

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03G 9/12

G03G 9/13

G03G 9/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410098234.0

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637633A

[22] 申请日 2004.11.30

[21] 申请号 200410098234.0

[30] 优先权

[32] 2003.12.30 [33] US [31] 10/751,000

[71] 申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 朱莉 Y·钱 詹姆斯·A·贝克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 含包封的颜料的液体调色剂，方法和用途

[57] 摘要

本发明提供液体电记录用调色剂组合物，其包含至少一种包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂。该两亲共聚物包含一个或多个 S 部分和一个或多个 D 部分。本发明还提供这些调色剂组合物的制法和使用方法。这种调色剂的液体载体具有小于约 30 毫升的贝壳杉脂丁醇值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种液体的电记录用调色剂组合物, 包含:
 - a) 贝壳杉脂丁醇值小于 30 毫升的液体载体; 和
 - 5 b) 分散于液体载体中的许多调色剂颗粒, 其中该调色剂颗粒包含至少一种被包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂, 其中该两亲共聚物包含一个或多个 S 部分和一个或多个 D 部分。
2. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中所述至少一种视觉增强添加剂是颜料。
- 10 3. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中所述两亲共聚物是接枝共聚物。
4. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中所述颗粒的体均粒径为约 1 微米至约 9 微米, 且数均粒径是约 0.1 微米至约 4 微米。
5. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中所述颗粒的
- 15 体均粒径为约 2 微米至约 7 微米, 且数均粒径是约 0.5 微米至约 3 微米。
6. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中两亲共聚物与视觉增强添加剂的重量比是约 2:1 至约 18:1。
7. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中两亲共聚物与视觉增强添加剂的重量比是约 4:1 至约 14:1。
- 20 8. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中两亲共聚物对视觉增强添加剂的重量比是约 8:1 至约 12:1。
9. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中用 Fox 方程计算的该共聚物的 Tg 为约 0-约 100°C。
10. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中用 Fox 方程
- 25 计算的该共聚物的 Tg 为约 20-约 80°C。
11. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中用 Fox 方程计算的该共聚物的 Tg 为约 45-约 75°C。
12. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中用 Fox 方程计算的 S 部分的玻璃化转变温度是约 -70 至约 125°C。
- 30 13. 根据权利要求 1 的液体的电记录用调色剂组合物, 其中用 Fox 方程计算的 S 部分的玻璃化转变温度是约 0 至约 100°C。

14. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中用Fox方程计算的S部分的玻璃化转变温度是约25至约75°C。

15. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中该共聚物的S部分的T_g比该共聚物的D部分的T_g低。

5 16. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中用Fox方程计算的所述D部分的玻璃化转变温度是约20°至约125°C。

17. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中用Fox方程计算的所述D部分的玻璃化转变温度是约30°至约85°C。

10 18. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中用Fox方程计算的所述D部分的玻璃化转变温度是约50°至约75°C。

19. 根据权利要求1的液体的电记录用调色剂组合物,其中至少约75%的S部分(接枝位的组分除外)来源于选自以下的成分: C1至C24的(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸三甲基环己基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、及其组合。

15 20. 一种液体的电记录用调色剂组合物的制造方法,包括以下步骤:

a) 将视觉增强添加剂分散到组合物中,该组合物包含S部分预聚物和溶剂;和

b) 通过使D部分物质与S部分预聚物反应形成两亲共聚物,进行分散聚合反应,从而将该视觉增强添加剂包封在两亲共聚物层内,以便形成包封的着色的有机溶胶颗粒。

20

21. 权利要求20的方法,进一步包括使包封的着色的有机溶胶颗粒与调色剂添加剂混合。

22. 权利要求20的方法,进一步包括将调色剂添加剂分散到该视觉增强添加剂/S部分预聚物/溶剂的组合物中。

25 23. 权利要求21的方法,其中调色剂添加剂包含至少一种电荷控制剂。

24. 权利要求20的方法,其中经下面的方法提供该S部分预聚物,该方法包括如下步骤:

a) 提供许多可自由基聚合的单体,其中单体中的至少一种含有羟基官能团;

30 b) 在溶剂中使单体进行自由基聚合,形成羟基官能的聚合物,其中该单体和该羟基官能的聚合物可溶于该溶剂;并且

c) 在一定条件下使具有 NCO 官能团和可自由基聚合官能团的化合物与该羟基官能的聚合物反应, 所述条件使得该化合物的至少一部分 NCO 官能团与该聚合物的至少一部分羟基官能团反应, 形成一个或多个尿烷键, 该化合物经这些尿烷键连接到该聚合物上, 从而提供带可自由基聚合的官能团侧基的聚合物。

25. 权利要求 20 的方法, 其中溶剂是具有小于 30 毫升贝壳杉脂丁醇值的非水液体。

26. 权利要求 20 的方法, 其中溶剂不是具有小于 30 毫升贝壳杉脂丁醇值的非水液体, 并且该溶剂在形成该包封的着色的有机溶胶颗粒后与具有小于 30 毫升贝壳杉脂丁醇值的非水液体交换。

27. 权利要求 20 的方法, 其中 D 物质包含一种或多种可自由基聚合的单体, 其中来源于含有一种或多种可自由基聚合的单体的成分的聚合材料不溶于该溶剂。

28. 权利要求 20 的方法, 其中两亲共聚物与视觉增强添加剂的重量比是约 2:1 至约 18:1。

29. 权利要求 20 的方法, 其中用 Fox 方程计算的所述 S 部分的玻璃化转变温度是约-70 至约 125°C。

30. 通过权利要求 20 的方法制造的产品。

31. 一种用电记录术在基底表面上形成图像的方法, 包含以下步骤:

a) 提供权利要求 1 的液体的调色剂组合物; 和
b) 在该基底表面上形成含有调色剂颗粒的图像。

32. 一种用电记录术在基底表面上形成图像的方法, 包含以下步骤:

a) 提供权利要求 1 的液体的调色剂组合物; 和
b) 在充电的表面上形成含有调色剂颗粒的图像, 和
c) 从该充电表面向该基底表面转印图像。

33. 权利要求 32 的方法, 其中该方法是静电成像方法。

34. 权利要求 32 的方法, 其中该方法是电子照相成像方法。

含包封的颜料的液体调色剂，方法和用途

5 技术领域

本发明涉及用于电记录(electrography)、特别是用于电子照相术(electrophotography)的液体的调色剂颗粒(liquid toner particle)。本发明更具体涉及化学生长的两亲共聚物粘合剂颗粒，其用于包封(encapsulate)作为有机溶胶成分的颜料，并将这种颗粒用于以液体的调色剂组合物的形式提供。

10

背景技术

电记录和静电印刷方法(总称为电记录方法)中，静电图像分别形成于光接受元件(photoreceptive element)或者介电元件(dielectric element)的表面上。光接受元件或者介电元件可以是中间转印辊(intermediate transfer drum)或带或者用于最终调色图像自身的基底(substrate)，正如 Schmidt, S. P 和 Larson, J. R. 的《成像材料手册》(Handbook of Imaging Materials, Diamond), A. S, Ed: Marcel Dekker: New York; Chapter 6, 227-252 页，以及美国专利 4,728,983, 4,321,404 和 4,268,598 中所述的。

静电印刷中，潜像一般是通过下列步骤形成的：(1)用静电记录笔或其等价物将电荷图像置于介电元件(一般为接收基底)上的该元件选择区域内以形成电荷图像，(2)将调色剂施用(apply)到电荷图像，(3)定影调色的图像。美国专利 5,262,259 中描述了这类方法的一个实例。

也称作静电印刷的电子照相印刷中，电子照相技术用于在最终的图像接收体上产生图像，这些图像接收体如纸、胶片等。电子照相技术已引入到多种形式的设备中，如影印机(photocopiers)、激光打印机、传真机等。

电子照相术一般涉及到将可再用的、光敏的、暂时的图像接收体(称为光接受体(photoreceptor))用于在最终的、永久的图像接收体上产生电照相图像的方法中。代表性的电子照相纸版法涉及到在接收体上产生图像的一系列步骤，这些步骤包括：充电、曝光、显影、转印、熔融(fusing)、清洁以及擦除(erasure)。

充电步骤中，一般用电晕或充电辊使光接受体覆盖上所需极性的电荷(负电或正电)。曝光步骤中，通过选择性地使光接受体充过电的表面，以与在最终图像接收体上形成的所需图像相应的可成像方式放电，使得一般为激光扫描仪或二极管阵列的光学系统形成潜像。显影步骤中，典型地通过

5 使用一种电偏压成电势极性与调色剂极性相反的显影剂，通常使合适极性的调色剂颗粒与光接受体上的潜像相接触。调色剂颗粒迁移到光接受体并借助于静电力选择性地粘附到潜像上，从而在光接受体上形成调色图像。

转印步骤中，调色图像由光接受体转印到所需的最终图像接收体上；中间转印元件有时用于使调色图像由具有随后转印的调色图像的光接受体

10 转印到最终的图像接收体。熔融步骤中，将最终图像接收体上的调色图像加热使调色剂颗粒软化或熔融，从而将调色图像熔融到最终接收体。另一熔融方法涉及到加热或不加热时在高压下将调色剂固定到最终接收体。清洁步骤中，除去残留在光接受体上的残余调色剂。

最后，在擦除步骤中，通过在特定波长带下曝光将光接受体电荷降低

15 到基本均匀的低值，从而除去最初潜像的残余并使光接受体为下一个成像循环作准备。

两种类型的调色剂有广泛的、商业用途：液体调色剂和干调色剂。术语“干”并不意味着干调色剂完全没有任何液体成分，而是意味着调色剂颗粒不含有任何大量的溶剂，例如一般少于 10 重量%的溶剂(通常，就溶剂含量

20 而言，干调色剂应干燥到可合理实施的程度)，并能够带有摩擦产生的电荷。

典型的液体调色剂组合物通常包括悬浮或分散于液体载体中的调色剂颗粒。液体载体一般是不导电的分散剂，以避免使潜在的静电图像放电。液体调色剂颗粒在液体载体(或载体液体)中一般溶剂化到一定程度，典型地在多于 50 重量%的低极性、低介电常数、基本无水的载体溶剂中。液体调

25 色剂颗粒通常用离解在载体溶剂中的极性基团进行化学充电，但是在溶剂化和/或分散在液体载体中时不带摩擦产生的电荷。液体调色剂颗粒一般也比干调色剂颗粒小。由于它们小的粒度，在约 5 微米至亚微米之间变化，液体调色剂能够产生分辨率非常高的调色图像。

用于液体调色剂组合物的一般的调色剂颗粒通常含有视觉增强添加剂

30 (visual enhancement additives)(例如，有色的颜料颗粒)和聚合物粘合剂。在电子照相的过程中以及之后，聚合物粘合剂实现了某些功能。关于可加工

性, 粘合剂的特性影响调色剂颗粒的充电和电荷稳定性、流动性以及熔融性能。在显影、转印和熔融过程中, 这些特性对获得优良的性能是很重要的。在最终的接收体上形成图像后, 粘合剂的本性(如玻璃化转变温度、熔体粘度、分子量)和熔融条件(如温度、压力和热熔融器(fuser)构造)影响耐久性(如抗粘连性和抗擦除性(blocking and erasure resistance))、与接收体的粘合性、光泽等。

适于用在液体调色剂颗粒中的聚合物粘合剂物质一般表现出约-24℃至 55℃的玻璃化转变温度, 这低于一般用于干调色剂颗粒中的聚合物粘合剂的玻璃化转变温度(50-100℃)的范围。特别是, 已知一些液体调色剂引入了玻璃化转变温度(Tg)低于室温(25℃)的聚合物粘合剂, 以便在液体电子照相成像过程中例如通过形成薄膜而快速地自定影; 参见美国专利 6,255,363。然而, 也已知这些液体调色剂在熔融调色图像到最终的图像接收体之后, 由于低 Tg 而表现出较差的图像耐久性(例如, 差的抗粘连性和抗擦除性)。

其它使用液体调色剂的印刷方法中, 不要求自定影。在这类体系中, 显影在光导(photoconductive)表面上的图像被转移到中间转印带("ITB")或中间转印件("ITM")上或在此阶段不形成膜而直接到印刷介质上。参见例如, 1995年4月25日授予 Landa 的美国专利 5,410,392; 和 1992年5月19日授予 Camis 的美国专利 5,115,277。在这样的体系中, 采用机械力、静电力和热能的组合进行这种以图像形式的离散调色剂颗粒的转印。在 5,115,277 号专利里具体描述的体系中, DC 偏压连接在内套筒(sleeve member)上, 以便在印刷介质的表面处显影静电力, 以参与彩色图像的有效转印。

已经预先用常规聚合物粘合剂物质制备了用于这种体系的调色剂颗粒, 且没有用有机溶胶方法制造的聚合物。因此, 例如该 5,410,392 号专利声明, 用于其所公开体系中的液体显影剂描述于 1988年12月27日授予 Landa 的美国专利 4,794,651 中。这一专利公开了液体调色剂, 该调色剂如下制造, 在液体载体中将预成形的高 Tg 聚合物树脂加热到对载体液体足够高的温度足以使该树脂软化或塑化, 添加颜料, 并将生成的高温分散体暴露于一种高能混合或研磨加工中。

虽然采用更高 Tg(Tg 通常大于或等于约 60℃)聚合物粘合剂的这种非自定影液体调色剂应当具有良好的图像持久性, 但是已知这种调色剂会表现

出与聚合物粘合剂选择有关的其它问题，包括因液体调色剂在成像过程中没有快速自定影能力所引起的图像缺陷、不良的充电性和电荷稳定性，与储存中附聚或聚集有关的不良稳定性，储存中的不良的沉降稳定性，以及需要采用约 200-250℃的高熔融温度以便软化或熔化(melt)该调色剂颗粒，

5 并从而充分地将该调色剂熔融到最终图像接收体上。

为了克服这些耐久性的缺陷，非成膜液体调色剂和干调色剂两者中所选用的聚合物物质更典型的 Tg 至少约 55 - 65℃的范围，以便在熔融之后得到好的抗粘连性，一般还要求约 200 - 250℃的高熔融温度以便软化或熔融调色剂颗粒从而充分地该调色剂熔融到最终的图像接收体。高熔融温度对

10 干调色剂来说是一个缺点，因为需要与高温熔融相关的长预热时间和更高的能量消耗，以及因为在接近纸自燃温度(233℃)下将有与熔化粘合剂到纸上相关的着火的危险。

另外，也已知一些使用高 Tg 聚合物粘合剂的液体调色剂和干调色剂在高于或低于最佳熔融温度下表现出调色图像从最终的图像接收体到热熔融

15 器表面的不理想的部分转印(偏移(offset))，需要在热熔融器表面中使用低表面能物质或者涂覆热熔融器油以防止偏移。可供选择地，在制造过程中将各种润滑剂或蜡用物理方法混合入干调色剂颗粒中以作为隔离或滑移剂(slip agent)；然而，因为这些蜡不是化学结合到聚合物粘合剂上，因而它们对调色剂颗粒的摩擦充电可能有不利影响或者可能从调色剂颗粒迁移出并

20 污染光接受体、中间转印元件、热熔融器元件、或者对电子照相过程很关键的其它表面。

除了聚合物粘合剂和视觉增强添加剂之外，液体调色剂组合物还可任选地包括其它添加剂。例如，可加入电荷控制剂以赋予调色剂颗粒静电电荷。可加入分散剂以提供胶体稳定性、帮助图像定影、并为颗粒表面提供

25 充电或充电位置。通常将分散剂加到液体调色剂组合物中，因为调色剂颗粒浓度高(颗粒之间的距离小)而且就附聚(agglomeration)或聚集而言，电双层效应(electrical double-layer effect)不会充分地稳定附聚分散体。当使用这些物质时，隔离剂也可用于帮助阻止调色剂粘到热熔融器辊上。其它的添加剂包括抗氧剂、紫外稳定剂、杀真菌剂、杀菌剂、流动控制剂等。

30 有一种制造技术涉及到合成分散于液体载体中形成有机溶胶的两亲共聚合物粘合剂，然后将形成的有机溶胶与其它成分混合以形成液体调色剂组

合物。通常,有机溶胶是通过可聚合的化合物(如单体)进行非水分散聚合以形成分散于低介电烃溶剂(载体液体)中的共聚物粘合剂颗粒而合成的。当分散的核颗粒在聚合中形成时,通过将由载体液体溶剂化的空间稳定剂(如接枝稳定剂)化学键合到核颗粒上,这些分散的共聚物颗粒对于聚集是空间稳定的。Napper, D.H., 的"Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions," Academic Press, New York, N.Y., 1983 中描述了这种空间稳定机理的细节。"Dispersion Polymerization in Organic Media," K.E.J. Barrett, ed., John Wiley: New York, N.Y., 1975 中描述了合成自稳定的有机溶胶的步骤。

利用在低极性、低介电常数的载体溶剂中的分散聚合,已制造了液体调色剂组合物,用于制备电子照相成像过程中进行快速自定影的、相当低玻璃化转变温度($T_g \leq 30^\circ\text{C}$)的成膜液体调色剂。参见美国专利 5,886,067 和 6,103,781。也已经制备了有机溶胶用于制备静电针式打印机用的中等玻璃化转变温度(T_g 在 $30 - 55^\circ\text{C}$ 之间)的液体静电调色剂。参见美国专利 6,255,363B1。形成有机溶胶的代表性的非水分散聚合方法是一种自由基聚合,它是在一种或多种可溶于烃介质中的烯键式不饱和单体在预制成的、可聚合溶液聚合物(如接枝稳定剂或“活性”聚合物)存在下聚合时而实施的自由基聚合。参见美国专利 6,255,363。

在形成有机溶胶后,如果需要,就可混入一种或多种添加剂。例如,可混入一种或多种视觉增强添加剂和/或电荷控制剂。然后可以使组合物进行一种或多种混合过程,如均化、微流体化、球磨、立式球磨机球磨、高能珠粒(砂)磨、篮式研磨(basket milling)或本领域公知的其它技术,以减小分散体中的粒度。混合过程用于将附聚的视觉增强添加剂颗粒(当存在时)粉碎成初级粒子(直径在 0.05 至 1.0 微米的范围内),也可以将分散的共聚物粘合剂部分地粉碎成碎片,这些碎片可以与视觉增强添加剂的表面结合起来。

根据该实施方案,由共聚物衍生得到的分散的共聚物或碎片,然后例如通过吸附或粘附到视觉增强添加剂的表面,与视觉增强添加剂结合起来,从而形成调色剂颗粒。结果形成了尺寸在约 0.1 至 2.0 微米范围内的、空间稳定的调色剂颗粒的非水分散体,典型的调色剂粒径在 0.1 至 0.5 微米的范围内。一些实施方案中,如果需要,在混合之后可加入一种或多种电荷控制剂。

发明内容

除了以上考虑之外,已经引起注意的是,来源于有机溶胶的调色剂颗粒(其中在形成有机溶胶之后加入视觉增强添加剂)可能导致调色剂颗粒的

5 视觉增强添加剂的一些或大部分表面对于两亲共聚物暴露。已经发现,通过提供具有包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂的调色剂颗粒,可取得许多优点。用于本发明的目的,如果基本上均匀分布于整个聚合物基质中,则认为该视觉增强添加剂是被包封的。这种均匀分布是指,与通过介质研磨(例如球磨)或其它分散或混合加工而与聚合物缔合(associated)的视觉增强

10 添加剂的情况相比,聚合物基本上或完全包围了视觉增强添加剂。在分散加工之前,这种介质研磨加工倾向于产生具有视觉增强添加剂的调色剂,该视觉增强添加剂的表面的相当大部分暴露于视觉观察和不利(adverse)的物理和电环境中。

将视觉增强添加剂包封在两亲共聚物中可对防止储存和使用期间视觉

15 增强添加剂不希望的电相互作用提供特定的益处。具体地,某些视觉增强添加剂本性是导电的。这种视觉增强添加剂的包封提供电绝缘层,该层在储存或使用期间防止调色剂不希望的放电。

另外,将视觉增强添加剂包封在两亲共聚物中可在保护对热和/或对某些光波长敏感的视觉增强添加剂方面提供一种特定的好处。这种视觉增强

20 添加剂的包封提供保护和/或绝缘层,其防止在储存或使用期间,过早和失去控制地把这种视觉增强添加剂暴露于有害的热或光中持续一段不希望的调色剂放电时间。

而且,某些视觉增强添加剂对机械破坏敏感。这类视觉增强添加剂的包封提供物理保护层,该层阻止例如剪切力等力引起的机械破坏,该力可在生产、运输过程中、成像过程中或在最终成像制品上破碎或破坏易碎的

25 视觉增强添加剂。

此外,将视觉增强添加剂包封在两亲共聚物中可在保护某些视觉增强添加剂方面提供特定好处,这些视觉增强添加剂对环境中的各种物质敏感,例如对水、溶剂、大气氧或其它气体等等。这类视觉增强添加剂的包封提

30 供连续的保护层,该层防止视觉增强添加剂的不希望的化学相互作用。

最后,将视觉增强添加剂包封在两亲共聚物中在提供调色剂均匀颜色

外观方面也带来特定好处。在视觉增强添加剂未被包封的调色剂中，视觉增强添加剂的某些部分未被聚合物外覆层(overcoat)修饰地(modification)直接可见。在某些实施方案中，人们可观察到不同颜色强度或者甚至不同的表观颜色，这取决于视觉增强添加剂的包胶程度。这种潜在的颜色不一致性可能是不理想的，特别是当人们致力于提供一致和可复制的图像时。

5 本发明涉及来源于在基本上非水性的液体载体中的有机溶胶的调色剂颗粒，该有机溶胶含有化学生长了的共聚物粘合剂颗粒，此粘合剂颗粒具有至少一种分散的视觉增强添加剂，该液体载体例如为有机溶剂。生成的有机溶胶具有包封的视觉增强添加剂，这种有机溶胶便于与其它需要的成分混合。

10 在本文中用到时，术语“两亲”是众所周知的，并且是指结合了在所需的液体载体中分别具有不同溶解性和可分散性部分的共聚物，该液体载体是在制备共聚物和/或在把该共聚物结合到干调色剂颗粒的过程中所用的。优选选择液体载体使得共聚物的至少一部分(本文中也称作 S 物质或部分)是更能被载体溶剂化，而同时共聚物的至少一个其它部分(本文中也称作 D 物质或部分)组成载体中的分散相的大部分。

20 为了给视觉增强添加剂提供独一无二的包胶，两亲共聚物在含有该视觉增强添加剂的组合物中进行原位聚合，采用的是包封视觉增强添加剂的方式。这种聚合优选在所需的基本上非水性(substantially nonaqueous)液体载体中进行，因为这样产生了适用于调色剂的单分散的共聚物颗粒，随后的粉碎或分级即使需要，也很少进行。产生的着色的有机溶胶任选的与一种或多种其它所需成分混合。

25 一方面，本发明涉及液体电子照相调色剂组合物，它包含贝壳杉脂丁醇值(Kauri-Butanol number)小于约 30 毫升的液体载体，以及分散于液体载体中的许多调色剂颗粒。该调色剂颗粒包含至少一种被包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂，其中该两亲共聚物包含一个或多个 S 部分和一个或多个 D 部分。在某些优选实施方案中，该液体的电记录用调色剂进一步含有电荷控制添加剂。在一个优选的实施方案中，这种调色剂为液体的电子照相用调色剂。

30 在另一方面，本发明涉及液体的电记录用调色剂组合物(liquid electrophotographic toner composition)的制造方法。这一方法包括以下步骤：

1) 将视觉增强添加剂分散到组合物中,该组合物包含溶剂和接枝稳定剂(即 S 部分)预聚物;和

2) 通过使 D 物质与接枝稳定剂预聚物反应,进行分散聚合反应,从而将该视觉增强添加剂包封在两亲共聚物层内,以便形成包封的着色的有机溶胶颗粒。

非必要地,可进一步将包封的着色的有机溶胶颗粒与调色剂添加剂进一步混合,例如电荷控制剂、表面流动剂等。可供选择地,这类调色剂添加剂可采用该视觉增强添加剂在组合物中的最初分散体形式提供,并且在聚合过程中将其混入该包封的着色的有机溶胶颗粒中。

10 在本发明的一个优选方面中,通过提供许多可自由基聚合单体制备该接枝稳定剂预聚物,其中这些单体中的至少一种含有羟基官能团。这些单体在溶剂中自由基聚合,形成羟基官能的聚合物,其中这些单体和羟基官能的聚合物可溶解于该溶剂。在一定条件下使具有 NCO 官能团和可自由基聚合官能团的化合物与该羟基官能的聚合物反应,这些条件使得该化合物的至少一部分 NCO 官能团与该聚合物的至少一部分羟基官能团反应,形成

15 一个或多个尿烷键(urethane linkages),该化合物经这些尿烷键连接到该聚合物上,从而提供带可自由基聚合的官能团侧基(pendant)的聚合物。在随后的调色剂加工步骤中,这一反应步骤可以在或可以不在相同溶剂中发生。

另一方面,本发明涉及一种在基底表面上电记录地形成图像的方法。

20 在这一方法中,提供液体调色剂组合物,该组合物含有许多调色剂颗粒,这些颗粒包含至少一种被包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂。在该基底表面上形成含有调色剂颗粒的图像。

在另一方面,本发明涉及一种用电记录术在基底表面上形成图像的方法。提供液体调色剂组合物,该组合物含有许多调色剂颗粒,这些颗粒包

25 含至少一种被包封在两亲共聚物中的视觉增强添加剂。在充电的(charged)表面上产生含有调色剂颗粒的图像。从该充电表面向该基底表面转印图像。此方法可为静电成像方法(electrostatic process)或者电子照相成像方法。

本发明含有被包封视觉增强添加剂的调色剂趋于显著降低在最终图像接收体产生干、熔化调色剂膜的倾向,这种倾向导致表现出视觉或表面的

30 缺陷,包括例如“泥裂(mud cracking)”。这种产生一致且无缺陷高解析度图像的能力有很大的优势,特别是当被分散颗粒的粒度大于约 1 微米而且熔

融温度低于特定温度时,该特定温度条件下会发生调色剂颗粒完全聚结成连续的膜。和未包封视觉增强添加剂的调色剂相比,本发明调色剂的附加优势表现在更均匀的充电和更可预测的电荷保留。当这种调色剂用于使用静电转印辅助进行图像转印的电子照相的成像过程中时,这种优点特别有利。

具体实施方式

下面描述的本发明的实施方案无意于穷举本发明或者将本发明限制到下面详细描述所公开的精确形式。相反地,选择和描述这些实施方案是为了使本领域的其它技术人员可以懂得和理解本发明的原理和实践。

优选的是,选择用于形成有机溶胶的非水性反应溶剂(本文中也称为“液体载体”),以使两亲共聚物的至少一个部分(本文中也称作 S 物质或部分)更能被载体溶剂化,而共聚物的至少一个其它部分(本文中也称作 D 物质或部分)构成载体中的分散相的多数。本发明的优选共聚物包括在所需液体载体中具有各自溶解性的、彼此足以区别开的 S 和 D 物质,使得 S 嵌段(block)更能被载体溶剂化而 D 嵌段趋于更能在载体中分散。更优选的是, S 嵌段溶解于液体载体中而 D 嵌段是不溶的。在特别优选的实施方案中, D 物质相与液体载体分离开,形成分散的颗粒。

从一种观点来说,当分散于液体载体时聚合物颗粒可看作具有核/壳结构,其中 D 物质倾向于是核心,而 S 物质在壳中。这样 S 物质作为分散助剂、空间稳定剂或者接枝共聚物稳定剂,以帮助液体载体中的共聚物颗粒稳定地分散。因此,本文中 S 物质也可以称作“接枝稳定剂”。

虽然不受理论的约束,但是据信,共聚物的 D 部分会倾向于和视觉增强添加剂的表面发生物理和/或化学相互作用,而 S 部分有助于促使不使用单独表面活性剂或分散剂地分散在反应溶剂中。

物质或者物质的一部分(如共聚物部分)的溶解性,可定性和定量地表征为 Hildebrand 溶度参数。Hildebrand 溶度参数是指由物质的内聚能密度的平方根表示的溶度参数,单位为(压力)^{1/2},等于 $(\Delta H/RT)^{1/2}/V^{1/2}$,其中 ΔH 是物质的摩尔蒸发焓, R 是通用气体常数, T 是绝对温度, V 是溶剂的摩尔体积。

Barton, A.F.M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 第二版, CRC Press, Boca Raton Fla., (1991)中把溶剂的 Hildebrand 溶度参数制成

了表格, 在 Polymer Handbook, 第三版, J. Brandrup & E.H. Immergut, Eds. John Wiley, N.Y., 第 519-557 页 (1989) 中把单体及典型聚合物的 Hildebrand 溶度参数制成了表格, 而 Barton, A.F.M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton Fla., (1990) 中把许多市售得到聚合物的 Hildebrand 溶度参数制成了表格。

从物质或者其一部分与液体载体之间的 Hildebrand 溶度参数的绝对差, 可以预计该物质或者其一部分在液体载体中的溶解程度。当物质或者其一部分与液体载体的 Hildebrand 溶度参数的绝对差小于约 $1.5 \text{ Mpa}^{1/2}$ 时, 该物质或者其一部分会是完全溶解的或者至少是处于高度溶剂化状态的。另一方面, 当两者之间的 Hildebrand 溶度参数的绝对差超过约 $3.0 \text{ Mpa}^{1/2}$ 时, 该物质或者其一部分会趋于与液体载体相分离; 从而形成分散体。当 Hildebrand 溶度参数的绝对差在 $1.5 \text{ Mpa}^{1/2}$ 和 $3.0 \text{ Mpa}^{1/2}$ 之间时, 该物质或者其一部分被认为是微弱溶剂化于液体载体或者或多或少地不溶于液体载体中。

因此, 在优选实施方案中, 共聚物的 S 部分与液体载体各自的 Hildebrand 溶度参数之间的绝对差小于 $3.0 \text{ Mpa}^{1/2}$, 优选小于约 $2.0 \text{ Mpa}^{1/2}$, 更优选小于约 $1.5 \text{ Mpa}^{1/2}$ 。在本发明的特别优选的实施方案中, 共聚物的 S 部分与液体载体各自的 Hildebrand 溶度参数之间的绝对差为约 2 至约 $3.0 \text{ Mpa}^{1/2}$ 。另外, 也优选共聚物的 D 部分与液体载体各自的 Hildebrand 溶度参数之间的绝对差是大于 $2.3 \text{ Mpa}^{1/2}$, 优选大于约 $2.5 \text{ Mpa}^{1/2}$, 更优选大于约 $3.0 \text{ Mpa}^{1/2}$, 但条件是 S 和 D 部分各自的 Hildebrand 溶度参数之间的差为至少约 $0.4 \text{ Mpa}^{1/2}$, 更优选至少约 $1.0 \text{ Mpa}^{1/2}$ 。由于物质的 Hildebrand 溶解度可能随着温度的改变而变化, 因而优选在所需的参考温度如 25°C 下测定这种溶度参数。

本领域技术人员都知道, 共聚物或者其一部分的 Hildebrand 溶度参数可利用体积分数加权(weighting)的该共聚物或者其一部分所含的每种单体各自的 Hildebrand 溶度参数来计算, 如 Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, p12 (1990) 中所述的二元共聚物的 Hildebrand 溶度参数。如 Barton, 446-448 页中注释的, 也已知聚合物物质的 Hildebrand 溶度参数的大小微弱地依赖于该聚合物的重均分子

量。因而，对于给定的聚合物或者其一部分，会有优选的分子量范围，以便得到所需的溶剂化或者分散性能。同样，混合物的 Hildebrand 溶度参数利用该混合物中每种组分各自的 Hildebrand 溶度参数的体积分数加权也可以计算出来。

- 5 另外，我们已经用计算出的单体和溶剂的溶度参数来限定我们的发明，该溶度参数是使用在 Polymer Handbook，第三版，J. Brandrup & E.H. Immergut, Eds. John Wiley, N.Y., New York, (1989) 的 VII/525 页的表 2.2 中列出的 Small 的基团贡献值(group contribution values)，利用 Small, P. A.在 J. Appl. Chem., 3, 71(1953)中研究的基团贡献法而得到的。我们选择这种方法来定义我们的发明，以避免使用由不同的试验方法得到的溶度参数值所产生的模糊。另外，Small 的基团贡献值会产生与由测量蒸发焓所得的数据一致的溶度参数，因而与 Hildebrand 溶度参数的解释性表示是完全一致的。由于测量聚合物的蒸发热是不合乎实际的，因此单体是合理的取代物。
- 10 为了说明的目的，表 I 列出了用于电记录调色剂中的一些常用溶剂的 Hildebrand 溶度参数和用于合成有机溶胶的一些常用单体的 Hildebrand 溶度参数和玻璃化转变温度(基于它们的高分子量的均聚物)。

表 I

Hildebrand 溶度参数 在 25℃时溶剂的值		
溶剂名称	用 ASTM 方法 D1133-54T 得到的贝壳 杉脂丁醇值(ml)	Hildebrand 溶 度参数(MPa ^{1/2})
Norpar™ 15	18	13.99
Norpar™ 13	22	14.24
Norpar™ 12	23	14.30
Isopar™ V	25	14.42
Isopar™ G	28	14.60
Exxsol™ D80	28	14.60
来源：由 Polymer Handbook, 3 rd Ed, J. Brandrup E.H.Immergut, Eds., John Wiley NY, p. VII/522(1989)的方程 #31 计算得出。		

在 25℃时单体的值		
单体名称	Hildebrand 溶度参数 (MPa ^{1/2})	玻璃化转变温 度(℃)*
甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯	16.73	125
甲基丙烯酸异冰片酯	16.90	110
丙烯酸异冰片酯	16.01	94
丙烯酸正山箭(n-Behenyl)酯	16.74	< -55 (58 m.p)**
甲基丙烯酸正十八烷基酯	16.77	-100(45 m.p.)**
丙烯酸正十八烷基酯	16.82	-55
甲基丙烯酸月桂酯	16.84	-65
丙烯酸月桂酯	16.95	-30
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	16.97	-10
丙烯酸 2-乙基己酯	17.03	-55
甲基丙烯酸正己酯	17.13	-5
甲基丙烯酸叔丁酯	17.16	107
甲基丙烯酸正丁酯	17.22	20
丙烯酸正己酯	17.30	-60
丙烯酸正丁酯	17.45	-55
甲基丙烯酸乙酯	17.62	65
丙烯酸乙酯	18.04	-24
甲基丙烯酸甲酯	18.17	105
苯乙烯	18.05	100

用 Small 的基团贡献法计算得到, Small, P.A. Journal of Applied Chemistry 3 p.71 (1953)。使用来自 Polymer Handbook 3rdEd., J.Brandrup E.H.Immergut, Eds, John Wiley, NY, p.VII/525(1989)的 Group Contributions(基团贡献)。

* Polymer Handbook, 3rd Ed, J. Brandrup E.H.Immergut, Eds., John Wiley NY, pp. VII/209 - 277(1989)。列出来的 T_g 是用于各自单体的均聚物的。

** m.p.是指用于所选择的可聚合可结晶化合物的熔点。

液体载体基本上是非水性溶剂或溶剂混合物。换句话说, 只有很小量(一般少于 25 重量%)的液体载体组分含有水。优选地, 基本非水性液体载体含有少于 20 重量%的水、更优选少于 10 重量%的水、甚至更优选少于 3 重量%的水、最优选少于 1 重量%的水。

基本上非水性的载体液体可以选自多种物质, 或者物质的组合, 这是本领域公知的, 但优选具有低于 30 ml 的贝壳杉脂丁醇值。液体优选是亲油的、在多种条件下是化学稳定的、且是电绝缘的。电绝缘是指分散剂液体具有低的介电常数和高电阻率。优选地, 分散剂液体具有低于 5、更优选低于 3 的介电常数。载体液体的电阻率典型地高于 10⁹ Ohm-cm; 更优选高于 10¹⁰ Ohm-cm。另外, 在大部分实施方式中希望液体载体相对于配制调色剂颗粒所用的成分是化学惰性的。

合适的液体载体的例子包括脂肪族烃(正戊烷、己烷、庚烷等), 环脂族烃(环戊烷、环己烷等), 芳香族烃(苯、甲苯、二甲苯等), 卤代烃溶剂(氯代烷烃、氟代烷烃、氯氟烃等)、硅油及这些溶剂的混合物。优选的载体液体包括支化的石蜡族溶剂混合物, 如 Isopar™ G, Isopar™ H, Isopar™ K, Isopar™ L, Isopar™ M 和 Isopar™ V(由 Exxon 公司, NJ 购得), 最优选的载体是脂肪族烃溶剂的混合物, 如 Norpar™ 12, Norpar™ 13 和 Norpar™ 15(由 Exxon 公司, NJ 购得)。特别优选的载体液体的 Hildebrand 溶度参数为约 13 至约 15 MPa^{1/2}。

如本文中所用的, 术语“共聚物”既包括低聚物物质, 也包括聚合物物质, 且包括混入两种或多种单体的聚合物。如本文中所用的, 术语“单体”是指具有一个或多个可聚合基团的相对低分子量的物质(即, 一般具有低于

约 500 道尔顿的分子量)。“低聚物”是指结合两种或多种单体的相对中等大小的分子,并且一般具有从约 500 高至约 10000 道尔顿的分子量。“聚合物”是指相当大的物质,其包含两种或多种单体的、低聚物的和/或聚合物的成分形成的亚结构(substructure),并一般具有高于约 10000 道尔顿的分子量。

- 5 术语“大分子体(macromer)”或“大分子单体”是指具有终端可聚合部分的低聚物或聚合物。“可聚合的结晶化合物”或者“PCC”是指能够进行聚合而产生聚合物部分的化合物,该部分能够在可再现的且意义明确的温度范围内进行可逆的结晶(如,共聚物表现出例如通过差示扫描量热法所测定的熔点和凝固点)。PCC 可以包括单体、功能低聚物、功能预聚物、大分子单体
- 10 或者其它能够进行聚合形成聚合物部分的化合物。除非另有特别标明,整个说明书中所用的术语“分子量”是指重均分子量。

- 本发明的脂肪族共聚物的重均分子量可以在宽范围内变化,并可影响成像性能。共聚物的多分散性也可以影响所得干调色剂物质的成像和转印性能。着色有机溶胶的粒度可替代地与所得调色剂物质的成像和转印性能
- 15 相关联。一般而言,通过激光衍射粒度测量所测定的、分散的接枝共聚物颗粒的体均粒径(volume mean particle diameter)(Dv),应该在 0.1 - 100 微米的范围内,更优选 0.5-50 微米,甚至更优选 1.0-20 微米,最优选 3-10 微米。

- 另外,接枝共聚物的可溶剂化或可溶解的 S 部分的分子量,与所得调色剂的成像和转印性能之间存在着关联。一般而言,共聚物的 S 部分具有
- 20 在 1000 至约 1000000 道尔顿范围内的重均分子量,优选 5000 至 400000 道尔顿,更优选 50000 至 300000 道尔顿。一般也需要保持共聚物的 S 部分的多分散性(重均分子量与数均分子量的比率)低于 15,更优选低于 5,最优选低于 2.5。本发明的明显优点是,根据本文所述的实践,特别是根据其中在液体载体中原位形成共聚物的那些实施方案;S 部分具有这种较低多分散性
- 25 性能的共聚物颗粒是容易制备的。

- 共聚物中 S 和 D 部分的相对数量可以影响这些部分的溶剂化和可分散性能。例如,如果存在的 S 部分太少,那么,人们所希望的该共聚物的就聚集问题对有机溶胶的空间稳定化作用会太小。如果存在的 D 部分太少,那么少量的 D 物质可能过分地溶于液体载体中,使得没有足够的驱动力形
- 30 成液体载体中的不同的分散相。溶剂化相和分散相两者都存在则有助于颗粒的成分在原位自组合(self assemble in situ),单独颗粒之间具有额外的均匀

性。平衡考虑这些关系，D物质与S物质的优选重量比在1:20至20:1的范围内，优选2:1至18:1，更优选4:1至14:1，并最优选8:1至12:1。

玻璃化转变温度, T_g ，是指(共)聚合物或者其部分由硬的、玻璃态的物质转变为橡胶状的、或者粘稠状的物质时所处的温度，与(共)聚合物受热时自由体积的显著增加相对应。利用高分子量均聚物的已知的 T_g 值(参见例如本文中的表 I)和下述的 Fox 方程，可以计算(共)聚合物或者其部分的 T_g ：

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_i/T_{gi}$$

其中每个 W_n 是单体“n”的重量分数，每个 T_{gn} 是单体“n”的高分子量均聚物的绝对玻璃化转变温度(开尔文温度)，如 Wicks, A. W., F. N. Jones & S. P. Pappas, Organic Coatings 1, John Wiley, NY, 54-55 页(1992)中所述的。

在本发明的实践中，共聚物的 D 或 S 部分的 T_g 值是利用上述的 Fox 方程确定的，虽然共聚物作为一整体其 T_g 可以使用例如差示扫描量热法来进行实验测定。S 和 D 部分的玻璃化转变温度(T_g)可以在宽范围内变化，也可以独立地选择以增强所得干调色剂颗粒的可制造性和/或性能。S 和 D 部分的 T_g 很大程度上依赖于构成这些部分的单体的类型。因此，为提供具有较高 T_g 的共聚物物质，人们可以选择一种或多种较高 T_g 的单体，其具有对于会使用这种(些)单体的共聚物部分(D 或 S)的类型的合适的溶解度。相反，为提供具有较低 T_g 的共聚物物质，人们可以选择一种或多种较低 T_g 的单体，其具有对于会用到这种(些)单体的部分的类型的合适的溶解度。

对用于干调色剂应用中的共聚物而言，共聚物的 T_g 优选不应当太低，否则，用该调色剂印刷的接收体可能遇到不适当的粘连。相反，足够使调色剂颗粒粘附到最终图像接收体上的软化或熔化调色剂颗粒所要求的最低熔融温度会随着共聚物 T_g 的增加而增加。因此，优选共聚物的 T_g 足够远地高于预期的印刷后接收体的最高储存温度，以避免粘连问题，但不是高到要求熔融温度接近可能破坏最终图像接收体的温度，例如，接近作为最终图像接收体用的纸的自燃温度。就这一点而言，可聚合可结晶化合物(PCC)混入共聚物中通常会令人们用到更低的共聚物 T_g ，从而熔融温度更低，在低于 PCC 熔化温度的储存温度时没有图像粘连的风险。因此，理想的是，用 Fox 方程计算的共聚物的 T_g 为约 0 至约 100℃，更优选约 20 至约 80℃，最优选约 45℃至约 75℃。向共聚物中混入 PCC 的优点进一步描述于受让人的以下共同未决美国专利申请，标题为 ORGANOSOL LIQUID TONER

INCLUDING AMPHIPATHIC COPOLYMERIC BINDER HAVING
CHEMICALLY-BONDED CRYSTALLIZABLE COMPONENT(“包括具有化学结合可结晶组分的两亲共聚物粘合剂的有机溶胶液体调色剂”),该申请的
系列号为 10/612,534, 是 Julie Y. Qian 等人于 2003 年 6 月 30 日递交, 通过
5 引用将所述共同未决专利申请全部并入本申请。

对于其中 D 部分构成共聚物大部分的共聚物来说, D 部分的 T_g 将控制
共聚物整体的 T_g。这类共聚物用于干调色剂应用, 优选用 Fox 方程计算的
D 部分 T_g 落入约 20°至约 125°C, 更优选约 30°至约 85°C, 最优选约 50°C
至约 75°C 的范围。在这一点上, 在共聚物的 D 部分中混入可聚合可结晶化
10 合物(PCC)通常会允许使用更低 D 部分 T_g, 从而使用更低的熔融温度并在
低于 PCC 熔化温度的储存温度时没有图像粘连的风险。

由于优选的共聚物主要含有 D 部分物质, 所以关于 S 部分物质的粘连
就不是一个重要的问题。从而, D 部分物质的 T_g 会控制共聚物整体的有效
T_g。另外, 令人惊讶地由于如本申请所描述的分散聚合过程, 最终调色剂
15 颗粒中的聚合物取向是独特的(unique), 因为视觉增强添加剂主要与共聚物
的 S 部分而非 D 部分有联系。这种独特的取向令人惊讶地实质性降低了人
们对 S 部分的 T_g 太低, 引起颗粒在干燥期间聚集和/或附聚的关切。

因此, 在本发明的优选的实施方案中, 该共聚物 S 部分可具有低于该
共聚物 D 部分 T_g 的 T_g。这种独特的构型在扩展现有物质选择方面具有明
20 显优势, 这些现有物质是用于制备调色剂组合物用的两亲共聚物的。扩大的
单体选择和可用的有机溶胶组分的更低 T_g 便于熔融温度更低, 而且可帮
助在熔融期间更好地将调色剂熔融到最终的图像接收体上和/或形成更一致
和连续的调色剂膜, 产生更持久和无缺陷的最终图像。

另一方面, 值得注意的是, 如果 T_g 太高, 则必需的熔融温度可能太高。
25 平衡这些考虑, 优选将 S 部分物质的 T_g 设计成约-70 至约 125°C, 优选约 0
至约 100°C, 并更优选约 25 至约 75°C。在这一点上, 把可聚合可结晶化合
物(PCC)结合到共聚物的 S 部分中一般会使用到的 S 部分 T_g 更低。

如果需要, 多种形式的一种或多种不同的单体、低聚物和/或聚合物的
物质都可以独立地混入 S 和 D 部分内。适当物质的代表性的例子包括自由
30 基聚物质(在一些实施方案中也称作乙烯基共聚物或(甲基)丙烯酸类共聚
物)、聚氨酯、聚酯、环氧化物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚硅氧烷、含氟聚合

物、聚砜、这些物质的组合等。优选的 S 和 D 部分都来源于可自由基聚合的物质。在本发明的实践中，“可自由基聚合的”是指具有直接或间接侧接在单体、低聚物或聚合物主链(根据具体情况而定)上的官能团的单体、低聚物和/或聚合物，它们通过自由基机理参与聚合反应。这种官能团的代表性例子包括：(甲基)丙烯酸酯基团，烯烃的碳碳双键，烯丙氧基， α -甲基苯乙烯基团，(甲基)丙烯酰胺基团，氰酸酯基团，乙烯基醚基团，这些的组合，等等。本文所用的术语“(甲基)丙烯酰基”包括丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

可自由基聚合的单体、低聚物和/或聚合物能有利地用于形成共聚物，因为可以购得许多不同的类型，并可以选择能有助于提供一种或多种所需性能的许多不同类型。适用于本发明实践的可自由基聚合的单体、低聚物和/或聚合物可以包括一种或多种可自由基聚合部分(moieties)。

单官能的、可自由基聚合单体的代表性例子包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基萘、烷基化乙烯基萘、烷氧基乙烯基萘、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬基酚乙氧酯、N-乙烯基-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙基酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、环脂肪族环氧化物、 α -环氧化物、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂(十二烷基)酯、(甲基)丙烯酸硬脂(十八烷基)酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸硬脂酯、羟基官能己内酯的(甲基)丙烯酸酯(hydroxyl functional caprolactone ester (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢化糠基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、乙酸乙烯缩水甘油(甲基)丙烯酸酯(glycidyl (meth)acrylate vinyl acetate)、它们的组合物等。

本发明优选的共聚物可以配制有一种或多种可辐射固化单体或其组合，这些单体或其组合可帮助自由基聚合组合物和/或所得固化过的组合物

满足一个或多个所需的性能标准。例如,为了提高硬度和耐磨性,配方设计师可混入一种或多种可自由基聚合单体(下文中称为“高 Tg 组分”),其存在引起聚合的物质、或其一部分具有了更高的玻璃化转变温度, Tg, 这是与缺少这样高 Tg 组分的不同的物质比较时的结果。优选这种高 Tg 组分的单体成分通常包括它的均聚物 Tg 在固化状态下至少约 50°C, 优选至少约 60°C 并更优选至少约 75°C 的单体。

倾向于具有适于混入高 Tg 组分中的较高 Tg 特征的可辐射固化单体的示例性种类通常含有: 至少一个可辐射固化的(甲基)丙烯酸酯部分和至少一个非芳香、脂环族和/或非芳香杂环部分。(甲基)丙烯酸异冰片基酯是这种单体的具体实例。由丙烯酸异冰片基酯形成固化的、均聚物薄膜, 具有例如 110°C 的 Tg。这种单体本身的分子量为 222 克/摩尔, 室温下以清澈液体形式存在, 25°C 时的粘度为 9 厘泊, 而且 25°C 时的表面张力为 31.7 达因/厘米。另外, 二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯是具有高 Tg 特征的单体的另一个实例。

甲基丙烯酸三甲基环己酯(TCHMA)是本发明实践中可用的高 Tg 单体的另一实例。TCHMA 的 Tg 为 125°C, 并倾向溶于亲油性溶剂。因此, 易于将 TCHMA 结合到 S 物质中。但是, 如果按不过度影响 D 物质不可溶性特征的限定量使用, 一些 TCHMA 也可混入 D 物质中。

在本发明的一个特别优选的实施方案中, 用 Fox 方程(接枝位组分除外(excluding grafting site components))计算的共聚物的 S 部分的玻璃化转变温度为至少约 90°C, 而且更优选用 Fox 方程(接枝位组分除外)计算的玻璃化转变温度为约 100°C 到约 130°C。优选至少约 75%, 更优选至少约 90% 的 S 部分(接枝位组分除外)来源于以下成分, 这些成分选自甲基丙烯酸三甲基环己基酯; 甲基丙烯酸叔丁基酯; 甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯; 二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、以及它们的组合。如本文所述, 使用了带上述 S 部分特征的共聚物的调色剂在成像质量和转印方面表现出特别优异的行为特征。

在本发明的另一个特别优选的实施方案中, 用 Fox 方程(接枝位组分除外)计算的该共聚物的 S 部分的玻璃化转变温度小于约 0°C。本实施方案中优选至少约 75%, 更优选至少约 90% 的 S 部分(接枝位组分除外)来源于如下一些成分, 这些成分选自(甲基)丙烯酸的 C1 至 C24 酯。更优选, S 部分来

源于如下一些成分,这些成分选自(甲基)丙烯酸酯的 C12-C18 酯,例如甲基丙烯酸月桂酯。

出于多种原因,包括提高耐用性、增加与视觉增强添加剂(例如着色剂颗粒)的相容性等等,可有利地将腈基官能团结合到共聚物中。为了提供带侧腈基的共聚物,可采用一种或多种腈官能团的单体。这些单体的代表性实例包括(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸 β -氰乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-氰乙氧基乙基酯、对-氰基苯乙烯、对-(氰甲基)苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮,等。

为了提供具有侧羟基的共聚物,可使用一种或多种羟基官能的单体。共聚物的侧羟基不仅有助于分散和与该配制物中的颜料相互作用,而且还促进可溶解性、固化、与其它反应物的反应性,以及与其它反应物的相容性。这些羟基可为伯、仲或叔羟基,而且优选伯羟基和仲羟基。当使用时,羟基官能单体构成用于形成该共聚物的单体的约 0.5-30 重量%,更优选 1-约 25 重量%,对于下述的接枝共聚物,取优选的重量范围。

合适的羟基官能单体的代表性实例包括 α,β -不饱和羧酸与二醇形成的酯,例如,(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯,或(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯,1,3-二羟丙基-2-(甲基)丙烯酸酯,2,3-二羟丙基-1-(甲基)丙烯酸酯, α,β -不饱和羧酸与己内酯的加成物,烷醇乙烯醚例如 2-羟乙基乙烯基醚,4-乙氧基苄基醇,烯丙醇,对羟甲基苯乙烯等。

可聚合可结晶化合物(PCC)类,例如结晶单体,也可以有利地混入这种共聚物中,以便提高印刷的接收体之间的抗粘连性并减少熔融期间的偏移。通过化学结合(例如聚合或共聚)把可聚合可结晶化合物结合到共聚物中。术语“结晶单体”是指它的均聚物类似物能够在室温或高于室温(如 22°C)时独立且可逆地进行结晶的单体。

在这些实施方案中,获得的调色剂颗粒能够表现出印刷的接收体间的提高的抗粘连性和熔融期间降低的偏移。如果使用,这些结晶单体中的一种或多种可以混入该 S 和/或 D 物质中,但是优选混入 D 物质中。合适的结晶单体包括其中烷基链含有多于 13 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯(如(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等)。其均聚物熔点高于 22°C 的其它合适的结晶单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的芳基酯;高分子量的 α -烯烃;直链或支化的长链烷基乙烯基醚或乙烯基酯;长链烷基异氰酸

酯；不饱和长链聚酯、聚硅氧烷和聚硅烷；熔点高于 22℃的可聚合的天然蜡，熔点高于 22℃的可聚合的合成蜡，以及本领域已知的其它相似类型的物质。如本文所描述的，将结晶单体混入共聚物中给得到的干调色剂颗粒提供了令人惊奇的好处。

- 5 本领域技术人员会理解：在高于室温、但低于混入结晶单体或其它可聚合可结晶化合物的聚合物或共聚物部分的结晶温度的温度下，可以观察抗粘连性。当结晶单体是 S 物质的主组分，优选高于或等于 45%的，更优选高于或等于 75%的，最优选高于或等于 90%的该共聚物中所结合到的 S 物质时，观察到改进的抗粘连性。
- 10 许多结晶单体倾向于可溶于一些亲油溶剂，这些溶剂通常在有机溶胶中用做液体载体物质。因此，结晶单体较易于混入 S 物质中而不影响需要的溶解性特征。然而，如果太多的这种结晶单体混入 D 物质中，所得的 D 物质在有机溶胶中往往过分溶解。然而，只要限制 D 物质中可溶的、结晶单体的量，一些数量的结晶单体就可以有利地混入 D 物质中而不过度影响
- 15 所需的溶解性能。这样，当结晶单体存在于 D 物质中时，优选以混入共聚物中 D 物质总量的高达约 30%、更优选高达约 20%、最优选高达约 5%至 10%的量提供结晶单体。

当结晶单体或 PCC 化学掺入 S 物质中时，可与 PCC 组合使用的合适的共聚合化合物包括单体，例如其它 PCC，如：丙烯酸 2-乙基己酯，甲基丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸十八烷基酯，甲基丙烯酸十八烷基酯，丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸异冰片酯，羟基(乙基甲基丙烯酸酯)，其它的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，这些单体的组合物，等等。

20

也很有利地是，将单体混入该提供聚合部分的共聚物中，这些部分固

25 有地带摩擦产生的电荷。当使用时，优选将这些物质混入 S 物质中，因为此物质趋于被液体载体更多地溶剂化，并因此朝向生成的带摩擦产生的电荷的调色剂颗粒的外表面或壳上定位。给聚合物部分提供正和/或负摩擦电荷的(triboelectric charge)单体可按产生所需固有摩擦电荷特性的有效量使用。例如，甲基丙烯酸丁酯通常倾向于提供更多的正摩擦电荷(更少的负摩擦电荷)，而苯乙烯倾向于提供更多的负摩擦电荷(更少的正摩擦电荷)，特

30 别是当与其它单体结合时。

还可以使用多官能自由基反应物质,以便增强生成的调色剂颗粒的一种或多种性能,包括交联密度、硬度、粘性、抗擦伤性等等。这类更高官能单体的实例包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯,二(甲基)丙烯酸己二醇酯,二(甲基)丙烯酸三甘醇酯,二(甲基)丙烯酸四甘醇酯,三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯,乙氧基化的三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯,三(甲基)丙烯酸甘油酯,三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯,四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯,和二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯,二乙烯基苯,它们的组合等。

用于本发明中的合适的自由基反应性低聚物和/或聚合物物质非限定地包括,(甲基)丙烯酸化的((meth)acrylated)氨基甲酸乙酯(即(甲基)丙烯酸氨基甲酸乙酯(urethane (meth)acrylates));(甲基)丙烯酸化的环氧化物(环氧(甲基)丙烯酸酯),(甲基)丙烯酸化的聚酯(即聚酯(甲基)丙烯酸酯),(甲基)丙烯酸化的(甲基)丙烯酸类,(甲基)丙烯酸化的硅氧烷,(甲基)丙烯酸化的聚醚(即聚醚(甲基)丙烯酸酯),(甲基)丙烯酸乙烯基酯和(甲基)丙烯酸化的油。

本发明的共聚物可通过本领域已知的自由基聚合方法来制备,包括但不限于,本体、溶液和分散聚合方法。而许多两亲共聚物会是合适的,优选共聚物是接枝共聚物。优选的实施方案是一种接枝共聚物,其包括连接到低聚物或聚合物主链上的一种或多种低聚和/或聚合的臂。在接枝共聚物的实施方案中,根据具体情况,S部分或D部分物质可以引入到臂和/或主链中。

本领域技术人员已知的许多反应可用于制备具有接枝结构的自由基聚合的共聚物。常见的接枝方法包括:多官能自由基的无规接枝;具有大分子单体的单体的共聚合;环状醚、酯、酰胺或缩醛的开环聚合;环氧化作用;羟基或氨基链转移剂与末端不饱和端基的反应;酯化反应(即,甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸经历叔胺催化的酯化);以及缩聚。

美国专利 6,255,363; 6,136,490; 和 5,384,226 以及日本公开特许公报 05-119529 中描述了形成接枝共聚物的代表性的方法,这些内容经引用并入本文。在 Dispersion Polymerization in Organic Media, K.E.J.Barrett,ed., (John Wiley; New York,1975) 79-106 页的第 3.7 和 3.8 节中也描述了接枝方法的代表性的例子,其内容经引用并入本文。

接枝方法的代表性例子也可使用结合团(anchoring group)以促进结合。结合团的功能是在共聚物的核部分(D 物质)与可溶的壳组分(S 物质)之间提

供共价键合的键。含有结合团的合适单体包括：含羟基、氨基或硫醇基的不饱和亲核试剂与链烯基二氢唑酮(alkenylazlactone)共聚单体的加成物，不饱和亲核试剂例如：甲基丙烯酸 2-羟基乙酯，甲基丙烯酸 3-羟基丙酯，丙烯酸 2-羟基乙酯，三丙烯酸季戊四醇酯，4-羟基丁基乙烯基醚，9-十八烯-1-醇，肉桂醇，烯丙基硫醇，甲代烯丙基胺；和二氢唑酮，例如 2-链烯基-4,4-二烷基二氢唑酮。

下述的优选的方法是通过将烯键式不饱和异氰酸酯(如二甲基-间-异丙烯基苯甲基异氰酸酯，TMI，由 CYTEC Industries, West Paterson, NJ 购得的；或者甲基丙烯酸异氰乙酯，也称作 IEM)连接到羟基上以提供自由基反应性的结合团来完成的接枝。

形成本发明接枝共聚物的优选方法涉及到三个反应步骤，它们是在合适的基本非水性的液体载体中实施的，其中所得 S 物质是溶解的、而 D 物质是分散的或不溶的。在第一个优选的步骤中，由一种或多种单体形成羟基官能的、自由基聚合的低聚物或聚合物，其中至少一种单体具有侧羟基官能团。优选地，羟基官能的单体构成用于形成第一步骤的低聚物或聚合物的单体重量的约 1%至约 30%，优选约 2%至约 10%，最优选约 3%至约 5%。这个第一步骤优选在基本非水性的溶剂中通过溶液聚合来实施，单体和所得的聚合物在该溶剂中都是溶解的。例如，利用表 1 中的 Hildebrand 溶解度数据，当使用如庚烷等的亲油溶剂时，例如甲基丙烯酸十八烷基酯，丙烯酸十八烷基酯，丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸月桂酯等的单体是适用于该第一反应步骤的。

在第二反应步骤中，可溶聚合物的全部或部分羟基与烯键式不饱和脂肪族异氰酸酯(例如通常称作 TMI 的间异丙烯基二甲基苯甲基异氰酸酯或者，通常称作 IEM 的甲基丙烯酸异氰基乙基酯)进行催化反应以形成可自由基聚合的侧官能团，该官能团是通过聚氨酯键连接到低聚物或聚合物上的。该反应可以在与第一步骤中相同的溶剂中进行，因而反应容器也相同。所得双键官能化聚合物一般保持溶于反应溶剂中并组成所得共聚物的 S 部分物质(本申请中也称为“S 部分预聚物”)，它最终会构成所得摩擦充电的颗粒的溶剂化部分的至少一部分。所得自由基反应性官能团提供了用于将 D 物质和任选的另外的 S 物质连接到聚合物上的接枝位置。

在第三个步骤中，将视觉增强添加剂分散到这种含溶剂和 S 部分预聚

物的组合物中。

作为第四个步骤，通过分散聚合反应将 S 部分预聚物的接枝位置与“D 物质”反应，制造两亲共聚物。在这一组合物中，这种聚合物的形成将视觉增强添加剂包封到两亲共聚物层中，形成包封的着色的有机溶胶颗粒。

- 5 “D 物质”是一种或多种最初可溶于溶剂中的自由基反应性单体、低聚物和或聚合物，但是随着接枝共聚物的分子量增加，它们变得不溶了。例如，利用表 1 中的 Hildebrand 溶度参数，当使用如庚烷等的亲油溶剂时，例如(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸叔丁酯和苯乙烯等的单体是适用于该第三反应步骤的。

- 10 第四反应步骤的产物通常是含有产物共聚物的有机溶胶，其包封了视觉增强添加剂，分散在反应溶剂中。反应溶剂构成了有机溶胶的基本上非水性的液体载体。在此阶段，据信共聚物趋于存在于该液体载体中，作为具有分散(例如基本上不溶解，相分离)部分和溶剂化(例如，基本上溶解的)部分的离散的单分散颗粒。同样的，溶剂化部分帮助空间稳定化这些颗粒
- 15 在该液体载体中的分散。可以估计到，共聚物因此有利地在液体载体中原位形成。

在进一步加工之前，可将共聚物颗粒保留在反应溶剂中。可供选择的，可用任何适当的方式将这些颗粒转移到相同或不同的新鲜溶剂中，只要在这种新鲜溶剂中共聚物具有溶剂化的和分散的相。

- 20 任选地，还可将一种或多种其它需要的调色剂添加剂混合进这种有机溶胶中。依据这些调色剂添加剂的添加条件，这些添加剂可缔合在共聚物颗粒的表面，或可结合到颗粒的内部。特别是采用高能混合时，在该过程中可内部结合调色剂添加剂。在这样的组合过程中，据信，含有这些附加添加剂和共聚物的成分会倾向于自组装成具有一种结构的复合颗粒，该结构
- 25 中，分散相部分通常趋于与这些附加添加剂缔合(例如通过与添加剂颗粒表面的物理和/或化学相互作用)，同时，可溶剂化相部分有助于促进在载体中的分散。

- 视觉增强添加剂一般可以包括任何一种或多种流体和/或颗粒物质，当混有这种(些)物质的调色剂颗粒被印制到接收体上时，它们提供所需视觉效果。其例子包括一种或多种着色剂、荧光物质、珠光物质、闪光物质(iridescent
- 30 materials)、金属物质、金属闪光(flip-flop)颜料、硅石、聚合物珠粒、反射

的和非反射的玻璃珠、云母、这些的组合物等。混入调色剂颗粒中的视觉增强添加剂的量可以在很宽的范围内变化。在优选实施方案中，共聚物与视觉增强添加剂的适当重量比是约 1:1 至约 20:1，更优选约 2:1 至约 10:1，并最优选约 3:1 至约 6:1。

- 5 有用的着色剂是本领域公知的；并包括 Society of Dyers and Colourist (Bradford, England)出版的 Colour Index 中列举出的物质，包括染料、染剂 (stain)和颜料。优选的着色剂是颜料，它们可以与包括共聚物的成分组合以与两亲共聚物相互作用，形成具有本文所述结构的干调色剂颗粒，优选的着色剂至少名义上(nominally)是不溶于载体液体且不与载体液体反应、并在
- 10 产生可见的潜在静电图像时是有用和有效的。可以理解，视觉增强添加剂也可以彼此进行物理和/或化学相互作用，从而形成也与该共聚物，特别是也与其 D 部分相互作用的视觉增强添加剂的集合体和/或附聚体。合适着色剂的例子包括：酞菁蓝(C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3 和 15:4)，单芳基化物黄(C.I. Pigment Yellow 1, 3, 65, 73 和 74)，二芳基化物黄(C.I. Pigment
- 15 Yellow 12, 13, 14, 17 和 83)，芳基酰胺(Hansa)黄(C.I. Pigment Yellow 10, 97, 105 和 111)，异吲哚啉黄(C.I. Pigment Yellow 138)，偶氮红(C.I. Pigment Red, 3, 17, 22, 23, 38, 48:1, 48:2, 52:1 和 52:179)，喹吖啶酮品红(C.I. Pigment Red 122, 202 和 209)，色淀若丹宁品红(C.I. Pigment Red 81:1, 81:2, 81:3 和 81:4)，以及黑颜料如细碎的碳黑(Cabot Monarch 120, Cabot Regal
- 20 300R, Cabot Regal 350R, Vulcan X72 和 Aztech ED8200)等。

- 除了视觉增强添加剂之外，其它的调色剂添加剂可以任选配制入摩擦充电的颗粒配制物中。特别优选的调色剂添加剂包括至少一种电荷控制添加剂(电荷控制剂，CCA)。电荷控制添加剂，也称作电荷导向剂(charge director)，帮助提供调色剂颗粒一致的电荷极性。电荷导向剂可用各种各样的方法结合到调色剂颗粒中，这些方法例如是：将合适的单体与用于形成共聚物的其它单体进行共聚，使电荷导向剂与调色剂颗粒发生化学反应，
- 25 把电荷导向剂化学或物理地吸附到调色剂颗粒(树脂或颜料)上，或者把这种电荷导向剂整合到结合于该调色剂颗粒内的官能团上。优选的方法是借助构建在共聚物 S 物质中的官能团的方法。

- 30 电荷控制剂的作用是在调色剂颗粒上赋予所选择极性的电荷。可以使用本领域中所述的许多电荷控制剂。例如，可以提供由多价金属离子和作

为反离子的有机阴离子组成的金属盐形式的电荷控制剂。合适的金属离子非限定地包括: Ba(II)、Ca(II)、Mn(II)、Zn(II)、Zr(IV)、Cu(II)、Al(III)、Cr(III)、Fe(II)、Fe(III)、Sb(III)、Bi(III)、Co(II)、La(III)、Pb(II)、Mg(II)、Mo(III)、Ni(II)、Ag(I)、Sr(II)、Sn(IV)、V(V)、Y(III)和Ti(IV)。合适的有机阴离子包括由脂肪族或芳香族羧酸或磺酸衍生得到的羧酸酯或磺酸酯, 优选的脂肪族脂肪酸如硬脂酸、山嵛酸、新癸酸、二异丙基水杨酸、辛酸、松香酸(abietic acid)、环烷酸(naphthenic acid)、月桂酸、妥尔油酸(tallic acid)、等。

优选的负电荷控制剂是卵磷脂和碱性石油磺酸钡(basic barium petronate)。优选的正电荷控制剂包括金属羧酸盐(肥皂), 例如, 美国专利 3,411,936(在此引用作为参考)就此作了描述。特别优选的正电荷控制剂是四辛酸合锆(zirconium tetraoctoate)(由 OMG Chemical Company, Cleveland, OH 购得的 Zirconium HEX-CEM)。

对给定的调色剂配制物来说, 优选的电荷控制剂的量依赖于许多因素, 包括 S 部分与有机溶胶的组成、有机溶胶的分子量、有机溶胶的粒度、聚合物粘合剂的 D:S 比、制备调色剂组合物所用的颜料、以及有机溶胶与颜料的比。另外, 优选的电荷控制剂量将取决于电子照相成像方法的本质特征。如本领域已知的, 可在此处列出的参数基础上调节电荷控制剂的量。基于 100 重量份的调色剂固体, 电荷控制剂的量一般在 0.01 至 10 重量份、优选在 0.1 至 5 重量份的范围内。

液体调色剂组合物的电导率可用于描述调色剂在显影电子照相图像时的有效性。对本领域技术人员来说认为 1×10^{-11} mho/cm 至 3×10^{-10} mho/cm 范围的数值是有利的。高电导率一般表示调色剂颗粒上电荷的缔合效率差, 并且电流密度和在显影过程中沉积的调色剂之间相互关系不大。低电导率表明调色剂颗粒几乎没有或者没有充电, 并导致非常低的显影速度。使用与调色剂颗粒上的吸附位置相匹配的电荷控制剂是确保每个调色剂颗粒充分充电的惯用作法。

根据常规的实践, 也可以将其它调色剂添加剂加入到配制物中。这些添加剂包括以下的一种或多种: UV 稳定剂、防霉剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗静电剂、光泽调节剂(glass modifying agent)、其它聚合物或低聚物物质、抗氧剂、防结块剂例如硅烷或硅氧烷改性的二氧化硅颗粒(粒度一般是 5-50 纳米)、这些添加剂的组合, 等等。

所得摩擦充电的调色剂颗粒的粒度可以影响混有这种颗粒的调色剂组合物的成像、分辨率、熔融以及转印性能。优选地，调色剂颗粒的体均粒径(由激光衍射测定的)在约 0.5 至约 30.0 微米的范围内，更优选在约 1 至约 15 微米的范围内，最优选在约 3 至约 10 微米的范围内。

5 在电子照相和电记录过程中，静电图像分别形成于光接受元件或介电元件的表面上。光接受元件或者介电元件可以是中间转印辊或带或者最终调色图像自身的基底，如 Schmidt, S. P. 和 Larson, J.R.在 Handbook of Imaging Materials Diamond A.S., Ed: Marcel Dekker: New York; 第 6 章，227-252 页，以及美国专利 4,728,983; 4,321,404 和 4,268,598 中所述的。

10 电记录术中，一般通过下列步骤形成潜像：(1)用静电记录笔或其等价物使电荷图像置于介电元件(一般为接收基底)上的选择区域内以形成电荷图像，(2)将调色剂施用给电荷图像，和(3)定影调色的图像。美国专利 5,262,259 中描述了这类方法的实例。本发明形成的图像可以是单色或是多种颜色的。多色图像可以通过重复充电和施用调色剂的步骤来得到。

15 电子照相术中，一般通过下列步骤在被覆有光接受元件的辊或带上形成静电图像：(1)用施加的电压对光接受元件均匀充电，(2)用辐射源曝光并放电光接受元件部分以形成潜像，(3)将调色剂施用到潜像以形成调色的图像，和(4)通过一个或多个步骤将调色的图像转印到最终的接收体片材上。在一些应用中，有时需要用加热的压力辊或者本领域已知的其它定影方法来定影调色的图像。

20 虽然调色剂颗粒或光接受元件的静电电荷可以是正的或负的，但本发明采用的电子照相术优选通过散逸(dissipating)充了正电的光接受元件上的电荷来实施。然后利用干调色剂显影技术将充了正电的调色剂施用到散逸了正电荷的区域内。

25 接收来自光接受元件的图像的基底可以是任何常用的接收材料，如纸、涂覆的纸、聚合物膜和底涂过或涂覆过的聚合物膜。聚合物膜包括聚酯和涂覆过的聚酯、聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯，增塑的和复合的聚氯乙烯(PVC)，丙烯酸类，聚氨酯，聚乙烯/丙烯酸共聚物和聚乙烯醇缩丁醛。例如为了促进调色剂粘合，聚合物膜可以被涂覆或底涂。

30 在以下的说明性实施例中会论证本发明的这些和其它方面。

实施例

试验方法和仪器

在下面的实施例中，利用卤素灯干燥法来重量分析测定共聚物溶液和有机溶胶及油墨分散体的固体百分比(percent solid)，该方法中使用连接到精确分析天平(Mettler Instruments, Inc., Highstown, N.J.)上的卤素灯干燥炉。每次测定固体百分比时利用这种将样品全部弄干的方法，使用大约2克的样品。

本发明的实践中，分子量通常用重均分子量来表示，同时用重均分子量与数均分子量的比给出分子量的多分散性。使用四氢呋喃作为载体溶剂，利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量参数(molecular weight parameters)。使用 Dawn DSP-F 光散射检测器(Wyatt Technology Co., Santa Barbara, Calif.)来测定绝对重均分子量，而通过所测定重均分子量与数均分子量的比值评价多分散性，其中数均分子量是通过 Optilab 903 差示折光检测器(Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, Calif.)测定的。

利用 Horiba LA-900 激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)，通过激光衍射光散射法测定有机溶胶和调色剂的粒度分布。在测量之前，将样品稀释到近似 1/500 体积并在 150 瓦和 20 kHz 下声波处理 1 分钟。既用数均直径(Dn)又用体积平均直径(Dv)表示粒径，以便显示基础(初级)粒度和存在的聚集体或附聚体。

静电印刷调色剂的一个重要特性是该调色剂的静电充电性能(或荷质比)，其以库仑/克为单位给出。每种调色剂的荷质比用吹拂(blow-off)摩擦试验仪(Toshiba Model TB200, Toshiba Chemical Co., Tokyo, Japan) 在以下实施例中确定。为了使用该装置，首先通过将调色剂与载体粉末结合使调色剂静电充电。后者通常是聚合物壳包覆的铁素体粉末。将该调色剂和包覆的载体粉末搁到一起形成显影剂。当温和搅动显影剂时，摩擦充电导致两种组分粉末都获得等量且相反的静电电荷，其量值取决于调色剂的性质，以及有意添加到该调色剂中以影响充电的任何化合物(例如，电荷控制剂)。

一旦充电，将显影剂混合物放置于吹拂摩擦试验仪里面的小支持物中。该支持物起到电荷测量用的法拉第圆筒作用，连接到灵敏的电容测量计上。该圆筒和压缩氮气的管线相连，并在其底部具有具有精细的筛网，其大小分级截流较大的载体颗粒，同时使较小的调色剂颗粒通过。当气体管线受

压时, 气体流过该圆筒并迫使调色剂颗粒经该精细筛网从该圆筒中出来。载体颗粒留在该法拉第圆筒中。试验仪中的这一电容测量计测量出载体的电荷; 去掉的调色剂上的电荷量值相等且符号相反。测量调色剂的质量损失量求得调色剂的荷质比, 单位为微库仑/克。

- 5 为了本发明的测量, 使用约 80-100 微米平均粒度的硅包覆铁素体 (Vertex Image System Type 2)。将调色剂加入载体粉末中以便在显影剂中获得 3 重量%的调色剂含量。这种显影剂在吹拂试验之前用至少 45 分钟在辊式摇床(roller table)上进行温和搅动。每种调色剂重复进行至少 5 次荷质比测量, 以便获得平均值和标准偏差。如果吹拂中调色剂的质量损失量为预
- 10 期每个样品总调色剂含量的 50 至 100%之间, 则认为试验有效。质量损失在这些值之外的试验无效。

物质

如下的简写用于实施例中:

- EMA: 甲基丙烯酸乙酯(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得)
- 15 HEMA: 甲基丙烯酸 2-羟乙酯(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得)
- LMA: 甲基丙烯酸月桂酯(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得)
- TCHMA: 甲基丙烯酸三甲基环己酯(由 Ciba Specialty Chemical Co.,
- 20 Suffolk Virginia 购得)
- TMI: 二甲基-间-异丙烯基苯甲基异氰酸酯(由 CYTEC Industries, West Paterson, NJ 购得)
- AIBN: 偶氮二异丁腈(由 DuPont Chemical Co., Wilmington, DE 以 VAZO-64 购得的引发剂)
- 25 V-601: 二甲基 2,2'-偶氮二异丁酸酯(由 WAKO Chemical U.S.A., Richmond, VA 以 V-601 购得的引发剂)
- DBTDL: 二月桂酸二丁锡(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得的催化剂)
- DAAM: 双丙酮丙烯酰胺(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得)
- 30 EA: 丙烯酸乙酯(由 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得)

命名

下面的实施例中，通过求出用于产生共聚物的各单体的重量百分数比率，概括每种共聚物的组合细节。接枝位组合物表示为单体占(comprising)共聚物或共聚物前体的重量百分比，这根据具体情况而定。例如，命名为 TCHMA/HEMA - TMI(97/3-4.7)的接枝稳定剂(共聚物的 S 部分的前体)是基于相对量，由 97 重量份的 TCHMA 和 3 重量份的 HEMA 共聚合制备的，并且该羟基官能的聚合物与 4.7 重量份的 TMI 反应。

类似地，命名为 TCHMA/HEMA-TMI//EMA(97-3-4.7//100)的接枝共聚物有机溶胶是由命名的接枝稳定剂(TCHMA/HEMA - TMI(97/3-4.7))(S 部分或壳)与命名的核单体 EMA(D 部分或核)按照特定的 D/S(核/壳)比进行共聚制备的，这种比由实施例中记录的相对重量确定。

实施例

1. 接枝聚合物分散剂的制备

实施例编号	接枝聚合物分散剂组成(% w/w)	固体(%)	分子量	
			Mw	Mw/Mn
1	LMA/HEMA-TMI(97/3-4.7)	25.28	261550	2.4
2	TCHMA/HEMA-TMI(97/3-4.7)	28.88	301000	3.3
3	LMA/DAAM-TMI(90/10-4.7)	25.43	141400	2.1
4	TCHMA/DAAM-TMI(90/10-4.7)	27.78	225050	2.6

实施例 1

向装配有冷凝器、连接到数字温度控制器的热电偶、连接到干燥氮气的氮气管以及磁力搅拌器的 5000ml 三颈圆底烧瓶中，加入 2561 克 Norpar™12、849 克的 LMA、26.7 克的 98% 的 HEMA 和 8.31 克的 AIBN 的混合物。搅拌混合物的同时，以大约 2 升/分钟的流速向此反应烧瓶中吹洗干燥氮气 30 分钟。然后，将中空的玻璃塞子插入冷凝器的开口端，氮气流速降低到大约 0.5 升/分钟。将混合物加热到 70℃，持续 16 小时。测定转化率(conversion)。

将混合物加热到 90℃，并在该温度保持 1 小时以破坏任何残留的 AIBN，然后重新冷却回 70℃。接着，移去氮气进口管，将 13.6 克的 95% 的 DBTDL 加入到混合物中，接着加入 41.1g 的 TMI。TMI 是在大约 5 分钟的时间内逐滴加入的，同时搅拌反应混合物。把氮气进口管放回原处，移

去冷凝器中的中空玻璃塞子，并以大约 2 升/分钟的流速向反应烧瓶中吹洗干燥氮气 30 分钟。重新将中空玻璃塞子插入到冷凝器的开口端，并将氮气流速降低到大约 0.5 升/分钟。使混合物在 70℃反应 6 小时，这时测定转化率。

- 5 然后将混合物冷却到室温。冷却的混合物是粘稠的、透明液体，它不含有可见的不溶物质(mater)。用上述卤素(灯)干燥法测得的液体混合物的固体百分比为 25.28%。随后用上述的 GPC 方法测定分子量；基于两种独立的测量，共聚物 M_w 为 261,550 且 M_w/M_n 为 2.4。产物为含有 TMI 无规侧链的 LMA 与 HEMA 的共聚物；，并且在本文中命名为
- 10 LMA/HEMA-TMI(97/3-4.7% w/w)且可用做颜料的分散剂。

实施例 2

- 使用实施例 1 的方法和装置，混合 2561 克 Norpar™12、849 克的 TCHMA、26.8 克 98%的 HEMA 和 8.31 克的 AIBN，所得混合物在 70℃反应 16 小时。然后将混合物加热到 90℃，并保温 1 小时以破坏任何残留的
- 15 AIBN，之后冷却回 70℃。然后向冷却了的混合物中加入 13.6 克 95%的 DBTDL 和 41.1 克的 TMI。TMI 是在大约 5 分钟的时间内逐滴加入的，同时搅拌反应混合物。依照实施例 1 的程序，使混合物在 70℃反应大约 6 小时，这时测将反应定量。然后将混合物冷却到室温。冷却的混合物是粘稠的、透明溶液，它不含有可见的不溶物质。

- 20 用上述卤素(灯)干燥法测得的液体混合物的固体百分比为 28.88%。随后基于两种独立的测量，测定分子量为 301000Da，并且 M_w/M_n 为 3.3。产物为一种含有 TMI 无规侧链的 TCHMA 与 HEMA 的共聚物，并且在本文中命名为 TCHMA/HEMA-TMI(97/3-4.7% w/w)且可用做颜料的分散剂。

实施例 3

- 25 使用实施例 1 的方法和装置，混合 2557 克 Norpar™12、788 克的 LMA、88 克的 DAAM 和 13.13 克的 V-601，所得混合物在 70℃反应 16 小时。然后将混合物加热到 90℃，并保温 1 小时以破坏任何残留的 V-601，之后冷却回 70℃。然后向冷却了的混合物中加入 13.6 克 95%的 DBTDL 和 41.1 克的 TMI。TMI 是在大约 5 分钟的时间内逐滴加入的，同时搅拌反应混合物。依照实
- 30 施例 1 的程序，使混合物在 70℃反应大约 6 小时，这时将反应定量。然后将混合物冷却到室温。冷却的混合物是粘稠的、透明溶液，它不含有可见

的不溶物质(mater)。

用上述卤素(灯)干燥法测得的液体混合物的固体百分比为 25.43%。随后基于两种独立的测量，确定分子量为 141400Da，并且 M_w/M_n 为 2.1。产物为一种含有 TMI 无规侧链的 LMA 与 DAAM 的共聚物，并且在本文中命名为 LMA/DAAM-TMI(90/10-4.7% w/w)且可用做颜料的分散剂。

5 实施例 4

使用实施例 1 的方法和装置，混合 2557 克 Norpar™12、788 克的 TCHMA、88 克的 DAAM 和 13.13 克的 V-601，所得混合物在 70℃反应 16 小时。然后将混合物加热到 90℃，并保温 1 小时以破坏任何残留的 V-601，之后冷却回 70℃。然后向冷却了的混合物中加入 13.6 克 95%的 DBTDL 和 41.1 克的 TMI。TMI 是在大约 5 分钟的时间内逐滴加入的，同时搅拌反应混合物。依照实施例 1 的程序，使混合物在 70℃反应大约 6 小时，这时将反应定量。然后将混合物冷却到室温。冷却的混合物是粘稠的、透明溶液，它不含有可见的不溶物质。

10 用上述卤素(灯)干燥法确定的液体混合物的固体百分比为 27.78%。随后基于两种独立的测量，确定分子量为 225050Da，并且 M_w/M_n 为 2.6。产物为一种含有 TMI 无规侧链的 TCHMA 与 DAAM 的共聚物，并且在本文中命名为 TCHMA/DAAM-TMI(90/10-4.7% w/w)且可用做颜料的分散剂。

2. 颜料分散体的制备

实施例 编号	着色的有机溶胶组合物 (% w/w)	固体(%)	Dv	Dn
5	LMA/HEMA-TMI//EK8200	12.19	1.69	0.41
6	TCHMA/HEMA-TMI//EK8200	11.19	1.78	0.68
7	LMA/HEMA-TMI//Solsperse13940//EK8200	12.99	1.19	0.28
8	LMA /DAAM-TMI//EK8200	19.27	0.74	0.26
9	LMA/ HEMA-TMI//PR81:4	19.85	1.18	0.56

20 实施例 5

这是一个用实施例 1 制备的分散剂制造黑色颜料分散体的实施例。在 8 盎司的玻璃广口瓶中将 57 克该接枝聚合物分散剂@ 25.28%(w/w)固体的

Norpar™12的溶液,与221克的Norpar™12以及22克颜料黑EK-8200(Aztech Company, Tucson, AZ)混合。然后将这一混合物在0.5升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨,该珠磨机中充填了390克直径1.3毫米的Potters玻璃珠(Potters Industries, Inc., Parsippany, NJ)。在2000 RPM的条件下操作该珠磨机1.5小时,同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

用上述卤素(灯)干燥法确定的颜料分散体的固体百分数为12.19%。利用Horiba LA-900激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)测定分散颜料的粒度,其如上述。分散的颜料其体均粒径为1.69 μm且数均粒径((number mean particle diameter))为0.41 μm。

实施例6

这是一个用实施例2制备的分散剂制造黑色颜料分散体的实施例。在8盎司的玻璃广口瓶中将50克该接枝聚合物分散剂@28.88%(w/w)固体的Norpar™12溶液,与229克的Norpar™12以及22克颜料黑EK-8200(Aztech Company, Tucson, AZ)混合。然后将这一混合物在0.5升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨,该珠磨机中充填了390克直径1.3毫米的Potters玻璃珠(Potters Industries, Inc., Parsippany, NJ)。在2000 RPM的条件下操作该珠磨机1.5小时,同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

用上述卤素(灯)干燥法确定的颜料分散体的固体百分数为11.19%。利用Horiba LA-900激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)测定分散颜料的粒度,其如上述。分散的颜料其体均粒径为1.78 μm且数均粒径为0.68 μm。

实施例7

这是一个用实施例1制备的分散剂及商品聚合物分散剂制造黑色颜料分散体的实施例。在8盎司的玻璃广口瓶中将57克接枝聚合物分散剂@25.28%(w/w)固体的Norpar™12溶液和5.40克的Solsperse 13940 @40%活性成分(Avecia Inc., Charlotte, NC),与216克的Norpar™12以及22克颜料黑EK-8200(Aztech Company, Tucson, AZ)混合。然后将这一混合物在0.5升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨,该珠磨机中充填了390克直径1.3毫米的Potters玻璃珠(Potters Industries, Inc.,

Parsippany, NJ)。在 2000 RPM 的条件下操作该珠磨机 1.5 小时，同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

用上述卤素(灯)干燥法确定的颜料分散体的固体百分数为 12.99%。利用 Horiba LA-900 激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)测定分散颜料的粒度，其如上述。分散的颜料其体均粒径为 1.19 μm 且数均粒径为 0.28 μm 。

实施例 8

这是一个用实施例 3 制备的分散剂制造黑色颜料分散体的实施例。在 8 盎司的玻璃广口瓶中将 94 克接枝聚合物分散剂 @ 25.43%(w/w)固体的 Norpar™12 溶液，与 170 克的 Norpar™12 以及 36 克颜料黑 EK-8200(Aztech Company, Tucson, AZ)混合。然后将这一混合物在 0.5 升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨，该珠磨机中充填了 390 克直径 1.3 毫米的 Potters 玻璃珠(Potters Industries, Inc., Parsippany, NJ)。在 2000 RPM 的条件下操作该珠磨机 1.5 小时，同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

用上述卤素(灯)干燥法确定的颜料分散体的固体百分数为 19.27%。利用 Horiba LA-900 激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)测定分散颜料的粒度，其如上述。分散的颜料其体均粒径为 0.74 μm 且数均粒径为 0.27 μm 。

20 实施例 9

这是一个用实施例 1 制备的分散剂制造品红颜料分散体的实施例。在 8 盎司的玻璃广口瓶中将 95 克该接枝聚合物分散剂 @ 25.28%(w/w)固体的 Norpar™12 溶液，与 169 克的 Norpar™12 以及 36 克颜料红(Pigment Red) 81:4 (“PR81:4” Magruder Color Company, Tucson, AZ) 混合。然后将这一混合物在 25 0.5 升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4, Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨，该珠磨机中充填了 390 克直径 1.3 毫米的 Potters 玻璃珠(Potters Industries, Inc., Parsippany, NJ)。在 2000 RPM 的条件下操作该珠磨机 1.5 小时，同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

用上述卤素(灯)干燥法确定的颜料分散体的固体百分数为 19.85%。利用 Horiba LA-900 激光衍射粒度分析仪(Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.)测定分散颜料的粒度，其如上述。分散的颜料其体均粒径为 1.18 μm 且数均

粒径为 0.56 μm 。

3. 通过分散聚合包封的颜料

实施例编号	着色的有机溶胶组合物 (% w/w)	固体(%)	Dv	Dn
10	LMA-EK8200//EA-EMA	14.21	2.3	0.6
11	LMA-Solsperse-EK8200//EA-EMA	15.85	3.2	1.0
12	LMA-PR81:4//EA-EMA	12.05	2.4	1.0

实施例 10

5 这是一个用实施例 5 中的颜料分散体，通过分散聚合制备包封的黑色液体调色剂的实施例。向装配有冷凝器、连接到数字温度控制器的热电偶、连接到干燥氮气源的氮气引入管以及磁力搅拌器的 5000ml 三颈圆底烧瓶中，加入 2148 克 Norpar™12、48.5 克的 EA，324.8 克的 EMA、972.2 克实
10 施例 5 中的颜料分散体 @ 12.19% 固体、和 6.30 克 V-601 的混合物。搅拌这一混合物的同时，以大约 2 升/分钟的流速向此反应烧瓶中吹洗干燥氮气 30 分钟。然后，将中空的玻璃塞子插入冷凝器的开口端，氮气流速降低到大约 0.5 升/分钟。将混合物加热到 70°C，持续 16 小时。测定转化率(conversion)。

将大约 350 克正庚烷加入冷却的颜料分散体中，得到的混合物用配备了干冰/丙酮冷凝器的旋转蒸发器于 90°C 和大约 15 mm Hg 的真空条件下作
15 业，以气提除去残留单体。

此包封的着色有机溶胶液体调色剂命名为 LMA-EK8200//EA-EMA，并且用上述卤素(灯)干燥法测得的气提后调色剂分散体的固体百分比为 14.21%。

向 750 克上述包封的颜料分散体中加入 1.37 克的 5.91% 的 Zirconium
20 HEX-CEM 溶液(OMG Chemical Company, Cleveland, Ohio)，并且在测试前将获得的液体调色剂放置在摇动器上 24 小时。

在用如上述的试验方法测定时，14% (w/w) 固体的液体调色剂浓缩物 (concentrate) 表现出下列性能：

体均粒度：2.3 微米

25 Q/M: 230 $\mu\text{C/g}$

体积(bulk)电导率：436 皮姆欧(picoMhos)/厘米

游离相的电导性百分比(Percent Free Phase Conductivity): 25%

动力学迁移性(Dynamic Mobility): $4.08\text{E-}11(\text{m}^2/\text{Vsec})$

在前述的印刷装置上试验本调色剂。在高于 450 伏的电镀电压(plating voltage)下反射光密度(reflection optical density)(OD)为 1.2。

实施例 11

- 5 这是一个用实施例 7 中的颜料分散体, 通过分散聚合制备包封的黑色液体调色剂的实施例。使用实施例 10 的方法和装置, 混合 2129 克的 Norpar™12、48.5 克的 EA, 324.8 克的 EMA、972.2 克源自实施例 7 的接枝稳定剂混合物 @ 12.99% 固体、和 6.30 克 AIBN。将混合物加热到 70°C, 持续 16 小时。测定转化率。然后把混合物冷却到室温。在用实施例 10 的方法
10 气提该包封的颜料分散体, 除去残余单体之后, 将气提过的混合物冷却到室温。

此包封的着色的有机溶胶液体调色剂命名为 LMA-solsperse-EK8200 //EA-EMA, 并且用上述卤素(灯)干燥法测得的气提后调色剂分散体的固体百分比为 15.85%。

- 15 向 750 克上述包封的颜料分散体中加入 2.01 克的 5.91% 的 Zirconium HEX-CEM 溶液(OMG Chemical Company, Cleveland, Ohio), 并且在测试前将获得的液体调色剂放置在摇动器上 24 小时。

在用如上述的试验方法测定时, 15% (w/w) 固体的液体调色剂浓缩物表现出下列性能:

- 20 体均粒度: 3.2 微米
Q/M: 192 $\mu\text{C/g}$
体积(bulk)电导率: 344 皮姆欧/厘米
游离相的电导性百分比: 37%
动力学迁移性: $5.28\text{E-}11(\text{m}^2/\text{Vsec})$

- 25 在前述的印刷装置上试验本调色剂。在高于 450 伏的电镀电压下反射光密度(OD)为 0.94。

实施例 12

- 这是一个用实施例 9 中的颜料分散体, 通过分散聚合制备包封的品红液体调色剂的实施例。使用实施例 10 的方法和装置, 混合 2196 克的
30 Norpar™12, 63.0 克的 EA, 421.7 克的 EMA, 814.2 克源自实施例 9 的颜料分散体 @ 19.85% 固体, 和 5.25 克 V-601。将混合物加热到 70°C, 持续 16

小时。测定转化率。然后把混合物冷却到室温。在用实施例 10 的方法气提该包封的颜料分散体，除去残余单体之后，将气提过的混合物冷却到室温。

此包封的着色的有机溶胶液体调色剂命名为 LMA-PR81:4//EA-EMA，并且用上述卤素(灯)干燥法测得的气提后调色剂分散体的固体百分比为 5 12.05%。

向 750 克上述包封的颜料分散体中加入 3.82 克的 5.91%的 Zirconium HEX-CEM 溶液(OMG Chemical Company, Cleveland, Ohio)，并且在测试前将获得的液体调色剂放置在摇动器上 24 小时。

在用如上述的试验方法测定时，12% (w/w)固体的液体调色剂浓缩物表
10 现出下列性能：

体均粒径：2.4 微米

Q/M: 192 $\mu\text{C/g}$

体积(bulk)电导率：66 皮姆欧/厘米

游离相的电导性百分比：8.5%

15 动力学迁移性：1.92 E-11 (m^2/Vsec)

在前述的印刷装置上试验本调色剂。在高于 450 伏的电镀电压下反射光密度(OD)为 1.1。

对比例

本例是对比实施例，不使用包封的着色的有机溶胶而制备液体调色剂。

20 1) 制备有机溶胶

本例举例说明使用实施例 1 的接枝稳定剂，利用无颜料的分散聚合制备有机溶胶。使用实施例 10 的方法和装置，混合 2936 克的 Norpar™12，373 克的 EMA，185 克源自实施例 1 的接枝稳定剂混合物 @ 25.28%聚合物固体，和 6.3 克 V-601。将混合物加热到 70℃，持续 16 小时。测定转化率。
25 然后把混合物冷却到室温。在用实施例 5 的方法气提该有机溶胶除去残余单体之后，将气提过的有机溶胶冷却到室温，获得不透明的白色分散体。这种有机溶胶命名为 LMA/HEMA-TMI//EMA(97/3-4.7//100%w/w)，而且能用于制备油墨配制物。用上述卤素(灯)干燥法测得的气提后该凝胶有机溶胶(gel oragnosol)分散体的固体百分比为 14.83%。随后使用上述的光散射法进
30 行平均粒度测定；这种有机溶胶的体均直径为 24.3 μm 。

2) 制备液体调色剂

本例使用上述的有机溶胶制备黑色液体调色剂。在 8 盎司的玻璃广口瓶中将 208 克在 Norpar™12 @ 17.83%(w/w) 中的有机溶胶固体与 86 克的 Norpar™12、5 克颜料黑 EK-8200(Aztech Company, Tucson, AZ)和 1.04 克 5.91%的 Zirconium HEX-CEM 溶液(OMG Chemical Company, Cleveland, Ohio)混合。然后将这一混合物在一台 0.5 升的垂直珠磨机(Model 6TSG-1/4,Amex Co., Ltd., Tokyo, Japan)中研磨,该珠磨机中充填了 390 克直径 1.3 毫米的 Potters 玻璃珠(Potters Industries, Inc., Parsippany, NJ)。在 2000 RPM 的条件下操作该珠磨机 1.5 小时,同时没有冷却水经研磨室的冷却夹套循环。

在用如上述的试验方法测定时, 12% (w/w)固体的调色剂浓缩物表现出下列性能:

- 体均粒径: 4.2 微米
- Q/M: 163 μC/g
- 体积(bulk)电导率: 364 皮姆欧/厘米
- 游离相的电导性百分比: 1.1%
- 动力学迁移性: 7.63 E-11(m²/Vsec)

在前述的印刷装置上试验本调色剂。在高于 450 伏的电镀电压下反射光密度(OD)为 1.4。

液体调色剂的充电保持时间(charging retention time)(CRT)		
实例	Q/M (μC/g)	CRT (秒)
10	230	113
11	192	39
对比例	163	2.7

当考察本说明书时或者从本申请所公开发明的实施当中,本发明的其它实施方案对本领域的技术人员是显而易见的。本领域的技术人员不背离以下权利要求书表明的本发明的真实范围和精髓,可以对本申请所述原理和实施方案进行各种省略、修改和变化。