



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103016.6

[51] Int.Cl⁵
G03G 9/135

[43] 公开日 1991年11月27日

[22] 申请日 91.5.11

[30] 优先权

[32] 90.5.11 [33] US [31] 522,277

[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 詹姆斯·R·拉森

凯思琳·A·珀尔斯坦

托伦斯·J·特劳特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 卢新华

说明书页数: 26 附图页数:

[54] 发明名称 作为正性静电液体显影剂充电助剂的无机酸

[57] 摘要

一种充正电的静电液体显影剂,其基本组成为(A)贝壳杉脂一丁醇值小于30的非极性液体,(B)面均粒度小于10 μ m的热塑性树脂颗粒,(C)电荷导向剂化合物和(D)至少一种无机酸,该酸在组分(A)和(C)的混合物中基于电荷导向剂化合物重量的溶解度至少为0.5%并且用式H_xY(其中X和Y如说明书中所述表示。该液体显影剂可用于复印、彩色试印、数字式彩色试印、制作石印术印刷版和抗蚀剂。

<37>

权 利 要 求 书

1. 一种具有改善的正性充电特性的静电液体显影剂，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 $10\ \mu\text{m}$ 的热塑性树脂颗粒，

(C) 电荷导向剂化合物，和

(D) 至少一种无机酸，它在所述非极性液体和电荷导向剂化合物的混合物中的溶解度基于电荷导向剂化合物的重量为至少 0.5%，并且用下式表示：

其中 X 为 1~4 的整数并且等于阴离子上的负电荷，

Y 为选自 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_4^- 和 IO_4^- 的部分。

2. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂，其中所述无机酸化合物选自盐酸、氢氟酸、硝酸、亚硝酸、高氯酸、高碘酸、磷酸、硫酸和亚硫酸。

3. 按照权利要求 2 的静电液体显影剂，其中所述无机酸化合物是盐酸。

4. 按照权利要求 2 的静电液体显影剂，其中所述无机酸化合物是硝酸。

5. 按照权利要求 2 的静电液体显影剂，其中所述无机酸化合物是硫酸。

6. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中组分 (A) 的存在量是该液体显影剂总重量的 85~99.9% (重量), 显影剂固体的总重量是 0.1~1.5% (重量), 组分 (C) 的存在量为 0.25~1,500 mg/g 显影剂固体, 而无机酸 (D) 的存在量为在非极性液体和电荷导向剂化合物的混合物中基于电荷导向剂化合物重量的至少 0.5% (重量)。

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, 它是选自多烃基化合物、聚丁烯琥珀酰亚胺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, 它是选自多烃基化合物、聚丁烯琥珀酰亚胺和芳香烃的一种助剂。

13. 按照权利要求 12 的静电液体显影剂, 其中存在多烃基助剂化合物。

14. 按照权利要求 12 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。

15. 按照权利要求 12 的静电液体显影剂, 其中存在一种具有贝壳杉脂—丁醇值大于 30 的芳香烃助剂化合物。

16. 按照权利要求 1 的静电液体显影剂, 其中热塑性树脂组分 (B) 是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)和丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物。

17. 按照权利要求16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。

18. 按照权利要求17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(67%) / 甲基丙烯酸(3%) / 丙烯酸乙基己酯(30%)的共聚物。

19. 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乙烯(89%) / 甲基丙烯酸(11%)的共聚物,其熔体指数在190°C时为100。

20. 按照权利要求1的静电液体显影剂,其中所述颗粒的面均粒度小于5 μ m。

21. 按照权利要求1的静电液体显影剂,其中组分(C)是磷酸盐化的带有不饱和或饱和酸取代基的甘油单酯和二酯的盐。

22. 按照权利要求1的静电液体显影剂,其中组分(C)是一种油溶性石油磺酸盐。

23. 按照权利要求1的静电液体显影剂,其中组分(C)是金属皂。

24. 按照权利要求1的静电液体显影剂,其中所述树脂颗粒有多种由其整体延伸而成的纤维。

作为正性静电液体
显影剂充电助剂的无机酸

本发明涉及静电液体显影剂。更具体地讲，本发明涉及含有在非极性液体和电荷导向剂化合物中的热塑性树脂颗粒以及至少一种无机酸的充正电的静电液体显影剂，该酸在所述非极性液体和电荷导向剂化合物的混合物中的溶解度至少为 0.5%（以电荷导向剂化合物重量计）。

已知静电潜象可用分散在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。静电潜象可用如下方法产生：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。能形成静电潜象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。该调色剂颗粒用下述 Malvern 粒度仪测定平均粒度小于 $30 \mu\text{m}$ 。在形成静电潜象后，该潜象用分散在所述非极性液体中的着色的调色剂颗粒显影，随后可以把该影象转印到载体片上。

由于合格影象的形成取决于液体显影剂和所要显影的静电潜象之间电荷的差别，已发现希望能把一种电荷导向剂化合物以及最好是助

剂如多羟基化合物、聚丁烯琥珀酰亚胺、芳香烃等添加到含有热塑性树脂、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象，但已经发现充电和影象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象质量差，密实区覆盖率（密度）差，和/或影象破碎。有些配方导致不正确标号（负性）的显影剂。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显影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带正电的显影剂，使之含有非极性液体、离子型或两性离子型电荷导向剂化合物、热塑性树脂以及含有着色剂和下述可溶于烃的无机酸助剂更好。当用来使静电影象显影时，该静电液体显影剂可得到改善的影象质量、较少的破碎和改善的密实区覆盖率，且不依赖于所存在的颜料和电荷导向剂化合物。

根据本发明，提供了一种具有改进的正性充电特性的静电液体显影剂，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) 平均粒度小于 $10\mu\text{m}$ 的热塑性树脂颗粒；
- (C) 电荷导向剂化合物；和
- (D) 至少一种无机酸，它在所述非极性液体和电荷导向剂化合物的混合物中的溶解度基于电荷导向剂化合物的重量为至少0.5%，并且用下式表示：



其中X为1~4的整数并且等于阴离子上的负电荷，

Y为选自 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、

SO_3^{-2} 、 ClO_4^- 和 IO_4^- 的部分。

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、聚丁烯琥珀酰亚胺、芳香烃等。

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 (pmhos) / 厘米 (cm) 计。

非极性液体 (A) 较好是支链脂族烃，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°C~176°C，Isopar[®] -H 为 176°C~191°C，Isopar[®] -K 为 177°C~197°C，Isopar[®] -L 为 188°C~206°C，Isopar[®] -M 为 207°C~254°C，Isopar[®] -V 为 254.4°C~329.4°C。Isopar[®] -L 的沸点中值大约为 194°C。Isopar[®] -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。它们基本上是无嗅的，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(°C)	自燃温度(°C)
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 10^9 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[®] -G 的闪点为 40°C；用 ASTM D 56 测定，Isopar[®] -H 的闪点为 53°C。用同样的方法测定，Isopar[®] -L 和 Isopar[®] -M 的闪点分别为 61°C 和 80°C。虽然这些是较好的非极性液体，但所有合适的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，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，包括分散在其中的任何组分，和所存在的任何颜料组分。

有用的热塑性树脂或聚合物 (B) 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 ($C_1 - C_5$) 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[®] 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 制备的 Surllyn[®] 离聚物树脂等或其共混物、聚酯、聚乙烯基甲苯、聚酰胺、苯乙烯/丁二烯共聚物以及环氧树脂。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 中进行了描述，此专利的公开文本在此列为参考文献。为了制备较好的共聚物，可采用如 Rees 的专利所述的含酸的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）。较好的共聚物是乙烯 [89%（重量）]/甲基丙烯酸 [11%（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。较好的这类共聚物其酸值为 66 和 54，而在 190℃ 测定的熔体指数分别为 100 和 500。

其它树脂包括丙烯酸类树脂，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的烷基酯（其中烷基有 1~20 个碳原子）的共聚物，如丙烯酸甲酯（50~90%）/甲基丙烯酸（0~20%）/甲基丙烯酸乙基己基酯（10~50%）的共聚物；及其它丙烯酸类树脂，包括 Elvacite[®] 丙烯酸类树脂

(E. I. du Pont de Nemours and Company ,
Wilmington , DE) 或这些树脂的共混物；聚苯乙烯；聚乙烯；
以及在 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，这些树脂具有下列较好的特征：

1. 能够分散着色剂如颜料等，
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
粒分析仪测定其直径（较好的粒度）为 0. 1 μ m ~ 5 μ m；例如用
下述 Malvern 3600E 粒度仪测定其直径为 1 μ m ~ 15 μ m，
5. 可形成例如用由 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其粒度（面
均）小于 10 μ m 的颗粒：溶剂粘度为 1. 24 cps ，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 μ m，粒度级分为
1. 0 μ m；而例如用 Malvern 3600E 型粒度仪测定平均粒度为
约 30 μ m，以及
6. 在高于 70 °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。

由 Malvern 公司（Southborough , MA）制造的
Malvern 3600E 型粒度仪使用搅拌的样品的激光衍射光散射来测

定平均粒度。因为 Horiba 和 Malvern 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 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。

适当的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 (C) 的用量为 $0.25 \sim 1,500 \text{ mg/g}$ ，较好为 $2.5 \sim 400 \text{ mg/g}$ 显影剂固体，它包括：阴离子甘油酯如 Emphos[®] D70-30C 和 Emphos[®] F27-85（两种商品均由 Witco 化学公司（New York, NY）销售）；它们均是磷酸盐化的分别带有不饱和和饱和酸取代基的甘油单酯和二酯的钠盐、卵磷脂、Basic Barium Petronate[®]、Neutral Barium Petronate[®]、Calcium Petronate[®]、Neutral Calcium Petronate[®]、油溶性石油磺酸盐，均由 Witco 化

学公司 (New , York , NY) 制造；以及金属皂电荷导向剂例如三硬脂酸铝；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、铁、铅和锌；树脂酸钙、钴、镁、铅和锌等。

本发明的无机酸或无机酸化合物 (D) 可以至少 0.5% (基于电荷导向剂化合物的重量) 的量溶于非极性液体和电荷导向剂化合物的混合物中。该酸用下式表示：



其中 X 为 1~4 的整数并且等于阴离子上的负电荷，

Y 为选自 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_4^- 和 IO_4^- 的部分。

有用的酸化合物的实例包括盐酸、氢氟酸、硝酸、亚硝酸、高氯酸、高碘酸、磷酸、亚磷酸、焦磷酸、硫酸和亚硫酸。较好的酸是盐酸、硝酸和硫酸。

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分，它们最好存在，以使潜象可用肉眼看见，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)。着色剂的用量可根据显影剂的使用而异。颜料的实例包括：

颜料商品名	颜 料 单	
	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 [®] 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	BASF	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 [®] 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 [®] 橙 GR	Hoechst	橙 4 3
Paliogen [®] 橙	BASF	橙 5 1
Irgalite [®] 玉红 4BL	Ciba-Geigy	红 57 : 1
Quindo [®] 品红	Mobay	红 1 2 2

Indofast [®] 亮猩红	Mobay	红 1 2 3
Hostaperm [®] 猩红 GO	Hoechst	红 1 6 8
永久玉红 F6B	Hoechst	红 1 8 4
Monastral [®] 品红	Ciba-Geigy	红 2 0 2
Monastral [®] 猩红	Ciba-Geigy	红 2 0 7
Heliogen [®] 蓝 I 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 6 0
Heliogen [®] 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 R 6700	Mobay	紫 1 9
Quindo [®] 红 R 6713	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

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：含有至少 2 个羟基的多羟基化合物、聚丁烯琥珀酰亚胺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。

聚丁烯/琥珀酰亚胺：由 Chevron 公司销售的 OLOA[®]-1200，分析数据见 Kosel 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，和

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的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平均粒度为 10 μm 或更小

(Horiba 仪器)。用 Malvern 3600E 型粒度仪测定的平均粒度可根据液体显影剂的使用而改变。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。

充正电的静电液体显影剂可用多种方法制备，如在与本案同时提交的题目为“制备具有酸化的电荷导向剂的正性静电液体显影剂的方法”的共同未决申请系列号——(DX-0015)中所述。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粉碎机、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，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。在容器中也加入类似于 Mitchell 的美国专利 4,631,244 中所述的极性添加剂，如可多达极性添加剂和非极性液体的重量的 100%。通常分散步骤是在高温下进行的，即在容器中各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添加剂 (如果存在的话) 降解和树脂和/或着色剂分解的温度。较好的温度范围为 80~120℃。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添加剂，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用例如颗粒介质研磨；或者在搅拌下形成粘性混合物，并用颗粒介质研磨。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。其它液体系指非极性液体、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 μ m的调色剂颗粒，测定粒度是用Horiba离心式粒度分析仪或其它可比设备进行。

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的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

非极性液体的 0.1~15% (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离子型或两性离子型电荷导向剂化合物 (C), 使之带上正电荷。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。该无机酸助剂也可以在步骤 (A) 之后的任何工艺过程阶段, 最好是与电荷导向剂化合物一起加入。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电荷导向剂化合物和无机酸。如果上述类型的另一种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。较好的是在分散步骤之后添加助剂化合物。

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 的非极性液体情况下, 分散热塑性树脂和可任选的着色剂和/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 $10\mu\text{m}$ 的调色剂颗粒的分散液分离开, 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 0.1~15.0% (重量); 和

(F) 将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至少一种上述的可溶无机酸添加到该分散液中; 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,

分散热塑性树脂和可任选的着色剂和/或助剂，形成固体物，

(B) 粉碎该固体物，

(C) 在高温下于容器中，在贝壳杉脂丁醇值小于30的非极性液体和可任选的着色剂存在下，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) 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0.1~15.0% (重量)；和

(G) 向该分散液中加入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至少一种上述的可溶无机酸。

本发明的充正电的静电液体显影剂证实改善了影象质量、分辨率、密实区覆盖率(密度)和细微部分的调色、调色的均匀性并减少了影像破碎，使之与电荷导向剂或颜料的存在无关。这些颗粒只荷以正电。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；黄色、青色、品红以及所需黑色一

起再现一个影像；明亮彩色的复印，如两种颜色，通常是黑色和一种明亮彩色的复印，用于印制信头、演出节目单等。在复印和试印中，把调色剂颗粒施用于静电潜像上，如果需要还可以转印。这种正性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 方法 A 测定；面均粒度用 Malvern 3600E 粒度仪或 Horiba CAPA - 500 离心式颗粒分析仪来测定。

本发明的显影剂的影像质量是在一台改进的 Savin 870 复印机上测定的，除非有专门说明。这种设备包括一台有如下改进的 Savin 870 复印机。

机械改进包括增加一个转印前电晕，用于清除异极性辊表面上的阳极化层，同时减少辊间距定位器的直径，以保持该辊和光导体之间的间隙不变。

电气改进包括：

(1) 把影像密度反馈回路与显影电极断开，把该电极连接到一台 Keithly 高压电源 (247 型) (Keithly, Cleveland, OH) 上，

(2) 把一台 Keithly 高压电源 (247 型) 连接到该改进的异极性辊上，

(3) 把转印电晕断开，并将其连接到一台 Trek (610 型) 高压电源 (Trek, Medina, NY) 上。

然后，使用这种改进的 Savin 870 根据所使用的电压和偏压

来评价正性和负性显影剂。为了评价正性显影剂，该复印机以正性方式运行：以负转印电晕电压和正显影偏压，使用反像靶。该反像靶由黑色背景上的白色字符和线条等组成。

操作要点叙述如下。借助于充电电晕，使光导体荷上正电（近 1000 v）。把原稿成像到该光导体上，使后者放电到较低的电压（为了增加放电黑区和白区）。当靠近调色剂电极时，该光导体便在其表面形成电场，使得荷正电的调色剂能沉积在白色成像区，荷负电的调色剂能沉积在黑色成像区。如有必要，用加偏压的异极性辊把调色剂背景除去。然后，用转印电晕把调色剂转印到纸上（转移力是由喷射在该纸背面的负电荷产生的）。然后热熔合该调色剂。所使用的实际电压和偏压可以在实例中找到。

对 比 例 1

在一台 Union Process 1S 超微磨碎机（Union Process Company, Akron, Ohio）中放入下列组分：

组 分	量 (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 54	256.8
NBD 7010 青色颜料 (BASF, Holland, MI)	64.2
Isopar [®] -L，贝壳杉脂丁醇值为 27 的非极性液体 (Exxon Corporation)	1284.0

将这些组分加热至 100°C 并用 0.1875 英寸 (4.76 mm)

的碳钢球研磨 1 小时。将该混合物冷至室温，加入 535 g Isopar[®] -L 并将该混合物研磨 2 小时。用 Malvern 粒度仪测定平均粒度为 7.8 μ m。用另外的 Isopar[®] -L 将该调色剂稀释至 2.0% 固体。向 30 g 该显影剂的样品中加入 608 mg 10% Neutral Barium Petronate[®] (NBP) (Witco Corporation, New York, NY) 的溶液。

在 24 小时平衡时间后，测定这些样品的导电率和迁移率。用一台 Electrokinetic Sonic Amplitude 仪器 (Matec, Inc., Hopkinton, MA) 测定迁移率。结果列在下列表 1 中。

实例 1

按照对比例 1 的步骤，所不同的是：通过将 3% (重量) (相对于电荷导向剂的重量) 的浓酸加入 10% Neutral Barium Petronate[®] (NBP) (Witco Corporation, New York, NY) 制备充电助剂。所用的酸是盐酸、硫酸和硝酸 (J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ)。

将下列表 1 中的酸化的充电助剂加入 30 g 未充电的青色显影剂的样品中。在 24 小时平衡时间后，测定这些样品的导电率和迁移率。发现该液体静电显影剂的调色剂颗粒的迁移率高于对比例。提高的迁移率是改善显影剂性能的主要因素之一。

表 1

样品	导电率 (pmhos/cm)	迁移率 ($\times 10^{10} \text{m}^2/\text{Vs}$)
100 mg/g NBP (对比例)	29	1.9
100 mg/g NBP + HCl	48	4.3
100 mg/g NBP + HNO ₃	57	4.7
100 mg/g NBP + H ₂ SO ₄	48	4.3

对 比 例 2

在一台 Union Process 1S 超微磨碎机 (Union Process Company , Akron , Ohio) 中放入下列组分:

组 分	量 (g)
甲基丙烯酸甲酯 (67%)、甲基丙烯酸 (3%) 和丙烯酸乙基己基酯 (30%) 的三元共聚物, 酸值 13	256.8
Sterling NS 黑颜料 (Cabot Corporation , Boston , MA)	64.2
Isopar [®] -L (Exxon Corporation)	1284.0

将这些组分加热至 100°C 并用直径为 0.1875 英寸 (4.76 mm) 的碳钢球研磨 1.25 小时。将该混合物冷至室温, 加入 535 g Isopar[®] -L, 并将该混合物研磨 2 小时。用 Malvern 粒度仪测定粒度为 7.5 μ m。用另外的 Isopar[®] -L 将该显影剂稀释至 2% 固体。向 30 g 该显影剂的样品中加入 600

mg 10% Neutral Barium Petronate[®] (NBP)
(Witco Corporation , New York , NY) 或
Emphos[®] D70 - 30C (Witco Corporation , New
York , NY) 于 Isopar[®] -L 中的溶液。

在 24 小时平衡时间后，测定这些样品的导电率和迁移率。在一台 Electrokinetic Sonic Amplitude 仪器 (Matec , Inc. , Hopkinton , MA) 上测定迁移率。结果列在下列表 2 中。

实 例 2

按照对比例 2 的步骤，所不同的是：通过将 3% (重量) (相对于电荷导向剂的重量) 的浓酸加入 10% Neutral Barium Petronate[®] (NBP) (Witco Corporation , New York , NY) 或 Emphos[®] D70 - 30C (Witco Corporation , New York , NY) 于 Isopar[®] -L 中的溶液制备充电助剂。所用的酸是盐酸、硫酸和硝酸 (J.T.Baker Chemical Co. , Phillipsburg , NJ)。

将表 2 中的酸化的充电助剂加入 30 g 未充电的青色显影剂中。在 24 小时平衡时间后，测定这些样品的导电率和迁移率。发现该液体静电显影剂的调色剂颗粒的迁移率高于对比例。提高的迁移率是改善显影剂性能的主要因素之一。

表 2

样品	导电率	迁移率
	(pmhos/cm)	($\times 10^{10} \text{m}^2/\text{Vs}$)
Emphos® D70-30C	25	-0.6
(对比例)	25	-0.6
NBP (对比例)	50	3.4
NBP + HCl	30	4.8
NBP + HNO ₃	39	4.8
NBP + H ₂ SO ₄	36	3.7
Emphos® D70-30C + HCl	15	4.5
Emphos® D70-30C + HNO ₃	17	5.5
Emphos® D70-30C + H ₂ SO ₄	25	5.8

对 比 例 3

将对比例 1 中所述的未充电的调色剂浓缩液稀释至 1% 并用 Neutral Barium Patronate[®] 或 Emphos[®] D70-30C 电荷导向剂充电至导电率为 20 pmhos/cm。用 Savin 870 在正性调色剂试验条件下测定影像质量：充电电晕设定在 +6.8 KV，显影偏压设定在 +700 伏，转印电晕设定在 -6.0 KV，反像靶（在靶影像的黑区带有负性调色剂，在靶影像的白区带有正性调色剂）。在 Xerox[®] 4024 纸和 Plainwell Offset Enamel 纸上制

得影像。用 Xerox[®] 4024 测定转印效率和分辨率(线对)。结果列在下列表 3 中。

实例 3

将对比例 1 中所述的未充电的调色剂浓缩液稀释至 1%，用下列充电助剂充电并调节到导电率为 20 ± 5 pmhos/cm：10% Neutral Barium Petronate[®] 于 Isopar[®] - L 中的溶液与 3% (重量) HCl (相对于电荷导向剂的重量)；10% Neutral Barium Petronate[®] 于 Isopar[®] - L 中的溶液与 3% (重量) HNO₃ (相对于电荷导向剂的重量)；和 5% Emphos[®] D70 - 30C 的溶液与 3% (重量) H₂SO₄ (相对于电荷导向剂的重量)。如对比例 3 中所述用 Savin 870 测定影像质量。在所有情况下，观察到相对于没有酸的对比显影剂，密度和/或转印效率均得到改进和提高。

表 3

添加剂	密度 光滑	密度 粗糙	转印 效率 (%)	分辨率 (lp/mm)
NBP (对比例)	1.34	.98	79	3.5
Emphos® D70-30C (对比例)	1.19	.94	71	2.5
NBP + HCl	1.44	1.17	80	3.5
NBP + HNO ₃	1.41	1.19	85	3.5
Emphos® D70-30C H ₂ SO ₄	1.44	1.21	86	3.5

对 比 例 4

将对比例 2 中所述的未充电的调色剂浓缩液稀释至 1% 并用 Neutral Barium Petronate[®] 和 Emphos[®] D70-30C 电荷导向剂充电至导电率为 20 ± 5 pmhos/cm。用 Savin 870 在正性调色剂试验条件下测定影像质量：充电电晕设定在 +6.8 K V，显影偏压设定在 +700 伏，转印电晕设定在 -6.0 K V，反像靶（在靶影像的黑区带有负性显影剂，在靶影像的白区带有正性显影剂）。在 Xerox[®] 4024 纸和光滑涂敷的纸基上制得影像。用

Xerox® 4024 纸测定转印效率和分辨率 (lp/mm)。结果列在下列表 4 中。

实例 4

将对比例 2 中所述的未充电的调色剂浓缩液稀释至 1% 并用下列充电助剂充电至导电率为 20 ± 5 pmhos/cm: 10% Neutral Barium Petronate® (NBP) 于 Isopar® - L 中的溶液与 3% (重量) HCl (相对于电荷导向剂的重量) 和 5% Emphos® D70-30C 的溶液与 3% (重量) H₂SO₄ (相对于电荷导向剂的重量)。

如上述对比例 4 中所述用 Savin 870 测定影像质量。在所有情况下, 观察到相对于没有酸的对比显影剂, 密度和/或转印效率均得到改进和提高。

表 4

添加剂	密度 光滑	密度 粗糙	转印 效率 (%)	分辨率 (lp/mm)
NBP (对比例)	1.09	.51	26	1.5
Emphos® D70-30C	测不到	-	未调色	(对比)
NBP + HCl	1.12	.77	33	3
Emphos® D70-30C + H ₂ SO ₄	1.01	.50	21	2.2

对 比 例 5

在一台 Union Process 1S 超微磨碎机 (Union Process Company , Akron , Ohio) 中放入下列组分:

<u>组 分</u>	<u>量 (g)</u>
乙烯 (89%) 和甲基丙烯酸 (11%) 的共聚物, 在 190°C 下的熔体指数为 100, 酸值为 66	270
NBD 7010 青色颜料 (BASF , Holland , MI)	30
Isopar [®] - L , 贝壳杉脂丁醇值为 27 的非极性液体 (Exxon 公司)	1640

将所有组分加热至 100°C 并用 0.1875 英寸 (4.76 mm) 的碳钢球研磨 1 小时。将该混合物冷至室温, 加入 535 g Isopar[®] - L , 再将该混合物研磨 4 小时。用 Malvern 粒度仪测定平均粒度为 6.5 μ m。用另外的 Isopar[®] - L 将该调色剂稀释至 2.0% 固体。向 30 g 该显影剂的样品中加入 608 mg 10% Emphos[®] D70-30C (Witco Corporation , New York , NY) 的溶液。

在 24 小时的平衡时间后, 测定这些样品的导电率和迁移率。在一台 Electrokinetic Sonic Amplitude 仪器 (Matec , Inc. , Hopkinton , MA) 上测定迁移率。结果列在下列表 5 中。

实 例 5

按照对比例 1 的步骤, 所不同的是: 通过将 3% (重量) (相对于电荷导向剂的重量) 的浓酸加入 10% Neutral Barium

Petronate[®] (NBP) 的溶液制备充电助剂。所用的酸是盐酸、硫酸和硝酸 (J. T. Baker Chemical Co. , Phillipsburg NJ)。

将下列表 5 中的酸化的充电助剂加入 30 g 未充电的青色显影剂的样品。在 24 小时平衡时间后, 测定这些样品的导电率和迁移率。发现该液体静电显影剂的调色剂颗粒的迁移率高于对比例。提高的迁移率是改善显影剂性能的主要因素之一。

表 5

<u>样品</u>	<u>导电率</u> (pmhos/cm)	<u>迁移率</u> ($\times 10^{10} \text{m}^2/\text{Vs}$)
Emphos [®] D70-30C + HCl	35	3.7
Emphos [®] D70-30C + HNO ₃	31	4.1
Emphos [®] D70-30C + H ₂ SO ₄	34	4.1
Emphos [®] D70-30C [对比例]	26	2.8