

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 avril 1985.

③0 Priorité : JP, 28 avril 1984, n° 86767/1984.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 31 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CANON KABUSHIKI KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Sukejiro Inoue.

⑦3 Titulaire(s) :

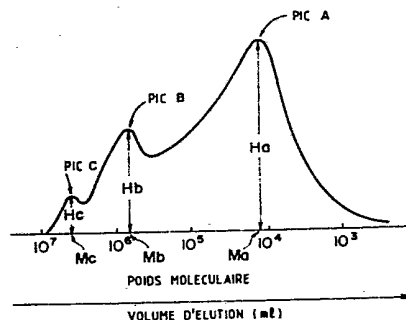
⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Résine liante pour toner, toner contenant cette résine et son procédé de production.

⑤7 L'invention concerne l'obtention d'un toner par malaxage à l'état fondu d'une résine liante et d'un colorant et pulvérisation du produit malaxé.

La résine liante comprend un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme obtenu par chromatographie par perméation sur gel, les pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou épaulement A ayant le plus petit poids moléculaire M_a de 2 000 à 80 000, un pic ou épaulement C ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$ et un pic ou épaulement B ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

Application au développement d'une image électrostatique avec une excellente harmonisation de l'aptitude au fixage par rouleaux chauffants, de la caractéristique anti-offset et de la durabilité.



La présente invention concerne une résine liante pour poudre pigmentaire ou toner, pour un révélateur sec destiné à être utilisé en électrophotographie, dans l'impression électrostatique, dans l'enregistrement magnétique, etc., un toner contenant la résine liante et des procédés de production de la résine liante et du toner.

Jusqu'à présent, on connaissait comme procédés électrophotographiques un grand nombre de procédés comprenant ceux qui sont révélés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 297 691 et dans les brevets japonais publiés sous les numéros 23910/1967 et 24748/1968. Les étapes de ces procédés consistent à former une image latente électrique sur un élément photosensible comprenant généralement une matière photoconductrice, à développer ensuite l'image latente avec un toner, à transférer éventuellement l'image résultante du toner sur une matière de transfert telle que du papier et à fixer l'image de toner par la chaleur, la pression, la vapeur d'un solvant, etc., de manière à obtenir ainsi une copie. Lorsque l'étape de transfert de l'image de toner existe, on prévoit également une étape d'élimination du toner résiduel.

En outre, on connaît plusieurs procédés de développement pour la visualisation d'images latentes électriques, tels que le procédé de développement magnétique au pinceau décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 874 063, le procédé de développement en cascade tel que décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 618 552, le procédé au nuage de poudre tel que décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 221 776 et un procédé utilisant un toner magnétique électroconducteur tel que décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 909 258.

Le toner utilisé dans ces procédés de développement est formé, de façon classique, de fines particules

comprenant chacune une résine naturelle ou synthétique et un colorant ou pigment dispersé dans cette résine. Par exemple, on a utilisé comme toner de fines particules d'un diamètre de l'ordre de 1 à 30 μm obtenues par micro-pulvérisation d'un mélange intime d'une résine liante telle qu'une résine polystyrène et d'un colorant dispersé dans cette résine. Un toner magnétique est un toner contenant des particules de matière magnétique telles que la magnétite. Dans un système utilisant un révélateur dit à deux composants, on utilise ordinairement un mélange d'un tel toner avec des particules de support telles que des perles de verre ou du fer en poudre.

Diverses propriétés physiques et chimiques sont exigées du toner, alors que la plupart des toners connus présentent un certain nombre de défauts tels qu'indiqués ci-dessous. Ainsi, beaucoup des toners qui ont tendance à la fusion lorsqu'on les chauffe sont susceptibles de se solidifier ou de s'agglomérer pendant l'entreposage ou dans une photocopieuse. De nombreux toners acquièrent des caractéristiques tribo-électriques médiocres et une faible aptitude au libre écoulement sous l'effet d'une variation de température de l'environnement. De plus, au cours de l'utilisation continue de nombreux toners impliquant un développement à répétition, la densité de l'image est modifiée ou bien la densité du fond croît en raison de l'altération mutuelle du toner, des particules de support et de l'élément photosensible sous l'effet de la collision entre les particules de toner et les particules de support, et du contact entre ces particules et l'élément photosensible. En outre, de nombreux toners ont ordinairement pour effet une élévation de la densité de fond entraînant la formation de ce que l'on appelle un voile, lorsqu'on désire accroître la densité d'images copiées par l'élévation de la quantité de toner liée à l'élément photosensible portant une image

latente.

L'un de ces phénomènes indésirables est dû à la fragilité d'un toner. On dit d'un toner qu'il est fragile s'il est aisément pulvérisé par une action mécanique et cela constitue une particularité avantageuse du point de vue de la productivité d'un toner. Toutefois, un toner d'une telle fragilité est aisément pulvérisé en une poudre fine même lorsqu'une charge y est appliquée dans un appareil de développement, ce qui donne lieu à des phénomènes indésirables tels que formation d'un voile par contamination de particules de support, souillure d'un manchon de révélateur, et caractéristique imparfaite de réglage de charge des particules de toner proprement dites. Ainsi, la fragilité d'un toner affecte notablement la vie du révélateur. Pour remédier à cette détérioration, on peut concevoir d'utiliser un polymère de haut poids moléculaire comme résine liante pour le toner. L'utilisation d'un tel polymère de haut poids moléculaire n'est pas souhaitable du point de vue de l'économie de consommation d'énergie, parce qu'elle nécessite une plus grande quantité de chaleur à cause de l'élévation d'une température de fixage lorsque le fixage thermique ordinaire d'images est effectué dans l'étape finale de l'opération de copiage. En outre, pour pallier cet inconvénient, il a été proposé d'ajouter une petite quantité de plastifiant à un toner, mais une telle proposition n'a pas été nécessairement couronnée de succès, parce qu'elle est accompagnée de problèmes tels qu'une réduction de l'aptitude au libre écoulement du toner et la contamination des particules de support. Par ailleurs, si un toner est trop dur, sa production pratique devient difficile parce qu'une pulvérisation mécanique devient impossible.

Pour les raisons ci-dessus, un polystyrène, un copolymère styrène-méthacrylate de butyle ou un polymère similaire de poids moléculaire relativement bas, de l'ordre

de plusieurs milliers, ayant une dureté ou une rigidité appropriée, a été utilisé jusqu'à présent comme résine liante pour toner. Par ailleurs, la thèse de la fiabilité des machines à copier a été récemment soutenue en tant que demande sérieuse. De plus, les fabriques de machines à copier tentent de concevoir et de produire des machines à copier de plus longue durée de vie en vue de minimiser le coût de l'entretien ou de créer une machine à copier ne nécessitant pas d'entretien. En révisant dans ces circonstances les propriétés requises d'un toner, on a trouvé qu'un polystyrène ou un copolymère styrène-méthacrylate de butyle de poids moléculaire relativement bas n'avait pas une dureté suffisante et qu'une matière de plus grande dureté s'imposait. En outre, cette classe de résine liante ordinaire n'est pas suffisante quant à sa caractéristique pour le fixage à la chaleur au moyen de rouleaux chauds qui constituent le moyen de fixage le plus largement adopté. Plus particulièrement, la résine liante est adaptée à la production d'un toner doué de bonnes caractéristiques de fixage, c'est-à-dire d'une bonne adhérence de ce toner à un milieu de transfert tel que du papier par fusion du liant par chauffage et application d'une pression, tandis qu'il est difficile de remédier à la souillure des rouleaux de chauffage en raison de l'adhérence du toner aux rouleaux, c'est-à-dire ce que l'on appelle l'effet d'offset. Pour cette raison, une mesure telle qu'une application d'huile de silicone a été effectuée par l'adjonction d'un mécanisme compliqué ; une telle mesure ne donne pas entière satisfaction pour l'élimination de l'effet d'offset, mais elle est désavantageuse du double point de vue du coût et de l'entretien. Par conséquent, la mise au point d'un liant pour toner ne présentant pas un tel problème s'impose de façon urgente. Plusieurs mesures ont en outre été proposées, par exemple, la modification de composants

du liant de diverses manières, divers moyens tels qu'une réticulation ainsi que d'autres moyens de réglage du poids moléculaire du liant. On a également adopté une mesure d'incorporation d'un additif tel qu'une polyoléfine de bas poids moléculaire ou un autre plastifiant, à un toner. L'incorporation d'un tel additif s'accompagne toutefois de divers problèmes tels qu'une dispersibilité médiocre dans le liant, une altération de l'aptitude au libre écoulement du toner en poudre et l'accentuation de l'agglomération de ce dernier, et un additif satisfaisant n'a pas été découvert jusqu'à présent.

Comme expliqué ci-dessus, l'amélioration des performances d'un toner par l'utilisation d'additifs a une certaine limite, et l'amélioration de la résine qui est un composant principal du liant est considérée comme étant très essentielle. Certaines propositions ont été faites pour ajuster le poids moléculaire d'une résine liante. Ces propositions ne vont pas au-delà d'affirmer qu'il est souhaitable d'élargir la distribution de poids moléculaire par la création d'une réticulation et ne précisent pas quel intervalle de distribution de poids moléculaire est souhaitable. Les propositions faites jusqu'à présent concernent une résine de liaison ayant un seul pic dans la distribution de poids moléculaires et ayant un poids moléculaire moyen situé dans un certain intervalle, ou bien une résine liante définie en outre par une largeur de distribution de poids moléculaires exprimée par une dispersion (plus particulièrement un rapport (M_p/M_n) de la moyenne en poids (M_p) du poids moléculaire à la moyenne en nombre (M_n) du poids moléculaire obtenu par chromatographie par perméation sur gel (parfois désignée ci-après par l'abréviation "CPG")). Toutefois, dans cette catégorie de liants polymériques, aucun ne satisfait aux performances globales, notamment aux performances globales de fixage, comprenant diverses

caractéristiques compliquées et confuses telles que celles, décrites ci-dessus, que nécessitent des révélateurs en composition sèche fixables par la chaleur.

En outre, on a proposé des résines liantes dont la distribution de poids moléculaires satisfait à certaines relations. Par exemple, les demandes de brevets japonais mises à l'inspection publique sous les numéros 16144/1981 et 82258/1983 proposent des procédés pour améliorer les caractéristiques de fixage d'un toner par mélange de plusieurs résines liantes ayant différentes plages de poids moléculaires. En particulier, la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le numéro 82258/1983 en rapport avec la présente invention fait connaître un liant présentant trois pics dans la distribution de son poids moléculaire, qui offre réellement une amélioration des caractéristiques de fixage. Toutefois, une résine liante ne comprenant que trois composants de différents poids moléculaires ne permet pas une combinaison satisfaisante d'aptitude au fixage et de propriété anti-offset lors du fixage à la chaleur au moyen de rouleaux chauffants, mais soulève encore un certain problème de durabilité.

La présente invention a pour objet de trouver une résine liante pour toner, ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-dessus à propos des toners classiques, et donnant un toner doué d'excellentes propriétés physiques et chimiques, un toner contenant la résine liante, et leurs procédés de production.

Un autre but de la présente invention est de trouver une résine liante pour toner apte au fixage par des rouleaux chauffants, un toner pour un tel fixage contenant la résine liante, et leurs procédés de production.

Un autre but, sous cet aspect, de la présente invention, est de trouver une résine liante pour toner

destinée à donner un toner excellent en ce qui concerne ses caractéristiques globales concernant le fixage par des rouleaux chauffants, c'est-à-dire alliant des caractéristiques telles que l'aptitude au fixage par une quantité de chaleur relativement faible, l'absence quasi-totale d'effet d'offset par adhérence aux rouleaux chauffants et l'aptitude à réaliser une décharge régulière du papier, un toner contenant la résine liante, et leurs procédés de production.

Un autre objet de la présente invention est de trouver une résine liante capable de donner un toner ayant une excellente résistance au choc, une excellente aptitude à l'écoulement libre sans provoquer d'agglomération et une excellente durabilité, un toner contenant la résine liante, et leurs procédés de production.

Un autre but de la présente invention est de trouver une résine liante devant donner un toner adhérent moins à des organes en rapport avec lui tel qu'un support, un élément contenant le toner, un élément photosensible et une lame de nettoyage et détériorant moins les organes en rapport, un toner contenant la résine liante, et des procédés permettant de les obtenir.

La présente invention a aussi pour but de trouver une résine liante donnant un toner capable de produire constamment des images claires stables dépourvues de voile, un toner contenant la résine liante et leurs procédés de production.

Des études effectuées par la Demanderesse ont permis de trouver qu'une résine liante ayant un poids moléculaire de même qu'une distribution de poids moléculaires encore plus déterminés que ceux des résines liantes connues, était efficace pour atteindre les objectifs ci-dessus. En particulier, la Demanderesse a découvert qu'il n'était pas nécessairement suffisant qu'une résine liante ait au moins trois pics ou épaulements dans sa

5 courbe de distribution de poids moléculaires comme illustré dans la demande brevet japonais précitée mise à l'inspection publique sous le numéro 82258/1983, et qu'il est déterminant que la résine liante ait une distance
suffisante de poids moléculaire entre les pics correspondants aux poids moléculaires le plus grand et le plus petit parmi les pics ou épaulements qui sont au moins au nombre de trois.

10 En conséquence, conformément à un aspect de la présente invention, il est proposé une résine liante pour un toner, comprenant un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme obtenu par chromatographie par perméation sur gel, les pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un
15 pic ou épaulement A ayant le plus petit poids moléculaire M_a de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement C ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$, et un pic ou épaulement B ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

20 La présente invention propose en outre un toner comprenant un colorant et une résine liante, la résine liante comprenant un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme obtenu par chromatographie par perméation sur gel, les pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou
25 épaulement A ayant le plus petit poids moléculaire M_a de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement C ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$, et un pic ou épaulement B ayant le poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

30 La présente invention, selon un autre de ses aspects, propose un procédé de production de la résine liante pour un toner tel que mentionné ci-dessus, consistant à soumettre un mélange d'un monomère vinylique et
35 d'un monomère de réticulation à une polymérisation en

suspension dans un solvant organique capable de dissoudre le produit de polymérisation du mélange en présence d'un initiateur de polymérisation ayant une température de demi-vie de 10 heures égale ou supérieure à 100°C.

5 La présente invention concerne en outre un procédé de production de la résine liante pour un toner tel que mentionné ci-dessus, consistant : à mélanger uniformément un polymère ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 1×10^3 à 8×10^4 , un polymère ayant une
10 moyenne en poids du poids moléculaire de 3×10^5 à 10^6 et un polymère ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 3×10^6 ou plus.

La présente invention, selon encore un autre de ses aspects, propose un procédé de production d'un
15 toner, qui consiste à malaxer à l'état fondu un colorant et la résine liante mentionnée ci-dessus, à refroidir le mélange résultant et à pulvériser et tamiser le mélange refroidi pour obtenir le toner.

D'autres caractéristiques et avantages de
20 la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, faite en regard du dessin annexé dont la figure unique représente un chromatogramme de chromatographie par perméation sur gel de la résine obtenue dans l'exemple 1.

25 Les critères de la présente invention pour la réalisation des objectifs ci-dessus impliquent que la résine liante ait au moins trois pics ou épaulements dans sa courbe de distribution de poids moléculaires, que le poids moléculaire M_a du pic ou épaulement donnant le plus petit poids moléculaire se situe dans l'intervalle
30 de 2000 à 80 000 et que le poids moléculaire M_c d'un pic ou épaulement donnant le plus grand poids moléculaire et le paramètre M_a mentionné ci-dessus aient un rapport M_c/M_a égal ou supérieur à 150.

Selon une forme de réalisation appréciée de la présente invention, au moins l'un des pics ou épaulements mentionnés ci-dessus, dont il en existe au moins trois, est présent dans chacune des trois régions, à savoir une région A de poids moléculaire de 2×10^3 à 8×10^4 , une région B de poids moléculaire de 3×10^5 à 10^6 , et une région C de poids moléculaire de 3×10^6 ou davantage ; et lorsque les hauteurs des pics ou épaulements dans les trois régions sont désignées par Ha, Hb et, respectivement, Hc, ces valeurs satisfont à la relation de proportionnalité $H_a:H_b:H_c = 1:0,2-1,0 : 0,1-0,6$.

Parmi les composants de la résine liante qui sont, respectivement, présents dans les régions A, B et C, le composant de la région B apporte les propriétés fondamentales d'un révélateur sec pouvant être fixé à la chaleur. Le composant dans la région A est déterminant pour l'amélioration des caractéristiques de fixage à une matière de transfert à la chaleur et sous pression. En outre, le composant dans la région C agit en améliorant remarquablement la propriété anti-offset d'un toner contre des rouleaux pendant un fixage par rouleaux chauds et en améliorant l'aptitude au décollement ou au détachement des rouleaux d'une matière de transfert telle que du papier après fixage, et il joue également un rôle essentiel dans la durabilité lors de copiages successifs et dans la possibilité d'adaptation d'un toner à différents environnements.

En outre, le rapport M_c/M_a entre le poids moléculaire M_c donnant le pic dans la région C et le poids moléculaire M_a donnant le pic dans la région A et les rapports entre les hauteurs H_a , H_b et H_c des pics respectifs dans les trois régions, sont également des facteurs très importants pour améliorer davantage l'aptitude au fixage à chaud et sous pression de même que les caractéristiques anti-offset pendant le fixage par des

rouleaux chauds, et pour satisfaire à la durabilité dans des copiages successifs et à la possibilité d'adaptation à divers environnements.

La hauteur H, utilisée ici, d'un pic ou épaulement se réfère à la longueur d'une perpendiculaire menée à la base de chaque pic ou épaulement sur un chromatogramme de CPG. Dans le cas d'un épaulement, la perpendiculaire menée du point d'inflexion de l'épaulement à la base donne la hauteur.

Une proposition pour l'obtention d'un toner doué d'une très bonne aptitude au fixage par mélange de plusieurs résines liantes ayant différents intervalles de poids moléculaires est connue, mais des résines liantes satisfaisantes n'ont pas encore été obtenues. Plus particulièrement, la résine liante ainsi proposée n'a pas entièrement résolu le problème de la performance de fixage ou de la caractéristique anti-offset pendant le fixage à la chaleur au moyen de rouleaux chauffés, mais soulève encore un certain problème en ce qui concerne la durabilité.

La demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le numéro 82258/1983 révèle des exemples de résines liantes ayant trois pics dans la distribution de poids moléculaires, mais ceci n'est pas toujours suffisant pour qu'une résine liante présente trois pics. Par exemple, lorsque les valeurs de M_a/M_c sont calculées, relativement aux résines liantes présentant trois pics révélées dans la demande de brevet mise à l'inspection publique précitée, à la lumière de la présente invention, elles se situent toutes dans l'intervalle de 20 à 90. Ainsi, la différence entre les valeurs de M_a et M_c n'est pas suffisante, et un toner contenant la résine peut provoquer un phénomène d'offset lorsque la température des rouleaux chauffants est d'environ 200°C. En contraste avec ce qui précède, la résine liante de la présente

invention est caractérisée par le fait qu'elle a un rapport Mc/Ma de 150 ou plus de 150 et qu'elle présente une différence suffisamment grande entre les valeurs de Ma et de Mc . Comme décrit ci-dessus, la valeur de Ma se réfère à la performance de fixage sur une matière de transfert ou à la température minimale de fixage d'un toner, et la valeur de Mc se réfère à la caractéristique anti-offset à haute température sur des rouleaux chauffants ou à la température de déclenchement de l'offset d'un toner. En conséquence, il est désirable de réduire la valeur de Ma de manière à établir une température de fixage plus basse tout en élevant la valeur de Mc de manière à ne pas altérer la caractéristique anti-offset, en sorte que la plage de températures de fixage (c'est-à-dire la plage de températures applicable au fixage) est agrandie. De ce point de vue, le rapport Mc/Ma de 20 à 90 ne donne pas encore une large plage de températures de fixage, mais aboutit à un toner laissant une place considérable aux améliorations des diverses caractéristiques de fixage. En contraste avec ce qui précède, le rapport Mc/Ma égal ou supérieur à 150 donne un toner dont la plage de températures de fixage est suffisamment large et montrant de bonnes caractéristiques générales de fixage lors du fixage sur des rouleaux chauffants, toner qui est suffisamment apte au fixage avec une quantité relativement faible de chaleur, pratiquement dépourvu de phénomènes d'offset sur des rouleaux chauffants et capable d'effectuer une décharge régulière du papier des rouleaux. En outre, la valeur de Mc ainsi agrandie est également efficace pour améliorer la durabilité d'un toner.

Le pic dans la région A de la résine liante selon l'invention est un facteur primordial pour la détermination de l'aptitude au fixage à la chaleur et sous pression, en d'autres termes, la température minimale

d'aptitude au fixage sur des rouleaux chauffants. Si le pic a un poids moléculaire réduit, la température de fixage peut être abaissée et cela est souhaitable en ce qui concerne l'aptitude au fixage. En revanche, un tel poids moléculaire réduit pour le pic dans la région A entraîne de moins bonnes caractéristiques anti-offset sur les rouleaux et une moins bonne aptitude au détachement du papier de transfert pendant le fixage. Le poids moléculaire M_a pour le pic dans la région A se situe dans l'intervalle de 2000 à 80 000, de préférence dans l'intervalle de 2000 à 40 000 et notamment dans l'intervalle de 5000 à 20 000.

Le pic dans la région de haut poids moléculaire C est déterminant envers la caractéristique anti-offset et donne de meilleures caractéristiques globales en association et en compensation mutuelle avec le pic situé dans la région A comme décrit ci-dessus. En d'autres termes, une meilleure aptitude au fixage et une meilleure caractéristique anti-offset sont associées en harmonie par l'équilibre entre les composants dans les régions A et C. A cette fin, le rapport M_c/M_a entre les poids moléculaires pour les pics dans les régions respectives doit être égal ou supérieur à 150 et doit en outre satisfaire avantageusement à la relation suivante :

$$-2,5 \times 10^2 \times M_a + 5,5 \times 10^6 \leq M_c \leq -5 \times 10^2 \times M_a + 1,5 \times 10^7$$

Il y a également lieu de remarquer que les rapports parmi les hauteurs des pics respectifs dans les régions A, B et C jouent un rôle important pour atténuer les problèmes que l'on rencontre avec les résines liantes classiques. Si les poids moléculaires M_a , M_b et M_c des pics sont considérés comme des facteurs qualitatifs, les hauteurs H_a , H_b et H_c sont des facteurs quantitatifs, et l'équilibre entre H_a , H_b et H_c exerce une influence déterminante sur les caractéristiques de fixage

à la chaleur et la durabilité d'un toner et la facilité d'une opération telle qu'un malaxage à chaud, une pulvérisation, etc., pour la production d'un toner.

Les rapports entre Ha:Hb:Hc sont de préférence
5 de 1:0,2 - 1,0 : 0,1 - 0,6 et notamment de 1:0,4 - 0,8:
0,15 - 0,4. Une trop grande valeur de Ha par rapport
à Hb entraîne un phénomène d'offset pour un toner sur
des rouleaux et une médiocre aptitude au détachement
d'un papier de transfert, une augmentation de la tendance
10 à l'agglomération et une accentuation du risque
de détérioration pendant des utilisations successives
d'un toner. Au contraire, une valeur trop faible de Ha
par rapport à Hb entraîne une médiocre aptitude au fixage
d'un toner. Une trop grande valeur de Hc par rapport
15 à Hb entraîne une mauvaise fluidité d'un toner lors du
chauffage et ne parvient pas à réaliser un fixage suffi-
sant. En outre, l'aptitude à la pulvérisation est alors
notablement abaissée, en sorte que le toner contenant
le liant ne peut pas être efficacement pulvérisé à un
20 diamètre convenable de particules pour un toner, à l'échel-
le industrielle. Au contraire, une valeur trop faible
de Hc par rapport à Hb ne parvient pas à assurer une
caractéristique anti-offset suffisante et une aptitude
correcte au détachement du papier de transfert pendant
25 le fixage.

Un poids moléculaire dans la région C, c'est-
à-dire un poids moléculaire supérieur à 3 000 000 ne
peut pas être mesuré avec précision en l'état actuel,
conformément à la chromatographie par perméation sur
30 gel. En conséquence, les valeurs de poids moléculaires
dans cette région utilisées dans la présente invention
ont été obtenues par extrapolation d'une courbe d'éta-
lonnage établie sur la base d'échantillons de référence
dans l'intervalle de poids moléculaires allant jusqu'à
35 environ 2 000 000, où une mesure précise est possible.

La résine liante pour un toner conforme à la présente invention ayant la distribution de poids moléculaires mentionnée ci-dessus peut être préparée par synthèse, avec un réglage des conditions correspondantes. A titre de variante, la résine liante peut être préparée en mélangeant plusieurs polymères, par exemple un polymère (A) ayant un pic ou un épaulement dans l'intervalle de poids moléculaires de 10^3 à 8×10^4 , un polymère (B) ayant un pic ou épaulement dans l'intervalle de poids moléculaires de 3×10^5 à 10^6 et un polymère (C) ayant un pic ou épaulement dans l'intervalle de poids moléculaires de 3×10^6 ou davantage. Lorsqu'on mélange plusieurs polymères, les rapports de mélanges parmi les polymères A, B et C doivent avantageusement avoir les valeurs indiquées ci-après, en choisissant le polymère B comme polymère de base. Le rapport en poids de mélange du polymère A au polymère B se situe avantageusement dans l'intervalle de 5/1 à 1/1. Le rapport en poids du polymère C au polymère B est avantageusement compris dans l'intervalle de 1:1 à 1/5. Si le polymère A est dans un trop grand rapport avec le polymère B, un phénomène d'offset a lieu sur les rouleaux et l'aptitude au détachement du papier de transfert est altérée. Au contraire, si le polymère est dans un rapport trop faible, une aptitude suffisante au fixage d'un toner ne peut pas être obtenue. Si le polymère C est dans un rapport trop grand avec le polymère B, la fluidité d'un toner lors du chauffage se détériore et un fixage suffisant ne peut pas être effectué. En outre, la pulvérisation devient notablement difficile et un diamètre des particules adapté à un révélateur à composition sèche ne peut pas être obtenu efficacement à l'échelle industrielle par pulvérisation. Plus particulièrement, une plage économiquement réalisable de productivité ne peut pas être couverte par un dispositif pulvérisateur ordinaire. Au contraire, si la proportion de

polymère C est trop faible, une aptitude suffisante au détachement ou une caractéristique anti-offset suffisante ne peut pas être assurée. Les polymères A, B et C n'ont pas nécessairement la même composition, mais doivent
5 avantagement comprendre le même monomère, respectivement, que le composant principal.

Le nombre de pics ou d'épaulements que présente le chromatogramme de la résine liante n'est pas nécessairement égal à 3, mais peut être de 4 ou davantage. Dans
10 le dernier cas, il est suffisant que trois pics ou épaulements, parmi eux, satisfassent aux conditions de la présente invention qui sont mentionnées ci-dessus.

Comme décrit dans ce qui précède, la résine liante de la présente invention présente un pic dans les trois régions respectives de poids moléculaires A,
15 B et C et les poids moléculaires des pics, M_a et M_c , satisfont aux relations $M_a = 2\ 000 - 80\ 000$ et $M_c/M_a \geq 150$. Le chromatogramme donnant la distribution de poids moléculaires est ici légèrement modifié conformément à une méthode de mesure adoptée. Dans la présente
20 invention, la méthode suivante a été adoptée pour l'obtention d'un chromatogramme et d'un poids moléculaire d'une résine sur la base duquel les valeurs de caractérisation de l'invention ont été définies. Naturellement, on peut
25 adopter d'autres méthodes chromatographiques par perméation sur gel pour l'évaluation d'une résine, du moment que ces méthodes donnent des valeurs de mesure pratiquement équivalentes.

On utilise un chromatographe LC-3A équipé
30 de colonnes HSG 60, HSG 40 et HSG 15 disposées en série (de la firme Shimazu Seisakusho K.K.) à une température du four de 40°C. Tandis qu'on fait passer comme solvant du THF (tétrahydrofuranne) à une vitesse de 1,7 ml/min sous une pression de fluide de 90 kg/cm², on injecte
35 500 µl d'une solution d'échantillon dans du THF à une

concentration de 0,4 g/dl. On prépare la solution d'échantillon en dissolvant un échantillon de résine dans du THF et en faisant passer la solution à travers un filtre à membrane (TM-2P, 0,45 μm , produit de la firme Toyo Roshi K.K.) et on l'injecte une heure après la dissolution.

Pour la mesure du poids moléculaire d'un échantillon, on prépare une courbe d'étalonnage en utilisant six échantillons (poids moléculaires : 2 000 000; 600 000 ; 233 000 ; 50 000 ; 17 500 et 2200 ; produit de la firme Pressure Chemical Co.). Parmi les 6 échantillons de référence, 3 échantillons (poids moléculaires: 2 000 000 ; 233 000 et 17 500) sont mélangés en proportions égales et sont dissous dans du THF à une concentration de 0,4 g/dl, et on injecte un volume de solution de 500 μl 24 heures après la dissolution. En procédant séparément, on mélange également les 3 autres échantillons de référence (poids moléculaires : 600 000 ; 50 000 et 2200) en quantités égales pour former une solution à 0,4 g/dl dans le THF, solution que l'on injecte ensuite de la même façon. Dans les exemples et dans les exemples comparatifs décrits ci-après, l'analyseur utilisé était un réfractomètre différentiel (RID-2A, fabriqué par la firme Shimazu Seisakusho K.K).

La résine liante conforme à l'invention peut être préparée par les procédés ci-après.

Des procédés ordinaires de polymérisation donnent une distribution de poids moléculaires avec un seul pic. En conséquence, les procédés particuliers suivants peuvent être adoptés avantageusement en vue de produire la résine liante de la présente invention. Ces procédés comprennent un procédé dans lequel la polymérisation est conduite à différentes températures par étapes; un procédé dans lequel des mélanges de monomères contiennent différentes concentrations d'initiateurs ou d'agents

de transfert de chaîne ; et un procédé dans lequel un agent de réticulation est intentionnellement ajouté à un mélange de monomères devant être polymérisé. Un procédé dans lequel les conditions de polymérisation sont réglées en utilisant un agent de réticulation est particulièrement apprécié en vue de l'obtention de la résine de la présente invention.

Bien que ces procédés puissent être pratiqués par polymérisation en solution, polymérisation en suspension, polymérisation en émulsion, etc., le procédé de polymérisation en solution est particulièrement apprécié parce que la distribution de poids moléculaires peut être réglée plus aisément. Comme autre procédé, la résine ayant la distribution désirée de poids moléculaires peut être obtenue en mélangeant à un taux moléculaire plusieurs résines comprenant une résine d'un poids moléculaire relativement bas et une résine de haut poids moléculaire. Plus particulièrement, on effectue cette opération par un procédé dans lequel plusieurs résines de différents poids moléculaires sont dissoutes dans un solvant et, après mélange suffisant, le solvant est chassé, ou bien par un procédé de fusion de plusieurs résines de ce genre en chauffant et en mélangeant les résines fondues. En vue de réaliser les objectifs de la présente invention, il est avantageux d'obtenir dans l'étape de polymérisation une résine ayant la distribution de poids moléculaires finalement désirée.

Un procédé apprécié pour la production de la résine conforme à la présente invention est décrit ci-après.

Un mélange de monomères vinyliques contenant un monomère réticulant est soumis à une polymérisation en solution en présence d'un solvant organique capable de dissoudre le copolymère du mélange de monomères vinyliques et d'un initiateur de polymérisation ayant une tempé-

rature de demi-vie de 10 heures, c'est-à-dire une température donnant une demi-vie de 10 heures, de 100°C ou plus. La polymérisation en solution est effectuée à une température de 0 à 40°C au-dessus de la température de demi-
5 vie de 10 heures. On obtient ainsi un copolymère vinylique dont la distribution de poids moléculaires est conforme à l'invention.

La résine liante de l'invention peut être formée de divers composants dans la mesure où ils peuvent
10 constituer une résine pour toner et ils peuvent donner la distribution de poids moléculaires mentionnée ci-dessus. En particulier, on apprécie des monomères vinyliques pour obtenir les copolymères vinyliques.

Des exemples de monomères vinyliques applicables à la présente invention comprennent : le styrène
15 et ses dérivés tels que styrène, α -méthylstyrène et p-chlorostyrène ; des acides monocarboxyliques et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate
20 de dodécyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de phényle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'octyle, l'acrylonitrile et l'acrylamide ; des acides dicarboxyliques ayant une double liaison et
25 leurs dérivés tels que l'acide maléique, le maléate de monobutyle, le maléate de dibutyle, le maléate de monométhyle et le maléate de diméthyle ; des esters vinyliques tels que le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle et le benzoate de vinyle ; des vinylcétones telles que la
30 vinylméthylcétone et la vinyléthylcétone ; et des éthers vinyliques tels que l'éther de vinyle et méthyle, l'éther de vinyle et éthyle et l'éther de vinyle et isobutyle. Ces monomères vinyliques sont utilisés seuls ou en un mélange. La résine liante de l'invention peut être formée
35 avantageusement d'un copolymère de styrène.

Un copolymère de vinyle donnant le chromatogramme mentionné ci-dessus constitue avantageusement 60 % en poids ou davantage, notamment 70 % en poids ou davantage, de la résine liante pour toner.

5 Le choix des initiateurs, des solvants et des conditions réactionnelles est important pour l'obtention de la résine désirée de l'invention. Des exemples d'initiateurs que l'on peut utiliser comprennent des peroxydes organiques tels que le 1,1-(tertio-butylperoxy)-
10 3,3,5-triméthylcyclohexane, le 4,4-di-(tertio-butylperoxy)-valérate de n-butyle, le peroxyde de dicumyle, l' α,α' -bis-(tertio-butylperoxydiisopropyl)benzène, le tertio-butylperoxycumène et le peroxyde de di-tertio-butyle ; et des composés azoïques et diazoïques tels que le diazo-
15 amino-azobenzène. Une classe particulièrement utile d'initiateurs de polymérisation comprend ceux qui ont une température de demi-vie de 10 heures de 100°C ou plus, comme mentionné ci-dessus. Le peroxyde de di-tertio-butyle est particulièrement efficace. Dans ce cas, la
20 température de polymérisation est avantageusement choisie à une valeur supérieure de 0-40°C à la température de demi-vie de 10 heures et, en conséquence, on choisit de préférence un solvant adapté à la température.

Généralement, le poids moléculaire M_w décroît
25 à mesure que la quantité d'initiateur augmente, que la concentration du monomère dans le système réactionnel est réduite par rapport au solvant et que la durée de réaction est prolongée. En outre, à mesure que la concentration du monomère réticulant croît, le poids moléculaire
30 M_w augmente et la hauteur H_c augmente également.

Le copolymère doit avantageusement être réticulé à un certain degré pour donner de meilleures caractéristiques anti-offset. Il existe divers moyens pour produire un certain degré de réticulation. Par exemple,
35 le procédé mentionné ci-dessus pour effectuer la copolymé-

risation en présence d'un monomère réticulant en vue d'obtenir un copolymère de vinyle est un procédé efficace.

Le monomère réticulant peut être choisi principalement parmi des composés ayant deux ou plus de deux doubles liaisons polymérisables. Des exemples de ces composés comprennent : des composés divinyliques aromatiques tels que le divinylbenzène et le divinylnaphtalène; des esters d'acides carboxyliques ayant deux doubles liaisons tels que le diacrylate d'éthylène-glycol, le diméthacrylate d'éthylène-glycol et le diméthacrylate de 1,3-butanediol ; des composés divinyliques tels que la divinylaniline, l'éther de divinyle, le sulfure de divinyle et la divinylsulfone ; et des composés ayant trois ou plus de trois groupes vinyle. Parmi ces composés, le divinylbenzène est particulièrement utile.

Un tel monomère réticulant doit de préférence être présent en proportion de 0,2 à 5 parties en poids, notamment de 0,8 à 2,5 parties en poids dans 100 parties en poids du mélange de monomères vinyliques.

La résine liante de l'invention doit de préférence avoir un point de ramollissement, d'après la méthode de mesure bille-et-anneau, de l'ordre de 100 à 150°C, bien que ce point varie dans une certaine mesure en fonction des monomères et de leur composition. La température de transition vitreuse peut se situer de préférence dans l'intervalle de 40 à 80°C et notamment de 50 à 60°C. Si le point de ramollissement est inférieur à 100°C, le toner provoque la formation d'un film qui souille l'élément photosensible ou le détériore aisément pendant des copiages successifs. S'il dépasse 150°C, l'efficacité du fixage est réduite à cause d'une élévation de la température de fixage, et l'efficacité de la pulvérisation est également réduite. Si la température de transition vitreuse est inférieure à 40°C, une agglomération ou une agglutination thermique du toner peut avoir lieu

aisément pendant l'entreposage du toner, si bien qu'une perturbation due à l'agglomération peut se manifester également dans une machine de copiage. Au contraire, si la température de transition vitreuse dépasse 80°C, le fixage thermique perd de son efficacité.

La résine liante de la présente invention doit de préférence avoir un I.F. (indice de fluidité) compris dans l'intervalle de 0,25 à 5 dans les conditions de 125°C et de 2160 g, et notamment dans l'intervalle de 1,2 à 4. Un I.F. inférieur à 0,5 conduit à une élévation de la température de fixage et à un abaissement de l'efficacité de fixage du toner. Si le I.F. est supérieur à 5, un phénomène d'offset sur des rouleaux se manifeste aisément pendant le fixage à haute température.

Le point de ramollissement (P.R.) déterminé par la méthode bille-et-anneau est basé sur les valeurs obtenues conformément à la norme JIS K 2531 et l'indice de fluidité (I.F.) conformément à la norme JIS K 7210. La température de transition vitreuse (Tg) est basée sur les valeurs obtenues au moyen d'un analyseur thermique différentiel DTA-30M (de la firme Shimazu Seisakusho K.K.) dans les conditions d'une vitesse d'élévation de température de 15°C/min et de poids d'échantillon de 10 à 15 mg.

Le toner pour un révélateur de l'invention peut contenir d'autres composés résineux en plus de la résine liante mentionnée ci-dessus, conformément à l'invention, dans une proportion inférieure à la proportion de cette dernière. Des exemples de ces composés résineux comprennent une résine de silicone, un polyester, un polyuréthane, un polyamide, une résine époxy, un polyvinylbutyral, la colophane, la colophane modifiée, une résine terpénique, une résine hydrocarbonée aliphatique ou alicyclique, une résine aromatique de pétrole, la paraffine chlorée et une cire paraffinique.

Lorsqu'un toner magnétique est produit, des particules magnétiques sont contenues dans ce toner. Les particules magnétiques peuvent être constituées d'une matière douée elle-même de magnétisme ou qui est magnétisable.

5 Des exemples de ces matières comprennent des métaux tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt et le chrome, la magnétite, l'hématite, diverses ferrites, des alliages de manganèse et d'autres alliages ferromagnétiques. Les particules magnétiques peuvent être

10 obtenues par transformation de ces matières en fines particules ayant un diamètre moyen d'environ 0,05 à 5 μm , de préférence de 0,1 à 2 μm . Un toner magnétique contient avantageusement de telles particules magnétiques en une proportion de 1,5 à 70 %, en particulier de 25

15 à 45 % du poids total de toner.

Le toner de la présente invention peut en outre contenir un colorant, un agent de réglage de charge ou un agent améliorant l'aptitude à l'écoulement. Des exemples de ces matières comprennent le noir de carbone,

20 le noir de fer, le graphite, la nigrosine, des complexes métalliques de colorants mono-azoïques, le jaune Hansa, le jaune de benzidine, la quinacridone et divers pigments pour laques.

Un agent améliorant l'aptitude à l'écoulement tel que de la silice colloïdale hydrophobe peut être ajouté en mélange externe aux particules de toner. L'agent améliorant l'aptitude à l'écoulement peut être

25 ajouté en une quantité de 0,05 à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 2 % en poids du toner.

Le toner produit à partir de la résine liante mentionnée ci-dessus, de colorant en particules magnétiques, d'agent de réglage de charge, etc., est très résistant à une charge appliquée dans un appareil de développement et est très rarement détérioré par écrasement au

35 cours de l'essai de durabilité. En revanche, il est

désirable d'ajouter une petite quantité d'un homopolymère ou d'un copolymère oléfinique ayant une viscosité à l'état fondu à 140°C de 10^4 à 10^6 mPa.s, notamment de 10^2 à 10^5 mPa.s, en vue d'empêcher une abrasion ou une détérioration de la surface d'un élément photosensible, d'un élément de nettoyage, de la surface d'un manchon de développement, de particules de support, etc. Lorsqu'un tel additif est ajouté de l'extérieur aux particules de toner, son rapport en poids avec le toner peut varier en modifiant les caractéristiques de développement au cours d'une utilisation répétée. Pour cette raison, l'additif est avantageusement incorporé au toner. Si le polymère oléfinique est contenu dans la poudre de révélateur dans une proportion de 0,5 à 5 % en poids, l'aptitude à la dispersion et la compatibilité du pigment ou des particules magnétiques relativement au toner sont améliorées, et des effets corrects sont obtenus pour la surface d'un élément photosensible, d'un élément de nettoyage, etc. Des exemples illustrant l'homopolymère ou le copolymère oléfinique utilisé à cette fin comprennent le polyéthylène, le polypropylène, un copolymère éthylène-propylène, un copolymère éthylène-acétate de vinyle, un copolymère éthylène-acrylate d'éthyle et une résine ionomérique à structure polyéthylénique de base. Lorsqu'on utilise un copolymère oléfinique, ce copolymère doit avantageusement contenir au moins 50 moles %, notamment au moins 60 moles % de motifs de monomère oléfinique.

Les viscosités à l'état fondu ont été mesurées conformément à la méthode de Brookfield et au moyen d'un viscosimètre Brookfield équipé d'un adaptateur pour petit échantillon.

Un procédé électrophotographique utilisant le toner de la présente invention est illustré ci-après.

Il existe divers procédés pour développer des images électriques latentes avec un toner, tels que

le procédé magnétique au pinceau comme indiqué ci-dessus, le procédé en cascade, le procédé au nuage de poudre, un procédé dans lequel un toner magnétique électroconducteur est utilisé comme décrit dans le brevet des Etats-
5 Unis d'Amérique N° 3 909 258, et un procédé dans lequel un toner magnétique à haute résistivité est utilisé comme décrit dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le numéro 31136/1978. Un révélateur obtenu en utilisant la résine de la présente invention
10 convient également à un procédé de développement utilisant un révélateur dit à un seul composant contenant des particules magnétiques.

Dans une étape de transfert d'une image développée à un substrat devant être imprimé par transfert,
15 on peut adopter divers systèmes tels que le système de transfert par effluves, le système de transfert par polarisation, un système de transfert électrostatique tel qu'un système utilisant un rouleau conduisant le courant électrique, et un système utilisant un champ magnétique
20 pour le transfert.

Le toner résiduel sur la couche photosensible ou sur la couche isolante peut être enlevé à l'aide d'un système de nettoyage à lame ou du système de nettoyage à brosse de poil.

25 Une image de poudre sur un élément imprimé par transfert doit être fixée, par exemple, par le procédé de fixage à la chaleur, le procédé de fixage au solvant, le procédé de fixage instantané ou le procédé de fixage par stratification. Pour faire apparaître complètement
30 les caractéristiques du toner conforme à l'invention, on adopte de préférence le procédé de fixage dit aux rouleaux chauffants.

Comme décrit en détail ci-dessus, conformément à la présente invention, il est proposé une résine pour
35 un toner ayant au moins trois pics ou épaulements dans

sa courbe de distribution de poids moléculaires et une différence spécifique de poids moléculaires entre deux pics ou épaulements donnant, respectivement, le plus grand poids moléculaire et le plus petit. On obtient
 5 en outre à l'usage un toner qui donne des résultats particulièrement excellents dans l'harmonisation de l'aptitude au fixage, de la caractéristique anti-offset et de la durabilité.

10 La présente invention est décrite avec de plus amples détails ci-après à l'aide d'exemples et d'exemples comparatifs dans lesquels les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1

	<u>Mélange</u>	<u>Quantité</u>
15	Styrène	414 g (69 parties)
	Acrylate de n-butyle	141 g (23,5 parties)
	Maléate de monobutyle	36 g (6 parties)
	Divinylbenzène	8,4 g (1,4 partie)
	Peroxyde de di-tertio-butyle	6,0 g (1,0 partie)

20 420 g de xylène ont été chargés et chauffés à la température de reflux du xylène sur un bain d'huile équipé d'un dispositif chauffant dans un ballon à fond rond à quatre cols de 2 litres, équipé d'un thermomètre, d'un tube d'introduction d'azote, d'un agitateur et d'un
 25 condenseur de Dimroth refroidi par l'eau. Le mélange ci-dessus a été ajouté goutte à goutte en 3 heures et 20 minutes au xylène au reflux. Une fois terminée l'addition goutte à goutte, la polymérisation a été conduite pendant 4 heures. Ensuite, le solvant a été chassé par
 30 distillation ordinaire sous pression réduite pour recueillir un produit de polymérisation.

Le copolymère ainsi obtenu avait un chromatogramme, d'après la chromatographie par perméation sur gel, tel qu'indiqué sur la figure unique du dessin annexé
 35 et présentait des pics à des poids moléculaires de

13 000 ; 870 000 ; et 4 500 000, indiquant un rapport Mc/Ma de 346 et une proportion Ha/Hb/Hc de 1/0,5/0,2. Le polymère obtenu avait également une température Tg de 57°C et un indice de fluidité de 2,3.

5 Exemple 2

La polymérisation était conduite de la même manière que dans l'exemple 1, à la différence que l'acrylate de n-butyle a été remplacé par de l'acrylate de 2-éthylhexyle et que l'on a utilisé le mélange suivant.

	<u>Mélange</u>	<u>Quantité</u>
10	Styrène	435 g (75,7 parties)
	Acrylate de 2-éthylhexyle	102 g (17 parties)
	Maléate de monobutyle	36 g (6 parties)
	Divinylbenzène	8,4 g (1,4 partie)
15	Peroxyde de di-tertio-butyle	6,0 g (1,0 partie)

Les propriétés du copolymère obtenu sont récapitulées sur le tableau IB donné ci-après.

Exemples 3 - 7, exemples comparatifs 1-3

20 Les compositions de mélanges de monomères et les conditions de polymérisation de ces exemples sont récapitulées sur le tableau IA suivant et les résultats sur le tableau IB, conjointement avec ceux des exemples 1 et 2. Le mode de mise en oeuvre de ces exemples a été sensiblement le même que celui qui est expliqué ci-dessus
25 pour l'exemple 1.

TABLEAU IA, liste d'exemples (synthèse)

	Monomères (parties)				Initia- teur	Solvant	Température	Temps
	1	2	3	4				
Exemple 1	Styrène (69)	BA (23,5)	MB (6)	DVB (1,4)	DBPO 1,0	Xylène 70	Température de reflux	3 h 20 min
2	" (75,5)	2EHA (17)	"	" (1,4)	" 1,0	" 70	"	"
3	" (70)	BA (23,5)	"	" (0,55)	" 0,5	" 50	"	"
4	" (76,5)	2EHA (17)	"	" (0,55)	" 0,5	" 50	"	"
5	" (69,5)	BA (20)	"	" (4,5)	" 4	" 100	"	4 h
6	" (74,5)	2EHA (15)	"	" (4,5)	" 4	" 100	"	"
7	" (71,5)	LMA (18)	"	" (4,3)	" 4	" 100	"	"
Exemple compara- tif 1	" (70)	BA (23,5)	"	" (0,15)	" 2	Toluène 100	"	3 h 20 min

TABLEAU IA (Suite)

Exemple comparatif	Styrène (70)	BA (23,5)	MB (6)	DVB (0,48)	DBPO 0,5	Xylène 50	Température de reflux	3 h 20 min
2	"	"	"	"	"	"	"	
3	(70)	(20)	"	(3,7)	4	100	"	4 h

BA ... acrylate de butyle

2EHA ... acrylate de 2-éthylhexyle

LMA ... méthacrylate de lauryle

MB ... maléate de monobutyle

DVB ... divinylbenzène

DBPO ... peroxyde de di-tertio-butyle

TABLEAU IB

	Tg	IF	Poids moléculaire du pic ($\times 10^3$)			Mc/Ma	Ha / Hb / Hc
			Ma	Mb	Mc		
Exemple 1	57°C	2,3	13	870	4500	346	1 / 0,5 / 0,2
2	56	2,2	14	800	4300	307	1 / 0,5 / 0,2
3	65	1,4	23	950	4100	178	1 / 0,8 / 0,15
4	64	1,3	25	930	3900	156	1 / 0,7 / 0,2
5	62	2,5	9	700	6500	722	1 / 0,4 / 0,6
6	61	3,0	9	720	6800	756	1 / 0,4 / 0,5
7	62	2,5	10	690	7000	700	1 / 0,4 / 0,6
Exemple compa-1 ratif	64	0,7	52	610	2100	40	1 / 0,6 / 0,05
2	63	2,5	31	630	-	-	1 / 0,5 / -
3	59	7,5	9	600	-	-	1 / 0,7 / -

Exemples 8-11, exemples comparatifs 4-5

On a préparé, respectivement, des résines conformes à l'invention et des résines comparatives en mélangeant uniformément plusieurs polymères comme indiqué sur le tableau IIA suivant.

Plus particulièrement, dans chaque exemple, on a dissous, respectivement, plusieurs polymères dans du toluène et on a uniformément mélangé les solutions résultantes de manière à effectuer un mélange au niveau moléculaire. Ensuite, le toluène utilisé comme solvant a été chassé par distillation sous pression réduite en laissant un mélange de résine.

Les propriétés mesurées des mélanges de résines résultants sont reproduites sur le tableau IIB.

TABLEAU IIA, liste d'exemples
(opération de mélange)

	Matière polymérique	Rapport molaire des monomères	P.M. moyen ⁴ (x10 ⁴)	Poids, %
Exemple 8	Copolymère styrène-BA	72/28	6,2	65
	Copolymère styrène-BA	72/28	60	25
	Copolymère styrène- 2EHA	75/25	220	10
9	Copolymère styrène-BA	70/30	1,8	60
	Copolymère styrène-BA	72/28	65	32
	Copolymère styrène-BA	70/30	260	8
10	Copolymère styrène-BA	70/30	2,4	50
	Copolymère styrène- BA-MB	70/25/5	(deux pics) 140	50
11	Copolymère styrène- BA-MA	70/24/6	(deux pics) 120	88
	Copolymère styrène-BA	80/20	360	12
Exemple compara- tif 4	Copolymère styrène-BA	72/28	2,5	75
	Copolymère styrène-BA	65/35	50	25

TABLEAU IIA (Suite)

Exemple compa- 5 ratif	Copolymère styrène-BA 70/30	8	65
	Copolymère styrène-BA 70/30	30	25
	Copolymère styrène-BA 65/35	115	10
6	Copolymère styrène-BA 65/35	1,25	60
	Copolymère styrène-BA 65/35	20,5	30
	Copolymère styrène-BA 65/35	115	10

BA ... acrylate de butyle

MB ... maléate de monobutyle

2EHA ... acrylate de 2-éthylhexyle

TABLEAU IIB

	Ma	Mb	Mc	Mc/Ma	Ha	Hb	Hc / Tg / IF
Exemple 8	12	410	3200	267	1	0,4	0,17 / 57 / 1,6
9	14	520	3900	279	1	0,6	0,21 / 59 / 2,1
10	12	500	4500	375	1	0,5	0,27 / 62 / 1,4
11	15	520	5100	365	1	0,56	0,16 / 57 / 2,8
Exemple com- paratif 4	14	860	-	-	1	0,3	- / 60 / 3,2
5	56	220	1050	19	1	0,4	0,3 / 59 / 1,1
6	13,3	221	1200	90	1	0,43	0,21 / 56 / 3,8

Exemple 12

100 parties de la résine de l'exemple 1 qui
avaient été broyées en particules traversant un tamis
de 2 mm d'ouverture ont été mélangées avec 65 parties
5 de particules magnétiques (magnétite EPT 1000, produit
de la firme Toda Kogyo K.K.), 2 parties de colorant com-
plexe métallique (E-81 produit par la firme Orient Kagaku
K.K.) comme agent de réglage de charge, et 4 parties
de polypropylène de bas poids moléculaire (Viscol 660P,
10 produit de la firme Sanyo Kasei Kogyo K.K.) au moyen
d'un mélangeur Henschel, et le mélange a été malaxé sur
un broyeur à cylindres, à l'état fondu.

Après refroidissement, le mélange a été gros-
sièrement broyé au moyen d'un broyeur à marteau, puis
15 pulvérisé au moyen d'un pulvérisateur ultrasonore à jet.
Le produit a ensuite été classé à l'aide d'un classeur
actionné par l'air pour recueillir des particules de
diamètres compris dans l'intervalle de 5 à 35 μm . Après
avoir ainsi recueilli 100 parties des particules, on
20 y a incorporé 0,4 partie de silice colloïdale hydrophobe
en poudre de manière à obtenir un toner qui a ensuite
été utilisé pour la formation d'image.

Pour la formation d'image, on a utilisé une
photocopieuse à papier uni du commerce (NP-500RE de la
25 firme Canon K.K.) et on a fixé l'image de toner résultante
sur un papier à copier prescrit, au moyen de rouleaux
chauffants présentant des caractéristiques classiques.

L'image copiée obtenue était correcte sans
voile au stade initial d'un essai de copiages successifs
30 et elle était aussi suffisamment correcte même après
un essai courant portant sur 20 000 feuilles. Après l'es-
sai, aucune détérioration ni aucune adhérence par fusion
du toner n'ont été observées sur le tambour photosensible,
sur le système de nettoyage et sur le manchon de développe-
35 ment.

Le toner a présenté une excellente aptitude au fixage sans aucun problème même dans un essai courant portant sur 50 000 feuilles, dans lequel aucun coincement n'a été provoqué par l'enroulement de papier sur les rouleaux au stade de décharge du papier. Ainsi, le toner a été satisfaisant en totalité. En outre, dans la phase initiale et la poursuite d'un essai de copiage dans un environnement à 10°C, aucune perturbation n'a été provoquée par une aptitude insuffisante au fixage. Par ailleurs, un phénomène indésirable d'offset n'est pas apparu même lorsqu'une partie des rouleaux chauds de fixage a dépassé une température de 200°C.

Exemple 13

On a répété l'exemple 12, à la différence qu'on a utilisé 100 parties de la résine de l'exemple 3, et on a ainsi obtenu d'aussi bons résultats que dans l'exemple 12.

Exemples 14 à 17, exemples comparatifs 7 à 10

On a répété l'exemple 12, à la différence qu'on a remplacé la résine de la manière indiquée sur le tableau IIIA suivant. Les résultats sont représentés sur le tableau IIIB, de même que ceux des exemples 12 et 13.

TABLEAU IIIA

	Résine	Poudre magnétique	Agent de réglage de charge	Agent de détachement
Exemple 12	Exemple 1 (100 parties)	ETP-1000 65 parties	E-81 2 parties	660-P 4 parties
13	" 3 (")	"	"	"
14	" 4 (")	"	"	"
15	" 7 (")	"	"	"
16	" 8 (")	"	"	"
17	" 10 (")	"	"	"
Exemple comparatif 7	Exemple comparatif 1 (")	"	"	"
8	" 2 (")	"	"	"
9	" 3 (")	"	"	"

TABLEAU IIIA (Suite)

Exemple comparatif 10	Exemple comparatif 4 (100 parties)	ETP-1000 65 parties	E-81 2 parties	660-P 4 parties
11	" 6 (")	"	"	"

TABLEAU IIIB

	Durabilité du développement	Voile	I.F. du toner *1	Température minimale d'aptitude au fixage*2	Température d'apparition du phénomène d'offset
Exemple 12	20 000 feuilles correctes	Néant	1,8	135°C	au-dessus de 200°C
13	"	"	1,2	140	"
14	"	"	1,0	"	"
15	"	"	2,2	135	"
16	"	"	1,5	"	"
17	"	"	1,2	140	"
Exemple comparatif 7	"	"	1,4	150	195°C
8	"	"	1,1	145	190°C

TABLEAU IIIB (Suite)

Exemple com- paratif	*3	Non correct	4,8	130°C	180°C
9	20 000 feuil- les, correctes	Néant	2,8	140	180
10	"	"	3,4	135	180
11	"	"			

*1: L'indice de fluidité du toner a été mesuré à 125°C sous charge de 10 kg

*2: L'aptitude au fixage a été évaluée en utilisant le système de fixage d'une photocopieuse NP-400RE (fabriquée par la firme Canon K.K.) modifiée de manière à être réglée à des températures variables

*3: La densité d'image s'est abaissée au cours de l'essai de durabilité.

RENDICATIONS

1. Résine liante pour toner, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme déterminé par chromatographie par perméation sur gel, lesdits pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou épaulement (A) ayant le plus petit poids moléculaire M_a de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement (C) ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$, et un pic ou épaulement (B) ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

2. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit pic ou épaulement (B) a un poids moléculaire M_b de 3×10^5 à 1×10^6 .

3. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le pic ou épaulement (C) a un poids moléculaire égal ou supérieur à 3×10^6 .

4. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits pics ou épaulements (A), (B) et C ont des hauteurs, H_a , H_b et, respectivement, H_c qui satisfont à la relation de proportionnalité $H_a:H_b:H_c$ de 1:0,2 - 1,0:0,1 - 0,6.

5. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les poids moléculaires M_a et M_c satisfont la relation suivante :

$$-2,5 \times 10^2 \times M_a + 5,5 \times 10^6 \leq M_c \leq -5,0 \times 10^2 \times M_a + 1,5 \times 10^7.$$

6. Résine liante suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le poids moléculaire M_a a une valeur de 2000 à 40 000.

7. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère est un polymère vinylique.

8. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de plusieurs polymères, ces derniers donnant en association dans le chromatogramme lesdits pics au moins au nombre de trois.

9. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère a un indice de fluidité de 0,25 à 5.

10. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère a un point de ramollissement de 100 à 150°C.

11. Résine liante suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère a une température de transition vitreuse de 40 à 80°C.

12. Composition de toner destinée au développement, comprenant un colorant et une résine liante, caractérisée en ce que ladite résine liante comprend un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme déterminé par chromatographie par perméation sur gel, lesdits pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou épaulement (A) ayant le plus petit poids moléculaire de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement (C) ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_C/M_a \geq 150$ et un pic ou épaulement (B) ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

13. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit pic ou épaulement (B) a un poids moléculaire M_b de 3×10^5 à 1×10^6 .

14. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit pic ou épaulement (C) a un poids moléculaire égal ou supérieur à 3×10^6 .

15. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que lesdits pics ou épaulements (A), (B) et (C) ont des hauteurs respectives H_a , H_b et

Hc qui satisfont les relations de proportionnalité Ha:Hb:Hc de 1:0,2 à 1,0:0,1 à 0,6.

5 16. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que les poids moléculaires Ma et Mc satisfont la relation suivante :

$$-2,5 \times 10^1 \times Ma + 5,5 \times 10^6 \leq Mc \leq -5,0 \times 10^2 \times Ma + 1,5 \times 10^7.$$

10 17. Composition de toner suivant la revendication 16, caractérisée en ce que le poids moléculaire Ma va de 2000 à 40 000.

18. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit polymère est un polymère vinylique.

15 19. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de plusieurs polymères, qui donnent en association lesdits pics au moins au nombre de trois dans le chromatogramme.

20 20. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit polymère a un indice de fluidité de 0,25 à 5.

21. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit polymère a un point de ramollissement de 100 à 150°C.

25 22. Composition de toner suivant la revendication 12, caractérisée en ce que ledit polymère a une température de transition vitreuse de 40 à 80°C.

30 23. Procédé de production d'une résine liante suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un mélange d'un monomère vinylique et d'un monomère réticulant à une polymérisation en suspension dans un solvant organique capable de dissoudre le produit de polymérisation du mélange en présence d'un initiateur de polymérisation ayant une température de demi-vie de 10 heures égale ou supérieure à 100°C.

24. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que ledit monomère vinylique est choisi dans le groupe comprenant le styrène, l' α -méthylstyrène, le p-chlorostyrène, l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de docécyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de phényle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'octyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, l'acide maléique, le maléate de monobutyle, le maléate de dibutyle, le maléate de monométhyle, le maléate de diméthyle, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le benzoate de vinyle, la vinylméthylcétone, la vinyléthylcétone, l'éther de vinyle et de méthyle, l'éther de vinyle et d'éthyle, l'éther de vinyle et d'isobutyle, et un mélange de ces monomères.

25. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que ledit monomère réticulant est un composé ayant deux ou plus de deux doubles liaisons polymérisables.

26. Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce que ledit monomère réticulant est un composé choisi dans le groupe comprenant le divinylbenzène, le divinylnaphtalène, le diacrylate d'éthylène-glycol, le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, la divinylaniline, l'éther de divinyle, le sulfure de divinyle, la divinylsulfone, et un mélange de ces composés.

27. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que ledit initiateur de polymérisation est choisi dans le groupe comprenant le 1,1-(tertio-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 4,4-di-(tertio-butylperoxy)valérate de n-butyle, le peroxyde de dicumyle, l' α, α' -bis-(tertio-butylperoxydiisopropyl)benzène, le tertio-butylperoxycumène, le peroxyde de di-tertio-butyle

et le diazo-amino-azobenzène.

28. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que ladite polymérisation en solution est conduite à une température supérieure de 0 à 40°C à la température de demi-vie de 10 heures de l'initiateur de polymérisation.

29. Procédé de production d'une résine liante pour toner, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger uniformément un polymère ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 1×10^3 à 8×10^4 , un polymère ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 3×10^5 à 10^6 et un polymère ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 3×10^6 ou davantage, pour former un mélange de polymères ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme déterminé par chromatographie par perméation sur gel, lesdits pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou épaulement (A) ayant le plus petit poids moléculaire M_a de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement (C) ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$, et un pic ou épaulement (B) ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c .

30. Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce que le mélange des polymères est effectué en mélangeant ces derniers chacun en solution, et le solvant est chassé par évaporation du mélange en solution résultant, afin de recueillir le mélange de polymères.

31. Procédé de production d'un toner, caractérisé en ce qu'il consiste :

à malaxer à l'état fondu un colorant et une résine liante, ladite résine liante comprenant un polymère ayant au moins trois pics ou épaulements dans son chromatogramme obtenu par chromatographie par perméation sur gel, lesdits pics ou épaulements au moins au nombre de trois comprenant un pic ou épaulement (A) ayant le plus

petit poids moléculaire M_a de 2000 à 80 000, un pic ou épaulement (C) ayant le plus grand poids moléculaire M_c satisfaisant la relation $M_c/M_a \geq 150$, et un pic ou épaulement (B) ayant un poids moléculaire intermédiaire entre M_a et M_c ,

5 à refroidir le mélange résultant et
 à pulvériser et classer le mélange refroidi
pour obtenir ledit toner.

