



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104011599 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201280064740.0

(22)申请日 2012.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104011599 A

(43)申请公布日 2014.08.27

(30)优先权数据

61/551,525 2011.10.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/061957 2012.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/063291 EN 2013.05.02

(73)专利权人 卡博特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 D.弗米特切夫 E.N.斯泰普

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟聚

(51)Int.Cl.

G03G 9/097(2006.01)

(56)对比文件

US 2009092918 A1,2009.04.09,

JP 2010107601 A,2010.05.13,

WO 2009009010 A1,2009.01.15,

CN 1690871 A,2005.11.02,

审查员 黄涛

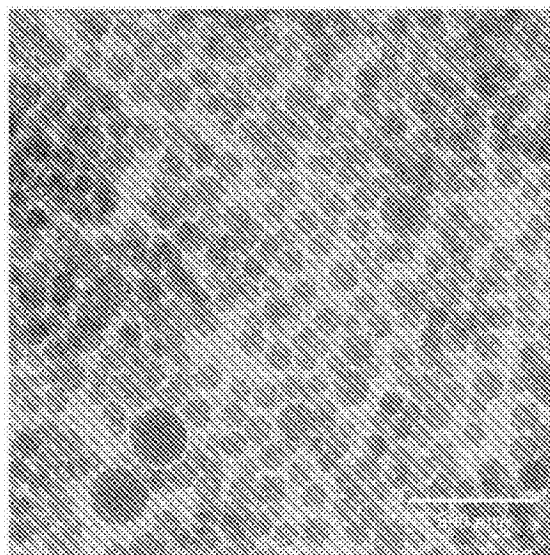
权利要求书5页 说明书20页 附图11页

(54)发明名称

包括复合颗粒的调色剂添加剂

(57)摘要

金属氧化物复合颗粒用作调色剂添加剂。



1. 调色剂组合物,其包括与粉末混合的调色剂颗粒,所述粉末包括包含金属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中:

所述金属氧化物颗粒用第一疏水化剂改性,经由所述第一疏水化剂,所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物,和

一部分所述金属氧化物颗粒部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。

2. 调色剂组合物,其包括与粉末混合的调色剂颗粒,所述粉末包括包含金属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中:

所述金属氧化物颗粒用第一疏水化剂改性,经由所述第一疏水化剂,所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物和第二疏水化剂。

3. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述第一疏水化剂具有式 $[R^{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中 x 是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且 Q 是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当 Q 为取代或未取代的乙烯基时, n 为2-10。

4. 权利要求3的调色剂组合物,其中所述第一疏水化剂是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

5. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有约20nm-约450nm的体均直径。

6. 权利要求1的调色剂组合物,其中所述金属氧化物颗粒的表面用第二疏水化剂改性。

7. 权利要求6的调色剂组合物,其中所述第二疏水化剂选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。

8. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述第一疏水化剂具有小于300的分子量。

9. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有0-约1的平均相对凹槽面积 $(C-S)/S$,其中 C 是对所述颗粒进行划界和围绕的凸包内的面积且 S 是所述颗粒的横截面积。

10. 权利要求2的调色剂组合物,其中一部分所述金属氧化物颗粒部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。

11. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有1-约3的平均粗糙度 $P^2/4\pi S$,其中 P 是金属氧化物-聚合物复合颗粒的横截面的周长且 S 是所述颗粒的横截面积,和其中 P 和 S 两者均由透射电子显微照片测定。

12. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒用第三疏水化剂处理。

13. 权利要求12的调色剂组合物,其中所述第三疏水化剂是烷基卤代硅烷或者具有大于500的数均分子量的有机硅流体。

14. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述聚合物包括苯乙烯的聚合物、未取代或取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物、烯烃的聚合物、乙烯基酯的聚合物和丙烯腈的聚合物、以及前述的共聚物和混合物。

15. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中当使所述金属氧化物-聚合物复合颗粒与具有粒径8-12 μm 的聚酯化学调色剂颗粒组合以形成具有4重量%金属氧化物-聚合物复合颗粒

的调色剂,且将所述调色剂与具有60-90 μ m粒径的有机硅涂覆的Cu-Zn铁氧体载体组合以形成具有2重量%调色剂的混合物,且将所述混合物在具有填充系数约70%-约90%的容器中以约50-约70次循环/分钟的频率在所述容器体积的约6-约8倍的体积内在三维混合机内有节奏地搅动10分钟时,它们的直径增大低于25%。

16. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒分布在所述调色剂颗粒的表面上。

17. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中当通过氦比重法测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的比重为所述金属氧化物的比重的约30%-约90%。

18. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中当在约1atm压力下在50%相对湿度和25 $^{\circ}$ C下平衡以后进行测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的水分含量为0重量%-约10重量%。

19. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述调色剂组合物包含约0.5-约7重量%的所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。

20. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述聚合物包括所述第一疏水化剂的聚合物或共聚物。

21. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物颗粒包括沉淀、火成、或胶体金属氧化物颗粒、或者这些的两种或更多种的混合物。

22. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物颗粒包括二氧化硅、二氧化钛、或者两者。

23. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有约0.8-约1.2的纵横比。

24. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物颗粒的长度的约5%-约95%暴露在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面处。

25. 制造复合颗粒的方法,包括:

制备包含金属氧化物颗粒和第一疏水化剂的水分散体,其中所述第一疏水化剂变为化学连接至所述金属氧化物颗粒;

向所述水分散体中加入聚合引发剂以形成在其表面处具有二氧化硅颗粒的金属氧化物-聚合物复合颗粒;和

用第二疏水化剂处理所述金属氧化物颗粒的有效表面,其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行。

26. 权利要求25的制造复合颗粒的方法,进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中,当在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行处理时,干燥可在处理之前或之后进行。

27. 权利要求25或26的方法,其中所述引发剂是油溶性引发剂。

28. 权利要求25或26的方法,其中所述第一疏水化剂具有式 $[R^{3-3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中x是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且Q是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当Q为取代或未取代的乙烯基时, n 为2-10。

29. 权利要求25或26的方法,其中所述第二疏水化剂选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合

物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。

30. 权利要求25或26的方法,其中所述分散体进一步包含苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。

31. 权利要求25或26的方法,进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以形成粉末。

32. 权利要求31的方法,进一步包括碾磨所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。

33. 制造复合颗粒的方法,包括:

制备包含火成金属氧化物颗粒和第一疏水化剂的水分散体,其中所述第一疏水化剂变为化学连接至所述金属氧化物颗粒;和

向所述水分散体中加入聚合引发剂以形成在其表面处具有火成金属氧化物颗粒的金属氧化物-聚合物复合颗粒。

34. 权利要求33的方法,进一步包括用第二疏水化剂处理所述火成金属氧化物颗粒的有效表面,其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行。

35. 权利要求34的方法,其中所述第二疏水化剂选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。

36. 权利要求33-35任一项的方法,进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以形成粉末。

37. 权利要求36的方法,进一步包括碾磨所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。

38. 权利要求33-35任一项的方法,其中所述第一疏水化剂具有式 $[R^{3-3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中 x 是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且 Q 是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当 Q 为取代或未取代的乙烯基时, n 为2-10。

39. 权利要求33-35任一项的方法,其中所述分散体进一步包含苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。

40. 制造金属氧化物-聚合物复合颗粒的方法,包括:

制备包含在水介质中的包括第一疏水化剂的胶束的乳液,其中金属氧化物颗粒至少分布在所述胶束的表面处且其中所述第一疏水化剂具有式 $[R^{3-3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中 x 是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且 Q 是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当 Q 为取代或未取代的乙烯基时, n 为2-10;

培育所述乳液预定量的时间;

向所述乳液中加入油溶性自由基引发剂;

允许所述第一疏水化剂的化学基团变成聚合物的一部分,从而形成金属氧化物-聚合物复合颗粒;和

干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以获得粉末。

41. 权利要求40的方法,进一步包括用第二疏水化剂处理所述金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行。

42. 权利要求41的方法,其中所述第二疏水化剂选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。

43. 权利要求40-42任一项的方法,进一步包括碾磨所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。

44. 权利要求40-42任一项的方法,其中所述乳液进一步包含苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。

45. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述第一疏水化剂具有小于300的分子量。

46. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有0-约1的平均相对凹槽面积 $(C-S)/S$,其中C是对所述颗粒进行划界和围绕的凸包内的面积且S是所述颗粒的横截面积。

47. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中一部分所述金属氧化物颗粒部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。

48. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有1-约3的平均粗糙度 $P^2/4\pi S$,其中P是金属氧化物-聚合物复合颗粒的横截面的周长且S是所述颗粒的横截面积,且其中P和S两者均由透射电子显微照片测定。

49. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒用第三疏水化剂处理。

50. 权利要求49的方法,其中所述第三疏水化剂是烷基卤代硅烷或者具有大于500的数均分子量的有机硅流体。

51. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中当使所述金属氧化物-聚合物复合颗粒与具有粒径8-12 μm 的聚酯化学调色剂颗粒组合以形成具有4重量%金属氧化物-聚合物复合颗粒的调色剂,且将所述调色剂与具有60-90 μm 粒径的有机硅涂覆的Cu-Zn铁氧体载体组合以形成具有2重量%调色剂的混合物,且将所述混合物在具有填充系数约70%-约90%的容器中以约50-约70次循环/分钟的频率在所述容器体积的约6-约8倍的体积内在三维混合机内有节奏地搅动10分钟时,它们的直径增大低于25%。

52. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中当通过氦比重法测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的比重为所述金属氧化物的比重的约30%-约90%。

53. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中当在约1atm压力下在50%相对湿度和25 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡以后进行测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的水分含量为0重量%-约10重量%。

54. 权利要求25、26、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物颗粒包括沉淀、火成、或胶体金属氧化物颗粒、或者这些的两种或更多种的混合物。

55. 权利要求25、26、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有20nm-500nm的体均尺寸。

56. 权利要求25、26、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有20nm-450nm的体均尺寸。

57. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物颗粒包括二氧化硅。

58. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物颗粒包括二氧

化钛。

59. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有约0.8-约1.2的纵横比。

60. 权利要求25、26、33、34、35、40、41或42的方法,其中所述金属氧化物颗粒的长度的约5%-约95%暴露在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面处。

61. 通过权利要求25-60任一项的方法制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒。

62. 权利要求1或2的调色剂组合物,其中所述金属氧化物-聚合物复合颗粒具有20nm-500nm的体均尺寸。

包括复合颗粒的调色剂添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及金属氧化物-聚合物复合颗粒作为用于电子照相调色剂的外部添加剂的用途。

背景技术

[0002] 电子照相成像包括：感光体鼓或带的表面的均匀带电；所述感光体表面的曝光以及在所述感光体表面上形成电荷图案（即，潜像），其反映待转印成真实图像的信息；使用包含分散在粘结剂树脂中的着色剂的经静电带电的调色剂颗粒显影所述潜像；将显影的调色剂转印到基材例如纸上；将图像定影到基材上；和通过清除残余静电荷并清洁剩余的调色剂颗粒，为下一次的循环准备感光体表面。

[0003] 用于电子照相和静电印刷的调色剂包括粘结剂树脂和着色剂，且可进一步包括电荷控制剂、防反印剂、以及其它添加剂。外部调色剂添加剂例如金属氧化物颗粒经常与调色剂颗粒组合以改善调色剂颗粒的选定性质，包括流动性、可转印性、可定影性和清洁性。可在单一调色剂组合物中使用多种外部添加剂以增强调色剂的不同性质。例如，可选择一些添加剂以改善可带电性，即摩擦带电（摩擦电荷）。可选择其它以改善清洁性能或防潮性。当然，优选的是，对于一个功能最优化的调色剂添加剂不损害由不同添加剂赋予的功能。

[0004] 由调色剂添加剂赋予的一个功能是隔离和保持流动性。如果调色剂颗粒彼此粘附，则它们也不流动；添加剂用于降低调色剂粉末的粘附（内聚性）。添加剂颗粒趋于是硬的。另一方面，调色剂由较软的聚合物形成且为粘附的粉末。所导致的调色剂颗粒的聚集对于电子照相装置的操作和印刷质量两者是有害的。实际上，由于制造者已寻求降低产生印刷页面所需的能量，他们已经转向较软的聚合物（即，较低T_g的聚合物）以降低使调色剂定影到基材所需的热量。但是，硬的添加剂颗粒可变得包埋在软的调色剂颗粒内，降低添加剂的有效性。增大添加剂颗粒的尺寸降低了包埋；但是，较大的颗粒也较重并且表现出较高的从调色剂颗粒的掉落率。当然，从调色剂掉落的添加剂颗粒不能作为调色剂组合物的一部分起到它们的作用。因此，期望具有起到调色剂颗粒之间的隔离物作用的调色剂添加剂，其在对调色剂的摩擦带电特性没有不利影响的情况下，表现出有限的掉落和有限的在调色剂颗粒中的包埋两者。

发明内容

[0005] 已经发现，包含疏水金属氧化物的金属氧化物-聚合物复合材料的使用可改善添加剂掉落性能。

[0006] 在一个方面中，调色剂组合物包括与粉末混合的调色剂颗粒，所述粉末包括包含金属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒。所述金属氧化物颗粒用第一疏水化剂改性，经由所述第一疏水化剂，所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物，且一部分所述金属氧化物颗粒部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。替代地或者此外，调色剂组合物包括与粉末混合的调色剂颗粒，所述粉末包括包含金

属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒,且所述金属氧化物颗粒用第一疏水化剂改性,经由所述第一疏水化剂,所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物和第二疏水化剂。

[0007] 对于这些调色剂组合物的任一种或者两者,第一疏水化剂可具有式 $[R^3_{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中 x 是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且 Q 是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团,条件是当 Q 为取代或未取代的乙烯基时, $n=2-10$ 。例如,第一疏水化剂可为甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0008] 所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有约20nm-约450nm的体均直径。如果其尚未被改性,所述金属氧化物颗粒的表面可用第二疏水化剂改性。在任一种情况中,第二疏水化剂可选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体(硅油,silicone fluid)。第一疏水化剂可具有小于300的分子量。

[0009] 对于这些调色剂组合物的任一种,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有0-约1的平均相对凹槽(trough)面积 $(C-S)/S$,其中 C 是在对所述颗粒进行划界(bounding)和围绕(enclosing)的凸包(convex hull)内的面积且 S 是所述颗粒的横截面积。一部分所述金属氧化物颗粒可部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。对于这些调色剂组合物的任一种,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有1-约3的平均粗糙度 $P^2/4\pi S$,其中 P 是金属氧化物-聚合物复合颗粒的横截面的周长且 S 是所述颗粒的横截面积,且其中 P 和 S 两者均由透射电子显微照片测定。

[0010] 对于这些调色剂组合物的任一种,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可用第三疏水化剂、例如烷基卤代硅烷或者具有大于500的数均分子量的有机硅流体处理。所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物可包括苯乙烯的聚合物、未取代或取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物、烯烃的聚合物、乙烯基酯的聚合物和丙烯腈的聚合物、以及前述物质的共聚物和混合物。所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可分布在调色剂颗粒的表面上。

[0011] 当所述金属氧化物-聚合物复合颗粒与具有8-12 μm 粒径的聚酯化学调色剂颗粒组合以形成具有4重量%金属氧化物-聚合物复合颗粒的调色剂,和所述调色剂与具有60-90 μm 粒径的有机硅(硅酮)涂覆的Cu-Zn铁氧体载体组合以形成具有2重量%调色剂的混合物,和所述混合物在填充系数约70%-约90%的容器在所述容器体积的约6-约8倍的体积中在三维混合机内在约50-约70次循环(轮转)/分钟的频率下有节奏地搅动10分钟时,它们的直径增大低于25%。

[0012] 当通过氦比重法测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的比重可为所述金属氧化物的比重的约30%-约90%。当在约1atm压力下、在50%相对湿度和25℃下平衡以后进行测量时,所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的水分含量可为0重量%-约10重量%。调色剂组合物可包括约0.5-约7重量%的所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。

[0013] 所述聚合物可包含第一疏水化剂的聚合物或共聚物。所述金属氧化物颗粒可包括沉淀、热解(煅制,fumed)、或胶体金属氧化物颗粒例如二氧化硅、二氧化钛、或者两者。所述金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有约0.8-约1.2的纵横比。所述金属氧化物颗粒的长度的约5%-约95%可暴露在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面处。

[0014] 在另一方面中,制造复合颗粒的方法包括:制备包含金属氧化物颗粒和第一疏水

化剂的水分散体,其中所述第一疏水化剂变为化学连接至所述金属氧化物颗粒;向所述水分散体中加入聚合引发剂以形成在其表面处具有二氧化硅颗粒的金属氧化物-聚合物复合颗粒;和使用第二疏水化剂处理所述金属氧化物颗粒的有效表面(可用表面,available surface),其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行。

[0015] 所述方法可进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中,当在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行处理时,干燥可在处理之前或之后进行。所述引发剂可为油性引发剂。第二疏水化剂可选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。

[0016] 第一疏水化剂可具有式 $[R^{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中x是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且Q是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当Q为取代或未取代的乙烯基时, $n=2-10$ 。所述分散体可进一步包括苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。所述方法可进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以形成粉末,所述粉末可被碾磨。

[0017] 在另一方面中,制造复合颗粒的方法包括制备包含热解金属氧化物颗粒和第一疏水化剂的水分散体,其中所述第一疏水化剂变为化学连接至所述金属氧化物颗粒;和向所述水分散体中加入聚合引发剂以形成在其表面处具有热解金属氧化物颗粒的金属氧化物-聚合物复合颗粒。

[0018] 所述方法可进一步包括使用第二疏水化剂处理所述热解金属氧化物颗粒的有效表面,其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之后进行。第二疏水化剂可选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。所述方法可进一步包括干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以形成粉末,所述粉末可被碾磨。

[0019] 第一疏水化剂可具有式 $[R^{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中x是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且Q是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当Q为取代或未取代的乙烯基时, $n=2-10$ 。所述分散体可进一步包括苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。

[0020] 在另一方面中,制造金属氧化物-聚合物复合颗粒的方法包括制备包含在水介质(水性介质)中的包括第一疏水化剂的胶束的乳液,其中金属氧化物颗粒至少分布在所述胶束的表面处且其中所述第一疏水化剂具有式 $[R^{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$,其中x是1、2或3, R^1 是甲基或乙基, R^2 是具有其中 $n=1-10$ 的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体, R^3 是甲基或乙基,且Q是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯、或甲基丙烯酸酯基团,条件是当Q为取代或未取代的乙烯基时, $n=2-10$;培育所述分散体预定量的时间;向所述乳液中加入油性自由基引发剂;允许所述第一疏水化剂的化学基团变成聚合物的一部分,从而形成金属氧化物-聚合物复合颗粒;和干燥所述金属氧化物-聚合物复合颗粒以获得粉末。

[0021] 所述方法可进一步包括使用第二疏水化剂处理所述金属氧化物-聚合物复合颗粒,其中处理可在制备所述金属氧化物-聚合物复合颗粒之前或者在形成所述金属氧化物-

聚合物复合颗粒之后进行。第二疏水化剂可选自硅氮烷化合物、硅氧烷化合物、硅烷化合物、以及具有至多500的数均分子量的有机硅流体。所述方法可进一步包括碾磨所述金属氧化物-聚合物复合颗粒。所述乳液可进一步包括苯乙烯、取代或未取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烯烃单体、乙烯基酯或丙烯腈的一种或多种。

[0022] 将理解,前面的总体描述和下面的详细描述两者都仅仅是示例性和说明性的,且旨在提供对所要求保护的本发明的进一步说明。

附图说明

[0023] 参考若干附图,对本发明进行描述,其中,

[0024] 图1和2是根据本发明实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的透射电子显微照片。

[0025] 图3A和3B说明在20%功率和30%功率下超声处理之后保持在代理(proxy)调色剂配制物上的根据本发明示例性实施方案制备的添加剂的量。

[0026] 图4-6是根据本发明实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的透射电子显微照片。

[0027] 图7是说明根据本发明实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的水分吸附等温线的图。

[0028] 图8是根据本发明实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的透射电子显微照片。

[0029] 图9-13是根据本发明的多种实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的透射电子显微照片。

[0030] 图14A和B分别是根据本发明实施方案制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒的透射电子显微照片和扫描电子显微照片。

[0031] 图15A和B是使用实施例1的金属氧化物-聚合物复合颗粒配制的调色剂在与Cu-Zn载体振荡30分钟之前(A)和之后(B)的扫描电子显微照片。

[0032] 图16A和B是使用实施例2的金属氧化物-聚合物复合颗粒配制的调色剂在与Cu-Zn载体振荡30分钟之前(A)和之后(B)的扫描电子显微照片。

[0033] 图17A和B是使用采用现有技术方法制造的金属氧化物-聚合物复合颗粒配制的调色剂在与Cu-Zn载体振荡10分钟之前(A)和之后(B)的扫描电子显微照片。

具体实施方式

[0034] 在一个实施方案中,调色剂组合物包括与粉末混合的调色剂颗粒,所述粉末包括包含金属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒。所述金属氧化物颗粒的表面用第一疏水化剂改性,经由所述第一疏水化剂,所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物。一部分所述金属氧化物颗粒部分或完全地包埋在所述金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物部分内。在另一实施方案中,调色剂组合物包括与粉末混合的调色剂颗粒,所述粉末包括包含金属氧化物颗粒和聚合物的金属氧化物-聚合物复合颗粒,和所述金属氧化物颗粒的表面用第一疏水化剂改性,经由所述第一疏水化剂,所述金属氧化物颗粒共价连接至所述聚合物和第二疏水化剂。

[0035] 适于本发明使用的金属氧化物颗粒包括二氧化硅、氧化铝、二氧化铈、氧化钼、氧化钛、氧化锆、氧化锌、铁氧化物(包括但不限于磁铁矿(Fe_3O_4)以及各种形式的 Fe_2O_3)、氧化铌、氧化钒、氧化钨、氧化锡、或者这些的任意两种或更多种的混合物或混合氧化物。为了用作外部调色剂添加剂,金属氧化物颗粒将典型地包括二氧化硅、氧化铝和二氧化钛的至少一种。

[0036] 适合的颗粒包括,但不限于,沉淀、胶体、和火成(热解,pyrogenic)金属氧化物颗粒。可利用本领域技术人员已知的技术制造金属氧化物颗粒。示例性的可市购的二氧化钛颗粒包括来自Sakai Chemical的STR100N和STR100A二氧化钛。

[0037] 沉淀金属氧化物颗粒可利用常规技术制造且经常通过在高盐浓度、酸或者其它凝结剂的影响下从含水介质凝结所需颗粒而形成。通过本领域技术人员已知的常规技术,将金属氧化物颗粒过滤、洗涤、干燥和与其它反应产物的残留物分开。在许多初级颗粒(一次颗粒)彼此凝结以形成稍微球形的聚集簇的意义上,沉淀颗粒经常是聚集的。可市购的沉淀金属氧化物的非限制性实例包括来自PPG Industries, Inc.的产品Hi-Sil®以及购自Degussa Corporation的产品SIPERNAT®。

[0038] 可使用在以下中公开的方法获得替代的金属氧化物形态:美国专利No.4,755,368、6551567和6,702,994;美国专利公开No.20110244387;Mueller等的“Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis”,Chemical Engineering Science,58:1969(2003);以及Naito等的“New Submicron Silica Produced by the Fumed Process”,出版于NIP28:International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication2012,2012,第179-182页,所有这些的内容引入作为参考。这些方法典型地产生具有低的结构和表面积的金屬氧化物颗粒。这些颗粒的很多是火成的,也就是说,它们在火焰中产生。制造火成颗粒的其它方法公开在例如Kodas和Hampden-Smith的Aerosol Processing of Materials,Wiley-VCH,1998中。用于本文所提供的复合颗粒的适合的火成金属氧化物是小的,例如具有小于100nm的体均直径。

[0039] 胶体金属氧化物颗粒经常是非聚集的、单独离散的(初级)颗粒,其形状典型地是球形或接近球形的,但可具有其它形状(例如,通常具有椭圆形、方形或者矩形横截面的形状)。胶体金属氧化物是可市购的或者可通过已知方法由各种起始材料制备(例如,湿法型金属氧化物)。胶体金属氧化物颗粒典型地以与沉淀金属氧化物颗粒相似的方式制造(即,它们从水介质凝结),但是胶体金属氧化物颗粒保持分散在液体介质(经常为单独的水或者具有共溶剂和/或稳定剂的水)中。例如,可由得自具有pH约9-约11的碱性(碱金属,alkali)硅酸盐溶液的硅酸制备金属氧化物颗粒,其中硅酸盐阴离子发生聚合以产生水分散体形式的具有所需平均粒径的离散的二氧化硅颗粒。典型地,胶体金属氧化物起始材料将可作为溶胶获得,其为胶体金属氧化物在适合的溶剂(最经常为单独的水或者具有共溶剂和/或稳定剂的水)中的分散体。参见,例如:Stoeber等的“Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range”,Journal of Colloid and Interface Science,26,1968,第62-69页;Akitoshi Yoshida,Silica Nucleation,Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols,Colloidal Silica Fundamentals and Applications,第47-56页(H.E.Bergna&W.O.Roberts,eds,CRC Press:Boca Raton, Florida,2006);以及Iler,R.K.,The Chemistry of Silica,第866页(John Wiley &

Sons: New York, 1979)。适用于本发明的可市购的胶体金属氧化物的非限制性实例包括来自Nissan Chemical的产品**SNOWTEX®**、可得自W.R.Grace & Co.的产品**LUDOX®**、可得自Nyacol Nanotechnologies, Inc.的NexSil™和NexSil A™系列产品、可得自Fuso Chemical的产品Quartron™、以及可得自AkzoNobel的产品**Levasil®**。

[0040] 胶体金属氧化物颗粒可具有约5-约100nm、例如约5-约10nm、约10-约20nm、约20nm-约30nm、约30-约50nm、或者约50-约70nm的初级粒径。金属氧化物颗粒可为球形或非球形的。例如，金属氧化物颗粒的纵横比可为约1.5-约3，例如，约1.5-约1.8、约1.8-约2.1、约2.1-约2.5、约2.5-约2.8、或者约2.8-约3。粒径可通过动态光散射测量。

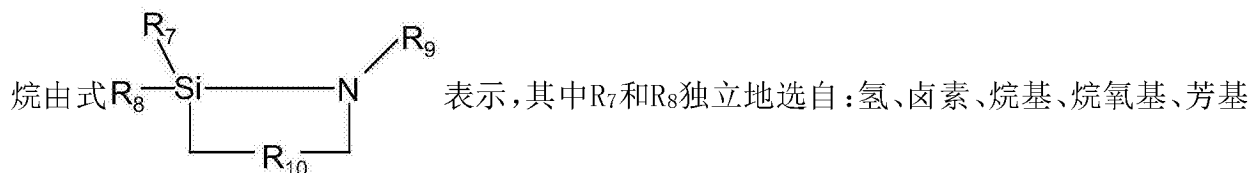
[0041] 所述金属氧化物颗粒用第一疏水化剂处理。第一疏水化剂是双官能的，包括可共价连接至金属氧化物颗粒的第一反应性基团以及可引入金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物中的第二反应性基团。在一些实施中，第一疏水化剂将具有小于300的分子量。当在本文中使用时，“疏水”金属氧化物颗粒涵盖变化的疏水性水平或程度。赋予金属氧化物颗粒的疏水性程度将取决于所用的处理剂的类型和量而变化。例如，用于本发明的疏水金属氧化物颗粒可使约15%-约85%的可用的金属氧化物表面羟基反应，例如约25%-约75%或约40%-约65%的可用的金属氧化物表面羟基反应、或者由前述端点中的任意两个所界定的任意范围内的百分数。当如下讨论地，使用第二疏水化剂时，其将与金属氧化物的一部分表面羟基反应。

[0042] 第一疏水化剂可具有式 $[R^{3-x}(OR^1)_x]SiR^2Q$ ，其中x是1、2或3， R^1 是甲基或乙基， R^2 是具有其中n=1-10的通式 C_nH_{2n} 的烷基连接体， R^3 是甲基或乙基，且Q是取代或未取代的乙烯基、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团，条件是当Q为未取代或取代的乙烯基时，n=2-10。适合作为第一疏水化剂的示例性试剂包括，但不限于，(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-丁烯基三甲氧基硅烷、3-丁烯基三乙氧基硅烷、4-戊烯基三乙氧基硅烷、4-戊烯基三甲氧基硅烷、5-己烯三甲氧基硅烷、5-己烯甲基二甲氧基硅烷、以及甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷。在金属氧化物颗粒不是二氧化硅时，应当使用二官能或三官能的硅烷(即，x应当为2或3)。

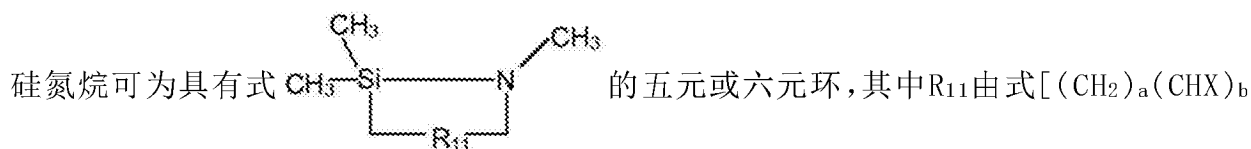
[0043] 在用第一疏水化剂处理之前或之后、或者在形成金属氧化物-聚合物复合颗粒之后，所述金属氧化物颗粒可用第二疏水化剂额外地处理，在在形成金属氧化物-聚合物复合颗粒之后的情况下，仅金属氧化物颗粒的暴露表面被处理。用作第二疏水化剂的优选试剂为硅烷化合物、硅氧烷化合物和硅烷化合物、以及在水(具有或不具有共溶剂)中具有一些溶解性的有机硅流体，具有或不具有共溶剂油。优选地，用作第二疏水化剂的有机硅流体具有至多500的数均分子量。硅烷化合物的实例包括烷基硅烷和烷氧基硅烷。烷氧基硅烷包括具有通式： $R'_xSi(OR'')_{4-x}$ 的化合物，其中 R' 选自 C_1 - C_{30} 支链或直链的烷基、烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基以及 C_6 - C_{10} 芳基， R'' 是 C_1 - C_{10} 支链或直链的烷基，且x是1-3的整数。在金属氧化物颗粒不包括二氧化硅时，第二疏水化剂应当为二官能或三官能的硅烷或者硅氧烷或有机硅流体。

[0044] 可用作如本文中教导的第二疏水化剂的硅烷化合物的非限制性实例包括三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、苄基二甲基氯

硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、羟丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷等。有用的硅氧烷化合物的非限制性实例包括八甲基环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷等。有用的硅氮烷化合物的非限制性实例包括六甲基二硅氮烷(HMDZ)、六甲基环三硅氮烷、八甲基环四硅氮烷等。例如, HMDZ可用于对金属氧化物颗粒的表面的未反应的羟基进行遮蔽(封端, cap)。示例性的疏水性赋予剂还包括六甲基二硅氮烷、异丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、以及环状硅氮烷例如美国专利No. 5989768中公开的那些。这样的环状硅氮



和芳氧基; R₉选自: 氢、(CH₂)_rCH₃ (其中r是0-3的整数)、C(O)(CH₂)_rCH₃ (其中r是0-3的整数)、C(O)NH₂、C(O)NH(CH₂)_rCH₃ (其中r是0-3的整数)以及C(O)N[(CH₂)_rCH₃](CH₂)_sCH₃ (其中r和s是0-3的整数); 且R₁₀由式[(CH₂)_a(CHX)_b(CYZ)_c]表示, 其中X、Y和Z独立地选自: 氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基和芳氧基, 且a、b和c是0-6的整数, 满足条件:(a+b+c)等于2-6的整数。环状

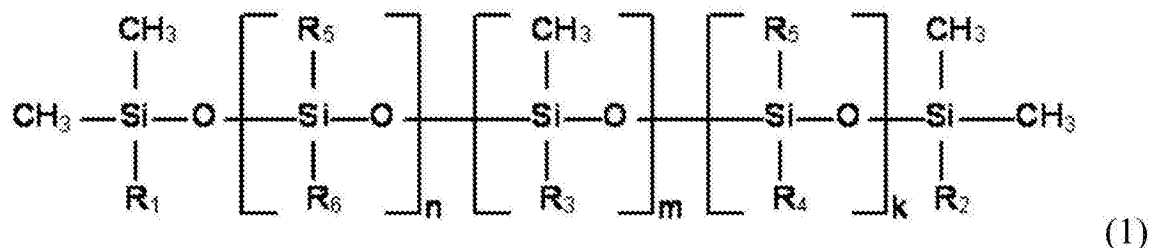


(CYZ)_c]表示, 其中X、Y和Z独立地选自: 氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基和芳氧基, 且a、b和c是0-6的整数, 满足条件:(a+b+c)等于3-4的整数。

[0045] 用作第二处理剂的适合的有机硅流体包括非官能化的有机硅流体和官能化的有机硅流体两者。取决于用于对金属氧化物颗粒进行表面处理的条件以及所用的具体有机硅流体, 有机硅流体可作为非共价结合的涂层存在或者可共价结合至金属氧化物颗粒的表面。有用的非官能化的有机硅流体的非限制性实例包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷共聚物、氟烷基硅氧烷共聚物、二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、苯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、苯基甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚亚烷基氧(聚环氧烷烃)改性的有机硅等。官能化的有机硅流体可包括例如选自乙烯基、氢化物、硅烷醇、氨基和环氧的官能团。所述官能团可直接结合至有机硅聚合物骨架或者可通过居间的烷基、烯基或芳基基团结合。

[0046] 替代地或者另外, 美国专利公开No. 20110244382中公开的二甲基硅氧烷共聚物可用于处理金属氧化物颗粒, 其内容在此引入作为参考。示例性的二甲基硅氧烷共聚物包括下式的共聚物:

[0047]



[0048] 其中 R_1 是 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$, $R_2 = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$, $R_3 = -\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2Ar 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ 、 $-\text{Ar}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}_f$ (其中 R_f 为 C_1 - C_8 全氟烷基), R_4 是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}_f$ (其中 R_f 为 C_1 - C_8 全氟烷基), R_5 是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ar}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ 或 $-\text{Ar}$, R_6 是 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 或 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, Ar 是未取代的苯基或者被一个或多个烷基、卤素、乙基、三氟甲基、五氟乙基或 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基团取代的苯基, n 、 m 和 k 是整数, $n \geq 1$, $m \geq 0$, 且 $k \geq 0$, 和其中所述共聚物具有208-约20,000的分子量。

[0049] 替代地或者另外, 第二疏水化剂可为电荷调节剂。本文中可使用美国专利公开 No. 2010/0009280 中公开的任意电荷调节剂, 其内容在此引入作为参考。示例性的电荷调节剂包括, 但不限于, 3-(2,4-二硝基苯基氨基)丙基三乙氧基硅烷(DNPS)、3,5-二硝基苯甲酰氨基-正丙基三乙氧基硅烷、3-(三乙氧基甲硅烷基丙基)-对-硝基苯甲酰胺(TEPNBA)、五氟苯基三乙氧基硅烷(PFP TES)和2-(4-氯磺酰基苯基)乙基三甲氧基硅烷(CSPES)。包括硝基的电荷调节剂应当用于在共聚物后对金属氧化物颗粒进行后处理, 因为氢化物基团可使硝基还原。

[0050] 替代地或者除了第二疏水化剂以外, 所述金属氧化物颗粒可在形成金属氧化物-聚合物复合材料之后用第三疏水化剂处理。第三处理剂可为烷基卤代硅烷或者具有大于500的数均分子量的有机硅流体。烷基卤代硅烷包括具有通式 $\text{R}'_x\text{SiR}''_y\text{Z}_{4-x-y}$ 的化合物, 其中 R' 和 R'' 是如前所定义的, Z 为卤素、优选氯, 且 y 是1、2或3。

[0051] 取决于第二疏水化剂(当在形成金属氧化物-聚合物颗粒之后使用时)和/或第三疏水化剂与金属氧化物-聚合物复合颗粒的聚合物组分之间的相互作用, 这些试剂还可对金属氧化物-聚合物复合颗粒的暴露的聚合物表面进行表面处理。

[0052] 金属氧化物-聚合物复合颗粒中所用的聚合物可与第一疏水化剂的聚合物相同或不同。也就是说, 在第一疏水化剂包括可聚合基团时, 可简单地使用相同材料以形成聚合物。在一些实施中, 第一疏水化剂的聚合物不是聚醚。替代地或者另外, 第一疏水化剂的聚合物是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物。替代地或者另外, 可使用可与第一疏水化剂上的端基共聚的不同单体或交联剂。可用于产生金属氧化物-聚合物复合颗粒的适合的单体包括取代和未取代的乙烯基及丙烯酸酯(包括甲基丙烯酸酯)单体以及通过自由基聚合进行聚合的其它单体。示例性的单体包括苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、烯烃、乙烯基酯以及丙烯腈, 且对于本领域技术人员是容易可得到的, 例如得自Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)。这样的单体可单独使用, 以混合物使用以形成共聚物, 或者与交联剂共同使用。示例性的交联剂包括第一疏水化剂的二乙烯基封端的型式(例如, 具有由乙烯基取代(代替)的硅烷)或者其它公知的乙烯基交联剂例如二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯。替代地或者另外, 所述共聚单体或交联剂可与硅烷反应。例如, 硅烷醇封端的硅氧烷聚合物或者上式

(1)的共聚物可与第一疏水化剂共同使用。所述共聚单体或交联剂可在与第一疏水化剂相同的时刻或不同的时刻加入。可调节交联剂的量以控制最终聚合物中的交联程度。

[0053] 通过产生包含第一疏水化剂和任选的单体的有机相以及水相的乳液来制造金属氧化物-聚合物复合颗粒,在所述乳液中金属氧化物颗粒主要布置在两个流体相之间的界面处。有机相中的可聚合物质的聚合产生复合颗粒。在一个示例性程序中,在水介质(例如具有任选的共溶剂例如醇如异丙醇的水)中,使用第一疏水化剂和任选的共聚单体和交联剂以及金属氧化物颗粒以约1.5-8.0的质量比(可聚物质:金属氧化物)制备乳液。乳液中的金属氧化物颗粒和可聚合物质的总量可为约5重量%-约25重量%、例如5重量%-约15重量%、约15重量%-约22重量%、或者约18重量%-约25重量%。任选地使pH达到约8.0-10且在稳定保持在25-60℃的同时,搅拌分散体以形成乳液(典型地1-3小时)。在搅拌之后,将引发剂作为在乙醇、丙酮、或者其它可与水溶混的溶剂中的溶液以相对于单体的约1-约4重量%的水平引入。适合的引发剂包括,但不限于,油溶性的偶氮或过氧化物热引发剂,例如2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)、过氧化苯甲酰、过醋酸叔丁酯和过氧化环己酮。多种适合的引发剂可得自Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan)。可在引入金属氧化物之前,将引发剂溶解在单体中。在搅拌下,使所得的溶液在65-95℃下培育4-6小时。在100-130℃下将所得浆料干燥过夜 并且碾磨残留的固体以产生粉末。在形成金属氧化物-聚合物复合材料之后加入第二疏水化剂时,可在干燥步骤之前引入第二疏水化剂。例如,可加入第二疏水化剂,且在60-75℃下培育时,将浆料搅拌额外的2-4小时。

[0054] 本领域技术人员将认识到,暴露在金属氧化物-聚合物复合材料的表面处的金属氧化物的量将取决于在引发剂活化前金属氧化物颗粒暴露于第一疏水化剂的时间量而变化。乳液中的金属氧化物颗粒分布在包括第一疏水化剂的胶束或滴的表面处。不受限于任何特定理论,据信,随着第一疏水化剂吸附在金属氧化物表面上并变为连接至该表面,金属氧化物颗粒变得更疏水,且逐渐地使更高比例的其表面暴露于第一疏水化剂的滴的内部,即,通过沉入所述滴内以使较少的表面暴露于乳液的水连续相。一旦聚合完成,金属氧化物颗粒固定原位(在位置上, in place)。如果使用第二疏水化剂,则处理程度提供用于控制金属氧化物颗粒在金属氧化物-聚合物复合材料的表面处的暴露的额外手段(handle)。本领域技术人员将认识到,变量例如乳液的水相的pH以及培育温度将影响复合颗粒的形态。在一些实施方案中,复合颗粒具有布置于复合颗粒内(即完全在聚合物相内)以及从表面突出的金属氧化物颗粒。在这些实施方案中,金属氧化物颗粒有助于复合颗粒的机械增强,提高它们的压缩强度。

[0055] 可通过调节初始溶液的pH和温度来控制用第一疏水化剂的金属氧化物表面处理程度。还可通过选择硅烷上的离去基团来控制第一疏水化剂在金属氧化物颗粒上的吸附速率(在所述吸附之后是在表面和试剂之间形成硅氧烷键),例如,乙氧基区域比甲氧基更慢地水解。

[0056] 表面处理程度还影响暴露在金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面处的金属氧化物颗粒的表面的量。第一疏水化剂与水溶液的混合物形成乳液,其通过金属氧化物颗粒向第一疏水化剂的滴的表面的迁移而稳定化。随着硅烷水解并吸附在金属氧化物表面上,原来的亲水性表面变得更疏水且因此与有机相更相容,逐渐地从有机/水界面的水侧迁移到有机侧。因此,控制在聚合前金属氧化物的表面处理程度还控制在所得金属氧化物-聚合物复

合颗粒的表面处的金属氧化物的量。

[0057] 复合颗粒中的至少一部分金属氧化物颗粒可完全包埋在复合颗粒的聚合物部分内。替代地或者另外,至少一部分金属氧化物颗粒可部分包埋在复合颗粒的聚合物部分内;即,部分金属氧化物颗粒投入聚合物基体中和从聚合物基体中突出。在一些实施方案中,暴露在复合材料的表面处的金属氧化物颗粒可使它们的长度的约0%-约95%、例如约5%-约90%、约10%-约20%、约20%-约30%、约30%-约40%、约40%-约50%、约50%-约60%、约60%-约70%、约70%-约80%、或者约80%-约90%从金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面突出,如对至少200个金属氧化物-聚合物复合颗粒的可通过电子显微镜观察的金属氧化物颗粒测量的。

[0058] 金属氧化物-聚合物复合颗粒典型地是圆的。将理解,所述颗粒无需是球形的,而是取决于金属氧化物颗粒暴露在复合颗粒的表面处的程度,典型地具有“起伏的”表面。金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有约0.8-约1.2、例如约0.85-约0.90、约0.90-约0.95、约0.95-约1.0、约1.0-约1.05、约1.05-约1.1、或者约1.1-约1.15的纵横比。

[0059] 金属氧化物-聚合物复合颗粒的“起伏”程度或者粗糙度可通过TEM(透射电子显微镜)评价来确定。使用常规的图像分析软件定义颗粒横截面的周长P。使用相同的软件计算颗粒横截面积S。这些测量对多张TEM图像上的多个颗粒进行。颗粒粗糙度等于 $P^2/4\pi S$ (John C. Russ, The Image Processing Handbook, CRC Press, 第4版, 2002)。理想的球形颗粒的粗糙度是1.0。典型的非聚集的胶体二氧化硅的粗糙度是约1.3。金属氧化物-聚合物复合颗粒的平均粗糙度可为1-约3,例如1-约1.5、约1.5-约2、约2-约2.5、或者约2.5-约3,例如约1.1-约1.5或约1.2-约1.4。使用至少200个颗粒、优选至少500个颗粒的图像测量平均粗糙度。

[0060] 替代地或者另外,可使用相同的图像分析软件以构造关于颗粒图像的凸包并确定该包内的面积C(称为“包面积”)。凸包是围绕整个颗粒的弯曲的凸起的边界曲面(界面, bounding surface)。其通过移动一对平行线直至它们刚好接触颗粒图像的外部而产生。然后,改变平行线的角度并重复该过程,直至定义凸包的整个轨道。相对凹槽面积(RTA)定义为 $(C-S)/S$,其中S是关于粗糙度描述的颗粒横截面积。随着从表面的突起增加,RTA的值升高。完美球的RTA是0。典型的非聚集的胶体二氧化硅的RTA是约0.01。金属氧化物-聚合物复合颗粒的平均RTA可为0-约1,例如0-约0.1,如约0.01-约0.02、约0.02-约0.03、约0.03-约0.04、约0.04-约0.05、约0.05-约0.06、约0.06-约0.07、约0.07-约0.08、约0.08-约0.09、或者约0.09-约0.1。使用至少200个颗粒的图像测量平均RTA。当然,使用更多的颗粒图像将提供更大的灵敏度并使区分不同的颗粒形态容易。

[0061] 金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有约20nm-约500nm的平均直径(体均)。在纵横比不为1(不均一)时,直径是指颗粒的最大直径。例如,金属氧化物-聚合物复合颗粒的体均直径可为约20nm-约50nm、50nm-约100nm、约100nm-约150nm、约150nm-约200nm、约200nm-约250nm、约250nm-约300nm、约300nm-约350nm、约350nm-约400nm、约400nm-约450nm、或者约450-约500nm。

[0062] 金属氧化物-聚合物复合颗粒优选具有低于金属氧化物自身比重(例如,二氧化硅具有 2.2g/cm^3 的比重,二氧化钛具有 3.6g/cm^3 的密度)的密度。例如,复合颗粒的比重可为其中所含的金属氧化物的比重的约30%-约35%、约35%-约40%、40%-约45%、约45%-约

50%、约50%-约55%、约55%-约60%、约60%-约63%、约63%-约67%、约67%-约70%、约70%-约73%、约73%-约76%、约76%-约79%、约79%-约82%、约82%-约85%、或者约85%-约90%。密度可通过氦比重法测定。

[0063] 金属氧化物-聚合物复合颗粒可作用于常规调色剂和化学调色剂两者的外部添加剂。常规调色剂可通过许多已知方法制备,例如在常规的熔融挤出装置及相关设备中混合并加热树脂、颜料颗粒、任选的电荷(带电)增强添加剂以及其它添加剂。可使用用于粉末干混的常规设备来混合或共混炭黑颗粒与树脂。其它方法包括喷雾干燥等。颜料及其它成分与树脂的配混之后通常为机械磨擦和分级以提供具有所需粒径和粒径分布的调色剂颗粒。化学调色剂(也称为化学制备的调色剂)在液相中产生;通常在着色剂的存在下形成树脂颗粒。例如,已经开发了这样的方法,其中将聚合物胶乳与含水颜料分散体组合并使用凝结剂进行聚集以形成聚合物颗粒。另一方法涉及颜料在至少一种单体中的分散体的水相悬浮聚合。而且,已经制备颜料/聚酯树脂分散体并与水组合,随后蒸发溶剂。

[0064] 对于常规调色剂和化学制备的调色剂两者,金属氧化物-聚合物复合颗粒可与调色剂颗粒以与常规添加剂例如热解金属氧化物或胶体金属氧化物相同的方式组合。例如,可通过在共混机中将合适量的金属氧化物-聚合物复合颗粒与调色剂颗粒混合来配制调色剂组合物,所述调色剂颗粒可不含任何外部添加剂并具有适合的平均直径(例如,约9 μm)。在一些实施方案中,金属氧化物-聚合物复合颗粒占调色剂组合物的约0.5重量%-约7重量%,例如调色剂组合物的约0.5重量%-约1重量%、约1重量%-约1.5重量%、约1.5重量%-约2重量%、约2重量%-约2.5重量%、约2.5重量%-约3重量%、约3重量%-约3.5重量%、约3.5重量%-约4重量%、约4重量%-约4.5重量%、约4.5重量%-约5重量%、约5重量%-约5.5重量%、约5.5重量%-约6重量%、约6重量%-约6.5重量%、或者约6.5重量%-约7重量%。金属氧化物-聚合物复合颗粒可分布在调色剂颗粒的表面上。优选地,由金属氧化物-聚合物复合颗粒的表面覆盖率为调色剂表面的约10%-约90%。

[0065] 金属氧化物-聚合物复合颗粒优选表现出低水平的掉落。虽然复合颗粒在调色剂颗粒上的保持部分地取决于调色剂的组成,但是可采用代理(proxy)测试来比较具有可比较的尺寸和形状的金属氧化物-聚合物复合颗粒和金属氧化物颗粒的性能。例如,可采用与US2003/0064310A1、US2010/0009282A1和US2006/0240350A1中所述的那些相似的测试。特别地,使用如表A中所指定的1-6重量%的添加剂样品和足够的黑色聚酯化学调色剂配制化学调色剂样品以制得80g样品。在以下实施例中,调色剂为来自Sinonar Inc.的EUPSA6K-P100调色剂(粒径8-12 μm)。在例如IKA M20万能磨机(Universal Mill)(IKA Works, Inc., Wilmington, NC)中混合调色剂和添加剂45秒。所述磨机以脉冲模式操作(例如,混合机开启15秒和混合机关闭15秒的三次循环),以保持调色剂在高于其玻璃化转变温度被加热。为了实施掉落测试,将所得调色剂置于玻璃罐中并且在辊磨上以约265rpm滚动60分钟。然后,将包括5.0g调色剂的三个样品与1.0g Triton X-100分散剂在100g水中的溶液混合并搅拌20分钟。不时地加入额外的水(最高达20-30mL),以将调色剂从烧杯侧壁洗掉。在搅拌后,将分散体之一储存备用,且在Misonix XL2020超声波发生器(输出功率550W,输出频率20kHz)中以20%和30%的能量输出超声处理另外两个分散体一分钟。然后,过滤所有三个分散体以除去游离的(未固定的, loose)金属氧化物。将滤饼再分散在水中并然后再过滤,随后用100mL水洗涤滤饼以确保除去分散剂。然后,在40 $^{\circ}\text{C}$ 下将所有三个样品干燥过夜,并然后在

70℃下再干燥一小时。采用热重分析(TGA)测定残留在调色剂上的添加剂的量。来自样品的灰分与得自裸(bare)调色剂的TGA的灰分的比较允许计算在烧掉有机组分之后残留的金属氧化物。

[0066] 表A

[0067]

添加剂粒径 (nm)	添加剂负载(%)	第一调色剂添加(g)	添加剂添加(g)	第二调色剂添加(g)
>100	6	40	4.8	35.2
40-100	4	40	3.2	36.8

[0068] 如图3中关于二氧化硅所看到的,金属氧化物-聚合物复合颗粒表现出比相同尺寸的金属氧化物颗粒少的掉落。而且,掉落性能的改善随着颗粒直径而提高。

[0069] 金属氧化物-聚合物颗粒优选表现出与具有相似尺寸的金属氧化物颗粒可比较的摩擦带电水平。例如,金属氧化物聚合物复合颗粒可具有与具有相同直径的金属氧化物颗粒的摩擦带电水平的偏差不超过25%的摩擦带电水平。例如,金属氧化物-聚合物复合颗粒可具有与具有相同尺寸的金属氧化物颗粒的摩擦带电的偏差不超过约20%、约15%、约10%、或者约5%的摩擦带电。可使用本领域已知的适合的技术和设备(例如Vertex T-150摩擦带电器)进行摩擦带电测量。

[0070] 金属氧化物-聚合物复合颗粒应当具有足够的机械强度以与调色剂颗粒根据本领域技术人员典型使用的方法(例如通过使用亨舍尔混合机或者其它流化混合机或共混机)进行混合。优选地,金属氧化物复合颗粒具有足够的强度以经受得住电子照相过程的显影循环期间的(具有分布在表面上的金属氧化物-聚合物复合颗粒的)调色剂颗粒之间的碰撞。可通过配制具有复合颗粒的化学调色剂来评价颗粒的机械强度,例如根据前面关于表A所述的方法。然后,将调色剂/颗粒配制物与载体(例如,有机硅涂覆的Cu-Zn铁氧体载体(60-90μm粒径))混合以形成具有2%(重量/重量)调色剂的混合物。然后,将该混合物置于具有约70%-约90%的填充系数的混合容器中并在可以有节奏的三维运动移动混合容器的搅拌器(称为三维混合机)内翻滚。所述混合容器以约50-约70次循环/分钟的频率在所述容器体积的约6-约8倍的体积内移动。示例性的搅拌器包括可得自Willy A.Bachoven AG的Turbula混合机、可得自Bioengineering AG的Inversina混合机、以及来自Glen Mills的dynaMix三维混合机。在指定的时间之后,通过SEM分析样品。在以下实施例中,将40g载体(有机硅涂覆的Cu-Zn铁氧体载体(60-90μm粒径,Powdertech Co.,Ltd.))与0.8g调色剂/添加剂配制物在50mL玻璃罐内混合。将所述罐置于由Willy A.Bachoven AG,Switzerland制造的TURBULA®T2F混合机(2L容量)中。在该混合机中,混合容器以基于旋转、平移和倒置的三维运动转动,并使内容物经历不断变化的、有节奏的脉冲运动(60次循环/分钟)。在以62次循环/分钟混合10、30和60分钟后,取出调色剂/载体混合物的少量样品并通过SEM进行分析。如果复合颗粒具有足够的机械强度,则它们在混合期间将不会变平或变形。任何变平或变形将表现为SEM中的颗粒直径变化。在优选实施方案中,金属氧化物-聚合物复合颗粒在10分钟混合后的直径变化小于25%、优选小于20%、例如小于10%。不受限于任何特定

理论,据信,在颗粒制造过程中使用油溶性引发剂导致更有效的聚合。这又预期产生更高交联密度和更大强度的颗粒。

[0071] 替换地或者另外,金属氧化物-聚合物复合颗粒可用作清洁助剂。美国专利 No.6311037中讨论了清洁助剂的功能和使用方法,其内容在此引入作为参考。简而言之,在图像印刷后,弹性刮板从感光体除去过量的调色剂。磨料颗粒可促进过量调色剂的更彻底的除去,否则过量调色剂可转印至后续的复制品,产生“阴影”效应,其中在先复制品的暗淡图像出现在一张或更多张后续复制品上。通常,目前使用两种不同类型的颗粒作为清洁助剂。粉碎或沉淀的无机颗粒(例如金属氧化物、氮化物、碳化物)具有用于磨料清洁应用的适当的硬度和形状。但是,它们具有宽的粒径分布。较大的颗粒可刮擦感光体的表面且较小的颗粒可小于清洁刮板与感光体之间的间隙。胶体二氧化硅具有均匀的粒径,但是,由于其平滑表面而具有有限的清洁能力。金属氧化物-聚合物复合颗粒将这两种颗粒的优点组合-它们不但具有被硬的磨料金属氧化物颗粒加强(插入)的不规则表面,而且具有窄的粒径分布。可将用作清洁助剂的金属氧化物-聚合物复合颗粒引入到调色剂配制物中,或者可将用作清洁助剂的金属氧化物-聚合物复合颗粒包含在单独的储蓄器中,它们由此输送至在清洁刮板附近的影印机鼓。

[0072] 金属氧化物-聚合物复合颗粒优选为粉末形式。优选地,在约1atm压力下在50%相对湿度和25℃下平衡之后,它们表现出低的水分含量,例如低于约10重量%的水分,例如约0%-约3%、约1%-约4%、约3%-约5%、约5%-约7%、或者约7%-约10%的水分。水分含量可通过如下测量:在烘箱中在125℃下干燥在玻璃小瓶中的100mg样品30分钟,使它们放电(例如,通过简单地将它们保持在Haug单点离子发生器(One-Point-Ionizer)(Haug North America,Williamsville,NY)下),并然后将样品装入到仪器内,所述仪器将在0-95%的选定的相对湿度值下培育20分钟后测定样品的质量。

[0073] 通过本质上仅旨在为示例性的以下实施例进一步阐明本发明。

[0074] 实施例

[0075] 实施例1:使用Ludox AS-40二氧化硅合成复合颗粒, $M_{MPS}/M_{\text{二氧化硅}}=2.2$, 无pH调节

[0076] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的250mL四颈圆底烧瓶中装入18.7g的Ludox AS-40胶体二氧化硅分散体(W.R.Grace&Co.)(20-30nm粒径,BET SA126m²/g,pH9.1,二氧化硅浓度40重量%)、125mL去离子水和16.5g(0.066mol)甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Gelest,Inc.,进一步缩写为MPS,CAS#2530-85-0,Mw=248.3)。在该实施例中,质量比 $M_{MPS}/M_{\text{二氧化硅}}$ 为2.2。温度升高至65℃,并在120rpm下搅拌混合物。氮气鼓泡通过该混合物30分钟。在3小时后,加入溶解在10mL乙醇中的0.16g(MPS的~1重量%)的2,2'-偶氮二异丁腈(进一步缩写为AIBN,CAS#78-67-1,Mw=164.2)自由基引发剂并将温度升高至75℃。使自由基聚合进行5小时,其后向混合物中加入3mL(2.3g,0.014mol)的1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷(HMDZ)。使反应再进行3小时。通过170目筛过滤最终混合物以除去凝结物并将分散体在120℃下在Pyrex盘中干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。该材料的透射电子显微照片(TEM显微照片)示于图1中。

[0077] 实施例2和3:使用Ludox AS-40二氧化硅合成复合颗粒, $M_{MPS}/M_{\text{二氧化硅}}=5.0$ 和7.5, 无pH调节

[0078] 按照实施例1中的程序制备复合颗粒,除了分别使用7.5g(实施例2)和4.7g(实施

例3)的Ludox AS-40二氧化硅,导致5.0和7.5的 $M_{MPS}/M_{二氧化硅}$ 比之外。实施例2材料的透射电子显微照片(TEM显微照片)示于图2中。

[0079] 实施例4:复合颗粒的表征

[0080] 使用NanotracerTM252粒径分析仪通过动态光散射测量分散在THF中的实施例1-3的复合颗粒的粒径分布。结果总结于下表1中。数据表明,平均粒径随着 $M_{MPS}/M_{二氧化硅}$ 比的提高而增大。

[0081] 表1

[0082]

实施例	$M_{MPS}/M_{二氧化硅}$	$d_{10}(nm)$	$d_{50}(nm)$	$d_{90}(nm)$	$M_v(nm)$
1	2.2	72	123	229	144
2	5.0	95	176	318	193
3	7.5	123	194	331	212

[0083] 通过TGA测定实施例1-3的复合颗粒中的二氧化硅含量。结果总结于下表2中。数据表明,复合颗粒中的二氧化硅含量随着 $M_{MPS}/M_{二氧化硅}$ 比的提高而稳定地降低。

[0084] 表2

[0085]

实施例	$M_{MPS}/M_{二氧化硅}$	二氧化硅含量(重量%)
1	2.2	57.8
2	5.0	46.1
3	7.5	42.5

[0086] 实施例5:掉落测试

[0087] 根据前面关于表A所述的方法使用来自Sinonar的EUPSA6K-P100聚酯调色剂对实施例1-3中产生的复合颗粒实施前述掉落测试。将结果与以相同方式对用HMDZ处理的115nm和300nm的球形胶体二氧化硅及也用HMDZ处理的200nm的非球形胶体二氧化硅实施的掉落测试的结果进行比较。根据US7,811,540B2中所述的方案实施用HMDZ处理胶体二氧化硅。简而言之,由表3中所示的可市购的亲水胶体二氧化硅分散体制备疏水二氧化硅颗粒样品A、B和C。向在配有顶置搅拌器、热电偶和冷凝器的1L烧瓶中的各胶体二氧化硅分散体中加入异丙醇共溶剂和六甲基二硅氮烷(HMDZ),如表4中所示的。以使分散体的涡流至少扩展到搅拌刮板顶部的速度快速搅拌混合物。在整个反应时间内持续在该速度下的搅拌。在使各分散体在65-70℃下反应5-6小时之后,将各分散体倒入Pyrex盘中并在强制通风烘箱中在120℃下干燥过夜。使用IKA M20万能磨机碾磨最终产物并测定碳含量。

[0088] 表3

[0089]

样品	二氧化硅的类型, 来源	粒径(nm) $d_{10}, d_{50}, d_{90}, M_v$	形状
----	-------------	---	----

[0090]

A	MP104, 40 重量%二氧化硅, Nissan Chemical	83, 103, 130, 107 球形
B	PL-10H, 24 重量%二氧化硅, Fuso Chemical	128, 194, 284, 202 非球形
C	PL-30H, 30 重量%二氧化硅, Fuso Chemical	223, 304, 401, 309 球形

[0091] 表4

[0092]

样品	二氧化硅分散体的量(g)	IPA的量(g)	HMDZ的量(g)	C的重量%
A	450	150	43	0.70
B	450	190	25	0.60
C	450	120	13	0.27

[0093] 掉落测试的结果总结于图3A和3B中。所述结果证明,在以20和30%功率超声处理之后,复合颗粒(圆)掉落少于相似尺寸的用HMDZ处理的胶体二氧化硅(方形)。随着粒径从115nm到300nm且随着超声能从20%到30%功率的提高,掉落增多。

[0094] 实施例6:摩擦带电测量

[0095] 根据以下程序测量使用来自实施例1-3的复合颗粒及实施例5中所述的115nm和200nm胶体二氧化硅样品配制的模型调色剂的摩擦带电行为:通过将2重量%的配制调色剂(即,如前所述碾磨的EUPSA6K-P100聚酯调色剂和添加剂)与有机硅树脂涂覆的Cu-Zn铁氧体载体(60-90 μ m粒径,购自Powdertech Co.,Ltd.)混合来制备显影剂。在处于15%RH/18 $^{\circ}$ C(LL条件)或80%RH/30 $^{\circ}$ C(HH条件)下的温度和湿度受控室中,使显影剂调节(整理)过夜。

[0096] 在调节之后,将显影剂置于玻璃罐中并通过在辊磨上以185rpm滚动30分钟而带电。使用由Vertex Image Products, Inc., Yukon, PA制造的Vertex T-150摩擦带电测试仪进行摩擦静电荷测量。将样品置于法拉第笼内并使用高压空气喷射从载体吹掉调色剂。载体保持调色剂颗粒的相反电荷。结果总结于下表5中。

[0097] 表5

[0098]

样品	粒径(M_v ,以nm计)	HH(μ C/g)	LL(μ C/g)
1	144	-19 ± 1	-34 ± 1
2	193	-12 ± 1	-35 ± 1
3	212	-10 ± 1	-34 ± 2

[0099]

胶体二氧化硅(球形)	115	-20 ± 1	-28 ± 2
胶体二氧化硅(非球形)	200	-28 ± 1	-39 ± 2

[0100] 表中的数据证明,纳米复合颗粒具有与用HMDZ处理的胶体二氧化硅颗粒的摩擦静电荷类似的摩擦静电荷。

[0101] 实施例7:使用ST-040二氧化硅合成复合颗粒, $M_{MPS}/M_{二氧化硅}=2.2$,pH8.5

[0102] 按照实施例1中所述的程序制备复合颗粒。向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的250mL四颈圆底烧瓶中装入18.7g的ST-040胶体二氧化硅分散体(Nissan Chemical,

20-30nm粒径, BET SA128m²/g, pH2-3, 二氧化硅浓度40重量%), 125mL去离子水。通过加入几滴1.0N的NH₄OH溶液, 将分散体的pH调节至8.5, 随后加入16.5g(0.066mol)的MPS。在该实施例中, 质量比M_{MPS}/M_{二氧化硅}为2.2。温度升高至65℃, 并且在120rpm的速率下搅拌混合物。在3小时后, 温度升高至75℃并使氮气鼓泡通过该混合物30分钟。向该混合物中加入溶解在10mL乙醇中的0.16g(MPS重量的~1重量%)的AIBN自由基引发剂。使自由基聚合进行5小时, 其后通过170目筛过滤该混合物以除去凝结物。在120℃下在Pyrex盘中将分散体干燥过夜。次日收集干燥的白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。该材料的TEM显微照片示于图4中。

[0103] 实施例8: 使用ST-040二氧化硅合成复合颗粒, M_{MPS}/M_{二氧化硅}=5, pH8.5

[0104] 在该实施例中, M_{MPS}/M_{二氧化硅}比为5。合成程序类似于实施例7中的合成程序, 除了使用8.3g的ST-040胶体二氧化硅分散体以外。该材料的TEM显微照片示于图5中。

[0105] 实施例9: 使用二氧化钛合成复合颗粒

[0106] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的250mL圆底烧瓶中装入30g氧化钛(IV)纳米粉末(比表面积200m²/g, 粒径<25nm, 可得自Sigma-Aldrich)和150mL去离子水。通过加入几滴在水中的氢氧化铵浓溶液, 将分散体的pH调节至8.5。在30%超声波处理器功率下超声处理分散体10分钟以确保氧化钛的完全分散。加入20g(0.08mol)甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(进一步缩写为MPS, CAS#2530-85-0, M_w=248.3); 温度升高至65℃并在~100rpm的速率下搅拌混合物。氮气鼓泡通过该混合物30分钟。在3小时后, 加入溶解在10mL乙醇中的0.2g的2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN, CAS#78-67-1, M_w=164.2)自由基引发剂并将温度升高至75℃。使自由基聚合进行5小时。通过170目筛过滤最终混合物以除去凝结物, 然后在120℃下在Pyrex盘中将分散体干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。

[0107] 实施例9a: 使用胶体二氧化硅和二氧化钛合成复合颗粒

[0108] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的500mL四颈圆底烧瓶中装入20.0g的Snowtex-040胶体二氧化硅分散体(Nissan Chemical Inc.的产品, 20-30nm粒径, BET SA128m²/g, pH2-3, 二氧化硅浓度40重量%) 和250mL去离子水。使用在水中的氢氧化铵浓溶液, 将混合物的pH调节至9.0。加入32.0g(0.129mol)MPS(CAS#2530-85-0, M_w=248.3)并将温度升高至65℃。使该混合物以120rpm的速率搅拌2小时。在单独的烧杯中, 使用50mL去离子水稀释25.0g在水中的TiO₂溶胶Cristal ACTiVTMS5-300B(由Millennium Inorganic Chemicals制造, TiO₂浓度17.5重量%, 粒径30-50nm)并逐滴加入到反应混合物中。反应在65℃下再继续30分钟, 其后加入溶解在约20mL乙醇中的0.64g AIBN(CAS#78-67-1, M_w=164.2)自由基引发剂并将温度升高至75℃。使自由基聚合进行2小时, 其后加入2g(0.012mol)的1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷(HMDZ, CAS#999-97-3, M_w=161.4)和2g(0.007mol)的辛基三乙氧基硅烷(OTES, CAS#2943-75-1, M_w=276.5)。使反应再继续3小时。通过170目筛过滤最终混合物以除去凝结物并将分散体在120℃下在Pyrex盘中干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。所制备的颗粒的TEM图像示于图8中。使用NanotracerTM252仪器通过动态光散射测量碾磨的固体的粒径分布。将样品制备为在2-丁酮中的分散体(1-3重量%), d₁₀=98nm, d₅₀=166nm, d₉₀=262nm。

[0109] 实施例10: 使用胶体二氧化硅、MPS和作为共聚单体的苯乙烯合成复合颗粒

[0110] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的500mL三颈圆底烧瓶中装入12.6g的Ludox AS-40胶体二氧化硅分散体和200mL去离子水。使14.3g(0.058mol)MPS与4.3g(0.041mol)苯乙烯混合并逐滴加入到Ludox分散体中。在25℃下搅拌混合物22小时。温度升高至75℃,并使氮气鼓泡通过该混合物30分钟。然后,向反应混合物中加入溶解在10mL异丙醇中的700mg(0.004mol)AIBN。使自由基聚合进行6小时,其后向混合物中加入150mL异丙醇和溶解在2mL IPA中的1.1g(0.0067mol)HMDZ。使反应再进行5小时。在110℃下在Pyrex盘中将最终分散体干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。材料的TEM图像示于图6中。如实施例6中所述测量摩擦带电,除了使用来自Sinonar, Inc.的EUHP25K聚酯调色剂配制调色剂以外;在HH和LL条件下的摩擦带电的比为0.57。

[0111] 实施例11:二氧化硅-聚合物复合颗粒的水性吸附等温线

[0112] 在25℃下使用来自Surface Measurement Systems, Inc的动态蒸汽吸着天平测量根据实施例2、7、8和10产生的复合颗粒的水吸附等温线。在分析之前,使100mg样品在125℃下在烘箱中在玻璃小瓶内干燥30分钟。在简单地将干燥样品保持在Haug单点离子发生器(Haug North America, Williamsville, NY)下之后,立刻将所述干燥样品装入仪器中。在0-95%的选定的相对湿度值下培育20分钟后,收集数据。结果示于图7中(方形-实施例2;三角形-实施例7;菱形-实施例8;x=实施例10)。所述结果显示出相对良好的吸附性能-在50%相对湿度下,所有样品均表现出低于3重量%的水吸附。

[0113] 实施例12和13-使用胶体二氧化硅、MPS和作为共聚单体的甲基丙烯酸甲酯制备复合颗粒

[0114] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的250mL四颈圆底烧瓶中装入4g Ludox AS40胶体二氧化硅和125mL去离子水,随后加入2.5g MPS和1g甲基丙烯酸甲酯(MMA)(Aldrich)。在该实施例中, $M_{\text{单体}}/M_{\text{二氧化硅}}$ 质量比为2.2,且MMA为单体的29重量%。反应物(单体+二氧化硅)构成分散体的3.9重量%。温度升高至60℃,并且以250rpm的速率搅拌该混合物。在2小时后,温度升高至75℃并使氮气鼓泡通过该混合物30分钟。向该混合物中加入溶解在10mL乙醇中的0.06g(单体重量的~1.8重量%)的AIBN自由基引发剂。使自由基聚合进行3小时,其后通过玻璃棉过滤该混合物以除去凝结物。在120℃下将分散体干燥过夜。使用IKA M20万能磨机碾磨所得的白色干燥粉末状固体。该材料的TEM显微照片示于图9中。使用6.2g Ludox AS40胶体二氧化硅分散体、2g MMA、5g MPS和0.09g AIBN($M_{\text{单体}}/M_{\text{二氧化硅}}=2.2$,反应物=7.2重量%)重复该程序。该材料的TEM显微照片示于图10中。

[0115] 实施例14和15-使用胶体二氧化硅、MPS和作为共聚单体的甲基丙烯酸羟丙酯制备复合颗粒

[0116] 根据实施例12和13的方法使用甲基丙烯酸羟丙酯(Aldrich)代替MMA作为共聚单体产生颗粒。这些材料的TEM显微照片示于图11(反应物=3.9重量%)和12(反应物=7.2重量%)中。

[0117] 实施例16-使用胶体二氧化硅、MPS和作为共聚单体的甲基丙烯酸三氟乙酯制备复合颗粒

[0118] 根据实施例12的方法使用11.5g Ludox AS40分散体、7.2g MPS、代替MMA的2.9g甲基丙烯酸三氟乙酯(Aldrich)、以及0.18g AIBN产生颗粒。使自由基聚合进行3.5小时。这些材料的TEM显微照片示于图13中。

[0119] 实施例17-使用胶体二氧化硅和MPS(MPS/二氧化硅=1.5)制备复合颗粒

[0120] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的250mL四颈圆底烧瓶中装入6.2g Ludox AS40胶体二氧化硅和50mL去离子水,随后加入3.7g MPS。温度升高至60℃,并且以250rpm的速率搅拌混合物。在2.5小时后,温度升高至75℃并使氮气鼓泡通过该混合物30分钟。向该混合物中加入溶解在3mL乙醇中的0.07g(单体重量的~2重量%)的AIBN自由基引发剂。使自由基聚合进行过夜,其后通过玻璃棉过滤该混合物以除去凝结物。在120℃下将分散体干燥过夜。使用IKA M20万能磨机碾磨所得的白色干燥粉末状固体。该材料的TEM和SEM显微照片示于图14中。

[0121] 实施例18-复合颗粒的机械稳定性

[0122] 如前面关于表A所述地,将根据实施例1和2的方法制备的复合颗粒与调色剂配制。使40g的Cu-Zn铁氧体载体(60-90μm粒径,购自Powdertech Co., Ltd.)与0.8g调色剂/颗粒配制物在50mL玻璃罐中混合。将所述罐置于由Willy A.Bachofen AG,Switzerland制造的TURBULA® T2F混合机中,并且在101次循环/分钟下以三维运动搅动30分钟。在振荡之前和之后的调色剂的SEM显微照片在图15和16中。人工粒径分析给出以下结果

[0123] 表6

[0124]

样品	平均直径(μm)	标准偏差	计数
实施例1-在振荡之前	0.11	.024	62
实施例1-在振荡之后	0.12	.022	62
实施例2-在振荡之前	0.13	.017	62
实施例2-在振荡之后	0.14	.024	63

[0125] 所述结果显示,由颗粒破碎导致的任何直径增大在统计上是不显著的。

[0126] 实施例19-使用MPS、苯乙烯、硅烷醇封端的硅氧烷聚合物、以及胶体二氧化硅制备复合颗粒

[0127] 向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的四颈圆底烧瓶中装入50g Ludox AS-40胶体二氧化硅分散体、800mL去离子水、100mL异丙醇、57g MPS、11.5g苯乙烯和11.5g硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(S12,来自Gelest, Inc., 分子量400-700,粘度16-32cSt)。在该实施例中,质量比 $M_{\text{单体}}/M_{\text{二氧化硅}}$ 为4。温度升高至35℃,并搅拌混合物3.5小时。氮气鼓泡通过该混合物最后30分钟。加入溶解在5mL丙酮中的1.2g AIBN并将温度升高至65-70℃。使自由基聚合在氮气下进行3小时。复合颗粒在聚合期间絮凝。使用纸过滤器在布氏漏斗上分离颗粒残留物,并在70℃在真空烘箱中在Pyrex盘内干燥过夜。将所得粉末分散在甲乙酮中并使用Nanotracer™252粒径分析仪进行分析;平均粒径为160nm。

[0128] 实施例20-22-复合颗粒的粗糙度和疏水性

[0129] 如下制备金属氧化物-聚合物复合颗粒的三个样品。向配有顶置搅拌电动机、冷凝器和热电偶的500mL四颈圆底烧瓶中装入40.0g Snowtex-040胶体二氧化硅分散体(Nissan Chemical Inc.的产品,20-30nm粒径,BET SA128m²/g,pH2-3,二氧化硅浓度40重量%) and 320mL去离子水。使用在水中的氢氧化铵浓溶液(表1)将混合物的pH调节至8.5(实施例20)、9.0(实施例 21)或9.5(实施例22),并然后将温度升高至50℃。向该混合物中加入35.2g (0.142mol)MPS(CAS#2530-85-0,Mw=248.3)。在该实施例中所描述的所有实验中,质量比

MPS/M_{二氧化硅}为2.2。以120rpm搅拌该混合物,且在一定时间后(pH=8.5和9.5:1.5小时,pH=9.0:2小时),加入溶解在15mL乙醇中的0.53g AIBN(CAS#78-67-1,Mw=164.2)自由基引发剂并将温度升高至75℃。使自由基聚合进行1小时,其后向混合物中加入5.3g(0.033mol)1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷(HMDZ)。使反应再进行3小时。通过170目筛过滤最终混合物以除去凝结物并将分散体在120℃下在Pyrex盘中干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。

[0130] 采集全部三个实施例的多张TEM图像并使用来自Media Cybernetics,Inc.的ImagePro软件包进行分析。如前所述地计算颗粒粗糙度和相对凹槽面积并列于表7中。

[0131] 表7

[0132]

实施例	粗糙度	相对凹槽面积
20	1.2+/-0.1	0.02+/-0.02
21	1.3+/-0.3	0.03+/-0.03
22	1.4+/-0.1	0.06+/-0.02

[0133] 对比例A-使用胶体二氧化硅和聚苯乙烯制备复合颗粒

[0134] 使用Schmid等的方法(Macromolecules,2009,42:3721-3728)制备复合颗粒。具体地,向包含磁搅拌棒的圆底烧瓶中加入20g Bindzil CC40胶体二氧化硅分散体(Eka Chemicals,40重量%二氧化硅)和376g水,随后加入50g苯乙烯(Aldrich)。经由排空和氮气吹扫的5次循环,使混合物脱气,然后加热至60℃。使用在40g水中的0.5g2,2'-偶氮双(异丁腈)二盐酸化物(AIBA)引发剂制备溶液,然后加入到反应溶液中。使聚合进行24小时。通过离心分离和再分散的重复循环(5000-7000rpm,30分钟),纯化所得分散体。倾析上清液并且在各循环后用去离子水替换。对此进行重复,直至TEM确认不存在过量的二氧化硅溶胶。过滤最终混合物以除去凝结物并将分散体在110℃下在Pyrex盘中干燥过夜。次日收集白色粉末状固体并且使用IKA M20万能磨机进行碾磨。

[0135] 对比例B-PS/二氧化硅复合颗粒的机械稳定性

[0136] 如前面关于表A所述地,将对比例A的复合颗粒与调色剂配制。使40g Cu-Zn铁氧体载体(60-90μm粒径,购自Powdertech Co.,Ltd.)与0.8g调色剂/颗粒配制物在50mL玻璃罐中混合。将所述罐置于由Willy A.Bachofen AG,Switzerland制造的TURBULA® T2F混合机中,并且在101次循环/分钟下以三维运动搅动。在振荡10分钟后拍摄的SEM显微照片显示,颗粒明显地显著变形(图17)。人工粒径分析给出以下结果:

[0137] 表8

[0138]

样品	平均直径(μm)	标准偏差	计数
在振荡之前	0.34	.051	76
在振荡之后	0.51	.11	63

[0139] 所述结果显示,由颗粒破碎导致的50%直径增大在统计上是显著的。对于作为用于调色剂的外部添加剂的用途而言,这样的颗粒是不合乎期望的,因为破碎的颗粒不太能够使调色剂颗粒彼此分离。此外,作为清洁助剂,这些颗粒也是不太合乎期望的,因为它们的弹性降低它们作为磨料颗粒的有效性。相反地,当将实施例1和2的颗粒与调色剂和载体

配制并以相同的方式搅动30分钟时,颗粒平均直径的变化在统计上是不显著的(表9)。

[0140] 表9

[0141]

样品	平均直径(μm)	标准偏差	计数
实施例1:在振荡之前	0.11	.02	62
实施例1:在振荡之后	0.12	.02	62
实施例2:在振荡之前	0.13	.02	62
实施例2:在振荡之后	0.14	.02	63

[0142] 对比例C-复合颗粒的制备和疏水化

[0143] 根据对比例A的方法使用在200g水中的20g Bindzil2040、24.75g2-乙烯基吡啶(Aldrich)、24.75g甲基丙烯酸甲酯(Aldrich)、0.5g二乙烯基苯(Aldrich)和在50g水中的0.5g AIBA制备复合颗粒。在干燥之前,向复合颗粒的分散体中加入4.8g六甲基二硅氮烷(Gelest)并使反应在75℃下进行4小时。过滤最终混合物以除去凝结物并将分散体在110℃下在Pyrex盘中干燥过夜。但是,颗粒在干燥期间融化,而不是形成粉末。

[0144] 为了说明和描述的目的,已提供上述本发明优选实施方案的描述。其不意图为穷举的或将本发明限于所公开的具体形式。改变和变化根据上述教导是可能的,或者可通过本发明的实践而获得。选择和描述实施方案以解释本发明的原理及其实际应用,以使本领域技术人员能够以适于预期的具体应用的各种实施方案和各种变型来应用本发明。本发明的范围意图由所附权利要求书及其等同物限定。

[0145] 所要求保护的是:

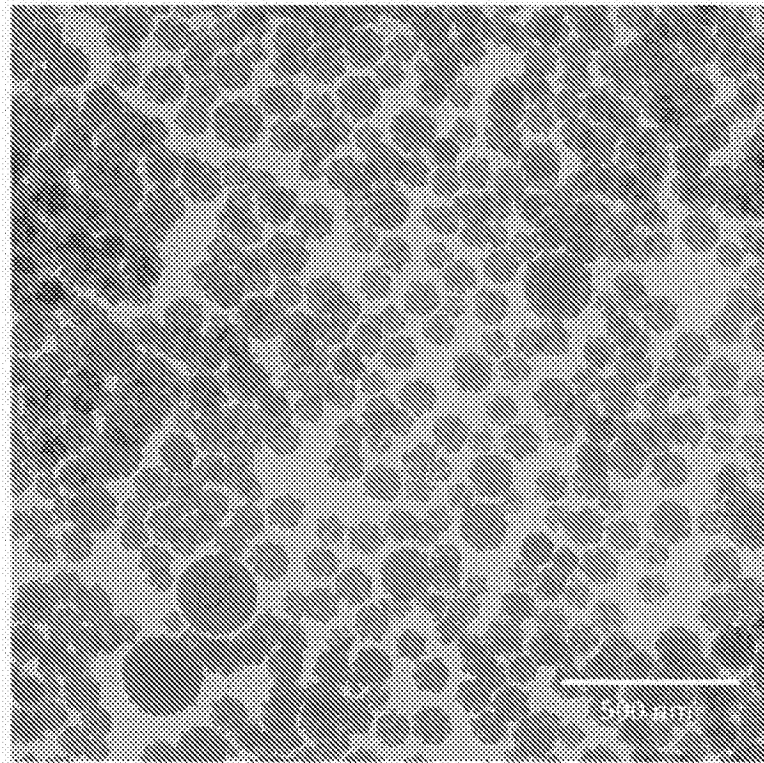


图1

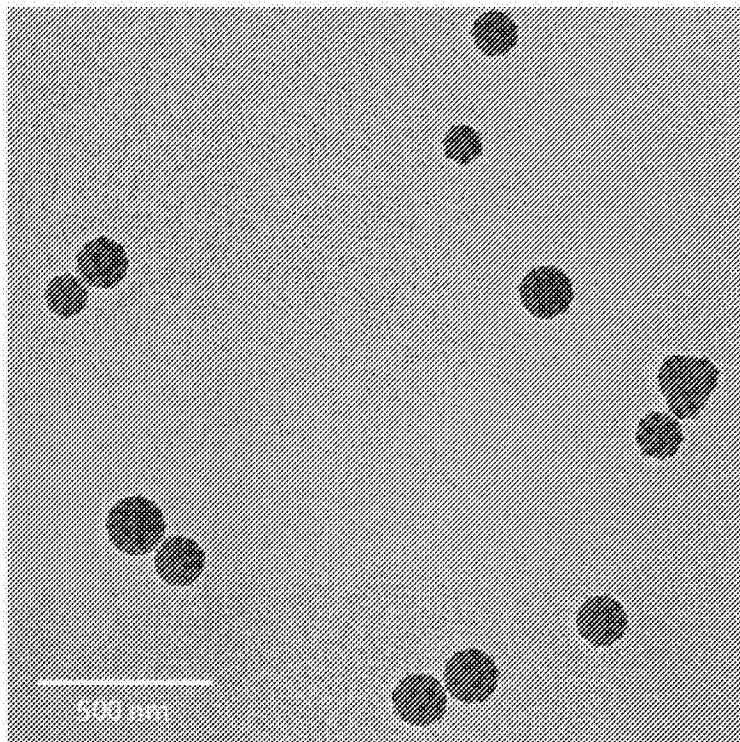


图2

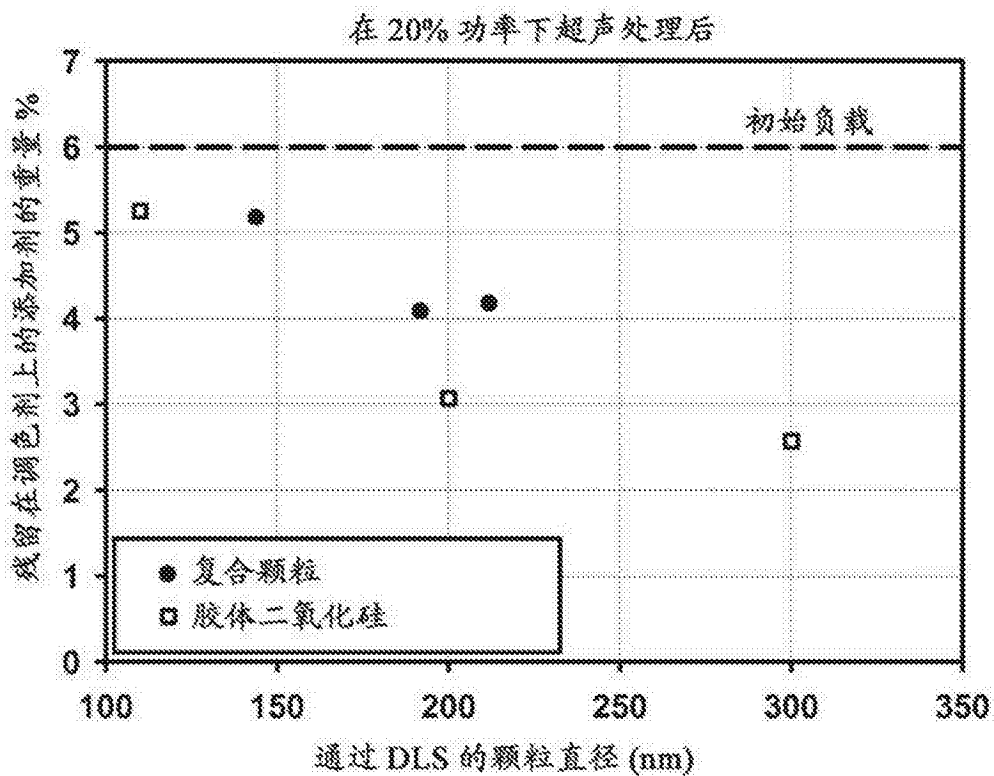


图3A

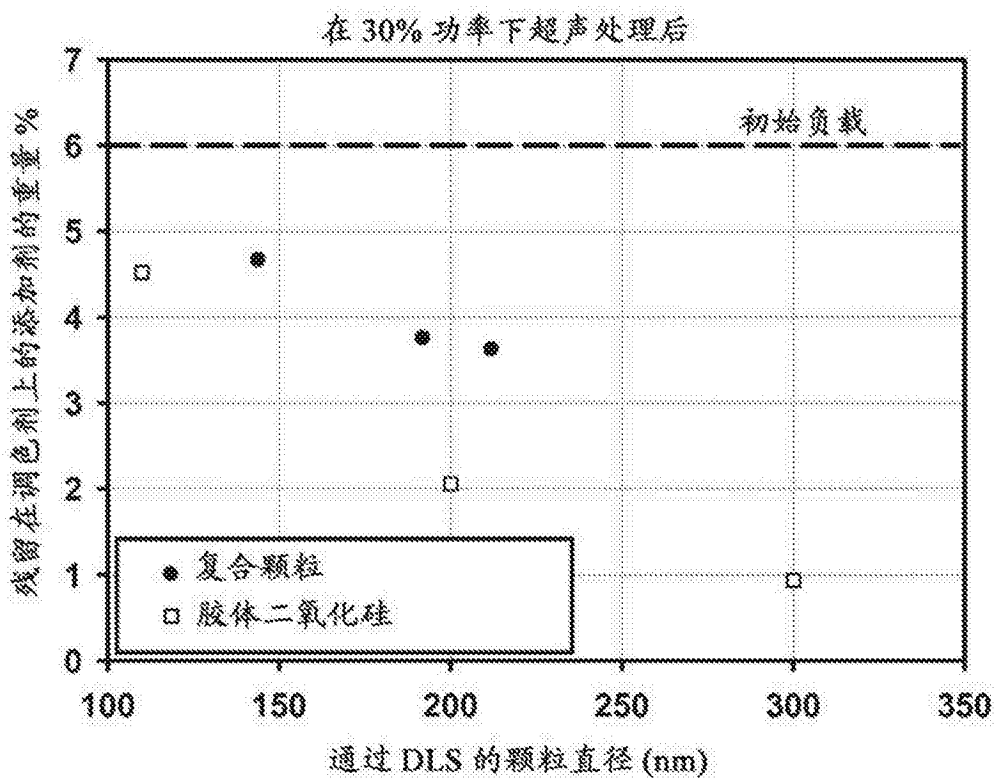


图3B

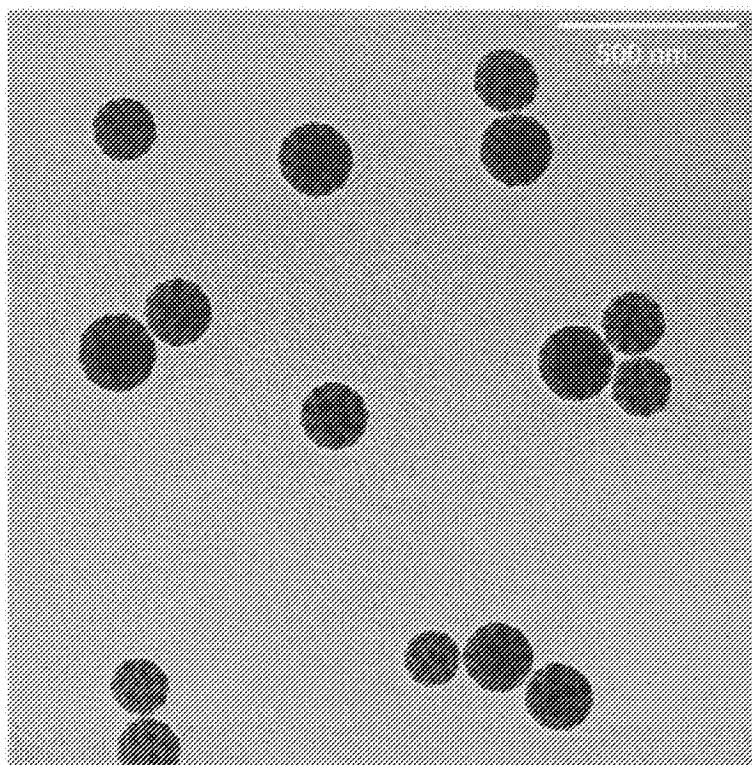


图4

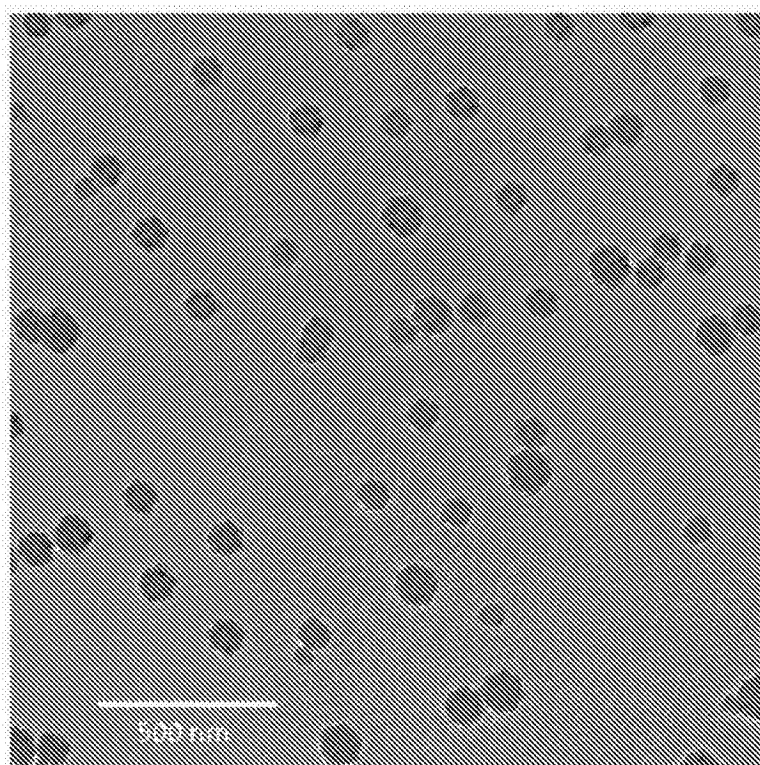


图5

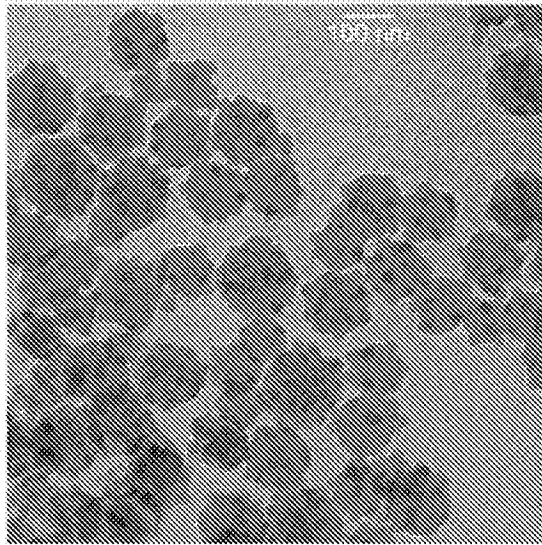


图6

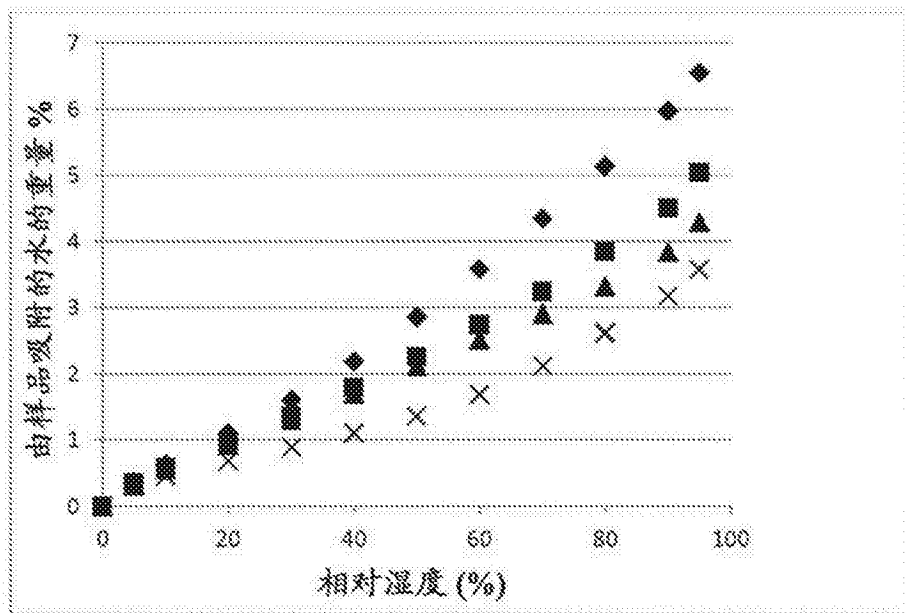


图7

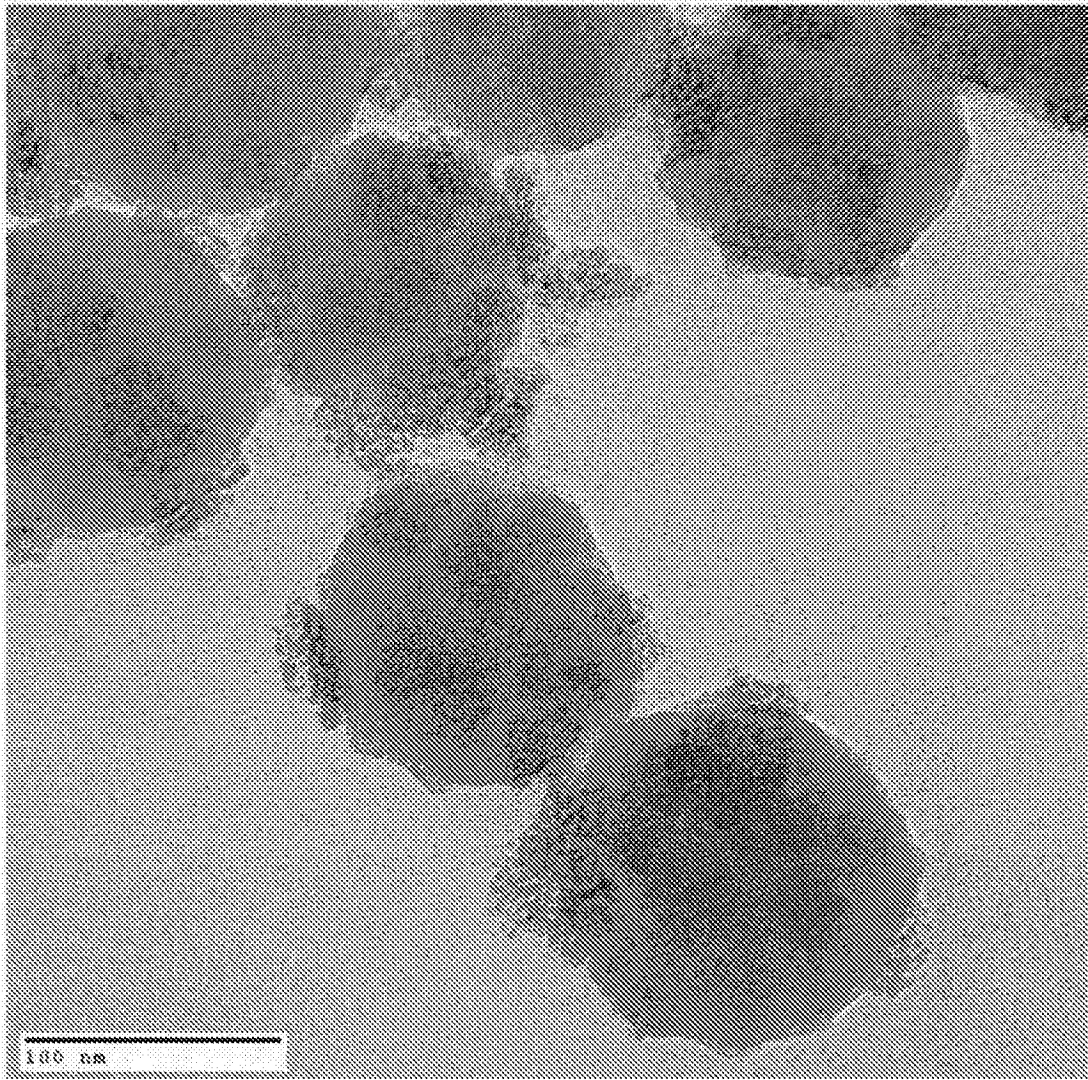


图8

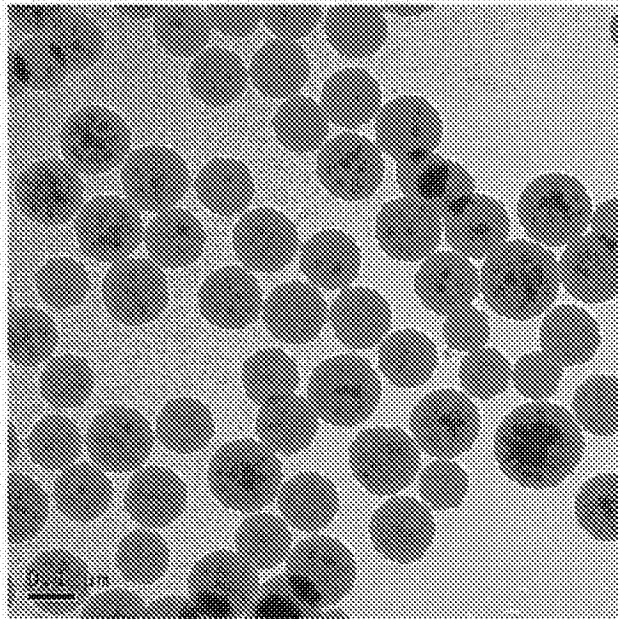


图9

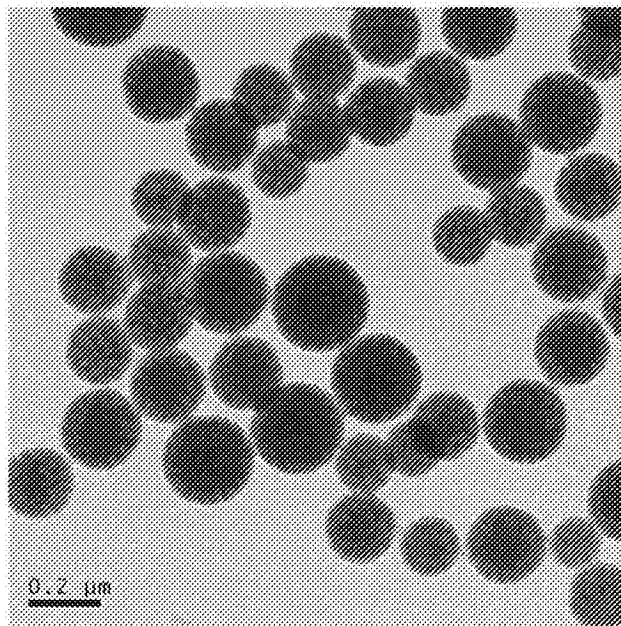


图10

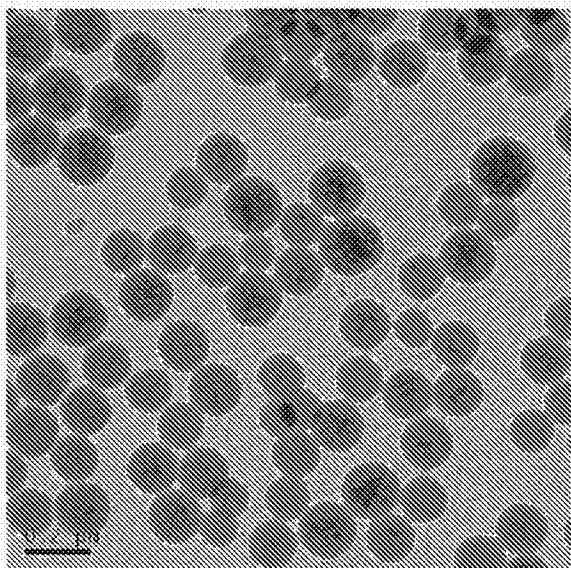


图11

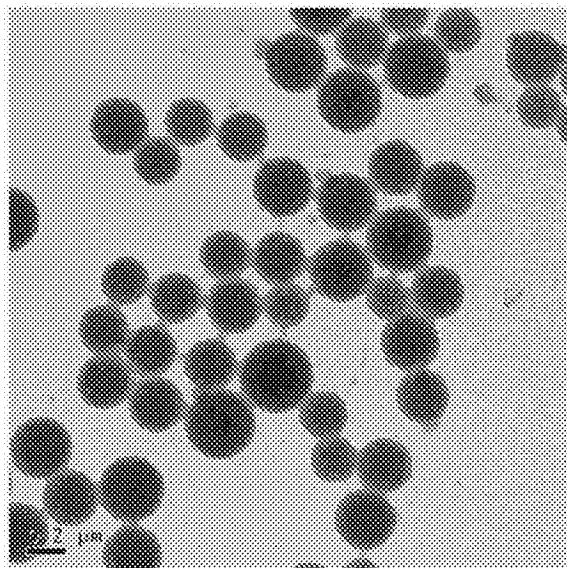


图12

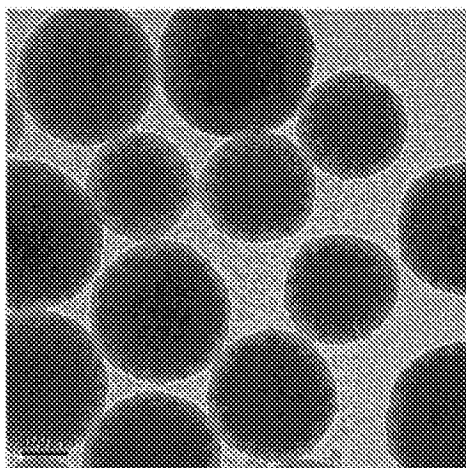


图13

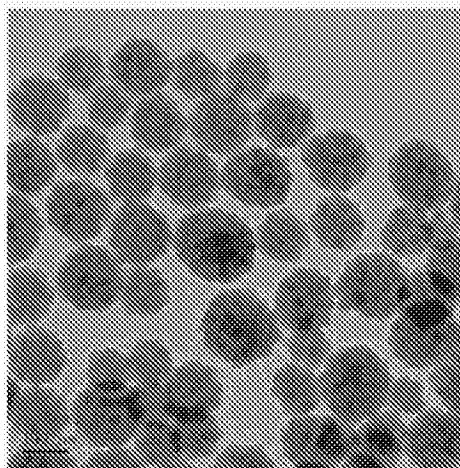


图14A

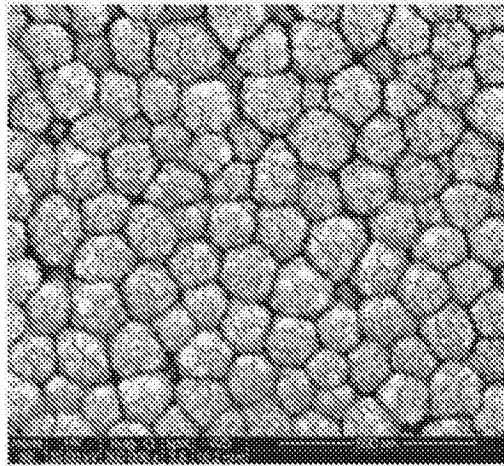


图14B

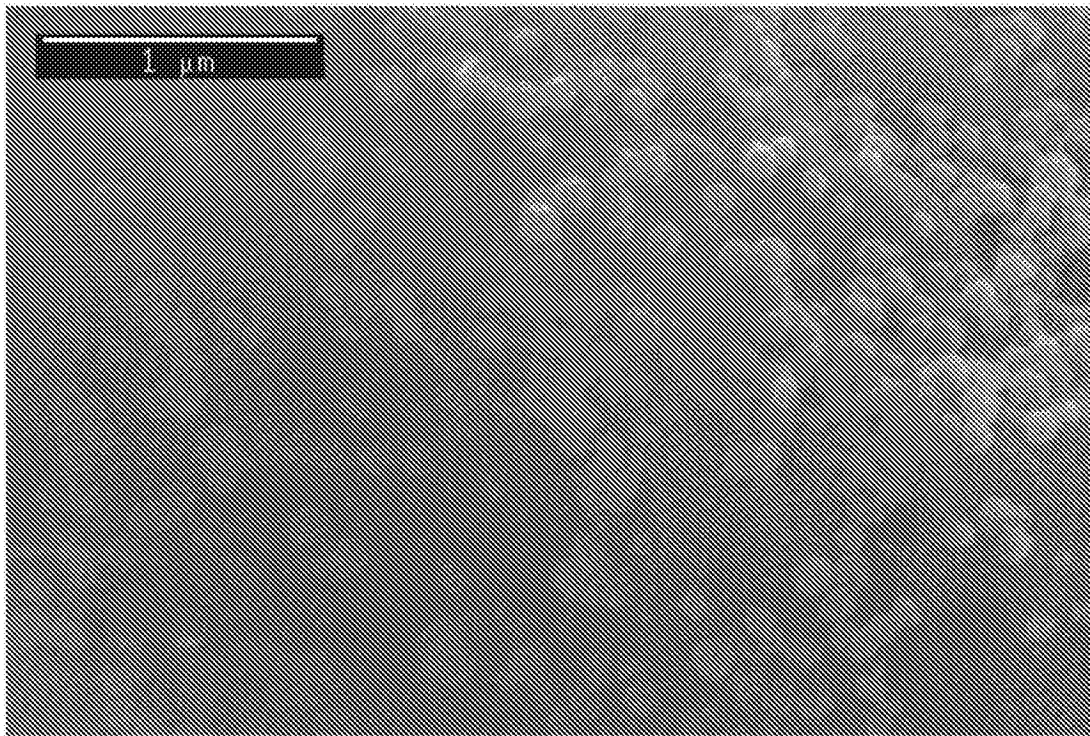


图15A

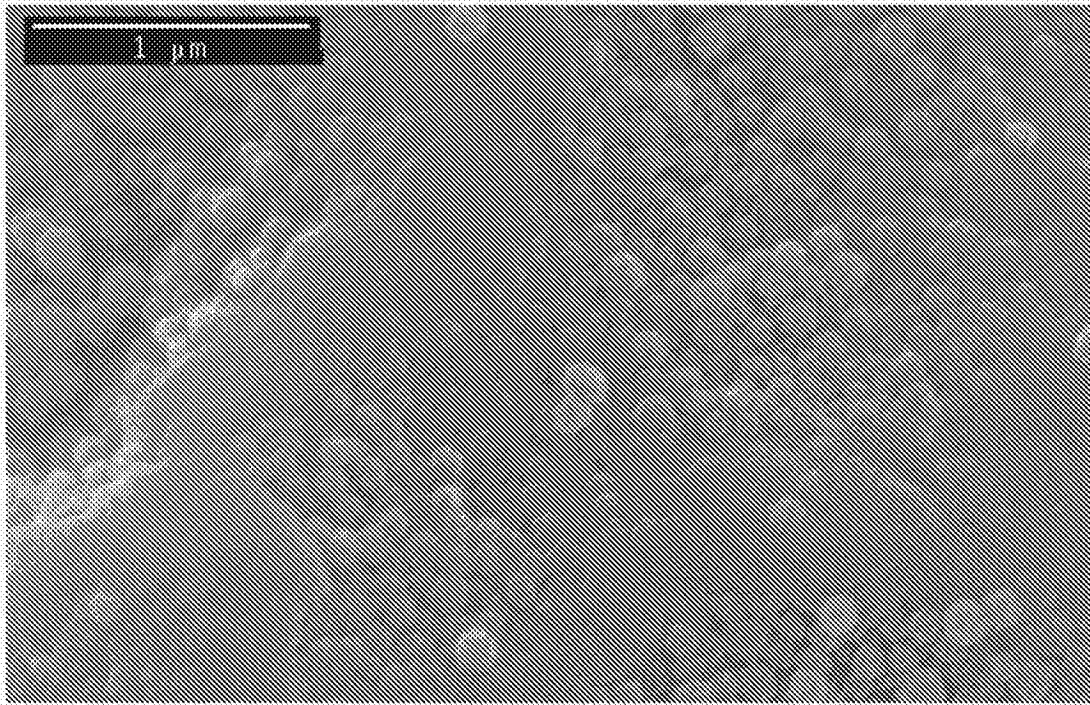


图15B

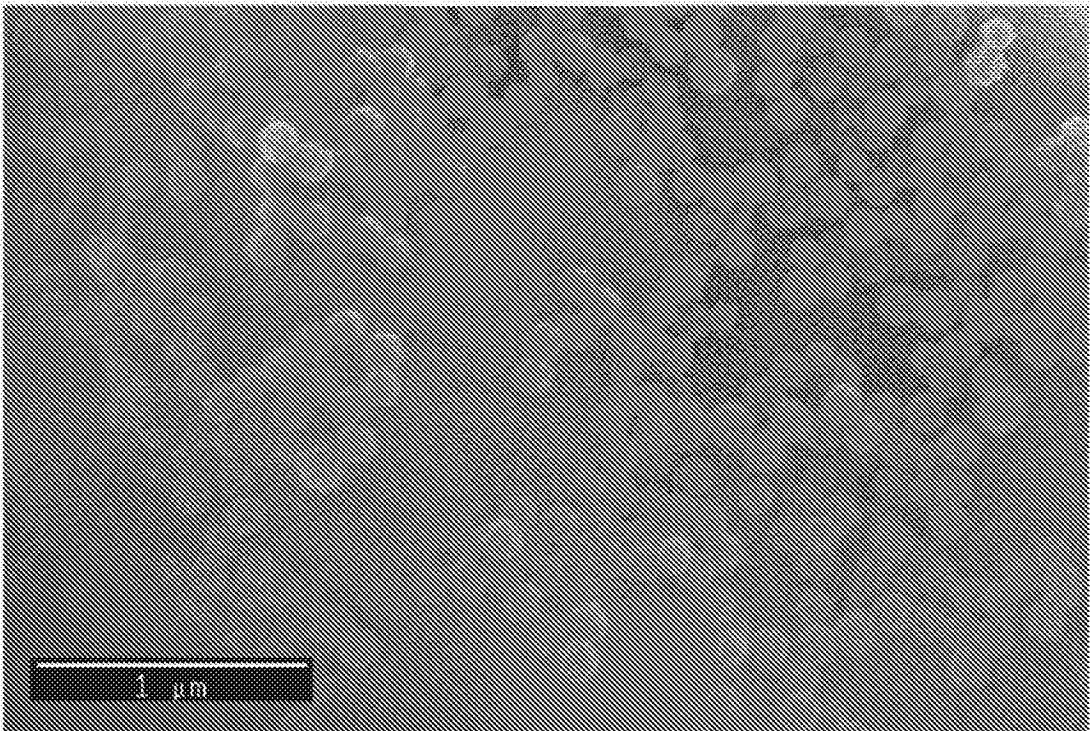


图16A

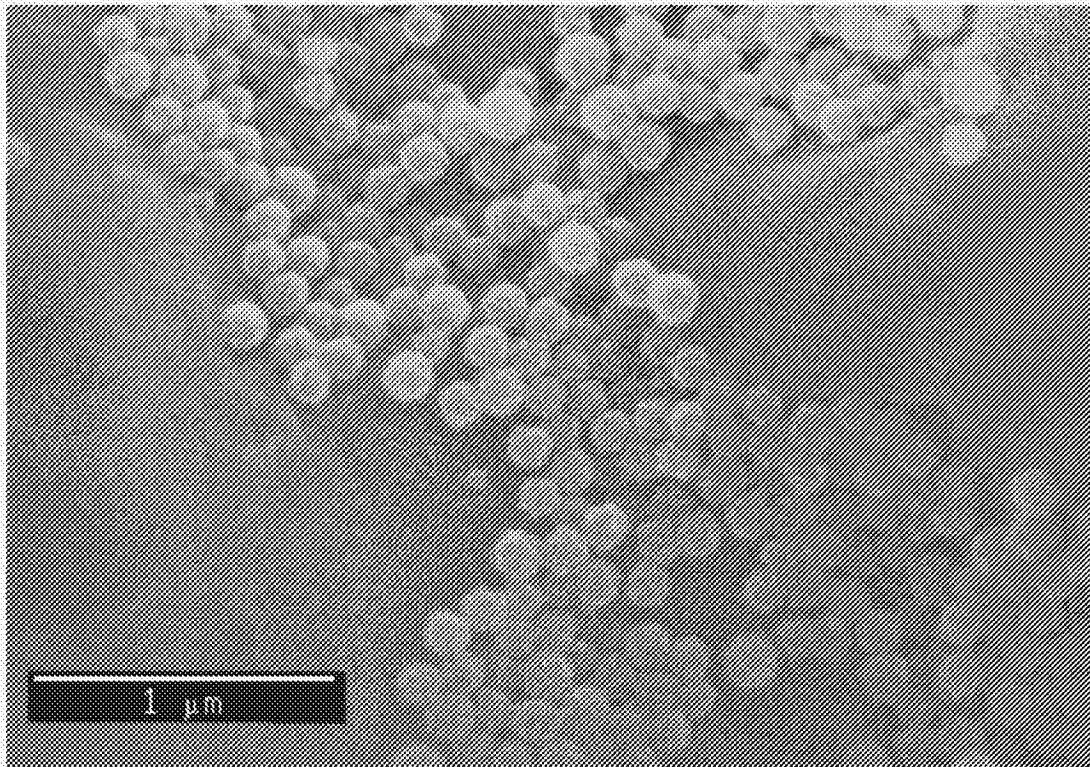


图16B

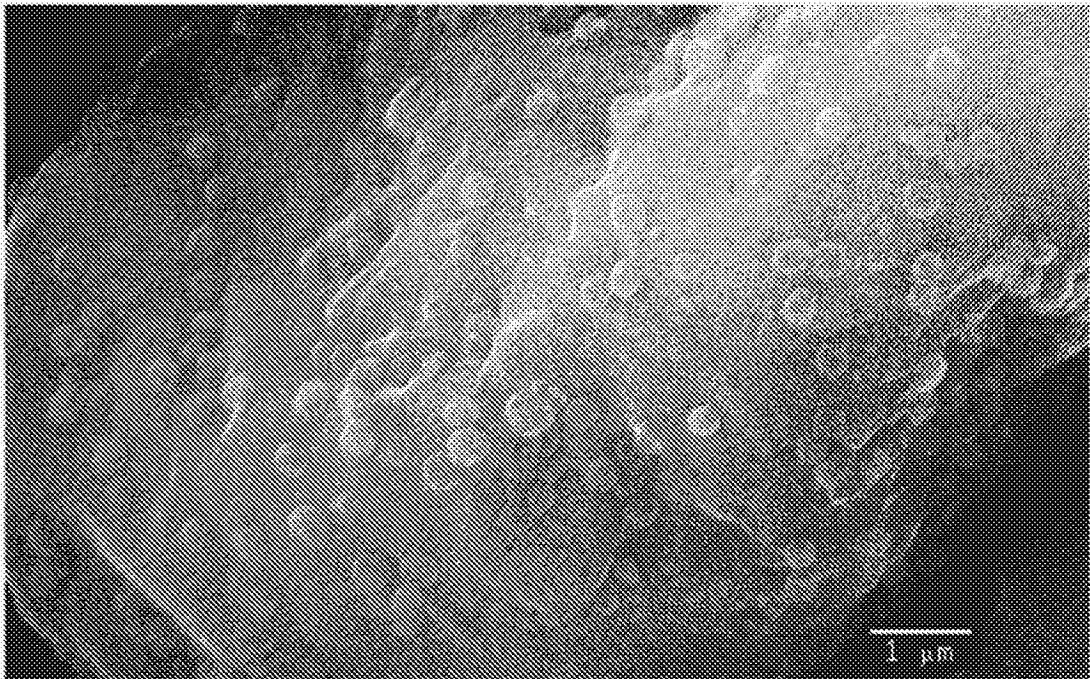


图17A

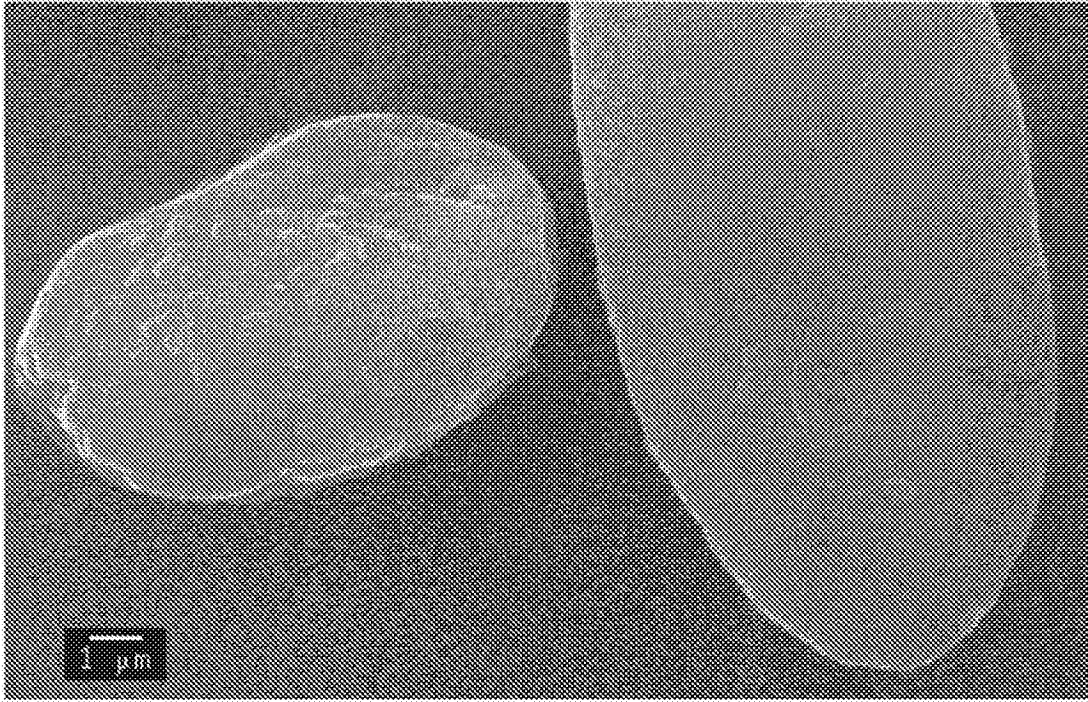


图17B