



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101149574 B

(45) 授权公告日 2012.08.08

(21) 申请号 200710149093.4

(22) 申请日 2007.09.07

(30) 优先权数据

11/530079 2006.09.08 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 Z·赖 R·冯 Y·童 C·-M·程

A·A·格里洛 P·F·史密斯

P·J·格罗伊尔 B·S·翁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 林森

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

审查员 王聪

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

使用聚结助剂的乳液 / 聚集方法

(57) 摘要

公开了一种制备调色剂的方法,包括混合聚合物树脂乳液、色料分散体和蜡形成混合物;任选向混合物中加入促凝剂;在低于聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热混合物,以聚集聚合物树脂、色料和蜡,形成聚集的颗粒;向聚集的颗粒中加入聚结剂;在高于聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热聚集的颗粒和聚结剂,以聚结聚集的颗粒形成调色剂颗粒,任选冷却混合物,并分离调色剂颗粒。

1. 一种制备调色剂的方法,包括:
混合聚合物树脂乳液、色料分散体和蜡以形成混合物;
任选向所述混合物中加入促凝剂;
在低于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热该混合物,以聚集所述聚合物树脂、色料和蜡,形成聚集的颗粒;
向所述聚集的颗粒中加入聚结剂;
在高于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热该聚集的颗粒和聚结剂,以聚结所述聚集的颗粒形成调色剂颗粒,
任选冷却该混合物;和
分离该调色剂颗粒。
2. 权利要求 1 的方法,进一步包括:
在低于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热混合物之前,向所述混合物中加入有机或无机酸;和
在高于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度加热混合物之前,向所述聚集的颗粒中加入碱。
3. 权利要求 2 的方法,其中在向所述聚集的颗粒中加入聚结剂之前,添加所述碱。
4. 权利要求 1 的方法,其中聚结剂选自苯甲酸烷基酯、酯-醇、乙二醇-醚型溶剂、长链脂族醇、芳醇及其混合物。
5. 权利要求 4 的方法,其中聚结剂包括苯甲酸烷基酯,选自苯甲酸癸酯或苯甲酸异癸酯、苯甲酸壬酯或苯甲酸异壬酯、苯甲酸辛酯或苯甲酸异辛酯、苯甲酸 2-乙基己酯、苯甲酸十三烷酯或苯甲酸异十三烷酯、苯甲酸 3,7-二甲基辛酯、苯甲酸 3,5,5-三甲基己酯及其混合物。
6. 权利要求 4 的方法,其中聚结剂包括酯-醇,也即链烷酸的羟烷基酯,其中烷基可以为直链或支化的,取代或未取代的,独立地具有 2 到 30 个碳原子。
7. 权利要求 1 的方法,其中聚合物树脂选自苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、聚酯、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯);聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)和苯乙烯/丙烯酸丁酯/羧酸三元共聚物及其混合物。

使用聚结助剂的乳液 / 聚集方法

技术领域

[0001] 本公开内容一般性涉及调色剂方法,并且更具体地涉及乳液聚集和聚结方法,以及由这种方法形成的调色剂组合物。

背景技术

[0002] 在实施方案中举例说明的是调色剂方法,并且更具体的是乳液聚集和聚结方法。更具体地,在实施方案中公开了通过化学方法,例如乳液聚集制备调色剂组合物的方法,其中胶乳颗粒(例如聚苯乙烯-丙烯酸酯胶乳或含有例如聚酯或磺化聚酯的结晶或无定形聚合物颗粒的胶乳)与蜡和色料聚集。任选地,胶乳颗粒在促凝剂存在下聚集。之后,在聚结步骤之前添加聚结剂(任选地添加含有其它聚合物颗粒的胶乳)。其后,稳定该聚集物。这一步骤之后,通过将混合物加热到超过树脂 T_g,使聚集物聚结或熔凝,以便提供调色剂尺寸颗粒。

[0003] 许多优点与由在此举例说明的方法得到的调色剂有关。例如,在实施方案中,该方法提供具有改善的成球性,也即愈加圆形的调色剂颗粒。另外,在实施方案中,该方法允许在较短时间内,以及在较低加工(聚结)温度下形成调色剂组合物。

[0004] 在实施方案中,本公开内容的方法允许更快地和在较低温度下制备调色剂组合物,达到节约时间和成本。另外,在实施方案中,调色剂颗粒愈加滚圆,并且因此提供更加均匀的所需性能。

[0005] 在 US 6,677,097 中,举例说明了一种用于显影静电图像的调色剂,其包括至少一种树脂、色料和结晶物质。该调色剂颗粒具有微区(domain)-基体结构,并且当该微区接近于椭圆时,其具有 1.5 到 2.5 的长轴对短轴的平均比率。

发明内容

[0006] 描述了一种调色剂组合物和制备调色剂的方法,包括例如制备调色剂的乳液聚集方法。调色剂组合物包括例如诸如聚酯树脂的树脂颗粒、色料、蜡和任选的促凝剂,例如单价金属、二价金属或多价离子促凝剂,其中该调色剂由乳液聚集方法制备。树脂可以为结晶或无定形聚合物树脂或其混合物。

[0007] 具体地,在此公开如下实施方案。

[0008] 方案 1. 一种制备调色剂的方法,包括:

[0009] 混合聚合物树脂乳液、色料分散体和蜡形成混合物;

[0010] 任选向所述混合物中加入促凝剂;

[0011] 在低于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度下加热该混合物,以聚集所述聚合物树脂、色料和蜡,形成聚集的颗粒;

[0012] 向所述聚集的颗粒中加入聚结剂;

[0013] 在高于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度下加热该聚集的颗粒和聚结剂,聚结所述聚集的颗粒形成调色剂颗粒,

- [0014] 任选冷却该混合物 ;和
- [0015] 分离该调色剂颗粒。
- [0016] 方案 2. 方案 1 的方法,进一步包括 :
- [0017] 在低于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度下加热混合物之前,向所述混合物中加入有机或无机酸 ;和
- [0018] 在高于所述聚合物树脂的玻璃化转变温度的温度下加热混合物之前,向所述聚集的颗粒中加入碱。
- [0019] 方案 3. 方案 2 的方法,其中在向所述聚集的颗粒中加入聚结剂之前,添加所述碱。
- [0020] 方案 4. 方案 1 的方法,其中聚结剂选自苯甲酸烷基酯、酯-醇、乙二醇-醚型溶剂、长链脂族醇、芳醇及其混合物。
- [0021] 方案 5. 方案 4 的方法,其中聚结剂包括苯甲酸烷基酯,选自苯甲酸癸酯或苯甲酸异癸酯、苯甲酸壬酯或苯甲酸异壬酯、苯甲酸辛酯或苯甲酸异辛酯、苯甲酸 2-乙基己酯、苯甲酸十三烷酯或苯甲酸异十三烷酯、苯甲酸 3,7-二甲基辛酯、苯甲酸 3,5,5-三甲基己酯及其混合物。
- [0022] 方案 6. 方案 4 的方法,其中聚结剂包括酯-醇,也即链烷酸的羟烷基酯,其中烷基可以为直链或支化的,取代或未取代的,独立地具有约 2 到约 30 个碳原子。
- [0023] 方案 7. 方案 4 的方法,其中聚结剂包括乙二醇-醚溶剂,选自二甘醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇一丁基醚乙酸酯及其混合物。
- [0024] 方案 8. 方案 4 的方法,其中聚结剂包括长链脂族醇,其中烷基为约 5 到约 20 个碳原子。
- [0025] 方案 9. 方案 1 的方法,其中聚结剂在后续加工过程中蒸发,使得调色剂颗粒基本上不含聚结剂。
- [0026] 方案 10. 方案 1 的方法,其中聚结剂在水中具有低于约 0.5wt% 的溶解度。
- [0027] 方案 11. 方案 1 的方法,其中调色剂颗粒具有下限数目比率几何标准偏差为约 1.15 到约 1.30 的粒度分布,以及使得按体积的上限几何标准偏差为约 1.15 到约 1.30 的尺寸。
- [0028] 方案 12. 方案 1 的方法,其中聚结剂以约 0.01 到约 10wt% 的量添加,基于混合物中的固含量。
- [0029] 方案 13. 方案 1 的方法,其中聚结剂以约 0.1 到约 0.5wt% 的量添加,基于混合物中的固含量。
- [0030] 方案 14. 方案 1 的方法,其中加热聚集的颗粒和聚结剂约 15 分钟到约 2 小时。
- [0031] 方案 15. 方案 1 的方法,其中加热聚集的颗粒和聚结剂约 30 分钟到约 90 分钟。
- [0032] 方案 16. 方案 1 的方法,其中在约 45°C 到约 60°C 加热混合物,以及在约 80°C 到约 95°C 加热聚集的颗粒和聚结剂。
- [0033] 方案 17. 方案 1 的方法,其中聚合物树脂为聚酯树脂。
- [0034] 方案 18. 方案 1 的方法,其中聚合物树脂选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸戊二醇酯、聚对苯二甲酸己二醇酯、聚对苯二甲酸庚二醇酯、聚对苯二甲酸辛二醇酯、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二酸丙二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸戊

二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚己二酸庚二醇酯、聚己二酸辛二醇酯、聚戊二酸乙二醇酯、聚戊二酸丙二醇酯、聚戊二酸丁二醇酯、聚戊二酸戊二醇酯、聚戊二酸己二醇酯、聚戊二酸庚二醇酯、聚戊二酸辛二醇酯、聚庚二酸乙二醇酯、聚庚二酸丙二醇酯、聚庚二酸丁二醇酯、聚庚二酸戊二醇酯、聚庚二酸己二醇酯、聚庚二酸庚二醇酯、聚(丙氧基化双酚富马酸酯)、聚(丙氧基化双酚琥珀酸酯)、聚(丙氧基化双酚己二酸酯)、聚(丙氧基化双酚戊二酸酯)、前述树脂的磺化形式及其混合物。

[0035] 方案 19. 方案 1 的方法, 其中聚合物树脂选自共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸辛二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸己二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸辛二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(琥珀酸乙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(琥珀酸丁二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(琥珀酸己二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(琥珀酸辛二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸乙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸丙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸丁二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸戊二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸己二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(癸二酸辛二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)碱金属盐、共聚(5-磺基间苯二酰)-共聚(己二酸己二醇酯)碱金属盐和聚(己二酸辛二醇酯)。

[0036] 方案 20. 方案 1 的方法, 其中聚合物树脂选自苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、聚酯、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯); 聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)和苯乙烯/丙烯酸丁酯/羧酸三元共聚物及其混合物。

[0037] 方案 21. 方案 1 的方法, 其中除任何任选的外部添加剂外, 并按干重计, 促凝剂以

调色剂颗粒的 0 到约 5wt% 的量存在于调色剂颗粒中,并且选自聚卤化铝、聚硅酸铝、聚氢氧化铝和聚磷酸铝。

[0038] 方案 22. 方案 1 的方法,其中蜡为烯烃蜡 (alkylene wax),以基于组合物总重量约 5wt% 到约 15wt% 的量存在。

[0039] 方案 23. 方案 20 的方法,其中蜡为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡或其混合物。

[0040] 方案 24. 方案 1 的方法,其中色料包括颜料、染料或其混合物,量为基于组合物总重量的约 1wt% 到约 25wt%。

[0041] 方案 25. 由方案 1 的方法制备的调色剂。

[0042] 方案 26. 一种显影剂,包括:

[0043] 方案 25 的调色剂,和

[0044] 载体。

[0045] 方案 27. 一种显影图像的方法,包括:

[0046] 向图像施加方案 25 的调色剂;和

[0047] 使调色剂熔凝到基材上。

具体实施方式

[0048] 本公开内容的调色剂由调色剂颗粒组成,该调色剂颗粒包括至少一种例如聚酯聚合物树脂的胶乳乳液聚合物树脂、蜡、色料和任选的促凝剂。形成的调色剂颗粒进一步包括在聚结步骤过程中引入到调色剂颗粒中的聚结剂。调色剂颗粒还可以包括其它常规的任选添加剂,例如胶态二氧化硅(作为流动剂)等。

[0049] 选择用于本公开内容调色剂的树脂、一种或多种聚合物用的特殊胶乳包括聚酯和/或其衍生物,包括聚酯树脂和支化聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、支化聚酰亚胺树脂、聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂、交联的聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂、交联的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂、聚(苯乙烯-丁二烯)树脂、交联的聚(苯乙烯-丁二烯)树脂、碱金属磺化聚酯树脂、支化碱金属磺化聚酯树脂、碱金属磺化聚酰亚胺树脂、支化碱金属磺化聚酰亚胺树脂、碱金属磺化聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂、交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-丙烯酸酯)树脂、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂、交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-甲基丙烯酸酯)树脂、碱金属磺化聚(苯乙烯-丁二烯)树脂、交联的碱金属磺化聚(苯乙烯-丁二烯)树脂等。在实施方案中,例如,特别理想的树脂为聚酯,例如磺化聚酯。

[0050] 在实施方案中,磺化聚酯树脂,例如钠代磺化聚酯树脂用于调色剂颗粒。使用时,磺化聚酯树脂可以具有任何所需的磺化度。例如,磺化度可以为约 0.1% 到约 15% 或约 20%,例如约 0.3% 到约 6%。

[0051] 实施方案的胶乳聚合物可以是结晶的、无定形的或其混合物。因此,例如,调色剂颗粒可以由结晶胶乳聚合物、无定形胶乳聚合物或其中一种或多种胶乳聚合物是结晶的以及一种或多种胶乳聚合物是无定形的两种或多种胶乳聚合物的混合物组成。

[0052] 可得自许多来源的结晶树脂可以通过使有机二元醇和有机二元酸在缩聚催化剂存在下由缩聚方法制备。通常使用有机二元醇和有机二元酸的化学计量等摩尔比例,但是在其中有机二元醇的沸点为约 180°C 到约 230°C 的一些情况下,可以使用过量的二元醇并

在缩聚过程中将其除去。使用的催化剂的量可变,并且可以选择为例如树脂的约 0.01 摩尔%到约 1 摩尔%。另外,代替有机二元酸,也可以选择有机二元酯,并且其中产生醇类副产物。

[0053] 以固体计,胶乳聚合物可以以调色剂颗粒(即不包括外部添加剂的调色剂颗粒)的约 70wt%到约 95% wt%,例如调色剂的约 75wt%到约 85wt%的量存在。但是,在实施方案中,可以使用这些范围之外的量,取决于存在的其它材料的类型和量。

[0054] 聚酯树脂胶乳或乳液可以由任何合适的方法制备。例如,胶乳或乳液可以通过采用树脂并将其加热到其熔融温度以及将树脂分散在含有表面活性剂的水相中制备。分散可以由各种分散设备,例如ultimixer、高速均化器等进行,以提供亚微米树脂颗粒。制备聚酯树脂胶乳或乳液的其它方法包括在溶剂中溶解树脂以及将其加入到加热的水中以闪蒸溶剂。随着溶剂蒸发,也可以使用外部分散来促进乳液形成。用其它方式或方法制备的聚酯树脂乳液也可以用于制备调色剂组合物。

[0055] 聚酯树脂,例如结晶聚酯树脂,可以具有例如约 30°C到约 120°C,或约 35°C到约 90°C,例如约 40°C到约 80°C的不同熔点。聚酯树脂可以具有例如由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的约 1,000 到约 50,000,或约 2,000 到约 25,000 的数均分子量(M_n)。结晶聚酯树脂的重均分子量(M_w)可以为例如约 2,000 到约 100,000,以及约 3,000 到约 80,000,由使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。结晶聚酯树脂的分子量分布(M_w/M_n)可以为例如约 2 到约 6,以及更具体地为约 2 到约 4。

[0056] 在实施方案中,聚酯树脂颗粒具有约 0.01 到约 10 微米,例如约 0.1 到约 0.3 微米的平均粒径。

[0057] 在实施方案中,聚酯树脂胶乳以调色剂胶乳的约 5wt%到约 50wt%,例如约 10wt%到约 30wt%或约 15% wt%的量存在。但是,可以使用这些范围之外的量。

[0058] 除了胶乳聚合物基料之外,本公开内容的调色剂还含有通常以蜡分散体的形式提供的蜡,所述蜡分散体可以为单一类型的蜡或两种或多种优选不同蜡的混合物。单一蜡可以加入到调色剂配方中,例如改善特殊的调色剂性能,例如调色剂颗粒形状、调色剂颗粒表面上的蜡的存在和量、加料和/或熔凝性能、光泽、剥落、胶印性能等。另外,可以添加蜡的组合,向调色剂组合物提供许多性能。

[0059] 当使用蜡分散体时,该蜡分散体可以包括通常用于乳液聚集调色剂组合物的任何不同的蜡。蜡的合适实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/酰胺、聚乙烯四氟乙烯和聚乙烯四氟乙烯/酰胺。其它实例包括例如聚烯烃蜡,例如聚乙烯蜡,包括线型聚乙烯蜡和支化聚乙烯蜡,和聚丙烯蜡,包括线性聚丙烯蜡和支化聚丙烯蜡;石蜡;费-托蜡(Fischer-Tropsch waxes);胺蜡;硅酮蜡;巯基蜡;聚酯蜡;氨基甲酸酯蜡;改性聚烯烃蜡(例如羧酸封端的聚乙烯蜡或羧酸封端的聚丙烯蜡);酰胺蜡,例如脂肪族极化酰胺官能化蜡;由羟基化不饱和脂肪酸酯组成的脂肪族蜡;高酸蜡,例如高酸褐煤蜡;微晶蜡,例如衍生自原油馏出物的蜡;以及类似物。“高酸蜡”表示具有高酸含量的蜡材料。蜡可以根据需要是结晶的或非结晶的,但是在实施方案中优选结晶蜡。“结晶聚合物蜡”表示在聚合物基体内含有规则排列的聚合物链的蜡材料,其可以由结晶熔点转变温度 T_m 表征。结晶熔融温度为聚合物试样的结晶微区的熔融温度。其与玻璃化转变温度 T_g 相反, T_g 表征聚合物链开始向聚合物内的无定形区流动的温度。

[0060] 为将蜡引入到调色剂中,理想的是蜡为一种或多种固体蜡在水中的含水乳液或分散体形式,其中固体蜡粒度通常为约 100 到约 500nm。

[0061] 调色剂可以含有任何数量的蜡,例如调色剂的约 3wt%到约 15wt%,按干重计。例如,调色剂可以含有约 5wt%到约 11wt%的蜡。

[0062] 调色剂还含有至少一种色料。例如,当在此使用时,色料或颜料包括颜料、染料、颜料和染料的混合物、颜料的混合物、染料的混合物等。为简单起见,在此使用的术语“色料”表示包括此类色料、染料、颜料以及混合物,除非指定为特殊的颜料或其它色料组分。在实施方案中,色料包括颜料、染料、其混合物、炭黑、铁磁体、黑色、青色、品红、黄色、红色、绿色、蓝色、棕色、其混合物,量为基于组合物总重量的约 1wt%到约 25wt%。

[0063] 色料,例如炭黑、青色、品红和 / 或黄色色料,以足以赋予调色剂所需颜色的量引入。通常,以固体计,颜料或染料以调色剂颗粒的约 1wt%到约 35wt%,例如约 5wt%到约 25wt%或约 5wt%到约 15wt%的量使用。但是,在实施方案中也可以使用这些范围之外的量。

[0064] 本公开内容的调色剂还可以含有促凝剂,例如单价金属促凝剂、二价金属促凝剂、多价离子促凝剂等。如上所述,各种促凝剂是本领域中已知的。如在此使用的,“多价离子促凝剂”表示一种为盐或氧化物的促凝剂,例如由至少 3 价,以及理想地至少 4 或 5 价的金属物质形成的金属盐或金属氧化物。合适的促凝剂因此包括例如基于铝的例如聚卤化铝,例如聚氟化铝和聚氯化铝 (PAC),聚硅酸铝,例如聚磺基硅酸铝 (PASS),聚氢氧化铝,聚磷酸铝等的促凝剂。其它合适的促凝剂包括但不限于钛酸四烷基酯、二烷基锡氧化物、四烷基锡氧化物氢氧化物、二烷基锡氧化物氢氧化物、铝醇盐、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、二丁基锡氧化物、二丁基锡氧化物氢氧化物、四烷基锡等。当促凝剂为多价离子促凝剂时,该促凝剂可以具有任何所需的多价离子原子数。例如,在实施方案中,合适的多铝化合物具有存在于化合物中的约 2 到约 13 个,例如约 3 到约 8 个铝离子。

[0065] 这种促凝剂可以在颗粒聚集过程中引入到调色剂颗粒中。因此,不包括外部添加剂并按干重计,促凝剂可以以调色剂颗粒的 0 到约 5wt%,例如约大于 0 到约 3wt%的量存在于调色剂颗粒中。

[0066] 调色剂还可以以有效的合适量,例如调色剂的约 0.1wt%到约 5wt%,包括额外的已知正电荷或负电荷添加剂,例如季铵化合物,包括烷基吡啶鎓卤化物,硫酸氢盐,有机硫酸盐和磺酸盐组合物,例如十六烷基吡啶鎓四氟硼酸盐,甲基硫酸二硬脂基二甲基铵,铝盐或络合物等。

[0067] 此外,在由乳液聚集方法制备调色剂中,可以在该方法中使用一种或多种表面活性剂。合适的表面活性剂包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。在实施方案中,优选使用阴离子和非离子表面活性剂,以帮助稳定化促凝剂存在下的聚集过程,否则可能导致聚集不稳定性。

[0068] 用于提高 pH 以及由此离子化聚集颗粒,从而提供稳定性和防止聚集物尺寸增长的碱的实例尤其可以选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化铯等。

[0069] 可以使用的酸的实例包括例如硝酸、硫酸、盐酸、乙酸、柠檬酸、三氟乙酸、丁二酸、水杨酸等,在实施方案中,所述酸以稀释形式使用,为水的约 0.5 到约 10wt%或约 0.7 到约 5wt%。

[0070] 任何合适的乳液聚集方法可以没有限制地用于形成乳液聚集调色剂颗粒。这些方法通常包括以下基本加工步骤：至少聚集含有聚合物基料、一种或多种色料、一种或多种蜡、一种或多种表面活性剂、任选的促凝剂和一种或多种额外任选的添加剂的乳液以形成聚集物，随后聚结或熔凝该聚集物，然后回收，任选洗涤和任选干燥得到的乳液聚集调色剂颗粒。但是，在实施方案中，该方法通过在聚结或熔凝步骤之前添加聚结剂（或聚结助剂）加以改进。添加聚结剂提供成球形改善的调色剂颗粒，并且允许聚结或熔凝步骤在较短时间内，在较低加工温度下，或两者皆在下进行。

[0071] 合适的聚结剂的实例包括但不限于苯甲酸烷基酯、酯-醇、乙二醇-醚型溶剂、长链脂族醇、芳醇、其混合物等。苯甲酸烷基酯的实例包括苯甲酸烷基酯，其中烷基可以是直链或支化的，取代或未取代的，具有约 2 到约 30 个碳原子，例如苯甲酸癸酯或苯甲酸异癸酯、苯甲酸壬酯或苯甲酸异壬酯、苯甲酸辛酯或苯甲酸异辛酯、苯甲酸 2-乙基己酯、苯甲酸十三烷酯或苯甲酸异十三烷酯、苯甲酸 3,7-二甲基辛酯、苯甲酸 3,5,5-三甲基己酯及其混合物等。这种苯甲酸烷基酯的特殊商业实例包括 VELTA[®] 262（苯甲酸异癸酯）和 VELTA[®] 368（苯甲酸 2-乙基己酯），购自 Vlesicol Chemical Corporation。酯-醇的实例包括链烷酸的羟烷基酯，其中烷基可以为直链或支化的，取代或未取代的，独立地具有约 2 到约 30 个碳原子，例如 2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇单异丁酸酯。这种酯-醇的特殊商业实例包括 TEXANOL[®]（2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇单异丁酸酯），购自 Eastman Chemical Company。乙二醇-醚型溶剂的实例包括二甘醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇一丁基醚乙酸酯（BCA）等。长链脂族醇的实例包括其中烷基为约 5 到约 20 个碳原子的那些，例如乙基己醇、辛醇、十二烷醇等。芳醇的实例包括苯甲醇等。

[0072] 在实施方案中，聚结剂（或聚结助剂）要求满足以下标准：

[0073] (1) 在温度跳升过程中或聚结初期充分软化聚合物，使得单个颗粒能容易地结合形成连续膜；

[0074] (2) 聚结剂然后应在后期蒸发，使得其不升高最终调色剂产品中的总挥发性有机物含量，并使对机械性能的任何影响减到最小；和

[0075] (3) 理想的是聚结剂在水中具有极低溶解度，例如低于约 1.0wt% 或低于约 0.5wt%，低于约 0.1wt%，或低于约 0.05wt%，使得其中大多数可以浓缩在颗粒内侧或表面上。

[0076] 因此，在实施方案中，聚结剂（或聚结助剂）在乳液聚集过程的后期过程中，例如通常高于聚合物树脂玻璃化转变温度的第二加热步骤过程中蒸发。最终的调色剂颗粒因此不含，或实质上或基本上不含任何残留聚结剂。对于任何残留聚结剂可以存在于最终调色剂颗粒中的程度，残留聚结剂的量使得其不影响调色剂的任何性能或特性。

[0077] 聚结剂可以在聚结或熔凝步骤之前，以任何所需的或合适的量添加。例如，聚结剂可以以约 0.01wt% 到约 10wt% 的量添加，基于反应介质中的固含量。例如，聚结剂可以以约 0.05wt% 或约 0.1wt% 到约 0.5wt% 或约 3.0wt% 的量添加，基于反应介质中的固含量。当然，可以根据需要使用这些范围之外的量。在实施方案中，聚结剂可以在聚集和聚结之间的任何时间添加，尽管在实施方案中理想的是在通过添加例如碱调节 pH 使聚集“冻结”或完成之后添加聚结剂。聚集“冻结”之后添加聚结剂是理想的，因为这样比较早添加聚结剂

更加有效。

[0078] 这种聚结剂已经广泛用于油漆 / 涂料工业应用。通过软化胶乳颗粒和降低胶乳的最小成膜温度 (MFFT), 使胶乳颗粒聚结的容易性升高, 它们在水基涂料的成膜中扮演最重要的作用。典型的胶乳成膜包括三个不同的阶段: (1) 消耗蒸发使胶乳颗粒紧密接触, (2) 颗粒经历变形, 形成机械上仍然薄弱的无空隙实体结构, 和 (3) 在相邻颗粒之中发生熔凝 (聚结), 得到机械上坚固的膜。

[0079] 根据实施方案, 聚结剂以相似方式起作用。在实施方案中, 乳液聚集过程的聚结步骤与胶乳颗粒的成膜过程相似, 但是没有水蒸发阶段。聚集之后聚合物颗粒紧密接触, 并在高于胶乳聚合物 T_g 的高温下经历变形和聚结 (熔凝) 过程。现已发现将聚结剂引入到在过去并不包括它们的方法中提供改善的方法。

[0080] 本公开内容的好处包括聚结或熔凝步骤可以在较短时间内, 在较低加工温度下, 或两者皆有下进行。例如, 虽然典型的乳液聚集过程可以在约 96°C 进行聚结步骤约 2 到约 5 小时, 但引入聚结剂使得聚结步骤可以在约 94°C 进行仅约一小时。例如, 在实施方案中, 聚结步骤可以进行仅 15 分钟到约 2 小时, 例如约 30 分钟到约 90 分钟。因此, 例如, 使用聚结剂允许聚结步骤在一半或更短的时间内, 并在比不包括聚结剂的类似聚结过程低至少 2°C 的温度下进行, 同时仍然提供相同的最终产品。

[0081] 此外, 可以在现有乳液聚集过程中引入聚结剂添加, 而没有任何显著的工艺变化, 因为添加在聚集步骤和聚结步骤之间的保持阶段期间进行。

[0082] 另外, 与在先方法相比, 得到的调色剂组合物可以具有改善的几何粒度分布或圆形成度。在实施方案中, 调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布, 其中下限数目比率几何标准偏差 (GSD) 为约 1.15 到约 1.30, 或低于约 1.25。本公开内容的调色剂颗粒还可以具有一种尺寸, 使得按体积的上限几何标准偏差 (GSD) 为约 1.15 到约 1.30, 例如约 1.18 到约 1.22, 或低于约 1.25。本公开内容的调色剂颗粒的这些 GSD 值表明调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布。

[0083] 在本文的实施方案中, 调色剂方法包括通过在蜡和色料分散体存在下混合聚合物胶乳, 向其中添加任选的促凝剂, 同时例如用均质器 (polytron) 以高速共混形成调色剂颗粒。通过加热到低于聚合物树脂 T_g 的温度, 将 pH 例如为约 2.0 到约 3.0 的所得混合物聚集, 提供调色剂尺寸的聚集物。任选地, 可以向形成的聚集物中添加另外的胶乳, 在形成的聚集物之上提供壳。然后例如通过添加氢氧化钠溶液改变混合物的 pH, 直到 pH 达到约 7.0。聚集和添加碱之后, 向反应混合物中添加所需量的聚结剂。然后将混合物的温度升高到高于树脂 T_g , 例如升高到约 95°C 。约 30 分钟之后, 在进一步加热时, 将混合物的 pH 降低到足以聚结或熔凝聚集物的值, 例如约 4.5, 以提供复合材料颗粒。可以例如用 Sysmex FPIA 2100 分析仪测量熔凝颗粒的形状系数或圆形成度, 直到达到所需形状。

[0084] 允许混合物冷却到室温 (约 20°C 到约 25°C) 并任选洗涤去除表面活性剂。然后任选干燥该调色剂。

[0085] 当在调色剂颗粒上没有外部添加剂时, 本公开内容的调色剂颗粒可以具有以下物理性能。

[0086] 调色剂颗粒可以具有如由公知 BET 法测定的约 1.3 到约 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。例如, 对于青色、黄色和黑色调色剂颗粒, BET 表面积可以低于 $2\text{m}^2/\text{g}$, 例如约 1.4 到约 $1.8\text{m}^2/\text{g}$, 而

对于品红调色剂, BET 表面积可以为约 1.4 到约 6.3m²/g。

[0087] 同样理想的是控制调色剂粒度并且限制调色剂中细小的和粗糙的调色剂颗粒的量。在一个实施方案中, 调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布, 其中下限数目比率几何标准偏差 (GSD) 为大约 1.15 到大约 1.30, 或大约低于 1.25。本公开内容的调色剂颗粒还可以具有一种尺寸, 使得按体积的上限几何标准偏差 (GSD) 为约 1.15 到约 1.30, 例如约 1.18 到约 1.22, 或低于约 1.25。本公开内容的调色剂颗粒的这些 GSD 值表明调色剂颗粒具有非常窄的粒度分布。

[0088] 形状系数同样是一种与调色剂能够达到最佳机械状态有关的控制工艺参数。调色剂颗粒可以具有约 105 到约 170, 例如约 110 到约 160, SF1*a 的形状系数。通过测试 SEM 和图像分析 (IA), 扫描电子显微术 (SEM) 被用来确定调色剂的形状系数分析。平均颗粒形状通过使用以下形状系数 (SF1*a) 公式量化: $SF1*a = 100 \pi d^2 / (4A)$, 其中 A 为颗粒的面积, d 为其长轴。正圆形或球形颗粒具有正好 100 的形状系数。形状系数 SF1*a 随着形状变得更加不规则或在形状上拉长具有更高的表面积而升高。除了测量形状系数 SF 之外, 测量颗粒圆形度的另一个量度正被经常使用。这是一种量化颗粒形状的更快方法。使用的设备为由 Sysmex 制造的 FPIA-2100。对于正圆形球体, 圆形度将为 1.000。调色剂颗粒可以具有约 0.920 到 0.990, 以及例如约 0.940 到约 0.980 的圆形度。

[0089] 除了上述之外, 本公开内容的调色剂颗粒还具有以下流变性和流动性。首先, 调色剂颗粒可以具有以下分子量值, 每个由本领域已知的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。调色剂颗粒的基料可以具有约 15,000 道尔顿到约 90,000 道尔顿的重均分子量 M_w 。

[0090] 总体上, 在实施方案中, 调色剂颗粒具有约 17,000 到约 60,000 道尔顿的重均分子量 (M_w), 约 9,000 到约 18,000 道尔顿的数均分子量 (M_n), 和约 2.1 到约 10 的 MWD。MWD 为调色剂颗粒的 M_w 对 M_n 的比值, 是测量聚合物的多分散性或宽度的尺度。对于青色和黄色调色剂, 在实施方案中, 调色剂颗粒可以显示约 22,000 到约 45,000 道尔顿的重均分子量 (M_w), 约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量 (M_n), 和约 2.2 到约 10 的 MWD。对于黑色和品红, 在实施方案中, 调色剂颗粒可以显示约 22,000 到约 45,000 道尔顿的重均分子量 (M_w), 约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量 (M_n), 和约 2.2 到约 10 的 MWD。

[0091] 此外, 如果需要, 调色剂可以在胶乳基料的分子量和以下乳液聚集方法得到的调色剂颗粒的分子量之间具有规定的关系。如本领域已知的, 基料在加工过程中经历交联, 并且交联的程度可以在加工过程中加以控制。根据基料的分子峰值, 可以最好地看到该关系。分子峰是表示重均分子量的最高峰的值。在本公开内容中, 基料可以具有约 22,000 到约 30,000 道尔顿, 例如约 22,500 到约 29,000 道尔顿的分子峰 (M_p)。由这种基料制备的调色剂颗粒还显示例如约 23,000 到约 32,000, 例如约 23,500 到约 31,500 的高分子峰, 表明分子峰由基料性能而非例如色料的另一种组分驱动。

[0092] 在形成后调色剂颗粒可以与外部添加剂共混。任何合适的表面添加剂可以用于实施方案中。作为外部表面添加剂, 最合适的是 SiO₂, 金属氧化物, 例如 TiO₂ 和氧化铝, 以及润滑剂, 例如脂肪酸的金属盐 (例如硬脂酸锌 (ZnSt)、硬脂酸钙) 或长链醇, 例如 UNILIN700 的一种或多种。通常, 对于调色剂流动、摩擦增强、混合控制、改善显影和转印稳定性以及升高调色剂烫印温度, 向调色剂表面施加二氧化硅。施加 TiO₂ 用于改善相对湿度 (RH) 稳定性、摩擦控制和改善显影及转印稳定性。硬脂酸锌还任选用作本公开内容的调色剂的外部

添加剂,硬脂酸锌提供润滑性能。硬脂酸锌提供显影剂导电性和摩擦增强,两者都是由于其润滑性质。另外,通过增加调色剂和载体颗粒之间的接触数目,硬脂酸锌能够提高调色剂电荷和电荷稳定性。硬脂酸钙和硬脂酸镁提供相似作用。在实施方案中,可以使用得自Ferro Corporation的称为ZincStearate L的市售硬脂酸锌。外部表面添加剂可以与或不与涂料一起使用。

[0093] 在实施方案中,调色剂含有例如约0.1到约5wt%二氧化钛,约0.1到约8wt%二氧化硅和约0.1到约4wt%硬脂酸锌。

[0094] 本公开内容的调色剂颗粒可以任选通过使调色剂颗粒与载体颗粒混合而配制到显影剂组合物中。

[0095] 载体颗粒可以与调色剂颗粒以各种合适的组合混合。调色剂浓度通常为约2wt%到约10wt%调色剂,以及约90wt%到约98wt%载体。但是,不同的调色剂和载体百分比可以用来得到具有所需特性的显影剂组合物。

[0096] 本公开内容的调色剂可以用于静电摄影(包括电子照相)成像方法。

[0097] 设想本公开内容的调色剂可以以任何合适的步骤用于形成具有调色剂的图像,包括在不同于静电印刷应用的应用中。

[0098] 实施例1:

[0099] 在2L玻璃反应器中,通过均化器将258克核胶乳、80.3克品红颜料分散体PR122、20.1克品红颜料分散体PR185(得自SunChemical)、60克P725蜡分散体、20克Snowtex-0L、30克Snowtex-0S和670克去离子水在20°C混合15分钟。核胶乳由苯乙烯和丙烯酸正丁酯(BA)与官能单体丙烯酸 β -羧基乙酯(β -CEA)在75°C原位种子半连续乳液共聚制备。在具有设定为50rpm的双P-4转子的300加仑夹套不锈钢反应器中加入1.1份Dowfax 2A1(47%水溶液)和部分去离子水,脱气30分钟,同时将温度升高到75°C。单体乳液通过在室温以100rpm搅拌单体混合物(630份苯乙烯、140份丙烯酸正丁酯、23.2份丙烯酸 β -羧基乙酯(β -CEA)和5.4份链转移剂1-十二烷硫醇)和水溶液(15.3份Dowfax2A1和368份去离子水)制备。从单体乳液中取出1wt%的种子单体乳液,加入到反应器中,并在75°C搅拌8分钟。经20分钟添加由11.6份过硫酸铵在57份去离子水中制备的引发剂溶液。继续搅拌额外的20分钟,以使种子颗粒形成。将残留单体乳液的第一半经130分钟加入到反应器中。此时形成180nm的颗粒的胶乳核, M_w 为50kg/mol(GPC)。

[0100] 然后,在残留单体乳液中添加6.5份1-十二烷硫醇,并以100rpm搅拌10分钟。然后经90分钟将新的单体乳液加入到反应器中。在单体进料结束时,在75°C将乳液后加热3小时,然后冷却。在反应期间使氮气流通过乳液,去除反应体系中的氧。该最终的胶乳具有220nm的平均粒度,35kg/mol的 M_w (GPC),和50°C的 T_g ,以及42%的固体。该胶乳非常稳定并且无沉降物。

[0101] 然后在5分钟内逐滴添加Si-PAC预混合料。Si-PAC通过将20克Snowtex-0L、30克Snowtex-0S和0.13克聚(氯化铝)100w混合制备。再均化5分钟之后,在8分钟内逐滴添加在20.0克0.02N硝酸中的2.2克聚(氯化铝)100w。用均化器将得到的粘稠混合物再连续混合20分钟。然后用机械搅拌器以550rpm搅拌混合物,并在约35分钟内将混合物的温度升高到50°C。颗粒达到5.8微米(Layson测定池)之后,在10分钟内逐滴添加140克壳胶乳。粒度达到6.5微米之后,用4wt%氢氧化钠溶液将该溶液的pH值调整到6.5并

保持 10 分钟。然后添加 0.4 克 VELTA[®] 262 聚结剂,并再保持 20 分钟。然后,在 35 分钟内将混合物的温度升高到 94℃,并立即用 0.3N 硝酸将 pH 调整到 4.5。在 94℃ 搅拌 60 分钟之后,将混合物冷却到 53℃,并且随着温度达到 20℃,用 4wt% 氢氧化钠将 pH 调整到 10。用去离子水、酸和去离子水洗涤,并在 45℃ 干燥之后,最终的调色剂产品具有 5.84 微米的体积中值粒度,0.964 的圆形度,1.232 的 GSD_v。

[0102] 对比例 1:

[0103] 使用与以上实施例 1 相同的配方和工艺条件制备品红调色剂颗粒,除了不添加聚结剂,并且使用更高的聚结温度(96℃)和更长的聚结时间(4 小时)。4 小时之后得到 0.963 的相同圆形度,以及 5.81 微米的粒度,1.251 的 GSD_v。实施例 1 和对比例 1 的调色剂颗粒的更多对比在表 1 中列出:

[0104] 表 1:品红母体颗粒性能的对比

[0105]

	实施例 1	对比例 1
聚结剂	Velta [®] 262	无
粒度 (μm)	5.84	5.81
GSD _v	1.232	1.251
圆形度	0.964	0.963
聚结温度 (°C)	94	96
聚结时间 (hr)	1	4
MFI(g/10min)	27.93	28.25
BET(多点)(m ² /g)	1.68	2.42
Tg(°C)	51.3	51.7

[0106] 比较对比例 1 的标准乳液聚集方法(没有聚结剂)和具有少量聚结剂的实施例 1 的方法,即使在较低聚结温度(94℃),所需的聚结时间显著减少(与 4-5 小时相比,对于 0.964 品红颗粒圆形度,仅进行 1 小时聚结)。得到的调色剂颗粒还显示改善的 GSD 和 BET。但是, MFI 和 T_g 几乎与不用聚结剂制备的调色剂颗粒相同,表明在聚结工艺过程中添加的少量聚结剂对调色剂性能的影响极小。

[0107] 实施例 2:

[0108] 在 2L 反应器中,用均化器在 20℃ 将 262 克核聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯、70.8 克颜料分散体 Regal 330、55.6 克 P725 蜡分散体和 580 克去离子水混合 15 分钟。用和以上相同的方法制备壳胶乳,具有相似的粒度、分子量、T_g 和固含量。

[0109] 在 8 分钟内逐滴添加在 20.0 克 0.02N 硝酸中的 2.2 克聚(氯化铝)100w。用均化

器将得到的粘稠混合物再连续混合 20 分钟。然后用机械搅拌器以 450rpm 搅拌混合物,并在约 35 分钟内将混合物的温度升高到 50℃。颗粒达到 4.8 微米 (Layson 测定池) 之后,在 20 分钟内逐滴添加 180 克如上制备的反应性胶乳。粒度达到 6.0 微米之后,用 4wt% 氢氧化钠溶液将该溶液的 pH 值调整到 6.5 并保持 10 分钟。然后添加 0.4 克 VELTA[®] 368,并再保持 20 分钟。然后,在 35 分钟内将混合物的温度升高到 94℃,并立即用 0.3N 硝酸将 pH 调整到 5.0。在 94℃ 搅拌 1 小时之后,将混合物冷却到 58℃,并且随着温度达到 20℃,用 4wt% 氢氧化钠将 pH 调整到 8.8。用大量去离子水洗涤,并在 65℃ 干燥之后,最终的调色剂产品具有 5.98 微米的体积中值粒度,0.976 的圆形成度,1.22 的 GSD_v。

[0110] 对比例 2:

[0111] 使用与实施例 2 相同的配方和工艺条件制备品红调色剂颗粒,除了不添加聚结剂,并且使用更高的聚结温度 (96℃) 和更长的聚结时间 (2.5 小时)。2.5 小时之后得到 0.96 的相同圆形成度,以及 5.95 微米的粒度,1.231 的 GSD_v。实施例 2 和对比例 2 的调色剂颗粒的更多对比在表 2 中列出:

[0112] 表 2:黑色母体颗粒性能的对比

[0113]

	实施例 2	对比例 2
聚结剂	Velta [®] 368	无
粒度 (μm)	5.98	5.95
GSD _v	1.220	1.231
圆形成度	0.976	0.960
聚结温度 (°C)	94	96
聚结时间 (hr)	1	2.5
MFI (g/10min)	29.21	28.95
BET (多点) (m ² /g)	1.42	1.49
Tg (°C)	50.2	50.4

[0114] 与实施例 1 和对比例 1 相似,对比对比例 2 的标准乳液聚集方法 (没有聚结剂) 和具有少量聚结剂的实施例 2 的方法,即使在较低聚结温度 (94℃) 下,所需聚结时间显著减少。得到的调色剂颗粒还显示改善的 GSD 和 BET。如由 MFI 和 Tg 数据暗示的,聚结工艺过程中添加的少量聚结剂对调色剂性能的影响极小。

[0115] 实施例 3:

[0116] 206 克核聚苯乙烯-丙烯酸正丁酯胶乳与 677 克去离子水、42 克蜡分散体、2 克购自 Eastman Kodak 的 TEXANOL[®] 和 35.3 克 BK3 黑色颜料进行均化。用和以上相同的方法

制备壳胶乳,具有相似的粒度、分子量、Tg 和固含量。在均化过程中,逐滴添加 2.6 克聚氯化铝在 20mL HNO₃ 中的溶液。将溶液加热到 52℃,其中得到 5.5 微米的粒度。在此粒度,缓慢添加 105 克与核胶乳相同的壳胶乳,并将温度升高到 54℃。当粒度达到 6 微米时,通过添加 1M NaOH,将溶液的 pH 变为 pH7.5,使增长暂停。溶液的温度以 1℃ / 分的升温速率升高到 93℃。在 93℃,溶液的 pH 变为 pH3.7,随后使用显微术聚结颗粒 16 小时。

[0117] 对比例 3:

[0118] 206 克核胶乳与 677 克去离子水、42 克蜡分散体和 35.3 克 BK3 黑色颜料进行均化。均化过程中,逐滴添加 2.6 克聚氯化铝在 20mLHNO₃ 中的溶液。将溶液加热到 52℃,其中得到 5.5 微米的粒度。在此粒度,缓慢添加 105 克与核胶乳相同的壳胶乳,并将温度升高到 54℃。当粒度达到 6 微米时,通过添加 1M NaOH,将溶液的 pH 变为 pH7.5,使增长暂停。溶液的温度以 1℃ /min 的升温速率升高到 93℃。在 93℃,溶液的 pH 变为 pH3.7,随后使用显微术聚结颗粒 16 小时。

[0119] 在使用 TEXANOL[®] 制备的调色剂(实施例 3)中,在温度达到 93℃之前完成完全聚结达到球形。相反,在对照物(对比例 3)的情况下,制备类似的球形调色剂在 93℃需要 16 小时。