



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101387.3

[51] Int.Cl⁵

G03G 9/13

[43] 公告日 1991年9月18日

<p>[22]申请日 91.3.7 [30]优先权 [32]90.3.7 [33]US [31]489,649 [71]申请人 DX 成象公司 地址 美国宾夕法尼亚州 [72]发明人 莱拉·M·埃尔-赛义德 洛雷塔·A·G·佩奇</p>	<p>[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司 代理人 于燕生 黄家伟</p> <p>C08L 53/00</p> <p>说明书页数: 23 附图页数:</p>
--	--

[54]发明名称 作为正性静电液体显影剂电荷导向剂的含酸二嵌段共聚物的盐

[57]摘要

一种正性静电液体显影剂,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 μ m的热塑性树脂颗粒,和(C)如说明书所定义的AB二嵌段共聚物电荷导向剂化合物。可任选地存在着色剂和电荷助剂。叙述了该静电液体显影剂的制备方法。该静电液体显影剂可用于复印、制作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、一种正性静电液体显影剂，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) 面匀粒度小于 $10\mu\text{m}$ 的热塑性树脂颗粒，和

(C) 基本上可溶于组分(A)的 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂，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 $200 \sim 10,000$ 的含羧酸聚合物的盐，A 嵌段的重量百分比是该聚合物的 $5 \sim 40\%$ 。

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) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{X}$ ，(2) $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{X}$ ，(3) $\text{CH}_2 = \text{COR} - \text{CO}_2\text{X}$ 和 (4) $\text{CH}_2 = \text{CHR}^1 - \text{CO}_2\text{X}$ ，其中 R 是 $1 \sim 200$ 个碳原子的烷基、 $6 \sim 30$ 个碳原子的芳基、 $7 \sim 200$ 个碳原子的烷芳基，R¹ 是一个芳环（其中未被乙烯基取代的环碳原子可以被 R 取代），而 X 是 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 NR_4^+ ，其中 R 是 $1 \sim 200$ 个碳原子的烷基、 $6 \sim 30$ 个碳原子的芳基、 $7 \sim 200$ 个碳原子的烷芳基。

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：丙烯酸盐、甲基丙烯酸盐、2-乙烯基苯甲酸盐、3-乙烯基苯甲酸盐和 4-乙烯基苯甲酸盐。

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 R² 是 $3 \sim 30$ 个碳原子的烷基。

5、按照权利要求1的静电液体显影剂，其中所述AB二嵌段共聚物选自聚甲基丙烯酸(N,N,N-三甲基苄基铵)和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚甲基丙烯酸钙和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚丙烯酸铁和聚丁二烯、聚2-乙烯基苯甲酸钡和聚异戊二烯、聚4-乙烯基苯甲酸镁和聚甲基丙烯酸月桂基酯、聚甲基丙烯酸甲基三乙基铵和聚甲基丙烯酸十八烷基酯。

6、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。

7、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。

8、按照权利要求7的静电液体显影剂，其中着色剂是颜料。

9、按照权利要求7的静电液体显影剂，其中着色剂是染料。

10、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。

11、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。

12、按照权利要求7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。

13、按照权利要求11的静电液体显影剂，其中存在一种多羟基助剂化合物。

14、按照权利要求11的静电液体显影剂，其中存在一种氨基

醇助剂化合物。

1 5、按照权利要求 1 1 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 6、按照权利要求 1 1 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 7、按照权利要求 1 1 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 8、按照权利要求 1 4 的静电液体显影剂，其中氨基醇助剂化合物是三异丙醇胺。

1 9、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 α , β -烯基类不饱和酸的共聚物。

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(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。

2 1、按照权利要求 7 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。

2 2、按照权利要求 2 0 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%)共聚物，其熔体指数在 190°C 时为 1 0 0。

2 3、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。

24、按照权利要求 23 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。

25、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 μ m。

26、一种用于静电成像的正性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在有或没有其它液体存在下用颗粒介质研磨；

(2) 搅拌以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) 在有或没有其它液体存在下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 μ 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，向该分散液中添加基本上可溶于组分(A)的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂，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 的含羧酸聚合物的盐，A 嵌段的重量百分比

是该聚合物的 5~40%。

27、按照权利要求 26 的方法，其中所述 A B 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) $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{X}$ ，(2) $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{X}$ ，(3) $\text{CH}_2=\text{COR}-\text{CO}_2\text{X}$ 和 (4) $\text{CH}_2=\text{CHR}^1-\text{CO}_2\text{X}$ 其中 R 是 1~200 个碳原子的烷基、6~30 个碳原子的芳基、7~200 个碳原子的烷芳基， R^1 是一个芳环（其中未被乙烯基取代的环碳原子可以被 R 取代），而 X 是 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 NR_4^+ ，其中 R 是 1~200 个碳原子的烷基、6~30 个碳原子的芳基、7~200 个碳原子的烷芳基。

28、按照权利要求 26 的方法，其中所述 A B 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 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{R}^2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}^2$ 的化合物，其中 R^2 是 8~30 个碳原子的烷基。

29、按照权利要求 26 的方法，其中所述 A B 二嵌段共聚物选自聚甲基丙烯酸（N，N-二甲基-苄基铵）和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚甲基丙烯酸钙和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚丙烯酸铁和聚丁二烯、聚 2-乙烯基苯甲酸钡和聚异戊二烯、聚 4-乙烯基苯甲酸镁和聚甲基丙烯酸月桂基酯、聚甲基丙烯酸甲基三乙基铵和聚甲基丙烯酸十八烷基酯。

30、按照权利要求 26 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。

31、按照权利要求 26 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。

3 2、按照权利要求 2 6 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 α 、 β - 烯类不饱和酸的共聚物。

3 3、按照权利要求 2 6 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。

3 4、按照权利要求 3 3 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°C 时为 100。

3 5、按照权利要求 2 6 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。

3 6、按照权利要求 3 5 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。

3 7、按照权利要求 2 6 的方法，其中存在其它非极性液体、极性液体或它们的组合，以使调色剂颗粒的浓度降低至相对于显影剂液体的 0.1 ~ 1.5% (重量) 之间。

3 8、按照权利要求 3 7 的方法，其中调色剂颗粒的浓度是用其它非极性液体降低的。

3 9、按照权利要求 2 6 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。

4 0、按照权利要求 2 6 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 1、按照权利要求 2 6 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 2、按照权利要求 2 6 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 3、按照权利要求 4 2 的方法，其中助剂化合物是氨基醇。

4 4、按照权利要求 3 7 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 5、按照权利要求 4 4 的方法，其中助剂化合物是多羟基化合物。

4 6、按照权利要求 4 4 的方法，其中助剂化合物是分散在热塑性树脂中的金属皂。

4 7、按照权利要求 4 6 的方法，其中金属皂助剂化合物是硬脂酸铝。

4 8、一种制备正性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 μm 的调色剂颗粒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相对于显影剂液体的 0.1 ~ 15% (重量)；和

(F) 向该分散液中添加基本上可溶于组分(A)的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂，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 的含羧酸聚合物的盐，A 嵌段的重量百分比是该聚合物的 5 ~ 40%。

49、一种制备正性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，

和

(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相对于该显影剂液体的 0.1 ~ 15% (重量)；以及

(G) 向该分散液中添加基本上可溶于组分(A)的 A-B 二嵌段共聚物电荷导向剂，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 的含羧酸聚合物的盐，A 嵌段的重量百分比是该聚合物的 5 ~ 40%。

作为正性静电液体显影剂电荷导向剂的
含酸二嵌段共聚物的盐

本发明涉及静电液体显影剂。更具体地讲，本发明涉及含有含酸 A B 二嵌段共聚物的盐作为电荷导向剂的正性静电液体显影剂。

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。有用的液体调色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，如颜料或染料。彩色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。该调色剂颗粒例如用 Horiba 粒度分析仪 (Horiba Instruments, inc., Irvine CA) 测定的面均粒度小于 $10\mu\text{m}$ 。在形成静电潜像后，该潜像用分散在所述非极性液体中的彩色调色剂颗粒显影，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形成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显影剂中。这种液体显影剂可给出具有良好分辨率的影像，

但已经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/或不均匀覆盖。市售的用于调色剂的电荷导向剂常常是石油工业的副产物或天然物质的分解残余物。这些化合物是不纯的并且产品的组成是不可靠的。为了克服这些问题，已开展了许多研究工作来研制用于静电液体调色剂的新型电荷导向剂和/或充电助剂。

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，使之含有非极性液体、热塑性树脂、本发明的电荷导向剂化合物以及较好有着色剂。这种改进的带有本发明的电荷导向剂化合物的静电液体显影剂当用来使静电影像显影时，得到了可与其它已知电荷导向剂相比的影像质量、破碎程度和密实区覆盖率。它还有另一个优点，即对于一种给定的液体显影剂，可严格地控制该电荷导向剂结构以使液体显影剂的性能最佳。

根据本发明，提供了一种正性静电液体显影剂，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，和

(C) 基本上可溶于组分(A)的A-B二嵌段共聚物电荷导向剂，

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 $200\sim 10,000$ 的含羧酸聚合物的盐，A嵌段的重量百分比是该聚合物的 $5\sim 40\%$ 。

根据本发明的实施方案，提供了用于静电成像的正性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式；

(C) 使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，以及

(D) 在 (A) 步骤之中或之后，向该分散液中加入基本上可溶于组分 (A) 的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂，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 $200 \sim 10,000$ 的含羧酸聚合物的盐，A 嵌段的重量百分比是该聚合物的 $5 \sim 40\%$ 。

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成分。例如，除了基本成分外，还可以存在其它成分如着色剂、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。

非极性液体 (A) 较好的是支链脂族烃，更具体地是 Isopar[®]-G、Isopar[®]-H、Isopar[®]-K、Isopar[®]-

L、Isopar[®]-M和Isopar[®]-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[®]-G的沸点范围为157℃~176℃，Isopar[®]-H为176℃~191℃，Isopar[®]-K为177℃~197℃，Isopar[®]-L为188℃~206℃，Isopar[®]-M为207℃~254℃，Isopar[®]-V为254.4℃~329.4℃。Isopar[®]-L的沸点中值大约为194℃。Isopar[®]-M的闪点为80℃，自燃温度为338℃。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[®]12、Norpar[®]13和Norpar[®]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 (℃)	自燃温度 (℃)
Norpar [®] 12	69	204
Norpar [®] 13	93	210
Norpar [®] 15	118	210

所有非极性液体的体积电阻率均大于10⁹欧姆·厘米，介电常数小于3.0。在25℃的蒸汽压小于10托。用泰格闭环试验方法测定，Isopar[®]-G的闪点为40℃；用ASTM D56测定，Isopar[®]-H的闪点为53℃。用同样的方法测定，Isopar[®]-L和Isopar[®]-M的闪点分别为61℃和80℃。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 D1133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，包括分散在其中的成分，和所存在的任何颜料成分。

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[®] 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 α 、 β -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 (C₁-C₃) 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[®] DPD 6169、DPDA 6182 Natural 和 DPDA 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，制备的 Surllyn[®] 离聚物树脂，或其共混物，聚酯，聚乙烯基甲苯，聚酰胺，苯乙烯/丁二烯共聚物和环氧树脂。乙烯和一种或为丙烯酸或为甲基丙烯酸的 α 、 β -烯键不饱和酸的共聚物的合成在 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 54，而在 190°C 测定的熔体指数分别为 100 和 500。有说明性的是在 190°C 熔体指数为 100 的乙烯 [89% (重量)] / 甲基丙烯酸 [11% (重量)] 共聚物。

较好的热塑性树脂包括丙烯酸类树脂，例如丙烯酸或甲基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[®] Acrylic Resins (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) 或该树脂的共混物、聚苯乙烯、聚乙烯和在 El-Sayed 等人的美国专利 4,798,778 中所公开的改性树脂，该专利的公开文本在此列为参考文献。

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°C 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 °C 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 μm ~ 5 μm, 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 μm ~ 15 μm,

5. 可形成粒度 (面均) 小于 10 μm 的颗粒, 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 124 cP, 溶剂密度为 0.76 g/cc, 样品密度为 1.32 g/cc, 使用离心转速为 1,000 rpm, 粒度范围为 0.01 ~ 小于 10 μm, 粒度级分为 1.0 μm; 而例如用下述 Malvern 3600E 型粒度仪测定的平均粒度为约 30 μm, 以及

6. 在高于 70 °C 的温度下可溶化。

由于上述 3 的溶剂化, 形成调色剂颗粒的树脂变成溶胀的或凝胶状。

载体液体如非极性液体可溶的本发明的 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂 (组分 (C)) 可用作为正性电荷导向剂, 它包含一个 B 嵌段和一个 A 嵌段, B 嵌段是基本上可溶于非极性液体的且数均分子量 (用已知的渗透压测定法测定) 为约 2,000 ~ 50,000 的聚合物, A 嵌段是数均分子量为 200 ~ 10,000 的含羧酸聚合物的盐, A 嵌段的重量百分比为该聚合物的 5 ~ 40%, 最好为 10 ~ 25%。

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。重均分子量可用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。该 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂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或偶合产物污染的缺点。

该 A B 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 $0 \sim -40^{\circ}\text{C}$, 以便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、芳基或烷芳基羧酸盐的聚合物, 其中烷基 (如 $1 \sim 200$ 个碳原子)、芳基 (如 $6 \sim 30$ 个碳原子) 或烷芳基 (如 $7 \sim 200$ 个碳原子) 部分可以是取代的或未取代的。取代基的例子包括: Cl、F、Br、I、 NO_2 、 OCH_3 、OH 等。该羧酸的盐可以通过在聚合反应以前或以后与该羧酸反应而形成。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) $\text{CH}_2 = \text{CCH}_2\text{CO}_2\text{X}$, (2) $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{X}$, (3) $\text{CH}_2 = \text{COR}-\text{CO}_2\text{X}$ 和 (4) $\text{CH}_2 = \text{CHR}^1-\text{CO}_2\text{X}$, 其中 R 是 $1 \sim 200$ 个碳原子的烷基、 $6 \sim 30$ 个碳原子的芳基、 $7 \sim 200$ 个碳原子的烷芳基, R^1 是一个芳环 (其中未被乙烯基取代的环碳原子可以被 R 取代), 而 X 是一个阳离子如 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 NR_4^+ (其中 R 如上所述) 等。对于 X, 优选的是苄基三甲基铵及其它含有上述烷基、芳基或烷芳基的阳离子。可用于制备 A 嵌段的单体实例包括: 丙烯酸、甲基丙烯酸、2-、3-

或 4-乙烯基苯甲酸等的盐。这些酸的盐可以在聚合以前或以后形成。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 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}^2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}^2$ 的化合物，其中 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、丙烯酸月桂基酯等。有用的 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂包括：聚甲基丙烯酸 (N,N,N-三甲基-N-苄基铵) 和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚甲基丙烯酸钙和聚甲基丙烯酸乙基己基酯、聚丙烯酸铁和聚丁二烯、聚 2-乙烯基苯甲酸钡和聚异戊二烯、聚 4-乙烯基苯甲酸镁和聚甲基丙烯酸月桂基酯、聚甲基丙烯酸甲基三乙基铵和聚甲基丙烯酸十八烷基酯等的嵌段共聚物。该电荷导向剂的含量为每克显影剂固体 0.1~10,000 毫克，最好为每克显影剂固体 1~1000 毫克。

最佳的 AB 二嵌段共聚物电荷导向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，以使该电荷导向剂结构最佳化。该平衡离子在载体液体例如非极性液体中的溶解性也影响性能。

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

<u>颜料商品名</u>	<u>制造厂</u>	<u>颜料的颜色指数</u>
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 [®] 黄 YT-858-D	Heubach	黄 7 4
汉撒黄 X	Hoechst	黄 7 5
Novoperm [®] 黄 HR	Hoechst	黄 8 3
Chromophtal [®] 黄 3G	Ciba-Geigy	黄 9 3
Chromophtal [®] 黄 GR	Ciba-Geigy	黄 9 5
Novoperm [®] 黄 FGL	Hoechst	黄 9 7
汉撒亮黄 10GX	Hoechst	黄 9 8
Lumogen [®] 浅黄	EASF	黄 1 1 0
永久黄 G3R-01	Hoechst	黄 1 1 4
Chromophtal [®] 黄 8G	Ciba-Geigy	黄 1 2 8
Irgazin [®] 黄 5GT	Ciba-Geigy	黄 1 2 9
Hostaperm [®] 黄 H4G	Hoechst	黄 1 5 1
Hostaperm [®] 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 88
Hostaperm® 橙 GR	Hoechst	橙 48
Paliogen® 橙	BASF	橙 51
Irgalite® 玉红 4BL	Ciba-Geigy	红 57 : 1
Quindo® 品红	Mobay	红 122
Indofast® 亮猩红	Mobay	红 123
Hostaperm® 猩红 GO	Hoechst	红 168
永久玉红 F6B	Hoechst	红 184
Monastral® 品红	Ciba-Geigy	红 202
Monastral® 猩红	Ciba-Geigy	红 207
Heliogen® 蓝 L 6901F	BASF	蓝 15 : 2
Heliogen® 蓝 NBD 7010	BASF	蓝 : 3
Heliogen® 蓝 K 7090	BASF	蓝 15 : 3
Heliogen® 蓝 L 7101F	BASF	蓝 15 : 4
Paliogen® 蓝 L 6470	BASF	蓝 60
Heliogen® 绿 K 8683	BASF	绿 7
Heliogen® 绿 L 9140	BASF	绿 36
Monastral® 紫 R	Ciba-Geigy	紫 19
Monastral® 红 B	Ciba-Geigy	紫 19
Quindo® 红 R6700	Mobay	紫 19
Quindo® 红 R6718	Mobay	
Indofast® 紫	Mobay	紫 28
Monastral® 紫 Maroon B	Ciba-Geigy	紫 42

Sterling® NS 黑	Gabot	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 $1\sim 1000\text{ mg/g}$,较好为 $1\sim 200\text{ mg/g}$ 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(1,2-羟基硬脂酸)甘油酯、一羟基硬脂酸乙二醇酯、一羟基硬脂酸丙二醇酯等等,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)乙二胺,等等,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®-1200,

分析数据见 Kosei 的美国专利 3,900,412, 第 20 栏, 5~13 行, 此文在此作为参考文献; 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 中所述的热塑性树脂中。

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 C₉ 和 C₁₀ 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面均粒度小于 10 μm, 用上述 Horiba 仪器测定, 较好的面均粒度小于 5 μm。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, 如装有颗粒介质、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), 或双辊加热磨机 (不需颗粒介质) 中, 加入至少一种热塑性树脂和上述非极性液体。通常在开始进行分散步骤之前, 将树脂、非极性液体和可任意有的着色剂放在容器中。在树脂和非极性液体均化后, 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, 第 5 栏, 57—64 行和实例中所公开的极性液体, 如可多达显影剂液体总重量的 100%。Mitchell 的专利的公开内容在此列入本文作为参考。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 ~ 120 °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 13 mm)。

在容器中分散各组分, 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 °C ~ 50 °C。例如, 冷却可在同一容器如超微磨碎机中进行, 同时在有

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形成；在没有搅拌下形成凝胶或固体物，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；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。在液体静电调色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调色剂达到调色所需的适当固体百分含量。其它液体指非极性液体、极性液体或它们的组合。冷却是用本技术领域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 3600 E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 μm 计：

用 Malvern 3600 E 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采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)。可添加以上所述类型的一种或多种 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂化合物 (C), 使液体静电显影剂带上正电荷。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) 和达到调色剂颗粒的浓度后, 如果还加入稀释的非极性液体, 可在此之前、与此同时或在此之后加入 AB 二嵌段共聚物电荷导向剂化合物。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。

用于制备正性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 $0.1\sim 1.5\%$ （重量），和

F、将本发明的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂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、把颗粒介质与面均粒度小于 $10\mu\text{m}$ 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、向该分散液中加入本发明的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂化合物。

本发明的 A B 二嵌段共聚物电荷导向剂能够正向充电静电液体显影剂。合成的 A B 二嵌段共聚物是比较有利的, 因为可对其分子量、酸盐含量以及酸盐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电荷导向剂的优良的逐批可再现性。所制备的该 A B 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, 减少了影像破碎程度, 使之与颜料的存在无关。本发明的显影剂可用于复印如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、蓝绿、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 1238 A 方法测定, 面均粒度用前述的 Horiba CAPA-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 A B 二嵌段共聚物如下制备:

制 备 1

在一个反应容器中加入432g甲苯、5.05g 1,3,5-三甲基苯、8.76g(0.05mol) 1-乙氧基-1-三甲基甲硅烷氧基-2-甲基丙烷(“引发剂”)和1.5ml 0.33M 3-氟苯甲酸 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305.34g(1.54mol) 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯(EHMA),以及用90分钟加入1.5ml 催化剂于4g甲苯中的溶液。用高压液相色谱仪跟踪EHMA的反应。在所有的EHMA均反应以后(加入EHMA后20分钟),用30分钟加入63.3g(0.40mol)(三甲基甲硅烷基)甲基丙烯酸(TMS-MAA)。加入TMS-MAA后16小时,所有的TMS-MAA单体均已反应,加入45.4g甲醇、26.3g水和1.4g二氯乙酸以骤冷并除去三甲基甲硅烷基基团。回流三小时后,蒸出甲醇和甲苯/水共沸物,并加入Isopar[®]-L。通过蒸馏汽提出过量的甲醇。剩余溶液为50%固体;滴定表明0.40mmol酸/g溶液。

为了形成该酸基团的钙盐,将148.8g上述溶液(60mmol酸)与1.9g氯化钙(45mmol)和另外的150g甲苯一起加热。该反应用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)跟踪。FTIR表明,该反应在回流37小时后完成。过滤脱除并除去过量的氯化钙。所形成的产物是二嵌段聚甲基丙烯酸钙-共-聚甲基丙烯酸乙基己基酯。

制 备 2

如制备1中所述制备EHMA/MAA聚合物,但有下列例外:代替钙盐,通过使90g聚合物(36mmol酸)与15.5g 40%苄基三甲基铵氢氧化物的甲醇(24mmol)溶液和另外的150g甲苯

反应制备该酸的苄基三甲基铵盐。将该反应回流 2 小时并分别在 64°C 和 85°C 下蒸出甲醇/甲苯和甲苯/水共沸物。FTIR 表明,在完成蒸馏以后已形成该盐。所形成的聚合物是聚甲基丙烯酸苄基三甲基铵—共—聚甲基丙烯酸乙基己基酯的二嵌段共聚物。

制 备 3

在一个反应容器中加入 405g Isopar[®] -L, 32.8g 甲苯, 5.05g 1,3,5-三甲基苯, 10.4g (0.06mol) 1-乙氧基-1-三甲基甲硅烷氧基-2-甲基丙烷 (“引发剂”) 和 1.5ml 0.33M 3-氯苯甲酸四丁铵于乙腈/四氢呋喃 (THF) 中的溶液 (“催化剂”)

同时开始两个进料; 用 30 分钟加入 403.8g (2.03mol) 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯 (EHMA) 和 68.6g (0.43mol) (三甲基甲硅烷基) 甲基丙烯酸 (TMS-MAA) 的混合物, 以及用 90 分钟加入 1.5ml 催化剂于 4g 甲苯中的溶液。用高压液相色谱仪跟踪 EHMA 和 TMS-MAA 的反应。使该单体过夜反应完全。然后加入 45.4g 甲醇、26.3g 水和 1.4g 二氯乙酸以骤冷并除去三甲基甲硅烷基基团。回流三小时后, 蒸出甲醇和甲苯/水共沸物, 并加入足够的 Isopar[®] -L 以制成最终含 50% 固体的溶液。滴定表明, 0.94mmol 酸/g 溶液。所制备的聚合物是无规共聚物。为了形成该酸基团的钙盐, 将 100.1g 上述溶液 (94.4mmol 酸) 与 3.16g 氯化钙 (75mmol) 和另外的 150g 甲苯一起加热。该反应用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 跟踪。FTIR 表明, 该反应在回流 18 小时后完成。过滤脱除并除去过量的氯化钙。所形成的聚合物是聚甲基丙烯酸钙—共—聚甲基丙烯酸乙基己基酯的无规共聚物。

制 备 4

如制备3中所述制备一种EHMA/MAA无规共聚物。代替钙盐，通过使38g该聚合物(36mmol酸)与15.5g 40%苄基三甲基铵氢氧化物的甲醇(34mmol)溶液和另外的150g甲苯反应制备该酸的苄基三甲基铵盐。该反应回流1小时，然后分别在64°C和85°C下蒸出甲醇/甲苯和甲苯/水共沸物。FTIR表明，完成蒸馏后已形成该盐。所形成的聚合物是聚甲基丙烯酸苄基三甲基铵—共—聚甲基丙烯酸乙基己基酯的无规共聚物。

对 比 例 1

在一台Union Process 01超微磨碎机(Union Process Company, Akron, Ohio)中放入下列成分:

<u>成 分</u>	<u>数量 (g)</u>
丙烯酸甲酯(67.3%)、甲基丙烯酸(3.1%)和丙烯酸乙基己酯(29.6%)的三元共聚物，重均分子量为172,000，酸值是1.3	35
Uhlich® 8200颜料, Paul Uhlich & Co., Hastings-on-Hudson, NY	9
Lubrizol® 2155 Lubrizol Co., Wickliffe, OH	5
Isopar®-L, 贝壳杉脂丁醇值为2.7的非极性液体, (Exxon Corporation)	200

将所有成分在超微磨碎机中加热至 $100 \pm 10^\circ\text{C}$ ，并用直径为 ϕ 1875 英寸 (4.76mm) 的不锈钢球研磨 1 小时。把该超微磨碎机冷至室温并继续研磨 4.1 小时以得到面均粒度为 $0.83\mu\text{m}$ (Horiba) 的调色剂颗粒。取出颗粒介质，然后用其它的 Isopar[®] -L 把该调色剂颗粒的分散液稀释至 1% 固体。向 1.5kg 分散液中添加 112.5g 20% 制备 3 中所述的电荷导向剂于 Isopar[®] -L 中的溶液。该显影剂溶液的导电率为 30pmhos。未得到影像。

对 比 例 2

用对比例 1 中所述的步骤制备显影剂样品，所不同的是：使用 135.8g 10% 制备 4 中所述的电荷导向剂于 Isopar[®] -L 中的溶液代替制备 3 中制得的电荷导向剂。导电率是 30pmhos。未得到影像。

对 比 例 3

重复对比例 1 的步骤，所不同的是：使用 82% 乙烯和 18% 乙酸乙烯酯的共聚物代替丙烯酸三元共聚物。使用 9g Heucophthal Blue[®] XBT-58D (Heubach Inc., Newark, NJ) 代替 9.0g Uhlich[®] 8200 颜料。将该分散液冷磨 1.9 小时而不是 4.1 小时以得到面均粒度为 ϕ 77 μm (Horiba) 的调色剂。取出颗粒介质，然后用其它的 Isopar[®] -L 把该调色剂颗粒的分散液稀释至 1% 固体。加入 159.9g 而不是 112.5g 该电荷导向剂溶液。导电率为 30pmhos。由该显影剂只得到很小区域的很暗的低密度影像。

对 比 例 4

用对比例 3 中所述的步骤制备显影剂样品，所不同的是：使用

33.5.8g 10%制备4中所述的电荷导向剂的溶液代替制备3中所述的电荷导向剂。得到很暗的影像，其密度等于0.79，分辨率为6.3 lp/mm，有些破碎。

实例 1

用对比例1中所述的步骤制备显影剂样品，所不同的是：使用制备1中所述的EHMA/MAA二嵌段聚合物的钙盐代替制备3中所述的无规EHMA/MAA聚合物的钙盐作为电荷导向剂。通过加入46g 2.5%用于制备显影剂的制备1的电荷导向剂于Isopar[®]-L中的溶液使该调色剂的导电率升至27 pmhos。由该显影剂得到的影像具有好的固体覆盖，密度为1.53，分辨率为6.3 lp/mm，并有很多破碎。

实例 2

用对比例1中所述的步骤制备显影剂样品，所不同的是：使用28.4g 10%制备2中所述的EHMA/MAA二嵌段共聚物的苜基三甲基铵盐的溶液，代替使用制备4中所述的无规EHMA/MAA共聚物的苜基三甲基铵盐作为电荷导向剂。测定的导电率为30。密度为0.5，分辨率为5.6 lp/mm并有一些破碎。

实例 3

用对比例4中所述的步骤制备显影剂样品，所不同的是：使用33.7g 10%制备2中所述的电荷导向剂的溶液代替制备4中所述的电荷导向剂。测定的导电率为30。密度为1.73。分辨率为10 lp/mm，并且没有破碎。