



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115677911 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(21) 申请号 202210733552.8

C08F 220/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.27

C08F 220/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

G03G 9/087 (2006.01)

17/386054 2021.07.27 US

C08L 33/10 (2006.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

(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 S·M·德黑兰尼

K·D·诺塞拉 R·R·迪亚兹

R·P·N·维根 C·王

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

专利代理人 苏萌 邹琴琴

(51) Int.Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

有机添加剂和含有有机添加剂的组合物

(57) 摘要

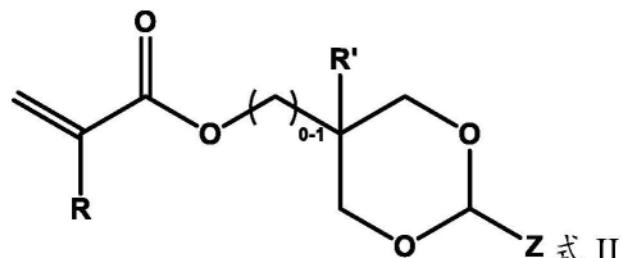
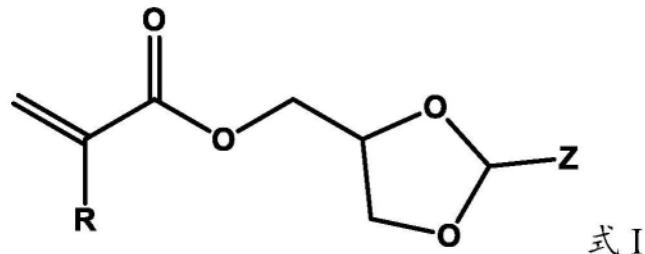
提供了可以包含多个有机添加剂颗粒的组合物，该颗粒包含反应物的聚合产物，该反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体和乙烯基共聚单体，其中该二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者。还提供了包含该有机添加剂颗粒的调色剂和增材制造组合物。

1. 一种包含多个有机添加剂颗粒的组合物，所述颗粒包含反应物的聚合产物，所述反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体和乙烯基共聚单体，其中所述二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其中包含所述二噁烷部分的所述醇或包含所述二氧戊环部分的所述醇是三醇的缩醛、三醇的缩酮或三醇的碳酸酯。

3. 根据权利要求2所述的组合物，其中所述三醇是甘油或三羟甲基丙烷。

4. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体具有式I或式II，



其中R选自由氢和甲基组成的组；R'选自由氢和乙基组成的组；并且Z选自由氢、羧基基团的氧、烷基基团、芳基基团和烷氧基基团组成的组。

5. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体选自由以下组成的组：甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、异亚丙基甘油(甲基)丙烯酸酯及它们的组合。

6. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体是甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述乙烯基共聚单体选自脂肪族环(甲基)丙烯酸酯。

8. 根据权利要求7所述的组合物，其中所述脂肪族环(甲基)丙烯酸酯以至少50重量%的量存在。

9. 根据权利要求7所述的组合物，其中所述乙烯基共聚单体为甲基丙烯酸环己酯。

10. 根据权利要求5所述的组合物，其中所述乙烯基共聚单体为甲基丙烯酸环己酯。

11. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体以约1重量%至约50重量%的量存在，并且所述乙烯基共聚单体以至多约85重量%的量存在。

12. 根据权利要求1所述的组合物，所述组合物还包含多官能乙烯基单体和选自由以下组成的组的附加乙烯基单体：氟化乙烯基单体、包含含氮基团的乙烯基单体及它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述颗粒具有在约20nm至约500nm范围内的D₅₀

粒度。

14. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述组合物是干粉形式。

15. 一种调色剂组合物，所述调色剂组合物包含：

调色剂颗粒；

着色剂；

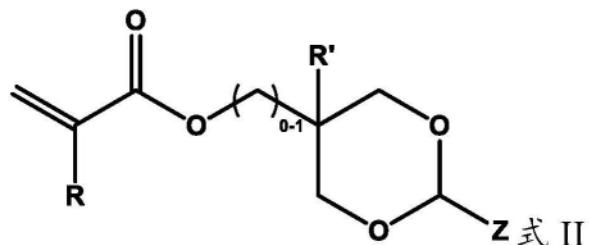
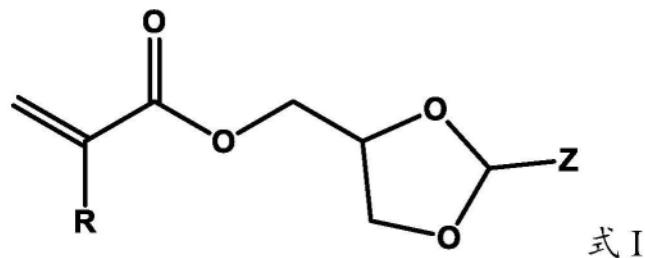
多个有机添加剂颗粒，所述颗粒包含反应物的聚合产物，所述反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体、乙烯基共聚单体、多官能乙烯基单体和选自由以下组成的组的附加乙烯基单体：氟化乙烯基单体、包含含氮基团的乙烯基单体及它们的组合，其中所述二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者；和

任选地，蜡。

16. 根据权利要求15所述的调色剂组合物，其中包含所述二噁烷部分的所述醇或包含所述二氧戊环部分的所述醇是三醇的缩醛、三醇的缩酮或三醇的碳酸酯。

17. 根据权利要求16所述的调色剂组合物，其中所述三醇是甘油或三羟甲基丙烷。

18. 根据权利要求15所述的调色剂组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体具有式I或式II，



其中R选自由氢和甲基组成的组；R'选自由氢和乙基组成的组；并且Z选自由氢、羧基基团的氧、烷基基团、芳基基团和烷氧基基团组成的组。

19. 根据权利要求15所述的调色剂组合物，其中所述二噁烷/二氧戊环单体选自由以下组成的组：甲缩醛(甲基)丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、异亚丙基甘油(甲基)丙烯酸酯及它们的组合。

20. 一种增材制造组合物，所述增材制造组合物包含聚合材料、金属材料或它们的组合；和多个有机添加剂颗粒，所述颗粒包含反应物的聚合产物，所述反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体和乙烯基共聚单体，其中所述二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者。

有机添加剂和含有有机添加剂的组合物

背景技术

[0001] 常常在调色剂组合物和增材制造组合物中包含添加剂以便调节它们的特性。二氧化硅以及其它无机添加剂用作改善流动、摩擦起电特性和在高温度下的调色剂粘连的添加剂。也已经出于此类目的开发了一些聚合物添加剂。然而，此类添加剂的特性已经某种程度受限于用于形成聚合物添加剂的单体的性质。

发明内容

[0002] 提供了有机添加剂，这些有机添加剂可以用于各种组合物，包括调色剂组合物和增材制造组合物中。有机添加剂是使用二噁烷/二氧戊环单体形成的聚合材料。这些单体中存在的二噁烷/二氧戊环部分赋予包括有机添加剂的组合物有用的特性。例如，与现有聚合物添加剂相比，有机添加剂的实施方案提供了具有显著改善的粘连性能的调色剂组合物，甚至不会对其它特性，诸如起电、内聚力和对湿度的敏感性产生负面影响。另外，与现有的聚合物添加剂相比，有机添加剂的实施方案表现出显著改善的热稳定性。

[0003] 提供了在实施方案中包含多个有机添加剂颗粒的组合物，该颗粒包含反应物的聚合产物，该反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体和乙烯基共聚单体，其中该二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者。

[0004] 还提供了调色剂组合物，这些调色剂组合物在实施方案中包含：调色剂颗粒；着色剂；多个有机添加剂颗粒，该颗粒包含反应物的聚合产物，该反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体、乙烯基共聚单体、多官能乙烯基单体和选自由以下组成的组的附加乙烯基单体：氟化乙烯基单体、包含含氮基团的乙烯基单体及它们的组合，其中该二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者；和任选地，蜡。

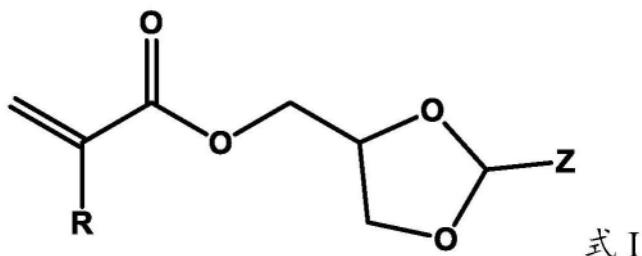
[0005] 还提供了增材制造组合物，这些增材制造组合物在实施方案中包含聚合材料、金属材料或它们的组合；和多个有机添加剂颗粒，该颗粒包含反应物的聚合产物，该反应物包含：二噁烷/二氧戊环单体和乙烯基共聚单体，其中该二噁烷/二氧戊环单体是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯、(甲基)丙烯酸与包含二氧戊环部分的醇的酯、或两者。

[0006] 在审阅了以下具体实施方式和所附权利要求之后，本公开的其他主要特征和优点对于本领域技术人员将变得显而易见。

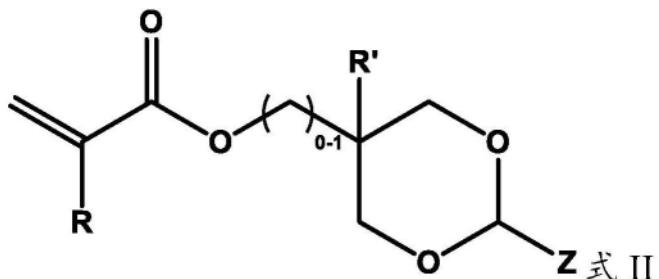
具体实施方式

[0007] 提供了有机添加剂，其除了无机添加剂（诸如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝）以及其它类型的聚合物添加剂之外还可以用于各种组合物中或者作为该无机添加剂的替代。有机添加剂为小颗粒形式的聚合材料。有机添加剂通过聚合各种单体而形成。使用至少一种类型的单体来形成有机添加剂的聚合材料，该聚合材料是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇或包含二氧戊环部分的醇的酯。（如在例如“(甲基)丙烯酸”中使用“(甲基)”是指

丙烯酸和甲基丙烯酸两者。)在本公开中,这种类型的单体可称为“二噁烷/二氧化环单体”。该短语二噁烷/二氧化环单体涵盖是(甲基)丙烯酸与包含二噁烷部分的醇的酯的单体,是(甲基)丙烯酸与包含二氧化环部分的醇的 酯的单体和两种此类单体。二噁烷部分可以是1,3-二噁烷部分,并且二氧化环部分可以是1,3-二氧化环部分。包含二噁烷/二氧化环部分的醇可以是三 醇的缩醛、三醇的缩酮或三醇的碳酸酯。例示性三醇包括甘油和三羟甲基 丙烷。三醇可以是未取代的或经取代的。“经取代的”意指连接一个或多 个碳或一个或多个氢的一个或多个键被连接非氢原子和非碳原子的键置 换。二噁烷/二氧化环单体可具有如下所示的式I(二噁烷)或II(二氧化 环),其中R选自氢和甲基;R'选自氢和乙基;并且Z选自氢、羰基基团的 氧、烷基基团、芳基基团和烷氧基基团。在树脂颗粒中可以使用任 一种类 型或两种类型的单体。



[0008]



[0009] 羰基基团是指C=O基团,即Z是经由双键与碳共价结合的0,从而在 5元环或6元环的两个氧之间形成羰基基团。烷基基团可以是直链或支链 的。烷基基团可以具有1至20个碳。这包括具有1至18个碳和1至10个 碳,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳。烷基基团可以是经取代 的或未取代的。芳基基团可以是具有一个芳环的单环,例如苯,或是具有 一个或多个稠环的多环。芳基基团可以如上文关于烷基基团所描述的那样 是未取代的或经取代的,但是经取代的芳基基团还涵盖其中连接一个或多 个氢的键被连接如上文所描述的未 取代的或经取代的烷基基团的键置换的 芳基基团。烷氧基基团是指-0-烷基基团。

[0010] 例示性二噁烷/二氧化环单体包括甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯、三羟甲 基丙烷甲 缩醛(甲基)丙烯酸酯和异亚丙基甘油(甲基)丙烯酸酯。可以使用不 同类型的二噁烷/二氧化 环单体的单一类型的组合。然而,在实施方案中,二噁烷/二氧化环单体是甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯。在本公开中,名称 “甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯”(以及本段描述的其它 二噁烷/二氧化环单 体的名称)是指二噁烷异构体、二氧化环异构体或两者。即,这些名称涵 盖了所有可能性。

[0011] 乙烯基共聚单体也用于形成有机添加剂的聚合材料。乙烯基共聚单体 是具有相 对高的C/O比率的乙烯基共聚单体。C/O比率可以是3至8、4至 7或5至6。乙烯基共聚单体可以是脂肪族环(甲基)丙烯酸酯。例示性的脂 肪族环(甲基)丙烯酸酯包括以下:甲基丙烯酸

环己酯、丙烯酸环丙酯、丙烯 酸环丁酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环丙酯、甲基丙烯 酸环丁酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯甲酯和甲基丙烯酸苯酯。可以使用单一类型的这些乙烯基单 体或不同类型的这些乙烯基单体的组合。环(甲基)丙烯酸酯的脂肪族基团可 具有3个或更多个碳、4个或更多个碳、5个或更多个碳或3至8个碳。

[0012] 可以使用多官能乙烯基单体,即包含多于一个乙烯基可聚合基团(例 如,2个、3个、4个),以形成有机添加剂的聚合材料,但在一些实施方案中,不需要多官能乙烯基单体。多官能乙烯基单体在有机添加剂内实现 交联。可以使用包含两个或更多个乙烯基基团的多官能乙烯基单体。例示 性的多官能乙烯基单体包括以下:二乙二醇二丙烯酸酯、三乙 二醇二丙烯 酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸 酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸 酯、2,2'-双(4-(丙烯酰氧基/二乙氧基)苯基)丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸 酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸 酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基 丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二 醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二 醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸 酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'-双(4-(甲基丙烯酰氧基/二乙氧基)苯基)丙烷、2,2'-双(4-(甲基丙烯酰氧基/聚乙氧基)苯 基)丙烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基萘 和二乙烯基醚。其它例示性的多官能乙烯基单体 包括以下:双酚A乙氧基二丙烯酸酯、双酚 A乙氧基二甲基丙烯酸酯、双 酚A二甲基丙烯酸酯、双酚A乙氧基二丙烯酸酯、2-(三氟甲基)丙烯酸甲 酯、10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-苯撑二 甲基丙烯酸酯、均苯四甲酸二水合物二甲基丙烯酸酯、均苯四甲酸二酐甘 油二甲基丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二氨酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、甘油1,3-二甘 油二丙烯酸酯、甘油二甲基 丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇 三丙烯酸 酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷 乙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯、1,4环己烷 二甲醇二乙烯基醚、1,4-双(4-乙烯基苯氧基)丁烷和二乙烯基砜。可以使用 单一类型的多官能乙烯基单体或不同类型的多官能乙烯基单体的组合。

[0013] 附加乙烯基单体可用于形成有机添加剂的聚合材料。然而,与多官能 乙烯基单体相比,这种附加乙烯基单体可以是具有单一可聚合乙烯基基团 的单官能的。附加乙烯基单体可以选自丙烯酸单体,诸如丙烯酸酯、丙烯 酰胺和甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈、双酚 丙烯酸类、氟化丙烯酸类和 甲基丙烯酸酯;通过除乙烯基以外的可聚合基团官能化的苯乙 烯和苯乙 烯 单体;以及乙烯基酯和乙烯基醚。

[0014] 具体的例示性附加乙烯基单体包括以下:2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺 酸、2-丙 烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3- (丙烯酰胺基) 苯硼酸、(3-丙烯酰胺 基丙基) 三甲基氯化 铵、3-0-丙烯酰-1,2:5,6-双-0-异亚丙基-D-呋喃葡萄糖、N-丙烯酰-L-缬氨酸、烷基丙烯 酰胺、2-氨基乙基甲基丙烯酰胺盐酸盐、N- (3-氨基丙基) 甲基丙烯酰胺盐酸盐、N,N-二乙 基丙烯酰胺、N,N-二乙基 甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-[3- (二甲氨基) 丙基]甲 基丙烯酰 胺、N,N'-六亚甲基双(甲基丙烯酰胺)、N-羟乙基丙烯酰胺、N- (羟甲基) 丙 烯酰

胺、(4-羟基苯基)甲基丙烯酰胺、2-羟丙基甲基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(3-甲氧基丙基)丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-(三苯基甲基)甲基丙烯酰胺、N-[三(羟甲基)甲基]丙烯酰胺、4-乙酰氨基苯乙基丙烯酸酯、6-乙酰硫代己基甲基丙烯酸酯、丙烯酸酐、丙烯氧化乙基硫代氨基甲酰罗丹明B、丙烯酰氯、4-丙烯酰吗啉、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙酯、丙烯酸苄酯、2-丙基丙烯酸苄酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-[(丁胺基)羧基]氧乙酯、2-溴丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-羧乙酯、丙烯酸2-氯乙酯、丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、丙烯酸二(乙二醇)乙酯、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯、丙烯酸3-(二甲氨基)丙酯、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯酰氯、丙烯酸2-(溴甲基)乙酯、顺式-(β -氰基)丙烯酸乙酯、乙二醇二环戊烯基醚丙烯酸酯、乙二醇甲醚丙烯酸酯、乙二醇苯醚丙烯酸酯、丙烯酸2-乙基乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基乙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸异丁酯、(2-异丁基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-基)丙烯酸甲酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙酰氨基甲酯、丙烯酸甲酯、 α -溴丙烯酸甲酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸2-(氯甲基)甲酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五氟苯酯、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯、聚(丙二醇)丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、3-碘基丙烯酸丙酯、丙烯酸四氢糠酯、2-四氢吡喃丙烯酸酯、丙烯酸3,5,5-三甲基己酯、丙烯酸10-十一烷基酯、丙烯酸4-乙酰氨基苯乙酯、甲基丙烯酸6-乙酰硫代己酯、丙烯酸酐、丙烯酰氧乙基硫代氨基甲酰罗丹明B、4-丙烯酰吗啉97%、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、2-(4-苯甲酰-3-羟基苯氧基)丙烯酸乙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯2-丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-[(丁胺基)羧基]氧基乙酯、丙烯酸叔丁酯2-溴丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-羧乙酯、丙烯酸2-氯乙酯、丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、丙烯酸二(乙二醇)乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸3-(二甲氨基)丙酯、丙烯酸乙酯、2-乙基丙烯酰氯、2-溴甲基丙烯酸乙酯、顺式(β -氰基)丙烯酸乙酯、乙二醇二环戊烯、乙二醇甲醚丙烯酸酯、乙二醇苯醚丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟基乙酯96%、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异丁酯、(2-异丁基-2-甲基-1,3-二氧环烷-4-基)丙烯酸甲酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、2-乙酰氨基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、 α -溴丙烯酸甲酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、2-(氯甲基)丙烯酸甲酯、3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸五溴苯酯、丙烯酸3-碘基丙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸2-四氢吡喃酯、丙烯酸3,5,5-三甲基己酯、丙烯酸10十一酯、丙烯酸、丙烯腈、2-(2-溴异丁氧基)乙基甲基丙烯酸苯酯、2-(叔丁胺基)甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羟丙基酯、甲基丙烯酸3,3'-二乙氧基丙酯、甲基丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸二甘醇丁醚、甲基丙烯酸二乙二醇甲醚、2-(二异丙胺基)甲基丙烯酸乙酯、2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯、2-乙氧基甲基丙烯酸乙酯、乙二醇二环戊烯基醚甲基丙烯酸乙酯、乙二醇甲醚甲基丙烯酸乙酯、乙二醇苯醚甲基丙烯酸乙酯、2-乙基己基甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸糠醛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸葡萄糖基乙酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-{3-[2,4,6,8-四甲基-4,6,8-三(丙基缩水甘油

醚) -2-环四硅氧烷基]丙氧基}丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁 酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸N-羟基丁二酰亚胺酯、4-甲基丙烯酸 氧基乙基苯三酸酐、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2- (甲硫基)乙酯、甲基丙 烯酸单-2,2-N-吗啉乙酯、甲基丙烯酸1-萘基酯、甲基丙烯酸五溴苯基酯、磷酸2-甲基丙烯酸羟乙酯、聚(乙二醇)苯醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)2,4,6- 三(1-苯乙基)苯基醚甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲基丙烯酸酯、2-[2-(3-丙 二醇-1-烯-2-基苯基)丙烷-2-基甲酰氧基]甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙 酯、甲基丙 烯酸1-芘甲酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸3-磺丙酯、甲 基丙烯酸天宝酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸三乙二醇甲醚酯、甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、甲基丙烯酸 乙烯酯、甲基丙烯酸3- (丙烯酰 氧基)-2-羟丙基酯。

[0015] 其它具体的例示性附加乙烯基单体包括以下:4-乙酰氧基苯乙烯、4-苯 甲酰苯乙 烯、4-苄氧基-3-甲氧基苯乙 烯、2-溴苯乙 烯、3-溴苯乙 烯、4-溴苯 乙 烯、 α -溴苯乙 烯、4-叔丁氧基苯乙 烯、4-叔丁基苯乙 烯、2-氯苯乙 烯、3- 氯苯乙 烯、4-氯苯乙 烯、2,6-二氯苯乙 烯、3,4-二甲氧基苯乙 烯、2,4-二甲基 苯乙 烯、2,5-二甲基苯乙 烯、N,N-二甲基乙 烯基苄胺、4-(二苯基膦基)苯 乙 烯、4-乙氧基苯乙 烯、4-[N-(甲氨基乙基)氨基甲基]苯乙 烯、3-甲基苯乙 烯、4-甲基苯乙 烯、 α -甲基苯乙 烯、3-硝基苯乙 烯、2,4,6-三甲基苯乙 烯。

[0016] 其它具体的例示性附加乙烯基单体包括以下:4-乙烯基苯甲酸钠、3-乙 烯基苯胺、4-乙烯基苯胺、9-乙烯基苯并二苯、4-乙烯基苯并环丁烯、3-乙 烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、乙烯基苄基氯、4-乙烯基苄基氯、4-乙烯基 芈基(三苯基)氯化膦、4-乙烯基联苯、2-乙烯基萘、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙 烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、氯甲酸乙烯酯、肉桂酸 乙烯酯、癸酸乙烯 酯、新癸酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸 乙烯酯、戊酸乙烯酯、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇乙 烯基醚、丁基 乙 烯基醚、叔丁基乙 烯基醚、2-氯乙基乙 烯基醚、1,4-环己烷二甲醇乙 烯基 醚、环己基乙 烯基醚、二(乙二醇)二乙 烯基醚、二(乙二醇)乙 烯基醚、原甲 酸乙 烯二乙 酯、十二烷基乙 烯基醚、乙二醇乙 烯基醚、2-乙基己基乙 烯基 醚、乙基乙 烯基醚、异丁基乙 烯基醚、苯基乙 烯基醚、丙基乙 烯基醚、N- 乙基-2-乙 烯基咔唑、乙基乙 烯基硫化物、N-甲基-N-乙 烯基乙酰胺、9-乙 烯 基蒽、9-乙 烯基咔唑、N-乙 烯基甲酰胺、2-乙 烯基萘、乙 烯基膦酸、N-乙 烯 基邻苯二甲酰亚胺、2-乙 烯基吡啶、4-乙 烯基吡啶、1-乙 烯基-2-吡咯烷酮、乙 烯基磺酸。

[0017] 氟化乙烯基单体也可以用作附加乙烯基单体,包括以下:丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯、丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十烷基氟十二烷基酯、甲基 丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸 酯、丙烯酸2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁 酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊 酯、甲基 丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯、丙烯酸五氟苯酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙 酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟十二酯、甲 基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯、甲 基丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2- (三氟甲基)甲酯、甲基丙烯酸2-[3- (2H-苯并三唑-2-基) -4-羟苯基]乙 酯、甲基丙烯酸五氟苯酯、甲基丙烯酸2-[(1',1',1'-三氟-2'- (三氟甲基) -2'-羟 基)丙基]-3-降冰片酯、2,6-二氟苯乙 烯、2-氟苯乙 烯、3-氟苯乙 烯、4-氟苯 乙 烯、五氟苯基4-乙 烯基苯甲酸酯、2,3,4,5,6-五氟苯乙

烯、2-(三氟甲基)苯乙烯、3-(三氟甲基)苯乙烯、4-(三氟甲基)苯乙烯、三氟乙酸乙烯酯。

[0018] 附加乙烯基单体可以包含含氮基团,包括上文已经公开的此类单体。例如,包含含氮基团的附加乙烯基单体可以是甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二丙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二异丙基氨基乙酯或甲基丙烯酸二丁基氨基乙酯。

[0019] 附加乙烯基单体如果用于形成有机添加剂的聚合材料,则可以是单一类型或不同类型的组合。

[0020] 二噁烷/二氧戊环单体、乙烯基共聚单体、多官能乙烯基单体(如果存在的话)、附加乙烯基单体(如果存在的话)的类型和它们的组合的选择至少部分地取决于有机添加剂的期望特性。对单体的相对量的选择(下文有描述)也取决于有机添加剂的期望特性。有利的是,有机添加剂与无机添加剂相比,提供更大程度的化学多样性,并且因此提供更宽范围的特性。另外,与现有的聚合物添加剂相比,二噁烷/二氧戊环部分提供有利的特性。

[0021] 在实施方案中,在形成树脂颗粒时可以排除某些单体。排除的单体可以包括以下中的一种或多种:乙烯基-咪唑鎓单体、氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯单体和甲硅烷基酯单体,诸如(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯。

[0022] 通常,种子乳液聚合用于从选定单体形成有机添加剂。该技术牵涉使用包含选定单体、溶剂、引发剂(包含在该乳液中或在不同步骤中单独添加的)和任选地表面活性剂的乳液。将一定量的乳液(例如,乳液总量的0.5%至10%)暴露于诱导单体之间聚合反应的条件,以形成由聚合材料组成的种子颗粒,有机添加剂由该聚合材料组成。然后在条件下提供附加量的乳液(例如,剩余量)以进一步诱导聚合反应并且使种子颗粒增长到期望的大小。乳液聚合可以在任何合适的反应器中并且使用任何合适的条件进行。例示性条件在下面的实施例中有描述。然而,涵盖这些条件的变化,例如不同的混合速度、反应时间、反应温度等,以便调节所得有机添加剂的特性。

[0023] 乳液聚合提供有机添加剂胶乳,即,有机添加剂作为分散在溶剂中的颗粒。可以例如使用进一步的加工步骤,以从溶剂中回收有机添加剂颗粒。这些加工步骤包括例如过滤、干燥、离心、喷雾干燥、冷冻干燥等。然后可以将回收的有机添加剂颗粒添加到任何期望的组合物中,例如调色剂组合物、增材制造组合物等,如下文进一步描述的。

[0024] 回收的有机添加剂颗粒可以描述为干粉。此类组合物可以描述为不含(即,不包含)除了由本发明的有机添加剂颗粒本身提供的以外的树脂/聚合物。这包括不含聚氨酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(除有机添加剂颗粒本身以外)、聚酯、硅烷基酯共聚物、(甲基)丙烯酸硅烷基酯聚合物或它们的组合。

[0025] 由于构成有机添加剂颗粒的树脂/聚合物已经聚合,因此组合物本身通常不可固化并且因而不含(即,不包含)引发剂。这不排除存在少量未反应的引发剂或可以掺入聚合物链中的已反应的引发剂。类似地,有机添加剂组合物可以描述为不含(即,不包含)单体。

[0026] 在实施方案中,有机添加剂组合物也可以描述为不含(即,不包含)杀真菌剂/杀生物剂,诸如美托咪定(medetomidine)。

[0027] 水通常用作乳液中的溶剂,但可包括其它溶剂,诸如丙酮、乙酸乙酯、甲醇及它们的组合。

[0028] 在乳液聚合过程中使用引发剂以促进聚合反应。它可以单体的总重量的例如0.1

重量%至8重量%或0.2重量%至5重量%的量存在于乳液中(或者添加到乳液中)。可以使用单一类型的引发剂或不同类型的引发剂的组合。

[0029] 合适的引发剂包括水溶性引发剂,诸如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾。其他水溶性引发剂包括偶氮脒(azoamidine)化合物,例如2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-羟基苯基)-2-甲基-丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氨基-苯基)-2-甲基丙脒]四盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-2-丙烯基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基-乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂卓-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐和2,2'-偶氮{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐。可以使用氧化还原引发剂。

[0030] 表面活性剂通常用于乳液中,但在实施方案中,不需要表面活性剂。可以使用阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂。它们可以单体的总重量的例如0.01重量%至15重量%或0.1重量%至10重量%的量存在于乳液中。可以使用单一类型的表面活性剂或不同类型的表面活性剂的组合。

[0031] 阴离子表面活性剂包括硫酸盐和磺酸盐,诸如十二烷基硫酸钠(SDS),也称为月桂基硫酸钠(SLS)、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;酸诸如可购自Aldrich的松香酸、从日本第一工业株式会社(Daiichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd)获得的NEOGENTM、NEOGEN SCTM。其它合适的阴离子表面活性剂包括DOWFAXTM2A1、来自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的烷基二苯基氧化物二磺酸盐和/或来自Tayca公司(日本)(Tayca Corporation (Japan))的TAYCA POWER BN2060,其是支链十二烷基苯磺酸钠。

[0032] 阳离子表面活性剂包括铵,诸如烷基苄基二甲基氯化铵、二烷基苯烷基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、烷基苄基甲基氯化铵、烷基苄基二甲基溴化铵、苯扎氯铵和C₁₂、C₁₅、C₁₇三甲基溴化铵。其它阳离子表面活性剂包括鲸蜡基溴化吡啶鎓、季铵化聚氧乙基烷基胺的卤化物盐、十二烷基苄基三乙基氯化铵、购自Alkaril Chemical Company的MIRAPOL和ALKAQUAT以及购自Kao Chemicals的SANISOL(苯扎氯铵)。合适的阳离子表面活性剂包括购自Kao Corp.的SANISOL B-50,其主要是苄基二甲基烷基氯化铵。

[0033] 非离子表面活性剂包括醇、酸和醚。例如,可使用聚乙烯醇、聚丙烯酸、纤维素甲醚(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、聚氧乙烯脱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和二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇。可使用可从Rhone-Poulenc商购获得的表面活性剂,诸如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。

[0034] 通过上述乳液聚合技术形成的有机添加剂可以通过它们的组成来表征。如上所述,有机添加剂的聚合材料是单体的各种组合之间的聚合反应的结果,以形成聚合产物。

为了清楚起见,可以通过参考聚合的单体来鉴定聚合材料/有机添加剂的组成,从而识别出那些单体的化学形式通常由于聚合反应而改变。聚合产物,并且因此,有机添加剂,可以包括存在于上述乳液中的其它组分。例如,引发剂(或其一部分,例如硫酸根基团)可以在聚合物链开始时掺入。表面活性剂可以与聚合物链缠结并且嵌入有机添加剂颗粒内,例如由于强非共价结合。

[0035] 在实施方案中,有机添加剂包含以下反应物的聚合产物(或由以下反应物的聚合产物组成),该反应物包含二噁烷/二氧戊环单体、乙烯基共聚单体(例如,脂肪族环(甲基)丙烯酸酯单体)和任选地多官能乙烯基单体、附加乙烯基单体和引发剂中的一种或多种。可以使用本文所述的二噁烷/二氧戊环单体、乙烯基共聚单体、多官能乙烯基单体、附加乙烯基单体和引发剂中的任一种。

[0036] 使用特定的例示性组合物,有机添加剂颗粒的组成也可以鉴定为交联的聚[(甘油甲缩醛(甲基)丙烯酸酯)-ran-(甲基丙烯酸环己基甲酯)-ran-(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)]。在本说明书中,由聚合反应产生的不同化学部分通过参考其括号中的相应单体来鉴定,并且“ran”是指将不同单体随机掺入共聚物中。本说明书的用途涵盖在每种共聚物的开始和末端存在引发剂(或其部分)以及经由多官能单体进行交联。

[0037] 在其中某些单体被排除在形成有机添加剂颗粒之外的实施方案中,由此断定此类单体不参与聚合反应形成有机添加剂颗粒的聚合物基质。因此,在这些实施方案中,有机添加剂颗粒的组成可以描述为不含(即,不包含)乙烯基-咪唑鎓单体、含氨基甲酸乙酯的单体(即,包含氨基甲酸乙酯基团的单体)和甲硅烷基酯单体(诸如(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯)中的一种或多种。

[0038] 在以上段落参考的实施方案中的任一个中,二噁烷/二氧戊环单体可以单体总重量的1重量%至50重量%的量存在。这包括例如5重量%至40重量%以及10重量%至30重量%。如果使用多于一种类型的二噁烷/二氧戊环单体,则这些值是指二噁烷/二氧戊环单体的总量。其它单体(例如,乙烯基共聚单体、多官能乙烯基单体和/或附加乙烯基单体)可以单体总重量的50重量%至99重量%的量存在。在这些实施方案中的任一个中,乙烯基共聚单体可以单体总重量的50重量%至99重量%的量存在。这包括例如60重量%至90重量%以及70重量%至90重量%。如果使用多于一种类型的乙烯基共聚单体,则这些值是指乙烯基共聚单体的总量。在这些实施方案中的任一个中,多官能乙烯基单体,如果存在的话,则可以是单体总重量的至多40重量%的量。这包括例如8重量%至40重量%以及10重量%至30重量%。如果使用多于一种类型的多官能乙烯基单体,则这些值是指多官能乙烯基单体的总量。在这些实施方案中的任一个中,附加乙烯基单体,如果存在的话,则可以是单体总重量的至多35重量%的量。这包括例如至多20重量%以及0.5重量%至10重量%。如果使用多于一种类型的附加乙烯基单体,则这些值是指附加乙烯基单体的总量。如上所述,还可以存在一定量的引发剂和任选地表面活性剂。

[0039] 在以上段落中提及的实施方案中的任一个中,可以使用以下变型中的一个或多个。甘油甲缩醛甲基丙烯酸酯可以用作二噁烷/二氧戊环单体(或二噁烷/二氧戊环单体之一)。甲基丙烯酸环己酯可以用作乙烯基共聚单体(或乙烯基共聚单体之一)。二乙烯基苯可以被用作多官能乙烯基单体(或多官能乙烯基单体中的一种)。包含含氮基团的单体可以用作附加乙烯基单体(或附加乙烯基单体之一),可以单体总重量的0.1重量%至1.5重

量%的量存在。包含含氮基团的单体可以是甲基丙烯酸二甲基氨基乙 酯。

[0040] 有机添加剂的特征可以在于它们的大小和形态。如上所述,它们在形 式上为粒状。它们的形状通常为球形,但这不意指完美的球形,因为一些 颗粒可能具有椭圆形、卵形或不规则形状。有机添加剂颗粒的大小可以被 报告为D₅₀粒度,其是指50%的样品(基于体积)由直径小于该直径值的颗 粒构成的直径。在实施方案中,有机添加剂具有20nm至 500nm、25nm至 200nm、40nm至150nm或40nm至100nm范围内的D₅₀粒度。D₅₀粒度可以 使用 Nanotrac 252仪器测量。该仪器使用激光散射技术,在该技术中,测量 由运动(布朗运动)中的每个颗粒产生的多普勒偏移光。由这些偏移产生 的信号与颗粒的尺寸成比例。将信号用数学方法转换成粒度和粒度分布。可以使用外部探针或通过将探针插入固定的样品室中来进行分析。对于光 散射技术,可使用以商品名NIST用于纳米轨迹粒度分析仪的可追踪参考材 料(得自麦奇克公司(Microtrac))的直径在15mm至150mm范围内的 NIST聚苯乙烯 纳米球对照样品。

[0041] 有机添加剂可以通过它们的热稳定性来表征。热稳定性可以通过有机 添加剂的降解起始温度来量化。该起始温度可以使用如下面实施例中描述 的热重分析仪测量。在实 施方案中,起始温度为至少290°C、至少295°C、至少300°C或在290°C至360°C的范围内。

[0042] 如上所述,有机添加剂可以用于各种组合物中,例如通常包括无机添 加剂(诸如 二氧化硅、二氧化钛或氧化铝)的组合物。例示性的此类组合 物包括调色剂和增材制造组合物,其各自在下面有进一步描述。可以使用 各种技术将有机添加剂包含在此类组合物中,这些技术包括将有机添加剂 (或有机添加剂胶乳)与期望组合物混合、掺合、喷涂、浸渍到期望组合 物上/中。在实施方案中,有机添加剂吸附到期望组合物的颗粒的表面上, 包括在表面上形成涂层、层或膜。所用的有机添加剂的量通常取决于组合 物的期望特性。然 而,在实施方案中,有机添加剂以期望组合物的总重量 的0.1重量%至10重量%的量使用。这包括例如0.1重量%至5重量%以及 0.1重量%至2重量%。

[0043] 调色剂

[0044] 有机添加剂可以用于包含调色剂颗粒的调色剂组合物(调色剂) 中。在此类调色 剂组合物中,有机添加剂颗粒可以吸附到调色剂颗粒的外表面上。调色剂颗粒由树脂形 成,树脂的类型不受特别限制。下面描述了例示 性树脂,包括聚酯树脂和苯乙烯-丙烯酸酯 树脂。可以使用单一类型的树脂 或不同类型的树脂的组合。

[0045] 结晶树脂

[0046] 该树脂可以是通过在任选催化剂的存在下使二醇与二酸(或二酯)反 应而形成的 结晶聚酯树脂。对于形成结晶聚酯,合适的有机二醇包括具有 约2个至约36个碳原子的脂 族二醇,诸如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁 二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二 醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、 它们的组合等, 包括它们的结构异构体。该脂族二醇可以例如以树脂的约40摩尔%至约60 摩尔%、树脂的约42摩尔%至约55摩尔%、或树脂的约45摩尔%至约53摩 尔%的量选择, 并且第二二醇可以树脂的约0摩尔%至约10摩尔%或树脂的 约1摩尔%至约4摩尔%的量 选择。

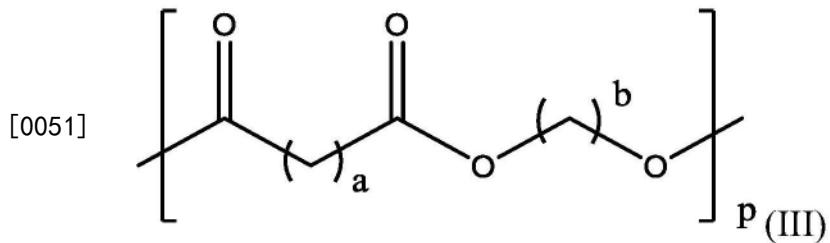
[0047] 被选择用于制备结晶树脂的有机二酸或二酯(包括乙烯基二酸或乙烯 基二酯)的 例示包括草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、延胡索酸、延胡索酸二甲

酯、衣康酸二甲酯、顺式1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、延胡索酸二乙酯、马来酸二乙酯、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、环己烷二羧酸、丙二酸和中康酸、它们的二酯或酸酐。有机二酸可以例如树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约52摩尔%或树脂的约45摩尔%至约50摩尔%的量选择，并且第二二酸可以树脂的约0摩尔%至约10摩尔%的量选择。

[0048] 可用于形成结晶(以及无定形)聚酯的缩聚催化剂包括钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡诸如二丁基氧化锡、四烷基锡诸如二月桂酸二丁基锡、以及二烷基氧化锡氢氧化物诸如丁基氧化锡氢氧化物、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡，或它们的组合。基于用于生成聚酯树脂的起始二酸或二酯，此类催化剂可以例如约0.01摩尔%至约5摩尔%的量使用。

[0049] 结晶树脂的示例包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚乙烯、聚丁烯、聚异丁酸酯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯、它们的混合物等。具体的结晶树脂可以是基于聚酯的，诸如聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸丙二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、聚(己二酸戊二醇酯)、聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯)、聚(丁二酸乙二醇酯)、聚(丁二酸丙二醇酯)、聚(丁二酸丁二醇酯)、聚(丁二酸戊二醇酯)、聚(丁二酸己二醇酯)、聚(丁二酸辛二醇酯)、聚(癸二酸乙二醇酯)、聚(癸二酸丙二醇酯)、聚(癸二酸丁二醇酯)、聚(癸二酸戊二醇酯)、聚(癸二酸己二醇酯)、聚(癸二酸辛二醇酯)、聚(癸二酸癸二醇酯)、聚(癸酸癸二醇酯)、聚(癸酸乙二醇酯)、聚(十二烷酸乙二醇酯)、聚(癸二酸壬二醇酯)、聚(癸酸壬二醇酯)、共聚(延胡索酸乙二醇酯)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、共聚(延胡索酸乙二醇酯)-共聚(十二烷酸乙二醇酯)、共聚(2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇-癸酸酯)-共聚(癸酸壬二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯)、以及它们的混合物。聚酰胺的示例包括聚(乙二醇-己二酰二胺)、聚(丙二醇-己二酰二胺)、聚(丁二醇-己二酰二胺)、聚(戊二醇-己二酰二胺)、聚(己二醇-己二酰二胺)、聚(辛二醇-己二酰二胺)、聚(乙二醇-丁二酰亚胺)、聚(丙二醇-癸二酰二胺)、以及它们的混合物。聚酰亚胺的示例包括聚(乙二醇-己二酰亚胺)、聚(丙二醇-己二酰亚胺)、聚(丁二醇-己二酰亚胺)、聚(戊二醇-己二酰亚胺)、聚(己二醇-己二酰亚胺)、聚(辛二醇-己二酰亚胺)、聚(乙二醇-丁二酰亚胺)、聚(丙二醇-丁二酰亚胺)、聚(丁二醇-丁二酰亚胺)、以及它们的混合物。

[0050] 在实施方案中，结晶聚酯树脂具有下式(III)



[0052] 其中a和b中的每一者可以在1至12、2至12、或4至12的范围内，并且进一步地，其中p可以在10至100、20至80、或30至60的范围内。在实施方案中，结晶聚酯树脂为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯)，其可以通过十二烷二酸与1,6-己二醇的反应生成。

[0053] 如上所述，所公开的结晶聚酯树脂可以通过缩聚方法，通过在缩聚催化剂的存在下使合适的有机二醇与合适的有机二酸/二酯反应来制备。然而，在有机二醇的沸点为约

180°C至约230°C的一些情况下,可以利用化学 计量等摩尔比的有机二醇和有机二酸,并且可以利用过量的二醇(诸如约 0.2摩尔当量至1摩尔当量的乙二醇或丙二醇)并在缩聚过程期间通过蒸馏 去除。所用的催化剂的量可以变化,并且可以诸如结晶聚酯树脂的约0.01摩尔%至约1摩尔%或约0.1摩尔%至约0.75摩尔%的量选择。

[0054] 结晶树脂或结晶树脂的组合可例如按调色剂的重量计以约1重量%至约 85重量%、按调色剂的重量计约5重量%至约50重量%、或按调色剂的重 量计约10重量%至约35重量%的量存在。

[0055] 该结晶树脂可以具有各种熔点,例如约30°C至约120°C、约50°C至约 90°C、或约60°C至约80°C。该结晶树脂可以具有如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的例如约1,000至约50,000、约2,000至约25,000、或约5,000 至约20,000的数均分子量 (M_n), 以及如通过GPC确定的例如约2,000至 约100,000、约3,000至约80,000、或约10,000至约30,000的重均分子量 (M_w)。该结晶树脂的分子量分布 (M_w/M_n) 可以为例如约2至约6、约3 至约5、或约2至约4。

[0056] 无定形树脂

[0057] 该树脂可以是通过在任选催化剂的存在下使二醇与二酸或二酯反应而 形成的无定形聚酯树脂。二酸或二酯的示例包括用于制备无定形聚酯的乙 烯基二酸或乙烯基二酯, 包括二羧酸或二酯, 诸如对苯二甲酸、邻苯二甲 酸、间苯二甲酸、延胡索酸、偏苯三甲酸、延胡索酸二甲酯、衣康酸二甲 酯、顺式1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、延胡索酸二乙酯、马来酸二乙酯、马来 酸、琥珀酸、衣康酸、琥珀酸、琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸、十二烷基琥 珀酸酐、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷 二酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯 二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、延胡索酸二甲酯、马来酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己 二酸 二甲酯、十二烷基琥珀酸二甲酯、以及它们的组合。有机二酸或二酯可例 如以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约52摩尔% 或树脂的约45摩尔%至约50 摩尔%的量存在。

[0058] 可以用于生成无定形聚酯的二醇的示例包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二 醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、2,2-二甲基丙二 醇、2,2,3-三甲基己二醇、庚二醇、十二烷二醇、双(羟乙基)-双酚A、双(2- 羟丙基)-双酚A、1,4-环己烷二甲醇、1,3- 环己烷二甲醇、二甲苯二甲醇、环 己二醇、二乙二醇、双(2-羟乙基)氧化物、双丙二醇、二丁 烯、以及它们的 组合。所选的有机二醇的量可以变化,例如,有机二醇可以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约55摩尔%或树脂的约45摩尔% 至约53摩尔%的量存在。

[0059] 合适的无定形树脂的示例包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚 烯烃、聚 乙烯、聚丁烯、聚异丁酸酯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯等、以及它们的混合物。

[0060] 不饱和无定形聚酯树脂可用作树脂。此类树脂的示例包括美国专利号 6,063,827 中公开的那些,该专利的公开内容据此全文以引用方式并入。示 例性不饱和无定形聚酯树 脂包括但不限于聚(丙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(乙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(丁氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(共丙 氧基化双酚共乙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(1,2-丙二醇延胡索酸酯)、聚 (丙氧基化双酚共马来酸酯)、聚(乙氧基化双酚共马来酸酯)、聚(丁氧基化双 酚共马来酸酯)、聚(共丙氧基化双酚共乙氧基化双酚共马来酸酯)、聚

(1,2-丙二醇马来酸酯)、聚(丙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(乙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(丁氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(共丙氧基化双酚共乙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(1,2-丙二醇衣康酸酯)、以及它们的组合。

[0061] 合适的聚酯树脂可以是无定形聚酯,诸如聚(丙氧基化双酚A共延胡索酸酯)树脂。此类树脂及其制备方法的示例包括美国专利号6,063,827中公开的那些,该专利的公开内容据此全文以引用方式并入。

[0062] 合适的聚酯树脂包括无定形酸性聚酯树脂。无定形酸性聚酯树脂可基于丙氧基化双酚A、乙氧基化双酚A、对苯二甲酸、延胡索酸和十二烯基琥珀酸酐的任何组合,诸如聚(丙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-延胡索酸酯-十二烯基琥珀酸酯)。可使用的另一种无定形酸性聚酯树脂为聚(丙氧基化-乙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-十二烯基琥珀酸酯-偏苯三甲酸酐)。

[0063] 可用作树脂的直链丙氧基化双酚A延胡索酸酯树脂的示例可以商品名 SPAMII 得自 Resana S/A Industrias Quimicas, Sao Paulo Brazil。可使用并且可商购获得的其他丙氧基化双酚A延胡索酸酯树脂包括得自 Kao Corporation, Japan 的 GTUF 和 FPESL-2 以及得自 Reichhold, Research Triangle Park, N.C. 的 EM181635 等。

[0064] 无定形树脂或无定形树脂的组合可例如按调色剂的重量计以约5重量%至约95重量%、按调色剂的重量计约30重量%至约90重量%、或按调色剂的重量计约35重量%至约85重量%的量存在。

[0065] 无定形树脂可以具有约30°C至约80°C、约35°C至约70°C、或约40°C至约65°C的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可使用差示扫描量热法(DSC)测量。无定形树脂可以具有如通过GPC测量的例如约1,000至约50,000、约2,000至约25,000、或约1,000至约10,000的M_n,以及如通过GPC确定的例如约2,000至约100,000、约5,000至约90,000、约10,000至约90,000、约10,000至约30,000、或约70,000至约100,000的M_w。

[0066] 在调色剂中可以使用一种、两种或更多种树脂。在使用两种或更多种树脂的情况下,树脂可以具有诸如约1% (第一树脂)/99% (第二树脂) 至约99% (第一树脂)/1% (第二树脂)、约10% (第一树脂)/90% (第二树脂) 至约90% (第一树脂)/10% (第二树脂) 的任何合适比率(例如,重量比)。在树脂包含无定形树脂和结晶树脂的组合的情况下,树脂可具有例如约1% (结晶树脂)/99% (无定形树脂) 至约99% (结晶树脂)/1% (无定形树脂) 或约10% (结晶树脂)/90% (无定形树脂) 至约90% (结晶树脂)/10% (无定形树脂) 的重量比。在一些实施方案中,树脂的重量比为约80重量%至约60重量%的无定形树脂和约20重量%至约40重量%的结晶树脂。在此类实施方案中,无定形树脂可以是无定形树脂的组合,例如两种无定形树脂的组合。

[0067] 其它树脂

[0068] 调色剂颗粒不限于聚酯树脂。可以使用其它树脂,诸如由单体的各种组合形成的那些树脂,该单体诸如苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二烷基或三烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的季铵盐化物、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮和乙烯基-N-甲基氯化吡啶。甲基丙烯酸酯包括例如丙烯酸β-羧乙酯(β-CEA)和甲基丙烯酸2-羧乙酯。可以使用其它树脂,诸如美国专利号6,841,329和美国专利号7,413,842中所公开的那些,其各自特此通过引用整体并入。这些

参考文献还提供了用于形成此类树脂的例示性方法。

[0069] 例示性树脂包括以下：苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、苯乙烯甲基丙烯酸酯，并且更具体地，聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-β-丙烯酸羧乙酯)等以及它们的组合。聚合物可以是嵌段共聚物、无规共聚物或交替共聚物。本段落中使用的术语“烷基”可以含有约1至约12个碳原子、约1至约10个碳或约1至约6个碳。在本段落中描述的树脂中，可以根据需要使用各种相对量的每种单体。

[0070] 与以上关于聚酯树脂的描述类似，一种、两种或更多种树脂可用于形成调色剂颗粒。在使用两种或更多种树脂的实施方案中，树脂可以具有诸如约1% (第一树脂)/99% (第二树脂)至约99% (第一树脂)/1% (第二树脂)，在实施方案中约4% (第一树脂)/96% (第二树脂)至约96% (第一树脂)/4% (第二树脂)或约50% (第一树脂)/50% (第二树脂)的任何合适比率(例如，重量比)。

[0071] 着色剂

[0072] 调色剂中可以包括各种着色剂。术语“着色剂”是指例如颜料、染料、其混合物，诸如染料混合物、颜料混合物、染料和颜料的混合物等。着色剂可以例如以下量存在于调色剂中：按调色剂的重量计约0.1%至约35%、按调色剂的重量计约1%至约20%，或按调色剂的重量计约5%至约15%。

[0073] 着色剂包括炭黑，如REGAL 330[®] (Cabot)、碳黑5250和5750 (Columbian Chemicals)、Sunperse碳黑LHD 9303 (Sun Chemicals)；磁铁矿，诸如Mobay磁铁矿M08029TM、M08060TM；Columbian磁铁矿；MAPICO BLACKSTM和经表面处理的磁铁矿；Pfizer磁铁矿CB4799TM、CB5300TM、CB5600TM、MCX6369TM；Bayer磁铁矿，BAYFERROX 8600TM、8610TM；Northern Pigments磁铁矿，NP-604TM、NP-608TM；Magnox磁铁矿TMB-100TM或TMB-104TM；等。着色剂包括具有以下颜色的颜料：青色、品红色、黄色、红色、绿色、棕色、蓝色或它们的混

合。颜料通常用作水基 颜料分散体。

[0074] 一般而言,合适的着色剂包括Paliogen Violet 5100和5890(BASF)、Normandy Magenta RD-2400(Paul Uhlrich)、Permanent Violet VT2645 (Paul Uhlrich)、Heliogen Green L8730(BASF)、Argyle Green XP-111-S (Paul Uhlrich)、Brilliant Green Toner GR 0991(Paul Uhlrich)、Lithol Scarlet D3700(BASF)、Toluidine Red(Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA(Ugine Kuhlmann,Canada)、Lithol Rubine Toner (Paul Uhlrich)、Lithol Scarlet 4440(BASF)、NBD 3700(BASF)、Bon Red C (Dominion Color)、Royal Brilliant Red RD-8192(Paul Uhlrich)、Oracet Pink RF(Ciba Geigy)、Paliogen Red 3340和3871K(BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300(BASF)、Heliogen Blue D6840、D7080、K7090、K6910和L7020(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、Neopen Blue FF4012 (BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、Irgalite Blue BCA (Ciba Geigy)、Paliogen Blue 6470(BASF)、Sudan II、III和IV (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange(Aldrich)、Sudan Orane 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040(BASF)、Ortho Orange OR 2673(Paul Uhlrich)、Paliogen Yellow 152和1560(BASF)、Lithol Fast Yellow 0991 K(BASF)、Palitol Yellow 1840(BASF)、Novaperm Yellow FGL (Hoechst)、Permanerit Yellow YE 0305(Paul Uhlrich)、Lumogen Yellow D0790(BASF)、Sunperse Yellow YHD 6001(Sun Chemicals)、Suco- Gelb 1250(BASF), Suco-Yellow D1355(BASF)、Suco Fast Yellow D1165、D1355和D1351(BASF)、Hostaperm Pink ETM(Hoechst)、Fanil Pink D4830(BASF)、Cinquasia MagentaTM(DuPont)、Paliogen Black L9984(BASF)、Pigment Black K801(BASF)、Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer)、前述着色剂的组合等。

[0075] 其他合适的水基着色剂分散体包括可从Clariant商购获得的那些,例如 Hostafine Yellow GR、Hostafine Black T和Black TS、Hostafine Blue B2G、Hostafine Rubine F6B,以及品红色干燥颜料诸如Toner Magenta 6BVP2213 和Toner Magenta E02,该颜料可在使用之前分散于水和/或表面活性剂中。

[0076] 颜料的具体实例包括Sunperse BHD 6011X(Blue 15Type)、Sunperse BHD 9312X(颜料蓝15 74160)、Sunperse BHD 6000X(颜料蓝 15:3 74160)、Sunperse GHD 9600X和GHD 6004X(颜料绿7 74260)、Sunperse QHD 6040X(颜料红122 73915)、Sunperse RHD 9668X(颜料 红185 12516)、Sunperse RHD 9365X和9504X(颜料红57 15850:1, Sunperse YHD 6005X(颜料黄83 21108)、Flexiverse YFD 4249(颜料黄 17 21105)、Sunperse YHD 6020X和6045X(颜料黄74 11741)、Sunperse YHD 600X和9604X (颜料黄14 21095)、Flexiverse LFD 4343和 LFD 9736(颜料黑7 77226)、Aquatone、它们的组合等(作为来自Sun Chemicals的水基颜料分散体)、Heliogen Blue L6900TM、D6840TM、D7080TM、D7020TM、Pylam Oil BIueTM、Pylam Oil YellowTM、Pigment Blue 1TM (可从Paul Uhlrich&Company, Inc.获得)、Pigment Violet 1TM、Pigment Red 48TM、Lemon Chrome Yellow DCC 1026TM、E.D.Toluidine RedTM和Bon Red CTM (可从Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario获得)、Novaperm Yellow FGLTM等。品红的示例为在颜色索引中标识为CI 60710的2,9-二甲基 取代的喹吖啶酮和蒽醌染料CI Dispersed Red 15、在颜色索引中标识为CI 26050的重氮染料CI Solvent Red 19等。青色的例示性示例包括四(十八烷基 磺酰氨基)酞菁铜、在颜色索引中列为CI 74160的x-铜酞菁颜料CI

Pigment Blue, Pigment Blue 15:3和在颜色索引中标识为CI 69810的Anthrathrene蓝 Special Blue X-2137等。黄的例示性示例包括联苯胺黄3,3'-二氯联苯胺乙酰乙酰替苯胺、在颜色指数中标识为CI 12700的单偶氮颜料CI Solvent Yellow 16、在颜色指数中标识为Foron Yellow SE/GLN的硝基苯基胺磺酰胺CI Dispersed Yellow 33、2,5-二甲氧基-4-磺酰苯胺、苯基偶氮-4'-氯-2,5-二甲氧基乙酰乙酰苯胺和Permanent Yellow FGL。

[0077] 蜡

[0078] 任选地,蜡可以包含在调色剂中。当包含时,蜡可以例如以下量存在:按调色剂的重量计约1重量%至约25重量%、或按调色剂的重量计约5重量%至约20重量%。

[0079] 当使用蜡时,蜡可以包括用于乳液聚集调色剂中的各种蜡中的任一种。可以选择的蜡包括具有例如约500至约20,000、或约1,000至约10,000 的平均分子量的蜡。可以使用的蜡包括例如聚烯烃,诸如聚乙烯(包括线性聚乙烯蜡和支化聚乙烯蜡)、聚丙烯(包括线性聚丙烯蜡和支化聚丙烯蜡)、聚甲烯蜡、聚乙烯/酰胺、聚乙烯四氟乙烯、聚乙烯四氟乙稀/酰胺,以及聚丁烯蜡,诸如可从Allied Chemical和Petrolite Corporation商购获得,例如诸如可从Baker Petrolite商购获得的POLYWAXTM聚乙烯蜡、购自 Michaelman, Inc. 和 Daniels Products Company的蜡乳液、可从Eastman Chemical Products, Inc. 商购获得的EPOLENE N-15TM,以及购自Sanyo Kasei K.K.的VISCOL 550-PTM(低重均分子量聚丙烯);植物基蜡,诸如巴西棕榈蜡、米蜡、小烛树蜡、漆树蜡和霍霍巴油;动物基蜡,诸如蜂蜡;矿物基蜡和石油基蜡,诸如蒙旦蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡(诸如来源于原油蒸馏的蜡)、硅酮蜡、巯基蜡、聚酯蜡、氨基甲酸乙酯蜡;改性聚烯烃蜡(诸如羧酸封端的聚乙烯蜡或羧酸封端的聚丙烯蜡);费托蜡;由高级脂肪酸和高级醇获得的酯蜡,诸如硬脂酸十八烷基酯和二十二烷酸二十二烷基酯;由高级脂肪酸和一价或多价低级醇获得的酯蜡,诸如硬脂酸丁酯、油酸丙酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯和季戊四醇四山嵛酸酯;由高级脂肪酸和多价醇多聚体获得的酯蜡,诸如二乙二醇单硬脂酸酯、二丙二醇二硬脂酸酯、二甘油二硬脂酸酯和三甘油四硬脂酸酯;脱水山梨糖醇高级脂肪酸酯蜡诸如一硬脂酸脱水山梨糖醇酯,以及胆固醇高级脂肪酸酯蜡诸如硬脂酸胆甾醇酯。可以使用的官能化蜡的示例包括例如胺、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、POLYSILK 19TM、POLYSILK 14TM)、混合的氟化酰胺蜡(诸如脂族极性酰胺官能化蜡);由以下物质组成的脂族蜡:羟基化不饱和脂肪酸的酯(例如MICROSPERSION 19TM,也购自Micro Powder Inc.)、酰亚胺、酯、季胺、羧酸或丙烯酸类聚合物乳液(例如JONCRYL 74TM、89TM、130TM、537TM和538TM,均购自SC Johnson Wax),以及氯化聚丙烯和聚乙烯(购自Allied Chemical和Petrolite Corporation)和SC Johnson 蜡。也可以使用前述蜡的混合物和组合。蜡可被包含作为例如定影辊剥离剂。在实施方案中,蜡可以是结晶的或非结晶的。

[0080] 调色剂制备方法

[0081] 为了形成本发明的调色剂,上述树脂中的任何树脂可以作为胶乳提供,然后胶乳可以用作原料以形成调色剂,例如通过使用乳液聚集(EA)和聚结方法形成调色剂。此类方法可以牵涉聚集包含树脂的胶乳的混合物;着色剂;和任选地,蜡;并且随后聚结该混合物。可以将着色剂和蜡作为单独的水性分散体提供至该混合物。

[0082] 接下来,可以将混合物均质化,该均质化可以通过以约600转/分钟至约6,000转/

分钟混合来实现。均质化可以通过任何合适的装置来实现，包括 例如IKA ULTRA TURRAX T50探头均质器。

[0083] 可以将聚集剂添加到混合物中。可使用任何合适的聚集剂。合适的聚 集剂包括例如二价阳离子或多价阳离子材料的水溶液。聚集剂可以为(例 如)无机阳离子聚集剂，诸如聚卤化铝，诸如聚氯化铝(PAC)，或者对 应的溴化物、氟化物或碘化物；聚硅酸铝，诸如聚磺基硅酸铝(PASS)； 或水溶性金属盐，包括氯化铝、亚硝酸铝、硫酸铝、硫酸铝钾、醋酸钙、氯化钙、亚硝酸钙、氧化钙、硫酸钙、醋酸镁、硝酸镁、硫酸镁、醋酸 锌、硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、溴化锌、溴化镁、氯化铜和硫酸铜；或它 们的组合。可以在低于树脂的玻璃化转变温度(T_g)的温度处将聚集剂添 加到混合物中。可在均化下将聚集剂添加到混合物中。

[0084] 聚集剂可以例如以下量添加到混合物中：按树脂总量的重量计约0重 量%至约10重量%，按树脂总量的重量计约0.2重量%至约8重量%，或按 树脂总量的重量计约0.5重量%至约5重量%。

[0085] 可使混合物的颗粒聚集，直到获得预定的期望粒度。预定的期望粒度 是指在形成之前确定的将获得的期望粒度，并且在生长过程期间监测粒度 直至达到该粒度。可在生长过程期间取样，并且例如用库尔特计数器分析 体积平均粒度。因此，聚集可通过保持高温，或缓慢升高温度至例如在实 施方案中约30°C至约100°C、在实施方案中约30°C至约80°C、或在实施方 案中约30°C至约50°C来进行。在搅拌的同时，可将温度保持约0.5小时至 约6小时、或在实施方案中约1小时至约5小时的时间段，以提供聚集颗 粒。一旦达到预定的期望粒度，就可以添加壳。在施加壳之前，颗粒的体 积平均粒度可以为例如约3μm至约10μm，在实施方案中约4μm至约 10μm、或约6μm至约9μm。

[0086] 壳树脂

[0087] 在聚结之后，但在聚结之前，可将树脂涂层施加到聚结颗粒以在其上 形成壳。可在壳中使用上述树脂中的任一种。

[0088] 通过使用如上所述胶乳形式的壳树脂，可将壳施加到聚结颗粒。此类 胶乳可在足以在聚结颗粒上形成涂层的条件下与聚结颗粒混合。例如，在 聚结颗粒上形成壳可在加热至约30°C至约80°C、或约35°C至约70°C的温度 时发生。壳的形成可发生约5分钟至约10小时、或约10分钟至约5小时的 时间段。

[0089] 一旦实现期望尺寸的调色剂颗粒，就可以利用pH控制剂(例如，碱) 来将混合物的 pH调节到约3至约10、或在实施方案中约5至约9的值。pH 的调节可用于冻结(即停止) 调色剂生长。用于阻止调色剂生长的碱可包 括任何合适的碱，诸如例如碱金属氢氧化物，诸如 例如氢氧化钠、氢氧化 钾、氢氧化铵、它们的组合等。在实施方案中，可添加螯合剂诸如乙 二胺 四乙酸(EDTA)，以帮助将pH调节至上述期望值。可使用其他螯合剂。

[0090] 在实施方案中，核-壳调色剂颗粒的尺寸(在聚结之前)可以为约3μm 至约10μm、约 4μm至约10μm、或约6μm至约9μm。

[0091] 聚结

[0092] 在聚集成期望粒度并施加壳后，可使颗粒聚结成期望的最终形状，该 聚结通过例如以下方法实现：将混合物加热到约45°C至约99°C、约55°C至 约99°C、或约60°C至约98°C的温度，该温度可等于或高于用于形成调色剂 颗粒的树脂的玻璃化转变温度。可继续加热或可在一段时间内调节(例 如，降低) 混合物的pH以达到期望的圆度。该时间段可为约1小

时至约5小时、或约2小时至约4小时。聚结期间可使用各种缓冲液。聚结的总时间段可为约1至约9小时、约1至约8小时、或约1至约5小时。聚结期间可利用搅拌，例如约20rpm至约1000rpm或约30rpm至约800rpm。

[0093] 在聚集和/或聚结之后，可将混合物冷却至室温。根据需要，冷却可以是快速的或缓慢的。合适的冷却过程可包括将冷水引入反应器周围的夹套。冷却后，可将调色剂颗粒用期望尺寸的筛子筛选，过滤，用水洗涤，然后干燥。干燥可通过任何合适的干燥方法(包括例如冷冻干燥)来实现。

[0094] 可以使用其它调色剂制备方法，例如，如美国专利号6,841,329和美国专利号7,413,842中描述的那样，该专利各自特此通过引用整体并入。

[0095] 其他添加剂

[0096] 如上所述，在调色剂中也包含本发明的有机添加剂，其中除了上述某些表面添加剂之外或代替上述某些表面添加剂，诸如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝，可以使用本发明的有机添加剂。有机添加剂向调色剂颗粒的施加可以如上所述进行。

[0097] 然而，在实施方案中，调色剂还可含有其他任选的添加剂。例如，调色剂可以包含正电荷控制剂或负电荷控制剂。也可以使用表面添加剂，包括金属氧化物，诸如氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锡、钛酸锶、它们的混合物等；胶态二氧化硅和无定形二氧化硅，诸如AEROSIL®、金属盐和脂肪酸的金属盐(诸如硬脂酸锌、硬脂酸钙和硬脂酸镁)、它们的混合物等；长链醇，诸如UNILIN 700；以及它们的混合物。这些表面添加剂中的每一者可按调色剂的重量计以约0.1重量%至约5重量%或按调色剂的重量计约0.25重量%至约3重量%的量存在。

[0098] 调色剂性质

[0099] 在实施方案中，不含外表面添加剂/本发明的有机添加剂的干燥调色剂颗粒表现出以下特征中的一种或多种：

[0100] (1) 约2.0μm至约24.0μm、约2.5μm至约10.0μm、或约3.0μm至约9.0μm的体积平均粒度。

[0101] (2) 约1.05至约1.30、约1.10至约1.25、或约1.10至约1.20的数均几何尺寸分布(GSDn)和/或体积平均几何尺寸分布(GSDv)。

[0102] (3) 约0.92至约1.00、约0.95至约0.99、或约0.96至约0.98的圆度。

[0103] 调色剂可在多种相对湿度(RH)条件下例如21.1°C/10%RH的低湿度区(J区)和约28°C/85%RH的高湿度区(A区)具有优异的电荷特征。在实施方案中，含外表面添加剂/本发明的有机添加剂的调色剂颗粒表现出以下特征中的一种或多种：

[0104] (4) A区电荷/直径比(Q/D)为约4mm至约10mm、约5mm至约9mm或约6mm至约8mm。

[0105] (5) A区电荷/质量比(Q/M)为约15μC/g至约40μC/g、约20μC/g至约35μC/g、或约25μC/g至约30μC/g。

[0106] (6) J区电荷/直径比(Q/D)为约9mm至约15mm、约10mm至约14mm或约11mm至约13mm。

[0107] (7) J区电荷/质量比(Q/M)为约40μC/g至约65μC/g、约45μC/g至约60μC/g、或约50μC/g至约55μC/g。

[0108] 这些特征可以根据以下实施例中所述的技术来测量。

[0109] 在实施方案中,含外表面添加剂/本发明的有机添加剂的调色剂颗粒表现出以下特征中的一种或多种:

[0110] (8) 24小时后A区的电荷保持率在约50%至约98%、约60%至约90% 或约70%至约80%的范围内。

[0111] (9) 7天后A区的电荷保持率在约65%至约90%、约70%至约85%或 约75%至约80%的范围内。

[0112] (10) 内聚力在约15%至约70%、约25%至约60%、或约35%至约50% 的范围内。

[0113] (11) 粘连起始温度大于约50.0°C、大于约51.0°C或在约50.0°C至约 55.0°C或约51.0°C至约53.0°C的范围内。

[0114] 这些特征可以根据以下实施例中描述的技术和使用以下实施例中描述 的表面添加剂来测量。

[0115] 显色剂和载体

[0116] 可将调色剂配制到显色剂组合物中。显色剂组合物可通过将调色剂与 已知的载体颗粒包括经涂覆的载体诸如钢、铁氧体等混合来制备。此类载 体包括美国专利号4,937,166和4,935,326中公开的那些,这些专利中的每一 者的全部公开内容以引用方式并入本文。调色剂可以约1重量%至约15重 量%、约2重量%至约8重量%、或约4重量%至约6重量%的量存在于载体 中。载体颗粒还可以包括在其之上具有聚合物涂层(诸如聚甲基丙烯酸甲 酯(PMMA))的核,其中分散有导电组分如导电炭黑。载体涂层包括有 机硅树脂诸如甲 基倍半硅氧烷、含氟聚合物诸如聚偏二氟乙烯、摩擦电序 中不紧邻的树脂的混合物诸如聚偏二氟乙烯和丙烯酸树脂、热固性树脂诸 如丙烯酸树脂、它们的混合物以及其他已知的组 分。

[0117] 调色剂应用

[0118] 调色剂可用于多种静电复印方法和多种静电复印机。静电复印成像方 法包括例如用静电复印机制备图像,该静电复印机包括充电部件、成像部 件、光电导部件、显影部件、转印部件和定影部件。在实施方案中,显影 部件可包括通过将载体与本文所述的任何 调色剂混合来制备的显色剂。静 电复印打印机可以是高速打印机、黑白高速打印机、彩色 打印机等。一旦 用调色剂/显色剂形成图像,就可将图像转印到图像接收介质,诸如纸等。定影辊构件可用于通过使用热和压力将调色剂定影到图像接收介质上。

[0119] 在本公开中,短语“调色剂”和“调色剂组合物”是指被配置成用于 静电打印机以 与之形成图像的那些组合物。因此,除了树脂、着色剂、本 发明的有机添加剂和任选的蜡等 等以外,调色剂还可以包括通常用于此类 组合物中的任何其它组分,以便使用期望的静电 打印机形成物体。应注 意,上文关于有机添加剂颗粒及其胶乳引用的任何其它排除物可以 适用于 调色剂组合物的实施方案。

[0120] 增材制造组合物

[0121] 有机添加剂也可以用于增材制造组合物中。增材制造(也称为3D打 印)是指基于 表示物体的数字数据来制造物体的多种技术。数字数据分解 成一系列二维(2D)横截面并 逐层制造物体。有许多增材制造技术,这些 技术基于增材制造组合物的类型(例如,聚合 物、金属、它们的组合)及 其使用形态(例如,粉末、球粒、线、液体)。在实施方案中,增材制 造 组合物包含聚合材料(不同于本发明的有机添加剂)、金属材料或它们的 组合。在实施

方案中，聚合材料或金属材料或它们的组合呈粉末的形式。在此类组合物中，有机添加剂颗粒可以吸附到粉末颗粒的外表面上。上文 已经描述了将本发明的有机添加剂添加到此类增材制造组合物中。

[0122] 在实施方案中，增材制造组合物包含聚合材料。例示性聚合材料包括 聚酰胺 (PA)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚链烷酸酯、聚酯、聚芳 基醚酮 (PAEK)、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚苯乙烯-丙烯酸酯、聚氨酯 (PU)、热塑性聚氨酯 (TPU)、聚醚嵌段酰 胺 (PEBA)、聚烷基硅氧烷、氟化聚合物、全氟聚醚 (PFPE) 丙烯酸酯 和PFPE甲基丙烯酸酯；及它们的共聚物。其它例示性聚合材料包括聚酰胺 12 (PA12)、聚酰胺11 (PA11)、聚酰胺6 (PA6)、聚酰胺6,12 (PA6,12)、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚羟基丁酸酯 (PHB)、聚 羟基戊酸酯 (PHV)、聚乳酸 (PLA)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮 (PEKK)；聚甲醛 (POM)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、聚丙烯酸酯和聚苯乙烯-丙烯酸酯；聚 氨酯 (PU)、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、聚乙烯醇 (PVA)、聚 二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚氟乙烯 (PVF)、聚 偏二氟乙烯 (PVDF) 及它们的组合。

[0123] 在实施方案中，增材制造组合物包含热塑性聚合物。除了上一段落中 已经列出的任何热塑性聚合物外，热塑性聚合物的示例包括聚酰胺(例如 尼龙-6、尼龙-12等)、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚 对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸 乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乳酸和其他聚酯、聚醚、聚醚砜、聚醚醚酮、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯 酸酯、聚酰亚胺、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、聚苯硫醚、乙烯基聚合 物、聚芳醚、聚芳硫醚、聚砜、聚醚酮、聚芳基醚酮 (PAEK)、聚酰胺- 酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酯、包含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物 (PEBA或聚醚嵌段酰胺)、接枝或非接枝热塑性聚烯烃、官能化或非官能 化乙烯/ 乙烯基单体聚合物、官能化或非官能化乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯、官能化或非官能化(甲基)丙烯酸聚合物、官能化或非官能化乙烯/乙烯基单 体/(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物、乙烯/乙烯基单体/羧基三元共聚物、乙 烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/羧基三元共聚物、甲 基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 型核壳聚合物、聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚 (甲基丙烯酸甲 酯) (SBM) 嵌段三元共聚物、氯化或氯磺化聚乙烯、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、酚醛树脂、聚 (乙烯/乙酸乙烯酯)、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯 乙烯系嵌段共聚物、聚丙烯腈、有机硅等以及它们的任何组合。也可以使 用包含前述物质中的一者或多者的共聚物。任何前述聚合物可为热塑性弹 性体，并且包含结晶“硬”链段和无定形“软”链段。

[0124] 热塑性聚合物的特别合适的示例可包括聚酰胺，诸如尼龙-6或尼龙- 12；丙烯腈 丁二烯苯乙烯；聚乳酸；聚氨酯；聚(亚芳基醚)；聚芳醚酮；聚 碳酸酯；聚酰亚胺；聚苯硫醚；聚(亚芳基砜)；聚酯，诸如聚对苯二甲酸乙 二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的二醇改性的变体；以及它们的任 何组合。

[0125] 合适的聚酰胺的更具体示例可包括聚己内酰胺(尼龙6、聚酰胺6或 PA6)、聚(丁二酰己二胺) (尼龙46、聚酰胺46或PA46)、聚己二酰己二 胺(尼龙66、聚酰胺66或PA66)、聚亚 戊基己二酰胺(尼龙56、聚酰胺 56或PA56)、聚癸二酰己二胺(尼龙610、聚酰胺610或 PA610)、聚十一烷酰胺(尼龙11、聚酰胺11或PA11)、聚十二烷酰胺(尼龙12、聚酰 胺12或 PA12) 和聚对苯二甲酰己二胺(尼龙6T、聚酰胺6T或PA6T)、尼龙10.10(聚酰胺10.10或 PA10.10)、尼龙10.12(聚酰胺10.12或 PA10.12)、尼龙10.14(聚酰胺10.14或PA10.14)、尼

龙10.18(聚酰胺 10.18或PA10.18)、尼龙6.10(聚酰胺6.10或PA6.10)、尼龙6.18(聚酰 胺6.18或PA6.18)、尼龙6.12(聚酰胺6.12或PA6.12)、尼龙6.14(聚酰 胺6.14或PA6.14)、半芳族聚酰胺等以及它们的任何组合。还可使用共聚 酰胺。合适的共聚酰胺的示例包括但不限于PA 11/10.10、PA 6/11、PA 6.6/6、PA 11/12、PA 10.10/10.12、PA 10.10/10.14、PA 11/10.36、PA 11/6.36、PA 10.10/10.36等以及它们的任何组合。也可使用聚酯酰胺、聚醚 酯酰胺、聚碳酸酯-酯酰胺和聚醚-嵌段-酰胺,它们中的任一者均可为弹性 体的。

[0126] 合适的聚氨酯的示例包括聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、混合聚醚与聚酯 聚氨酯等以及它们的任何组合。合适的聚氨酯可包括通过异氰酸酯、多元 醇和扩链剂的缩合制备的弹性体聚氨酯,其中多元醇向聚合物链赋予柔韧 性并且通常构成软链段。合适的聚氨酯的示例包括聚[4,4'-亚甲基双(苯基异 氰酸酯)-交替-1,4-丁二醇/二(丙二醇)/聚己内酯]、ELASTOLLAN®1190A (聚醚聚氨酯弹性体,购自巴斯夫公司(BASF)) 等以及它们的任何组 合。

[0127] 合适的聚酯是由二酸和二醇形成的缩合反应产物,或羟基酸诸如乳酸 的自缩合反应产物。二醇改性的聚酯(诸如二醇改性的聚对苯二甲酸乙二 醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸丁二醇酯)可特别合适。二醇改性可赋予 期望的有益效果,诸如聚合物链的光学透明性和柔韧性。

[0128] 合适的热塑性聚合物可为弹性体的或非弹性体的。热塑性聚合物的前 述示例中的一些可为弹性体的或非弹性体的,具体取决于聚合物的特定组 成。例如,作为乙烯与丙 烯的共聚物的聚乙烯可为弹性体的并且不取决于 聚合物中存在的丙烯的量。

[0129] 弹性体热塑性聚合物通常属于六种类别之一:苯乙烯系嵌段共聚物、热塑性聚烯 烃弹性体、热塑性硫化橡胶(也称为弹性体合金)、热塑性聚 氨酯、热塑性共聚酯和热塑性 聚酰胺(通常为包含聚酰胺的嵌段共聚 物)。弹性体热塑性聚合物的具体示例可见于以下 文献:《热塑性弹性体 手册》(Handbook of Thermoplastic Elastomers),第2版, B.M.Walker和 C.P.Rader编辑, Van Nostrand Reinhold,纽约,1988年。合适的弹性体热 塑性聚合物的示例包括:弹性体聚酰胺、聚氨酯、包含聚醚嵌段和聚酰胺 嵌段的共聚物 (PEBA或聚醚嵌段酰胺)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 型核壳聚合物、聚苯乙烯- 嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲 酯) (SBM) 嵌段三元共聚物、聚丁二烯、聚异戊二 烯、苯乙烯系嵌段共聚 物和聚丙烯腈、有机硅等。弹性苯乙烯系嵌段共聚物可包括选自以 下的至 少一个嵌段:异戊二烯、异丁烯、丁烯、乙烯/丁烯、乙烯-丙烯和乙烯-乙 烯/丙烯。更具体的弹性苯乙烯系嵌段共聚物示例包括聚(苯乙烯-乙烯/丁 烯)、聚(苯乙烯-乙 烯/丁 烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙 烯/丙烯)、聚(苯乙烯-乙 烯/丙烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙 烯/丙烯-苯乙烯-乙 烯-丙烯)、聚(苯乙烯-丁 二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-丁 烯-丁二烯-苯乙 烯)等以及它们的任何组合。

[0130] 在实施方案中,聚合材料可以与非聚合材料组合,例如玻璃珠、矿物 填料、颜料、炭黑、碳纤维、阻燃剂、陶瓷颗粒、二氧化硅颗粒、氧化铝 颗粒、二氧化钛颗粒和金属颗粒。关于金属,这些可以是金属、金属合金 或它们的组合。例示性的金属和金属合金包括铝和 铝合金、不锈钢、工具 钢、钛和钛合金、铜和铜合金、黄铜、钴铬合金(也称为钴铬)、镍铁合 金、镍铬超合金、贵金属(诸如金、铂、钯、银、钽、铼和铌)。其它例 示性金属/金属合金包括 不锈钢金属粉末,包括316L(低碳)、17-4PH、热 加工和马氏体时效钢;低密度铝合金,如

AlSi₁₀Mg和AlSi₁₂; AlSi₇Mg_{0.6}、6061和7075系列铝合金; 钴铬合金, 包括ASTM F75 CoCr; 钛合金, 包括 Ti₆Al₄V和Ti₆Al₄V (ELI), 其中Ti₆Al₄V是6%铝和4%钒的钛合金; 非合金的商业纯钛, 其等级可为1至4; 镍铬超合金, 如Inconel[®] 718和Inconel[®] 625; 镍铁合金, 诸如美国的FeNi₃₆或64FeNi, 并且也称为 Invar[®]; 镍铁钴 合金, 诸如 Kovar[®], 组成上与Fernico 1相同的镍钴亚铁合金。

[0131] 上述金属和金属合金中的任何金属和金属合金本身(即, 没有聚合材 料) 也可以用于增材制造组合物中。

[0132] 与上述调色剂一样, 增材制造组合物还可以包含附加添加剂, 包括在 上述“其它添加剂”中描述的那些, 其量为该部分中所述。

[0133] 包含本发明的有机添加剂的增材制造组合物可以用于任何增材制造系 统中, 以实施任何增材制造技术, 例如激光束熔融、选择性激光烧结等。

[0134] 在本公开中, 短语“增材制造组合物”是指被配置成用于增材制造系 统以与之形成物体的那些组合物。因此, 除了聚合材料、金属材料、本发 明的有机添加剂和任选的其它添加剂之外, 增材制造组合物可以包括通常 用于此类组合物中的任何其它组分, 以便使用期望的增材制造系统形成物 体。应注意, 上文关于有机添加剂颗粒及其胶乳引用的任何其它排除物可 以适用于增材制造组合物的实施方案。

[0135] 在本公开中, 调色剂组合物和增材制造组合物可以描述为不含引发 剂。这不排除存在来自有机添加剂颗粒的少量未使用的引发剂或可以掺入 有机添加剂颗粒的聚合物链中的已经使用的引发剂。

[0136] 实施例

[0137] 提交以下实施例以进一步限定本公开的各种种类。该实施例仅旨在为 例示性的, 并非旨在限制本公开的范围。另外, 除非另外指明, 否则份数 和百分比均按重量计。如本文所用, “室温”是指约20℃至约25℃的温 度。

[0138] 实施例1: 含15%甘油甲缩醛甲基丙烯酸酯的有机添加剂胶乳的合成

[0139] 在配备有两个HE3型叶轮的2L buchi反应器中, 向816g去离子水 (DIW) 中添加 3.75g的月桂基硫酸钠(SLS) 表面活性剂(以30%固 体)。通过在反应期间通过氮气流来使 反应器脱氧。将反应器升温至 77℃, 并且将rpm设置为350。单独地, 在配备有两个P4叶轮的 1L玻璃容 器中, 单体乳液通过将(以450rpm) 48g甘油甲缩醛甲基丙烯酸酯、190g 甲基丙烯 酸环己酯(CHMA)、80g二乙烯基苯(DVB)、2.57g甲基丙烯 酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)、 9.18g SLS表面活性剂(以30%固体) 和416g DIW混合在一起制备。从单体乳液中取出一 定量(37.2g)晶种并 在77℃处泵入2L反应器中。在晶种乳液添加后在20分钟内添加由在 34.3g DIW中的1.22g过硫酸铵制得的引发剂溶液。将剩余的单体乳液在120分钟 内进料到 反应器中。一旦添加一半单体乳液, 就将反应器中的rpm增加到 450rpm。在单体进料结束 时, 胶乳使用下述后处理方案: 在77℃处1小 时, 接着2小时升温至87℃, 并且在87℃处保持 2小时, 以减少乳液聚合 步骤结束时的残留单体。同样, 反应器rpm进一步增加到530。获得 含有 20%粒度为84nm的固体的所得胶乳。最终胶乳含有91ppm残留的CHMA 和如通过GC(气 相色谱法) 测量的不可检测量的所有所用剩余单体。

[0140] 分别使用190℃和64℃的入口温度和出口温度将有机添加剂胶乳用 Yamato喷雾

干燥器进行喷雾干燥。最终水分含量<0.5%。提交最终干燥的 有机添加剂用于TGA (热重分析)。使用使用空气作为气体进行操作的TA 仪器Q5000IR系统。称取大约10-15mg 样品到TGA 盘中，并将该盘放入仪 器中。使用100% 空气作为载气，将样品在35°C 处平衡，然后以5°C/分钟加 热至400°C。在该温度曲线期间，样品的重量损失绘制为温度的函数，并且 获取第一导数以确定特定终点。报告的数据包括150°C 处的重量损失百分比 和降解起始温度。在这种情况下，测得的有机添加剂降解起始温度为 298°C。

[0141] 比较例1:不含甘油甲缩醛甲基丙烯酸酯的有机添加剂胶乳的合成

[0142] 在配备有两个P4型叶轮和冷凝器的300加仑反应器中，向444kg去离 子水 (DIW) 中添加0.942kg的SLS表面活性剂(以30% 固体)。通过在反 应期间通过氮气流来使反应器脱 氧，并且使用冷凝器。将反应器升温至 77°C，并且将rpm设置为59。单独地，在配备有一个P4型叶轮的100加仑 反应器中，单体乳液通过将(以28rpm) 126kg CHMA、42.45kg DVB、1.358kg DMAEMA、5.92kg SLS表面活性剂(以30% 固体) 和221.1kg DIW 混合在一起 来制 备。从单体乳液中取出0.369kg晶种并在77°C处泵入300加 仑反应器中。在晶种乳液添加后在15分钟内添加由在7.045kg DIW中的 0.645kg过硫酸铵制得的引发剂溶液。将剩余的单体乳液在120分钟内进料 到300加仑反应器中。一旦添加一半单体乳液，就将反应器中的 rpm增加到 66rpm。在单体进料结束时，关闭冷凝器。胶乳经历下述后处理方案:在 77°C处1 小时，接着2小时升温至87°C，并且在87°C处保持1小时，以减 少乳液聚合步骤结束时的残 留单体。在后处理方案期间，用0.1重量% 的 NaOH溶液每30分钟将胶乳pH调节至 ≥ 6.0 。获 得含有20%粒度为98nm的 固体的所得胶乳并且通过25微米过滤袋过滤。最终胶乳含有 194ppm残留 的CHMA和如通过GC(气相色谱法) 测量的不可检测量的所有所用剩余 单体。

[0143] 分别使用190°C 和64°C的入口温度和出口温度将胶乳用Yamato喷雾干 燥器进行 喷雾干燥。最终水分含量<0.5%。提交最终干燥的对比有机添加剂 用于TGA (热重分析)。降 解起始温度经测量为270°C -285°C。

[0144] 鉴于甘油甲缩醛丙烯酸酯的化学结构与甲基丙烯酸环己酯的化学结构 的相似性 以及所用甘油甲缩醛丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯相比相对少 量，与比较例1的有机添 加剂相比，实施例1的有机添加剂显著增加的热稳 定性特别令人惊讶。

[0145] 实施例2:调色剂组合物

[0146] 将标准Xerox 700母体青色调色剂与添加剂包在10-L Henschel (Reliance) 混合 器上混合。然而，在添加剂包中，用1.05pph的实施例1的 有机添加剂或比较例1的有机添 加剂替换大添加剂二氧化硅X24。以5pph 调色剂和30g Xerox 700载体制备显色剂。

[0147] 调色剂起电。通过将样品在21.1°C/10% 相对湿度的低湿度区 (J区) 中，以及将另 一个样品在约28°C/85% 相对湿度的高湿度区 (A区) 中调理 三天来收集调色剂电荷。在 Turbula混合器中装入显色剂，持续60分钟。

[0148] 调色剂电荷也以Q/D(电荷/直径比)的形式测量。使用具有100V/cm 场的电荷光谱 仪测量Q/D，并将其目视测量为调色剂电荷分布的中点。以 毫米报告自零线位移的电荷(可 通过乘以0.092将mm位移转换成毫微微库 仑/微米(fC/ μm))。

[0149] 调色剂电荷也通过总吹除电荷方法测量为电荷/质量比 (Q/M)，该总 吹除电荷方 法通过在空气流中吹除来去除调色剂之后测量含显色剂的法拉 第笼上的电荷。通过在吹 除之前和之后称量笼，将收集在笼中的总电荷除 以通过吹除去除的调色剂的质量，从而得

到Q/M比率。

[0150] 调色剂电荷保持率。显色剂样品(调色剂、添加剂、载体)在28°C /85%RH的A区环境中调理三天以完全平衡。通过将样品在Turbula混合器中搅拌两分钟使显色剂起电。使用如上所述的摩擦电荷吹除方法测量样品每单位质量的电荷。然后将显色剂样品返回到处于无负载位的A区腔室。24小时和7天后再次重复每单位质量的电荷测量。从24小时和7天电荷按照初始电荷的百分比计算电荷保持率。

[0151] 调色剂粘连。通过在高于室温的高温下测量调色剂内聚力来确定调色剂粘连。按照如下方式完成调色剂粘连测量:称取两克显色剂样品置于开放的盘中并且在环境腔室中以指定的高温和50%相对湿度进行调理。约17小时后,取出显色剂样品并在环境条件下适应约30分钟。通过两个预称重的网筛的叠堆进行筛分,测量每份重新适应的显色剂样品,该网筛如下堆叠:顶部为1000μm,底部为106μm。用Hosokawa流动测试仪将筛以约1mm振幅振动约90秒。振动完成后,重新称量筛,并由两个筛上剩余的调色剂的总量计算调色剂粘连(以起始重量的百分比表示)。因此,对于2克显色剂样品,如果A为留在顶部1000μm筛上的显色剂的重量并且B为留在底部106μm筛上的显色剂的重量,则通过下式计算调色剂粘连百分比:粘连% = 50(A+B)。还测定了起始粘连温度,起始粘连温度定义为测得的调色剂内聚力开始随温度快速增加时的温度。

[0152] 表1.起电、粘连和内聚力结果。

| | A 区 | | J 区 | | RH 比 | | 电荷保持率 | | 粘连起始温度 (°C) | 内聚力 |
|--------|-------------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-------------|------|
| | A 区 Q/d | A 区 Q/m | J 区 Q/d | J 区 Q/m | 增加 RH Q/d | 增加 RH Q/m | 24 小时的 CM | 7 天的 CM | | |
| [0153] | 含比较例 1 的有机添加剂的调色剂 | 5.8 | 33 | 10.4 | 59 | 0.55 | 0.56 | 95 | 83 | 50.0 |
| | 含实施例 1 的有机添加剂的调色剂 | 6.0 | 31 | 10.9 | 54 | 0.55 | 0.57 | 95 | 85 | 51.3 |

[0154] 如上文表1中所示,包含实施例1的有机添加剂的调色剂的起电性能与使用比较例1的有机添加剂的调色剂的起电性能几乎相同。然而,对于包含实施例1的有机添加剂的调色剂而言,粘连性能显著改善1.3°C。鉴于甘油甲缩醛丙烯酸酯的化学结构与甲基丙烯酸环己酯的化学结构的相似性以及所用甘油甲缩醛丙烯酸酯与甲基丙烯酸环己酯相比相对少量,这特别令人惊讶。

[0155] 词语“例示性”在本文中用来表示用作示例、实例或例示。本文中描述为“例示性的”的任何方面或设计不必被解释为相对于其他方面或设计更优选或更具优势。此外,出于本公开的目的且除非另有说明,否则“一个(a或an)”意指“一个或多个”。

[0156] 如果尚未包括,则本公开中参数的所有数值之前均有意指大约的术语“约”。这涵盖如本领域普通技术人员所理解的相关参数的测量值所固有的那些变化。这还涵盖所公开的数值的确切值以及舍入至所公开的数值的值。

[0157] 已出于例示和描述的目的呈现了本公开的例示性实施方案的前述描述。并非旨在穷尽本公开或者将本公开限制于所公开的精确形式,并且修改和变化根据上述教导是可能的,或者可从本公开的实践获取。选择和描述实施方案,以便解释本公开的原理并且作为本公开的实际应用,以使本领域技术人员能够在各种实施方案中利用本公开,并且考虑适于特定用途的各种修改。本公开的范围旨在由所附权利要求和其等效物来限定。