



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101189276 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200680013773. 7

C08L 67/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 20

C08L 75/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/663, 422 2005. 03. 18 US

60/758, 757 2006. 01. 13 US

(56) 对比文件

US 5102762 A, 1992. 04. 07, 全文.

US 5179143 A, 1993. 01. 12, 全文.

WO 03082944 A1, 2003. 10. 09, 全文.

EP 0062866 A1, 1982. 10. 20, 全文.

US 5306590 A, 1994. 04. 26, 全文.

WO 2004077169 A2, 2004. 09. 10, 全文.

US 6063464 A, 2000. 05. 16, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/010136 2006. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/102280 EN 2006. 09. 28

审查员 肖鑫

(73) 专利权人 美国巴特尔纪念研究所

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 比玛·维贾严捷安 杰瑞·金

(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理
事务所 11269

代理人 甘玲

(51) Int. Cl.

C08G 63/199 (2006. 01)

C08K 3/00 (2006. 01)

G03G 9/087 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

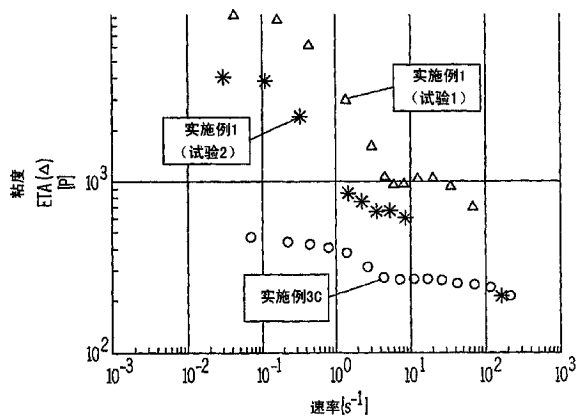
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 6 页

(54) 发明名称

色调剂

(57) 摘要

使用各种生物源材料合成一系列树脂以控制分子建构, 并由此控制发明的树脂的性质。所述树脂配制成在打印机和复印机中使用的色调剂配方。



1. 一种热塑性色调剂组合物,包括:
以下材料的混合物,
 - a、无定形热塑性聚合物,
所述无定形热塑性聚合物由羧基或羟基官能聚酯组成,其中所述羧基或羟基官能聚酯来源于二脱水己糖醇、第一二酸部分和第二二酸部分,可选择性地还包括单酸;并且,
所述第一二酸是 1,4-环己烷二羧酸,所述第二二酸是链中具有 8 个或更多个碳原子的二聚酸;
其中所述聚合物来源于至少一种生物源单体;
并且所述聚合物具有在 50°C 和 80°C 之间的 T_g ;
 - b、分散在所述无定形热塑性聚合物中的着色剂;并且
其中,所述色调剂组合物是具有平均粒度小于 30 微米的粉末。
2. 根据权利要求 1 所述的热塑性色调剂组合物,包括具有改善颜色分散性质的所述羧基官能聚酯。
3. 根据权利要求 1 所述的热塑性色调剂组合物,所述色调剂组合物进一步包括:
 - c、蛋白质。
4. 根据权利要求 1 所述的色调剂组合物,其中所述二脱水己糖醇包括异山梨醇部分。
5. 根据权利要求 1 所述的色调剂组合物,其中所述羧基或羟基官能聚酯具有至少 5 重量%净的生物源含量。
6. 根据权利要求 5 所述的色调剂组合物,其中所述色调剂组合物是具有小于 20 微米的平均粒度的颗粒。
7. 根据权利要求 1 的色调剂组合物,还包括:
 - d、选自由电荷控制剂、流动控制剂、润滑剂、抗结块剂及其混合物组成的组的赋形剂。
8. 根据权利要求 1 所述的色调剂组合物,其中所述色调剂组合物具有在 10 和 40 微库伦 / 克之间的负或正摩擦电荷。
9. 根据权利要求 8 所述的色调剂组合物,其中所述色调剂组合物具有在 10 和 20 微库伦 / 克之间的负摩擦电荷。
10. 根据权利要求 1 所述的色调剂组合物,其中所述色调剂组合物具有负摩擦电荷。
11. 根据权利要求 1 所述的色调剂组合物,其中所述热塑性聚合物包括与聚酯混合的聚苯乙烯丙烯酸酯。
12. 一种图象,包括
基底和施加在所述基底上的根据权利要求 1 的色调剂组合物。
13. 一种色调剂,包括:
 - (1) 热塑性聚酯树脂,包括:
 - A、二脱水己糖醇;
 - B、脂肪族二聚二醇和 / 或二聚二酸,其中,所述脂肪族二聚二醇和 / 或二聚二酸包括六元环,所述六元环具有是 4 至 20 个碳原子的脂肪侧链的两个侧链,以及是 8 至 12 个碳原子的另外两个侧链,具有醇或羧基官能团;
 - C、二酸、二酯或二酰氯,其中,
所述二酸、二酯或二酰氯具有通式 $R_2-CO-R_1-CO-R_2$,

其中 R_2 是 $-OH$ 、 $-OR_3$ 或 $-Cl$ ，其中 R_3 是具有 1 至 4 个碳原子的脂族链，并且 R_1 是具有 2 到 12 个碳原子的芳香基团或脂族基团；和

D、可选的催化剂
的反应产物；和

(2) 颜料。

14. 一种显影剂，包括：

(1) 热塑性聚酯树脂，包括：

A、二脱水己糖醇；

B、脂肪族二聚二醇和 / 或二聚二酸，其中，所述脂肪族二聚二醇和 / 或二聚二酸包括六元环，所述六元环具有是 4 至 20 个碳原子的脂肪侧链的两个侧链，以及是 8 至 12 个碳原子的另外两个侧链，具有醇或羧基官能团；

C、二酸、二酯或二酰氯，其中，

所述二酸、二酯或二酰氯具有通式 $R_2-CO-R_1-CO-R_2$ ，

其中 R_2 是 $-OH$ 、 $-OR_3$ 或 $-Cl$ ，其中 R_3 是具有 1 至 4 个碳原子的脂族链，并且 R_1 是具有 2 到 12 个碳原子的芳香基团或脂族基团；和

D、可选的催化剂
的反应产物；

(2) 颜料；以及

(3) 载体。

15. 根据权利要求 14 所述的显影剂，其中所述显影剂还包括磁性材料。

色调剂

[0001] 本申请要求 2006 年 1 月 13 日递交的临时申请号 60/758,757 以及 2005 年 3 月 18 日递交的临时申请号 60/663,422 的权益。

[0002] 所述临时申请的内容通过引用被包括在本文中。

[0003] 发明背景

[0004] 简单说来,存在对于可以带正电或负电的用于办公复印机或激光打印机的改进色调剂的需要。所寻求的改进在以下方面,即改善的流动和润湿、较低的用于定影 (fusing) 的能量、从办公废纸中脱除色调剂能力以及来源于可再生资源的色调剂树脂。由于很大份额的复印机和打印机市场使用这种色调系统 (toning system),更令人感兴趣的是树脂固性地提供负电荷以对带正电荷的潜在静电图象进行色调的能力。常规的色调剂基于合成树脂,如苯乙烯丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺等。由于与来源于石油的树脂有关的环境可持续性长期供应的问题,来源于如玉米、大豆和其它植物的可再生资源原料的树脂正得到越来越广泛的关注。生物源 (bio-based) 树脂的例子来源于二聚酸和 D- 异山梨醇获得的,其具有象目前石油树脂源色调剂的良好色调和打印特性。

[0005] 还存在对于合并树脂具有分散颜料的能力的色调剂的需求。使用在粉末涂覆配方中的来源于二聚酸和 D- 异山梨醇的生物源聚酯树脂给予具有改善的颜料分散的最终涂层。还存在对于在较低的定影温度流动以使操作复印机的能耗最小化的树脂的需求。

[0006] 存在极大兴趣的是用生物源的原料代替一些石油化工原料以供广泛应用领域之用。这一兴趣的证据反映在几年来已经发表的综述文章的数量上。在美国专利 US 6,063,464 中给出了尝试在聚酯树脂的合成中利用生物源原料的例子,其中在聚酯材料的合成中使用来源于玉米生物质的异山梨醇。

[0007] 相关的技术包括美国专利 US 5,959,066、US 6,025,061、US 6,063,464 和 US 6,107,447。

[0008] 发明简述

[0009] 大致说来,本发明提供一种具有负电荷或正电荷的色调剂。所述色调剂典型地用于静电型复印机和打印机上。

[0010] 本发明的第一实施方案提供一种包括着色剂 (coloring agent) 和热塑性聚合物的色调剂。典型地,所述色调剂包括具有小于大约 30 微米的平均粒度范围、更优选为小于大约 25 微米的平均粒度范围、并且最优选为小于大约 20 微米的平均粒度范围的颗粒。典型地,使用选自由电荷控制剂、流动控制剂、润滑剂、抗结块剂及其混合物所组成的组的赋形剂。在一些典型的实施方案中,所述色调剂具有在大约 10 到大约 40 微库伦 / 克之间的负摩擦电荷 (tribo-electric charge),并且较优选在大约 10 到大约 20 微库伦 / 克之间的负摩擦电荷。一些典型的实施方案提供一种具有在大约 50°C 到大约 70°C 之间的聚合物玻璃化转变温度的色调剂。

[0011] 在本发明的一个实施方案中,所述色调剂与打印和复印纸一起使用。

[0012] 在本发明的再进一步的实施方案中,提供一种通过将着色剂和热塑性聚合物复合的步骤来制造带负电荷或带正电荷的色调剂的方法。典型的色调剂复合包括在热轧辊研磨

机上粉末混合,或者用于所述色调剂的聚合物树脂与分散的着色剂一起挤出。典型地,复合的色调剂被微粉化,并且若需要的话,针对根据应用的适当粒度分布被分类。

[0013] 本发明的另一个实施方案提供一种色调剂,包括选自由(1)羧基或羟基官能聚酯;(2)聚酯醚;(3)聚氨酯组成的组的无定形热塑性聚合物;并且其中所述聚合物来源于至少一种生物源单体;并且所述聚合物具有在大约 50°C 和大约 80°C 之间的 T_g ; b. 着色剂;并且其中,所述色调剂包括具有小于大约 30 微米的平均粒度的粉末。在一个实施方案中,所述羧基官能聚酯来源于二脱氢己糖醇部分(moiety)(例如,异山梨醇部分)、第一二酸部分和/或第二二酸部分,可选地还包括单酸。在进一步的实施方案中,所述异山梨醇部分是 D-异山梨醇,所述第一二酸是 1,4-环己烷二羧酸,所述第二二酸是链中具有 8 个或更多个碳原子的长链二酸。

[0014] 本发明的另一个实施方案提供一种色调剂,包括选自由(1)羧基或羟基官能聚酯;(2)聚酯醚;(3)聚氨酯组成的组的无定形热塑性聚合物;并且其中,所述聚合物来源于至少一种生物源单体;并且所述聚合物具有在大约 50°C 至大约 80°C 的之间 T_g ; b. 着色剂;并且其中,所述色调剂包括具有平均粒度小于大约 30 微米的粉末。在一个实施方案中,所述羧基官能聚酯是来源于二脱水己糖醇(dianhydrohexitol)部分(例如,异山梨醇部分)、第一二酸部分和/或第二二酸部分,可选地还包括单酸。在进一步的实施方案中,所述异山梨醇部分是 D-异山梨醇,所述第一二酸是 1,4-环己烷二羧酸,并且所述第二二酸是链中具有 8 个或更多个碳原子的长链二酸。

[0015] 在更进一步的实施方案中,所述色调剂包括(1)热塑性聚酯树脂,所述热塑性聚酯树脂是 A. 二脱水己糖醇; B. 二聚二醇和/或二聚二酸; C. 二酸、二酯或二酰氯;和 D. 可选的催化剂的反应产物;以及(2)颜料。

[0016] 在本发明另一实施方案中,提供一种显影剂,所述显影剂包括:

[0017] (1) 热塑性聚酯树脂,包括以下材料的反应产物:

[0018] A. 二脱水己糖醇; B. 二聚二醇和/或二聚二酸;

[0019] C. 二酸、二酯或二酰氯;和 D. 可选的催化剂;

[0020] (2) 颜料;以及

[0021] (3) 载体。

[0022] 在一些实施方案中,所述显影剂包括磁性材料。

[0023] 在本发明的更进一步的实施方案中,提供用包含着色剂和热塑性聚合物的带负电荷或正电荷的色调剂组合物制备的图像。

[0024] 附图的简要说明

[0025] 图 1 是显示面向聚酯材料的,将硬的、晶态的异山梨醇和无定形二聚二醇、芳香二酯和其它成份共混的合成路线的概要流程图。

[0026] 图 2 是显示面向聚酯酸的,将硬的、晶态的异山梨醇和无定形二聚二醇和其它成份共混的合成路线的概要流程图。其可特别用于色调剂。

[0027] 图 3 是显示面向聚氨酯的,将硬的、晶态的异山梨醇和二聚二醇、无定形二聚二酸、聚异氰酸酯(例如,二异氰酸酯)和其它成份共混的合成路线的概要流程图。

[0028] 图 4 举例说明本发明中有用的异山梨醇的典型异构体(1a、1b 和 1c)。

[0029] 图 5 是显示用于制造树脂实施例 1 至 3F 的装置的各种部件的示意图。

[0030] 图 6 是举例说明生物源树脂实施例 1 和 3C 的流变学曲线的图,其中横轴是拉伸速率(1/秒),纵轴显示以泊(Poise)为单位的粘度。这些生物源树脂对用于色调剂的那些树脂的典型。

[0031] 发明的详细描述和最佳方式

[0032] 总的说来,本发明结合了期望的生物源原料的应用与对生物源色调剂的需求。可以利用玉米和大豆原料来制造具有适合于色调剂性能的性质权衡的树脂。然后这些树脂可以配制为各种色调剂的配方。

[0033] 典型地,在一个实施方案中,根据本发明的色调剂以如下制备:粉碎主要树脂,干共混粉碎的色料以及选择的粉碎的添加剂;额外的微粉化可以被采用。在优选实施方案中,聚合物树脂与色料混合、挤出并微粉化。此共混物可以被微粉化或粉碎成需要的粒度,并且生成的色调剂粉末被最终分类为最终的粒度。为了施涂于基底,载体一般与色调剂混合,施涂后,所述载体一般从所述基底分离。

[0034] 在本发明的一些实施方案中所使用的生物源产品是指产品至少部分来源于基于农业或林业的可再生资源、用常规的化学修饰和/或例如如发酵的生物过程的转化。碳源不同于由有限并正迅速枯竭的常规化石来源的碳源,而来源于可再生的植物作物/树木资源。

[0035] 有许多对色调剂性能重要的聚合物性质。其中被关注的关键性质有:

[0036] 以 10 至 40 微库仑/克为目标的负的或正的摩擦电荷。因为图象质量受电荷量级的影响,一般需要大于大约 10 微库仑/克的负的或正的摩擦电荷以产生可接受的拷贝。

[0037] 以 50°C 至 70°C 为目标的聚合物玻璃化温度(T_g)。可接受的定影和粘连抗性(即存储时的色调剂粉末结块)强烈地受到 T_g 的强烈。

[0038] 此处使用 10% 的碳和 90% 的聚合物的基本色调剂组合物。然而,可选择色料和聚合物的任意期望比例,只要该色调剂提供了粘附、熔结等所需的性质来将着色剂保持在其所施涂的基底上。下面提到的其它的添加剂可以包含在典型的色调剂中来得到所需要的色调剂性能。获知本发明的教导,本领域技术人员能够选择添加剂和材料来得到期望的电荷性质。

[0039] 流动控制剂——用于提供好的粉末流动性。实施例包括气相二氧化硅(fumed silica)和细磨粒。

[0040] 表面添加剂——一般是用来防止色调剂污损定影辊、清洁辅助、摩擦电充电的润滑剂;色调剂流动和操控;例如,用以提供摩擦电荷稳定性的 Aerosil(R972)、Titania(P25),起电荷率改进剂的作用并作为刮刀清洁器润滑剂的硬脂酸锌;作为润滑添加剂的 Kynar(含氟聚合物)。

[0041] 着色剂——黑色,例如碳黑,磁铁矿或二者的组合;加亮色、全色域;典型色颜料,青色——取代的金属酞菁,品红色——喹吖啶酮、偶氮萘酚(azonaphthol)、氨基芴(咕吨),黄色,二氨基联苯的双偶氮衍生物、单偶氮化合物。

[0042] 扩散剂(dispersal agent)——以及添加剂,防止或减少颜料聚集并提供色料在色调剂中更完全的显影。在本发明中,某些树脂可用作内部的扩散剂,例如在实施例 3F 中的材料。

[0043] 增量填充剂——定影和释放促进剂,例如,蜡。

[0044] 磁性添加剂——一般用于色调剂容纳、显影性、色彩、清洁。

[0045] 传导性和非传导性添加剂——一般添加其来控制色调剂的传导性。例如,可以添加二氧化硅来控制碳黑的传导性。

[0046] 电荷控制剂——添加来提供摩擦电荷的正确符号和量值;受控的电荷率;定影参数和定影器寿命;例如,Aerosil R972。

[0047] 可以单独用于本发明或作为添加到主要成分中的掺和物的典型的热塑性聚合物(及其单体)包括:聚酰胺、聚酯、聚酯醚、聚氨酯,与丙烯酸酯或聚酰胺的共混物,以及其混合物。聚苯乙烯丙烯酸酯中的苯乙烯含量对控制负电荷可能是有用的。具有较高的苯乙烯含量的聚苯乙烯丙烯酸酯当被混合到本文的聚合物中时可望提高负电荷的量。

[0048] 如在本文中使用的混合物可以是基本均一分散在其中的组分或材料的集合;典型地,由于一种成份是热塑性聚合物,所述这些组分或材料被熔融共混在一起。

[0049] 聚合度——通过本文测试已经发现,最好的材料具有这样的聚合度,即在室温时提供固态的色调剂而在典型的色调剂温度时处理容易并迅速。该材料应该容易流动到纸或其他基底上,并在被加热到其 T_g 温度之上时粘附良好。典型的聚合度包括 5-80 个单元。该材料不应该是脆的,以免断裂并产生不需要的灰尘。

[0050] 另外,不同分子量的聚合物的共混物可用来提供针对可接受的定影行为的合乎希望的熔体流变性能。在本文的各实施例中,使用的添加剂被最小化;一般来说,可以加入气相二氧化硅(fumed silica)来帮助粉末流动,以获得良好的磁刷成形(magnetic brushformation)。普遍使用的基本色调剂组分是 90%的树脂和 10%的碳黑。来自 Cabot Corp. 的 Regal 330、RAVEN 和碳黑是典型的有用的碳黑。

[0051] 根据本发明尤其有用的树脂在两个明显矛盾的性能上具有良好的平衡:

[0052] (1) 针对在涂覆时良好流出的在熔化时具有低的粘度,这是无定形树脂的特征,但还必须具有,

[0053] (2) 针对良好的存储稳定性的相对高的玻璃化转变温度(T_g),是结晶性树脂的特性。如果 T_g 太低,粉末颗粒会“软”,并且在储存时,尤其在提高的储存温度时会聚结成不能用的团块。通常,这些性质通过将结晶性树脂和无定形树脂共混为有效的半结晶性树脂共混物来平衡。根据本发明得到的典型树脂提供了这些期望的性质。

[0054] 注意:除非特别说明,%在指一成份的量时是指重量百分比(重量%)。

[0055] 对于本文公开的发明针对树脂和成有用的一般合成途径主要有三种:

[0056] 1、基于二聚二醇、来源于异山梨醇的二醇和/或二聚酸的羟基官能聚酯。典型地,聚酯的羧基或羟基官能度由二酸或二醇基团的摩尔过量的比率决定的。聚酯典型地具有至少大约 5 重量%净的生物源含量,但最典型地,具有大约 20 至大约 50 重量%。

[0057] 2、基于二聚二醇、来源于异山梨醇的二醇和/或二聚酸的羧基官能聚酯。典型地,聚酯的羧基或羟基官能度是由二酸或二醇基团的摩尔过量的比率决定的。所述聚酯典型地具有至少大约 5 重量%净的生物源含量,但最典型地,具有大约 50 至大约 70 重量%。

[0058] 本文所公开的聚酯多元醇树脂在色调剂和颜料分散试剂中是有用的。

[0059] 本发明也涉及在各种用途上使用这些生物源材料的一种或更多种,这些用途包括但不限于色调剂。针对一个实施方案的树脂被设计为具有合适的熔体流变性能的具有小于大约 80°C 的玻璃化转变温度(T_g),其它实施方案具有小于大约 70°C 的玻璃化转变温度

(T_g), 还有其他一些小于大约 60°C 的实施方案。根据本发明的宽泛的实施方案的树脂具有至少大约 20°C 的最小玻璃化转变温度和大约 80°C 的最大值, 并且具有合适的熔体流变性能。典型地, 对流动控制有用的树脂处于玻璃化转变温度范围的较低端 (例如, 其中 T_g 是大约 28.4°C 的实施例 3B), 但是该温度可以在大约 20°C 至大约 80°C 的范围内变化, 并且在某些实施方案中, 可以典型地是大约 25°C 至大约 60°C。低 T_g 材料可以和高 T_g 材料混合来提供多种性质。

[0060] 根据本发明的树脂可以由共同反应的、倾向于有助硬化 (rigidifying) 效果的组分例如异山梨醇 (典型地来自玉米原料) 以及有助增韧效果 (flexiblizing) 的组分如二聚酸或二聚二醇 (典型地来自植物油原料) 构成。通过适当地将这些组分共反应成树脂, 树脂的流出性和储存稳定性都可得到控制。一般说来, 硬化组分包含化学官能团, 例如醇、酯、羧酸或酰氯, 连接到限制它们的可动性 (mobility) 的环状结构上, 而所述增韧组分包含连接到脂族碳链上的化学官能团。异山梨醇是由稠合的多个环状醚环构成的二醇, 是生物源糖衍生物的更大家族 (一般称为二脱水己糖醇类) 的一员。二聚酸和二聚二醇分别是二羧酸和二醇, 来源于生物源脂肪酸, 事实上, 这些脂肪酸主要是脂族的。类似地, 这些硬化和增韧效果也适用于如图 3 所描述的聚氨酯。

[0061] 本发明还涉及来自一种或更多种创新树脂的色调剂的配方。一个色调剂的实施方案的独特性质是带负电、良好的流动性、良好的定影能力和良好的颜料分散性。

[0062] 用于色调剂配方的树脂的关键特征是玻璃化转变温度 (T_g), 其典型地是至少大约 50°C, 并且为了最终的色调剂粉末的存储稳定性, 该温度优选为至少大约 60°C。表 1 显示了几种基于大豆的树脂、其官能团以及其 T_g 的列表。这个表举例说明了由包括低粘度的基于大豆的单体的材料来生产具有可接受的 T_g 的树脂的难度。

树脂编号	官能团	T_g (°C) (如果有的话)
R-1	氨基胺	61
R-2	羟基	45
R-3	羟基	28
R-4	100%氢化的聚酯多元醇	蜡状
R-5	50%氢化的聚酯多元醇	蜡状
R-6	聚酯	蜡状

[0063] 只有树脂 1 满足 T_g 的标准。为了达到更高的 T_g 并维持树脂中的高的生物源材料的负载量, 使用了另一种具有高固有 T_g 贡献的生物源材料——异山梨醇。

[0064] 例如, 有较高的 T_g 的生物源材料 (来源于异山梨醇, 所述异山梨醇来源于玉米原料) 被鉴定为可以与基于大豆的材料共同反应, 来给出具有高的生物源含量和足够高的 T_g 的树脂以用于色调剂配方。可以选择基于大豆的材料和其它成份以达到在所述这些树脂以及最终地所述色调剂的性质的适当的平衡。

[0065] 树脂的合成 (见实施例 1 和 2):

[0066] 生物源材料在生产色调剂中的应用可以按如下描述:

[0067] 通过以下步骤制备聚酯聚合物: (1) 在反应器中混合异山梨醇 (来源于玉米原

料);脂肪族二聚二醇和/或二聚二酸(来源于大豆原料);二酸、二酯或二酰氯;可选的一种或多种共二醇(co-diol);和可选的一种或多种共二酸、一种或多种共二酯或一种或多种共二酰氯以及适于聚合芳香二酸和二醇的缩合催化剂;以及(2)加热所述这些单体和催化剂来聚合所述这些单体以产生聚酯(见图1)。

[0069] 通过以下步骤制备羧基官能的聚酯树脂:(1)在反应器中混合异山梨醇;脂肪族二聚二酸;可选的一种或多种共二酸、一种或多种共二酯或一种或多种共二酰氯;和可选的共二醇;以及缩合催化剂;以及(2)加热所述这些单体和催化剂来聚合所述这些单体以产生羧基官能的聚酯树脂(见图2)。

[0070] 羟基、羧基或异氰酸酯官能的聚氨酯通过以下步骤制备:(1)在反应器中混合异山梨醇;脂肪族二聚二酸和/或二聚二醇;聚异氰酸酯;可选的一种或多种共二醇;和可选的一种或多种共二酸、一种或多种共二酯或者一种或多种共二酰氯,有或没有适于与聚异氰酸酯一起聚合二醇和二酸的催化剂;以及(2)加热所述这些单体和可选的催化剂以聚合来所述这些单体以产生聚氨酯(见图3)。

[0071] 现在参见图1、2和3,其中公开了用于本发明实施方案的各种反应物。除了所公开的二聚二醇和二聚酸外,根据宽的实施方案的本发明包括通常具有大约4至大约20个碳原子的脂族链。更优选地,该脂族链有大约6至大约16个碳原子。

[0072] 另外公开的二聚二醇和二聚酸包括六元环,所述六元环具有是大约4至20个碳原子的脂肪侧链的两个侧链,以及是大约8至12个碳原子的另外两个侧链,具有醇或羧基官能团。

[0073] 另外,所述二酯、二酸、共二酸和共二酯可以具有通式 $R_2-CO-R_1-CO-R_2$,其中 $R_2 = -OH$ 、 $-OR_3$ 或 $-Cl$,其中 $R_3 =$ 具有1至4个碳原子的脂族链。 R_1 可以是具有2到12个碳原子的芳香基团或脂族基团。

[0074] 虽然不希望受缚于理论,目前认为在二聚酸和二聚二醇中的脂族侧链给树脂提供了低粘度性质。所述脂族侧链倾向于在低的温度软化,导致降低的粘度和更好的流动。链越长,可以看到更多的软化,并且加热时其软化得更快。

[0075] 如实施例9中所示,其还被认为在一些实施方案中提供改善的颜料分散。更好的流动的一个结果就是出众的颜料润湿,由此改进颜料的分散。

[0076] 另外并且更广泛地,二脱水己糖醇类可以被用在本发明中。因此,通过并入包含其他环状二醇的双环系制备硬化结构时,其它的二脱水己糖醇可代替D-异山梨醇或其异构体用在本发明中。并入环己基、异佛乐酮和其它的环结构的二醇能够增加类似于异山梨醇的硬化效果。

[0077] 二聚二酸是典型的 C_{18} 不饱和脂肪酸的二聚化产生的粘性液体。 C_{18} 不饱和脂肪酸有三种生物来源;植物、妥尔油和动物。所述 C_{18} 单元可以几种方式连接在一起。4种主要的结构类型因主要成分 C_{36} 二酸而公知,即无环的、单环的、双环的和芳香的。针对这些结构类型中每种还有许多结构异构体。这些结构类型和异构体的分布取决于起始的脂肪酸原料的单/多-不饱和比例以及二聚化所采用的工艺条件。在一些实施方案中通常使用的最小的二聚二酸是 C_{18} 二元酸。

[0078] 四种类型的二聚二元酸目前从商业上可以获得:(1)标准的(未蒸馏的),包含大约80%的 C_{36} 二元酸;(2)经蒸馏的,其中的 C_{36} 二元酸含量已经提高到92-98%;(3)经蒸

馏并部分氢化以改善颜色的 ;和 (4) 经蒸馏并完全氢化以达到最大稳定性的。

[0079] 用来制备生物源聚酯树脂的二聚酸是 Empol 1018[®] (实施例 3 和 3C) 和 Pripol[®] (实施例 2), 两者都是基于植物的二聚酸。Empol 1018[®] 是 Cognis 公司制造的, Pripol 1013[®] 是 Uniqema 制造的。Cognis 已经停止他们的基于植物的二聚酸的生产, 支持基于妥尔油的二聚酸。表 1A 比较了 Pripol 1013[®] 和 Empol 1018[®] 的物理性质和组成。Pripol 1013[®] 颜色较浅并具有更高的二元酸含量。用这两种不同的二聚酸所得的羧基官能树脂具有相似的物理性质。

[0080] 表 1A. 二聚酸的组合物和性质

[0081]

二聚酸	Empol [®] 1018 (批号: U42G151910)	Pripol [®] 1013 (批号: 091687)
酸值	193.5	195
颜色, 加德纳	8	3-4
组合物		
重量% 一元酸	5	0.1
重量% 二元酸	81	97
重量% 多元酸	14	3

[0082] 二聚二醇一般通过二聚二酸甲酯的高压氢化来生产。用于制备生物源聚酯树脂 (实施例 1、1A 和 3B) 的二聚二醇是 SPEZIOL C36/2 1075[®] 二聚二醇。这是由 Cognis 生产的基于植物的二聚二醇。

[0083] 本发明所公开的树脂一旦熔融具有相对于商业化的基于石化产品的树脂更低的粘度 (见实施例)。在色调剂配方中, 需要加入可流动的材料 (流动控制添加剂) 来达到良好的定影和其它可接受的复印性质。生物源树脂几乎不需要的或不需这样的添加剂便可达到良好的涂膜平坦性和外观。生物源树脂自身也可在包含常规基于石化产品的树脂的配方中起流动添加剂的作用, 这些生物源树脂在包含常规基于石化产品的树脂的配方中被成功添加。

[0084] 本发明的聚酯聚合物是通过异山梨醇、二聚二醇和 / 或二聚酸、二酸、二酯或二酰氯 ; 可选的一种或多种共二醇 ; 可选的一种或多种共二酸、一种或多种共二酯或一种或多种共二酰氯熔融聚合而制备的 (来自图 1 的方法)。

[0085] 用于制备羟基官能聚酯的典型的过程在实施例 1 中有描述。脂族聚酯是软的、柔性的橡胶状材料。大多数芳香聚酯是结晶的。将软的二聚二醇和高度功能化的异山梨醇共混以及与晶态芳香二酸共混可导致性能的良好平衡。然而, 也可以通过在反应中包括其它材料如乙二醇 (即图 1 和 2 的“二醇”) 来协助这种平衡。

[0086] 通过制备具有在从 61°C 至 165°C 范围内变化的玻璃化转变温度 (T_g) 的聚酯对各种单体的作用进行了研究 (表 2A 和 2B)。表 2A 显示了按本文所描述的合成的树脂的典型性质和具有从 61°C 至 165°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 的各种单体的作用。表 2B 显示了按实施例 2-3 的描述合成的羧基官能树脂的典型性质。

[0087]

表 2A. 基于来源于大豆的二聚二醇和/或来源于玉米的异山梨醇的聚酯多元醇

实施例	二聚二醇 (摩尔%) ^a	异山梨醇 (摩尔%)	乙二醇 (摩尔%)	对苯二甲酸二甲酯 (摩尔%)	T _g (°C)	特性粘度 (dl/g) ^b	羟基值 (mg KOH/g)	酸值 (mg KOH/g)
实施例 1	5.8	14.9	27.8	51.5	61	0.29 ^c	23.3	8.0
实施例 1A	12.2	38.0	0	49.8	165	0.10	40.9	2.6
实施例 3B	10.8	17.1	22.7	49.4	28.4	0.19	35.4	6.1

注：
^a 基于二聚二醇的聚酯树脂组分百分数是基于最终树脂的 NMR 计算的，并且以是摩尔%表示。
^b 在 25°C 的温度时，聚合物在邻氯苯酚中的 1%（重量/体积）的溶液中测量的。
^c 在邻氯苯酚中只有 92% 可溶。
 ND = 未测定。

[0088]

表 2B 基于来源于大豆二聚酸和/或来源于玉米的异山梨醇的聚酯羧酸

实施例#	二聚酸 (重量%) ^a	异山梨醇 (重量%)	1,4-CHDA (重量%)	T _g (°C)	特性粘度 (dl/g) ^b	羟基值 (mg KOH/g)	酸值 (mg KOH/g)
实施例 2	19.4	37.1	43.4	64.2	ND	ND	34.8
实施例 3	16.1	38.4	45.5	66.9	0.25	13.0	36.3

注：
^a 基于二聚酸的聚酯树脂组合物计算基于初始加料重量；
^b 在 25°C 的温度时，聚合物在邻氯苯酚中 1%（重量/体积）的溶液中测量的。
 ND = 未测定。

[0089] 数据显示了使用这些单体的可能的 T_g 的大的范围。未使用异山梨醇制备的测试聚酯不像包含异山梨醇的那些是无定形的，而在性能上是结晶性的。

[0090] D- 异山梨醇 (1,4 :3,6- 二脱水 -D- 葡糖醇) (1a) 或其异构体和 / 或所有异构体的混合物，包含 D- 异山梨醇，可代替 D- 异山梨醇来使用。1,4 :3,6- 二脱水 -D- 甘露糖醇 (1b) 和 1,4 :3,6- 二脱水 -D- 艾杜糖醇 (1c) 是异山梨醇的两个异构体。D- 异山梨醇用在本发明中，但 D- 异山梨醇的异构体预期也起作用。在图 4 中举例说明可用于本发明的异山梨醇的异构体。

[0091] 合适的形成酸官能聚酯的多元醇的实施例包括：1,2- 乙二醇（乙撑二醇）、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、1,4- 环己烷二甲醇、二乙二醇、三乙二醇、新戊二醇、三甲醇基丙烷、氢化双酚 A (2,2- (双环己醇基) 丙烷)、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、2- 甲基 -2- 羟甲基 -1,3- 丙二醇、2- 乙基 -2- 羟甲基 -1,3- 丙二醇等等，和包含至少一种前述多元醇的组合。由于当前工作的目标是使生物质含量最大化，优选的多元醇是异山梨醇（来自玉米原料）和二聚酸二醇（来自大豆原料）、乙二醇，而按需要可以用其它的来改进性质。

[0092] 合适的多元羧酸、酸酯和酰氯，包括来源于如下的那些：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,12- 十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯三甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻

苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、苯偏三酸、萘二羧酸、二聚酸等等以及包含至少一种前述多元羧酸的组合。优选的二酯是对苯二甲酸的二甲酯。十二烷二酸 (DDA) 在几个配方中用作修饰剂。二酸如 1,4-环己烷二羧酸、Empol 1018[®]、Pripol 1013[®]等等也可以使用。优选的二酸具有一长链来提供柔性,因此优选的是在所述的链中具有八 (8) 个或更多个碳原子的二聚酸。

[0093] 为了获得具有期望分子量的羧基官能聚酯,用来形成该聚酯的单体混合物典型地具有羧基官能度对羟基官能度的适当过量,其中羟基当量对酸当量的比例典型的是 0.85-0.95。典型地,该聚酯是无定形的。

[0094] 现在参考图 5,此图显示了根据本发明用来制造树脂的设备 100 的各个部件。加热罩 102 至少部分地围绕反应器 101,用来控制包含反应混合物 104 的反应器 101 的温度。反应器 101 由反应容器 106 和顶部 108 组成。顶部 108 具有多个颈 110、112、114、116 用于连接到各个器具。搅拌是由在搅拌轴 122 (例如不锈钢) 末端的桨板 120 (例如,典型的是 45° 角的叶片) 来提供的。搅拌轴 122 穿过颈 116。通过连接器 131 连接到热电偶 132 的热电偶控制器 130 在密封装配的气体入口连接器 111 处穿过颈 110 进入到反应混合物 104 中。维格勒柱 (Vigreux column) 140 以密封关系安装在颈 114 上。温度计 141 或其他测温装置安装在维格勒柱 140 的顶部 (蒸馏头) 142 上。冷凝器 150 使用连接器 146 通过冷凝器入口 152 安装到维格勒柱 140 的颈 144 处。维格勒柱 140 可以是被护套围绕的独立单元或者护套和柱是一体的。冷凝器出口 154 连接在颈 160 的颈入口 162 处,该颈 160 有气体出口 164、颈出口 166。接收烧瓶 170 有连接到颈出口 166 的入口 172。冷却液 155 在入口 156 处进入冷凝器 150,并在出口 158 排出。

[0095] 在操作中,氩气 111-1 在气体入口连接器 111 处进入以覆盖反应混合物 104,并在气体出口 164 流出。这些成份可以在该设备被封闭之前添加或通过颈 112 处的密封连接器 118 添加。注意到在图 5 中,颈 112 直接位于颈 116 之后。颈 112 位于反应器 101 的中心轴 190 上。馏出物 178 收集在接收烧瓶 170 中。

[0096] 下面的实施例意图作为本发明的各方面的举例说明,并非意图以任何方式限制本发明的范围。

[0097] 树脂的生产 (实施例 1 至实施例 3F)

[0098] 实施例 1

[0099] 本实施例举例说明羟基官能生物源聚酯树脂的生产。

[0100] 设备 (见图 5)

[0101] 1 升的 4 颈圆柱状壁圆底玻璃烧瓶、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。

[0102] 流程

[0103] 在反应器内装入对苯二甲酸二甲酯 (DMT) (228.30g, 1.1757 摩尔)、Speziol C36/2 1075[®] 二聚二醇 (批号 #415252) (77.61g, 0.1411 摩尔)、D-异山梨醇 (123.90g, 0.84785 摩尔) 和乙二醇 (EG) (102.81, 1.6563 摩尔),接着加入四水合乙酸锰 (II) (0.0917 g)、四水合乙酸钴 (II) (0.0618g) 和氧化铈 (III) (0.103g)。反应器用氩气覆盖。然后,将 1,2,3,4-四氢萘 (2ml) 加至氩气下的反应混合物。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌下 (当固体熔融后) 升温至 200°C。此温度维持 30 分钟。所述反应混合物在 30 分钟的时

段内缓慢地加热到 250°C (1.6°C / 分钟)。此温度维持 30 分钟或直到维格勒柱顶部的温度降到 30°C 或更低。当反应加热到大约 150°C 以上时连续收集甲醇。当维格勒柱顶部的温度下降时,表示甲醇已经除去。大约 95ml 的甲醇被蒸馏出来。接着,多聚磷酸 (0.0634g) 在 EG (1g) 中的溶液被加至反应混合物中。检查反应混合物上氩气的流速,并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。将反应混合物在 2 小时的时段内缓慢加热到 280°C (0.25°C / 分钟)。用真空接收器代替馏出物接收器,并逐渐施加真空 (< 1 托)。在此时间内,乙二醇被蒸馏掉 (91g),并形成低分子量的聚合物。反应混合物温度在 280°C 维持 3 小时 10 分钟。所述反应以用氩气覆盖反应混合物以维持大气压力来终止。然后将反应混合物冷却到 ≤ 250°C 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。

[0104] 产生具有以下性质的树脂:

[0105] 溶液特性粘度:0.29 (溶剂是邻氯苯酚,仅有 92% 可溶)

[0106] $T_g = 61^\circ\text{C}$

[0107] 羟基值 = 24.3

[0108] 酸值 = 8.0

[0109] 分子量 (MW) = 3470 (以酸值和羟基值计算得出)

[0110] 聚合物特征:

[0111] 颜色:棕色

[0112] 粘性:不粘

[0113] 透明度:略微半透明

[0114] 挠性:脆

[0115] 固态

[0116] 实施例 1A

[0117] 本实施例举例说明生物源聚酯树脂的生产。

[0118] 设备 (见图 5):

[0119] 1 升的 4 颈圆柱状壁圆底玻璃烧瓶、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。

[0120] 流程

[0121] 在反应器内装入对苯二甲酸二甲酯 (DMT) (197.74g, 1.0183 摩尔)、D-异山梨醇 (119.05g, 0.81463 摩尔) 以及 Speziol C36/2 1075[®] 二聚二醇 (批号 #415252) (112.06g, 0.20371 摩尔),接着加入 1,2,3,4-四氢萘 (2ml) 和氧化铈 (III) (0.089g)。反应器用氩气覆盖。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌下 (当固体熔融后) 升温至 200°C。此温度维持 12 分钟。反应混合物在 20 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C (2.5°C / 分钟)。此温度维持 8 分钟。当反应加热到大约 150°C 以上时连续收集甲醇。当维格勒柱的顶端的温度下降时,表示甲醇已经去除。大约有 83ml 的甲醇被蒸馏出来。检查反应混合物上氩气的流速,并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 13 分钟的时段内缓慢加热到 280°C (2.3°C / 分钟)。接着,让反应混合物冷却到 260°C。将额外的 D-异山梨醇 (14.87g, 0.1018 摩尔) 加到反应混合物中。将所述反应混合物加热到 280°C。维持此温度 30 分钟。用真空接收器代替馏出物接收器,并逐渐施加真空 (≤ 9 托)。在此时间内,形成低分子量的聚合物。该反应混合物的温度在 280°C 维持 2 小时 40 分钟。通过用氩气覆盖反

应物以获得大气压力而终止反应。然后将反应混合物冷却到 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。

[0122] 产生具有以下性质的树脂：

[0123] 溶液特性粘度 :0.10 (溶剂是邻氯苯酚)

[0124] $T_g = 165^{\circ}\text{C}$

[0125] 羟基值 = 45.0

[0126] 酸值 = 2.3

[0127] 分子量 (MW) = 2372 (以酸值和羟基值计算得出)

[0128] 聚合物特征：

[0129] 颜色：浅棕色

[0130] 粘性：粘

[0131] 透明度：半透明

[0132] 挠性：有点脆

[0133] 固态

[0134] 实施例 2

[0135] 本实施例举例说明羧基官能生物源聚酯树脂的生产。

[0136] 设备 (见图 5)：

[0137] 5 升具有 4 颈顶部的圆底玻璃反应容器、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。

[0138] 流程

[0139] 在反应器内装入 D- 异山梨醇 (1337.0g, 9.1490 摩尔) (按来样计算的)、Pripol 1013[®] 二聚酸 (批号 091687) (699.1g, 1.215 摩尔)、1,4- 环己烷二羧酸 (1,4-CHDA) (1563.8g, 9.0826 摩尔), 接着加入氧化铋 (III) (1.231g)。反应器用氩气覆盖。然后, 将 1,2,3,4- 四氢萘 (2ml) 加入到氩气下的反应混合物中。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌下 (当固体熔融后) 升温至 200°C 。维持此温度 30 分钟。反应混合物在 47 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C ($1.1^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$)。此温度维持 3.1 小时或者直到维格勒柱的顶部温度降到 30°C 或更低。当反应加热到大约 180°C 以上时连续收集水。当维格勒柱的顶部的温度下降时, 表示大多数水已经除去。大约 329ml 的水被蒸馏出来。检查反应混合物上氩气的流速, 并在需要时减到较低的流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 2 小时的时段内缓慢加热到 280°C ($0.25^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$)。用真空接收器代替馏出物接收器, 并逐渐施加真空 (< 1 托)。在此时, 残留的水被馏出, 低分子量的聚合物形成。将反应混合物温度在 280°C 维持 3 小时 10 分钟。通过用氩气覆盖反应混合物获得大气压力而终止反应。然后将反应混合物冷却到 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。

[0140] 产生具有以下性质的树脂：

[0141] $T_g = 64.2^{\circ}\text{C}$

[0142] 酸值 = 34.8

[0143] 分子量 (MW)

[0144] GPC (聚苯乙烯标准) $M_n = 1689$

[0145] GPC (聚苯乙烯标准) $M_w = 11681$

- [0146] 多分散性 (M_w/M_n) = 6.91
- [0147] 聚合物特征 :
- [0148] 颜色 :浅琥珀色
- [0149] 粘性 :不粘
- [0150] 透明度 :半透明
- [0151] 挠性 :脆
- [0152] 固态
- [0153] 实施例 3
- [0154] 本实施例举例说明羧基官能生物源聚酯树脂的生产。
- [0155] 设备 (见图 5)
- [0156] 1 升 4 颈圆柱状壁圆底玻璃烧瓶、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。
- [0157] 流程
- [0158] 在反应器内装入 1,4- 环己烷二羧酸 (1,4-CHDA) (204.66g, 1.1886 摩尔)、Empol 1018[®]二聚酸 (批号 U42G151910) (72.54g, 0.1251 摩尔) 和 D- 异山梨醇 (172.80g, 1.1824 摩尔), 接着加入氧化铈 (III) (0.1594g)。反应器用氩气覆盖。然后, 将 1,2,3,4- 四氢萘 (2ml) 加入到氩气下的反应混合物中。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌下 (当固体熔融后) 升温至 200°C。维持此温度 30 分钟。反应混合物在 30 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C (1.6°C / 分钟)。此温度维持 30 分钟或者直到维格勒柱顶部的温度降到 30°C 或更低。当反应加热到大约 180°C 以上时连续收集水。当维格勒柱顶部温度下降时, 表示大多数水已经除去。大约 47ml 的水被蒸馏出来。检查反应混合物上氩气的流速, 并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 2 小时的时段内缓慢加热到 280°C (0.25°C / 分钟)。用真空接收器代替馏出物接收器, 并逐渐施加真空 (< 1 托)。在此时间内, 残留的水被蒸馏掉, 并形成低分子量的聚合物。反应混合物的温度在 280°C 维持 3 小时 10 分钟。反应以用氩气覆盖反应混合物以获得大气压力而终止。然后反应混合物冷却到 ≤ 250°C 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。
- [0159] 产生具有以下性质的树脂 :
- [0160] 溶液特性粘度 :0.25dl/g (溶剂是邻氯苯酚)
- [0161] $T_g = 66.9^\circ\text{C}$
- [0162] 羟基值 = 13.0
- [0163] 酸值 = 36.3
- [0164] 分子量 (MW)
- [0165] GPC (聚苯乙烯标准) $M_n = 2995$
- [0166] GPC (聚苯乙烯标准) $M_w = 9560$
- [0167] 多分散性 (M_w/M_n) = 3.19
- [0168] 聚合物特征 :
- [0169] 颜色 :浅棕色
- [0170] 粘性 :不粘
- [0171] 透明度 :大部分半透明

- [0172] 挠性:脆而硬
- [0173] 固态
- [0174] 实施例 3B
- [0175] 本实施例列举说明羟基官能生物源聚酯树脂的生产。
- [0176] 设备(见图 5)
- [0177] 1 升的 4 颈圆柱状壁圆底玻璃烧瓶、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片(45° 角度)的桨板、冷凝器和接收烧瓶。
- [0178] 流程
- [0179] 在反应器内装入对苯二甲酸二甲酯(DMT)(228.30g,1.1757 摩尔)、Speziol C36/2 1075[®]二聚二醇(批号 415252)(129.40g,0.23523 摩尔)、D-异山梨醇(123.90 g, 0.84785 摩尔)、和乙二醇(EG)(89.66 g,1.444 摩尔),接着加入四水合乙酸锰(IIA)(0.0917 g)、四水合乙酸钴(II)(0.0618 g)和氧化铋(III)(0.103g)。反应器用氩气覆盖。然后,将 1,2,3,4-四氢萘(2ml)加入到氩气下的反应混合物中。反应器内容物的温度通过在氩气下搅拌(当固体熔融后)升温至 200°C。维持此温度 30 分钟。反应混合物在 30 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C(1.6°C/分钟)。此温度维持 30 分钟或者直到维格勒柱顶部温度降到 30°C 或更低。当反应加热到大约 150°C 以上时连续收集甲醇。当维格勒柱顶端温度下降时,表示大多数甲醇已经除去。大约 95ml 的甲醇被蒸馏出来。接着,加入多聚磷酸(0.0634g)在 EG(1g)中的溶液到反应混合物中。检查反应混合物上氩气的流速,并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 30 分钟的时段内缓慢加热到 280°C(1°C/分钟)。用真空接收器代替馏出物接收器,并逐渐施加真空(<1 托)。在此时间内,乙二醇被蒸馏掉(84g),形成低分子量聚合物。反应混合物温度在 280°C 维持 3 小时 10 分钟。通过用氩气覆盖反应混合物以获得大气压力而终止反应。然后反应混合物冷却到≤250°C 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。
- [0180] 产生具有以下性质的树脂:
- [0181] 溶液特性粘度:0.19(溶剂是邻氯苯酚)
- [0182] $T_g = 28.4^\circ\text{C}$
- [0183] 羟基值 = 35.4
- [0184] 酸值 = 6.1
- [0185] 分子量(MW) = 2700(从酸值和羟基值计算得到)
- [0186] 聚合物特征:
- [0187] 颜色:棕色
- [0188] 粘性:不粘
- [0189] 透明度:大部分半透明
- [0190] 挠性:脆
- [0191] 固态
- [0192] 实施例 3C
- [0193] 本实施例举例说明羟基官能生物源聚酯树脂的生产。
- [0194] 设备(见图 5)
- [0195] 1 升 4 颈圆柱状壁圆底玻璃烧瓶、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、

不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。

[0196] 流程

[0197] 在反应器内装入对苯二甲酸二甲酯 (DMT) (213.96g, 1.1018 摩尔)、Empol 1018[®] 二聚酸 (批号 U42G151910) (71.02g, 0.1225 摩尔)、D- 异山梨醇 (128.79g, 0.88128 摩尔) 和乙二醇 (EG) (116.28g, 1.8734 摩尔), 接着加入四水合乙酸锰 (IIA) (0.0859g)、四水合乙酸钴 (II) (0.0579g) 和氧化铈 (III) (0.0965g)。反应器用氩气覆盖。然后, 将 1,2,3,4- 四氢萘 (2ml) 加入到氩气下的反应混合物中。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌 (当固体熔融后) 下升温至 200°C。维持此温度 30 分钟。反应混合物在 30 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C (1.6°C / 分钟)。此温度维持 30 分钟或者直到维格勒柱顶部温度降到 30°C 或更低。当反应加热到大约 150°C 以上时连续地收集甲醇。当维格勒柱顶部温度下降时, 表示大多数甲醇 / 水混合物已经除去。大约 93ml 的甲醇 / 水混合物被蒸馏出来。接着, 加入多聚磷酸 (0.0594g) 在 EG (1g) 中的溶液到反应混合物中。检查反应混合物上氩气的流速并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 2 小时的时段内缓慢加热到 280°C (0.25°C / 分钟)。用真空接收器代替馏出物接收器, 并逐渐施加真空 (< 1 托)。在此时间内, 乙二醇被蒸馏掉 (95g), 并形成低分子量聚合物。反应混合物温度在 280°C 维持 3 小时 10 分钟。通过用氩气覆盖反应混合物以获得大气压力而终止反应。然后反应混合物冷却到 ≤ 250°C 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。

[0198] 产生具有以下性质的树脂:

[0199] 溶液特性粘度: 0.23 (溶剂是邻氯苯酚)

[0200] $T_g = 58.8^\circ\text{C}$

[0201] 羟基值 = 23.7

[0202] 酸值 = 1.4

[0203] 分子量 (MW) = 4470 (从酸值和羟基值计算得到)

[0204] 聚合物特征:

[0205] 颜色: 浅棕色

[0206] 粘性: 不粘

[0207] 透明度: 有点半透明、轻微混浊

[0208] 挠性: 脆

[0209] 固态

[0210] 实施例 3F (色素分散试剂)

[0211] 本实施例举例说明羧基官能生物源聚酯树脂的生产。

[0212] 设备 (见图 5)

[0213] 2 升的具有 4 颈顶部的圆底玻璃反应容器、带护套的维格勒柱、蒸馏头、进气和出气转接器、不锈钢搅拌轴和 4 叶片 (45° 角度) 的桨板、冷凝器和接收烧瓶。

[0214] 流程

[0215] 在反应器内装入 D- 异山梨醇 (545.35g, 3.7317 摩尔) (按来样计算的)、Pripol 1013[®] 二聚酸 (批号 091687) (272.17g, 0.47302 摩尔) 和 1,4- 环己烷二羧酸 (1,4-CHDA) (632.49g, 3.6734 摩尔), 接着加入氧化铈 (III) (0.498g)。反应器用氩气覆盖。然

后,将 1,2,3,4-四氢萘(2ml)加到氩气下的反应混合物中。在氩气下将反应器内容物的温度在搅拌下(当固体熔融后)升温至 200°C。维持此温度 30 分钟。反应混合物在 30 分钟的时段内缓慢地加热到 250°C (1.6°C / 分钟)。此温度维持 2.1 小时。当反应加热到大约 180°C 以上时连续收集水。当维格勒柱顶部温度下降时,表示大多数水已经除去。大约 134ml 的水被蒸馏出来。检查反应物上氩气的流速,并在需要时减到慢流速来避免异山梨醇蒸出。反应混合物在 2 小时的时段内缓慢加热到 280°C (0.25°C / 分钟)。用真空接收器代替馏出物接收器,并逐渐施加真空 (< 1 托)。在此时,残留的水被蒸馏掉,并形成低分子量聚合物。反应混合物温度在 280°C 维持 30 分钟。通过用氩气覆盖反应混合物以获得大气压力而终止反应。然后反应混合物冷却到 ≤ 50°C 并倾倒在氟化纤维玻璃板上。

[0216] 产生具有以下性质的树脂:

[0217] $T_g = 52.9^\circ\text{C}$

[0218] 酸值 = 47.7

[0219] 120°C 时的粘度 = 7772 泊

[0220] 160°C 时的粘度 = 247 泊

[0221] 聚合物特征:

[0222] 颜色:黄 / 浅琥珀色

[0223] 粘性:不粘

[0224] 透明度:半透明

[0225] 挠性:脆

[0226] 固态

[0227] 下面的实施例配方 1 至 6 举例说明根据本发明的几个典型的色调剂配方。

[0228] 配方 1

[0229] 用实施例 1 中的来源于异山梨醇(玉米衍生物)和二聚二醇(大豆衍生物)的聚酯树脂和 Cabot 公司生产的碳黑来制备色调剂配方。

[0230] 已经发现生物源聚酯色调剂比标准的原始设备制造商的色调剂更难微粉化。这主要是由于生物源聚酯的较高的分子量。典型地,色调剂有小于 30 微米的平均粒度。生物源聚酯色调剂(树脂加色料)的平均粒度是 24 微米。然而,在另一个微粉化测试中,生物源聚酯树脂未加碳黑的,粒度减小到了 14 微米。这表示树脂本身是可加工的。

[0231] 表 1. 包含二聚二醇的生物源聚酯色调剂树脂

[0232] 显影剂配方

[0233] 生物源聚酯色调剂 1.143g

[0234] 载体 FC-2(包覆有甲基三元共聚物的石英砂) 17.862g

[0235] Degussa R-972(电荷控制剂) 0.011g

[0236] 发现平均摩擦电荷是 -11.2 微库伦 / 克。色料的共混是 90 重量%树脂和 10 重量%碳黑。

[0237] 配方 2

[0238] 用来自实施例 3C 的树脂制备色调剂的配方。将 90g 来自实施例 3C 的基于大豆的树脂与 10g Raven 5250 CB 在 Thropp 2 轧辊蒸汽研磨机上在大约 285-300° F 的处理温度共混 20 至 30 分钟。从 2 轧辊研磨机回收大约 98.98 g 的共混的材料。

[0239] 然后将该共混材料破碎,与干冰混合至冷。材料通过锤磨机 1 并通过 10 密耳的筛子,并收集以进行微粉化。从锤磨机 1 回收的材料为 50.56g(注:某些材料在回收时溅出)。然后使用 Sturtevant 空气研磨机 (air Sturtevant mill, 型号 Mikropul#630) 在 87 psi 的研磨压力、70 psi 的给料压力和振动给料盘上的 3 号设置,将锤磨机处理过的色调剂配方微粉化到合适的粒度 (< 20 微米,体积平均)。大致的材料给料速率是 0.14 克 / 分钟。

[0240] 色调剂配方的平均粒度,按体积是 11.7 微米的平均直径,按数量是 3.4 微米。

[0241] 显影剂用 FC-2 载体以在载体中浓度为 4% 微粉化的树脂和碳黑来制备。色调剂配方 2 与载体混合时得到约 14.2 微库伦 / 克的平均摩擦电荷。预计所述的树脂有足够大的负电荷以产生良好的图像。

[0242] 采用 D 型施乐复印机使用由树脂或实施例 3C 制备的基于大豆的色调剂作出图像。

[0243] 配方 3 的制备

[0244] 来自实施例 2 的 90 克羧基官能大豆树脂与 10 克 Raven 5250 CB 共混。遵循配方 2 的制备中同样的处理条件和步骤。期望得到与配方 2 相似的带负电荷的色调剂。

[0245] 配方 4 的制备

[0246] 本实施例举例说明带负摩擦电荷的色调剂。来自实施例 3 的 90 克羧基官能大豆树脂与 10 克 Raven 5250 CB 共混。遵循配方 2 的制备中同样的处理条件和步骤。期望得到与

[0247] 配方 2 相似的带负电荷的色调剂。

[0248] 配方 5 的制备

[0249] 本实施例举例说明带正摩擦电荷的色调剂的制备。

[0250] 90 重量%来自实施例 1 的树脂与 10 重量%碳黑(来自 Cabot 公司)一起磨细制备的色调剂在 Thropp 2 轧辊研磨机中以配方 2 同样的条件共混。色调剂在 Sturtevant 研磨机中以下列条件进行研磨:60psi 的给料压力、90psi 的研磨压力且给料速率是 0.2 克 / 分钟。

[0251] 使用 FBF-300 载体 (Powdertech 有限公司)。该载体具有氧化铜 (~14%)、氧化锌 (~15%) 和氧化铁 (~71%) 的核心材料,并且用硅树脂包覆。该载体在轧辊研磨机上与色调剂共混。载体的量和类型可进行调节以控制并获得所需的摩擦电荷。

[0252] 获得具有平均正摩擦电荷约 +3.6 微库伦 / 克的色调剂。虽然带的电荷量低于期望,但可使用电荷控制剂进行提升。

[0253] 显影剂配方 1

[0254] 本实施例举例说明显影剂的制备和应用,例如与使用带负电荷的载体和色调剂的复印机相关的显影剂制备和应用。

[0255] 在本实施例中使用的色调剂按照配方 2 制得。用于显影剂的材料是 200.0 克 FC-2 载体、8.0 克微粉化色调剂配方和 0.0418 克的 Aeorosil R-972 电荷控制剂。所得到的平均摩擦电荷是 -13.9 微库伦 / 克。

[0256] 所述显影剂用于采用 D 型施乐复印机来产生图象。图象转印良好并且具有比不用电荷控制剂产生的图象更好的图象质量。

[0257] 分散测试

[0258] 针对其与色母料在一起的颜料分散性质对实施例 3F 的树脂进行评估。

[0259] 材料：

[0260] 选择两种色母料配方。一种是在聚苯乙烯载体树脂载有 10% 酞菁蓝 (phtalo blue) (PB) 15:3 (PB), 另一种是在基于丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS) 的载体树脂中的自定义绿 (custom green)。该自定义绿由有机和无机颜料的共混物组成, 并且按大约 18% 负载。对照样本与典型的分散剂例如硬脂酸锌以及硬脂酸锌与乙烯二硬脂酰胺的分散剂的组合一起被试验。并且样本与实施例 3F 的分散剂一起被试验。

[0261] 复合：

[0262] 复合在同步旋转的 18 毫米直径 Leistritz 双螺杆挤出机内进行。

[0263] 测试：

[0264] 分散测试是用滤过测试来进行的, 并且建立的压力是用巴 / 克颜料报告。这是对分散性的定量测试, 而且较低的值表示较好的分散性。

[0265] 表 17 示出了用于测试的配方和结果。

[0266] 表 17

[0267]

配方序号	颜料	载体树脂	分散助剂	滤过测试值 巴/克颜料
A	10% PB 15:3	聚苯乙烯	硬脂酸锌	8.5
B	10% PB 15:3	聚苯乙烯	实施例 3F	4.5
C	18% 共混	ABS	EBS 和硬脂酸锌	0.82
D	18% 共混	ABS	实施例 3F	0.55

[0268] PB = 酞菁蓝 (Phtalo Blue)

[0269] ABS = 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物

[0270] EBS = 乙烯二硬脂酰胺

[0271] 与市场上的分散剂硬脂酸锌相比, EBS 和硬脂酸锌的混合物显示了良好的结果。结果显示了在两种不同的聚合物系统中的持续的较好的颜色显影。

[0272] 在 WO 04/077, 169 中所公开的蛋白质在本发明中是有用的。在本发明中有用的这些蛋白质可从动物或植物来源中得到, 例如大豆蛋白、玉米蛋白、胶原、酪蛋白、胚乳 (proteinalbumen)、鱼蛋白等。色调剂中的可以在从大约 0 重量% 至大约 20 重量% 范围内变化蛋白质含量都是有用的。更优选大约 0.1 重量% 至大约 10 重量% 的蛋白质含量。蛋白质提供了改善的脱墨性质。

[0273] 虽然在此公开的本发明的形式包含优选实施方案, 但还有许多另外的实施方案也是可能的。在此不打算提及所有可能的等同形式或发明的衍生。应当理解的是, 此处用到的术语只是描述性的, 而不是限制性的, 并且可做出各种改变而不脱离本发明的精神和范围。

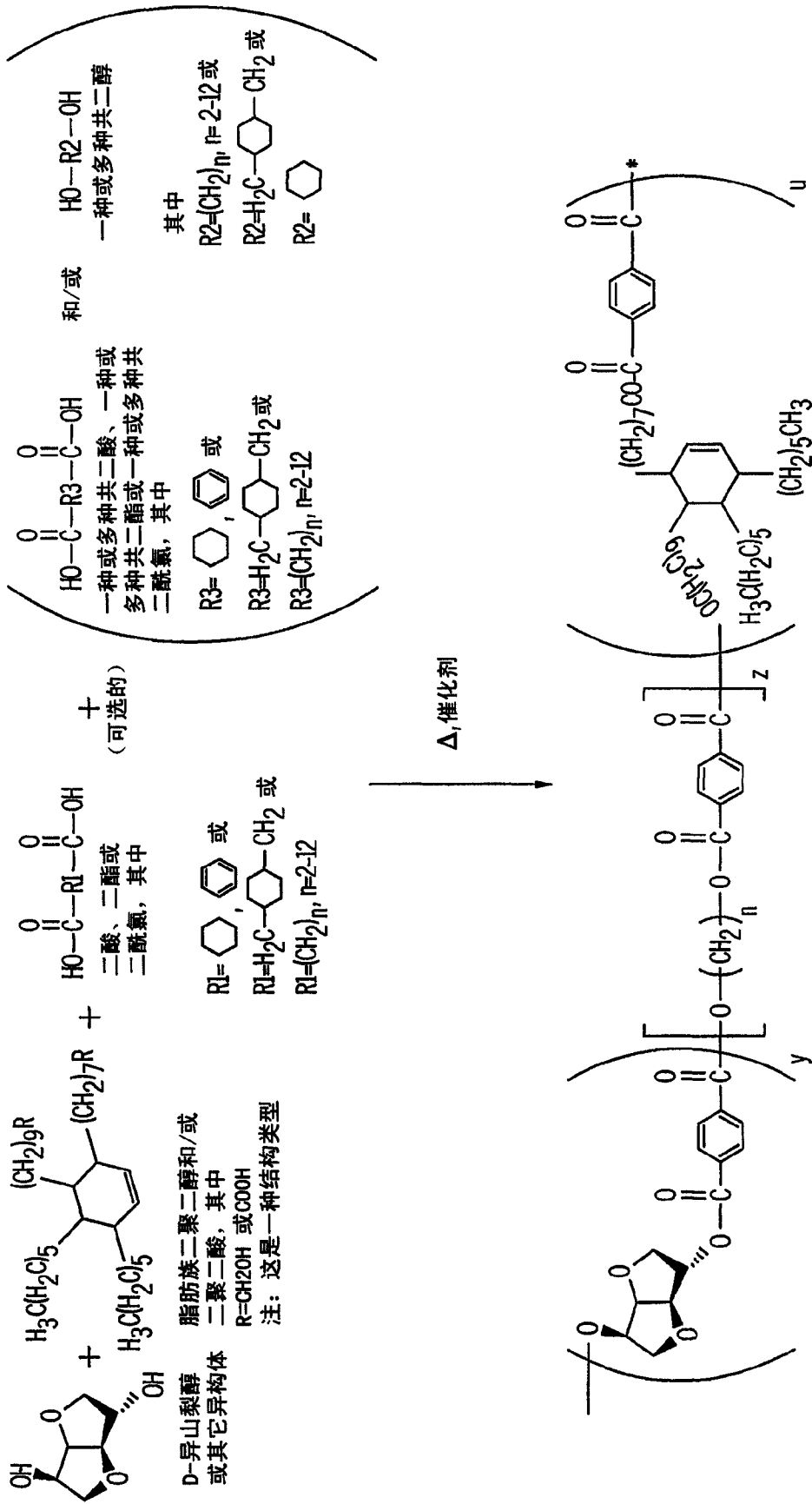


图 1

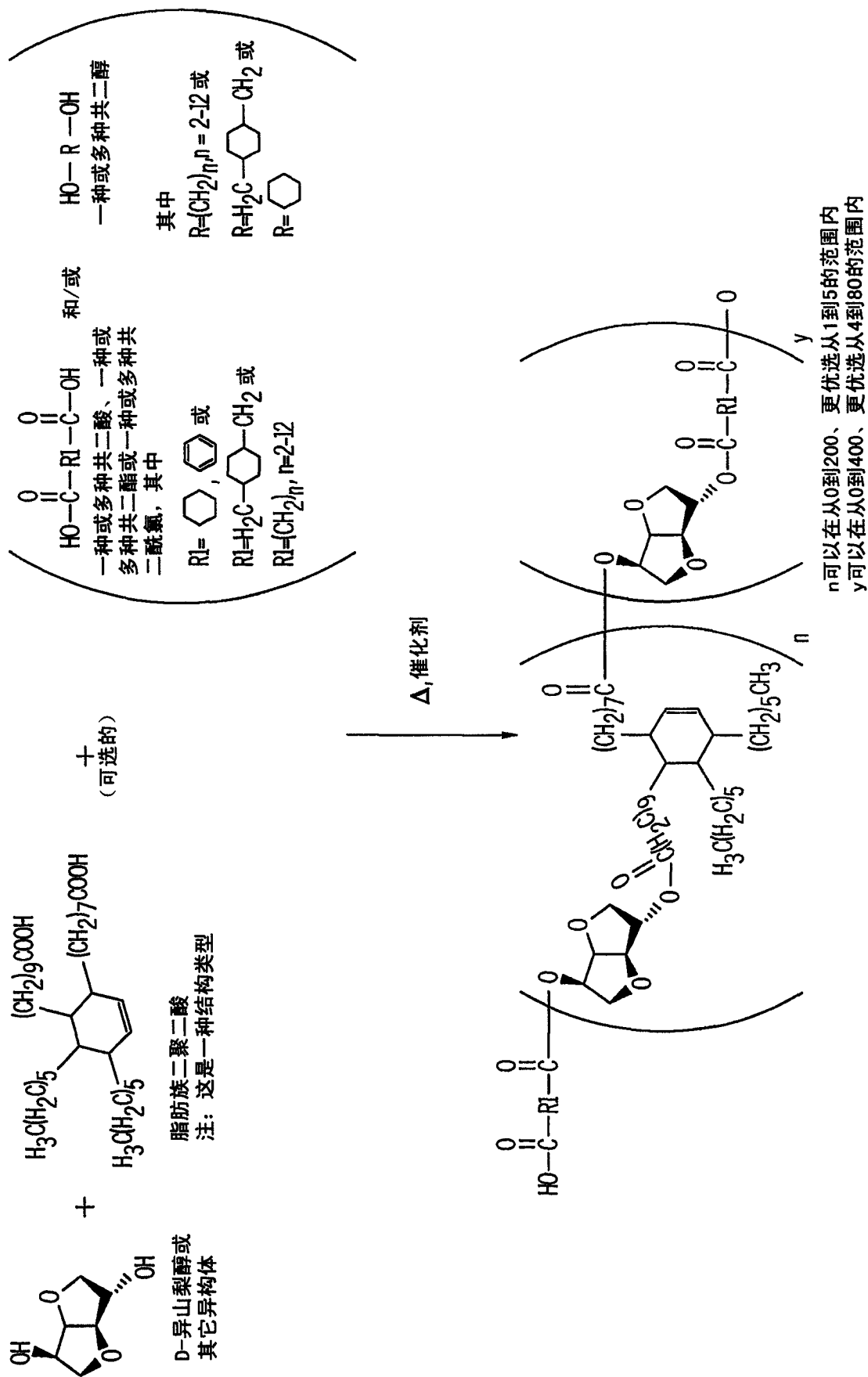
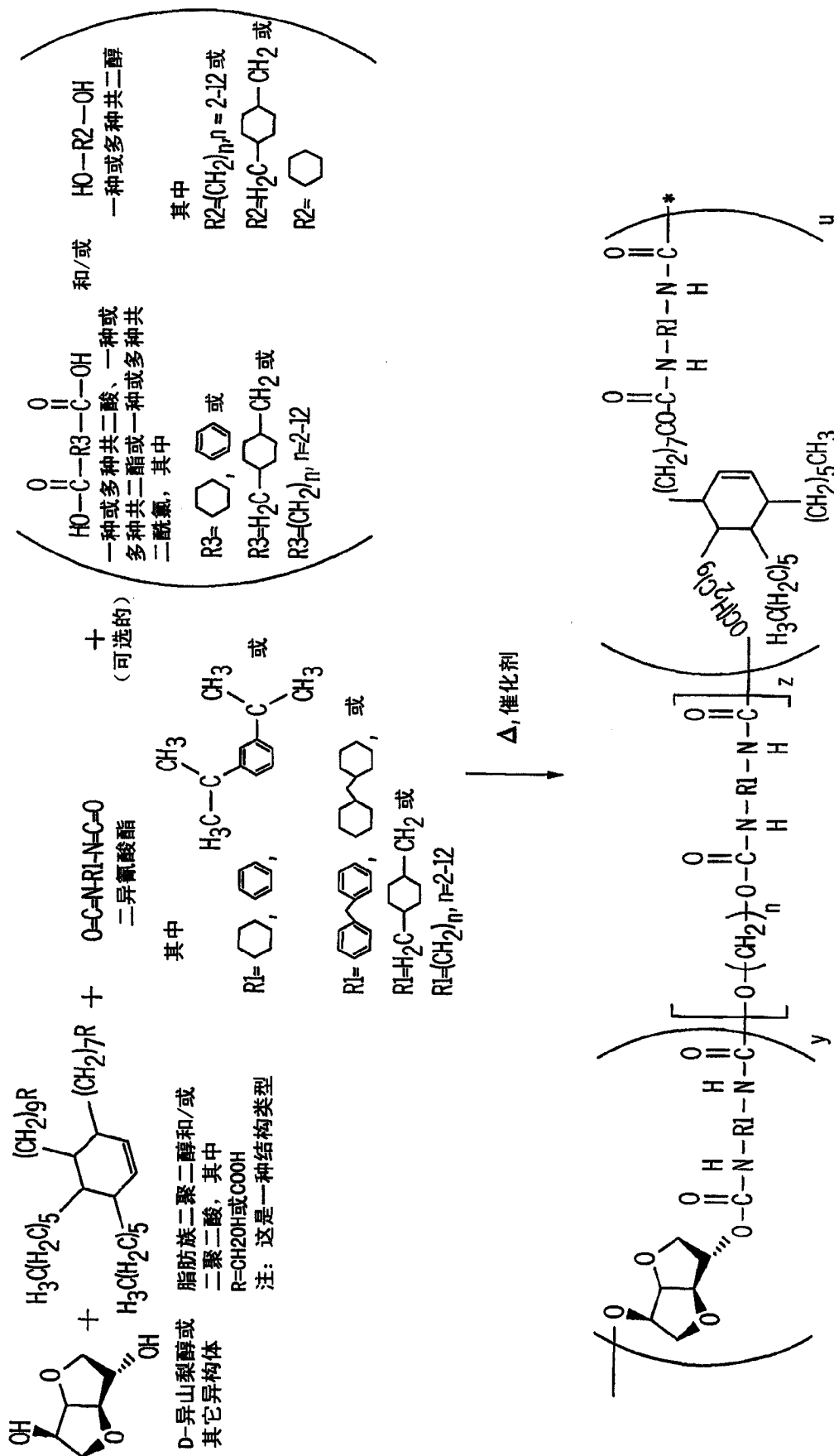


图 2



y可以在从0到500、优选从3到30的范围内
 z可以在从0到700、优选从9到70的范围内
 u可以在从0到250、优选从1到10的范围内

图 3

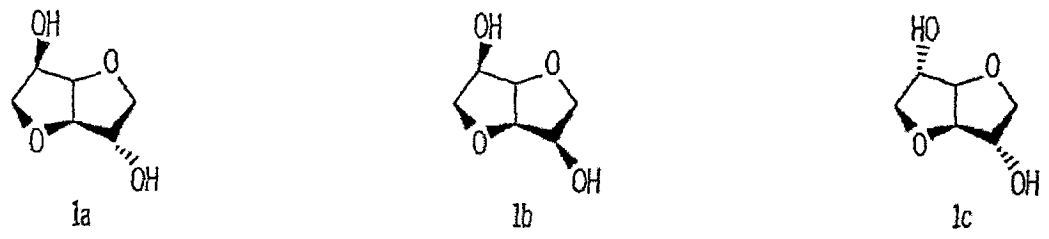


图 4

图 4

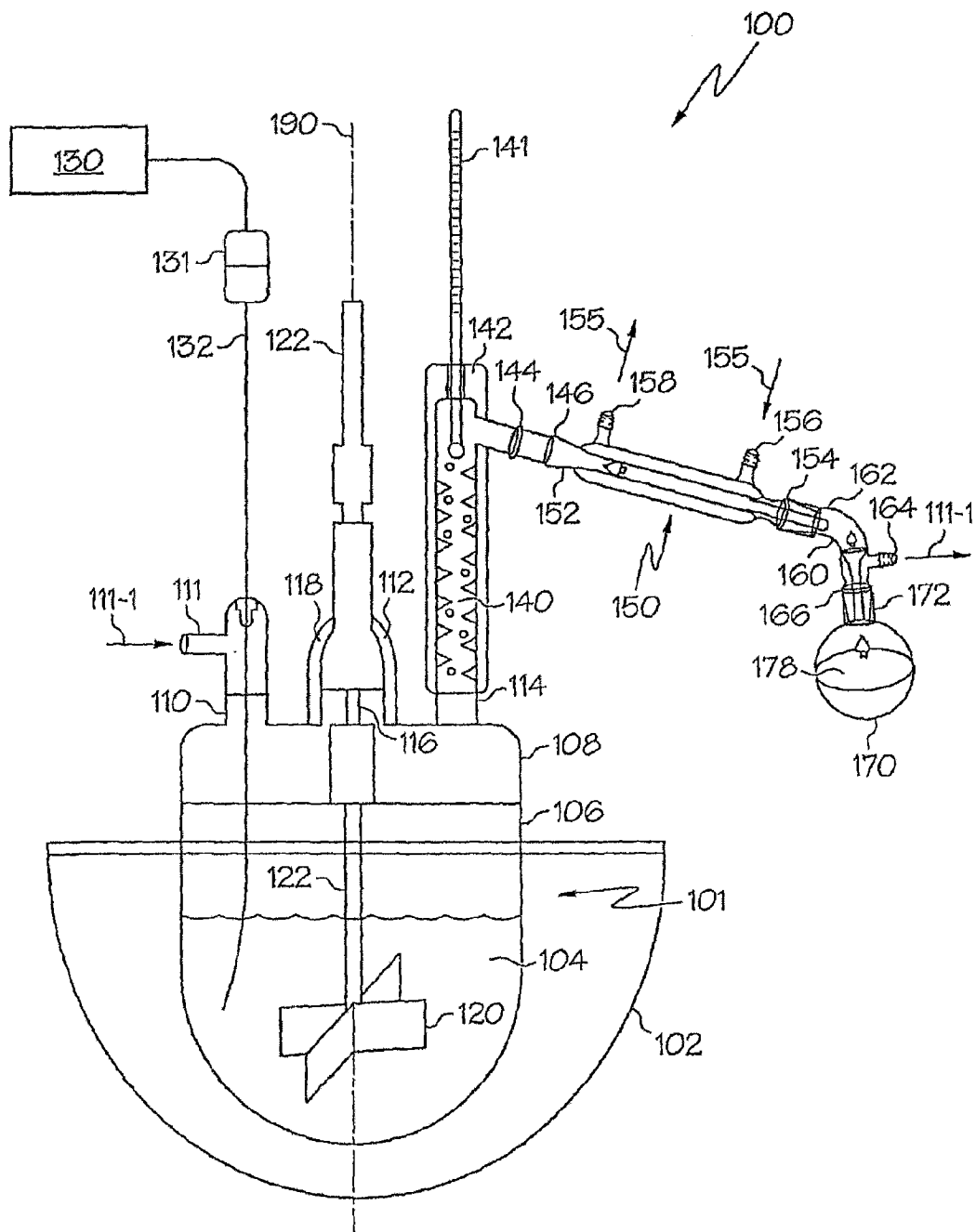


图 5

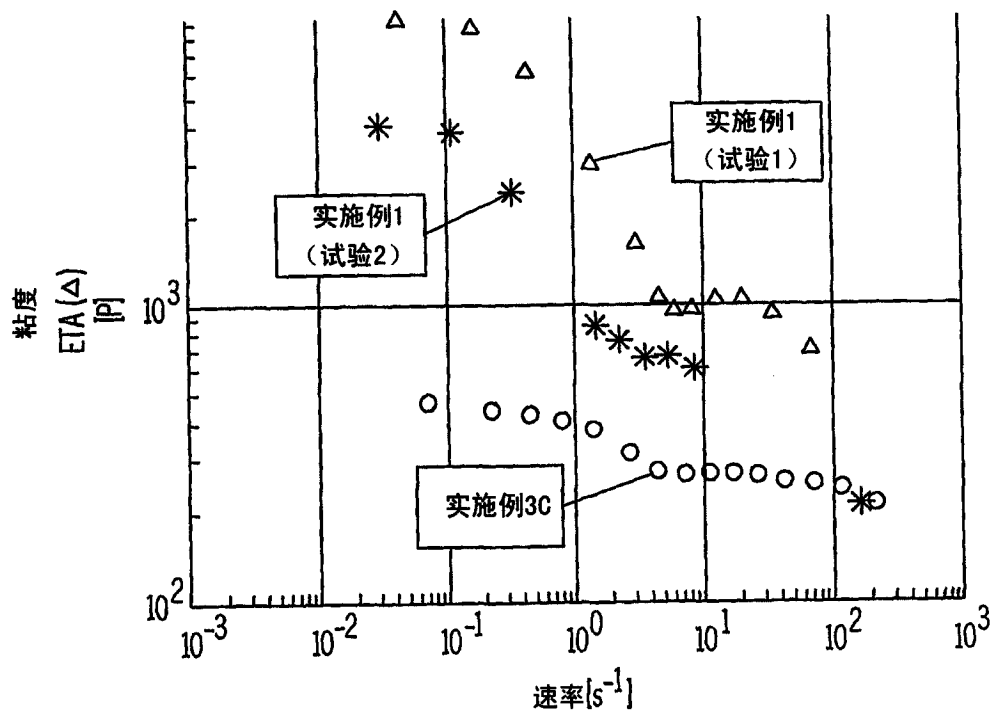


图 6