



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104024944 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201280065216.5

(22)申请日 2012.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104024944 A

(43)申请公布日 2014.09.03

(30)优先权数据
13/339,565 2011.12.29 US
13/339,705 2011.12.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/071926 2012.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/101991 EN 2013.07.04

(73)专利权人 利盟国际有限公司
地址 美国肯塔基州

(72)发明人 劲·X·孙

科菲·奥帕雷·迪格斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262
代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.
G03G 5/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2004191667 A1,2004.09.30,
US 20090029282 A1,2009.01.29,
JP 2002278150 A,2002.09.27,
US 20090011352 A1,2009.01.08,
CN 101231480 A,2008.07.30,
US 7541127 B2,2009.06.02,

审查员 李珍珍

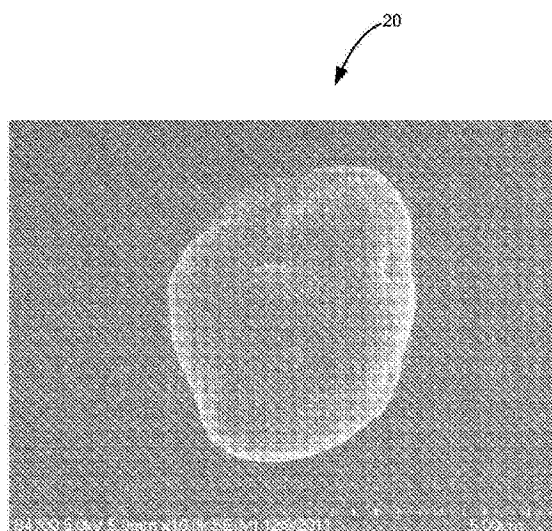
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

用于制备包含硼砂偶联剂的调色剂的方法

(57)摘要

根据一个示例性的实施方案,一种用于生产调色剂的方法包括使第一聚合物乳液与着色剂分散体和脱模剂分散体合并并且聚结以形成调色剂芯。硼砂偶联剂被添加到所述调色剂芯。第二聚合物乳液与含有所述硼砂偶联剂的所述调色剂芯合并并且聚结以围绕所述调色剂芯形成调色剂壳。所聚集的调色剂芯和调色剂壳被熔合以形成调色剂微粒。



1. 一种用于生产调色剂的方法,其包括:
使第一聚合物乳液与着色剂分散体和脱模剂分散体合并并且聚结以形成调色剂芯;
添加硼砂偶联剂到所述调色剂芯;
使第二聚合物乳液与含有所述硼砂偶联剂的所述调色剂芯合并并且聚结以围绕所述调色剂芯形成调色剂壳;以及
使所聚集的调色剂芯和调色剂壳熔合以形成调色剂微粒,
其中一旦所述调色剂芯达到预定的尺寸,所述硼砂偶联剂就被添加到所述调色剂芯。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述硼砂偶联剂以在所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液中的总聚合物粘合剂含量的按重量计在0.1%和5.0%之间被添加。
3. 如权利要求2所述的方法,其中所述硼砂偶联剂以在所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液中的总聚合物粘合剂含量的按重量计在0.1%和1.0%之间被添加。
4. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液各自包含聚酯树脂。
5. 如权利要求4所述的方法,其中所述第一聚合物乳液包含第一聚酯树脂或混合物并且所述第二聚合物乳液包含不同于所述第一聚酯树脂或混合物的第二聚酯树脂或混合物。
6. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液各自包含苯乙烯聚合物。
7. 如权利要求6所述的方法,其中所述第一聚合物乳液包含第一苯乙烯聚合物或混合物并且所述第二聚合物乳液包含不同于所述第一苯乙烯聚合物或混合物的第二苯乙烯聚合物或混合物。
8. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第一聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂与在所述第二聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂的重量比是在20:80和80:20之间。
9. 如权利要求8所述的方法,其中在所述第一聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂与在所述第二聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂的重量比是在50:50和80:20之间。
10. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液包含相同的聚合物粘合剂。
11. 一种调色剂,其通过权利要求1所述的方法来制备。
12. 一种用于生产调色剂的方法,其包括:
使第一聚合物乳液与着色剂分散体和脱模剂分散体合并以形成调色剂芯;
调节所述第一聚合物乳液、所述着色剂分散体以及所述脱模剂分散体的组合的pH以促进所述调色剂芯的聚结;
一旦所述调色剂芯达到预定的尺寸,就添加硼砂偶联剂到所述调色剂芯;
使第二聚合物乳液与含有所述硼砂偶联剂的所述调色剂芯合并并且围绕所述调色剂芯形成调色剂壳;
一旦所期望的调色剂粒径被达到,就调节所聚集的调色剂芯和调色剂壳的混合物的pH以防止微粒额外再生长;以及
使所述聚集的调色剂芯和调色剂壳熔合以形成调色剂微粒。
13. 如权利要求12所述的方法,其中所述硼砂偶联剂以在所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液中的总聚合物粘合剂含量的按重量计在0.1%和1.0%之间被添加。

14. 如权利要求12所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液各自包含聚酯树脂。

15. 如权利要求12所述的方法,其中所述第一聚合物乳液包含第一聚酯树脂或混合物并且所述第二聚合物乳液包含不同于所述第一聚酯树脂或混合物的第二聚酯树脂或混合物。

16. 如权利要求12所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液各自包含苯乙烯聚合物。

17. 如权利要求12所述的方法,其中所述第一聚合物乳液包含第一苯乙烯聚合物或混合物并且所述第二聚合物乳液包含不同于所述第一苯乙烯聚合物或混合物的第二苯乙烯聚合物或混合物。

18. 如权利要求12所述的方法,其中在所述第一聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂与在所述第二聚合物乳液中存在的聚合物粘合剂的重量比是在50:50和80:20之间。

19. 如权利要求12所述的方法,其中所述第一聚合物乳液和所述第二聚合物乳液包含相同的聚合物粘合剂。

用于制备包含硼砂偶联剂的调色剂的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请涉及在2011年12月_日提交的题为“Chemically Prepared Toner Formulation including a Borax Coupling Agent (化学制备的包含硼砂偶联剂的调色剂制剂)”的并且被转让给本申请的受让人的美国专利申请序列号XX/XXX,XXX (代理人案号P7-US2)。

[0003] 背景

[0004] 1. 本公开内容的领域

[0005] 本发明大体涉及用于化学制备用在电子照相术中的调色剂的方法并且更特别地涉及一种用于化学制备包含硼砂偶联剂的调色剂的方法。

[0006] 2. 相关技术的描述

[0007] 用在电子照相印刷机中的调色剂包括两种主要类型,机械磨碎的调色剂和化学制备的调色剂(CPT)。化学制备的调色剂相比机械磨碎的调色剂具有明显的优势,这些优势包括更好的印刷质量、更高的调色剂转印效率以及用于电子照相印刷机的多种组件比如显影辊、熔合器带(fuser belt)以及充电辊的更低的扭矩性质。CPT的粒径分布通常比机械磨碎的调色剂的粒径分布窄。CPT的尺寸和形状还比机械磨碎的调色剂容易控制。

[0008] 有若干已知类型的CPT,其包括悬浮聚合调色剂(SPT)、乳液聚集(emulsion aggregation)调色剂(EAT)/胶乳聚集调色剂(LAT)、由预先形成的聚合物在溶剂(DPPT)中的分散体所制造的调色剂以及“化学磨碎的”调色剂。虽然乳液聚集调色剂需要比其它CPT更复杂的方法,但所产生的调色剂具有相对较窄的尺寸分布。乳液聚集调色剂还可以被制造为具有允许改善的印刷分辨率的较小粒径。乳液聚集方法还允许较好地控制调色剂微粒的形状和结构,这允许它们被调制以符合所期望的清除特性、刮除特性以及转印特性。调色剂微粒的形状可以被优化以确保从多种电子照相印刷机组件比如显影辊、充电辊以及刮片中适当并且有效地清除调色剂,以便防止调色剂在这些组件上成膜或不需要的沉积。

[0009] 在用于制备EAT的通常的方法中,乳液聚集在水性体系中被进行,这导致对调色剂微粒的尺寸和形状两者的良好控制。调色剂组分通常包括聚合物粘合剂、一种或多种着色剂以及脱模剂(release agent)。苯乙烯-丙烯酸共聚物聚合物粘合剂在乳液聚集方法中通常被用作胶乳粘合剂。然而,苯乙烯-丙烯酸共聚物胶乳粘合剂的使用需要权衡调色剂的熔合特性(fusing property)与其运输和存储特性。调色剂的熔合特性包括其熔合窗。该熔合窗是熔合被满意地进行而没有不完全熔合且没有把调色剂转印到加热元件上的温度范围,所述加热元件可能是辊、带或在熔合期间接触调色剂的其它元件。因此,在熔合窗的下限以下调色剂被不完全地熔化,并且在熔合窗的上限以上调色剂流动到定影元件上,其中它损坏随后被定影的纸张。优选的是,熔合窗的下限尽可能地低以降低电子照相印刷机中熔合器所需要的温度以改善印刷机的安全性并节约能量。然而,调色剂必须还能够与存储和运输有关的温度和湿度极端条件下继续存在而不会发生可能导致印刷缺陷的结块或阻塞。因此,熔合窗的下限不能如此低以致调色剂在包含调色剂的调色剂匣的存储或运输期间可能熔化。

[0010] 从聚酯粘合剂树脂所形成的调色剂通常比从具有类似熔体粘度特征的苯乙烯-丙烯酸共聚物粘合剂所形成的调色剂具有更好的机械特性。这样使它们更耐用并且更抵抗印刷机组件的成膜。聚酯调色剂还具有与着色颜料较好的相容性,这导致较宽泛的色域。直到最近,聚酯粘合剂树脂经常被用在制备机械磨碎的调色剂中,而很少被用在化学制备的调色剂中。聚酯粘合剂树脂使用缩聚被制造。这样的方法因为涉及长的聚合周期,所以是耗费时间的并且因此限制使用具有限制了调色剂的熔合特性的低至中等分子量的聚酯粘合剂树脂到聚酯聚合物。此外,聚酯粘合剂树脂因为其极性性质、pH敏感性以及凝胶含量较难分散在水性体系中,从而限制其在乳液聚集方法中的适用性。

[0011] 然而,随着调色剂制造技术的进步,获得稳定的乳液已经变得可能,所述稳定的乳液使用聚酯粘合剂树脂通过首先使其溶解在有机溶剂中,比如甲基乙基酮 (MEK)、二氯甲烷、乙酸乙酯、或四氢呋喃 (THF),并且然后进行其中水被缓慢添加到有机溶剂的相转化方法来形成。有机溶剂然后被蒸发以允许聚酯粘合剂树脂形成稳定的乳液。被转让于本申请的受让人并且通过引用以其整体性被并入本文的题为“化学制备的调色剂以及用于其的方法”的美国专利号7,939,236教导了用于使用有机溶剂来获得稳定乳液的类似方法。这些进步已经允许使用聚酯粘合剂树脂来形成乳液聚集调色剂。例如,被转让于本申请的受让人并且通过引用以其整体性被并入本文的题为“通过乳液聚集产生的聚酯树脂”的美国专利号7,923,191和题为“乳液聚集调色剂制剂”的美国专利申请序列号12/206,402,公开了用于使用聚酯粘合剂树脂来制备乳液聚集调色剂的方法。

[0012] 这些技术提供生产具有优良的可熔合性的乳液聚集调色剂的能力;然而,仍存在涉及低分子量的树脂、蜡以及着色剂的表面迁移的问题。这些成分迁移到调色剂微粒的表面减弱调色剂的熔合特性和运输/存储特性并且增加成膜在印刷机组件上的发生。因此,将理解,期望一种减少低分子量的树脂、蜡以及着色剂向调色剂微粒表面迁移的乳液聚集调色剂制剂和方法。细小的调色剂微粒会导致在印刷机组件上成膜,因而还期望使细小的调色剂微粒的总数减到最少。

[0013] 概述

[0014] 根据第一示例性实施方案的用于生产调色剂的方法包括使第一聚合物乳液与着色剂分散体和脱模剂分散体合并并且聚结以形成调色剂芯。硼砂偶联剂被添加到所述调色剂芯。第二聚合物乳液与含有所述硼砂偶联剂的所述调色剂芯被合并并且聚结以围绕所述调色剂芯形成调色剂壳。所聚集的调色剂芯和调色剂壳被熔合以形成调色剂微粒。

[0015] 根据第二示例性实施方案的用于生产调色剂的方法包括使第一聚合物乳液与着色剂分散体和脱模剂分散体合并以形成调色剂芯。所述第一聚合物乳液、所述着色剂分散体以及所述脱模剂分散体的组合的pH被调节以促进所述调色剂芯的聚结。一旦所述调色剂芯达到预定的尺寸,硼砂偶联剂就被添加到所述调色剂芯。第二聚合物乳液与含有所述硼砂偶联剂的所述调色剂芯被合并,从而围绕所述调色剂芯形成调色剂壳。一旦所期望的调色剂粒径被达到,聚集的调色剂芯和调色剂壳的混合物的pH就被调节以防止微粒额外再生长。所聚集的调色剂芯和调色剂壳被熔合以形成调色剂微粒。

[0016] 附图的简要说明

[0017] 通过参考附图,多种实施方案的上述以及其它特征和优点以及获得它们的方式将变得较为明显并且将被较好地理解。

[0018] 图1是使用扫描电子显微镜拍摄的常规乳液聚集调色剂微粒的图像。

[0019] 图2是根据一个示例性实施方案的在调色剂的芯层和壳层之间包含硼砂偶联剂的乳液聚集调色剂微粒的图像。

[0020] 图3是描述与常规乳液聚集调色剂相比,根据一个示例性实施方案的在调色剂的芯层和壳层之间包含硼砂偶联剂的乳液聚集调色剂的pH调节窗的图,所述常规乳液聚集调色剂即为包含硫酸锌偶联剂的调色剂和包含硫酸铝偶联剂的调色剂。

[0021] 详细描述

[0022] 以下描述和附图充分地阐明实施方案以使本领域的技术人员能够实施本发明。应理解的是,本公开内容不限于以下描述中所陈述或附图中所列举的组分的配置和构造的细节。本发明能够具有其它实施方案并且能够以多种方式被实施或被实行。例如,其它实施方案可以包含结构型、时序型的方法以及其它变化。实施例仅代表可能的变型。除非明确要求,否则单个的组分和功能是任选的,并且操作顺序可以改变。某些实施方案的部分和特征可以被包含在或替换为其它的那些。本申请的范围包括所附的权利要求和所有可利用的等效物。以下的描述因此不能被狭义地理解并且本发明的范围通过所附的权利要求被界定。此外,应被理解的是,本文所使用的措辞和术语是用于描述的目的并且不应该被认为是限制性的。使用“包含(including)”、“包括(comprising)”、或“含有(having)”以及其变型在本文中意指包括此后所列出的条款以及其等效物以及另外的条款。

[0023] 本公开内容涉及在调色剂的芯层和壳层之间包含硼砂偶联剂的化学制备的调色剂以及相关的乳液聚集制备方法。调色剂可以被用在电子照相印刷机中比如印刷机、复印机、多功能装置或一体化装置。调色剂可以被提供在匣中,所述匣向电子照相印刷机供应调色剂。使用常规的乳液聚集技术形成调色剂的示例性方法可以在通过引用以其整体性被并入本文的美国专利号6,531,254和6,531,256中被找到。

[0024] 在本乳液聚集方法中,调色剂微粒通过与物理方法比如粉碎截然相反的化学方法被提供。通常,调色剂包含一种或多种的聚合物粘合剂、脱模剂、着色剂、硼砂偶联剂、以及一种或多种的任选的添加剂比如电荷调节剂(CCA)。聚合物粘合剂的乳液被形成在任选地带有有机溶剂、带有无机碱比如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、或有机胺化合物的水中。含有阴离子型官能团(A⁻)的稳定剂例如阴离子型表面活性剂或阴离子型聚合物分散剂还可以被包含。将被理解的是,阳离子型官能团(C⁺)例如阳离子型表面活性剂或阳离子型聚合物分散剂可以视需要被替换。聚合物胶乳在调色剂形成过程期间的两个时刻被使用。第一部分的聚合物胶乳被使用以形成所产生的调色剂微粒的芯并且第二部分的聚合物胶乳被使用以围绕调色剂芯形成壳。第一部分和第二部分的聚合物胶乳可以被分别形成或一起形成。在形成调色剂芯和调色剂壳的聚合物胶乳部分被分别形成的情况下,相同的或不同的聚合物粘合剂可以被使用。聚合物粘合剂在调色剂芯中的量与在调色剂壳中的量的比例是在约20:80(重量)和约80:20(重量)之间,该比例包含其间所有的值和增量,比如在约50:50(重量)和约80:20(重量)之间,这取决于所使用的特定的树脂。

[0025] 在具有类似于聚合物胶乳中所利用的稳定剂的官能团(以及离子电荷)的稳定剂的存在下,着色剂、脱模剂、以及任选的CCA视需要地被分别地分散在其自己的水性环境中或分散在一种水性混合物中。形成调色剂芯的聚合物胶乳、脱模剂分散体、着色剂分散体以及任选的CCA分散体然后被混合并且搅拌以确保均相的组成。如本文所使用的术语分散体

涉及其中微粒被分散在具有不同组成(或状态)的连续相中的体系并且可以包含乳液。酸然后被添加以降低pH并且引起絮凝。絮凝指的是去稳定化的微粒通过其凝聚(因为例如可利用的抗衡离子的存在)成相对较大的聚集体的过程。在这种情况下,絮凝包括凝胶的形成,其中树脂、着色剂、脱模剂以及CCA形成聚集的混合物,通常按尺寸计从1微米(μm)-2微米(μm)的微粒。除非另有说明,否则本文提到的粒径指的是微粒的最大的横截面尺寸。所聚集的调色剂微粒可以然后被加热到低于聚合物胶乳的玻璃化转变温度(T_g)或在聚合物胶乳的玻璃化转变温度(T_g)附近(例如, $\pm 5^\circ\text{C}$)的温度以诱发聚集微粒簇的生长。一旦聚集微粒达到所期望的调色剂芯的尺寸,硼砂偶联剂就被添加以便其在调色剂芯的表面上形成。添加硼砂偶联剂之后,形成调色剂壳的聚合物胶乳被添加。这样的聚合物胶乳围绕调色剂芯聚集以形成调色剂壳。一旦聚集的微粒达到所期望的调色剂尺寸,碱可以被添加以增加pH并且再离子化阴离子型稳定剂以防止进一步的微粒生长或可以添加另外的阴离子型稳定剂。温度然后被提高超过聚合物胶乳的玻璃化转变温度以使每个簇内的微粒熔合在一起。这样的温度被保持直到微粒达到所期望的圆形度。调色剂微粒然后被清洗并且干燥。

[0026] 所产生的调色剂微粒可以具有包含其间所有的值和增量的在约 $3\mu\text{m}$ 和约 $20\mu\text{m}$ 之间的平均粒径(体积平均粒径),比如在约 $4\mu\text{m}$ 和约 $15\mu\text{m}$ 之间,或更特别地在约 $5\mu\text{m}$ 和约 $7\mu\text{m}$ 之间。所产生的调色剂微粒可以具有包含其间所有的值和增量的在约0.90和1.00之间的平均圆形度,比如约0.93至约0.98。平均圆形度和平均粒径可以通过从Malvern Instruments购买的Sysmex流动颗粒图像分析仪(Sysmex Flow Particle Image Analyzer)(例如,FPIA-3000)被测定。

[0027] 用于制备上文所提到的调色剂的乳液聚集方法的多种组分将在以下被描述。应该注意的是,所示出的组分的多种特征可以全部被调节以利于具有所期望的尺寸和几何结构的调色剂颗粒的聚集和形成步骤。因此可以理解的是,通过控制所示出的特征,可以首先形成相对稳定的分散体,其中聚合可以随着相对容易控制的用在电子照相印刷机或打印机墨盒的最终调色剂粒径一起进行。

[0028] 聚合物粘合剂

[0029] 如上所述,调色剂在本文中包含一种或多种的聚合物粘合剂。术语树脂和聚合物在本文中被可交换地使用,因为两者之间没有技术差异。在一种实施方案中,聚合物粘合剂包括聚酯。聚酯粘合剂可以包括半结晶聚酯粘合剂、结晶聚酯粘合剂或非晶体聚酯粘合剂。可选择地,聚酯粘合剂可以包括聚酯共聚物粘合剂树脂。例如,聚酯粘合剂可以包括苯乙烯/丙烯酸-聚酯接枝共聚物。聚酯粘合剂可以使用酸单体被形成,酸单体比如对苯二甲酸、偏苯三酸酐、十二烯基琥珀酸酐以及富马酸。此外,聚酯粘合剂可以使用醇单体被形成,醇单体比如乙氧基化双酚A和丙氧基化双酚A。示例性的聚酯树脂包括但不限于来自Kao Corporation, Bunka Sumida-ku, Tokyo, Japan的T100聚酯树脂、TF-104聚酯树脂、NE-1582聚酯树脂、NE-701聚酯树脂、NE-2141聚酯树脂、NE-1569聚酯树脂、Binder C聚酯树脂、FPESL-2聚酯树脂、W-85N聚酯树脂、TL-17聚酯树脂、TPESL-10聚酯树脂、TPESL-11聚酯树脂或其混合物。

[0030] 在其它实施方案中,聚合物粘合剂包括:热塑性类型的聚合物,比如苯乙烯和/或取代的苯乙烯聚合物,比如均聚物(例如,聚苯乙烯)和/或共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物和/或由苯乙烯-丙烯酸

丁酯和其它丙烯酸单体比如丙烯酸羟基酯或甲基丙烯酸羟基酯制造的聚合物);聚乙酸乙烯酯;聚烯;聚(氯乙烯);聚氨酯;聚酰胺、硅酮、环氧树脂、或酚醛树脂。

[0031] 如上文所讨论,在某些实施方案中,调色剂芯可以由一种聚合物粘合剂(或混合物)形成,而调色剂壳由另一种聚合物粘合剂(或混合物)形成。此外,在调色剂芯中的聚合物粘合剂的量与在调色剂壳中的调色剂的量的比例可以是在约20:80(重量)和约80:20(重量)之间或更特别地在约50:50(重量)和约80:20(重量)之间,包含其间所有的值和增量。总聚合物粘合剂可以被提供在最终调色剂制剂的按重量计约70%至约95%的范围中,包含其间所有的值和增量。

[0032] 硼砂偶联剂

[0033] 本文所使用的偶联剂是硼砂(也被称为硼酸钠、四硼酸钠、或四硼酸二钠)。如本文所使用的术语偶联剂指的是具有使两个或更多个组分键合在一起的交联能力的化合物。通常,偶联剂具有多价键合能力。硼砂与通常使用的永久性的偶联剂比如多价金属离子(例如,铝和锌)不同,因为其键合是可逆的。在电子照相方法中,调色剂被优选为具有低的熔合温度以节约能量并且具有低的熔体粘度(“软性的”)以允许在低的熔合温度下高速印刷。然而,为了在运输和存储期间保持调色剂的稳定性并且为了防止印刷机组件成膜,调色剂被优选在熔合温度以下的温度是“较硬的”。硼砂提供了通过在其羟基和其所键合的分子的官能团之间的氢键合而发生的交联。氢键合对温度和压力是敏感的并且不是稳定的和永久性的键。例如,当温度被升高到一定程度或压力被应用到聚合物时,所述键将会部分地或完全地断裂,导致聚合物“流动”或撕裂。通过硼砂偶联剂所形成的键的可逆性在调色剂中是特别有用的,因为其在熔合温度下允许“软性的”调色剂,但在存储温度下允许“硬性的”调色剂。

[0034] 还已经观察到的是,硼砂出人意料地使细小的微粒在较大的微粒上聚集。因此,硼砂特别适合作为调色剂芯层和壳层之间的偶联剂,因为在壳被添加之前其使调色剂芯的组分聚集到芯微粒,从而减少调色剂中残余的细小微粒。这样反过来减少在聚结阶段所需要的酸的量并且使调色剂的粒径分布变窄。

[0035] 硼砂因其硼酸和共轭碱所形成的平衡还在调色剂形成反应中起到良好的缓冲剂的作用。与常规乳液聚集方法相比,硼砂的存在使反应更耐受pH变化并且使反应的pH调节窗变宽。pH调节窗在工业规模放大的方法中对控制粒径是关键。对于较宽的窗,该方法在工业规模下较易于控制。

[0036] 本文所使用的硼砂偶联剂的数量可以被改变。在调色剂中硼砂偶联剂可以被提供在总聚合物粘合剂的按重量计约0.1%和约5.0%之间,包含其间所有的值和增量,比如约0.1%和约1.0%之间或约0.1%和约0.5%之间。如果太多偶联剂被使用,其键合在高的熔合温度下可能没有被完全断裂。另一方面,如果太少偶联剂被使用,其可能未能提供所期望的键合以及缓冲作用。

[0037] 着色剂

[0038] 着色剂是给予调色剂颜色或其它视觉效果的分并且可以包括炭黑、染料(其可以溶解在给定的介质中并且能够沉淀)、颜料(其可以溶解在给定的介质中)或两者的组合。着色剂分散体可以通过在水中混合颜料与分散剂来制备。可选择地,自分散的着色剂可以被使用,从而允许省去分散剂。着色剂可以以按重量计约5%至约20%的水平存在于分散

体中,包含其间所有的值和增量。例如,着色剂可以以按重量计约10%至约15%的水平存在于分散体中。着色剂的分散体可以包含约50纳米(nm)至约500nm的尺寸的微粒,包含其间所有的值和增量。此外,着色剂分散体可以具有约1:1至约8:1的颜料重量百分数除以分散剂重量百分数(P/D比),比如约2:1至约5:1,包含其间所有的值和增量。着色剂可以以按重量计小于或等于最终的调色剂制剂的约15%存在,包含其间所有的值和增量。

[0039] 脱模剂

[0040] 脱模剂可以包括在电子照相印刷机中促进从组件释放(例如,从辊表面释放)调色剂的任何化合物。例如,脱模剂可以包括聚烯烃蜡、酯蜡、聚酯蜡、聚乙烯蜡、脂肪酸的金属盐、脂肪酸酯、部分皂化的脂肪酸酯、高级脂肪酸酯、高级醇、石蜡、加洛巴蜡、酰胺蜡以及多元醇酯。

[0041] 脱模剂可以因此包括基于低分子量(例如, $M_n \leq 10,000$)的烃的聚合物,其具有低于约140℃的熔点,该熔点包含约50℃和约140℃之间的所有值和增量。例如,脱模剂可以具有约60℃至约135℃、或从约65℃至100℃等的熔点。脱模剂可以以按重量计约5%至约35%的量存在于分散体中,所述的量包含其间所有的值和增量。例如,脱模剂可以以按重量计约10%至约18%的量存在于分散体中。脱模剂的分散体还可以包含约50nm至约1μm的尺寸的微粒,包含其间所有的值和增量。此外,脱模剂分散体可以进一步表征为具有约1:1至约30:1的脱模剂重量百分数除以分散剂重量百分数(RA/D比)。例如,RA/D比例可以是约3:1至约8:1。脱模剂可以被提供在最终调色剂制剂的按重量计约2%至约20%的范围中,包含其间所有的值和增量。

[0042] 表面活性剂/分散剂

[0043] 表面活性剂、聚合物分散剂或其组合物可以被使用。聚合物分散剂可以通常包含三种组分,即,亲水性组分、疏水性组分以及保护性胶体组分。提到的疏水性指的是在水的存在下倾向于自我缔合的相对非极性类型的化学结构。聚合物分散剂的疏水性组分可以包括富电子官能团或长链烃。这样的官能团已知呈现出对于微粒表面的强相互作用和/或吸附特性,比如着色剂和聚酯树脂乳液的聚酯粘合剂树脂。亲水性官能团指的是可以然后倾向于与水分子缔合的相对极性的官能团(例如,阴离子基团)。保护性胶体组分包括没有离子功能的水溶性基团。在水性体系中,除了亲水性组分,聚合物分散剂的保护性胶体组分提供额外的稳定性。在聚合物分散剂中使用保护性胶体组分实质上减少离子单体部分或亲水性组分的量。此外,保护性胶体组分在较低酸性的介质中稳定聚合物分散剂。保护性胶体组分通常包括聚乙二醇(PEG)基团。本文利用的分散剂可以包括在通过引用以其整体性被并入本文的美国专利号6,991,884和美国专利号5,714,538中所公开的分散剂。

[0044] 如本文所使用的表面活性剂可以是本领域已知用于分散非自分散的着色剂和脱模剂的常用表面活性剂,所述非自分散的着色剂和脱模剂被用于制备用于电子照相术的调色剂制剂。商用的表面活性剂比如来自Kao Corporation, Bunka Sumida-ku, Tokyo, Japan的AKYPO的AKYPO羧酸类系列可以被使用。例如,烷基醚羧酸酯(盐)以及烷基醚硫酸酯(盐),优选地,月桂基醚羧酸酯(盐)以及月桂基醚硫酸酯(盐)可以分别被使用。一种特别适合的阴离子型表面活性剂是从Kao Corporation, Bunka Sumida-ku, Tokyo, Japan购买的是月桂醇聚醚-11羧酸的AKYPO RLM-100,从而提供阴离子羧酸盐(酯)官能团。本文所预期的其它阴离子型表面活性剂包括烷基磷酸盐、烷基磺酸盐以及烷基苯磺酸盐。包含聚合物或表面

活性剂的磺酸也可以被利用。

[0045] 任选的添加剂

[0046] 本公开内容的调色剂制剂还可以包含一种或多种常用的电荷调节剂,所述电荷调节剂可以任选地被用于制备调色剂制剂。电荷调节剂可以被理解为有助于摩擦电荷(tribocharge)在调色剂中的产生和稳定的化合物。电荷调节剂还有助于防止调色剂制剂的荷电特性退化。电荷调节剂可以按照类似于上文关于着色剂分散体和脱模剂分散体所讨论的方式以分散体的形式被制备。

[0047] 调色剂制剂可以包含一种或多种另外的添加剂,比如酸和/或碱、乳化剂、UV吸收剂、荧光添加剂、珠光添加剂、增塑剂以及其组合。这些添加剂可以被期望加强使用本调色剂制剂打印的图像的特性。例如,UV吸收剂可以被包含以通过防止图像一经随后暴露于紫外线照射就逐渐褪色来增加抗UV光褪色性。UV吸收剂的适当的实例包括但不限于二苯甲酮、苯并三唑、乙酰苯胺、三嗪以及其衍生物。本领域已知的商用的增塑剂还可以被用以调节调色剂制剂的聚结温度。

[0048] 以下实施例被提供以进一步阐明本公开内容的思想,而不是限制本公开内容的范围。

实施例

[0049] 实施例品红色颜料分散体

[0050] 约10g的来自Kao Corporation,Bunka Sumida-ku,Tokyo,Japan的AKYPO RLM-100聚氧化乙烯(10)十二烷基醚羧酸与约350g的去离子水被合并并且pH被使用氢氧化钠调节到~7-9。约10g的来自Lubrizol Advanced Materials,Cleveland,Ohio,USA的Solspense 27000被添加并且分散剂和水的混合物被用电搅拌器共混,然后相对缓慢地添加100g的红122颜料。一旦颜料被完全变湿和分散,混合物就被添加到卧式介质磨机以减小粒径。溶液在介质磨机中被处理直到粒径为约200nm。最终的颜料分散体被设为包含按重量计约20%至约25%的固体。

[0051] 实施例青色颜料分散体

[0052] 约10g的来自Kao Corporation,Bunka Sumida-ku,Tokyo,Japan的AKYPO RLM-100聚氧化乙烯(10)十二烷基醚羧酸与约350g的去离子水被合并并且pH被使用氢氧化钠调节到~7-9。约10g的来自Lubrizol Advanced Materials,Cleveland,Ohio,USA的Solspense 27000被添加并且分散剂和水的混合物被用电搅拌器共混,然后相对缓慢地添加100g的颜料蓝15:3。一旦颜料被完全变湿和分散,混合物就被添加到卧式介质磨机以减小粒径。溶液在介质磨机中被处理直到粒径为约200nm。最终的颜料分散体被设为包含按重量计约20%至约25%的固体。

[0053] 实施例蜡乳液

[0054] 约12g的来自Kao Corporation,Bunka Sumida-ku,Tokyo,Japan的AKYPO RLM-100聚氧化乙烯(10)十二烷基醚羧酸与约325g的去离子水被合并并且pH被使用氢氧化钠调节到~7-9。混合物然后经过微流化装置被处理并且被加热到约90℃。约60g的来自Petrolite,Corp.,Westlake,Ohio,USA的聚乙烯蜡被缓慢地添加,同时温度被保持在约90℃持续约15分钟。当粒径在约300nm以下时,乳液然后从微流化装置中被除去。溶液然后在

室温下被搅拌。蜡乳液被设为包含按重量计约10%至约18%的固体。

[0055] 实施例聚酯树脂乳液A

[0056] 具有约9,000的最高分子量、约53℃至约58℃的玻璃化转变温度(T_g)、约110℃的熔化温度(T_m)以及约15至约20的酸值的混合聚酯树脂被使用。玻璃化转变温度通过差示扫描量热法(DSC)被测量,其中,在这种情况下,一旦出现基线(热容量)偏移,由此就表明在每分钟约5的加热速率下T_g可以出现在约53℃至约58℃。酸值可能是因为在聚酯中存在的一种或多种游离羧酸官能团(-COOH)。酸值指的是中和一克聚酯所需要的以毫克计的氢氧化钾(KOH)的质量。酸值因此是聚酯中羧酸基团数量的量度。

[0057] 在圆底烧瓶中150g的混合聚酯树脂在搅拌下被溶解在450g的甲基乙基酮(MEK)中。所溶解的树脂然后被倒进烧杯中。在均质器下烧杯被直接放置在冰浴中。均质器以高剪切被打开并且10g的10%的氢氧化钾(KOH)溶液和500g的去离子水被立即添加到烧杯中。均质器以高剪切运行约2-4分钟,然后均质化的树脂溶液被放置在真空蒸馏反应器中。反应器温度被保持在约43℃并且压力被保持在约22英寸汞柱和约23英寸汞柱之间。约500mL的另外的去离子水被添加到反应器中并且温度被逐渐升高到约70℃以确保实质上所有的MEK被蒸馏出。反应器的热源然后被关闭并且混合物被搅拌直到其达到室温。一旦反应器达到室温,真空装置就被关闭并且树脂溶液被除去并且被放置在存储瓶中。

[0058] 树脂乳液的粒径是在如通过NANOTRAC粒径分析仪测得的约185nm和约235nm(体积平均)之间。树脂溶液的pH是在约6.5和约7.0之间。

[0059] 实施例聚酯树脂乳液B

[0060] 除了使用8g的10%的氢氧化钾(KOH)溶液之外,具有约11,000的最高分子量、约55℃至约60℃的玻璃化转变温度、约110℃的熔化温度以及约15至约20的酸值的聚酯树脂被用以使用在实施例聚酯树脂A中所描述的程序来形成乳液。

[0061] 树脂乳液的粒径是在如通过NANOTRAC粒径分析仪测得的约195nm和约235nm(体积平均)之间。树脂溶液的pH是在约6.7和约7.2之间。

[0062] 实施例聚酯树脂乳液C

[0063] 除了使用7g的10%的氢氧化钾(KOH)溶液之外,具有约11,000的最高分子量、约55℃至约58℃的玻璃化转变温度、约115℃的熔化温度以及约8至约13的酸值的聚酯树脂被用以使用在实施例聚酯树脂A中所描述的程序来形成乳液。

[0064] 树脂乳液的粒径是在如通过NANOTRAC粒径分析仪测得的约190nm和约240nm(体积平均)之间。树脂溶液的pH是在约7.5和约8.2之间。

[0065] 调色剂制剂实施例

[0066] 对比实施例调色剂I

[0067] 对比实施例调色剂I使用常规乳液聚集方法来制备并且不包含硼砂偶联剂。在本实施例中所使用的乳液聚集CPT是具有被用以终止调色剂微粒的生长的pH逆转的酸聚结。组分按照以下相对比例被添加到2.5升反应器中:88.2份(按重量计的聚酯)的实施例聚酯树脂乳液A、6.8份(按重量计的颜料)的实施例品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12.5%的固体。

[0068] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为每分钟10,000转(rpm)。酸被缓

慢地添加到高剪切搅拌机以使酸均匀地分散在调色剂混合物中,以便没有低pH的洼地。使用306g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器。反应器温度被升高到约50℃以使微粒生长。温度被保持在50℃左右,直到微粒达到所期望的尺寸(约5μm至约6μm的数量平均尺寸和约6μm至约7μm的体积平均尺寸)。一旦微粒达到其所期望的尺寸,4%NaOH就被添加以升高pH到6.00以终止微粒生长。反应被保持在约50℃持续约1小时并且然后温度被升高到91℃以引起微粒聚结。微粒被保持在91℃直到微粒达到所期望的圆形成度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0069] 干燥的调色剂具有如通过COULTER COUNTER Multisizer 3分析器测得的6.0μm的体积平均粒径。细粒(<2μm)以4.16%(按数量计)存在并且调色剂具有0.970的圆形成度,两者皆通过由Malvern Instruments,Ltd.,Malvern,Worcestershire UK制造的SYSMEX FPIA-3000微粒表征分析器来测量。在对比实施例调色剂I中细粒的数量与不包含硼砂偶联剂的其它乳液聚集聚酯调色剂一致,所述其它乳液聚集聚酯调色剂具有在1%和7%(按数量计)之间的细粒。

[0070] 除了中和pH被改变以测试pH调节窗之外,另外的调色剂使用来自对比实施例调色剂I的配方和程序被制造。这些调色剂的结果在以下表2中被示出。

[0071] 实施例调色剂A

[0072] 实施例聚酯树脂乳液A被按重量计70:30分成两批,以分别形成调色剂的芯和壳。总的聚酯含量代表约87.7%的总的调色剂固体。因此,第一批包含61.4%的总调色剂固体并且第二批包含26.3%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有61.4份(按重量计的聚酯)的第一批实施例聚酯树脂乳液A、6.8份(按重量计的颜料)的实施样品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0073] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以在调色剂混合物中均匀地分散酸以便没有低pH的洼地。使用200g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被升高到约40℃-45℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%(重量)的硼砂溶液(30g的含有1.5g硼砂的溶液)就被添加。硼砂含量代表按重量计约0.5%的总调色剂固体。在硼砂添加之后,包含26.3份(按重量计的聚酯)的第二批实施例聚酯树脂乳液A被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4%NaOH被添加以升高pH到约5.95以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止,温度被升高到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形成度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0074] 干燥的调色剂具有6.65μm的体积平均粒径和5.49μm的数量平均粒径。细粒(<2μm)以0.11%(按数量计)存在并且调色剂具有0.978的圆形成度。

[0075] 除了中和pH被改变以测试pH调节窗之外,另外的调色剂使用来自实施例调色剂A的配方和程序被制造。这些调色剂的结果在以下表2中被示出。

[0076] 实施例调色剂B

[0077] 实施例聚酯树脂乳液A被按重量计60:40分成两批,以分别形成调色剂的芯和壳。

总的聚酯含量代表约87.9%的总调色剂固体。因此,第一批包含52.7%的总调色剂固体并且第二批包含35.2%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有52.7份(按重量计的聚酯)的第一批实施例聚酯树脂乳液A、6.8份(按重量计的颜料)的实施例品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0078] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以使酸均匀地分散在调色剂混合物中以便没有低pH的洼地。使用150g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被增加到约40℃-45℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%的硼砂溶液(15g的含有0.75g硼砂的溶液)就被添加。硼砂含量代表按重量计约0.3%的总调色剂固体。在硼砂添加之后,包含35.2份(按重量计的聚酯)的第二批实施例聚酯树脂乳液A被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4%NaOH被添加以升高pH到约5.95以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止,温度被增加到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形成度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0079] 干燥的调色剂具有6.24μm的体积平均粒径和5.48μm的数量平均粒径。细粒(<2μm)以0.09%(按数量计)存在并且调色剂具有0.983的圆形成度。

[0080] 实施例调色剂C

[0081] 实施例聚酯树脂乳液A和实施例聚酯树脂乳液C的组合物以按重量计70:30的比例被使用以分别形成调色剂的芯和壳。总的聚酯含量代表约87.9%的总调色剂固体。相应地,实施例聚酯树脂乳液A包含61.5%的总的调色剂固体并且实施例聚酯树脂乳液C包含26.4%的总的调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有61.5份(按重量计的聚酯)的实施例聚酯树脂乳液A、6.8份(按重量计的颜料)的实施例品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0082] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以在调色剂混合物中均匀地分散酸以便没有低pH的洼地。使用200g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被增加到约37℃-42℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%(重量)的硼砂溶液(15g的含有0.75g硼砂的溶液)就被添加。硼砂含量代表按重量计约0.25%的总的调色剂固体。在硼砂添加之后,包含26.4份(按重量计的聚酯)的实施例聚酯树脂乳液C被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4%NaOH被添加以升高pH到约6.60以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止,温度被升高到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形成度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0083] 干燥的调色剂具有6.40μm的体积平均粒径和5.18μm的数量平均粒径。细粒(<2μm)以0.92%(按数量计)存在并且调色剂具有0.970的圆形成度。

[0084] 实施例调色剂D

[0085] 实施例聚酯树脂乳液A和从Toyobo Co., Ltd., Kita-ku, Osaka, Japan购买的ACT-004聚酯树脂的乳液的组合物以按重量计70:30的比例被使用以分别形成调色剂的芯和壳。ACT-004聚酯树脂具有约11,000的最高分子量、约57℃至约61℃的玻璃化转变温度、约104℃的熔化温度、以及约16的酸值。乳液粒径是约200nm(体积平均)。总的聚酯含量代表约87.9%的总调色剂固体。因此,实施例聚酯树脂乳液A包含61.5%的总的调色剂固体并且ACT-004聚酯乳液包含26.4%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有61.5份(按重量计的聚酯)的实施例聚酯树脂乳液A、6.8份(按重量计的颜料)的实施例品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0086] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以使酸均匀地分散在调色剂混合物中以便没有低pH的洼地。使用200g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被升高到约35℃-40℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%(重量)硼砂溶液(15g的含有0.75g硼砂的溶液)就被添加。硼砂含量代表按重量计约0.25%的总调色剂固体。在硼砂添加之后,包含26.4份(按重量计的聚酯)的ACT-004聚酯树脂乳液被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4%NaOH被添加以升高pH到约6.20以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止,温度被升高到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0087] 干燥的调色剂具有6.18μm的体积平均粒径和5.28μm的数量平均粒径。细粒(<2μm)以0.42%(按数量计)存在并且调色剂具有0.973的圆形度。

[0088] 实施例调色剂E

[0089] 实施例聚酯树脂乳液B被按重量计70:30分成两批,以分别形成调色剂的芯和壳。总的聚酯含量代表约87.9%的总调色剂固体。因此,第一批包含61.5%的总调色剂固体并且第二批包含26.4%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有61.5份(按重量计的聚酯)的第一批实施例聚酯树脂乳液B、6.8份(按重量计的颜料)的实施例品红色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0090] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以在调色剂混合物中均匀地分散酸以便没有低pH的洼地。使用200g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被升高到约40℃-45℃。一旦粒径达到5.0μm(数量平均),5%(重量)的硼砂溶液(15g的含有0.75g硼砂的溶液)就被添加。硼砂含量代表按重量计约0.25%的总调色剂固体。在硼砂添加之后,包含26.4份(按重量计的聚酯)的第二批实施例聚酯树脂乳液B被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4%NaOH被添加以升高pH到约7.10以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一

旦微粒生长停止,温度被升高到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0091] 干燥的调色剂具有7.24 μm 的体积平均粒径和5.86 μm 的数量平均粒径。细粒(<2 μm)以1.76% (按数量计) 存在并且调色剂具有0.974的圆形度。

[0092] 因此,可以看出的是,与被使用以制备对比实施例调色剂I的常规乳液聚集方法相比,被使用以制备在调色剂微粒的芯层和壳层之间包含硼砂偶联剂的实施例调色剂A到E的乳液聚集方法明显地减小细小微粒的百分比。此外,如期望的是,实施例调色剂A到E每个都呈现出相对于对比实施例调色剂I可比拟的平均粒径和圆形度。

[0093] 测试结果

[0094] 表面迁移

[0095] 图1示出使用扫描电子显微镜(SEM)拍下的根据对比实施例I制备的常规乳液聚集调色剂微粒10的图像。图2示出根据实施例A制备的在调色剂的芯层和壳层之间包含硼砂偶联剂的乳液聚集调色剂微粒20的图像。如图所示,调色剂微粒20具有比常规乳液聚集调色剂微粒10更光滑、更均匀的表面。调色剂微粒20的光滑、均匀的表面减少显影辊上成膜的发生并且改善在较高的温度下调色剂的熔合性能。与此相反,调色剂微粒10具有明显较多的已经迁移到其表面的着色剂、脱模剂以及低分子量树脂微粒12。如上文所讨论,硼砂在壳层被添加之前出人意料地引起这些微粒在调色剂芯上聚集,这防止其迁移到调色剂的表面。

[0096] 显影辊成膜和刮片成膜

[0097] 实施例调色剂A和B以及对比实施例调色剂I对显影辊和刮片的成膜也被测试。调色剂被分别放置在调色剂匣中。每个匣然后被插入到测试机器内并且在50ppm下运行。定期地,每个匣的显影辊和刮片被目视检查以评估组件上调色剂成膜的量。调色剂成膜的水平被分级为1至4的等级,其中较高的级别(例如,4)表示较多的成膜和较差的性能。测试结果在以下的表1中被示出。

[0098] 表1

[0099]

页数	显影辊成膜			刮片成膜		
	对比实施例 调色剂 I	调色剂 A	调色剂 B	对比实施例 调色剂 I	调色剂 A	调色剂 B
0	0	0	0	0	0	0
500	1	0	1	0	0	0
1,000	2	1	1	0	0	0
1,500	2	1	1	0	0	0
2,000	3	2	1	0	1	1
3,000	3	3	3	1	1	3
4,000	3	4	4	2	2	3
5,000	4	-	-	2	-	-

[0100] 如表1中所示,与对比实施例调色剂I相比,包含硼砂偶联剂的实施例调色剂A和B呈现出改善的抗显影辊成膜性和差不多的抗刮片成膜性。

[0101] 为了进一步评价硼砂偶联剂的性能,另外的对比实施例调色剂分别使用在调色剂的芯层和壳层之间的硫酸锌偶联剂和硫酸铝偶联剂被制备。

[0102] 对比实施例调色剂II

[0103] 对比实施例调色剂II使用硫酸锌偶联剂代替硼砂偶联剂被制备。实施例聚酯树脂乳液A被按重量计70:30分成两批,以分别形成调色剂的芯和壳。总的聚酯含量代表约90.3%的总调色剂固体。因此,第一批包含63.2%的总调色剂固体并且第二批包含27.1%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有63.2份(按重量计的聚酯)的第一批实施例聚酯树脂乳液A、4.4份(按重量计的颜料)的实施例青色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0104] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为10,000rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以使酸均匀地分散在调色剂混合物中以便没有低pH的洼地。使用175g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被升高到约40℃-45℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%(重量)的硫酸锌溶液(18g的含有0.9g硫酸锌的溶液)就被添加。硫酸锌含量代表按重量计约0.3%的总的调色剂固体。在硫酸锌添加之后,包含27.1份(按重量计的聚酯)的第二批实施例聚酯树脂乳液A被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平均),4% NaOH被添加以升高pH到约6.82以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止,温度就被升高到88℃以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0105] 干燥的调色剂具有5.87μm的体积平均粒径和4.98μm的数量平均粒径。细粒(<2μm)以1.12%(按数量计)存在并且调色剂具有0.972的圆形度。

[0106] 除了中和pH被改变以测试pH调节窗之外,另外的调色剂使用来自对比实施例调色剂II的配方和程序被制造。这些调色剂的结果在以下表2中被示出。

[0107] 对比实施例调色剂III

[0108] 对比实施例调色剂III使用硫酸铝偶联剂代替硼砂偶联剂被制备。实施例聚酯树脂乳液A被按重量计70:30分成两批,以分别形成调色剂的芯和壳。总的聚酯含量代表约90.3%的总调色剂固体。因此,第一批包含63.2%的总调色剂固体并且第二批包含27.1%的总调色剂固体。组分按照以下百分比被添加到2.5升的反应器中:具有63.2份(按重量计的聚酯)的第一批实施例聚酯树脂乳液A、4.4份(按重量计的颜料)的实施例青色颜料分散体以及5份(按重量计的脱模剂)的实施例蜡乳液。去离子水然后被添加以便混合物包含按重量计约12%至约15%的固体。

[0109] 混合物在反应器中被加热到30℃并且由高剪切搅拌机和酸添加泵组成的循环回路被启动。混合物被传送经过回路并且高剪切搅拌机被设为每分钟10,000转rpm。酸被缓慢地添加到高剪切搅拌机以使酸均匀地分散在调色剂混合物中以便没有低pH的洼地。使用175g的1%的硫酸溶液的酸添加耗费约4分钟。回路的流动然后被逆转以返回调色剂混合物到反应器并且反应器温度被升高到约40℃-45℃。一旦粒径达到4.0μm(数量平均),5%(重量)的硫酸铝溶液(18g的含有0.9g硫酸铝的溶液)就被添加。硫酸铝含量代表按重量计约0.3%的总调色剂固体。在硫酸铝添加之后,包含27.1份(按重量计的聚酯)的第二批实施例聚酯树脂乳液A被添加。混合物被搅拌约5分钟并且pH被监测。一旦粒径达到5.5μm(数量平

均), 4%NaOH被添加以升高pH到约6.47以终止微粒生长。反应温度被保持一小时。粒径在此时段期间被监测。一旦微粒生长停止, 温度就被升高到88°C以引起微粒聚结。这样的温度被保持直到微粒达到其所期望的圆形成度(约0.97)。调色剂然后被清洗并且干燥。

[0110] 干燥的调色剂具有6.10 μm 的体积平均粒径和5.20 μm 的数量平均粒径。细粒(<2 μm)以0.24% (按数量计) 存在并且调色剂具有0.970的圆形成度。

[0111] 除了中和pH被改变以测试pH调节窗之外, 另外的调色剂使用来自对比实施例调色剂III的配方和程序被制造。这些调色剂的结果在以下表2中被示出。

[0112] pH调节窗

[0113] 上文关于对比实施例调色剂I-III和实施例调色剂A提到的pH调节窗测试结果在以下的图3和表2中被示出。特别地, 图3示出概括了表2中所呈现的数据的图。

[0114] 表2

[0115]

调色剂	偶联剂	pH	体积平均粒径 (μm)	细粒 (%<2 μm)	可接受?
对比实施例调色剂 I	无	5.97	7.43	0.9	临界的
对比实施例调色剂 I		6.01	6.02	2.04	是
对比实施例调色剂 I		6.13	6.32	0.67	是
对比实施例调色剂 I		6.25	6.07	1.1	是
对比实施例调色剂 I		6.28	6.49	10.26	否
对比实施例调色剂 I		6.33	5.51	35.5	否
实施例调色剂 A	硼砂	5.77	7.51	0.28	临界的
实施例调色剂 A		5.86	6.9	0.53	是
实施例调色剂 A		5.97	6.54	0.45	是
实施例调色剂 A		6.24	6.17	3.04	是
实施例调色剂 A		6.44	5.83	4.2	是
实施例调色剂 A		6.53	5.33	7.46	临界的
对比实施例调色剂 II	硫酸锌	6.5	7.67	0.22	临界的
对比实施例调色剂 II		6.59	7.38	0.29	临界的
对比实施例调色剂 II		6.82	5.87	1.1	是
对比实施例调色剂 II		7.24	5.77	4.38	是
对比实施例调色剂 II		7.29	5.82	5.21	临界的
对比实施例调色剂 III	硫酸铝	6.26	8.23	0.26	否
对比实施例调色剂 III		6.31	7.16	0.54	临界的
对比实施例调色剂 III		6.47	6.10	0.24	是

[0116]

对比实施例调色剂 III		6.61	5.52	4.16	是
对比实施例调色剂 III		7.03	5.40	3.05	是
对比实施例调色剂 III		7.23	4.83	36.47	否

[0117] 如表2和图3中所示,用于含有偶联剂(硼砂、硫酸锌或硫酸铝)的调色剂的pH调节窗明显比用于常规乳液聚集调色剂的对比实施例调色剂I的pH调节窗宽。如上文所讨论的,当pH调节窗越宽时,方法越容易在工业规模上控制。

[0118] 熔合窗

[0119] 每种调色剂组合物被使用以使用熔合自动装置(fusing robot)在1.1mg/cm²的调色剂覆盖率下利用多种熔合温度以每分钟50页(50ppm)打印24#Hammermill激光纸(HMLP),如以下的表3和4中所示。表3和4中所示出的温度是熔合自动装置的加热元件/加热器的温度。对于每种调色剂组合物,多种熔合等级的测量被进行。这些熔合等级的测量包括表3中所示出的耐划痕性测试和表4中所示出的常规的60度光泽度测试。对于耐划痕性测试,打印的样品使用来自TABER Industries, North Tonawanda, New York, USA的TABER ABRADER装置来评价。打印的样品在TABER ABRADER等级表上被评价为从0至10(其中等级10表示最高的耐划痕性)。TABER ABRADER装置用不同的力多次刮擦打印的样品直到调色剂从样品上被刮掉。调色剂被刮掉的点与TABER ABRADER等级表上的0和10之间的等级数相对应。如本领域已知的是,常规的60度光泽度测试包括以60度的角度照射已知量的光在打印的纸张上并且测量其反射比。较高的光泽度测试值表示当其移动经过熔合器时较多能量被转移到基材。印刷品的光泽度还涉及调色剂中所使用的树脂和脱模剂。

[0120] 表3

[0121]

划痕测试								
熔合温度 (°C)	对比调 色剂 I	调 色 剂 A	调 色 剂 B	调 色 剂 C	调 色 剂 D	调 色 剂 E	对比调 色剂 II	对比调色 剂 III
190	-	CO	CO	CO	CO	-	-	-
195	-	4	6.7	9	3.7	-	-	-
200	CO	5.5	7.7	10	10	CO	-	-
205	CO	8.7	9.7	10	10	4	CO	CO
210	6	10	10	10	10	9.7	2.3	5.3
215	8	10	10	10	10	10	4	9.7
220	8.3	10	10	10	10	10	10	9.7
225	9	10	10	10	10	10	7.3	9.7
230	10	10	10	10	10	10	10	10

[0122] 表4

[0123]

光泽度测试								
熔合温度(°C)	对比调色剂 I	调色剂 A	调色剂 B	调色剂 C	调色剂 D	调色剂 E	对比调色剂 II	对比调色剂 III
190	-	-	-	-	-	-	-	-
195	-	-	5.9	6.5	9.3	-	-	-
200	-	6.4	6.8	9.1	10.4	-	-	-
205	-	7.9	7.8	9.1	10.7	-	-	-
210	8.8	8.3	8.5	10.4	11.5	10.1	-	4.3
215	9.2	9	10.5	13	13.1	12	-	4.9
220	11.2	10.2	11.5	14.1	14.9	13.4	7.7	5
225	10.7	10.9	12.6	14.3	16	14	9.2	6.1
230	12.8	12.1	12.1	16.9	16.8	16.7	10.4	6.3

[0124] 如表3中所示,与常规乳液聚集调色剂(对比实施例调色剂I)和含有硫酸锌偶联剂或硫酸铝偶联剂的调色剂(对比实施例调色剂II和III)相比,包含硼砂偶联剂并且使用与对比实施例调色剂I-III相同的树脂来形成的实施例调色剂A和B,呈现出较好的熔合性能。用于实施例调色剂A和B的熔合窗的下限比用于对比实施例I-III的熔合窗的下限低。特别地,实施例调色剂A和B分别在低至200°C和195°C的温度下提供可接受的耐划痕性。对比实施例调色剂I-III在这些温度下不能提供可接受的耐划痕性并且反而显示出冷偏移(“CO”),这意味着调色剂未能熔合到纸上。因此,完成用于实施例调色剂A和B的可接受的熔合操作需要比用于对比实施例调色剂I-III少的能量。与对比实施例调色剂I-III相比,实施例调色剂A和B在从210°C-230°C的高温下还提供改善的耐划痕性。

[0125] 实施例调色剂C和D的芯使用与实施例调色剂A和B以及对比实施例调色剂I-III相同的树脂被形成,但不同的树脂被用以形成实施例调色剂C和D的壳。然而,如表3中所示,用于包含硼砂偶联剂的实施例调色剂C和D的熔合窗的下限比用于对比实施例I-III的熔合窗的下限低。与对比实施例调色剂I-III相比,实施例调色剂C和D在从210°C-230°C的高温下还呈现出改善的耐划痕性。

[0126] 实施例调色剂E使用具有比被用以形成实施例调色剂A和B以及对比实施例调色剂I-III的树脂更高的玻璃化转变温度的较高分子量的树脂被形成。将被本领域技术人员理解的是,较高分子量和较高玻璃化转变温度的这样的树脂被预期会危害熔合窗的下限。表3示出实施例调色剂A和B胜过实施例调色剂E,因为实施例调色剂A和B中所使用的较低分子量和较低玻璃化转变温度的树脂。然而,包含硼砂偶联剂以及较高分子量和较高玻璃化转变温度的树脂的实施例调色剂E的熔合性能与对比实施例调色剂I-III,即使包含较低分子量和较低玻璃化转变温度的树脂的对比实施例调色剂I-III的熔合性能是差不多的。

[0127] 如表4中所示,与对比实施例调色剂I相比,实施例调色剂A到E呈现出可比拟的光泽度测试性能。与实施例调色剂A到E和对比实施例调色剂I相比,对比实施例调色剂II和III示出较差的光泽度值。

[0128] 前文描述的若干实施方案已经被提供用于阐明的目的。其并不意图是穷尽的或并不意图把本申请限制于所公开的明确形式,并且明显地根据以上所述思想的多种修改和变型是可能的。应理解的是,本发明可以按照不同于如本文所明确地陈述的方式被实施而不会偏离本发明的范围。意图的是,本申请的范围通过在此所附的权利要求被界定。

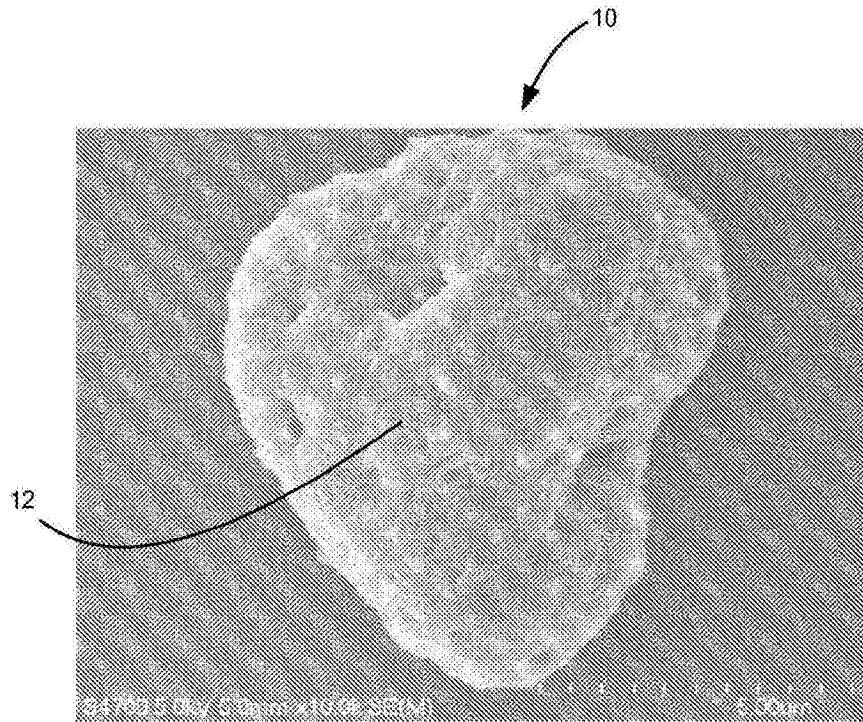


图1现有技术

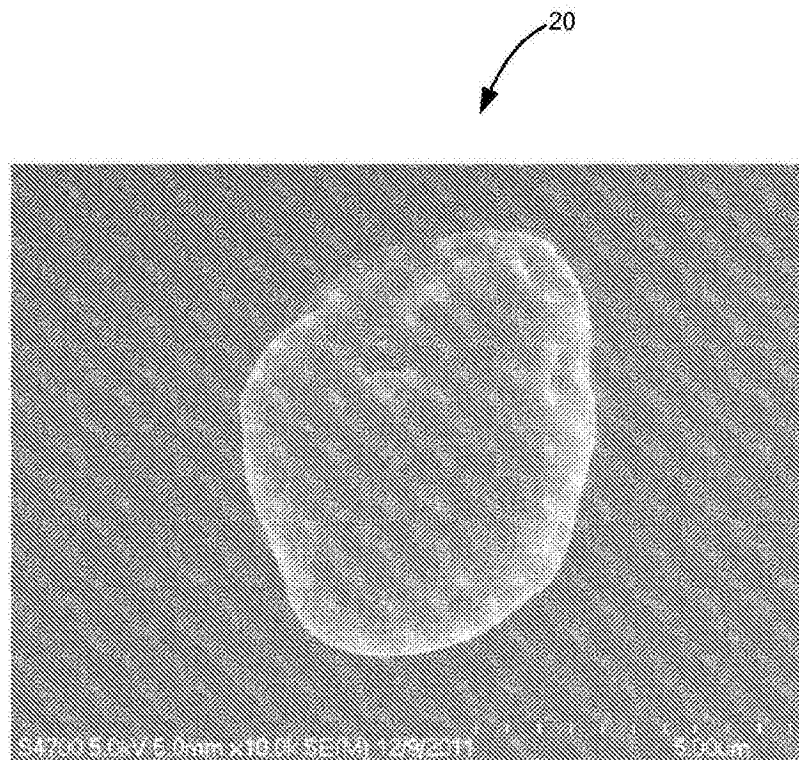


图2

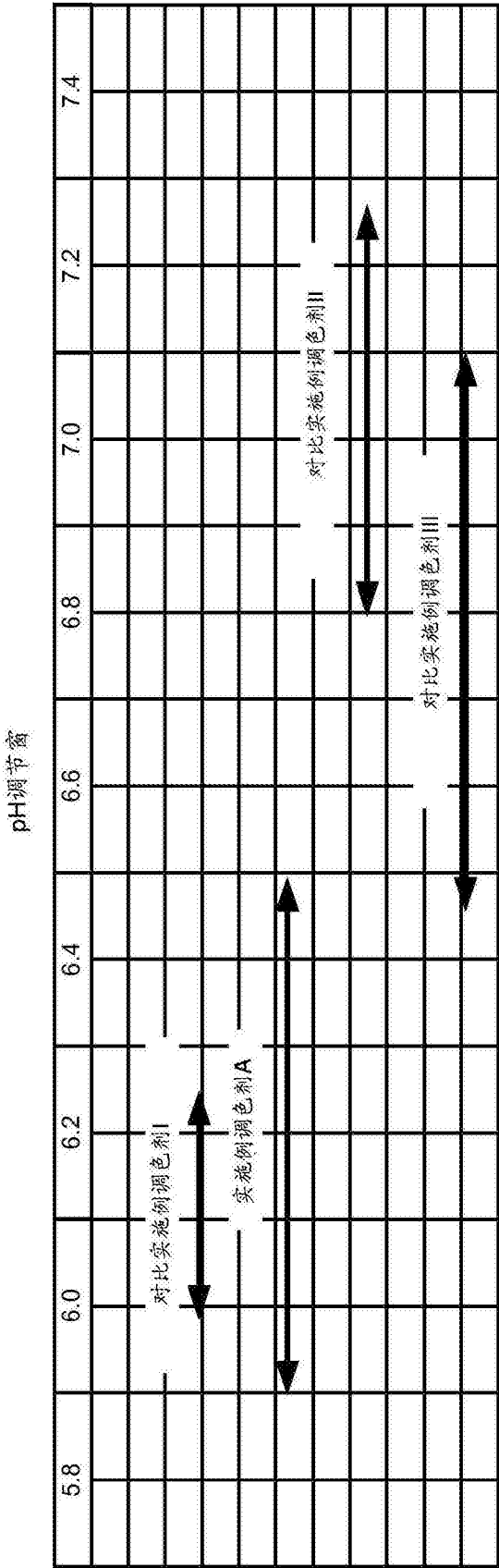


图3