



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89109856.9

[51] Int.Cl⁵

G03G 9/125

[43] 公开日 1990 年 8 月 1 日

[22] 申请日 89.12.30

[30] 优先权

[32] 88.12.30 [33] US [31] 292,291

[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 莱拉·莫斯塔发·埃尔萨耶德

托伦斯·约翰·特劳特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

G03G 9/08

说明书页数: 32 附图页数:

[54] 发明名称 作为正性静电液体显影剂助剂的含硫有机化合物

[57] 摘要

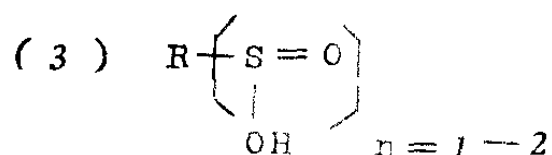
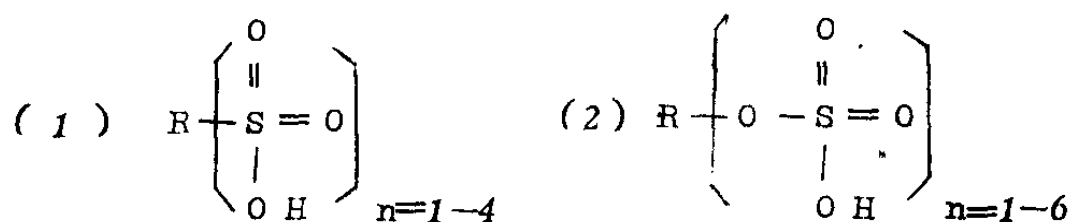
一种正性静电液体显影剂, 它主要由下列组分组成:

(A) 贝壳杉脂丁醇值小于 30 的非极性液体, 它占绝大多数, (B) 含有含硫有机化合物的热塑性树脂颗粒, 含硫有机化合物在室温下基本上不溶于非极性液体, 如详细说明, 它被分散于热塑性树脂中, 并且基于面积的平均粒径小于 10 微米, 和 (C) 可溶于非极性液体的离子的或两性的电荷导向化合物。还可含有着色剂和充电助剂。静电液体显影剂可用于复印, 制造校样 (包括数字彩色校样), 胶印印刷板以及抗蚀剂。

1. 一种具有改进的充电特性和成像特性的正性静电液体显影剂，它主要由下述组份组成：

(a) 贝壳杉脂丁醇值小于30的非极性液体，它占绝大多数，

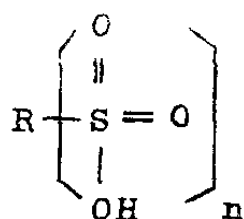
(b) 其中含分散助剂的热塑性树脂颗粒，此助剂在室温下基本上不溶于该非极性液体，它是选自由下述化合物组成的组中的含硫有机化合物：



及(4) 结构式(1)，(2)和(3)的盐类，式中R是1—30个碳原子的烷基，取代的1—30个碳原子烷基，6—30个碳原子的芳基，取代的6—30个碳原子芳基；树脂颗粒基于面积的平均粒径小于10微米，以及

(c) 可溶于非极性液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

2. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中含硫化合物具有结构式：

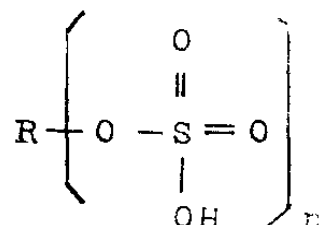


式中R是1—30个碳原子烷基，取代的1—30个碳原子烷基，6—30个碳原子的芳基，取代的6—30个碳原子的芳基，n为1~4；以及它们的盐类。

3. 根据权利要求2的静电液体显影剂，其中的含硫化合物是对甲苯磺酸。

4. 根据权利要求2的静电液体显影剂，其中的含硫化合物是对甲苯磺酸钡盐。

5. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中的含硫化合物具有结构式：



式中的R是1—30个碳原子烷基，取代的1—30个碳原子烷基，6—30个碳原子芳基，取代的6—30个碳原子芳基，n为1~6；以及它们的盐类。

6. 根据权利要求5的静电液体显影剂，其中的含硫化合物是硫酸正丁酯钠盐。

7. 根据权利要求5的静电液体显影剂，其中的含硫化合物是硫酸癸酯钠盐。

8. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中的成份(A)的含量以液体显影剂的总重量计为85~99.9%重量，显影剂固体的总重量为0.1~15.0%重量，而组分(C)的含量为0.1~10000mg/g显影剂固体。

9. 根据权利要求8的静电液态显影剂, 其中的含硫化合物的含量以显影剂固体的总重量计为0.1~10%重量。

10. 根据权利要求1的静电液体显影剂, 它含有高达60%重量的着色剂(以显影剂固体的总重量计)。

11. 根据权利要求10的静电液体显影剂, 其中的着色剂为一种颜料。

12. 根据权利要求10的静电液体显影剂, 其中的着色剂为一种染料。

13. 根据权利要求1的静电液态显影剂, 其中有一种微粒径的氧化物。

14. 根据权利要求1的静电液体显影剂, 其中有辅助的化合物, 它是选自聚丁烯琥珀酰亚胺, 芳香烃, 及烷基羟基苄基多胺组成的组中的助剂。

15. 根据权利要求10的静电液态显影剂, 其中有辅助的化合物, 它是选自聚丁烯琥珀酰亚胺, 芳香烃, 及烷基羟基苄基多胺组成的组中的助剂。

16. 根据权利要求14的静电液体显影剂, 其中有聚丁烯琥珀酰亚胺助剂化合物。

17. 根据权利要求14的静电液体显影剂, 其中有芳香烃助剂化合物。

18. 根据权利要求1的静电液体显影剂, 其中的热塑性树脂是乙烯与选自丙烯酸和甲基丙烯酸组成的组中的 α , β -烯属不饱和酸的共聚物。

19. 根据权利要求1的静电液体显影剂, 其中的热塑性树脂是

聚苯乙烯。

20. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中的热塑性树脂是乙烯(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(0~20%) (其中的烷基含1~5个碳原子)的共聚物。

21. 根据权利要求10的静电液体显影剂，其中的热塑性树脂是乙烯(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(其中的烷基含1~5个碳原子) (0~20%)的共聚物。

22. 根据权利要求20的静电液体显影剂，其中的热塑性树脂是乙烯(89%) / 甲基丙烯酸(11%)的共聚物，190℃时熔融指数为100。

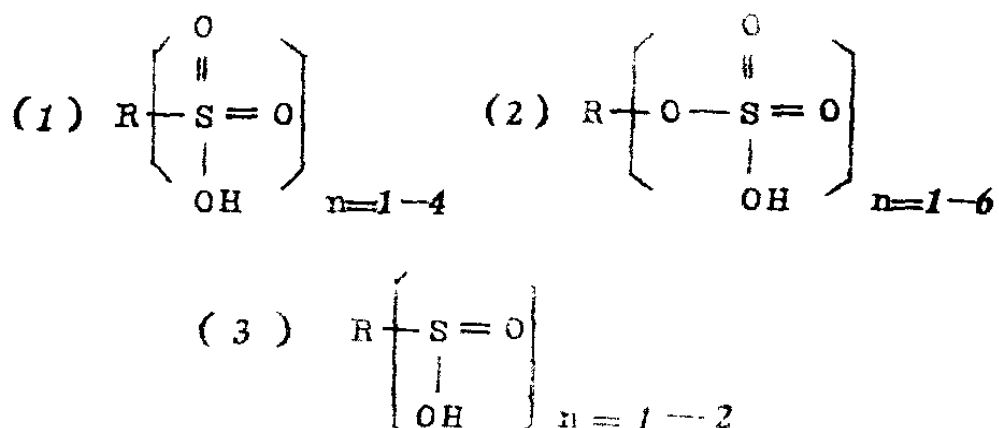
23. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中的颗粒基于面积的平均粒径小于5微米。

24. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中组分(c)是油性石油磺酸盐。

25. 根据权利要求1的静电液体显影剂，其中的组分(c)是卵磷脂。

26. 一种制备用于静电成像的正性静电液体显影剂的方法，它包括：

(A)在高温下于一个容器中将热塑性树脂，选自由下列结构式所组成的组中的含硫化合物：



和(4)。(1)、(2)和(3)的盐类，其中的R是1—30个碳原子的烷基，取代的1—30个碳原子烷基，6—30个碳原子的芳基，取代的6—30个碳原子芳基，和贝克沙脂丁醇值小于30的分散剂非极性液体分散；而同时将容器的温度维持在足以使树脂塑化和液化的温度，和低于分散剂非极性液体发生降解和树脂发生分解的温度；

(B)将分散体冷却，这可以采取：

(1)不搅拌以形成凝胶或固态团块，随后破碎此凝胶或固态团块，并在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨，

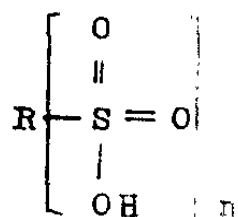
(2)搅拌下生成一粘稠混合物，并在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨，

或(3)在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨时，防止凝胶或固态团块的形成；

(C)自颗粒介质分离出基于面积的平均粒径小于10微米的调色剂固体，以及

(D)在步骤A之中或之后，往分散体中加入一种可溶于非极性液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

27. 根据权利要求26的方法，其中含硫化合物的结构式为：

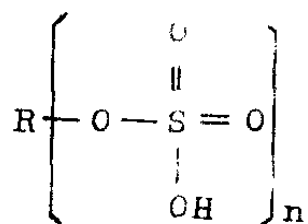


式中 R 是 1—30 个碳原子的烷基，取代的 1—30 个碳原子的烷基，6—30 个碳原子的芳基，取代的 6—30 个碳原子的芳基，n 为 1~4，以及它们的盐类。

28. 根据权利要求 27 的方法，其中含硫化合物为对甲苯磺酸。

29. 根据权利要求 27 的方法，其中含硫化合物为对甲苯磺酸钡盐。

30. 根据权利要求 26 的方法，其中含硫化合物的结构式为：



式中 R 是 1—30 个碳原子的烷基，取代的 1—30 个碳原子的烷基，6—30 个碳原子的芳基，取代的 6—30 个碳原子的芳基，n 为 1~6，以及它们的盐类。

31. 根据权利要求 30 的方法，其中含硫化合物是硫酸正丁酯钠盐。

32. 根据权利要求 30 的方法，其中含硫化合物是硫酸癸酯钠盐。

33. 根据权利要求 26 的方法，其中，在容器中有贝壳杉脂丁醇值至少为 30 的高达 100% 重量的极性添加剂，此百分值以液体的总重量计。

34. 根据权利要求26的方法, 其中的颗粒介质选自不锈钢、碳钢、陶瓷、氧化铝、锆、二氧化硅及硅线石组成的组。

35. 根据权利要求26的方法, 其中热塑性树脂是乙烯与选自丙烯酸和甲基丙烯酸组成的组中的 α , β 烯属不饱和酸的共聚物。

36. 根据权利要求26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(0—20%) (此烷基为1—5个碳原子的烷基) 的共聚物。

37. 根据权利要求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。在190℃时熔融指数为100。

38. 根据权利要求26的方法, 其中在分散步骤A至少存在一种着色剂, 而在容器中维持足以使树脂塑化和液化的温度, 和低于分散剂非极性液体发生降解、树脂和着色剂发生分解的温度。

39. 根据权利要求26的方法, 其中的电荷导向化合物是油溶石油磺酸盐。

40. 根据权利要求26的方法, 其中的电荷导向化合物是卵磷脂。

41. 根据权利要求26的方法, 其中存在辅助的分散剂非极性液体, 极性液体或它们的混合物, 以降低调色剂颗粒的浓度至0.1~15%重量(对液体而言)。

42. 根据权利要求41的方法, 其中调色剂颗粒的浓度通过加入辅助的分散剂非极性液体而降低。

43. 根据权利要求26的方法, 其中在有或没有辅助液体存在的情况下, 借助颗粒介质进行研磨以防止形成凝胶或固态团块的同时,

完成了分散体的冷却。

4 4. 根据权利要求 2 6 的方法, 其中, 不搅拌以形成凝胶或固态团块, 随后破碎此凝胶或固态团块, 并在有或没有辅助液体存在下, 借助颗粒介质进行研磨, 完成了分散体的冷却。

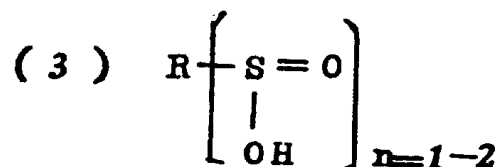
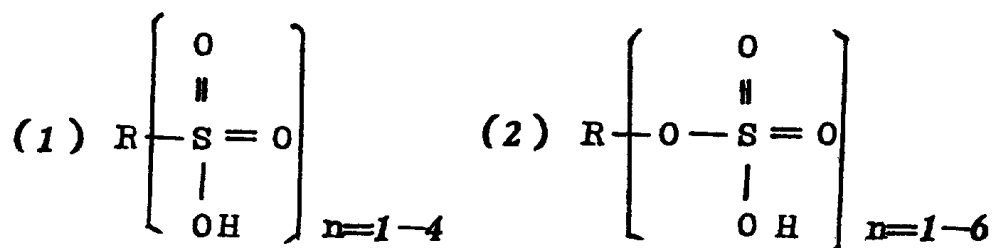
4 5. 根据权利要求 2 6 的方法, 其中在搅拌下生成一粘稠混合物, 并在有或没有辅助液体存在下, 借助颗粒介质进行研磨, 完成了分散体的冷却。

4 6. 根据权利要求 2 6 的方法, 其中选自由聚丁烯琥珀酰亚胺, 芳香烃和烷基羧基苄基多胺所组成的组的助剂化合物被加至液体显影剂中。

4 7. 根据权利要求 3 8 的方法, 其中选自由聚丁烯琥珀酰亚胺, 芳香烃和烷基羧基苄基多胺所组成的组的助剂化合物被加至液体显影剂中。

4 8. 一种制备静电液体显影剂的方法, 它包括:

(A) 将选自由下列结构式所组成的组的含硫有机化合物:



和 (4), (1)、(2) 和 (3) 的盐类; 式中 R 是 1—30 个碳原子的烷基, 取代的 1—30 个碳原子烷基, 6—30 个碳原子的芳

基，取代的 6—30 个碳原子芳基，在没有贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体存在下，在热塑性树脂中分散；形成固态团块，

(B) 把固态团块破碎，

(C) 在选自自由贝壳杉脂丁醇值不小于 30 的极性液体，贝壳杉脂丁醇值小于 30 的非极性液体，或它们的混合物的存在下，借助颗粒介质对已破碎的固态团块进行研磨，

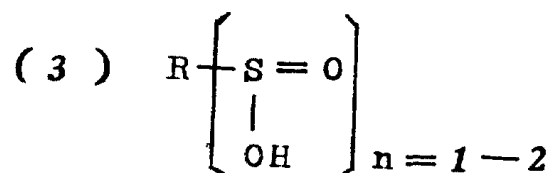
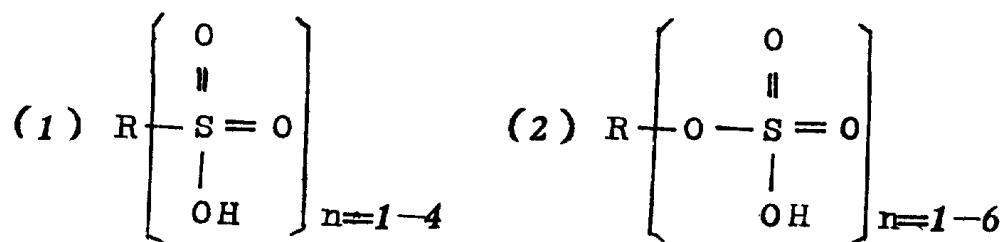
(D) 把基于面积的平均粒径小于 10 微米的调色剂分散体从颗粒介质中分离出来，和

(E) 加入辅助的非极性液体、极性液体或它们的混合物，以降低调色剂颗粒的浓度至 0.1~15.0% 重量（对液体而言）；以及

(F) 往分散体中加入一种可溶于液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

49. 一种制备静电液体显影剂的方法，它包括：

(A) 将选自下列结构式所组成的组的含硫有机化合物：



和 (4)；(1)、(2) 和 (3) 的盐类，式中 R 是 1—30 个碳原子的烷基，取代的 1—30 个碳原子烷基，6—30 个碳原子的芳

基，取代的 6—30 个碳原子的芳基，在没有贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体存在下，在热塑性树脂中分散，形成固态团块，

(B) 把固态团块破碎，

(C) 在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体存在下，在一容器中，于高温将已破碎的固态团块预分散，而同时在容器中维持足以使树脂塑化和液化的温度，和低于使分散剂非极性液体降解和树脂分解的温度，

(D) 将分散体冷却，其方法是下列之一：

(1) 不搅拌以形成凝胶或固态团块，随后把此凝胶或固态团块破碎，并在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨，

(2) 在搅拌下形成粘稠混合物，然后在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨，或

(3) 在有或没有辅助液体存在下，借助颗粒介质进行研磨时，防止凝胶或固态团块的形成，

(E) 把基于面积的平均粒径小于 10 微米的调色剂分散体从颗粒介质中分离出来，和

(F) 加入辅助的非极性液体、极性液体或它们的混合物，以降低调色剂颗粒的浓度至 0.1~15.0% 重量（对液体而言），以及

(G) 往分散体中加入一种可溶于液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

50. 根据权利要求 49 的方法，其中在预分散步骤 (C) 中至少有一种着色剂，而且容器中的温度维持在足以使树脂塑化和液化的温度，和低于分散剂非极性液体发生降解和树脂及着色剂发生分解的温度。

作为正性静电液体显影剂助剂的
含硫有机化合物

本发明涉及静电液体显影剂。更具体地说，本发明涉及一种含有已分散某些含硫有机化合物的树脂颗粒的正性液体静电显影剂。

众所周知，静电潜影可以用分散于绝缘非极性液体中的调色剂颗粒来显影。这种分散物质称作液体调色剂或显影剂。通过提供一层具有均匀静电电荷的光导层，随后将静电电荷暴露于辐射能调制束使它放电，即可产生静电潜影。其它形成静电潜影的方法是已知的，例如，一种方法是提供一种带有介电表面的载体，并将预先形成的静电电荷转移至此表面。有用的液体调色剂包括一种热塑性树脂及分散剂非极性液体。一般来说，常存在一种适用的着色剂如染料或颜料。彩色的调色剂颗粒被分散于通常具有超过 10^9 欧姆厘米的高体积电阻率、低于 3.0 的低介电常数和高蒸汽压的非极性液体中。调色剂颗粒基于面积的平均粒径用堀场 C A P A—500 离心式自动颗粒分析仪测定为小于 10 微米。静电潜影形成后，用分散于该分散剂非极性液体中的彩色调色剂颗粒进行显影，而且这图象随后可被转印到载体片上去。

由于合适图象的形成取决于液体显影剂和被显影的静电潜影间的电荷差，业已发现，将电荷导向化合物和优选的助剂例如聚丁烯琥珀酰亚胺、芳香烃等加至含有热塑性树脂、分散剂非极性液体和最好还有一种着色剂的液体调色剂中，是合乎需要的。这种液体显影剂提供分辨率好的图象，但已发现，充电性以及图象质量特别依赖于颜料，某些配方的图象质量不好（这由其分辨率低可看出），固体面积覆盖

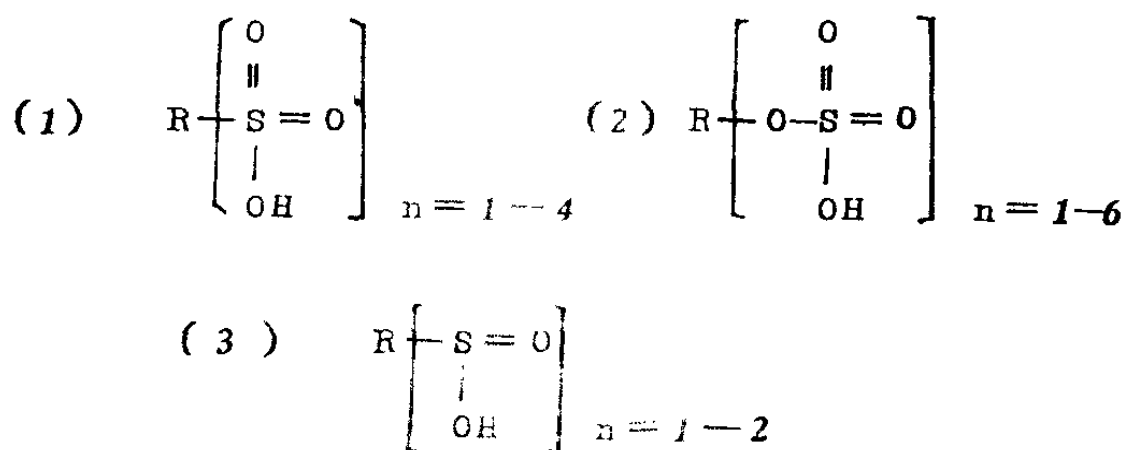
(密度)差,和/或图象被压扁。为了克服这些问题,已经作了很多研究以开发新型的用于静电液体调色剂或显影剂的电荷导向剂和/或充电助剂。

业已发现,上述缺点可以克服,改进的正性静电液体显影剂可由含有分散剂非极性液体、离子的或两性的电荷导向化合物、热塑性树脂以及最好还含有下述着色剂和助剂制得。当用此改进的静电液体显影剂对静电影象进行显影时,获得了改进的图象质量,减少图形被压扁,和改进的与所存在的颜料及电荷导向化合物无关的固体面积覆盖。

根据本发明,提供了一种充电特性和成象特性更好的正性静电液体显影剂,它主要由下述成份组成:

(A) 贝壳杉脂丁醇值小于30的非极性液体,它占绝大部分,

(B) 其中含分散的助剂的热塑性树脂颗粒,此助剂在室温下基本上不溶于该非极性液体,它是选自由下述化合物组成的组中的含硫有机化合物:



和(4): (1)、(2)和(3)的盐类,

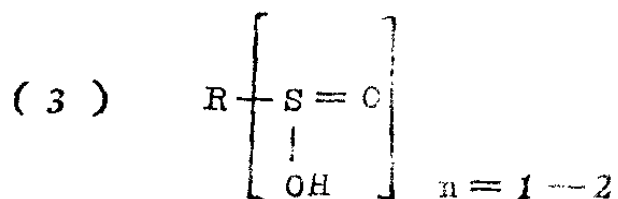
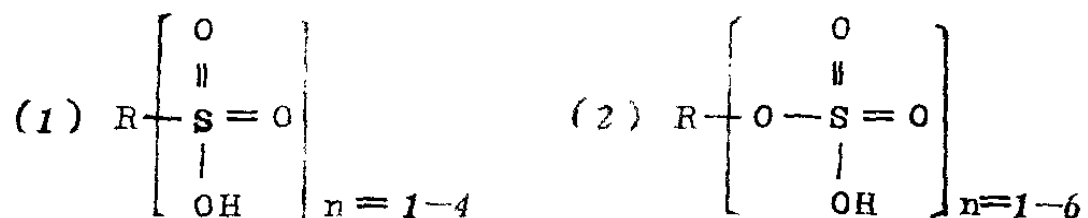
式中R是1~30个碳原子的烷基,取代的1~30个碳原子的烷基,6~30个碳原子的芳基,取代的6~30个碳原子的芳基;

树脂颗粒基于面积的平均粒径小于10微米，和

(C)可溶于非极性液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

根据本发明的一种具体实施例，提供了一种制备静电显影用的正性静电液体显影剂的方法，它包括：

(A)在一容器中于高温下，将热塑性树脂、选自由下列化合物组成的组中的含硫有机化合物：



和(4)；(1)、(2)和(3)的盐类，

式中R是1—30个碳原子的烷基，取代的1—30个碳原子的烷基，6—30个碳原子的芳基，取代的6—30个碳原子的芳基，和贝壳杉脂丁醇值小于30的分散剂非极性液体分散；在此同时，在容器中维持足以使树脂塑化和液化的温度，和低于分散剂非极性液体发生降解、树脂发生分解的温度，

(B)将分散体冷却，其方法可以是：

(1)不搅拌以形成凝胶或固态团块，随后把此凝胶或固态团块撕碎，然后在有或没有辅加液体存在下，借助于颗粒介质进行研磨，

(2)搅拌以形成粘稠混合物，并在有或没有辅加液体存在下，

借助于颗粒介质进行研磨，

或(3)在有或没有辅加液体存在下，借助于颗粒介质进行研磨时，防止凝胶或固态团块的形成；

(C)将基于面积的平均粒径小于10微米的调色剂颗粒的分散体从颗粒介质中分离出来；和

(D)在步骤(A)的过程中或其后，往分散体中加入一溶解于非极性液体的离子的或两性的电荷导向化合物。

在整个说明书中下列术语具有如下的意义：

在主要由方法组成的所属权利要求中，静电液体显影剂的组成并不排除使用不影响体现本发明优点的未特别提到的组份；例如，除了主要的组份，可以存在辅加的组份，如着色剂，微粒径氧化物，助剂例如聚丁烯琥珀酰亚胺，芳香烃，烷基羟基苄基多胺等等。

Q/m 是电荷对质量的比值，以微库伦/克表示。

导电率是显影剂的导电率，在5赫兹和5伏特下以 $Pmhos/cm$ 测出，它也可称作体积导电率。

灰色级谱指的是一种阶梯楔子，在那里已调色的图象密度恒定的增加从 D_{min} 至 D_{max} 。

分散剂非极性液体(A)优选的是支链脂肪烃，更优选的是Isopar[®]—G，Isopar[®]—H，Isopar[®]—K，Isopar[®]—L和Isopar[®]—V。这些烃液体是纯度极高的异链烷烃级分的窄馏分。例如，Isopar[®]—G的沸程为 $157^{\circ}C \sim 176^{\circ}C$ ，Isopar[®]—H是 $176^{\circ}C \sim 191^{\circ}C$ ，Isopar[®]—K是 $177^{\circ}C \sim 197^{\circ}C$ ，Isopar[®]—L是 $188^{\circ}C \sim 206^{\circ}C$ ，Isopar[®]—M是 $207^{\circ}C \sim 254^{\circ}C$ ，而Isopar[®]—V是 $254.4^{\circ}C \sim$

329.4℃。Isopar®—L的中间沸点约为194℃。

Isopar®—M的闪点为80℃，自燃温度为338℃。制造技术规范是严格的，例如硫、酸类、羧基和氧化物的含量被限于百万分之几份。它们实际上是无味的，使用时仅有很温和的链烷烃味。它们具有极好的气味稳定性，且均由Exxon Corporation生产。可以用Exxon Corporation产的高纯正链烷烃液体NorPar®—12，NorPar®—13和NorPar®—15。这些烃类液体具有下列的闪点和自燃温度：

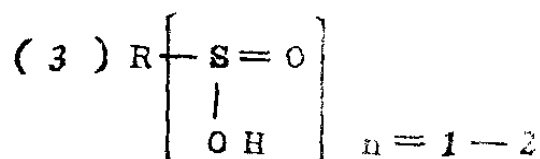
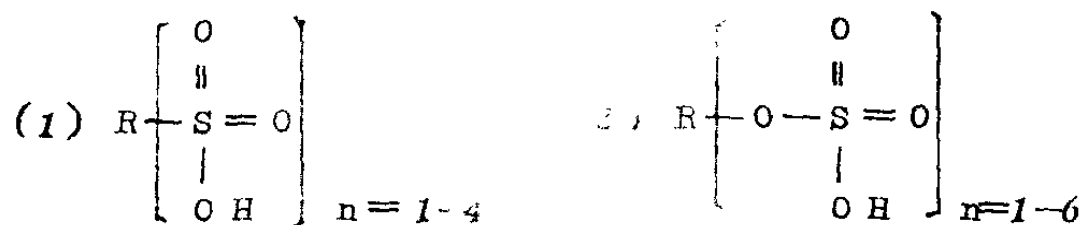
液 体	闪点(℃)	自燃温度(℃)
NorPar®—12	69	204
NorPar®—13	93	210
NorPar®—15	118	210

所有这些分散剂非极性液体的体积电阻率超过 10^9 欧姆厘米，介电常数小于3.0。25℃时蒸汽压小于10千。Isopar®—G的闪点用泰格闭杯法测得为40℃。Isopar®—H的闪点用ASTM D56测得为53℃。Isopar®—L和Isopar®—M用相同方法测得分别为61℃和80℃。尽管这些是优选的非极性液体，但所有这些合适的非极性液体的主要特性是体积电阻率和介电常数。此外，这些非极性液体的一个特点是用ASTM D1133测得的贝壳杉脂丁醇值小于30，最好是在27或28附近。在制造液体显影剂时，热塑性树脂对非极性液体的比值是这样一个数值，在工作温度下各组分的混合物为液体。非极性液体的量以液体显影剂的总重量计为85~99.9%重量，优选值为97~99.5%重量。液体显影剂中固体的总重量为0.1~1.5%，优选值为0.5~

3. 0 %。液体显影剂中的固体总重量完全以下面更详细叙述的组分为基准，如树脂，包括已分散于树脂中的组分如颜料组分，助剂等等。

有用的热塑性树脂或聚合物包括：乙烯—醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物 (Elvax® 树脂, E. I. du pont de Nemours and Company 产, Wilmington, 特拉华州), 乙烯与选自丙烯酸和甲基丙烯酸所组成的组中的 α, β -烯属不饱和酸的共聚物, 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 $C_1 \sim 5$ 烷基酯 (0~20%) 的共聚物, 聚乙烯, 聚苯乙烯, 等规立构聚丙烯 (结晶的), 以商标 Bakelite® DPDA 6169, DPDA 6182 Natural 和 DTD 9169 Natural 由 Union Carbide Corp. (stamford, 康涅狄格州) 出售的乙烯—丙烯酸乙酯系列; 乙烯—醋酸乙烯酯树脂, 例如 DQDA 6479 Natural 和 DQDA 6832 Natural 7, 也由 Union Carbide Corp. 出售; Surlyn® 离子键树脂, E. I. du~pont de~Nemours and Company (Wilmington, 特拉华州) 产等等, 或它们的掺和物, 聚酯, 聚甲苯乙烯、聚酰胺, 苯乙烯/丁二烯共聚物和环氧树脂。萜烯聚合物, 例如径田在 US 4 259 428 中所描述的不用于本发明, 因为它们在非极性液体中的溶解度相对较高。优选的共聚物是乙烯与或者是丙烯酸或者是甲基丙烯酸这种 α, β -烯属不饱和酸的共聚物。这类共聚物的合成方法在 Ress 的 US 3 264 272 中作了描述, 其披露的内容在此引用作为参考。为了制备优选的共聚物, 省去了如 Ress 专利所述的含酸共聚物和离子化的金属化合物的反应。乙烯组分的含量为共聚物重量的 80—99.9%, 而酸组

分的含量为共聚物重量的20~0.1%，共聚物的酸值范围为1~120，优选值为54~90。酸值是用于中和1克聚合物所需的氢氧化钾毫克数。其熔融指数（克/10分钟）为10~500，用ASTM D1238方法A测出。这种类型特别优选的共聚物的酸值分别为66和60。在190℃测得的熔融指数分别为100和500。上述热塑性树脂可以在其中分散一种下列通式的含硫有机化合物：



式中R是1~30个碳原子的烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，癸基，十二烷基，十六烷基，十五烷基等；取代的1~30个碳原子烷基和取代的6~30个碳原子芳基，例如卤素，如Br，Cl，F；羟基；1~30个碳原子的烷氧基；6~30个碳原子的芳氧基；6~30个碳原子的芳基，如苯，萘，蒽，并五苯，pentathrene等；以及化合物(1)，(2)和(3)的盐类，其中的阳离子可以是例如Na，K，Ba，Ca，Mg，Mn，Al，NH₄，等。磺酸，有机磺酸酯，有机硫酸酯，亚磺酸，或它们的盐类在室温下基本上不溶于此非极性液体。

合适类型的含硫化合物包括：

磺酸(上述结构)

对甲苯磺酸

对甲苯磺酸钠盐

2-溴乙烷磺酸钠盐

3-羟基-1-丙烷磺酸

苯磺酸

1-丁烷磺酸

1-丁烷磺酸钠盐

1-癸烷磺酸钠盐

1-十二烷磺酸

十四烷磺酸

十四烷磺酸钠盐

4-溴-1-丁烷磺酸钠盐

4-羟基丁烷磺酸钠盐

1-戊烷磺酸

1-戊烷磺酸钠盐

1-己烷磺酸钠盐

1,4-丁烷二磺酸二钠盐

1,4-丁烷二磺酸镁盐

1,3,6,8-萘四磺酸四钠盐

2-丙烷磺酸

丙烷磺酸钠盐

萘-1,3,6-三磺酸三钠盐

8-羟基-1,3,6-萘三磺酸三钠盐

和苯三磺酸三钠盐
十二烷基苯磺酸盐
乙烷磺酸
环己基甲烷磺酸盐
有机硫酸酯（上述结构 2）
硫酸癸酯钠
硫酸月桂酯铵
硫酸十二烷基酯锂盐
硫酸—3—碘丙基酯钠盐
硫酸丁酯
硫酸正丁酯钠盐
硫酸戊酯
硫酸正十一烷基酯
三硫酸雌甾三醇酯三钠盐
六硫酸肌醇酯钾盐，和
硫酸十二烷基酯钠盐
亚磺酸（上述结构 3）
对甲苯亚磺酸
苯亚磺酸
苯亚磺酸锌盐，和
氧代—4，4—双（苯亚磺酸）钠盐

将含硫化合物在显影剂固体中分散，其分散量以显影剂总重量计为 0.1—10% 重量，优选值为 1—5% 重量，由此，将含硫化合物分散到热塑性树脂中的方法如下叙述。

此外，树脂具有下列优选特性：

1. 能分散助剂，着色剂如颜料等，
2. 在低于40℃的温度基本上不溶于分散剂液体，因此在贮存时树脂将不溶解或溶剂化，
3. 在高于50℃的温度能溶剂化，
4. 能形成直径为0.1~5微米的颗粒（优选粒径），如用堀场C A P A—500离心式颗粒分析仪所测知的；和直径为1~15微米的颗粒，如用下述的Malvern 3600E粒径测定仪所测知的。
5. 能形成基于面积的平均粒径为小于10微米的颗粒，如用堀场C A P A—500离心式自动颗粒分析仪（由Horiba（堀场）Instruments, Inc. 生产，Irvine，加利福尼亚州），溶剂粘度1.24厘泊，溶剂密度0.76克/毫升，样品密度1.32（离心转速为1000转/分时），粒径范围为0.01微米至小于10微米，而粒径级分的平均粒径为1.0微米，和大约30微米，如用下述的Malvern 3600E粒径分析仪所测出的，和
6. 当温度超过70℃时能熔融。

通过上述3的溶剂化，形成调色剂颗粒的树脂将膨胀，凝胶化或软化。

合适的溶解于非极性化合物的离子的或两性的电荷导向化合物（C），其用量为0.1~10000毫克/克显影剂固体，优选值为1~1000毫克/克显影剂固体，它包括：正电荷导向剂，例如甘油酯电荷导向剂如Emphos® D70—30C和Emphos® F27—85，这两种商品由Witco Chemical Corp.

(纽约市, 纽约州) 出售, 分别是带不饱和羧酸取代基或饱和羧酸取代基的己磷酸盐化的单和双甘油酯钠盐; 卵磷脂, 由 Sonneborn Division of Witco Chemical Corp. (纽约市, 纽约州) 生产的 Basic Barium Petronate[®], Neutral Barium Petronate[®], Basic Calcium Petronate[®], Neutral Calcium Petronate[®], 油性石油磺酸盐, 等等。

正如以上所指出的, 可能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和它们的组合物, 它们最好存在, 以使潜影变为可见, 虽然在一些应用中不必如此做。此着色剂例如颜料, 其含量以显影剂固体的总量计可高达约 60 % 重量, 优选值以显影剂固体的总量计为 0.01 ~ 30 % 重量。着色剂的量可以改变, 这取决于显影剂的使用。颜料的例子为 Monastral[®] 蓝 G (染料索引颜料蓝 15, 染料索引号 7 4 1 6 0), 对甲苯胺红 Y (染料索引颜料红 3), Quindo[®] 品红 (颜料红 122), Indo[®] 亮猩红 (颜料红 123, 染料索引号 7 1 1 4 5), 对甲苯胺红 B (染料索引颜料红[®]), Watchung[®] 红 B (染料索引颜料红 48), 永久玉红 F 6 B 13—1731 (颜料红 184), Hansa[®] 黄 (颜料黄 98), Dalaran[®] 黄 (颜料黄 74, 染料索引号 1 17 4 1), 对甲苯胺黄 G (染料索引颜料黄 1), monastral[®] 绿 B (染料索引颜料绿 15), Monastral[®] 绿 B (染料索引颜料绿 7), 颜料猩红 (染料索引颜料红 60), 金棕 (染料索引颜料棕 6), monastral[®] 绿 G (颜料绿 7), 炭黑, Sterling[®] NS N 7 7 4 (颜料黑 7, 染料索引号 7 7 2 6 6), 等等。

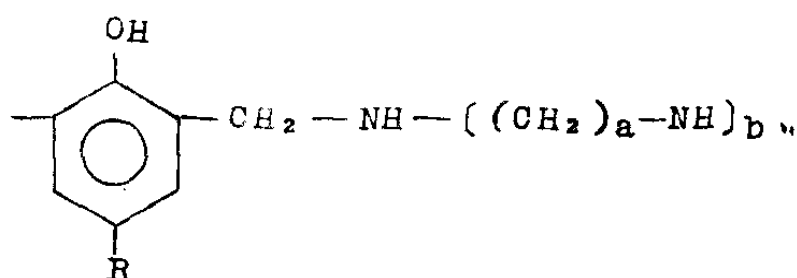
微粒径的氧化物，如二氧化硅，氧化铝，氧化钛等；其级别最好是0.5微米或更小，能分散于液化树脂。这些氧化物单独使用，或与着色剂合用。也可以加入金属颗粒。

静电液体显影剂的另一个辅助组分选自聚丁烯琥珀酰亚胺，贝壳杉脂丁醇值大于30的芳香烃，烷基羟基苄基多胺所组成的组中的助剂。其它的助剂可以使用，只要它们不影响充电。此助剂的用量通常为1~1000毫克/克，优选值为1~200毫克/克显影剂固体。上述助剂的例子包括：

聚丁烯琥珀酰亚胺：Chevron Corp. 出售的OLOA®—1200，分析数据公开在Kosel的US3900412，第20栏，第5—13行，其披露的内容在这里引用作为参考；数均分子量为约600的Amoco 575（用蒸汽压渗透计法测出），它是由马来酸酐与聚丁烯反应制得链烯基琥珀酸酐，接着与多胺反应而制得。Amoco 575含40~45%表面活性剂，36%芳香烃，其余为油类等。

芳香烃：苯，甲苯，萘，取代的苯和萘化合物，如三甲苯，二甲苯，二甲基乙基苯，乙基甲基苯，丙基苯，Aromatic®100等，它是Exxon Corp. 制造的C₉和C₁₀烷基取代苯的混合物。

烷基羟基苄基多胺：下列结构式的化合物：



式中 a 为 $2 \sim 8$,

b 为 $1 \sim 10$,

R 是 $1 \sim 20000$ 碳原子烷基,

它溶于非极性液体。

上面的苯胺基 ($-PN-$) 通过亚甲基而连接, 形成例如 $H-PN-CH_2-PN-H$, $H-PN-CH_2-NP-H$, $H-PN-CH_2-NP-CH_2-PN-H$ 等。

至少有一些 R 基含 50 或更多个碳原子是更好的。烷基羟基苯基多胺中的羟基或胺基可进一步改性。例如, 卤化硼如三氟化硼, 三碘化硼和三氯化硼可与酚羟基 (即苯环上的羟基取代基) 生成相互作用产物。氧化硼, 氧化硼水合物, 三氟化硼, 三碘化硼, 三溴化硼, 三氯化硼, 硼酸, Boronic 酸 (例如烷基 $-B(OH)_2$ 及芳基 $-B(OH)_2$), 四硼酸, 偏硼酸和硼酸的酯类可以与其它极性基例如伯胺基和仲胺基 ($-NH_2$ 和 $-NH$) 以及酚羟基生成相互作用产物。合适的共聚物是市场供应的化合物, 例如 Amoco

Petronate Additives Co. (Clayton, 密苏里州) 出售的共聚物, 其分子量可以不同。产品 Amoco 9250, 据说其数均分子量为 $1600-1800$ (用渗透压测定法测得), 它是由聚丁烯与苯酚反应生成烷基酚, 然后再与多胺及醛反应而制得。

Amoco 595 和 Amoco 9250. 人们认为是用与上述制取 Amoco 9040 相似的方法而制得的, Amoco 595 (以 45% 表面活性剂, 30% 芳香烃, 和油售出) 和 Amoco 9250 (以 $40-45\%$ 表面活性剂, 36% 芳香烃, 和油售出) 的数均分子量分别为约 1000 和 $1600-1800$ 。数均分子量可用熟知的渗

透压测定法测得。

静电液体显影剂基于面积的平均粒径小于10微米，优选的基于面积的平均粒径小于5微米。显影剂树脂颗粒可以形成也可以不形成从颗粒整体向外延伸的多根纤维，虽然显影剂颗粒形成纤维延伸是优选的。这里所用的术语“纤维”指的是与纤维，基须，触须，小丝，小纤维，系带，头发，须茬等形成的已着色的调色剂颗粒。

正性静电液体显影剂可用各种方法制取。例如，往合适的混合容器或掺和容器，例如磨碎机，热球磨机，热振动磨如由Sweco Co（洛杉矶加利福尼亚州）制造的Sweco磨，由Charles Ross and Son（Hauppauge，纽约州）生产的装有颗粒介质，用于分散或研磨的Ross双行星式混合器等，或双转辊加热磨（不需用颗粒介质）中，至少放入前述的热塑性树脂，含硫有机化合物和分散剂极性液体中的一种。一般说来，在分散步骤开始之前，将树脂，分散剂非极性液体还可以有着色剂放入容器中。也可以在将树脂和分散剂非极性液体混合均匀后再加入着色剂。在容器中也能存在极性添加剂，它们加入量以液体（包括非极性液体）计可高达100%。分散步骤一般在高温，即在容器中的各成分能足以使树脂塑化和液化的温度，但低于分散剂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。优选的温度范围为80—120℃。然而这一范围之外的温度也是合适的，这取决于所用的特定组分。在容器中存在不正规移动颗粒介质对制取调色剂颗粒的分散体是有利的。然而其它的搅拌方式对制备具有合适粒径、构型和形态的分散调色剂颗粒也可以采用。有用的颗粒介质是颗粒状材料，如球形的，圆柱状的等；材料选自自由不锈钢，碳钢，氧化铝，陶瓷，锆，二氧化硅和硅

线石组成的组。当使用着色剂不是炭黑时，碳钢颗粒介质是特别有用的。颗粒介质的典型直径范围是0.04~0.5英寸(0.1至约13毫米)。

在有或没有极性添加剂存在下，在容器中将各成份分散，直至获得所要的分散体后通常2小时，此时混合物液化，可将分散体冷却至例如0℃~65℃。冷却可以例如在同一容器(如磨碎机)中完成，如在使用颗粒介质进行研磨的同时，防止凝胶或固态团块的形成；或不搅拌，形成凝胶或固态团块，随后把形成的凝胶或固态团块破碎，并借助例如颗粒介质进行研磨；或搅拌下形成一粘稠的混合物，并借助颗粒介质进行研磨。如上所述在有或没有辅助液体存在下能进行冷却。可以在制备液体静电显影剂过程的任何一步加入辅助液体以加速研磨，或使调色剂稀释至调色时所需的大致百分固含量。辅助液体指的是分散剂非极性液体，极性液体，或它们的混合物。以本领域技术熟练人员熟知的方式进行冷却，而限于用流经装在分散设备上的冷却夹套的冷水或致冷物来冷却，或让分散体凉至室温。冷却时树脂从分散剂中沉淀出。用研磨法可在相当短的时间内形成基于面积的平均粒径小于10微米的调色剂颗粒(这可用上述的塌场离心式颗粒分析仪或其它的装置测出)。

另一种用于测定平均粒径的仪器是Malvern 3600E粒径分析仪(Malvern产，Southborough，马萨诸塞州)，它是利用旋转样品的激光析射光散射测定平均粒径的。因为这些仪器使用不同的技术测定平均粒径，故读数也不同。下面是用两种仪器测得的调色剂平均粒径(微米)的相互关系：

用Malvern 3600E粒径 堀场CAPA—500期望的范围
分析仪测得的值

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

这一相互关系是用两种仪器测定67个液体静电显影剂样品（不是本发明样品）的平均粒径后进行统计分析所得的结果。堀场期望的值是用95%的置信水平进行线性回归而测得的。在本说明书的权利要求中，粒径数值是用堀场仪器测得的。

在冷却和从颗粒介质（如果有的话）中将调色剂颗粒分散体用现有技术熟知的方式分离后，能降低调色剂颗粒在分散体中的浓度，赋予调色剂颗粒以预定极性的静电荷，或者这些变化的组合。借助加入上述辅助分散剂非极性液体降低了调色剂颗粒在分散体中的浓度。此稀释过程通常是把调色剂颗粒的浓度降低到以分散剂非极性液体计为0.1~10%重量（优选值为0.3—3.0%，更优选值为0.5~2%重量）。可以加入上述类型的一种或多种离子的或两性的电荷导向化合物（C），以赋予正电荷。在操作过程中的任何时间都可以加入，但最好是在过程的末尾加入，例如在把颗粒介质（如果使用的话）除去和调色剂颗粒浓缩之后加入。如果还加入稀释用分散剂非极性液体，可以在其之前或相反在其之后加入电荷导向化合物。人们相信，由于电荷导向化合物的加入，会发生一些含硫有机化合物

沥滤进分散剂非极性液体。如果在显影剂制备时未先加入前述类型的助剂化合物例如聚丁烯琥珀酰亚胺，芳香烃，烷基羟基苄基多胺等等，则可在显影剂充电之前或之后加入。最好在分散步骤之后加入助剂化合物。

制备静电液体显影剂两种其它具体工艺包括。

(A) 在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体不存在的情况下将热塑性树脂，还可以有着色剂和/或本发明的一种含硫有机化合物分散，以形成固态团块。

(B) 把固态团块破碎。

(C) 在取自由极性液体（贝壳杉脂丁醇值至少为 30），非极性液体（贝壳杉脂丁醇值小于 30）和它们的混合物所组成的组中的液体存在下，借助颗粒介质把已破碎的固态团块研磨。

(D) 从颗粒介质中把基于面积的平均粒径小于 10 微米的调色剂颗粒分散体分离出来。

(E) 加入辅助的非极性液体、极性液体或它们的混合物，以降低调色剂颗粒的浓度至就液体而言为 0.1 ~ 15.0 % 重量。

(F) 往分散体中加入一种非极性可溶的离子的或两性的电荷导向化合物；和

(A) 在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体不存在的情况下将热塑性树脂，还可以有着色剂和/或本发明的一种含硫有机化合物分散，形成一固态团块。

(B) 把固态团块破碎。

(C) 在贝壳杉脂丁醇值小于 30 的分散剂非极性液体，还可以有一种着色剂存在下，在一容器中于高温下将已破碎的固态团块再分

散，而同时，在容器中把温度维持在足以使树脂塑化和液化的温度，和低于分散剂非极性液体发生降解和树脂和／或着色剂发生分解的温度，

(D) 将分散体冷却，这可以采取：

(1) 不搅拌以形成凝胶或固态团块，随后把凝胶或固态团块破碎，并在有或没有辅助液体存在下借助颗粒介质进行研磨；

(2) 搅拌以形成粘稠混合物，并在有或没有辅助液体存在下借助颗粒介质进行研磨；或

(3) 在有或没有辅助液体存在下借助颗粒介质进行研磨时，防止凝胶或固态团块的形成。

(E) 从颗粒介质中把基于面积的平均粒径小于 10 微米的调色剂颗粒分散体分离出来。

(F) 加入辅助的非极性液体、极性液体或它们的混合物以降低调色剂颗粒的浓度至就液体而言为 0.1 ~ 15.0 % 重量。

(G) 往分散体中加入一种非极性可溶的离子的或两性的电荷导向化合物。

本发明的优选模式在实施例 1 中描述。

本发明的正性液体静电显影剂证明了它具有改进的图象质量，分辨率，固体面积覆盖（密度），和微细部位的上色，上色的平整性，与所存在的电荷导向剂或颜料无关的减少的图象压扁。调色剂颗粒只充正电。本发明的显影剂适用于复印，例如黑白以及各种彩色的公文复印；强光彩色复印或彩色校样，例如用标准的黄色、青色或品红色以及黑色（如果需要的话）进行图象复制。在复印及制校样时，调色剂颗粒被用于静电潜影，而且如果需要的话可进行转印。本正性液体

静电显影剂可想到的其它用途还包括：数字式彩色校样，胶印印刷板和抗蚀剂。

实施例

下述以重量表示份数和百分数的对照例和实施例解释但不限制本发明。在实施例中熔融指数用ASTM D 1238方法A测定；基于面积的平均粒径按所指出的用Malvern 3600粒径分析仪，或堀场CAPA 500离心式自动颗粒分析仪进行测定。除非特别指出，本发明调色剂的图象质量用改进的Savin 870复印机进行测定。此设备由进行了下述改进的Savin 870复印机组成。

机械改进包括：在减小转辊垫片直径的同时，加上一个预转印电晕，并从转辊的表面把阳极化层除去，使转辊和光导器之间维持相同的间隙。

电气改进包括：

- (1) 使图象密度反馈回路与显影电极之间断开，把电极连接至Keithley 高压电源（型号247）（Keithley 产，克利夫兰，俄亥俄州）。
- (2) 把Keithley 高压电源（型号247）连接到改进的反转辊上，和
- (3) 把转印电晕断开，而把同一转印电晕连接至Trek（型号610）高压电源（Trek 产，Medina，纽约州）。

然后用改进的Savin 870来评估取决于所使用的电压和偏压的正性和负性调色剂。为了评估正性调色剂，复印机以正模式操作：使用加有负转印电晕和正显影偏压的反象标板，反象标板在黑色背景上由白色符号和线条等组成。

操作的原理叙述如下：用充电电晕的方式使光导体充上正电（接近1000伏）。拷贝被成象在光导体上，诱导后者放电至较低的电压（以便增加放电—黑区域和白区域）。当接近调色剂电极时，光导体在其表面有一电场，于是正性调色剂颗粒将沉积在白色成象区域，而负性调色剂颗粒（如果存在的话）将沉积在黑色成象区域。如果需要，调色剂背景借助偏压的反转辊除去。然后将调色剂用转印电晕（转印力是由喷在纸页上的负性电荷产生的）的方式转印至纸页上。随后将调色剂进行热熔融。使用的实际电压和偏压可在实施例中找到。 1 p/mm 表示谱线对/毫米。

下表1包含显影剂配方和性能的情报。给出了每种显影剂以微库仑/克（ Q/m ）表示的荷质比测定结果。显影剂 Q/m 比值用下述方法测定：将一轻质铝盘称重后放在测定池的垫片上，然后将显影剂放入池内（填充于池底与盘底之间的空间），其厚度为0.060英寸（1.52毫米）。将一个180 p f电容器充电至1000伏，并与测定池并联，又将Keithley 616电流计（Keithley制，克利夫兰，俄亥俄州）与测定池串联。显影剂被沉积4秒钟。电流计测出了流经测定池的总电荷，它正比于已沉积显影剂的电荷。从测定池中把带有已沉积显影剂的盘取出，在热板上于130℃干燥约20—30分钟，用准确至0.1毫克的Mettler天平AE100（Mettler制，Hightstown，纽约州）记录重量的变化。然后由下式计算 Q/m 值： $Q/m = \Delta Q / \Delta m$ 。用-1000 V的电压重复此过程以使带有相反极性的显影剂颗粒产生沉积。 Q/m 值由显影剂颗粒的信号给出。+/-比值是已沉积正性显影剂颗粒重量与已沉积负性显影剂颗粒的重量比。

下表 2 表示在非极性液体中的溶解度和用不同含硫有机化合物所获得的效果。

对照例 1

将下列各成份放入 Union Process Co. S 磨碎机 (Union Process Company 制, Akron, 俄亥俄州):

成 份	数量 (g)
乙烯 (89 %) 和 甲基丙烯酸 (11 %) 的共聚物, 190 °C 时的熔融指数为 100, 酸值为 6.6	200.00
Heucophthal 蓝 G XBT—583D, (Heubach, Inc. 制, Newark, 新泽西州)	50.00
Isopar®—L, 贝壳杉脂丁醇值为 27 的非极性液体 (Exxon Corporation 制)	1000.00

将上述成份加热至 100 °C ± 10 °C, 并在转速为 230 转/分, 用直径 0.1875 英寸 (4.76 毫米) 的不锈钢球研磨 2 小时。在连续研磨的同时, 将磨碎机冷至室温, 并加入 700 克 Isopar®—L (Exxon 制)。继续研磨并监控其平均粒径。用 Malvern 3600 粒径分析仪测出其粒径为 6.3 微米。这相当于 16 小时的冷磨。将颗粒介质除去, 并用辅助的 Isopar®—L 将调色剂稀释到 2 % 固含量, 再以 1 克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate® (BBP) 使之充电, 得到的导电率为 25 Pmhos / Cm. 图象的质量用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin

870 复印机进行测定。复印机操作时使用了反象标板及下列的偏压：显影罩偏压+600 伏，转印电晕为-6 千伏。图象质量很差，几乎看不清图象，图象显示出反象区域，这表明调色剂是带负电的，而且没有足够的图象用于测定分辨率。 Q/m 测定也表明调色剂是带负电的， $Q/m = -92$ ，已沉积的正性颗粒重与已沉积的负性颗粒重的比值=0。结果列于下表 1。

对照例 2

重复对照例 1 的步骤，但有下列不同：不用颜料，将调色剂冷磨 6 小时，用 Malvern 3600 粒径分析仪测得最终平均粒径为 9.0 微米。用辅助的 Isopar®—L 将调色剂稀释至 2% 的固含量，再以 1 克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate® 使之充电，得到的导电率为 29 Pmhos/cm。图象质量用为评估负性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机进行测定。复印机操作时使用标准图象标板和下列偏压：显影外罩偏压+500 伏，转印电晕为+6 千伏。图象质量表明是中等质量图象，调色剂是带负电的。 Q/m 测定也表明调色剂是带负电的， $Q/m = -159$ ，且已沉积的正性颗粒重与已沉积的负性颗粒重的比值=0。结果列于下表 1。

对照例 3

往 Union Process 01 磨碎机 (Union Process Company 制, Akron, 俄亥俄州) 放入下列成份：

<u>成 份</u>	<u>数量 (克)</u>
丙烯酸甲酯 (67.3%) 甲基丙烯酸 (3.1%) / 丙烯酸乙基己酯 (29.6%) 三元共聚物, 重均分子 量 172000, 酸值 13	35.00
Columbia 红 Med, RD2392 (Paul Uhlich & Co. 制, Hastings-on-Hudson, 纽约州)	7.0
Isopar®—L, 如对照例 1 所述	200.0

将上述成份加热至 90℃~110℃, 并用直径为 0.1875 英寸 (4.76 毫米) 不锈钢球研磨 2 小时。在连续研磨的同时将磨碎机冷至室温。继续研磨 24.5 小时, 其平均粒径用堀场 C A P A—500 离心式自动颗粒分析仪测得为 1.0 微米。将颗粒介质除去, 然后用辅助的 Isopar®—L 将调色剂颗粒分散体稀释至固含量为 2%, 并以每克调色剂固体用 266 毫克 Emphos® D70—30C (EP) 使之充电, 所得的导电率为 17 Pmhos / C m。用光导膜制得图象, 例如 Mattor 在 US 3314788 和 Paulin 等人在 US 4248952 中所描述的, 其披露的内容在此引用作为参考, 光导膜有一基片—0.007 英寸 (0.18 毫米) 聚对苯二甲酸乙酯, 其上有两层: 外层为有机光导层, 内层紧贴基片, 是一导电层, 如铝层。至少沿着一个边沿把外层的一部除去, 以给定一小条导电层, 并往露出的小条上涂上导电漆 (例如碳黑) 使导电层能接地。将所用的光导膜以 0.5 英寸/秒 (1.27 厘米/秒) 的速度通过一个—1000 伏 Scrorotron, 用阴极射线管进行选择放电, 并用位于

-350 伏显影电极和充电膜之间的、充有显影剂的缝隙中的显影剂进行调色。将图象在炉中于 115°F (46°C) 熔化1分钟, 并冷至室温。用在本对照例中描述过的成象方法制得反象或负象。结果列于下表1。

对照例4

按实施例2所述制备调色剂, 不同之处在于: 加入200克 Isopar[®]-L, 88克 Isopar[®]-H, 和0.9克1-十六烷磺酸(HDSA)而不是加2-巯乙烷磺酸钠盐。连续研磨27小时, 用堀场CAPA-500离心式自动颗粒分析仪测出平均粒径为1.30微米。除去颗粒介质, 然后用辅助的Isopar[®]-L将调色剂颗粒分散体稀释至2%固含量, 并以每克调色剂固体用40毫克 Basic Barium Petronate[®]对之充电, 得到的导电率为 19 Pmhos/cm 。用为评估正性调色剂而设置的改进的Savin 870复印机对图象质量进行测定。复印机操作时使用反象标板以及下列偏压: 显影外罩偏压为+600伏, 转印电晕为-6千伏。图象质量差, 而且图象表明调色剂是带负电的。图象说明空线的分辨率为4谱线对/毫米, 且图象密度不好。 Q/m 的测定也表明, 调色剂是带负电的, $Q/m=-66$, 而且已沉积的正性颗粒重与已沉积的负性颗粒重之比值=0, 结果列于下表1中。等量的1-十六烷磺酸(以所用的2%固含量调色剂数量计, 0.04%重量)基本上不溶于 Isopar[®]-L中, 这说明溶于非极性液体中的盐类不能提高充正电性能。结果列于下表2中。

对照例5

重复对照例1的步骤, 不同之处在于: 稀释后往调色剂载液中加

入0.80克对甲苯磺酸 (PTSA) (Fisher Scientific 制, 匹兹堡, 宾夕法尼亚州), 不加入电荷导向剂, 得到的导电率为 0 Pmhos/cm 。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板和下列偏压: 显影外罩偏压为 +600 伏, 转印电晕为 -6 千伏, 微弱洗掉的反象的图象质量不好, 这表明调色剂是弱正性或双极性的。图象说明其分辨率为 10 谱线对/毫米, 但各部分特征未被改进, 密度也很低。 Q/m 测定表明调色剂是双极性的, $Q/m = -4$, 且已沉积的正性颗粒重与已沉积的负性颗粒重之比值 = 0.09。结果列于下表 1 中。

对照例 6

重复对照例 1 的步骤, 不同之处在于: 稀释后将 0.80 克对甲苯磺酸 (PTSA) (Aldrich Chemical Co. 产) 加至调色剂载液中, 并以每克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate[®] 进行充电, 得到的导电率为 26 Pmhos/cm 。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板和下列偏压: 显影外罩偏压为 +600 伏, 转印电晕为 -6 千伏。反象的图象质量一般, 这表明调色剂是带负电的。反象上布满污渍, 空线的分辨率为 10 谱线对/毫米, 密度一般。 Q/m 测定也表明, 调色剂是带负电的, $Q/m = -104$, 已沉积的正性颗粒重与已沉积的负性颗粒重之比值 = 0。结果列于下表 1 中。

实施例 1

重复对照例 1 的步骤, 不同的是使用 51.28 g Heucophthal 蓝 G XBT-583 D 而不是 50.00 g, 此外在开始时加入 5.13 克对甲苯磺酸 (PTSA) (Fisher

Scientific 产,匹兹堡,宾夕法尼亚州)。将调色剂冷磨 17 小时,最终平均粒径为 4.0 微米(用 Malvern 3600 粒径分析仪测得)。用辅助的 Isopar®—L 稀释此调色剂使固含量为 2%,并对每克调色剂用 40 毫克 Basic Bariurn Petronate® 进行充电,所得导电率为 9 pmhos/cm。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象的质量。复印机操作时使用反象标板及下列偏压:显影外罩偏压 +700 V,转印电晕为 -6 KV;图象质量很好,而且图象表明调色剂是带正电的。图象说明它的分辨率为 7 谱线对/毫米,密度良好。 Q/m 的测定也表明,调色剂是带正电的, $Q/m = +109$,沉积的负性颗粒重量为 0。等量的对甲苯磺酸(以所用的 2% 固含量调色剂数量计,0.04% 重量)基本上不溶于 Isopar®—L 中。结果列于下表 1 中。

实施例 2

将下列各成份加至 Union Process 01 磨碎机(Union Process Company 制,奥克兰,俄亥俄州)中。

成 份	数量(克)
乙烯(89%)和甲基丙烯酸 11% 共聚物, 190℃时的熔融指数为 100, 酸值 为 66	35.00
如对照例 1 中所述的 Isopar®—L	125.0
HeucoPhthal 蓝 G XBT—583D (Heubach Inc. 制造, Newark, 新泽西州)	8.97
2—溴乙烷磺酸钠盐(BrESA), Aldrich Chemical Co. 制造	0.90

将这些成份加热至 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，并在转速为 230 转/分，不锈钢球直径为 0.1875 英寸 (4.76 毫米) 的情况下研磨 2 小时。在连续研磨的同时将磨碎机冷至室温，然后加入 88 克 Isopar®—H (Exxon Corp. 制)。继续研磨 24.5 小时，用 Malvern 3600 粒径分析仪测得的平均粒径为 8.2 微米。将颗粒介质除去，然后将调色剂颗粒的分散体用辅助的 Isopar®—L 稀释至固含量 2%，并以每克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate® 来充电，得导电率 17 pmhos/cm。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板及下列偏压：显影外罩偏压是 +600 V，转印电晕为 -6 KV。图象质量很好，而且图象表明调色剂是带正电的。图象说明它的分辨率为 10 谱线对/毫米，密度良好。Q/m 的测定也表明，调色剂是带正电的， $Q/m = +66$ ，沉积的负性颗粒重为 0。等量的 2-溴乙烷磺酸 (以所用的 2% 固含量调色剂数量计，0.04% 重量) 基本上不溶于 Isopar®—L。结果列于表 1 中。

实施例 3

重复实施例 2 的步骤，但作了下述的变动：用 3-羟基-1-丙烷磺酸钠盐 (HOPSA) (Aldrich Chemical Co 制) 代替 2-溴乙烷磺酸钠盐。将调色剂冷磨 23.5 小时，最终的 Malvern 平均粒径为 7.0 微米。用辅助的 Isopar®—L 将调色剂稀释至 2% 固含量，并以每克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate® 来充电，得导电率 16 pmhos/cm。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象

质量。复印机操作时使用反象标板及下列偏压：显影外罩偏压是 +600 V，转印电晕是 -6 KV。图象质量很好，而且图象表明调色剂是带正电的。图象说明了它的分辨率为 10 谱线对/毫米，密度良好。 Q/m 的测定也表明，调色剂是带正电的， $Q/m = +132$ 。沉积的负性颗粒重 = 0。等量的 3-羟基-1-丙烷磺酸钠盐（以所用的 2% 固含量调色剂数量计，0.04% 重量）基本上不溶于 Isopar®—L。结果列于下表 3 中。

实施例 4

重复实施例 1 的步骤，不同的有：用对甲苯磺酸钡盐（BaPTSA）（Aldrich Chemical Co. 产）代替对甲苯磺酸。将调色剂冷磨 17 小时，最终的平均粒径为 3.6 微米。用辅助的 Isopar®—L 将调色剂稀释至 2% 固含量，并以每克调色剂固体用 40 毫克 Basic Barium Petronate® 来充电，得导电率 14 pmhos/cm。用为评估正性调色剂而设置的改进的 Savin 870 复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板及下列偏压：显影外罩偏压 +600 V，转印电晕 -6 KV。图象质量很好，而且图象表明调色剂是带正电的。图象说明了它的分辨率为 10 谱线对/毫米，密度良好。 Q/m 的测定也表明，调色剂是带正电的， $Q/m = +309$ ，沉积的正性颗粒重与沉积的负性颗粒重之比值 = 12.5。等量的对甲苯磺酸钡盐（以所用的 2% 固含量调色剂数量计，0.04% 重量）基本上下溶于 Isopar®—L。结果列于下表 1 中。

实施例 5

如实施例 2 所述制备调色剂，不同之处如下：用 200 克 Isopar®—L 而不是 125 克 Isopar®—L 及 88 克

Isopar®—H。加入0.9克苯磺酸(BzSA)(Aldrich Chemical Co. 制), 代替2-溴乙烷磺酸钠盐。将各成份加热至90~110℃并研磨3小时。在连续研磨的同时将磨碎机冷至室温。继续研磨27小时后, 用堀场CAPA—500离心式自动颗粒分析仪测得平均粒径为1.59微米。除去颗粒介质, 然后将调色剂颗粒的分散体用辅助的Isopar®—L稀释至2%固含量, 并以每克调色剂固体用40毫克Basic Barium Petronate®来充电, 获得6 Pmhos/cm的导电率。用为评估正性调色剂而设置的改进的Savin 870复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板和下述的偏压: 显影外罩偏压为+600V, 转印电晕为-6KV。图象质量很好, 图象表明调色剂是带正电的。 Q/m 的测定也说明调色剂是带正电的, $Q/m=+51$, 沉积的负性颗粒重量为0。等量的苯磺酸(以所用的2%固含量调色剂数量计, 0.04%重量基本上不溶于Isopar®—L, 所得结果列于下表1中。

实施例6

重复实施例2的步骤, 但有下列不同: 使用40克树脂而不是35克, 用0.82克对甲苯磺酸而不是2-溴乙烷磺酸钠盐, 以及不加颜料。在冷磨阶段辅助的Isopar®是125克而不是88克。将调色剂冷磨23小时, 最终的平均粒径为11.0微米。用辅助的Isopar®—L将调色剂稀释至2%固含量, 并对每克调色剂固体用40毫克Basic Barium Petronate®进行充电, 所得的导电率为250 Pmhos/cm。使用为评估正性调色剂而设置的改进的Savin 870复印机测定图象质量。复印机操作时使用反象标板及下列偏压: 显影外罩偏压+500V, 转印电晕-6KV。反象

的图象质量很好，这表明调色剂是带正电的。图象说明细线调了色，密度良好。因为图象中没有颜料所以不能测出谱线对/毫米值。

Q/m 的测定也显示调色剂是带正电的， $Q/m = +573$ ，沉积的负性颗粒重为0。等量的对甲苯磺酸（以所用的2%固含量调色剂数量计，0.04%重量）基本上不溶于Isopar®—L。结果列于下表1中。

实施例7

按对照例3制备调色剂，不同的是在加热阶段加入0.7克对甲苯磺酸（PTSA）。连续研磨22小时，用堀场CAPA—500离心式自动粒径分析仪测得平均粒径为1.4微米。将分散体稀释，充电，并进行评估，按对照例3所述进行评估。图象表明分辨率和灰色级谱良好。结果列于下表1中。

实施例8

重复实施例2的步骤，但作了下述的改变：用硫酸正丁酯钠（NanBS）（Lancaster Synthesis 制）代替2-溴乙烷磺酸。将调色剂冷磨19小时，用Malvern 3600粒径分析仪测得最终平均粒径为7.6微米。用辅助的Isopar®—L将调色剂稀释至固含量为2%，并以每克调色剂固体用40毫克Basic Barium Petronate®进行充电，所获得的导电率为10 pmhos/cm。用为评估正性调色剂而设置的改进的Savin 870复印机测定图象质量。复印机操作时使用了反象标板和下列偏压：显影外罩偏压为+1000V，转印电晕-6KV。图象质量好，而且图象表明调色剂是带正电的。图象说明其分辨率为8.5谱线对/毫米，密度良好。 $Q/m = +30.1$ ，沉积的正性颗粒重与沉积的负

性颗粒重的比值=140。其结果可在下表1中找到。

表 1

实施例	助剂	颜料9%	电荷导向剂 (mg/g)	体积导电率 (pmhos/cm)	Q/m
C 1		CY(20) ²	BBP(40)	25	-92
C 2			BBP(40)	29	-159
C 3		RD(16) ³	EP(266)	17	-2.63
C 4	HDSA	CY(20)	BBP(40)	19	-66
C 5	PTSA ¹	CY(20)		0	-4
C 6	PTSA ¹	CY(20)	BBP(40)	26	-104
E 1	PTSA	CY(20)	BBP(40)	9	+109
E 2	BrESA	CY(20)	BBP(40)	17	+66
E 3	HOPSA	CY(20)	BBP(40)	16	+132
E 4	BaPTSA	CY(20)	BBP(40)	14	+309
E 5	BzSA	CY(20)	BBP(40)	6	+51
E 6	PTSA		BBP(40)	250	+573
E 7	PTSA	RD(16)	EP(266)	20	+1500
E 8	NanBS	CY(20)	BBP(40)	10	+30

1: 稀释后加

2: C Y是青色

3: R D是红色

表 2

含硫化合物	在非极性液体中的溶解度	效果
对甲苯磺酸		+
对甲苯磺酸钡盐		+
羟基丙烷磺酸钠盐		+
溴乙烷磺酸钠盐		+
苯磺酸		+
十六烷磺酸		
硫酸正丁酯钠		+