



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91102765.3

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

G03G 9/13

[43] 公开日 1992年6月24日

[22] 申请日 91.4.30

[30] 优先权

[32] P0.5.2 [33] US [31] 518,034

[71] 申请人 DX 成象公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 威廉·A·霍尔

洛雷塔·A·G·佩奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 于燕生 卢新华

C08F210/02

// (C08F210/02, 220 : 02)

说明书页数: 27

附图页数:

[54] 发明名称 作为静电液体显影剂的调色剂颗粒分散剂的 AB 二嵌段共聚物

[57] 摘要

静电液体显影剂,其基本组成为(A)贝壳杉脂-丁醇值小于30的非极性液体以主要数量存在,(B)面均粒度小于10 $\mu$ m的热塑性树脂颗粒并且用(C)涂敷,(C)如说明书所定义的AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂以及(D)可溶于非极性液体的离子型或两性离子型化合物,可任意地存在着色剂和充电助剂。描述了制备该静电液体显影剂的方法。该静电液体显影剂可用于复印、制备样张(包括数字式彩色样张)、石印术印刷版和抗蚀剂。

< 37 >

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种改进的静电液体显影剂，其基本组成是：

(A) 贝壳杉脂丁醇值小于30的非极性液体，它以主要量存在；

(B) 面均粒度小于 $10\mu\text{m}$ 并用(C)涂敷的热塑性树脂颗粒；

(C) 基本上可溶于组分(A)的AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂，其中B嵌段是基本上可溶于组分(A)的数均分子量为2,000~50,000的聚合物，而A嵌段是数均分子量为200~10,000的三烷基氨基聚合物，B嵌段与A嵌段的数均聚合度(DP)之比为10:2~100:20；和

(D) 可溶于非极性液体的离子型或两性离子型化合物。

2. 按照权利要求1的静电液体显影剂，其中所述AB二嵌段共聚物的A嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物，所述单体是(1)  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ ，(2)  $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}$ ，其中(1)和(2)中的R是1~20个碳原子的烷基，R的末端具有通式 $\text{N}(\text{R}^1)$ ，(其中N为氮，而 $\text{R}^1$ 为1~200个碳原子的烷基、6~30个碳原子的芳基和7~200个碳原子的烷芳基)；以及(3) 2-、3-或4-乙烯基吡啶，其中未被乙烯基基团取代的环碳原子可被 $\text{R}^1$ 取代，并且吡啶氮原子被 $\text{R}^1$ 取代，其中 $\text{R}^1$ 为1~200个碳原子的烷基。

3. 按照权利要求1的静电液体显影剂，其中所述AB二嵌段共

聚合物的B嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物，所述单体是：丁二烯、异戊二烯和通式为 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R}^2$ 和

$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}^2$  的化合物，其中 $\text{R}^2$  是8~30个碳原子的烷基。

4. 按照权利要求1的静电液体显影剂，其中所述AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂选自聚甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯；聚甲基丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸月桂酯；聚2-乙烯基吡啶/聚丙烯酸乙基己酯；聚4-乙烯基吡啶/聚丁二烯；聚甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯和聚甲基丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯。

5. 按照权利要求4的静电液体显影剂，其中聚甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙基酯/聚甲基丙烯酸乙基己基酯AB二嵌段共聚物的B嵌段与A嵌段的数均聚合度之比为30~8。

6. 按照权利要求4的静电液体显影剂，其中聚甲基丙烯酸2-(N,N-二乙基氨基)乙基酯/聚甲基丙烯酸乙基己基酯AB二嵌段共聚物的B嵌段与A嵌段的数均聚合度之比为30~8。

7. 按照权利要求1的静电液体显影剂，其中组分(A)的含量为液体显影剂总重量的85~99.9%(重量)，固体的总重量为0.1~15%(重量)，而组分(C)的含量为每克显影剂固体0.1~10,000毫克，组分(D)的含量为每克显影剂固体0.25~1500毫克。

8. 按照权利要求1的静电液体显影剂，其中含有可多达显影剂固体总重量的约60%(重量)的着色剂。

9. 按照权利要求8的静电液体显影剂，其中着色剂是颜料。

1 0. 按照权利要求 8 的静电液体显影剂, 其中着色剂是染料。

1 1. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中存在一种细粒度氧化物。

1 2. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中存在另一种化合物, 它是选自多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂和芳香烃的一种助剂。

1 3. 按照权利要求 8 的静电液体显影剂, 其中存在另一种化合物, 它是选自多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂和芳香烃的一种助剂。

1 4. 按照权利要求 1 2 的静电液体显影剂, 其中存在一种多羟基助剂化合物。

1 5. 按照权利要求 1 2 的静电液体显影剂, 其中存在一种氨基醇助剂化合物。

1 6. 按照权利要求 1 2 的静电液体显影剂, 其中存在聚丁烯琥珀酰亚胺助剂化合物。

1 7. 按照权利要求 1 2 的静电液体显影剂, 其中存在一种分散于热塑性树脂中的金属皂助剂化合物。

1 8. 按照权利要求 1 2 的静电液体显影剂, 其中存在一种贝壳杉脂—丁醇值大于 3 0 的芳香烃助剂化合物。

1 9. 按照权利要求 1 5 的静电液体显影剂, 其中氨基醇助剂化合物是三异丙醇胺。

2 0. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂是乙烯和一种选自丙烯酸和甲基丙烯酸的  $\alpha$ ,  $\beta$ -烯类不饱和酸的共聚物。

2 1. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂是乙

烯(80~99.9%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸(20~0%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯(其中烷基具有1~5个碳原子)(0~20%)的共聚物。

22. 按照权利要求8的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂是乙烯(80~99.9%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸(20~0%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯(其中烷基具有1~5个碳原子)(0~20%)的共聚物。

23. 按照权利要求21的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂是乙烯(89%) / 甲基丙烯酸(11%)的共聚物, 其熔体指数在190°C时为100。

24. 按照权利要求1的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂组分是丙烯酸或甲基丙烯酸和至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯(其中烷基有1~20个碳原子)的共聚物。

25. 按照权利要求24的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂组分是甲基丙烯酸甲酯(50~90%) / 甲基丙烯酸(0~20%) / 丙烯酸乙基己酯(10~50%)的共聚物。

26. 按照权利要求1的静电液体显影剂, 其中颗粒的面均粒度小于5 $\mu\text{m}$ 。

27. 一种用于静电成像的静电液体显影剂的制备方法, 包括

(A) 在容器中于高温下分散热塑性树脂和贝壳杉脂—丁醇值小于30的分散剂非极性液体, 同时使该容器中的温度保持在足以使该树脂塑化和液化且低于该分散剂非极性液体降解和该树脂分解的温度,

(B) 冷却该分散液, 或者

- ( 1 ) 不搅拌而形成凝胶或固体物，随后粉碎该凝胶或固体物并用颗粒介质研磨；
- ( 2 ) 搅拌以形成粘性混合物并用颗粒介质研磨；  
或者
- ( 3 ) 同时用颗粒介质研磨以防止形成凝胶或固体物；

( C ) 把面均粒度小于  $10\mu\text{m}$  的调色剂颗粒分散液与颗粒介质分离，以及

( D ) 在步骤 ( A ) 期间或之后，向该分散液中添加可溶于非极性液体的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物和基本上可溶于组分 ( A ) 的 AB 二嵌段共聚物，其中 B 嵌段是基本上可溶于组分 ( A ) 的数均分子量约为  $2,000\sim 50,000$  的聚合物，而 A 嵌段是数均分子量约为  $200\sim 10,000$  的三烷基氨基聚合物，B 嵌段与 A 嵌段的数均聚合度之比为  $10:2\sim 100:20$ 。

28. 按照权利要求 27 的方法，其中所述 AB 二嵌段共聚物的 A 嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物，所述单体是：

- ( 1 )  $\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ，( 2 )  $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}$ ，其中 ( 1 ) 和 ( 2 ) 中的 R 是  $1\sim 20$  个碳原子的烷基，R 的末端具有通式  $\text{N}(\text{R}^1)$ ，( 其中 N 为氮，而  $\text{R}^1$  为  $1\sim 200$  个碳原子的烷基、 $6\sim 30$  个碳原子的芳基和  $7\sim 200$  个碳原子的烷芳基 )；以及 ( 3 ) 2-、3- 或 4- 乙烯基吡啶，其中未被乙烯基基团取代的环碳原子可被  $\text{R}^1$  取代，并且吡啶氮原子被  $\text{R}^1$  取代，其中  $\text{R}^1$  为  $1\sim 200$

个碳原子的烷基。

29. 按照权利要求27的方法, 其中所述AB二嵌段共聚物的B嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物, 所述单体是: 丁二烯、异戊二烯和通式为 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}^2$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}^2$ 的化合物, 其中 $\text{R}^2$ 是8~30个碳原子的烷基。

30. 按照权利要求27的方法, 其中所述AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂选自聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯; 聚甲基丙烯酸2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸月桂酯; 聚2-乙烯基吡啶/聚丙烯酸乙基己酯; 聚4-乙烯基吡啶/聚丁二烯; 聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯和聚甲基丙烯酸2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯。

31. 按照权利要求27的方法, 其中聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯AB二嵌段共聚物的B嵌段与A嵌段的数均聚合度之比为30~8。

32. 按照权利要求27的方法, 其中, 聚甲基丙烯酸2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯AB二嵌段共聚物的B嵌段与A嵌段的数均聚合度之比为30~8。

33. 按照权利要求27的方法, 其中, 在该容器中存在可多达100%(重量)的贝壳杉脂丁醇值至少为30的极性液体, 该百分比基于该显影剂液体的总重量。

34. 按照权利要求27的方法, 其中颗粒介质选自不锈钢、碳钢、陶瓷、氧化铝、氧化锆、二氧化硅和硅线石。

35. 按照权利要求27的方法, 其中热塑性树脂是乙烯和一种

选自丙烯酸和甲基丙烯酸的 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯类不饱和酸的共聚物。

36. 按照权利要求27的方法，其中热塑性树脂是乙烯（80~99.9%）/丙烯酸或甲基丙烯酸（20~0%）/丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯（其中烷基具有1~5个碳原子）（0~20%）的共聚物。

37. 按照权利要求36的方法，其中热塑性树脂是乙烯（89%）/甲基丙烯酸（11%）的共聚物，其熔体指数在190℃时为100。

38. 按照权利要求27的方法，其中热塑性树脂组分是丙烯酸或甲基丙烯酸和至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯（其中烷基有1~20个碳原子）的共聚物。

39. 按照权利要求38的方法，其中热塑性树脂组分是甲基丙烯酸甲酯（50~90%）/甲基丙烯酸（0~20%）/丙烯酸乙基己酯（10~50%）的共聚物。

40. 按照权利要求27的方法，其中存在其它分散剂非极性液体、极性液体或它们的组合，以使调色剂颗粒的浓度降低至显影剂液体的0.1~15%（重量）之间。

41. 按照权利要求40的方法，其中调色剂颗粒的浓度是用其它分散剂非极性液体降低的。

42. 按照权利要求27的方法，其中在进行该分散液冷却的同时用颗粒介质研磨，以防止形成凝胶或固体物，其间可存在或不存在其它液体。

43. 按照权利要求27的方法，其中不用搅拌进行该分散液的冷却，以形成凝胶或固体物，随后粉碎该凝胶或固体物，再用颗粒介



质研磨，其间可存在或不存在其它液体。

4 4. 按照权利要求 2 7 的方法，其中在搅拌下进行该分散液的冷却，以形成粘稠混合物，再用颗粒介质研磨，其间可存在或不存在其它液体。

4 5. 按照权利要求 2 7 的方法，其中在分散步骤 ( A ) 期间添加一种选自多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂和芳香烃的助剂化合物。

4 6. 按照权利要求 4 5 的方法，其中助剂化合物是氨基醇。

4 7. 按照权利要求 4 0 的方法，其中添加一种选自多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂和芳香烃的助剂化合物。

4 8. 按照权利要求 4 7 的方法，其中助剂化合物是多羟基化合物。

4 9. 按照权利要求 4 7 的方法，其中助剂化合物是分散在热塑性树脂中的金属皂。

5 0. 按照权利要求 4 9 的方法，其中金属皂助剂化合物是分散在热塑性树脂中的硬脂酸铝。

5 1. 一种制备静电液体显影剂的方法。它包括

( A ) 在不存在贝壳杉脂—丁醇值小于 3 0 的分散剂非极性液体情况下，分散热塑性树脂以及任选地着色剂和/或助剂，以形成固体物，

( B ) 粉碎该固体物，

( C ) 在一种液体存在下用颗粒介质研磨所粉碎的固体物，该液体选自贝壳杉脂—丁醇值至少为 3 0 的极性液体、贝壳杉脂—丁醇值小于 3 0 的非极性液体、及

它们的组合，

- ( D ) 把面均粒度小于  $10\mu\text{m}$  的调色剂颗粒的分散液与颗粒介质分离，和
- ( E ) 添加其它非极性液体、极性液体或它们的组合，以使调色剂颗粒的浓度降低至该液体的  $0.1\sim 15\%$  (重量)；和
- ( F ) 向该分散液中添加可溶于非极性液体的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物和基本上可溶于组分 ( A ) 的 AB 二嵌段共聚物，其中 B 嵌段是基本上可溶于组分 ( A ) 的数均分子量为约  $2,000\sim 50,000$  的聚合物，而 A 嵌段是数均分子量为约  $200\sim 10,000$  的三烷基氨基聚合物，B 嵌段与 A 嵌段的数均聚合度之比为  $10:2\sim 100:20$ 。

5 2. 一种制备静电液体显影剂的方法，它包括

- ( A ) 在不存在贝壳杉脂—丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体情况下，分散热塑性树脂以及任选地着色剂和/或助剂，以形成固体物，
- ( B ) 粉碎该固体物，
- ( C ) 在容器中于高温下，在贝壳杉脂—丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体存在下，重新分散该粉碎的固体物，同时把容器中的温度保持在足以使该树脂塑化和液化且低于该分散剂非极性液体降解和该树脂和/或着色剂分解的温度，

- (D) 冷却该分散液，或者
- (1) 不搅拌而形成凝胶或固体物，随后粉碎该凝胶或固体物，在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨；
  - (2) 在搅拌下形成粘稠混合物，在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨；或者
  - (3) 同时在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨，以防止形成凝胶或固体物；
- (E) 使面均粒度小于  $10\ \mu\text{m}$  的调色剂颗粒分散液与颗粒介质分离，
- (F) 添加其它非极性液体、极性液体或它们的组合，以使调色剂颗粒的浓度降低至该液体的 0.1~15% (重量)；以及
- (G) 向该分散液中添加可溶于非极性液体的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物和基本上可溶于组分(A)的AB二嵌段共聚物，其中B嵌段是基本上可溶于组分(A)的数均分子量为约 2,000~50,000 的聚合物，而A嵌段是数均分子量为 200~10,000 的三烷基氨基聚合物，B嵌段与A嵌段的数均聚合度之比为 10:2 至 100:20。

## 作为静电液体显影剂的调色剂 颗粒分散剂的 AB 二嵌段共聚物

本发明涉及静电液体显影剂。更具体地讲，本发明涉及含有 AB 二嵌段共聚物作为调色剂颗粒分散剂的静电液体显影剂。

已知静电潜像可用分散在一种载体液体，通常是一种绝缘非极性液体中的调色剂颗粒显影。这种分散的物质称为液体调色剂或液体显影剂。静电潜像可用如下方法产生：向光导层提供一种均匀静电荷，随后使该静电荷对一束调制的辐射能曝光使之放电。能形成静电潜像的其它方法也是已知的。例如，一种方法是给载体提供一个介电表面，并将一种预形成的静电荷转移到该表面上。有用的液体显影剂包括热塑性树脂和分散剂非极性液体。一般讲，要存在一种合适的着色剂，如染料或颜料。着色的调色剂颗粒分散在非极性液体中，该非极性液体一般有大于  $10^9$  欧姆·厘米的高体积电阻率、小于 3.0 的低介电常数和高蒸汽压。该调色剂颗粒的面均粒度小于  $10\mu\text{m}$ 。在形成静电潜像后，该潜像用分散在所述分散剂非极性液体中的调色的调色剂颗粒显影，随后可以把该影像转印到载体片上。

由于合格影像的形成取决于液体显影剂和所要显影的静电潜像之间电荷的差别，已发现希望能把一种电荷导向剂化合物以及最好助剂如多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂、芳香烃等添加到含有热塑性树脂、分散剂非极性液体以及最好一种着色剂的液体调色剂中。这种液体显影剂可提供具有良好分辨率的影像，但已发现

充电和影像质量特别依赖于颜料。有些配方困扰于由低分辨率所表现的影像质量差，密实区覆盖率差，和/或影像破碎。另外，已经发现，调色剂残渣降低适用期并堵塞机器。

已经发现上述的缺点是可以克服的，并且可以制备改进的显影剂，使之含有分散剂非极性液体、热塑性树脂、本发明的调色剂颗粒分散剂以及较好有着色剂和助剂。这种改进的静电液体显影剂具有调色剂固体的较好分散。

根据本发明，提供了一种静电液体显影剂，其基本组成是：

(A) 贝壳杉脂丁醇值小于30的非极性液体，它以主要量存在；  
(B) 数均粒度小于 $10\mu\text{m}$ 的热塑性树脂颗粒，并用(C)涂敷；

(C) 基本上可溶于组分(A)的AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂，其中B嵌段是基本上可溶于组分(A)的数均分子量为2,000~50,000的聚合物，而A嵌段是数均分子量为200~10,000的三烷基氨基聚合物，B嵌段与A嵌段的数均聚合度(DP)之比为10:2至100:20，和

(D) 可溶于非极性液体的离子型或两性离子型化合物。

根据本发明的实施方案，提供了用于静电成像的静电液体显影剂的制备方法，该方法包括：

(A) 在高温下于容器中分散热塑性树脂和贝壳杉脂丁醇值小于30的分散剂非极性液体，同时使容器中的温度保持在足以使树脂塑化和液化的温度但低于该分散剂非极性液体降解和该树脂分解的温度，

(B) 冷却该分散液，或者

(1) 不搅拌以形成凝胶或固体物，然后粉碎该凝胶或固体物，用颗粒介质研磨；

(2) 在搅拌下形成粘性混合物，用颗粒介质研磨；或者

(3) 同时用颗粒介质研磨以防止凝胶或固体物形成；

(C) 使颗粒介质与面均粒度小于  $10\mu\text{m}$  的调色剂颗粒的分散液分离，以及

(D) 在(A)步骤之中或之后，向该分散液中加入AB二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂，其中B嵌段是基本上可溶于组分(A)的数均分子量为  $2,000\sim 50,000$  的聚合物，而A嵌段是数均分子量为  $200\sim 10,000$  的三烷基氨基聚合物，B嵌段与A嵌段的数均聚合度(DP)之比为  $10:2\sim 100:20$ 。

在整个说明书中，下列术语具有如下含义：

在附于本说明书的权利要求书中，“基本组成”系指静电液体显影剂的组成不排除不妨碍本显影剂优点实现的未说明组分。例如，除了基本组分外，还可以存在其它组分如着色剂、细粒度的氧化物、助剂（如多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、芳香烃、金属皂等）。

氨基醇系指在一种化合物中既有氨基官能团又有羟基官能团。

导电性是显影剂的导电性，在5赫兹和5伏条件下测量，以皮姆欧(pmho)/厘米(cm)计。

数均聚合度(DP)是指每个聚合物链的单体单元的平均数。它与数均分子量( $M_n$ )的关系是式  $M_n = M_0 \times DP$ ，其中  $M_0$  是单体

的分子量。

分散剂非极性液体(A)较好的是支链脂族烃,更具体地是 Isopar<sup>®</sup>-G、Isopar<sup>®</sup>-H、Isopar<sup>®</sup>-K、Isopar<sup>®</sup>-L、Isopar<sup>®</sup>-M 和 Isopar<sup>®</sup>-V。这些烃类液体是异链烷烃级分的窄馏分,具有极高的纯度。例如, Isopar<sup>®</sup>-G 的沸点范围为 157°C~176°C, Isopar<sup>®</sup>-H 为 176°C~191°C, Isopar<sup>®</sup>-K 为 177°C~197°C, Isopar<sup>®</sup>-L 为 188°C~206°C, Isopar<sup>®</sup>-M 为 207°C~254°C, Isopar<sup>®</sup>-V 为 254.4°C~329.4°C。Isopar<sup>®</sup>-L 的沸点中值大约为 194°C。Isopar<sup>®</sup>-M 的闪点为 80°C, 自燃温度为 338°C。有严格的制造规格,如硫、酸、羧基和氯化物限制在几个 ppm 之内。它们基本上是无臭的,仅具有非常轻微的链烷烃气味。它们具有优异的气味稳定性,且都是由 Exxon 公司制造的。也可以使用高纯度的正链烷烃液体,如 Norpar<sup>®</sup> 12、Norpar<sup>®</sup> 13 和 Norpar<sup>®</sup> 15 (Exxon 公司制造)。这些烃类液体具有下列闪点和自燃温度:

液 体	闪点(°C)	自燃温度(°C)
Norpar <sup>®</sup> 12	69	204
Norpar <sup>®</sup> 13	93	210
Norpar <sup>®</sup> 15	118	210

所有分散剂非极性液体的体积电阻率均大于 10<sup>9</sup> 欧姆·厘米,介电常数小于 3.0。在 25°C 的蒸汽压小于 10 托。用泰格闭环试验方法测定, Isopar<sup>®</sup>-G 的闪点为 40°C; 用 ASTM D 56

测定, Isopar<sup>®</sup> -H 的闪点为 53°C。用同样的方法测定, Isopar<sup>®</sup> -L 和 Isopar<sup>®</sup> -M 的闪点分别为 61°C 和 80°C。虽然这些是较好的分散剂非极性液体, 但所有适合的分散剂非极性液体的基本特性是体积电阻率和介电常数。此外, 用 ASTM D 1133 测定时, 分散剂非极性液体的一个特点是小于 30 的低贝壳杉脂丁醇值, 在 27 或 28 左右更好。热塑性树脂与分散剂非极性液体的比应使得在工作温度下各组分的组合物能成为流体。非极性液体的用量为液体显影剂总重量的 85~99.9% (重量), 较好为 97~99.5% (重量)。液体显影剂中固体的总重量为 0.1~1.5%, 较好为 0.5~3.0% (重量)。液体显影剂中固体的总重量仅仅是基于树脂, 包括分散在其中的组分, 和所存在的任何颜料组分。

有用的热塑性树脂或聚合物包括: 乙烯/乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物 (Elvax<sup>®</sup> 树脂, E.I. du pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)、乙烯和一种选自丙烯酸和甲基丙烯酸的  $\alpha$ 、 $\beta$ -烯键不饱和酸的共聚物、乙烯 (80~99.9%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸 (20~0%) / 甲基丙烯酸或丙烯酸的 ( $C_1 - C_5$ ) 烷基酯 (0~20%) 的共聚物、聚乙烯、聚苯乙烯、全同立构聚丙烯 (结晶)、乙烯/丙烯酸乙酯系列产品, 由联合碳化物公司 (Stamford, CN) 销售、商标为 Bakelite<sup>®</sup> DPD 6169、DPDA 6182 Natural 和 DTDA 9169 Natural; 乙烯/乙酸乙烯酯树脂如联合碳化物公司销售的 DQDA 6479 Natural 和 DQDA 6832 Natural 7; E.I. du pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 等制备的 Surllyn<sup>®</sup> 离聚物树脂或其共混物、聚酯、聚乙烯基甲苯、聚酰胺,



苯乙烯/丁二烯共聚物、环氧树脂，丙烯酸类树脂，例如丙烯酸或甲基丙烯酸（可有可无但最好是有）和至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯（其中烷基具有1~20个碳原子）的共聚物，如甲基丙烯酸甲酯（50~90%）/甲基丙烯酸（0~20%）/丙烯酸乙基己基酯（10~50%）；以及其它丙烯酸类树脂，包括Elvacite<sup>®</sup> Acrylic Resins（E.I. du pont de Nemours and Company, Wilmington, DE）或这些树脂的共混物。较好的共聚物是乙烯和一种或为丙烯酸或为甲基丙烯酸的 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯键不饱和酸的共聚物。这类共聚物的合成在Rees的美国专利3,264,272中描述，此公开文本在此列为参考文献。为了制备这些较好的共聚物，可采用如Rees的专利所述的含酸共聚物与可离子化金属化合物的反应，在此不再赘述。乙烯组分的量为共聚物的约80~99.9%（重量），酸组分的量为共聚物的约20~0.1%（重量）。共聚物的酸值范围为1~120，较好为54~90。酸值是中和1克聚合物所需的氢氧化钾毫克数。用ASTM D 1238的方法A测定熔体指数（g/10分钟）为10~500。特别好的这类共聚物的酸值为66和54，而在190℃测定的熔体指数分别为100和500。

此外，该树脂具有下列较好的特征：

1. 能够分散着色剂，如颜料，金属皂助剂等，
2. 在低于40℃的温度下，基本上不溶于分散剂液体中，这样，在贮存过程中树脂不会溶解或溶剂化，
3. 在高于50℃的温度下能溶剂化，
4. 可研磨形成颗粒，例如用Horiba CAPA-500离心式颗

粒分析仪测定的直径（较好的粒度）为  $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ ，并且例如用 Malvern 3600E 粒度仪（使用搅拌样品的激光衍射光散射以测定平均粒度）测定的直径为  $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ ，

5. 可形成粒度（面均）小于  $10\mu\text{m}$  的颗粒，例如用 Horiba 仪器公司（Irvine, CA）制造的 Horiba CAPA-500 离心式自动颗粒分析仪测定：溶剂粘度为  $1.24\text{cps}$ ，溶剂密度为  $0.76\text{g/cc}$ ，样品密度为  $1.32\text{g/cc}$ ，使用离心转速为  $1,000\text{rpm}$ ，粒度范围为  $0.01 \sim$  小于  $10\mu\text{m}$ ，粒度级分为  $1.0\mu\text{m}$ ；而例如用下述 Malvern 3600E 型粒度仪测定的平均粒度为约  $30\mu\text{m}$ ，以及

6. 在高于  $70^\circ\text{C}$  的温度下可熔化。

由于上述 3 的溶剂化，形成调色剂颗粒的树脂变成溶胀的、凝胶状的或软化的。

分散剂液体如非极性液体可溶的本发明的 AB 二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂（组分（c））可涂敷调色剂颗粒，它包含一个 B 嵌段和一个 A 嵌段，B 嵌段是基本上可溶于分散剂非极性液体的且数均分子量为约  $2,000 \sim 50,000$  的聚合物，A 嵌段是数均分子量为  $200 \sim 10,000$  的三烷基氨基聚合物，B 嵌段与 A 嵌段的数均聚合度之比为  $10:2 \sim 100:20$ ，最好为  $20:3 \sim 40:10$ 。该 AB 聚合物可比较有利地通过分步聚合法例如阴离子聚合或在 Webster 的美国专利 4,508,880 中所述的基团转移聚合而制得，所述专利的公开文本在此列为参考文献。如此制得的聚合物具有非常准确控制的分子量、嵌段大小和非常窄的分子量分布例如重均分子量除以数均分子量。该 AB 二嵌段共聚物也可以通过游离基聚合而

形成，其中引发单元由二个不同的部分组成，它们在二个明显不同的温度下引发聚合反应。然而，该方法具有该嵌段共聚物受均聚物和偶合产物污染的缺点。

该 AB 二嵌段共聚物还可以通过常规的阴离子聚合方法而制得，其中形成该共聚物的第一嵌段，并且在完成第一嵌段时，开始第二单体流以形成该聚合物的其次嵌段。使用该方法的反应温度应该保持在低水平例如  $0 \sim -40^\circ\text{C}$ ，以使副反应降至最低程度并得到具有特定分子量的所需嵌段。

更准确地说，A 嵌段是含烷基、芳基或烷芳基胺的聚合物，其中烷基、芳基或烷芳基部分可以是取代的或未取代的。在 A 嵌段上的取代基包括：硝基、卤素如 Cl、氨基、甲氧基 ( $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ ) 等。有用的 A 嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物，所述单体是：  
(1)  $\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ；(2)  $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}$ ，其中 (1) 和 (2) 中的 R 是 1~20 个碳原子的烷基，R 的末端具有通式  $\text{N}(\text{R}^1)$ ，(其中 N 为氮，而  $\text{R}^1$  为 1~200 个碳原子的烷基、6~30 个碳原子的芳基和 7~200 个碳原子的烷芳基)；以及 (3) 2-、3-或 4-乙烯基吡啶，其中未被乙烯基基团取代的环碳原子可被  $\text{R}^1$  取代，并且吡啶氮原子被  $\text{R}^1$  取代，其中  $\text{R}^1$  如上所定义。可用于制备 A 嵌段的单体的实例包括：甲基丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基) 乙酯、甲基丙烯酸 2-(N, N-二乙基氨基) 乙酯、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基) 乙酯等。

有用的 B 嵌段是由至少一种选自下列的单体制备的聚合物，所述单体是：丁二烯、异戊二烯和通式为  $\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CO}_2\text{R}^2$  和

$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}^2$  的化合物，其中  $\text{R}^2$  是 8~30 个碳原子的烷基。可用于制备 B 嵌段的单体实例包括：甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸乙基己基酯等。

有用的 AB 二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂包括：聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯；聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸月桂酯；聚 2-乙基吡啶/聚丙烯酸乙基己酯；聚 4-乙基吡啶/聚丁二烯；聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯和聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯。聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯和聚甲基丙烯酸 2-(N, N-二乙基氨基)乙酯/聚甲基丙烯酸乙基己酯二嵌段共聚物的 B 嵌段与 A 嵌段的数均聚合度之比为 30:8。该调色剂颗粒分散剂的含量为每克显影剂固体的 0.1~10,000 毫克，最好为每克显影剂固体的 1~1000 毫克。

最佳的 AB 二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂结构取决于静电液体显影剂。可以改变 A 和 B 聚合物嵌段的大小以及 A 与 B 的比，以使该 AB 二嵌段结构最佳化。

合适的非极性液体可溶的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物 (D) 的用量通常为 0.25~1500 mg/g，最好是 2.5~400 mg/g 显影剂固体，它们包括：负电荷导向剂如卵磷脂、Basic Calcium Petronate<sup>®</sup>、Basic Barium Petronate<sup>®</sup> 油溶性石油磺酸盐（均由 Witco 化学公司的 Sonneborn 分公司 (New York, NY) 制造），烷基琥珀酰亚

胺（由加利福尼亚 Chevron 化学公司制造），正电荷导向剂如，阴离子型甘油酯如 Emphos<sup>®</sup> D70-30 C、Emphos<sup>®</sup> F 27~85 等，它们均由 Witco 化学公司（New York, NY）制造，等。

如上所述，可存在于静电液体显影剂中的其它组分是着色剂如颜料或染料及其组合，它们最好存在，以使潜像可用肉眼看见，尽管在某些用途中不需如此。着色剂如颜料的用量可多达显影剂固体总重量的约 60%（重量），较好为显影剂固体总重量的 0.01~30%（重量）。着色剂的用量可因所用的显影剂而异。颜料的实例包括：

#### 颜 料 单

颜料商品名	制造厂	颜料的颜色指数
永久黄 DHG	Hoechst	黄 1 2
永久黄 GR	Hoechst	黄 1 3
永久黄 G	Hoechst	黄 1 4
永久黄 NCG-71	Hoechst	黄 1 6
永久黄 GG	Hoechst	黄 1 7
汉撒黄 RA	Hoechst	黄 7 3
汉撒亮黄 5GX-02	Hoechst	黄 7 4
Dalamar <sup>®</sup> 黄 YT-858-D	Heubach	黄 7 4
汉撒黄 X	Hoechst	黄 7 5
Novoperm <sup>®</sup> 黄 HR	Hoechst	黄 8 3
Chromophthal <sup>®</sup> 黄 3G	Ciba-Geigy	黄 9 3
Chromophthal <sup>®</sup> 黄 GR	Ciba-Geigy	黄 9 5
Novoperm <sup>®</sup> 黄 FGL	Hoechst	黄 9 7
汉撒亮黄 10GX	Hoechst	黄 9 8

Lumogen <sup>®</sup> 浅黄	BASF	黄 1 1 0
永久黄 G3R-01	Hoechst	黄 1 1 4
Chromoptal <sup>®</sup> 黄 8G	Ciba-Geigy	黄 1 2 8
Irgazin <sup>®</sup> 黄 5GT	Ciba-Geigy	黄 1 2 9
Hostaperm <sup>®</sup> 黄 H4G	Hoechst	黄 1 5 1
Hostaperm <sup>®</sup> 黄 H3G	Hoechst	黄 1 5 4
L74-1357 黄	Sun Chem.	黄 1 4
L75-1331 黄	Sun Chem.	黄 1 7
L75-2337 黄	Sun Chem.	黄 8 3
Hostaperm <sup>®</sup> 橙 GR	Hoechst	橙 4 3
Paliogen <sup>®</sup> 橙	BASF	橙 5 1
Irgalite <sup>®</sup> 玉红 4BL	Ciba-Geigy	红 57 : 1
Quindo <sup>®</sup> 品红	Mobay	红 1 2 2
Indofast <sup>®</sup> 亮猩红	Mobay	红 1 2 3
Hostaperm <sup>®</sup> 猩红 GO	Hoechst	红 1 6 8
永久玉红 F6B	Hoechst	红 1 8 4
Monastral <sup>®</sup> 品红	Ciba-Geigy	红 2 0 2
Monastral <sup>®</sup> 猩红	Ciba-Geigy	红 2 0 7
Heliogen <sup>®</sup> 蓝 L 6901F	BASF	蓝 15 : 2
Heliogen <sup>®</sup> 蓝 NBD 7010	BASF	蓝 : 3
Heliogen <sup>®</sup> 蓝 K 7090	BASF	蓝 15 : 3
Heliogen <sup>®</sup> 蓝 L 7101F	BASF	蓝 15 : 4
Paliogen <sup>®</sup> 蓝 L 6470	BASF	蓝 6 0
Heliogen <sup>®</sup> 绿 K 8683	BASF	绿 7

Heliogen® 绿 L 9140	BASF	绿 3 6
Monastral® 紫 R	Ciba-Geigy	紫 1 9
Monastral® 红 B	Ciba-Geigy	紫 1 9
Quindo® 红 R6700	Mobay	紫 1 9
Quindo® 红 R6713	Mobay	
Indofast® 紫	Mobay	紫 2 3
Monastral® 紫 Maroon B	Ciba-Geigy	紫 4 2
Sterling® NS 黑	Cabot	黑 7
Sterling® NSX 76	Cabot	
Tipure® R-101	Du Pont	白 6
Mogul L	Cabot	黑, CI 77266
Uhlich® BK 8200	Paul Uhlich	黑 (黑色指数 155)

可向静电液体显影剂中添加其它组分, 例如细粒度氧化物如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛等等, 较好的是以  $0.5 \mu\text{m}$  或更小的颗粒分散在液化的树脂中。这些氧化物可单独使用或与着色剂组合使用。也可加入金属颗粒。

静电液体显影剂的另一附加组分是助剂, 可选自下列这组化合物: 含至少 2 个羟基的多羟基化合物、氨基醇、聚丁烯琥珀酰亚胺、金属皂和贝壳杉脂丁醇值大于 30 的芳香烃。助剂的用量通常为 1~1000 mg/g, 较好为 1~200 mg/g 显影剂固体。上述各种助剂的实例包括:

多羟基化合物: 乙二醇、2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-

4,7-二醇、聚丙二醇、五甘醇、三丙二醇、三甘醇、丙三醇、季戊四醇、三(12-羟基硬脂酸)甘油酯、一羟基硬脂酸乙二醇酯、一羟基硬脂酸丙三醇酯等,如 Mitchell 的美国专利 4,734,352 所述。

氨基醇化合物: 三异丙醇胺、三乙醇胺、乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、邻氨基苯酚、5-氨基-1-戊醇、四(2-羟基乙基)乙二醇,等,如 Larson 的美国专利 4,702,985 所述。

聚丁烯/琥珀酰亚胺: 由 Chevron 公司销售的 OLOA<sup>®</sup>-1200, 分析数据见 Kosei 的美国专利 3,900,412, 第 20 栏, 5~13 行, 此文本在此作为参考文献, 具有数均分子量约为 600 (蒸汽压渗透压测定法) 的 Amoco 575, 它是由马来酸酐与聚丁烯反应得到链烯基琥珀酸酐, 再与聚胺反应制得。Amoco 575 是 40~45% 表面活性剂, 36% 芳香烃, 和其余部分为油等。这些助剂的描述见 El-Sayed 和 Taggi 的美国专利 4,702,984。

金属皂: 三硬脂酸铝, 二硬脂酸铝, 硬脂酸钡、钙、铅和锌; 亚油酸钴、镁、铅和锌; 辛酸铝、钙和钴; 油酸钙和钴; 棕榈酸锌; 环烷酸钙、钴、镁、铅和锌; 树脂酸钙、钴、镁、铅和锌等。该金属皂分散于如在 Trout 的美国专利 4,707,429 和 4,740,444 中所述的基塑性树脂中。

芳香烃: 苯、甲苯、萘、取代的苯和萘化合物(如三甲基苯、二甲苯、二甲基乙基苯、乙基甲基苯、丙基苯)、Aromatic 100, 即 C<sub>6</sub> 和 C<sub>10</sub> 烷基取代的苯的混合物(由 Exxon 公司制造)等, 如 Mitchell 的美国专利 4,631,244 所述。

以上所列描述助剂的美国专利公开文本在此作为参考文献。

在静电液体显影剂中的颗粒的面均粒度用上述 Horiba 仪器测



定小于  $10\ \mu\text{m}$ ，较好的面均粒度小于  $5\ \mu\text{m}$ 。虽然由调色剂颗粒伸展而形成纤维是较好的，但是显影剂的树脂颗粒可以形成也可以不形成由其整体伸展而成的多种纤维。此处所用术语“纤维”系指所形成的颜料着色的调色剂颗粒带有纤维、卷须、触须、细线、纤丝、韧带、毛发、钢毛等等。

该静电液体显影剂可用多种方法制备。例如，向一个适用的混合或掺合容器，如装有颗粒公质、用于分散和研磨的超微磨碎机、加热球磨机、加热振动磨机如由 Sweco 公司 (Los Angeles, CA) 制造的 Sweco 磨机，Ross 双行星式混合机 (由 Charles Ross and Son 制造, Hauppauge, NY 等)，或双辊加热磨机 (不需颗粒介质) 中，放入至少一种热塑性树脂和上述分散剂液体。通常在开始进行分散步骤之前，将树脂、分散剂非极性液体和可任意有的着色剂放在容器中。在树脂和分散剂非极性液体均化后，可任意地加入着色剂。在容器中也加入例如在 Mitchell 的美国专利 4,631,244 中所公开的极性液体，如可多达显影剂液体总重量的 100%。通常，分散步骤是在高温下进行的，即在容器中组分的温度要足以使树脂塑化和液化，但要低于分散剂非极性液体或极性液体 (如果存在的话) 降解和树脂和 / 或着色剂 (如果存在的话) 分解的温度。较好的温度范围为  $80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此温度范围以外的其它温度可能是适用的，但要取决于所用的具体组分。在容器中存在不规则运动的颗粒介质，对于制备调色剂颗粒的分散液是较好的。然而，也可用其它搅拌装置来制备合适粒度、构型和形态的分散的调色剂颗粒。有用的颗粒介质是颗粒材料如球形、圆柱形等，选自不锈钢、碳钢、氧化铝、陶瓷、氧化锆、二氧化硅和硅线石。当使用不是黑色

的着色剂时，碳钢颗粒介质是特别有用的。颗粒介质的一般直径范围为0.04~0.5英寸(1.0~约13mm)。

在容器中分散各组分后，在得到所需分散液前可加入或不加极性液体，一般使该混合物变成流体需1小时，然后将分散液冷却到如0℃~50℃。例如，冷却可在同一容器如超微磨碎机中进行，同时用颗粒介质研磨以防止凝胶或固体物形成；在没有搅拌下形成凝胶或固体物，然后粉碎该凝胶或固体物并在有或没有其它液体存在下例如用颗粒介质研磨；或者在搅拌下形成粘性混合物，并在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨。在液体静电显影剂制备期间的任何步骤均可加入其它液体，以有利于研磨或稀释显影剂达到调色所需的适当固体百分含量。其它液体系指分散剂非极性液体、极性液体或它们的组合。冷却是用本技术领域的技术人员已知的方法进行，且不限于通过邻接分散设备的外冷却夹套循环冷却水或冷却材料、或者使分散液能冷却到室温的冷却。在冷却期间，树脂从分散剂中沉淀出。研磨比较短的时间就形成平均粒度(按面积平均)小于10 $\mu\text{m}$ 的调色剂颗粒，粒度是用上述Horiba CAPA-500离心式粒度分析仪或其它类似设备进行测定的。

另一种用来测定平均粒度的仪器是Malvern 3600E型粒度仪，由Malvern公司(Southborough, MA)制造，它用搅拌的样品的激光衍射光散射来测定平均粒度。因为这两种仪器使用不同的技术测定平均粒度，所以读数也就不同。下面给出两种仪器所测的调色剂颗粒平均粒度的相关性，以 $\mu\text{m}$ 计：

用 Malvern 3600E 粒度仪测定的值	Horiba CAPA-500 的预期范围
30	9.9 ± 3.4
20	6.4 ± 1.9
15	4.6 ± 1.3
10	2.8 ± 0.8
5	1.0 ± 0.5
3	0.2 ± 0.6

这种相关性是用两种仪器得到的67种（非本发明的）液体静电显影剂样品的平均粒度的统计分析获得的。Horiba 值的预期范围是用置信度为95%的线性回归法确定的。在本说明书所附的权利要求书中，粒度值是用Horiba 仪器测定的。

在用本技术领域的技术人员已知的方法来冷却调色剂颗粒分散液并使之与颗粒介质（如果存在）分离之后，可降低该分散液中调色剂颗粒的浓度，使该调色剂颗粒带上预定极性的静电荷，或者这些步骤组合进行。该分散液中调色剂颗粒的浓度是通过加入前述的其它分散剂非极性液体使之降低的。

通常进行这种稀释，使调色剂颗粒的浓度降至分散剂非极性液体的0.1~1.5%（重量），较好为0.3~3.0%，更好为0.5~2%（重量）。可添加一种或多种电荷导向剂化合物（D），使液体静电显影剂带上电荷，并且可加入以上所述类型的一种或多种AB二嵌段共聚酯化合物（C）以分散液体静电显影剂固体。这种添加可在工艺过程期间的任何时候进行，较好的是在该过程终了时，如在除去颗粒介质（如果使用）和完成调色剂颗粒的稀释后进行。如果还加

入稀释的分散剂非极性液体，可在此之前、与此同时或在此之后加入 AB 二嵌段共聚物化合物。如果上述类型的助剂化合物在制备显影剂过程中尚未事先加入，则可在显影剂充电之前或之后加入。

用于制备静电液体显影剂的其它工艺实施方案包括：

- (A) 在不存在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体情况下，分散热塑性树脂以及可任选地着色剂和/或助剂，以形成固体物，
- (B) 粉碎该固体物，
- (C) 在选自贝壳杉脂丁醇值至少为 30 的极性液体、贝壳杉脂丁醇值小于 30 的非极性液体及其组合的一种液体存在下，用颗粒介质研磨该粉碎的固体物，
- (D) 把颗粒介质与面均粒度小于  $10\ \mu\text{m}$  的调色剂颗粒分散液分离开，和
- (E) 加入另外的非极性液体、极性液体或其组合，以使调色剂颗粒的浓度降低至液体的 0.1~15% (重量)，和
- (F) 将离子型或两性离子型电荷导向剂化合物和本发明的 AB 二嵌段共聚物化合物添加到该分散液中；以及
- (A) 在不存在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体情况下，分散热塑性树脂以及可任选地着色剂和/或助剂，以形成固体物，
- (B) 粉碎该固体物，
- (C) 在高温下于容器中，在有贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体存在下，再分散该粉碎的固体物，同时将容器中的温度保持在足以使树脂塑化和液化且低于分散剂非

极性液体降解和树脂和/或着色剂分解的温度，

(D) 冷却该分散液，或者

(1) 不搅拌而形成凝胶或固体物，然后粉碎凝胶或固体物，并在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨，

(2) 在搅拌下形成粘性混合物，并在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨，或者

(3) 同时有或没有其它液体存在下，用颗粒介质研磨以防止凝胶或固体物的形成，

(E) 把颗粒介质与平均粒度小于  $10\mu\text{m}$  的调色剂颗粒的分散液分离开，和

(F) 加入另外的非极性液体、极性液体或其组合物，以使调色剂颗粒的浓度降低至液体的 0.1~1.5% (重量)；和

(G) 向该分散液中加入离子型或两性离子型电荷导向剂化合物和本发明的 AB 二嵌段共聚物化合物。

本发明的 AB 二嵌段共聚物调色剂颗粒分散剂能够涂敷调色剂颗粒并分散静电液体显影剂。合成的 AB 二嵌段共聚物是比较有利的，因为可对其分子量、胺含量以及胺嵌段与载体液体可溶的嵌段之比进行可再现地控制，这便于为了最佳显影性能已选定其结构的调色剂颗粒分散剂的优良的逐批可再现性。所制备的该 AB 二嵌段共聚物具有高纯度和非常低的毒性。该静电液体显影剂证实了好的影像质量、分辨率、密实区覆盖率和细微部分的调色、调色的均匀性，减少了影像破碎，使之与颜料的存在无关，并减少了调色剂残渣的形成。本发明的显影剂可用于复印如制作黑白色以及各种彩色的办公室文件复印；或彩色试印如用标准彩色；黄、青色、品红以及所需黑色一起再现一

个影像。在复印和试印中，把该液体显影剂施用于静电潜像上。这种静电液体显影剂的其它预计用途包括：数字式彩色试印、石印术印刷板和抗蚀剂。

下列对比例和实例说明但不限制本发明，其中份数和百分数以重量计。在实例中，熔体指数用 ASTM D 1238A 方法测定，面均粒度用上述的 Horiba CAFE - 500 离心式颗粒分析仪或 Malvern 粒度分析仪来测定；导电率在 5 赫兹和 5 伏低电压下测定，以皮姆欧/厘米 (Pmhos) 表示，密度用 McBeth RD 918 型密度计测定。在实例中，分辨率以对线/毫米 (lp/mm) 表示。重均分子量可用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。数均分子量可用已知的渗透压测定法测定。

用于实例中的本发明的 AB 二嵌段共聚物如下制备：

#### 制 备 1

在一个反应容器中加入 1700 g 甲苯、1.0 g 二甲苯、43.8 g (0.25 mol) 1-乙氧基-1-三甲基甲硅烷氧基-2-甲基丙烯 (“引发剂”) 和 6.0 ml 0.33 M 3-氯苯甲酸四丁基铵于乙腈/THF 中的溶液 (“催化剂”)。同时开始两个进料；用 30 分钟加入 1485 g (7.5 mol) 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯 (EHMA)，以及用 90 分钟加入 6.0 ml 催化剂于 4 g 甲苯中的溶液。用高压液相色谱仪跟踪 EHMA 的反应。在所有 EHMA 均反应以后 (加入 EHMA 后 20 分钟)，用 10 分钟加入 314.0 g (2.0 mol) 甲基丙烯酸 2-(N, N-二甲基氨基) 乙基酯 (DMAEM)。加入 DMAEM 后 50 分钟，所有的 DMAEM 单体均已反应，加入 40 ml 甲醇骤冷。所形成的聚合物是二嵌段聚甲基丙烯酸 2-(N, N-

二甲基氨基)乙基酯-共-聚甲基丙烯酸2-乙基己基酯, B嵌段与A嵌段的DP之比为30/8。

#### 制 备 2

重复制备1的步骤, 所不同的是: 使用1980g (10mol) 而不是1485g EHMA; 使用471g (3.0mol) 而不是314g DMAEM。所形成的聚合物是二嵌段聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙基酯-共-聚甲基丙烯酸2-乙基己基酯, B嵌段与A嵌段的DP之比为40/12。

#### 制 备 3

重复制备1的步骤, 所不同的是: 使用22g (125mmol) 而不是43.8g 引发剂; 使用118g (0.75mol) 而不是314g DMAEM。所形成的聚合物是二嵌段聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙基酯-共-聚甲基丙烯酸2-乙基己基酯, B嵌段与A嵌段的DP之比为60/6。

#### 制 备 4

在一个反应容器中加入140g 甲苯并加热回流。同时开始两个进料; 用150分钟加入82.5g EHMA 和17.5g DMAEM 的混合物, 用180分钟加入3.5g 2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)于10g 甲苯中的溶液以引发该反应。将该溶液回流2小时以完成该反应。所形成的聚合物是聚甲基丙烯酸2-(N, N-二甲基氨基)乙基酯-共-聚甲基丙烯酸2-乙基己基酯的无规共聚物, B嵌段与A嵌段的DP之比为30/8。

#### 对比例1

如下制备一个黄色液体显影剂, 将289g 乙烯(91%)和甲

基丙烯酸(9%)的共聚物(在190℃下的熔体指数为500,酸值为60)、50g二芳基化物黄颜料(Sunbrite<sup>®</sup>黄14, Sun Chemical, Pigments Division, Cincinnati, OH)、3g三硬脂酸铝和1284g Isopar<sup>®</sup>-L加入一个装有直径为0.1857英寸(4.76mm)的碳钢球的Union Process IS超微磨碎机(Union Process Co., Akron, OH)中。将该混合物在100℃下研磨1小时,冷至室温,再加入另外的535g Isopar<sup>®</sup>-L,并再研磨3小时。用Malvern粒度仪测定的平均粒度为7.3μm。用另外的Isopar<sup>®</sup>-L将该显影剂稀释至2%固体。当用Barium Petronate<sup>®</sup>(BBP)以50mgBBP/g显影剂固体充电时,该调色剂颗粒带负电。将一滴显影剂溶液与一滴Isopar<sup>®</sup>-L在一片玻璃载片上混合。用一台光学显微镜,SPT-ITH型Fisher Stereomaster II光学显微镜在40倍下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。影像质量用一个类似于Riesefeld等人的美国专利4,732,831中所公开的光聚合物母板在试验台上进行评价。该光聚合物母板用紫外光源通过一张带有影像图案的卤化银膜成像曝光。这使得曝光区有电阻,而未曝光区仍导电。然后将该光聚合物母板装在一个钢鼓上,将该膜的导电背材靠在鼓上。该鼓以2.2英寸/秒(5.59cm/秒)旋转。将该光聚合物母板用一个电晕充电装置充电至表面电压为+200+300/-30V,并将电荷减少到导电区中的背景水平,这样形成一个静电潜像。在用一对距可光聚合层表面0.01英寸(0.0254cm)并在鼓的旋转方向上以3.9英寸/秒(9.906cm/秒)旋转的底色辊调色电极)充电后,将该静电潜像显影3.6



秒，显影剂是通过该底色辊调色电极传输的。该显影的影像用距可光聚合层 0.004 英寸 (0.0102 cm)、在鼓的旋转方向相反的方向上以 4.7 英寸/秒 (11.938 cm/秒) 旋转并加偏压至 +80 + / - 20 v 的直径为 1.5 英寸 (3.81 cm) 的钢辊计量。然后将该显影的影像以 2.2 英寸/秒 (5.588 cm/秒) 转印到 Isopar<sup>®</sup> - L 预湿的 Textweb 纸 (Chapion Papers, Inc., Stamford, CT) 上，该转印是通过一个以加偏压的导电橡胶辊的前缘和电晕充电装置的后边限定的转印区进行的。所述橡胶辊设定在 -3.5 kV，所述电晕充电装置的线电流设定在 30 ± 20 微安，而所述电晕充电装置的外壳是接地的。用加偏压的导电橡胶辊将纸接受体粘在可光聚合层的表面上，然后鼓的运转将该纸拉过转印区。将最终的转印影像在 400 - 450°F (204.4 - 232.2°C) 的烘箱中熔合约 45 秒。密度为 1.35，在密实区中未观察到影像缺陷如拖影或尾迹。容易观察到 2 - 97% 的半色调网点，分辨力为 6 ~ 8 μm。对于 1.5% 溶液，显示清彻的 Isopar<sup>®</sup> 层的沉降时间为几小时。

#### 对比例 2

如下制备一个品红色调色剂，将 289 g 乙烯 (91%) 和甲基丙烯酸 (9%) 的共聚物 (在 190°C 下的熔体指数为 500，酸值为 60)、50 g 喹吖酮品红色颜料 Quindo<sup>®</sup> 红 R 6700 (Mobay Corporation, Dyes Pigments Organics Division, Pittsburgh, PA)、3 g 三硬脂酸铝和 1284 g Isopar<sup>®</sup> - L 加入一个装有直径为 0.1857 英寸 (4.76 mm) 的碳钢球的 Union Process 1S 超微磨碎机 (Union Process

Co , Akron , OH )。将该混合物在100℃下研磨1小时,冷至室温,再加入另外的535g Isopar<sup>®</sup>-L,并再研磨3小时。用Malvern粒度仪测定的平均粒度为7.3μm。用另外的Isopar<sup>®</sup>-L将该显影剂稀释至2%固体。当用Basic Barium Petronate<sup>®</sup>以50mg BBP/g显影剂固体充电时,该调色剂颗粒带负电。将一滴显影剂溶液与一滴Isopar<sup>®</sup>-L在一片玻璃载片上混合。在光学显微镜下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。

### 对比例3

如下制备一个青色调色剂,将195g乙烯(91%)和甲基丙烯酸(9%)的共聚物(在190℃下的熔体指数为500,酸值为60)、50g酞菁青色颜料NBD 7010(BASF, Holland, MI)、5g对甲苯磺酸和1000g Isopar<sup>®</sup>-L加入一个装有直径为0.1857英寸(4.76mm)的碳钢球的Union Process 1S超微磨碎机(Union Process Co., Akron, OH)。将该混合物在100℃下研磨1小时,冷至室温,再加入另外的673g Isopar<sup>®</sup>-L,并再研磨1.5小时。用Malvern粒度仪测定的粒度为9.6μm。用另外的Isopar<sup>®</sup>-L将该显影剂稀释至2%固体。当用Basic Barium Petronate<sup>®</sup>以50mg BBP/g显影剂固体充电时,该调色剂颗粒带正电。将一滴显影剂溶液与一滴Isopar<sup>®</sup>-L在一片玻璃载片上混合。在光学显微镜下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。

#### 对比例 4

如下制备一个青色调色剂，将 200 g 甲基丙烯酸甲酯 (67%) / 甲基丙烯酸 (3%) / 丙烯酸乙基己基酯 (30%) 的三元共聚物 (酸值为 1.3)、50 g 酞菁青色颜料 HBD 7010 (BASF, Holland, MI) 和 1000 g Isopar<sup>®</sup> - L 加入一个装有直径为 0.1857 英寸 (4.76 cm) 的碳钢球的 Union Process IS 超微磨碎机 (Union Process Co., Akron, OH) 中。将该混合物在 100°C 下研磨 1 小时，冷至室温，再加入另外的 673 g Isopar<sup>®</sup> - L，并再继续研磨 1.25 小时。用 Malvern 粒度仪测定的粒度为 7.0 μm。用另外的 Isopar<sup>®</sup> - L 将该显影剂稀释至 2% 固体。当用 Basic Barium Petronate<sup>®</sup> 以 50 mg BBP/g 显影剂固体充电时，该调色剂颗粒带正电。将一滴显影剂溶液与一滴 Isopar<sup>®</sup> - L 在一片玻璃载片上混合。在光学显微镜下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。

#### 对比例 5

如下制备一个无颜色的调色剂，将 245 g 乙烯 (91%) 和甲基丙烯酸 (9%) 的共聚物 (在 190°C 下的熔体指数为 500，酸值为 60)、5 g 三硬脂酸铝和 1000 g Isopar<sup>®</sup> - L 加入一个装有直径为 0.1857 英寸 (4.76 mm) 的碳钢球的 Union Process IS 超微磨碎机 (Union Process Co., Akron, OH) 中。将该混合物在 100°C 下研磨 1 小时，冷至室温，再加入另外的 673 g Isopar<sup>®</sup> - L，并再研磨 2.0 小时。用 Malvern 粒度仪测定的平均粒度为 7.4 μm。用另外的 Isopar<sup>®</sup> - L 将该显影剂稀释至 2% 固体。当用 Basic

Barium Petronate<sup>®</sup> 以 50 mg BBP/g 显影剂固体充电时，该调色剂颗粒带负电。将一滴显影剂溶液与一滴 Isopar<sup>®</sup> - L 在一片玻璃载片上混合。在光学显微镜下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。

### 对比例 6

用如制备 4 中所述制备的无规共聚物制得一个 10% 的 Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液分别与两滴对比例 2~4 中所述的显影剂混合，并在光学显微镜下观察。在显微镜下容易观察到调色剂颗粒的小聚集体。

### 实例 1

用如制备 1 中所述制得的二嵌段共聚物制备一个 10% 的 Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与一滴如对比例 1 中所述制备的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显聚集或凝聚。将对比例 1 中所述的调色剂稀释至 1.5% 固体并用 Basic Barium Petronate<sup>®</sup> 充电至 15 pmhos/cm。以 33 mg/g 显影剂固体的量加入制备 1 中所述的二嵌段聚合物。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。由半色调标板组成并转印到纸上的影像可与对比例相比，即在密度为 1.35 下，在密实区中未见到缺陷，所观察的网点范围为 2~97% 或更好，而分辨力为 6~8  $\mu\text{m}$ 。对于 1.5% 固体的该显影剂，显示清彻 Isopar<sup>®</sup> 层的沉降时间为几个星期。

### 实例 2

用如制备 2 中所述制得的二嵌段共聚物制备一个 10% 的 Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与一滴如对比例 1 中所述制备

的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显聚集或凝聚。将对比例 1 中所述的调色剂稀释至 1.5% 固体并用 Basic Barium Petronate<sup>®</sup> 充电至 15 pmhos/cm。以 33 mg/g 显影剂固体的量加入制备 2 中所述的二嵌段聚合物。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。由半色调标板组成并转印到纸上的影像可与对比例相比，即在密度为 1.35 下，在密实区中未见到缺陷，所观察的网点范围为 2~97% 或更好，而分辨力为 6~8 μm。对于 1.5% 固体的该显影剂，显示清彻 Isopar<sup>®</sup> 层的沉降时间为几个星期。

### 实例 3

用如制备 3 中所述制得的二嵌段共聚物制备一个 10% 的 Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与一滴如对比例 1 中所述制备的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显聚集或凝聚。将对比例 1 中所述的调色剂稀释至 1.5% 固体并用 Basic Barium Petronate<sup>®</sup> 充电至 15 pmhos/cm。以 33 mg/g 显影剂固体的量加入制备 3 中所述的二嵌段聚合物。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。由半色调标板组成并转印到纸上的影像可与对比例相比，即在密度为 1.35 下，在密实区中未见到缺陷，所观察的网点范围为 2~97% 或更好，而分辨力为 6~8 μm。对于 1.5% 固体的该显影剂，显示清彻 Isopar<sup>®</sup> 层的沉降时间为几个星期。

### 实例 4

用按照制备 1 制得的二嵌段聚合物制备一个 10% Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与如对比例 2 中所述制备的显

影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。

#### 实例 5

用按照制备 1 制得的二嵌段聚合物制备一个 10% Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与二滴如对比例 3 中所述制备的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。

#### 实例 6

用按照制备 1 制得的二嵌段聚合物制备一个 10% Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与二滴如对比例 4 中所述制备的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。

#### 实例 7

用按照制备 2 制得的二嵌段聚合物制备一个 10% Isopar<sup>®</sup> - L 溶液。将一滴该溶液与二滴如对比例 5 中所述制备的显影剂混合并在光学显微镜下观察。未观察到细分散的调色剂颗粒有明显的聚集或凝聚。