



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96196900.8

[43]公开日 1998年11月25日

[11] 公开号 CN 1200183A

[22]申请日 96.7.29

[30]优先权

[32]95.8.2 [33]JP[31]216752/95

[86]国际申请 PCT/JP96/02134 96.7.29

[87]国际公布 WO97/05528 H 97.2.13

[85]进入国家阶段日期 98.3.12

[71]申请人 德国赫彻斯特研究技术两合公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 福泽纯一 法元琢也 中村澈 西冈寿己

H-T·兰德 F·赫尔默-梅茨曼

[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

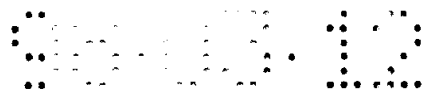
代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 静电照相用调色剂

[57]摘要

本发明涉及一种静电照相用调色剂，它是一种至少含有着色剂、粘合剂树脂、电荷控制剂和功能赋予剂的静电荷像显像用调色剂，其特征在于，其中含有一种使用金属茂系聚合催化剂而获得的低分子量的聚烯烃蜡作为所说的功能赋予剂。本发明的调色剂是一种在定影性、防偏移性、热响应性、耐调色剂消耗性、贮存稳定性等方面的性能皆优良的调色剂，使用本发明的调色剂可以获得鲜明而高质量的图像。



## 权 利 要 求 书

---

1.一种静电照相用调色剂，它是一种至少含有着色剂、粘合剂树脂、电荷控制剂和功能赋予剂的静电荷像显像用调色剂，其特征在于，其中含有一种使用金属茂系聚合催化剂而获得的低分子量的聚烯烃蜡作为所说的功能赋予剂。

2.如权利要求 1 所述的静电照相用调色剂，其中，上述的低分子量聚烯烃蜡按 GPC 法测定的数均分子量  $M_n$  在 1,000 至 15,000 的范围内，而且其重均分子量  $M_w$  在 1,000 至 30,000 的范围内，以及其  $M_w/M_n$  之比在 1 至 2 的范围内。

3.如权利要求 1 或 2 所述的静电照相用调色剂，其中，上述的低分子量聚烯烃蜡是由  $\alpha$ -烯烃均聚物、不同的  $\alpha$ -烯烃间的共聚物和  $\alpha$ -烯烃/环烯烃的共聚物中选择的聚烯烃所组成的物质。



# 说明书

## 静电照相用调色剂

### 技术领域

本发明涉及静电照相用调色剂，更详细地说，本发明涉及这样一种调色剂，当使处于单组分系或两组分系干式显像剂中的调色剂定影时，该调色剂显示优良的定影性、防偏移性和热响应性。

### 背景技术

近年来由于办公自动化的发展，在静电照相式复印机和打印机方面，人们对复印速度的高速化、省电化和小型化的要求正日益高涨。

在表 1 中示出了一些在静电照相式复印机和打印机中使用的调色剂的一般处方，但是其中能够提高其定影性和防偏移性的一个主要因素是一种作为调色剂成分的功能赋予剂。特别是在制造调色剂时使用的蜡能够对作为调色剂主要构成物的粘合剂树脂产生影响，可以改善其定影性、防偏移和热响应性。

也就是说，在静电照相式复印机和打印机中，当将调色剂供给到潜像载体的潜像上以获得显像元后，再将该调色剂形成的图像复制到普通纸或 OHP 用薄膜上，最后使其定影。在目前的情况下，在该领域中可以作为蜡使用的有多种多样的物质，但通常主要是低分子量聚乙烯蜡和低分子量聚丙烯蜡。目前用于制造聚乙烯蜡和聚丙烯蜡的制造方法，主要是使用齐格勒—纳塔（Ziegler-Natta）型催化剂来制造，同时，该方法又可分为聚合法和解聚法，然而该方法的缺点是，在通常的情况下，其重均分子量  $M_w$  与数均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$  超过 2，其热响应性差，因此，其定影性和防偏移性也受到不良的影响，其结果，不能充分满足在复印高速化、省电化和小型化方面的社会要求，这是目前的现状。



表 1

	粘合剂 树脂	着色剂	电荷 控制剂	功能 赋予剂	磁性粉	电解液	其他
两组分系	50~100	0~20	0~10	0~20	-	-	-
单组分系	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60		

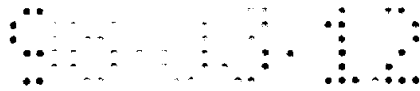
鉴于上述的问题,本发明的目的是提供一种在单组分系和两组分系显像剂中使用的调色剂。该调色剂在用于静电照相式复印机和打印机的复印图像时,能够显示出较高质量的复印图像,也就是显示出优良的定影性、防偏移性和热响应性。

#### 发明的公开

本发明提供了一种静电照相用调色剂,它是一种至少含有着色剂、粘合剂树脂、电荷控制剂和功能赋予剂的静电荷像显像用调色剂,其特征在于,其中含有一种使用金属茂系聚合催化剂而获得的低分子量的聚烯烃蜡作为所说的功能赋予剂。

另外,本发明还提供了一种作为优选方案的上述静电照相用调色剂,其中,上述低分子量的聚烯烃蜡按 GPC 法测定的数均分子量  $M_n$  在 1,000 至 15,000 的范围内,而且其重均分子量  $M_w$  在 1,000 至 30,000 的范围内,以及其  $M_w/M_n$  之比在 1 ~ 2 的范围内。进而,本发明还提供了一种作为优选方案的上述静电照相用调色剂,其中,上述低分子量的聚烯烃蜡是一种由  $\alpha$ -烯烃的均聚物、不同  $\alpha$ -烯烃相互间的共聚物和  $\alpha$ -烯烃/环烯烃的共聚物中选择的聚烯烃所构成的物质。

本发明者们为了解决上述的课题,注意到一个事实,也就是使用以往的催化剂以工业规模进行聚合而获得的聚烯烃的  $M_w/M_n$  之比值超过 2,与此不同,使用金属茂系催化剂进行聚合而获得的聚烯烃的  $M_w/M_n$  之比值则可控制在 1 至 2 的范围内,因此本发明者们认为,利用金属茂系催化剂作为功能赋予剂,可以成为一种能够改善调色剂的定影性、防移位性和热响应性的方法。由于这一发现,从而完成了本发明。使用那些能够满足上述特性的蜡作为功能



赋予剂的调色剂，能够对粘合剂树脂产生影响，是一种高质量的，也就是在定影强度、防偏移性、热响应性方面优良的，特别是一种能够发挥可满足社会要求的静电照相式复印机和打印机的省电化、高速化和小型化方面的特征的物质。本发明的调色剂是一种可以用于热辊定影型那样的热辊定影型静电照相用的调色剂，这时，上述的辊定影型也可以兼备压力定像功能。另外，本发明的调色剂可以用于那些使用无机类或有机类光导体（Organic Photoconductor, OPC）那样的有机类感光材料的静电照相式复印机和打印机等。

以下详细地解释本发明。

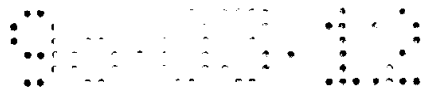
本发明的静电照相用调色剂的特征是，其中的功能赋予剂是一种使用金属茂系聚合催化剂而制得的低分子量聚烯烃蜡。

另外，此处所说的金属茂系聚合催化剂是指由周期表中的 IVb 族、Vb 族、VIb 族中选择的过渡金属，例如钛、锆、铪、钒、铬等与环戊二烯环或取代的环戊二烯环通过 2 个共价键结合而成的夹心型结构的分子（A）和铝合环氧乙烷(aluminoxane)（B）共同构成的催化剂体系。

作为使用金属茂系聚合催化剂制得的低分子量的聚烯烃蜡的种类，可以举出：乙烯、丙烯等的 $\alpha$ -烯烃的均聚物或者不同 $\alpha$ -烯烃相互之间的共聚物，或者 $\alpha$ -烯烃与环状烯烃化合物（例如环己烯、降冰片烯等）的共聚物等。

另外，所说的低分子量聚烯烃蜡，优选是按 GPC 法测得的数均分子量  $M_n$  在 1,000 至 15,000 的范围内，而且其重均分子量  $M_w$  在 1,000 至 30,000 的范围内，以及  $M_w/M_n$  之比在 1 至 2 的范围内的聚合物。

使用金属茂系聚合催化剂制得的低分子量聚烯烃蜡，是一种  $M_w/M_n$  之比为 1 至 2，并且有非常小的单分散性，以及其溶解热非常小，因此可以判断，通过使用这种蜡，可以容易地获得一种热响应性优良的调色剂。这样就能对调色剂在高速时的定影性和非偏移的温度范围产生影响，从而对复印图像的高质量化和省电作出贡



献。

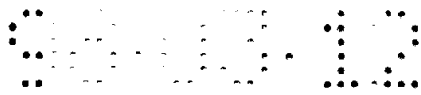
本发明的调色剂可以通过在向粘合剂树脂、着色剂和电荷控制剂中加入上述功能赋予剂，并可根据需要加入其他的添加剂之后，再按照以往公知的方法，例如混炼、粉碎、分级等方法而制得，另外，也可以根据需要向其中添加流动化剂等。

在此情况下，作为粘合剂树脂，所有公知的树脂都可以使用，例如：聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯、聚乙烯基甲苯等的苯乙烯及其取代物的均聚物，苯乙烯—对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯—丙烯共聚物、苯乙烯—乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯—乙烯基萘共聚物、苯乙烯—丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯—丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯—丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯—丙烯酸辛酯共聚物、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—甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯— $\alpha$ -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯—丙烯腈共聚物、苯乙烯—乙烯基·甲基醚共聚物、苯乙烯—乙烯基·乙基醚共聚物、苯乙烯—乙烯基·甲基酮共聚物、苯乙烯—丁二烯共聚物、苯乙烯—异戊二烯共聚物、苯乙烯—丙烯腈—茚共聚物、苯乙烯—马来酸共聚物、苯乙烯—马来酸酯共聚物等的苯乙烯系共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸丁酯，聚氯乙烯，聚乙酸乙烯酯，聚乙烯，聚丙烯，聚酯，聚氨基甲酸乙酯，聚酰胺，环氧树脂，聚乙烯缩丁醛，聚丙烯酸树脂，松香，改性松香，萘烯树脂，酚醛树脂，脂肪族或脂环族烃类树脂，芳香族系石油树脂，氯化石蜡，石蜡等，它们可以单独使用，也可以混合使用。

另外，作为着色剂，可以使用碳黑、氧化铁颜料、酞菁蓝、酞菁绿、若丹明 6G 色淀、Watchung 锶红等以知的着色剂。

另外，作为电荷控制剂，可以使用苯胺黑（Nigrosine）染料、金属化苯胺黑染料、金属脂肪酸改性苯胺黑染料以及水杨酸—3,5-二叔丁酯的铬配合物等公知的电荷控制剂。

另外，在本发明的调色剂中，也可以添加入胶态二氧化硅、氧化铝、氧化钛等流动化剂，以及由硬脂酸钡、硬脂酸钙、月桂酸钡等的脂肪酸金属盐构成的润滑剂。



本发明的调色剂可以作为单组分系显像剂或两组分系显像剂的调色剂使用。另外，本发明的调色剂可以通过混入磁性粉末而作为单组分系调色剂使用，也可以作为全色的调色剂使用。

下面举出实施例和比较例来更具体地解释本发明。

#### 〈调色剂的制备方法〉

将碳黑（三菱化学社制，MA - 7）8重量%、电荷控制剂（Hoechst公司制，复印蓝PR）2重量%、烟雾质二氧化硅（Wacker Chemie公司制，HDK - H2000）4重量%、粘合剂树脂（日本碳化物工业社制，MC100）84重量%以及作为功能赋予剂的比较用石蜡2重量%一起混合，并将其用一台双辊混炼机在130℃下进行熔融混炼，然后使其冷却凝固并将其粗粉碎，接着用喷射式碾磨机将其细粉碎并过筛分级，将其制成一种平均粒径约10μm的粉末，从而获得了调色剂。

#### 实施例 1

按照上述的调色剂制备方法，使用 T - 516（Hoechst公司制，一种使用金属茂系聚合催化剂制造的低分子量聚烯烃树脂）作为蜡，制得实施例 1 的调色剂。

#### 实施例 2

按照上述的调色剂制备方法，使用 T - 668（Hoechst公司制，一种使用金属茂系聚合催化剂制造的低分子量聚烯烃树脂）作为蜡，制得实施例 2 的调色剂。

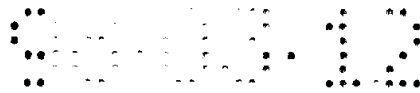
#### 实施例 3

按照上述的调色剂制备方法，使用 T - 692（Hoechst公司制，一种使用金属茂系聚合催化剂制造的低分子量聚烯烃树脂）作为蜡，制得实施例 3 的调色剂。

#### 实施例 4

按照上述的调色剂制造方法，使用 T - 246（Hoechst公司制，一种使用金属茂系聚合催化剂制造的低分子量聚烯烃树脂）作为蜡，制得实施例 4 的调色剂。

#### 比较例 1



按照上述的调色剂制备方法,使用一种按齐格勒-纳塔系催化剂聚合法获得的聚乙烯蜡(Hoechst公司制的Hoechst WAX PE 190)作为蜡,制得比较例1的调色剂。

#### 比较例2

按照上述的调色剂制备方法,使用一种按齐格勒-纳塔系催化剂聚合法获得的聚乙烯蜡(Hoechst公司制的Hoechst WAX PE 130)作为蜡,制得比较例2的调色剂。

#### 比较例3

按照上述的调色剂制备方法,使用解聚型聚丙烯蜡(三洋化成工业社制,Viscol 550P)作为蜡,制得比较例3的调色剂。

#### 比较例4

按照上述的调色剂制备方法,使用解聚型聚丙烯蜡(三洋化成工业社制,Viscol 660P)作为蜡,制得比较例4的调色剂。

表2中示出了按照本发明中使用的金属茂系催化剂法进行聚合而获得的聚烯烃树脂的基本物理性质。

表2

制品名	重均分子量 (Mw) (g/mol)	数均分子量 (Mn) (g/mol)	分散度 Mw/Mn	玻璃化温度 ( $^{\circ}$ C)	色调
T516	21000	11500	1.8	82	无色透明
T668	8500	4300	1.9	86	无色透明
T692	9500	4700	2.0	75	无色透明
T246	4500	2500	1.8	-15	乳白色

把按照上述实施例和比较例制得的调色剂加入一台市售的静电照相式复印机(Canon公司制, NP9800型,用于高速复印;以及同一公司制的PC100型,用于低速复印)进行性能试验。所获得结果示于表3中。由表3的结果可以看出,与比较例的调色剂相比,实施例的调色剂在定影性、防偏移性和耐调色剂失效性几方面无论那一方面的性能都较优越。另外,对于作为调色剂的性能方面



所不可缺少的贮存稳定性来说, 实施例在给定的条件下不存在结块的问题, 显示了良好的结果。

表 3

	定影性		防偏移效果		贮存稳定性	耐调色剂失效性
	高速时	低速时	低温区域	高温区域		
实施例 1	O	Δ	Δ	O	O	O
实施例 2	O	O	O	O	O	Δ
实施例 3	O	O	O	O	O	Δ
实施例 4	O	Δ	Δ	O	O	Δ
比较例 1	Δ	×	×	Δ	Δ	×
比较例 2	Δ	×	Δ	×	Δ	×
比较例 3	Δ	×	×	Δ	Δ	×
比较例 4	Δ	×	×	Δ	Δ	×

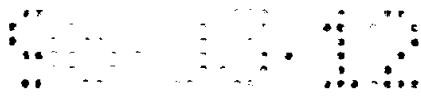
### 评价方法和判断基准

#### 1) 定影性 (在高速时和低速时)

使用按照各种配方制得的调色剂, 将复印速度和定影温度分别设定为, 在高速时为 100 张/分钟, 温度为 170 ~ 200 ℃; 而在低速时为 10 张/分钟, 温度为 120 ~ 140 ℃ 的范围, 在这两种情况下, 每一个循环的温升皆为 10 ℃。然后利用一台 Southerland 公司生产的耐磨耗性试验机, 用一种消字橡皮对已复印到再生纸上的试样擦 10 次。这时的荷重为 40g/cm<sup>2</sup>。然后使用一台麦克贝斯 (Macbeth) 或反射浓度计测定该试样所保留的印字浓度。在各温度下的测定值以下面符号表示, 其中: × 表示即使只有一个测定值在 65 % 以下; Δ 表示测定值在 66 ~ 75 % 的范围内; O 表示测定值在 76 % 以上。

#### 2) 防偏移效果

使用按照各种配方制得的调色剂, 将复印速度和定影温度分别设定为 100 张/分钟和 140 ~ 240 ℃ 的范围, 每一个循环的温升为 5



℃，使用一种灰度测试卡来进行实际复印试验。目视判断这时定影辊的污染情况。同时使用一台麦克贝斯式反射浓度测定已复印的试样。在各温度下以定影辊和复印纸（再生纸）的非图像部分无污染者为合格。非偏移温度（辊温度）的低温区域在 140℃ 以下者以 O 表示；该区域为 140 ~ 160℃ 者以 Δ 表示；而在 160℃ 以上者以 × 表示。另外，其高温区域在 230℃ 以上者以 O 表示；该区域为 200 ~ 230℃ 者以 Δ 表示；在 200℃ 以下者以 × 表示。

### 3) 贮存稳定性

使用按照各种配方制得的调色剂，将其在 60℃ 和 50% RH 的条件下贮存 8 小时，然后用 100 目的筛子过筛一定的时间，将这时残留在筛网上的试样量除以使用的试样量，所获数值以 % 表示。如果在贮存时调色剂粒子发生凝聚，则该数值变高。其主要原因是在调色剂组成中含有 50℃ 以下低熔点物质的缘故。在筛面上的残留量在 0.5% 以下者以 O 表示；在 0.5 ~ 1.0% 范围内者以 Δ 表示；在 1.0% 以上者以 × 表示。

### 4) 调色剂耐消耗性(anti-spent)

使用按照各种配方制得的调色剂，对调色剂耐消耗性进行测定，其方法是使用 Data Quest 公司制的图像样本对初期的复印图像和复印 5 万张以后的复印图像两者进行对比，以此来判定调色剂耐消耗性。然后使用麦克贝斯式反射浓度计来测定 Data Quest 公司制的图像样本与各个复印图像在灰度测试卡上的反射浓度之比，以此分别求出初期图像与复印 5 万张以后的图像各自的反射浓度之比，该比例的变化率在 35% 以上者以 × 表示，在 34 ~ 10% 的范围内者以 Δ 表示，在 9% 以下者以 O 表示。

本发明的静电照相用调色剂，由于其中的功能赋予剂是一种使用芳环烯金属衍生的系聚合催化剂而获得的低分子量聚烯烃蜡，因此具有提高其定影性、防偏移性、耐调色剂消耗性和贮存稳定性的效果，从而可以期望达到静电照相式复印机和打印机的省电化、小型化和高速化。