



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1808290 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200610006318.6

(22) 申请日 2006.01.18

(30) 优先权数据

11/037214 2005.01.19 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 R·D·帕特尔 E·G·兹沃茨

G·G·萨克里潘特 A·K·陈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭广迅 李连涛

(51) Int. Cl.

G03G 9/08(2006.01)

(56) 对比文件

US 20010046636 A1, 2001.11.29, 权利要求  
1-11、说明书第 0043-0086 段, 实施例 1-3.

US 20030027073 A1, 2003.02.06, 说明书第  
0270-0410 段.

US 20020018952 A1, 2002.02.14, 权利要求  
1-11、说明书第 0039-0086 段, 实施例 1-10.

US 20030104296 A1, 2003.06.05, 权利要求  
1-7、说明书第 0031-0062 段, 第 0162-0211 段.

US 20020106573 A1, 2002.08.08, 权利要求  
1, 13-16、说明书第 0025-0064 段, 实施例 1-7.

审查员 冯刚

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

包含结晶磺化聚酯的超低熔体和超低熔体调  
色剂

(57) 摘要

公开了一种调色剂,其包括结晶磺化聚酯的  
调色剂基料和着色剂,其中结晶磺化聚酯是调色  
剂基料的 90wt%或更多。在其它实施方案中,调  
色剂包括结晶磺化聚酯和线性无定形磺化聚酯,  
和着色剂。在这些实施方案中,结晶磺化聚酯是  
调色剂基料的约 20wt% - 约 60wt%和线性无定形  
磺化聚酯是调色剂基料的约 40wt% - 约 80wt%。  
调色剂具有约 80°C - 约 130°C 的优异最小定影温度。  
也描述了制备调色剂的方法。

1. 一种调色剂,其包括调色剂基料和着色剂,其中所述基料由结晶磺化聚酯、线性无定形磺化聚酯、支化无定形磺化聚酯构成,其中所述结晶磺化聚酯占基料的 20-60wt%,线性无定形磺化聚酯占基料的 40% -80wt%,且至多 80wt%的线性无定形磺化聚酯由支化无定形磺化聚酯替代;

其中,所述结晶、线性无定形和支化无定形磺化聚酯树脂各自是碱金属磺化聚酯树脂;

所述无定形碱金属磺化聚酯基树脂选自共聚(对苯二甲酸乙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸乙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸丙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸丙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸二甘醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸二甘醇酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-二亚乙基酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-二亚乙基酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-亚丁基酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-亚丁基酯)、共聚(丙氧基化双酚 A-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯)、共聚(乙氧基化双酚 A-富马酸酯)-共聚(乙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯),和共聚(乙氧基化双酚 A-马来酸酯)-共聚(乙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯);

所述结晶碱金属磺化聚酯基树脂选自碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、和碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)共聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯)。

## 包含结晶磺化聚酯的超低熔体和超低熔体调色剂

### 技术领域

[0001] 本公开内容总体上涉及包括基料和至少一种着色剂的调色剂,其中基料完全由结晶磺化聚酯构成或包括结晶磺化聚酯以及线性无定形磺化聚酯和任意的支化磺化聚酯。

### 背景技术

[0002] 希望静电复印调色剂组合物具有的性能是在纸上的熔凝性能。由于能量保存措施,和置于静电复印机,如静电复印熔凝器的更严格能量特性,存在降低调色剂到纸上的定影温度,如达到约 90° - 约 120°C 的定影温度的压力,以允许更少的能量消耗和允许熔凝器系统具有延长的寿命。对于接触熔凝器,即与纸和图像接触的熔凝器,调色剂应当基本不转印或漂移 (offset) 到熔凝辊上,称为冷漂移 (在低于纸定影温度的温度下),或热漂移 (在高于调色剂定影温度的温度下)。

[0003] 调色剂的定影性能可以表征为温度的函数。调色剂不粘合到熔凝辊上的最高温度称为热漂移温度 (HOT)。当熔凝器温度超过 HOT 时,一些熔融的调色剂在定影期间粘合到熔凝辊上并转印到包含显影图像的随后衬底上,导致例如模糊的图像。此不希望的现象称为漂移。低于调色剂 HOT 的是调色剂的最小定影温度 (MFT),它是发生调色剂对载体介质的可接受粘合的最小温度,即例如由皱痕测试确定。MFT 和 HOT 之间的差称为调色剂的熔凝范围,即定影温度和调色剂漂移到熔凝器上的温度之间的温度差。MFT 应当尽可能大。

[0004] 由半结晶树脂构成的低定影调色剂是已知的,其中公开了由熔点为约 30°C - 约 100°C 并包含官能团的半结晶共聚物树脂,如聚 ( $\alpha$ -烯烃) 共聚物树脂,和颜料粒子构成的调色剂,所述官能团包括羟基、羧基、氨基、酰氨基、铵或卤素。公开了由树脂粒子和颜料粒子构成的调色剂组合物,所述树脂粒子选自熔点为约 50°C - 约 100°C 并包含官能团的半结晶聚烯烃及其共聚物,所述官能团包括羟基、羧基、氨基、酰氨基、铵或卤素。尽管已表明使用接触熔凝应用的这些调色剂中的一些可提供约 200° F - 约 225° F 的低定影温度,但树脂衍生自熔融特性为约 30°C - 约 50°C 的组分,并且不认为该树脂显示更需要的熔融特性,如约 55°C - 约 60°C。

[0005] 公开了由包含苯乙烯聚合物或聚酯的树脂粒子,和选自熔点为约 50°C - 约 100°C 的半结晶聚烯烃及其共聚物的组分的共混物构成的调色剂。报导了约 250° F - 约 330° F 的熔凝温度。

[0006] 由包含结晶聚酯的基料树脂构成的低定影结晶基调色剂是已知的,所述结晶聚酯包含作为单体组分的二价或多价羧酸,该羧酸含有磺酸基团。据认为结晶树脂是不透明的,导致低投影效率。

[0007] 由交联的结晶树脂和无定形聚酯树脂构成的低定影调色剂是已知的,其中调色剂粉末由例如部分羧基化结晶聚酯和部分羧基化无定形聚酯的聚合物粒子构成,其借助于环氧酚醛清漆树脂和交联催化剂在高温下交联在一起。

[0008] 用于制备调色剂的乳液 / 聚集 / 聚结工艺已在许多 Xerox 专利中进行了说明。

[0009] 因此需要提供可以在较低熔凝温度下使用并仍然提供优异图像性能的超低熔体

和超低熔体调色剂。因此也需要提供制备这种低熔体乳液聚集调色剂的方法,该方法允许受控的粒子生长和受控的形态或形状,并提供高产量。

### 发明内容

[0010] 在实施方案中,提供基本由结晶磺化聚酯、着色剂和任选的蜡构成的调色剂。

[0011] 在实施方案中,提供由结晶磺化聚酯以及线性无定形磺化聚酯和任选的支化磺化聚酯、着色剂和任选的蜡构成的调色剂。

### 具体实施方式

[0012] 在第一实施方案中,调色剂包括基本由结晶磺化聚酯构成的基料。在此方面,此实施方案中的结晶磺化聚酯构成调色剂基料的至少 90wt%,和优选至少 95wt%,和最优选至少 98wt%。

[0013] 在此使用的结晶磺化聚酯表示具有三维有序的磺化聚酯聚合物。结晶表示磺化聚酯具有一定的结晶度,因此结晶拟包括半结晶和完全结晶磺化聚酯材料两者。当它由在空间晶格中具有其原子规则排列的晶体构成时认为聚酯是结晶的。

[0014] 在聚集和聚结时,基本由结晶磺化聚酯构成的调色剂粒子的平均粒度为约 4- 约 15 微米,优选约 6- 约 11 微米,几何尺寸分布 (GSD) 为约 1.20- 约 1.35。在此,几何尺寸分布定义为 D84 除以 D16 的平方根。粒子具有相对光滑的粒子形状,并且当使用加热的熔凝辊熔凝时,明显地显示最小定影温度 (MFT) 为约 80°C - 约 130°C,最优选约 90°C,熔凝范围大于 100°C。由调色剂显示的光泽横跨熔凝温度范围是稳定的,在低熔凝温度下是约 30- 约 50 加德纳 (Gardner) 光泽单位 (ggu),优选约 40ggu 并且在整个熔凝温度范围 (如约 100°C - 约 215°C 的熔凝温度范围) 中保持在这种水平。由于如以下所详述,典型地使用多价离子凝结剂如聚氯化铝 (PAC) 进行结晶磺化聚酯的聚集,与其它市售调色剂相比光泽在一定程度上更低,所述凝结剂倾向于促进材料的交联并由此将光泽降低到一些程度。

[0015] 尽管基本由结晶磺化聚酯基料构成的上述调色剂显示优异的性能,但它目前制造昂贵。此外,因为它们由于脆性非常难以喷射,所以结晶聚酯调色剂通常难以由常规方法制备。这是化学途径吸引人的一个原因,尽管材料成本昂贵。因此,为了在降低成本时仍然得到具有优异性能的调色剂,在本发明的另一个实施方案中,调色剂包括基料,该基料由结晶磺化聚酯以及线性无定形磺化聚酯和任选的支化磺化聚酯构成。

[0016] 在此实施方案中,基料由占基料约 20- 约 60wt%,优选约 20- 约 45wt% 的结晶磺化聚酯,和占基料约 40% - 约 80wt%,优选约 55% - 约 80wt% 的线性无定形磺化聚酯构成。

[0017] 此外,部分线性无定形聚酯可以在基料中由支化无定形磺化聚酯替代。支化的在此表示具有连接以形成交联网络的链的聚合物。例如,如果需要,至多 80wt% 线性无定形磺化聚酯可以由支化无定形磺化聚酯替代。包括支化聚酯部分可用于为基料赋予弹性,它改进调色剂漂移性能同时基本不影响最小定影温度 (MFT)。

[0018] 在聚集和聚结时,其中基料由结晶磺化聚酯和线性无定形磺化聚酯和 / 或支化无定形磺化聚酯构成的此实施方案的调色剂的平均粒度为约 4- 约 15 微米,优选约 7- 约 11 微米,GSD 为约 1.10- 约 1.25。粒子具有相对光滑的粒子形态,并且当使用加热的熔凝辊熔凝时,显示的 MFT 为约 100°C - 约 130°C,优选约 110°C,熔凝范围远大于 100°C。由调色剂

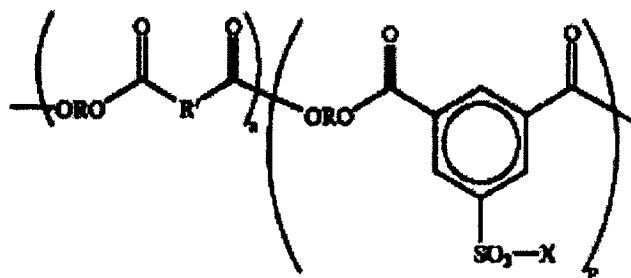
显示的光泽可以为 100°C 下的约 20ggu 到约 125°C 下的约 50ggu。在调色剂配制剂中引入支化磺化聚酯,例如占基料的至多约 80wt%,增加调色剂的 MFT,如到约 120°C - 约 130°C 的范围,并轻微降低光泽。

[0019] 现在描述各种实施方案的调色剂的组分。在实施方案中,基料的结晶、线性无定形和支化无定形磺化聚酯材料可以各自相同或不同。

[0020] 在实施方案中,结晶、线性无定形和支化无定形磺化聚酯树脂各自是碱金属磺化聚酯树脂。在各磺化聚酯树脂中的碱金属可以独立地是锂、钠、或钾。

[0021] 通常,磺化聚酯可具有如下通式结构,或其无规共聚物,其中 n 和 p 链段是分开的。

[0022]



[0023] 其中 R 是例如 2- 约 25 个碳原子的亚烷基如亚乙基、亚丙基、亚丁基、氧化亚烷基、二乙烯化氧等;R' 是例如约 6- 约 36 个碳原子的亚芳基,如亚苄基、双亚苄基、双(烷氧基)双亚酚基等;并且 p 和 n 表示无规重复链段的数目,例如约 10- 约 100,000。

[0024] 无定形碱金属磺化聚酯基树脂的例子包括但不限于共聚(对苯二甲酸乙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸乙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸丙二醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸丙二醇酯)、共聚(对苯二甲酸二甘醇酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸二甘醇酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-二亚乙基酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-二亚乙基酯)、共聚(对苯二甲酸亚丙基-亚丁基酯)-共聚(5-磺基-间苯二甲酸亚丙基-亚丁基酯)、共聚(丙氧基化双酚 A-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯)、共聚(乙氧基化双酚 A-富马酸酯)-共聚(乙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯),和共聚(乙氧基化双酚 A-马来酸酯)-共聚(乙氧基化双酚 A-5-磺基-间苯二甲酸酯),并且其中碱金属是例如钠、锂或钾离子。结晶碱金属磺化聚酯基树脂的例子包括碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、和碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基间苯二甲酰基)-共聚(琥珀酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯

二甲酰基)-共聚(癸二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(癸二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰基)共聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯),和其中碱金属是金属如钠、锂或钾。在实施方案中,碱金属是锂。

[0025] 结晶树脂可具有例如约30°C-约120°C,和优选约50°C-约90°C的各种熔点。结晶树脂可具有例如由凝胶渗透色谱(GPC)测量例如约1,000-约50,000,和优选约2,000-约25,000的数均分子量(Mn)。使用聚苯乙烯标准物由GPC测定的树脂的重均分子量(Mw)可以为例例如约2,000-约100,000,和优选约3,000-约80,000。结晶树脂的分子量分布(Mw/Mn)是例如约2-约6,和更具体地约2-约4。

[0026] 结晶树脂可以通过在缩聚催化剂存在下,使合适有机二元醇与合适有机二元酸或二酯反应的缩聚方法制备,其至少一种是磺化的或至少一种另外的二官能磺化单体包括在反应中。通常,采用化学计量等摩尔的有机二元醇和有机二元酸,然而在一些情况下,其中有机二元醇的沸点为约180°C-约230°C,可以在缩聚过程期间采用和脱除过量二元醇。采用的催化剂数量可以变化,并且可以选择为例如树脂的约0.01-约1mol%的数量。当使用有机二酯代替有机二元酸时,应当产生醇副产物。

[0027] 有机二元醇的例子包括含有约2-约36个碳原子的脂族二元醇,如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、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、1,12-十二烷二醇等;碱金属磺基-脂族二元醇如钠代2-磺基-1,2-乙二醇、锂代2-磺基-1,2-乙二醇、钾代2-磺基-1,2-乙二醇、钠代2-磺基-1,3-丙二醇、锂代2-磺基-1,3-丙二醇、钾代2-磺基-1,3-丙二醇、其混合物等。脂族二元醇选择的数量为例例如树脂的约45-约50mol%,和碱金属磺基-脂族二元醇可选择的数量为树脂的约1-约10mol%。

[0028] 选择用于制备结晶树脂的有机二元酸或二酯的例子包括草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、萘-2,7-二甲酸、环己烷二甲酸、丙二酸和中康酸、其二酯或酸酐;和碱金属磺基-有机二元酸如以下物质的钠代、锂代或钾盐:5-磺基-间苯二甲酸二甲酯、5-磺基-间苯二甲酸二烷基酯、4-磺基-1,8-萘二甲酸酐、4-磺基-邻苯二甲酸、4-磺基-邻苯二甲酸二甲酯、4-磺基-邻苯二甲酸二烷基酯、4-磺基苯基-3,5-二甲酯基苯、6-磺基-2-萘基-3,5-二甲酯基苯、磺基-对苯二甲酸、磺基-对苯二甲酸二甲酯、5-磺基-间苯二甲酸、磺基-对苯二甲酸二烷基酯、磺基乙二醇、2-磺基丙二醇、2-磺基丁二醇、3-磺基戊二醇、2-磺基己二醇、3-磺基-2-甲基-戊二醇、2-磺基-3,3-二甲基戊二醇、磺基-对羟基苯甲酸、N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙烷磺酸酯、或其混合物。有机二元酸选择的数量为例例如树脂的约40-约50mol%,和碱金属磺基脂族二元酸可以选择的数量为树脂的约1-约10mol%。

[0029] 线性和支化无定形聚酯树脂在实施方案中具有由GPC测定的例如为约10,000-约

500,000,和优选约 5,000-约 250,000 的数均分子量 (Mn);使用聚苯乙烯标准物由 GPC 测定的例如约 20,000-约 600,000,和优选约 7,000-约 300,000 的重均分子量 (Mw),和例如约 1.5-约 6,和更具体地约 2-约 4 的分子量分布 (Mw/Mn)。

[0030] 线性无定形聚酯树脂通常由有机二元醇和二酸或二酯与缩聚催化剂的缩聚制备,其至少一种是磺化的或磺化二官能单体包括在反应中。对于支化无定形磺化聚酯树脂,可以使用相同的材料,并进一步包括支化剂如多价多元酸或多元醇。

[0031] 选择用于制备无定形聚酯的二元酸或二酯的例子包括选自如下的二羧酸或二酯:对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、富马酸、马来酸、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、富马酸二甲酯、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、及其混合物。有机二元酸或二酯选择的数量例如树脂的约 45-约 52mol%。用于产生无定形聚酯的二元醇的例子包括 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、二甘醇、双(2-羟乙基)氧化物、二丙二醇、二丁二醇、及其混合物。选择的有机二元醇的数量可变化,并更具体地是例如树脂的约 45-约 52mol%。

[0032] 碱金属磺化二官能单体的例子(其中碱金属是锂、钠或钾)包括 5-磺基-间苯二甲酸二甲酯、5-磺基-间苯二甲酸二烷基酯、4-磺基-1,8-萘二甲酸酐、4-磺基-邻苯二甲酸、4-磺基苯基-3,5-二甲酯基苯、6-磺基-2-萘基-3,5-二甲酯基苯、磺基-对苯二甲酸、磺基-对苯二甲酸二甲酯、磺基-对苯二甲酸二烷基酯、磺基-乙二醇、2-磺基-丙二醇、2-磺基-丁二醇、3-磺基-戊二醇、2-磺基-己二醇、3-磺基-2-甲基戊二醇、N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙烷磺酸酯、2-磺基-3,3-二甲基戊二醇、磺基-对羟基苯甲酸、其混合物等。可以选择例如树脂的约 0.1-约 2wt% 的有效二官能单体数量。

[0033] 用于形成支化无定形磺化聚酯的支化剂包括例如多价多元酸如 1,2,4-苯-三甲酸、1,2,4-环己烷三甲酸、2,5,7-萘三甲酸、1,2,4-萘三甲酸、1,2,5-己烷三甲酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基-羧基丙烷、四(亚甲基-羧基)甲烷、和 1,2,7,8-辛烷四甲酸、其酸酐,及其 1-约 6 个碳原子的低级烷基酯;多价多元醇如山梨醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、蔗糖、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟基甲基苯、其混合物等。选择的支化剂数量是例如树脂的约 0.1-约 5mol%。

[0034] 用于结晶或无定形聚酯的缩聚催化剂的例子包括钛酸四烷基酯、氧化二烷基锡如氧化二丁锡、四烷基锡如二月桂酸二丁锡、氧化氢氧化二烷基锡如氧化氢氧化丁基锡、铝醇盐、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、或其混合物;并且选择催化剂的数量例如约 0.01mol%-约 5mol%,基于用于产生聚酯树脂的起始二元酸或二酯。

[0035] 除上述调色剂基料以外,调色剂包括至少一种着色剂。各种已知的合适着色剂,如染料、颜料、及其混合物可以以例如调色剂的约 1-约 25wt% 的数量,和优选以约 1-约 15wt% 的有效数量包括在调色剂中。

[0036] 任选地, 调色剂组合物也可包括蜡。当包括时, 蜡存在的数量优选为例如调色剂的 1wt% - 约 25wt%, 优选约 5wt% - 约 20wt%。合适蜡的例子包括但不限于从 Allied Chemical and Petrolite Corporation 购得的聚丙烯和聚乙烯 (如来自 Baker Petrolite 的 POLYWAX™ 聚乙烯蜡), 购自 Michaelman, Inc. and Daniels Products Company 的蜡乳液, 购自 Eastman Chemical Products, Inc. 的 EPOLENE N-15™, 购自 Sanyo Kasei K. K. 的 VISCOL 550-P™, 低重均分子量聚丙烯, CARNUBA 蜡和相似材料。官能化蜡的例子包括例如胺、酰胺, 例如购自 Micro Powder Inc. 的 AQUASUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™, 氟化蜡, 例如购自 Micro Powder Inc. 的 POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK19™, POLYSILK 14™, 混合氟化酰胺蜡, 例如也购自 Micro Powder Inc. 的 MICROSPERSION 19™, 酰亚胺, 酯, 季胺, 羧酸或丙烯酸类聚合物乳液, 例如 JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™, 和 538™, 都购自 SC Johnson Wax, 购自 Allied Chemical and Petrolite Corporation 和 SC Johnson Wax 的氯化聚丙烯和聚乙烯。

[0037] 如需要或要求, 实施方案的调色剂也可包含其它任选的添加剂。例如, 调色剂可包括正或负电荷增强添加剂, 优选数量为调色剂的约 0.1- 约 10wt%, 和更优选 1- 约 3wt%。这些添加剂的例子包括如下物质: 包括卤化烷基吡啶鎓的季铵化合物; 烷基吡啶鎓化合物; 有机硫酸酯和磺酸酯组合物; 四氟硼酸鲸蜡基吡啶鎓; 甲基硫酸二硬脂基二甲基铵; 铝盐如 BONTRON E84™ 或 E88™ (Hodogaya Chemical) 等。

[0038] 也可以与调色剂组合物共混外部添加剂粒子, 该粒子包括流动助添加剂, 该添加剂可以在调色剂粒子表面上存在。这些添加剂的例子包括金属氧化物如氧化钛、氧化锡、其混合物等; 胶体二氧化硅, 如 **AEROSIL®**、金属盐和包括硬脂酸锌的脂肪酸金属盐、氧化铝、氧化铈、及其混合物。每种外部添加剂存在的数量可以为调色剂的约 0.1wt% - 约 5wt%, 和更具体地数量为约 0.1wt% - 约 1wt%。

[0039] 调色剂也可以由各种已知方法制备。然而最优选, 调色剂由公知的聚集和聚结方法制备, 其中将小尺寸树脂粒子聚集到适当调色剂粒度并随后聚结以达到最终调色剂粒子形状和形态。

[0040] 调色剂可以由包括如下操作的方法制备: 聚集着色剂、任选的蜡和任何其它所需或要求的添加剂、和包括磺化聚酯基料树脂的乳液的混合物, 并随后聚结聚集体混合物。预调色剂混合物通过将着色剂、和任选的蜡或其它材料加入到乳液中而制备, 该乳液可以是两种或多种包含调色剂基料树脂的乳液的混合物。在实施方案中, 将预调色剂混合物的 pH 调节到约 4- 约 5。预调色剂混合物的 pH 可以由酸, 例如乙酸、硝酸等调节。另外, 在实施方案中, 预调色剂混合物可以任选地均化。如果均化预调色剂混合物, 则均化可以通过在约 600- 约 4,000 转每分钟下混合而完成。均化可以由任何合适的装置完成, 包括例如 IKA Ultra Turrax T50 探针均化机。

[0041] 在制备了预调色剂混合物之后, 通过将聚集剂 (凝结剂) 加入到预调色剂混合物形成聚集体混合物。聚集剂通常是二价阳离子或多价阳离子材料的水溶液。聚集剂可以是例如聚卤化铝如聚氯化铝 (PAC), 或对应的溴化物、氟化物或碘化物, 聚硅酸铝如聚磺基硅酸铝 (PASS), 和水溶性金属盐, 该水溶性金属盐包括氯化铝、亚硝酸铝、硫酸铝、硫酸铝钾、乙酸钙、氯化钙、亚硝酸钙、oxylate 钙、硫酸钙、乙酸镁、硝酸镁、硫酸镁、乙酸锌、硝酸锌、硫酸锌、氯化锌、溴化锌、溴化镁、氯化铜、硫酸铜、及其组合。在实施方案中, 将聚集剂在低于

乳液树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的温度下加入到预调色剂混合物中。优选, 聚集剂加入的数量为相对于多价阳离子约 0.05pph- 约 3.0pph 并且相对于二价阳离子约 1.0- 约 10pph, 其中 pph 是相对于调色剂的重量。可以在约 0- 约 60 分钟的时间内将聚集剂加入到预调色剂混合物中。可以保持或不保持均化而完成聚集。聚集在优选大于 60°C 的温度下完成。

[0042] 在实施方案中, 尽管可以使用多价盐如聚氯化铝或二价盐如乙酸锌, 并且对于两种聚集剂调色剂配制剂可相同, 制备调色剂粒子的方法不同。当调色剂基料包括线性无定形和结晶磺化聚酯时优选使用二价阳离子材料。在多价盐的情况下, 可以将阴离子和非离子表面活性剂加入到胶乳混合物中以稳定粒子和降低当加入多价聚集剂如 PAC 时的冲击。由于 PAC 在高温下的加入通常不是有效的, 也要求在室温下加入 PAC (冷加入) 以在颜料存在下引发聚集。然而, 当二价盐如乙酸锌用作聚集剂时, 试剂优选在高温下, 例如在约 50-60°C 下加入 (热加入), 与冷加入相对。这样做的主要原因在于乙酸锌自身离解进入水相和粒子 (乙酸锌的 pKa 是约 4.6)。离解是温度依赖性的以及 pH 依赖性的。当乙酸锌在高温下加入时, 最小化或消除温度因子。此外, 可以控制加入的乙酸锌数量以控制粒度, 而在冷加入乙酸锌的情况下, 不能控制这些参数的任何一种。此外, 由于线性无定形磺化聚酯树脂乳液是通过在约 60-70°C 的温度下溶解或分散树脂而制备的, 所以理想的是将混合物加热到高温以防止聚酯树脂的分散或溶解。

[0043] 因此, 本方法要求在都包括亚微米粒子的颜料和任选的蜡或其它添加剂的存在下, 将结晶磺化聚酯树脂和线性和 / 或支化无定形磺化聚酯树脂乳液共混在一起, 加热共混物从室温到约 60°C, 随后加入乙酸锌溶液。可以将温度缓慢升高到 65°C 并在此保持约 6hrs 以提供 9 微米粒子, 该粒子在 FPIA Sysmex 分析仪上测量的形状因子为例如约 115- 约 130。

[0044] 当多价离子如 PAC 用作聚集剂时, 如以上所讨论的那样它必须冷加入。因此, 加工步骤不同于采用乙酸锌的, 并要求加入表面活性剂到胶乳共混物, 随后加入颜料和任选的添加剂。当加入聚集剂时, 表面活性剂由静电力或空间力或两者稳定粒子, 以防止大块絮凝。将包含调色剂、颜料、任选的添加剂 (蜡) 等的共混物的 pH 采用 0.1M 硝酸从约 5.6 调节到约 3.0, 随后加入 PAC, 同时在约 5000rpm 的速度下多调节 (polytrone)。将混合物的温度从室温升高到 55°C, 并分阶段缓慢升高到约 65°C 以聚结粒子。

[0045] 应当注意到在两种聚集剂方法的任一种中不要求调节 pH 以稳定粒度。

[0046] 在聚集之后, 聚结聚集体。可以通过加热聚集体混合物到比乳液树脂的  $T_g$  高约 5- 约 20°C 的温度完成聚结。通常, 将聚集的混合物加热到约 50- 约 80°C 的温度。在实施方案中, 聚结也通过在约 200- 约 750 转每分钟的温度下搅拌混合物而完成。聚结可以在约 3- 约 9 小时的时间内完成。

[0047] 非必要地, 在聚结期间, 可以通过调节混合物的 pH 控制和调节调色剂粒子的粒度到所需的尺寸。通常, 为控制粒度, 使用碱, 例如氢氧化钠将混合物的 pH 调节到约 5- 约 7。

[0048] 在聚结之后, 将混合物冷却到室温。在冷却之后, 将调色剂粒子的混合物采用水洗涤并随后干燥。干燥可以由包括冷冻干燥的任何用于干燥的合适方法完成。冷冻干燥典型地在约 -80°C 的温度下完成约 72 小时的时间。

[0049] 工艺可包括或不包括表面活性剂、乳化剂和颜料分散剂的使用。

[0050] 在调色剂粒子形成之后, 可以由任何合适的方法如本领域公知的那些将上述外部

添加剂加入到调色剂粒子表面。

[0051] 本调色剂足够用于静电摄影或静电复印工艺。本调色剂通常显示的最小定影温度为约 80- 约 130°C。本调色剂显示诸如高光泽的性能,其可以为约 20- 约 60 加德纳光泽单位,良好的 C- 区和 A- 区充电,100°C 或更大的熔凝范围,和基本没有乙烯基漂移。

[0052] 优选将所有实施方案的调色剂粒子配制成显影剂组合物。优选,将调色剂粒子与载体粒子混合以得到两组分显影剂组合物。优选,每种显影剂中的调色剂浓度为例如显影剂总重量的 1-25wt%,更优选 2-15wt%。

[0053] 可以选择用于与调色剂混合的载体粒子的说明性例子包括能够摩擦电获得与调色剂粒子相反极性的电荷的那些粒子。合适载体粒子的说明性例子包括粒状锆石、粒状硅、玻璃、钢、镍、铁氧体、铁铁氧体、二氧化硅等。另外,可以选择镍串联载体作为载体粒子,该载体由镍的小结状载体珠构成,特征为重复出现的凹进和突起的表面,由此提供具有相对大外部面积的粒子。

[0054] 可以采用或不采用涂料使用所选择的载体粒子,涂料通常由氟聚合物,如聚偏二氟乙烯树脂,苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、硅烷如三乙氧基硅烷的三元共聚物,四氟乙烯,其它已知的涂料等组成。在调色剂要与采用辊熔凝的图像显影设备结合使用的情况下,载体芯可优选至少部分由例如从 Soken 市购的重均分子量为 300,000-350,000 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物涂覆。涂料优选具有例如占载体 0.1-5.0wt%,优选 0.5-2.0wt% 的涂料重量。PMMA 可任选地与任何所需的共聚单体共聚,只要获得的共聚物保持合适的粒度。合适的共聚单体可包括单烷基,或二烷基胺,如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸二异丙氨基乙酯、或甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯等。载体粒子可以由如下方式制备:混合载体芯与基于涂覆载体粒子重量例如约 0.05- 约 10wt%,更优选约 0.05% - 约 3wt% 的聚合物,直到通过机械压紧和 / 或静电吸引其粘合到载体芯上。各种有效的合适方法可用于将聚合物施加到载体芯粒子表面,例如级联辊混合、滚光、碾磨、震动、静电粉末雾喷涂、流化床、静电盘加工、和采用静电帘。然后将载体芯粒子和聚合物的混合物加热以使聚合物能够熔融和熔凝到载体芯粒子。然后将涂覆的载体粒子冷却并随后分成所需的粒度。

[0055] 可以采用各种合适的组合将载体粒子与调色剂粒子混合。然而,当约 1 重量份 - 约 5 重量份调色剂粒子与约 10- 约 300 重量份载体粒子混合时获得最好的结果。

[0056] 在实施方案中,任何已知类型的图像显影系统可用于图像显影设备,包括例如磁刷显影、跳跃单组分显影、混合无清除显影 (HSD) 等。一旦采有本发明的调色剂 / 显影剂通过合适的图像显影方法形成图像,然后将图像转印到图像接收介质如纸等上。希望调色剂在采用熔凝辊元件的图像显影设备中用于显影图像。熔凝辊元件是接触熔凝设备,其中使用来自辊的热量和压力以熔凝调色剂到图像接收介质。典型地,熔凝器元件可以加热到刚刚在调色剂熔凝温度以上的温度,即加热到约 80°C - 约 150°C 或更高的温度。

[0057] 进一步通过如下实施例举例说明根据所述实施方案的调色剂组合物和生产这种调色剂的方法。实施例仅拟是所述实施方案的进一步说明。

[0058] 实施例 1

[0059] 由 0.549 份癸二酸、0.051 份磺基 - 间苯二甲酸锂和 0.400 份乙二醇构成的结晶线性磺化聚酯树脂制备如下。在装配有加热的底部排料阀、高粘度双涡轮搅拌器和采用冷

水冷凝器的蒸馏接受器的两升 Hoppes 反应器中加入 900 克癸二酸、84 克锂二甲基磺基间苯二甲酸、655.2 克乙二醇和 1.5 克作为催化剂的氢氧化氧化丁基锡。将反应器搅拌加热到 190℃ 下 3 小时,然后在一小时内加热到 210℃,其后将压力在一小时内缓慢从大气压降低到约 260 托,和随后在两小时内降低到 5 托,然后在 30 分钟内将压力进一步降低到约 1 托。将聚合物通过底部排料排放到充满冰水的容器上以得到 1000 克 3mol% 的磺化聚酯树脂。磺化聚酯树脂的软化点为 93℃ (由锥板粘度计在 199℃ 测量的 29 泊粘度) 并且由差示扫描量热法 (DSC) 测量的熔点范围为 60-80℃。树脂在水中的乳化由如下方式完成:将树脂在 40℃ 溶于丙酮 (20% 固含量) 并将此溶液滴加到在 80℃ 下加热的水中。使用此方法,通过蒸馏除去丙酮以得到其中最终固含量为约 11% 的结晶磺化聚酯树脂乳液。

[0060] 使用 RC 160 CARNUB 蜡 (来自 Toa Kasei, 日本) 产生含水蜡分散体,使用 NEOGEN RK™, 一种阴离子表面活性剂 / 分散剂将其乳化。测定蜡粒度为大约 210nm, 并以 30% 固含量提供蜡浆料。

[0061] 采用的颜料分散体是从 Sun Chemicals 提供的蓝 15.3 颜料的含水分散体。颜料分散体包含阴离子表面活性剂并且提供的分散体的颜料含量为 26.5%, 2% 表面活性剂, 和 71.5% 水。

[0062] 实施例 2

[0063] 将 951.27 克来自实施例 1 的固含量为 11.0% 的结晶聚酯与 17.2g 以上颜料分散体和 30.8g 35% 固含量的 CARNUBA 蜡分散体共混。向此混合物中加入 (i) 10g 20% 阴离子表面活性剂溶液 (1wt% 固体) 和 2g (1.2wt% 固体) 非离子表面活性剂 (70% 活性成分)。由 Orion pH 计测量得到的混合物的 pH 是 5.5。将 4% 硝酸加入到混合物中以降低 pH 到约 4.0, 同时在 5000rpm 的速度下剪切。然后向此中加入聚氯化铝 (PAC) 溶液 (3g PAC/25g HNO<sub>3</sub>), 由此增加共混物的粘度。加入 200g 蒸馏水 (DIW) 以降低粘度, 允许共混物可控地用于剪切。然后将混合物加热到 55℃ 并允许搅拌 1h, 随后分阶段以 2℃ 的增量升温到 65℃。获得的粒度是 7.3 微米。然后将温度缓慢增加到 72℃ (高于结晶磺化聚酯树脂的熔点) 并在此温保持 3hrs。获得的粒度是 7.7 微米, GSD 为 1.26, 并且获得的形态是具有光滑表面的马铃薯形。将调色剂冷却到室温和然后采用 DIW 洗涤 4 次并冷冻干燥。最终调色剂粒子组合物是 87.2% CPE、3.8% 颜料和 9% 巴西棕榈蜡。

[0064] 将干燥的调色剂采用加热的熔凝辊熔凝。在使用的整个熔凝温度 (105-215℃) 中调色剂的光泽保持恒定 (40ggu), 并且 MFT 测定为约 90℃, 或比其中不包含结晶磺化聚酯材料的本发明磺化聚酯树脂调色剂低约 80℃。调色剂的内聚 (粘连) 是 12%, 其中认为小于 10% 为特别好。

[0065] 实施例 3

[0066] 将 951.27 克来自实施例 1 的固含量为 11.0% 的结晶聚酯与 17.2g 以上颜料分散体和 30.8g 35% 固含量的 CARNUBA 蜡分散体共混。向此混合物中加入 (i) 15g 20% 阴离子表面活性剂溶液 (1wt% 固体) 和 2.5g (1.2wt% 固体) 非离子表面活性剂 (70% 活性成分)。由 OrionpH 计测量得到混合物的 pH 是 5.5。将 4% 硝酸加入到混合物中以降低 pH 到约 4.0, 同时在 5000rpm 的速度下剪切。然后向此中加入聚氯化铝 (PAC) 溶液 (2.5g PAC/25g HNO<sub>3</sub>), 由此增加共混物的粘度。加入 200g 蒸馏水 (DIW) 以降低粘度, 允许共混物可控地用于剪切。然后将混合物加热到 55℃ 并允许搅拌 1hr, 随后分阶段以 2℃ 的增量升温到 65℃。

获得的粒度是 10.0 微米。然后将温度缓慢增加到 72°C（高于结晶磺化聚酯树脂的熔点）并在此温保持 3hrs。获得的粒度是 11.0 微米，GSD 为 1.26，并且获得的形态是具有光滑表面的马铃薯形。将调色剂冷却到室温和然后采用 DIW 洗涤 4 次并冷冻干燥。最终调色剂粒子组合物是 87.2% CPE、3.8% 颜料和 9% 巴西棕榈蜡。

[0067] 将干燥的调色剂采用加热的熔凝辊熔凝。在使用的整个熔凝温度（105-215°C）中调色剂的光泽保持恒定（40ggu）。发现熔凝性能非常相似于实施例 2 的。

[0068] 实施例 4

[0069] 结晶线性磺化聚酯树脂如在以上实施例 1 中那样制备。

[0070] 线性无定形磺化聚酯乳液制备如下。通过缩聚反应制备包含 3.75 摩尔磺化的磺化聚酯树脂。由碾磨将树脂研磨成粉末。将 1100g 树脂粉末加入反应器中的 10 升水中并在 500rpm 的速度下采用节叶片涡轮搅拌。将反应器的温度升高到 85°C 并搅拌 1hr 以将树脂分散成包括在水中悬浮的平均尺寸为约 25nm 的线性无定形磺化聚酯树脂粒子的乳液。然后将反应器冷却到室温和排放乳液。乳液包括 12.6wt% 树脂和 87.4wt% 水。

[0071] 采用的颜料分散体是从 Sun Chemicals 提供的蓝 15.3 颜料的含水分散体。颜料分散体包含阴离子表面活性剂并且提供的分散体的颜料含量为 26.5%，2% 表面活性剂，和 71.5% 水。

[0072] 将 367.3 克固含量为 11.0% 的结晶磺化聚酯与 595.5 克线性无定形磺化聚酯树脂乳液和 17.2g 以上颜料分散体共混。将混合物加热到 60°C。将 3% 乙酸锌溶液（3g 乙酸锌 / 97g 水）在 10ml/min 的速率下加入并将温度升高到 62°C。允许混合物聚集 3hrs 并监测粒度。加入另一份 2% 含水乙酸锌（2g 在 98g 水中）以促进粒子生长。允许混合物在 64°C 下搅拌过夜。发现在库乐尔特 multisizer III 上测量的粒度为 9 微米，GSD 为 1.16，并且粒子的形状大部分为球形。将混合物冷却到室温并采用 DIW 在室温下洗涤 3 次。调色剂的最终基料比例为 65% 线性无定形磺化聚酯和 35% 结晶磺化聚酯。使用加热的熔凝辊评价熔凝，发现调色剂的 MFT 为约 110°C，或比其中不包含结晶磺化聚酯材料的本发明磺化聚酯树脂调色剂低约 60°C。