



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89109807.0

〔51〕 Int.Cl⁵

G03G 9/08

〔43〕 公开日 1990年7月11日

〔22〕申请日 89.12.23

〔30〕优先权

〔32〕88.12.23 〔33〕US 〔31〕288,913

〔71〕申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 丹尼斯·G·马德林

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

说明书页数: 7

附图页数:

〔54〕发明名称 负性固态嵌段调色剂

〔57〕摘要

用于静电复印的含有嵌段共聚物的带负电荷的调色剂,它显示出改良了的与调色剂树脂的可混性和较高的摩擦电荷。优选的嵌段共聚物由苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯作为共聚物的一个嵌段,甲基丙烯酸或丙烯酸的盐或酯作为共聚物的另一个嵌段。

<37>

1、一种带负电荷的固态调色剂组合物，它含有树脂颗粒，颜料颗粒和电荷加强添加剂，

添加剂从AB，BAB，ABA型嵌段聚合物组成的一组中选出，其中B是可与树脂颗粒相混的链段，所说的A链段的单体单元的极性（在均聚时）比所说的B链段的单体单元（在均聚时）的极性大，

(a) A是一个或二个嵌段，它含有大约共聚物的重量的0.1%到50%，其平均分子量大约为200到10000，它由下面通式所表示的化合物中选出的至少一种单体来制备： $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{R}$ ，或 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$ ，其中R是氢，在这种情况下相邻的羧基可以脱水形成酐单元，或者R是一个无机或有机阳离子，或R是一个具有1—20个碳原子的烷基，在此，在嵌段中的位于R的终端的至少二个侧部分具有以下通式结构： $-\text{SO}_2\text{R}_1$ 或 $-\text{SO}_2\text{NHR}_1$ ，其中 R_1 是芳基或具有1—20个碳原子的烷基，

(b) B是一个或二个嵌段，是所说共聚物的平衡体，其平均分子量大约为500到100000，由下列化合物中选出的单体来制备：苯乙烯，取代苯乙烯，丁二烯，或具有下列通式的化合物： $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{R}'$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}'$ ，其中 R' 是具有1—20个碳原子的烷基。

2、权利要求1的调色剂，其中A嵌段由下述一组物质中选出的单体制得：

丙烯酸，

甲基丙烯酸，

通过脱水反应由上述单体中的两个形成的酐，

丙烯酸和甲基丙烯酸的盐和酯。

3、按照权利要求1的调色剂组合物，其中颜料颗粒是炭黑。

4、按照权利要求1的调色剂组合物，其中树脂颗粒由下列一组

物质中选出: 苯乙烯丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯丁二烯共聚物, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯共聚物, 以及聚酯。

5、一种含有权利要求1的调色剂组合物和载体颗粒的显影剂组合物。

6、按照权利要求5的显影剂组合物, 其中载体颗粒是由涂复了聚合物组合物的钢核构成。

7、按照权利要求5的显影剂组合物, 其中颜料颗粒是炭黑。

8、按照权利要求5的显影剂组合物, 其中颜料颗粒是青, 品, 黄, 红, 蓝, 绿色或其混合物。

9、按照权利要求5的显影剂组合物, 其中树脂颗粒由下述一组物质中选出: 苯乙烯丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯丁二烯共聚物, 和聚酯。

负性固态嵌段调色剂

本发明涉及含有嵌段共聚物电荷指示剂的调色剂。更具体的说，它涉及用于带负电荷的固态调色剂的电荷指示剂。

在调色剂领域已有下列一些专利。

在Lu等人的美国专利4442189(1984) 中公开了带负电荷的干的显影剂组合物，这种组合物含树脂颗粒，颜料颗粒和聚酞电荷指示剂。在Lu等人的美国专利4480021(1984) 中也介绍了带负电荷的调色剂组合物，在此电荷指示剂是芳基磺酰胺和芳基烷基砒。

在Ciccarelli的美国专利4355167(1982) 中公开了某些聚合物电荷控制剂，这种控制剂用于带正电荷的静电调色剂组合物，这种组合物是具有通式 $[A_xB_y]_Z$ 的无规共聚物，其中A是选自乙烯单体的一个链段，B是季铵盐链段，x和y相应于A和B的摩尔份数，x和y的和等于1，Z代表聚合度。自由基聚合技术据说要导致生成调聚季铵盐，其平均分子量从大约1000到大约10000。

在Ciccarelli的美国专利4371601(1982)和4378419(1983) 中公开了含有这种聚合电荷控制剂的带正电荷的干的显影剂组合物。

在Ciccarelli等人的美国专利4621039(1986) 中公开了有关的具有快速掺和特性的调色剂组合物，它含有用于静电调色剂组合物的某种聚合电荷控制剂，它是含胺单体的均聚物，含胺单体的共聚物，聚胺，聚季胺化合物，调聚胺，和调聚季胺盐组合物，其中电荷加强添加剂与颜料颗粒结合在一起。4621039专利中公开的最基

本的一点就是电荷控制剂与颜料颗粒相结合。影响这种结合的因素是将所得混合物加入到聚合物树脂颗粒(这里聚合物树脂被用来形成调色剂组合物)之前,将颜料颗粒和电荷控制剂混合。此专利进一步还指出必须将颜料颗粒分散在聚合树脂中,如果分散不合适,那么电荷共享就不会形成。

除美国专利4621039指出的将颜料颗粒适当地分散到调色剂树脂中的优点外,在一些情况下(尤其是在使用彩色颜料时)在复印影像中好的彩色质量也需要颜料有合适的分散。

Hutchins等人的美国专利4656226(1987)中指出适于用作颜料分散剂的AB嵌段共聚物可通过如以下专利所指出的基团转移聚合技术(GTP)制备:Webster的美国专利4417034(1983),4508880(1985),Farnham等人的美国专利4414372(1983),4524196(1985),Dicker等人的美国专利4588795(1986)。季胺化的嵌段共聚物,尤其是用GTP制备的,在West的美国专利4755563(1988)中已公开。

Nakahara等人的美国专利4581312(1986)指出了压力定影调色剂含有苯乙烯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物。

从Ohshima等人的美国专利4568624(1986)中可知含有嵌段共聚苯乙烯和染料的调色剂。

以上专利在此引用作参考文献。它们为本发明提供了相关的技术背景,但没有一个提出了进一步改善摩擦电荷和电荷指示剂与调色剂树脂的可混性的途径或方法。

需要一种改善了的显影剂组合物,它含有调色剂和载体颗粒,其中调色剂颗粒的电荷是负的。进一步,还需要一种显影剂组合物,它可被用来呈现在接受体表面上含有正电荷的可见静电潜影,同时

这种组合物还将通过静电的方式有效地将影像从光接受体表面转移到平的粘性纸上，而不使影像模糊或对影像质量产生不好的影响。再进一步，还需要提供一种电荷控制剂，它与调色剂树脂有更好的可混性，该电荷控制剂具有极为优良的分散性，同时表现出较高的均一性和稳定的净调色剂电荷。最后，还需要一种电荷控制剂，它能够促进颜料在调色剂树脂中的分散以便促进电荷的交换和彩色质量的提高。

本发明提供了一种带负电荷的固态的或干的调色剂组合物，它含有树脂颗粒，颜料颗粒和电荷加强添加剂。

添加剂从AB，BAB，ABA型嵌段聚合物组成的一组中选出，其中B是可与树脂颗粒相混的链段，所说的A链段的单体单元的极性（在均聚时）比所说的B链段的单体单元（在均聚时）的极性大，

(a) A是一个或二个嵌段，它含有大约共聚物的重量的0.1%到50%，其平均分子量大约为200到10000，它由下面通式所表示的化合物中选出的至少一种单体来制备： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$ ，其中R是氢，在这种情况下相邻的羧基可以脱水形成酐单元，或者R是一个无机或有机的阳离子，或R是一个具有1—20个碳原子的烷基，在此，在嵌段中的位于R的终端的至少二个侧部分具有以下通式结构： $-\text{SO}_2\text{R}_1$ 或 $-\text{SO}_2\text{NHR}_1$ ，其中 R_1 是芳基或具有1—20个碳原子的烷基，

(b) B是一个或二个嵌段，是所说共聚物的平衡体，其平均分子量大约为500至100000，由下列化合物中选出的单体来制备：苯乙烯取代苯乙烯，丁二烯，或具有下列通式的化合物： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}'$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}'$ ，其中 R' 是具有1—20个碳原子的烷基。

惊奇地发现，本发明的嵌段共聚物允许与调色剂的粘结聚合物在很大程度上相混，特别是苯乙烯粘合剂，比相关的先有技术提出的无规共聚物要好。

同时，也可得到更高的摩擦电荷。

优选地，本发明的调色剂的应用与美国专利4442189中介绍的相一致，电荷指示的嵌段共聚物的制备与美国专利4755563和4656226中所介绍的相一致。

嵌段共聚物也可以通过阳离子聚合来合成，但是，如果不采用低温的话，付反应将控制产品。

优选地，甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体可以通过Webster描述的基团转移聚合方法聚合成嵌段共聚物(美国专利4508880，第8栏，4—58行)。含有侧阴离子基团的共聚物的A嵌段的优选单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸。对于GTP过程，可以采用它们的前体。共聚物的B嵌段的优选单体包括甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2—乙基己酯。

嵌段共聚物也可以通过自由基聚合反应来形成，其中引发单元含有两个不同的部分，它们可以在截然不同的二个温度下引发聚合反应。然而这种方法可使嵌段聚合物遭到均聚物和偶联产物的污染。

本发明的嵌段共聚物也可以通过通常的阴离子聚合技术来制备，其中，共聚物的第一个嵌段形成，在第一个嵌段完成时第二种单体开始形成聚合物的其次的嵌段。采用该技术时的反应温度应该保持在低水平上，例如，0℃到—40℃，以使付反应减到最小限度，并得到具有特定分子量的欲得到的嵌段聚合物。

对于共聚物的A嵌段的有说明性的单体包括甲基丙烯酸和丙烯

酸，在这种情况下单体可以脱水形成相应的酐。这些酸的盐也可以通过与有机或无机碱如NaOH, KOH, CaH_2 或三烷基胺等反应而形成。也可采用丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，其中端基可以是砜或氨磺酰。

加入调色剂中的电荷控制剂的量可以是大约0.1% (重量) 到35% (重量)，优选的是从大约0.1% (重量) 到15% (重量)。采用的电荷控制剂的量可以在这个范围之外，只要这样的量能完成本发明的目的。电荷控制剂可以掺入体系或涂到颜料或着色剂 (例如炭黑) 上，它是显影组合的一个部分。

有很多种方法可以被用来制备本发明的调色剂，一种方法包括熔融掺合树脂，颜料，和电荷控制剂，随后用机械研磨。其它方法包括那些现有技术熟知的方法，如喷雾干燥和分散聚合。例如，溶剂分散的树脂，颜料，和电荷控制剂在控制的条件下喷雾干燥，然后便可得到欲制的产物。用这种方法制备的调色剂将产生一种与所用载体材料相应的带正电荷的调色剂。

电荷控制剂与调色剂树脂的不可混性会导致在一些调色剂颗粒中几乎没有或没有电荷控制剂。在较小的调色剂颗粒所在的颗粒尺寸分布区域尤其是如此。其结果是；这些较小的颗粒在掺合过程中将不能获得正确的标记，而且开始在机器中积累。同时，这些错误的标记颗粒在复印转移过程中将加到背景上。采用聚合电荷控制剂将会使所产生的这种错误标记的颗粒减少到很少。看来，嵌段聚合电荷加强添加剂比一般的商业上的添加剂更容易与苯乙烯/丁二烯树脂相混。这种较大的可混度导致了更好的混合，使更多的调色剂颗粒具有正确的标记。

在下列的实施例和比较例中，除另有指示外，份数，百分比以

及比例都是以重量来计算。

实施例 I

用基团转移聚合法合成

嵌段共聚物MMA/BMA/MAA

在反应器中加入200g四氢呋喃(THF)，2.3g对二甲苯，6.7g1-甲氧基-1-三甲基硅烷氧基-2-甲基丙烯(引发剂)，0.3ml1M的3-氯代苯甲酸四丁基铵盐在乙腈中的溶液(催化剂)。为了制备B嵌段，同时开始两种进料。第一种进料含有100g甲基丙烯酸甲酯和100g甲基丙烯酸丁酯的混合物，加料时间为40分钟。第二进料含有0.3ml1M的催化剂在4.5ml的THF中形成的溶液，加料历时95分钟。在第一种进料完成后15分钟，通过在10分钟内加入18.9g的三甲基硅烷基嵌段的甲基丙烯酸(TMS-MAA)来形成A部分。通过加入60g的甲醇到反应混合物中来终止反应。通过加入15g的甲醇，8g水和0.5g二氯乙酸，并回流混合物二小时来解封反应混合物从而形成自由酸的聚合物。这种酸聚合物可以通过在己烷中沉淀来将其分离。用化学或加热的方法通过酸基团脱水来完成这种聚合物的酐转化，然后沉淀。

实施例 II

用实施例 I 的嵌段共聚物形成

的调色剂的摩擦电荷

实施例 I 的酸和酐的嵌段共聚物溶液在过量的己烷中沉淀(1份溶液对应10份己烷)，并在真空干燥器中过夜干燥。用每一种电荷控制剂通过熔融掺合随后再进行机械研磨的方法来制备调色剂组合物，2份沉淀的嵌段共聚物与8份黑珍珠L(Black Pearls L)炭黑以及

90份的苯乙烯/甲基丙烯酸正丁树脂混合，其中苯乙烯的重量占58%，甲基丙烯酸正丁酯占42%(Hercules Piccotoner 1292)。将3份每种调色剂和97份未涂复的纯粒铁载体进行混合，形成分离显影剂组合物。将这种显影剂组合物进行滚动研磨，研磨20分钟后，调色剂上产生的摩擦电荷可以用Vertex Model T-100摩擦电测试仪测量。摩擦试验测量可以通过将显影剂组合物置于法拉第笼(Faraday cage)中来完成，用气流除去那些比笼的筛孔还细的带电颗粒。显影组合物上保留的相反净电荷被中和并测量。可以发现，嵌段共聚物使调色剂带有负电荷。