

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 91/06 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510076020.8

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100584888C

[22] 申请日 2005.6.3

[21] 申请号 200510076020.8

[30] 优先权

[32] 2004.6.4 [33] US [31] 10/859967

[73] 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 E·E·阿古尔 J·A·巴特尔

P·A·博恩斯

D·C·博伊尔斯 - 博伊西尔

S·V·考

[56] 参考文献

JP2004117588A 2004.4.15

US2003073024A1 2003.4.17

US6268102B1 2001.7.31

JP63-300245A 1988.12.7

CN110908A 1995.9.27

乳状分散聚乙烯蜡的研制. 杨飘. 造纸化学品 2002 年第 2 期. 2002

审查员 白玉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 庞立志

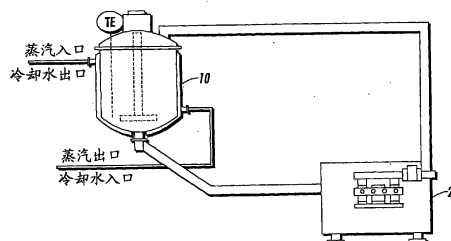
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

乳液聚集调色剂的蜡乳液

[57] 摘要

提供了包含在水介质中的聚乙烯蜡和一种或多种表面活性剂的蜡乳液, 其中聚乙烯蜡具有占聚乙烯蜡约 50wt% - 约 80wt% 的结晶度。通过将聚乙烯蜡、一种或多种表面活性剂和水介质在容器中进行乳化而形成乳化产物, 随后以至少 10℃/分钟的冷却速率将该乳化产物冷却至环境温度来制备蜡乳液。该蜡乳液优选被掺入到由乳化/聚集/凝结制备的调色剂颗粒中。



1. 一种用作乳液聚集调色剂的添加剂的蜡乳液，该蜡乳液包含在水介质中的聚乙烯蜡和一种或多种表面活性剂，其中聚乙烯蜡具有占聚乙烯蜡 50wt% - 80wt% 的结晶度。

乳液聚集调色剂的蜡乳液

发明领域

本发明涉及包含聚乙烯蜡的蜡乳液。本发明还涉及制造该蜡乳液的方法，并涉及包含其中已减少粗颗粒的蜡的乳液聚集调色剂。

背景技术

在某些复印技术中，如静电复印设备和离子复印设备，具有例如约2 - 约11微米和优选小于约7微米的体积平均粒径的较小尺寸调色剂是需要的。例如，在采用套印原色的静电复印系统(如图画彩色应用)中，小粒度调色剂(优选约3到约9微米)是避免或最大程度减少纸卷曲所需要的。同样，优选的是选择小的调色剂粒度，如约1到约7微米，并且有较高的着色剂填充量，如约5 - 约12 wt%的调色剂，使得沉积在纸张上的调色剂层的量得以减少而获得相同质量的图像和在熔融之后在纸张上形成了较薄的塑料调色剂层，由此最大程度减少或避免纸卷曲。

将蜡添加到调色剂配制料中以协助调色剂从熔融辊上松脱，尤其在低油或无油的熔融辊设计中。对于乳液聚集调色剂，例如苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集调色剂，使用线型聚乙烯蜡如POLYWAX® 725 (可以从Baker Petrolite获得)。为了将蜡掺入到调色剂中，必须让蜡呈现固体蜡在水中的水乳液或分散体形式，其中固体蜡粒度通常是在约100-约500nm之间。

调色剂可以含有和/或需要高量的蜡填充量。例如，苯乙烯-丙烯酸酯乳液聚集调色剂可以包括8 - 15wt%颜料和8 - 15wt%蜡。然而，颜料和蜡合计的高填充量会导致以下问题：在凝聚之后调色剂颗粒的冷却过程中在调色剂颗粒表面上形成大的圆盘形突起。这可不利地导致粗调色剂颗粒的形成并能够引起就表面添加剂在调色剂表面上的分布而言的显影问题。

对于这一问题的各种解决方案都已经尝试，其中包括较高熔点蜡如POLYWAX® 850的使用，但是这会负面地影响调色剂最低凝固温度。同样尝试的是工艺变化如在较高pH下冷却调色剂颗粒，但这导致较粗和不太像球形的调色剂颗粒的形成。

虽然此类程序可以减少表面蜡突起的产生,但是典型地在另一个方面如较差的调色剂特性或缩小的工艺范围上付出代价。因此所需要的是容易而可靠地减少调色剂颗粒表面蜡突起的产生但不损害调色剂特性或限制性能范围的方法。

发明内容

因此本发明涉及在蜡乳液形态和形成工艺上的改进,使得不需要使用较高熔点蜡和/或改变那些能够限制工艺范围的调色剂工艺条件。

本发明的第一个实施方案涉及包含在水介质中的聚乙烯蜡和一种或多种表面活性剂的蜡乳液,其中蜡乳液含有结晶度大于零到低于约80%,优选低于75%(按蜡重量计)的蜡。

在本发明的另一个实施方案中,提供了制造此类蜡乳液的方法,该方法包括将至少聚乙烯蜡、一种或多种表面活性剂和水介质在容器中在等于或高于聚乙烯蜡的熔点的温度下进行乳化而形成乳化产物,随后以至少10℃/分钟的冷却速率将乳化产物冷却至环境温度。

在再一个实施方案中,本发明涉及由上述方法制备的调色剂颗粒,即,包括至少粘结剂、聚乙烯蜡和着色剂的调色剂颗粒,并且其中聚乙烯蜡具有大于零到低于约80%,优选低于75%(按蜡重量计)的结晶度。

与由已知的乳液聚集方法产生的调色剂相比,由本发明的方法制备的调色剂具有多个优点,此类优点包括:例如,在凝聚之后的调色剂冷却过程中控制在调色剂表面上产生蜡畴的能力,得到令人满意的粒度和粒度分布以及稳定的调色剂摩擦带电特性。

用本发明的方法产生的调色剂尤其可用于成像过程,尤其静电复印过程,它通常优选超过大于约90%的调色剂转移效率,如具有紧凑型机器设计但没有清洁器的那些过程或被设计来提供具有优异的图像清晰度、可接受的信噪比和图像均匀性的高质量彩色图像的那些过程。同样,用这里所述的方法获得的调色剂能够被选择用于数字成像系统和方法。

附图说明

附图举例说明了一个示例性均化系统。

具体实施方式

根据传统的定义，乳液是被乳化剂稳定化的两种不混溶性液体的混合物。根据这一传统定义，对于蜡而言，只有当蜡处于其熔化状态而形成乳液时，在技术概念上乳液才存在。然而，术语“蜡乳液”已经在工业上广泛地也用来描述最终产品，并且在本发明中以这一同样方式，即按照在工业中接受的方式来使用。此外，蜡乳液也被称为“蜡分散体”，这两种术语是同义的并指代相同的实体。

蜡乳液通常在调色剂聚集过程的一开始与胶乳粘结剂、颜料分散体和其它任选的组分一起被添加到调色剂配制料中，这在下面进一步解释。

作为蜡乳液的蜡，线型聚乙烯蜡，例如，以商品名POLYWAX®获得的蜡，特别可用于乳液聚集调色剂应用。线型聚乙烯蜡如POLYWAX®是半结晶性质的并具有熔点随分子量而变化的特征。可从Baker Petrolite获得的一系列线型聚乙烯蜡的熔点、数均分子量和分子量分布(MWD)示于表1中。

表1

	Mn	MWD (Mw/Mn)	滴熔点 (°C)*
POLYWAX® 500	500	1.08	88
POLYWAX® 725	725	1.08	104
POLYWAX® 850	850	1.08	107
POLYWAX®1000	1000	1.08	113

* ASTM D127, “石油蜡的滴熔点”

虽然这些蜡以特定的熔点为特征，但是事实上在宽的温度范围内发生熔化。这归因于分子量分布的宽度。

本发明的稳定的含水蜡乳液含有在水介质中的聚乙烯蜡颗粒和一种或多种稳定剂，例如表面活性剂。线型聚乙烯蜡是优选的蜡。在乳液中蜡的含量在例如蜡乳液的约5-约50wt%的范围内。聚乙烯蜡颗粒优选具有在约100-约500 nm范围内的平均直径，例如用MICROTRAC®UPA150粒度分析仪测得。根据例如差示扫描量热法(DSC)的测量，聚乙烯蜡颗粒也优选具有在约80℃-约120℃范围内的峰值熔点和在约

60℃ - 约100℃范围内的起始熔点。

包含在乳液中的优选蜡的形态是半结晶的，其中由DSC测得的结晶度是蜡的约50 - 约99wt%。在本发明的蜡乳液中特别优选的聚乙烯蜡是可从Baker Petrolite获得的线型聚乙烯蜡POLYWAX® 725。

蜡乳液是用一种或多种表面活性剂来稳定化的。任何类型的表面活性剂都可以使用，其中阴离子、阳离子或非离子型表面活性剂是优选的。

阴离子表面活性剂包括十二烷基磺酸钠(SDS)，十二烷基苯磺酸钠，十二烷基萘硫酸钠，二烷基苯烷基硫酸盐和磺酸盐，氢化枞酸(abietic acid)，和NEOGEN™商标的阴离子表面活性剂。优选的阴离子表面活性剂的例子是可从Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd., Japan获得的NEOGEN R-K™和可从Tayca Corp., Japan获得的TAYCAPOWER BN2060，两者主要由支化十二烷基苯磺酸钠组成。

阳离子表面活性剂的例子包括二烷基苯烷基氯化铵，月桂基三甲基氯化铵，烷基苄基甲基氯化铵，烷基苄基二甲基溴化铵，洁尔灭，鲸蜡基溴化吡啶鎓，C₁₂，C₁₅，C₁₇三甲基溴化铵，季铵化聚氧乙基烷基胺的卤化物盐，十二烷基苄基三乙基氯化铵，可从Alkaril Chemical Company获得的MIRAPOL和ALKAQUAT，可从Kao Chemicals获得的SANISOL(洁尔灭)，等等。优选的阳离子表面活性剂的例子是可从Kao Corp.获得的SANISOL B-50，它主要由苄基二甲基alkonium氯化物组成。

非离子型表面活性剂的例子包括聚乙烯醇，聚丙烯酸，methalose，甲基纤维素，乙基纤维素，丙基纤维素，羟乙基纤维素，羧甲基纤维素，聚氧化乙烯鲸蜡基醚，聚氧化乙烯月桂基醚，聚氧化乙烯辛基醚，聚氧化乙烯辛基苯基醚，聚氧化乙烯油基醚，聚氧化乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯，聚氧化乙烯硬脂基醚，聚氧化乙烯壬基苯基醚，二烷基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇，可以从Rhone-Poulenc Inc.以IGEPAL CA-210，IGEPAL CA-520，IGEPAL CA-720，IGEPAL CO-890，IGEPAL CO-720，IGEPAL CO-290，IGEPAL CA-210，ANTAROX 890和ANTAROX 897获得。优选的非离子表面活性剂的例子是可从Rhone-Poulenc Inc.获得的ANTAROX 897，它主要由烷基酚乙氧基化合物组成。

将蜡乳液稳定化所需要的表面活性剂或稳定剂的量不是关键的，并且常常取决于表面活性剂本身的结构。作为一般性指导，产生稳定的蜡乳液所需要的表面活性剂的量是表面活性剂/蜡为约0.1 - 约15份/百份，优选表面活性剂/蜡为约1.0 - 约5.0份/百份。

水介质主要由水组成。为了在形成供调色剂应用的稳定蜡乳液时有最佳结果，去离子水的使用是优选的。

包含在本发明的乳液中的优选蜡的形态取决于蜡从熔化状态冷却的条件，更具体而言取决于蜡的冷却速率。因为线型聚乙烯蜡是半结晶性质的，当熔化蜡被冷却时形成蜡晶粒。应该理解的是，晶体形成的程度或所形成的晶粒的结晶度和粒度取决于冷却速率。熔化的线型聚乙烯蜡的较快速冷却一般会导致较低结晶度和较小尺寸的晶粒。因此有助于了解蜡乳液是如何形成的。

制造蜡乳液的方法包括以下步骤：将聚乙烯蜡、一种或多种表面活性剂和水介质在容器中进行乳化，在等于或高于聚乙烯蜡的熔点的温度下进行乳化而形成乳化产物，随后以至少10℃/分钟的冷却速率将乳化产物冷却至环境温度。如果在该方法中的温度超过100℃，则在容器中高压是优选的，以便将容器的含水组分保持在液态。

用于进行该方法的样品系统在图中进行说明。该系统包括均化器20，例如可从APV Homogenizer Group获得的Gaulin 15 MR均化器，和反应器10。尽管任何合适的反应容器都可以没有限制地使用，但是最优选使用包括具有蒸汽加热和水冷却能力的夹套的反应器。

至少聚乙烯蜡、表面活性剂或稳定剂和水一起在反应器中混合。其它任选的组分例如相容剂也可以包括在混合物中。混合物优选加以搅拌和被加热到高于蜡的熔点的温度，以便熔化该蜡。典型地，所需的加热温度比蜡的熔点高至少10℃或更高，更优选比蜡的熔点高约15℃-约35℃。更高的加热温度通常在蜡乳液产品中导致较小蜡粒度。因此，例如，当使用POLYWAX® 725时，它具有约104℃的熔点，混合物优选被加热至约120℃-该约135℃的温度。被密封的和包括能够在高于大气压力下操作的循环系统的反应器的使用是进行这一加热所优选的。

一旦达到所需的加热温度，加热的混合物就被泵送通过均化器20。能够形成蜡乳液的任何合适的均化器可以不受限制地使用。优选

使用包括串联的至少两个均化阀门的两级均化器，在均化过程中在高压（例如高达 8,000 磅/平方英寸或更高）下操作的第一阀门和在较低压力（例如至多仅仅约 1,000 磅/平方英寸）下操作的第二阀门。此类均化器优选最初按照预乳化模式来操作，其中第一个均化阀门完全地开通而第二均化阀门部分地关闭，以便产生例如约 800-约 1,000 磅/平方英寸的压降。该蜡混合物可以预乳化所需要的时间，例如多达约 8 个理论轮次（一个理论轮次的时间是由混合物体积除以通过均化器的体积流速来定义的；因此，对于以 1 升/分钟速率泵抽的四升混合物，一个理论轮次花费四分钟）。

在预乳化之后，第一个均化阀门部分地关闭以便将均化器压力提高到所需的较高压力，例如在约 3,000-10,000 磅/平方英寸，优选约 3,000-约 8,000 磅/平方英寸范围内。乳化然后进行若干理论轮次，例如，约 2-约 20 个轮次，优选约 5-约 15 个轮次。在较高压力下操作较长时间会导致在产品中较小蜡颗粒的形成。

均化是生产乳液的已知方法。如上所述，乳液是由乳化剂或表面活性剂稳定化的两种不混溶性液体的混合物，其中一种液体（例如水）是连续相而另一种液体（例如油或蜡）是不连续相或液滴相。典型地，所获得的乳液粒度在 100-500 nm 范围内，这取决于材料性能和均化条件。

如上所述，为了生产蜡乳液，蜡必须首先熔化。只有当蜡熔化时，才有可能通过乳化来减少它的粒度。乳化剂或表面活性剂被添加到含水蜡混合物中，以便使蜡乳液变稳定并防止在从均化器中排出之后再聚集和再凝聚。对于熔点高于 100℃ 的蜡，如上所述，进一步优选在高压下进行乳化，以便将混合物保持在它的液态。如在附图中所示的循环系统因此是合适的。混合物利用功能像正位移泵的均化器的泵送作用来在均化器中循环。

在典型的蜡均化方法中，蜡和一种或多种表面活性剂被添加到在高压反应器中的去离子水中并加以搅拌。将各组分没有限制地按任何顺序一起添加而形成反应器混合物。附加的任选组分如相容剂也可以被添加到反应器混合物中或由乳化方法所形成的蜡乳液中。反应器混合物被加热至高于蜡的熔点的温度，以便基本上完全地熔化该蜡。含有熔化蜡的含水混合物然后在以上所讨论的预乳化和乳化步骤中被

泵送通过高压均化器。一旦乳化，停止均化器并将反应器混合物冷却到环境温度，即例如约 20℃到约 40℃，从均化系统中排出，并任选地经由过滤袋，例如具有约 1 - 约 50 微米的孔隙度的过滤袋进行过滤。

在均化后用于冷却产品的方法决定了在乳液中的蜡形态，更具体而言决定了晶体形成程度或结晶度。优选，本发明的蜡乳液具有低结晶度，它在本发明中意指由 DSC 测量的蜡的结晶度大于约 50%到低于约 80%(按蜡重量计)，优选是约 50%到低于约 75%(按蜡重量计)。蜡乳液的结晶度的测量是通过下列方法相对于高度退火的蜡样品来进行的，其中退火的蜡优选是属于用于生产乳液的同一批蜡。将聚乙烯蜡的样品熔化，然后冷却和退火约 2 小时以达到由 X-射线晶体衍射法测得的基本上 100%结晶度。退火的样品然后在 DSC 中以 1℃/分钟的速率被加热到高于其熔点，来测定它的熔化热。相应干燥的蜡乳液以 1℃/分钟的速率类似地被加热到高于其熔点，来测定它的熔化热。乳液的结晶度是通过干燥乳液样品的熔化热除以它的蜡含量并将所获得的值除以退火的蜡样品的熔化热而计算的。

为了获得本发明的蜡乳液，已经确定该均化蜡乳液必须以至少 10℃/分钟的速率，优选以约 10℃/分钟到约 25℃/分钟的速率从乳化温度冷却至环境(房间)温度。这一快速冷却速率可通过任何合适的方法来实现。例如，让冷却液体流过反应器夹套可以进行该快速冷却，特别地在较小反应器中。然而，对于大型反应器来说，这一冷却可利用或至少借助于热交换器来进行，所形成的蜡乳液被排出通过该热交换器。

此外还确定，在本发明的制造蜡乳液的方法中所建立的蜡形态对于蜡乳液在乳液聚集调色剂中的使用是重要的。已经证明，对于在凝聚后调色剂冷却过程中较小粗糙调色剂颗粒形成而言，快速冷却的蜡乳液，即以约 10℃/分钟的速率冷却的并具有低于 75%(按蜡重量)的结晶度的蜡乳液，优于具有大于 75%(按蜡重量)的结晶度的缓慢冷却的蜡乳液。在调色剂乳液聚集方法中，所使用的温度典型地不足以高到完全地再熔化该蜡。例如，典型的乳液聚集调色剂形成方法采用低于 100℃的最高温度，该温度典型地低于被添加到乳液聚集调色剂中的聚乙烯蜡的熔点。因此，预计仅仅小比例的在蜡乳液中存在的蜡将

在调色剂形成过程中熔化。此外，在乳液聚集调色剂形成方法中加热升温达到的和开始冷却的低于 100℃ 的温度可以高于发生蜡固化和结晶的温度。因此，可以预计到，当乳液聚集调色剂从形成温度冷却时，在调色剂中可能发生一些附加的蜡结晶。因此，当蜡不完全地熔化而是在调色剂凝聚和成球过程中进一步结晶时，可以确定的是在初始蜡乳液中蜡的形态对于在冷却后的最终调色剂产品中蜡的形态有重要的影响。

因此，在本发明中，如上所讨论，对于具有较低结晶度和在调色剂形成中导致在聚集/凝聚之后形成较小粗糙调色剂粒度而言，在均化后由快速冷却所形成的线型聚乙烯蜡乳液将优于缓慢冷却的蜡乳液。

本发明的蜡乳液最优选用作乳液聚集调色剂的添加剂。本发明因此进一步包括将蜡乳液与包括至少胶乳粘结剂和一种或多种着色剂的调色剂组分，以及与一种或多种附加表面活性剂和一种或多种任选的凝聚剂进行混合。混合物然后聚集形成调色剂颗粒，该调色剂颗粒随后聚结、回收和任选洗涤而获得包括具有小尺寸的蜡晶粒的聚乙烯蜡的乳液聚集调色剂颗粒。

任何合适的乳液聚集方法可没有限制地用于形成乳液聚集调色剂颗粒。这些方法包括至少以下基本工艺步骤：将含有粘结剂、一种或多种着色剂、一种或多种表面活性剂、蜡乳液和一种或多种附加的任选添加剂的乳液聚集而形成聚集物，随后凝聚或熔融该聚集物，然后回收，任选洗涤和任选干燥所获得的乳液聚集调色剂颗粒。

一种示例性乳化/聚集/凝聚方法优选包括在容器中形成胶乳粘结剂和含水蜡乳液及去离子水的混合物。然后使用均化器搅拌混合物。随后将一种或多种着色剂分散在水溶液中的着色剂分散体与任选的凝聚剂一起添加到混合物中。混合物然后被均化和转移到反应器中，在其中均化混合物以 1℃/min 的速率被加热到约 50℃ 的温度并在该温度下保持一段时间让调色剂颗粒聚集到所需粒度。一旦达到了聚集的调色剂颗粒的所需粒度，调节混合物的 pH 以抑制进一步的调色剂聚集。调色剂颗粒进一步被加热到约 90℃ 的温度和降低 pH，以便使颗粒凝聚和成球。加热器然后被关闭并让反应器混合物冷却到室温，在此时聚集的和凝聚的调色剂颗粒被回收并任选洗涤和干燥。

调色剂的胶乳树脂粘结剂的非限制性示例性实例包括,例如,聚合物类,如聚(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-丙烯酸丁酯),聚(苯乙烯-丁二烯),聚(苯乙烯-异戊二烯),聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸),聚(苯乙烯-异戊二烯-丙烯酸),聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯),聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(丙烯酸丁酯-丙烯酸),等等。该胶乳一般以各种合适的量,如调色剂或固体的约 75 到约 98wt%,或约 80 到约 95 wt%,存在于调色剂组合物中。

所选择的聚合物可通过乳液聚合方法制备,并且用于此类方法中的单体可以包括例如苯乙烯,丙烯酸酯类如甲基丙烯酸酯类,丙烯酸丁酯,丙烯酸 β -羧基乙基酯(β -CEA)等,丁二烯,异戊二烯,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,丙烯腈,苯类如二乙烯基苯等等中的任何一种。已知的链转移剂,例如十二烷硫醇或四溴化碳,可用于控制聚合物的分子量性能。获得聚合物颗粒的其它方法也可以使用,如聚合物溶液微悬浮方法,等等。

各种已知的着色剂,如颜料和染料,可以以例如调色剂的约 1-约 25 wt%,优选以调色剂的约 3-约 10 wt%的量存在于调色剂中。合适的着色剂没有限制地包括炭黑,磁铁矿,等等。作为着色的颜料,可以选择青色,品红色,黄色,红色,绿色,棕色,蓝色或它们的混合色。着色剂包括颜料,染料,颜料和染料的混合物,颜料的混合物,染料的混合物,等等。

用于制备调色剂乳液的表面活性剂可以是离子、阴离子或非离子型表面活性剂,并且以例如混合物的约 0.01-约 15 wt%,或约 0.01

- 约 5 wt% 的量存在。表面活性剂可以与以上对于本发明的蜡乳液确定的那些表面活性剂中的任何一种相同。

合适的任选的凝聚剂包括在现有技术中已知或使用的任何凝聚剂。优选的凝聚剂是聚氯化铝 (PAC)。

调色剂也可包括例如占调色剂 0.1 - 5 wt% 的有效合适量的已知电荷添加剂, 如烷基卤化吡啶𬝓, 硫酸氢盐, 美国专利 3,944,493、4,007,293、4,079,014、4,394,430 和 4,560,635 的电荷控制添加剂, 负电荷增强添加剂如铝络合物, 其它的已知电荷添加剂, 等等。

在洗涤或干燥之后能被添加到调色剂组合物中的外调色剂表面添加剂包括, 例如, 金属盐, 脂肪酸的金属盐, 胶态二氧化硅, 金属氧化物, 钛酸锆, 它们的混合物, 等等, 该添加剂各自通常以占调色剂约 0.1 - 约 2 wt% 的量存在。优选的添加剂包括硬脂酸锌和可从 Degussa 获得的 AEROSIL R972。

显影剂组合物能够通过混合所得调色剂与已知的载体颗粒(包括涂覆的载体, 如钢, 铁氧体等)来制备。载体颗粒也可以由在其上具备聚合物涂层如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的核组成, 在该层中分散了导电性组分如导电性炭黑。载体涂料包括硅酮树脂, 含氟聚合物, 不紧密接近摩擦电序列的那些树脂的混合物, 热固性树脂, 和其它已知的组分。

包含从苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 β 羧基乙基酯 (β -CEA) 的乳液聚合反应产生的聚合物颗粒的胶乳液是如下所述制备的。约 434 克的 DOWFAX 2A1TM (阴离子表面活性剂) 和约 387 千克的去离子水的表面活性剂溶液是通过在不锈钢存储槽中混合约 10 分钟来制备的。该存储槽然后用氮气吹扫约 5 分钟, 之后将混合物转移到反应器中。该反应器然后用氮气连续地吹扫, 同时在约 100 转/分的转速下搅拌。反应器然后被加热到约 80°C。单独地, 将约 6.11 千克的过硫酸铵引发剂溶于约 30.2 千克的去离子水中。单独地, 通过混合约 315.7 千克的苯乙烯, 约 91.66 千克的丙烯酸丁酯, 约 12.21 千克的 β -CEA, 约 7.13 千克的 1-十二烷硫醇, 约 1.42 千克的二丙烯酸癸二醇酯 (ADOD), 约 8.24 千克的 DOWFAX 2A1TM 阴离子表面活性剂, 和约 193 千克的去离子水来制备单体乳液。然后, 在用氮气吹扫的同时, 将以上乳液的约 5% 慢慢地加入到含有处于约 80°C 下的表面活性剂水相的

反应器中形成晶种，其中“晶种”指例如在添加引发剂溶液之前被添加到反应器中的初始乳液胶乳。以上引发剂溶液然后慢慢地加入到反应器中，形成约 5 - 约 12 纳米的胶乳晶种颗粒。在约 10 分钟后，乳液的剩余部分使用计量泵连续地加入。一旦全部的上述单体乳液被加入到主要反应器中，温度在约 80℃ 下再维持约 2 小时以完成反应。反应器内物料然后冷却至约 25℃。所分离出的产物包括约 40 wt% 的悬浮于含有上述表面活性剂的水相中的苯乙烯/丙烯酸丁酯/ β -CEA 的亚微米(例如约 200 纳米)树脂颗粒。树脂胶乳总体的分子性能是由凝胶渗透色谱法(GPC)测量的约 39,000 的 M_w ，约 10,800 的 M_n ，和由差示扫描量热计(DSC)测量的约 55.8℃ 的中点玻璃化转变温度(T_g)，其中该中点 T_g 被定义为在聚合物的起始和终止 T_g 之间的中间点。

包含从苯乙烯、丙烯酸丁酯、二乙烯基苯(55%品级)和丙烯酸 β 羧基乙基酯(β -CEA)的乳液聚合反应产生的聚合物颗粒的胶乳液是如下所述制备的。约 2.92 千克的 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂和约 162.0 千克的去离子水的表面活性剂溶液是通过在不锈钢存储槽中混合约 10 分钟来制备的。该存储槽然后用氮气吹扫约 5 分钟，然后将混合物转移到反应器中。该反应器然后用氮气连续地吹扫，同时在约 90 转/分的转速下搅拌。反应器然后被加热到约 75℃。单独地，将约 1.38 千克的过硫酸铵引发剂溶于约 14.58 千克的去离子水中。单独地，通过混合约 52.65 千克的苯乙烯，约 28.35 千克的丙烯酸丁酯，约 810.0 克二乙烯基苯(55%品级)，约 2.43 千克的 β -CEA，约 6.80 千克的 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂，和约 87.48 千克的去离子水来制备单体乳液。然后，在用氮气吹扫的同时，将以上乳液的约 1.5% 慢慢地加入到含有处于约 75℃ 下的表面活性剂水相的反应器中形成晶种，其中“晶种”指例如在添加引发剂溶液之前被添加到反应器中的初始乳液胶乳。以上引发剂溶液然后慢慢地加入到反应器中，形成约 5 - 约 12 纳米的胶乳“晶种”颗粒。在约 10 分钟后，乳液的剩余部分使用计量泵连续地加入。一旦全部的上述单体乳液被加入到主要反应器中，温度在 75℃ 下再维持约 2 小时以完成反应。反应器内容物然后冷却至约 25℃。所分离出的产物包括约 24 wt% 的悬浮于含有上述表面活性剂的水相中的苯乙烯/丙烯酸丁酯/二乙烯基苯/ β -CEA 的亚微米(约 50 纳米)树脂颗粒。凝胶胶乳总体的分子性能具有由 GPC

测量的约 417,500 的 M_w , 约 31,500 的 M_n , 和由 DSC 测量的约 46.1 °C 的中点 T_g 。

在下列实施例的每一个中, 乳液是根据这里所述的程序生产的并含有 19 wt% 的 POLYWAX® 725 和约 0.5 wt% NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂。在这些试验的每一个中, 将约 765 克的 POLYWAX® 725 聚乙烯蜡和约 19 克的 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂加入到在 1 加仑反应器中的约 3,016 克的去离子水中并在约 400 转/分钟下搅拌。各反应器混合物被加热至约 130°C 以熔化蜡。含有熔化蜡的含水混合物然后在约 1 升/分钟下被泵送通过 Gaulin 15MR 活塞式均化器达约 30 分钟的一段时间, 其中第一均化阀门完全开启而第二均化阀门部分关闭, 以使均化压力是约 1,000 磅/平方英寸。然后, 第一均化阀门部分关闭, 以使均化压力提高到约 8,000 磅/平方英寸。反应器混合物仍然保持在约 130°C 下并以约 1 升/分钟在均化器中循环约 60 分钟。其后, 停止均化器并按照表 2 中所示的时间将反应器混合物从 130°C 冷却到 40°C, 排出到产物容器中并经由五微米聚酯滤袋进行过滤。对于各产品用 HONEYWELL MICROTRAC® UPA150 粒度分析仪测量的体积平均直径和由 DSC 测量的结晶度示于表 2 中。

表 2 实施例 I、II 和 III 的蜡乳液

乳液	冷却时间 (min)	蜡含量 (%)	体积平均直径 (nm)	结晶度(%)
I	5	19.0	241	72
II	45	19.4	259	85
III	180	19.1	253	91

制备含有约 30wt% POLYWAX® 725 和 0.75wt% 的 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂的两种另外的乳液, 其中乳化是以大规模方法进行的。这些乳液归纳在表 3 中。

表 3 实施例 IV 和 V 的蜡乳液

乳液	冷却时间 (min)	蜡含量 (%)	体积平均直径 (nm)	结晶度(%)
IV	45	29.3	266	87
V	45	30.3	233	88

根据下列方法用实施例 I、II 和 III 的上述蜡乳液的每一种生产调色剂。将约 191.4 克的胶乳参考编号 I 的胶乳，约 73.7 克的胶乳参考编号 II 的凝胶胶乳，约 85.2 克的以上所述的含有约 16.2 克 POLYWAX® 725 和约 0.4 克 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂的含水蜡乳液 I、II 或 III 加入到在容器内的约 459.2 克的去离子水中，使用在约 4,000 转/分钟下操作的 IKA ULTRA TURRAX® T50 均化器来搅拌。其后，将约 113.5 克的含有约 18.0 克 REGAL® 330 炭黑和约 1.3 克 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂的黑色颜料分散体加入到每一种上述混合物中，随后滴加约 30.6 克的含有约 3.1 克聚氯化铝混合物和约 27.5 克 0.02 摩尔浓度硝酸溶液的絮凝剂混合物。在各情况下当滴加絮凝剂混合物时，均化器速度提高到约 5,200 转/分钟并再均化约 5 分钟。其后，各混合物被转移到 2 升玻璃反应器中并以约 1℃/分钟的速率加热到约 49℃ 的温度并在此温度下保持约 1.5 到约 2 小时，获得了用库尔特计数器测量的约 5 微米的体积平均粒径。在加热期间，搅拌器在约 250 转/分钟下运转，并在达到约 49℃ 的设定温度之后约 10 分钟，搅拌器速度减少至大约 220 转/分钟。将另外约 124.6 克的胶乳参考编号 I 添加到各反应器混合物中并让其在约 49℃ 下聚集约 30 分钟的附加时间，获得了约 5.5 微米的体积平均粒径。通过添加约 1.0 摩尔浓度的氢氧化钠溶液将反应器混合物 pH 调节到约 7，来使粒度稳定。其后，各反应器混合物以约 1℃/分钟加热到约 93℃ 的温度，随后通过添加约 0.3 摩尔浓度硝酸溶液，调节反应器混合物 pH 到约 3.9，然后经过约 30 分钟后到约 3.5 和然后经过约 30 分钟后到约 3.3。在此之后，反应器混合物在约 93℃ 下继续搅拌约 4 小时，让颗粒凝结和成球。然后关闭反应器加热器，让反应器混合物冷却至室温过夜，典型地约 10 - 约 12 小时。

所获得的三种调色剂混合物包含约 16.7wt% 调色剂，0.4wt% 阴离

子表面活性剂和约 82.7 wt%的水。所述混合物的各调色剂包括约 81wt%的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸 β 羧基乙酯共聚物, 约 10wt%颜料和约 9 wt%的蜡。三种调色剂中的每一种的由库尔特计数器测量的体积平均粒径和体积粒度分布(GSDv)列于下面表 4 中。

根据下列方法用实施例 IV 和 V 的上述蜡乳液的每一种生产另外两种调色剂。将约 191.4 克的胶乳参考编号 I 的胶乳, 约 73.7 克的胶乳参考编号 II 的凝胶胶乳, 约 55.3 克的以上所述的含有约 16.2 克 POLYWAX® 725 和约 0.4 克 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂的含水蜡乳液 IV 或 V 加入到在容器内的约 489.0 克的去离子水中, 使用在约 4,000 转/分钟下操作的 IKA ULTRA TURRAX® T50 均化器来搅拌。其后, 将约 113.5 克的含有约 18.0 克 REGAL® 330 炭黑和约 1.3 克 NEOGEN R-K™ 阴离子表面活性剂的黑色颜料分散体加入到每一种上述混合物中, 随后滴加约 30.6 克的含有约 3.1 克聚氯化铝混合物和约 27.5 克 0.02 摩尔浓度硝酸溶液的絮凝剂混合物。

其后, 如上所述进行实施例 VI、VII 和 VIII 的程序到完成。

所获得的两种调色剂混合物包含约 16.7wt%调色剂, 0.4wt%阴离子表面活性剂和约 82.7 wt%的水。所述混合物的各调色剂包括约 81wt%的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸 β 羧基乙酯共聚物, 约 10wt%颜料和约 9 wt%的蜡。三种调色剂中的每一种的由库尔特计数器测量的体积平均粒径和体积粒度分布(GSDv)列于下面表 4 中。

表 4. 实施例 VI - X 的调色剂

调色剂	乳液	乳液冷却时间 (min)	蜡结晶度(%)	体积平均直径 (nm)	GSDv
VI	I	5	72	5.98	1.37
VII	II	45	85	6.44	1.35
VIII	III	180	91	7.46	1.46
IX	IV	45	87	7.37	1.46
X	V	45	88	8.64	1.56

比较实施例 VI 到 VIII 的调色剂, 从所获得的粒度分布清楚地看出, 提高蜡乳液的冷却速率和减少结晶度得到了有较少粗颗粒生长的调色剂。因为缓慢冷却的蜡乳液的存在, 实施例 IX 和 X 的调色剂还具有严重的粗颗粒生长。

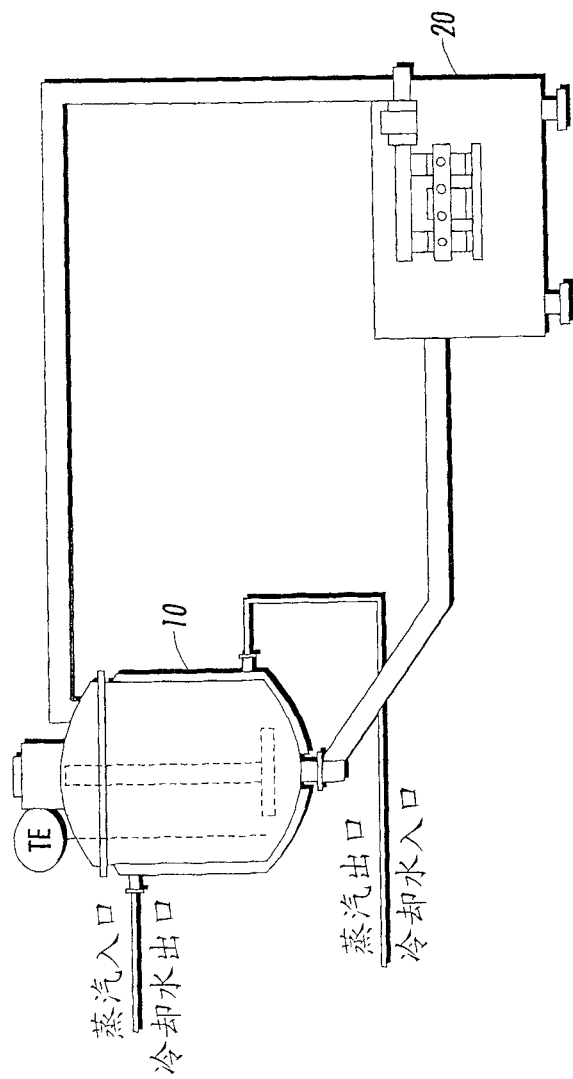


图 1