



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113495445 A

(43) 申请公布日 2021.10.12

(21) 申请号 202110202473.X

(22) 申请日 2021.02.23

(30) 优先权数据

16/822263 2020.03.18 US

(71) 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 Y·齐 J·詹尼斯

J·范德温克尔 路春亮

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 周志明 郭丹

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/09 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

荧光金属色调色剂及相关方法

(57) 摘要

本发明题为“荧光金属色调色剂及相关方法”。本公开提供了制备荧光金属色调色剂的方法,该方法包括形成一种或多种荧光胶乳,所述一种或多种荧光胶乳包含荧光剂、第一类型的无定形树脂和第二类型的无定形树脂,其中所述第一类型的无定形树脂和所述第二类型的无定形树脂以2:3至3:2范围内的比率存在;形成混合物,所述混合物包含:所述一种或多种荧光胶乳;分散体,所述分散体包含铝薄片和表面活性剂;一种或多种乳液,所述一种或多种乳液包含结晶树脂、所述第一类型的无定形树脂、所述第二类型的无定形树脂;和任选地,蜡分散体;使所述混合物聚集,以形成预定尺寸的颗粒;在所述预定尺寸的颗粒之上形成壳,以形成核-壳颗粒;以及使所述核-壳颗粒聚结,以形成荧光金属色调色剂。还提供了荧光金属色调色剂和使用此类调色剂的方法。

1. 一种制备荧光金属色调色剂的方法,所述方法包括:

形成一种或多种荧光胶乳,所述一种或多种荧光胶乳包含荧光剂、第一类型的无定形树脂和第二类型的无定形树脂,其中所述第一类型的无定形树脂和所述第二类型的无定形树脂以2:3至3:2范围内的比率存在;

形成混合物,所述混合物包含:所述一种或多种荧光胶乳;分散体,所述分散体包含铝薄片和表面活性剂;一种或多种乳液,所述一种或多种乳液包含结晶树脂、所述第一类型的无定形树脂、所述第二类型的无定形树脂;和任选地,蜡分散体;

使所述混合物聚集,以形成预定尺寸的颗粒;

在所述预定尺寸的颗粒之上形成壳,以形成核-壳颗粒;以及

使所述核-壳颗粒聚结,以形成荧光金属色调色剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一类型的无定形树脂和所述第二类型的无定形树脂以1:1存在于所述一种或多种荧光胶乳中。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述荧光剂按所述一种或多种荧光胶乳的重量计以1.5重量%至8重量%的范围存在于所述荧光胶乳中。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中荧光金属色调色剂为荧光银色调色剂,并且所述荧光剂选自荧光增白剂184、荧光增白剂185、荧光增白剂367、以及它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述荧光金属色调色剂为荧光金色调色剂,并且所述一种或多种荧光胶乳包含红色荧光剂和黄色荧光剂。

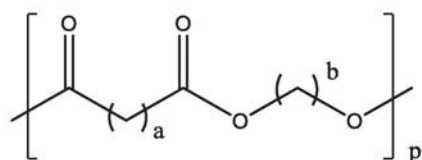
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述红色荧光剂选自溶剂红49、溶剂红149、以及它们的组合,并且所述黄色荧光剂选自溶剂黄160:1、溶剂黄172、溶剂黄98、以及它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述荧光金属色调色剂为荧光银色调色剂,其特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的调色剂质量/面积(TMA)下至少66的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于430nm至440nm的波长范围之间的至少45的反射率、或这两者。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述荧光金属色调色剂为荧光金色调色剂,其特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下至少64的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于500nm至600nm的波长范围之间的至少30的反射率、或这两者。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结晶树脂以及所述第一类型的无定形树脂和所述第二类型的无定形树脂为聚酯。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述结晶聚酯树脂具有式I



式 I

其中a和b中的每一者在1至12的范围内,并且p在10至100的范围内。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述结晶聚酯树脂为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯)。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第一类型的无定形聚酯树脂为聚(丙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-延胡索酸酯-十二烯基琥珀酸酯),并且所述第二类型的无定形聚

酯树脂为聚(丙氧基化-乙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-十二烯基琥珀酸酯-偏苯三甲酸酐)。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述荧光金属色调色剂为荧光银色调色剂, 并且所述荧光剂选自荧光增白剂184、荧光增白剂185、荧光增白剂367、以及它们的组合; 所述结晶聚酯树脂为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯); 所述第一类型的无定形聚酯树脂为聚(丙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-延胡索酸酯-十二烯基琥珀酸酯); 并且所述第二类型的无定形聚酯树脂为聚(丙氧基化-乙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-十二烯基琥珀酸酯-偏苯三甲酸酐)。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述荧光金属色调色剂为荧光金色调色剂, 并且所述一种或多种所述荧光胶乳包含红色荧光剂和黄色荧光剂, 所述红色荧光剂选自溶剂红49、溶剂红149、以及它们的组合, 所述黄色荧光剂选自溶剂黄160:1、溶剂黄172、溶剂黄98、以及它们的组合; 所述结晶聚酯树脂为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯); 所述第一类型的无定形聚酯树脂为聚(丙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-延胡索酸酯-十二烯基琥珀酸酯); 并且所述第二类型的无定形聚酯树脂为聚(丙氧基化-乙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-十二烯基琥珀酸酯-偏苯三甲酸酐)。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述荧光银色调色剂的特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下至少66的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于430nm至440nm的波长范围之间的至少45的反射率、或这两者。

16. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述荧光金色调色剂的特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下至少64的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于500nm至600nm的波长范围之间的至少30的反射率、或这两者。

17. 一种荧光金属色调色剂, 所述调色剂根据权利要求1所述的方法形成并且包括核, 所述核包含所述荧光剂、所述铝薄片、所述结晶树脂、所述第一类型的无定形树脂、所述第二类型的无定形树脂和任选地蜡; 所述调色剂还包括在所述核之上的所述壳。

18. 一种荧光金属色调色剂, 所述荧光金属色调色剂包括:

核, 所述核包含掺入了荧光剂的第一类型的无定形聚酯树脂; 掺入了荧光剂的第二类型的无定形聚酯; 包封并且均匀分布的铝薄片; 结晶聚酯树脂; 附加量的所述第一类型的无定形聚酯树脂; 附加量的所述第二类型的无定形聚酯树脂; 和任选地, 蜡; 并且

在所述核之上的壳, 所述壳包含所述第一类型的无定形聚酯树脂和所述第二类型的无定形聚酯树脂。

19. 根据权利要求18所述的荧光金属色调色剂, 其中所述荧光金属色调色剂为荧光银色调色剂, 其特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下至少66的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于430nm至440nm的波长范围之间的至少45的反射率、或这两者。

20. 根据权利要求18所述的荧光金属色调色剂, 其中所述荧光金属色调色剂为荧光金色调色剂, 其特征在于在 $0.65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的调色剂质量/面积(TMA)下至少64的 L^* 、在 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的TMA下在介于500nm至600nm的波长范围之间的至少30的反射率、或这两者。

21. 一种使用根据权利要求18所述的荧光金属色调色剂的方法, 所述方法包括:

使用静电复印打印机形成包含所述调色剂的图像;

将包含所述调色剂的所述图像转印到图像接收介质; 以及

将所述调色剂定影到所述图像接收介质。

荧光金属色调色剂及相关方法

背景技术

[0001] 用于调色剂应用的常规静电复印印刷系统由四个工位组成,包括青色、品红色、黄色和黑色 (CMYK) 调色剂工位。已经开发出包括附加静电复印工位的概念,以使得能够经由添加其他颜色或特殊颜色来实现色域扩展的印刷系统。在任何给定时间,机器可以在第五工位上运行CMYK调色剂加上附加的颜色。已经开发出金属色调色剂作为可能的附加颜色。然而,改进现有金属色调色剂的亮度和反射率一直具有挑战性。

发明内容

[0002] 本发明提供荧光金属色调色剂,包括荧光银色调色剂和荧光金色调色剂。本发明还提供了制备和使用所述调色剂的方法。

[0003] 在一个方面,提供了制备荧光金属色调色剂的方法。在实施方案中,此类方法包括形成一种或多种荧光胶乳,所述一种或多种荧光胶乳包含荧光剂、第一类型的无定形树脂和第二类型的无定形树脂,其中所述第一类型的无定形树脂和所述第二类型的无定形树脂以2:3至3:2范围内的比率存在;形成混合物,所述混合物包含:所述一种或多种荧光胶乳;分散体,所述分散体包含铝薄片和表面活性剂;一种或多种乳液,所述一种或多种乳液包含结晶树脂、所述第一类型的无定形树脂、所述第二类型的无定形树脂;和任选地,蜡分散体;使所述混合物聚集,以形成预定尺寸的颗粒;在所述预定尺寸的颗粒之上形成壳,以形成核-壳颗粒;以及使所述核-壳颗粒聚结,以形成荧光金属色调色剂。还提供了使用此类方法制备的荧光金属色调色剂。

[0004] 在另一方面,提供了荧光金属色调色剂。在实施方案中,此类荧光金属色调色剂包括核,所述核包含掺入了荧光剂的第一类型的无定形聚酯树脂;掺入了荧光剂的第二类型的无定形聚酯;包封并且均匀分布的铝薄片;结晶聚酯树脂;附加量的所述第一类型的无定形聚酯树脂;附加量的所述第二类型的无定形聚酯树脂;和任选地,蜡;以及在所述核之上的壳,所述壳包含所述第一类型的无定形聚酯树脂和所述第二类型的无定形聚酯树脂。还提供了使用此类荧光金属色调色剂的方法。

具体实施方式

[0005] 本发明提供荧光金属色调色剂,包括荧光银色调色剂和荧光金色调色剂。本发明还提供了制备和使用所述调色剂的方法。

[0006] 这些荧光金属色调色剂包括核和在核之上的壳,所述核包含分散在一种或多种聚合物树脂内的铝薄片和荧光剂,所述壳也包含一种或多种聚合物树脂,所述一种或多种聚合物树脂与核内的树脂可以相同,也可以不同。尽管已开发出一些荧光调色剂,但在不负面影响荧光剂的光学性质的情况下将荧光剂掺入调色剂中是特别具有挑战性的。例如,荧光剂的荧光在调色剂内易于淬灭,从而导致调色剂几乎没有或完全没有荧光。本公开至少部分地基于改进的调色剂制备方法的开发,所述改进的调色剂制备方法防止此类淬灭并得到具有高亮度L*值并且其为高度反射性的荧光金属色调色剂。

[0007] 铝薄片

[0008] 本发明的调色剂在调色剂的核内包含铝薄片。铝薄片通常被包封在调色剂的颗粒(即,核-壳颗粒)内,使得没有铝薄片存在于颗粒的表面处和表面上。在实施方案中,没有铝薄片存在于调色剂的壳内和壳上。包封可使用扫描、透射电子显微镜(SEM/TEM)和X射线光电子能谱(XPS)来确认。铝薄片通常均匀地分布在调色剂颗粒的核的树脂基质中的各处。该分布也可以使用SEM/TEM来确认。

[0009] 铝薄片的特征在于平均厚度和平均宽度(宽度取为横跨薄片表面的最大距离)。在实施方案中,平均厚度在1 μ m至10 μ m、6 μ m至10 μ m、或1 μ m至3 μ m的范围内。

[0010] 存在于本发明的调色剂中的铝薄片的量可以变化。在实施方案中,铝薄片按调色剂的重量计以5重量%至30重量%范围内的量存在。这包括10重量%至30重量%和15重量%至25重量%的量。

[0011] 荧光剂

[0012] 本发明的调色剂在调色剂的核内还包含荧光剂。在实施方案中,荧光剂是吸收具有在电磁波谱的UV部分(10nm至400nm)中的波长的光的紫外(UV)荧光剂。这包括在电磁波谱的UV部分中具有最大吸收的荧光剂。这包括在330nm至370nm、340nm至360nm、或345nm至355nm的范围内具有最大吸收的荧光剂。这些波长范围可以指荧光发射中的峰的位置。

[0013] 对于荧光银色调色剂,荧光剂是发射(在用UV光照射时,其可包括日光)具有在345nm至470nm、400nm至470nm、420nm至470nm、420nm至460nm、或345nm至450nm的范围内的波长的荧光的荧光剂。荧光银色调色剂的例示性荧光剂包含以下物质:2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噻唑)、4,4'-二苯乙烯二羧酸、4,4'-双(5-甲基-2-苯并噻唑基)芪、2-[4-[2-[4-(苯并噻唑-2-基)苯基]乙烯基]苯基]-5-甲基苯并噻唑、1-(2-氰基苯乙基)-4-(4-氰基苯乙基)苯、4,4'-双(二乙基膦酰基甲基)联苯、茈烯、1,2-双(5-甲基-2-苯并噻唑)乙烯;2,2'-(1,2-乙烯二基)双[5-甲基苯并噻唑]、2,2'-(1,2-乙烯二基)-4,1-亚苯基)双苯并噻唑、4-双(1,3-苯并噻唑-2-基)萘、2-氯苄基氰化物、噻唑、2-(氯甲基)苄腈、2,5-噻吩二甲酸、4-叔丁基-2-硝基苯酚、荧光增白剂28、荧光增白剂220、2-叔丁基-1,4-苯醌、2,5-双(苯并噻唑-2-基)噻吩;2,2'-(2,5-噻吩二基)双苯并噻唑、荧光增白剂9、荧光增白剂VBL、荧光增白剂Pf、荧光增白剂135、4,4'-双[2-(2-磺苯基)乙烯基]联苯、4-硝基萘-1,8-二羧酸酐、荧光增白剂191、荧光增白剂204、2-[2-[4-[2-(3-氰基苯基)乙烯基]苯基]乙烯基]苄腈、荧光增白剂378、5-羟基-2-甲基苯并噻唑。可以使用不同荧光剂的组合。在实施方案中,荧光剂为荧光增白剂184、荧光增白剂185、荧光增白剂367,或它们的组合。

[0014] 荧光金色调色剂在调色剂的核内包含红色荧光剂和黄色荧光剂两者。红色荧光剂通常发射(在用UV光照射时,其可包括日光)具有600nm至630nm范围内的波长的荧光。该波长范围可以指荧光发射中的峰的位置。黄色荧光剂通常发射(在用UV光照射时)具有510nm至540nm范围内的波长的荧光。该波长范围可以指荧光发射中的峰的位置。

[0015] 例示性的红色荧光剂包括溶剂红49、溶剂红149、溶剂红196、溶剂红197和溶剂红242。一般来讲,红色荧光剂不是水溶性红色染料,例如碱性红1:1或碱性红1。例示性的黄色荧光剂包括溶剂黄160:1,溶剂黄98、溶剂黄172、溶剂黄171、溶剂黄185、溶剂黄145、溶剂黄85、溶剂黄44、溶剂黄195、溶剂黄196等。一般来讲,黄色荧光剂不是水溶性黄色染料,例如碱性黄40。可使用不同类型的红色荧光剂的组合和不同类型的黄色荧光剂的组合。

[0016] 一般来讲,调色剂中不包含其他荧光剂,即,在实施方案中,调色剂中仅有的荧光剂选自上文列出的那些。一般来讲,没有颜料被包含在调色剂中(除了作为着色剂的铝薄片之外),即,在实施方案中,调色剂不含任何颜料。

[0017] 与铝薄片类似,荧光剂通常被包封在调色剂的颗粒(即,核-壳颗粒)内,使得荧光剂不存在于颗粒的表面处和表面上。在实施方案中,荧光剂不存在于调色剂的壳内和壳上。相似地,荧光剂通常均匀地分布在调色剂颗粒的核的树脂基质中的各处。如上所述和如下文进一步描述,当荧光剂与其他组分(诸如在调色剂颗粒中)结合时,防止荧光淬灭是具有挑战性的。然而,本公开至少部分地基于对实现荧光剂的均匀分布和包封以及解决淬灭问题的调色剂制备方法的开发。如下文进一步描述,该方法涉及使用包含荧光剂和两种无定形树脂(各自为不同类型的无定形树脂)的单独的胶乳来形成调色剂颗粒的核。

[0018] 对于荧光银色调色剂,荧光剂可以例如以下量存在于调色剂中:按调色剂的重量计0.2重量%至2重量%、按调色剂的重量计0.2重量%至1.5重量%,或按调色剂的重量计0.2重量%至1.0重量%。如果使用了多于一种类型的荧光剂,则这些量是指调色剂中的荧光剂的总量。

[0019] 对于荧光金色调色剂,荧光剂可以例如以下量存在于调色剂中:按调色剂的重量计0.5重量%至3重量%、按调色剂的重量计0.5重量%至2.0重量%,或按调色剂的重量计0.5重量%至1.0重量%。黄色荧光剂可以例如以下量存在于调色剂中:按调色剂的重量计0.5重量%至3重量%、按调色剂的重量计0.5重量%至2.0重量%,或按调色剂的重量计0.5重量%至1.0重量%。红色和黄色荧光剂的相对量可为提供1:10至1:2的红色:黄色比率的量。如果使用了多于一种类型的红色(或黄色)荧光剂,则这些量是指调色剂中的红色(或黄色)荧光剂的总量。

[0020] 树脂

[0021] 本发明的调色剂可以包含多种树脂,所述树脂提供用于容纳上述铝薄片和荧光剂这两者的聚合物基质。本发明的调色剂可以包含多于一种不同类型的树脂。该树脂可以是无定形树脂、结晶树脂,或结晶树脂和无定形树脂的混合物。该树脂可以是聚酯树脂,包括无定形聚酯树脂、结晶聚酯树脂,或结晶聚酯树脂和无定形聚酯树脂的混合物。

[0022] 结晶树脂

[0023] 该结晶树脂可以通过在任选催化剂的存在下使二醇与二酸反应而形成的结晶聚酯树脂。对于形成结晶聚酯,合适的有机二醇包括具有约2个至约36个碳原子的脂族二醇,诸如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、它们的组合等,包括它们的结构异构体。该脂族二醇可以例如以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约55摩尔%、或树脂的约45摩尔%至约53摩尔%的量选择,并且第二二醇可以树脂的约0摩尔%至约10摩尔%或树脂的约1摩尔%至约4摩尔%的量选择。

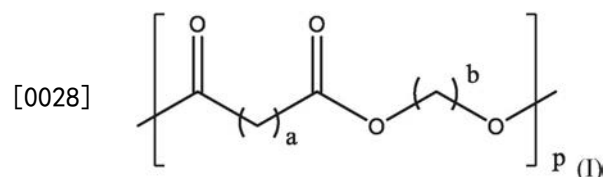
[0024] 被选择用于制备结晶树脂的有机二酸或二酯(包括乙烯基二酸或乙烯基二酯)的示例包括草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、延胡索酸、延胡索酸二甲酯、衣康酸二甲酯、顺式1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、延胡索酸二乙酯、马来酸二乙酯、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、环己烷二羧酸、丙二酸和中康酸、它们的二酯或酸酐。有机二酸可以例如树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约

42摩尔%至约52摩尔%或树脂的约45摩尔%至约50摩尔%的量选择,并且第二二酸可以树脂的约0摩尔%至约10摩尔%的量选择。

[0025] 可用于形成结晶(以及无定形)聚酯的缩聚催化剂包括钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡诸如二丁基氧化锡、四烷基锡诸如二月桂酸二丁基锡、以及二烷基氧化锡氢氧化物诸如丁基氧化锡氢氧化物、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡,或它们的组合。基于用于生成聚酯树脂的起始二酸或二酯,此类催化剂可以例如约0.01摩尔%至约5摩尔%的量使用。

[0026] 结晶树脂的示例包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚乙烯、聚丁烯、聚异丁酸酯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯、它们的混合物等。具体的结晶树脂可以是基于聚酯的,诸如聚(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(己二酸辛二醇酯)、聚(丁二酸乙二醇酯)、聚(丁二酸丙二醇酯)、聚(丁二酸丁二醇酯)、聚(丁二酸戊二醇酯)、聚(丁二酸己二醇酯)、聚(丁二酸辛二醇酯)、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(癸二酸戊二醇酯)、聚(癸二酸己二醇酯)、聚(癸二酸辛二醇酯)、聚(癸二酸癸二醇酯)、聚(癸二酸癸二醇酯)、聚(癸二酸乙二醇酯)、聚(十二烷酸乙二醇酯)、聚(癸二酸壬二醇酯)、聚(癸二酸壬二醇酯)、共聚(延胡索酸乙二醇酯)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、共聚(延胡索酸乙二醇酯)-共聚(十二烷酸乙二醇酯)、共聚(2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇-癸二酸酯)-共聚(癸二酸壬二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯)、以及它们的混合物。聚酰胺的示例包括聚(乙二醇-己二酰二胺)、聚(丙二醇-己二酰二胺)、聚(丁二醇-己二酰二胺)、聚(戊二醇-己二酰二胺)、聚(己二醇-己二酰二胺)、聚(辛二醇-己二酰二胺)、聚(乙二醇-丁二酰二胺)、聚(丙二醇-癸二酰二胺)、以及它们的混合物。聚酰亚胺的示例包括聚(乙二醇-己二酰二胺)、聚(丙二醇-己二酰二胺)、聚(丁二醇-己二酰二胺)、聚(戊二醇-己二酰二胺)、聚(己二醇-己二酰二胺)、聚(辛二醇-己二酰二胺)、聚(乙二醇-丁二酰二胺)、聚(丙二醇-丁二酰二胺)、聚(丁二醇-丁二酰二胺)、以及它们的混合物。

[0027] 在实施方案中,结晶聚酯树脂具有下式(I)



[0029] 其中a和b中的每一者可以在1至12、2至12、或4至12的范围内,并且进一步地,其中p可以在10至100、20至80、或30至60的范围内。在实施方案中,结晶聚酯树脂为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯),其可以通过十二烷二酸与1,6-己二醇的反应生成。

[0030] 如上所述,本发明所公开的结晶聚酯树脂可以通过缩聚方法,通过在缩聚催化剂的存在下使合适的有机二醇与合适的有机二酸反应来制备。然而,在有机二醇的沸点为约180℃至约230℃的一些情况下,可以利用化学计量等摩尔比的有机二醇和有机二酸,并且可以利用过量的二醇(诸如约0.2摩尔当量至1摩尔当量的乙二醇或丙二醇)并在缩聚过程期间通过蒸馏去除。所用的催化剂的量可以变化,并且可以诸如结晶聚酯树脂的约0.01摩尔%至约1摩尔%或约0.1摩尔%至约0.75摩尔%的量选择。

[0031] 该结晶树脂可例如按调色剂的重量计以约1%至约85重量%、按调色剂的重量计

约5重量%至约50重量%、或按调色剂的重量计约10重量%至约35重量%的量存在。

[0032] 该结晶树脂可以具有各种熔点,例如约30℃至约120℃、约50℃至约90℃、或约60℃至约80℃。该结晶树脂可以具有如通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的例如约1,000至约50,000、约2,000至约25,000、或约5,000至约20,000的数均分子量(M_n),以及如通过GPC确定的例如约2,000至约100,000、约3,000至约80,000、或约10,000至约30,000的重均分子量(M_w)。该结晶树脂的分子量分布(M_w/M_n)可以为例例如约2至约6、约3至约5、或约2至约4。

[0033] 无定形树脂

[0034] 该树脂可以是通过在任选催化剂的存在下使二醇与二酸反应而形成的无定形聚酯树脂。二酸或二酯的示例包括用于制备无定形聚酯的乙烯基二酸或乙烯基二酯,包括二羧酸或二酯,诸如对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、延胡索酸、偏苯三甲酸、延胡索酸二甲酯、衣康酸二甲酯、顺式1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、延胡索酸二乙酯、马来酸二乙酯、马来酸、琥珀酸、衣康酸、琥珀酸、琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸、十二烷基琥珀酸酐、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、延胡索酸二甲酯、马来酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、十二烷基琥珀酸二甲酯、以及它们的组合。有机二酸或二酯可例如以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约52摩尔%或树脂的约45摩尔%至约50摩尔%的量存在。

[0035] 可以用于生成无定形聚酯的二醇的示例包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、2,2-二甲基丙二醇、2,2,3-三甲基己二醇、庚二醇、十二烷二醇、双(羟乙基)-双酚A、双(2-羟丙基)-双酚A、1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、二甲苯二甲醇、环己二醇、二乙二醇、双(2-羟乙基)氧化物、双丙二醇、二丁烯、以及它们的组合。所选的有机二醇的量可以变化,例如,有机二醇可以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约55摩尔%或树脂的约45摩尔%至约53摩尔%的量存在。

[0036] 合适的无定形树脂的示例包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚乙烯、聚丁烯、聚异丁酸酯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯等、以及它们的混合物。

[0037] 不饱和无定形聚酯树脂可用作树脂。此类树脂的示例包括美国专利号6,063,827中公开的那些,该专利的公开内容据此全文以引用方式并入。示例性不饱和无定形聚酯树脂包括但不限于聚(丙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(乙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(丁氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(共丙氧基化双酚共乙氧基化双酚共延胡索酸酯)、聚(1,2-丙二醇延胡索酸酯)、聚(丙氧基化双酚共马来酸酯)、聚(乙氧基化双酚共马来酸酯)、聚(丁氧基化双酚共马来酸酯)、聚(共丙氧基化双酚共乙氧基化双酚共马来酸酯)、聚(1,2-丙二醇马来酸酯)、聚(丙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(乙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(丁氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(共丙氧基化双酚共乙氧基化双酚共衣康酸酯)、聚(1,2-丙二醇衣康酸酯)、以及它们的组合。

[0038] 合适的聚酯树脂可以是无定形聚酯,诸如聚(丙氧基化双酚A共延胡索酸酯)树脂。此类树脂及其制备方法的示例包括美国专利号6,063,827中公开的那些,该专利的公开内容据此全文以引用方式并入。

[0039] 合适的聚酯树脂包括无定形酸性聚酯树脂。无定形酸性聚酯树脂可基于丙氧基化双酚A、乙氧基化双酚A、对苯二甲酸、延胡索酸和十二烷基琥珀酸酐的任何组合,诸如聚(丙

氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-延胡索酸酯-十二烯基琥珀酸酯)。可使用的另一种无定形酸性聚酯树脂为聚(丙氧基化-乙氧基化双酚-共-对苯二甲酸酯-十二烯基琥珀酸酯-偏苯三甲酸酐)。

[0040] 可用作树脂的线性丙氧基化双酚A富马酸酯树脂的示例以商品名SPAMII购自Resana S/A Industrias Quimicas, Sao Paulo Brazil。可使用并且可商购获得的其他丙氧基化双酚A延胡索酸酯树脂包括得自Kao Corporation, Japan的GTUF和FPESL-2以及得自Reichhold, Research Triangle Park, N.C.的EM181635等。

[0041] 无定形树脂或无定形树脂的组合可例如按调色剂的重量计以约5重量%至约95重量%、按调色剂的重量计约30重量%至约90重量%、或按调色剂的重量计约35重量%至约85重量%的量存在。

[0042] 无定形树脂或无定形树脂的组合可以具有约30℃至约80℃、约35℃至约70℃、或约40℃至约65℃的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可使用差示扫描量热法(DSC)测量。无定形树脂可以具有如通过GPC测量的例如约1,000至约50,000、约2,000至约25,000、或约1,000至约10,000的 M_n ,以及如通过GPC确定的例如约2,000至约100,000、约5,000至约90,000、约10,000至约90,000、约10,000至约30,000、或约70,000至约100,000的 M_w 。

[0043] 在本发明的调色剂中可以使用一种、两种或更多种树脂。在使用两种或更多种树脂的情况下,树脂可以具有诸如约1%(第一树脂)/99%(第二树脂)至约99%(第一树脂)/1%(第二树脂)、约10%(第一树脂)/90%(第二树脂)至约90%(第一树脂)/10%(第二树脂)的任何合适比率(例如,重量比)。在树脂包含无定形树脂和结晶树脂的组合的情况下,树脂可具有例如约1%(结晶树脂)/99%(无定形树脂)至约99%(结晶树脂)/1%(无定形树脂)或约10%(结晶树脂)/90%(无定形树脂)至约90%(结晶树脂)/10%(无定形树脂)的重量比。在一些实施方案中,树脂的重量比为约80重量%至约60重量%的无定形树脂和约20重量%至约40重量%的结晶树脂。在此类实施方案中,无定形树脂可以是无定形树脂的组合,例如两种无定形树脂的组合。

[0044] 本发明调色剂中的树脂可具有可存在于树脂末端的酸基团。可存在的酸性基团包括羧酸基团等。羧酸基团的数目可通过调节用于形成树脂的材料和反应条件来控制。在实施方案中,树脂为具有约2mgKOH/g树脂至约200mgKOH/g树脂、约5mgKOH/g树脂至约50mgKOH/g树脂、或约5mgKOH/g树脂至约15mgKOH/g树脂的酸值的聚酯树脂。含酸树脂可以溶解在四氢呋喃溶液中。酸值可通过用包含酚酞作为指示剂的KOH/甲醇溶液滴定来检测。然后可基于被识别为滴定终点的中和树脂上的所有酸性基团所需的KOH/甲醇的当量数来计算酸值。

[0045] 蜡

[0046] 任选地,蜡可以被包含在本发明的调色剂中。可以使用单一类型的蜡或者两种或更多种不同蜡的混合物。例如,可添加单种蜡以改进特定的调色剂性质,诸如调色剂颗粒形状、调色剂颗粒表面上蜡的存在和量、充电特征和/或熔合特征、光泽、剥离、污损性质等。替代性地,可以添加蜡的组合来为调色剂组合物提供多种性质。

[0047] 当包含时,蜡可以例如以下量存在:按调色剂的重量计约1重量%至约25重量%、或按调色剂颗粒的重量计约5重量%至约20重量%。

[0048] 当使用蜡时,蜡可以包括常规用于乳液聚集调色剂中的各种蜡中的任一种。可以

选择的蜡包括具有例如约500至约20,000、或约1,000至约10,000的平均分子量的蜡。可以使用的蜡包括例如聚烯烃,诸如聚乙烯(包括线性聚乙烯蜡和支化聚乙烯蜡)、聚丙烯(包括线性聚丙烯蜡和支化聚丙烯蜡)、聚甲烯蜡、聚乙烯/酰胺、聚乙烯四氟乙烯、聚乙烯四氟乙烯/酰胺,以及聚丁烯蜡,诸如可从Allied Chemical和Petrolite Corporation商购获得,例如诸如可从Baker Petrolite商购获得的POLYWAXTM聚乙烯蜡、购自Michaelman, Inc.和Daniels Products Company的蜡乳液、可从Eastman Chemical Products, Inc.商购获得的EPOLENE N-15TM,以及购自Sanyo Kasei K.K.的VISCOL 550-PTM(低重均分子量聚丙烯);植物基蜡,诸如巴西棕榈蜡、米蜡、小烛树蜡、漆树蜡和霍霍巴油;动物基蜡,诸如蜂蜡;矿物基蜡和石油基蜡,诸如蒙旦蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡(诸如来源于原油蒸馏的蜡)、硅酮蜡、巯基蜡、聚酯蜡、氨基甲酸乙酯蜡;改性聚烯烃蜡(诸如羧酸封端的聚乙烯蜡或羧酸封端的聚丙烯蜡);费托蜡;由高级脂肪酸和高级醇获得的酯蜡,诸如硬脂酸十八烷基酯和二十二烷酸二十二烷基酯;由高级脂肪酸和一价或多价低级醇获得的酯蜡,诸如硬脂酸丁酯、油酸丙酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯和季戊四醇四山嵛酸酯;由高级脂肪酸和多价醇多聚体获得的酯蜡,诸如二乙二醇单硬脂酸酯、二丙二醇二硬脂酸酯、二甘油二硬脂酸酯和三甘油四硬脂酸酯;脱水山梨糖醇高级脂肪酸酯蜡诸如一硬脂酸脱水山梨糖醇酯,以及胆固醇高级脂肪酸酯蜡诸如硬脂酸胆固醇酯。可以使用的官能化蜡的示例包括例如胺、酰胺(例如购自Micro Powder Inc.的AQUA SUPERSLIP 6550TM、SUPERSLIP 6530TM)、氟化蜡(例如购自Micro Powder Inc.的POLYFLUO 190TM、POLYFLUO 200TM、POLYSILK 19TM、POLYSILK 14TM)、混合的氟化酰胺蜡(诸如脂族极性酰胺官能化蜡);由以下物质组成的脂族蜡:羟基化不饱和脂肪酸的酯(例如MICROSPERSION 19TM,也购自Micro Powder Inc.)、酰亚胺、酯、季胺、羧酸或丙烯酸类聚合物乳液(例如JONCRYL 74TM、89TM、130TM、537TM和538TM,均购自SC Johnson Wax),以及氯化聚丙烯和聚乙烯(购自Allied Chemical和Petrolite Corporation)和SC Johnson蜡。前述蜡的混合物和组合也可用于实施方案中。蜡可被包含作为例如定影辊剥离剂。在实施方案中,蜡可以是结晶的或非结晶的。

[0049] 调色剂制备方法

[0050] 为了形成本发明的调色剂,上述树脂中的任一种可以作为乳液提供,例如,通过使用基于溶剂的相转化乳化方法。然后可以将乳液用作原材料以形成调色剂,例如,通过使用乳液聚集和聚结(EA)方法。然而,可使用其他方法制备调色剂。

[0051] 为了实现铝薄片的包封和均匀分布,通常在调色剂制备过程中使用包含铝薄片和表面活性剂的单独的分散体。说明性表面活性剂包括阴离子表面活性剂,诸如二苯醚二磺酸盐、十二烷基硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸、烷基萘磺酸钠、二烷基磺基琥珀酸钠、烷基二苯醚二磺酸钠、烷基磷酸的钾盐、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸钠、三乙醇胺聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、萘磺酸钠和萘磺酸钠甲醛缩合物、以及它们的混合物;以及非离子表面活性剂,诸如聚乙烯醇、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、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯硬脂基醚、二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇、以及它们的混合物。然而,在实施方案中,表面活性剂为十二烷基苯磺酸,并且该表面活性剂以与铝薄片的量相比在1.5重量%至4重量%范围内的量存在于单独的分散体中。该表面活性剂和这些量可用于实现

铝薄片的包封和均匀分布。铝薄片一旦使用该表面活性剂和这些量掺入调色剂颗粒中,就可以称为“包封和均匀分布的”铝薄片。如上所述,包封和均匀分布可以使用SEM/TEM/XPS来确认。

[0052] 如上所述,为了实现荧光剂的类似包封和均匀分布,以及防止荧光淬灭,通常在制备过程中使用包含荧光剂的单独的胶乳(荧光胶乳)。可以使用一种包含期望荧光剂和期望无定形树脂的单独的胶乳,或者可以使用多种单独的胶乳(例如,对于荧光金色调色剂,一种包含红色荧光剂和两种类型的无定形树脂的单独的胶乳和另一种包含黄色荧光剂和两种类型的无定形树脂的单独的胶乳等)。无论哪种方式,用于形成调色剂的一种或多种胶乳提供荧光剂和两种无定形树脂(各自为不同类型的无定形树脂),其中这些胶乳以2:3至3:2的重量比提供两种无定形树脂。这包括1:1的重量比。也就是说,如果共同使用多于一种胶乳,则胶乳提供在该重量比范围内的两种无定形树脂。已发现,这些范围对于获得荧光剂在调色剂颗粒中的包封和均匀分布以及对于防止荧光淬灭是重要的。在这些范围之外,调色剂的荧光性质至少部分地由于荧光淬灭而劣化。在实施方案中,无定形树脂为无定形聚酯树脂。在实施方案中,这些无定形树脂中的一种具有比另一种大的 M_n 或 M_w 。

[0053] 此外,为了防止荧光淬灭,有用的是在荧光胶乳中使用的荧光剂的量与荧光胶乳的总重量相比在1.5重量%至8重量%的范围内。在该范围之外,调色剂的荧光性质至少部分地由于荧光淬灭而劣化。如果荧光胶乳包含多于一种类型的荧光剂,则这些量是指调色剂中的荧光剂的总量。

[0054] 一旦使用上文刚刚描述的方法和荧光剂量将荧光剂/无定形树脂掺入调色剂颗粒中,则该荧光剂/无定形树脂可以被称为“掺入了荧光剂的无定形树脂”。如以下实施例中所述,可以使用在线分光光度计(ILS)(例如,X-Rite ILS)来测量亮度 L^* 和反射率,以确认所得调色剂的荧光性质和光学性质。

[0055] 如果使用不含荧光剂的乳液将树脂掺入到调色剂颗粒中,则该树脂可以被称为未掺入荧光剂的树脂,或简称为“树脂”,即,未用短语“掺入了荧光剂的”修饰。

[0056] 如果使用蜡,则其可以作为蜡在水中的单独分散体掺入到调色剂中。

[0057] 在实施方案中,本发明的调色剂通过EA方法制备,诸如通过包括以下步骤的方法制备:聚集以下物质的混合物:包含树脂的乳液、铝薄片;一种或多种荧光剂;和任选地,蜡;并且随后聚结该混合物。如上所述,铝薄片通常作为单独的分散体提供给混合物。类似地,一种或多种荧光剂通常作为如上所述的一种或多种单独的荧光胶乳提供给混合物。包含树脂的乳液可以包含一种或多种树脂,或者不同的树脂可以作为不同的乳液提供。包含树脂的乳液通常不包含荧光剂,因此不含荧光剂。

[0058] 接下来,可以将混合物均质化,该均质化可以通过以约600转/分钟至约6,000转/分钟混合来实现。均质化可以通过任何合适的装置来实现,包括例如IKA ULTRA TURRAX T50探头均质器。可在混合物的pH被调节至低于5时将聚集剂添加到混合物中。可使用任何合适的聚集剂。合适的聚集剂包括例如二价阳离子或多价阳离子材料的水溶液。聚集剂可以为(例如)无机阳离子聚集剂,诸如聚卤化铝,诸如聚氯化铝(PAC),或者对应的溴化物、氟化物或碘化物;聚硅酸铝,诸如聚磺基硅酸铝(PASS);或水溶性金属盐,包括氯化铝、亚硝酸铝、硫酸铝、硫酸铝钾、醋酸钙、氯化钙、亚硝酸钙、氧化钙、硫酸钙、醋酸镁、硝酸镁、硫酸镁、醋酸锌、硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、溴化锌、溴化镁、氯化铜和硫酸铜;或它们的组合。可以在

低于树脂的玻璃化转变温度(T_g)的温度处将聚集剂添加到混合物中。可在均化下将聚集剂添加到混合物中。

[0059] 聚集剂可以例如以下量添加到混合物中:按树脂总量的重量计约0重量%至约10重量%、按树脂总量的重量计约0.2重量%至约8重量%、或按树脂总量的重量计约0.5重量%至约5重量%。

[0060] 可使混合物的颗粒聚集,直到获得预定的期望粒度。预定的期望粒度是指在形成之前确定的将获得的期望粒度,并且在生长过程期间监测粒度直至达到该粒度。可在生长过程期间取样,并且例如用库尔特计数器分析体积平均粒度。因此,聚集可以通过维持升高的温度,或缓慢升高温度至例如在实施方案中约30℃至约100℃、在实施方案中约30℃至约80℃、或在实施方案中约30℃至约50℃来进行。在搅拌的同时,可将温度保持约0.5小时至约6小时、或在实施方案中约1小时至约5小时的时间段,以提供聚集颗粒。一旦达到预定的期望粒度,就可以添加壳。在施加壳之前,颗粒的体积平均粒度可以为例如约3 μm 至约10 μm ,在实施方案中约4 μm 至约9 μm 、或约6 μm 至约8 μm 。

[0061] 壳树脂

[0062] 在聚集之后,但在聚结之前,可将树脂涂层施加到聚集颗粒以在其上形成壳。可在壳中使用上述树脂中的任一种。在实施方案中,在壳中使用无定形聚酯树脂。在实施方案中,在壳中使用两种无定形聚酯树脂。在实施方案中,在核中使用结晶聚酯树脂和两种不同类型的无定形聚酯树脂,并且在壳中使用相同的两种类型的无定形聚酯树脂。

[0063] 通过使用如上所述乳液形式的壳树脂,可将壳施加到聚集颗粒。此类乳液可在足以在聚集颗粒上形成涂层的条件下与聚集颗粒混合。例如,在聚集颗粒之上形成壳可在加热至约30℃至约80℃、或约35℃至约70℃的温度时发生。壳的形成可发生约5分钟至约10小时、或约10分钟至约5小时的时间段。

[0064] 一旦实现期望尺寸的调色剂颗粒,就可以利用pH控制剂(例如,碱)来将混合物的pH调节到约3至约10、或在实施方案中约5至约9的值。pH的调节可用于冻结(即停止)调色剂生长。用于阻止调色剂生长的碱可包括任何合适的碱,诸如例如碱金属氢氧化物,诸如例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、它们的组合等。在实施方案中,可添加螯合剂诸如乙二胺四乙酸(EDTA),以帮助将pH调节至上述期望值。可使用其他螯合剂。

[0065] 在实施方案中,核-壳调色剂颗粒的尺寸(在聚结之前)可以为约3 μm 至约10 μm 、约4 μm 至约10 μm 、或约6 μm 至约9 μm 。

[0066] 聚结

[0067] 在聚集成期望的粒度并且施加壳后,可以使颗粒聚结成期望的最终形状,该聚结通过例如以下方法来实现:将混合物加热到约45℃至约150℃、约55℃至约99℃、或约60℃至约90℃的温度,该温度可以等于或高于用于形成调色剂颗粒的树脂的玻璃化转变温度。可继续加热或可在一段时间内调节(例如,降低)混合物的pH以达到期望的圆度。该时间段可为约1小时至约5小时、或约2小时至约4小时。聚结期间可使用各种缓冲液。聚结的总时间段可为约1至约9小时、约1至约8小时、或约1至约5小时。聚结期间可利用搅拌,例如约20rpm至约1000rpm或约30rpm至约800rpm。

[0068] 在聚集和/或聚结之后,可将混合物冷却至室温。根据需要,冷却可以是快速的或缓慢的。合适的冷却过程可包括将冷水引入反应器周围的夹套。冷却后,可将调色剂颗粒用

期望尺寸的筛子筛选,过滤,用水洗涤,然后干燥。干燥可通过任何合适的干燥方法(包括例如冷冻干燥)来实现。

[0069] 其他添加剂

[0070] 在实施方案中,本发明的调色剂还可含有其他任选的添加剂。例如,调色剂可以包含正电荷控制剂或负电荷控制剂。也可以使用表面添加剂。表面添加剂的示例包括金属氧化物,诸如氧化钛、氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锡、它们的混合物等;胶态二氧化硅和无定形二氧化硅,诸如AEROSIL[®]、金属盐和脂肪酸的金属盐(诸如硬脂酸锌、硬脂酸钙和硬脂酸镁)、它们的混合物等;长链醇,诸如UNILIN 700;以及它们的混合物。这些表面添加剂中的每一者可按调色剂的重量计以约0.1重量%至约5重量%或按调色剂的重量计约0.25重量%至约3重量%的量存在。

[0071] 调色剂性质

[0072] 在实施方案中,不含外表面添加剂的干燥调色剂颗粒表现出以下特征中的一种或多种:

[0073] (1) 约5.0 μm 至约12.0 μm 、约6.0 μm 至约12.0 μm 、或约8.0 μm 至约12.0 μm 的体积平均粒度。

[0074] (2) 约0.90至约1.00、约0.92至约0.99、或约0.93至约0.97的圆度。

[0075] 这些特征可以根据以下实施例中所所述的技术来测量。

[0076] 在实施方案中,不含外表面添加剂的干燥调色剂颗粒表现出以下特征中的一种或多种:

[0077] (3) 对于荧光银色调色剂,在0.65mg/cm²的调色剂质量/面积(TMA)下,至少66、至少67、或至少68、或在66至69的范围内的亮度L*。对于荧光金色调色剂,在0.65mg/cm²的调色剂质量/面积(TMA)下,至少64、至少65、或至少66、或在64至67的范围内的亮度L*。

[0078] (4) 对于荧光银色调色剂,在430nm至440nm范围之间至少45、在该波长范围之间至少46、在该波长范围之间至少47、或在45至50范围内的反射率(在0.45mg/cm²的TMA下)。对于荧光金色调色剂,介于500nm至600nm的范围之间、在该波长范围之间至少35、在该波长范围之间至少40、在该波长范围之间至少45、或在30至50范围内的反射率(在0.45mg/cm²的TMA下)。

[0079] 关于亮度L*,CIELAB颜色空间(也称为CIE L*a*b*,或有时简称为“Lab”颜色空间)是由国际照明委员会(CIE)定义的颜色空间。它将颜色表示为三个值:从黑色(0)到白色(100)的亮度L*,从绿色(-)到红色(+)的a*,以及从蓝色(-)到黄色(+)的b*。

[0080] 因为测量了三个参数,所以空间本身是三维实数空间,这允许无限多种可能的颜色。在实施过程中,该空间通常被映射到三维整数空间上以用于数字表示,因此L*值、a*值和b*值通常是绝对的,具有预定义的范围。亮度值L*表示在L*=0时最暗的黑色,以及在L*=100时最亮的白色。颜色通道a*和b*在a*=0且b*=0时表示真正的中性灰度值。a*轴表示绿色-红色分量,其中绿色在负方向上并且红色在正方向上。b*轴表示蓝色-黄色分量,其中蓝色在负方向上并且黄色在正方向上。a*轴和b*轴的缩放和限制将取决于具体的实施方式,但通常在 ± 100 或-128至+127(带符号的8位整数)的范围内。

[0081] 亮度L*和反射率均可以使用ILS(诸如X-Rite ILS)根据制造商的说明操作来测量。通常与X-Rite ILS一起用于测量Lab值的两个设置为M0(白光和未限定的UV)和M1(白光

和经限定的UV)。M0最常用于评估基色。M1最常用于评估荧光的量度。M1设置用于获得本发明调色剂的上述L*值和反射率值。

[0082] 这些特征可以根据以下实施例中所述的技术来测量。

[0083] 显影剂和载体

[0084] 可将本发明的调色剂配制到显影剂组合物中。显影剂组合物可通过将本公开的调色剂与已知的载体颗粒包括经涂覆的载体诸如钢、铁氧体等混合来制备。此类载体包括美国专利号4,937,166和4,935,326中公开的那些,这些专利中的每一者的全部公开内容以引用方式并入本文。调色剂可以约1重量%至约15重量%、约2重量%至约8重量%、或约4重量%至约6重量%的量存在于载体中。载体颗粒还可以包括在其之上具有聚合物涂层(诸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))的核,其中分散有导电组分如导电炭黑。载体涂层包括有机硅树脂诸如甲基倍半硅氧烷、含氟聚合物诸如聚偏二氟乙烯、摩擦电序中不紧邻的树脂的混合物诸如聚偏二氟乙烯和丙烯酸树脂、热固性树脂诸如丙烯酸树脂、它们的混合物以及其他已知的组分。

[0085] 应用

[0086] 本发明调色剂可用于多种静电复印方法和多种静电复印机。静电复印成像方法包括例如用静电复印机制备图像,该静电复印机包括充电部件、成像部件、光电导部件、显影部件、转印部件和定影部件。在实施方案中,显影部件可包括通过将载体与本文所述的任何调色剂混合来制备的显影剂。静电复印打印机可以是高速打印机、黑白高速打印机、彩色打印机等。一旦用调色剂/显影剂形成图像,就可将图像转印到图像接收介质,诸如纸等。定影辊构件可用于通过使用热和压力将调色剂定影到图像接收介质上。

[0087] 实施例

[0088] 提交以下实施例以说明本公开的各种实施方案。该实施例仅旨在为例示性的,并非旨在限制本公开的范围。另外,除非另外指明,否则份数和百分比均按重量计。如本专利说明书通篇所用,“室温”是指20℃至25℃的温度。

[0089] 银色调色剂的制备。

[0090] 首先,如下制备荧光胶乳。在60℃处在2L反应器中,将120g第一类型的无定形聚酯树脂、120g第二类型的无定形聚酯树脂和7.2g荧光剂的混合物溶解于乙酸乙酯、异丙醇和氨水溶液(比率为145g/48g/40g)的混合物中。向该混合物中添加500g含有表面活性剂(得自Pilot Chemical Company的Calfax DB-45)的去离子水,以形成乳液。向该反应器中装入蒸馏柱,并蒸馏出有机溶剂。最后,将所得乳液通过25μm筛过滤。该乳液具有218nm的平均粒度,并且固含量为约41重量%。该乳液中的荧光剂含量为约3重量%。

[0091] 接下来,如下制备荧光银色调色剂颗粒。将铝薄片颜料(45g)与阴离子表面活性剂在去离子水中的分散体在室温下搅拌2小时。通过混合以下物质来形成混合物:荧光胶乳;第一乳液,该第一乳液包含结晶聚酯树脂;第二乳液,该第二乳液包含第一类型的无定形聚酯树脂;以及第三乳液,该第三乳液包含第二类型的无定形聚酯树脂。将该混合物和硫酸铝(ALS)溶液按比例添加到铝薄片分散体部分中,同时将反应温度从40℃增加至48℃。一段时间后,添加含有两种无定形聚酯树脂的乳液以在颗粒之上形成壳。在聚集完成后,在约8的pH下用螯合剂将颗粒分散体冷冻。然后将混合物加热至高达84℃以聚结。当圆度达到0.940时,将批料在低于40℃下骤冷。所得银色调色剂颗粒用去离子水洗涤并冷冻干燥成粉末。

[0092] 荧光银色调色剂颗粒具有约20重量%的铝薄片和0.6重量%的荧光剂。还使用铝薄片(以20重量%)但不使用任何荧光剂来制备比较银色调色剂。

[0093] 金色调色剂制备。

[0094] 首先,如下制备荧光胶乳。红色荧光胶乳在60℃下在2L反应器中由120g第一类型的无定形聚酯树脂、120g第二类型的无定形聚酯树脂和2重量%溶解在乙酸乙酯、异丙醇和氨水溶液的混合物(比率为145g/48g/40g)中的红色荧光剂的混合物制备。向该混合物中添加500g含有表面活性剂(得自Pilot Chemical Company的Calfax DB-45)的去离子水,以形成乳液。向该反应器中装入蒸馏柱,并蒸馏出有机溶剂。最后,将所得乳液通过25μm筛过滤。该乳液具有200的平均粒度,并且固含量为约40重量%。该乳液中的红色荧光剂含量为约2重量%。类似地制备黄色荧光胶乳,但使用2重量%的黄色荧光剂。所得乳液具有200的平均粒度,并且固含量为约40重量%。

[0095] 接下来,如下制备荧光金色调色剂颗粒。将铝薄片颜料(45g)与阴离子表面活性剂在去离子水中的分散体在室温下搅拌2小时。通过组合以下物质来形成混合物:红色荧光胶乳;黄色荧光胶乳;第一乳液,该第一乳液包含结晶聚酯树脂;第二乳液,该第二乳液包含第一类型的无定形聚酯树脂;以及第三乳液,该第三乳液包含第二类型的无定形聚酯树脂。将该混合物和硫酸铝(ALS)溶液按比例添加到铝薄片分散体部分中,同时将反应温度从40℃增加至48℃。一段时间后,添加含有两种无定形聚酯树脂的乳液以在颗粒之上形成壳。在聚集完成后,在约8的pH下用螯合剂将颗粒分散体冷冻。然后将混合物加热至高达84℃以聚结。当圆度达到0.940时,将批料在低于40℃下骤冷。所得金色调色剂颗粒用去离子水洗涤并冷冻干燥成粉末。

[0096] 荧光金色调色剂颗粒具有约20重量%的铝薄片、0.5重量%的红色荧光剂和2重量%的黄色荧光剂。也使用铝薄片(以20重量%),但用红色和黄色颜料(分别以7重量%和0.7重量%)代替红色/黄色荧光剂来制备比较金色调色剂。

[0097] 调色剂表征。使用Beckman Coulter Multisizer 3根据制造商的说明操作,来由干燥调色剂颗粒(不包含外表面添加剂)分析调色剂粒度。代表性取样如下进行:获得约1克的少量调色剂样品,并且通过25μm筛网过滤,然后放入等渗溶液中以获得约10%的浓度,随后在库尔特计数器中运行样品。使用Sysmex 3000根据制造商的说明操作,来由干燥调色剂颗粒(不包含外表面添加剂)分析圆度。D50v尺寸和圆度结果示于下表1中。

[0098] 表1. 调色剂颗粒表征。

[0099]

	D50v	圆度
荧光银色调色剂	11.07	0.950
比较银色调色剂	10.51	0.945
荧光金色调色剂	12.17	0.950
比较金色调色剂	10.39	0.930

[0100] 通过SEM和TEM由干燥调色剂颗粒(不包含外表面添加剂)分析调色剂颗粒形态(数据未示出)。荧光银色调色剂颗粒和荧光金色调色剂颗粒的图像清晰地示出具有完全铝薄片包封(没有铝薄片存在于颗粒的表面处和表面上或壳内)和均匀铝薄片分布的核-壳结构。

[0101] 使用X-Rite ILS根据制造商的说明操作,来分析荧光银色调色剂和荧光金色调色

剂以及比较无荧光银色调色剂和无荧光金色调色剂的光学性质。对于荧光银色调色剂,在 $0.45\text{mg}/\text{em}^2$ 至 $0.85\text{mg}/\text{em}^2$ 的调色剂质量/面积(TMA)下获得66至75的亮度 L^* 。同时,获得在430nm至440nm的波长之间45至50的反射率(TMA为 $0.45\text{mg}/\text{em}^2$)。对于荧光金色调色剂,在 $0.45\text{mg}/\text{em}^2$ 至 $0.85\text{mg}/\text{em}^2$ 的调色剂质量/面积(TMA)下获得65至71的亮度 L^* 。同时,获得在430nm至440nm的波长之间30至50的反射率(TMA为 $0.45\text{mg}/\text{em}^2$)。此外,荧光金色印记的反射率高于非荧光金色印记的反射率。更具体地,荧光金色印记在介于500nm至520nm的波长之间的反射率比在介于550nm至600nm的波长之间的反射率高约20个单位,并且比在介于550nm至600nm的波长之间的反射率高20-30个单位(TMA为 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$)。

[0102] 最后,荧光银色调色剂和荧光金色调色剂在UV照射下发出荧光。测量该荧光并且用于计算其中荧光剂的量。将该测得的荧光剂的量与荧光剂的理论量(基于上述调色剂制备过程中所用的量计算)进行比较。该比较显示,所测得的量与理论量大致相同。这些结果共同证实了荧光剂的包封和均匀分布,而没有显著的荧光淬灭。

[0103] 应当理解,以上公开的特征以及其他的特征和功能的变型或其替代性方案可以被组合到许多其他不同的系统或应用中。本领域的技术人员随后可以做出各种目前未预见或未预料到的替换、修改、变化或改进,这些也旨在被所附权利要求书涵盖。