

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G03G 9/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98117847.2

[43]公开日 1999 年 3 月 3 日

[11]公开号 CN 1209571A

[22]申请日 98.7.30 [21]申请号 98117847.2

[30]优先权

[32]97.7.31 [33]DE [31]19732995.0

[71]申请人 科莱恩有限公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 E·密彻尔 R·保尔

H-T·马硕德特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 作为电荷控制剂的聚电解质间的配合物的
用途

[57]摘要

聚电解质间配合物(IPECs)用作电子照相色调剂和显影剂中的、摩擦电 或动电喷涂粉末或粉状涂料和驻极体材料中的电荷控制剂和充电改良剂。

权 利 要 求 书

1、聚电解质间的配合物的用途，用作电子照相色调剂和显影剂中的、摩擦电或动电喷涂粉末和粉状涂料中的、和驻极体材料中的电荷控制剂和充电改良剂。

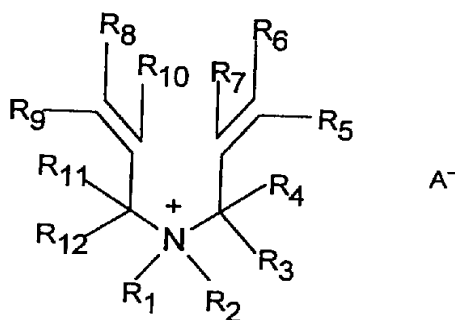
2、根据权利要求1的用途，其中的聚电解质间的配合物基本上由一种或多种形成聚阴离子的化合物和一种或多种形成聚阳离子的化合物组成。

3、根据权利要求2的用途，其中在聚电解质间的配合物中，聚合阳离子与聚合阴离子基团之间的摩尔比是 0.9: 1.1 至 1.1: 0.9。

4、根据权利要求2或3的用途，其中形成聚阴离子的化合物是聚（苯乙烯磺酸）、聚（丙烯酸）、聚（甲基丙烯酸）、聚（马来酸）、聚（衣康酸）、硫酸化聚（乙烯醇）、聚（乙烯基磺酸）、聚（丙烯酸共马来酸）、聚（苯乙烯磺酸共马来酸）、聚（乙烯-共-丙烯酸）、聚（磷酸）、聚（硅酸）、水辉石、膨润土、藻酸、果胶酸，卡拉胶、黄原胶、阿拉伯树胶、硫酸葡聚糖、羧甲基葡聚糖、羧甲基纤维素、硫酸纤维素、黄原酸纤维素、硫酸淀粉和磷酸淀粉、磺化油、刺梧桐树胶；聚半乳糖醛酸、聚葡萄糖醛酸、聚古洛糖醛酸、聚甘露糖醛酸、硫酸软骨素、肝素、硫酸乙酰肝素、透明质酸、硫酸皮肤素、硫酸角质素；聚-（L）-谷氨酸，聚-（L）-天冬氨酸、酸性明胶（A-明胶）；淀粉-、直链淀粉-、支链淀粉-、纤维素-、瓜尔豆-、阿拉伯树胶-、刺梧桐树胶-、瓜尔胶-、普鲁兰-、黄原胶-、葡聚糖-、Curdlan-、Gellan-、卡如宾-、琼脂糖-、几丁质-和脱乙酰壳多糖-衍生物，这些衍生物具有下述官能基：羧甲基、羧乙基、羧丙基、2-羧基乙烯基、2-羟基-3-羧丙基、1,3-二羧基异丙基、磺甲基、2-磺基乙基、3-磺基丙基、4-磺基丁基、5-磺基戊基、2-羟基-3-磺基丙基，2、2-二磺基乙基、2-羧基-2-磺基乙基、马来酸酯、琥珀酸酯、邻苯二甲酸酯、戊二酸酯、芳香族和脂肪族二羧酸酯、黄原酸酯、硫酸酯、磷酸酯、2,3-

二羧基、N，N-二（磷酸根合甲基）氨基乙基和N-烷基-N-磷酸根合甲基氨基乙基。

5、根据权利要求2-4中任一权利要求所述的用途，其中形成聚阳离子的化合物选自：聚（亚烷基亚胺）；聚-（4-乙烯基吡啶）；聚（乙烯基胺）；聚-（2-乙烯基吡啶），聚（2-甲基-5-乙烯基吡啶）、聚（4-乙烯基-N-C₁-C₁₈-烷基吡啶鎓盐）、聚（2-乙烯基-N-C₁-C₁₈-烷基吡啶鎓盐）、聚烯丙胺、氨基乙酰化聚乙烯醇；通过均聚合式（1）的单体而获得的聚合铵盐

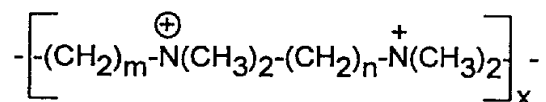


其中基团 R₁ 至 R₁₂ 相互独立地是氢原子、羟基、伯、仲或叔氨基、氟基或硝基或直链或支链、饱和或不饱和 C₁-C₁₈-烷基或 C₁-C₁₈-烷氧基，且 A⁻ 是阴离子；通过式（1）的单体与二氧化硫共聚合获得的聚砜二烷基铵盐；聚-（L）-赖氨酸、聚-（L）-精氨酸、聚（鸟氨酸）、碱性明胶（B-明胶），脱乙酰壳多糖；不同程度乙酰化的脱乙酰壳多糖；淀粉-、直链淀粉-、支链淀粉-、纤维素-、瓜尔豆-、阿拉伯树胶-、刺梧桐树胶-、瓜尔胶-、葡聚糖-、普鲁兰-、黄原胶-、Curdlan-、Gellan-、卡如宾-、琼酯糖-，几丁质-和脱乙酰壳多糖-衍生物，这些衍生物具有下述官能基团：

2-氨基乙基、3-氨基丙基、2-二甲基氨基乙基、2-二乙基氨基乙基、2-二异丙基氨基乙基、2-二丁基氨基乙基、3-二乙基氨基-2-羟基丙基、N-乙基-N-甲基氨基乙基、2-二乙基己基氨基乙基、2-羟基-2-二乙基氨基乙基、2-羟基-3-三甲基铵丙基、2-羟基-3-三甲铵丙基、3-

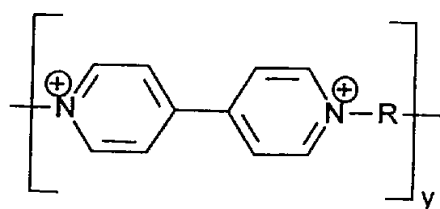
三甲铵丙基、2-羟基-3-吡啶鎓丙基和 S,S-二烷基硫鎓烷基;

如下式的 n,m-紫罗烯



其中 n,m=1 至 20, x=3 至 1000;

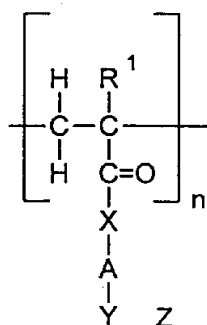
聚苯胺; 聚吡咯; 如下式的 poly(viologens)



其中 R=烷基、芳基, 且 y=3 至 1000

且还有基于哌嗪的聚(酰氨基胺)。

6、根据权利要求 1 至 5 至少一个权利要求所述的用途, 其中的聚电解质间配合物包含如下式的阴离子和/或阳离子的聚合化合物



其中 n=5 至 5×10^5

$\text{R}^1=\text{H}$ 或 CH_3 ;

$\text{X}=\text{O}$ 或 NH ;

A=支链或直链亚烷基 (C_1 至 C_{18}) 或亚芳基,

优选亚苯基或亚萘基;

$\text{Y}=\text{NR}_2^{\oplus}$, $\text{N}^{\oplus}\text{R}_3$, 其中 $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷基}$; $\text{SO}_3^{\ominus}$, $\text{COO}^{\ominus}$, 磷酸根;

$N^+R^3_2-A-COO^-$, $N^+R^3_2-A-SO_3^-$, $N^+R^3_2-A-PO(OH)O^-$

其中 $R^3=C_1-C_8$ -烷基;

Z =阴离子, 优选卤离子、甲基硫酸根、硫酸根、磷酸根; 或阳离子, 优选金属阳离子例如 Na^+ 或 K^+ , 或季铵化合物;

7、根据权利要求 1-6 中至少一个权利要求所述的用途, 其中的聚电解质间配合物基本上由选自聚(苯乙烯磺酸)、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯基磺酸)、聚(丙烯酸共马来酸)、聚磷酸、水辉石、聚(苯乙烯磺酸共马来酸)、阿拉伯树胶、羧甲基纤维素、黄原胶、卡拉胶和硫酸葡聚糖的一种形成聚阴离子化合物和选自聚(二烯丙基二甲基铵)、脱乙酰壳多糖、二乙基氨基乙基葡聚糖和聚(乙烯亚胺)的一种形成聚阳离子化合物所构成。

8、根据权利要求 1 至 7 中一个或多个权利要求所述的用途: 其中分别加入进色调剂、显影剂、涂料、粉状涂料或驻极体材料的粘合剂中的聚电解质间配合物的浓度, 基于总的混合物是 0.01 至 50%wt, 优选 0.5 至 20%wt。

9、一种电子照相色调剂、粉末或粉状涂料, 包含有苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯酸酯、聚氨酯、丙烯酸、聚酯或环氧树脂或后两者的组合物, 以及各种情况下基于电子照相色调剂、粉末或粉状涂料的总重量, 0.01 至 50%wt, 优选 0.5 至 20%wt 的至少一种根据权利要求 1 至 7 中一项的聚电解质间配合物。

作为电荷控制剂的聚电解质间的配合物的用途

本发明涉及用于电子照相记录方法的色调剂和显影剂中的，用于表面涂覆的粉末和粉状涂料中的，驻极体材料，特别是驻极体纤维中的，和分离方法中的电荷控制剂的技术领域。

在电子照相记录方法中，电荷潜像产生于光电导体上，通过利用带静电色调剂使得电荷潜像显影，将其传输至例如纸、纺织品、箔或塑料上，并通过例如施压、照射、加热或溶剂作用的方式定影。一般的色调剂是一或二组份粉状色调剂（也称作一或二组份显影剂）；也使用专门的色调剂，例如，磁性色调剂、液体色调剂或聚合色调剂。聚合色调剂指的是通过例如悬浮聚合反应（缩聚反应）或通过乳液聚合反应形成的那些色调剂，这使得色调剂中的颗粒性质得到了改善。

也指的是基本上在非水性分散体中产生的那些色调剂。

色调剂质量的一种衡量标志是充电率 q/m （每单位质量的电荷）。除了静电起电的正负号和量，原则上确定质量的标准是所需的电荷量的快速达到和超过延长激活期的这种电荷的稳定性。除此之外，色调剂对气候影响例如温度和湿度的惰性，对其稳定性来说是另一个重要标准。

根据方法和设备的类型，可带正电的色调剂和可带负电的色调剂均用于复印机和激光打印机。

为了获得能正性充电或负性充电的电子照相色调剂或显影剂，一般加入电荷控制剂。因为色调剂粘合剂的充电一般非常依赖于激活期，电荷控制剂的作用是，一方面设置色调剂充电的正负号和电量，另一方面抵消色调剂粘合剂的充电漂移并提供色调剂充电的稳定性。

在长期使用的情况下，电荷控制剂不能防止色调剂或显影剂出现高的电荷漂移（老化），甚至于导致色调剂或显影剂发生电荷逆换，因此不适于实际应用。

对于黑色色调剂可以使用黑色、蓝色或深色的电荷控制剂，对于彩色色调剂由于色彩因素要求电荷控制剂不具有固有的色彩。

在全色彩色调剂的情况下，除了精确确定色彩方面的需要外，对于三种色调剂黄色、蓝绿色和品红色的摩擦电性质，这三种色调剂也必须互相精确搭配，因为它们是以连续的方式在同一设备中被传输的。

已知一些着色剂可以持续影响色调剂的摩擦充电。因为不同的着色剂摩擦电作用，以及由此产生对色调剂的可带电性有时造成非常明显的影响，不可能简单地将着色剂加入首先获得的色调剂的基本配方中。相反，对于各种着色剂必需建立专门的配方，使其中所需电荷控制剂的性质和数量特别适应。

由于这个过程非常复杂艰巨，需要能够对不同的着色剂的不同的摩擦电性质进行补偿并提供色调剂所需充电性的高效、无色电荷控制剂。以这种方式，基于首先获得的色调剂基本配方，具有不同摩擦带电性的着色剂可以用于所需的（黄色、蓝绿色、品红色和如果需要的黑色）使用一种且是同一种电荷控制剂的多种色调剂中。

另一个重要的实际需要是该电荷控制剂应具有高度的热稳定性和良好的分散性。当使用捏合设备或挤压机时，电荷控制剂掺入色调剂树脂时的温度一般在 100℃ 和 200℃ 之间，在 200℃ 的热稳定性是非常优选的。对于在相当长的时间内（约 30 分钟）和多种粘合剂系统中，确保热稳定性也是重要的。这是有意义的，因为基体效应一再发生，导致在色调剂树脂中的电荷控制剂过早地分解，使得色调剂树脂变成暗黄色或暗褐色，且电荷控制作用全部或部分丧失。一般色调剂粘合剂是聚合、加聚和缩聚树脂，例如苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯酸酯、聚酯和苯酚-环氧树脂，以及环烯共聚物，它们可以是单独的或混合的，也可以包括另外的组份例如着色剂，例如染料和颜料、蜡或助流剂，或可以具有随后加入的组份，例如高分散硅石。

如果电荷控制剂具有最小的似蜡性，没有粘性，且熔点或软化点 $>150^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $>200^{\circ}\text{C}$ ，对于良好的分散性是很有好处的。在向色调剂制品中计量加入电荷控制剂的过程中，粘性常常造成问题，且在分散

过程中，低熔点或低软化点可导致难以实现均匀分布，因为在载体物料中物料以滴状聚结。

除了用于电子照相色调剂和显影剂，电荷控制剂也可以用于改善粉末和涂料的静电充电，特别是在摩擦电或动电喷涂粉末涂料中，这些粉末涂料用于涂覆由例如金属、木材、塑料、玻璃、陶瓷、混凝土、纺织品、纸或橡胶制成的物品的表面。例如在涂覆物品是例如花园设施、野营设备、民用设备、汽车部件、冰箱和架子，以及用于涂覆复杂形状的工件时，使用粉末涂料技术。粉末涂料，或粉末一般通过下述两者之一的方法接受其静电电荷：

在电晕方法中，粉末涂料或粉末被引导通过一带电电晕器，在该过程中带电；在摩擦电或动电方法中，利用摩擦带电原理。

在喷涂设备中，粉末涂料或粉末接受与与其摩擦物体的电荷相反的静电电荷，该与其摩擦物体一般是由例如聚四氟乙烯制得的软管或喷射线。

也可以将该两种方法结合。一般使用的粉状涂料树脂是环氧树脂、含羧基和羟基聚酯树脂，聚氨酯树脂和丙烯酸树脂，同时伴有常用硬化剂。也可以使用混合的树脂。例如，环氧树脂经常与含羧基和羟基聚酯树脂结合使用。

对于环氧树脂一般的硬化剂成份的例子是酸酐、咪唑和双氰胺和其衍生物。对于含羟基聚酯树脂的一般的硬化剂组份的例子是酸酐、封闭的异氰酸酯、双酰基氨基甲酸乙酯、酚醛树脂和蜜胺树脂。对于含羧基聚酯树脂、一般的硬化剂组份是例如三缩水甘油基异氰脲酸酯或环氧树脂。用于丙烯酸树脂的一般硬化剂组份是例如噁唑啉、异氰酸酯，三缩水甘油基异氰脲酸酯或二羧酸。

在上述所有的用聚酯树脂、特别是含羧基聚酯或用所谓的混合粉末，也称作杂化粉末制备的摩擦电或动电喷涂粉末和粉状涂料中可以发现带电不充足的缺点。混合粉末是指其树脂基体包括环氧树脂和含羧基聚酯树脂的组合物的粉状涂料。混合粉末构成在实践中最常用的粉末涂料的基础。上述粉末和粉末涂料不充足地带电导致不充分的附着率和要

涂覆的工件上的喷射粉末不充分。术语“喷射粉末”是附着在要涂覆的工件上的粉末或粉状涂料的附着程度的一种度量，包括其背面、空隙、裂缝和特别是其内边和内部角落。

另外已经发现电荷控制剂能够显著改善驻极体材料，特别是驻极体纤维（DE-A-4321289）的充电性和充电稳定性。迄今为止，驻极体纤维主要在有关非常细的灰尘过滤问题上有论述，所述的过滤材料在纤维组成材料和静电电荷作用于该纤维的方式方面都是不同的。一般驻极体材料是基于聚烯烃、卤化聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯或含氟聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯和全氟化乙烯和全氟化丙烯或者基于聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酮、基于聚亚芳基硫，特别是聚苯硫、基于聚缩醛、纤维素酯、聚亚烷基对苯二甲酸酯和其混合物。驻极体材料，特别是驻极体纤维，可以用于例如过滤（非常细的）灰尘。驻极体材料可以以多种方式接受电荷，例如通过电晕或摩擦带电。

另外还知道电荷控制剂可以用于静电分离方法中，特别是用于聚合物的分离方法中。例如 Y. Higashiyama 等人（静电学杂志(J. Electrostatics) 30(1993). 203-212 页）描述了使用外用电荷控制剂四苯基硼酸三甲基苯基铵来如何为了再循环而将聚合物彼此分离的例子。没有电荷控制剂的情况下，低密度聚乙烯（LDPE）和高密度聚乙烯（HDPE）的摩擦带电性质极为相似。加入了电荷控制剂之后，LDPE 带高正电，而 HDPE 带高负电，且该物料因此可以容易地分离。除了外用电荷控制剂以外，也可以设想原则上将它们结合入进聚合物中是为了例如在摩擦电压数量级内转移聚合物的位置以获得相应的分离效果。以这种方式也同样可以分离其它聚合物，例如聚丙烯（PP）和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和/或聚氯乙烯（PVC）之间。

例如如果用能改善基底-特殊静电带电(substrate-specific electrostatic charging)的添加剂，预先进行表面处理（表面调节），在具有特别良好的选择性情况下，矿物盐也可以同样被分离(A. Singewald L. Ernst, 物理化学期刊, 新进展 (Zeitschrift fuer Physikal Chem.,

Neue Folge), Vol. 124,(1981)pp.223-248)。

电荷控制剂还可以用作用于喷墨打印机的油墨的供导电剂 (ECPAs) (JP05163449-A)。

从大量的参考文献可以了解电荷控制剂。但是,迄今已知的电荷控制剂具有许多缺点,严重限制了其在实践中的应用,或者甚至于,在一些情况下不能使用;这些缺点的例子是固有的颜色,对热或光不稳定,在色调剂粘合剂中的低稳定性,涉及所需电荷正负性(正性或负性充电)、电荷量或电荷恒定性和分散性等活性不够。

因此,本发明的目的是找到改善了的,特别有效的,无色电荷控制剂。意图是该化合物不仅能实现充电快速和恒定,而且具有对热的高稳定性。而且,在实践中使用的各种色调剂粘合剂,例如聚酯、聚苯乙烯-丙烯酸酯或聚苯乙烯-丁二烯/环氧树脂还有环烯共聚物的情况下,这些化合物应容易分散而不分解。另外,这些化合物应是对环境无害且无毒,即无毒的和没有重金属的。而且,它们的作用与树脂/载体的组合无关以便于开拓宽的应用领域。在常用的粉状涂料粘合剂和驻极体材料,例如聚酯(PES),环氧、 PES-环氧杂化物、聚氨酯、丙烯酸体系和聚丙烯的情况下,它们应同样容易分散且没有降解,且不会导致树脂的任何变色。

现在令人惊讶地发现聚电解质间配合物(inter-polyelectrolyte complexes)(简称为 IPECs),经常简称为聚电解质配合物,拥有良好的电荷控制性和高度的热稳定性。而且这些化合物优选地没有固有的色彩,且在常用色调剂、粉状涂料和驻极体粘合剂中,具有良好的分散性。

所谓 IPECs 是指通过本质上的离子相互作用结合的化合物(类盐化合物),由阴离子大分子(聚阴离子)和阳离子大分子(聚阳离子)组成。它们可以被分成化学计量和非化学计量的聚电解质配合物。在聚合物盐的形成中,前者所含的阳离子基和阴离子基之间摩尔比是 0.9: 1.1 至 1.1: 0.9,例如近似 1: 1,而在非化学计量的聚电解质配合物中,只有一些一种聚电解质组份的离子基被第二种组份带相反电荷基所饱和;剩余的被小分子量离子,例如金属阳离子或无机阴离子所中和,当

加入已有的第一种聚合物组份（主体聚电解质）的溶液中的第二种组份（客体聚电解质）的量是亚化学计量时，即在主体大分子上的一些离子基仍被小分子量抗衡离子中和的条件下，形成了非化学计量的 IPECs。这样的 IPECs 是水溶的，特别是当所加的第二种组份比第一种已有的组份的聚合反应程度低得多，且因此这样的第二种组份的大分子仅能够饱和，在电荷方面，其它组份的聚合物链的部分时。

IPECs 本身是公知的，且被公开于例如 V.A.Kabanov “用于生物工程和细胞转化的可溶性聚电解质间配合物的基本特性”（“Basic Properties of Soluble Interpolyelectrolyte Complexes Applied to Bioengineering and Cell Transformations”），公开于：“化学和生物学中的大分子配合物”（“Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology”），由 P. Dubin, J. Bock, R.M.Davies, D.N.Schulz and C. Thies 编辑, Springer Verlag, Berlin 1994; pp. 152ff; B. Philipp 等人，“聚电解质配合物的形成、结构及应用可能性”化学期刊(“Polyelektrolyt-Komplexe-Bildungsweise, Struktur und Anwendungsmoeglichkeiten” Zeitschrift fuer Chemie), (22) 1982, Volume 1,1-13 页。

IPECs 被用作例如蛋白载体、合成病毒、用于提纯或分离蛋白，用作膜材料、用于通过复合方法影响酶活性、和通过复合凝聚的方式包封活性物质。

本发明提供聚电解质间配合物在电子照相色调剂和显影剂、在摩擦电或动电可喷粉末和粉状涂料以及在驻极体材料中作为电荷控制剂和充电改进剂的用途。

对于本发明的目的，化学计量和非化学计量聚电解质配合物均可以使用。在非化学计量的配合物的情况下，如果基于 IPEC 的总电荷量，较长链的主体聚电解质的过量为至少 20% 则是优选的。

根据本发明使用的 IPEC，可以根据上述涉及的文献提供的信息进行制备。例如可以通过混合稀释-例如 0.01 至 1 摩尔的多元碱和多元酸的水溶液，或通过混合稀释的具有低分子量抗衡离子和/或具有游离多元碱的多元酸和多元碱的盐的水溶液，或通过向带相反电荷大离子上加

成作为低分子量抗衡离子的离子单体且接着将该单体进行自由基（基体）聚合反应，来制备 IPECs 的。如果聚阳离子和聚阴离子组份可以悬浮于或溶于水性介质中，则是优选的。例如，通过从水性介质中沉淀，通过喷雾干燥或通过蒸发浓缩优选通过沉淀，IPEC 被离析。

在含氨基聚合物的情况下，可能需要酸化该介质以制备聚阳离子，例如在脱乙酰壳多糖的情况下。在含羧基或磺基聚合物的情况下，可能需要碱化该介质以制备聚阴离子。根据本发明使用的 IPECs 可以实质由合成的和/或天然的聚阴离子和合成和/或天然的聚阳离子组成。该聚阴离子或聚阳离子也可以是天然物质的衍生物。

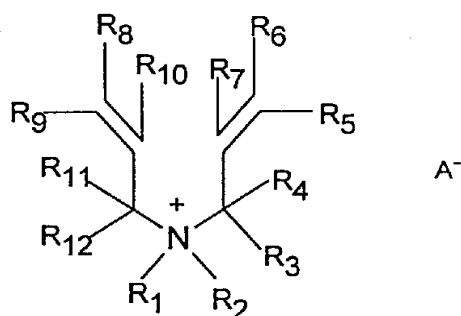
形成聚阴离子化合物的例子是聚（苯乙烯磺酸）、聚（丙烯酸）、聚（甲基丙烯酸）、聚（马来酸）、聚（衣康酸）、聚（硫酸乙烯基酯）、聚（乙烯基磺酸）、聚（磷酸乙烯基酯）、聚（丙烯酸共马来酸）、聚（苯乙烯磺酸共马来酸）、聚（乙烯-共-丙烯酸）、聚（磷酸）、聚（硅酸）、水辉石、膨润土、藻酸、果胶酸、K、 λ 和 i-卡拉胶(Kappa-, lambda, iota-carrageenans)、黄原胶(Xanthan)、阿拉伯树胶、硫酸葡聚糖、羧甲基葡聚糖、羧甲基纤维素、硫酸纤维素、黄原酸纤维素、硫酸淀粉和磷酸淀粉、木素磺酸盐、刺梧桐树胶；聚半乳糖醛酸、聚葡萄糖醛酸、聚古洛糖醛酸(Polyguluronosaeure)、聚甘露糖醛酸和其共聚物；硫酸软骨素、肝素、硫酸乙酰肝素、透明质酸、硫酸皮肤素、硫酸角质素；聚-(L)-谷氨酸，聚-(L)-天冬氨酸，酸性明胶（A-明胶）；淀粉-，直链淀粉-、支链淀粉-、纤维素-、瓜尔豆(Guaran)-、阿拉伯树胶-、刺梧桐树胶-、瓜尔胶-、普鲁兰(Pullulan)、黄原胶-、葡聚糖-、Curdlan-、Gellan-、卡如宾(Carubin)-、琼脂糖-、几丁质-和脱乙酰壳多糖-衍生物，这些衍生物以不同程度的取代具有下述官能基：

羧甲基和羧乙基、羧丙基、2-羧乙烯基、2-羟基-3-羧丙基、1、3-二羧异丙基、磺基甲基、2-磺基乙基、3-磺基丙基、4-磺基丁基、5-磺基戊基、2-羟基-3-磺基丙基、2，2-二磺基乙基、2-羧基-2-磺基乙基、马来酸酯、琥珀酸酯、邻苯二甲酸酯、戊二酸酯、芳香族和脂肪族

二羧酸酯、黄原酸酯、硫酸酯、磷酸酯、2, 3-二羧基, N, N-二(磷酸根合甲基(phosphatomethyl))氨基乙基, N-烷基-N-磷酸根合甲基氨基乙基。这些衍生物还可以不同取代程度包括非离子官能基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟基乙基, 2-羟基丙基和2-羟基丁基, 以及具有脂肪羧酸 (C_2 至 C_{18}) 的酯。

形成聚阴离子的化合物的分子量可以在非常宽的区间变化, 例如从 $M_w=1000\text{g/mol}$ 至 $M_w=100000000\text{g/mol}$ 。

形成聚阳离子的化合物的例子是聚(亚烷基亚胺)、尤其是聚(乙烯亚胺)、聚-(4-乙烯基吡啶), 聚-(2-乙烯基吡啶), 聚(2-甲基-5-乙烯基吡啶), 聚(4-乙烯基-N- C_1 - C_{18} -烷基吡啶鎓盐)、聚(2-乙烯基-N- C_1 - C_{18} -烷基吡啶鎓盐)、聚烯丙胺、聚乙烯基胺, 氨基乙酰化聚乙烯醇; 公开于 US-A 5401809 的聚合铵盐, 通过均聚合式 (1) 的单体而获得



其中基团 R_1 至 R_{12} 相互独立地是氢原子、羟基、伯、仲或叔氨基、氰基或硝基或直链或支链、饱和或不饱和 C_1 - C_{18} -烷基或 C_1 - C_{18} -烷氧基, 且 A^- 是阴离子;

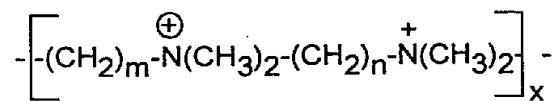
公开于美国专利 US-A-5500323 的聚砷二烷基铵盐, 通过式 (1) 的上述二烷基铵组份的盐与二氧化硫共聚合获得;

聚-(L)-赖氨酸、聚-(L)-精氨酸、聚(鸟氨酸)、碱性明胶 (B-明胶)、脱乙酰壳多糖; 不同程度乙酰化的脱乙酰壳多糖; 淀粉、直链淀粉、支链淀粉、纤维素、瓜尔豆、阿拉伯树胶、刺梧桐树胶、瓜尔胶、葡聚糖、普鲁兰、黄原胶、Curdlan、Gellan、卡如宾、琼脂

糖、几丁质和脱乙酰壳多糖衍生物，这些物质以不同程度的取代具有下述官能基团：

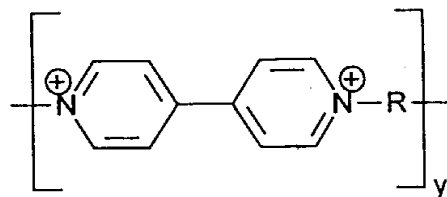
2-氨基乙基、3-氨基丙基、2-二甲基氨基乙基，2-二乙基氨基乙基，2-二异丙基氨基乙基，2-二丁基氨基乙基，3-二乙基氨基-2-羟基丙基，N-乙基-N-甲基氨基乙基、N-乙基-N-甲基氨基丙基，2-二乙基己基氨基乙基、2-羟基-2-二乙基氨基乙基、2-羟基-3-三甲铵丙基，2-羟基-3-三乙铵丙基，3-三甲铵丙基、2-羟基-3-吡啶鎓丙基和 S.S-二烷基硫鎓(thionium)烷基；这些衍生物还可以不同程度取代包含非离子官能基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、2-羟基甲基，2-羟基丙基和 2-羟基丁基，以及具有脂肪酸（C₂ 至 C₁₈）的酯；

此外还有下式的 n,m-紫罗烯



其中 n,m=1 至 20，x=3 至 1000；

聚苯胺；聚吡咯；如下式的 poly(viologens)

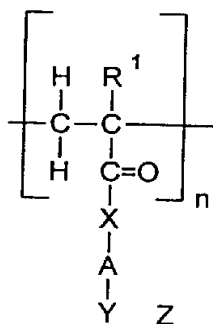


其中 R=烷基、芳基，且 y=3 至 1000

且还有基于哌嗪的聚（酰氨基胺）。

形成聚阳离子的化合物的分子量可以在非常宽的区间变化、例如从 M_w=500g/mol 至 10⁸g/mol。

聚电解质（阴离子和阳离子）的另外的例子是下式的化合物



其中 $n=5$ 至 5×10^5 ;

$\text{R}^1=\text{H}$ 或 CH_3 ;

$\text{X}=\text{O}$ 或 NH ;

$\text{A}=\text{支链或直链亚烷基} (\text{C}_1 \text{ 至 } \text{C}_{18})$ 或亚芳基例如亚苯基或亚萘基;

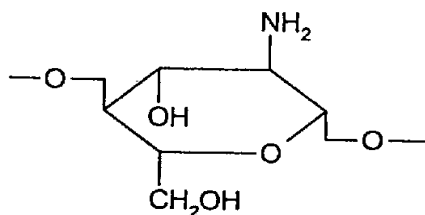
$\text{Y}=\text{NR}^2_2, \text{N}^\oplus\text{R}^2_3$, 其中 $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷基}$; $\text{SO}_3^\ominus, \text{COO}^\ominus$, 磷酸根;
 $\text{N}^\ominus\text{R}^3_2\text{-A-COO}^\ominus, \text{N}^\ominus\text{R}^3_2\text{-A-SO}_3^\ominus, \text{N}^\ominus\text{R}^3_2\text{-A-PO(OH)O}^\ominus$

其中 $\text{R}^3=\text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷基}$;

$\text{Z}=\text{阴离子例如卤离子, 甲基硫酸根、硫酸根、磷酸根: 或阳离子例如金属阳离子例如 } \text{Na}^+ \text{ 或 } \text{K}^+, \text{ 或季铵化合物};$

且还有由上述化合物单体和下述单体之一以不同的组成组成的共聚物, 这些单体是: 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) 酯, 甲基丙烯酸烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) 酯、丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、氯乙烯、丙烯、马来酸酐、马来酸单烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) 或二烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) 酯、烷基 ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) 乙烯基醚、乙烯基醇、乙酸乙烯基酯, 乙烯基咪唑, N-乙烯基-2-己内酰胺, N-乙烯基吡咯烷酮、一或二烷基化 ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$) N-乙烯基吡咯烷酮。

特别优选的是脱乙酰壳多糖, 它通常是通过用浓氢氧化钠溶液处理几丁质, 依靠 N-乙酰基键的解离而形成的。具有游离的氨基的脱乙酰壳多糖不溶于水。通过与酸生成盐, 形成的脱乙酰壳多糖盐是水溶的阳离子聚电解质。



脱乙酰壳多糖单元

可根据本发明使用的 IPECs 精确地与具体的树脂/色调剂系统匹配。此外用于本发明的化合物是无色的和自由流动的，且拥有高的和特别恒定的电荷控制性，良好的热稳定性和良好的分散性。这些化合物的另一个技术优点是它们对各种粘合剂系统呈惰性，且因此可以广泛地被使用。

分散指的是一种物质在另一种物质中的分布，即在本发明的范围内，指在色调剂粘合剂，粉状涂料粘合剂或驻极体材料中的电荷控制剂的分布。

已知最粗糙形式的结晶物质作为聚结体存在。为了在粘合剂中获得均匀的分布，这些聚结体必须通过分散操作分裂成更小的聚结体，或者理想地分裂成基本颗粒。分散后存在于粘合剂中的电荷控制剂微粒应小于 $1\ \mu\text{m}$ ，优选小于 $0.5\ \mu\text{m}$ ，具有窄的粒径分布是优选的。

对于粒径，由 d_{50} 值表示，根据物料存在最佳的活性范围。例如，粗颗粒（ $\sim 1\text{mm}$ ）在某种情况下根本不可分散，或者仅能非常耗时耗能地加以分散，而在亚微米范围内非常细的颗粒的安全危险性，例如粉尘爆炸的可能性增大了。

通过合成和/或后处理调节和改善粒径和结构。所需的性质常常是只通过经控制的后处理，例如研磨和/或干燥实现的。多种研磨技术适合于这一目的。优选的技术例子是喷气磨、切割磨、锤磨、珠磨机 and 冲击研磨机。

本发明涉及的粘合剂系统一般是疏水物料。电荷控制剂中的高水分含量要么阻碍湿润，否则就是促进分散（冲洗(Flushen)）。因此对于特殊的物料有特殊的可行的水份含量。

本发明的化合物具有下述化学/物理性质：

水份含量，由 Karl-Fischer 方法确定，在 0.1% 至 30% 之间，优选 1 至 25% 之间，且特别优选 1 至 20%，对水分来说它可以是吸收和/或结合的形式，且通过加热至高达 $200\ ^\circ\text{C}$ 和减压低至 10^{-8}torr ，或通过加水调节其比例。

粒径，由光学显微镜测定的方法或通过激光散射确定，由 d_{50} 值表示，在 $0.01 \mu m$ 和 $1000 \mu m$ 之间，优选 0.1 至 $500 \mu m$ 之间，非常特别优选 0.5 至 $400 \mu m$ 之间。

如果研磨导致窄的粒径则是特别优选的。优选范围 $\Delta (d_{95}-d_{50})$ 小于 $500 \mu m$ ，特别优选小于 $200 \mu m$ 。

用于本发明的 IPECs 作为无色的、易分散的电荷控制剂特别适合于与着色剂结合的彩色色调剂。在此合适的着色剂是无机颜料、有机染料、有机彩色颜料，且也有白色素，例如 TiO_2 或 $BaSO_4$ ，珠光颜料和基于碳黑或氧化铁的黑颜料。

根据本发明使用的化合物，基于总的混合物以 0.01 至 $50\%wt$ ，优选 0.5 至 $20\%wt$ ，特别优选 0.1 至 $5.0\%wt$ 的浓度独自加入或互相结合加入相应的色调剂、显影剂、涂料、粉状涂料、驻极体材料或者待静电分离的聚合物的粘合剂中，所述的加入是通过挤压或捏合的方式进行的。在此，用于本发明的化合物可以干的和研磨的粉，分散体或溶液、压饼、母炼胶、制品、人工糊剂的形式，以水性或非水性溶液被施加于例如硅胶、 TiO_2 或 Al_2O_3 的合适的载体上的形式，或以其它的形式被加入。同样，用于本发明的化合物原则上也可以甚至于在制备相应粘合剂的过程中加入，即在其聚合作用、加成聚合作用或缩聚作用的过程中加入。

本发明还提供包含常规粘合剂（这些常规粘合剂例如是苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、丙烯酸酯、聚氨酯、丙烯酸、聚酯或环氧树脂或后两者的组合物）和各种情况下基于电子照相色调剂、粉末或粉状涂料的总重量的 0.01 至 $50\%wt$ ，优选 0.5 至 $20\%wt$ ，且特别优选 0.1 至 $5\%wt$ 的至少一种聚电解质间配合物的电子照相色调剂，粉末或粉状涂料。

在聚合物的静电分离的方法的情况下和特别是矿物（盐）静电分离的情况下，IPECs 也可以如上所述的量外用即施用于物料的表面，用以分离。

制备实施例

mol*数据涉及平均电荷单元, 即“单体单元”被认为是精确承载一个电荷的那些片断。百分比指重量百分比。

制备实施例 1

20g 的 25%浓度的聚(乙烯基磺酸)钠盐水溶液(0.038mol*, 平均摩尔质量约 100000g/mol)用 250ml 的去离子水在搅拌下稀释。接着, 在室温下同样在搅拌条件下, 于 100ml 去离子水中的 15.5g 的 40%浓度的聚(氯化二烯丙基二甲基铵)(0.038mol*, 平均摩尔质量约 70000g/mol)水溶液在 10 分钟内滴加进来。形成淡褐色沉淀物。该沉淀物搅拌 1 小时后, 过滤出来再用去离子水重复清洗, 且接着在 60 °C 和 100mbar 的条件下干燥 24 小时。

产量: 8.9g (理论值的 79%)

制备实施例 2

5g(0.012mol*)的二乙基氨基乙基葡聚糖(DEAE-葡聚糖)(DS=0.63, 平均摩尔质量约 500000g/mol)在室温下溶于 250ml 去离子水中。接着搅拌, 在 10 分钟内滴加 3.8g(0.012mol*)的羧甲基纤维素(DS=0.78, 平均摩尔质量约 400000g/mol)。得到的白色沉淀物搅拌 1 小时后, 过滤出来, 用 500ml 去离子水清洗, 且接着在 60 °C, 100mbar 条件下干燥 24 小时。

DTA: 204 °C (分解点)

元素分析: 计算值: 48.0%C, 7.0%H, 1.9%N, 43.1%O, 0%Na

实测值: 43.9%C, 7.1%H, 1.9%N, 46.4%O, 0.23%Na

制备实施例 3 (非化学计量 IPEC 的例子)

7.5g(0.047mol*)的脱乙酰壳多糖(平均摩尔质量约 400000g/mol)溶于 500ml 浓度为 1%的乙酸中, 且接着将 1000ml 去离子水加入该溶液。接着在室温下搅拌, 在 10 分钟内滴加溶于 100ml 去离子水的 4.4g(0.047mol*)的聚(丙烯酸)钠盐(平均摩尔质量约 30000g/mol)溶液。得到的白色沉淀物搅拌 1 小时, 且接着在 250μm 的筛上过滤出来, 清洗, 且接着在 60 °C 和 100mbar 条件下干燥 24 小时。脱乙酰壳多糖与聚(丙烯酸)的比值实测是近 1: 4。

制备实施例 4

5.0g(0.116mol*)的聚(乙烯亚胺)(平均摩尔质量约 750000g/mol)溶于 300ml 去离子水中,在室温下伴随着搅拌,加入 20ml 浓度为 90%的乙酸。接着,同样在搅拌下,在 10 分钟内滴加溶于 250ml 去离子水中的 21.1g(0.116mol*)的聚(苯乙烯磺酸)钠盐(平均摩尔质量约 70000g/mol)的溶液。在滴加结束时,将 200ml 去离子水加入进来,使得到的白色悬浮液稀释。该悬浮液接着搅拌 1 小时,且经过滤,将白色沉淀物用 500ml 的去离子水清洗,且接着在 60 ℃, 100mbar 条件下干燥 24 小时。

产量: 21.9g (理论值的 76%)

制备实施例 5-18:

以下制备实施例以上述制备实施例之一类似的方法进行,只是具有不同的比值。各成份的加入量总览于表 1。

表 1

实施例 序号	聚阴离子成份和其量	聚阳离子成份和其量	所类似的实 施例序号
5	聚(苯乙烯磺酸)钠盐 4.5g(0.041mol) DTA:313 ℃(分解点)	聚(DADMAC) 6.7g(0.041mol)	1
6	聚(丙烯酸)钠盐 5.0g(0.053mol)	聚(DADMAC) 8.6g(0.053mol)	1
7	聚(苯乙烯磺酸共马来酸 1:1)钠盐 10.0g(0.088mol)	聚(DADMAC) 4.4g(0.088mol)	2
8	聚(苯乙烯磺酸共马来酸 3:1)钠盐 5.0g(0.035mol)	聚(DADMAC) 5.7g(0.035mol)	1
9	阿拉伯树胶 10.0g(0.015mol)	聚(DADMAC) 2.4g(0.015mol)	2
10	羧甲基纤维素钠盐 (DS=0.78)10g(0.032mol)	聚(DADMAC) 5.2g(0.032mol)	1
11	聚(苯乙烯磺酸共马来酸 3:1)钠盐 4.4g(0.031mol)	脱乙酰壳多糖 5.0g(0.031mol)	3
12	阿拉伯树胶 8.5g(0.012mol)	DEAE-葡聚糖 (DS=0.63) 5.0g(0.012mol)	1
13	聚(苯乙烯磺酸-共马来酸 1:1)钠盐 3.6g(0.031mol)	脱乙酰壳多糖 5g(0.031mol)	3
14	黄原胶 10.9g(0.016mol)	脱乙酰壳多糖 2.5g(0.016mol)	3
15	羧甲基纤维素钠盐 (DS=0.78)9.7g(0.031mol)	脱乙酰壳多糖 5.0g(0.031mol)	3
16	卡拉胶 8.2g(0.031mol)	脱乙酰壳多糖 5.0g(0.031mol)	3
17	硫酸葡聚糖钠盐 11.6g(0.031mol)	脱乙酰壳多糖 5.0g(0.031mol)	3
18	聚(丙烯酸)钠盐 10.9g(0.116mol)	聚(乙烯亚胺) 5.0g(0.116mol)	4

*) 涉及平均电荷单元的摩尔数

DADMAC= 氯化二烯丙基二甲基铵

DS = 取代程度

DEAE = 二乙基氨基乙基

如下所示的表 2 示例性地提供了本发明使用的 IPECs 的多种分析数据，基于这些化合物中的四种。

表 2

序号	聚电解质间配合物	C [mS]	pH	H ₂ O 含量 [%]	DTAT _{分解} [℃]	C ₀ [pF]	R [Ω]	粒径分布 d ₅₀ -值
1	聚(DADMAC)+ 聚(苯乙烯磺酸)	10.39	4.25	10.7	313	4.4	<10 ⁵	223 μ m
2	脱乙酰壳多糖+ 黄原胶	1.60	4.63	10.5	218	3.86	4 · 10 ⁶	372 μ m
3	DEAE 葡聚糖+ 羧甲基纤维素	0.31	5.92	2.5	204	-	-	-
4	脱乙酰壳多糖+聚 (丙烯酸)	1.97	5.0	4.2	278	-	-	-

C=导电性

C₀=电容量

用途实施例

在以下的用途实施例中，使用下述色调剂粘合剂和载体：

色调剂粘合剂

树脂 1: 60:40 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物

树脂 2: 双酚基聚酯 (®Almacryl 树脂)

载体：

载体 1: 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物涂覆的 50-200 μ m 粒径的磁铁矿颗粒 (堆积密度 2.62g/cm³)

(FBM 100A: 来自 Powder Techn.)。

载体 2: 硅氧烷涂覆的 50 至 100 μ m 粒径的铁素体颗粒 (堆积密度 2.75g/cm³) (FBM 96-110; 来自 Powder Techn.)

用途实施例 1-3 和 5-17

各种 IPEC 各 1 份在 45 分钟内使用捏合机，均匀加入 99 份的色调剂粘合剂中（60：40 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物，树脂 1，®Dialec S309）。该组合物在实验室通用磨机上研磨粉碎，且接着用离心分级器分级。所需颗粒部分（4 至 25 μm ）靠载体（载体 1）活化。

用途实施例 4 和 18

各 IPEC 1 份在 45 分钟内，使用捏合机，均匀加入 99 份的色调剂粘合剂中（联苯基聚酯，树脂 2，®Almacryl 树脂）。该组合物在实验室通用磨机上研磨粉碎，且接着用离心分级器分级。所需颗粒部分（4 至 25 μm ）靠载体 2 活化。

静电测试；

基于通用 q/m 测量标准进行测定。当色调剂吹出时，通过使用具有 50 μm 筛目大小的筛子以确保没有载体夹带进来。测量是在 50% 相对湿度下进行的。测得的 q/m 值 [$\mu\text{C/g}$] 作为活化期的一个函数。 q/m 值列于表 3 中。IPEC 的量在各种情况下计为 1% 重量。

表 3

制备 IPEC 实施例序号	树脂	载体	活化时间后的 q/m[μ C/g]			
			10min	30min	2h	24h
1	1	1	-9.8	-21.5	-36.3	-35.3
2	1	1	-10.8	-17.7	-30.4	-32.9
3	1	1	-16.7	-22.0	-28.7	-30.0
4	2	2	-10.2	-7.4	-6.9	-6.4
5	1	1	-10.0	-20.0	-33.4	-38.8
6	1	1	-13.2	-24.5	-36.3	-41.2
7	1	1	-9.9	-16.1	-32.2	-37.9
8	1	1	-8.4	-15.1	-31.1	-38.3
9	1	1	-8.8	-16.5	-28.6	-32.0
10	1	1	-8.1	-13.3	-24.1	-32.6
11	1	1	-5.6	-11.7	-22.9	-32.0
12	1	1	-12.6	-20.2	-28.7	-27.1
13	1	1	-15.5	-19.6	-26.5	-31.3
14	1	1	-6.5	-11.2	-18.0	-24.8
15	1	1	-7.2	-12.8	-22.4	-29.5
16	1	1	-5.2	-8.0	-12.1	-13.4
17	1	1	-8.9	-14.0	-21.1	-22.1
18	2	2	-15.0	-13.1	-12.8	-12.6

用于摩擦电粉末喷涂的用途实施例

用途实施例 19

1 份制备实施例 6 得到的化合物，如用途实施例 1-3 所述，均匀地加入到 99 份粉状涂料的粘合剂（树脂 1）中。用例如来自 Intec(Dortmund Germany)的 ®Tribo Star 的喷雾设备进行粉末（粉状涂料）的摩擦电喷涂，该设备具有标准的喷涂管和星形内杆，用 3 和 5bar 的喷雾压力以最大的粉末喷涂量进行。为了该目的，待喷涂的物体悬挂于喷涂室中，由前端约 20cm 的距离直接喷涂，而不需要进一步

移动喷雾设备。用来自 Intec 的用于测量粉末摩擦电荷的装置接着测量喷涂粉末的相应充电。为了测量，测量装置的天线直接固定在由喷涂装置喷射出的粉末云中。由粉状涂料或粉末的静电电荷得到的电流强度以 μA 表示。接着确定沉积率以 % 计，是通过喷涂的和沉积的粉状涂料差重来进行的。

压力[bar]	电流[μA]	沉积率[%]
3	2.2-2.6	45.6
5	4.2-4.6	43.6

用途实施例 20

除了使用由制备实施例 4 得到的 IPEC 和树脂 2 外，重复用途实施例 19 的过程。

压力[bar]	电流[μA]	沉积率[%]
3	0.4-0.7	17.2
5	0.4-0.7	30.7