



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107583.X

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1107887C

[22] 申请日 1996.5.31 [21] 申请号 96107583.X

[30] 优先权

[32] 1995.5.31 [33] JP [31] 156772/1995

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 谷内信也 稻叶功二 加藤一宪

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

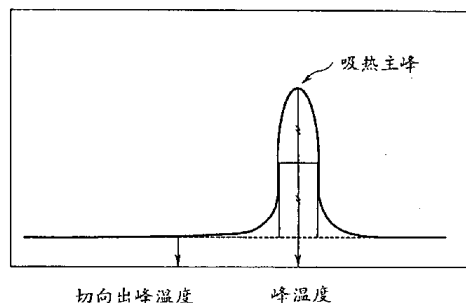
代理人 陈季壮

权利要求书 8 页 说明书 53 页 附图 4 页

[54] 发明名称 静电像显影用调色剂及其制备方法

[57] 摘要

一种包括调色剂颗粒的调色剂，所述调色剂颗粒含有粘接剂树脂、着色剂、极性树脂和释放剂，其中所述粘接剂树脂为苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物，其重均分子量 MW_1 为 10,000 - 1,000,000；所述极性树脂为聚酯树脂，它含有重均分子量 MW_2 为 7,000 - 50,000 的四氢呋喃可溶物和重均分子量 MW_3 为 1,000 - 7,000 的乙醇可溶物， MW_2/MW_3 为 1.2 - 10。



1. 一种用于显影静电像的调色剂，包括调色剂颗粒，其中：
所述调色剂颗粒含有粘接剂树脂、着色剂、极性树脂和释放剂；

所述粘接剂树脂为苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物，其重均分子量 Mw_1 为 10,000 – 1,000,000；

所述极性树脂为聚酯树脂；所述聚酯树脂含有重均分子量 Mw_2 为 7,000 – 50,000 的四氢呋喃可溶物和重均分子量 Mw_3 为 1,000 – 7,000 的乙醇可溶物， Mw_2/Mw_3 为 1.2 – 10，

其中乙醇可溶物在聚酯树脂中的含量为 0.1wt% – 20wt%。

2. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，基于 100 重量份粘接剂树脂，所述聚酯树脂的含量为 2 – 30 重量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 的调色剂，其中，所述聚酯树脂的酸值为 3 – 35mg KOH/g。

4. 根据权利要求 2 的调色剂，其中，所述聚酯树脂是含有至少芳族二元酸和双酚类二元醇的原料组合物形成的树脂。

5. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述聚酯树脂位于所述调色剂颗粒的表面。

6. 根据权利要求 5 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒是用水溶性聚合引发剂表面处理过的。

7. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述粘接剂树脂的重均分子量 Mw_1 为 50,000 – 900,000，所述聚酯树脂的 Mw_2 为 8,000 –

40,000 和 Mw_3 为 1,000 – 5,000.

8. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

9. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是交联的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

10. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是具有甲苯不溶物的交联的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

11. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物。

12. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是交联的苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物。

13. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述粘接剂树脂是具有甲苯不溶物的交联的苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物。

14. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 基于 100 重量份粘接剂树脂, 所述释放剂的含量为 5 – 40 重量份。

15. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 基于 100 重量份粘接剂树脂, 所述释放剂的含量为 12 – 35 重量份。

16. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述释放剂在所述调色剂中的含量为 10% – 30% 重量。

17. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒的形状因子 SF – 1 为 100 – 150。

18. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒的形状因子 SF – 1 为 100 – 125。

19. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒的重

均粒径为 $3\mu\text{m} - 8\mu\text{m}$ ，数目变化系数为 35% 或更小。

20. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒是在水基介质中聚合存在于可聚合单体组合物颗粒中的聚合单体直接形成的聚合调色剂颗粒。

21. 根据权利要求 20 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒是在水基介质中用水溶性聚合引发剂表面处理过的。

22. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述释放剂固体蜡。

23. 根据权利要求 22 的调色剂，其中，所述释放剂的重均分子量为 $300 - 1,500$ ，重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为 1.5 或更小，在 DSC 吸热曲线上有 $55^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ 的主吸热峰，该峰的切向出峰温度为 40°C 或更高。

24. 根据权利要求 23 的调色剂，其中，所述释放剂在 DSC 吸热曲线上有 $60^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ 的主吸热峰，该峰的半峰宽为 10°C 或更小。

25. 根据权利要求 24 的调色剂，其中，所述释放剂的主吸热峰的半峰宽为 5°C 或更小。

26. 根据权利要求 23 的调色剂，其中，所述释放剂为固体酯蜡。

27. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒是非磁性青色调色剂颗粒。

28. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒含有负电荷控制剂。

29. 根据权利要求 1 的调色剂，其中，所述调色剂颗粒是非磁性洋红色调色剂颗粒。

30. 根据权利要求 29 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒是非磁性黄色调色剂颗粒。

31. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒是非磁性黄色调色剂颗粒。

32. 根据权利要求 31 的调色剂, 其中, 所述调色剂颗粒是非磁性黄色调色剂颗粒。

33. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中, 所述聚酯树脂所具有的四氢呋喃可溶物的重均分子量 Mw_2 与数均分子量 Mn_2 之比 Mw_2/Mn_2 为 1.2 - 3.5。

34. 根据权利要求 33 的调色剂, 其中, 所述聚酯树脂的 Mw_2/Mn_2 为 1.5 - 3.0。

35. 一种制备调色剂的方法, 它包括下列步骤:

制备一种可聚合单体组合物, 它含有至少含苯乙烯的可聚合单体、着色剂、聚酯树脂、释放剂和聚合引发剂; 该聚酯树脂含重均分子量 (Mw_2) 为 7000 到 50000 的四氢呋喃 (THF) 可溶物和重均分子量 (Mw_3) 为 1000 至 7000 的乙醇可溶物; Mw_2/Mn_2 为 1.2 - 10;

分散该可聚合单体组合物到含水介质中以形成可聚合单体组合物颗粒;

通过使聚酯树脂含 0.1wt% - 20wt% 的乙醇可溶物, 将聚酯树脂定位在可聚合单体组合物颗粒表面;

聚合该颗粒中的可聚合单体以形成调色剂颗粒的粘接剂树脂, 该粘接剂树脂是苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物, 其重均分子量 (Mw_1) 为 10000 到 1000000; 和

加水溶性聚合引发剂到含水介质中以处理调色剂颗粒的表面。

36. 根据权利要求 35 的方法，其中，所述水溶性聚合引发剂是过硫酸盐。

37. 根据权利要求 36 的方法，其中，所述过硫酸盐是过硫酸钾或过硫酸铵。

38. 根据权利要求 35 的方法，其中，基于 100 重量份调色剂颗粒，所述水溶性聚合引发剂在水基介质中的加入量为 0.01 - 5 重量份。

39. 根据权利要求 38 的方法，其中，基于 100 重量份，所述调色剂颗粒在水基介质中的分散量为 300 - 3000 重量份。

40. 根据权利要求 38 的方法，其中，将所述水基介质加热到 50℃ - 90℃。

41. 根据权利要求 38 的方法，其中，所述调色剂颗粒在所述水基介质中用所述水溶性聚合引发剂表面处理 60 - 600 分钟。

42. 根据权利要求 35 的方法，其中，所述水基介质的 pH 为 6.8 - 11。

43. 根据权利要求 35 的方法，其中，基于 100 重量份粘接剂树脂，所述聚酯树脂的含量为 2 - 30 重量份。

44. 根据权利要求 35 或 43 的方法，其中，所述聚酯树脂的酸值为 3 - 35mg KOH/g。

45. 根据权利要求 43 的方法，其中，所述聚酯树脂是含有至少芳族二元酸和双酚类二元醇的原料组合物形成的树脂。

46. 根据权利要求 35 的方法，其中，所述粘接剂树脂的重均

分子量 Mw_1 为 50000 至 900000, 所述聚酯树脂的 Mw_2 为 8000 - 40000 和 Mw_3 为 1000 - 5000.

47. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述可聚合单体含有苯乙烯单体和丙烯酸酯单体.

48. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述可聚合单体含有苯乙烯单体、丙烯酸酯单体和二乙烯基苯.

49. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述粘接剂树脂含有甲苯不溶物.

50. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述可聚合单体含有苯乙烯单体和甲基丙烯酸酯单体.

51. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述可聚合单体含有苯乙烯单体、甲基丙烯酸酯单体和二乙烯基苯.

52. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 基于 100 重量份粘接剂树脂, 所述释放剂的含量为 5 - 40 重量份.

53. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 基于 100 重量份粘接剂树脂, 所述释放剂的含量为 12 - 35 重量份.

54. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述释放剂在所述调色剂颗粒中的含量为 10% - 30% 重量.

55. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述调色剂颗粒的形状因子 SF - 1 为 100 - 150.

56. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述调色剂颗粒的形状因子 SF - 1 为 100 - 125.

57. 根据权利要求 35 的方法, 其中, 所述调色剂颗粒的重均粒径为 3 - 8 μ m, 数目变化系数为 35% 或更小.

58. 根据权利要求 35 的方法，其中，所述释放剂是固体蜡。
59. 根据权利要求 58 的方法，其中，所述释放剂的重均分子量为 300 - 1500，重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为 1.5 或更小，在 DSC 吸热曲线上有 55°C - 120°C 的主吸热峰，该峰的切向出峰温度为 40°C 或更高。
60. 根据权利要求 59 的方法，其中，所述释放剂在 DSC 吸热曲线上有 60°C - 90°C 的主吸热峰，该峰的半峰宽为 10°C 或更小。
61. 根据权利要求 60 的方法，其中，所述释放剂的主吸热峰的半峰宽为 5°C 或更小。
62. 根据权利要求 59 的方法，其中，所述释放剂是固体酯蜡。
63. 根据权利要求 35 的方法，其中，在所述聚合单体组合物中的所述着色剂为青色着色剂。
64. 根据权利要求 63 的方法，其中，所述可聚合单体组合物含有负电荷控制剂。
65. 根据权利要求 35 的方法，其中，在所述聚合单体组合物中的所述着色剂为洋红着色剂。
66. 根据权利要求 65 的方法，其中，所述可聚合单体组合物含有负电荷控制剂。
67. 根据权利要求 35 的方法，其中，在所述聚合单体组合物中的所述着色剂为黄色着色剂。
68. 根据权利要求 67 的方法，其中，所述可聚合单体组合物含有负电荷控制剂。
69. 根据权利要求 35 的方法，其中，所述聚酯树脂所具有的

四氢呋喃可溶物的重均分子量 Mw_2 与数均分子量 Mn_2 之比 Mw_2/Mn_2 为 1.2 - 3.0.

70. 根据权利要求 69 的方法, 其中, 所述聚酯树脂的 Mw_2/Mn_1 比为 1.5 - 3.0.

静电像显影用调色剂及其制备方法

本发明涉及用于成像方法如电摄影术或静电打印中的静电潜像显影用调色剂及其制备方法。

公开在 *U. S. Patent No. 2, 297, 691*, 日本专利公告 *No. 42-23910* 和 *No. 43-24748* 等中大量的方法通常称为电摄影术。通常, 复印像或打印像通过利用光导材料在光敏元件上形成静电像, 随后用调色剂将静电潜像显影以形成调色剂像, 转印调色剂像到转印介质如纸上, 随后如果需要借助热、压力、热和压力或溶剂蒸汽固像来获得。

已提出使用调色剂静电像显影的各种方法或调色剂像固像的方法, 其中一些适合所需成像过程的方法正在使用。通常, 用于此目的调色剂一般是通过熔融捏和由染料和/或颜料组成的着色剂到热塑性树脂中以形成均匀分散体, 随后粉碎并筛分以获得所需粒径的调色剂。

良好的调色剂可用这类制备方法制备, 但有某种限制。例如, 着色剂分散在其中的树脂组合物必须脆到能用经济易得的生产设备粉碎的程度。但当实际上高速粉碎时, 这类树脂组合物倾向于宽粒径分布, 特别是容易产生在颗粒中有比较大的颗粒这一问题。

此外, 这类高脆性材料用于显影时有可能进一步被压碎或粉

化。用这种方法也难以形成着色剂等固体小颗粒在树脂中的均匀细分散体,且根据分散程度可能产生灰雾增加、像密度降低或混色性或调色剂透明性下降。暴露到调色剂颗粒断裂部分的着色剂可能引起调色剂显影性能的波动。

同时,为克服用这类粉碎方法生产调色剂的问题,用悬浮聚合制备调色剂的方法建议在日本专利公告 No. 36—10231, No. 42—10799 和 No. 51—14895 中。在悬浮聚合中,可聚合单体、着色剂和聚合引发剂、且也可任选有交联剂、电荷控制剂和其它添加剂均匀地溶解或分散以形成单体组合物,该单体组合物分散在含分散稳定剂的含水介质中,随后聚合单体获得有所希望粒径的调色剂颗粒。

因为这种方法无粉碎步骤,无需脆性,因而可使用软材料。另外,着色剂不会裸露到调色剂颗粒表面,因此调色剂颗粒可具有均匀的摩擦充电性能。因为有可能省去筛分步骤,该方法可有效地降低能耗、降低生产时间、改进产率等。

但即使使用这类方法,当调色剂粒径再小时,着色剂也很容易到达调色剂颗粒表面,从而影响调色剂性能,因此,均匀的带电性可能下降,导致调色剂显影性能下降。

当在高湿度环境下连续复印或打印时,这种现象尤其明显。为实现均匀充电,如在日本专利申请公开 62—73277 和 3—35660 公开的那样,提出了一种方法,其中调色剂颗粒表面层涂有树脂。

但在该方法中,涂层厚度较厚,因此虽然能防止着色剂影响性能,但调色剂难于含有可控制电荷组分,因而带电量绝对值下降。这类问题已经观察到了。为克服这一问题,如在日本专利申请公开 64—62666 和 64—63035 及日本专利公告 58—57105 公开的那样,提

出了一种方法,其中调色剂颗粒表面再用多层涂布。但这使得生产步骤复杂化,成本上升。为解决这类问题,日本专利申请公开 61-273558 和 5-134437 公开了一种方法,其中电荷控制剂沉积在调色剂颗粒表面。但在该方法中,考虑到重复复印或打印的调色剂的寿命,电荷控制剂可能从调色剂颗粒表面释放出来,从而引起生产性能方面的问题。

在日本专利申请公开 60-238846 和 5-197203 中也公开了使用静电像显影用调色剂,包括由悬浮聚合生产的调色剂颗粒,其中含聚酯树脂的可聚合单体组合物分散在含水介质中以进行造粒。但希望提供一种静电像显影用调色剂,它有更优越的摩擦带电性能、生产多张性能、高温抗污损性能和透光性能。

近年来,数字全色复印机或打印机已进入市场,它有可能完成高质量图像,即不仅有高分辨率和高等级而且也有优异的颜色再现性而无不均匀颜色。

在这类数字式全色复印机和打字机中彩色原始影像是利用 *B* (兰)、*G* (绿) 和 *R* (红) 滤光器分色的,随后相应于原始影像由直径 20—70 μm 的点形成的静电像利用除色混合作用,使用 *Y* (黄色)、*M* (洋红)、*C* (青色) 和 *BK* (黑色) 彩色调色剂显影。与黑白复印机相比,大量的调色剂必须从光敏元件转印到转印介质上,并且调色剂颗粒需要有相当于细小点的更小粒径,以满足更高质量图像的要求。

为满足打印机和复印机高速处理和彩色打印,改进低温固像性能成为一个重要因素。这样看来,用聚合方法获得的调色剂是优选的,它能比较容易获得窄粒径分布和小粒径的调色剂颗粒。用于彩色复印或彩色打印机中的调色剂,需要各个颜色的调色剂并能在固像

步骤中很好地进行混色,因此重要的是改进颜色再现性或确保高架投影仪(下称“OUP”)图像的透明性。另外,优选的彩色调色剂是由有更好熔融性的树脂形成的且有比黑色调色剂更低的分子量。

作为黑色调色剂的释放剂,有比较高结晶度的蜡(以聚乙烯蜡和聚丙烯蜡为代表)用于在固像时改进高温抗污损性。但在全色再现的彩色调色剂中,由于这些蜡的高结晶性,经OHP输出的图像显示出低透明性。

因此,作为彩色调色剂的一个组分,抗污损流体如硅油通常被涂到热固像辊上而不加释放剂以便改进高温抗污损性能。

在这种情况下,在固像后,多余的硅油粘到转印介质表面,这是不优选的,因为一些使用者当他们触摸硅油时可能感觉不愉快。

因此,针对低油固像调色剂作了研究,它包括在内部与大量低软化点物质混合的调色剂颗粒,并进一步寻求有更优异低温固像性能和透明性且同时显示出高温抗污损性能的调色剂。

作为解决这类各种问题的方法,日本专利申请公开1-230073公开了彩色影像固像方法,使用含有释放性能的低软化点物质的聚合调色剂。调色剂在试用期间可能降低显影性能,它被认为是由于低软化点物质渗到调色剂颗粒表面造成的。

为防止着色剂裸露到调色剂颗粒表面或低软化点物质渗出,建议将极性聚合物或极性共聚物加到可聚合单体组合物中,如在日本专利申请公开61-35457公开的,以及在调色剂颗粒表面提供一亲水壳物料,如在日本专利申请公开6-317925公开的。

但即使使用这类方法,在高湿度环境下调色剂显影性能仍很差,导致差的使用性能,因为形成壳的物料是亲水的。此外,因芯树脂的

玻璃转化温度设在 10 到 50°C 以防止由于壳物料引起的固像抑制，转印介质在固像时倾向于绕到固像辊上。

因此，在由聚合生产的调色剂、特别是彩色调色剂中，需要提供能很好解决显影性能和固像性能两方面引起问题的调色剂。

本发明的目的是提供一种静电像显影用调色剂，它能解决上面讨论的问题，及制备这类调色剂的方法。

本发明另一个目的是提供一种静电像显影用调色剂，它有优异的摩擦带电性能和多张生产性能，及制备这类调色剂的方法。

本发明第三个目的是提供一种静电像显影用调色剂，它有优异的低温固像性能和高温抗污损性能，和制备这类调色剂的方法。

本发明第四个目的是提供一种静电像显影用调色剂，它有优异的流动性，能获得有高图像密度和良好的细线再现性和高光再现性，和制备这类调色剂的方法。

本发明提供一种静电像显影用调色剂，包括调色剂颗粒，其中：

调色剂颗粒含有粘接剂树脂、着色剂、极性树脂和释放剂(*release agent*)；

粘接剂树脂是聚苯乙烯聚合物、聚苯乙烯共聚物或它们的混合物，其重均分子量(Mw_1)为 10000 到 1000000；

极性树脂是聚酯树脂；聚酯树脂含重均分子量(Mw_2)为 7000 到 50000 的四氢呋喃(*THF*)可溶物和重均分子量(Mw_3)为 1000 到 7000 的乙醇可溶物； Mw_2/Mw_3 为 1.2 到 10。

本发明也提供一种制备调色剂的方法，包括下列步骤：

制备可聚合单体组合物，含有含至少苯乙烯可聚合单体、着色剂、聚酯树脂、释放剂和聚合引发剂；聚酯树脂含重均分子量(Mw_2)

为 7000 到 50000 的四氢呋喃(THF)可溶物和重均分子量(Mw_3)为 1000 到 7000 的乙醇可溶物; Mw_2/Mw_3 为 1.2 到 10;

分散可聚合单体组合物到含水介质中以形成可聚合单体组合物颗粒;

将聚酯树脂在可聚合单体组合物颗粒表面定位;

聚合颗粒中的可聚单体以形成调色剂颗粒的粘接剂树脂;粘接剂树脂是苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物,其重均分子量(Mw_1)为 10000 到 1000000;和

加水溶性聚合引发剂到含水介质中以改性调色剂颗粒的表面。

图 1 是测量调色剂摩擦电量用的测量设备示意图。

图 2 是调色剂颗粒横截面示意图。

图 3 是释放剂 DSC 吸热曲线。

图 4 是本发明调色剂可用于其中的成像设备一个例子的示意图。

图 5 是图 4 所示成像设备的一个工艺单元的一个例子的示意图。

构成本发明调色剂的调色剂颗粒含粘接剂树脂、着色剂、极性树脂和释放剂;粘接剂树脂是苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物,其重均分子量(Mw_1)为 10000 到 1000000;极性树脂是聚酯树脂,其中聚酯树脂含重均分子量(Mw_2)为 7000 到 50000 的四氢呋喃(THF)可溶物和重均分子量(Mw_3)为 1000 到 7000 的乙醇可溶物,且 Mw_2/Mw_3 为 1.2 到 10,优选 2 到 8。这就实现对调色剂低温固像性能、高温抗污损性能和摩擦带电性能的改进。

调色剂颗粒优选有图 2 所示结构,其中释放剂用粘接剂树脂层

2 密闭, 聚酯树脂层 3 位于其上, 改性表面 4 通过用水溶性聚合引发剂处理进一步提供最外层。这进一步改进了调色剂摩擦带电性能、多张生产性能、调色剂颗粒机械强度、抗粘结和流动性, 同时维持了良好的低温固像性能和高温抗污损性能。

构成本发明调色剂的调色剂颗粒可以良好的产率通过下列步骤制备:

制备可聚合单体组合物, 它含有至少含苯乙烯的可聚合单体、着色剂、聚酯树脂、释放剂和聚合引发剂; 该聚酯树脂含重均分子量 (Mw_2) 为 7000 到 50000 的四氢呋喃 (THF) 可溶物和重均分子量 (Mw_3) 为 1000 至 7000 的乙醇可溶物; Mw_2/Mn_2 为 1.2—10, 优选 2—8;

分散该可聚合单体组合物到含水介质中以形成可聚单体组合物颗粒;

将聚酯树脂定位在可聚合单体组合物颗粒表面;

聚合该颗粒中的可聚合单体以形成调色剂颗粒的粘接剂树脂, 该粘接剂树脂是苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物, 其重均分子量 (Mw_1) 为 10000 至 1000000; 和

加水溶性聚合引发剂到含水介质中以处理调色剂颗粒的表面。

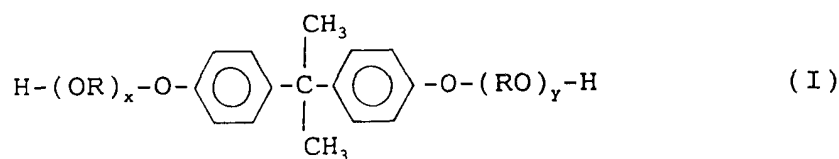
用于本发明中的聚酯树脂, 基于 100 份(重量)的粘接剂树脂, 优选为 2 到 30 份(重量)。

在用于本发明中的聚酯树脂中, THF 可溶物的 Mw_2 为 8000 至 40000 和乙醇可溶物的 Mw_3 为 1000 至 5000。为在调色剂颗粒表面上形成聚酯树脂层, 这是优选的。另外, 在聚酯树脂中, THF 可溶物的 Mw_2 和 THF 可溶物的数均分子量 (Mn_2) 优选比例 (Mw_2/Mn_2) 为

1.2 到 3.5,更优选 1.5 到 3.0,以使聚酯树脂更易溶于聚合单体中并改进调色剂和低温固像性能。聚酯树脂也优选有 50 到 95°C、更优选 55 到 90°C 的玻璃转化点(T_g)以便改进调色剂的抗粘结性和低温固像性能。聚酯树脂也优选有 5—35mg KOH/g 的酸值以便在调色剂颗粒表面容易形成聚酯树脂层,并且也能在任何环境下使摩擦带电性能稳定。

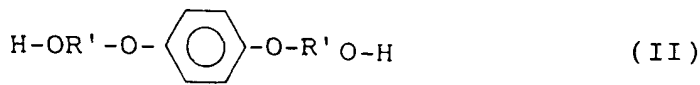
用于本发明中的聚酯树脂可优选含 0.1—20%(重量)、更优选含 1 到 10%(重量)的乙醇可溶物。优选这一含量是因为在调色剂颗粒制备过程中聚酯树脂很容易定位在调色剂颗粒表面,并能防止调色剂颗粒抗粘结性下降。当调色剂颗粒直接通过在含水介质中用聚酯树脂溶在其中的可聚单体组合物造粒形成时,聚酯树脂能定位于调色剂颗粒的外表面以使得当调色剂颗粒分散在乙醇中并搅拌约 10 小时时,聚酯树脂的乙醇可溶物能从调色剂颗粒中萃取出来。当有乙醇可溶物的聚酯定位于调色剂颗粒表面时,调色剂颗粒表面用水溶性聚合引发剂的改进程度可提高,因而调色剂颗粒的摩擦带电性能和抗粘结性可进一步改进。

作为聚酯树脂的醇组分,可包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇、氢化双酚 A,下式(I)表示的双酚衍生物:



其中 R 代表亚乙基或亚丙基,x 和 y 各自表示 1 或大于 1 的整数,x

+y 的平均值是 2 到 10, 和下式(II)表示的二元醇,



其中 R' 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}-$ 或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$;

作为醇组分, 式(II)表示的双酚型二元醇是优选的, 以便改进聚酯树脂在苯乙烯单体中的溶解度。

作为二元酸组分, 可包括苯二羧酸及其酸酐, 如邻苯二甲酸, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸和苯二酸酐, 和烷基二羧酸如丁二酸, 己二酸, 癸二酸和壬二酸及其酸酐。具体地说, 芳香二羧酸如邻苯二甲酸, 邻苯二甲酸酐和间苯二甲酸是优选的。也可包括多元醇如甘油, 季戊四醇, 山梨醇, 脱水山梨醇和酸酐清漆型酚树脂的氧化烯醚; 和多元酸如偏苯三酸, 偏苯三酸酐, 1,2,4,5-苯四酸, 二苯酮四甲酸或其酐, 它们可用于聚酯树脂的制备中, 其用量只要对本发明无不利影响即可。

特别优选的聚酯树脂的醇组分是上述式(I)表示的双酚衍生物。作为酸组分, 邻苯二甲酸和间苯二甲酸的组合是优选的。聚酯树脂的聚合物链端也可用三元或三元以上的酸改性。

在本发明的调色剂中, 当苯乙烯聚合物、苯乙烯共聚物或它们的混合物用作粘接剂组分且粘接剂树脂组分其 THF 可溶物的重均分子量(M_w)为 50000 至 900000(按 GPC 测定)时, 低温固像性能和高温抗污损性可更好地改性。

苯乙烯聚合物或苯乙烯共聚物可使用作为基本组分的苯乙烯单

体并结合下列乙烯基型单体任意一种来制备:

苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯, β -甲基苯乙烯, 邻-甲基苯乙烯, 间-甲基苯乙烯, 对-甲基苯乙烯, 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, 对-正十二烷基苯乙烯, 对-甲氧基苯乙烯和对-苯基苯乙烯; 丙烯酸酯型可聚合单体如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 丙烯酸异丙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸正戊酯, 丙烯酸正己酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸正辛酯, 丙烯酸正壬酯, 丙烯酸环己酯, 丙烯酸苄酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二甲酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二乙酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二丁酯和丙烯酸 2-苯甲酰氧基乙酯; 甲基丙烯酸酯型可聚合单体如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸正戊酯, 甲基丙烯酸正己酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 甲基丙烯酸正辛酯, 甲基丙烯酸正壬酯, 甲基丙烯酸酰氧基乙氧基磷酸二乙酯, 和甲基丙烯酸酰氧基乙氧基磷酸二丁酯; 亚甲基脂肪单羧酸酯; 乙烯基酯如乙酸乙烯基酯, 丙酸乙烯基酯, 丁酸乙烯基酯, 苯甲酸乙烯基酯和甲酸乙烯基酯; 乙烯基醚如甲基乙烯基醚, 乙基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚; 和乙烯基酮如甲基乙烯基酮, 己基乙烯基酮和异丙基乙烯基酮。具体地说, 优选由苯乙烯单体和丙烯酸酯型共聚单体形成的苯乙烯-丙烯酸酯型共聚物或由苯乙烯单体和甲基丙烯酸酯型聚合单体形成的苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物。这类苯乙烯-丙烯酸酯共聚物或苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物可优选用交联剂交联以拓宽调色剂图像温度

范围和改进其抗污损性能。

作为交联剂,可使用有至少两个可聚合双键的化合物,包括例如芳香二乙烯基化合物如二乙烯基苯和二乙烯基萘;有两个双键的羧酸酯如二丙烯酸乙二醇酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯和二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯;二乙烯基化合物如二乙烯基苯胺,二乙烯基醚,二乙烯基亚砷和二乙烯基砷;和有至少三个乙烯基的化合物,这些化合物可单独或混合使用。

粘接剂树脂组分可优选含0.1—20%(重量),更优选1—15%(重量)的甲苯不溶物以改进调色剂的高温抗污损性能。

释放剂可优选为固体蜡,它在室温下(约20到30℃)为固体以改进调色剂多张生产性能和固像后的图像的透光性。

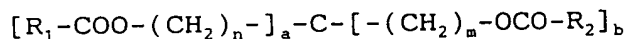
释放剂优选为在按 *ASTM D3418-8* 测定的 *DSC* 吸热曲线中在55到120℃、优选在60到90℃有主吸峰值的低软化点物质。具体地说,更优选的低软化点物在40℃或更高有 *DSC* 曲线切向出峰温度。如果低软化点物质的主吸热峰低于55℃,由于其弱的自粘合力,难以在调色剂颗粒形成芯或中心,低软化点物质可能在调色剂颗粒制备过程沉积到调色剂颗粒表面,对显影性能产生不利影响。如果切向出峰温度低于40℃,调色剂颗粒强度可能降低,从而使显影性能下降。获得的固像后的图像也可能发粘,因为低软化点物质的低熔点。

另一方面,如果低软化点物质在120℃以上有主吸热峰,则它在固像时,难以渗出,从而降低了低温固像性能。当调色剂颗粒由直接聚合制备,则这类低软化点物质在聚合单体组合物中的溶解度可能太低,以致于当聚合单体组合物在含水介质中造粒成调色剂颗粒大

小的液滴时,低软化点物质沉积,因而难以继续造粒。更优选低软化点物质可在 60—90℃,最好在 60—85℃范围内有峰。低软化点物质的 DSC 吸热曲线示于图 3 中。低软化点物质也优选有清晰的熔化性能以使得主吸热峰的半峰宽度 10℃或更小,优选 5℃或更小。

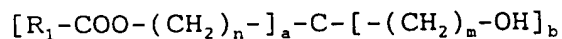
低软化点物质可具体包括石蜡,聚烯烃蜡,费一托合成过程中得到的蜡,酰胺蜡,高级脂肪酸,高级醇酯蜡,及其衍生物如接枝化合物或其嵌段化合物,它们在室温下为固体。如下式所示的有至少一个含至少 10 个碳原子的长链酯残基的酯蜡是优选的。因为它们对高温抗偏移性能有效而不伤害 OHP 所要求的透明性。本发明优选的具体酯蜡的典型化合物的结构可如下式(1)–(6)所示:

酯蜡结构式(1)



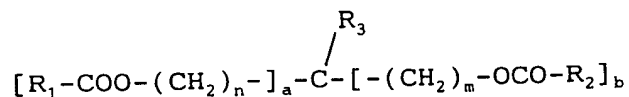
其中 a 和 b 各自表示 0 到 4 的整数,附加条件是 $a+b=4$; R_1 和 R_2 各自表示有 1 到 40 个碳原子的有机基团,附加条件是 R_1 和 R_2 之间碳原子数差值是 10 或更大; n 和 m 各自表示 0 到 15 的整数,附加条件是 n 和 m 不同时为 0。

酯蜡结构式(2)



其中 a 和 b 各自表示 0 到 4 的整数,附加条件是 $a+b=4$; R_1 表示 1—40 个碳原子的有机基团, n 和 m 各自表示 0 到 15 的整数,附加条件是 n 和 m 不同时为 0。

酯蜡结构式(3)



其中 a 和 b 各自表示 0 到 3 的整数,附加条件是 $a+b=3$ 或更小; R_1

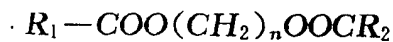
和 R_2 各自表示有 1 到 40 个碳原子的有机基团,附加条件是 R_1 和 R_2 之间碳原子数差值是 10 或更大; R_3 表示有 1 个或 1 个以上碳原子的有机基团;和 n 和 m 各自表示 0 到 15 的整数,附加条件是 n 和 m 不同时为 0。

酯蜡结构式(4)



其中 R_1 和 R_2 各自表示有 1—40 个碳原子的烃基;和 R_1 和 R_2 的碳原子数可相同或不同。

酯蜡结构式(5)



其中 R_1 和 R_2 各自表示有 1—40 个碳原子的烃基; n 表示 2 到 20 的整数;和 R_1 和 R_2 的碳原子数可相同或不同。

酯蜡结构式(6)



其中 R_1 和 R_2 各自表示有 1—40 个碳原子的烃基; n 表示 2 到 20 的整数;和 R_1 和 R_2 的碳原子数可相同或不同。

优选用于本发明的酯蜡在 100℃测定的熔融粘度为 1 到 50mPa × sec。酯蜡的熔融粘度是通过例如使用由 HAAKE 公司制造的 Viscotester VT500 测定。如果蜡的熔融粘度小于 1mPa × sec,则高温抗污损性能变差。另一方面,如果蜡的熔融粘度大于 50mpa × sec,它难以在固像时渗出,从而使低温固像性能变差。

关于分子量,低软化点物质优选有的重均分子量(M_w)为 300 到 1500。如果低软化点物质的 M_w 小于 300,它有可能裸露在调色剂颗粒表面;如果 M_w 大于 1500,低温固像性能可能下降。具体地

说, M_w 在 400 到 1250 范围内的低软化点物质是优选的。当重均分子量与数均分子量比 (M_w/M_n) 为 1.5 或更低时, 低软化点物有一个 DSC 吸热曲线窄的最大峰, 因而在室温下调色剂颗粒的机械强度被改进, 且能获得良好的调色剂性能, 在固像时显示出清晰的熔融特性。

低软化点物质的分子量在下列条件下用 GPC 测量:

—GPC 测量条件—

设备: GPC-150C (Waters 公司)

柱: Dual GMH-HT30 厘米柱 (H-Toso 有限公司商购)

温度: 135°C

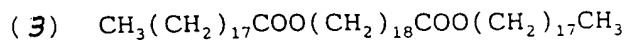
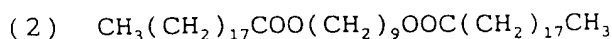
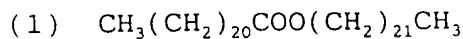
溶剂: 邻-二氯苯 (加 0.1% ionol)

流速: 1.0 ml/min

试样: 0.4 ml 0.15% 试样被注入。

分子量在上述条件下测量。试样分子量利用由单分散聚苯乙烯标准试样制得的曲线来校正, 计算值再按由 Mark-Houwink 粘度方程获得的换算表达式将用聚乙烯表达的值换算。

低软化点物质的具体例子包括下列化合物。



近年来, 需要在介质双面形成全色图像, 当双面图像在双面形成时, 有可能调色剂像首先在转印介质的一个面上形成, 而当随后在反面成像时, 再一次经过固像设备的加热部分。这样, 必须认真考虑

该过程中固像后的调色剂像的高温抗污损性能。为此,优选使用释放剂,其量基于100份(重量)粘接剂树脂或100份(重量)聚合单体为5—40份,更优选12—35份(重量)。最优选,释放剂的含量为12—30%(重量)(以调色剂颗粒重量计)以改进低温抗污损性能和高温抗污损性能。

作为用于本发明的着色剂,可以使用已知颜料。

例如,黑色颜料可包括碳黑,苯胺黑,非磁性铁素体和磁铁矿。

黄颜料可包括拿浦黄,萘酚黄S,汉撒黄G,汉撒黄10G,联苯胺黄G,联苯妥黄GR,喹啉黄色淀,永久黄NCG,酒石黄黄色淀。

橙(红黄)色颜料可包括永久橙GTR,吡唑啉酮橙,Vulcan 坚牢橙,联苯胺橙G,阴丹士林亮橙RK和阴丹士林亮橙GK。

红颜料可包括永久红4R,立索红,吡唑啉酮红,Watching 红钙盐,色淀红C,色淀红D,亮洋红6B,亮洋红3B,曙红色淀,若丹酮色淀,和茜素色淀。

蓝颜料可包括碱性蓝色淀,维多利亚蓝色淀,酞菁蓝,无金属酞菁蓝,酞菁蓝部分氯化物,坚牢天蓝色蓝,和阴丹士林蓝BG。

紫颜料可包括坚牢紫B和甲基紫色淀。

绿颜料可包括颜料绿B,孔雀绿色淀,和终黄绿G。

白颜料可包括锌白,氧化钛,锑白,硫化锌。

这些颜料可单独使用或以混合物形式使用或以固态溶液状态使用。

用于本发明中的着色剂选择应考虑色泽角,色度,亮度,耐气候性,OHP透明性和在调色剂颗粒中的分散性。以100份粘接剂树脂为基,着色剂通常以1—20份(重量)的量加入。当磁性材料用作黑色

着色剂时,其量与其它着色剂不同,以100份(重量)粘接剂树脂为基,为30—150份(重量)。

当本发明的静电像显影用调色剂用作透光全色调色剂时,如下所示的青色着色剂,洋红着色剂和黄色着色剂可以使用。

作为青色着色剂,铜酞菁化合物及其衍生物,蒽醌化合物,碱性染料螯合化合物等可以使用。具体地说,C. I. 颜料蓝 1,7,15 : 1,15 : 2,15 : 3,15 : 4,60,62,66 等可特别优选使用。

作为洋红着色剂,缩合偶氮化合物,二酮吡咯并吡咯化合物,蒽醌化合物,喹吡啶酮化合物,碱性染料螯合化合物,萘酚化合物,苯并咪唑酮化合物,硫靛化合物和花化合物可以使用,具体地说,C. I. 颜料红 2,3,5,6,7,23,48 : 2,48 : 3,48 : 4,57 : 1,81 : 1,122,146,166,169,177,184,185,202,206,220,221 和 254 是特别优选的。

作为黄色颜料,以缩合偶氮化合物,异吲哚啉酮化合物,蒽醌化合物,偶氮金属配合物,次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物为典型的化合物可以使用。具体地说,C. I. 颜料黄 12,13,14,15,17,62,74,83,93,94,95,109,110,111,128,129,147,168,180 等是优选的。

这些着色剂可单独,混合或以固态溶液态使用。着色剂的选择应考虑色泽角,色度,耐气候性,OHP 透明性和在调色剂颗粒中的分散性。以100份(重量)粘接剂树脂为基,这些着色剂通常以1到20份(重量)加入。

在本发明中,因为调色剂颗粒是用聚合法制备的,必须注意聚合抑制作用或着色剂固有的水相转移性。着色剂表面可使用无聚合抑制作用的材料进行疏水处理,以进行表面改性。具体地说,大多数染料型着色剂和炭黑都有聚合抑制作用,因此使用时必须小心。

优选的染料表面处理办法包括其中可聚合单体在这些染料任一种存在下事先进行聚合。得到的着色后的聚合物可加到可聚合单体组合物中。关于炭黑,除了如上所述表面处理外,可用能与炭黑表面官能基反应的物料处理,如有机硅氧烷。

当本发明的调色剂用作磁性调色剂时,它可与磁性粉末混合。作为磁性粉末,可使用置于磁场中可被磁化的物料,它包括例如铁磁材料如铁,钴和镍,磁性氧化铁粉末如磁铁矿和铁素体。

因为调色剂颗粒用聚合法制备,必须注意磁性材料固有的聚合抑制作用或水相转移性能。磁性材料表面优选进行表面改性(例如使用无聚合抑制作用的材料进行疏水处理)。

在本发明中,为控制充电性,优选加负电荷控制剂到调色剂颗粒中。

作为负电荷控制剂,在已知的控制剂中几乎所有的无聚合抑制作用或水相转移性能的控制剂都是优选的。具体地说,优选水杨酸、烷基水杨酸或苯甲酸的金属化合物。

以粘接剂树脂或可聚合单体的重量计,以0.1—10wt. %的量加入负电荷控制剂。

作为生产本发明静电像显影用的调色剂(粘接剂树脂)的方法之一,可以采用粉碎法生产调色剂的方法,按照此方法,着色剂、极性树脂和释放剂以及电荷控制剂和其它添加剂等等的其它任选组分使用加压捏和机或挤出机或介质分散机等等被捏和或均匀分散,之后,采用机械装置或通过射流使产物碰撞靶,以粉碎成具有所需调色剂粒径,进一步进行分选以使粒径分布窄,生产出调色剂颗粒。除了此方法之外,通过日本专利公告36-10231和日本专利公开未决59-

53856 和 59-61842 公开的方法制备调色剂颗粒,其中调色剂颗粒通过以下方法直接生产:悬浮聚合法;界面缩合法(其中至少一种细颗粒附聚成所需粒径的颗粒);分散聚合法(其中使用单体可溶且所得聚合物不溶的含水有机溶剂直接生产调色剂颗粒);以及乳液聚合法,其典型例子是无皂聚合,其中调色剂颗粒是在水溶性聚合引发剂存在下直接聚合而生产的。

在由聚合法生产调色剂颗粒的方法中,优选向可聚合单体组合物加入着色剂和极性树脂并进一步加入释放剂和聚合引发剂以在水基介质中进行造粒,再进行聚合反应,以便释放剂通过极性树脂和由聚合形成的聚合物(粘接剂树脂)封入调色剂颗粒,从而形成“海围岛”结构。

作为释放剂通过极性树脂和由聚合形成的聚合物(粘接剂树脂)封入调色剂颗粒形成海围岛结构的方法,可以采用这样一种方法,其中释放剂的极性调整到小于水基介质内主要单体的极性,然后加入极性树脂以聚合可聚合单体,从而得到其中释放剂被极性树脂和粘接剂树脂覆盖的芯-壳型结构。由此得到的颗粒可原样用作调色剂颗粒,或者非常细的颗粒形式的调色剂颗粒可附聚或缩合成具有所需直径的颗粒,形成海围岛结构的调色剂颗粒。

作为当本发明的调色剂采用聚合生产时使用的可聚合单体,乙烯基类可聚合单体能与苯乙烯单体进行自由基聚合。就乙烯基类可聚合单体而言,可以使用单官能的可聚合单体或多官能的可聚合单体。单官能的聚合单体可包括苯乙烯衍生物,例如 α -甲基苯乙烯, β -甲基苯乙烯, o -甲基苯乙烯, m -甲基苯乙烯, p -甲基苯乙烯,2,4-二甲基苯乙烯, p -正丁基苯乙烯, p -叔丁基苯乙烯, p -正己基

苯乙烯, *p*-正辛基苯乙烯, *p*-正壬基苯乙烯, *p*-正癸基苯乙烯, *p*-正十二基苯乙烯, *p*-甲氧基苯乙烯和 *p*-苯基苯乙烯; 丙烯酸酯类可聚合单体, 例如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 丙烯酸异丙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸正戊酯, 丙烯酸正己酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸正辛酯, 丙烯酸正壬酯, 丙烯酸环己酯, 丙烯酸苄酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二甲酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二乙酯, 丙烯酰氧基乙氧基磷酸二丁酯和丙烯酸 2-苯甲酰氧基乙酯; 甲基丙烯酸类可聚合单体, 例如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸正戊酯, 甲基丙烯酸正己酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 甲基丙烯酸正辛酯, 甲基丙烯酸正壬酯, 甲基丙烯酸酰氧基乙氧基磷酸二乙酯和甲基丙烯酸酰氧基乙氧基磷酸二丁酯; 亚甲基脂族单羧酸酯; 乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 丁酸乙烯酯, 苯甲酸乙烯酯和甲酸乙烯酯; 乙烯基醚, 例如甲基乙烯基醚, 乙基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚; 以及乙烯基酮, 例如甲基乙烯基酮, 己基乙烯基酮和异丙基乙烯基酮。

多官能可聚合单体可包括二甘醇二丙烯酸酯, 三甘醇二丙烯酸酯, 四甘醇二丙烯酸酯, 聚乙二醇二丙烯酸酯, 1,6-己二醇二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 三丙二醇二丙烯酸酯, 聚丙二醇二丙烯酸酯, 2,2'-双[4-(丙烯酰氧基二乙氧基)苯基]丙烷, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 四羟甲基甲烷四丙烯酸酯, 乙二醇二甲基丙烯酸酯, 二甘醇二甲基丙烯酸酯, 三甘醇二甲基丙烯酸酯, 四甘醇二甲基丙烯酸酯, 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯, 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯, 1,6-

己二醇二甲基丙烯酸酯,新戊二醇二甲基丙烯酸酯,聚丙二醇二甲基丙烯酸酯,2,2'-双[4-(甲基丙烯酰氧基-二乙基)苯基]丙烷,2,2'-双[4-(甲基丙烯酰氧基-多乙氧基)苯基]丙烷,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯,二乙烯基苯,二乙烯基萘,以及二乙烯基醚。

在本发明中,与苯乙烯单体一起,任何上述单官能可聚合单体可单独或以两种或多种混合物使用,也可与任何单官能可聚合单体和多官能可聚合单体结合使用。多官能可聚合单体也可用作交联剂。

作为当聚合可聚合单体时使用的聚合引发剂,可以使用油性引发剂和/或水溶性引发剂。例如,水溶性引发剂可包括偶氮化合物,例如2,2'-(偶氮二异丁腈),2,2'-(偶氮双(2,4-二甲基戊腈)),1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)和2,2'-偶氮双-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈;以及过氧化物类引发剂,例如乙酰环己基磺酰过氧化物,二异丙基过氧碳酸酯,癸酰过氧化物,月桂酰过氧化物,硬脂酰过氧化物,丙酰过氧化物,乙酰过氧化物,叔丁基过氧-2-乙烯己酸酯,苯甲酰过氧化物,叔丁基过氧异丁酸酯,环己酮过氧化物,甲乙酮过氧化物,过氧化二枯基,叔丁基氢过氧化物,二叔丁基氢过氧化物以及氢过氧化枯烯。

水溶性引发剂可包括过硫酸铵,过硫酸钾,2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁腈)盐酸盐,2,2'-偶氮双(2-氨基二丙烷)盐酸盐,偶氮双(异丁腈)盐酸盐,2,2'-偶氮二异丁腈磺酸钠,以及硫酸亚铁或过氧化氢。

在本发明中,为了控制可聚合单体的聚合度,可进一步加入链转移剂,聚合引发剂或类似物。

就生产本发明的调色剂的方法而言,特别优选悬浮聚合,后者可均匀控制调色剂颗粒的形状,易于形成具有35%或以下数目变化系数的窄粒径分布的调色剂颗粒,而且容易形成3—8 μm 小粒径(重均粒径)的调色剂颗粒。在本发明中还优选接种聚合,其中一旦得到聚合物颗粒,在其上进一步吸附单体,之后加聚合引发剂进行聚合。在这种接种聚合中,也可以将极性聚合物分散或溶解在要吸附的单体中。当采用悬浮聚合作为生产调色剂的方法时,可利用下述生产方法直接生产调色剂颗粒。包括可聚合单体且其中加有蜡之类的低软化点物质,以及加有聚合引发剂、交联剂和其它添加剂并利用均化器、超声波分散机或类似装置均匀溶解或分散得到的单体组合物借助于常用搅拌器、均混器、均化器或类似装置分散在含有分散稳定剂的含水介质中。最好在控制搅拌速度和时间的同时进行造粒,以便单体组合物微滴具有所需的调色剂粒径。造粒后,以某一程度进行搅拌,以便维持颗粒状态和防止颗粒沉降(因分散稳定剂的作用)。聚合可在40 $^{\circ}\text{C}$ 或以上的温度进行,通常50—90 $^{\circ}\text{C}$,优选55—85 $^{\circ}\text{C}$ 。在聚合反应的后半部分,可提高温度,而且在反应的后半部分或反应完毕后,也可通过蒸发除含水介质,以便除去未反应的可聚合单体、付产物以及在调色剂像固像时可能产生气味的物质等等。反应完毕,用洗涤和过滤,然后干燥的方法收集形成的调色剂颗粒。

在悬浮聚合中,水最好用作分散介质,其用量以100重量份的单体组合物计通常为300—3000重量份。作为所用的分散稳定剂,它可以包括以下无机化合物,例如磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、偏硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、二氧化硅和氧化铝。也可以使用有机化合物,例

如聚乙烯基醇、明胶、甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素钠盐、淀粉、等等。以100重量份的可聚合单体计,任何这些分散稳定剂的优选用量为0.2—2.0重量份。

作为这些分散稳定剂而言,那些市售品可原样使用。为了获得具有细小均匀的粒径的分散颗粒,也可以在高速搅拌的分散介质中形成无机化合物。例如,在磷酸三钙的情况下,可以在高速搅拌下混合磷酸钠水溶液和氯化钠水溶液,从而获得优选用于悬浮聚合的分散稳定剂。为使这些分散稳定剂颗粒更细小,可以结合使用0.001—0.1wt. %表面活性剂。具体而言,可以使用市售的非离子、阴离子或阳离子表面活性剂。例如优选使用十二烷基硫酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钾和油酸钙。

含水介质优选具有6.8—11的pH,以使聚酯树脂更好地限定在可聚合单体组合物颗粒的表面上。

在形成调色剂颗粒的方法的最终步骤或在形成聚酯树脂之后进行的、使用水溶性聚合引发剂(优选过硫酸钠或过硫酸铵)改性调色剂颗粒表面的处理之中,以100重量份调色剂计,水溶性聚合引发剂的优选用量为0.005—5重量份,更优选0.01—5重量份。

使用水溶性聚合引发剂表面处理调色剂颗粒可在50—90℃的温度进行60—600分钟。

本发明的调色剂优选形状因子SF-1为100—150、更优选100—125的调色剂。

在本发明中,表示形状因子的SF-1是通过随机取100个调色剂颗粒,使用例如FE-SEM(S-800;Hitachi Ltd.产的扫描电镜)

放大 500 倍,将其图像信息引入图像分析仪(LUZEX-III; Nikore 公司产)通过界面进行分析,并按照以下表达式计算获得的数值。获得的数值定义为形状因子 $SF-1$ 。

形状因子 $SF-1 = (MXLNG)^2 / AREA \times \pi / 4 \times 100$, 其中 $MXLNG$ 代表调色剂颗粒的绝对最大长度, $AREA$ 代表调色剂颗粒的投影面积。

形状因子 $SF-1$ 表征调色剂颗粒的球形度。

调色剂形状因子 $SF-1$ 大于 150 的调色剂比球形更为无定形(无形状),由此可以看出转印效率下降。

改进调色剂各种性能用的添加剂,从它们的耐久性看,优选具有不大于 $1/3$ 调色剂颗粒的体均直径的粒径。添加剂的这种粒径意指使用电镜观察调色剂颗粒表面测得的平均粒径。作为这些用于赋予不同特性的添加剂,例如使用以下物质。

就提供流动性试剂而言,可以使用金属氧化物,如氧化硅、氧化铝和氧化钛,炭黑以及氟化碳。这些试剂更优选进行疏水性处理。

就磨料而言,可以使用金属氧化物,例如氧化铈、氧化铝、氧化镁和氧化铬,氮化物,例如氮化硅,碳化物,例如碳化硅,以及金属盐,例如钛酸铈、硫酸钙、硫酸钡和硫酸钙。

就润滑剂而言,可以使用氟树脂粉,例如 1,1-二氟乙烯和聚四氟乙烯,以及脂肪酸金属盐,例如硬脂酸锌和硬脂酸钙。

就电荷控制颗粒而言,可以使用金属氧化物,例如氧化锡、氧化钛、氧化锌、氧化硅和氧化铝,以及炭黑。

以 100 重量份的调色剂颗粒计,任何这些添加剂的用量为 0.05—10 重量份,优选 0.1—5 重量份。这些添加剂可单独使用,也可与

其中一些混合使用。

从显影性看,本发明的调色剂可分别具有 1—30% 的附聚度,更优选 2—20%。

调色剂的附聚度是可进行调节的一个指数;当其值小时,调色剂具有高的流动性,而其值大时,调色剂具有较低的流动性。

调色剂的附聚度是由后面的方法测定的。

调色剂以及构成调色剂的材料的各种特性是按以下方法测定的。

聚酯树脂的乙醇可溶物的萃取:

在配有搅拌器的容器中加入 5 重量份的粉碎成约 $150\mu\text{m}$ 或以下的聚酯树脂和 100 重量份的乙醇,然后在室温(约 25°C)搅拌 10 小时,而后过滤,得到乙醇溶液。由搅拌后聚酯树脂的失重测定聚酯树脂中乙醇可溶物含量。

同时,由乙醇溶液中蒸发乙醇来测定聚酯树脂的乙醇可溶物。将乙醇可溶物溶于 *THF*,并用于由 *GPC* 测定分子量。由于 *THF* 具有比乙醇更高的溶解度,乙醇可溶的物质充分溶于 *THF*。

聚酯树脂的酸值测定:

在 200—300ml *Erlenmeyer* 烧瓶中称入 2—10g 树脂样品,然后加入约 50ml 30:70 甲醇/甲苯混合溶剂溶解树脂。如果不能充分溶解的话,加少量丙酮。使用 0.1wt. % 溴百里酚蓝和酚红的混合试剂,在标准化的 *N/10* 氢氧化钾—醇溶液中进行滴定,并按照以下表达式由溶液的消耗计算酸值。

$$\text{酸值} = \text{KOH}(\text{ml 数}) \times N \times 56.1 / \text{样品重}$$

其中 *N* 代表 *N/10 KOH* 的倍数。

· 聚酯树脂的玻璃化转变点的测定:

按照 DSC(差示扫描量热计)测量方法测定聚酯树脂的玻璃化转变点。

在 DSC 测定中,根据测定原理,测定最好是利用高精度内部供热补偿型差示扫描量热计进行。例如,可以使用 Perkin Elmer 公司产的 DSC-7。

这种测定按照 ASTM D3418-82 进行。为进行测定,先将温度升高,然后下降以消除以前的热历程,之后,以 10°C/分钟的升温速度升高温度。

在出现吸热峰之前和之后获得的基线中点处的线和差示热曲线交汇点视为玻璃化转变点 T_g 。

在聚酯树脂中甲苯可溶物和甲苯不溶物的分离:

甲苯不溶物(wt. %)代表在调色剂颗粒的树脂组合中,在溶剂甲苯中不溶的超高分子量聚合物组分(即,基本上交联的聚合物)的重量比例。甲苯不溶物由以下方式测得的数值定义。

称出 0.5—10g(W_1 g)调色剂样品,然后放入圆筒形滤纸(例如,Toyo Roshi K. K. 售的 No. 86R)中并固定到 Soxhlet 萃取器上。使用 100—200ml 甲苯作为溶剂萃取 20 小时,利用该溶剂萃取出的可溶组分进行蒸发,然后于 100°C 真空干燥几小时。然后,称量甲苯可溶的树脂组分(W_2 g)。不为树脂组分的组分(例如调色剂中所含的颜料)重量表示为 W_3 g。由以下表达式确定甲苯不溶物。

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

树脂组合物的 THF 可溶物分子量分布测定:

在聚酯树脂的情况下,以下述方式制备用 GPC 测定的样品。

聚酯树脂放入四氢呋喃(*THF*)中,然后静置几小时,接着,充分摇动以使树脂与 *THF* 混合完好(直至不见结合的聚酯存在为止),混合物再静置至少 12 小时。这里,处于 *THF* 中的时间控制在至少 24 小时。之后,使混合物通过样品处理滤器(例如,可用 *Toso Co., Ltd* 售的 *MYSHORI DISK H-25-5*, 或 *German Science Japan, Ltd* 售的 *EKICRODISC25CR*)。获得的溶液用作 *GPC* 用的样品。聚酯树脂的浓度控制在 $0.5-5\text{mg/ml}$ (树脂组分)。

在粘接剂树脂的情况下,由调色剂的甲苯萃取液蒸发甲苯,得到的固体物与氯仿混合获得氯仿分散体。过滤氯仿分散体以分离成氯仿不溶固体物和氯仿溶液的滤液。从滤液中蒸发氯仿,得到的固体物与 *THF* 混合,以与聚酯树脂情况的相同方式制备用于 *GPC* 测量的样品。

以下述方式测定由 *GPC* 测定的聚酯树脂的 *THF* 可溶物和粘接剂树脂的 *THF* 可溶物的分子量和分子量分布。

在 40°C 加热箱中稳定凝胶柱。向保持在此温度的柱子中以每分钟 1ml 的流速流入 *THF* 溶剂,并往里注入约 $100\mu\text{l}$ 的 *THF* 样品液以进行测定。在测定样品的分子量中,由使用几种单分散聚苯乙烯标准样品制得的校正曲线的对数值和点数之间的关系计算样品的分子量分布。作为制备校正曲线用的标准聚苯乙烯样品,适宜使用由 *Showa Denko K. K.* 或 *Toso Co., Ltd.* 出售的分子量 $100-1,000,000$ 的样品,而且适宜使用至少约 10 个标准聚苯乙烯样品。*RI*(折光指数)监测器用作监测器。凝胶柱应与多个市售的聚苯乙烯凝胶柱结合使用。例如,它们最好包括由 *Showa Denko K. K.* 出售的 *Shoder GPC KF-801, KF-802, KF-803, KF-804, KF-805, KF-806,*

KF-807 和 KF-800P 的组合物;或由 *Toso Co., Ltd* 出售的 TSK 凝胶 TSKgel G1000H (H_{XL}), G2000H (H_{XL}), G3000H (H_{XL}), G4000H (H_{XL}), G5000H (H_{XL}), G6000H (H_{XL}), G7000H (H_{XL}) 和 TSK 保护柱的组合物。

具体地说,优选通过连接 A-801, A-802, A-803, A-804, A-805, A-806 和 A-807 (*Showa Denko K. K.* 售)构成的柱子。

释放剂的分子量分布测定:

在以下条件下采用 GPC 测定释放剂的平均分子量和分子量分布。

GPC 测定条件

设备:GPC-150C (*Waters Co.*)

柱:GMH-HT30cm, 双柱 (*Toso Co., Ltd* 售)

温度:135°C

溶剂:邻二氯苯(加入 0.1% *ionol*)

流速:1.0ml/分钟

样品:注入 0.4ml 0.15% 样品

在以上条件下测定分子量。使用由单分散聚苯乙烯标准样品制得的分子量校正曲线计算样品的分子量。进一步计算该计算值以按照由 *Mark-Houwink* 粘度方程得到的转化表达式转化成用聚乙烯表示的数值。

调色剂粒径分布的测定:

用 *Coulter* 计数 *Model TA-II* 或 *Coulter Multisizer* (*Coulter Electronics, Inc.* 产)作为测定装置。作为电解液,使用最纯的氯化钠制备 1% *NaCl* 水溶液。例如,可以使用 *ISOTON R-II* (商品名,

Coulter Multisizer, *Coulter Scientific Japan Co.*, 产)。对于测定来说,将 0.1—5ml 作为分散剂的表面活性剂、优选烷基苯磺酸盐加入到 100—150ml 上述电解水溶液中,里面加入 2—20mg 被测样品。将其中已悬浮了样品的电解液在超声波分散机中分散约 1 分钟—约 3 分钟。通过借助于 *Coulter Multisizer*, 使用 100 μm 孔径的孔眼测定调色剂颗粒的体积和数目来计算调色剂的体积分布和数目分布。然后,测定由调色剂颗粒的体积分布确定的基于重量的重均粒径(D_i : 各通孔的中间值用作各通孔的代表值)。

就通孔而言,使用 13 个通孔。它们是: 2.00—2.52 μm , 2.52—3.17 μm , 3.17—4.00 μm , 4.00—5.04 μm , 5.04—6.35 μm , 6.35—8.00 μm , 8.00—10.08 μm , 10.08—12.70 μm , 12.70—16.00 μm , 16.00—20.20 μm , 20.20—25.40 μm , 25.40—32.00 μm , 和 32.00—40.30 μm 。

调色剂数目变化系数的测定:

按照以下表达式计算调色剂数目分布中变化系数 A 。

$$\text{变化系数 } A = [S/D_1] \times 100$$

其中 S 代表调色剂颗粒数目分布中标准偏差值, D_1 代表调色剂颗粒的数均粒径(μm)。

调色剂附聚度的测定:

使用振动筛—*Powder Tester* (*Hosokawa Micron Corporation* 产), 以筛目尺寸顺序, 即从底部开始 400 目、200 目和 100 目筛的顺序设置 400 目、200 目和 100 目筛, 因此 100 目筛在最上。

在以此设置的筛的 100 目筛上放入样品, 将振动基座上施加的输入电压控制在 15V, 其中振动基座的振幅调节到 60—90 μm , 并使

筛振动约 25 秒。然后,测定各筛上剩下的样品重量以按照以下表达式计算附聚度。

$$\begin{aligned} \text{附聚度}(\%) &= \frac{100 \text{ 目筛上的样品重}}{5\text{g}} \times 100 \\ &+ \frac{200 \text{ 目筛上的样品重}}{5\text{g}} \times 100 \times 0.6 \\ &+ \frac{400 \text{ 目筛上的样品重}}{5\text{g}} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

调色剂抗粘附性试验:

将约 10g 调色剂放在 100cc 聚乙烯杯中,于 50℃ 静置 3 天。之后,目测其状态。

A: 未见聚集体。

B: 可见聚集体,但易崩解。

C: 可见聚集体,但振动时崩解。

D: 用手指可拿住聚集体,且不易崩解。(如后面表 2 中“抗粘附”一项所示)。

环境中调色剂的电荷量的测定:

为了测定环境电荷量,将调色剂和载体在各环境下静置过夜,然后以下述方式测定电荷量。

例如,在高温/高湿(30℃/80%RH)和低温/低湿(15℃/10%RH)环境下,通过放气法测定调色剂的摩擦带电量。

图 1 示出测定调色剂摩擦带电量用的装置。首先,将 1:19(重量比)的调色剂和载体的混合物(在该调色剂上要测定摩擦带电量)放入 50—100ml 的聚乙烯瓶并手摇 5—10 分钟。然后,将约 0.5—1.5g 的混合物(显影剂)放入底部有 500 目筛 103 的测量金属容器 102 中,并将容器盖上金属板 104。称出此时测量金属容器 102 的总重,

并以 $W_1(g)$ 表示。接着,在空吸装置 101(由绝缘材料制成,至少部分与测量容器 102 接触)中,从空吸开孔 107 吸入空气,操作空气流动控制阀 106 以将由真空指示器 105 指示的压力控制在 250mmAq 。在此情况下,充分进行空吸,优选进行 2 分钟,以通过空吸除去调色剂。此时,由电位计 109 指示的电压表示为 V (伏)。这里,数字 108 代表电容器,其容量表示为 $C(\mu F)$ 。还称出空吸完毕后测量容器的总重,表示为 $W_2(g)$ 。由以下表达式所示,计算调色剂的摩擦带电量 (mC/kg)。

$$\text{调色剂的摩擦带电量}(\text{mC/g}) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

显影套筒上的调色剂摩擦带电量的测定:

按照空吸型法拉第仪器法测定显影套筒上的调色剂摩擦带电量。

在此法中,仪器的外圆筒压在显影套筒表面,且显影套筒上特定区域中的调色剂通过内圆筒的过滤器上空吸进行收集,以便由滤器的增重计算出盒内吸入的调色剂重量。同时,通过测定与外界电屏蔽的内圆筒中积累的电荷量来确定显影套筒上的调色剂的摩擦带电量。

释放剂的 DSC 吸热峰的测定:

按照 ASTM D3418-82 测定,使用差示热分析仪(DSC 测量装置)DSC-7 (Perkin Elmer Co., 产)。被测样品在 2-10mg 内准确称重。将该样品放入铝制盘中,空盘作对照。在常温/常湿的环境下,在 $30-160^\circ\text{C}$ 测量温度范围内,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温速度进行测定。主吸热峰的半峰宽指的是在主吸热峰高度 $1/2$ 的位置吸热曲线的温度宽度。

下面,参照图 4 说明本发明的青色调色剂、洋红色调色剂、黄色调色剂和/或黑色调色剂用的多色或全色成像装置的具体例子。

图 4 是利用电子照相法能形成单色像、多色像和全色像的成像设备(复印机或打印机)的横截面示意图。它使用了中等电阻弹性辊 5 作为中间转印元件,转印带 10 作为辅助接触转印装置。

参考数字 1 代表旋转鼓型电子照相光敏元件(以下称作“光敏元件”),即,一种重复使用的载像元件,它以箭头所示的顺时针方向以给定周速(工艺速率)转动。光敏元件 1 可以是具有由 $\alpha\text{-Se}$, CdS , ZnO_2 , OPC 或 $\alpha\text{-Si}$ 制成的光导绝缘层的光敏鼓或光敏带。

优选使用的光敏元件 1 是具有无定形硅光敏层或有机光敏层的光敏元件。

有机光敏层为单层型,其中光敏层在同一层中含有电荷产生材料和电荷迁移材料;或为由电荷迁移层和电荷产生层构成的功能分离型光敏层。包括导电基体且上面顺序层置电荷产生层和电荷迁移层的多层型光敏层是一个优选的例子。

有机光敏层用的粘接剂树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂或丙烯酸系树脂具有特别好的转印性和清洁性,不大可能造成不合规定的清洁、调色剂熔融粘附到光敏元件上以及外用添加剂成膜。

充电步骤具有利用了电晕充电组件且与光敏元件 1 不接触的系统,或利用了辊子或类似物的接触型系统。可以使用上述任意一种系统。优选使用如图 4 所示的接触型系统,以便能有效和均匀充电、使系统简化和使臭氧出现的更少。

充电辊 2 是基本上由芯轴 2b 和形成芯轴外围层的导体弹性层 2a 构成的。充电辊 2 与光敏元件 1 的表面加压接触,并随着光敏元

件 1 的旋转而转动。

当使用充电辊时,充电方法最好在以下条件下进行:辊接触压力 5—500g/cm,AC 电压为 0.5 到 5KV_{pp},AC 频率为 50Hz—5kHz,且当 AC 电压叠加到 DC 电压上时 DC 电压加减 0.2—加减 1.5kV,当使用 DC 电压时 DC 电压为加减 0.2—加减 5kV。

作为充电辊以外的充电装置,有一种方法利用了充电刮板,还有一种方法利用了导电刷。

作为接触充电装置的充电辊和充电刮板最好由导电橡胶制成,其表面上可设置防粘层。这种防粘层是由尼龙树脂、PVDF(聚偏氟乙烯)或 PVDC(聚偏氯乙烯)制成,可以使用它们中的任何一种。

光敏元件 1 在其旋转过程中借助于初次充电辊 2 被均匀充电到规定的极性和电位,随后通过成像曝光装置(未示出)(例如,用于彩色分离和彩色原像成像的光学曝光系统,或使用激光扫描仪的扫描曝光系统,其中激光扫描仪输出按照成像的时间—顺序电数字载波信号调制的激光束)进行成像曝光,从而形成的静电像相应于意向第一色组分像(例如,青色组分像)。

之后,由此形成的静电像在第一显影组件 4—1(青色显影组件)中由第一色青色调色剂显影。显影组件 4—1 是一工艺单元,能从成像装置的主体上卸下。显影组件 4—1 的放大示意图示于图 5。

在图 5 中,参考数字 22 代表组件外壳。在组件外壳 22 内,设置了起着调色剂载带元件作用的显影套筒 16,后者反向配置到沿该图所示箭头方向旋转的光敏元件 1 上,并用调色剂显影光敏元件 1 上的静电像,从而形成调色剂像。如图中所示,显影套筒 16 可旋转地如此横放,使其周长右侧一半位于组装到壳 22 内,左侧一半暴露在

组装外壳的 22 外。显影套筒 16 与光敏元件 1 之间有一小的间隙。显影套筒 16 按箭头 b 所示方向旋转,与光敏元件 1 的旋转方向 a 相反。

显影套筒 16 并不限于如图所示的圆筒形显像套筒,它还可以呈被旋转驱动的循环带的形式。可使用导电橡胶辊。

组装外壳 22 内装有弹性刮板 19,它位于显像套筒 16 的上部,为弹性调色剂厚度控制元件。调色剂涂辊 18 位于显影套筒 16 旋转方向的上流。弹性辊可用作调色剂层厚度的弹性控制元件。

弹性刮板 19 斜放在朝向显影套筒 16 旋转方向上流侧的下游,并与显影套筒 16 的上部圆周逆向接触。

调色剂涂辊 18 在与光敏元件 1 相对的另一侧与显影套筒 16 接触,并且是可旋转支撑的。

在如上述组成的显影组装件 4-1 中,调色剂涂辊 18 沿箭头 C 方向旋转并载带青色调色剂 20,调色剂涂辊 18 旋转时将调色剂带到显影套筒 16 附近。载带在调色剂涂辊 18 上的青色调色剂 20 在显影套筒 16 与调色剂涂辊 18 接触区域与显影套筒 16 的表面摩擦,使得该调色剂粘附到显影套筒 16 的表面上。

随着显影套筒 16 的旋转,粘附在显影套筒 16 表面上的青色调色剂 20 进入弹性刮板 19 与显影套筒 16 的接触区域,并且在经过此处时与显影套筒 16 和弹性刮板 19 的表面发生摩擦,使得调色剂带上足够的摩擦电荷。

如此摩擦带电的青色调色剂通过弹性挡板 19 和显影套筒 16 的接触区域,在显影套筒 16 上形成一薄层青色调色剂 20,并被传输到套筒与光敏元件 1 之间形成的显影区域。采用偏压施加装置 17 向

显影套筒 16 上施加由交流电和直流电叠加形成的显影偏压,这样,载带在显影套筒 16 上的青色调色剂 20 对应于静电像被转移到光敏元件 1 上,从而形成调色剂像。

在显影套筒 16 旋转时,未在显影区域转移到光敏元件 1 上并保留在显影套筒 16 上的青色调色剂 20 被收集到显影套筒 16 下部的组装外壳 22 中。

在调色剂涂辊 18 与显影套筒 16 的接触区域,收集的青色调色剂 20 被调色剂涂辊 18 从显影套筒 16 的表面刮去。同时,在调色剂涂辊 18 旋转时,青色调色剂 20 被重新加到显影套筒 16 上,并且这些新的青色调色剂又被传输到显影套筒 16 与弹性刮板 19 的接触区域。

同时,大部分被刮下来的青色调色剂 20 与留在组件外壳 22 内的调色剂 20 相互混合,此间被刮下来的调色剂的摩擦电荷被分散。远离调色剂涂辊 18 的调色剂被搅拌装置 21 连续加到调色剂涂辊 18 上。

在如上所述的非磁性单组分显像方法中,本发明调色剂具有良好显影性能和多张操作性能。

作为显影套筒 16,优选使用由金属或合金如铝或不锈钢制成的导电圆筒。此外,导电圆筒可由具有足够机械强度和导电性的树脂组合物制成。显影套筒 16 还可以是由金属或合金制成,并且其表面具有树脂组合物涂层(其中分散有导电细粉)的圆筒。

在该涂层中,使用含有导电细粉的树脂材料。导电细粉在 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下压制后的电阻优选为 $0.5\Omega \cdot \text{cm}$ 或更小。

导电细粉优选细碳粉、细碳粉与石墨晶体的混合物以及石墨

晶体。导电细粉的粒径优选为 $0.005-10\mu\text{m}$ 。

树脂材料包括：热塑性树脂，如苯乙烯树脂、乙烯基树脂、聚醚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、纤维素树脂和丙烯酸系树脂；热固性或可光固化树脂，如环氧树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、聚氨酯树脂、脲树脂、硅氧烷树脂和聚酰亚胺树脂。特别是，更优选具有释放性能的树脂（如硅氧烷树脂和氟树脂）以及具有优异机械性能的树脂，如聚醚砜、聚碳酸酯、聚苯氧醚、聚酰胺、酚醛树脂、聚酯、聚氨酯和苯乙烯树脂。特别优选丙烯酸系树脂或酚醛树脂。

基于 10 重量份树脂组分，导电细粉的优选用量为 3—20 重量份。

组合使用细碳粉和石墨粉时，基于 10 重量份石墨粉，细碳粉的用量优选为 1—50 重量份。

分散有导电细粉的树脂涂层的体积电阻优选为 $10^{-6}-10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 。

洋红显影组件 4—2、黄色显影组件 4—3 和黑色显影组件 4—4 也是非磁性单组分显影体系，具有与黄色显影组件 4—1 相同的结构。

如果需要的话，只有黑色显影组件可以是使用绝缘磁性调色剂的磁性单组分显影体系。

中间转印元件 5 以与光敏元件 1 相同的圆周速度按箭头方向旋转。

在通过光敏元件 1 与中间转印元件 5 之间的缘隙区域时，在光敏元件 1 上形成和载带的第一色青色调色剂影像借助于施加于中间

转印元件5的初级转印偏压6形成的静电场和压力被立即转印到中间转印元件5的圆周上。该步骤以后被称为初级转印。中间转印元件5可以为鼓或者循环带。

随后,第二色洋红色调色剂影像、第三色黄色调色剂像和第四色黑色调色剂影像被依次叠加转印到中间转印元件5的表面上,形成对应于目标彩色影像的合成色调色剂像。

编号10表示转印带,它平行于中间转印元件5的旋转轴放置,并在其下方与其接触。转印带10由偏压辊11和拉紧辊12支撑,并通过二级偏压源23向偏压辊11施加所希望的二级转印偏压。拉紧辊12接地。

用于将第1—4色调色剂影像从光敏元件1连续叠加转印到中间转印元件5上初级转印偏压由极性与调色剂的相反的偏压源施加。

第1—4色调色剂影像从光敏元件1连续叠加转印到中间转印元件5上的过程中,转印带10和中间转印元件清洁辊7设定为可与中间转印元件5分离。

为了将叠加转印到中间转印元件5上的合成色调色剂影像转印到转印介质P上,使转印带10与中间转印元件5接触,同时,从进纸盒(未示出)通过辊13和预传输导轨24将转印介质P在给定时间内送到中间转印元件5和转印带10之间的接触缘隙。同时由偏压源23向偏压辊11施加二级偏压。通过施加二级偏压,合成色调色剂像从中间转印元件5转印到转印介质P上。该步骤下文被称作二级转印。二级转印也可以使用被施加偏压的转印辊来进行。

已被转印上全色调色剂像的转印介质P被导入具有加热辊14

和加压辊 15 的热压固像组件 25 并在此被加热和固定。使用本发明调色剂时,即使未向加热辊 14 上施加防污损剂,也可以将调色剂影像固像而又不会引起污损。

中间转印元件 5 由管状导电芯轴 5b 和在其圆周上形成的中间电阻弹性材料层 5a 组成。芯轴 5b 可以是其上带有导电涂层的塑料管。

中间电阻弹性材料层 5a 是由弹性材料制成的固体或发泡材料层,如硅氧烷橡胶、Teflon 橡胶、氯丁二烯橡胶、聚酯橡胶或 EPDM (乙烯-丙烯-二烯三元共聚物),其中混入和分散赋予导电性的试剂如炭黑、氧化锌或碳化硅,以将介质电阻的电导率(体积电阻)调到 $10^5-10^{11}\Omega \cdot cm$ 。

如需要,调色剂影像转印到转印介质上之后,用可拆卸的清洁装置将中间转印元件 5 的表面清洗。调色剂存在于中间转印元件 5 上时,清洁装置与中间转印元件的表面分开,使调色剂影像不受影响。

例如,在从光敏元件 1 初级转印到中间转印元件 5 上的同时,通过将二级转印后留在中间转印元件 5 上的调色剂反相转印,将其返回到光敏元件 1 上,并用光敏元件 1 的清洁器收集,将中间转印元件 5 清洗。

下面将描述它的机理。借助于通过施加到偏压辊 11 上的二级转印偏压形成的强电场,在中间转印元件 5 上形成的调色剂影像被转印到由转印带送入的转印介质 P 上,二级转印偏压的极性与调色剂影像的电荷极性(负极性)相反。

在此阶段,在二级转印后未转移到转印介质 P 上仍留在中间转印元件 5 上的绝大部分调色剂被充以与正常电荷极性(负极性)相反

的极性(正极性)。

但是,这并不意味着二级转印的残余调色剂全部变成正极性。还存在部分被中和的不带电荷的调色剂和保持负极性的调色剂。

在二级转印位置之后和初级转印位置之前,装置一个充电装置,用于将已被中和未带电荷和仍保持为负极性的部分调色剂转化为正极性。

因此,几乎所有二级转印的残余调色剂可被返回到光敏元件1上。

当在将光敏元件1上形成的调色剂像初级转印到中间转印元件5上的同时将二级转印的残余调色剂反相转移到光敏元件1上时,在中间转印元件5上充以相反极性的二级转印的残余调色剂和参与初级转印的正常调色剂在光敏元件1和中间转印元件5之间的缘隙区域几乎不会被电中和,因此,反相充电的调色剂和正常充电的调色剂分别被转移到光敏元件1和中间转印元件5上。

这是因为,通过降低初级转印偏压,使在初级转印缘隙从光敏元件1到中间转印元件5的电场变弱,以防止在该缘隙区域放电,从而防止调色剂极性在该缘隙区域改变。

此外,由于可摩擦带电的调色剂具有电绝缘性,在短时间内,极性相反的调色剂不会互相中和它们的电荷,使得极性即不会改变也不会中和。

因而,在中间转印元件5上充以正极性的二级转印的残余调色剂被转移到光敏元件1上,在光敏元件1上充以负极性的调色剂像被转移到中间转印元件5上,两者互不影响。

根据用于开始成像的1次信号,在1张转印介质P上成像时,

二级转印后留在中间转印元件 5 的调色剂被反向转移到光敏元件 1 上, 不会在二级转印后将调色剂像从光敏元件 1 转印到中间转印元件 5 上。

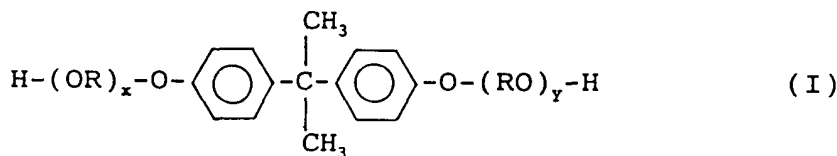
在该实施方案中, 作为给二级转印后中间转印元件 5 上残留的调色剂充电的充电装置, 使用接触型充电装置, 更具体地说, 使用具有多层的弹性辊作为中间转印元件的清洁辊。

下面用实施例更详细地描述本发明。

聚酯树脂合成实施例 1

间苯二甲酸 48mol%

下式表示的醚化双酚 A 52mol%



(式中, R 表示亚丙基, $x+y$ 为约 2)

向装有温度计、搅拌器、回流冷凝器和氮气加入管的四颈烧瓶中, 加入上述二元酸和二元醇及催化量的氧化二丁基锡。在向烧瓶中通入氮气的同时, 将烧瓶逐渐加热, 升温到 150°C , 以进行二元酸与二元醇之间的缩聚反应。在缩聚反应的后一半时间, 温度升至 200°C , 在减压下继续进行缩聚反应, 制得表 1 中所示的聚酯树脂 No. 1。

聚酯树脂合成实施例 2—7

重复合成实施例 1 的操作, 但如表 1 所示改变合成条件和单体, 制备聚酯树脂 No. 2—7。

对比聚酯树脂合成实施例 1—5。

重复合成实施例 1 的操作,如表 1 所示制备对比聚酯树脂 No. 1—5。

表 1

聚酯树脂	二元酸	THF-可溶物			乙醇可溶物			Tg (°C)			
		Mw ₂	Mn ₂	Mw ₂ /Mn ₂	含量 (wt.%)	Mw ₃	Mn ₃		含量Mw ₂ /Mw ₃ (wt.%)	酸值 (mgKOH/g)	
No.1	IPA	11,000	5,200	2.1	100	2,000	1,100	5.0	10	70	
No.2	IPA	9,000	4,100	2.2	100	1,500	600	6.0	20	80	
No.3	IPA+	45,000	14,000	3.2	100	6,200	2,000	3.0	5	65	
	TPA										
No.4	IPA+	16,000	6,400	2.5	100	4,000	1,800	7.0	30	60	
	TPA										
No.5	IPA	21,000	8,000	2.6	100	2,300	1,000	2.0	15	70	
No.6	TPA	18,000	9,000	2.0	100	5,400	1,700	0.8	2	95	
No.7	TPA	7,500	3,300	2.3	100	1,000	550	13.0	37	50	
对比:											
No.1	TPA+	61,000	15,000	4.1	95	4,800	2,000	0.05	12.7	10	70
	FMA										
No.2	TPA	5,500	2,300	2.4	100	900	500	25.0	6.1	70	
No.3	TPA+	58,000	20,000	2.9	90	8,500	3,300	0.08	6.8	65	
	MLA										
No.4	TPA	3,400	1,900	1.8	100	800	500	34.0	4.3	55	
No.5	TPA	6,000	1,800	3.3	40	500	300	0.02	12.0	70	

IPA: 间苯二甲酸; TPA: 对苯二甲酸; FMA: 富马酸; MLA: 马来酸 BPD: 双酚衍生物

注:

聚酯树脂 No.3: 具有加入的三羟甲基丙烷作为醇成分的连接聚酯树脂

对比聚酯树脂 No.5: 具有加入的偏苯三酸酐作为酸成分的连接聚酯树脂

实施例 1

向装有高速搅拌机 TK 型均化器的 4 颈烧瓶中, 加入 910 重量份离子交换水和 450 重量份 0.1mol/升 Na_3PO_4 水溶液, 并在 12,000rpm 的搅拌下将该混合物加热至 65℃。然后逐渐加入 68 重量份 1.0mol/升 CaCl_2 水溶液, 制得含有难溶于水的分散稳定剂细粉 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、pH 为 9 的水分散介质。

随后, 用搅拌机将下列物质分散 3 小时:

苯乙烯单体	175 份
丙烯酸正丁酯单体	25 份
青色颜料(酞菁颜料, C. I. 颜料兰 15 : 3)	15 份
极性树脂(聚酸树脂 No. 1)	20 份
负电荷控制剂(二叔丁基水杨酸的铝化合物)	2 份
释放剂(酯蜡 No. 1; DSC 主峰: 73℃, 半峰宽: 3℃)	40 份
交联剂(二乙烯基苯)	0.2 份

均以重量计

然后加入 4 重量份聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈), 得到分散体。然后将该分散体加到上述水分散介质中, 在 12,000rpm 转数下粒化 12 分钟。然后, 用具有螺旋搅拌桨叶的搅拌机代替高速搅拌机, 在内温 65℃ 和 50rpm 下, 使悬浮聚合继续进行 5 小时。然后加入 2 重量份过硫酸钾, 以改性聚合物颗粒的表面, 然后升温至 85℃, 保持 5 小时。

悬浮聚合完成后, 将淤浆冷却, 加入盐酸稀释以使磷酸钙溶解。

过滤分离调色剂颗粒,进一步洗涤,然后干燥,得到重均粒径为 $6\mu\text{m}$ 和数目变化系数为27%的青色调色剂颗粒。

将100重量份如此得到的青色调色剂颗粒与2重量份已进行疏水性处理的氧化钛细粉混合,得到具有良好流动性的青色调色剂No. 1。基于100重量份苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物,它含有7.5重量份的酞菁颜料、10重量份的聚酯树脂、1重量份铝化合物和20重量份酯蜡。

用显微镜观察调色剂颗粒的横截面证明,酯蜡被很好地包夹于苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物和聚酯树脂中。由于聚酯树脂No. 1中的乙醇可溶物可简单地将青色调色剂颗粒置于乙醇中而从青色调色剂颗粒中提取,并且苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物基本不溶于乙醇中,证实聚酯树脂位于青色调色剂颗粒的最外表面。

青色调色剂No. 1的物理性能示于表2。

将青色调色剂No. 1放入图5所示的操作单元即显像组件4-1中,然后装于图4所示的成像装置上,在常温/常湿($23^{\circ}\text{C}/60\%RH$)环境中进行单色复印。即使在6000张的复印试验中,得到的固定的青色像质量良好,无灰雾现象,像密度高。即使在复印6000张以后,未发现调色剂熔粘到调色剂涂辊18、显影套筒16或弹性刮板上。此外,在无油固像时,即在固像辊14上未使用二甲基硅氧烷油的情况下进行固像时,未发生污损现象。

还测量了显影套筒16上的青色调色剂No. 1的摩擦带电量,它高达 -54mc/kg ,并且在操作过程中青色调色剂No. 1的摩擦电量波动小,保持稳定。

还在高温/高湿($30^{\circ}\text{C}/80\%RH$)和低温/低湿($15^{\circ}\text{C}/10\%RH$)

环境中进行复印试验。结果得到良好结果。

评价结果示于表 3—1 至 3—3 中。

如下述进行评价：

—图像密度—

使用 *Mcbeth Co.*，制造的 *Mcbeth* 反射密度计测量单色影像部分〔用光泽计(“*PG-3D*”), *Nippon Hasshoku Kogyo K. K.*)测量的光泽为 25—35〕的图像密度。

—灰雾—

使用“*REFLECTOMETER MODEL TC-6DS*”(*Tokyo Den-shoku* 有限公司 *K.*)测量灰雾现象。用琥珀滤光器测量着色调色剂像。根据下述方程计算灰雾。较小的值表示灰雾现象较轻。

灰雾(反射率)(%) = [标准纸的反射率(%)] - [试样非图像部分的反射率(%)]

—图像初始温度和高温无污损温度。

将热压图像组件的加热辊 14 和具有氟树脂表面层的加压辊 15 设定在 100℃—100℃ 的温度范围内, 间隔为 5℃, 并在每一温度下进行图像。用 *Silbon* 纸在 50g/cm² 的负荷下摩擦得到的固定图像, 摩擦后图像密度降低的百分数小于 10% 时的温度计为图像初始温度。

逐渐提高图像温度时, 未发生污损现象的最高温度计为高温无污损温度。

—多张复印时显影组件的性能评价—

在多张复印过程中, 发生由显影组件引起的污损图像时, 停止操作, 肉眼观察调色剂涂辊表面、显影套筒表面和弹性刮板表面的沾污程度和调色剂的熔粘状况。

在多张复印过程中,未发现污损图像时,在多张复印后肉眼观察调色剂涂辊表面、显影套筒表面和弹性刮板表面的污损程度和调色剂的熔粘状况。

A:基本无沾污和无熔粘

B:有沾污和熔粘,但没有明显的污损图像

C:沾污和熔粘严重,使图像污损。

—透明度—

相对于单位面积的调色剂量,测量在 OHP 纸上形成的固定图像的透光率,使用在单位面积的调色剂重量为 $0.70\text{mg}/\text{cm}^2$ 测得的透光率值来评价透明度。按下述方式测量透光率。

使用 Shimadzu Automatic Spectrophotometer UV2200 (Shimadzu Corporation 制造) 测量透光率。以单独 OPH 薄膜的透光率为 100%, 在下列最大波长处测量透光率:

洋红调色剂:550nm

青色调色剂:410nm; 和

黄色调色剂:650nm。

实施例 2—7

按照与实施例 1 相同的方式制备青色调色剂 2—7, 但分别使用聚酯树脂 2—7。表 2 示出了青色调色剂 2—7 的物理性能。

随后,按照与实施例 1 相同的方式评价青色调色剂 2—7。表 3—1 至 3—3 示出了评价结果。

对比例 1—5

按照与实施例 1 相同的方式制备对比青色调色剂 1—5, 但分别使用对比聚酯树脂 1—5。表 2 示出了对比青色调色剂 1—5 的物理

性能。

随后,按照与实施例1相同的方式评价对比青色调色剂1—5。
表3—1至3—3示出了评价结果。

对比例6—10

按照与实施例1相同的方式制备对比青色调色剂6—10,但使用对比聚酯树脂1—5,并且青色调色剂颗粒的表面未用含水介质中的过硫酸钾处理。表2给出了对比青色调色剂6—10的物理性能。

随后,按照与实施例1相同的方式评价对比青色调色剂6—10。
表3—1至3—3示出了评价结果。

对比例8—13

按照与实施例1相同的方式制备对比青色调色剂8—13,但分别使用释放剂2—7。表2给出了青色调色剂8—13的物理性能。

随后,按照与实施例1相同的方式评价对比青色调色剂8—13。
表3—1至3—3示出了评价结果。

表 2

极性树脂 脂聚酯 树脂	平均 粒径 (μm)	数目变 化系数 (%)	SF-1	粘接剂树脂		甲苯不 溶物 (%)	调色剂 附聚程 度 (%)	抗粘结	摩擦带电量		
				Mw ₁	Mn ₂				N/N	H/H	L/L
实施例:											
1 No.1	6.0	27	108	180,000	3,000	7	5	A	-40	-35	-53
2 No.2	6.4	29	110	280,000	20,000	10	7	A	-38	-36	-54
3 No.3	6.8	28	104	210,000	25,000	14	13	A	-35	-28	-46
4 No.4	5.4	30	112	630,000	16,000	3	17	A	-43	-25	-48
5 No.5	7.3	26	120	160,000	23,000	12	6	A	-45	-32	-56
6 No.6	7.5	33	118	140,000	31,000	16	3	A	-30	-22	-41
7 No.7	7.8	31	127	190,000	18,000	18	22	B	-32	-24	-52
8 No.1	6.2	28	106	190,000	29,000	8	5	A	-41	-34	-55
9 No.1	6.4	27	105	200,000	21,000	11	8	A	-38	-31	-49
10 No.1	6.2	28	108	220,000	23,000	6	10	A	-42	-33	-47
11 No.1	6.3	31	103	260,000	15,000	2	27	B	-29	-20	-40
12 No.1	8.2	36	128	190,000	14,000	17	23	B	-26	-21	-38
13 No.1	7.9	39	127	180,000	14,500	19	21	B	-28	-24	-36
对比例:											
1 No.1	8.3	37	134	1,200,000	13,000	60	1	C	-23	-14	-31
2 No.2	8.5	41	136	100,000	31,000	3	35	C	-38	-18	-70
3 No.3	9.2	45	138	1,160,000	19,000	51	2	C	-24	-13	-31
4 No.4	8.7	48	141	200,000	21,000	6	31	D	-31	-16	-75
5 No.5	10.3	46	143	180,000	16,000	21	38	D	-28	-12	-40
6 No.1	8.3	36	133	1,200,000	13,000	61	1	C	-18	-7	-25
7 No.2	8.6	43	135	800,000	31,000	7	36	C	-19	-8	-28
8 No.3	9.3	44	139	1,160,000	19,000	48	2	C	-14	-9	-21
9 No.4	8.7	49	140	200,000	21,000	7	33	D	-20	-5	-30
10 No.5	10.5	45	142	180,000	16,000	22	35	D	-15	-6	-18

注: 摩擦带电量: 与硅氧烷树脂涂布的铁氧化载体(平均粒径: 50 μm)混合后的值

N/N: 常湿/常湿; H/H: 高温/高温; L/L: 低湿/低湿

表 3-1
在常温/常湿环境中

	图像密度		灰雾		显影套筒上调色剂的摩擦带电量		开始 (°C)	图像开始温度 (°C)	高温无透印温度 (°C)	透光率 (%)	显影组零件污染		
	开始	6,000 张	开始	6,000 张	开始	6,000 张					(1)	(2)	(3)
实施例:							----						
1	1.63	1.54	0.59	0.84	-54	-45	----	140	210	80	A	A	A
2	1.58	1.56	0.61	0.79	-48	-43	----	145	210	75	A	A	A
3	1.53	1.52	0.31	0.66	-45	-48	----	140	220	78	A	A	A
4	1.52	1.55	0.45	0.53	-47	-42	----	140	210	70	A	A	A
5	1.57	1.53	0.81	0.74	-40	-42	----	145	210	72	A	A	A
6	1.45	1.43	1.35	1.04	-28	-35	----	150	200	73	A	A	B
7	1.41	1.45	1.28	1.38	-24	-34	----	135	210	70	A	B	A
8	1.54	1.56	0.41	0.71	-46	-51	----	140	210	73	A	A	A
9	1.55	1.51	0.78	0.65	-41	-45	----	140	210	81	A	A	A
10	1.58	1.52	0.67	0.53	-52	-48	----	140	210	75	A	A	A
11	1.43	1.39	1.41	1.48	-23	-31	----	135	190	58	B	B	B
12	1.45	1.41	1.55	1.66	-25	-35	----	160	200	43	B	B	B
13	1.42	1.40	1.35	1.63	-26	-33	----	170	200	47	B	B	B
对比例:													
1	1.25	1.28	2.46	2.58	-18	-15		190	220	45	B	C	C
2	1.34	1.31	2.05	2.11	-19	-9		140	190	70	C	C	C
3	1.23	1.25	2.58	2.64	-15	-13		190	220	51	B	C	C
4	1.28	1.24	2.44	2.56	-18	-8		140	210	71	C	C	C
5	1.26	1.25	2.32	2.88	-17	-7		140	210	73	C	C	C
6	1.14	1.11	2.58	2.91	-13	-5		190	220	45	B	C	C
7	1.24	1.20	2.71	2.89	-10	-7		140	190	70	C	C	C
8	1.11	1.10	2.66	2.81	-12	-4		190	220	51	B	C	C
9	1.19	1.15	2.58	2.79	-11	-6		140	210	71	C	C	C
10	1.17	1.16	2.41	2.88	-9	-3		140	210	73	C	C	C

*1: 在 OHP 纸上的固定图像的; *2: 在多张复印操作中; (3): 弹性台板
(1): 调色剂涂辊; (2): 显影套筒

表 3-2
在低温/低湿环境中

	图像密度		灰雾		显影套筒上调色剂的摩擦带电量	
	开始阶段	复印 6000 张后	开始阶段	复印 6000 张后	开始阶段	复印 6000 张后
					(mC/kg)	(mC/kg)
实施例:						
1	1.48	1.44	1.13	1.21	-25	-28
2	1.43	1.46	1.21	1.31	-28	-21
3	1.45	1.44	1.38	1.45	-25	-23
4	1.42	1.40	1.41	1.40	-20	-20
5	1.47	1.44	1.51	1.61	-29	-21
6	1.35	1.25	1.87	1.94	-18	-14
7	1.38	1.34	1.94	1.89	-19	-16
8	1.41	1.41	1.22	1.31	-27	-24
9	1.43	1.44	1.34	1.51	-29	-23
10	1.45	1.40	1.48	1.53	-23	-22
11	1.32	1.21	1.87	2.05	-17	-10
12	1.30	1.22	1.91	2.15	-19	-13
13	1.31	1.26	1.79	2.00	-18	-12
对比例:						
1	1.15	1.11	2.23	2.94	-11	-10
2	1.17	1.12	2.56	2.84	-13	-11
3	1.13	1.10	2.32	2.81	-9	-8
4	1.16	1.12	2.41	2.73	-10	-9
5	1.15	1.09	2.54	2.65	-9	-9
6	1.01	0.95	3.11	3.51	-5	-5
7	1.09	0.99	3.24	3.68	-7	-6
8	1.04	0.97	3.56	3.94	-6	-3
9	1.03	0.96	3.14	3.61	-5	-4
10	1.05	0.90	3.81	3.97	-7	-5

表 3-3
在低温/低湿环境中

	图像密度		灰雾		显影套筒上调色剂的摩擦带电量	
	开始阶段	复印 6000 张后	开始阶段	复印 6000 张后	开始阶段	复印 6000 张后
实施例:					(mC/kg)	(mC/kg)
1	1.51	1.49	1.31	1.29	-51	-53
2	1.50	1.48	1.20	1.38	-49	-47
3	1.49	1.51	1.29	1.31	-47	-55
4	1.42	1.45	1.38	1.48	-42	-49
5	1.45	1.43	1.45	1.46	-41	-46
6	1.38	1.33	1.56	1.78	-35	-38
7	1.33	1.25	1.63	1.89	-56	-63
8	1.52	1.48	1.34	1.45	-46	-43
9	1.49	1.47	1.11	1.36	-42	-40
10	1.50	1.46	1.27	1.41	-45	-41
11	1.35	1.24	1.81	1.99	-23	-30
12	1.33	1.25	1.79	1.87	-24	-31
13	1.34	1.22	1.91	2.00	-22	-35
对比例:						
1	1.16	1.11	2.34	2.81	-23	-21
2	1.17	1.03	2.33	3.50	-31	-102
3	1.16	1.15	2.45	2.91	-24	-28
4	1.13	1.01	2.24	3.60	-33	-112
5	1.14	1.13	2.51	2.94	-25	-21
6	1.05	1.01	3.21	3.41	-19	-15
7	1.07	0.91	3.44	3.94	-25	-70
8	1.09	1.02	3.32	3.81	-17	-12
9	1.08	0.90	3.51	4.00	-23	-83
10	1.03	0.99	3.61	3.67	-16	-14

表 4

释放剂	组成	重均分子量		数均分子量 (Mn)	熔点 (°C)	DSC 主峰的 半峰宽 (°C)	粘度 (cPs)	SP 值
		(Mw)	(Mn)					
No.1	酯蜡	650	540	540	73	3	3.8	8.6
No.2	酯蜡	850	710	710	80	5	5.0	8.8
No.3	酯蜡	690	580	580	75	4	3.6	8.8
No.4	酯蜡	830	700	700	70	5	3.7	9.1
No.5	石蜡	800	500	500	70	12	5.6	8.3
No.6	聚乙烯蜡	6,000	1,200	1,200	125	25	50.0	8.4
No.7	聚丙烯蜡	14,000	4,600	4,600	139	30	560.0	8.4

实施例 14—16

按照与实施例 1 相同的方式制备洋红调色剂、黄色调色剂和黑色调色剂,但分别使用洋红着色(C. I. 颜料红 202)、黄色着色剂(C. I. 颜料黄 17)和黑色着色剂(接枝碳黑)。表 5 给出了各种调色剂的物理性能。

将青色调色剂 1 和上述洋红调色剂、黄色调色剂和黑色调色剂分别置于显影组装件 4—1、4—2、4—3 和 4—4 中,使用图 4 所示装置,在常温/常湿环境中进行全色图像复印试验。结果得到良好的全色固定图像,与原始图像一样好。

在低温/低湿和高温/高湿环境中也得到良好的结果。

表 5

调色剂	粘接剂树脂										摩擦带电量			
	重均 粒径 (μm)	数目变 化系数 (%)	SF-1	THF 可溶物 的 GPC		Mn ₂	甲苯不 溶物 (1)	抗粘结 (wt.%) (%)	No. 1		No. 2			
				Mw ₁	Mn ₁				N/N	H/H	L/L	N/N	H/H	L/L
品红	6.2	27	107	19×10 ⁴	30,500	7	4	A	-41	-33	-50	-43	-27	-49
黄色	6.5	29	110	18×10 ⁴	29,000	8	5	A	-45	-37	-56	-48	-28	-51
黑色	6.1	26	103	17×10 ⁴	31,000	6	6	A	-38	-30	-45	-39	-23	-42

(1): 调色剂的附聚程度

N/N: 常湿/常湿; H/H: 高温/高温; L/L: 低湿/低湿

注:

摩擦带电量 No. 1: 与硅氧烷树脂涂布的铁氧体载体(平均粒径: 50 μm) 混合后的值

摩擦带电量 No. 2: 显影套筒上的调色剂的摩擦带电量

图 1

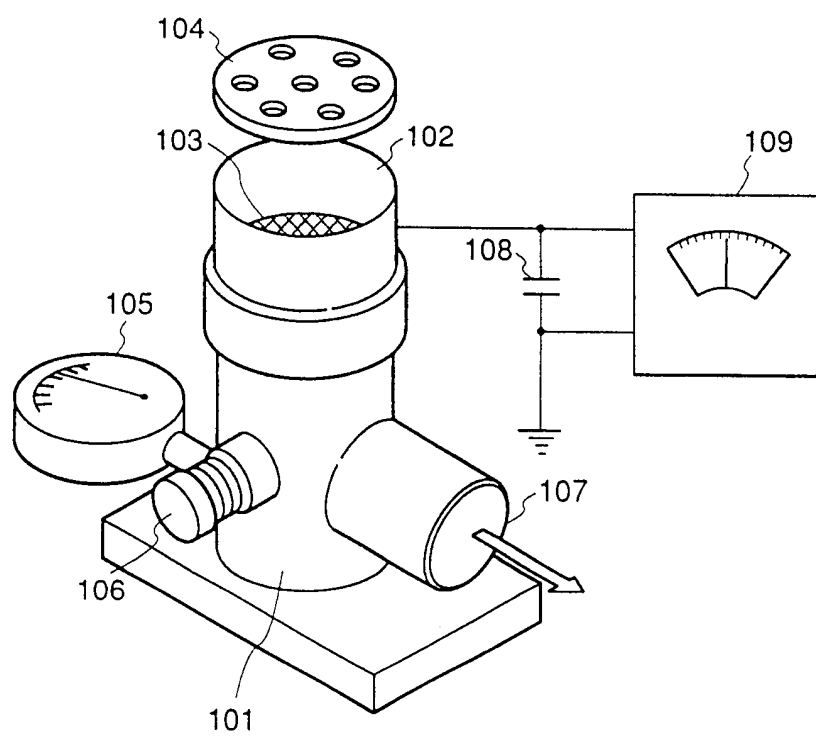


图 2

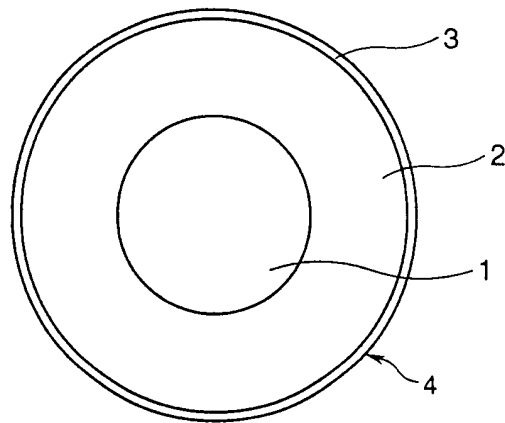


图 3

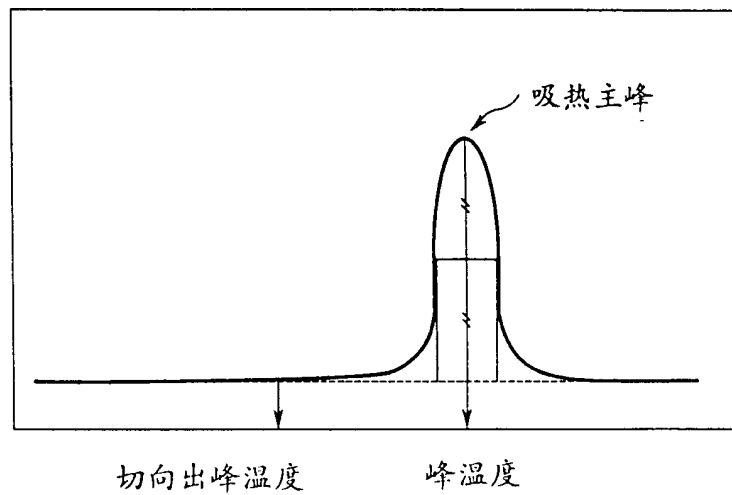


图 4

