



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90110344.6

〔51〕 Int.Cl⁵

C08J 3/09

〔43〕 公开日 1991年8月7日

〔22〕申请日 90.11.22

〔30〕优先权

〔32〕89.11.22 〔33〕US 〔31〕440,155

〔71〕申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 詹姆斯·罗德尼·拉森

肯尼思·书恩·来富

〔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: 27 附图页数: 1

〔54〕发明名称 液体中制备树脂颗粒的连续工艺

〔57〕摘要

制备液体和分散有添加剂的树脂颗粒的分散体的连续方法,包括:A.连续将树脂和添加剂加至有熔化和分散装置的设备中混合;B.升温至低于树脂和/或添加剂分解温度熔化该树脂;C.熔化的树脂和添加剂混合物连续通过该装置的混合元件,将添加剂分散到熔化的树脂混合物中;D.向熔化的混合物中加入树脂和添加剂基本不溶的液体来形成分散体,并处于使混合物熔化的温度;E.将分散体连续加入高剪切冷却装置。该方法可用于制备液体中的树脂颗粒或静电液体显影剂,更快更经济,使树脂或调色剂颗粒具受控颗粒尺寸。

<21>

1. 一种用于制备液体和热塑性树脂或聚合物颗粒的分散体的连续方法, 至少有一种添加剂被分散于热塑性树脂或聚合物颗粒之中。包括:

A. 向一装置中连续地加入一种树脂和至少一种添加剂的紧密混合物, 该装置具有能够熔化树脂并将添加剂分散于树脂中的部件;

B. 在升高的温度下于该装置中熔化树脂, 但温度要低于树脂和/或添加剂分解的温度;

C. 连续地使熔化了树脂和添加剂的混合物通过至少该装置的一个混合元件从而添加剂会充分地分散于熔化了树脂中形成一种熔化的混合物;

D. 通过向仍然处于该装置的至少一个混合元件中的熔化了混合物中加一种液体来形成一种分散体, 在这种液体中树脂和至少一种添加剂是基本上不溶解的, 并且在该液体中充分混合熔化了混合物, 在该至少一个混合元件中保持温度高于这样一种温度, 即在该温度下熔化了混合物保持其熔化状态; 和

E. 连续地把分散体加入到一个高剪切冷却装置中, 其中熔化了混合物固化形成一种树脂颗粒在该液体中的稳定的分散体, 该树脂颗粒具有由面积测得的小于 $30\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

2. 根据权利要求1的一种方法, 其中树脂和至少一种添加剂的紧密混合物是在一种干混合器中制备的。

3. 根据权利要求1的一种方法, 其中熔化/分散装置是一种装有加强装置的双螺杆挤压机。

4. 根据权利要求3的一种方法, 其中该装置具有至少四个区, 树脂加料区(1), 树脂熔化区(2), 捏合、掺和或混合区(3)和熔体泵送区(4)。

5. 根据权利要求4的一种方法, 其中树脂和至少一种添加剂的紧密混合物是在加料区中被加入到该装置中的, 同时液体是在捏合、掺和或混合区中被加入到该装置中的。

6. 根据权利要求4的一种方法, 其中该装置具有一个作为最后区域的传送区(5), 上面装有加热装置。

7. 根据权利要求6的方法, 其中该装置的各区域中所保持的温度范围是: (1)室温, (2)80℃到120℃, (3)和(4)110℃到140℃, 以及(5)100℃到120℃。

8. 根据权利要求1的方法, 其中在(D)步骤之后该分散体连续地由熔化/分散装置通过一个装有加热装置的混合器。

9. 根据权利要求8的方法, 其中该分散体连续地由该混合器进入一个高剪切力的冷却装置中, 其中该分散体被冷却以便允许树脂颗粒由液体中沉淀出来, 从而形成一种稳定的分散体。

10. 根据权利要求1的方法, 其中该高剪切的冷却装置是一种含有粒状介质的连续的球磨机。

11. 根据权利要求9的方法, 其中高剪切冷却装置是一种含有粒状介质的连续的球磨机。

12. 根据权利要求10的方法, 其中在步骤E中向高剪切冷却装置中加入额外的液体以减少液体中的调色剂颗粒的浓度。

13. 根据权利要求12的方法, 其中液体中的调色剂颗粒的浓度是被减小到与液体的重量相比较在0.1%至3%(重量)之间。

14. 根据权利要求10的方法, 其中高剪切冷却装置含有粒状介质。

15. 根据权利要求14的方法, 其中粒状介质选自以下物质组成的一组: 不锈钢, 陶瓷, 氧化铝, 氧化锆, 二氧化硅, 和 Stilimanite。

16. 根据权利要求15的方法, 其中粒状介质是球形的, 所具有的平均直径为0.04到0.5英寸。

17. 根据权利要求1的方法, 其中在E步骤之后稳定的分散体连续地通过一台粉碎磨。

18. 根据权利要求17的方法, 其中粉碎磨是一台装有粒状介质的连续的球磨机。

19. 根据权利要求17的方法, 其中粉碎磨是一台磨碎机 (attritor)。

20. 根据权利要求17的方法, 其中粉碎磨具有多个在液体喷嘴相互作用的室中的喷嘴; 其液体压力至少为1000psig。

21. 根据权利要求17的方法, 其中该稳定的分散体通过粉碎磨至少2次。

22. 根据权利要求1的方法, 其中在E步骤之后该稳定的分散体连续地通过一系列粉碎磨至少一次。

23. 根据权利要求9的方法, 其中该稳定的分散体连续地由高剪切冷却装置进入到一台粉碎磨之中。

24. 根据权利要求23的方法, 其中粉碎磨是含有粒状介质的连续的球磨机。

25. 根据权利要求23的方法, 其中粉碎磨是磨碎机 (attri-

tor)。

26. 根据权利要求23的方法, 其中粉碎磨具有多个在液体喷嘴相互作用的室中的喷嘴, 其液体压力至少为1000psig。

27. 根据权利要求23的方法, 其中稳定的分散体通过粉碎磨至少二次。

28. 根据权利要求9的方法, 其中在E步骤之后稳定的分散体连续地通过一系列粉碎磨至少一次。

29. 根据权利要求1的方法, 其中液体是一种具有贝壳松脂丁醇值小于30的非极性液体。

30. 根据权利要求1的方法, 其中液体是一种具有贝壳松脂丁醇值为30或大于30的极性液体。

31. 根据权利要求1的方法, 其中液体是一种由具有贝壳松脂丁醇值小于30的非极性液体和具有贝壳松脂丁醇值大于或等于30的极性液体所组成的混合物

32. 根据权利要求1的方法, 其中热塑性树脂是一种由以下物质组成的共聚物: 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, 其中烷基是1至20个碳原子的。

33. 根据权利要求32的方法, 其中热塑性树脂是一种甲基丙烯酸甲酯(50—90%) / 甲基丙烯酸(0—20%) / 乙基己基丙烯酸酯(10—50%)的共聚物, 其中百分比是按重量计算的。

34. 根据权利要求1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%)的共聚物, 其中烷基是1—5个碳原子的。

3 5. 根据权利要求 3 4 的方法, 其中热塑性树脂是乙烯 (89%) / 甲基丙烯酸 (11%) 的共聚物, 其具有的在 190 °C 时的熔体指数为 100。

3 6. 根据权利要求 1 的方法, 其中热塑性树脂是聚苯乙烯。

3 7. 根据权利要求 1 的方法其中与树脂掺合在一起的着色添加剂的量可高至 60 % (重量), 这是依据显影剂固体的总重量计算的。

3 8. 根据权利要求 3 7 的方法, 其中着色剂是颜料。

3 9. 根据权利要求 3 7 的方法, 其中着色剂是染料。

4 0. 根据权利要求 1 的方法, 其中细颗粒尺寸的无机氧化物与树脂掺合在一起。

4 1. 根据权利要求 1 的方法, 其中一种金属皂已经被分散在该热塑性树脂颗粒中。

4 2. 根据权利要求 4 1 的方法, 其中金属皂是三硬脂酸铝。

4 3. 根据权利要求 4 1 的方法, 其中金属皂存在的量是基于固体总重量的 0.01 % 至 60 % (重量) 之间。

4 4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 E 之后, 以 0.25 至 1500 mg / g 固体的量加入一种电荷指示剂, 以给树脂颗粒充以预定极性的静电荷。

4 5. 根据权利要求 4 4 的方法, 其中电荷指示剂是卵磷脂。

4 6. 根据权利要求 4 4 的方法, 其中电荷指示剂是油溶性的石油磺酸盐。

4 7. 根据权利要求 4 4 的方法, 其中热塑性树脂是乙烯 (89%) 和甲基丙烯酸 (11%) 的共聚物, 它具有的在 190 °C 时的熔体指数为 100。

4 8. 根据权利要求 4 4 的方法, 其中存在一种附加的化合物, 它是一种选自以下一组物质的辅助剂: 多羟基化合物, 氨基醇, 聚丁烯琥珀酰亚胺和一种芳香烃。

4 9. 根据权利要求 4 8 的方法, 其中辅助剂是多羟基化合物。

5 0. 根据权利要求 4 8 的方法, 其中辅助剂是氨基醇。

5 1. 根据权利要求 4 8 的方法, 其中辅助剂是聚丁烯琥珀酰亚胺。

5 2. 根据权利要求 4 8 的方法, 其中辅助剂是一种芳香烃。

5 3. 根据权利要求 1 的方法, 其中树脂颗粒具有多个由其上完整的延伸出的纤维。

5 4. 根据权利要求 4 4 的方法, 其中树脂颗粒具有多个由其上完整地延伸出的纤维。

5 5. 根据权利要求 1 的方法, 其中树脂和至少一种添加剂的混合是发生在该装置的一个混合元件中。

液体中制备树脂颗粒的连续工艺

本发明涉及制备调色剂颗粒的连续工艺。更具体地说，本发明涉及在液体中制备树脂颗粒的分散体的连续工艺。

已经知道用分散于或混合于一种绝缘的非极性液体中的调色剂颗粒来显影静电潜像。这样的混合材料已知为液体调色剂或液体显影剂。静电潜像可以通过这样的方法来制备，即给一光电导层提供以均一的静电荷，随后用将其对一调制的辐射能束曝光的方法而使静电荷放电。对于形成静电潜像来说，已知的还有其它方法。例如，一种方法是给一载体提供一介电表面，然后将预制的静电荷转移到这种表面上。有效的液体显影剂含有热塑性树脂和非极性液体。通常，还存在一种合适的着色剂，如染料或颜料。彩色调色剂颗粒存在于非极性液体中，这种非极性液体通常具有高的体积电阻率，超过 10^9 欧姆厘米，低的介电常数，低于 3.0，和高的蒸汽压。调色剂颗粒的尺寸是 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，它是由下面所述的Malvern3600E型粒度分析仪测定的。在静电潜像形成后，影像是由混合在所述的非极性液体中的彩色调色剂颗粒显影的，而且该影像可以随后被转移到载体片上。

有很多种方法来制备液体显影剂。在一种制备方法中，通过溶解一种或多种聚合物在非极性液体中来制备改善了的调色剂颗粒，一起被溶解的还有颜料颗粒，如碳黑。搅拌的同时，将这种溶液缓慢地冷却，这样便有颗粒沉淀出现。申请人已经发现，通过重复上述的过程，

观察到材料的尺寸大于 1 m m。通过增加固体对非极性液体的比例，可以将调色剂颗粒控制在所希望的尺寸范围内，但是已经发现，所产生的影像的密度可以是相对较低的，而且当转移到载体片上时，例如，被转移的影像的量因此而可以是相对较低的。这种过程中颗粒是通过沉淀方法形成的，而不是通过在有颗粒介质存在时用研磨的方法形成的，这便促使形成了劣质调色剂。

在制备调色剂颗粒的另一种方法中，热塑性聚合物和颜料用非极性液体增塑形成一种凝胶或固块，这种凝胶或固块被撕成若干小片，加入更多的非极性液体，这些小片被湿磨成颗粒，继续研磨，据信可拉开颗粒形成由此延伸的纤维。虽然这种工艺在制备改善的调色剂方面是有效的，但它需要较长的周期和过多的材料加工过程，即需要使用好几种设备。

在制备用于静电成像的调色剂颗粒的再一种方法中，其步骤包括：

A. 在升高的温度下，于容器中混合热塑性树脂，非极性的具有贝壳松脂丁醇值低于 30 的液体，和任选的着色剂，混合是通过颗粒状介质的运动来完成的，由于粒状介质的运动产生切断和/或撞击，同时要保持容器中的温度足以塑化和液化树脂，而且还要低于非极性液体的沸点和树脂和/或着色剂的分解温度；

B. 冷却混合物，使树脂从液体中沉淀出来，在冷却的过程中和其后，粒状介质被保持着继续运动，这样调色剂颗粒的平均颗粒尺寸是 30 μ m 或更小，这是由下面所述的 malvern3600E 型粒度分析仪测定的，同时形成了多种纤维；和

C. 由粒状介质中分离出调色剂颗粒的混合物。

这种方法提供给了调色剂以需要的颗粒尺寸，但它需要极长的研

磨时间，以达到这种需要的颗粒尺寸。

发现上面所述的方法在制备少量的液体显影剂时是有用的。然而，仍然存在着一一种制备大量的高质量显影剂的需要。已经发现大量的液体显影剂可采用连续的工艺来制备，如下面所述的，在液体中制备一种树脂颗粒的分散体和一种静电液体显影剂。

按照本发明，提供了一种连续的工艺，用它来制备一种液体和热塑树脂或聚合物颗粒的分散体，而且至少有一种添加剂被分散于热塑性树脂或聚合物颗粒中，这种工艺包括：

A. 将一种树脂和至少一种添加剂的紧密混合物连续地加入到一台装置中，这种装置具有熔化树脂并在树脂中分散添加剂的部件；

B. 在装置中于升高的温度下熔化树脂，但要低于树脂和/或添加剂的分解温度；

C. 连续地使熔化了的树脂和添加剂的混合物通过该装置的至少一个混合元件，这样添加剂就被完全地分散在熔化了的树脂中，从而形成熔化了的混合物；

D. 通过向仍然处于该装置的至少一个混合元件中的熔化了的混合物中加入一种液体来形成分散体，在这种液体中，树脂和至少一种添加剂是基本上不溶的，在液体中充分混合熔化了的混合物，此至少一个混合元件中的温度被保持在高于这样一个温度，即在此温度下熔化了的混合物保持其熔化了的的状态；和

E. 将分散体连续地加入到一种具有高切断力的冷却装置中，其中熔化了的混合物在液体中固化形成一种树脂颗粒的稳定的分散体，树脂颗粒具有小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的按面积的平均颗粒尺寸。

图 1 是一张说明本发明的优选的实施方案的流程图。

本发明的方法导致了在液体中连续的制备树脂颗粒的分散体。如这里特别描述的，但并不是限制本发明于此，树脂颗粒优选的是调色剂颗粒，适合于在液体中作电泳运动。

按照本发明，如上面所述的那样，提供了一种连续的工艺，用它来制备液体和树脂或聚合物颗粒的分散体，至少有一种添加剂被分散在树脂或聚合物颗粒中。在图1中说明了本发明的工艺。在一螺带混合器或任何其它相似的干式混合装置（图中未示出）中制备固体，即树脂，着色剂，和任选的辅助剂的紧密混合物，得到的干混合物经过加料斗2被置于熔化/分散装置1中，如商业上的双螺杆挤压机，例如，28mm的Werner & Pfleiderer相对施转装置。加料斗2上可装一个进料螺杆（未示出），控制它以调节进入熔化/分散装置1的进料口的固体材料的加料速度。固体材料进料器的实例包括：全数字失重加料器（all-digital loss-in-weight feeders），如K-Tron's 系列7100，由K-Tron公司，Glassboro, NJ，制造，等等。熔化/分散装置1中的温度足以塑化和液化树脂，但低于树脂和/或着色剂或其它添加剂的分解温度。优选的温度范围是100℃到150℃，虽然依据所采用的特定组分超出此范围的其它温度也可以是适用的。优选的熔化/分散装置1，如双螺杆挤压机，至少有4个区域。区域1是树脂加料区，区域2是熔化区，区域3是捏合，掺合或混合区，区域4是熔化泵送区。在区域4的末端可以提供一传送区。双螺杆挤压机的螺杆被设计成能提供加强的混合，具有1至7个捏合部件部分，优选的是沿长度方向有5个捏合部件部分，能够提供总共30-350mm长的捏合，优选的是285mm，在774mm长的螺杆上。其它的构型也是可以的。进料螺杆可以被调节在转速10-20

r p m，这样可以向挤压机提供的固体加料速度为 5 - 10 磅 / 小时 (0 . 0 0 0 6 2 5 - 0 . 0 0 1 2 5 千克 / 秒)，更优选的是 15 r p m 的转速，这样可以向挤压机提供的固体加料速度为 6 . 8 磅 / 小时 (0 . 0 0 0 8 5 千克 / 秒)。螺杆的转速可以是 150 - 350 r p m，优选的是 300 r p m，这样可以提供颜料和添加剂分散于树脂中所希望的分散度。在区域 2 中，由螺杆的加料末端算起于 50 - 200 m m 之间的一点上，将固体添加剂加入。在区域 3 中，由螺杆的加料端算起于 600 - 700 m m 的一点，优选的是 654 m m 的一点上，于它排料时将液体，是 Isopar[®] -L 非极性液体，通过一个具有 0 . 125 英吋 (~ 3 . 18 m m) 的孔的液体注入器 (图中未示出)，用一台正向活塞泵 3，泵入双螺杆挤压机中，例如，Lapp 隔膜泵，Zenith 齿轮泵或 Pulsa 加料泵。液体可以在大气压和室温下，由储液槽 (图中未示出) 中被供应到正向活塞泵 3 中。所述的泵 3 的速度可以被调节到能向双向螺杆挤压机提供所希望的液体量。由于在本工艺的启动过程中，在液体加入之前就建立了固体组分的挤压，供应液体的正向活塞泵 3 必须能够提供，且所设计的供应体系能维持至少高至 800 psig 的压力，优选的是 600 psig 的压力来最初建立流向双螺杆挤压机的液体流。在液体的流动路线完全畅通后，只需大约 50 psig 的压力来保持所需要的流速。在这里说明的熔化 / 分散装置 1，挤压机，可以并且优选地装上 3 个加热套，在图 1 中未示出，沿桶的长度方向，每一个都装上热电偶，并用阀门控制冷却水以便能够精确地调节温度。另外，加料口 (区域 1) 可以装上一个冷却水套，以便能够保证在低于室温下合适地加入固体物料。第一加热区 (区域 2) 被控制在大约 80 - 120 °C，优选地是 110 °C，并且两个下流的

区域被控制在 110°C 到 140°C 之间，优选的是 115°C 。在挤压机的末端，可以，而且优选地是一个传送区，大约 10 英吋 (25.4 cm) 长，带有二个带式加热器并装以热电偶。在这个传送区的第一阶段，可以放一台压力转换器。在传送区上的两个带式加热器的温度被控制在 100 到 120°C 之间，优选的是 110°C ，而且挤压机的排放压力一般小于 150 psig, 优选地是小于 50 psig。传送区与一静止混合器 4 相连接，例如 Kenics 静止混合器，优选的是 12 英吋 (30.48 cm) 长。静止混合器 4 优选地被裹以一个线加热元件 (160 W)，它被连接到一个温度控制仪上，它能调节温度到 150°C 。静止混合器排放到一个挤压模 5 中，优选地具有一个 $1/16$ 英吋 (0.159 cm) 的孔，该模被加热，如用一个带式加热器 (图中未示出)，也被调节在 $140 - 180^{\circ}\text{C}$ 之间，优选地是到 150°C 。通过模 5 的孔的压出流速用压力转换器来测定。保持熔化温度大约在 $115 - 150^{\circ}\text{C}$ 之间，优选地是 130°C ，这可以采用热电偶来测定。由模 5 的孔排出的添加剂和树脂在液体中的熔化混合物的分散体含有大约 20% - 50% 的固体，优选的是 35% 的固体，流出速度被调节在大约 5 - 10 磅/小时 (0.000625-0.00125 千克/秒)，优选地是 6.9 磅/小时 (0.00087 千克/秒)。任何添加的或被废弃的液流都可以被排放到一个贮藏容器中 (未示出)，在这里它可以被允许结冻。以模 5 出来的分散体被排放到一个漏斗中 (未示出)，它可给一台高切断冷却元件 6 供应原料，如一台连续的球磨机，如一台 premier 超级磨，由 Premier 磨机公司，Reeding, PA 生产的，这样一台稳定的树脂颗粒在液体中的分散体就形成了。一个 1 英吋 (2.54 cm) 的管线，优选的是不锈钢，被装上线加热器，把漏斗

连接到一个正向活塞泵 7 上，如一台 Moyno 步进膜腔 (progressive cavity) 正向活塞泵，它也可以被装上线加热器 (未示出)。在泵和连续球磨机的进口之间的输送线上也可以被套上 1 英吋 (2.54 cm) 管子，如不锈钢。这些线加热器中的每一个都可以被控制以调节管子温度到 140 - 180 °C 之间，优选地是 150 °C，以确保原料保持流体状态。连续球磨机中装有表面硬化了的钢制小球，直径为 1 mm，提供一个约 665 厘米³ 的自由空间。球磨机的盘以 1500 - 3000 英尺/分 (762 - 1524 厘米/秒) 的端速来旋转，优选的是 2500 英尺/分 (1270 厘米/秒)，球磨机被加上了水套。控制水进入套中的流速以调节稳定分散体的排出温度为 30 - 40 °C。通过管线 8 向高剪切冷却元件 6 中加入额外的液体以移去热量和稀释稳定分散体，在由介质提供的切断作用下将树脂凝固。通过一个积分孔流量计 (未示出) 和一个流量控制阀 9 可由一个氮气增压的容器提供液体。例如，如果液体流量被调节在大约 8.2 磅/小时 (0.0010 千克/秒)，它将导致在连续球磨机中的平均滞留时间为大约 246 秒，并且按总重量计排放物中固体重量占 16%。连续球磨机的排放物是一种稳定的，可泵送的浆或分散体，它可以被贮存起来作进一步的处理。另一方面，对于进一步地颗粒粉碎，如果需要的话，连续球磨机的排放物可按图 1 所示的方式通过管线 11 加入到一台粉碎磨 10 中，如一台连续球磨机。粉碎机 10 可以是一台单一的或多重的系列粉碎磨。稳定的浆液或分散体可以通过任何粉碎磨至少一次。稳定的浆液或分散体可以通过由管线 12 加入的额外的液体来稀释，在管线 12 上有一流量控制阀 13，它能提供以重量计 10% 的固体。稀释后的稳定的分散体然后通过磨机，在一受控的气

流下流出管线 14。在这种冷磨阶段，温度总是保持在低于 30 °C。其它合适的粉碎或研磨装置包括：例如，磨碎机 (attritor)，加热振动磨如 Sweco 磨机，由 Sweco 公司，Los Angeles, CA，制造的，并且还装有粒状介质；Microfluidizer® M-110 或其它尺寸的，由 Microfluidics, Newton, MA 制造。液体可以是一种极性液体，其量为，如依非极性液体的重量计可高至 100 %。

在树脂颗粒的尺寸被减少后，调色剂颗粒所具有的平均颗粒尺寸为小于大约 30 μm ，优选地是小于大约 15 μm ，这是由采用 Malvern, Southborough, MA 制造的 Malvern 3600E 型颗粒度分析仪来测定的，它是采用搅拌后的样品的激光衍射光散射来确定平均颗粒尺寸的。已经知道除 Malvern 仪器之外还可以用各种各样的仪器来测定颗粒尺寸。一种这样的仪器是 Horiba CAPA-500 型离心颗粒分析仪，由 Horiba 仪器公司，Irvine, CA 制造的。在通过面积来确定颗粒尺寸时，溶剂的粘度是 1.24 cps，溶剂的密度是 0.76 克/厘米³，样品密度是 1.32，采用的离心转速是 1000 rpm，由面积测得的颗粒尺寸在 0.01 μm 至小于 10 μm 范围内，由面积测定的颗粒大小在 1.0 μm 左右 (cut of 1.0 μm) 的被采用。

由于这两种仪器采用不同的技术来测定平均颗粒尺寸，所以其读数也是不同的。两种仪器以微米 (μm) 表示的调色剂颗粒的平均尺寸的相关性如下：

由Malvern 3600E

对于Horiba CAPA-500

粒度分析仪确定

予期的范围

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

在一相关性是通过在两种仪器上得到的对 6 7 种液体静电显影剂样品（不是本发明中的）的平均颗粒尺寸的统计分析得到的。Horiba 值的预期范围是采用 95 % 的可信水平上的线性回归方法确定的。在附于本说明书的权利要求中的颗粒尺寸值是用Malvern仪器测定的。

在从任何粒状介质中冷却并分离减小了尺寸的调色剂颗粒的分散体之后，而这些粒状介质可以采用本技术领域熟练的技术人员所知道的方法使用，把分散体中的调色剂颗粒的浓度降低是可能的，把予先确定了极性的静电荷传递给调色剂颗粒，或者是这些多种方法的结合。分散体中的调色剂颗粒的浓度可以被进一步地通过加入额外液体来降低，优选的是非极性液体，如下面所述的。所实施的稀释过程一般地是旨在依据液体的重量把调色剂颗粒的浓度降低到 0.1 % - 10 %（重量）的范围内，优选的是 0.3 % - 3.0 %，更优选的是 0.5 % - 2 %。一种或多种液体可溶的离子的或两性离子的电荷指示剂化合物（c），下面列出的种类中的，可以被加入进去以传递正性或负性电荷，如希望的那样。在该过程中的任何时候都可以进行加入；优选

地是在该过程结束的时候，如在粒状介质被移去后和所要求的调色剂颗粒的浓度达到后。如果稀释液体也被加入，离子或两性离子化合物可以在之前，同时，或之后被加入。如果下面描述的那类辅助化合物在显影剂的制备过程中没有预先加入，那么它可以在显影剂被充电之前或之后被加入。优选地是辅助化合物在分散步骤之后被加入。

调色剂颗粒是由至少一种热塑聚合物或树脂，合适的添加剂如着色剂，以及其它的下面更详细描述添加剂来制备的。调色剂颗粒是分散在液体中的，优选地是非极性液体。额外的其它组分也可被加入到分散体中，如电荷指示剂，辅助剂，聚乙烯，细颗粒无机氧化物，如二氧化硅，等等。

有用的非极性液体优选地包括：支链的脂族烃，且更具体的是，Isopar® -G, Isopar® -H, Isopar® -K, Isopar® -L, Isopar® -M, 和Isopar® -V。这些烃类液体是异链烷部分的窄馏分，具有极高的纯度。例如，Isopar® -G的沸腾范围是在157℃和176℃之间，Isopar® -H是在176℃与191℃之间，Isopar® -K是在177℃与197℃之间，Isopar® -L是在188℃与206℃之间，Isopar® -M是在207℃与254℃之间，Isopar® -V是在254.4℃与329.4℃之间，Isopar® -L具有一个大约在194℃的中间沸腾点。Isopar® -M具有一个80℃的闪点和一个338℃的自燃温度。当组分如硫，酸，羧基，和氯化物被限制在每百万中有几个单位时，就可以满足严格的制造规格。它们基本上是无气味的，仅仅有一些非常温和的链烷烃气味。它们具有优良的气味稳定性，全都是由Exxon公司制造的。高纯度的普通的链烷烃液体，Norpar® 12, Narpar® 13 和Norpar® 15, Exxon公司，也可以被采用。这些烃类液体具有下列的

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

所有的非极性液体都具有一个超过 10^9 欧姆厘米的体积电阻率和低于 3.0 的介电常数。在 25°C 时的蒸气压低于 10 托。Isopar® -G 具有一个 40°C 的闪点，是由泰格闭杯实验法确定的，Isopar® -H 具有一个 53°C 的闪点，它是由 ASTM D 56 确定的。Isopar® -L 和 Isopar® -M 分别具有 61°C 和 80°C 的闪点，是由同样的方法确定的。虽然这些是优选的非极性液体，但所有合适的非极性液体的基本特征是体积电阻率和介电常数。另外，非极性液体的一个特征是低于 30 的较低的贝壳松脂丁醇值，优选地是在 27 或 28 附近，由 ASTM D 1133 确定。用具有贝壳松脂丁醇值至少为 30 的极性液体来替代高达 100% 的非极性液体是可能的。树脂与液体的比例是这样的，即各种组分的组合在工作温度下能变成流动态。在应用中，依据液体显影剂的总的重量，液体可以存在的量是 80%—99.9%（重量），优选地是 97%—99.5%（重量）。在液体显影剂中，固体的总重量是 0.1%—20%（重量），优选地是 0.5%—3.0%（重量）。在液体显影剂中的固体总重量仅仅依据树脂的重量而定，包括分散在树脂中的组分，如颜料组分，辅助剂，等等。

有效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），乙烯和一种选自由丙烯酸和甲基丙烯酸组成的一组

的 α , β -乙烯化的不饱和酸的共聚物, 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烷基酯 ($C_1 - C_{20}$) (0-20%) 的共聚物, 聚乙烯, 聚苯乙烯, 等规立构的聚丙烯 (晶体), 乙基丙烯酸乙烯酯系列, 它们是以商标 Bakelite® DPD6169, DPDA6182 Natural 和 DTDA9169 Natural 出售的, 由 Union Carbide 公司, Stamford, CN; 乙烯乙酸乙烯酯树脂, 如, DQDA 6479 Natural 和 DQDA 6832 Natural 7 也是由 Union Carbide 公司出售的; 由 E. I. du Pont de Nemours and Company Wilmington, DE 制造的 Surllyn® 离子键树脂; 丙烯酸树脂, 如丙烯酸或甲基丙烯酸 (任选的, 但是优选的) 和至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯的共聚物, 其中的烷基是 1-20 个碳原子的, 如甲基丙烯酸甲酯 (50-90%) / 甲基丙烯酸 (0-20%) 己基丙烯酸乙酯 (10-50%); 等等, 或它们的混合物。

优选的共聚物是乙烯和一种或者是丙烯酸或者是甲基丙烯酸的 α , β -乙烯基化的不饱和酸的共聚物。这类共聚物的合成方法在 Rees 的美国专利 US 3 264 272 中有描述, 它的公开内容在这里引作参考。为了制造优选的共聚物的目的, 含酸的共聚物与可离子化的金属化合物的反应, 如在 Rees 的专利中描述的那样, 被省略了。乙烯组分存在的量是共聚物重量的大约 80-99.9%, 酸组分是共聚物重量的约 20-0.1%。共聚物的酸号范围是从 1 到 120, 优选地是 54 到 90。酸 No. 是中和 1 克聚合物所需要的氢氧化钾的毫克数。对于这些共聚物, 熔体指数 (克/10 分钟) 为 10-500 之间, 它是由 ASTM D 1238 程序 A 确定的。这类共聚物的特别优选的是分别具有酸号为 66 和 54, 熔体指数为 100 和 500 的

共聚物，在 190℃ 时确定的。

另外，这种树脂具有下列优选的特性：

1. 能够分散添加剂，如着色剂，如颜料，辅助剂，如金属皂，等等；
2. 在温度低于 40℃ 时，在液体中基本上是不溶解的，这样该树脂在贮藏中将不会溶解或溶剂化；
3. 在温度高于 50℃ 时能够溶剂化；
4. 能够被研磨形成 0.1 μm 至 5 μm 之间的颗粒，以直径表示优选的尺寸，如由 Horiba CAPA-500 型离心自动颗粒分析仪确定的，由 Horiba 仪器公司，Irvine, CA 制造的；和直径在 1 μm 至 15 μm 之间，如由 Malvern 3600 E 型粒度分析仪确定的，由 Malvern, Southborough, MA 制造的；
5. 能够形成小于 10 μm 的颗粒（面积平均值），如，由 Horiba CAPA-500 离心自动颗粒分析仪确定的，由 Horiba 仪器公司，Irvine, CA 制造的：溶剂粘度为 1.24 cps，溶剂密度为 0.76 克/厘米³，样品密度为 1.32，采用的离心转速为 1000 rpm，颗粒尺寸在 0.01 μm 到小于 10 μm 范围之间，和颗粒尺寸在 1.0 μm 左右（cut of 1.0 μm）；和 30 μm 的平均颗粒尺寸，由 Malvern 3600 E 型颗粒度分析仪确定；
6. 在温度超过 70℃ 时能够熔化。

在上面 3 中的“溶剂化”的意思是形成调色剂颗粒的树脂将变得溶胀或凝胶状的。

合适的液体可溶的离子或两性离子的电荷指示剂化合物（c）在液体中存在，与分散的调色剂颗粒形成一种液体静电显影剂。一般地，所采用的电荷指示剂化合物的量是每克显影剂固体 0.25 至 1500

毫克，优选的是每克显影剂固体 2 . 5 至 4 0 0 毫克，包括：负性电荷指示剂，如卵磷脂，Basic Calcium Petronate[®]，Basic Barium Petronate[®]，油溶性石油磺酸酯，由Sonneborn Division of Witco Chemical Corp., New York, NY制造的，烷基琥珀酰亚胺（由Chevron Chemical Company of California制造），等等，正电荷指示剂，如，阴离子甘油酯，如Emphos[®] D 70-30c, Emphos[®] F 27-85, 等等，由Witco Chem. Corp., New York NY制造，二辛基磺基琥珀酸钠（由American Cyanamid Co. 制造），离子电荷指示剂如辛酸锆，油酸铜，环烷酸铁等等；非离子电荷指示剂如聚乙二醇，硬脂酸脱水山梨糖醇，以及尼格洛辛（nigrosine）和三苯基甲烷类染料。

如上面所指出的，着色剂是分散在树脂中的添加剂。着色剂，如颜料或染料和它们的结合物，是优选地存在着，以便使潜像变得可见。着色剂，如颜料，可以存在的量是基于整个显影剂固体的重量的可高达约 6 0 %（重量），优选地是基于整个显影剂固体重量的 0 . 0 1 %至 3 0 %（重量%）。依据所使用的显影剂，着色剂的量可以变化。颜料的实例包括：

颜料商标名称		厂 商	彩色指数颜料	
永固黄	DHG	Hoechst	黄	12
永固黄	GR	Hoechst	黄	13
永固黄	G	Hoechst	黄	14
永固黄	NCG-71	Hoechst	黄	16
永固黄	GG	Hoechst	黄	17
汉撒黄	RA	Hoechst	黄	73
汉撒亮黄	5GX-02	Hoechst	黄	74

Dalamar®	黄	YT-858-D	Heubach	黄	74
汉撒黄	X		Hoechst	黄	75
Novoperm®	黄	HR	Hoechst	黄	83
Cromophtal®	黄	3G	Ciba-Geigy	黄	93
Cromophtal®	黄	GR	Ciba-Geigy	黄	95
Novoperm®	黄	FGL	Hoechst	黄	97
汉撒亮黄		10GX	Hoechst	黄	98
Lumogen®	浅黄		BASF	黄	110
永固黄		G3R-01	Hoechst	黄	114
Cromophtal®	黄	8G	Ciba-Geigy	黄	128
Irgazin®	黄	5GT	Ciba-Geigy	黄	129
Hostaperm®	黄	H4G	Hoechst	黄	151
Hostaperm®	黄	H3G	Hoechst	黄	154
L74-1357	黄		Sun Chem.		
L75-1331	黄		Sun Chem.		
L75-2377	黄		Sun Chem.		
Hostaperm®	橙	GR	Hoechst	橙	43
Paliogen®	橙		BASF	橙	51
Irgalite®	玉红	4BL	Ciba-Geigy	红	57:1
Quindo®	品红		Mobay	红	122
Indofast®	亮深红		Mobay	红	123
Hostaperm®	深红	G0	Hoechst	红	168
Permanent	玉红	F6B	Hoechst	红	184
Monastral®	品红		Ciba-Geigy	红	202

Monastral®	深红		Ciba-Geigy	红	207
Heliogen®	蓝	L 6901F	BASF	蓝	15:2
Heliogen®	蓝	NBD 7010	BASF		
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		
Quindo®	红	R6713	Mobay		
Indofast®	紫		Mobay	紫	23
Monastral®	紫褐红B		Ciba-Geigy	紫	42
Sterling®	NS 黑		Cabot	黑	7
Sterling®	NSX 76		Cabot		
Tipure®	R-101		Du Pont		
Mogul L			Cabot		
BK 8200	黑调色剂		Paul Uhlich		

其它成分也可以被加入到静电液体显影剂中，如细颗粒尺寸的无机氧化物，如二氧化硅，氧化铝，二氧化钛，等等；优选地是在 0 . 5 μ m 或更小的量级的可以被分散进液化的树脂中。这些氧化物可以用来替代着色剂或与着色剂结合使用。金属颗粒也可以被加进去。

静电液体显影剂的另一种添加组分是辅助剂，它可以从以下一组物质中选出：多羟基化合物，它们含有至少 2 个羟基基团，氨基醇，聚丁烯琥珀酰亚胺，金属皂，具有贝壳松脂丁醇值大于 30 的芳香烃。一般地辅助剂采用的量是每克显影剂固体 1 - 1000 毫克，优选的是 1 - 200 毫克。各种上面描述的辅助剂的实例包括：

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），五亚乙基二醇，三亚丙基二醇，三亚乙基二醇，甘油，季戊四醇，甘油 - 三 - 1,2 - 羟基硬脂酸酯，乙二醇单羟基硬脂酸酯，亚丙基甘油单羟基硬脂酸酯，等等，如在 Mitchell 的美国专利 US 4,734,352 中描述的那样。

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）亚乙基二胺，等等，如在 Larson 的美国专利 US 4,702,985 中描述的那样。

聚丁烯 / 琥珀酰亚胺：由 Chevron 公司销售的 OLOA® - 1200，分析数据可在 Kosel 的美国专利 US 3,900,412，第 20 栏，第 5 至 13 行中可找到，在这里被引作参考；Amoco575 具有的数均分子量约为 600（蒸气压渗透压测定法），是由马来酸酐与聚丁烯反应从而给出一种链烯基琥珀酸酐来制备的，而这种给出的酸酐又可反过来与多胺反应。Amoco575 是 40% - 45% 的表面活性剂，36% 的芳香烃，剩余的油，等等。这些辅助剂在 El-Sayed 和 Taggi 的美国专利 US 4,702,984 中有描述。

金属皂：三硬脂酸铝；二硬脂酸铝；钡，钙，铅，和锌的硬脂酸盐；钴，锰，铅，和锌的亚油酸盐；铝，钙，和钴的辛酸盐；钙和钴

的油酸盐；棕榈酸锌；钙，钴，锰，铅和锌的环烷酸盐；钙，钴，锰，铅和锌的树脂酸盐；等等。金属皂是分散在热塑性树脂中的，如在 Trout 的美国专利 U S 4, 7 0 7, 4 2 9 和 4, 7 4 0, 4 4 4 中描述的那样，而且它是一种添加剂。以整个固体的重量为基，金属皂可以存在的量是 0.01%—60%（重量%）之间。

芳香烃：苯，甲苯，萘，取代的苯和萘化合物，如三甲基苯，二甲基苯，二甲基乙基苯，乙基甲基苯，丙基苯，Aromatic100，它是一种由 C₉ 和 C₁₀ 的烷基取代的混合物，由 Exxon 公司制造等等。如在 Mitchell 的美国专利 U S 4, 6 3 1, 2 4 4 中描述的那样。

以上列出的描述辅助剂的美国专利的公开内容在这里引作参考。

静电液体显影剂中的颗粒物质具有的平均颗粒尺寸小于 30 μm，优选的平均颗粒尺寸是小于 10 μm，这是由前面所述的 Malvern 3600E 型颗粒尺寸分析仪确定的。显影剂中的树脂颗粒可以形成也可以不形成具有由其上完整地延伸出的多量的纤维，虽然由调色剂颗粒延伸出的纤维的形成是优选的，这里所用的术语“纤维”的含义是与纤维，卷须，触毛，线状物，根毛，带状物，毛发，短毛，或其它类似的东西形成的着了颜料的调色剂颗粒。

本发明的改善了的方法可制备出一种在液体中的树脂颗粒的分散体，优选的是用作液体静电显影剂。液体显影剂含有调色剂颗粒，这种颗粒具有受控的颗粒尺寸范围，与以前所知的制备液体静电显影剂的方法相比，它可以在大的体积中以更快更经济的方式被制备出来。液体显影剂在复制上是特别有用的，如制作黑白及各种颜色的办公复制件；或彩色校色，如用标准色：黄、品、青以及如希望的那样与黑色一起来复制一张影像。在复制和校色中，调色剂颗粒被施于静电潜影之上。对于调色剂颗粒还可以预想其它用途，如采用含有细微分

剂的磁铁材料或金属粉末的调色剂颗粒来形成复制件或潜影；采用含有导电材料电阻，电容，和其它电子元件的调色剂来制备导电线；平板印刷板，等等。

实施例

份数和百分比都是以重量计的下述实施例是为了说明本发明，但不是限制本发明。在实施例中，熔体指数是由ASTMD1238,程序A确定的，平均颗粒尺寸是由Malvern3600E型颗粒分析仪确定的，如前面所述，它是由Malvern, Southborough, MA制造的，电导是用皮欧姆/厘米 (pmhos) 在5赫兹和低电压，5伏特时测定的，密度是用Macbeth RD 918型密度计测定的。在实施例中，分辨率是被表达成线对/毫米 (磅/mm)。数均分子量是由已知的渗透压测定技术来确定的，重均分子量是由凝胶渗透色谱 (GPC) 来确定的。pph 表示每小时的磅数。

实施例 I

在一螺带混合器中，制备一种预制的固体混合物，它是由以下成分构成：80 pph 乙烯 (89%) / 甲基丙烯酸 (11%)，熔体指数在195°C时为100，酸号为66；18.1 pph 的Stirling® NS N774碳黑颜料，颜料黑7，C.I. 77266；0.9 pph Monastral® 兰BT 583D，颜料兰15，C.I. No. 74160；和10 pph 的硬脂酸铝 (Witco 132)，由Witco化学公司，NY, NY制造，该螺带混合器每批可处理大约50磅。室温下令混合器操作一小时，并且排放混合物到一个聚乙烯条形容器中。最后得到的混合物被置于一台商业双螺杆挤压机，即熔化/分散装置的加料斗2中；特别地是，有一个28 mm的 Werner & Pfleiderer 反向旋转装置，由 Werner &

Pfleiderer公司, Stuttgart, W. Germany制造。加料斗2装有一个进料螺杆, 控制它以调节固体材料进入挤压机加料口的加料速度。螺杆被设计成能提供强有力的混合, 在长度方向上有5个捏合元件部分, 在774 mm长的螺杆上提供了一个总共为285 mm的捏合长度。进料螺杆被调节在15 rpm, 它提供的固体往挤压机中的加料速度为大约6.8磅/小时(0.00085千克/秒)。螺杆的旋转速度为300 rpm, 它能提供颜料和添加剂在树脂中所需的分散程度。自螺杆加料端算起654 mm的一点上, 在区域3中, 将液体Isopar[®]-L 烃通过一台正向活塞泵3泵送进挤压机中, 它是一台Lapp隔膜泵, 由Lapp Process Equipment LeRoy, NY, 制造, 泵送是通过一个在其排放端有0.125英寸(~3.18 mm)的孔的液体注入器进行的。Isopar[®]-L是在大气压和室温下, 由一个容器供应到Lapp泵中的。Lapp泵的速度被调节到能提供大约12.6磅/小时(0.00158千克/秒)的 Isopar[®]-L 到挤压机中。在该过程的起始阶段, 在 Isopar[®]-L 注入之间, 固体组分的挤压就被建立了起来。所以, Isopar[®]-L供应泵必须能够提供且供应体系能够保持高达600 psig的压力以便能够最初建立进入挤压机的液流。在流体管线完全畅通后, 仅仅需要约50 psig的压力来保持适当的液体流速。在沿桶的长度方向上, 挤压机被装上三个加热套, 每一个都带一个内藏的热电偶, 以及阀控的冷却水以便能够很好地调节温度。另外, 加料口上装有一个冷却水套以便能够确保固体材料在低于室温的情况下适当地加料。第一个加热区(区域2)被控制在温度大约110 °C, 而且二个下流区域的温度被调节在115 °C。在挤压机的末端是一个传送区, 大约10英寸(25.4 cm)长。带有2个带式加热器和内藏的热电偶。

在这个传送区的第一个阶段，装有一个压力转换器。这些温度都被控制在 110°C ，挤压机的排放部分的压力典型地小于 50 psig 。该传送区被连接到一个静止混合器 4 上，它的长度是 12 英寸 (30.48 cm)，直径是 1 英寸 (2.54 cm)，装有一个线加热元件 (160 Watts)，被连接到一个调节在 150°C 的温度控制器上。混合物在静止混合器中的平均滞留时间是 30 秒 。静止混合器排放到一个延伸管和 1 英寸 (2.54 cm) 十字管中。在十字管的一个出口是一个挤压模 5，它带有一个 $1/16\text{ 英寸}$ (0.159 cm) 的孔。该模用一个带式加热器来加热，也被调节在 150°C 。在十字管的另一个出口处放置了一个压力转换器，用来确定压出物通过孔的流速。在十字管的另一出口是一个连接到废料容器上的针形阀。针形阀的位置被调节到能调整流体通过挤压模的流速。放置在十字管中的热电偶指示出熔体温度约为 130°C 。由该模中排放出的分散体含有大约 35% 的固体，用针形阀调节流体量到大约 6.9 磅/小时 (0.00087 千克/秒)。剩余的分散体，以大约 12.5 磅/小时 (0.00156 千克/秒) 的速度，通过针形阀被排放到一个贮藏器中，在这里让其固化。从模中出来的分散体被排放到一个漏斗中，它给一高剪切力的冷却元件 6 供应原料，该冷却元件是一台 Premier 超级磨，由 Premier Mill Corp, Reading, PA 制造。

一个 1 英寸 (2.54 cm) 的不锈钢管线，给其装以线加热器，将漏斗连接到一个正向活塞泵 7 上，它是一台 Moyno Progressive Cavity 泵，由 Robbins & Myers 公司，Springfield, OH 制造，在此泵上也装以线加热器。在泵和磨进口之间的输送管线上也装有 1 英寸 (2.54 cm) 的不锈钢管子。每一个这种线加热器都被操纵以调

节管子的温度为 150°C ，以便能够确保原料保持液态。该磨中被填进 1180 厘米^3 的表面硬化小钢球，直径为 1 mm ，提供了约 665 厘米^3 的自由空间。该磨的磨盘旋转的端速是 2500 英尺/分钟 (1270 厘米/秒)，该磨被装上水套。水进入该套的流速被操纵以调节分散体的排放温度到 $30-40^{\circ}\text{C}$ 。加入额外的 Isopar[®] -L，是通过管线 8 进入磨中的，在介质提供的剪切力的作用下使树脂固化。Isopar[®] -L 是通过一个积分孔流量计和一个流量控制阀 9，由一个氮气增压的容器中供应的。对于本实施例来说，Isopar[®] -L 的流量被调节在大约 8.2 磅/小时 (0.00103 千克/秒)，这将导致在磨中的平均滞留时间为大约 4.1 分钟 ，排放物中固体占 16% 。该磨的排放物是稳定的，可泵送的浆液或分散体，它可以被贮藏起来作进一步的加工。为颗粒的粉碎，稳定的浆液或分散体由管线 12 加入的额外的 Isopar[®] -L 所稀释，管线 12 上有一个流量控制阀 13，以便提供一种 10% 固体水平，然后让其通过一个粉碎磨 10，它是一台连续的球磨机，具有经过管线 11 的受控的流速，这相当于一个平均保留时间为 10 分钟/每次通过 。在这种冷研磨阶段，温度总是保持在低于 30°C 。样品 1 通过磨 6 次，导致一总的研磨滞留时间，包括相转换所需要的 4 分钟 ，一共是 64 分钟 。样品 2 经历了通过磨机 12 次，其总的研磨滞留时间是大约 124 分钟 。产品被收集在一个一加仑的塑料罐中。

调色剂样品 1 和 2 被冲稀到含 2% 固体，用 Basic Barium Petronate[®] 油溶性石油磺酸酯给其充电，Sonneborn Division, Witco Chemical Corp., NY, NY (63 mg/g)，用一台 Savin 870 复印机，在标准条件下来评估：充电电晕设定在 6.8 KV ，转移电晕设定在 8.0

K V，采用下面表 1 中确定的载体片。这些调色剂的平均颗粒尺寸，在Malvern 3600E型颗粒分析仪上确定的，对样品 1 是 7 . 9 μm ，对样品 2 是 6 . 0 μm 。结果在下面表 1 中给出：

调色剂

样品	电导 (pmho)	纸	密度	分辨率 (IP/mm)	转移效率 (%)
1	37	FORTUNE ¹	1.7	9	80
		SAVIN 2200	1.2	9	82
2	40	FORTUNE ¹	1.7	9	89
		SAVIN 2200	1.1	9	87

¹ FORTUNE Gloss 纸，由Consolidated Papers Inc. 制造。

实施例 2

在一螺带混合器中制备一预制的固态混合物，其成分如下：7.3 pph 的乙烯（89%）/甲基丙烯酸（11%），在实施例 1 中描述那样；12.5 pph 的品红颜料 R 6713 (Mobay Chemical Corporation, Haledon, NJ)，12.5 pph 的品红颜料 R 6700 (Mobay)，和 2.0 pph 的硬脂酸铝 (Witco 132)，如实施例 1 中描述的那样来加工，只有下述不同：挤压机的加热区的温度是 140℃，130℃，和 115℃，输送管线的温度均为 120℃，在模上的熔体温度是在 120℃和 130℃之间，在挤压模上的固体浓度平均为 38%，在相转换之后磨机的排放物的固体浓度平均为 16%，磨机排放物的温度被调节在 20℃与 30℃之间，调色剂经过冷研磨阶段 12 次，研磨中总的滞留时间是 124 分钟，导致调色剂具有一平均颗粒尺寸为 7.7 μm ，这是用Malvern 3600E型颗粒尺寸分析仪测定

的，调色剂被冲稀到含 2 % 的固体，如在实施例 1 中描述的那样，被充以 70 mg / g Basic Barium Petronate®。通过调色一个光聚合物的静电复印原底翻正片来评价显影剂。可光聚合的组合物含有 57.0% (重量) 聚(苯乙烯甲基甲基丙烯酸酯 28.6% 乙氧化的三甲醇丙烷三丙烯酸酯，10.6% 2, 2', 4, 4' - 四(邻-氟苯基) - 5, 5' - 双(间, 对-二甲氧基苯基) - 二-咪唑，和 3.8% 2-巯基苯并噻唑，把这种组合物涂到一个 0.004 英吋 (0.0102 cm) 的镀铝聚乙烯对苯二甲酸基底膜上。一张 0.00075 英吋 (0.0019 cm) 的聚丙烯覆盖层被层压到干燥的可光聚合的层上。可光聚合的材料通过一个半色调负性膜来进行影象曝光，它的含乳剂的一侧与覆盖层相接触，用一台 Douthitt OptionX 曝光单元 (Douthitt Corp., Detroit, MI)，装上一个 TU 64 Violux® 5002 型组合灯 (Exposure Systems Corp., Bridgeport, CT) 和一个光聚合物类 5027 灯。然后把覆盖层除去。为对充了电的显影剂进行评价，该膜通过以 2 英吋 (5.08 cm) / 秒的速度经过一个 4.9 KV 的电晕来充以正性电荷。然后用一个 4.3 KV 正性转移电晕，并以 2 英吋 (5.08 cm) 秒的速度，将调了色的影像转移到纸上。然后在一炉中于 100 °C 下将该影像熔融。结果在下面的表 2 中列出。

表 2

电导 (pmho)	纸	密度	解像力 ³	转移效率
27	solitaire ¹	1.31	2-97	非常好
	AD proof ²	1.39	2-97	好

1. Plainwell Paper Co., Plainwell, MI

2. Appleton Paper Co., Appleton, WI

3. 用 1 5 0 条线的屏，半色调点的点数范围。

实施例 3

在一螺带混合器中制备一预制的固体混合物，其组成如下：7 8 p p h 的乙烯（8 9 %）甲基丙烯酸（1 1 %），如实施例 1 中描述那样，2 0 p p h 的黄色颜料底色（flush），A A O T 黄 1 4，颜料 Flush Sun #L74-1357，和 2 . 0 p p h 的硬脂酸铝（Witco 132），并且按实施例 1 中描述的那样来加工，只有以下的区别：所有排出挤压机的材料都经过挤压模而进入Premier超级磨中（1 7 . 9 磅/小时（0 . 0 0 2 2 4 千克/秒）），其中固体含量为 3 8 %，以 1 6 . 1 磅/小时（0 . 0 0 2 0 1 千克/秒）的速度向磨中加入Isopar® -L，这导致在磨中的平均滞留时间约为 2 分钟，排出物的浓度是在 3 5 °C - 4 5 °C 之间时含 2 0 % 的固体。当排出物的温度超过 5 0 °C 时，分散体是不稳定的，且树脂是连续相，而不是分散相。具有由Malvern 3600 E型粒度分析仪测定的平均颗粒尺寸为 3 8 . 9 μ m 的最终得到的分散体，通过一台Microfluidizer® M-110，含有固体 4 . 6 % 且具有 1 7 0 0 0 psig 的内压，这样给出的材料具有由Malvern 3600E 型粒度分析仪测定的 7 . 2 μ m 的颗粒尺寸。这种材料被稀释到具有 1 . 5 % 的固体，并如实施例 1 中描述的那样给其充以 5 4 m g / g 的Basic Barium Petronate®。如在实施例 2 中描述的那样，通过给一光聚合物静电复印底翻正片调色来评价该显影剂，并用在那个实施例中描述的方法。结果在下面的表 3 中列出：

表 3

<u>电导 (pmho)</u>	<u>纸</u>	<u>密度</u>	<u>解像力¹</u>	<u>转移效率</u>
10	Solitaire	1.32	3-97	好

1. 用 1 5 0 条线的屏, 半色调点数的范围。

实施例 4

在一螺滞混合器中制备一预制的固体混合物, 其组成如下: 7 3 pph 聚苯乙烯, 重均分子量为 2 5 0, 0 0 0, Aldrich, Milwaukee, WI, 12.5 pph 的品红颜料 R6713 (Mobay), 1 2 . 5 p p h 的品红颜料 R 6700 (M o b a y), 和 2.0pph 的硬脂酸铝 (Witco 132), 并按实施例 1 中的方法来加工, 只有下列不同: 采用一极性液体, Aromatic[®] 150, Exxon 公司, 来代替 Isopar[®] -L 加入到进入挤压机的原料中, 加入到磨中, 冲稀到含 1 0 % 的固体以便冷研磨。三次通过冷研磨机后得到的调色剂, 其整个研磨停留时间为 3 4 分钟, 具有的颗粒尺寸为 4 . 3 μ m, 这是由一台 Malvern 3600E 型粒度分析仪测定的。

实施例 5

在一螺带混合器中制备一种预制的固体混合物, 其组成如下: 7 3 p p h 的乙烯 (9 1 %) / 甲基丙烯酸 (9 %), 在 1 9 5 $^{\circ}$ C 时的熔体指数为 5 0 0, 酸号为 5 4, 1 2 . 5 p p h 的品红颜料 R 6 7 1 3 (Mobay), 1 2 . 5 p p h 的品红颗粒 R 6 7 0 0 (Mobay), 和 2 . 0 p p h 的硬脂酸铝 (Witco 132), 并按实施例 1 中描述的那样来加工, 只有以下的区别: 挤压机的区域温度是 7 0 $^{\circ}$ C, 1 1 0 $^{\circ}$ C 和 1 0 5 $^{\circ}$ C, 传送区的温度是 9 5 $^{\circ}$ C 和 1 1 0 $^{\circ}$ C, 在挤压模处的熔体

温度是 115 °C，所有的压出物被通过磨机，以进行相转变步骤，这导致滞留时间约为 2 分钟，排放物的温度为 20 °C 至 25 °C。无任何的冷研磨，得到的Malvern 3600E型粒度分析仪测定的平均颗粒尺寸为 4 至 9 μm，这可与当使用如实施例 1 中描述的那样乙烯（89 %）/甲基丙烯酸（11 %）时的约 30 μm 相比较。调色剂在Premier超级磨（实施例 1）中被冷研磨，导致的平均颗粒尺寸为 4.3 μm，这是由Malvern 3600E 型粒度分析仪测定的，其中在Premier超级磨中的滞留时间为 124 分钟。

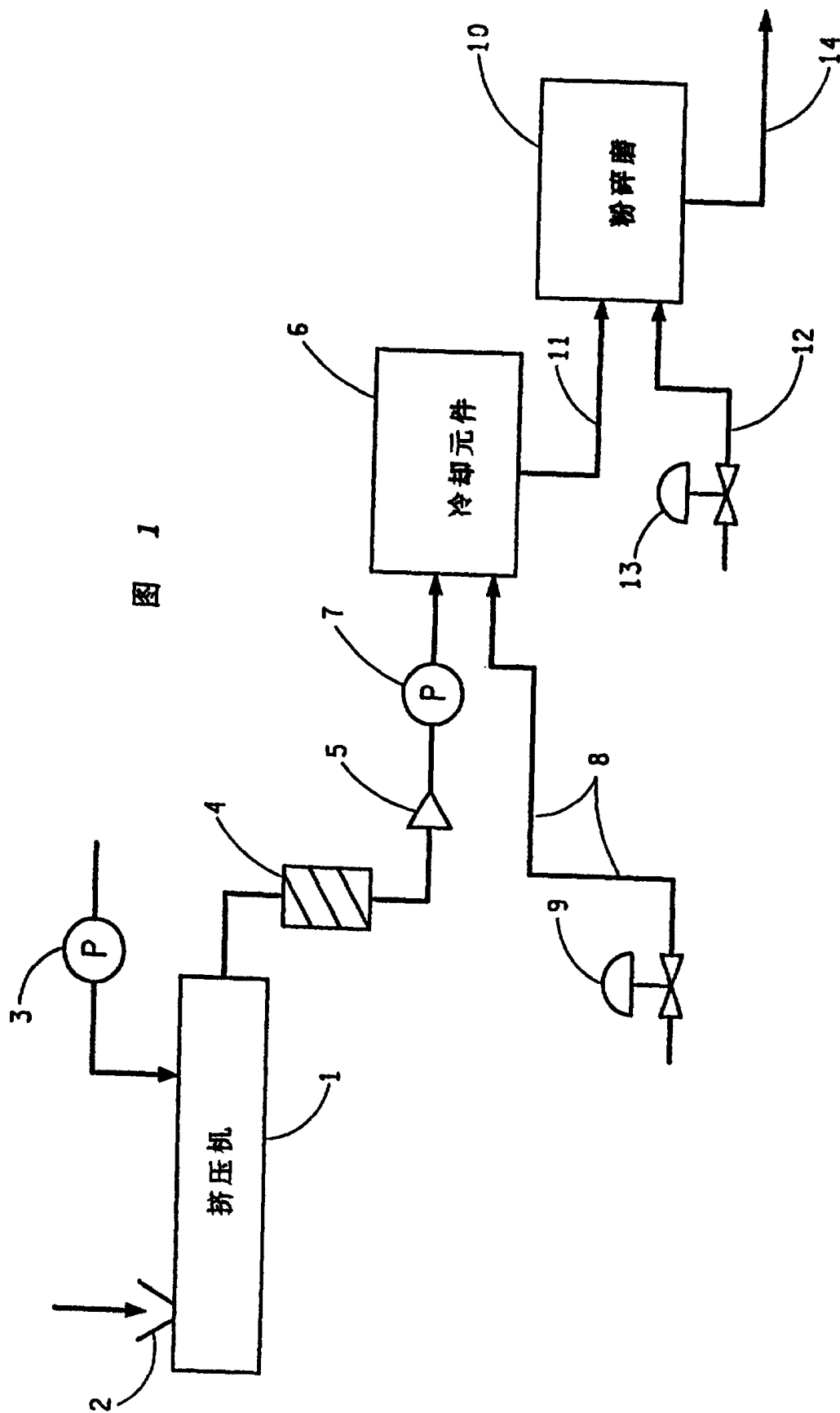


图 1