

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510081357.8

[43] 公开日 2006 年 1 月 4 日

[11] 公开号 CN 1716111A

[22] 申请日 2005.6.27

[21] 申请号 200510081357.8

[30] 优先权

[32] 2004.6.28 [33] US [31] 10/876557

[71] 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 K·A·莫法特 D·J·桑德斯

E·E·阿古尔 D·范贝西恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

调色剂

[57] 摘要

包括树脂颗粒、任选的着色剂、第一种结晶聚合物蜡和第二种结晶聚合物蜡的调色剂，其中第一种结晶聚合物蜡是结晶聚乙烯蜡，第二种结晶聚合物蜡选自脂肪族极性酰胺官能化蜡、羧酸封端的聚乙烯蜡、由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的脂肪族蜡、高酸性蜡和它们的混合物，并且该调色剂颗粒是由乳液聚集方法制备的。

1. 一种调色剂，其包括树脂颗粒、任选的着色剂、第一种结晶聚合物蜡和第二种结晶聚合物蜡，

其中第一种结晶聚合物蜡是结晶聚乙烯蜡，

5 其中第二种结晶聚合物蜡选自脂肪族极性酰胺官能化蜡、羧酸封端的聚乙烯蜡、由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的脂肪族蜡、高酸性蜡和它们的混合物，和

其中所述调色剂颗粒是由乳液聚集方法制备的。

2. 根据权利要求1的调色剂，其中所述乳液聚集方法包括：

10 将第一种离子型表面活性剂与包括所述第一种结晶聚合物蜡和所述第二种结晶聚合物蜡的蜡乳液及一种胶乳混合物一起剪切，其中所述胶乳混合物包含(a)带有与所述第一种离子型表面活性剂的电荷极性符号相反的电荷极性的抗衡离子表面活性剂，(b)非离子表面活性剂，(c)树脂，和(d)任选的着色剂，借此引起所形成树脂颗粒的
15 絮凝或杂凝聚而形成静电结合的聚集物；

加热该静电结合的聚集物而形成具有至少约1微米平均粒径的聚集物。

3. 一种制造调色剂颗粒的方法，该方法包括：

20 将第一种离子型表面活性剂与包括第一种结晶聚合物蜡和第二种结晶聚合物蜡的蜡乳液及一种胶乳混合物一起剪切，其中胶乳混合物包含(a)带有与所述第一种离子型表面活性剂的电荷极性符号相反的电荷极性的抗衡离子表面活性剂，(b)非离子表面活性剂，和(c)树脂，借此引起所形成树脂颗粒的絮凝或杂凝聚而形成静电结合的聚集物；和

25 加热该静电结合的聚集物而形成具有至少约1微米平均粒径的聚集物，

其中第一种结晶聚合物蜡是结晶聚乙烯蜡，和

30 其中第二种结晶聚合物蜡选自脂肪族极性酰胺官能化蜡，羧酸封端的聚乙烯蜡、由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的脂肪族蜡，高酸性蜡和它们的混合物。

调色剂

技术领域

- 5 本发明涉及用于形成和显影出具有良好质量和光泽的图像的调色剂和含有调色剂的显影剂，并尤其涉及具有蜡组分的新型组合以提供理想拷贝质量和高光泽的调色剂。

背景技术

- 10 美国专利 No. 5, 462, 828 描述了一种提供优异的光泽和在低熔凝温度下高定影性能的、包括具有低于约 5,000 的数均分子量，约 10,000 到约 40,000 的重均分子量和大于 6 的分子量分布的苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物树脂的调色剂组合物。

- 15 仍然需求的是能够对于所有颜色获得优异拷贝质量，尤其是光泽的苯乙烯丙烯酸酯型乳液聚集调色剂。

发明内容

- 本发明包括具有可使调色剂实现本发明目的的特定蜡的组分的调色剂，主要地获得显示出优异的光泽性能和优异的调色剂松脱性能 (release) 的调色剂。

- 20 在实施方案中，本发明提供包括树脂颗粒、任选的着色剂和至少两种结晶聚合物蜡的组分的调色剂，其中所述调色剂颗粒是通过乳液聚集方法制备的。结晶聚合物蜡的组合包括至少一种线型聚乙烯结晶聚合物蜡和至少一种其它结晶聚合物蜡，后者选自脂肪族极性酰胺官能化蜡、羧酸封端的聚乙烯蜡、由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的脂肪族蜡和高酸性蜡。

附图说明

- 30 图 1 是图像光泽与在对比实施例 1-5 中描述的含有单一蜡的调色剂的熔凝温度的关系曲线图。

图 2 是剥离力与在对比实施例 1-5 中描述的含有单一蜡的调色剂的熔凝温度的关系曲线图。

图 3a 是图像光泽与在实施例 1-5 中描述的含有双组分蜡的调色剂的熔凝温度的关系曲线图, 在 Lusto 光面相纸上以 0.40 TMA 进行。

图 3b 是图像光泽与在实施例 1-5 中描述的含有双组分蜡的调色剂的熔凝温度相关联的关系曲线图, 在 Lusto 光面相纸上以 1.05 TMA 进行。

图 4 是剥离力与在实施例 1-5 中描述的含有双组分蜡的调色剂的熔凝温度的关系曲线图, 在 S-相纸上以 1.25 TMA 进行。

10 具体实施方式

本发明的调色剂包括调色剂颗粒, 该调色剂颗粒包括至少胶乳乳液聚合物树脂和着色剂分散体。调色剂颗粒优选还包括至少蜡分散体、凝聚剂和胶态氧化硅。

作为本发明调色剂的胶乳乳液聚合物, 优选使用苯乙烯-丙烯酸烷基酯。更优选苯乙烯-丙烯酸烷基酯是苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物树脂, 且最优选苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸 β -羧基乙酯聚合物。

胶乳聚合物优选以占调色剂颗粒(即外部添加剂不计算在内的调色剂颗粒)约 70-约 95wt%, 优选占调色剂约 75-约 85wt% 的量存在(以固体为基准计)。

对用于制造所选择的聚合物的单体没有限制, 并且所使用的单体可包括例如下列中的任何一种或多种: 苯乙烯, 丙烯酸酯类如甲基丙烯酸酯类、丙烯酸丁酯类、丙烯酸 β -羧基乙酯(β -CEA)等, 丁二烯, 异戊二烯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 衣康酸, 丙烯腈, 苯类如二乙烯基苯等。已知的链转移剂, 例如十二烷硫醇或四溴化碳, 能够用于控制聚合物的分子量性能。可以没有限制地使用用于由单体形成胶乳聚合物的任何合适方法。

各种合适的着色剂能够用于本发明的调色剂中, 其中包括合适的着色颜料、染料和它们的混合物。

着色剂, 优选炭黑、青色、品红色和/或黄色着色剂, 以足以赋予调色剂所需颜色的量掺入其中。一般, 颜料或染料以占调色剂颗粒约 2wt%-约 35wt%, 优选约 5wt%-约 25wt% 和更优选约 5wt%-约 15wt% 的量使用, 以固体为基准计。

因为各种颜色的着色剂是不同的，所以在每一类型的颜色调色剂中存在的着色剂的量一般是不同的。例如，在本发明的优选实施方案中，青色调色剂可以包括约3wt% - 约11wt%的着色剂(优选颜料蓝15:3，从SUN获得)，品红色调色剂可以包括约3wt% - 约15wt%的着色剂(优选颜料红122、颜料红185、颜料红238和/或它们的混合物)，黄色调色剂可以包括约3wt% - 约10wt%的着色剂(优选颜料黄74)，和黑色调色剂可以包括约3wt% - 约10wt%的着色剂(优选炭黑)。

除胶乳聚合物粘结剂和着色剂之外，本发明的调色剂还含有蜡分散体。将蜡添加到调色剂配制料中以协助调色剂从熔凝辊上松脱，尤其在低油或无油的熔凝器设计中。对于乳液/聚集(E/A)调色剂，例如苯乙烯-丙烯酸酯E/A调色剂，通常将线型聚乙烯蜡，如可从Baker Petrolite获得的蜡POLYWAX®系列，添加到调色剂组合物中。POLYWAX® 725已经是用于苯乙烯-丙烯酸酯E/A调色剂的特别优选蜡。

然而，为了提供改进的调色剂组合物，如显现出改进的光泽或拷贝性能，组成改进是需要的。代替普通的蜡材料，其它蜡材料的使用提供了这些改进的结果。

在本发明的实施方案中，包括两种或多种结晶蜡的组合物分散体提供了高光泽和高拷贝质量的所需结果。“结晶聚合物蜡”是指蜡材料在聚合物基体内包含有序排列的聚合物链，这能够由晶体熔点转变温度 T_m 来表征。晶体熔融温度是聚合物样品的结晶畴的熔融温度。这与玻璃化转变温度 T_g 形成对照， T_g 表征在聚合物内的无定形区域的聚合物链开始流动的温度。根据本发明，两种或多种结晶聚合物蜡的这一组合优选包括蜡组分(A)和蜡组分(B)，两者都是结晶聚合物蜡。

对于蜡组分(A)，使用常规的聚乙烯蜡。该蜡组分(A)是结晶聚乙烯蜡，优选线性聚乙烯结晶聚合物蜡。其它结晶聚合物聚烯烃蜡，如结晶聚丙烯聚合物蜡，也可以使用，虽然在一些实施方案中结晶聚合物聚乙烯蜡是优选的。合适的结晶聚合物聚乙烯蜡的例子包括但不限于从Baker Petrolite获得的POLYWAX®系列蜡。其它合适的结晶聚乙烯蜡还可以由Baker Petrolite以及其它制造厂家制造和提供。例如POLYWAX® 725和/或POLYWAX® 850是用作本发明的蜡组分(A)的特别优选的蜡。POLYWAX® 725和POLYWAX® 850的聚合物链分子量不同。

在链长上的这一差异也可以在这两种材料的晶体熔点之间的差异上表现出来。Baker Pretrolite和其它制造厂家也生产具有更低和更高分子量的其它聚乙烯蜡，它们也可以用于本发明中。

5 优选，在本发明的实施方案中，蜡组分(A)不含有改性聚乙烯蜡(例如羧酸封端的聚乙烯蜡)。因此，在实施方案中，蜡组分(A)基本上不含或优选完全不含任何改性的聚乙烯蜡或至少属于羧酸封端的聚乙烯蜡的任何结晶聚合物聚乙烯蜡。

10 对于蜡组分(B)，使用不同的结晶聚合物蜡(线性聚乙烯蜡以外的)。蜡组分(B)的优选结晶聚合物蜡包括选自脂肪族极性酰胺官能化蜡、羧酸封端的聚乙烯蜡、由羧基化不饱和脂肪酸的酯组成的脂肪族蜡、高酸性蜡和它们的混合物中的一种或多种材料。“高酸性蜡”是指具有高酸含量的蜡材料。

15 结晶脂肪族极性酰胺官能化蜡的合适例子包括但不限于硬脂酰胺、月桂酰胺、棕榈酰胺、山箭酰胺、油酰胺、芥酰胺、蓖麻油酰胺、它们的混合物等。合适的结晶脂肪族极性酰胺官能化蜡的具体例子包括但不限于硬脂基硬脂酰胺、山箭基山箭酰胺、硬脂基山箭酰胺、山箭基硬脂酰胺、油基油酰胺、油基硬脂酰胺、硬脂基油酰胺、硬脂基芥酰胺、油基棕榈酰胺；羟甲基酰胺如羟甲基硬脂酰胺或羟甲基山箭酰胺、它们的混合物等。例如，特别合适的结晶脂肪族极性酰胺官能化蜡是可从Witco USA获得的硬脂基硬脂酰胺蜡KEMAMIDE® S-180。适
20 合用于本发明的其它类型的含氮官能团蜡包括胺、酰亚胺和季胺，如可从Johnson Diversey Inc.以JONCRYL® 蜡获得的那些。

羧酸封端的聚乙烯蜡的合适例子包括但不限于具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$ 的碳链与具有类似平均链长的线性低分子量聚乙烯的混
25 合物，其中存在各种链长n的混合物，而平均链长优选是约16至约50。此类蜡的合适例子包括但不限于n近似等于40的UNICID® 550，和n近似等于50的UNICID® 700。例如，特别合适的结晶羧酸封端的聚乙烯蜡是可从Baker Petrolite, USA商购的UNICID® 550。UNICID® 550由80%羧酸官能化聚乙烯与剩余的具有类似链长的线性低分子量聚乙
30 烯组成，并且酸值为72 mg KOH/g和熔点为约101℃。其它合适的蜡具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ，如n = 16的十六烷酸即棕榈酸，n = 17的十七烷酸即珠光脂酸或曼陀罗酸，n = 18的十八烷酸即硬脂酸，n = 20

的二十烷酸即花生酸, $n = 22$ 的二十二烷酸即山箭酸, $n = 24$ 的廿四烷酸即木蜡酸, $n = 26$ 的二十六酸即蜡酸, $n = 27$ 的二十七烷酸即廿七酸, $n = 28$ 的二十八烷酸即褐煤酸, $n = 30$ 的三十烷酸即蜂花酸, $n = 32$ 的三十二烷酸即紫胶蜡酸, $n = 33$ 的三十三烷酸即蜡蜜酸或叶
5 虱酸, $n = 34$ 的三十四烷酸即geddic acid, $n = 35$ 的三十五烷酸或蜡塑酸。

由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的结晶脂肪族蜡的合适例子是具有约8或8以下到约20或20以上或约30或30以上的碳链长的那些。对于由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的结晶脂肪族蜡, 任何合适的链长
10 都能够使用, 只要官能团存在并有效。例如, 在一个特殊的实施方案中, 由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的结晶脂肪族蜡具有优选约10到约16的链长。在实施方案中尤其优选的是具有约12个单元, 如约11到约13个单元的碳链长的那些。此类蜡的例子包括但不限于巴西棕榈蜡等。例如, 由羟基化不饱和脂肪酸的酯组成的特别合适的结晶脂肪族
15 蜡是可从Toa Kasei (日本) 获得的RC-160巴西棕榈蜡。

高酸性蜡的合适例子是具有例如大于约50%酸官能化的高酸含量的酸性蜡。优选的高酸性蜡是线性长链脂肪族高酸性蜡, 其中长链是带有16个或更多个 CH_2 单元的链。优选具有末端官能化羧酸的线性饱和脂肪族蜡是特别优选的。也优选酸含量大于约50 mg KOH/g的高酸性
20 蜡。在实施方案中, 高酸性蜡优选是褐煤蜡、正二十八烷酸、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{-COOH}$, 约100%酸官能化。此类合适的褐煤蜡的例子包括但不限于具有127-160 mg KOH/g的酸值的由Clariant, GmbH(德国)制造的LICOWAX® S, 具有115-135 mg KOH/g的酸值的LICOWAX® SW, 具有100-115 mg KOH/g的酸值的LICOWAX® UL和具有130-150 mg
25 KOH/g的酸值的LICOWAX® X101。其它合适的高酸性蜡包括部分酯化的褐煤酸蜡, 其中酸端基中的一些已经酯化, 如具有72-92 mg KOH/g的酸值的LICOWAX® U。此类高酸性蜡是优选的, 因为已经发现它们为调色剂组合物提供足够的电荷稳定性, 后者的原因在于: 大部分的乳液/聚集调色剂组合物具有高酸含量(由于它们的构成树脂材料)并因此带负电荷。
30

为了将蜡引入到调色剂中, 优选的是蜡呈现固体蜡在水中的水乳液或水分散体形式, 其中固体蜡粒度通常在约100-约500nm之间。

该调色剂可以含有例如占调色剂约3wt%-约15wt%的蜡，折干计算。优选，该调色剂含有约5wt%-约11wt%的蜡。在其中蜡组分是两种或多种结晶聚合物蜡A和B的组合的实施方案中，优选的是，常规的蜡组分(A)，如线型聚乙烯蜡，与第二(或更多)结晶聚合物蜡组分(B)之间约10:1到约1:1的比率存在。

另外，本发明的调色剂也可以任选含有凝聚剂和流动剂如胶态氧化硅。合适的任选凝聚剂包括本领域中已知或使用的任何凝聚剂，其中包括众所周知的凝聚剂聚氯化铝(PAC)和/或聚磺基硅酸铝(PASS)。优选的凝聚剂是聚氯化铝。该凝聚剂是以占调色剂颗粒0-约3wt%，优选占调色剂颗粒约大于0到约2wt%的量存在于调色剂颗粒中，外添加剂不计算在内并按干重计。如果存在，流动剂可以是任何胶态氧化硅，如SNOWTEX OL胶态氧化硅、SNOWTEX OS胶态氧化硅和/或它们的混合物。该胶态氧化硅是以占调色剂颗粒0-约15wt%，优选占调色剂颗粒约大于0到约10wt%的量存在于调色剂颗粒中，外添加剂不计算在内并按干重计。

该调色剂也可包括有效合适量，例如占调色剂约0.1wt%-约5wt%的另外的已知正或负电荷添加剂，例如诸如公开在美国专利4,338,390中的包括烷基吡啶鎓卤化物、硫酸氢盐、有机硫酸盐和磺酸盐组合物在内的季铵化合物，鲸蜡基吡啶鎓四氟硼酸盐，二硬脂基二甲基铵甲基硫酸盐，铝盐或络合物等。

同样，在由乳液聚集程序制备调色剂时，可将一种或多种表面活性剂用于该方法。合适的表面活性剂包括阴离子、阳离子和非离子型表面活性剂。

任何合适的乳液聚集方法可以没有限制地用于形成乳液聚集调色剂颗粒。这些方法典型地包括至少以下基本步骤：使含有粘结剂、一种或多种着色剂、任选的一种或多种表面活性剂、任选的蜡乳液、任选的凝聚剂和一种或多种另外的任选添加剂的乳液聚集而形成聚集物，随后凝聚或熔凝该聚集物，然后回收，任选洗涤和任选干燥所获得的乳液聚集调色剂颗粒。

示例性乳化/聚集/凝聚方法优选包括在容器中形成胶乳粘结剂、着色剂分散体、蜡乳液、任选的凝聚剂和去离子水的混合物。然后使用均化器搅拌混合物至均化为止，然后转移到反应器中，在其中

该均化混合物被加热至例如约 50℃ 的温度并在此温度下保持一段时间，让调色剂颗粒聚集到所需粒度。一旦达到了聚集的调色剂颗粒的所需粒度，调节混合物的 pH 以抑制调色剂进一步聚集。调色剂颗粒进一步被加热到例如约 90℃ 的温度和降低 pH，以便使颗粒凝聚和成球。加热器然后被关闭并让反应器混合物冷却到室温，在此时聚集的和凝聚的调色剂颗粒被回收并任选洗涤和干燥。

最优选，在凝聚和聚集之后，该颗粒经由所需尺寸的孔进行湿筛以便除去太大尺寸的颗粒，洗涤并处理到所需的 pH，然后干燥到例如低于 1wt% 的水分含量。

10 当在调色剂颗粒上不存在外加添加时，本发明的调色剂颗粒优选制成后具有下列物理性能。

调色剂颗粒优选具有由公知的 BET 法测量的约 1.3 - 约 6.5 m²/g 的表面积。更优选，对于青色、黄色和黑色调色剂颗粒，BET 表面积低于 2 m²/g，优选约 1.4 - 约 1.8 m²/g，和对于品红色调色剂，约 1.4 - 约 6.3 m²/g。

15 还希望控制调色剂颗粒粒度和限制在调色剂中微细和粗糙的调色剂颗粒两者的量。在优选的实施方案中，调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布，有大约 1.15 到大约 1.30，更优选大约低于 1.25 的较低数值比率几何标准偏差 (GSD)。本发明的调色剂颗粒还优选具有一种粒度，使得上限几何标准偏差 (GSD) (按体积计) 在约 1.15 - 约 1.30，优选约 1.18 - 约 1.24 范围内，更优选低于 1.25。本发明的调色剂颗粒的这些 GSD 值表明调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布。

形状系数也是与能够实现最佳机械性能的调色剂有关的重要控制工艺参数。本发明的调色剂颗粒优选具有约 105 到约 170，更优选约 110 到约 160，SF1 * a 的形状系数。扫描电子显微镜法 (SEM) 用于测定调色剂的形状系数，并且通过 SEM 和图像分析 (IA) 进行测试分析。平均颗粒形状是通过使用以下形状系数 (SF1 * a) 公式来定量的： $SF1 * a = 100 \pi d^2 / (4A)$ ，其中 A 是颗粒的面积而 d 是它的主轴。完全圆形或球形颗粒具有正好是 100 的形状系数。随着形状变得更不规则或在形状上更细长，具有更高的表面积，则形状系数 SF1 * a 会提高。除了测量形状系数 SF 之外，通常还使用另一个度量方法测量颗粒圆形度。这是一种量化该颗粒形状的更快方法。使用的仪器是由

Sysmex 制造的 FPIA-2100。对于完全圆形的球，圆形度将是 1.000。本发明的调色剂颗粒具有约 0.920 到 0.990 和优选约 0.940 到约 0.975 的圆形度。

除上述参数之外，本发明的调色剂颗粒还具有下列流变特性和流动特性。首先，调色剂颗粒优选具有下列分子量值，每一种由本领域已知的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。调色剂颗粒的粘结剂优选具有约 15,000 道尔顿到约 90,000 道尔顿的重均分子量 Mw。

总体上，本发明的调色剂颗粒优选具有约 17,000 - 约 60,000 道尔顿范围内的重均分子量 (Mw)，约 9,000 到约 18,000 道尔顿的数均分子量 (Mn)，和约 2.1 到约 10 的 MWD。MWD 是调色剂颗粒的 Mw 与 Mn 的比，并且是聚合物的多分散性或宽度的量度。对于青色和黄色调色剂，调色剂颗粒优选显示约 22,000 到约 38,000 道尔顿的重均分子量 (Mw)，约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量 (Mn)，和约 2.2 到约 10 的 MWD。对于黑色和品红色，调色剂颗粒优选显示约 22,000 到约 38,000 道尔顿的重均分子量 (Mw)，约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量 (Mn)，和约 2.2 到约 10 的 MWD。

此外，本发明的调色剂优选在胶乳粘结剂的分子量与在乳液聚集程序之后获得的调色剂颗粒的分子量之间具有特定关系。正如在本领域中所理解的，粘结剂在处理过程中会发生交联，并且交联的程度能够在该过程中加以控制。就粘结剂的分子量峰值而论能够最好地看出该关系。分子量峰值是代表重均分子量的最高峰的值。在本发明中，粘结剂优选具有约 22,000 到约 30,000 道尔顿，优选约 22,500 到约 29,000 道尔顿范围内的分子量峰值 (Mp)。从此类粘结剂制备的调色剂颗粒也显示出例如约 23,000 到约 32,000 道尔顿，优选约 23,500 到约 31,500 道尔顿的高分子量峰，表明分子量峰值是由粘结剂性能而不是其它组分如着色剂的性能所致。

本发明的调色剂的另一种性能是在任何外加添加剂被包含之前该颗粒的内聚性。内聚性越大，能够流动的调色剂颗粒越少。在任何外加添加剂被包含之前，对于所有颜色的调色剂而言，调色剂颗粒的内聚性可以是例如约 55 - 约 98%。通过将已知质量 (两克) 的调色剂放置在一组的三个筛网的顶部，例如按照从上到下的顺序具有 53 微米、45 微米和 38 微米的筛目，并在固定的振幅下振动该筛网和调色

剂达到固定时间，例如在 1 毫米振幅下达到 90 秒，来测量内聚性。进行这一测量的设备是可从 Micron Powders Systems 获得的 Hosokawa Powders Tester (粉末测试仪)。调色剂内聚值与在这一时间结束时在每一筛网上保留的调色剂的量相关，并由下式计算：
5 内聚 = $50 * A + 30 * B + 10 * C$ ，其中 A、B 和 C 分别是分别保留在 53 微米、45 微米和 38 微米筛网上的调色剂的重量。100%的内聚值对应于在振动步骤结束时全部调色剂保留在上面的筛上而零内聚值对应于全部的调色剂穿过了全部三个筛网，即在振动步骤的结束时没有调色剂保留在三个筛网的任何一个上。内聚值越高，调色剂的流动性越
10 低。

最后，调色剂颗粒优选具有约 0.22 到约 0.34 g/cc 的堆积密度和约 33 到约 51 的压缩系数。

本发明的调色剂颗粒优选在形成之后与外加添加剂共混。任何合适的表面添加剂可用于本发明。作为外表面添加剂，在本发明中最优选的是 SiO₂，金属氧化物例如 TiO₂和氧化铝，和润滑剂例如脂肪酸的金属盐(例如硬脂酸锌(ZnSt)、硬脂酸钙)或长链醇如 UNILIN 700 当中的一种或多种。一般，氧化硅被施加于调色剂表面上，以便有利于调色剂流动、摩擦增强、共混控制、改进显影和转印稳定性及较高的调色剂封闭(blocking)温度。TiO₂被利用来获得改进的相对湿度(RH)
15 稳定性、摩擦控制和改进的显影及转印稳定性。硬脂酸锌优选也用作本发明调色剂的外加添加剂，硬脂酸锌提供润滑性能。硬脂酸锌为显影剂提供导电性和摩擦增强，两者都归因于它的润滑性质。另外，硬脂酸锌通过增加在调色剂和载体颗粒之间的接触次数能获得较高的调色剂电荷和电荷稳定性。硬脂酸钙和硬脂酸镁提供类似的功能。最
20 优选的是从 Ferro Corporation 获得的称为 Zinc Stearate L 的商购硬脂酸锌。外加表面添加剂能够在有或没有涂层的情况下使用。

最优选调色剂含有例如约 0.1 到约 5 wt%二氧化钛，约 0.1 到约 8 wt%氧化硅和约 0.1 到约 4 wt%硬脂酸锌。

本发明的调色剂颗粒能够通过将调色剂颗粒与载体颗粒混合来
30 任选地配制成显影剂组合物。能够被选择来与根据本发明所制备的调色剂组合物混合的载体颗粒的示例性实例包括能够以摩擦带电方式获得与调色剂颗粒的电荷极性有相反极性的电荷的那些颗粒。因此，

在一个实施方案中载体颗粒可以选择为具有负极性，以使得带正电荷的调色剂颗粒将粘附于载体颗粒上并包围它。此类载体颗粒的示例性实例包括铁，铁合金，钢，镍，铁氧体，其中包括掺入锆、镁、锰、铜、锌等的铁氧体，磁铁矿等。另外，作为载体颗粒，能够选择如在美国专利 3,847,604 中公开的，由镍的团块状载体珠粒组成的咖啡豆状镍载体，其特征在于具有反复出现的凹口和突起的表面，从而提供具有较大外表面积的颗粒。其它载体公开在美国专利 4,937,166 和 4,935,326 中。

所选择的载体颗粒能够在有或没有涂层的情况下使用，所述涂层一般由丙烯酸和甲基丙烯酸系聚合物，如甲基丙烯酸甲酯，与含氟聚合物或与单烷基或二烷基胺类的丙烯酸和甲基丙烯酸系共聚物，含氟聚合物，聚烯烃类，聚苯乙烯类如聚偏二氟乙烯树脂，苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和硅烷如三乙氧基硅烷的三元共聚物，四氟乙烯，其它已知的涂料等组成。

该载体颗粒能够以各种合适的组合与调色剂颗粒混合。调色剂浓度通常是约 2wt% 到约 10wt% 的调色剂和约 90wt% 到约 98wt% 的载体。

本发明的调色剂可用于已知的静电成像方法。因此举例来说，本发明的调色剂或显影剂能够带电荷，例如，以摩擦带电方式，并应用于在成像元件如受光体或离子射线照相接收器上的带相反电荷的潜影。所形成的调色剂图像然后能直接地或通过中间传输元件转印到载体如相纸或透明胶片上。调色剂图像然后能通过加热和/或加压，例如借助于加热的熔凝辊，熔凝到载体上。

可以预见到，本发明的调色剂可用于用调色剂形成图像的任何合适程序，其中包括除了静电复印应用以外的其它应用。

25

对比实施例 1:

如下制备含有 9wt% 聚乙烯蜡 (POLYWAX® 725) 的常规苯乙烯/丙烯酸正丁酯乳液/聚集调色剂。

步骤1: 胶乳乳液A的制备。由从苯乙烯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 β -羧基乙酯 (β -CEA) 的半连续乳液聚合反应生成的聚合物颗粒组成的胶乳乳液是如下制备的。这一反应配制料是在 2 升 Buchi 反应器中制

30

备的，它能够通过适当调节原料的量而轻易地按比例放大到100加仑规模或更大规模。

通过在不锈钢存储槽中混合10分钟来制备由0.9克Dowfax 2A1(阴离子乳化剂)和514克去离子水组成的表面活性剂溶液。存储槽
5 然后用氮气吹扫约5分钟，之后将其中的混合物转移到反应器中。该反应器然后用氮气连续地吹扫，同时以300RPM搅拌。反应器然后以控制的速率被加热到76℃，并保持恒定。在单独的容器中，将8.1克的过硫酸铵引发剂溶于45克的去离子水中。还在第二个单独的容器中，按下列方式制备单体乳液。使426.6克的苯乙烯，113.4克的丙烯酸正
10 丁酯和16.2克的 β -CEA，11.3克的1-十二烷硫醇，1.89克的ADOD，10.59克的Dowfax(阴离子表面活性剂)，和257克的去离子水混合形成乳液。苯乙烯单体与丙烯酸正丁酯单体的重量比是79%比21%。然后将以上乳液的百分之一缓慢地喂入到处于76℃的装有表面活性剂水相的反应器中形成“种子”，同时用氮气吹扫。引发剂溶液然后慢慢地
15 加入到反应器中，在20分钟之后使用计量泵将剩下的乳液连续地喂入。一旦全部的单体乳液被加入到主反应器中，就将温度在约76℃下再维持大约2小时以完成反应。然后进行充分冷却，反应器温度降至35℃。产物在通过1微米过滤袋过滤之后收集到存储槽中。在将一部分胶乳干燥之后，测定分子性质， $M_w = 24,751$ ， $M_n = 8,245$ ，起始
20 T_g 是51.46℃。由Disc Centrifuge测量的胶乳的平均粒度是203纳米，由GC测量的残余单体为苯乙烯< 50 ppm而丙烯酸正丁酯< 100 ppm。这一胶乳用于按照以下所述来制备乳液/聚集调色剂颗粒。

步骤2：从含有9% POLYWAX® 725的胶乳乳液A制备调色剂颗粒。在装有顶置搅拌器和加热夹套的4升玻璃反应器中，利用polytron的高
25 高剪切搅拌作用将639.9克的具有41.76%固体含量的以上胶乳乳液A，135.53克的具有30.63%固体含量的POLYWAX® 725分散体，92.6克的具有26.49%固体含量的蓝色颜料PB15:3分散体分散到1462.9克水中。向该混合物中添加54克的由10wt%聚(氯化铝)(即PAC)和90 wt% 0.02M HNO_3 溶液组成的凝聚剂溶液。PAC溶液在较低转速下滴加进入，
30 然后随着含颜料的胶乳混合物的粘度的提高，polytron探头转速也提高到5,000 rpm历时2分钟的时间。这实现了由纳米尺寸的胶乳颗粒，9%蜡和5%作为颗粒核的颜料组成的凝胶化颗粒的絮凝或杂凝聚。含颜

料的胶乳/蜡淤浆以0.5℃/分钟的控制速率被加热到约52℃，并在这一温度或稍高的温度下保持，以使颗粒生长到约5.0微米。一旦达到了5.0微米的平均粒度后，在搅拌下将308.9克的胶乳乳液A引入到反应器中。在另外30分钟到1小时之后，所测量的粒度是5.7微米，GSD为1.20。然后用4%氢氧化钠的碱水溶液将所得混合物的pH从2.0调节到7.0，然后搅拌另外15分钟。随后，所得混合物以1.0℃/分钟加热至93℃，所测量的粒度是5.98微米，其GSD(按体积计)是1.22和GSD(按数值计)是1.22。然后使用2.5%硝酸溶液将pH降低至5.5。所得的混合物然后在93℃的温度下聚结2小时。颗粒的形态是平滑的，为“马铃薯”形。在冷却后但在洗涤之前的最后粒度是5.98微米，其GSD(按体积计)是1.21。将该颗粒洗涤6次，其中第一次洗涤在pH 10和63℃下进行，随后在室温下用去离子水洗涤3次，在pH 4.0和40℃下洗涤一次，并最后用去离子水在室温下洗涤最后一次。干燥颗粒的最终平均粒度是5.77微米，其GSD_v = 1.21和GSD_n = 1.25。由DSC测量的该样品的玻璃化转变温度T_g (开始) = 49.4℃。

该颗粒与由Nippon Aerosil的RY50、Tayca的JMT2000、Shin-Etsu的X-24、具有1-5微米粒度的EA胶乳颗粒和Baker-Petrolite的UNILIN® 蜡颗粒组成的标准添加剂整套配料进行干混，生产出自由流动的调色剂。然后通过使用76.5克该调色剂和773.5克的35微米Xerox DocuColor 2240载体以5wt%调色剂浓度制备805克的显影剂。显影剂在A-区和C-区中调理过夜。该显影剂在以104 mm/sec的加工速度运行的Imari-MF自由带式辊隙熔凝器(FBNF)系统中进行评价。

在Imari-MF FBNF定影器上获得的调色剂组合物的图像光泽熔凝结果提供在图1中并与使用相同的胶乳乳液A的其它含有单一蜡的调色剂进行比较。这包括对比实施例2的调色剂组合物(9% KEMAMIDE® S-180蜡)，对比实施例3的调色剂组合物(9% RC-160巴西棕榈蜡)，对比实施例4的调色剂组合物(9% POLYWAX® 850)，对比实施例5的调色剂组合物(9% LICOWAX® S)和对比实施例6的调色剂组合物(9% UNICID® 550蜡)，代替POLYWAX® 725。图2中提供的是这一组6种调色剂的剥离力结果。在25克力下的剥离力的虚线表明可接受水平的力的技术规格。所需要的水平是低于25克的力(gf)。

对比实施例2-6:

重复对比实施例1, 只是如下所述在调色剂中使用不同的蜡。

对比实施例2 - 9% KEMAMIDE® S-180蜡。

对比实施例3 - 9% RC-160巴西棕榈蜡。

5 对比实施例4 - 9%聚乙烯蜡 (POLYWAX® 850)。

对比实施例5 - 9% LICOWAX® S。

对比实施例6 - 9% UNICID® 550蜡。

在图1中说明的是6种调色剂(对比实施例1-6)的熔凝图像光泽, 这6种调色剂均含有占调色剂相同wt%含量的不同结晶聚合物蜡。

10 对比实施例1和4的调色剂组合物分别含有POLYWAX® 725和POLYWAX® 850。对比实施例1和4的调色剂组合物的图像光泽显著低于含有光泽增强结晶聚合物蜡LICOWAX® S, RC-160巴西棕榈蜡, KEMAMIDE® S180和UNICID® 550的另外4种调色剂。图2中说明的是剥离力作为熔凝温度的函数的评价。需要大于25克力的剥离力的调色剂一般不满足当前的技术参数。仅仅含有POLYWAX® 725或POLYWAX® 850的调色剂表现出良好的剥离力特性。含有光泽增强蜡的其它高光泽调色剂具有非常高的剥离力性能, 因此不满足一些熔凝系统的技术要求。因此, 本发明是发挥良好剥离力的蜡: POLYWAX® 725或 POLYWAX® 850与一种其它结晶聚合物蜡, 如四种光泽增强蜡: KEMAMIDE® S180或RC-160巴西棕榈蜡或LICOWAX® S或UNICID® 550的组合。

15

20

实施例1:

如下制备含有9% POLYWAX® 725和氧化硅的对照苯乙烯/丙烯酸正丁酯乳液/聚集调色剂。

25 在装有顶置搅拌器和加热夹套的4升玻璃反应器中, 利用polytron的高剪切搅拌作用将235.0克的具有41.40%固体含量的按照与如上所述的乳液胶乳A类似方式制得的乳液胶乳B, 53.98克的具有30.76%固体含量的POLYWAX® 725分散体, 57.7克的具有17.0%固体含量的蓝色颜料PB15:3分散体分散到531.4克水中。向已搅拌20分钟之后的这一混合物中首先添加已与10.80克的由10 wt%聚(氯化铝) (PAC)和90 wt% 0.02M HNO₃溶液组成的凝聚剂溶液共混的17.14克胶态氧化硅SNOWTEX 0L和25.71克胶态氧化硅SNOWTEX 0S。在氧化

30

硅混合物共混到该胶乳、蜡和颜料混合物中之后，在较低搅拌速度下滴加剩余的PAC溶液，即21.6克的由10 wt%聚(氯化铝) (PAC)和90 wt% 0.02M HNO₃溶液组成的凝聚剂溶液。随着含颜料的胶乳混合物的粘度的提高，polytron探头转速也提高到5,000 rpm历时2分钟的时间。这实现了由纳米尺寸的胶乳颗粒、9%蜡和5%作为颗粒核的颜料组成的凝胶化颗粒的絮凝或杂凝聚。含颜料的胶乳/蜡淤浆以0.5℃/分钟的控制速率被加热到约51℃，并在这一温度或稍高的温度下保持，以使颗粒生长到约5.0微米。一旦达到了5.0微米的平均粒度后，在搅拌下将124.1克的乳液胶乳B引入到反应器中。在另外30分钟到1小时之后，所测量的粒度是6.38微米，GSD为1.20。然后用4%氢氧化钠的碱水溶液将所得混合物的pH从2.0调节到6.5，然后搅拌另外15分钟。随后，所得混合物以1.0℃/分钟加热至96℃，所测量的粒度是7.19微米，其GSD(按体积计)是1.22和GSD(按数值计)是1.27。然后使用2.5%硝酸溶液将pH降低至6.3。所得的混合物然后在96℃的温度下聚结5小时。颗粒的形态是平滑的，为“马铃薯”形。在冷却后但在洗涤之前的最后粒度是6.64微米，其GSD(按体积计)是1.20。将该颗粒洗涤6次，其中第一次洗涤在pH 10和63℃下进行，随后在室温下用去离子水洗涤3次，在pH 4.0和40℃下洗涤一次，和最后用去离子水在室温下洗涤最后一次。干燥颗粒的最终平均粒度是6.64微米，其GSD_v = 1.20和GSD_n = 1.24。由DSC测量的该样品的玻璃化转变温度T_g(开始) = 49.3℃。干燥颗粒的产量是157.2克和测量的圆形度是0.956。

该颗粒与上述第二种标准添加剂整套配料干混得到自由流动的调色剂。然后通过使用76.5克该调色剂和773.5克的35微米Xerox DocuColor 2240载体制备805克的显影剂。该显影剂在以104 mm/sec的加工速度运行的Imari-MF自由带式辊隙熔凝器(FBNF)系统中进行评价。

实施例2-5:

重复实施例1，只是如下所述在调色剂中使用不同的蜡。

- 30 实施例2 - 9% POLYWAX® 725加上3% LICOWAX® S且没有氧化硅。
实施例3 - 9% POLYWAX® 725加上6% LICOWAX® S且没有氧化硅。
实施例4 - 9% POLYWAX® 725加上3% LICOWAX® S和胶态氧化硅。

实施例5 - 9% POLYWAX® 725加上6% LICOWAX® S和胶态氧化硅。

在图 3a 和 3b 中说明的是在实施例 1 - 5 中描述的 5 种调色剂在 Lusto 光亮涂层纸上, 分别以单层总质量每单位面积 (TMA) (0.40 mg/cm^2) 和 Process Black TMA (1.05 mg/cm^2) 被熔凝的图像光泽。全部调色剂均从相同的乳液胶乳 B 制备, 并且全部含有 9wt% 的 POLYWAX® 725。实施例 1 的调色剂组合物是用 5% 氧化硅制得且没有另外的光泽增强蜡的对照调色剂。在 160°C 的 FBNF 运行温度下的光泽表示在 104 mm/sec 的全彩色加工速度下由这一机器所实现的典型光泽值。对于单层 (即单色) 图像, 这一数值是大约 40gu, 而对于 Process Black TMA, 它仍然仅为约 45gu。希望图像光泽应该至少可达到纸基材的光泽, 它对于 Lusto 光亮纸是大约 70 gu。实施例 4 的调色剂组合物具有与实施例 1 相同的配方, 只是包含 3% 的 LICOWAX® -S。在 160°C 下它的光泽值比实施例 1 在低 TMA 下高了大约 15gu, 且比实施例 1 在高 TMA 下高了约 20gu。实施例 5 的调色剂组合物具有与实施例 1 相同的配方, 包含 6% LICOWAX® -S。在 160°C 下它的光泽值比实施例 1 在低 TMA 下高了大约 30gu, 且比实施例 1 在高 TMA 下高了约 40gu。这一调色剂还同时在低和高 TMA 下实现了 160°C 下 $>70\text{gu}$ 的目标光泽水平。

氧化硅包括在实施例 1 的配方中以便将光泽水平提高到没有氧化硅的类似调色剂的光泽水平之上。然而, 氧化硅为制造 EA 调色剂的工艺增加了较大花费和复杂性。应该指出, 用 3% LICOWAX® S 制备, 但没有氧化硅的实施例 2 的光泽具有与实施例 1 的对照调色剂几乎相同或稍高的光泽。因此, 包含 3% LICOWAX® S 更多地补偿了由于从配方中省去氧化硅所引起的光泽下降。另外, 用 6% LICOWAX® S 制备的且没有氧化硅的实施例 3 的光泽与实施例 5 (6% LICOWAX® S, 有氧化硅) 几乎相同。因此, 通过使用 LICOWAX® S, 有可能达到高光泽水平的目标, 即使在配方中没有使用氧化硅。还应该指出, 没有光泽曲线终止在 200°C 的最大 FBNF 温度之前, 归因于调色剂图像的热补偿 (Hot Offset), 与含有仅仅 9% LICOWAX® S, 和没有 POLYWAX® 725 蜡的情况 (对比实施例 5) 一样, 如图 1 中所示。

在图 4 中示出的是在实施例 1 至 5 中描述的同组 5 种调色剂的剥离力值。全部 5 种调色剂的最大剥离力远低于 25 gf 的规定最大值。

用 9% POLYWAX® 725 蜡与 3%或 6% LICOWAX® S (有或没有氧化硅) 制备的全部调色剂的剥离力值与仅仅用 9% POLYWAX® 725 和没有 LICOWAX® S 制备的对照调色剂 (实施例 1) 的剥离力值属于相同的数量级。这与用仅仅 9% LICOWAX® S 和没有 POLYWAX® 725 蜡所制备的调色剂 (对比实施例 5, 如图 2 所示, 它具有比目标最大剥离力大 3 倍以上的最低剥离力) 大不相同。因此, 通过将光泽增强蜡如 LICOWAX® S 与提供良好松脱性能的蜡如 POLYWAX® 725 组合在同一调色剂中, 本发明可以实现达到目标高光泽水平而没有热补偿温度的下降和没有剥离力的显著提高的所述目标。

10

实施例 6:

如下制备含有 9% POLYWAX® 725 加上 3% RC-160 巴西棕榈蜡和没有氧化硅的苯乙烯/丙烯酸正丁酯乳液/聚集调色剂。

在装有顶置搅拌器和加热夹套的 4 升玻璃反应器中, 利用 polytron 的高剪切搅拌作用将 243.8 克的具有 41.40% 固体含量的乳液胶乳 B, 53.98 克的具有 30.76% 固体含量的 POLYWAX® 725 分散体, 29.57 克的具有 18.26% 固体含量的 RC-160 巴西棕榈蜡分散体, 57.7 克的具有 17.00% 固体含量的蓝色颜料 PB15:3 分散体分散到 549.0 克水中。向该混合物中添加 32.4 克的由 10wt% 聚(氯化铝) (即 PAC) 和 90 wt% 0.02M HNO₃ 溶液组成的凝聚剂溶液。PAC 溶液在较低转速下滴加进入, 然后随着含颜料的胶乳混合物的粘度的提高, polytron 探头转速也提高到 5,000 rpm 历时 2 分钟的时间。这实现了由纳米尺寸的胶乳颗粒、12% 蜡和 5% 作为颗粒核的颜料组成的凝胶化颗粒的絮凝或杂凝聚。含颜料的胶乳/蜡淤浆以 0.5℃/分钟的控制速率被加热到约 51℃, 并在这一温度或稍高的温度下保持, 以使颗粒生长到约 5.0 微米。一旦达到了 5.0 微米的平均粒度后, 在搅拌下将 124.1 克的乳液胶乳 B 引入到反应器中。在另外 30 分钟到 1 小时之后, 所测量的粒度是 6.85 微米, GSD 为 1.20。然后用 4% 氢氧化钠的碱水溶液将所得混合物的 pH 从 2.0 调节到 6.5, 然后搅拌另外 15 分钟。随后, 所得混合物以 1.0℃/分钟加热至 96℃, 所测量的粒度是 7.10 微米, 其 GSD (按体积计) 是 1.19 和 GSD (按数值计) 是 1.25。然后使用 2.5% 硝酸溶液将 pH 降低至 6.3。所得的混合物然后在 96℃ 的温度下聚结 5 小时。颗粒的形态是平滑的, 为“马铃

薯”形。在冷却后但在洗涤之前的最后粒度是5.97微米，其GSD(按体积计)是1.21。将该颗粒洗涤6次，其中第一次洗涤在pH 10和63℃下进行，随后在室温下用去离子水洗涤3次，在pH 4.0和40℃下洗涤一次，和最后用去离子水在室温下洗涤最后一次。干燥颗粒的最终平均
5 粒度是7.00微米，其GSD_v = 1.19和GSD_n = 1.26。由DSC测量的该样品的玻璃化转变温度T_g(开始) = 46.36℃。干燥颗粒的产量是155.3克。这些颗粒的所测量的圆形度是0.939。

该颗粒与上述第二种标准添加剂整套配料干混得到自由流动的调色剂。然后通过使用76.5克该调色剂和773.5克的35微米Xerox
10 DocuColor 2240载体制备805克的显影剂。该显影剂在以104 mm/sec的工艺速度运行的Imari-MF自由带式辊隙熔凝器(FBNF)系统中进行评价。

实施例7-11:

15 重复实施例6，只是如下所述在调色剂中使用不同的蜡。

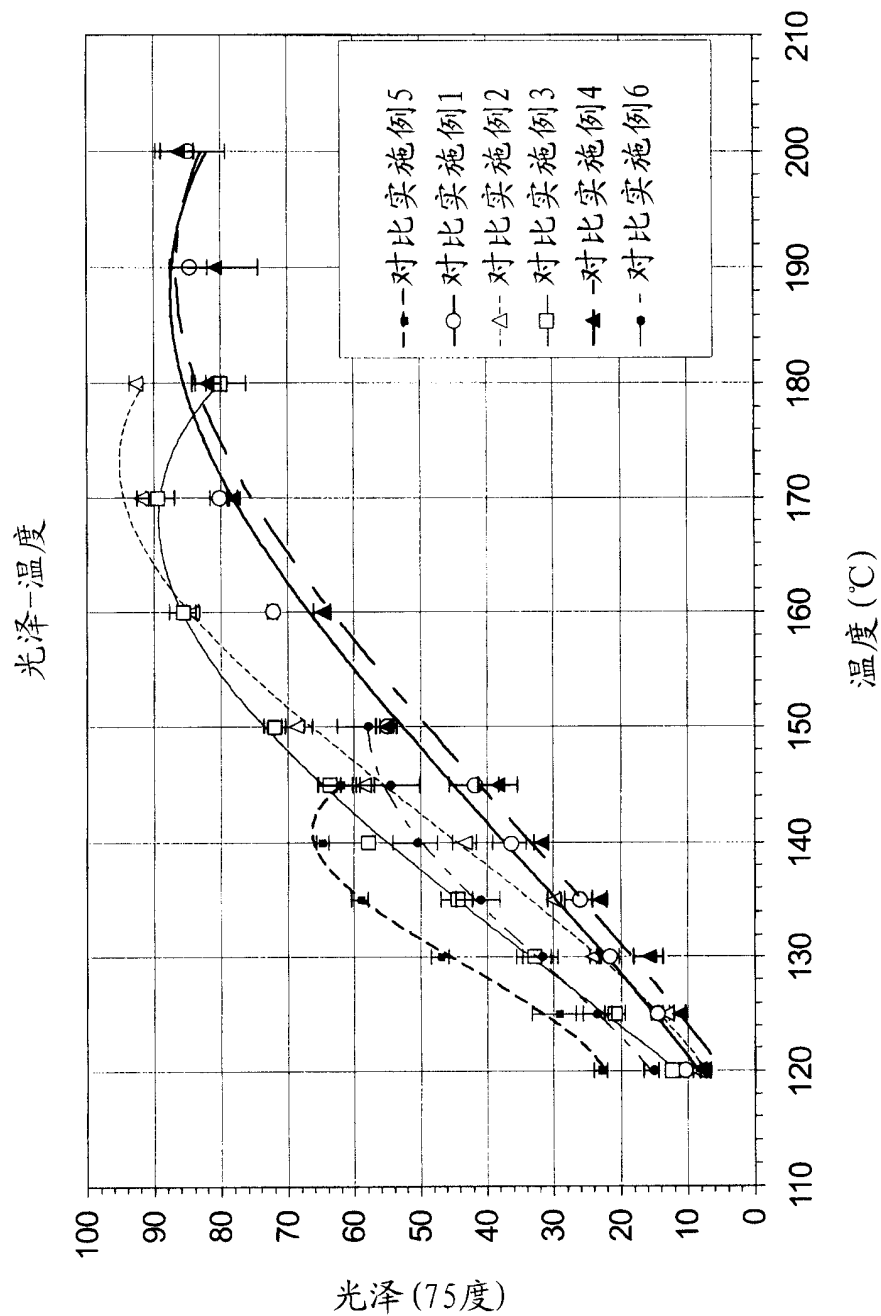
实施例7 - 9% POLYWAX® 725加上6% RC-160巴西棕榈蜡且没有氧化硅。

实施例8 - 9% POLYWAX® 725加上3% RC-160巴西棕榈蜡和胶态氧化硅。

20 实施例9 - 9% POLYWAX® 725加上6% RC-160巴西棕榈蜡和胶态氧化硅。

实施例10 - 9% POLYWAX® 725加上6% UNICID® 500和胶态氧化硅。

25 实施例11 - 9% POLYWAX® 725加上6% KEMAMIDE® S180和胶态氧化硅。



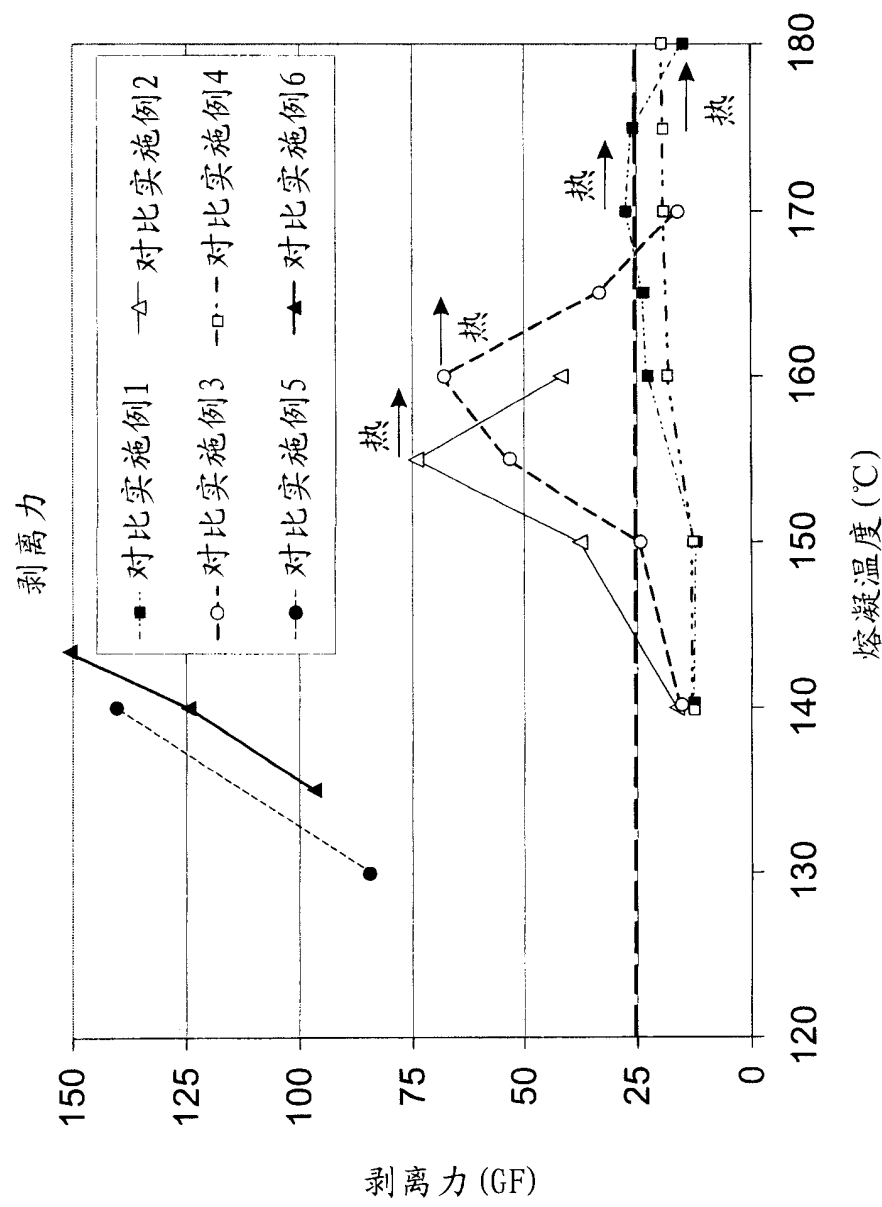


图 2

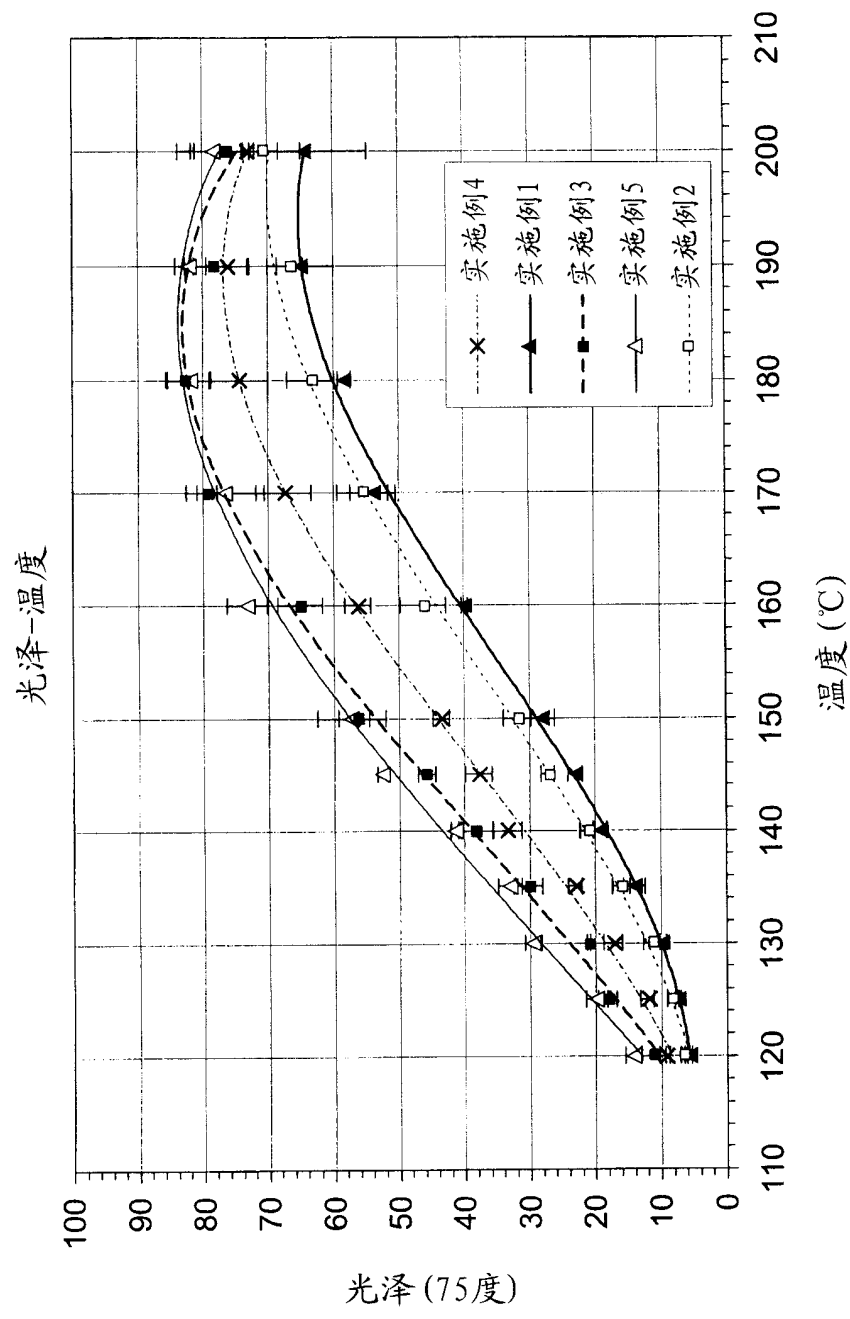


图 3A

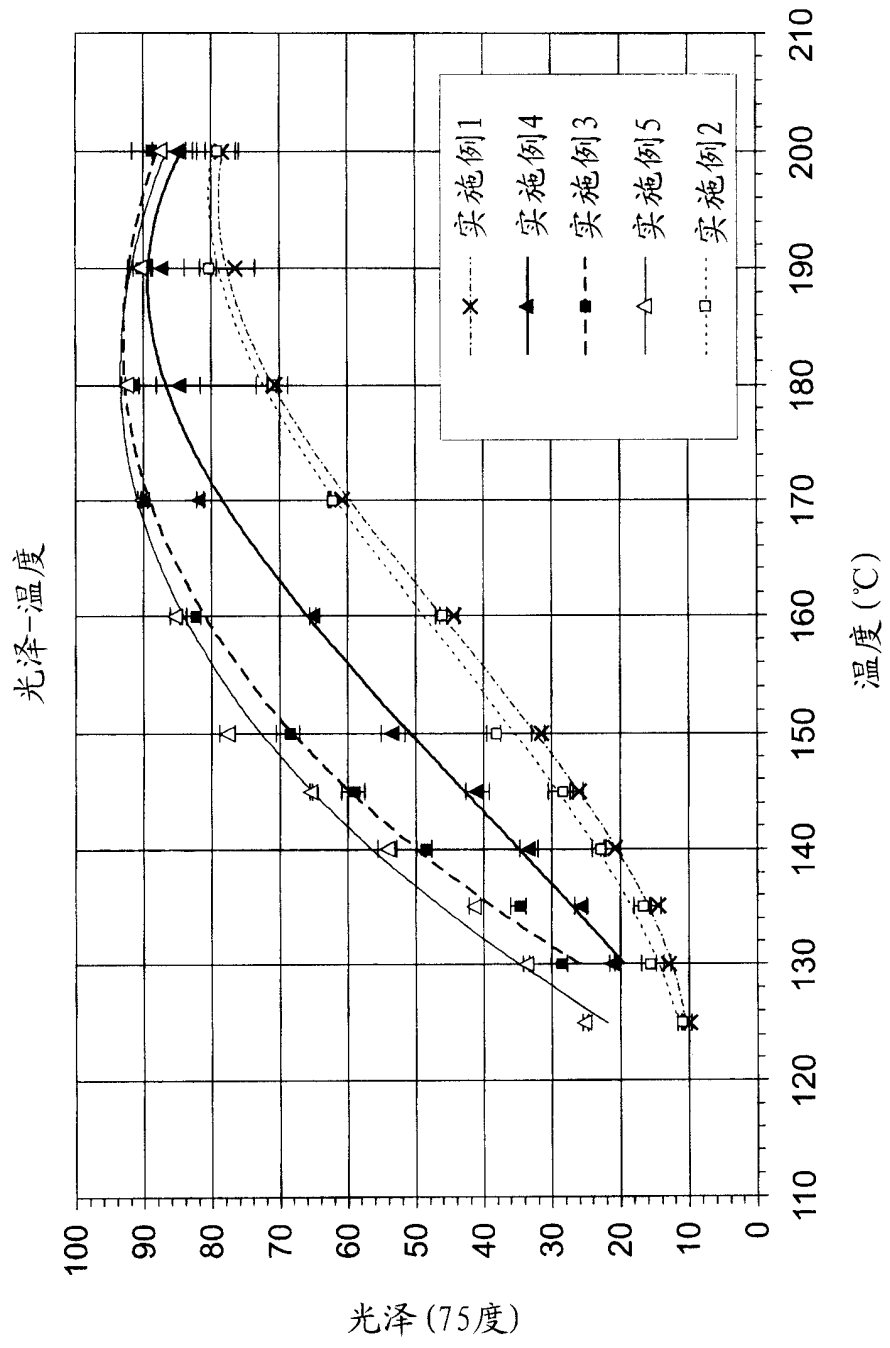


图 3B

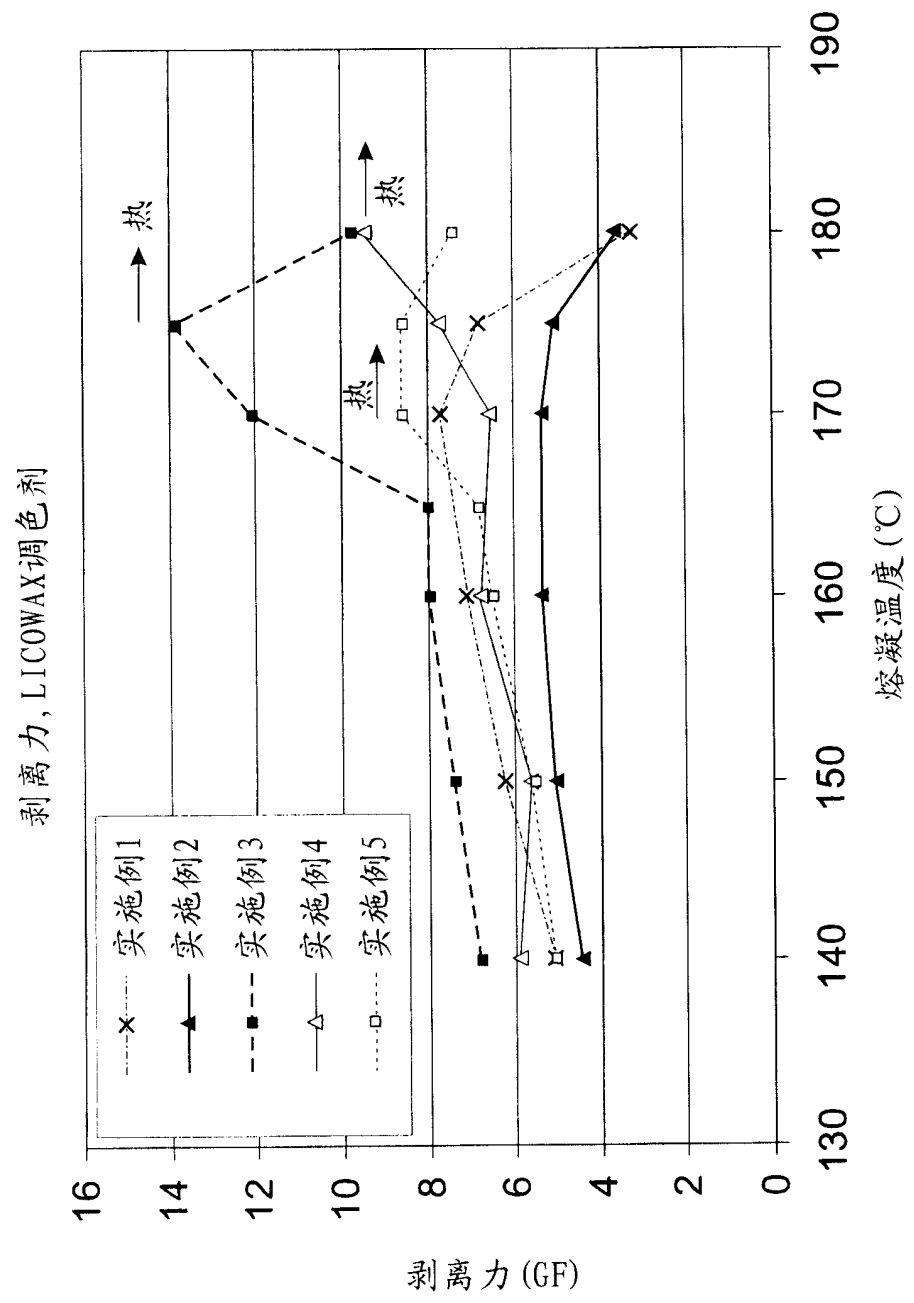


图 4