

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/097 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680041318.8

[43] 公开日 2008年12月10日

[11] 公开号 CN 101322079A

[22] 申请日 2006.11.6

[21] 申请号 200680041318.8

[30] 优先权

[32] 2005.11.7 [33] GB [31] 0522650.1

[86] 国际申请 PCT/GB2006/004142 2006.11.6

[87] 国际公布 WO2007/052062 英 2007.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.5

[71] 申请人 富士胶片映像着色有限公司

地址 英国曼彻斯特

[72] 发明人 D·P·莫里斯 M·R·爱德华兹

M·纳沃斯 O·卡拉汉

S·皮卡德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬范 赤

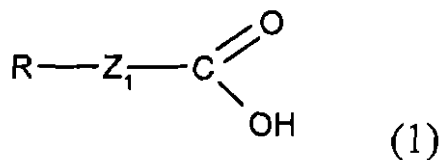
权利要求书 3 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

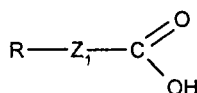
色粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了色粉及其制备方法，所述方法包括以下步骤：a) 提供包含初级树脂颗粒和表面活性剂的胶乳分散液；b) 提供包含初级着色剂颗粒和表面活性剂的着色剂分散液；c) 提供至少一种式(1)的羧基官能化合物，所述化合物可为酸、盐和/或络合物形式： $R-Z-COOH$ 式(1)，其中 R 为可任选被取代的碳环或杂环基，Z 为键或连接基团且其中提供的式(1)羧基官能化合物的量大于 3% 重量；d) 将所得乳胶分散液、着色剂分散液、任选蜡分散液和所述羧基官能化合物混合；和 e) 使所得混合物中的颗粒缔合。所述方法可有利地制备尺寸小且粒径分布窄的色粉。



1. 一种制备色粉的方法，所述方法包括以下步骤：
- 提供包含初级树脂颗粒和表面活性剂的胶乳分散液；
 - 提供包含初级着色剂颗粒和表面活性剂的着色剂分散液；
 - 任选提供包含初级蜡颗粒和表面活性剂的蜡分散液；
 - 提供至少一种式(1)的羧基官能化合物，所述化合物可为酸、盐和/或络合物形式：



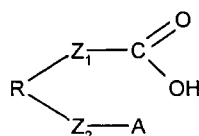
式 (1)

其中 R 为可任选被取代的碳环或杂环基，Z₁ 为键或连接基团，且其中提供的式(1)羧基官能化合物的量大于 3%重量，所述羧基官能化合物的量通过以下等式计算：

$$\text{羧基官能化合物的量}(\% \text{重量}) = \frac{100 \times \text{羧基官能化合物重量}}{(\text{羧基官能化合物重量} + \text{胶乳、着色剂和任选蜡分散液的重量} + \text{任何其他表面活性剂的重量})}$$

- 将所得乳胶分散液、着色剂分散液、任选蜡分散液和所述羧基官能化合物混合；和
 - 使所得混合物中的颗粒缔合。
2. 权利要求1的方法，其中R选自任选取代的苯基和任选取代的萘基。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述羧基官能化合物可为酸、盐和/或络合物形式，具有式(2)的结构：



式(2)

其中 Z₂ 为键或连接基，A 为可离子化基团。

4. 权利要求3的方法，其中A为选自以下的可离子化基团：
COOH、OH、NH₂和SH。
5. 权利要求4的方法，其中A为OH。
6. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述羧基官能化合物可为酸、盐和/或络合物形式，选自：水杨酸；取代的水杨酸；羟基萘甲酸；取代的羟基萘甲酸。
7. 前述权利要求中任一项的方法，其中在步骤(d)中提供两种或多种式(1)羧基官能化合物的混合物。
8. 前述权利要求中任一项的方法，其中羧基官能化合物盐和/或络合物的量为至少1%重量。
9. 前述权利要求中任一项的方法，其中羧基官能化合物盐和/或络合物的量为至少3%重量。
10. 权利要求9的方法，其中羧基官能化合物的量不超过5%重量。
11. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述颗粒在步骤(f)中通过加热和搅拌缔合。
12. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述颗粒在步骤(f)中通过加入无机盐缔合。
13. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述颗粒在步骤(f)中通过加入有机促凝剂缔合。
14. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述颗粒在步骤(f)中通过调节pH缔合。
15. 权利要求14的方法，其中所述乳胶、着色剂和任选蜡分散液各自包含表面活性剂，所述表面活性剂包含可通过调节pH从离子型转变成非离子型且反之亦然基团。
16. 权利要求15的方法，其中所述表面活性剂包含羧基且通过加入酸进行缔合，所述酸使表面活性剂从分散稳定的阴离子形式转变成不稳定的非离子形式。
17. 权利要求15的方法，其中所述表面活性剂包含叔胺的酸加成

盐基团且通过加入碱进行缔合，所述碱使所述表面活性剂从分散稳定的阳离子形式转变成不稳定的非离子形式。

18. 前述权利要求中任一项的方法，其中在步骤(f)中缔合后，所述方法还包括加热和/或搅拌缔合的混合物的步骤(g)。

19. 前述权利要求中任一项的方法，其中在步骤(f)中缔合和权利要求18的任选其它步骤(g)后，所述方法还包括将温度提高到超过树脂 T_g 以使所述颗粒聚结的步骤(h)。

20. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述色粉的体积平均粒径为2-20 μm ， GSD_n 值不超过1.30。

21. 权利要求20的方法，其中所述 GSD_n 值不超过1.28。

22. 权利要求21的方法，其中所述 GSD_n 值不超过1.25。

23. 权利要求20-22中任一项的方法，其中所述 GSD_v 值不超过1.30。

24. 权利要求23的方法，其中所述 GSD_v 值不超过1.25。

25. 权利要求24的方法，其中所述 GSD_v 值不超过1.23。

26. 可通过前述权利要求中任一项的方法获得的色粉。

色粉及其制备方法

本发明涉及用于形成静电图像的色粉及其制备方法。

用于静电图像显影的干色粉包括通常尺寸不到 50 μm 的有色树脂小颗粒。色粉中色粉颗粒的粒径分布影响最终图像的质量。理想地，色粉应能形成具有高分辨率和高图像密度的图像。此外，色粉应优选没有成膜(filming)等可能与(至少部分与)粒径分布有关的问题。

色粉通常通过将颜料、树脂和其它色粉成分熔融捏合，然后研磨或粉碎来产生色粉尺寸的颗粒来制备。随后需要分粒(classification)来产生可接受的色粉颗粒窄粒径分布。

最近，已将注意力集中在制备色粉的化学路线，其中合适粒径不是通过研磨获得，从而避免了分粒步骤。通过避免分粒步骤，浪费的材料更少，可获得更高产量的色粉，特别当目标粒径较小时。由于许多原因(包括更好的打印分辨率、较低的纸堆高度、更大硒鼓产量、更快或更低温度熔融和较低纸张卷曲)，较小粒径色粉备受青睐。

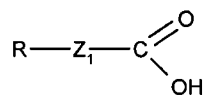
现有技术列举了几种化学路线。这些包括悬浮聚合、溶液分散法和所谓的聚集法。几种聚集法已为人知，例如 US 4996127、US 5418108、US 5066560 和 US 4983488、WO 98/50828 和 WO 99/50714 中所述。

然而，仍然希望提供其它制备能可靠地形成粒径分布窄的色粉的方法。

本发明一方面提供制备色粉的方法，所述方法包括以下步骤：

- a) 提供包含初级树脂颗粒和表面活性剂的胶乳分散液；
- b) 提供包含初级着色剂颗粒和表面活性剂的着色剂分散液；
- c) 任选提供包含初级蜡颗粒和表面活性剂的蜡分散液；
- d) 提供至少一种式(1)的羧基官能化合物，所述化合物可为酸、

盐和/或络合物形式:



式 (1)

其中 R 为可任选取代的碳环或杂环基, Z₁ 为键或连接基团,

且其中提供的式(1)羧基官能化合物的量大于 3%重量, 所述羧基官能化合物的量通过以下等式计算:

$$\text{羧基官能化合物的量}(\% \text{重量}) = \frac{100 \times \text{羧基官能化合物重量}}{(\text{羧基官能化合物重量} + \text{胶乳、着色剂和任选蜡分散液的重量} + \text{任何其他表面活性剂的重量})}$$

e) 将所得乳胶分散液、着色剂分散液、任选蜡分散液和所述羧基官能化合物混合; 和

f) 使所得混合物中的颗粒缔合。

本发明另一方面提高通过这种方法制备的色粉。

有利地是, 已发现本发明方法提供了一种色粉生产路线, 所述生产路线能生产粒径分布窄的色粉。具体地讲, 与聚集法(其中不以本发明方式使用式(1)羧基官能化合物(下文中称为“羧基官能化合物”))相比, 可减少细颗粒的比例和粗颗粒(粗砂)的比例。

提供窄粒径分布的同时, 本发明方法可满足理想方法的其它要求。所述方法可极大控制色粉形状, 且通常不需要进一步处理来改变其形状。具体地讲, 可根据需要提供从基本球形到基本无规律的形状。

所述方法能非常有效地将蜡结合到色粉中以改善其脱模性能及结合其它组分如电荷控制剂(CCA)。与某些现有技术方法相比, 可将蜡以较大的量结合到色粉中, 并结合到均匀尺寸的蜡区域, 这可改善色粉形成的照片的透明度。

所述方法可生产具有以下一种或多种特征的色粉: 在低温下通过热熔合辊固定到基底上; 在较宽熔合温度和速度范围内和较宽色粉打印密度范围内从熔合辊上脱落下来; 具有良好的储存稳定性、打印透明度、色粉填充特征(toner charging characteristics)且不会导致光导电元

件背景显影；不会导致计量刀或显影辊(就单组件设备而言)或载体珠粒(就双组件设备而言)或光导电元件的成膜(filming)；从光导电元件到基底或中间传输带或辊和从传输带或辊(如果使用)到基底的传输效率高；图像传输后如果使用机械清洁设备能有效地清除所有残余的色粉。

所述羧基官能化合物可以酸(即质子化的)形式、盐形式、络合物形式(如下文中定义)或这些形式的两种或多种的混合物提供。因此，除非另作说明，否则本文中(包括权利要求书中)显示的所有羧基官能化合物包括所述化合物的酸、盐和/或络合物。

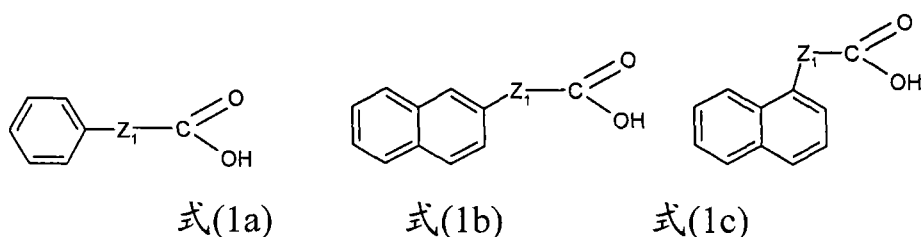
为避免产生疑义，以上等式中羧基官能化合物的量为所有形式(即酸、盐和/或络合物)的羧基官能化合物、胶乳、着色剂和任选蜡分散液(即包括非表面活性剂固体和表面活性剂)的固体物 and 所有其它表面活性剂(即与胶乳、着色剂和任选蜡分散液中存在的不同的表面活性剂)总重的百分比计算(%重量)。

式(1)中，R为碳环或杂环基，各自可任选被取代。本文中术语碳环基是指其中连接形成碳环的原子都为碳原子的基团。本文中杂环基是指其中连接形成杂环的原子包含一个或多个选自S、O和N的杂原子的基团。

所述碳环基可为脂族或芳族基团。芳族基团的实例包括苯基或萘基。脂族基团的实例包括环烷基(如环己基)、环烯基(如环己烯基)和环炔基(如环己炔基)。

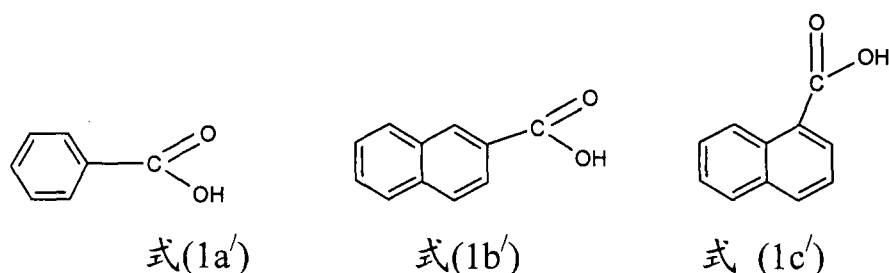
所述杂环基可为杂芳基。杂芳环基的实例包括吡啶基、二嗪基、三嗪基或喹啉基。杂环基的其他实例包括哌啶基。

优选R为任选取代的碳环芳基。更优选R为任选取代的苯基或萘基(包括1-萘基和2-萘基，优选2-萘基)，从而所述羧基官能化合物可表示为：



其中式(1a)-(1c)的苯基或萘基可任选被其它取代基取代。优选所述羧基官能化合物为式(1a)或(1b)化合物。

Z_1 为键(即其中羧基直接连接到 R)或连接基团。 Z_1 可为任何已知连接基团。 Z_1 可为例如以下之一: -O-; 任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-4}) 烷基连接基, 例如 $-(CH_2)_x-$; 任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-4}) 烯基连接基; 任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-4}) 烷氧基连接基; 或任选取代的 C_{1-20} (优选 C_{1-4}) 聚醚连接基, 例如 $-(OCH_2)_x-$, 其中 x 为 1-20 的整数(优选 1-4)。最优选, Z_1 为键。因此, 式(1a)-(1c)优选为式(1a')-(1c')的化合物:



其中式(1a')-(1c')的苯基或萘基可任选被其它取代基取代。

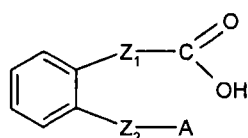
式(1)的羧基官能化合物可作为酸(即质子化形式)、盐、络合物或它们中两种或多种的混合物提供。优选实施方案中, 提供的羧基官能化合物基本上为盐和/或络合物形式。

所述盐可为金属或非金属(如铵离子)盐。优选所述盐为金属盐。可与所述羧基官能化合物形成金属盐的金属物质可为任何合适金属物质, 包括任何金属、金属氧化物、金属氢氧化物或金属卤化物。优选所述盐为金属盐。具体地讲, 所述金属可包括 IA 族金属(例如锂、钠或钾)或 IIA 族金属(例如镁或钙), 优选 IA 族金属。

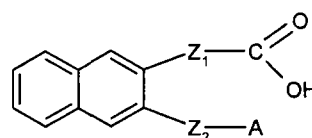
式(1)羧基官能化合物盐中, 羧基优选以离子形式存在, 即 $-CO_2M^+$, 其中 M^+ 表示金属离子或铵离子。优选 M^+ 选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ (更优选 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+)。为避免产生疑

最优选 A 为 OH。

最优选所述 $-Z_1-CO_2H$ 和 $-Z_2-A$ 基团连接到 R 的相邻环位置上。这种定位能促进 CO_2H 和 A 基团配位到可与所述化合物形成络合物的金属物质上。例如，其中 R 为苯基或萘基的优选实施方案中，优选所述羧基官能化合物具有式(3)或(4)：

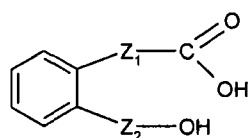


式(3)

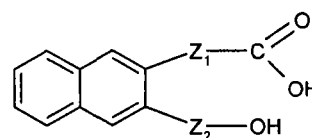


式(4)

更优选式(5)或(6)：

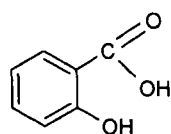


式(5)

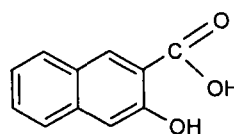


式(6)

且最优选式(7)或(8)：



式(7)



式(8)

其中式(3)-(8)中，苯基或萘基可任选被其它取代基取代。

R(包括式(1a)-(1c)和(3)-(8)的苯基和萘基)的任选取代基 Z_1 和 Z_2 优选选自如下：任选取代的烷基(特别是任选取代的 C_{1-4} 烷基)，任选取代的环烷基，任选取代的烷氧基(特别是任选取代的 C_{1-4} 烷氧基)，任选取代的芳基，任选取代的杂芳基，任选取代的芳氧基，任选取代的氨基、羟基、卤素、氰基、硝基、甲硅烷基、甲硅烷氧基、偶氮基、磺基(即 SO_3H)、磷羧基(即 PO_3H_2)、 $-COOR^1$ 、 $-OCOOR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-COR^1$ 、 $-CONR^1R^2$ 、 $-OCONR^1R^2$ 、 $-SR^1$ 、 $-SO_2NR^1R^2$ 或 $-SO_2R^1$ ，其中 R^1 和 R^2 各自独立表示 H、任选取代的烷基，任选取代的环烷基或任

选取代的芳基。当上述任何取代基团本身被描述成任选取代的时，其可被相同列出基团中的任意取代基取代。磺基、磷羧基和羧基(即COOH)等基团可以盐形式存在。从上述基团列表可以看出，除了所述-Z₁-CO₂H和-Z₂-A外，R仍可被其它-CO₂H或A基团取代。R的优选任选取代基为任选取代的烷基(特别是C₁₋₄烷基)，如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。优选R上的所有取代基所含的碳原子数不超过6且更优选不超过4。

适用于本发明的羧基官能化合物的优选实例包括如下(及其盐和络合物)：

水杨酸；

取代的水杨酸；

烷基取代的水杨酸(例如二叔丁基水杨酸)；

萘甲酸；

取代的萘甲酸；

烷基取代的萘甲酸；

羟基萘甲酸，特别是2-羟基-3-萘甲酸(例如“bon酸”)；

取代的羟基萘甲酸，特别是取代的2-羟基-3-萘甲酸；

烷基取代的羟基萘甲酸，特别是烷基取代的2-羟基-3-萘甲酸。

其中更优选的实例包括任选取代的水杨酸，特别是烷基取代的水杨酸(例如二叔丁基水杨酸)和任选取代的羟基萘甲酸，特别是任选取代的2-羟基-3-萘甲酸(例如“bon酸”)。更优选实施方案中，本发明采用这些羧基官能化合物实例的盐和/或络合物。商品包括 BontronTM E81、E82、E84和E88 (Orient Chem Co.(Orient化学公司))和 LR 147 (Japan Carlit(日本 Carlit))。

可提供两种或多种羧基官能化合物的混合物。这种情况下，所用全部羧基官能化合物总量不超过3%重量。优选的羧基官能化合物组合物包含任选取代的水杨酸(例如二叔丁基水杨酸)和任选取代的羟基萘甲酸，特别是任选取代的2-羟基-3-萘甲酸(例如“bon酸”)的混合物，

优选两者之一或都可以盐和/或络合物形式提供。特别优选的组合物包括任选取代的水杨酸络合物和任选取代的羟基萘甲酸盐的组合物。

如上所述,羧基官能化合物可为酸化合物(即质子化形式)、盐化合物、络合物或其中两种或多种的混合物。优选至少一部分羧基官能化合物以盐或络合物形式存在。优选羧基官能化合物盐和/或络合物,特别是络合物的量为至少1%重量,更优选超过2%重量且最优选超过3%重量。例如,羧基官能化合物的盐和/或络合物,特别是络合物的量可为1-4%重量。

优选提供的羧基官能化合物的量不超过10%,更优选不超过7%且最优选不超过5%重量。因此,羧基官能化合物(即所有形式)总量的优选范围为3-10%,更优选范围为3-7%,最优选范围为3-5%。

可将所有或至少部分羧基官能化合物与着色剂研磨以形成部分着色剂分散液。作为替代或同时,在混合步骤中与分散液混合之前可单独提供至少一部分羧基官能化合物。优选单独提供至少一部分,更优选所有羧基官能化合物。如果单独提供至少一部分羧基官能化合物,其可作为例如湿饼或溶液提供。所述湿饼或溶液可为羧基官能化合物盐或络合物的湿饼或溶液。如果单独提供至少一部分羧基官能化合物,优选为湿饼。湿饼或溶液的固体物优选为至少10%重量。如果单独提供羧基官能化合物,则随后在混合步骤中将其与分散液混合。

优选提供其它表面活性剂(即除了作为乳胶、着色剂和任选蜡分散液部分存在的表面活性剂外的其他表面活性剂)。尽管优选,然而其它表面活性剂是任选且不是必须的。所述方法优选包括在步骤(e)中将所述其它表面活性剂与乳胶分散液、着色剂分散液、任选蜡分散液和羧基官能化合物混合。其它表面活性剂可与羧基官能化合物一起提供(例如部分湿饼)或单独提供。优选所述其它表面活性剂为离子型表面活性剂,更优选带有与用于使所述乳胶、着色剂和任选蜡分散液稳定的表面活性剂相同符号电荷的离子型表面活性剂,最优选与用于使所述乳胶、着色剂和任选蜡分散液稳定的表面活性剂相同的离子型表面活性

剂。当步骤(f)中采用 pH 转化法使颗粒缔合时, 特别优选如此。提供的所述其它表面活性剂量优选为 0.1-10%(更优选 0.5-5%)重量, 以羧基官能化合物、乳胶、着色剂和任选蜡分散液的固体物和表面活性剂(即所述其它表面活性剂)的总重计。

所述乳胶分散液包含初级树脂颗粒, 所述颗粒为组成色粉主体的粘合剂树脂的颗粒。

优选所述乳胶分散液为所述树脂颗粒在水中的分散液。所述乳胶分散液优选包含离子型表面活性剂以使所述树脂颗粒在分散液中稳定。任选非离子型表面活性剂也可结合到乳胶分散液中。

本发明中, 阴离子表面活性剂的实例为:

芳基烷基磺酸盐(例如十二烷基苯磺酸钠)

烷基硫酸盐

烷基醚硫酸盐

磺基丁二酸盐

磷酸酯盐

烷基羧酸盐

烷基乙氧基化羧酸盐

烷基丙氧基化羧酸盐;

阳离子表面活性剂的实例为:

季铵盐

苯扎氯铵

乙氧化胺;

非离子型表面活性剂的实例为:

烷基乙氧基化物

烷基丙氧基化物

烷基芳基乙氧基化物

烷基芳基丙氧基化物

环氧乙烷/环氧丙烷共聚物。

本发明方法优选形式中，步骤(f)中的缔合由 pH 转变法引起。因此，所述乳胶分散液中的离子型表面活性剂包含能通过调节 pH 从离子转变成非离子形式(反之亦然)的基团。优选这种基团包括羧酸或叔胺基团。所述方法的相同优选形式中还优选乳胶分散液中的离子型表面活性剂具有与下述着色剂分散液和任选蜡分散液中所用的离子型表面活性剂的电荷符号相同的电荷(即阴离子或阳离子)。这种情况下还优选各单独分散液中采用相同表面活性剂。这使所述方法的缔合步骤(f)能通过改变 pH 以改变表面活性剂上的电荷从而使所述分散液不稳定并因此引起缔合来进行。这种方法已在作为 WO 98/50828 和 WO 99/50714 公开的本申请人的早期专利申请中详细描述，所述专利申请的全部内容结合于本文中。上述本发明方法的优选 pH 转变形式中，在诱导缔合之前可将各组分特别彻底地混合，这反过来，可导致各组分更均匀地分布于最终色粉中。此外 pH 转变实施方案可能不要求加入大量的盐或表面活性剂来诱导缔合。

所述乳胶分散液可通过本领域中已知的聚合方法制备，优选乳液聚合。

所述乳胶的分子量可通过使用链转移剂(例如硫醇)、控制引发剂浓度和/或加热时间来控制。

所述乳胶分散液可包括单一乳胶或可包括两种或多种单独乳胶的组合物。

所述乳胶分子量分布可为单峰或双峰。优选实施方案中，至少一种具有单峰分子量分布的乳胶与至少一种具有双峰分子量分布的乳胶结合。具有单峰分子量分布的乳胶是指其中GPC图谱显示仅一个峰的胶乳。具有双峰分子量分布的乳胶是指其中GPC图谱显示两个峰或一个峰和一个肩的胶乳。

优选所述乳胶分散液中所有树脂的整体分子量分布(即树脂在色粉中的整体分子量分布)显示Mw/Mn为3以上，更优选5以上，最优选10以上。各树脂的Tg优选为30-100°C，更优选45-75°C，最优选50-70°C。

如果Tg太低，色粉的储存稳定性将降低。如果Tg太高，树脂的熔体粘度将提高，这会提高定影温度和获得足够透明度所需的温度。优选树脂中的所有组分具有基本相近的Tg。

所述乳胶可包含由以下用于乳液聚合的优选单体制备的树脂颗粒：苯乙烯和取代的苯乙烯；丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯(如丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸辛酯或甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸十二烷基酯或甲基丙烯酸十二烷基酯等)、具有极性官能团(例如羟基或羧酸官能团，优选羟基官能团)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(特别是丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、或羟基封端的聚环氧乙烷丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或羟基封端的聚环氧丙烷丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)，具有羧酸官能团的单体实例包括丙烯酸和丙烯酸 β -羧基乙酯；乙烯基单体如乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯和丁二烯；乙烯基酯如乙酸乙烯酯；其它单体如丙烯腈、马来酸酐、乙烯醚。所述树脂可包括两种或多种上述单体的共聚物。

优选乳胶包含由以下单体的共聚物制备的树脂颗粒：(i)苯乙烯或取代的苯乙烯，(ii)至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯和(iii)羟基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

所述乳胶分散液可包含不用于乳液聚合的以下物质：聚酯、聚氨酯、烃聚合物、聚硅氧烷聚合物、聚酰胺、环氧树脂和本领域中已知的其它树脂的分散液。

所述乳胶分散液中的初级树脂颗粒的平均尺寸(采用光子相关谱法测量)优选为不到200nm，更优选不到150nm。初级树脂颗粒的平均尺寸可为例如80-120nm。

优选所述着色剂分散液为水分散液。所述着色剂分散液可通过本领域中已知的方法，优选通过将着色剂和表面活性剂在含水介质中研磨来制备。

或者，着色剂颗粒的水分散液可通过溶液分散法，以如下方式制

备。将聚合物(如聚酯)溶解于有机溶剂中。优选所用溶剂应与水不互溶,溶解聚合物和/或可通过蒸馏较容易地除去。合适溶剂包括二甲苯、乙酸乙酯和/或二氯甲烷。向这种溶液中加入着色剂或颜料或染料。如果采用染料,将其简单地溶解于聚合物溶液中以制备有色液体溶液。如果采用颜料,可优选将其与一种或多种合适颜料分散剂(其可为离子型或非离子型)一起加入。然后用表面活性剂将所得有色聚合物溶液分散于水中,蒸馏除去溶剂以留下包含溶解或分散于聚合物中的着色剂的颜料颗粒的水分散液。

所述着色剂分散液优选包含离子型表面活性剂以使着色剂颗粒稳定于分散液中。优选非离子型表面活性剂也可结合于所述着色剂分散液中。所述着色剂分散液的离子型和非离子型表面活性剂实例与以上乳胶分散液所述相同。

其中通过pH转变法引起缔合的本发明方法的一个优选实施方案中,用离子型表面活性剂使所述着色剂分散液稳定,所述离子型表面活性剂与用于所述乳胶分散液和任选蜡分散液的离子型表面活性剂的电荷符号相同且能通过改变pH从离子型转变成非离子型形式(反之亦然)。

所述着色剂可为任何颜色,包括黑色。所述着色剂分散液中包含的着色剂可包含颜料或染料。优选所述着色剂包含颜料。可使用本领域中已知的任何合适颜料,包括黑色和磁性颜料,例如炭黑、氧化铁黑、铜酞菁、喹吖啶酮、咕吨、单和双偶氮颜料、萘酚等。其它实例包括CI颜料蓝15:3、CI颜料红31、57、81、122、146、147、184或185; CI颜料黄12、13、17、74、155、180或185。全彩色打印中,通常采用黄色、品红、青色和黑色色粉。然而,可能制备用于专色或定制色应用的特殊色粉。所述着色剂优选存在量为1-15%重量,更优选1.5-10%重量,最优选2-8%重量,以所述羧基官能化合物、所述乳液、着色剂和任选蜡分散液(包括其中的表面活性剂)的固体物和所有其它表面活性剂的总重计。这些范围对于有机、非磁性颜料最适合。如果,

例如氧化铁黑用作磁性填料/颜料，所述水平通常更高。

优选本发明方法的一个实施方案中，通过将所述着色剂与离子型表面活性剂和任选非离子型表面活性剂一起研磨，直到粒径合适地减小来制备所述着色剂分散液。

优选初级着色剂颗粒的体积平均粒径(通过光散射法测量)不到300nm，更优选不到200nm，最优选100nm。

优选本发明方法中采用蜡分散液。所述蜡分散液优选水分散液。所述蜡分散液优选通过将蜡和离子型表面活性剂一起混合，以使所述蜡颗粒在分散液中稳定来制备。所述蜡分散液的离子型和任选非离子型表面活性剂与上述用于蜡和着色剂分散液表面活性剂相同。

其中通过pH转变法引起缔合的本发明方法的一个优选实施方案中，用离子型表面活性剂使所述蜡分散液稳定，所述离子型与用于所述乳胶分散液和任选蜡分散液的离子型表面活性剂的电荷符号相同且能通过改变pH从离子型转变成非离子型形式(反之亦然)。

所述蜡的熔点(mpt)(通过示差扫描量热法(DSC)的峰位置测定)应为50-150°C，优选50-130°C，更优选50-110°C，特别是65-85°C。如果mpt>150°C，较低温度下的脱膜性能较差，特别是采用高打印密度时。如果mpt<50°C，色粉的储存稳定性将受影响，色粉可能更容易显示OPC或计量刀的膜化。

所述蜡可包括任何常用蜡。实例包括烃蜡例如聚乙烯如产自Baker Petrolite的PolywaxTM 400、500、600、655、725、850、1000、2000和3000；石蜡及由CO和H₂制备的蜡，特别是Fischer-Tropsch蜡如产自Sasol的ParaflintTM C80和H1；酯蜡，包括天然蜡如卡巴蜡和蒙旦蜡；酰胺蜡；及其混合物。优选烃蜡，特别是Fischer-Tropsch、石蜡和聚乙烯蜡。特别优选采用Fischer-Tropsch和卡巴蜡的混合物或石蜡和卡巴蜡的混合物。

用于本方法的蜡的量优选为1-30%重量，更优选3-20%重量，特别是5-15%重量，以所述羧基官能化合物、所述乳液、着色剂和蜡分

散液的固体物和表面活性剂的总重计。如果蜡的含量太低，就无油熔合而言，脱模性能可能不够。蜡含量太高会降低储存稳定性并导致膜化问题。所述蜡在色粉中的分布也是一个重要因素，优选蜡基本上不存在于色粉的表面。

分散液中初级蜡颗粒的体积平均粒径可通过光散射法测量，其优选为100nm-2 μ m，更优选100-800nm，仍更优选150-600nm，特别是200-500nm。选择蜡粒径以便均匀一致地结合到色粉中。

本发明和权利要求书范围内，实施方案中，所述胶乳分散液、着色剂分散液和任选蜡分散液为独立分散液，然后将它们混合(在步骤(e)中)。然而，某些实施方案中，所述初级树脂颗粒可在分散液中与初级着色剂和/或蜡颗粒一起制备，这样所述乳胶、着色剂和/或蜡分散液可为一种且相同。所述初级着色剂和蜡颗粒也可在一种分散液中制备，使得着色剂和蜡分散液是一种且相同。

本发明方法可还包括提供电荷控制剂(CCA)，所述电荷控制剂可选自己知类的CCA如金属偶氮络合物，酚聚合物和杯芳烃、苯胺黑、季铵盐和芳砒。优选CCA为无色的。

CCA可作为步骤(a)-(c)中一种分散液的组分提供或CCA可单独提供并作为预缔合混合物的部分加入，优选为溶液或湿饼。作为替代或同时，CCA可从外部加到本发明制备的色粉中，这种情况下，可采用合适的高速混合机如Nara Hybridiser或Henschel混合机。如果CCA从外部加入，优选将其加入干色粉中。

优选各分散液为水分散液。

步骤(e)中分散液的混合可通过混合分散液的任何常规方法进行。混合可包括低剪切条件(例如采用低剪切搅拌工具)和/或高剪切条件(如采用转子-定子型混合器)。混合的分散液可在缔合之前在T_g以下加热。

步骤(e)中获得的混合物中的颗粒可在步骤(f)中通过本领域已知的任何合适方法缔合。例如，缔合可如US 4996127 (Nippon Carbide)

中所述通过加热和搅拌进行,如US 4983488 (Hitachi Chemical Co.)中所述通过加入无机盐进行或如US 5418108和Xerox的许多其它专利中所述通过有机促凝剂(包括反离子表面活性剂)的作用进行。

优选方法中,缔合可通过pH转变法进行,即通过使pH变化,优选从碱性pH到酸性pH或从酸性pH到碱性pH来进行。这种缔合方法已在WO 98/50828和WO 99/50714中描述。这种情况下,各分散液中存在的表面活性剂是可逆离子化的或去离子的,即包含可通过调节pH从离子型转变成非离子型(反之亦然)的基团。特别优选的实施例中,所述表面活性剂可包含羧基,所述分散液可在中性-高(即中性以上)pH下混合,然后通过加入酸(其可降低pH并使表面活性剂从分散稳定的阴离子型转变成其非稳定的非离子型形式)进行缔合。或者,另一优选实施例中,所述表面活性剂可包含一种基团,所述基团为叔胺的酸加成盐,所述分散液可在中性-低(即低于中性)pH下混合,然后通过加入碱(其可提高pH并使表面活性剂从分散稳定的阳离子型转变成其非稳定的非离子型形式)进行缔合。pH转变法非常有效地使用表面活性剂并能保持表面活性剂总水平非常低。这是有利的,因为最终色粉中的残余表面活性剂可能导致问题,特别是影响色粉的装料性能,特别是在较高湿度下。此外,这种方法避免了使用大量盐,如一些现有技术方法所需的,所述盐需要洗去。

搅拌和混合优选在缔合步骤中进行。

所述缔合步骤优选在乳胶中的树脂的T_g下进行。

缔合步骤(f)后,所述方法优选包括另一步骤(g):加热和/或搅拌缔合的混合物(优选在树脂颗粒的T_g下)。优选这种加热和/或搅拌缔合的混合物导致形成松散的聚集体。所述聚集体为复合颗粒,包含初级树脂、着色剂和任选的蜡。优选聚集体的粒径为1-20 μm ,更优选2-20 μm 。一旦达到所需的聚集体粒径,可使聚集体稳定化以防进一步增长。这可例如通过加入其它表面活性剂和/或改变pH(其中如本领域中已知(例如WO 98/50828)采用pH转变法来进行缔合)来实现。

缔合步骤(f)和加热和/或搅拌以形成所需粒径的任选其它步骤(g)后,然后可在步骤(h)中将温度提高到树脂的 T_g 以上以形成色粉颗粒。步骤(h)使得颗粒(例如各聚集体内和/或聚集体之间)聚结以形成色粉颗粒。所述色粉颗粒的体积平均粒径通常为 2-20 μm ,更优选 4-10 μm ,仍更优选 5-9 μm ,最优选 6-8 μm 。在加热到 T_g 以上的步骤中,色粉的形状可通过选择温度和加热时间来控制。

然后可将色粉颗粒的分散液冷却,通过例如过滤回收色粉颗粒以在随后用作电子照相色粉。然后可任选采用本领域中已知的方法洗涤(例如除去至少部分表面活性剂)和/或任选干燥所得色粉。洗涤步骤例如可包括用水或稀酸或碱洗涤。洗涤步骤通常除去至少部分(优选大部分)以质子化形式或盐形式存在的任何部分羧基官能化合物。因此,不是金属络合物形式的羧基官能化合物可用于本发明方法中以形成粒径分布窄的色粉,同时在洗涤步骤后基本上不残留于最终色粉中。

如本领域中已知,所得色粉颗粒,特别是回收并干燥的色粉颗粒可与一种或多种表面添加剂混合以改善色粉的粉末流动性能或调整摩擦电荷性能。通常的表面添加剂包括但不限于二氧化硅、金属氧化物如二氧化钛和氧化铝、聚合物微球(例如丙烯酸或含氟聚合物微球)和硬脂酸金属盐(例如硬脂酸锌)。还可使用导电添加剂颗粒,包括基于氧化锡的那些(例如包含氧化锑锡或氧化铟锡的那些)导电添加剂颗粒。

各表面添加剂的使用量可为0.1-5.0%重量,以未混合色粉(即加入表面添加剂之前的色粉)的重量计,优选0.2-3.0%重量,更优选0.25-2.0%重量。所用表面添加剂的总水平可为约0.1-约10%重量,优选约0.5-5%,以未混合色粉的重量计。

可采用例如Henschel混合机、Nara Hybridiser或Cyclomix混合机(Hosokawa)将添加剂与色粉混合来加入添加剂。

以上表面添加剂(包括二氧化硅、二氧化钛和氧化铝)的颗粒可通过例如与硅烷和/或聚硅氧烷聚合物反应而具有疏水性。疏水化基团的

实例包括烷基卤代硅烷、芳基卤代硅烷、烷基烷氧基硅烷(例如丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷)、芳基烷氧基硅烷、六甲基二甲硅烷基胺、聚二甲基硅氧烷和八甲基环四硅氧烷。其它疏水化基团包括含胺基或铵基的那些基团。可使用疏水化基团的混合物(例如硅氧烷和硅烷基团或烷基硅烷和氨基烷基硅烷的混合物)。

疏水硅石的实例包括购自 Nippon Aerosil, Degussa, Wacker-Chemie 和 Cabot Corporation 的那些。具体实例包括通过与二甲基二氯硅烷反应制备的那些(例如产自 Degussa 的 Aerosil™ R972、R974 和 R976); 通过与聚二甲基硅氧烷反应制备的那些(例如产自 Degussa 的 Aerosil™ RY50、NY50、RY200、RY200S 和 R202); 通过与六甲基二甲硅烷基胺反应制备的那些(例如产自 Degussa 的 Aerosil™ RX50、NAX50、RX200、RX300、R812 和 R812S); 通过与烷基硅烷反应制备的那些(例如产自 Degussa 的 Aerosil™ R805 和 R816) 和通过与八甲基环四硅氧烷反应制备的那些(例如产自 Degussa 的 Aerosil™ R104 和 R106)。

合适表面添加剂, 特别是二氧化硅的初级粒径通常为 5-200nm, 优选 7-50nm。所述添加剂, 特别是二氧化硅的 BET 表面积可为 10-350m²/g, 优选 30-300m²/g。可使用具有不同粒径和/或表面积的添加剂, 特别是二氧化硅的组合物。

可在单一混合步骤中将所述不同粒径添加剂混合, 但通常优选在独立混合步骤中将它们混合。这种情况下, 较大添加剂可在较小添加剂之前或之后混合。更优选采用两阶段混合, 其中在至少一个阶段中采用不同粒径添加剂的混合物。例如, 在第一阶段中采用粒径小的添加剂, 在第二阶段中采用不同粒径添加剂的混合物。

如果采用二氧化钛, 优选采用已例如通过与烷基硅烷和/或聚硅氧烷聚合物反应疏水化的等级。所述二氧化钛可为结晶的或无定形的。如果是结晶的, 其可由金红石或锐钛矿结构或两者的混合物组成。实

例包括产自Nippon Aerosil的等级T805或NKT90和产自Titan Kogyo的STT-30A。

可使用亲水级或疏水级氧化铝。一种实例是产自Degussa的Aluminium Oxide C。

通常优选使用二氧化硅和二氧化钛或二氧化硅、二氧化钛和氧化铝的组合物。如上所述的大、小二氧化硅的组合物可与二氧化钛、氧化铝，或二氧化钛和氧化铝的混合物一起使用。还通常优选单独使用二氧化硅。这种情况下，可使用如上所述的大、小二氧化硅的组合物。

表面添加剂的优选配方包含下列物质：

疏水化的二氧化硅；

大、小粒径二氧化硅组合物，所述二氧化硅可任选疏水化；

疏水化的二氧化硅和疏水化的二氧化钛和亲水或疏水化的氧化铝的一种或两种；

如上所述的大、小粒径二氧化硅组合物；和

疏水化的二氧化钛和亲水或疏水化的氧化铝的一种或两种。

聚合物微球或硬脂酸锌可用于改善色粉的传输效率或清洁效率。电荷控制剂(CCA)可加在外部配混物(即表面添加剂配混物)中以调节色粉的电荷水平或充电速率。

本发明方法特别适于制备粒径分布狭窄的色粉。

本发明另一方面提供可通过本发明方法获得的色粉，其中所述色粉的体积平均粒径为2-20 μm ， GSD_n 值不超过1.30。

所述色粉的体积平均粒径优选为4-10 μm ，更优选5-9 μm ，最优选6-8 μm 。如下定义的体积平均粒径和粒径分布(GSD_n 和 GSD_v)是指采用带有100 μm 孔的Coulter™计数器测量的尺寸。尽管认为可使用其它方法制备色粉以获得Coulter™计数器测量值，例如美国专利4,985,327中所述，本发明中可通过在本发明方法聚结步骤后对色粉颗粒分散液进行分析，方便地获得Coulter™计数器测量值。

GSD_n 值由以下表达式定义：

$$GSD_n = D_{50}/D_{15.9}$$

其中 D_{50} 为50%数目的色粉颗粒的粒径低于该值的粒径， $D_{15.9}$ 为15.9%数目的色粉颗粒的尺寸低于该值的粒径。

优选 GSD_n 值不超过1.28，更优选不超过1.25。

GSD_v 值由以下表达式定义：

$$GSD_v = D_{84.1}/D_{50}$$

其中 $D_{84.1}$ 为84.1%体积的色粉颗粒的粒径低于该值的粒径， D_{50} 为50%体积的色粉颗粒的粒径低于该值的粒径。

优选 GSD_v 值不超过1.30，更优选不超过1.25，更优选不超过1.23，最优选不超过1.20。

本发明色粉的 GSD_n 和 GSD_v 值采用通过上述由100 μm 孔的Coulter™计数器获得的粒径分布计算。例如可采用Coulter™ Multisizer II仪器。

其中本发明色粉的低 GSD_n 和 GSD_v 确保所述色粉具有更均匀的电荷分布(产生提高的图像质量)和不易膜化等。

本发明色粉优选通过流动颗粒图像分析仪(Flow Particle Image Analyser)测定的色粉颗粒平均圆度(如下定义)至少为0.90，更优选至少为0.93。

更优选色粉颗粒的形状因子SF1(如下定义)至多为165，更优选至多为155。

还优选色粉颗粒的形状因子SF2(如下定义)至多为155，更优选至多为145。

聚结步骤后色粉的光滑度也可通过测量色粉的表面积，例如通过BET法来评定。优选未混合色粉的BET表面积为0.5-1.5 m^2/g 。

已发现具有以上形状性能的色粉从光电导元件到基底(或到中间传输带或辊)的传输效率高，某些情况下接近100%传输效率。

色粉的形状可通过采用流动颗粒图像分析仪(Sysmex FPIA)和通过通过扫描电子显微镜(SEM)产生的图像的图像分析进行测量。

圆度定义为以下之比:

$$L_0/L$$

其中 L_0 为与颗粒等面积的圆的圆周, L 为颗粒本身的周长。

形状因子 SF1 定义为:

$SF1 = (ML)^2/A \times \pi/4 \times 100$, 其中 ML = 穿过色粉的最大长度, A = 投影面积

形状因子 SF2 定义为:

$SF2 = P^2/A \times 1/4\pi \times 100$, 其中 P = 色粉颗粒的周长, A = 投影面积
采用约 100 个颗粒的平均值定义色粉的形状因子(SF1 和 SF2)。

如果色粉用于不采用机械清洁设备的打印机或复印机, 优选使色粉聚结直到获得基本球状的形状, 例如平均圆度为至少 0.98。然而, 如果色粉用于其中采用机械清洁设备来在图像转移后除去光电导元件上的残余色粉的打印机或复印机, 优选选择光滑但非球形, 其中均匀圆度为 0.90-0.99, 优选 0.93-0.98, 更优选 0.94-0.98, 更优选 0.94-0.96, 其中 SF1 为 105-165, 优选 105-155, 更优选 105-150, 更优选 105-145, 和其中 SF2 为 105-155, 优选 105-145, 更优选 105-140, 更优选 105-135。对于光滑但非球形, SF1 特别优选 130-150, 最特别优选均为 135-145, 而 SF2 特别优选 120-140, 最特别优选均为 125-135。

如果本方法中采用蜡来获得色粉, 优选蜡存在于色粉中平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下, 优选 $1.5\mu\text{m}$ 以下的区域中。优选蜡区域的平均直径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。如果蜡区域的平均尺寸 $>2\mu\text{m}$, 打印膜的透明度可能减小, 储存稳定度可能降低。区域尺寸值优选通过投射电子显微镜分析部分色粉测量。优选所述蜡基本不存在于色粉表面。

所述色粉可用作单组分或双组分显影剂。后一种情况下, 所述色粉与合适载体微球混合。

有利地是, 所述色粉能在较低温度下通过热熔合辊(其上没有施加脱模油)固定到基底并能在较宽熔合温度和速度范围内和色粉打印密度范围内从所述熔合辊上脱离。此外, 优选本发明色粉不会导致光电

导元件(OPC)背景显影, 优选不会导致计量刀、显影辊(就单组分设备)或载体微球(就双组分设备而言)或光电导元件的膜化。

优选采用本发明色粉的打印物的雾度值不会随着熔合温度显著变化。雾度可采用分光光度计例如 Minolta CM-3600d, 按照 ASTM D 1003 评估。优选打印密度为 1.0 mg/cm^2 的雾度低于 40, 优选低于 30, 熔合温度为 130 和 160°C 下的值的比优选至多为 1.5, 更优选 1.3 和最优选 1.2。

本发明可能特别适用于电子复印设备或方法, 其中采用电子复印设备的一种或多种以下硬件条件:

- i) 其中所述设备包含显影辊和计量刀(即色粉为单组分色粉);
- ii) 其中所述设备包含用于将废色粉从光电导元件机械除去清洁设备;
- iii) 其中通过接触充电工具充电;
- iv) 其中进行接触显影或存在显影膜;
- v) 其中采用无油熔合辊;
- vi) 其中上述设备为四色打印机或复印机, 包括串联式机器。

优选本发明提供同时满足许多要求的色粉。所述色粉可特别用于单组分电子复印设备并能展示: 形成高分辨率图像; 在较宽熔合温度和打印密度范围内从无油熔合辊上脱落下来; 在较宽熔合温度和打印密度范围内的 OHP 幻灯片的高透明度; 高传输效率和将所有残余色粉从光电导元件清洁除去的能力, 和较长打印周期内计量刀、显影辊和光电导元件不膜化。

本说明书和权利要求书中, “包括”和“包含”及其各种变体是指“包括但不限于”, 没有排除其它组分和/或步骤。

除非上下文另外清楚指出, 认为本文中术语的复数形式包括单数形式, 反之亦然。

应理解的是可对本发明上述实施方案进行改变但仍属于本发明范围。除非另有描述, 本说明书中公开的各特征可由用于相同目的的

供选特征代替。因此，除非另有描述，公开的各特征仅为一系列等同或类似特征的一个实例。

本说明书中公开的所有特征可以任何组合，除了至少一些这种特征和/或步骤相互排斥的组合外。具体地讲，本发明优选特征可用于本发明各方面且可用于任何组合。同样，非必须组合中描述的特征可单独使用(未组合)。

理解的是以上描述的，特别是优选实施方案的许多特征是发明性的，并不仅是本发明实施方案的一部分。除了或任何已申请保护的发明外，应独立保护这些特征。

现通过以下实施例对本发明进行说明，所述实施例不对本发明范围进行限定。除非另有说明，所有百分比或份为重量百分比或重量份。提到的这些实施例中分散液固体物包括分散液中存在的所有表面活性剂。

实施例1: 制备乳胶

实施例 1.1: 合成低分子量乳胶(a-1)

通过乳液聚合合成低分子量树脂。所用的单体为苯乙烯(总单体的 83.2%重量)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(3.5%重量)和丙烯酸酯单体(13.3%重量)。采用过硫酸铵(单体的 0.5%重量)作为引发剂，采用硫醇链转移剂(单体的 4.5%重量)的混合物用作链转移剂。表面活性剂为 Akypo™ RLM100(羧化的烷基乙氧基化物，即羧基官能的表面活性剂，产自 Kao，单体的 3.0%重量)。所得乳液的粒径为 77nm，Tg 中点(通过差示扫描量热仪(DSC)测定)为 59°C。以聚苯乙烯为标准物，GPC 测定显示树脂的 $M_n = 6,300$ ， $M_w = 14,400$ ， $M_w/M_n = 2.29$ 。所述乳胶分散液(a-1)的固体含量为 30%重量。

实施例 1.2: 合成低分子量乳胶(a-2)

通过乳液聚合合成低分子量树脂。所用的单体为苯乙烯(总单体的

83.2%重量)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(3.5%重量)和丙烯酸酯单体(13.3%重量)。采用过硫酸铵(单体的 0.5%重量)作为引发剂,采用硫醇链转移剂(单体的 4.5%重量)的混合物用作链转移剂。表面活性剂为 Akypo™ RLM100(单体的 3.0%重量)。所得乳液的粒径为 89nm, Tg 中点(通过差示扫描量热仪(DSC)测定)为 57°C。以聚苯乙烯为标准物, GPC 测定显示树脂的 $M_n = 6,200$, $M_w = 14,800$, $M_w/M_n = 2.39$ 。所述乳胶分散液(a-2)的固体含量为 30.6%重量。

实施例 1.3: 合成中等分子量乳胶(a-3)

通过两步聚合法制备双峰分子量分布乳胶,其中较高分子量部分于不存在链转移剂下制备且其中通过采用 2.5%重量混合硫醇链转移剂将较低分子量部分的分子量降低。采用过硫酸铵(单体的 0.5%重量)作为引发剂,表面活性剂为 Akypo™ RLM100(单体的 3.0%重量)。低分子量部分的单体组成为苯乙烯(82.5%)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(2.5%重量)和丙烯酸酯单体(15.0%重量)。总单体组成为苯乙烯(73.85%重量)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(6.25%重量)和丙烯酸酯单体(19.9%重量)。乳液粒径为 81nm。以聚苯乙烯为标准物, GPC 测定显示树脂的 $M_n = 33,000$, $M_w = 704,000$, $M_w/M_n = 21.3$ 。所述乳胶分散液(a-3)的固体含量为 39.9%重量。

实施例 1.4: 合成中等分子量乳胶(a-4)

通过两步聚合法制备双峰分子量分布乳胶,其中较高分子量部分于不存在链转移剂下制备且其中通过采用 2.5%重量混合硫醇链转移剂将较低分子量部分的分子量降低。采用过硫酸铵(单体的 0.5%重量)作为引发剂,表面活性剂为 Akypo™ RLM100(单体的 3.0%重量)。低分子量部分的单体组成苯乙烯(82.5%)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(2.5%重量)和丙烯酸酯单体(15.0%重量)。总单体组成为苯乙烯(73.85%重量)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(6.25%重量)和丙烯酸酯单体(19.9%重量)。

乳液粒径为 82nm。以聚苯乙烯为标准物，GPC 测定显示树脂的 $M_n = 20,000$ ， $M_w = 679,000$ ， $M_w/M_n = 34.0$ 。所述乳胶分散液(a-4)的固体含量为 40%重量。

实施例 2 颜料分散液

实施例2.1 品红颜料分散液(b-1)

采用 CI 颜料红 122 分散液。采用珠磨机在水中将颜料研磨，以 Akypo™ RLM100 (产自 Kao)和 Solsperse™ 27000 (产自 Noveon)作为分散剂。所得分散液的固体含量为 28.6%重量。

实施例2.2 青色颜料分散液(b-2)

采用 CI 颜料蓝 15:3 分散液。采用珠磨机在水中将颜料研磨，以 Akypo™ RLM100 和 Solsperse™ 27000 作为分散剂。所得分散液的固体含量为 27.3%重量。

实施例2.3 品红颜料分散液(b-3)

采用 CI 颜料红 122 分散液。采用珠磨机在水中将颜料研磨，以 Akypo™ RLM100 和 Solsperse™ 27000 作为分散剂。所得分散液的总固体为 28.8%重量。

实施例 3 蜡分散液

实施例 3.1 蜡分散液(c-1)

将包含 80 重量份 Parafint C80 和 20 份卡巴蜡的蜡混合物和 Akypo™ RLM100 熔融分散于水中。所得分散液的固体含量为 25.4%。

实施例 3.2 蜡分散液(c-2)

将包含 80 重量份 Parafint C80 和 20 份卡巴蜡的蜡混合物和 Akypo™ RLM100(Kao)熔融分散于水中。固体含量为 25.25%。

实施例4 羧基官能化合物湿饼

实施例4.1 羧基官能化合物湿饼(d-1)

采用 BONTRON E88TM(产自 Orient)在水中的湿饼(d-1), 固体(BONTRON E88)含量为 21.4%。BONTRON E88 为烷基水杨酸的铝络合物(即式(1)的羧基官能化合物的络合物)。

实施例4.2 湿饼(d-2)

采用 BONTRON E88TM(产自 Orient)在水中的湿饼(d-2), 固体(BONTRON E88)含量为 16.45%。

实施例5. 色粉制备

实施例5.1 色粉1(对比)

混合步骤:

将乳胶(a-1)(610.3g)、乳胶(a-4)(70.4g)、颜料分散液(b-3)(36.5g)、蜡分散液(c-2)(118.8g)和水(1415g)混合并搅拌。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 290 秒并回到容器中, 在此过程中将 4%硫酸(250g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 1.7。再将所得混合物加热 155 分钟(最高温度为 58.1°C)。然后将混合物冷却到 50°C。14 分钟内加入 0.5M 氢氧化钠溶液, 将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟, 在冷却到室温之前一直搅拌。Coulter CounterTM 分析显示: 平均体积粒径为 7.2 μ m, GSDv 为 1.31 和 GSDn 为 1.41。显微镜分析显示所得色粉颗粒粒径均匀, 形状稍微不规则。

实施例5.2 色粉2 (对比)

混合步骤:

将乳胶(a-1)(783.9g)、乳胶(a-3)(90.4g)、颜料分散液(b-1)(47.8g)、蜡分散液(c-1)(153.7g)、湿饼(d-1)(15.5g)和水(1128.9g)混合并搅拌。羧基官能化合物(BONTRON E88)的总含量为1%，以所述化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环270秒并回到容器中，在此过程中将4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。通过加入所述酸将pH降低到1.85。再将所得混合物加热175分钟，最高温度为55.4°C。然后将混合物冷却到50°C。13分钟内加入氢氧化钠溶液(0.5M)，将pH提高到7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到120°C并在该温度下保持60分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。分散液中色粉颗粒的Coulter Counter™分析(采用100μm孔)显示:平均体积粒径为6.1μm, GSDv为1.25和GSDn为1.39。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀，形状稍微不规则。

实施例5.3 色粉3

混合步骤:

将乳胶(a-1)(937.9g)、乳胶(a-3)(108.2g)、颜料分散液(b-1)(58.8g)、蜡分散液(c-1)(190g)、湿饼(d-1)(62.2g)和水(863.7g)混合并搅拌。羧基官能化合物(BONTRON E88)的总含量为3.3%，以所述化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环

300 秒并回到容器中，在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 2.28。将所得混合物加热 188 分钟(最高温度为 57.6°C)。然后将混合物冷却到 50°C。17 分钟内加入氢氧化钠溶液(0.5M)，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。分散液中色粉颗粒的 Coulter Counter™ 分析(采用 100μm 孔)显示：平均体积粒径为 6.3μm，GSDv 为 1.21 和 GSDn 为 1.26。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀，形状稍微不规则。

实施例5.4 色粉 4

混合步骤:

将乳胶(a-1)(938g)、乳胶(a-3)(108.2g)、颜料分散液(b-1)(58.8g)、蜡分散液(c-1)(189.1g)、湿饼(d-1)(62.2g)、Akypo™ RLM 100 (20g, 40% 固体)和水(843.68g)混合并搅拌。羧基官能化合物(BONTRON E88)的总含量为 3.2%，以所述化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物和加入的表面活性剂(Akypo™ RLM 100)的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 270 秒并回到容器中，在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。通过加入所述酸将 pH 降低到 2.06。再将所得混合物加热 220 分钟，最高温度为 56.4°C。然后将混合物冷却到 50°C。11 分钟内加入氢氧化钠溶液(0.5M)，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟，在

冷却到室温之前一直搅拌。分散液中色粉颗粒的 Coulter Counter™ 分析(采用 100 μ m 孔)显示: 平均体积粒径为 6.3 μ m, GSDv 为 1.25 和 GSDn 为 1.25。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀, 形状稍微不规则。

实施例5.5 色粉 5

混合步骤:

将乳胶(a-2)(1482.8g)、颜料分散液(b-2)(84.4g)、Akypo RLM 100 (40g, 40%固体/水)、湿饼(d-2)(97.3g)和水(1110.7g)混合并搅拌。羧基官能化合物(BONTRON E88)的总含量为 3.2%, 以 BONTRON E88 和所得乳胶和颜料分散液的固体物和加入的 Akypo™ 表面活性剂的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 48.4°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 325 秒并回到容器中, 在此过程中将 4%硫酸(225g)加入高剪切混合器中。通过加入所述酸将 pH 降低到 2.36。将所得混合物加热 176 分钟, 最高温度为 59.7°C。依次加入十二烷基苯磺酸钠溶液(120.0g 10% 溶液)和稀释的氢氧化钠溶液来将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度保持 45 分钟, 在冷却到室温之前一直搅拌。制备的色粉颗粒的 Coulter Counter™ 分析显示: 平均体积粒径为 7.8 μ m, GSDv 为 1.19 和 GSDn 为 1.23。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀且光滑, 呈“马铃薯”形。

实施例5.6 色粉6

混合步骤:

将乳胶(a-2)(1575g)、颜料分散液(b-2)(91.0g)、Akypo RLM 100

(40g, 40%固体/水)、湿饼(d-2)(103.3g)和水(982g)混合并搅拌。羧基官能化合物 BONTRON E88 的总含量为 3.2%，以 BONTRON E88 和所得乳胶和颜料分散液的固体物和加入的 Akypo™表面活性剂的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 43°C。使混合物在高剪切混合器中循环 300 秒并回到容器中，在此过程中将 4%硫酸(250g)加入高剪切混合器中。通过加入所述酸将 pH 降低到 2.01。将所得混合物加热 190 分钟，最高温度为 60.5°C。然后依次加入十二烷基苯磺酸钠溶液(127.5g 10%溶液)和稀释的氢氧化钠溶液，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 125°C 并在该温度下保持 45 分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。制备的色粉颗粒的 Coulter Counter™分析显示：平均体积粒径为 7.1μm，GSDv 为 1.18 和 GSDn 为 1.20。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀且光滑，为“马铃薯”形状。

实施例5.7 色粉 7

混合步骤:

将乳胶(a-1)(976.6g)、乳胶(a-4)(112.7g)、颜料分散液(b-3)(58.33g)、蜡分散液(c-2)(190.1g)、Akypo RLM 100 (20g, 40%固体)和水(698.8g)混合并搅拌。

在独立的瓶中，将 2-羟基-3-萘甲酸(13.32g)溶解于 150.32g 氢氧化钠(0.5M)中。然后将所得溶液加入所得乳胶、颜料和蜡混合物中。这样，羧基官能化合物(2-羟基-3-萘甲酸盐)的总含量为 3.1%，以羧基官能化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物和加入的表面活性剂(Akypo™ RLM 100)的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 290 秒并回到容器中, 在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 2.1。再将所得混合物加热 175 分钟(最高温度为 58.1°C)。随后将混合物冷却至 50°C。16 分钟内加入 0.5M 氢氧化钠溶液, 将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟, 在冷却到室温之前一直搅拌。Coulter Counter™ 分析显示: 平均体积粒径为 7.0µm, GSDv 为 1.24 和 GSDn 为 1.23。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀, 形状稍微不规则。

实施例5.8 色粉 8

混合步骤:

将乳胶(a-1)(976.4g)、乳胶(a-4)(112.7g)、颜料分散液(b-2) (58.4g)、蜡分散液(c-2)(190.1g)、Akypo RLM 100 (20g, 40%固体)和水(735.0g)混合并搅拌。

在独立瓶中, 将 3,5-二叔丁基水杨酸(13.32g)溶解于 113.54g 氢氧化钠(0.5M)中。然后将所得溶液加入所得乳胶、颜料和蜡混合物中。这样, 羧基官能化合物(3,5-二叔丁基水杨酸盐)的总含量为 3.1%, 以羧基官能化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物和加入的表面活性剂(Akypo™ RLM 100)的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 290 秒并回到容器中, 在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 1.9。再将所得混合物加热 175 分钟(最高温度为

58.0°C)。然后将混合物冷却至 50°C。15 分钟内加入 0.5M 氢氧化钠溶液，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到120°C并在该温度下保持60分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。Coulter Counter™分析显示：平均体积粒径为 5.9 μm，GSDv为1.24和GSDn为1.23。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀，形状稍微不规则。

实施例5.9 色粉 9

混合步骤:

将乳胶(a-1)(976.4g)、乳胶(a-3)(112.7g)、颜料分散液(b-3) (58.4g)、蜡分散液(c-2)(190.1g)和水(718.8g)混合并搅拌。

在独立瓶中，将2-羟基-3-萘甲酸(13.32g)溶解于150.32g氢氧化钠(0.5M)中。然后将所得溶液加入所得乳胶、颜料和蜡混合物中。这样，羧基官能化合物(2-羟基-3-萘甲酸)的总含量为3.2%，以羧基官能化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 300 秒并回到容器中，在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 2.24。将所得混合物加热 175 分钟(最高温度为 57.1°C)。然后将所得混合物冷却到 50°C 。12 分钟内加入 0.5M 氢氧化钠溶液，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。Coulter Counter™ 分析显示：平均体积粒径为 8.1μm，GSDv 为 1.29 和 GSDn 为 1.27。显微镜分析显示所得色

粉颗粒尺寸均匀，形状稍微不规则。

实施例5.10 色粉 10

混合步骤:

将乳胶(a-1)(964.9g)、乳胶(a-4)(111.4 g)、颜料分散液(b-3)(58.33g)、蜡分散液(c-2)(190.1g)、湿饼(d-1)(18.7g)和水(680 g)混合并搅拌。

在独立瓶中，将2-萘甲酸(13.32g)溶解于164.29g氢氧化钠(0.5M)中。然后将所得溶液加入所得乳胶、颜料、蜡和湿饼混合物中。这样，羧基官能化合物的总含量为4.2%(包含1%来自湿饼的Bontron™ E88络合物和3.2% 2-萘甲酸盐)，以羧基官能化合物和所得乳胶、颜料和蜡分散液的固体物的总重量计。

缔合和颗粒增长:

将混合物温度提高到 37°C。使混合分散液在高剪切混合器中循环 290 秒并回到容器中，在此过程中将 4%硫酸(280g)加入高剪切混合器中。将 pH 降低到 2.26。将所得混合物加热 155 分钟(最高温度为 58°C)。然后将所得混合物冷却到 58°C。13 分钟内加入 0.5M 氢氧化钠溶液，将 pH 提高到 7。

聚结步骤:

然后将混合物温度提高到 120°C 并在该温度下保持 60 分钟，在冷却到室温之前一直搅拌。Coulter Counter™ 分析显示：平均体积粒径为 8.0μm，GSDv 为 1.22 和 GSDn 为 1.29。显微镜分析显示所得色粉颗粒尺寸均匀，形状稍微不规则。

色粉的粒径和粒径分布显示于表1中。可以看出：与对比色粉1和2相比，本发明制备的色粉的粒径分布(通过GSDn和GSDv，特别是GSDn表征)明显更窄。

表 1

实施例	%重量 羧基官能化 合物(酸或盐)	%重量 羧基官能化 合物(络合物)	%重量 羧基官能化 合物(全部)	平均体积 粒径 (μm)	GSDv	GSDn
色粉 1(对比)	0	0	0	7.2	1.31	1.41
色粉 2(对比)	0	1.0	1.0	6.1	1.25	1.39
色粉 3	0	3.3	3.3	6.3	1.21	1.26
色粉 4	0	3.2	3.2	6.3	1.25	1.25
色粉 5	0	3.2	3.2	7.8	1.19	1.23
色粉 6	0	3.2	3.2	7.1	1.18	1.20
色粉 7	3.1	0	3.1	7.0	1.24	1.23
色粉 8	3.1	0	3.1	5.9	1.24	1.23
色粉 9	3.2	0	3.2	8.1	1.29	1.27
色粉 10	3.2	1.0	4.2	8.0	1.22	1.29