

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810092410.8

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101286020A

[22] 申请日 2008.4.9

[21] 申请号 200810092410.8

[30] 优先权

[32] 2007. 4. 10 [33] US [31] 11/733367

[71] 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 D·W·范贝西恩 E·G·兹沃茨

C·冯 M·N·V·麦杜加尔

T·P·本德 J·L·贝尔利

T·诺尔斯腾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 1 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

具有共价键合的脱模剂的化学调色剂

[57] 摘要

本发明公开了具有共价键合的脱模剂的化学调色剂组合物，其包括由包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

1. 一种化学调色剂组合物，包括由包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

2. 一种乳液聚集调色剂组合物，包括由包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

3. 一种方法，包括：

(a) 形成分散体，该分散体包括(i)包括包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分的分散相；和(ii)包括包含水和相转移催化剂的起始成分的连续相；

(b) 聚合该树脂单体和脱模剂单体产生聚合物；

(c) 聚集包含聚合物和色料的调色剂前体材料产生聚集的调色剂前体材料；和

(d) 聚结该聚集的调色剂前体材料产生包含色料和聚合物的乳液聚集调色剂组合物。

具有共价键合的脱模剂的化学调色剂

技术领域

[0001] 在此公开一种化学调色剂组合物，包括由包括树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

背景技术

[0002] 对于使用化学调色剂和无油熔凝子系统的那些静电复印印刷/复印装置，化学调色剂通常引入非共价键合的脱模剂，来达到从熔凝辊剥离熔凝的调色剂。非共价键合的脱模剂通常为必须制成水性分散体的蜡，例如聚乙烯或棕榈蜡(carnauba wax)，这是一种高成本的方法。此外，蜡微区尺寸和在调色剂颗粒内的位置在诸如最小熔凝温度、光泽度、文件污损和热污损的一些熔凝性能方面起关键作用。控制蜡微区尺寸和位置可能是有问题的，但却是调色剂如何良好工作的重要参数。对于减少或消除上述缺陷的新的化学调色剂，特别是新的乳液聚集调色剂存在需求，这是本发明实施方案所致力解决的，所述缺陷与在化学调色剂中使用非共价键合的脱模剂有关。

[0003] 以下文献提供背景信息：

[0004] Qian 等，美国专利 7,005,225。

[0005] Lau，美国专利 5,521,266。

[0006] Bartel 等，美国专利 6,808,851。

[0007] Vanbesien 等，美国专利 6,962,764。

发明内容

[0008] 在实施方案中提供一种化学调色剂组合物，包括由包括树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

[0009] 在实施方案中进一步提供一种乳液聚集调色剂组合物，包括由包括树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

[0010] 在另外的实施方案中，提供一种方法，包括：

(a) 形成分散体，该分散体包括(i)包括包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分的分散相；和(ii)包括包含水和相转移催化剂的起始成分的连

续相;

(b) 聚合该树脂单体和脱模剂单体产生聚合物;

(c) 聚集包含聚合物和色料的调色剂前体材料产生聚集的调色剂前体材料; 和

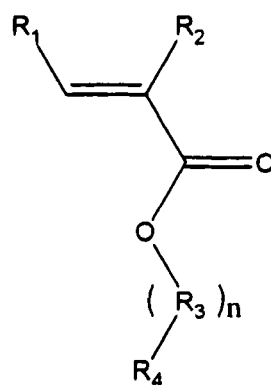
(d) 聚结该聚集的调色剂前体材料产生包含色料和聚合物的乳液聚集调色剂组合物。

[0011] 因此, 在此公开如下实施方案。

[0012] 方案 1. 一种化学调色剂组合物, 包括由包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

[0013] 方案 2. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中所述脱模剂单体选自以下的至少一种:

(a) 具有下式的丙烯酸系单体:



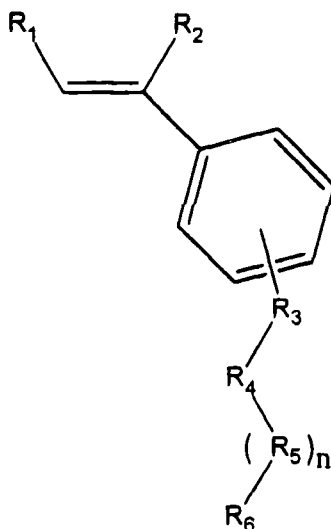
其中 R_1 为氢或羧酸或其盐,

R_2 为氢或甲基或乙基,

R_3 为亚甲基, 其中 n 为约 15 到约 200, 或者 R_3 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_4 为甲基、羟基或羧酸基团或其盐; 和

(b) 具有下式的苯乙烯系单体:



其中 R_1 为氢或甲基,

R_2 为氢或甲基,

R_3 为亚甲基、氧或羰基,

R_4 为亚甲基或氧,

R_5 为亚甲基, n 为约 15 到约 200, 或者 R_5 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_6 为氢、甲基、羟基或羧酸基团或其盐。

[0014] 方案 3. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中该化学调色剂组合物基本上不含非共价键合的脱模剂。

[0015] 方案 4. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中该化学调色剂组合物包含圆形成度为约 0.930 到 1.000 的颗粒。

[0016] 方案 5. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中该化学调色剂组合物包含体积平均粒度分布指数为约 1.30 或更小的颗粒。

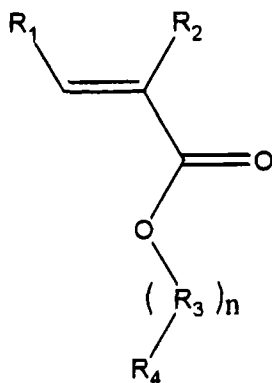
[0017] 方案 6. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中所述树脂单体包括苯乙烯和丙烯酸酯。

[0018] 方案 7. 方案 1 的化学调色剂组合物, 其中所述脱模剂单体包括丙烯酸十八烷基酯。

[0019] 方案 8. 一种乳液聚集调色剂组合物, 包括由包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分聚合的聚合物。

[0020] 方案 9. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中所述脱模剂单体选自以下的至少一种:

(a) 具有下式的丙烯酸系单体:



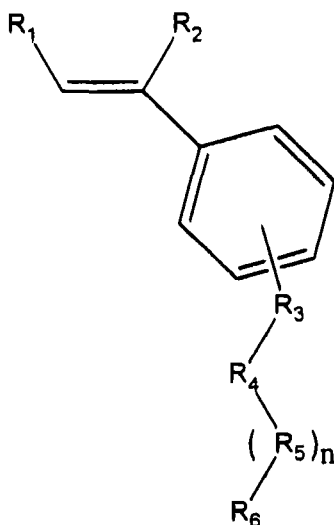
其中 R_1 为氢或羧酸或其盐,

R_2 为氢或甲基或乙基,

R_3 为亚甲基, 其中 n 为约 15 到约 200, 或者 R_3 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_4 为甲基、羟基或羧酸基团或其盐; 和

(b) 具有下式的苯乙烯系单体:



其中 R_1 为氢或甲基,

R_2 为氢或甲基,

R_3 为亚甲基、氧或羰基,

R_4 为亚甲基或氧,

R_5 为亚甲基, n 为约 15 到约 200, 或者 R_5 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_6 为氢、甲基、羟基或羧酸基团或其盐。

[0021] 方案 10. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中该乳液聚

集调色剂组合物基本上不含非共价键合的脱模剂。

[0022] 方案 11. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中该乳液聚集调色剂组合物包含圆形度为约 0.930 到 1.000 的颗粒。

[0023] 方案 12. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中该乳液聚集调色剂组合物包含体积平均粒度分布指数为约 1.30 或更小的颗粒。

[0024] 方案 13. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中所述树脂单体包括苯乙烯和丙烯酸酯。

[0025] 方案 14. 方案 8 的乳液聚集调色剂组合物, 其中所述脱模剂单体包括丙烯酸十八烷基酯。

[0026] 方案 15. 一种方法, 包括:

(a) 形成分散体, 该分散体包括(i)包括包含树脂单体和脱模剂单体的起始成分的分散相; 和(ii)包括包含水和相转移催化剂的起始成分的连续相;

(b) 聚合该树脂单体和脱模剂单体产生聚合物;

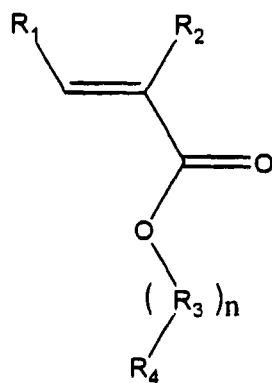
(c) 聚集包含聚合物和色料的调色剂前体材料产生聚集的调色剂前体材料; 和

(d) 聚结该聚集的调色剂前体材料产生包含色料和聚合物的乳液聚集调色剂组合物。

[0027] 方案 16. 方案 15 的方法, 其中所述相转移催化剂为环糊精、环糊精衍生物或其混合物。

[0028] 方案 17. 方案 15 的方法, 其中所述脱模剂单体选自以下的至少一种:

(a) 具有下式的丙烯酸系单体:



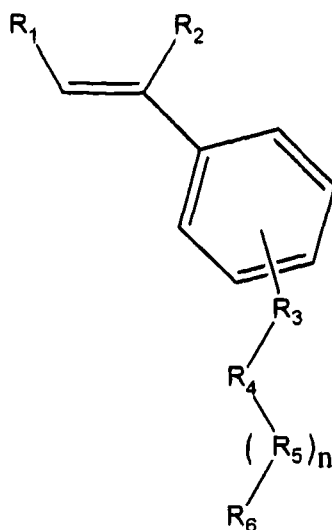
其中 R_1 为氢或羧酸或其盐,

R_2 为氢或甲基或乙基,

R_3 为亚甲基, 其中 n 为约 15 到约 200, 或者 R_3 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_4 为甲基、羟基或羧酸基团或其盐; 和

(b) 具有下式的苯乙烯系单体:



其中 R_1 为氢或甲基,

R_2 为氢或甲基,

R_3 为亚甲基、氧或羰基,

R_4 为亚甲基或氧,

R_5 为亚甲基, n 为约 15 到约 200, 或者 R_5 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R_6 为氢、甲基、羟基或羧酸基团或其盐。

[0029] 方案 18. 方案 15 的方法, 其中所述乳液聚集调色剂组合物包括体积平均粒度分布指数为约 1.30 或更小的颗粒。

[0030] 方案 19. 方案 15 的方法, 其中所述树脂单体包括苯乙烯和丙烯酸酯。

[0031] 方案 20. 方案 15 的方法, 其中所述脱模剂单体包括丙烯酸十八烷基酯。

具体实施方式

[0032] 如在此使用的, 术语“一种”, 例如“一种树脂单体”、

“一种脱模剂单体”、“一种相转移催化剂”等表示一类这种实体，或者两、三或更多不同类这种实体。例如，在实施方案中，树脂单体可以包括两种不同类型的单体。

[0033] 短语“化学调色剂”表示与由机械碾磨法制备的较早代的调色剂相对比，由更新的化学法制备的调色剂。“化学调色剂”可以由各种方法制备，包括例如乳液聚集(产生“乳液聚集调色剂”)和悬浮聚合。

[0034] 有利地，本发明的实施方案可以排除在化学调色剂(特别是乳液聚集调色剂)制备方法中作为单独添加的非共价键合的组分的脱模剂。在实施方案中，将例如蜡状单体丙烯酸十八烷基酯的脱模剂直接引入到树脂聚合物主链中，使得能够更大地控制蜡微区尺寸和位置，以及通过排除调色剂中的离散组分之一简化该化学调色剂制备。在实施方案中，由于原料变动较小，这样可以增加可重复性，以及通过从配制料中排除昂贵的蜡而降低用于无油熔凝应用的化学调色剂所有者的总成本。

[0035] 现在将描述代表性的调色剂组合物，其包括非交联树脂、蜡和色料；和一种制备调色剂的方法，包括：混合非交联树脂、蜡、色料和促凝剂以形成调色剂尺寸聚集体；任选向形成的聚集体中加入另外的树脂胶乳，从而在形成的聚集体之上形成壳；加热该聚集体形成聚结的调色剂；和任选分离该调色剂。在实施方案中，该调色剂方法包括提供基于反应混合物总重量，数量为例如约 0.01 wt% 到约 20 wt% 的阴离子表面活性剂；其中例如该阴离子表面活性剂选自十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯硫酸钠、二烷基苯烷基硫酸盐、磺酸盐、己二酸、十六烷基二苯基氧化物二磺酸盐(hexa decyldiphenyloxide disulfonate)或其混合物。在进一步的实施方案中，由此形成的壳具有例如约 0.3 到约 0.8 微米的厚度。

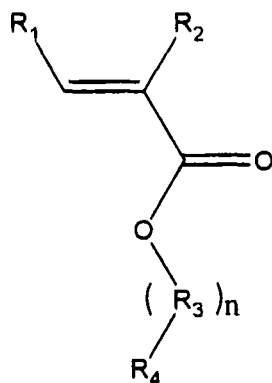
[0036] 虽然在实施方案中描述非交联树脂用于本调色剂组合物和用于制备这种调色剂组合物的方法，但是应理解在实施方案中，交联树脂可以用来代替该非交联树脂，或者除该非交联树脂之外，可以使用交联树脂，用于本调色剂组合物和用于制备这种调色剂组合物的方法。

[0037] 脱模剂单体

[0038] 短语“脱模剂单体”表示当用于制备本化学调色剂组合物时，在不使用熔凝器油的情况下，提供令人满意的熔凝调色剂从熔凝辊

剥离的任何单体。在实施方案中，脱模剂单体具有至少两个特征：(1)长链脂族基团(例如至少约 15 个碳原子，或约 15 到约 200 个碳原子，或约 18 到约 100 个碳原子)；和(2)使用例如自由基聚合可聚合的双键。

[0039] 适合的脱模剂单体包括例如丙烯酸系单体，例如



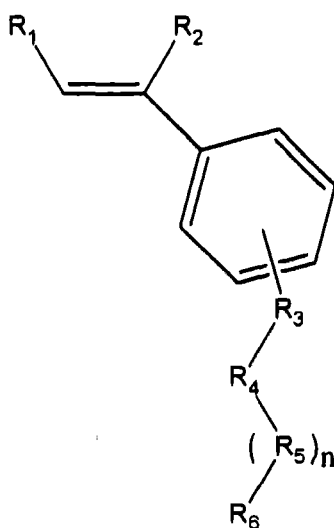
其中 R_1 为氢或羧酸或其盐，

R_2 为氢或甲基或乙基，

R_3 为亚甲基，其中 n 为约 15 到约 200，或者 R_3 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基，其中 n 为约 10 到约 100，

R_4 为甲基、羟基或羧酸基团或其盐。例如该丙烯酸系单体可以为丙烯酸十八烷基酯。

[0040] 适合的脱模剂单体还可以包括例如苯乙烯系单体，例如：



其中 R_1 为氢或甲基，

R_2 为氢或甲基，

R₃ 为亚甲基、氧或羰基,

R₄ 为亚甲基或氧,

R₅ 为亚甲基, n 为约 15 到约 200, 或者 R₅ 为乙氧基、丙氧基或丁氧基或亚丙基, 其中 n 为约 10 到约 100,

R₆ 为氢、甲基、羟基或羧酸基团或其盐。

[0041] 调色剂中脱模剂单体的浓度可以为约 3 到约 20 wt%, 例如约 4 到约 13 wt% 或约 5 到约 12 wt%。

[0042] 树脂单体

[0043] 树脂单体的说明性实例包括但不限于以下(同样描述用于聚合物的特定的单体组合): 苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、酯、苯乙烯-丁二烯、甲基苯乙烯-丁二烯、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯、甲基丙烯酸乙酯-丁二烯、甲基丙烯酸丙酯-丁二烯、甲基丙烯酸丁酯-丁二烯、丙烯酸甲酯-丁二烯、丙烯酸乙酯-丁二烯、丙烯酸丙酯-丁二烯、丙烯酸丁酯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯、甲基苯乙烯-异戊二烯、甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯、甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯、甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯、甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯、丙烯酸甲酯-异戊二烯、丙烯酸乙酯-异戊二烯、丙烯酸丙酯-异戊二烯、丙烯酸丁酯-异戊二烯、苯乙烯-丙烯酸丙酯、苯乙烯-丙烯酸丁酯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸、苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈、苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸、苯乙烯/丙烯酸丁酯/羧酸、苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸 β -羧基乙酯等。

[0044] 在实施方案中, 例如, 可以选择树脂包含选自例如但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸 β -羧基乙酯(β -CEA)、富马酸、马来酸和肉桂酸的羧酸, 并且其中例如选择羧酸的量为树脂总重量的约 0.1 到约 10 wt%。

[0045] 在实施方案中, 选择的非交联树脂具有至少约 10,000, 例如约 15,000 到约 120,000 或约 200,000 的重均分子量。在实施方案中, 非交联树脂具有约 10,000 到约 200,000, 例如约 15,000 或约 27,000 或约 30,000 到约 90,000 或约 120,000 或约 200,000 的重均分子量。在实施方案中, 非交联树脂具有约 5,000 到约 100,000, 例如约 7,000 到约 50,000, 或约 9,000 到约 30,000 的数均分子量。

[0046] 在实施方案中, 非交联树脂基本上没有交联。如在此使用的, “基本上没有交联”(在此也称为非交联树脂)表示例如在聚合物链之间具有低于约 10%, 例如低于约 5%, 低于约 1%, 或低于约 0.1%交联的树脂。因此, 在实施方案中, 关于可以存在于树脂中的任何官能团, 树脂胶乳基本上没有交联, 表示整个树脂胶乳具有例如低于约 10%, 例如低于约 5%, 低于约 1%, 或低于约 0.1%交联。

[0047] 在实施方案中, 除说明的非交联树脂之外, 调色剂组合物可以包括交联树脂。例如, 这种交联树脂或任何交联树脂以基于调色剂组合物总重量, 0 到约 15 wt%或约 20 wt%的量, 例如 0 到约 15 wt%的总量存在。

[0048] 由树脂单体和脱模剂单体聚合的聚合物

[0049] 聚合物的说明性配方包括以下:

[0050] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸十八烷基酯 78/7.5/14.5 (调色剂中丙烯酸十八烷基酯的最大负载可以为例如约 9 wt%的聚合物, 因为可以向调色剂配方中加入颜料和凝胶)

[0051] 聚苯乙烯/丁二烯/丙烯酸十八烷基酯 78/7.5/14.5

[0052] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸二十二烷基酯 78/7.5/14.5

[0053] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸三十烷基酯 78/7.5/14.5

[0054] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸二十六烷基酯 78/7.5/14.5

[0055] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/1-(二十二烷氧基)-4-乙烯基苯 63.5 / 22 / 14.5

[0056] 聚苯乙烯/丙烯酸丁酯/1-(二十六烷氧基)-4-乙烯基苯 63.5 / 22 / 14.5

[0057] 如将显而易见的是, 可以通过调整构成单体的类型和量、调整链转移剂的类型和量等适当调整非交联树脂的性能。例如, 调整构成单体比例可以调整调色剂玻璃化转变温度(Tg), 进而可以影响调色剂粘连性能、熔凝性能等。

[0058] 同样, 调整用于形成树脂胶乳的链转移剂的量可以调整树脂性能, 该树脂胶乳用于核和/或壳树脂组分。例如, 当形成树脂胶乳时, 使用不同量的链转移剂, 例如十二烷硫醇, 可以改变树脂的性能, 例如分子量、玻璃化转变温度等。例如, 由于聚合过程中的链终止, 增加形成核树脂胶乳中链转移剂的量, 可以减少分子量; 而减少形成壳树脂胶

乳中链转移剂的量将使分子量增加，这有助于调色剂粘连性能。

[0059] 用于形成一种或多种树脂胶乳的单体单元可以由任何已知方法适当聚合。例如，单体单元可以以欠进料半连续乳液聚合法、标准乳液聚合法等聚合，以提供树脂胶乳。这种聚合可以例如在引发剂、链转移剂(CTA)和表面活性剂存在下进行。

[0060] 在实施方案中，树脂或聚合物为苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸 β -羧基乙酯三元共聚物。在其它实施方案中，树脂或聚合物可以为苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸三元共聚物、苯乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸三元共聚物、苯乙烯/丙烯酸丁酯/衣康酸三元共聚物、苯乙烯/丙烯酸丁酯/富马酸三元共聚物、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸 β -羧基乙酯三元共聚物、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸三元共聚物、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸三元共聚物、苯乙烯/异戊二烯/丙烯酸 β -羧基乙酯三元共聚物等。

[0061] 在实施方案中，基本上没有交联的树脂包括苯乙烯:丙烯酸丁酯:丙烯酸 β -羧基乙酯，其中例如非交联的树脂单体以约 70 wt%到约 90 wt%苯乙烯，约 10 wt%到约 30 wt%丙烯酸丁酯，和每百份约 0.05 份到每百份约 10 的 β -CEA，例如每百份约 3 份的 β -CEA 的量存在，基于单体总重量。但是，组分比例不局限于这些范围，并且可以使用其它量。

[0062] 在本文中的一个特征中，非交联的树脂包括约 73 wt%到约 85 wt%苯乙烯、约 27 wt%到约 15 wt%丙烯酸丁酯和每百份约 1.0 份到每百份约 5 份的 β -CEA，基于单体总重量，但是组成和方法不局限于这些特殊的单体类型或范围。在另一个特征中，非交联的树脂包括约 81.7 wt%苯乙烯，约 18.3 wt%丙烯酸丁酯，和每百份约 3.0 份的 β -CEA，基于单体总重量。

[0063] 引发剂可以为例如但不限于过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵，并且可以以例如约 0.5%到约 3.0%的量存在，基于单体重量，但并不限于此。链转移剂可以以约 0.5 wt%到约 5.0 wt%的量存在，基于单体总重量，但并不限于此。在实施方案中，表面活性剂为阴离子表面活性剂，以约 0.7 wt%到约 5.0 wt%的量存在，基于水相重量，但是并不限于这一类型或范围。

[0064] 例如，单体可以在欠进料条件下聚合，如参考 US 6,447,974、6,576,389、6,617,092 和 6,664,017，在此将其全部公开内容引入作为参考，以提供直径为约 100 到约 300 纳米的胶乳树脂颗粒。

[0065] 在实施方案中, 非交联的树脂的起始玻璃化转变温度(Tg)可以为例如约 48℃到约 62℃, 或约 50℃到约 60℃, 例如约 53℃到约 60℃, 但并不限于此。

[0066] 表面活性剂

[0067] 例如, 在实施方案中可以使用量为反应混合物的约 0.01 到约 20 wt%, 或约 0.1 到约 15 wt%的表面活性剂。适合的表面活性剂的实例包括例如非离子表面活性剂, 例如二烷基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇, 以 IGEPAL CA-210TM、IGEPAL CA-520TM、IGEPAL CA-720TM、IGEPAL CO-890TM、IGEPAL CO-720TM、IGEPAL CO-290TM、IGEPAL CA-210TM、ANTAROX 890TM和 ANTAROX 897TM购自 Rhone-Poulenc。例如, 在实施方案中, 非离子表面活性剂的有效浓度为反应混合物的约 0.01 wt%到约 10 wt%, 或约 0.1 wt%到约 5 wt%。

[0068] 阴离子表面活性剂的实例包括十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘硫酸钠、二烷基苯烷基硫酸盐和磺酸盐、己二酸, 购自 Aldrich, NEOGEN RTM, NEOGEN SCTM, 购自 Kao, Dowfax 2A1 (十六烷基二苯基氧化物二磺酸盐)等。例如, 通常使用的阴离子表面活性剂的有效浓度可以为反应混合物的约 0.01 wt%到约 10 wt%, 或约 0.1 wt%到约 5 wt%。

[0069] 一种或多种碱也可以用来增加 pH 并由此使聚集体颗粒离子化, 从而提供稳定性和防止聚集体尺寸增长。可以选择的碱的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化铯等。

[0070] 另外的表面活性剂也可以任选在聚结之前或过程中加入到聚集体悬浮体中。这种另外的表面活性剂可以用来例如防止聚集体尺寸增长, 或者随着温度升高稳定聚集体尺寸。适合的另外的表面活性剂可以选自阴离子表面活性剂, 例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘硫酸钠、二烷基苯烷基硫酸盐和磺酸盐、己二酸, 购自 Aldrich, NEOGEN RTM, NEOGEN SCTM, 购自 Kao 等。这些表面活性剂也可以选自非离子表面活性剂, 例如聚乙烯醇、聚丙烯酸、鲸蜡醇糖(methalose)、甲基纤维素、乙基纤维素、丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、二烷基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇, 以 IGEPAL

CA-210TM、IGEPAL CA-520TM、IGEPAL CA-72TM、IGEPAL CO-890TM、IGEPAL CO-720TM、IGEPAL CO-290TM、IGEPAL CA-210TM、ANTAROX 890TM和 ANTAROX 897TM购自 Rhone-Poulenc。通常用作聚集体尺寸稳定剂的阴离子或非离子表面活性剂的有效量为例如反应混合物的约 0.01 wt%到约 10 wt%，或约 0.1 wt%到约 5 wt%。

[0071] 可以使用的酸的实例包括例如硝酸、硫酸、盐酸、乙酸、柠檬酸、三氟乙酸、丁二酸、水杨酸等，在实施方案中，酸以稀释形式使用，为水的约 0.5 到约 10 wt%或为水的约 0.7 到约 5 wt%。

[0072] 相转移催化剂

[0073] 相转移催化剂为具有疏水性空腔的大分子有机化合物，例如 Lau 的 US 5,521,266 中所述的那些，在此将其公开内容全部引入作为参考。

[0074] 具有疏水性空腔的有用大分子有机化合物包括例如环糊精和环糊精衍生物；具有疏水性空腔的环状低聚糖，例如环菊粉己糖(cycloinulohexose)、环菊粉庚糖(cycloinuloheptose)和环菊粉辛糖(cycloinuloctose)；萼芳烃(calyxarenes)；和空化体(cavitands)。

[0075] 可用于本发明实施方案的环糊精和环糊精衍生物可以仅受在特定聚合条件下选择的环糊精和环糊精衍生物的溶解度的限制。适合的环糊精包括但不限于 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精。适合的环糊精衍生物包括但不限于 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精的甲基、三乙酰羟丙基和羟乙基衍生物。在实施方案中，环糊精衍生物为甲基- β -环糊精。

[0076] 具有疏水性空腔的适合的环状低聚糖，例如环菊粉己糖、环菊粉庚糖由 Takai 等人在 Journal of Organic Chemistry, 1994 年, 59 卷, 11 期, 2967-2975 页描述，在此将其公开内容全部引入作为参考。

[0077] 适合的萼芳烃记载在 US 4,699,966、国际专利公开 WO 89/08092 及日本专利公开 1988/197544 和 1989/007837 中，在此将其公开内容全部引入作为参考。

[0078] 适合的空化体记载在意大利申请 22522 A/89 和 Moran 等人的 Journal of the American Chemical Society, 184 卷, 1982 年, 5826-5828 页中，在此将其公开内容全部引入作为参考。

[0079] 链转移催化剂可以以脱模剂单体的约 0.3 wt%到约 70 wt%，或约 0.5 wt%到约 30 wt%，或约 1 wt%到约 5 wt%的浓度使用。

[0080] 非共价键合的脱模剂

[0081] 在实施方案中, 本化学调色剂基本上不含非共价键合的脱模剂。但是在其它实施方案中, 本化学调色剂组合物任选包括非共价键合的脱模剂, 例如蜡。例如, 适用于本调色剂组合物的蜡包括但不限于烯化蜡, 例如具有约 1 到约 25 个碳原子的烯化蜡, 例如聚乙烯、聚丙烯或其混合物。蜡可以例如以基于组合物总重量约 6 wt% 到约 15 wt% 的量存在。蜡的实例包括在此说明的那些, 例如上述共同未决申请的那些, 购自 Allied Chemical and Petrolite Corporation 的聚丙烯和聚乙烯, 购自 Michaelman Inc. 和 the Daniels Products Company 的蜡乳液, 购自 Eastman Chemical Products, Inc. 的 Epolene N-15TM, 购自 Sanyo Kasei K.K. 的 Viscol 550-PTM, 一种低重均分子量聚丙烯, 以及类似材料。据信, 商购聚乙烯具有约 100 到约 3,000 的分子量(Mw), 并且商购聚丙烯据信具有约 1,000 到约 10,000 的分子量。官能化蜡的实例包括胺、酰胺, 例如购自 Micro Powder Inc. 的 Aqua Superslip 6550TM、Superslip 6530TM, 氟化蜡, 例如购自 Micro Powder Inc. 的 Polyfluo 190TM、Polyfluo 200TM、Polyfluo 523XFTM、Aqua Polyfluo 411TM、Aqua Polysilk 19TM、Polysilk 14TM, 混合的氟化酰胺蜡, 例如同样购自 Micro Powder Inc. 的 Microspersion 19TM, 酰亚胺、酯、季铵、羧酸或丙烯酸系聚合物乳液, 例如全部购自 SC Johnson Wax 的 Joncryl 74TM、89TM、130TM、537TM 和 538TM, 购自 Allied Chemical and Petrolite Corporation 以及 SC Johnson Wax 的氟化聚丙烯和聚乙烯。非共价键合的脱模剂(例如蜡)的单体形式可以用作脱模剂单体。

[0082] 在实施方案中, 蜡包括分散体形式的蜡, 该分散体包括例如粒径为约 100 纳米到约 500 纳米的蜡、水和阴离子表面活性剂。在实施方案中, 可以以例如约 6 到约 15 wt% 的量包括蜡。在实施方案中, 蜡包括聚乙烯蜡颗粒, 例如 Polywax 850, 购自 Baker Petrolite, 但并不限于此, 具有约 100 到约 500 纳米的粒径, 但并不限于此。用于分散蜡的表面活性剂可以为阴离子表面活性剂, 但并不限于此, 例如购自 Kao Corporation 的 Neogen RKTM, 或购自 Tayca Corporation 的 TAYCAPOWER BN2060。

[0083] 色料

[0084] 调色剂组合物还包括至少一种色料, 例如染料和/或颜料。例如, 色料包括颜料、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，术语“色料”表示例如这种有机可溶性染料、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，色料包括炭黑、铁磁体、黑色、青色、品红、黄色、红色、绿色、蓝色、棕色、或其混合物，量为基于组合物总重量的约1%到约25%，例如约2%或约5%到约15%或约20%。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。

[0085] 通常，有用的色料包括但不限于黑色色料，例如 Paliogen 黑 L9984 (BASF)，颜料黑 K801 (BASF)和炭黑，例如 REGAL 330 (Cabot)、REGAL 660 (Cabot)，炭黑 5250 和 5750 (Columbian Chemicals) 等或其混合物。

[0086] 另外的有用色料包括水基分散体形式的颜料，例如购自 Sun Chemical 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 7 74260)、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 14 21095)、FLEXIVERSE LFD 4343 和 LFD 9736 (颜料黑 7 77226)等或其混合物。其它有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，例如 Toner 品红 6BVP2213 和 Toner 品红 EO2，其可以在使用之前分散在水和/或表面活性剂中。

[0087] 其它有用的色料包括例如磁铁体，例如 Mobay 磁铁体 MO8029、MO8960；Columbian 磁铁体、MAPICO 黑和表面处理的磁铁体；Pfizer 磁铁体 CB4799、CB5300、CB5600、MCX6369；Bayer 磁铁体，BAYFERROX 8600、8610；Northern Pigments 磁铁体，NP-604、NP-608；Magnox 磁铁体 TMB-100 或 TMB-104；和类似物或其混合物。颜料的具体附加实例包括酞菁 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 DCC 1026、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。青色的说明性实例包括四(十八烷基磺酰胺)酞菁铜, 染料索引中列为 CI 74160 的 x-酞菁铜颜料, CI 颜料蓝, 和染料索引中标识为 DI 69810 的 Anthrathrene 蓝, 特殊蓝 X-2137 等或其混合物。可以选择的黄色的说明性实例包括二芳基化物黄 3,3-二氯对二氨基联苯(benzidine)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体, 例如 MAPICOBBLACK 和青色组分的混合物作为颜料。

[0088] 其它有用的色料包括但不限于 Paliogen 紫 5100 和 5890 (BASF)、Normandy 品红 RD-2400 (Paul Uhlich)、永固紫 VT2645 (Paul Uhlich)、Heliogen 绿 L8730 (BASF)、Argyle 绿 XP-111-S (Paul Uhlich)、亮绿调色剂 GR 0991 (Paul Uhlich)、立索尔猩红 D3700 (BASF)、甲苯胺红 (Aldrich)、用于 Thermoplast NSD 红的猩红 (Aldrich)、立索尔宝石红调色剂 (Paul Uhlich)、立索尔猩红 4440、NBD 3700 (BASF)、Bon 红 C (Dominion Color)、Royal 亮红 RD-8192 (Paul Uhlich)、Oracet 粉红 RF (Ciba Geigy)、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 2673 (Paul Uhlich)、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 Uhlich)、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)等。

[0089] 促凝剂

[0090] 在实施方案中, 本方法中使用的促凝剂包括已知组分, 例如聚金属卤化物, 例如聚卤化铝, 例如聚氯化铝(PAC)或聚磺基硅酸铝(PASS)。例如, 在一个实施方案中, 促凝剂提供金属含量为例如每百万份约 400 到约 10,000 份的最终调色剂。在另一个实施方案中, 促凝剂包括聚氯化铝, 提供铝含量为每百万份约 400 到约 10,000 份, 例如每百万份约 400 到约 1,000 份的最终调色剂。在实施方案中, 不包括外部添加剂和按干重计, 促凝剂可以以调色剂颗粒的 0 到约 5 wt%, 例如调色剂颗粒的约大于 0 到约 3 wt%的量存在于调色剂颗粒中。

[0091] 调色剂颗粒制备

[0092] 在实施方案中, 调色剂组合物由乳液/聚集法, 例如乳液/聚集/聚结法制备。例如, 用于制备调色剂的乳液/聚集/聚结法在许多 Xerox 专利中说明, 在此将每个的公开内容引入作为参考, 例如 US 5,290,654、5,278,020、5,308,734、5,370,963、5,344,738、5,403,693、5,418,108、5,364,729 和 5,346,797。有关的还有 US 5,348,832; 5,405,728; 5,366,841; 5,496,676; 5,527,658; 5,585,215; 5,650,255; 5,650,256; 5,501,935; 5,723,253; 5,744,520; 5,763,133; 5,766,818; 5,747,215; 5,827,633; 5,853,944; 5,804,349; 5,840,462; 5,869,215; 5,863,698; 5,902,710; 5,910,387; 5,916,725; 5,919,595; 5,925,488; 和 5,977,210, 在此将每个的公开内容全部引入作为参考。另外, 在此将 Xerox 专利 6,627,373; 6,656,657; 6,617,092; 6,638,677; 6,576,389; 6,664,017; 6,656,658; 和 6,673,505 全部引入作为参考。在实施方案中, 可以选择每个上述美国专利的合适的组分和方法用于本组合物和方法。

[0093] 在实施方案中, 调色剂制备方法包括通过混合非交联的胶乳和任选交联的胶乳以及蜡和色料分散体形成调色剂颗粒, 向其中添加促凝剂, 例如聚金属卤化物, 例如聚氯化铝, 同时例如用均质器(polytron)以高速共混。通过加热到低于约树脂 Tg 的温度, 将 pH 为约 2 到约 3 的所得混合物聚集, 提供调色剂尺寸聚集体。将另外的非交联的胶乳(可以与上述第一种非交联的胶乳相同或不同)加入到形成的聚集体中, 在形成的聚集体之上形成壳。例如, 在实施方案中, 可以向形成的聚集体中加入约 10%到约 35%或约 15%到约 30%的另外的非交联的胶乳, 在形成的

聚集体之上形成壳。然后通过添加氢氧化钠溶液改变混合物的 pH，直到 pH 达到约 7。当混合物达到 pH 为约 7 时，羧酸变为离子化，在聚集体上提供额外的负电荷，由此在被加热超过胶乳树脂 Tg 时，提供稳定性并防止颗粒进一步增长或粒度分布增加。然后将混合物温度升高到约 95°C。约 30 分钟之后，在进一步加热下，将混合物的 pH 降低到足以聚结或熔凝聚集物的值，例如约 4.5，提供复合材料颗粒。可以例如用 Sysmex FPIA 2100 分析仪测量熔凝颗粒的形状系数或圆形成度，直到达到所需形状。

[0094] 可以允许混合物冷却到室温(约 20°C 到约 25°C)并可以任选进行洗涤。当洗涤混合物时，可以使用多步洗涤程序，其中例如在约 10 pH 和约 63°C 下进行第一次洗涤，随后在室温下进行去离子水(DIW)洗涤。然后可以在约 4.0 pH、约 40°C 下进行洗涤，随后进行最后的 DIW 水洗。然后可以干燥该调色剂。

[0095] 最后的调色剂组合物包括具有非交联的树脂、蜡和色料的调色剂颗粒。虽然不希望受理论束缚，但是在包括非交联的胶乳、蜡和色料的本调色剂组合物中，树脂主要用于增加热污损、降低最小定影温度(MFT)，和提供低光泽性能，例如约 1 到约 20 光泽度单位，而蜡用来提供脱模性能。选择非交联的胶乳对蜡含量和色料含量的比例，来控制调色剂的流变性能。

[0096] 在实施方案中，最后的调色剂组合物具有在 BYK 75 度微光泽计上，在最小定影温度下测量的约 1 到约 70 光泽度单位，例如约 2 或约 5 到约 50 或约 60 光泽度单位的光泽度。“光泽度单位”表示在普通纸(例如 Xerox 90 gsm COLOR XPRESSIONS+纸或 Xerox 4024)上测量的加德纳光泽度单位(Gardner Gloss Units)。通过折叠已经在很宽的熔凝温度范围内熔凝的图像，然后经过折叠区域滚压限定的质量，测量起皱定影 MFT。也可以使用市售折叠机，例如 Duplo D-590 折纸机，折叠该印刷品。然后展开纸张，并从表面擦拭已经从纸张破裂的调色剂。然后按照内部对照表对比破裂区域。破裂区域较小表示调色剂粘合性更好，并且达到可接受的粘合性所需的温度定义为起皱定影 MFT。

[0097] 在实施方案中，调色剂包括非交联的树脂、蜡和色料，量为约 68 wt% 到约 91 wt% 的非交联的树脂，约 4 wt% 到约 15 wt% 蜡，和约 5 wt% 到约 13 wt% 色料，基于组合物总重量，其中全部组分为约 100%，

但并不限于此。在实施方案中，非交联的树脂、蜡和色料以约 81 wt% 非交联的树脂、约 9 wt% 蜡和约 10 wt% 色料的量存在，基于组合物总重量。

[0098] 在本调色剂组合物的实施方案中，最终的调色剂具有约 120 到约 140 的形状因数，其中形状因数 100 被认为是球形的，和约 0.900 到约 0.980，例如约 0.930 到约 0.980 的颗粒圆形成度，如在分析仪，例如 Sysmex FPIA 2100 分析仪上测量的，其中圆形成度 1.00 被认为在形状上是球形的。在实施方案中，该化学调色剂组合物包含圆形成度为约 0.930 到 1.000 的颗粒。在实施方案中，该化学调色剂组合物包括体积平均粒度分布指数为约 1.30 或更小的颗粒。

[0099] 在一些实施方案中，调色剂组合物可以为黑色调色剂组合物。在实施方案中，黑色调色剂组合物可以具有约 50 到约 60°C 的 T_g (起始)，约 120 到约 140 的形状因数，和约 0.900 到约 0.980 的圆形成度。在其它实施方案，调色剂组合物可以包括高 Mw 非交联的树脂，该树脂由单体重量比为约 72:28:3 的苯乙烯:丙烯酸丁酯:β-CEA 组成。在其它实施方案中，调色剂组合物可以包括任选量的交联的树脂，该树脂包括单体重量比为约 65:53:3:1 的苯乙烯:丙烯酸丁酯:β-CEA:DVB (二乙烯基苯)。

[00100] 调色剂颗粒可以任选与以下形成的外部添加剂共混。任何合适的表面添加剂可以用于实施方案中。适合的外部添加剂包括例如 SiO₂，金属氧化物，例如 TiO₂ 和氧化铝，润滑剂，例如脂肪酸的金属盐 (例如硬脂酸锌或硬脂酸钙)，长链醇，例如 UNILIN[®] 700 等。通常，为了调色剂流动、摩擦增强、混合控制、改善显影和转印稳定性以及更高的调色剂粘连温度，向调色剂表面施加二氧化硅。施加 TiO₂ 用于改善相对湿度(RH)稳定性、摩擦控制和改善显影及转印稳定性。施加硬脂酸锌提供润滑性能。硬脂酸锌提供显影剂导电率和摩擦增强，两者都是由于其润滑性质。外部表面添加剂可以在有或没有涂层的情况下使用。

[00101] 在实施方案中，调色剂含有例如约 0.1 到约 5 wt% 的二氧化钛和/或其它金属氧化物，约 0.1 到约 8 wt% 的二氧化硅，和约 0.1 到约 4 wt% 的硬脂酸锌或其它硬脂酸金属盐。

[00102] 本公开内容的调色剂颗粒可以任选通过使调色剂颗粒与载体颗粒混合而配制到显影剂组合物中。可以选择与根据本公开内容制备的调色剂组合物混合的载体颗粒的说明性实例包括能够以摩擦电形式

得到与调色剂颗粒极性相反的电荷的那些颗粒。因此，在一个实施方案中，可以选择载体颗粒，使得具有负极性，以便带正电荷的调色剂颗粒将附着并包裹该载体颗粒。这种载体颗粒的说明性实例包括铁、铁合金、钢、镍、铁铁氧体，包括引入锆、镁、锰、铜、锌等的铁氧体，磁铁体等。另外，US 3,847,604 中公开的镍浆果载体可以被选为载体颗粒，其由镍的粒状载体珠粒组成，在此将其全部公开内容引入作为参考，特征在于表面重新出现凹坑和突起，由此为颗粒提供较大的外部面积。其它载体在 US 4,937,166 和 4,935,326 中公开，在此将其公开内容全部引入作为参考。

[00103] 选择的载体颗粒可以和或不和涂料一起使用，该涂料通常包括丙烯酸系和甲基丙烯酸系聚合物，例如甲基丙烯酸甲酯，与含氟聚合物或单烷基或二烷基胺的丙烯酸系和甲基丙烯酸系共聚物，含氟聚合物、聚烯烃、聚苯乙烯，例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。

[00104] 载体颗粒可以与调色剂颗粒以各种合适的组合混合。调色剂浓度通常为约 2 wt% 到约 10 wt% 调色剂，以及约 90 wt% 到约 98 wt% 载体。但是，不同的调色剂和载体百分比可以用来得到具有所需性能的显影剂组合物。

[00105] 本公开内容的调色剂可以用于静电摄影(包括电子照相)成像方法。因此例如，本公开内容的调色剂或显影剂可以带电，例如带摩擦电，并且施加于例如感光体或离子照相接收器的成像元件上的带相反电荷的潜像上。最终的调色剂图像然后可以直接或经由中间输送元件转印到载体上，例如纸或透明片材上。调色剂图像然后通过施加加热和/或压力，例如使用加热的熔凝辊，熔凝到该载体上。

[00106] 设想本公开内容的调色剂可以以任何合适的步骤用于形成具有调色剂的图像，包括在不同于静电印刷应用的应用中。

[00107] 除非另有说明，所有百分数和份数按重量计。室温表示温度范围为约 20 到约 25°C。

[00108] 实施例

[00109] 制备胶乳 A (乳液聚集法)，含有 14.5 wt% 丙烯酸十八烷基

酯(脱模剂单体)

[00110] 如下使用环糊精作为相转移催化剂制备含有 14.5 wt% 丙烯酸十八烷基酯的胶乳。在不锈钢储料器中混合 10 分钟制备由 0.8 克 Dowfax 2A1 (阴离子乳化剂)、2.7 克 β -环糊精和 514 克去离子水组成的表面活性剂溶液。然后在转移入反应器中之前用氮气吹扫储料器 5 分钟。然后用氮气连续吹扫反应器同时以约 300 RPM 搅拌。然后以控制的速率将反应器加热直至 76°C, 并保持在那里。单独将 8.1 克过硫酸铵引发剂溶于 45 克去离子水。以下列方式单独制备单体乳液。混合 421.2 克苯乙烯、40.5 克丙烯酸丁酯、78.3 克丙烯酸十八烷基酯、16.2 克丙烯酸 β -羧基乙酯、3.78 克 1-十二烷硫醇、1.89 克 1,10-癸二醇二丙烯酸酯、10.69 克 Dowfax 2A1 (阴离子表面活性剂) 和 257 克去离子水形成乳液。然后将 1% 的上述乳液在 76°C 缓慢喂入含有水性表面活性剂相的反应器中, 形成“种子”, 同时用氮气吹扫。然后将引发剂溶液缓慢加入到反应器中, 10 分钟之后, 以 0.5%/分钟的速率使用计量泵将一半的乳液连续进料。100 分钟之后, 当已经将一半单体乳液加入到反应器中时, 将另外的 4.54 克 1-十二烷硫醇搅拌进入单体乳液中, 并以 0.5%/分钟的速率将该乳液连续进料。与此同时, 将反应器搅拌器升高到 350 RPM。一旦所有单体乳液加入到主反应器中, 保持温度在 76°C 另外的 4 小时以完成反应。然后施加完全冷却, 反应器温度下降到 35°C。将产品收集进储料器中。干燥该胶乳之后, 分子性能为 $M_w = 53,300$, $M_n = 10,300$ 和起始 T_g 为 49.4°C。

[00111] 然后制作胶乳的差示扫描量热法曲线。DSC 曲线显示丙烯酸十八烷基酯熔点为约 34.9°C, T_g 起始为约 49.6°C。这种胶乳没有污物或粗糙形成。

[00112] 制备胶乳 B (交联的树脂)

[00113] 如下制备包括由苯乙烯、丙烯酸正丁酯、二乙烯基苯和 β -CEA 的半连续乳液聚合法产生的聚合物凝胶颗粒的胶乳乳液。

[00114] 通过在不锈钢储料器中混合 10 分钟制备由 1.75 千克 Neogen RK (阴离子乳化剂) 和 145.8 千克去离子水组成的表面活性剂溶液。然后在转移入反应器中之前用氮气吹扫储料器 5 分钟。然后用氮气连续吹扫反应器同时以约 300 RPM 搅拌。然后以控制的速率将反应器加热直至 76°C, 并保持不变。在单独的容器中将 1.24 千克过硫酸铵引发

剂溶于 13.12 千克去离子水。同样在第二个单独的容器中以下列方式制备单体乳液。混合 47.39 千克苯乙烯、25.52 千克丙烯酸正丁酯、2.19 千克 β -CEA 和 729 克 55% 级二乙烯基苯、4.08 千克 Neogen RK (阴离子表面活性剂) 和 78.73 千克去离子水形成乳液。苯乙烯单体对丙烯酸正丁酯单体的重量比为 65 到 35%。然后将 1% 的上述乳液在 76°C 缓慢喂入含有水性表面活性剂相的反应器中, 形成“种子”, 同时用氮气吹扫。然后将引发剂溶液缓慢加入到反应器中, 20 分钟之后, 使用计量泵将其余的乳液进料。

[00115] 一旦所有单体乳液加入到主反应器中, 保持温度在 76°C 另外的 2 小时以完成反应。然后施加完全冷却, 反应器温度下降到约 35°C。经由 1 微米过滤袋过滤之后将产物收集在储料器中。干燥一部分胶乳之后, 测量分子性能为 $M_w = 134,700$, $M_n = 27,300$ 和起始 T_g 为 43.0°C。由圆盘离心机(Disc Centrifuge)测量的胶乳的平均粒度为 48 纳米, 并且由 GC 测量的残余单体为苯乙烯 < 50 ppm 和丙烯酸正丁酯 < 100 ppm。

[00116] 制备用于无油熔凝的含有共价键合脱模剂的乳液聚集调色剂

[00117] 将 257.4 克固体负载量为 41.95 wt% 的胶乳 A、100.6 克固体负载量为 17.05 wt% 的黑色颜料分散体 Cavitron PD-K85 (Regal 330) 和 80 克固含量为 25 wt% 的胶乳 B 加入到容器中的 585.5 克去离子水中, 同时使用以 4,000 rpm 运转的 IKA Ultra Turrax® T50 均化器搅拌。以 4000 RPM 均化该溶液 5 分钟之后, 随后滴加 34 克含有 3.4 克聚氯化铝混合物和 30.6 克 0.02M 硝酸溶液的絮凝剂混合物。其后, 以 1°C 每分钟将混合物加热到 51°C 并保持在此温度约 1.5 到约 2 小时, 产生如用库尔特颗粒计数器测量的 5.2 微米的体积平均粒径。加热上升期间, 以约 250 rpm 运行搅拌器, 并且在达到 51°C 设定温度之后 10 分钟, 将搅拌器速率降低到约 220 rpm。向反应器混合物中加入另外的 133.5 克胶乳 A 并加热到 52°C 并保持于此另外约 30 分钟, 产生约 5.8 微米的体积平均粒径。用 1.0 M 氢氧化钠溶液将反应器混合物 pH 调节到 6 使粒度固定。其后, 以 1°C 每分钟将反应器混合物加热到 95°C, 随后通过用 0.3 M 硝酸溶液, 将反应器混合物 pH 调节到 4.0。之后, 在 95°C 温和搅拌反应器混合物 2.5 小时, 以使颗粒能够聚结并球形化。当达到如在 Sysmex FPIA 形状分析仪上测量的所需形状时, 使 pH 达到 pH 7.0。在 93°C 下整

2.5 小时之后, 然后关闭反应器加热器, 并以 1°C 每分钟的速率使反应器混合物冷却到室温。所得调色剂混合物由约 16.7 wt% 调色剂、0.25 wt% 阴离子表面活性剂和约 82.9 wt% 水组成。该混合物的调色剂包括约 82 wt% 苯乙烯/丙烯酸酯聚合物、约 8 wt% 的 Regal 330 颜料和约 10 wt% 胶乳 B, 并具有约 5.9 微米的体积平均粒径和约 1.29 的几何标准偏差 (GSD)。洗涤颗粒 6 次, 其中第一次洗涤在 63°C、pH 10 下进行, 接着在室温下用去离子水进行 3 次洗涤, 在 40°C、pH 4.0 下进行 1 次洗涤, 以及最后在室温下用去离子水进行最后一次洗涤。

[00118] 该调色剂的 DSC 扫描显示胶乳的蜡组分的熔点为大约 34.2°C 以及起始 T_g 为大约 48.6°C。

[00119] 熔凝

[00120] 使用没有清洗网的无油彩色熔凝夹具测试以上产生的无蜡乳液聚集调色剂的初始熔凝性能。没有清洗网使得更易于观察任何热污损。

[00121] 试样是无光泽的, 光泽度峰为 11。其起皱定影 MFT 为 159°C, 并且直至 210°C 没有调色剂热污损的迹象。使用共价键合丙烯酸十八烷基酯作为脱模材料的本无蜡乳液聚集调色剂不会热污损到熔凝器上。