



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101456957 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200810185504. X

1-27.

(22) 申请日 2008. 12. 12

审查员 朱黎黎

(30) 优先权数据

11/956, 035 2007. 12. 13 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 G·G·萨克里潘特 G·利伯曼

N·贝利沃 S·S·邱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08J 3/03(2006. 01)

C08L 67/06(2006. 01)

G03G 9/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5869567 A, 1999. 02. 09, 权利要求 1-20.

CN 1696835 A, 2005. 11. 16, 权利要求 1-19.

US 2007/0059630 A1, 2007. 03. 15, 权利要求

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

由相转化乳化制备的可固化聚酯胶乳

(57) 摘要

本发明提供了由相转化乳化制备的可固化聚酯胶乳。在实施方案中提供了制备可固化聚酯基乳液的方法,所述可固化聚酯基乳液含有一种或多种不饱和聚酯和一种或多种光引发剂,由相转化法得到,其中粒度和粒度分布由诸如溶剂、溶剂比率、树脂的中和比率和温度的工艺参数控制。

1. 制备可固化聚酯基乳液的方法,所述可固化聚酯基乳液包括具有 135nm-230nm 的所需粒度的树脂,该方法包括:

选择所需粒度和所需粒度的变异度的至少一个;

由相转化法形成可固化聚酯基乳液;和

根据以下转换函数,控制相转化的溶剂比率、中和比率和温度:

$Y = Z_1 \cdot \{575 - [(447.4)(SR)] - [(163.75)(NR)] + [(0.3285)(T)(SR)]\}$;和

$S = Z_2 \cdot \{789 - [(2.87)(T)] + [(256.9)(SR)] - [(586.4)(NR)] + [(2.27)(T)(NR)] - [(250.8)(SR)(NR)]\}$;

其中 Y 为以纳米计的所需粒度;S 为以纳米计的所需粒度的变异度;SR 为溶剂比率,其为溶剂对固体的比率;NR 为中和比率,其定义为中和树脂酸性基团所需的碱量;T 为以开氏度计的温度; Z_1 和 Z_2 独立地表示 0.8 至 1.2 的误差因子,并且

其中所述相转化法包括将树脂和任选的附加组分溶于有机溶剂和相转化有机溶剂的溶液中形成混合物;添加中和剂;添加水;和去除有机溶剂。

由相转化乳化制备的可固化聚酯胶乳

技术领域

[0001] [0001] 本公开内容涉及制备可固化聚酯基乳液的方法。

背景技术

[0002] [0002] 对稳固的调色剂图像以及透明的可固化调色剂外涂层存在需求,特别是耐热、化学品和机械的。包括不饱和聚酯树脂和 UV 光引发剂的可固化调色剂组合物在用包括 UV 灯的定影装置熔凝之后产生稳固的图像性能。但是,这种调色剂已经通过利用由溶剂闪蒸法制备的乳液的乳液聚集(“EA”)法制备。这种方法通常是不经济的,因为其使用 10 至 1 的溶剂对树脂比率,并且具有低的总体批量产率(<15%固体)。需要一种用于制备包括一种或多种不饱和树脂和一种或多种光引发剂的乳液的更加经济的方法。

[0003] [0003] 本公开内容为通过相转化技术制备可固化不饱和聚酯乳液的方法。可固化不饱和聚酯乳液的性能,特别是粒度和粒度分布,可以由若干工艺参数,例如溶剂和溶剂比率、树脂的中和比率等来控制。通过控制这种工艺参数,可以得到纳米尺度和近纳米尺度颗粒。

[0004] [0004] 相转化乳化(PIE)法是这样一种方法,借由在由体系性能、体积比和能量输入确定的条件下,液体-液体分散体的相互换,使得分散相自发逆转变为连续相,反之亦然。

[0005] [0005] 相转化法涉及树脂和其它组分在与水不混溶的有机溶剂中的溶解。此外添加相转化有机溶剂,通常选择相转化有机溶剂使得其均可溶于有机相和水相。这种相在本领域中称为油或有机相。

[0006] [0006] 在 US 5,212,526 中,说明了一种将图像转印和熔凝到记录介质的方法和装置,并且其中在成像过程中,图像受体上的调色图像层同时转印和熔凝到记录介质上。在调色图像层中引入辐射可固化材料,使得当调色图像层被辐射时,该辐射可固化材料固化。相比图像受体的表面,得到的固化材料对调色剂材料和记录介质具有更大的粘合性。此外公开了用于执行上述方法的装置。

[0007] [0007] 类似地在 US 6,713,222 中,说明了一种交联图像的方法,包括向由含不饱和树脂、光引发剂和色料的调色剂组成的图像施加紫外光。但是,上述'526 和'222 专利均说明由紫外线固化调色剂,固化在例如约 160 至 185°C 的高温下进行,另外通过普通熔融挤出、研磨和分类法制备调色剂。

[0008] [0008] 类似地,在 US 6,608,987 中,公开一种使用至少一种可固化涂料印刷和/或涂布基材,特别是纸或卡纸的方法,包括:将至少一个调色剂层或具有至少一个调色剂层的图像转印至基材并使其定影,该调色剂为具有至少一种聚合物的 UV 可固化调色剂,其暴露于 UV(紫外线)辐射用于使聚合物链交联,正定影的调色剂层的熔融程度作为所需光泽的函数被加以控制。描述当暴露于紫外光时固化的类似调色剂组合物的其它有关现有技术,在 US 6,665,516、6,880,463、6,837,839 和 6,653,041 中描述。

[0009] [0009] 共同未决美国申请号 11/676,080 教导例如通过例如乳液聚集的化学方法

制备可固化调色剂组合物,其中所得调色剂组合物包括不饱和聚酯树脂、光引发剂、任选的蜡和任选的色料。这种方法通常包括在促凝剂存在下,聚集胶乳颗粒,例如含有例如不饱和聚酯树脂的不饱和树脂、光引发剂、任选的蜡和任选的色料的胶乳。本公开内容还涉及使用这种调色剂的显影方法,其中形成的图像由紫外光,利用普通的受热辐射或加压定影来固化。

[0010] [0010] 共同未决美国申请号 11/248, 277 教导由相转化乳化法制备包括环氧树脂、磺化聚酯树脂和非离子表面活性剂的乳液。本公开内容涉及一种由相转化乳化制备的可固化聚酯,其中调色剂不需要环氧树脂,而是不饱和聚酯树脂。

[0011] [0011] 相转化乳化法是已知的,并且可以例如用于生成结晶纳米颗粒。具有特殊重要性的是共同未决美国申请号 11/830, 351,其教导由相转化法制备包括聚(丙氧基化双酚共-富马酸酯)的无定形聚酯树脂纳米颗粒。

[0012] [0012] US 7, 250, 238 教导当暴露于紫外光时可固化的乳液聚集调色剂,并教导合适的光引发剂。

[0013] [0013] US 6, 063, 827 教导不饱和聚酯树脂。

[0014] [0014] 此外,在 US 5, 449, 719 中,说明了一种制备不饱和聚酯树脂的两步法,其包括邻苯二甲酸酯和乙二醇的第一个反应提供酯基转移产物,以及随后包括使该产物与不饱和二羧酸酯单体反应的第二个反应。

[0015] [0015] 本公开内容还涉及施涂油墨形成图像的方法。在实施方案中,该方法包括在第一温度或以上提供油墨;向基材施涂该油墨形成图像,该基材处于或低于第二温度。当油墨是辐射可固化的时,该方法优选进一步包括使油墨暴露于辐射以固化该油墨。在优选实施方案中,组合物通过墨喷印刷施涂在图像之上。

发明内容

[0016] [0016] 在实施方案中提供制备可固化聚酯基乳液的方法,所述可固化聚酯基乳液含有一种或多种不饱和聚酯和一种或多种光引发剂,由相转化法得到,其中粒度和粒度分布由例如溶剂、溶剂比率、树脂中和比率和温度的工艺参数控制。

[0017] [0017] 因此,在此公开如下实施方案。

[0018] [0018] 方案 1. 制备可固化聚酯基乳液的方法,所述可固化聚酯基乳液包括具有所需粒度的树脂,该方法包括:

[0019] 选择所需粒度和所需粒度的变异度 (variability) 的至少一个;

[0020] 由相转化法形成可固化聚酯基乳液;和

[0021] 根据以下转换函数,控制相转化的溶剂比率、中和比率和温度:

[0022] $Y = Z_1 \cdot \{575 - [(447.4)(SR)] - [(163.75)(NR)] + [(0.3285)(T)(SR)]\}$; 和

[0023] $S = Z_2 \cdot \{789 - [(2.87)(T)] + [(256.9)(SR)] - [(586.4)(NR)] + [(2.27)(T)(NR)] - [(250.8)(SR)(NR)]\}$;

[0024] 其中 Y 为所需粒度(以纳米计),S 为所需粒度的变异度(以纳米计),SR 为溶剂比率,NR 为中和比率,T 为温度(以开氏度计), Z_1 和 Z_2 独立地表示约 0.8 至约 1.2 的误差因子。

[0025] [0019] 方案 2. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中所需粒度为约 50 至

约 250nm。

[0026] [0020] 方案 3. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中所需粒度为约 135 至约 230nm。

[0027] [0021] 方案 4. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中树脂具有约 180 至约 200nm 的粒度。

[0028] [0022] 方案 5. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中树脂具有约 190nm 的粒度。

[0029] [0023] 方案 6. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中所需粒度的变异度为约 1 至 25nm。

[0030] [0024] 方案 7. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中所需粒度的变异度为约 1 至 15nm。

[0031] [0025] 方案 8. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中所需粒度的变异度为约 1 至 10nm。

[0032] [0026] 方案 9. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中 Z_1 和 Z_2 独立地表示约 0.9 至约 1.1 的误差因子。

[0033] [0027] 方案 10. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中 Z_1 和 Z_2 独立地表示约 0.95 至约 1.05 的误差因子。

[0034] [0028] 方案 11. 方案 1 的制备可固化聚酯基乳液的方法,其中相转化法包括将树脂和任选的附加组分溶于有机溶剂和相转化有机溶剂的溶液中形成混合物;添加中和剂;添加水;和去除有机溶剂。

[0035] [0029] 方案 12. 方案 11 的相转化法,其中有机溶剂选自芳族烃溶剂、脂族烃溶剂、酯溶剂、醚溶剂、酮溶剂、卤代脂族烃溶剂、卤代饱和烃溶剂或其混合物。

[0036] [0030] 方案 13. 方案 11 的相转化法,其中有机溶剂选自甲基乙基酮和乙酸乙酯。

[0037] [0031] 方案 14. 方案 11 的相转化法,其中有机溶剂为甲基乙基酮。

[0038] [0032] 方案 15. 方案 11 的相转化法,其中相转化有机溶剂选自异丙醇、乙酸、丙酮、乙腈、二甘醇、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、二甲基-亚砜(DMSO)、二甲基-甲酰胺(DMF)、二噁烷、乙醇、乙二醇、丙三醇、甲醇、丙-1-醇、叔丁醇或其混合物。

[0039] [0033] 方案 16. 方案 11 的相转化法,其中相转化有机溶剂为异丙醇。

[0040] [0034] 方案 17. 方案 11 的相转化法,其中中和剂选自氢氧化铵、氯化铵、NaOH、KOH 和 LiOH。

[0041] [0035] 方案 18. 方案 11 的相转化法,其中中和剂为氢氧化铵。

[0042] [0036] 方案 19. 方案 11 的相转化法,其中任选的附加组分为光引发剂。

[0043] [0037] 方案 20. 方案 11 的相转化法,其中树脂、任选的附加组分、有机溶剂和相转化有机溶剂的混合物包括 10 份树脂和组分、5-7 份有机溶剂和 1-3 份相转化溶剂。

具体实施方式

[0044] [0038] 根据本公开内容,已经设计了一组转换函数,根据诸如溶剂、溶剂比率、树脂中和比率、温度等的因素,其能够准确预测规定的变异度内的所需乳液粒度。通过控制此类工艺参数,可以精确地和容易地获得具有所需粒度和规定变异度的纳米尺度和近纳米尺

度颗粒,而不必刻意进行调节种种工艺参数的多次实验。

[0045] [0039] 在实施方案中,得到的转换函数一般可以描述如下:

[0046] (1) $Y = 575 - [(447.4)(SR)] - [(163.75)(NR)] + [(0.3285)(T)(SR)]$; 和

[0047] (2) $S = 789 - [(2.87)(T)] + [(256.9)(SR)] - [(586.4)(NR)] + [(2.27)(T)(NR)] - [(250.8)(SR)(NR)]$;

[0048] 其中 Y 为乳液的粒度(以纳米计),S 为相同条件组的乳液尺寸的变异度(以纳米计),SR 为溶剂对树脂比率, NR 为中和(碱对树脂)比率,和 T 为温度,以开氏度计(根据摄氏度加上 273 确定)。

[0049] [0040] 因为除溶剂对树脂比率、中和比率和温度之外的其它工艺参数可能影响粒度 Y 和乳液尺寸变异度 S,所以应理解这些函数可以是不精确的,而是更适当地以近似值描述。因此,例如在实施方案中,转换函数可更一般地描述如下:

[0050] (1) $Y = Z_1 \cdot \{575 - [(447.4)(SR)] - [(163.75)(NR)] + [(0.3285)(T)(SR)]\}$; 和

[0051] (2) $S = Z_2 \cdot \{789 - [(2.87)(T)] + [(256.9)(SR)] - [(586.4)(NR)] + [(2.27)(T)(NR)] - [(250.8)(SR)(NR)]\}$

[0052] 其中 Z_1 和 Z_2 表示例如约 0.8 至约 1.2,或约 0.9 至约 1.1,或约 0.95 至约 1.05 的误差因子。因此对这些误差因子加以考虑,虽然转换函数对规定变异度内的所需乳液粒度提供可预测性,但是可能由于其它工艺变量而小程度地影响精确的数学必然性。

[0053] [0041] 利用这一转换函数,可以得到规定变异度内的任何所需粒度。例如,如果想要产生 190nm $\pm$ 10nm 的乳液粒度,或 190nm 的平均尺寸,规格下限和上限为 180 和 200nm,其中获得这种粒度的置信度为 99%,那么转换函数可以产生许多条件以得到所需粒度。

[0054] [0042] 例如,为了提供 190nm 的粒度和使变异度最小,应将温度设定在 50.9 摄氏度(328 开氏度),溶剂(例如甲基乙基酮)比率为 0.618 和中和比率为 1.10。结果,在 99% 置信度下,转换函数将预测粒度(Y)和变异度(S)为:

[0055] $Y = 184.97\text{nm} = 575 - [(447.4)(0.617)] - [(163.75)(1.10)] + [(0.3285)(328)(0.618)]$; 和

[0056] $S = 9.386\text{nm} = 789 - [(2.87)(328)] + [(256.9)(0.618)] - [(586.4)(1.10)] + [(2.27)(328)(1.10)] - [(250.8)(0.618)(1.10)]$ 。

[0057] [0043] 计算出误差因子 Z_1 和 Z_2 ,其中 Z_1 和 Z_2 的每一个可以取约 0.9 至约 1.1,那么 Y 和 S 的数值范围将为:Y = 166.47 至 203.47nm;和 S = 8.45 至 10.32nm。

[0058] [0044] 应理解,上述公开的各方面和其它特征以及性能,或其替代方案可以理想地组合成许多其它不同的系统或应用。同样,各种目前预料不到或未预期的替代、改性、变化或改进随后可以由本领域技术人员得出,同样希望其被以下权利要求所包括。

[0059] [0045] 利用这一转换函数,可以通过相转化法得到规定变异度内的任何所需粒度。在此公开的用于制备可固化聚酯基乳液的相转化法包括将树脂和其它任选的组分溶于有机溶剂和相转化有机溶剂的溶液中形成混合物;添加中和剂;添加水;和去除有机溶剂。

[0060] [0046] 在此公开的相转化法涉及树脂和例如光引发剂的其它组分在与水不混溶的有机溶剂和相转化有机溶剂中的溶解,所述与水不混溶的有机溶剂为例如甲基乙基酮或乙酸乙酯,所述相转化有机溶剂为例如异丙醇;添加例如氢氧化铵的中和剂;添加水;和例如通过蒸馏去除有机溶剂。

[0061] [0047] 在此公开的相转化法首先涉及树脂和其它组分在通常与水不混溶的有机溶剂中的溶解。通常通过溶解性和所得粘度测定树脂对溶剂的比率。现已发现在此公开的相转化法的最佳比率为每 10 份树脂, 大约 5 至 7 份例如甲基乙基酮的有机溶剂。

[0062] [0048] 当然, 在实施方案中, 可以根据需要使用其它合适的溶剂比率。因此例如, 可以适当地选择溶剂对树脂的比率为约 20:1 或约 15:1 至约 1:1 或约 2:1, 例如约 10:1 至约 3:1。也可以使用这些范围之外的比率。

[0063] [0049] 可以用于公开内容并与水不混溶的有机溶剂的其它实例包括芳族烃, 例如甲苯、苯、二甲苯、均三甲苯和氯苯; 脂族烃溶剂, 例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷; 酯溶剂, 例如醚、甲基乙基乙酸酯、乙酸乙酯和甲基叔丁基醚 (MTBE); 酮溶剂, 例如甲基异丁酮和甲基乙基酮; 卤代脂族烃溶剂, 例如二氯甲烷、二氯乙烷和四氯化碳; 卤代饱和烃, 例如二氯甲烷; 和其混合物。

[0064] [0050] 在此公开的相转化法进一步涉及向树脂 / 溶剂混合物中添加相转化有机溶剂。通常选择相转化有机溶剂使得其可溶于有机相和水相两者。其在本领域中称为油或有机相。相转化有机溶剂的实例为异丙醇。现已发现在此公开的相转化有机溶剂的最佳比率为每 10 份树脂, 大约 1 至 3 份例如异丙醇的相转化溶剂。

[0065] [0051] 当然, 在实施方案中, 可以根据需要使用其它合适的相转化有机溶剂对树脂的比率。因此例如, 可以适当地选择相转化有机溶剂对树脂的比率为约 10:1 或约 5:1 至约 1:5 或约 1:3, 例如约 4:1 至约 1:2。也可以使用这些范围之外的比率。

[0066] [0052] 合适的相转化有机溶剂的进一步实例包括乙酸、丙酮、乙腈、二甘醇、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷 (甘醇二甲醚)、二甲基 - 亚砷 (DMSO)、二甲基 - 甲酰胺 (DMF)、二噁烷、乙醇、乙二醇、丙三醇、甲醇、丙 -1- 醇、叔丁醇及其混合物。

[0067] [0053] 虽然这里描述的是树脂首先溶于有机溶剂, 随后添加相转化有机溶剂, 但是应理解这种各步骤的顺序并非必须是必须的。因此, 例如, 在实施方案中, 可以进行单一步骤, 借此树脂和其它任选的组分在添加相转化有机溶剂的同时溶于有机溶剂中, 或者树脂可以溶于已经制备的有机溶剂和相转化有机溶剂的混合物中。

[0068] [0054] 在此公开的相转化法进一步涉及一种 pH 为约 8 至约 14 的中和剂或碱性化合物, 例如氢氧化铵。另外的中和剂包括例如氯化铵, 和碱金属氢氧化物, 例如 NaOH、KOH 和 LiOH。

[0069] [0055] 虽然不受任何理论限制, 但是据信添加中和剂导致聚酯树脂的酸官能团经由其羧酸残基发生离子化。通常, 50 至 150% 中和剂的比率与聚酯树脂上可用的酸基团百分比成正比。

[0070] [0056] 使用与树脂酸值等摩尔的量计算中和比率的总值。因此, 中和比率定义为中和树脂酸性基团所需的碱量。中和比率 1.0 意味着树脂中的每个酸性部分由一个碱 (氢氧离子) 中和。

[0071] [0057] 在此公开的相转化法进一步涉及向混合物添加水。通常滴加水。虽然不受任何理论限制, 但是这样导致油相在水相中的相转化, 使得形成亚微米油滴。

[0072] [0058] 在此公开的相转化法进一步涉及通过例如蒸馏去除有机溶剂。其它去除技术包括萃取。

[0073] [0059] 在此公开的相转化法可用于溶解树脂或树脂与其它组分的组合物。可以包

括在乳液中的其它组分的实例例如光引发剂、色料、蜡、促凝剂等。例如,当树脂乳液用于形成静电摄影调色剂颗粒时,树脂乳液可以包括这些附加组分的一些或全部,和/或树脂乳液可以与一种或多种另外的乳液或添加剂结合,提供最终的调色剂产物。

[0074] [0060] 现已发现在此公开的相转化法的最佳比率为 10 份树脂(包括光引发剂), 5 至 7 份有机溶剂,优选甲基乙基酮,和 1 至 3 份相转化溶剂,优选异丙醇。

[0075] [0061] 选择用于本公开内容乳液的具体树脂、一种或多种聚合物包括不饱和聚酯和/或其衍生物,包括聚酯树脂和支化聚酯树脂,聚酰亚胺树脂,支化聚酰亚胺树脂,聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂,交联的聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂,聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂,交联的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂,聚(苯乙烯-丁二烯)树脂,交联的聚(苯乙烯-丁二烯)树脂,碱金属磺化聚酯树脂,支化碱金属磺化聚酯树脂,碱金属磺化聚酰亚胺树脂,支化碱金属磺化聚酰亚胺树脂,碱金属磺化聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂,交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂,聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂,交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂,碱金属磺化聚(苯乙烯-丁二烯)树脂,交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-丁二烯)树脂,和结晶聚酯树脂。

[0076] [0062] 选择用于本公开内容的方法和颗粒的聚合物树脂的示例性实例包括各种聚酯的任一种,例如结晶聚酯、无定形聚酯或其混合物。因此,例如,颗粒可以由结晶聚酯树脂、无定形聚酯树脂或其中一种或多种聚酯是结晶的以及一种或多种聚酯是无定形的两种或多种聚酯树脂的混合物组成。

[0077] [0063] 选择用于本公开内容方法和颗粒的结晶聚合物树脂的示例性实例包括许多结晶聚酯的任一种,例如聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸丙二酯)、聚(己二酸丁二酯)、聚(己二酸戊二酯)、聚(己二酸己二酯)、聚(己二酸辛二酯)、聚(琥珀酸乙二酯)、聚(琥珀酸丙二酯)、聚(琥珀酸丁二酯)、聚(琥珀酸戊二酯)、聚(琥珀酸己二酯)、聚(琥珀酸辛二酯)、聚(癸二酸乙二酯)、聚(癸二酸丙二酯)、聚(癸二酸丁二酯)、聚(癸二酸戊二酯)、聚(癸二酸己二酯)、聚(癸二酸辛二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸丁二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸己二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸辛二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸丁二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸己二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸辛二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸乙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸丙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸丁二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸戊二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸己二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸辛二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸乙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸丙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸丁二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸戊二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸己二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(癸二酸辛二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二酯)、共聚(5-磺基间苯二

甲酰)-共聚(己二酸丁二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二酯)、共聚(5-磺基间苯二甲酰)-共聚(己二酸己二酯)、聚(己二酸辛二酯),和不饱和共聚酯,例如共聚(癸二酸乙二酯)-共聚(富马酸乙二酯)、共聚(十二酸乙二酯)-共聚(富马酸乙二酯)、共聚(癸二酸壬二酯)-共聚(富马酸壬二酯)、共聚(十二酸壬二酯)-共聚(富马酸壬二酯)、共聚(癸二酸癸二酯)-共聚(富马酸癸二酯),或共聚(十二酸癸二酯)-共聚(富马酸癸二酯)、共聚(富马酸丁二酯)-共聚(富马酸己二酯)等。

[0078] [0064] 购自多种来源的结晶树脂可以具有例如约 30℃至约 120℃,例如约 50℃到约 90℃的不同熔点。结晶树脂可以具有例如由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的例如约 1,000 至约 50,000,和优选约 2,000 至约 25,000 的数均分子量(Mn)。树脂的重均分子量(Mw)可以为例如约 2,000 至约 100,000,以及优选约 3,000 至约 80,000,由使用聚苯乙烯标准物的 GPC 测定。结晶树脂的分子量分布(Mw/Mn)为例如约 2 至约 6,以及更具体地为约 2 至约 4。

[0079] [0065] 结晶树脂可以通过使一种或多种合适的有机二醇和一种或多种合适的有机二酸在缩聚催化剂存在下由缩聚方法制备。通常使用有机二醇和有机二酸的化学计量等摩尔比,但是在其中有机二醇的沸点为约 180℃到约 230℃的一些情况下,可以使用过量二醇并在缩聚方法过程中将其除去。使用的催化剂的量不同,并且可以选择为例如树脂的约 0.01 到约 1mol%。另外,代替有机二酸,也可以选择有机二酯,并且其中产生醇类副产物。

[0080] [0066] 有机二醇的实例包括具有约 2 到约 36 个碳原子的脂肪族二醇,例如 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等;碱金属磺基脂肪族二醇,例如钠代 2-磺基-1,2-乙二醇、锂代 2-磺基-1,2-乙二醇、钾代 2-磺基-1,2-乙二醇、钠代 2-磺基-1,3-丙二醇、锂代 2-磺基-1,3-丙二醇、钾代 2-磺基-1,3-丙二醇、其混合物等。例如选择脂肪族二醇的量为树脂的约 45 到约 50mol%,可以选择碱金属磺基-脂肪族二醇的量为树脂的约 1 到约 10mol%。

[0081] [0067] 选择用于制备结晶聚酯树脂的有机二酸或二酯的实例包括富马酸、马来酸、草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、萘-2,7-二甲酸、环己烷二甲酸、丙二酸和中康酸,其二酯或酸酐;和碱金属磺基-有机二酸,例如 5-磺基-间苯二甲酸二甲酯、5-磺基-间苯二甲酸二烷基酯-4-磺基-1,8-萘二甲酸酐、4-磺基-邻苯二甲酸、4-磺基-邻苯二甲酸二甲酯、4-磺基-邻苯二甲酸二烷基酯、4-磺基苯基-3,5-二甲酯基苯、6-磺基-2-萘基-3,5-二甲酯基苯、磺基-对苯二甲酸、磺基-对苯二甲酸二甲酯、5-磺基-间苯二甲酸、磺基-对苯二甲酸二烷基酯、磺基乙二醇、2-磺基丙二醇、2-磺基丁二醇、3-磺基戊二醇、2-磺基己二醇、3-磺基-2-甲基-戊二醇、2-磺基-3,3-二甲基戊二醇、磺基-对羟基苯甲酸、N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸酯的钠盐、锂盐或钾盐,或其混合物。选择有机二酸的量为例如树脂的约 40 至约 50mol%,并且可以选择碱金属磺基脂肪族二酸的量为树脂的约 1 至约 10mol%。

[0082] [0068] 选择用于本公开内容方法和颗粒的无定形不饱和聚合物树脂的示例性实例包括多种无定形聚酯的任一种,例如 SPAR™(Dixie Chemicals)、BECKOSOL™(Reichhold Inc)、ARAKOTE™(Ciba-Geigy Corporation)、HETRON™(Ashland Chemical)、PARAPLEX™(Rohm & Hass)、POLYLITE™(Reichhold Inc)、PLASTHALL™(Rohm & Hass)、CYGAL™(American Cyanamide)、ARMCOTM(Armco Composites)、ARPOL™(Ashland Chemical)、

CELANEX™(Celanese Eng)、RYNITE™(DuPont)、STYPOL™(Freeman Chemical Corporation), 其混合物等。如果需要, 树脂也可以加以官能化, 例如羧化、磺化等, 并且如果需要的话, 特别是例如钠代磺化。

[0083] [0069] 购自多种来源的线性或支化的无定形树脂可以具有例如约 40℃ 至约 80℃, 例如约 50℃ 至约 70℃ 的多种起始 T_g , 如由差示扫描量热法 (DSC) 测定的。在实施方案中, 线性和支化无定形聚酯树脂具有例如由 GPC 测定的约 10,000 至约 500,000, 例如约 5,000 至约 250,000 的数均分子量 (M_n); 例如使用聚苯乙烯标准物由 GPC 测定的约 20,000 至约 600,000, 例如约 7,000 至约 300,000 的重均分子量 (M_w); 和例如约 1.5 至约 6, 例如约 2 至约 4 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0084] [0070] 线性无定形聚酯树脂通常由有机二醇、二酸或二酯和缩聚催化剂的缩聚制备。对于支化无定形磺化聚酯树脂, 可以使用相同的材料, 以及进一步包含例如多价多元酸或多元醇的支化剂。无定形树脂通常以多种合适的量, 例如固体的约 60 至约 90wt%, 或约 50 至约 65wt% 存在于组合物中。

[0085] [0071] 选择用于制备无定形聚酯的二酸或二酯的实例包括二羧酸或二酯, 选自对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、富马酸、马来酸、衣康酸、琥珀酸、琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸、十二烷基琥珀酸酐、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、富马酸二甲酯、马来酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、十二烷基琥珀酸二甲酯及其混合物。选择有机二酸或二酯为例如树脂的约 45 到约 52mol%。用于生成无定形聚酯的二醇的实例包括 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、2,2-二甲基丙二醇、2,2,3-三甲基己二醇、庚二醇、十二烷二醇、二(羟乙基)-双酚 A、双(2-羟丙基)-双酚 A、1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、二甲苯二甲醇、环己二醇、二甘醇、氧化双(2-羟乙基)、二丙二醇、二丁二醇及其混合物。选择的有机二醇的量可以变化, 并且更具体地为例如树脂的约 45 到约 52mol%。

[0086] [0072] 用于形成支化无定形磺化聚酯的支化剂包括例如多价多元酸, 例如 1,2,4-苯三甲酸、1,2,4-环己烷三甲酸、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、1,2,5-己烷三甲酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基-羧基丙烷、四(亚甲基-羧基)甲烷和 1,2,7,8-辛烷四甲酸、其酸酐, 和其 1 至约 6 个碳原子的低级烷基酯; 多价多元醇, 例如山梨糖醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、丙三醇、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟甲基苯、其混合物等。选择的支化剂量为例如树脂的约 0.1 至约 5mol%。

[0087] [0073] 用于结晶或无定形聚酯的合适的缩聚催化剂的实例包括钛酸四烷基酯, 氧化二烷基锡, 例如氧化二丁基锡, 四烷基锡, 例如二月桂酸二丁锡, 二烷基锡氧化物氢氧化物, 例如丁基锡氧化物氢氧化物, 醇铝盐, 烷基锌, 二烷基锌, 氧化锌, 氧化亚锡或其混合物; 并且该催化剂以例如约 0.01mol% 至约 5mol% 的量选择, 基于用于产生聚酯树脂的起始二酸或二酯。

[0088] [0074] 不饱和聚酯树脂的其它实例为聚(丙氧基化双酚-A 共-富马酸酯)、聚(乙氧基化双酚-A 共-富马酸酯)、聚(丁氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(共-丙氧基化双

酚共-乙氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(富马酸 1,2-丙二酯)、聚(丙氧基化双酚共-马来酸酯)、聚(乙氧基化双酚共-马来酸酯)、聚(丁氧基化双酚共-马来酸酯)、聚(共-丙氧基化双酚共-乙氧基化双酚共-马来酸酯)、聚(马来酸 1,2-丙二酯)、聚(丙氧基化双酚共-衣康酸酯)、聚(乙氧基化双酚共-衣康酸酯)、聚(丁氧基化双酚共-衣康酸酯)、聚(共-丙氧基化双酚共-乙氧基化双酚共-衣康酸酯)和聚(衣康酸 1,2-丙二酯)。

[0089] [0075] UV 光引发剂的实例为以等级牌号 Darocur 1173 购自 Ciba-Geigy 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮;1-羟基环己基苯基酮;2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮;分别以等级牌号 Irgacure. RTM. 184、369、651 和 907 购自 Ciba-Geigy 的 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮吗啉基)-1-丙酮。

[0090] [0076] 可购自 Ciba-Specialty Chemicals 的光引发剂的其它实例包括但不限于 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(HMPP)--Darocure 1173;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO)--Darocure 4265;HMPP 和 TPO 的 50-50 共混物;2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮(MMPP--Irgacure 907;和 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯(BDK--Irgacure651。可购自 BASF 的市售光引发剂的实例包括但不限于 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Lucirin TPO); α -羟基酮;和 2-羟基-2-甲基-苯基-1-丙烷。

[0091] [0077] 该乳液也可以任选含有至少一种色料或颜料。例如,当在此使用时,色料或颜料包括颜料、染料、颜料和染料的混合物、颜料的混合物、染料的混合物等。为简单起见,当在此使用时,术语“色料”表示包括此类色料、染料、颜料以及混合物,除非规定为特殊的颜料或其它色料组分。在实施方案中,色料包括颜料、染料、其混合物、炭黑、铁磁体、黑色、青色、品红、黄色、红色、绿色、蓝色、棕色、其混合物,量为基于组合物总重量的约 1wt% 到约 25wt%。应理解,基于本公开内容,其它有用的色料将变得立即显而易见。

[0092] [0078] 通常,可用的色料包括 Paliogen 紫 5100 和 5890(BASF), Normandy 品红 RD-2400(Paul Uhlrich), 永固紫 VT2645(Paul Uhlrich), Heliogen 绿 L8730(BASF), Argyle 绿 XP-111-S(Paul Uhlrich), 立索尔猩红 D3700(BASF), 甲苯胺红(Aldrich), 用于 Thermoplast NSD 红的猩红(Aldrich), 立索尔猩红 4440, NBD 3700(BASF), Bon 红 C(DominionColor), Royal 亮红 RD-8192(Paul Uhlrich), Oracet 粉红 RF(CibaGeigy), Paliogen 红 3340 和 3871K(BASF), 立索尔坚牢猩红 L4300(BASF), Heliogen 蓝 D6840、D7080、K7090、K6910 和 L7020(BASF), 苏丹蓝 OS(BASF), Neopen 蓝 FF4012(BASF), PV 坚牢蓝 B2G01(American Hoechst), Irgalite 蓝 BCA(Ciba Geigy), Paliogen 蓝 6470(BASF), 苏丹 II、III 和 IV(Matheson, Coleman, Bell), 苏丹橙(Aldrich), 苏丹橙 220(BASF), Paliogen 橙 3040(BASF), Ortho 橙 OR2673(Paul Uhlrich), Paliogen 黄 152 和 1560(BASF), 立索尔坚牢黄 0991K(BASF), Paliotol 黄 1840(BASF), Novaperm 黄 FGL(Hoechst), Permanerit 黄 YE 0305(Paul Uhlrich), Lumogen 黄 D0790(BASF), Suco-Gelb 1250(BASF), Suco-黄 D1355(BASF), Suco 坚牢黄 D1165、D1355 和 D1351(BASF), Hostaperm 粉红 E(Hoechst), Fanal 粉红 D4830(BASF), Cinquasia 品红(DuPont), Paliogen 黑 L9984(BASF), 颜料黑 K801(BASF) 和特别是炭黑,例如 REGAL 330(Cabot), 炭黑 5250 和 5750(Columbian Chemicals) 等或其混合物。

[0093] [0079] 另外的可用色料包括水基分散体中的颜料,例如购自 SunChemical 的那些,例如 SUNSPERSE BHD 6011X(蓝色 15 型)、SUNSPERSE BHD 9312X(颜料蓝 15 74160)、

SUNSPERSE BHD 6000X(颜料蓝 15:3 74160)、SUNSPERSE GHD 9600X 和 GHD 6004X(颜料绿 774260)、SUNSPERSE QHD 6040X(颜料红 122 73915)、SUNSPERSE RHD 9668X(颜料红 185 12516)、SUNSPERSE RHD 9365X 和 9504X(颜料红 57 15850:1)、SUNSPERSE YHD 6005X(颜料黄 83 21108)、FLEXIVERSE YFD 4249(颜料黄 17 21105)、SUNSPERSE YHD 6020X 和 6045X(颜料黄 74 11741)、SUNSPERSE YHD 600X 和 9604X(颜料黄 1421095)、FLEXIVERSE LFD 4343 和 LFD 9736(颜料黑 7 77226) 等或其混合物。其它可用的水基色料分散体包括购自 Clariant 的那些,例如 HOSTAFINE 黄 GR、HOSTAFINE 黑 T 和黑 TS、HOSTAFINE 蓝 B2G、HOSTAFINE 宝石红 F6B 和品红色干燥颜料。

[0094] [0080] 其它可用的色料包括例如磁铁矿,例如 Mobay 磁铁矿 M08029、M08960;Columbian 磁铁矿、MAPICO BLACK 和表面处理的磁铁矿;Pfizer 磁铁矿 CB4799、CB5300、CB5600、MCX6369;Bayer 磁铁矿, BAYFERROX 8600、8610;Northern Pigments 磁铁矿, NP-604、NP-608;Magnox 磁铁矿 TMB-100 或 TMB-104;和类似物或其混合物。颜料的特殊附加实例包括酞菁 HELIOGEN 蓝 L6900、D6840、D7080、D7020、PYLAM 油蓝、PYLAM 油黄、颜料蓝 1,购自 Paul Uhlich & Company, Inc., 颜料紫 1、颜料红 48、柠檬铬黄 DCC1026、E. D. 甲苯胺红和 BON 红 C,购自 Dominion Color Corporation, Ltd., 多伦多,安大略, NOVAPERM 黄 FGL,HOSTAPERM 粉红 E,购自 Hoechst,和 CINQUASIA 品红,购自 E. I. DuPont de Nemours &Company 等。品红色的实例包括例如 2,9- 二甲基取代的喹吖啶酮和在染料索引中标识为 CI 60710 的蒽醌染料,CI 分散红 15,在染料索引中标识为 CI 26050 的重氮染料,CI 溶剂红 19 等或其混合物。青色的示例性实例包括四(十八烷基磺酰胺)酞菁铜,染料索引中列为 CI 74160 的 x- 铜酞菁颜料,CI 颜料蓝,和染料索引中标识为 CI 69810 的蒽并蒽醌(Anthrathrene) 蓝,特殊蓝 X-2137 等或其混合物。可以选择的黄色的示例性实例包括二芳基化物黄 3,3- 二氯对二氨基联苯(benzidene) 乙酰乙酰苯胺,在染料索引中标识为 CI 12700 的单偶氮颜料,CI 溶剂黄 16,染料索引中标识为 Foron 黄 SE/GLN 的硝基苯基胺磺酰胺,CI 分散黄 33,2,5- 二甲氧基-4- 磺酰苯胺苯基偶氮-4'- 氯-2,4- 二甲氧基乙酰乙酰苯胺,和永固黄 FGL。也可以选择彩色磁铁矿,例如 MAPICOBBLACK 和青色组分的混合物作为颜料。

[0095] [0081] 色料,例如炭黑、青色、品红和 / 或黄色色料,以足以赋予所需颜色的量引入。通常,以固体为基准,颜料或染料可以以颗粒的约 1 至约 35wt%,例如约 5 至约 25wt% 或约 5 至约 15wt% 的量使用。但是,在实施方案中也可以使用这些范围之外的量。

[0096] [0082] 在此公开的其它组分还可以含有促凝剂,例如单价金属促凝剂、二价金属促凝剂、多价离子促凝剂等。如上所述,各种促凝剂是本领域中已知的。如在此使用的,“多价离子促凝剂”表示一种作为盐或氧化物的促凝剂,其是例如由化合价为至少 3,以及理想地为至少 4 或 5 的金属物质形成的金属盐或金属氧化物。合适的促凝剂因此包括例如基于铝的例如聚卤化铝,例如聚氟化铝和聚氯化铝(PAC),聚硅酸铝,例如聚磺基硅酸铝(PASS),聚氢氧化铝,聚磷酸铝,硫酸铝等的促凝剂。其它合适的促凝剂包括但不限于钛酸四烷基酯、氧化二烷基锡、四烷基锡氧化物氢氧化物、二烷基锡氧化物氢氧化物、醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、氧化二丁基锡、二丁基锡氧化物氢氧化物、四烷基锡等。当促凝剂为多价离子促凝剂时,该促凝剂可以具有任何所需数目的多价离子原子存在。例如,在实施方案中,合适的多铝化合物具有存在于化合物中的约 2 至约 13 个,例如约 3 至约 8

个铝离子。

[0097] [0083] 其它组分也可以任选包括蜡,其可以为单一类型的蜡或两种或多种不同蜡的混合物。单一蜡可以加入到配方中,例如改善特殊的性能,例如颗粒形状,颗粒表面上的蜡的存在和量,带电和 / 或熔凝性能,光泽,剥落,胶印性能等。另外,可以添加蜡的组合以向组合物提供若干性能。

[0098] [0084] 蜡的合适实例包括选自天然植物蜡、天然动物蜡、矿物蜡、合成蜡和官能化蜡的蜡。天然植物蜡的实例包括例如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、日本蜡和杨梅蜡。天然动物蜡的实例包括例如蜂蜡、迦太基蜡、羊毛蜡、紫胶蜡、虫胶蜡和鲸蜡。矿物蜡包括例如石蜡、微晶蜡、褐煤蜡、天然地蜡 (ozokerite wax)、地蜡 (ceresin wax)、矿脂蜡和石油蜡。合成蜡包括例如费-托蜡、丙烯酸酯蜡、脂肪酸酰胺蜡、硅酮蜡、聚四氟乙烯蜡、聚乙烯蜡和聚丙烯蜡及其混合物。

[0099] [0085] 实施方案的蜡的实例包括购自 Allied Chemical 和 BakerPetrolite 的聚丙烯和聚乙烯,购自 Michelman Inc. 和 Daniels Products Company 的蜡乳液,购自 Eastman Chemical Products, Inc. 的 EPOLENEN-15, 购自 Sanyo Kasei K. K. 的 VISCOL 550-P, 一种低重均分子量聚丙烯,以及类似材料。市售聚乙烯通常具有约 1,000 到约 1,500 的分子量 M_w , 而使用的市售聚丙烯具有约 4,000 到约 5,000 的分子量。官能化蜡的实例包括胺、酰胺、酰亚胺、酯、季铵、羧酸或丙烯酸系聚合物乳液,例如全部购自 Johnson Diversey, Inc. 的 JONCRYL 74、89、130、537 和 538, 购自 Allied Chemical and Petrolite Corporation 以及 JohnsonDiversey, Inc 的氯化聚丙烯和聚乙烯。可用于实施方案的许多聚乙烯和聚丙烯组合物在英国专利号 1,442,835 中说明。

[0100] 实施例

[0101] [0086] 为了优化通过相转化技术制备可固化不饱和聚酯乳液的方法,进行重复 3 次的全因子分析 2^3 L-8 设计。研究的三个变量为温度、溶剂比率 (SR) 和中和比率 (NR)。使用的聚酯树脂为聚(丙氧基化双酚-A 共-富马酸酯),以 XP777 购自 Reichold Chemicals。相转化试剂为异丙醇,中和剂为氢氧化铵。

[0102] [0087] 将 192 克购自 Reichold, 酸值为 14.08g/KOH 的聚酯树脂 XP777, 8 克购自 Ciba Geigy 的 Irgacure 814, 100 克甲基乙基酮 (MEK) 和 25 克异丙醇装入装备有机械搅拌器和蒸馏装置的 1 升釜中。

[0103] [0088] 以溶剂对固体的比率计算溶剂比率 (SR)。在实验 I-Y1 中,计算甲基乙基酮溶剂 (100 克) 对固体 (200 克, 由树脂和光引发剂组成) 的比率为 0.50 (100 除以 200)。

[0104] [0089] 在 45 摄氏度 (或如表 1 的实施例 1 中所述的 318 开氏度) 下,以 350rpm 搅拌混合物 3 小时,期间树脂和光引发剂完全溶于有机溶剂中。

[0105] [0090] 然后经 10 分钟,向该混合物中添加 9 克 10% 氢氧化铵水溶液,如表 1 的实施例 1 中所述中和比率 (NR) 为 1.1。这一中和比率定义为中和树脂酸性基团所需的碱量。中和比率 1.0 意味着树脂中的每个酸性部分由一个碱 (氢氧离子) 中和。

[0106] [0091] 对于该实施例的树脂,使用 192 克,酸值为 14g/KOH。使用 1.1 的比率,如下计算氢氧化铵 (10% 水溶液) 的量: NH_4OH (克) = (NR) $\times$ (树脂重量) $\times$ (树脂酸值) $\times$ (0.00303), 其等于: $(1.1) \times (192) \times (14.08) \times (0.00303) = 9$ 克氢氧化铵 (10% 溶液)。因此,这一点表明添加过量 10% 的碱。

[0107] [0092] 向该混合物中以每分钟 4 克的速率滴加 (泵送) 600 克水, 得到聚酯分散体。然后将反应器加热至 85 摄氏度, 蒸馏出有机溶剂。该乳液的最终粒度为 217nm 并以实验 I-Y1 表示。

[0108] [0093] 重复实验 I-Y1 两次, 得到 234.5nm 的乳液粒度 (实验 I-Y2) 和 231nm 的乳液粒度 (实验 I-Y3)。接下来, 将中和比率 (NR) 改变为 1.3, 温度和溶剂比率保持不变。这样得到 210nm 的粒度 (实验 II-Y1)。然后重复该实验两次, 得到 207nm 的乳液粒度 (实验 II-Y2) 和 188nm 的乳液粒度 (实验 II-Y3)。

[0109] [0094] 接下来, 将 SR 改变为 0.625, 利用恒温 and 恒定中和比率进行实验。然后, 将温度改变为 328K, SR 和 NR 保持不变。进行总共 24 个实验, 利用相同条件 (表 1) 完成重复三次的全因子分析 2^3 L-8 设计。

[0110] [0095] 表 1.

[0111]

实施例	温度 (°K)	SR	NR	粒度 (nm)		
				Y1	Y2	Y3
I	318	0.5	1.1	217	234.5	231
II	318	0.5	1.3	210	207	188
III	318	0.625	1.1	178.5	188.5	175.5
IV	318	0.625	1.3	138	133.5	134.5
V	328	0.5	1.1	211.5	222	214
VI	328	0.5	1.3	199	184.5	175.5
VII	328	0.625	1.1	186	191	185
VIII	328	0.625	1.3	158.5	152.5	160.5

[0112] [0096] 表 1 中, SR 表示相对于固体总量 (树脂 + 引发剂) 使用的溶剂量。例如, 在实施例 I-Y1 中, 存在 100 克 MEK, 192 克树脂和 8 克引发剂。因此, 50 表示 50% 溶剂比率: $[100 \text{ 克 MEK}] / [(100 \text{ 克 MEK}) + (192 \text{ 克树脂}) + (8 \text{ 克引发剂})] = 0.5$ 。

[0113] [0097] 表 1 中, 使用与树脂的酸值等摩尔的量计算中和比率 (NR) 的量。由此, 110% 中和比率表示基于酸值, 使用比中和 100% 聚酯树脂所需的多 10% 的氢氧化铵。

[0114] [0098] 表 1 中, 以开氏度测定温度, 其通过摄氏度加上整数 273 算得。

[0115] [0099] 对于 135nm 至 230nm 尺寸范围中的粒度控制 (Y) 和变异度 (S), 使用购自 Digital Computations Inc. 的 DOE PRO XL 版本 3 统计设计软件, 将结果生成模型。对于粒度 ($r^2 = 0.935$) 和变异度 ($r^2 = 0.991$) 得到良好的回归系数。发现粒度控制的主要因素为溶剂比率, 随后为中和比率。未发现温度是重要因素。对于变异度, 三个因素都是重要的。得到的转换函数为:

[0116] $Y = 575 - [(447.4)(SR)] - [(163.75)(NR)] + [(0.3285)(T)(SR)]$; 和

[0117] $S = 789 - [(2.87)(T)] + [(256.9)(SR)] - [(586.4)(NR)] + [(2.27)(T)$

(NR)]-[(250.8) (SR) (NR)]。