



(10) 授权公告号 CN 109906411 B

(45) 授权公告日 2022.12.27

(21) 申请号 201780068166.9

(22) 申请日 2017.11.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109906411 A

(43) 申请公布日 2019.06.18

(30) 优先权数据  
62/417,496 2016.11.04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.05.05

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/059638 2017.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/085483 EN 2018.05.11

(73) 专利权人 卡博特公司  
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 D. 弗米切夫 屠海若 P.S. 帕伦博  
S. 库马

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.  
G03G 9/097 (2006.01)  
G03G 9/093 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2008233509 A1, 2008.09.25  
CN 104364718 A, 2015.02.18  
CN 101246320 A, 2008.08.20  
CN 101090920 A, 2007.12.19  
CN 104656385 A, 2015.05.27  
US 2007254229 A1, 2007.11.01  
JP 2016011993 A, 2016.01.21  
US 2007020549 A1, 2007.01.25  
US 2003054272 A1, 2003.03.20

审查员 王小燕

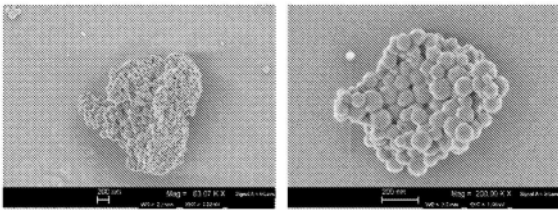
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

含结晶聚酯和有机硅的纳米复合物

(57) 摘要

本发明提供用于制备核-壳复合颗粒的方法,所述核-壳复合颗粒包含聚酯、聚合的烯属不饱和硅烷化合物和任选的疏水性表面处理物。本发明进一步提供复合颗粒,其包含聚酯和自由基聚合的烯属不饱和硅烷化合物。



1. 用于制备核-壳复合颗粒的方法,其包括:

(i) 提供在有机溶剂中包含一种或多种聚酯和相对于1份聚酯总量最高达10质量份的具有烷氧基硅烷基团的第一烯属不饱和硅烷化合物的溶液;

(ii) 向步骤(i)中所提供的溶液中加入足够的碱以使溶液中的所述聚酯上的酸性基团去质子化;

(iii) 向步骤(ii)中所获得的溶液中加入水以形成乳液;

(iv) 从所述乳液蒸馏所述碱和溶剂的至少一部分以使所述乳液达到5-7的pH;

(v) 向所述乳液中加入相对于1份聚酯总量最高达30质量份的具有烷氧基硅烷基团的第二烯属不饱和硅烷化合物;

(vi) 使所述烯属不饱和硅烷化合物发生自由基聚合以提供核-壳颗粒的分散体;和

(vii) 通过对所述烷氧基硅烷基团的至少一部分进行水解和缩合,使聚合的所述烯属不饱和硅烷化合物发生交联,

其中,所制得的核壳复合颗粒具有相对于1份聚酯总量至少总共0.1份的具有烷氧基硅烷基团的烯属不饱和硅烷化合物。

2. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括将所述核壳颗粒用疏水化试剂进行表面处理。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述疏水化试剂为硅烷、硅氧烷、硅氮烷、或它们的两种或更多种的组合。

4. 如权利要求2或3所述的方法,其中所述疏水化试剂包括硅烷和/或硅氮烷,和其中交联和疏水化同时进行。

5. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述第一和第二烯属不饱和硅烷化合物具有相同的组成。

6. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述聚酯包括至少一种结晶聚酯、至少一种无定形聚酯、或结晶和无定形聚酯的混合物。

7. 如权利要求6所述的方法,其中所述结晶聚酯具有10,000至100,000的重均分子量。

8. 如权利要求6所述的方法,其中所述结晶聚酯具有1mg KOH/g至30mg KOH/g的酸值。

9. 如权利要求6所述的方法,其中所述无定形聚酯具有10,000至50,000的重均分子量。

10. 如权利要求6所述的方法,其中所述无定形聚酯具有5mg KOH/g至50mg KOH/g的酸值。

11. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述第一烯属不饱和硅烷化合物的烷氧基硅烷基团的一部分在自由基聚合之前发生水解。

12. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其进一步包括向步骤(v)中的乳液中加入乙烯基单体、丙烯酸类单体或烷氧基硅烷。

13. 如权利要求6所述的方法,其中步骤(i)的溶液包含两种结晶聚酯。

14. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述乳液为水包油型乳液。

15. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述复合颗粒的核的至少一部分具有最高达200°C的熔点。

16. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述复合颗粒的核的至少一部分具有25-150°C的熔点。

17. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其进一步包括分离出所述核-壳颗粒。
18. 如权利要求17所述的方法,其进一步包括用溶剂洗涤所述核-壳颗粒。
19. 如权利要求17所述的方法,其进一步包括干燥所述核-壳颗粒以提供核-壳颗粒的干燥粉末。
20. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中所述第一和第二烯属不饱和硅烷化合物独立地具有结构 $R^4SiR'_m(OR'')_n$ ,其中 $R^4$ 为C2-C4烯基或 $R^3C(CH_2)(CO)OR^2$ ,  $R^3$ 为H或C1-C6烷基,  $R^2$ 为C3-C22亚烷基,且 $R'$ 和 $R''$ 独立地为C1-C6烷基, $m$ 为0-2的整数,和 $n$ 为1-3的整数,其中 $m+n=3$ 。
21. 如权利要求20所述的方法,其中所述第一和第二烯属不饱和硅烷化合物为甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。
22. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中使所述烯属不饱和硅烷化合物聚合包括向所述乳液中加入自由基聚合引发剂。
23. 通过如权利要求1-22任一项所述的方法制得的复合颗粒。
24. 调色剂组合物,其包含调色剂颗粒和通过如权利要求1-22任一项所述的方法制得的复合颗粒。
25. 由权利要求1-22任一项所述的方法制得的复合颗粒,其中所述壳中的碳的不到25摩尔%为烯属不饱和基团的部分。
26. 如权利要求25所述的复合颗粒,其中通过 $^{29}Si$  DPMAS NMR波谱法测量的作为总T基团的分数的T0和T1基团的比例为5-20%。
27. 如权利要求25-26任一项所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒具有10nm至1000nm的体积中值直径( $d_{50}$ )。
28. 如权利要求25-26任一项所述的复合颗粒,其中聚酯:烯属不饱和硅烷化合物的质量比为1:0.1至1:40。
29. 调色剂,其包含调色剂颗粒和如权利要求25-28任一项所述的复合颗粒。
30. 喷墨用墨,其包含如权利要求25-28任一项所述的复合颗粒。
31. 记录介质,其包含如权利要求25-28任一项所述的复合颗粒。
32. 用于选择性激光烧结的粉末制剂,其包含聚合物粉末和如权利要求25-28任一项所述的复合颗粒。
33. 制备经包封的化学物质的方法,其包括:  
从如权利要求25-28任一项所述的复合颗粒除去聚酯相;和  
将所得的壳与待包封的化学物质一起进行培育。
34. 如权利要求33所述的方法,其中所述化学物质为药物成分。
35. 如权利要求33或34所述的方法,其进一步包括分离和干燥所培育的壳以形成被所述壳包封的所述化学物质的粉末。

## 含结晶聚酯和有机硅的纳米复合物

### 背景技术

[0001] 电子照相图像形成包括：使感光体鼓或带的表面均匀地带电；将感光体表面曝光并在感光体表面上形成反映待转印成真实图像的信息的带电图案即潜像；用包括分散在粘合剂树脂中的着色剂的带静电荷的调色剂颗粒使所述潜像显影；将显影的调色剂转印到基底例如纸上；将所述图像熔合到基底上；和，通过擦除残留的静电荷和清洁残留的调色剂颗粒来准备用于下个循环的感光体表面。

[0002] 在电子照相术和静电印刷中使用的调色剂包括粘合剂树脂和着色剂，并且可进一步包括电荷控制剂、偏移（反印，offset）防止剂和其它添加剂。为了改善调色剂颗粒的所选性质（其包括流动性、转印性、定影性和清洁性质），经常将外部调色剂添加剂例如金属氧化物颗粒与调色剂颗粒组合。在单一调色剂组合物中可使用多种外部添加剂以增强调色剂的不同性质。例如，为了改善带电性（充电性），即摩擦带电，可选择一些添加剂。为了改善清洁性能或耐湿性，可选择其它的添加剂。当然，优选的是，对于一项功能进行优化的调色剂添加剂对由多种添加剂赋予的功能不是有害的。

[0003] 调色剂添加剂赋予的一项功能是间隔（spacing）和流动性的保持。如果调色剂颗粒彼此附着，则它们也将不流动；添加剂起到减少调色剂粉末的凝聚（cohesion）的作用。添加剂颗粒趋于是硬的。相比之下，调色剂由较软的聚合物形成并且是凝聚性粉末。所得的调色剂颗粒的聚集对电子照相术设备的操作和印刷品质两者均是有害的。实际上，由于制造厂商一直寻求减少为制造印刷品（printed page）所需的能量，他们已经转向于较软的聚合物（即，较低Tg的聚合物）以减少用于将调色剂熔合到基底所需的热量。然而，硬的添加剂颗粒可在软的调色剂颗粒中变为嵌入的，降低了添加剂的有效性。增大添加剂颗粒的尺寸使嵌入减少；然而，较大的颗粒也是较重的并且呈现较高的从调色剂颗粒脱落（脱离，drop-off）的比率。当然，从调色剂脱落的添加剂颗粒无法起到它们作为调色剂组合物的部分的功能。因此，具有如下的调色剂添加剂是期望的：其用作调色剂颗粒之间的间隔物，所述间隔物在调色剂颗粒中显示出受限的嵌入和受限的脱落这两者，而没有对调色剂的摩擦带电特性产生不利影响。

[0004] 此外，调色剂添加剂不干扰印刷过程是期望的。一旦调色剂沉积在纸或其它基底上，其通过热而熔合以将调色剂颗粒粘附到它们自身和纸上。为了减少在印刷期间的能量消耗，具有在较低温度下熔合的调色剂颗粒是期望的。如果添加剂干扰熔合，则调色剂颗粒可能在熔合期间未完全合并，导致在印刷的调色剂和纸之间出现空白。这样的空白降低印刷的图像的耐久性。一个解决方案是开发如下添加剂：其当从调色剂显影装置（developer）转印到纸或其它基底时保护调色剂但是当经历熔合场合时呈现较低的熔点或玻璃化转变温度，使得它们变为更加延展性的或甚至熔融并在熔合过程期间引发熔融。然而，除了促进调色剂的低温熔合或定影之外，调色剂在高的储存温度下呈现稳定性也是必须的。因此，开发如下的调色剂添加剂是期望的：在呈现热/物理性质（例如用于熔合所需的那些）的同时，甚至在延长的储存之后也发挥使摩擦带电稳定、防止添加剂的嵌入和促使调色剂的自由流动的传统功能。

[0005] 另外,调色剂添加剂期望地会拥有足以当经历与制造和与调色剂显影相关的机械应力时维持它们的结构完整性的机械强度。调色剂添加剂另外将在调色剂显影期间在加热时维持完整性并且抵抗在印刷设备上形成膜。

## 发明内容

[0006] 在一个实施方式中,用于制备核-壳复合颗粒的方法包括:(i) 提供在有机溶剂中包含一种或多种聚酯和相对于1份聚酯总量最高达10质量份的具有烷氧基硅烷基团的第一烯属不饱和硅烷化合物的溶液;(ii) 向步骤(i)中所提供的溶液中加入足够的碱以使溶液中的所述聚酯上的酸性基团(酸基团,acid group)去质子化;(iii) 向步骤(ii)中所获得的溶液中加入水以形成乳液;(iv) 从所述乳液蒸馏所述碱和溶剂的至少一部分以使乳液达到5-7的pH;(v) 向所述乳液中加入相对于1份聚酯总量最高达30质量份的具有烷氧基硅烷基团的第二烯属不饱和硅烷化合物;(vi) 使所述烯属不饱和硅烷化合物发生自由基聚合以提供核-壳颗粒的分散体;和(vii) 通过对所述烷氧基硅烷基团的至少一部分进行水解和缩合,使所述聚合的烯属不饱和硅烷化合物发生交联。所制造的核壳复合颗粒具有相对于1份聚酯总量至少总共0.1份的具有烷氧基硅烷基团的烯属不饱和硅烷化合物。

[0007] 所述方法可进一步包括将核壳颗粒用疏水化试剂例如硅烷、硅氧烷、硅氮烷、或它们的两种或更多种的组合进行表面处理。所述疏水化试剂可包括硅烷和/或硅氮烷,并且交联和疏水化可同时实施。第一和第二烯属不饱和硅烷化合物具有相同的组成。

[0008] 聚酯可包括至少一种结晶聚酯、至少一种无定形聚酯、或结晶和无定形聚酯的混合物。所述结晶聚酯可具有约10,000至约100,000的重均分子量和/或约1mg KOH/g至约30mg KOH/g的酸值。所述无定形聚酯可具有约10,000至约50,000的重均分子量和/或约5mg KOH/g至约50mg KOH/g的酸值。

[0009] 可在自由基聚合之前将所述第一烯属不饱和硅烷化合物的烷氧基硅烷基团的一部分疏水化。所述方法可进一步包括向步骤(v)中的乳液中加入乙烯基单体、丙烯酸类单体、或烷氧基硅烷。步骤(i)的溶液可包括两种结晶聚酯。所述乳液可为水包油型乳液。复合颗粒的核的至少一部分具有最高达约200℃例如25-150℃的熔点。

[0010] 所述方法可进一步包括分离出所述核-壳颗粒、用溶剂洗涤所述核-壳颗粒和/或干燥所述核-壳颗粒,以提供核-壳颗粒的干燥粉末。

[0011] 第一和第二烯属不饱和硅烷化合物可独立地具有结构 $R^4SiR'_m(OR'')_n$ ,其中 $R^4$ 为C2-C4烯基或 $R^3C(CH_2)(CO)OR^2$ , $R^3$ 为H或C1-C6烷基, $R^2$ 为C3-C22亚烷基,且 $R'$ 和 $R''$ 独立地为C1-C6烷基,m为0-2的整数,和n为1-3的整数,其中 $m+n=3$ 。例如,第一和第二烯属不饱和硅烷化合物的任一者或两者可为甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。使烯属不饱和硅烷化合物聚合可包括向所述乳液中加入自由基聚合引发剂。

[0012] 在另一个实施方式中,复合颗粒通过上述方法而制造。调色剂组合物可包括调色剂颗粒和复合颗粒。

[0013] 在另一个实施方式中,复合颗粒包括核和壳,所述核包括无定形聚酯、结晶聚酯、或无定形聚酯和结晶聚酯的混合物,所述壳包括烯属不饱和硅烷化合物的聚合物或共聚物。所述壳中的碳的不到25摩尔%例如不到20%、不到15%、更优选地不到10%、最优选地不到5%为烯属不饱和基团的部分。通过 $^{29}Si$  DP MAS NMR波谱法测量的复合颗粒中作为总T

基团的分数的T0和T1基团的比例可为5-20%。

[0014] 所述结晶聚酯可具有约10,000至约100,000的重均分子量和/或约1mg KOH/g至约30mg KOH/g的酸值。所述无定形聚酯可具有约10,000至约50,000的重均分子量和/或约5mg KOH/g至约50mg KOH/g的酸值。

[0015] 烯属不饱和硅烷化合物可包括结构 $R^4SiR'_m(OR'')_n$ ，其中 $R^4$ 为C2-C4烯基或 $R^3C(CH_2)(CO)OR^2$ ， $R^3$ 为H或C1-C6烷基， $R^2$ 为C3-C22亚烷基，且 $R'$ 和 $R''$ 独立地为C1-C6烷基， $m$ 为0-2的整数，和 $n$ 为1-3的整数，其中 $m+n=3$ 。如权利要求31所述的复合颗粒，其中烯属不饱和硅烷化合物可包括甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。

[0016] 复合颗粒的表面可已经与疏水化试剂例如硅烷、硅氮烷、硅氧烷、或其组合进行反应。复合颗粒可具有约20nm至约1000nm的体积中值直径(d50)。聚酯:烯属不饱和硅烷化合物的质量比可为1:0.1至1:40。复合颗粒的核的至少一部分可具有最高达200℃例如25-150℃的熔点。

[0017] 复合颗粒可在调色剂组合物中与调色剂颗粒一起使用。替代地，复合颗粒可在喷墨用墨中使用。复合颗粒可为记录介质的部分，例如在记录介质的涂层中。复合颗粒可与聚合物一起被包括在用于选择性激光烧结的粉末制剂中。

[0018] 在另一个实施方式中，制备经包封的化学物质的方法包括：从核-壳复合颗粒除去聚酯相，和将所得的壳与待包封的化学物质一起进行培育(温育，incubate)。所述化学物质可为药物成分(药物组合物，pharmaceutical composition)。可分离和干燥所培育的壳以形成被所述壳包封的化学物质的粉末。

## 附图说明

[0019] 参考若干附图对本发明进行描述，其中，

[0020] 图1为根据本发明的示例性实施方式的核-壳复合颗粒的一系列扫描电子显微照片。

[0021] 图2为根据本发明的示例性实施方式的核-壳复合颗粒的一系列扫描电子显微照片。

[0022] 图3A为结晶聚酯的差示扫描量热法曲线。

[0023] 图3B为根据本发明的示例性实施方式且引入其DSC曲线在图3A中显示的结晶聚酯的核-壳复合颗粒的差示扫描量热法曲线。

[0024] 图4A和4B为具有在调色剂表面上分散的核-壳复合颗粒的模型(model)调色剂的扫描电子显微照片。

## 具体实施方式

[0025] 本文中描述了用于制备核-壳复合颗粒的方法，其包括：(i) 提供在有机溶剂中包含一种或多种聚酯和相对于1份聚酯总量最高达10质量份的具有烷氧基硅烷基团的第一烯属不饱和硅烷化合物的溶液；(ii) 向步骤(i)中所提供的溶液中加入足够的碱以使溶液中的所述聚酯上的酸性基团去质子化；(iii) 向步骤(ii)中所获得的溶液中加入水以形成乳液；(iv) 从所述乳液蒸馏所述碱和溶剂的至少一部分以使所述乳液达到5-7的pH；(v) 向所述乳液中加入相对于1份聚酯总量最高达30质量份的具有烷氧基硅烷基团的第二烯属不饱

和硅烷化合物；(vi)使所述烯属不饱和硅烷化合物发生自由基聚合以提供核-壳颗粒的分散体；和(vii)通过对所述烷氧基硅烷基团的至少一部分进行水解和缩合，使所述聚合的烯属不饱和硅烷化合物发生交联。所制造的核壳复合颗粒具有相对于1份聚酯总量至少总共0.1份的具有烷氧基硅烷基团的烯属不饱和硅烷化合物。

[0026] 在某些实施方式中，使用一种或多种结晶聚酯制备所述核-壳复合颗粒。如本文中使用的，结晶聚酯指的是当通过差示扫描量热法(DSC)测量时显示明显的对应于熔融转变的吸热峰而非逐步的热通量或热容量的变化的聚酯。替代地或另外地，所述核-壳复合颗粒由一种或多种无定形聚酯制备。无定形聚酯与结晶聚酯的区别至少部分地在于，在DSC期间不显示明显的对应于熔融转变的吸热峰。还可使用以任意比率的无定形和结晶的聚酯的混合物。优选地，核壳复合颗粒中使用的聚酯的酸值为至少10。然而，可使用其中一种聚酯的酸值小于10并且另一种聚酯的酸值大于10的聚酯混合物。

[0027] 在一个实施方式中，聚合物胶乳由聚酯例如通过相转化而制备。将聚酯溶解在有机溶剂中。所述溶剂优选为既将聚合物溶解又在水中呈现至少一定的溶解度的溶剂。例如，所述有机溶剂在水中的溶解度可为在100mL水中大于1g。示例性溶剂包括醇、酮、酯、醚、氯化溶剂、含氮溶剂和两种或更多种溶剂的混合物，例如，丙酮、异丙醇、乙醇、甲醇、乙酸甲酯、甲乙酮、四氢呋喃、环己酮、乙酸乙酯、N,N二甲基甲酰胺、苯、二甲基亚砷、乙腈和前述溶剂的任意混合物。

[0028] 聚酯/溶剂的溶液可包括任意适合量的在溶剂中的聚合物，例如约10重量%至约70重量%、约20重量%至约60重量%、或约30重量%至约50重量%，基于聚合物和溶剂的总质量。所述溶剂可包括溶剂的混合物，例如，在甲乙酮或乙酸乙酯中的20重量%的异丙醇。温和的加热，例如远低于溶剂的沸点，可促进聚合物的溶解。

[0029] 溶液还可包含任选的第一烯属不饱和硅烷化合物。在某些实施方式中，在本发明的情况下使用的烯属不饱和硅烷化合物具有结构 $R^4SiR'^m(OR'')_n$ ，其中 $R^4$ 为C2-C4烯基或 $R^3C(CH_2)(CO)OR^2$ ， $R^3$ 为H或C1-C6烷基， $R^2$ 为C3-C22亚烷基，且 $R'$ 和 $R''$ 独立地为C1-C6烷基， $m$ 为0-2的整数，和 $n$ 为1-3的整数，其中 $m+n=3$ 。在优选的实施方式中，使用甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯。

[0030] 当聚合物-溶剂的溶液包括第一烯属不饱和硅烷化合物时，烯属不饱和硅烷化合物可按最高达例如相对于1份聚酯(以质量计)小于或等于10份例如相对于1份聚酯0.1-9份、相对于1份聚酯1-8份、相对于1份聚酯2-7份、相对于1份聚酯3-6份、相对于1份聚酯4-5份、或相对于1份聚酯5-8份的量存在于溶液中。聚酯对烯属不饱和硅烷化合物的质量比部分地取决于待在核中形成的聚酯颗粒的尺寸、壳的期望厚度和期望的颗粒尺寸。如果烯属不饱和硅烷化合物的量过高，则除了核-壳复合颗粒之外，硅烷化合物的颗粒可作为副产物形成。

[0031] 然后，加入碱以使所述聚合物上的酸性基团的至少一部分去质子化。应加入足够的碱以使179-892 $\mu$ mol酸性基团/g聚合物(等于10-50mg KOH/g聚合物)例如200-850 $\mu$ mol酸性基团/g聚合物、300-750 $\mu$ mol酸性基团/g聚合物、400-650 $\mu$ mol酸性基团/g聚合物、或500-600 $\mu$ mol酸性基团/g聚合物发生去质子化。如果聚合物具有小于10的酸值，则其可与具有更高酸值的第二聚合物组合以提供足够的酸性基团用于去质子化。在不受任何具体理论局限的情况下，据信，去质子化的聚合物充当用于使以下所述的乳液稳定的表面活性剂。如果不

足量的酸性基团未被去质子化,则所述乳液将是不稳定的。随着去质子化的酸性基团的数量增多,可产生具有较小的聚合物液滴(较高的表面积)的稳定乳液。如果过多的酸性基团被去质子化,则聚合物将在用于产生所述乳液的水中变成可溶解的并且反而会形成溶液。所述碱应该在用于溶解聚合物的溶剂中是可溶解的并且对于经由以下所述的乳液的蒸馏而与溶剂一起被除去而言是足够挥发性的。合适的碱的非限制性实例为氢氧化铵。

[0032] 在所述碱的加入之后,应该加入足够的水以使聚合物/溶剂的溶液乳化;过多的水将仅稀释所述分散体。在一些实施方案中,可按约10:1至约3:1例如约4:1至约8:1或约5:1至约7:1的水对溶剂的重量比加入水。最初,水的加入导致油包水型乳液的产生。在水的进一步加入时,相转化发生而形成水包油型乳液。所述乳液的pH可为7-10,例如,7.5-9.5或8-9。

[0033] 在乳液的形成之后,使pH降低以中和所述乳液。用于除去溶剂相的至少一部分的蒸馏还从乳液除去挥发性碱的至少一部分,使pH降至5-7例如6-7或6.5-7。蒸馏温度可高于(或低于)乳液中的聚合物的玻璃化转变点或熔点。在蒸馏之后,可向所述乳液中加入第二烯属不饱和硅烷化合物。第二烯属不饱和硅烷化合物可具有与第一烯属不饱和硅烷化合物相同或不同的组成。替代地或另外地,可向所述乳液中加入两种烯属不饱和硅烷化合物,其任一种可具有与第一烯属不饱和硅烷化合物相同的组成。另外,可将非可自由基聚合的烷氧基硅烷化合物、乙烯基和/或丙烯酸类的单体、或这两者作为共聚单体与第二烯属不饱和硅烷化合物一起加入到所述乳液中。加入到所述乳液中的第二烯属不饱和硅烷化合物和任何共聚单体的总量相对于聚酯可为最高达30:1,以质量计,例如0.1:1至19:1、1:1至18:1、2:1至17:1、3:1至16:1、4:1至15:1、5:1至14:1、6:1至13:1、7:1至12:1、8:1至10:1、或10:1至15:1。期望,在以下所述的自由基聚合之前,第二烯属不饱和硅烷化合物的烷氧基硅烷基团的一小部分发生水解。然而,作为乳液的中性pH的结果,水解程度受限。

[0034] 在使用第一烯属不饱和硅烷化合物的情况下,第二烯属不饱和硅烷化合物是任选的,并且反之亦然。甚至在不存在第二烯属不饱和硅烷化合物的情况下,也可使用一种或多种乙烯基、丙烯酸类和/或烷氧基硅烷化合物共聚单体。尽管如此,烯属不饱和硅烷化合物的总量应该为至少0.1质量份,相对于1份聚酯。示例性硅烷化合物包括烷基和芳基二甲氧基-和三甲氧基硅烷,例如甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷或辛基三甲氧基硅烷,和以下作为疏水化试剂列举的非卤代硅烷化合物。示例性的乙烯基或丙烯酸类的单体包括苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯。还可使用其它硅烷化合物和可自由基聚合的单体。

[0035] 在烯属不饱和硅烷化合物和任选的乙烯基和/或丙烯酸类共聚单体的加入之后,使烯属不饱和基团进行聚合。因为乳液在加入第二硅烷化合物之前被中和,所以烷氧基硅烷基团的缩合在自由基聚合之前受限。聚合可通过暴露到UV辐射而引发。替代地或另外地,可向乳液加入自由基聚合引发剂以引发烯属不饱和硅烷化合物的聚合而产生核-壳颗粒。可用的自由基引发剂的非限制性实例包括偶氮类引发剂例如2-2'-偶氮双(二甲基戊腈)、偶氮二(异丁腈)、偶氮双(环己烷亚硝酸盐)(azobis(cyclohexanenitrite))、偶氮双(甲基丁腈)、其混合物等,过氧化物引发剂例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化甲乙酮、过氧碳酸异丙酯、2,5-二乙烯基-2,5-双(2-乙基己酰过氧)己烷(2,5-dienethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoylperoxy) hexane)、过氧化二叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧化二氯苯甲酰,过



硫酸盐引发剂例如过硫酸钾、过硫酸铵,及其混合物。聚合引发剂的有效量通常为乳液中的烯属不饱和化合物的总量的以重量计的约0.01%至约10%。在优选的实施方式中,聚合引发剂为偶氮二(异丁腈)(AIBN)。烯属不饱和化合物的聚合典型地在约50℃至约100℃例如60℃至约90℃的温度下进行。烯属不饱和硅烷化合物和任何可自由基聚合的共聚单体的聚合导致在聚酯核周围的壳的形成。优选地,自由基聚合基本上是完全的,在所述壳中留下相对于所述壳中的总碳的不到5摩尔%的烯属饱和碳。在不受任何具体理论局限的情况下,据信,核-壳复合颗粒的粗糙度可通过调整引发剂的量和/或聚合温度而调整,其中较快的聚合动力学导致较平滑的壳。

[0036] 在自由基聚合之后,可使烯属不饱和硅烷化合物和任何另外的硅烷共聚单体的烷氧基硅烷基团进行水解。使由水解得到的硅烷醇进行缩合以使所述壳交联。例如,通过加入氢氧化铵或另外的碱可使乳液的pH增至pH 7.5-10.5例如pH 8-10,从而导致烷氧基硅烷基团的水解和缩合。替代地或另外地,可将六甲基二硅氮烷单独地或以与另外的疏水化硅烷或硅氮烷化合物的组合加入到乳液中以实现水解和缩合。当加入另外的疏水化硅烷时,水溶性醇例如异丙醇的加入将促进所述疏水化试剂的溶解。残留的烷氧基硅烷(和水解的硅烷醇基团)彼此的反应或与疏水化硅烷或硅氮烷的反应使复合颗粒表面处的硅烷醇浓度降低,从而增大疏水性。然而,烷氧基硅烷基团的反应可为不完全的,其中,硅烷基团的5-20摩尔%保持未缩合。在不受任何具体理论局限的情况下,据信,所述壳的自由基聚合降低水解的硅烷醇基团的移动性(其变为聚合物的侧链),使得完全缩合更加困难。与之相比,如果乳液在烯属不饱和硅烷化合物和任选的另外的硅烷化合物的加入之前被保持在更加酸性或碱性的pH下,则水解的硅烷醇基团在自由基聚合之前将发生缩合,导致包含 $-(R_1SiO_{3/2})-$ 的有机硅结节(nodule)的形成,其中 $R_1$ 为有机基团,其在化学和物理结构上与硅氧烷聚合物或当前的核-壳颗粒的聚合物壳相比更接近于溶胶-凝胶氧化硅(silica)。尽管如此,烷氧基硅烷基团的一些在自由基聚合之前可能已经水解。实际上,期望,在第一和第二烯属不饱和和硅烷化合物这两者上的烷氧基硅烷基团的显著的部分已经水解。

[0037] 如本文所述使用的结晶聚酯可具有任意适合的重均分子量。所述结晶聚酯可具有约10,000g/mol或更大例如约20,000g/mol或更大、约24,000g/mol或更大、约26,000g/mol或更大、约28,000g/mol或更大、约30,000g/mol或更大、约40,000g/mol或更大、约50,000g/mol或更大、约55,000g/mol或更大、约60,000g/mol或更大、或约70,000g/mol或更大的重均分子量。替代地或另外地,所述结晶聚酯可具有约100,000g/mol或更小例如约90,000g/mol或更小、约80,000g/mol或更小、约75,000g/mol或更小、约70,000g/mol或更小、约65,000g/mol或更小、约60,000g/mol或更小、约55,000g/mol或更小、约50,000g/mol或更小、约40,000g/mol或更小、或约30,000g/mol或更小的重均分子量。因此,所述结晶聚酯可具有通过以上端点的任意两个结合的重均分子量。例如,所述结晶聚合物可具有约10,000g/mol至约100,000g/mol例如约20,000g/mol至约90,000g/mol、约30,000g/mol至约80,000g/mol、约40,000g/mol至约75,000g/mol、约50,000g/mol至约70,000g/mol、约55,000g/mol至约60,000g/mol、约10,000g/mol至约55,000g/mol、约20,000g/mol至约50,000g/mol、或约30,000g/mol至约40,000g/mol的重均分子量。

[0038] 结晶聚酯可具有任何合适的酸值。所述结晶聚酯可具有约1或更大例如约5或更大、约10或更大、约15或更大、约20或更大、或约25或更大的酸值。替代地或另外地,所述结

晶聚酯可具有约30或更小例如约25或更小、约20或更小、或约15或更小的酸值。因此,所述结晶聚酯可具有由以上端点的任意两个结合的酸值。例如,所述结晶聚合物可具有约1至约30例如约1至约25、约1至约20、约1至约15、约5至约30、约5至约25、约5至约20或约5至约15的酸值。如本文中使用的,所述酸值指的是用于中和1克结晶聚酯的氢氧化钾的质量。

[0039] 如在本文中所述的使用的无定形聚酯可具有任何适合的重均分子量。所述无定形聚酯可具有约10,000g/mol或更大例如约12,000g/mol或更大、约14,000g/mol或更大、约16,000g/mol或更大、约18,000g/mol或更大、约20,000g/mol或更大、约22,000g/mol或更大、约24,000g/mol或更大、约26,000g/mol或更大、约28,000g/mol或更大或约20,000g/mol或更大的重均分子量。替代地或另外地,所述无定形聚酯可具有约50,000g/mol或更大例如约48,000g/mol或更小、约46,000g/mol或更小、约44,000g/mol或更小、约42,000g/mol或更小、约40,000g/mol或更小、约38,000g/mol或更小、约36,000g/mol或更小、约34,000g/mol或更小、约32,000g/mol或更小或约30,000g/mol或更小的重均分子量。因此,所述无定形聚酯可具有由以上端点的任意两个结合的重均分子量。例如,无定形聚合物可具有约10,000g/mol至约50,000g/mol例如约12,000g/mol至约50,000g/mol、约14,000g/mol至约50,000g/mol、约16,000g/mol至约50,000g/mol、约18,000g/mol至约50,000g/mol、约20,000g/mol至约50,000g/mol、约10,000g/mol至约48,000g/mol、约10,000g/mol至约46,000g/mol、约10,000g/mol至约44,000g/mol、约10,000g/mol至约42,000g/mol、约10,000g/mol至约40,000g/mol、约10,000g/mol至约38,000g/mol、约10,000g/mol至约36,000g/mol、约10,000g/mol至约34,000g/mol、约10,000g/mol至约32,000g/mol、或约10,000g/mol至约30,000g/mol的重均分子量。

[0040] 无定形聚酯可具有任何合适的酸值。所述无定形聚酯可具有约5或更大例如约10或更大、约15或更大、约20或更大、约25或更大或约30或更大的酸值。替代地或另外地,所述无定形聚酯可具有约50或更小例如约45或更小、约40或更小、约35或更小或约30或更小的酸值。因此,所述无定形聚酯可具有由以上端点的任意两个结合的酸值。例如,无定形聚合物可具有约5至约50例如约5至约45、约5至约40、约10至约50、约10至约45、约10至约40、约15至约50、约15至约45或约15至约40的酸值。如本文中使用的,所述酸值指的是用于中和1克无定形聚酯的氢氧化钾的质量。

[0041] 在某些实施方式中,将核-壳复合颗粒用溶剂洗涤。在不受任何具体理论局限的情况下,据信,溶剂处理使在核-壳复合颗粒表面例如壳的外部处的任何游离或表面吸附的聚酯溶解。可使用任何适合的溶剂洗涤或处理核-壳复合颗粒。本领域技术人员会认识到,适合的溶剂可随着用于制造核-壳复合颗粒的结晶和无定形聚合物的组成而变化。还可使用两种或更多种溶剂的共混物。示例性溶剂包括但不限于异丙醇、二甲基甲酰胺、甲乙酮、丙酮、二氯甲烷、和二甲基亚砷以及它们的混合物。例如,所述核-壳颗粒可用溶剂短暂地冲洗或可以大量过量(例如以重量计至少20x,例如以重量计25x至35x)培育三十分钟至1.5小时。

[0042] 在某些实施方式中,核-壳复合颗粒用疏水化试剂处理或与其反应。复合颗粒在从形成它们的水性介质中收取之前可被表面处理。例如,可使用在美国专利和公布No.7811540、8202502、8435474、8455165、2008/0070146、8945804和8895145(其全部的内容通过引用并入)中公开的技术使本文中提供的核-壳复合颗粒疏水化。替代地,在干燥之后,

可使用本领域技术人员所知晓的流化床和其它设备处理所述核-壳颗粒。

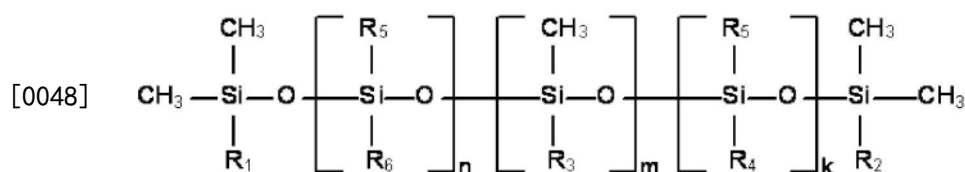
[0043] 源自所述疏水化试剂的疏水化部分可共价或非共价地键合到核-壳复合颗粒。在某些实施方式中,所述疏水化试剂可为有机硅流体。可用的有机硅流体的非限制性实例包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷共聚物、氟烷基硅氧烷共聚物、羟基封端的硅氧烷、二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、苯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、苯基甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚环氧烷烃改性的有机硅、D3、D4和D5型环状聚硅氧烷等。

[0044] 在某些实施方式中,所述疏水化试剂包括疏水化硅烷。例如,疏水化硅烷可为式: $R^3_{4-n}SiX_n$ 的化合物,其中n为1-3,各 $R^3$ 独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基基团、 $C_3$ - $C_{18}$ 卤烷基基团和 $C_6$ - $C_{14}$ 芳族基团,和各X独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基基团或卤素。

[0045] 在某些实施方式中,所述疏水化试剂包括硅氮烷。例如,所述疏水化试剂可为六甲基二硅氮烷、八甲基三硅氮烷、环状硅氮烷等。在某些优选的实施方式中,所述疏水化试剂包括六甲基二硅氮烷、辛基三甲氧基硅烷、或其组合。

[0046] 在某些实施方式中,所述疏水化试剂包括电荷调节剂(charge modifying agent),例如在美国专利No.8945804(其内容通过引用并入本文中)中公开的电荷调节剂中的一种或多种。示例性的电荷调节剂包括,但不限于,具有式 $An-Z_c-Y_b-Ar(EW)_a$ 的试剂其中Ar表示芳族基团,EW表示吸电子基团,Y表示间隔物基团,Z表示亚烷基基团,An表示电荷调节剂经其附着到所述表面的锚接基团,a为1-5的整数,b为0或1,和c为0或1。具体的电荷调节剂包括,但不限于,3-(2,4-二硝基苯基氨基)丙基三乙氧基硅烷(DNPS)、3,5-二硝基苯甲酰氨基-正丙基三乙氧基硅烷、3-(三乙氧基甲硅烷基丙基)-对硝基苯甲酰胺(TESPNBA)、五氟苯基三乙氧基硅烷(PFPOTES)和2-(4-氯磺酰基苯基)乙基三甲氧基硅烷(CSPES)。

[0047] 替代地或另外地,可使用美国专利No.8895145(其内容通过引用并入本文中)中公开的二甲基硅氧烷共聚物处理复合颗粒。示例性的二甲基硅氧烷共聚物包括如下式的共聚物:



[0049] 其中, $R_1$ 为-H、- $\text{CH}_3$ ;  $R_2$ 为-H、- $\text{CH}_3$ ;  $R_3$ 为- $\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Ar}$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ 、-Ar、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或- $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}_f$ ,其中 $\text{R}_f$ 为 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_8$ 全氟烷基基团; $R_4$ 为- $\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或- $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}_f$ ,其中 $\text{R}_f$ 为 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_8$ 全氟烷基基团; $R_5$ 为- $\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2\text{Ar}$ 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ 或-Ar; $R_6$ 为-H、-OH、- $\text{OCH}_3$ 或- $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,Ar为未被取代的苯基或者被一个或多个甲基、卤素、乙基、三氟甲基、五氟乙基或- $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基团所取代的苯基,n、m和k为整数, $n \geq 1$ , $m \geq 0$ ,且 $k \geq 0$ ,和其中所述共聚物具有208至约20,000的分子量。

[0050] 可将核-壳复合颗粒从用于制备所述颗粒的反应混合物分离出来。例如,可将用于制备所述颗粒的反应混合物通过过滤、通过离心、或通过喷雾干燥而分离出核-壳复合颗粒。核-壳复合颗粒可以任何适合水平的纯度或干燥度提供。在某些实施方式中,可干燥核-壳复合颗粒以提供核-壳复合颗粒的干燥粉末。用于干燥核-壳复合颗粒的适合方法包括但不限于加热、真空、空气干燥、和用干燥气体例如氮气的流的处理。替代地或另外地,核-壳

复合颗粒可作为在任何适合载体中的分散体或悬浮体提供。例如,所述载体可包括在所述方法中用于制备核-壳复合颗粒的溶剂和/或第一或第二烯属不饱和硅烷化合物。在一些实施方式中,溶剂和/或第一或第二烯属不饱和硅烷化合物可通过如下被另外的一种或多种液体载体所替代:使所述反应混合物蒸发,随后加入液体载体。例如,可在存在或不存在与水混溶的助溶剂或表面活性剂的情况下将核-壳复合颗粒分散在水中。

[0051] 结晶和无定形聚酯由酸(二羧酸或三羧酸)和醇(二醇)合成。适合的结晶和无定形聚酯的实例可见于美国专利申请公布US2011/0065034、2011/0053078A1、2011/0086301A1、2011/0053078A1、2015/0125790A1、2015/0037729A1、2016/0002396A1、2017/0285502A1、2017/0285503A1和2017/0212441A1;美国专利7,951,519;欧洲专利申请公布EP2985303A1、EP2984118A1、EP2984119A1和EP2833209A1;日本专利申请公布JP2015059952;以及Fukuri等人的Journal of Imaging Science and Technology,2011,55(1):010509-010509-8中,其全部的内容通过引用并入本文中。替代地或另外地,结晶和无定形聚酯的任一种或两者可为共聚物,例如结晶和无定形聚酯彼此的共聚物或与其它聚合物的共聚物。示例性的共聚物在JP2016061875、JP2016033648、JP2015169784、JP2015166808、US20150132690、JP2015055848、US20150072287、US20150072278、US20150056549、JP2015001720、JP2014232169、JP2014186231、JP2014074892、US20140099579、US20140080050、JP2014048576、JP2013140339、JP2013134489、JP2013130824、US20130157193、EP2605070、JP2013097321、JP2013015771、US20130017481、JP2012255957、JP2011132500、JP2010107673、JP2010060651、US0100047706、JP2009300848、US20080050669、JP2005275234、JP2005049489、JP2003270853、JP2003177574、JP2001222138、JP04330459、JP04250462、JP04250464和JP02198455中讨论。

[0052] 所述酸可为二价脂族二羧酸,例如直链羧酸,或二价芳族二羧酸。脂族二羧酸可为饱和或不饱和的,并且当其饱和时可包含一个或多个烯键。适合的脂族和芳族二羧酸的非限制性实例包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,9-壬烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,13-十三烷二羧酸、1,14-十四烷二羧酸、1,16-十六烷二羧酸、1,18-十八烷二羧酸、马来酸、富马酸、柠康酸、衣康酸、戊烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、正-十二烯基琥珀酸、异-十二烯基琥珀酸、正-十二烷基琥珀酸、异-十二烷基琥珀酸、正-辛烯基琥珀酸、正-辛基琥珀酸、异-辛烯基琥珀酸和异-辛基琥珀酸、其低级烷基酯和其酸酐。

[0053] 所述酸还可为三价或更高价的羧酸及其酸酐和低级烷基酯。适合的脂族和芳族三羧酸和四羧酸的非限制性实例包括1,2,4-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、1,2,4-环己烷三羧酸、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸、苯均四酸和EMPOL三聚体酸、其酸酐和其低级烷基酯。

[0054] 所述醇可为脂族二醇,例如在主链中具有2-20例如2-14个碳原子的直链脂族二醇,并且其非限制性实例包括乙二醇,二甘醇,三甘醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁烷二醇,新戊二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊烷二醇,1,6-己烷二醇,1,7-庚烷二醇,1,8-辛烷二醇,1,9-壬烷二醇,1,10-癸烷二醇,1,11-十一烷二醇,1,12-十二烷二醇,1,13-十三烷二醇,1,

14-十四烷二醇,1,18-十八烷二醇和1,20-二十烷二醇,1,4-环己烷二甲醇,一缩二丙二醇,聚乙二醇,聚丙二醇,聚四亚甲基二醇,双酚A,氢化双酚A,双酚A的环氧烷烃加合物例如聚氧基亚丙基(2.2)2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧基亚丙基(3.3)2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧基亚乙基(2.0)2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧基亚丙基(2.0)聚氧基亚乙基(2.0)2,2-双(4-羟基苯基)丙烷和聚氧基亚丙基(6)2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。三羟基或更多羟基的醇的非限制性实例包括山梨糖醇、1,2,3,6-己烷四醇、1,4-山梨聚糖、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁烷三醇、1,2,5-戊烷三醇、丙三醇、2-甲基丙烷三醇、2-甲基-1,2,4-丁烷三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和1,3,5-三羟基甲基苯。

[0055] 不饱和二醇的非限制性实例包括2-丁烯-1,4-二醇、3-丁烯-1,6-二醇或4-丁烯-1,8-二醇。

[0056] 还可使用包含酯连接基团的共聚物。例如,来自Baker Hughes的包含含氧官能团(oxygenated functional group)的产品例如Petronauba C、Petrolite C-7500和Petrolite C-8500可用于制造本文中提供的复合颗粒。替代地或另外地,还可使用聚酯/聚氨酯(polyester/polyurethane),例如以名称Neocryl(Avecia, Inc.)、Quilastic(Merquinsa)和Dispercoll(例如来自Covestro的Dispercoll U54聚合物)、Emuldur(BASF)或Luphen(BASF)销售或在US6306942或US2017/212441(其内容通过引用并入本文中)中公开的那些。

[0057] 用于制造聚酯树脂(不管其是结晶的、还是无定形的)的方法没有特别限制,并且所述树脂可通过使酸组分和醇组分反应的一般聚酯-聚合方法例如直接缩聚方法或酯交换方法而制造。所述方法可按照单体类型而适当地选择。反应时酸组分对醇组分的摩尔比(酸组分/醇组分)随反应条件而不同并且可为任何适合的值,典型地接近于1/1。聚酯树脂的制造可在180-230℃的聚合温度下进行。所述反应可在除去在所述缩合期间产生的水和醇并且任选地根据需要降低反应体系中的压力的同时进行。

[0058] 当所述单体在反应温度下不溶解或彼此不相容时,可加入高沸点溶剂作为溶解辅助剂以使所述单体溶解。高沸点辅助溶剂可在缩聚反应期间从反应混合物蒸馏掉。当所述共聚反应中存在具有差的相容性的单体时,可首先将具有差的相容性的单体与要与具有差的相容性的单体缩聚的酸或醇进行缩合,并且然后,缩合产物可进一步经历与主组分的缩聚。

[0059] 在聚酯树脂的制造中可使用的催化剂包括例如,碱金属化合物,例如钠或锂的化合物;碱土金属化合物,例如镁或钙的化合物;金属化合物,例如锌、锰、镉、钛、锡、锆或锗的化合物;以及亚磷酸化合物、磷酸化合物和胺化合物。其具体实例包括乙酸钠、碳酸钠、乙酸锂、碳酸锂、乙酸钙、硬脂酸钙、乙酸锰、乙酸锌、硬脂酸锌、环烷酸锌、氯化锌、乙酸锰、环烷酸锰、四乙氧基钛、四丙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、三氧化镉、三苯基镉、三丁基镉、甲酸锡、草酸锡、四苯基锡、二氯二丁基锡、二丁基氧化锡、二苯基氧化锡、四丁氧基锆、环烷酸锆、碳酸氧锆、乙酸氧锆、硬脂酸氧锆、辛酸氧锆、氧化锆、亚磷酸三苯酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、乙基三苯基溴化磷、三乙基胺和三苯基胺。

[0060] 典型地,核-壳复合颗粒的至少一部分具有小于200℃例如25-150℃的熔点。如本文中关于所述结晶聚酯讨论的,结晶聚酯的DSC呈现明显的吸热峰(而非逐步的变化)。核-壳复合颗粒的DSC中观察到的在吸热量方面的明显的吸热峰表明在核-壳复合颗粒中存在由

于核-壳复合颗粒中结晶聚酯的存在导致的结晶相。

[0061] 在其它实施方式中,本发明提供包括聚酯核和壳的复合颗粒,所述聚酯核包含结晶聚酯和无定形聚酯的至少一种,所述壳由自由基聚合的烯属不饱和硅烷化合物形成。所述壳包括一种或多种烯属不饱和硅烷化合物的聚合物或共聚物。优选地,通过<sup>13</sup>C DPMAS (直接极化魔角自旋) NMR (核磁共振) 波谱法评价的所述壳中的碳的不到25摩尔%例如不到20%、不到15%、更优选地不到10%、最优选地不到5%处于烯属不饱和基团中。例如,所述壳中的碳的不到1摩尔%为烯属不饱和基团的部分。替代地或另外地,通过<sup>29</sup>Si DPMAS NMR 波谱法测量的作为总T基团的分数的T0和T1基团的比例为5-20%,例如10%至15%。在有机硅酸酯化合物中,T0基团具有结构-CSi (OX)<sub>3</sub>,其中基团X不必全部相同但可以不具有键合到基团OX中的氧原子的硅。T1基团具有结构-CSi (OX)<sub>2</sub> (OSi)-,T2基团具有结构-CSi (OX) (OSi-) (OSi-),且T3基团具有结构-CSi (OSi-) (OSi-) (OSi-)。

[0062] 在一些实施方式中,所述无定形聚酯包封所述结晶聚酯的至少一部分。在其它实施方式中,所述无定形聚酯在复合颗粒的分离且离散的区域或畴中存在。结晶聚酯、无定形聚酯、烯属不饱和硅烷化合物和任何共聚单体(可自由基聚合的化合物和硅烷化合物中的任一者或两者)可为在本文中关于用于制造核-壳复合颗粒的方法所述的。在一些实施方式中,复合颗粒的表面已经与疏水化试剂反应或用其处理。所述疏水化试剂可为在本文中关于用于核-壳复合颗粒的方法所述的。

[0063] 在某些实施方式中,复合颗粒具有约50nm至约1000nm例如约100nm至约900nm、约200nm至约800nm、约300nm至约700nm、约400nm至约600nm、或约100nm或250nm至约500nm的通过圆盘式离心或动态光散射测量的体积中值直径(d<sub>50</sub>)。核-壳复合颗粒可为球形或可具有泄气(deflated)球形或双凹的圆盘形。替代地或另外地,所述壳可具有空隙或间隙或者未覆盖核表面的100%。通过增大颗粒直径可使聚酯的比例增多而不改变源自烯属不饱和硅烷化合物的壳的厚度。

[0064] 在某些实施方式中,复合颗粒的至少一部分具有约25℃或更大例如约30℃或更大、约35℃或更大、约40℃或更大、约45℃或更大、约50℃或更大、约55℃或更大、约60℃或更大、约65℃或更大、约70℃或更大、约75℃或更大、约80℃或更大、约85℃或更大、约90℃或更大、约95℃或更大、或约100℃或更大的熔点。替代地或另外地,复合颗粒的至少一部分具有约200℃或更小例如约195℃或更小、约190℃或更小、约185℃或更小、约180℃或更小、约175℃或更小、约170℃或更小、约165℃或更小、约160℃或更小、约155℃或更小、约150℃或更小、约145℃或更小、约140℃或更小、约135℃或更小、约130℃或更小、约125℃或更小、约120℃或更小、约115℃或更小或约110℃或更小的熔点。因此,复合颗粒的至少一部分可具有由以上端点的任意两个结合的熔点。例如,复合颗粒的至少一部分具有约25℃至约200℃、约30℃至约200℃、约35℃至约200℃、约40℃至约200℃、约45℃至约200℃、约50℃至约200℃、约55℃至约200℃、约55℃至约195℃、约60℃至约190℃、约70℃至约185℃、约55℃至约180℃、约75℃至约175℃、约55℃至约170℃、约55℃至约165℃、约80℃至约160℃、约85℃至约155℃或约55℃至约150℃的熔点。使用差示扫描量热法可测量的熔点表明复合颗粒中存在至少一种(个)结晶相。

[0065] 本发明还提供包含调色剂颗粒和本发明核-壳复合颗粒的调色剂。核-壳复合颗粒可与调色剂颗粒组合而形成所述调色剂。常规的调色剂可通过多种已知方法例如将树脂、

颜料颗粒、任选的电荷增强添加剂和其它添加剂在常规的熔体挤出装置和相关设备中掺合和加热而制备。可使用用于粉末干混的常规设备将炭黑颗粒和树脂进行混合或共混。其它方法包括喷雾干燥等。通常在颜料和其它成分与树脂的配混之后进行机械研磨和分级以提供具有期望的粒度和粒度分布的调色剂颗粒。化学调色剂,也称为以化学方法制备的调色剂,在液相中制造;树脂颗粒通常在着色剂的存在下形成。例如,已经开发其中聚合物胶乳与含水颜料分散体组合并使用助凝剂进行凝集而形成聚合物颗粒的方法。另一种方法包括颜料分散体在至少一种单体中的含水悬浮聚合。此外,颜料/聚酯树脂分散体已经制备并且将其与水组合,随后蒸发溶剂。

[0066] 核-壳复合颗粒可通过使用亨舍尔或其它适当的混合器将调色剂和核-壳复合颗粒进行干混而与调色剂组合以作为外部添加剂使用。替代地,核-壳复合颗粒的分散体可通过湿法共混方法例如在W02014/153355中公开的方法与调色剂颗粒组合。例如,可将调色剂与复合颗粒分散体一起进行超声处理直至获得良好混合的分散体。然后,可以从分散体中收取具有围绕其表面布置或分布的核-壳颗粒的调色剂颗粒,例如,通过涡旋(vortex)和干燥或通过从分散体中收取颗粒的其它方法。

[0067] 所述核-壳颗粒可赋予调色剂制剂多种益处。所述核-壳颗粒作为外部添加剂的使用提供在调色剂表面处的另外的聚酯,容许在调色剂颗粒本身中使用较少的聚酯。核-壳复合颗粒可熔融,容许调色剂颗粒在一起变为胶合或熔合的而不需使体积大得多的调色剂颗粒完全熔融,从而对于调色剂允许较低的熔合温度。核-壳颗粒添加剂还可在经粉碎的常规调色剂中使用以降低熔合温度,因为所述添加剂将结晶聚酯递送到表面。这样的颗粒将易于清洁,因为它们将是形状不规则的并且具有粗糙的表面。所述核-壳颗粒还可用于包封蜡并且将其递送到经粉碎的常规调色剂的表面,在此处,它们可使得调色剂表面上的蜡在加热下能够快速起霜(blooming),导致使纸和熔合辊之间的摩擦减少并且由此避免卡纸和热偏移(反印,offset)问题。

[0068] 另外,核-壳复合颗粒可在调色剂颗粒内部使用。所述颗粒可将结晶聚酯递送至调色剂,从而降低熔合温度,同时避免由结晶和无定形聚酯的直接混合物导致的相容性问题。替代地或另外地,可使用所述核-壳颗粒包封在调色剂颗粒内的蜡。

[0069] 核-壳复合颗粒可在喷墨用墨中使用。这样的颗粒通常未被疏水化,因为所述墨典型地为水性的。可使用所述颗粒递送作为所述墨配方的部分的聚酯。可使用所述核-壳颗粒包封原本将在喷墨头中的电阻器(resistor)上形成沉积物的聚合物。可优化壳的厚度和交联水平以维持所述颗粒在储墨槽中的机械完整性但是容许所述颗粒在热诱发或压电的喷射过程期间破裂。可用热辊或IR灯将聚合物与印刷的墨一起进行加热以熔融和释放所述聚合物。在冷却时,所述聚合物将硬化而在印刷的图像上形成膜或耐久涂层。

[0070] 替代地或另外地,可将所述核-壳颗粒结合到涂覆组合物中和/或作为用于记录介质的涂层使用。例如,亲水性的核-壳颗粒可与US6861112(其内容通过引用并入本文中)中公开的涂覆组合物中的氧化硅(silica)颗粒组合使用,或者可部分或完全地对其进行替代。在印刷过程期间,例如通过加热辊或红外灯加热具有包含核-壳复合颗粒的涂层的记录介质。所述加热将熔融和释放所述核-壳颗粒中的聚合物。在冷却时,所述聚合物将硬化成膜或耐久涂层。

[0071] 本文中所述的核壳复合颗粒还可在其它应用中提供益处,在所述应用中,对于调

色剂,粉末的自由流动或熔融材料中的平滑性是期望的。例如,核壳颗粒可在选择性激光烧结用粉末中作为流动助剂使用。所述核的熔融温度或玻璃化转变温度可接近于聚合物粉末例如聚酰胺或聚氨酯的熔融或玻璃化转变温度,以提供在3D打印期间更均匀的熔融性能。根据本发明实施方式的核-壳复合颗粒的使用还可导致最终部件的更平滑的表面织构。

[0072] 替代地或另外地,核壳复合颗粒可适于携带药物或其它化学化合物。例如,可使用适当的溶剂或通过加热所述核-壳颗粒以分解和除去聚酯来除去聚酯核。可使用本领域技术人员所知晓的用于将化学化合物负载到氧化硅颗粒上的任何方法将药物或其它成分(组合物, composition)捕集到在除去聚酯之后残留的壳上。例如,源自烯属不饱和硅烷化合物的壳可与期望的药物化合物一起在适当的溶液中培育、冲洗以除去过量的,并然后进行干燥以产生负载有药物的颗粒。在一些实施方式中,期望的化学化合物可共价地连接至本文中提供的中空壳。

#### [0073] 实施例

[0074] 以下实施例进一步说明本发明,但当然不应被解释为以任何方式限制其范围。

[0075] 材料:所有溶剂均购自Sigma-Aldrich并且原样使用。甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲基硅烷基)丙基酯(MPS)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、六甲基二硅氮烷(HMDZ)和辛基三甲氧基硅烷(OTMS)购自Gelest Inc. Dispercoll U54结晶聚合物获自Covestro AG并且在烘箱中在升高的温度下进行干燥。经干燥的热聚酯具有凝胶状形态并且将其在冷水中骤冷以便于在后面程序中的质量测量。无定形聚酯(APE) (Finetone T6694) 购自Reichhold Co. 并且原样使用。

#### [0076] 实施例1

[0077] 本实施例展现按照本发明的实施方式的核-壳复合颗粒的合成。

[0078] 颗粒的形成(步骤#1)。将10g无定形聚酯、10g结晶聚酯、20g MPS、10g 甲乙酮(MEK)和5g 异丙醇(IPA)在装备有顶置式搅拌器、冷凝器、热电偶和加热罩的500mL 4颈圆底烧瓶中进行组合。为了溶解所述聚合物,将反应混合物的温度经过约20分钟升至65℃直至溶液变为透明的。为了确保聚合物完全地溶解,再将反应混合物搅拌30分钟。向该溶液中加入1g 5M含水氢氧化铵并且容许其反应约10分钟。然后,使用注射泵以1.67mL/分钟的速率加入100g去离子水,直至形成水包油型乳液。

[0079] 中和(步骤#2)。向步骤#1中所制备的经搅拌的分散体中加入DI水以使固体物浓度达到约10wt%。将温度升至85℃并且维持2小时,其中,反应混合物处于氮气下。使用Dean Stark头,通过蒸馏除去MEK、醇和氢氧化铵,直至pH为约6.5-7。

[0080] 聚合(步骤#3)。使经搅拌的分散体达到室温,并且将搅动速率设定到380rpm,在此之后,使用注射泵加入20g 乙烯基三甲氧基硅烷。使温度达到80℃,并且加入0.2g 自由基引发剂(AIBN)。容许自由基聚合在80℃下进行一小时,在此之后,加入5M氢氧化铵以使pH达到9.0-9.5。容许反应再进行一小时。

[0081] 表面处理(步骤#4)。将反应混合物的温度降至75℃,并且向所述反应加入2g HMDZ和2g OTMS。容许表面处理反应在75℃下持续8小时。

[0082] 颗粒的分离和干燥(步骤#5)。将最终的分散体冷却至室温、在真空下过滤、和在室温下在空气流下干燥。

#### [0083] 实施例2



[0084] 本实施例展现按照本发明的实施方式的核-壳复合颗粒的合成。

[0085] 颗粒的形成(步骤#1)。将32g具有小于10的酸值的第一结晶聚酯、8g具有大于10的酸值的第二结晶聚酯、10g MPS、20g 甲乙酮(MEK) 和10g 异丙醇(IPA) 在装备有顶置式搅拌器、冷凝器、热电偶和加热罩的500mL 4颈圆底烧瓶中进行组合。为了溶解聚合物,将反应混合物的温度经过约20分钟升至65℃直至溶液变为透明的。为了确保聚合物完全溶解,再将反应混合物搅拌30分钟。向该溶液中加入2g 5M含水氢氧化铵以使至少179μmol酸性基团/g 聚合物发生去质子化并容许反应约20分钟。然后,使用注射泵以3.3mL/分钟的速率加入100g去离子水,直至形成水包油型乳液。将最终的分散体冷却到室温,并且收集样品用于粒度分布、<sup>13</sup>C DPMAS NMR和TEM测量。NMR结果显示,来自于在该步骤中加入的MPS的甲氧基硅烷基团已经发生缩合但是甲基丙烯酸类侧链仍是高度可移动的并且可能位于聚酯表面。

[0086] 中和(步骤#2)。向步骤#1中所制备的经搅拌的分散体中加入DI水以使固体物浓度达到约10wt%。将温度升至85℃并且维持2小时,其中,反应混合物处于氮气下。使用Dean Stark头,通过蒸馏除去MEK、醇和氢氧化铵,直至pH为约6.5-7。

[0087] 聚合(步骤#3)。将包含44g固体的反应混合物冷却至室温并稀释至12重量%的固体含量。将搅动速率设定为380rpm并向混合物加入22g MPS。在30分钟搅拌之后,加入第二份22g MPS等分试样并且容许混合物再搅拌30分钟。将温度设定为80℃且将搅动速率设定为200rpm,并且向反应混合物中加入0.55g AIBN。容许自由基聚合在80℃进行一小时,在此之后,加入5M氢氧化铵以使pH达到9.0。容许反应再进行一小时。

[0088] 收集样品用于NMR,并且<sup>29</sup>Si DPMAS NMR显示出强的T0和T1峰,表明了大量未缩合的硅烷醇或甲氧基硅烷基团。<sup>13</sup>C DPMAS NMR显示了没有残留的来自MPS的双键,表明自由基聚合是非常有效的。在pH 9下的处理促进了硅烷醇基团的缩合,并且,最终产物的NMR中的T0和T1峰(分别为-40至-44ppm和-48至-52ppm)的幅度(magnitude)明显小于步骤#3之后。

[0089] 表面处理(步骤#4)。将反应混合物的温度降至75℃,并且向所述反应加入在50mL 异丙醇中的10g HMDZ和10g OTMS。容许表面处理反应在75℃下持续10小时。

[0090] 颗粒的分离和干燥(步骤#5)。将最终的分散体冷却至室温、在真空下过滤、用另外的IPA冲洗、和在室温下在具有缓慢的氮气流体的真空下干燥。

[0091] 洗涤(步骤#6)。在0.5L圆底烧瓶中,向15g干燥产物中分别加入188mL的二氯甲烷和MEK。容许混合物静置一小时,其后,通过离心分离出固相并且容许其在室温下干燥。

[0092] 使用2重量%的核-壳复合颗粒和足够的黑色聚酯化学调色剂(粒度8-12μm,由Sinonar Inc.供应)配制化学调色剂样品,从而制得80g样品。将调色剂和添加剂在IKA M20Universal磨机(IKA Works, Inc., Wilmington NC)中混合45秒。所述磨机以脉冲模式(混合器开启15秒和混合器关闭15秒的三个循环)操作,以防止调色剂被加热到其玻璃化转变温度之上。所述核-壳复合颗粒良好地分散在调色剂颗粒的表面周围,具有最小的聚集。

[0093] 实施例3

[0094] 本实施例详述包含无定形聚酯(Finetone T6694聚酯)的核壳复合颗粒的制造。

[0095] 颗粒核的合成:将20g Finetone T6694、5g MPS、10g MEK和5g 异丙醇(IPA) 在圆底烧瓶中进行组合。搅动烧瓶的内容物并使温度升至65℃。当所有聚合物溶解时,加入1g 5M NH<sub>4</sub>OH水溶液并容许混合物搅拌约20分钟,其后,以3.33mL/分钟的速率加入100mL去离子水,直至形成水包油型乳液。该乳液的pH为9。

[0096] 颗粒壳的合成:将反应混合物用去离子水稀释至~10重量%固体。将Dean-Stark蒸馏头放置在烧瓶上,将温度设定为85℃,并且,开启通过顶部空间的缓慢氮气流。通过蒸馏除去MEK、IPA和氢氧化铵。在蒸馏结束时,pH为6.4且固体浓度为约15重量%。

[0097] 将包含23g固体物的反应混合物冷却至室温并且用去离子水稀释至10重量%。将搅动速率设定为380rpm并加入17g MPS。在30分钟之后,加入另外的17g MPS,并且容许混合物再搅拌30分钟,其后,将温度设定为80℃、将搅动速率设定为200rpm、并加入0.34g AIBN自由基引发剂。容许自由基聚合在80℃下进行1小时。

[0098] 表面处理和干燥:将温度降至75℃,并且,加入4g OTMS和4g HMDZ在20mL IPA中的混合物并容许其反应10小时。将最终的混合物冷却至室温、过滤、用IPA冲洗、和在室温下在过滤器上在真空下在缓慢的氮气流中干燥。这些颗粒的SEM显微照片在图1中显示。使用Nanotracer™ 252仪器,通过动态光散射测量粒度( $d_{10}=69\text{nm}$ 、 $d_{50}=106\text{nm}$ 、 $d_{90}=147\text{nm}$ 、 $d_{95}=161\text{nm}$ )。

[0099] 使用来自TA Instruments的TGA Q500设备,通过热重分析(TGA)测定核-壳复合颗粒的聚酯含量。将样品温度在氮气下以10℃/分钟的速率从25℃升至850℃并且在850℃恒温下保持5分钟,其后,将氮气气氛切换为空气并将样品在850℃再保持20分钟。在20分钟内的任何重量损失都被解释为水或残留溶剂损失。从20分钟至约107分钟测定在温度升高和空气燃烧之后的总重量损失。在校正由水/残留溶剂的蒸发引起的重量损失之后,计算燃烧的样品的重量百分比。所测得的重量损失为79.6重量%,其与用于制造该实施例的核壳复合颗粒的聚酯的理论百分数(80.4重量%)非常一致。

[0100] 实施例4

[0101] 本实施例展现包含Dispercoll U54结晶聚酯型聚氨酯的核壳颗粒的合成。

[0102] 聚合物核的合成:将20g干燥的Dispercoll U54聚酯型聚氨酯、10g MPS、10g MEK和5g IPA在圆底烧瓶中进行组合。搅动烧瓶的内容物并将温度升至65℃。当所有聚合物已经溶解时,加入1.1g 5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液并容许混合物搅拌约20分钟,其后,以1.67mL/分钟的速率加入100mL去离子水,直至形成水包油型乳液。该乳液的pH为9.4。

[0103] 颗粒壳的合成:将反应混合物用去离子水稀释至约10重量%固体。将Dean-Stark蒸馏头放置在烧瓶上,将温度设定为85℃,并且,开启通过顶部空间的缓慢氮气流。通过蒸馏除去MEK、IPA和氢氧化铵。在蒸馏结束时,pH为6.9并且固体浓度为约11.5重量%。

[0104] 将包含27.5g固体物的反应混合物冷却至室温并且用去离子水稀释至10重量%。将搅动速率设定为380rpm,并且加入17g MPS。在30分钟之后,加入另外的13g MPS,并且容许混合物再搅拌30分钟,其后,将温度设定为80℃,将搅动速率设定为200rpm,并加入0.4g AIBN自由基引发剂。容许自由基聚合在80℃下进行2小时。

[0105] 表面处理和干燥:将温度降至75℃,并且,加入3g OTMS和3g HMDZ在25mL IPA中的混合物并容许其反应10小时。将最终的混合物冷却至室温、过滤、用IPA冲洗、和在室温下在过滤器上在真空下在缓慢的氮气流中干燥。

[0106] 洗涤:将所述颗粒在MEK(10%固体)中在55℃下培育两个小时,其后,通过离心分离出固相并使其在室温下干燥。如上所述地测量粒度: $d_{10}=157\text{nm}$ ; $d_{50}=295\text{nm}$ ; $d_{90}=452\text{nm}$ ; $d_{95}=517\text{nm}$ 。SEM显微照片在图2中显示。如上所述地进行TGA。实际的重量损失(80.1重量%)与基于用于制造核壳复合颗粒的聚酯和其它组分的相对比例的理论值(80.2重

量%)非常一致。

[0107] 在氮气气氛中进行差示扫描量热法(DSC)。将样品以20℃/分钟的速率从室温加热至100℃、在100℃下保持1分钟、和然后以20℃/分钟的速率冷却至-50℃并在-50℃保持1分钟。将所述加热-冷却循环重复3次。

[0108] 纯的Dispercoll U54聚合物的DSC扫描显示三个峰(图3A):由在冷却期间的结晶引起的宽的放热峰(始于+16℃)以及在加热期间的对应于结晶和熔融的一个放热峰和一个吸热峰(分别始于-23℃和+49℃)。在加热期间的结晶并不罕见,并且,其起因于相对快速的冷却,所述相对快速的冷却阻碍了样品的结晶。图3B显示了本实施例的核-壳复合颗粒的DSC扫描。所述图显示了Dispercoll U54聚合物在加热期间的结晶和熔融。由在冷却期间的聚合物结晶引起的任何放热峰可能是非常宽的并且无法识别。总的来说,聚合物的结晶和熔融行为可能受到如下事实的影响:聚合物被限制在具有绝热壁的50-500nm包膜(capsule)中。

[0109] 实施例5

[0110] 本实施例详述了使用1,10-十二烷二酸和1,10-癸烷二醇制造包含由CM-Tec, Inc. (1Innovation Way, Suite 100, Newark, DE 19711)合成的结晶聚酯PE4-8的核壳复合颗粒。

[0111]		PE-4-8
	Mw	111000
	Mn	62600
	酸值	14
	Tm(°C)	82

[0112] 颗粒核的合成:将10g PE4-8、2.5g MPS、5g MEK和3g异丙醇(IPA)在圆底烧瓶中进行组合。搅动烧瓶的内容物并且将温度升至65℃。当所有聚合物溶解时,加入0.7g 6M NH<sub>4</sub>OH水溶液并且容许混合物搅拌约20分钟,其后,以3.33mL/分钟的速率加入100mL去离子水,直至形成水包油型乳液。该乳液的pH为9.9。

[0113] 颗粒壳的合成:将反应混合物用去离子水稀释至~10重量%固体。将Dean-Stark蒸馏头放置在烧瓶上,将温度设定为85℃,并且,开启通过顶部空间的缓慢氮气流。通过蒸馏除去MEK、IPA和氢氧化铵。在蒸馏结束时,pH为6.8并且固体浓度为约15重量%。

[0114] 将包含12g固体物的反应混合物冷却到室温并且用去离子水将其稀释至10重量%。将搅动速率设定为300rpm并加入6g MPS。在30分钟之后,加入另外的5g MPS,并且容许混合物再搅拌30分钟,其后,将温度设定为80℃、将搅动速率设定为160rpm、和加入0.11g AIBN自由基引发剂。容许自由基聚合在80℃进行1小时。

[0115] 表面处理和干燥:将温度降至75℃,并且加入2g OTMS和2g HMDZ在10ml IPA中的混合物并容许其反应10小时。将最终的混合物冷却至室温、过滤、用IPA冲洗、和在室温下在过滤器上在真空下在缓慢的氮气流中干燥。在将分散体过滤和干燥之前,使用Nanotracer<sup>TM</sup>252粒度仪通过动态光散射测量粒度分布(d10=149nm、d50=271nm、d90=424nm、d95=482nm)。

[0116] 将干燥产物用MEK洗涤(将在55℃下的在MEK中的约10重量%复合颗粒分散体搅动约1.5小时)、干燥、并以2重量%负载量与如上所述的模型(model)聚酯调色剂进行混合。图4显示了调色剂表面上的复合颗粒的SEM图像。

## [0117] 实施例6

[0118] 本实施例详述包含由Reichhold制造的市售无定形聚酯Finetone T-382ES的核壳复合颗粒的制造。

[0119]

	T-382ES聚合物
Mw	13,900
Mn	4760
酸值	21
Tg (°C)	56

[0120] 颗粒核的合成:将20g T-382ES聚合物、5g MPS、10g MEK和5g异丙醇(IPA)在圆底烧瓶中进行组合。搅动烧瓶的内容物并将温度升至65℃。当所有的聚合物溶解时,加入1.3g 6M NH<sub>4</sub>OH水溶液并且容许混合物搅拌约20分钟,其后,以3.33mL/分钟的速率加入100mL去离子水,直至形成水包油型乳液。该乳液的pH为9.5。

[0121] 颗粒壳的合成:将反应混合物用去离子水稀释至~10重量%固体。将Dean-Stark蒸馏头放置在所述烧瓶上,将温度设定为85℃,并且,开启通过顶部空间的缓慢氮气流。通过蒸馏除去MEK、IPA和氢氧化铵。在蒸馏结束时,pH为6.4并且固体浓度为约15重量%。

[0122] 将包含23g固体物的反应混合物冷却至室温并用去离子水稀释至10重量%。将搅动速率设定为380rpm并加入15g MPS。在30分钟之后,加入另外的10g MPS,并容许混合物再搅拌30分钟,其后,将温度设定为80℃、将搅动速率设定为160rpm、和加入0.12g AIBN自由基引发剂。容许自由基聚合在80℃进行1小时。

[0123] 表面处理和干燥:将温度降至75℃,并加入5g OTMS和5g HMDZ在10ml IPA中的混合物且容许其反应10小时。将最终的混合物冷却至室温、过滤、用IPA冲洗、和在室温下在过滤器上在真空下在缓慢的氮气流中干燥。在将所述分散体过滤和干燥之前,使用Nanotracer<sup>TM</sup> 252仪器,通过动态光散射测量粒度分布(d10=106nm、d50=214nm、d90=353nm、d95=401nm)。

[0124] 将本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)特此通过参考引入,其参考程度如同每一篇参考文献被单独地和具体地说明以通过参考引入且在本文中被全部地阐述一样。

[0125] 在描述本发明的范围中(尤其是在下列权利要求的范围中)使用术语“一个(种)(a,an)”和“所述(该,the)”和“至少一个(种)”以及类似指示物将被解释为涵盖单数和复数两者,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“至少一个(种)”+一个或多个项目的列表(例如,“A和B中的至少一个(种)”)的使用应解释为意指选自所列示的项目的一个项目(A或B)或者所列示的项目中的两个或更多个的任意组合(A和B),除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另外说明。本文中数值范围的列举仅仅意图用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法,除非在本文中另外说明,且在说明书中引入每个独立的值,就如同其在本文中被单独地列举一样。本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实施方式、或示例性语言(如,“例如”)的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围加以限制,除非另外说明。本说明书中没有语言应被解释为将任何非要求保护的要素指明为对

于本发明的实践所必需的。

[0126] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括本发明人己知的用于实施本发明的最佳模式。在阅读上述描述后,那些优选实施方式的变型对于本领域普通技术人员可变得明晰。本发明人希望熟练技术人员在适当时采用这样的变型,且本发明人意图让本发明用不同于本文中具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括如由适用的法律所允许的附于此的权利要求书中所叙述的主题的所有变型和等同物。此外,上述要素的以其所有可能的变型的任何组合被本发明所涵盖,除非在本文中另外说明或相反与上下文明显矛盾。

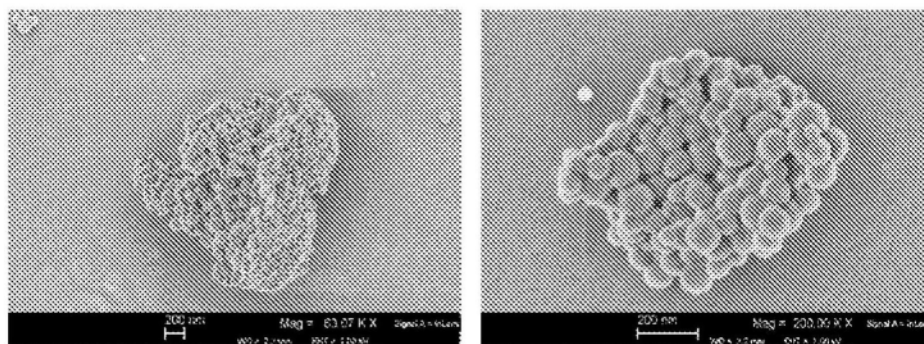


图1

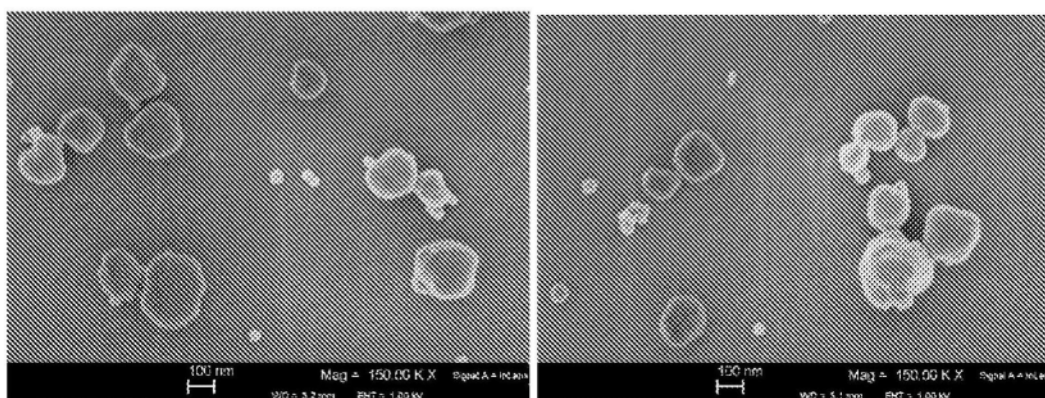


图2

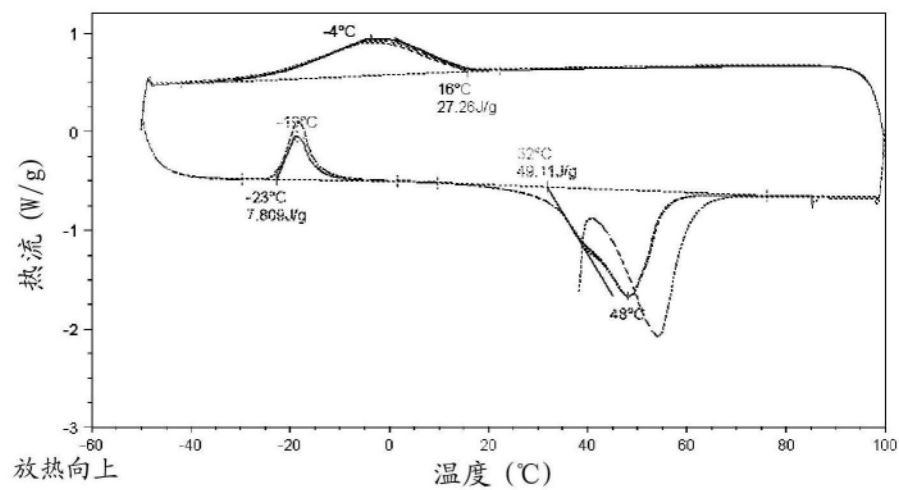


图3A

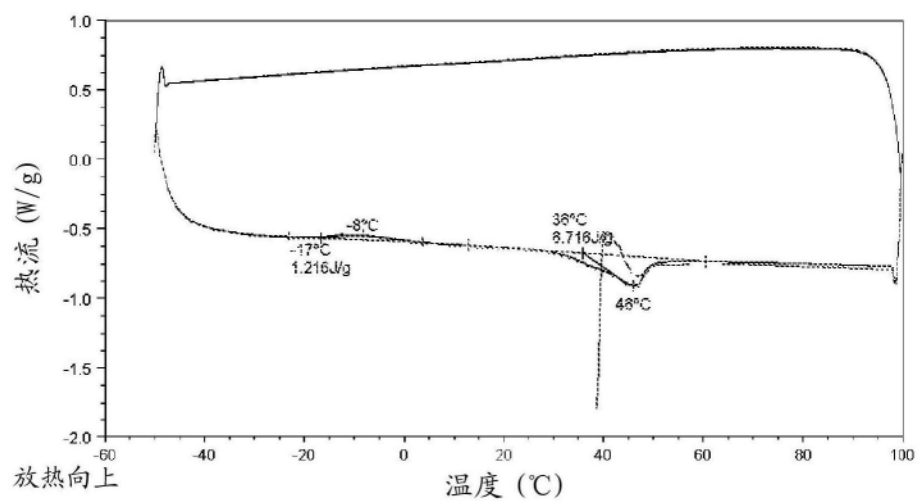


图3B

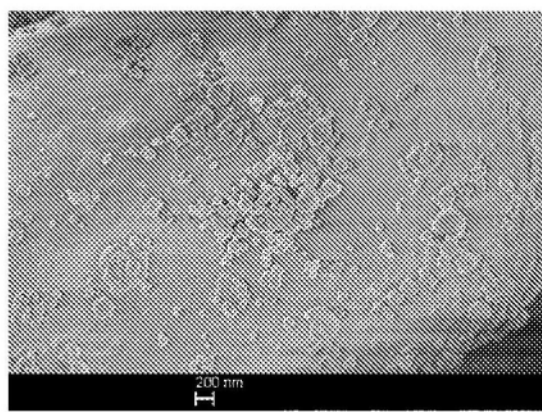


图4A

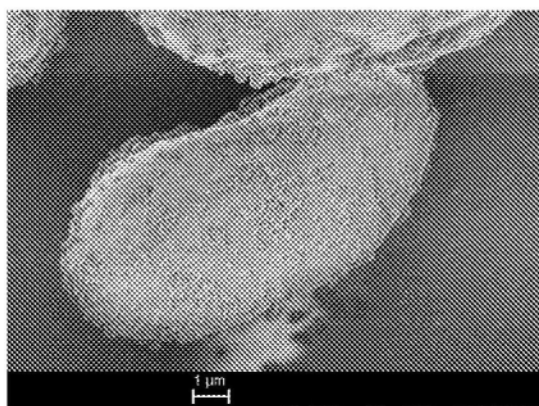


图4B