組合物之適合載劑包括鐵粉末，玻璃珠，無機鹽之結晶，肥粒鐵粉末，鎳粉末，一般而言，全部經樹脂塗料(例如，環氧樹脂或氟碳樹脂)塗覆。載劑粒子與可以使用之塗料實例在已併於本文供參考之各專利與歐洲專利申請書中有描述。

本發明進一步係關於一種成像之方法，其包括在可負極充電之光導性成像構件上調配靜電潛像，以含有樹脂粒子及改良顏料粒子之調色劑組合物形成顯像，然後將該顯像轉移至適合基材上。可以使用習用之成像方法，例如在上述各專利與歐洲專利申請書中所示之方法。

本發明可進一步由以下實例闡明，這些實例係意欲純為本發明之範例。

實例

實例 1

改良碳黑產物之製備

五、發明說明 (14)

緩慢添加 2.83 克亞硝酸鈉在約 100 克水中之溶液至 200 克碳黑，3.95 克濃 HCl，4.48 克對-苯二胺及 1.8 升水之混合物中，並於約 70 °C 下攪拌。該碳黑(Regal[®] 330 碳黑)之表面積為 94 米²/克，且 DBPA 為 65 毫升/100 克。攪拌約 2 小時後，使該混合物靜置一夜。傾析水層，然後於 70 °C 下使該材料之剩餘物乾燥。該產物已連接 C₆H₄NH₂ 基團。

實例 2

改良碳黑產物之製備

緩慢添加 2.84 克亞硝酸鈉在約 100 克水中之溶液至 200 克碳黑，3.94 克濃 HCl，2.22 克對-苯二胺，4.34 克 4-胺基苯基氯化吡錠及 1.8 升水之混合物中。並於約 70 °C 下攪拌。該碳黑(Regal[®] 330 碳黑)之表面積為 94 米²/克，且 DBPA 為 65 毫升/100 克。攪拌 2 小時後，使該混合物靜置一夜。傾析水層，然後於 70 °C 下使該材料之剩餘物乾燥。該產物已連接 C₆H₄NH₂ 與 C₆H₄NC₅H₅⁺Cl⁻ 基團。

實例 3(比較性)

調色劑之製備

黑色調色劑粉末係經由融化混合，擠壓，預磨，噴射研磨及分類之習用技術製成。因此，使 8 重量%之 Regal[®] 330 碳黑(未經改良)(得自麻薩諸塞州，波士頓之 Cabot 股份有限公司)與 92 重量%之 Dialec 1601 苯乙烯化丙烯酸聚合物(得自賓夕法尼亞州，布里斯托(Bristol)之 Polytribo 公司)乾混，然後在 B & P 19 毫米擠壓機(得自密西根州，薩吉諾(Saginaw)之 B & P Process Equipment & Systems, LLC)中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

以一般螺旋及攪棒構型操作進行熔化擠壓。在 Krups 迷你混合器中將所形成碳黑/聚合物產物預磨，然後使用 Majac A-12 與迷你研磨機噴射研磨並分類，以形成平均粒子大小約 13 微米(使用 Coulter Multisizer 粒子大小分析器測定)之黑色調色劑粉末。此種調色劑即實例 5 表 1 之試樣 2。

顯像劑組合物之製法係以數量足以產生 2.0 重量%填充量之上述調色劑組合物與正電荷肥粒鐵粉末，或標準肥粒鐵粉末(兩者皆得自印第安納州，巴帕雷索(Valparaiso)之 Powdertech 公司)混合。

在不銹鋼容器內以軋製機碾轉混合上述顯像劑組合物(調色劑加載劑)以完成摩擦電荷測定。各於 15 分鐘，30 分鐘，45 分鐘，及 60 分鐘之混合物時間時，移除少量顯像劑組合物試樣，然後經由使用 Vertex T-150 摩擦電荷測定器(得自賓夕法尼亞州，育康(Yukon)之 Vertex 公司)以 Faraday 籠型摩擦噴出法測定其電荷與物料比(Q/M)。

實例 4調色劑之製備

黑色調色劑粉末係經由溶化混合，擠壓，預磨，噴射研磨及分類之習用技術製成。因此，使實例 1 製成之 8 重量%改良碳黑與 92 重量%之 Dialec 1601 苯乙烯化丙烯酸聚合物(得自賓夕法尼亞州，布里斯托(Bristol)之 Polytribo 公司)乾混，然後在 B & P 19 毫米擠壓機(得自密西根州，薩吉諾之 B & P Process Equipment & System, LLC)中以一般螺旋及攪棒構型操作進行熔化擠壓。在 Krups 迷你混合器中將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

所形成碳黑/聚合物產物預磨，然後使用 Majac A-12 與迷你研磨機噴射研磨並分類，以形成平均粒子大小約 12 微米(使用 Coulter Multisizer 粒子大小分析器測定)之黑色調色劑粉末。此種調色劑即實例 5 表 1 之試樣 3。

顯像劑組合物之製法係以數量足以產生 2.0 重量%填充量之上述調色劑組合物與正電荷肥粒鐵粉末，或標準肥粒鐵粉末(兩者皆得自印弟安納州，巴帕雷索之 Powdertech 公司)混合。

在不銹鋼容器內以軋製機碾轉混合上述顯像劑組合物(調色劑加載劑)以完成摩擦電荷測定。各於 15 分鐘，30 分鐘，45 分鐘，及 60 分鐘之混合時間時，移除少量顯像劑組合物試樣，然後經由使用 Vertex T-150 摩擦電荷測定器(得自賓夕法尼亞州，育康之 Vertex 公司)以 Faraday 籠型摩擦噴出法測定其電荷與物料比(Q/M)。

使用標準肥粒鐵載劑進行之試樣 3 摩擦電荷試驗之結果顯示在圖 1 中。同樣，爲了比較目的，圖 1 顯示含有噴射研磨之 Dialec 1601 樹脂(試樣 1)之假調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與標準肥粒鐵載劑組合)與實例 3 之調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與標準肥粒鐵載劑組合)之摩擦充電性質。15 分鐘後，試驗 1 上之電荷於約 -20 微庫侖/克下爲強負電性，且 60 分鐘後稍更具負電性。於 15 分鐘時，經比較，試樣 2 與 3 上之電荷皆大於 15 微庫侖/克，更具正電性，且幾乎相等。然而，60 分鐘後，試樣 2(含有未改良 Regal[®] 330)上之電荷超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

12 微庫倫/克，變得更具負電性，而試樣 3(含有得自實例 1 之改良碳黑)上之電荷減少不超過 3 微庫倫/克。

使用正電性肥粒鐵載劑進行之試樣 3 摩擦電荷試驗結果顯示在圖 2 中。同樣，爲了比較目的，圖 2 顯示含有噴射研磨 Dialec 1601 樹脂(試樣 1)之假調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與正電性肥粒鐵載劑組合)與實例 3 之調色劑(試樣 2，其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與正電性肥粒鐵載劑組合)之摩擦充電性質。15 分鐘後，試樣 1 上之電荷爲強負電性，而比較試樣 2 上之電荷，其爲 20 微庫倫/克，更具正電性，且試樣 3 上之電荷爲 30 微庫倫/克，更具正電性。60 分鐘後，試驗 2(含有未改良之 Regal® 330)上之電荷約 10 微庫倫/克，更具負電性，而試樣 3(含有得自實例 1 之改良碳黑)上之電荷減少不超過 3 微庫倫/克，變得稍更具正電性。

實例 5

調色劑之製備

黑色調色劑粉末係經由溶化混合，擠壓，預磨，噴射研磨及分類之習用技術製成。因此，使實例 2 製成之 8 重量%改良碳黑與 92 重量%之 Dialec 1601 苯乙烯化丙烯酸聚合物(得自賓夕法尼亞州，布里斯托之 Polytribo 公司)乾混，然後在 B & P 19 毫米擠壓機(得自密西根州，薩吉諾之 B & P Process Equipment & Systems, LLC)中以一般螺旋及攪棒構型操作，進行熔化擠壓。在 Krups 迷你混合器中將所形成碳黑/聚合物產物預磨，然後使用 Majac A-12 與迷你研磨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (18)

機噴射研磨並分類，以形成平均粒子大小約 12 微米(使用 Coulter Multisizer 粒子大小分析器測定)之黑色調色劑粉末。此種調色劑即實例 5 表 1 之試樣 4。

顯像劑組合物之製法係以數量足以產生 2.0 重量%填充量之上述調色劑組合物與正電荷肥粒鐵粉末，或標準肥粒鐵粉末(兩者皆得自印第安納州，巴帕雷索之 Powdertech 公司)混合。

在不銹鋼容器內以軋製機碾轉混合上述顯像劑組合物(調色劑加載劑)以完成摩擦電荷測定。各於 15 分鐘，30 分鐘，45 分鐘，及 60 分鐘之混合時間時，移除少量顯像劑組合物試樣，然後使用 Vertex T-150 摩擦電荷測定器(得自賓夕法尼亞州，育康之 Vertex 公司)以 Faraday 籠型摩擦噴出法測定其電荷與物料比(Q/M)。

使用標準肥粒鐵載劑進行之試樣 4 摩擦電荷試驗之結果顯示在圖 3 中。同樣，爲了比較目的，圖 3 顯示含有噴射研磨之 Dialec 1601 樹脂(試樣 1)之假調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與標準肥粒鐵載劑組合)與實例 3(試樣 2)之調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與標準肥粒鐵載劑組合)之摩擦充電性質。15 分鐘後，試驗 1 上之電荷於約 -20 微庫侖/克下爲強負電性，且於 60 分鐘時，稍更具負電性。經比較，於 15 分鐘時，試樣 2 上之電荷超過 15 微庫侖/克更具正電性，而試樣 4 上之電荷超過 25 微庫侖/克更具正電性。然而，60 分鐘後，試樣 2(含有未改良 Regal® 330)上之電荷大於 12 微庫侖/克，變得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

更具負電性，而試樣 4(含有得自實例 2 之改良碳黑)上之電荷減少不超過 3 微庫侖/克。

使用正電性肥粒鐵載劑進行之試樣 4 摩擦電荷試驗結果顯示在圖 4 中。同樣，爲了比較目的，圖 4 顯示含有噴射研磨 Dialec 1601 樹脂(試樣 1)之假調色劑(其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與正電性肥粒鐵載劑組合)與實例 3 之調色劑(試樣 2，其係以數量足以產生 2.0 重量%之填充量與正電性肥粒鐵載劑組合)之摩擦充電性質。15 分鐘後，試樣 1 上之電荷於約 -30 微庫侖/克下係強負電性，且於 60 分鐘時，稍更具負電性。經比較，於 15 分鐘時，試樣 2 上之電荷約 20 微庫侖/克，更具正電性，而試樣 4 上之電荷爲 45 微庫侖/克，更具正電性。60 分鐘後，試驗 2(含有未改良 Regal[®] 330)上之電荷約 10 微庫侖/克，變得更具負電性，而試樣 4(含有得自實例 2 之改良碳黑)上之電荷維持於 +15 微庫侖/克之大約相同正電性程度。

表 1

試樣	調色劑合物：
1	純 Dialec 1601
2	Regal [®] 330 (8 重量%) / Dialec 1601 (92 重量%)
3	得自實例 1 之改良碳黑(8 重量%) / Dialec 1601 (92 重量%)
4	得自實例 2 之改良碳黑(8 重量%) / Dialec 1601 (92 重量%)

五、發明說明(20)

實例 6碳黑產物之製備

添加亞硝酸銀(7.7份)至 11.8 份 N-甲基-3-胺基碘化吡錠
碘之約 50 份之水溶液中。攪拌 1 小時後，過濾該混合物，
然後以約 100 份水洗滌沉澱物。混合各液體以得到亞硝酸
N-甲基-3-胺基吡錠溶液。

將 500 份表面積為 $94 \text{ 米}^2/\text{克}$ 且 DBPA 為 65 毫升/100 克之
碳黑與 5.6 份苯二胺裝入製丸機中。該製丸機以約 40 rpm(
每分鐘轉數)運轉約 30 秒。添加亞硝酸 N-甲基-3-胺基吡錠
溶液，同時使製丸機混合，且以 400 rpm 持續混合 2 分鐘
。該製丸機速度增加至 700 rpm，然後連續添加 9.1 份濃
 HNO_3 之 50 份水溶液，與 25 份水，添加後 2 分鐘再添加 3.6
份 NaNO_2 之 50 份水溶液，接著添加 30 份水。於 55°C 下使
所形成產物經真空乾燥。該產物已連接 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 與
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3^+\text{NO}_3^-$ 基團。

實例 7碳黑產物之製備

逐漸添加 2.1 克硝酸之 30 克水溶液至 19.5 克亞硝酸 N-
(4-胺基苯基)吡錠，200 克碳黑及 1 升水之懸浮液中，於約
 65°C 下，攪拌該混合物。該碳黑之表面積為 $94 \text{ 米}^2/\text{克}$ 而
DBPA 為 65 毫升/100 克。再攪拌 50 分鐘後，在烤箱中，使
該產物於 76°C 下乾燥。該產物已連接 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{NO}_3^-$ 基
團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

實例 8碳黑產物之製備

將 500 份表面積為 $94 \text{ 米}^2/\text{克}$ 且 DBPA 為 65 毫升/100 克之碳黑，2.9 份對-苯二胺及 5.2 份 N-(4-胺基苯基)氯化吡錠裝入製丸機內。該製丸機以約 400 rpm 運轉約 2 分鐘。隨著該製丸機持續運轉，連續添加 5.0 份濃 HCl 之約 125 份水溶液，約 25 份水，3.6 份 NaNO_2 之約 125 份水溶液，及約 25 份水。再以 700 rpm 持續混合 6 分鐘。於 65°C 下使所形成產物乾燥。該產物已連接 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 與 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$ 基團。

實例 9碳黑產物之製備

將 400 份表面積為 $94 \text{ 米}^2/\text{克}$ 且 DBPA 為 65 毫升/100 克之碳黑與 7.6 份 3-胺基吡啶裝入製丸機內。該製丸機以約 200 rpm 運轉約 1 分鐘。將 7.2 份濃硝酸之約 50 份水溶液加熱至約 55°C ，然後添加至該製丸機內，同時以 400 rpm 混合。持續混合約 1 分鐘。隨著製丸機持續運轉，於 60°C 下先後添加 5.7 份 NaNO_2 之約 50 份水溶液及 100 份之 65°C 水。於 70°C 下，使所形成產物經真空乾燥。該產物已連接 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 基團。

實例 10碳黑產物之製備

將 800 份表面積為 $94 \text{ 米}^2/\text{克}$ 且 DBPA 為 65 毫升/100 克之碳黑與 30 份 4'胺基乙醯替苯胺裝入製丸機內。該製丸機以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

約 400 rpm 運轉約 1 分鐘。使製丸機速度增加至 700 rpm，然後連續添加 19.8 份濃 HCl 之約 165 份水溶液，約 55 份水，添加後 1 至 2 分鐘添加 13.9 份 NaNO_2 之約 165 份水溶液，及約 130 份水。使所形成物質在 3.5 升之 5 莫耳 HCl 中沸騰一夜，經冷卻並過濾。先後以 3.5 升水洗滌 3 次，4 升乙醇洗滌 1 次及 5 升水洗滌 1 次。該產物經真空乾燥。該產物已連接 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3+\text{Cl}^-$ 基團。

製備 11

調色劑之製備與評定

將實例 6 之碳黑產物併入假調色劑中，然後使用實例 4 之方法評定。以正電性載劑輾滾 60 分鐘後，已併入實例 6 之碳黑產物之調色劑之摩擦電荷為 16 微庫侖/克。使用相同載劑，已併入 Regal 330 碳黑於其中之對照物調色劑得到 1 微庫侖/克摩擦電荷。

實例 12

調色劑之製備與評定

黑色調色劑係經由溶化混合，擠壓，預磨，噴射研磨及分類之習用技術製成。因此，使用 Werner 與 Pfleiderer ZSK-30 雙螺旋擠壓機溶化擠壓 8 份碳黑與 92 份 Dialec 1601 苯乙烯化丙烯酸聚合物。使所形成黑色/聚合物產物在 Kayness 迷你成粒器中粒化，然後使用 Hosokawa Alpine AFG 100 型研磨機噴射研磨並分類，以形成平均微粒子大小約 8 微米(使用 Coulter Multisizer II 測定)之黑色調色劑粉末。

五、發明說明 (23)

顯像劑組合物之製法係以數量足以產生 2.0 重量%填充
量之該調色劑組合物與得自 Vertex 之正電荷(13 型)載劑混
合。在玻璃容器內以軋製機碾轉混合該顯像機組合物(調色
劑加載色劑)以完成摩擦電荷測定。混合 60 分鐘後，移除
少量調色劑組合物試樣，然後使用 Vertex T-150 摩擦電荷
測定器以 Faraday 籠式噴出法測定其電荷與物料比(Q/M)。
下述之結果顯示該試樣比對照物更具正電性。

碳黑實例	摩擦電荷，微庫侖/克
7	14
8	13
9	17
10	21
Regal 330 對照組	4

實例 13

調色劑之製備與評定

使用實例 12 使兩種碳混合之方法使實例 9 之碳黑產物與
Regal 330 碳黑併入調色劑內。總碳含量為 4 份，而樹脂含
量為 96 份。這些結果顯示含有實例 9 之碳黑產物之調色劑
比只含有對照組碳黑之調色劑更具正電性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (24)

實例 9 份數	Regal 330 份數	Dialec 1601 份數	摩擦電荷 微庫倫/克
4	0	96	24
2	2	96	30
0	4	96	13

實例 14碳黑產物之製備

添加亞硝酸銀(7.7 份)至 13.9 份 4-胺基苯基碘化銨之 40 份水溶液中。攪拌 3 小時後，過濾該混合物，然後以 60 份水洗滌沉澱物。混合各液體以得到 4-胺基苯基三甲基亞硝酸銨。

將 500 份表面積為 94 米²/克且 DBPA 為 65 毫升/100 克之碳黑與 5.6 份苯二胺裝入製丸機內。該製丸機以約 400 rpm 運轉約 30 秒。添加 4-胺基苯基三甲基亞硝酸銨溶液，同時混合該製丸機，然後以 400 rpm 持續混合 2 分鐘。使該製丸機速度增至 700 rpm，然後連續以 2 分鐘間隔先後添加 9.1 份濃 HNO₃ 之 75 份水溶液，30 份水，3.6 份 NaNO₂ 之 75 份水溶液，然後 30 份水。於 55℃ 下，使所形成產物經真空乾燥。該產物已連接 C₆H₄NH₂ 與 C₆H₄N(CH₃)₃⁺NO₃⁻基團。

將本實例之碳黑產物併入假調色劑中，然後使用實例 4 之方法評定。以正電性載劑輾滾 60 分鐘後，已併入本實例之碳黑產物之調色劑之摩擦電荷為 2 微庫倫/克。使用相同

五、發明說明 (25)

載劑之已併入 Regal 330 碳黑於其中之對照物調色劑得到 1 微庫侖/克之摩擦電荷。

自考慮文中揭示之本發明詳細說明與實踐，本發明之其它具體實例很容易被熟悉本技藝的人瞭解。該詳細說明與實例意欲只被認為是範例，本發明之真正範圍與精神由以下申請專利範圍表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

87111868

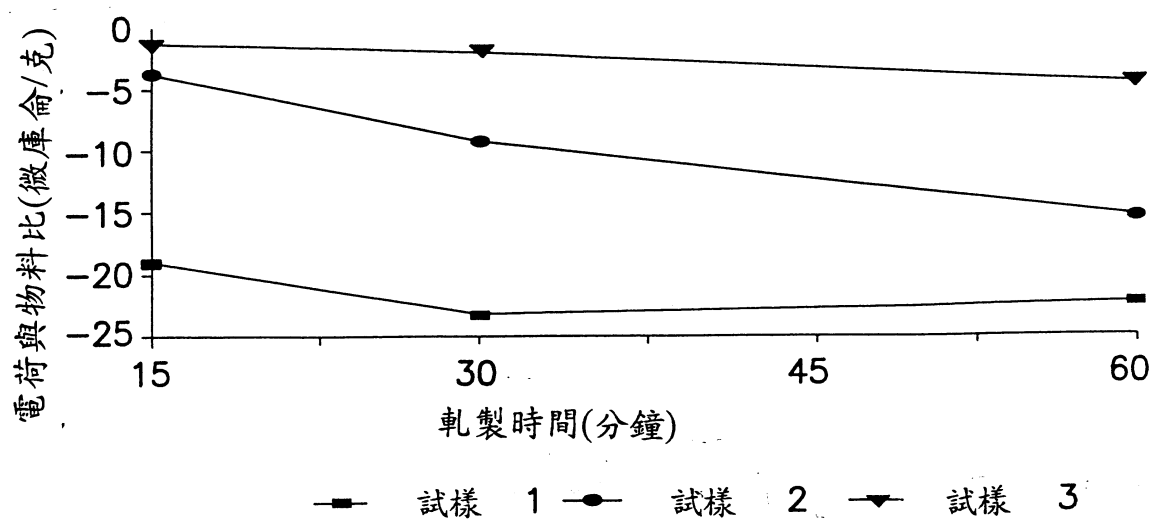
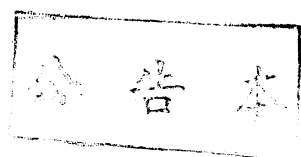


圖 1

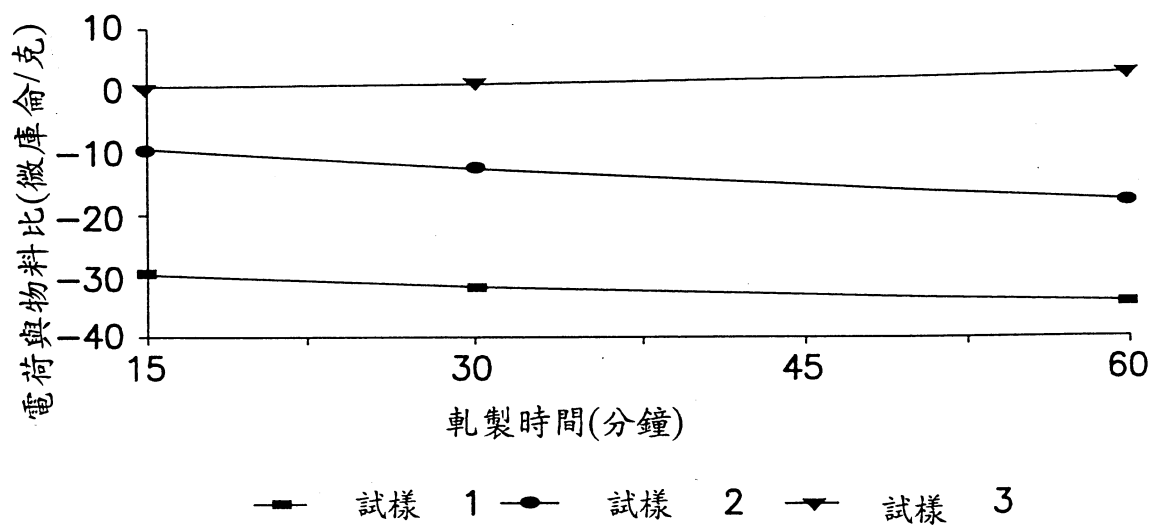


圖 2

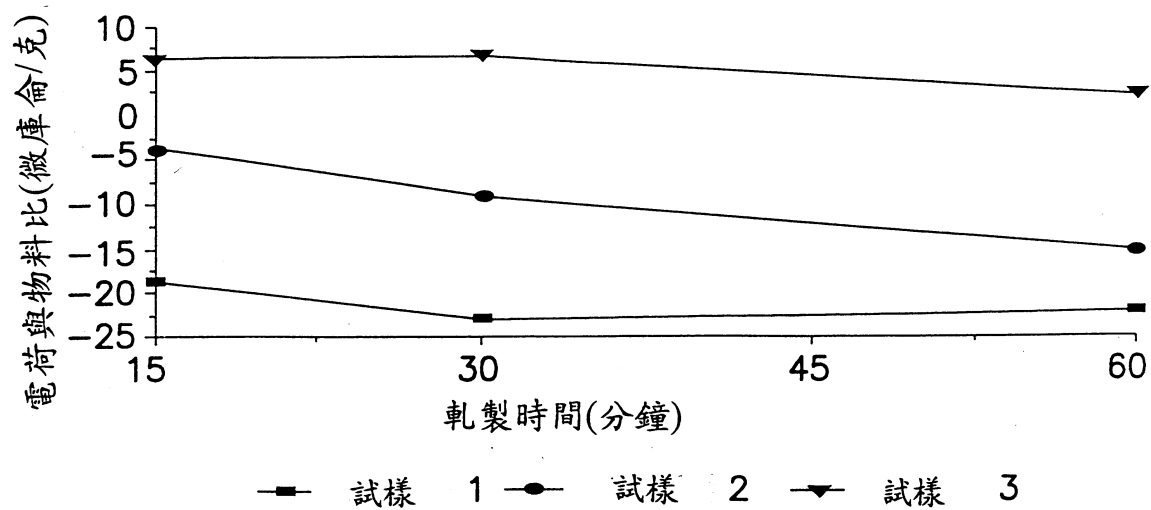


圖 3

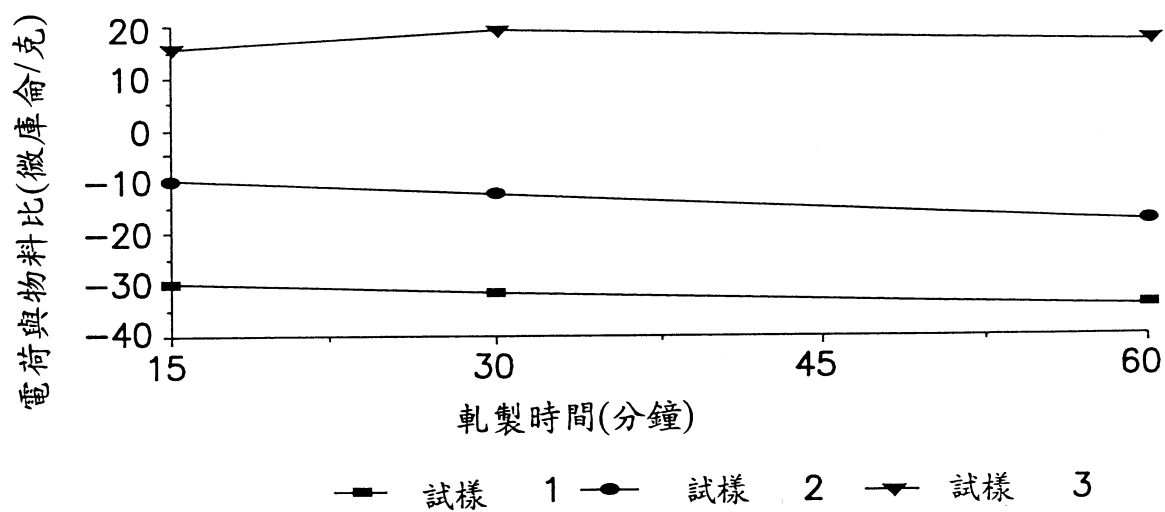


圖 4

公 告 本

修正 89.8.11
本 年 月 日
補充

申請日期	87.7.21.
案 號	87111868
類 別	G03C 8/32

中文說明書修正頁(89年8月)

A4

C4

550433

(以上各欄由本局填註)

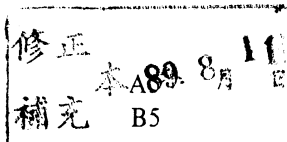
發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	顯像用調色劑，顯像劑組合物，以及成像之方法
	英 文	TONER COMPOSITIONS FOR DEVELOPMENT, DEVELOPER COMPOSITIONS, AND METHODS OF IMAGING
二、發明 創作人	姓 名	1.查里 B. 里托 2.詹姆士 A. 貝曼
	國 籍	均美國
	住、居所	1.美國伊利諾州香檳市伊多吾路3922號 2.美國麻薩諸塞州艾可頓市康那街8號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商客寶公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國麻薩諸塞州波士頓市州立街75號
	代 表 人 姓 名	哈利·傑·格文尼爾

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱： 顯像用調色劑，顯像劑組合物，以及成像之方法)

本發明係揭示一種調色劑組合物，其含有具有連接有機基團之粒子及以苯乙烯系聚合物為主之樹脂粒子之改良顏料。與該顏料粒子連接之有機基團可正極充電。本發明亦描述含本發明調色劑組合物之顯像劑組合物與使用本發明調色劑組合物顯像之方法。

英文發明摘要(發明之名稱： TONER COMPOSITIONS FOR DEVELOPMENT, DEVELOPER COMPOSITIONS, AND METHODS OF IMAGING)

A toner composition is disclosed which contains modified pigment particles having attached organic groups and styrenic polymer-based resin particles. The organic groups which are attached to the pigment particles are positively chargeable. Developer compositions containing the toner compositions of the present invention and methods of imaging are also described which use the toner compositions of the present invention.

六、申請專利範圍

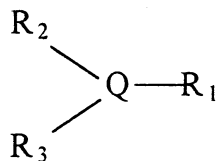
修正
年月日
補充

92.3.10

1. 一種顯像用調色劑組合物，其含有 a) 以苯乙烯系聚合物為主之粒子與 b) 已連接至少一種有機基團之改良顏料粒子，其中該有機基團可帶正電，並含有至少一個芳香族基團或 C₁-C₂₀ 烷基連接至該顏料粒子，

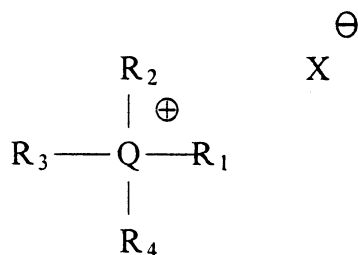
其中該以苯乙烯系聚合物為主之樹脂粒子為苯乙烯及其衍生物之均聚物與共聚物；苯乙烯與丙烯酸酯之共聚物；苯乙烯與甲基丙烯酸酯之共聚物；苯乙烯，丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之多組份共聚物；或苯乙烯與乙烯基單體之共聚物，

其中該有機基團之通式如下：



其中 Q 表示氮或磷元素；R₁ 表示與該顏料連接之伸烷基或伸芳基；而 R₂ 與 R₃ (其可相同或不同) 各表示烷基或芳基或一起形成一種環，

或該有機基團之通式如下：



六、申請專利範圍

其中 Q 表示氮或磷元素，X 表示抗衡離子， R_1 表示與該顏料連接之伸烷基或伸芳基，而 R_2 ， R_3 及 R_4 (其可相同或不同) 各表示烷基或芳基或一起形成一種環。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該顏料粒子為碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色染料或其混合物。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該顏料粒子為碳黑。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，尚含有未改良碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色染料或其混合物。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，尚含有未改良碳黑。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該以苯乙烯系聚合物為主之樹脂粒子為苯乙烯化丙烯酸樹脂粒子。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該有機基團是 $-C_6H_4NH_2$ ， $-C_6H_4(NC_5H_5)^+X^-$ 或兩者，其中 X^- 是抗衡離子。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該改良顏料粒子係以該調色劑組合物之 1 重量%至 30 重量%之量存在。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該調色劑組合物尚含有電荷控制添加物。

六、申請專利範圍

10. 一種顯像劑組合物，其含有根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，及載劑粒子。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該顏料粒子為碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色染料或其混合物。
12. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該顏料粒子為碳黑。
13. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其尚含有未改良碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色染料或其混合物。
14. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其尚含有未改良碳黑。
15. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該以苯乙烯聚合物為主之樹脂粒子為苯乙烯化丙烯酸樹脂粒子。
16. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該有機基團是 $-C_6H_4NH_2$ ， $-C_6H_4(NC_5H_5)^+X^-$ 或兩者，其中 X^- 是抗衡離子。
17. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該改良顏料粒子係以該調色劑組合物之 1 重量%至 30 重量%之量存在。
18. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該調色劑組合物尚含有電荷控制添加物。
19. 根據申請專利範圍第 10 項之顯像劑組合物，其中該載劑粒子為肥粒鐵，銅，鐵粉末，或其混合物。

六、申請專利範圍

20. 一種成像之方法，其包括在帶電荷之光導性成像構件上調製靜電潛像，以根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物形成其顯像，然後將該成像轉移至基片上。
21. 根據申請專利範圍第 20 項之成像方法，其中係使已轉移之映像永久固定至該基片上。
22. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該顏料粒子為碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色或其混合物。
23. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該顏料粒子為碳黑。
24. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其尚含有未改良碳黑，氰基，品紅，黃色，藍色，綠色，褐色，紫色，紅色或其混合物。
25. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其尚含有未改良碳黑。
26. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該以苯乙烯系聚合物為主之樹脂粒子為苯乙烯化丙烯酸樹脂粒子。
27. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該有機基團是 $-C_6H_4NH_2$ ， $-C_6H_4(NC_5H_5)^+X^-$ 或兩者，其中 X 是抗衡離子。
28. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該改良顏料粒子係以該調色劑組合物之 1 重量%至 30 重量%之量存在。
29. 根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中該調色劑組合物尚含有電荷控制添加物。
30. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該有機基團是 $-C_5H_4N$ 。

六、申請專利範圍

31. 根據申請專利範圍第 30 項之調色劑組合物，其尚含有已連接 $-C_5H_4N(CH_3)^+X^-$ 或 $-C_6H_4(NC_5H_5)^+X^-$ 之改良顏料粒子，其中 X^- 是抗衡離子基團。
32. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該有機基團是 $-C_5H_4N(CH_3)^+X^-$ ，其中 X^- 是抗衡離子。
33. 根據申請專利範圍第 32 項之調色劑組合物，其尚含有已連接 $-C_6H_4NH_2$ 基團之改良顏料粒子。
34. 一種顯像劑組合物，其含有根據申請專利範圍第 30 項之調色劑組合物，及載劑粒子。
35. 一種顯像劑組合物，其含有根據申請專利範圍第 32 項之調色劑組合物，及載劑粒子。
36. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該有機基團包含吡啶基。
37. 一種顯像劑組合物，其含有根據申請專利範圍第 36 項之調色劑組合物，及載劑粒子。
38. 根據申請專利範圍第 7 項之調色劑組合物，其中該抗衡離子是 Cl^- ， NO_3^- ， Br^- ，或 $ArSO_3^-$ 。
39. 根據申請專利範圍第 16 項之影像劑組合物，其中該抗衡離子是 Cl^- ， NO_3^- ， Br^- ，或 $ArSO_3^-$ 。
40. 根據申請專利範圍第 1 項之調色劑組合物，其中該有機基團包含吡啶基，且該組合物尚含有已連接有機基團(其包含第四銨基團)之改良顏料粒子。