



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102736454 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201210105373.6

(22)申请日 2012.04.11

(30)优先权数据

13/083,838 2011.04.11 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 周珂 D·W·范贝希

J·沃斯尼克 K·A·莫法特

(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 王媛 钟守期

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

G03G 9/087(2006.01)

(56)对比文件

US 2001/0031416 A1,2001.10.18,

EP 0955567 A2,1999.11.10,

CN 1532636 A,2004.09.29,

CN 1359033 A,2002.07.17,

US 6210853 B1,2001.04.03,

审查员 刘倩

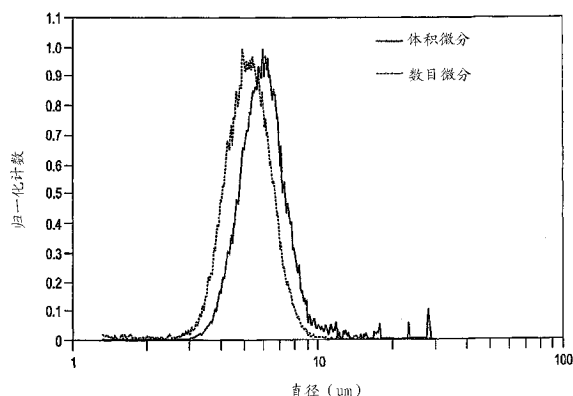
权利要求书1页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

用于制备调色剂颗粒的方法

(57)摘要

提供了调色剂,其具有低熔性,能够产生低光泽。还提供用于提供这些树脂和调色剂的方法,其包括聚结过程中利用缓慢加入酸来控制调色剂的光泽的过程,任选与聚集过程中加入少量或不加入螯合剂结合。



1. 一种用于制备调色剂颗粒的方法, 包括:

使至少一种无定形树脂与至少一种结晶树脂和一种苯乙烯/丙烯酸酯凝胶接触以形成一种混合物;

使所述混合物聚集形成核颗粒;

使所述核颗粒与包含至少一种无定形树脂的乳液接触形成包覆颗粒的壳;

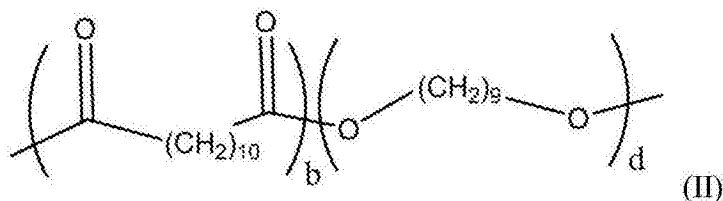
以0.1g/分钟每100g干调色剂至5g/分钟每100g干调色剂的速度向颗粒中缓慢滴加缓冲剂以达到所需pH; 和

使颗粒聚结形成调色剂颗粒。

2. 权利要求1的方法, 其中所述混合物的pH以0.005pH单位每分钟至0.1pH单位每分钟的速度降低。

3. 权利要求1的方法, 还包括以0.01pph至0.75pph的量加入螯合剂。

4. 权利要求1的方法, 其中所述至少一种无定形树脂包括至少一种包含基于烷氧基化双酚A富马酸酯/对苯二甲酸酯的聚酯或共聚酯树脂的无定形聚酯树脂, 并且所述至少一种结晶聚酯树脂为具有下式的结晶聚酯树脂



其中b为5至2000且d为5至2000。

5. 权利要求1的方法, 其中所述缓冲剂包括选自乙酸、柠檬酸、甲酸、乙二酸、邻苯二甲酸、水杨酸及其组合物的酸, 选自乙酸钠、三水合乙酸钠、乙酸钾、乙酸锌、磷酸氢钠、甲酸钾、乙二酸钠、邻苯二甲酸钠、水杨酸钾及其组合物的盐, 且其中所需pH为4至7。

6. 权利要求1的方法, 其中所述缓冲剂以1重量%至60重量%的浓度存在于溶液中。

7. 权利要求1的方法, 其中所述调色剂的光泽度为0.1ggu至30ggu。

8. 权利要求1的方法, 其中所述至少一种无定形树脂包括低分子量无定形树脂和高分子量无定形树脂。

用于制备调色剂颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明总体而言涉及调色剂方法,且更具体而言,涉及乳液聚集和聚结方法,以及通过所述方法形成的调色剂组合物。

背景技术

[0002] 许多用于制备调色剂的方法在本领域技术人员已知范围内。乳液聚集(EA)是这样的一种方法。乳液聚集调色剂可用于形成印刷和/或静电复印图像。乳液聚集技术可包括通过加热单体和采取分批或半连续乳液聚合形成聚合物乳液,如公开于,例如美国专利5,853,943,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。用于制备调色剂的乳液聚集/聚结方法记载在许多专利中,如美国专利5,290,654、5,278,020、5,308,734、5,344,738、6,593,049、6,743,559、6,756,176、6,830,860、7,029,817和7,329,476,以及美国专利申请2006/0216626、2008/0107989、2008/0107990、2008/0236446和2009/0047593。前述专利各自公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。

[0003] 聚酯乳液聚集(EA)超低熔(ULM)调色剂已用无定形和结晶聚酯树脂制出,如在美国专利申请2008/0153027中记载的,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。

[0004] EA方法通常使用聚集剂,如硫酸铝,用于调色剂颗粒聚集和促进颗粒之间交联以达到所需光泽水平。然而,交联剂可促进聚结过程中颗粒之间粘结,其可导致宽的粒径分布。一旦达到所需粒径,将螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)引入以移除聚集后过量的铝,这有助于防止调色剂在为了聚结而使温度升高时生长。然而,EDTA的加入可阻止所需光泽变化的发生。此外,如果EA法中EDTA的使用量减小,则会得到差的几何尺寸分布(GSD)。

[0005] 对于许多EA调色剂,存在得到所需光泽与最低固定(或定影)温度(MFT)特征之间的平衡(trade-off)。例如,许多EA调色剂具有高光泽和低熔性质。然而,对于需要低光泽的应用,在形成具有低光泽但仍表现出超低熔性质的调色剂时可能有困难。

[0006] 因此仍然需要改进的调色剂和其制备方法。

发明内容

[0007] 本发明提供用于制备调色剂的方法和用这些方法制备的调色剂。在一些实施方案中,本发明的方法包括使至少一种无定形树脂与至少一种结晶树脂和任选地一种苯乙烯/丙烯酸酯凝胶接触以形成一种混合物;使所述混合物聚集形成颗粒;通过在约0.25至约10小时的时间内计量添加而将pH为约3至约7的缓冲剂加入至所述颗粒中以达到所需pH;和使颗粒聚结形成调色剂颗粒。

[0008] 在其他一些实施方案中,本发明的方法包括使至少一种无定形树脂与至少一种结晶树脂和任选地一种苯乙烯/丙烯酸酯凝胶接触以形成一种混合物;使所述混合物聚集形成核颗粒;使所述核颗粒与包含至少一种无定形树脂的乳液接触形成包覆颗粒的壳;以约0.1g/分钟每100g干调色剂至约5g/分钟每100g干调色剂的速度向颗粒中缓慢滴加缓冲剂以达到所需pH;和使颗粒聚结形成调色剂颗粒。

[0009] 在另外一些实施方案中,本发明的方法包括使至少一种无定形树脂与至少一种结晶树脂和任选地一种苯乙烯/丙烯酸酯凝胶接触以形成一种混合物;使所述混合物聚集形成核颗粒;使所述核颗粒与包含至少一种无定形树脂的乳液接触形成包覆颗粒的壳;以约0.1g/分钟每100g干调色剂至约5g/分钟每100g干调色剂的速度向颗粒中缓慢滴加缓冲体系以达到所需约4至约7的pH;使颗粒聚结形成调色剂颗粒。

附图说明

[0010] 下文将参考附图描述本发明的多个实施方案,其中:

[0011] 图1是如在对比实施例1中所述的对比EA调色剂的最终粒径分布图;

[0012] 图2是如在对比实施例2中所述的对比EA调色剂的最终粒径分布图;

[0013] 图3是如在对比实施例3中所述的对比EA调色剂的最终粒径分布图;

[0014] 图4是本发明的一种EA调色剂的最终粒径分布图;

具体实施方式

[0015] 根据本发明,提供了用于制备超低熔(ULM)EA调色剂的方法,其包括通过向反应混合物中缓慢或计量加入缓冲体系或酸在聚结过程中缓慢降低pH,且在该过程中使用少量或不使用螯合剂。在一些实施方案中,通过采用逐步添加法加入缓冲体系,其包括缓慢加入少量的酸或缓冲剂直到达到所需pH和目标粒径。本发明的方法防止发生颗粒之间粘结,导致窄的粒径分布,和可实现调色剂的所需光泽和超低熔性能。因此,本发明的调色剂可用于形成具有低光泽的超低熔调色剂。在一些实施方案中,本发明的调色剂具有核-壳结构,其中所述的壳包含至少一种无定形树脂。

[0016] 树脂

[0017] 任何树脂都可用于形成本发明的调色剂。在一些实施方案中,树脂可为无定形树脂、结晶树脂、和/或其组合。在一些实施方案中,合适的树脂可为聚酯树脂。聚酯树脂可为线性的、支化的、其组合等。在一些实施方案中,聚酯树脂可包括美国专利6,593,049和6,756,176中记载的那些树脂,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。合适的树脂也可包括如美国专利6,830,860中记载的无定形聚酯树脂和结晶聚酯树脂的混合物,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。

[0018] 在一些实施方案中,用于形成调色剂的树脂可包括无定形聚酯树脂。在一些实施方案中,树脂可为在任选的催化剂存在下通过使二醇与二酸或二酯反应而形成的聚酯树脂。

[0019] 选择用于制备无定形树脂的有机二醇的实例可包括含约2至约36个碳原子的脂族二醇,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-脂族二醇,如2-磺基-1,2-乙二醇钠、2-磺基-1,2-乙二醇锂、2-磺基-1,2-乙二醇钾、2-磺基-1,3-丙二醇钠、2-磺基-1,3-丙二醇锂、2-磺基-1,3-丙二醇钾、其混合物等。脂族二醇以例如树脂的约45至约50mol%的量来选择,碱金属磺基-脂族二醇可以树脂的约1至约10mol%的量存在。

[0020] 选择用于制备无定形聚酯的二酸或二酯的实例可包括选自以下的二元羧酸或二酯:对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、富马酸、马来酸、衣康酸、丁二酸、丁二酸酐、十二

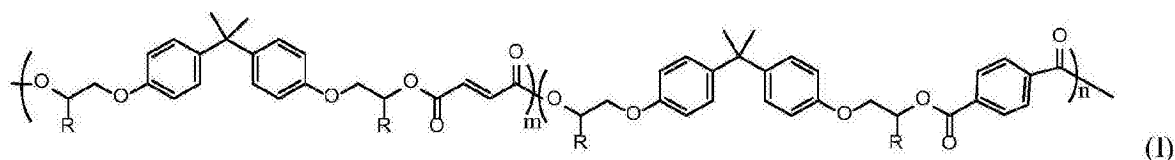
烷基丁二酸、十二烷基丁二酸酐、十二烯基丁二酸、十二烯基丁二酸酐、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二乙酯、丁二酸二甲酯、富马酸二甲酯、马来酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、十二烷基丁二酸二甲酯、十二烯基丁二酸二甲酯、及其混合物。有机二酸或二酯可以树脂的约45至约52mol%的量存在。

[0021] 适用于无定形聚酯树脂的缩聚催化剂的实例包括钛酸四烷基酯、氧化二烷基锡如氧化二丁锡、四烷基锡如二月桂酸二丁基锡、氧化二烷基锡氢氧化物如氧化丁基锡氢氧化物、铝醇盐、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、或其混合物；且所述催化剂以例如约0.01mol%至约5mol%的量——基于用于生成聚酯树脂的初始二酸或二酯计——来选择。

[0022] 示例性无定形聚酯树脂包括，但不限于，聚(丙氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(乙氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(丁氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(共-丙氧基化双酚共-乙氧基化双酚共-富马酸酯)、聚(1,2-丙二醇富马酸酯)、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)、共聚(丙氧基化双酚A共-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚A共-对苯二甲酸酯)、三聚(丙氧基化双酚A共-富马酸酯)-三聚(丙氧基化双酚A共-对苯二甲酸酯)-三聚(丙氧基化双酚A共-十二烷基丁二酸酯)、和其组合。在一些实施方案中，核中使用的无定形树脂可为线性的。

[0023] 在一些实施方案中，合适的无定形树脂可包括基于烷氧基化双酚A富马酸酯/对苯二甲酸酯的聚酯和共聚酯树脂。在一些实施方案中，合适的无定形聚酯树脂可为具有下式(I)的共聚(丙氧基化双酚A共-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚A共-对苯二甲酸酯)：

[0024]



[0025] 其中R可为氢或甲基，m和n代表共聚物随机单元且m可为约2至10，n可为约2至10。

[0026] 可用作乳胶树脂的线性共聚(丙氧基化双酚A共-富马酸酯)-共聚(丙氧基化双酚A共-对苯二甲酸酯)的一个实例可以商品名SPARII购自Resana S/A Industrias Quimicas, Sao Paulo Brazil。其他可使用并市售可得的丙氧基化双酚A富马酸酯树脂包括购自Kao Corporation, Japan的GTUF和FPESL-2, 购自Reichhold, Research Triangle Park, North Carolina的EM181635等。

[0027] 在一些实施方案中，无定形聚酯树脂可为饱和或不饱和无定形聚酯树脂。选择用于本发明的方法和颗粒的饱和和不饱和无定形聚酯树脂的示例性实例包括各种无定形聚酯中的任意一种，如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸戊二酯、聚对苯二甲酸己二酯、聚对苯二甲酸庚二酯、聚对苯二甲酸辛二酯、聚间苯二甲酸乙二酯、聚间苯二甲酸丙二酯、聚间苯二甲酸丁二酯、聚间苯二甲酸戊二酯、聚

间苯二甲酸己二酯、聚间苯二甲酸庚二酯、聚间苯二甲酸辛二酯、聚癸二酸乙二酯、聚癸二酸丙二酯、聚癸二酸丁二酯、聚己二酸乙二酯、聚己二酸丙二酯、聚己二酸丁二酯、聚己二酸戊二酯、聚己二酸己二酯、聚己二酸庚二酯、聚己二酸辛二酯、聚戊二酸乙二酯、聚戊二酸丙二酯、聚戊二酸丁二酯、聚戊二酸戊二酯、聚戊二酸己二酯、聚戊二酸庚二酯、聚戊二酸辛二酯、聚庚二酸乙二酯、聚庚二酸丙二酯、聚庚二酸丁二酯、聚庚二酸戊二酯、聚庚二酸己二酯、聚庚二酸庚二酯、聚(乙氧基化双酚A-富马酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-丁二酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-己二酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-戊二酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-对苯二甲酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-间苯二甲酸酯)、聚(乙氧基化双酚A-十二烯基丁二酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-富马酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-丁二酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-己二酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-戊二酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-对苯二甲酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-间苯二甲酸酯)、聚(丙氧基化双酚A-十二烯基丁二酸酯)、SPAR(Dixie Chemicals)、BECKOSOL(Reichhold Inc)、ARAKOTE(Ciba-Geigy Corporation)、HETRON(Ashland Chemical)、PARAPLEX(Rohm&Haas)、POLYLITE(Reichhold Inc)、PLASTHALL(Rohm&Haas)、CYGAL(American Cyanamide)、ARMC0(Armco Composites)、ARPOL(Ashland Chemical)、CELANEX(Celanese Eng)、RYNITE(DuPont)、STYPOL(Freeman Chemical Corporation)、及其组合。如果需要,所述树脂也可官能化,如羧化、磺化等,特别如钠磺化(sodio sulfonate)。

[0028] 无定形聚酯树脂可为支化树脂。此处所用的术语“支化的”或“分支的”包括支化树脂和/或交联树脂。用于形成这些支化树脂的支化剂包括,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-己烷三羧酸、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-辛烷四羧酸、其酸酐、和其1至约6个碳原子的低级烷基酯;多价多元醇,如山梨醇、1,2,3,6-正己四醇、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、丙三醇、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。选择的支化剂用量为,例如,树脂的约0.1至约5mol%。

[0029] 选择用于反应的线性或支化不饱和聚酯包括饱和和不饱和二酸(或酸酐)和二羟基醇(二醇)。所得不饱和聚酯在两处有活性(例如,能交联的):(i)沿聚酯链的不饱和位点(双键),和(ii)诸如羧基、羟基等能进行酸-碱反应的官能团。通常不饱和聚酯树脂可通过熔融缩聚或其他聚合方法、使用二酸和/或酸酐以及二醇制备。

[0030] 在一些实施方案中,用于本发明的调色剂的合适的无定形树脂可为低分子量无定形树脂,有时在一些实施方案中称为低聚物,其重均分子量(M_w)为约500道尔顿至约10,000道尔顿,在一些实施方案中,为约1000道尔顿至约5000道尔顿,在其他实施方案中为约1500道尔顿至约4000道尔顿。

[0031] 低分子量无定形树脂的玻璃化转变温度可为约58.5℃至约66℃,在一些实施方案中为约60℃至约62℃。

[0032] 低分子量无定形树脂的软化点可为约105℃至约118℃,在一些实施方案中为约107℃至约109℃。

[0033] 低分子量无定形聚酯树脂的酸值可为约8至约20mg KOH/g,在一些实施方案中为约9至约16mg KOH/g,在一些实施方案中为约11至约15mg KOH/g。

[0034] 在其他一些实施方案中,用于形成本发明的调色剂的无定形树脂可为高分子量无

定形树脂。此处使用的高分子量无定形聚酯树脂可具有,例如,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的例如约1,000至约10,000的数均分子量(M_n),在一些实施方案中为约2,000至约9,000,在一些实施方案中为约3,000至约8,000,且在一些实施方案中为约6,000至约7,000。树脂的重均分子量(M_w)大于45,000,例如,约45,000至约150,000,在一些实施方案中为约50,000至约100,000,在一些实施方案中为约63,000至约94,000,以及在一些实施方案中为约68,000至约85,000,如使用聚苯乙烯标样通过GPC测定。多分散指数(PD)高于约4,如为约4至约20,在一些实施方案中为约5至约10,且在一些实施方案中为约6至约8,如通过GPC并与标准聚苯乙烯参照树脂相比测量。PD指数是重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比。

[0035] 可由多种来源获得的高分子量无定形聚酯树脂可具有不同熔点,例如,约30℃至约140℃,在一些实施方案中约75℃至约130℃,在一些实施方案中约100℃至约125℃,以及在一些实施方案中约115℃至约124℃。

[0036] 高分子量无定形树脂的玻璃化转变温度可为约53℃至约58℃,在一些实施方案中约54.5℃至约57℃。

[0037] 无定形树脂通常以各种合适的量存在于调色剂组合物中,如调色剂或固体的约50至约100重量%,在一些实施方案中约60至约95重量%。

[0038] 在另一些实施方案中,混合的无定形树脂在约130℃下的熔体粘度可为约10至约1,000,000Pa·s,在一些实施方案中为约50至约100,000Pa·s。

[0039] 在一些实施方案中,调色剂组合物——包括核——可包含至少一种结晶树脂。此处使用的“结晶”指的是三维有序的聚酯。此处使用的“半结晶树脂”指的是结晶百分比为例约10至约90%、在一些实施方案中为约12至约70%的树脂。此外,在下文中使用的“结晶聚酯树脂”和“结晶树脂”涵盖结晶树脂和半结晶树脂两者,除非另外说明。

[0040] 在一些实施方案中,结晶聚酯树脂是饱和的结晶聚酯树脂或不饱和的结晶聚酯树脂。

[0041] 为形成结晶聚酯,合适的有机二醇包括含约2至约36个碳原子的脂族二醇,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、乙二醇,其组合物等。脂族二醇可,例如以树脂的约40至约60mol%,在一些实施方案中为约42至约55mol%,在一些实施方案中为约45至约53mol%的量来选择。

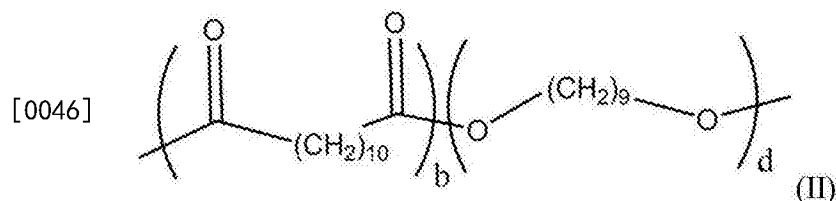
[0042] 选择用于制备结晶树脂的有机二酸或二酯的实例包括乙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、富马酸、马来酸、十二烷二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、萘-2,7-二甲酸、环己二甲酸、丙二酸和甲基富马酸,其二酯或酸酐,及其组合。有机二酸可以,例如,在一些实施方案中为约40至约60mol%,在一些实施方案中为约42至约55mol%,在一些实施方案中为约45至约53mol%的量选择。

[0043] 具体的结晶树脂可为基于聚酯的,如聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸丙二酯)、聚(己二酸丁二酯)、聚(己二酸戊二酯)、聚(己二酸己二酯)、聚(己二酸辛二酯)、聚(丁二酸乙二酯)、聚(丁二酸丙二酯)、聚(丁二酸丁二酯)、聚(丁二酸戊二酯)、聚(丁二酸己二酯)、聚(丁二酸辛二酯)、聚(癸二酸乙二酯)、聚(癸二酸丙二酯)、聚(癸二酸丁二酯)、聚(癸二酸戊二酯)、聚(癸二酸己二酯)、聚(癸二酸辛二酯)、碱金属共聚(5-硫代间苯二甲酰基)-共聚(己二酸乙二酯)、聚(癸二酸癸二酯)、聚(癸酸癸二酯)、聚(癸酸乙二酯)、聚(十二烷酸乙二

酯)、聚(癸二酸壬二酯)、聚(癸酸壬二酯)、共聚(富马酸乙二酯)-共聚(癸二酸乙二酯)、共聚(富马酸乙二酯)-共聚(癸酸乙二酯)、共聚(富马酸乙二酯)-共聚(十二烷酸乙二酯),及其组合物。结晶树脂可以,例如调色剂各组分的约5至约25重量%,在一些实施方案中为调色剂各组分的约6至约15重量%的量存在。

[0044] 可由多种来源获得的结晶聚酯树脂可具有以下不同熔点,例如,约30℃至约120℃,在一些实施方案中为约50℃至约90℃。结晶树脂可具有,例如,通过GPC测定的例如约1,000至约50,000的数均分子量(Mn),在一些实施方案中为约2,000至约25,000,在一些实施方案中为约3,000至约15,000,在一些实施方案中约6,000至约12,000。树脂的重均分子量(Mw)为50,000或更少,例如约2,000至约50,000,在一些实施方案中约3,000至约40,000,在一些实施方案中约10,000至约30,000,在一些实施方案中约21,000至约24,000,如通过GPC用聚苯乙烯标样确定的。结晶树脂的分子量分布(Mw/Mn)为,例如约2至约6,在一些实施方案中为约3至约4。结晶聚酯树脂的酸值可为约2至约20mg KOH/g,在一些实施方案中为约5至约15mg KOH/g,且在一些实施方案中为约8至约13mg KOH/g。酸值(或中和值)是中和一克结晶聚酯树脂所需氢氧化钾(KOH)的以毫克计的质量。

[0045] 合适的结晶聚酯树脂包括公开于美国专利7,329,476和美国专利申请2006/0216626、2008/0107990、2008/0236446和2009/0047593的那些,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。在一些实施方案中,合适的结晶树脂可包括由乙二醇或壬二醇和下列式(II)的十二烷二酸和富马酸共聚单体的混合物组成的树脂:



[0047] 其中b为约5至约2000且d为约5至约2000。

[0048] 如果此处使用半结晶聚酯树脂,半结晶树脂可包括聚(3-甲基-1-丁烯)、聚(碳酸亚己酯)、聚(对羧基苯氧基丁酸亚乙酯)、聚(乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(丙烯酸二十二烷酯)、聚(丙烯酸十二烷酯)、聚(丙烯酸十八烷酯)、聚(甲基丙烯酸十八烷酯)、聚(二十二烷基聚甲基丙烯酸乙氧基乙酯)、聚(己二酸乙二酯)、聚(己二酸癸二酯)、聚(壬二酸癸二酯)、聚(乙二酸己二酯)、聚(乙二酸癸二酯)、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(氧丁二烯)、聚(环氧癸烷)(poly(decamethylene oxide))、聚(癸硫醚)(poly(decamethylene sulfide))、聚(癸二硫醚)(poly(decamethylene disulfide))、聚(癸二酸乙二酯)、聚(癸二酸癸二酯)、聚(辛二酸乙二酯)、聚(丁二酸癸二酯)、聚(丙二酸亚二十烷基酯)、聚(对羧基苯氧基十一烷酸亚乙酯)、聚(二硫代间苯二甲酸乙二酯)(poly(ethylene dithionesophthalate))、聚(甲基亚乙基对苯二甲酸酯)(poly(methyl ethylene terephthalate))、聚(对羧基苯氧基戊酸亚乙酯)、聚(4,4'-氧代二苯甲酸亚己酯)、聚(10-羟基癸酸)、聚(间苯二甲醛)、聚(十二烷二酸辛二酯)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(二丙基硅氧烷)、聚(亚丁基亚苯基二乙酸酯)(poly(tetramethylene phenylene diacetate))、聚(三硫代二羧酸亚丁酯)、聚(十二烷二酸丙二酯)、聚(间二甲苯)、聚(庚二酰对苯二甲胺)、及其组合物。

[0049] 如上文所述,在一些实施方案中本发明的调色剂也可包括至少一种高分子量的支

化或交联无定形聚酯树脂。在一些实施方案中,这种高分子量树脂可包括,例如,支化无定形树脂或无定形聚酯,交联无定形树脂或无定形聚酯,或其混合物,或已经进行交联的非交联无定形聚酯树脂。根据本发明,约1重量%至约100重量%的高分子量无定形聚酯树脂可为支化或交联的,在一些实施方案中,约2重量%至约50重量%的高分子量无定形聚酯树脂可为支化或交联的。

[0050] 在一些实施方案中,树脂可通过乳液聚合方法形成。使用此类方法,树脂可作为树脂乳液而存在,其随后可与其他组分和添加剂混合形成本发明的调色剂。

[0051] 调色剂

[0052] 上述树脂——在一些实施方案中为聚酯树脂的组合物,例如低分子量无定形树脂、高分子量无定形树脂,结晶树脂,和任选的苯乙烯/丙烯酸酯凝胶——可用于形成调色剂组合物。此类调色剂组合物可包括任选的着色剂、蜡、缓冲剂,和其他添加剂。调色剂可用在本领域技术人员已知范围内的任何方法形成,包括但不限于乳液聚集法。

[0053] 表面活性剂

[0054] 在一些实施方案中,用于形成调色剂组合物的着色剂、蜡、和其他添加剂可为包含表面活性剂的分散体形式。此外,调色剂颗粒可通过下述乳液聚集法形成:其中树脂和调色剂的其他组分被置于与一种或多种表面活性剂共存,形成乳液,使调色剂颗粒聚集,聚结,任选地洗涤和干燥,并回收。

[0055] 可使用一种,两种或更多种表面活性剂。表面活性剂可选自离子表面活性剂和非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂涵盖于术语“离子表面活性剂”中。在一些实施方案中,可使用表面活性剂以使其存在量为调色剂组合物的约0.01重量%至约5重量%,例如调色剂组合物的约0.75重量%至约4重量%,在一些实施方案中为调色剂组合物的约1重量%至约3重量%。

[0056] 可使用的非离子表面活性剂的实例包括,例如,聚丙烯酸、纤维素甲醚(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、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇、以IGEPAL CA-210TM、IGEPAL CA-520TM、IGEPAL CA-720TM、IGEPAL CO-890TM、IGEPAL CO-720TM、IGEPAL CO-290TM、IGEPAL CA-210TM、ANTAROX 890TM和ANTAROX 897TM购自Rhone-Poulenc。合适的非离子表面活性剂的其他实例包括聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的嵌段共聚物,包括以SYNPERONIC PE/F、在一些实施方案中以SYNPERONIC PE/F 108市售可得的那些。

[0057] 可使用的阴离子表面活性剂包括硫酸盐和磺酸盐、十二烷基硫酸钠(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,酸如购自Aldrich的松香酸(abitic acid)、购自Daiichi Kogyo Seiyaku的NEOGEN RTM、NEOGEN SCTM,其组合物等。在一些实施方案中,其他合适的阴离子表面活性剂包括,DOWFAXTM 2A1,其是购自Dow Chemical Company的烷基二苯基醚二磺酸盐、和/或购自Tayca Corporation(Japan)的TAYCA POWER BN2060,其为支化十二烷基苯磺酸钠。这些表面活性剂的组合以及任何前述离子表面活性剂的组合均可在一些实施方案中使用。

[0058] 阳离子表面活性剂的实例——其通常带正电——包括,例如,烷基苄基二甲基氯

化铵、二烷基苯烷基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、烷基苄基甲基氯化铵、烷基苄基二甲基氯化铵、苯扎氯铵、溴化十六烷基吡啶鎓、C₁₂、C₁₅、C₁₇三甲基氯化铵、季铵化聚氧乙烯烷基胺的卤代盐、十二烷基苄基三乙基氯化铵、购自Alkaril Chemical Company的MIRAPOL™和ALKAQUAT™、购自Kao Chemicals的SANIZOL™(苯扎氯铵)等,及其混合物。

[0059] 着色剂

[0060] 作为加入的着色剂,各种已知的合适的着色剂,如染料、颜料、染料混合物、颜料混合物、颜料和颜料的混合物等,可包括在调色剂中。着色剂可以例如调色剂的约0.1至约35重量%,或调色剂的约1至约15重量%,或调色剂的约3至约10重量%的量包括在调色剂中。

[0061] 作为合适的着色剂的实例,可提到TiO₂;炭黑如REGAL 330®和Nipex®35;磁铁矿,如Mobay磁铁矿M08029™、M08060™;Columbian 磁铁矿;MAPICO BLACKS™和表面处理的磁铁矿;Pfizer磁铁矿,CB4799™、CB5300™、CB5600™、MCX6369™;Bayer磁铁矿,BAYFERROX 8600™、8610™;Northern Pigments磁铁矿,NP-604™、NP-608™;Magnox磁铁矿TMB-100™或TMB-104™等。作为有色颜料,可选择青色、品红、黄色、橙色、红色、绿色、棕色、蓝色的或其混合物。通常,使用青色、品红、或黄色颜料或染料,或其混合物。一种或多种颜料通常作为基于水的颜料分散体使用。

[0062] 颜料的具体实例包括来自SUN Chemicals的SUNSPERSE 6000、FLEXIVERSE和AQUATONE水基颜料分散体;购自Paul Uhlich&Company, Inc.的HELIOGEN BLUE L6900™、D6840™、D7080™、D7020™、PYLAM OIL BLUE™、PYLAM OIL YELLOW™、PIGMENT BLUE 1™;购自Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario的PIGMENT VIOLET 1™、PIGMENT RED 48™、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™、E.D. TOLUIDINE RED™和BON RED C™;Hoechst的NOVAPERM YELLOW FGL™、HOSTAPERM PINK E™;以及购自E.I. DuPont de Nemours & Company的CINQUASIAMAGENTA™等。通常,可选择的着色剂为黑色、青色、品红或黄色、及其混合物。品红的实例是2,9-二甲基取代的喹吖啶酮和在颜色指数(Color Index)中指定为CI 60710、CI分散红15的蒽醌染料;颜色指数中指定为CI 26050、CI溶剂红19的重氮染料等。青色的示例性实例包括铜四(十八烷基磺酰氨基)酞菁,列于颜色指数中作为CI 74160、CI颜料蓝、颜料蓝15:3、颜料蓝15:4的x-铜酞菁颜料、和颜色指数指定为CI 69810的Anthrathrene Blue, Special Blue X-2137等。黄色的示例性实例是二芳基化黄3,3-二氯联苯胺N-乙酰乙酰苯胺;在颜色指数中指定为CI 12700、CI溶剂黄16的单偶氮颜料;在颜色指数中指定为Foron Yellow SE/GLN的硝基苯基胺磺酰胺;CI分散黄33 2,5-二甲氧基-4-磺酰苯胺苯偶氮基-4'-氯-2,5-二甲氧基N-乙酰乙酰苯胺和永久黄FGL。有色磁铁矿,如MAPICO BLACK™混合物,和青色组分也可选择作为着色剂。可选择其他已知的着色剂,如Levanyl Black A-SF(Miles, Bayer)和Sunsperse Carbon Black LHD 9303(Sun Chemicals),以及有色染料如Neopen Blue(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、Sunsperse Blue BHD 6000(Sun Chemicals)、Irgalite Blue BCA(Ciba-Geigy)、Paliogen Blue 6470(BASF)、Sudan III(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan II(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan IV(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange G(Aldrich)、Sudan Orange 220(BASF)、Paliogen Orange 3040(BASF)、Ortho Orange OR 2673(Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152,1560(BASF)、Lithol Fast Yellow 0991K(BASF)、Paliotol Yellow 1840(BASF)、Neopen Yellow(BASF)、Novoperm Yellow FG 1

(Hoechst)、Permanent Yellow YE 0305(PaulUhlich)、Lumogen Yellow D0790(BASF)、Sunsperse Yellow YHD 6001(Sun Chemicals)、Suco-Gelb L1250(BASF)、Suco-Yellow D1355(BASF)、Hostaperm Pink E(American Hoechst)、Fanal Pink D4830(BASF)、Cinquasia Magenta(DuPont)、Lithol Scarlet D3700(BASF)、Toluidine Red(Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA(Ugine Kuhlmann of Canada)、E.D.Toluidine Red(Aldrich)、Lithol Rubine Toner(Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440(BASF)、Bon Red C(Dominion Color Company)、Royal Brilliant Red RD-8192(Paul Uhlich)、Oracet Pink RF(Ciba-Geigy)、Paliogen Red 3871K(BASF)、Paliogen Red 3340(BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300(BASF)、前述物质的组合物等。可购自多个供应商的其它颜料包括指定为颜料黄74、颜料黄14、颜料黄83、颜料橙34、颜料红238、颜料红122、颜料红48:1、颜料红269、颜料红53:1、颜料红57:1、颜料红83:1、颜料紫23、颜料绿7种类的各种颜料,其组合物等。

[0063] 蜡

[0064] 本发明的调色剂也可以任选包含蜡,其可为单独一种蜡或两种以上不同蜡的混合物。可将单独一种蜡加入调色剂制剂,例如,用以改善具体的调色剂性能,如调色剂颗粒形状、调色剂颗粒表面上的蜡的存在和含量、带电和/或熔融特性、光泽、剥离性(stripping)、胶印性能等。或者,可向调色剂组合物加入蜡的组合物以提供多种性能。

[0065] 根据本发明,已发现低光泽至无光整理(matte finish)的低熔调色剂可通过在壳中包含无定形聚酯树脂和包含低百分比的蜡得到。(增加蜡的百分比可导致调色剂颗粒的差带电性)使用时,蜡可以,例如调色剂颗粒的约1至约24重量%,在一些实施方案中为调色剂颗粒的约3至约10重量%的量存在。

[0066] 可选择的蜡包括例如重均分子量为约500至约20,000、在一些实施方案中为约1,000至约10,000的蜡。可使用的蜡包括,例如,聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、和聚丁烯蜡,例如购自Allied Chemical and Petrolite Corporation、例如Baker Petrolite的POLYWAX™聚乙烯蜡、购自Michaelman, Inc.和Daniels Products Company的蜡乳液、购自Eastman Chemical Products, Inc.的EPOLENE N-15™、以及VISCOL 550-P™(购自Sanyo Kasei K.K.的低重均分子量聚丙烯);基于植物的蜡,如巴西棕榈蜡、米蜡、小烛树蜡、漆树蜡和霍霍巴油;基于动物的蜡,如蜂蜡;基于矿物的蜡和基于石油的蜡,如褐煤蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、微晶蜡、和Fischer-Tropsch蜡;由高级脂肪酸和高级醇得到的酯蜡,如硬脂酸硬脂酯和山嵛酸山嵛酯;由高级脂肪酸和单价或多价低级醇得到的酯蜡,如硬脂酸丁酯、油酸丙酯、单硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、以及季戊四醇四山嵛酸酯;由高级脂肪酸和多价醇多聚体得到的酯蜡,如二甘醇单硬脂酸酯、二丙二醇二硬脂酸酯、二硬脂酸二甘油酯、和四硬脂酸三甘油酯;脱水山梨醇高级脂肪酸酯蜡,如脱水山梨醇单硬脂酸酯,和胆固醇高级脂肪酸酯蜡,如胆固醇硬脂酸酯。可使用的官能化蜡的实例包括,例如胺、酰胺,例如购自Micro Powder Inc.的AQUA SUPERSLIP 6550™、SUPERSLIP 6530™,氟化蜡,例如购自Micro Powder Inc.的POLYFLUO 190™、POLYFLUO 200™、POLYSILK 19™、POLYSILK 14™,混合的氟化酰胺蜡,例如同样购自Micro Powder Inc.的MICROSPERSION 19™、酰亚胺、酯、季胺、羧酸或丙烯酸聚合乳液,例如购自SC Johnson Wax的JONCRYL 74™、89™、130™、537™和538™,以及购自Allied Chemical and Petrolite Corporation的氯化聚丙烯和聚乙烯和SC

Johnson蜡。前述蜡的混合物和组合物也可以用于一些实施方案中。蜡可包括,例如定影器辊脱离剂(fuser roll release agent)。

[0067] 调色剂制备

[0068] 调色剂颗粒可通过在本领域技术人员已知范围内的任何方法制备。尽管涉及调色剂颗粒制备的实施方案在下文描述时针对的是乳液聚集法,然而,可以使用任何合适的制备调色剂颗粒的方法,包括化学方法,如公开于美国专利5,290,654和5,302,486中的悬浮和包封方法,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。在一些实施方案中,调色剂组合物和调色剂颗粒可通过下述聚集和聚结方法制备,其中小尺寸的树脂颗粒聚集达到合适的调色剂粒径,随后聚结以实现最终的调色剂颗粒形状和形貌。

[0069] 在一些实施方案中,调色剂组合剂可通过乳液聚集法制备,例如这样一种方法,其包括使任选的蜡和任何其他想要或需要的添加剂、以及包含上述树脂的乳液的混合物,任选地在上述表面活性剂的存在下聚集,随后聚结所述聚集混合物。混合物可通过以下方式制备:将任选的蜡或其他材料——也可任选在包含表面活性剂和/或着色剂的一种或多种分散体中——加入到乳液中——其可为两种以上包含树脂的乳液的混合物。得到的混合物的pH可通过酸,如乙酸、硝酸等调节。在一些实施方案中,混合物的pH可调节至约2至约4.5。此外,在一些实施方案中,可将混合物均匀化。如果将混合物均匀化,均匀化可通过以约600至约4,000转每分钟的速度混合来实现。均匀化可通过任何合适的设备实现,包括,例如IKA ULTRA TURRAX T50探针均化器。

[0070] 制备上述混合物后,可向混合物中加入聚集剂。可使用任何合适的聚集剂形成调色剂。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性溶液。聚集剂可为,例如,聚卤化铝,如聚氯化铝(PAC),或相应的溴化物、氟化物或碘化物,聚合硅酸铝如聚硫代硅酸铝(PASS),和水溶性金属盐,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、乙二酸钙、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、硫酸铜及其组合物。在一些实施方案中,聚集剂可在低于树脂的玻璃化转变温度(T_g)的温度下加入混合物。

[0071] 可加入用于形成调色剂的混合物中的聚集剂的量为,例如约0.1pph(百分之一份)至约1pph,在一些实施方案中约0.25pph至约0.75pph,在一些实施方案中约0.5pph。这可提供足够量的试剂用于聚集。

[0072] 为了控制颗粒的聚集和聚结,在一些实施方案中聚集剂可以随时间计量加入混合物。例如,该试剂可在约5至约240分钟、在一些实施方案中约30至约200分钟的时间内计量加入混合物。试剂的添加也可在混合物保持在搅拌条件(在一些实施方案中为约50rpm至约1,000rpm,在其他实施方案中为约100rpm至约500rpm)和如上述低于树脂的玻璃化转变温度的温度下(在一些实施方案中为约30℃至约90℃,在一些实施方案中为约35℃至约70℃)时完成。

[0073] 可允许颗粒聚集直到得到预定的所需粒径。预定的所需粒径指的是按照形成前确定的要获得的所需粒径，且在生长过程中监测粒径直达到该粒径。可在生长过程中取样并分析平均粒径，例如使用Coulter Counter。例如，聚集可通过以下方式进行：保持升高的温度，或缓慢提高温度至，例如约40℃至约100℃，并在此温度下保持混合物约0.5小时至约6小时，在一些实施方案中为约1至约5小时的一段时间，同时维持搅拌，以提供聚集的颗粒。

一旦达到预定的所需粒径,停止生长过程。在一些实施方案中,预定的所需粒径在上述调色剂粒径范围内。

[0074] 聚集剂加入后颗粒的生长和成形可以在任何合适的条件下完成。例如,生长和成形可在聚集独立于聚结而发生的条件下进行。对于独立的聚集和聚结步骤,聚集过程可在热条件下于升高的温度下进行,例如约40℃至约90℃,在一些实施方案中为约45℃至约63℃,其可低于上述树脂的玻璃化转变温度。

[0075] 在一些实施方案中,聚集颗粒的体积平均直径(也称为“体积平均粒径”)可小于约5微米,在一些实施方案中为约4微米至约5微米,在一些实施方案中为约4.5微米至约4.9微米。

[0076] 调色剂的光泽可受到颗粒中保留的金属离子(如 Al^{3+})的量的影响。金属离子的保留量可进一步通过加入螯合剂,例如EDTA来调节。当使用时,螯合剂的量可为约0.1pph(百分之一份)至约10pph,在一些实施方案中为约0.2pph至约5pph。在一些实施方案中,需要极少量的螯合剂,为基于干调色剂的量计约0pph至约0.8pph,在一些实施方案中为约0.01pph至约0.75pph,在一些实施方案中为约0.1pph至约0.6pph。

[0077] 在一些实施方案中,本发明的调色剂颗粒中保留的交联剂(如 Al^{3+})的量可为约10pph至约1000pph,在一些实施方案中为约100pph至约700pph。

[0078] 然而,为移除聚集剂加入的螯合剂可阻止光泽改变。为了调整当前调色剂制剂以实现低光泽水平,调色剂中可留有更多的聚集剂,并且由此可使用更少的EDTA。然而,在聚集步骤使用少量或不使用EDTA时可导致差的GSD和颗粒之间的粘结。因此,如下文更详细的描述,聚集过程中为移除交联剂使用少量或不使用螯合剂,并结合在聚结过程中通过计量方法将缓冲体系加入调色剂浆液,可提供窄粒径分布和低光泽ULM调色剂。缓冲剂可以约2至约100ml每100g干调色剂,在一些实施方案中以约5至约50ml每100g干调色剂的量,在约0.25小时至约10小时,在一些实施方案中在约0.5小时至约5小时的时间内加入。

[0079] 壳树脂

[0080] 在一些实施方案中,可使壳包覆于形成的聚集的调色剂颗粒。任何上述作为适用于核树脂的树脂都可作为壳树脂使用。可通过本领域技术人员已知范围内的任何方法将壳树脂包覆于聚集的颗粒。在一些实施方案中,壳树脂可在包含任何上述表面活性剂的乳液中。上述聚集的颗粒可与所述乳液混合以使树脂形成包覆形成的聚集体的壳。在一些实施方案中,可用至少一种无定形聚酯树脂形成包覆所述聚集体的壳以形成具有核-壳结构的调色剂颗粒。在一些实施方案中,可用无定形聚酯和结晶树脂形成覆盖所述聚集体的壳以形成具有核-壳结构的调色剂颗粒。

[0081] 在一些实施方案中,合适的壳可包含至少一种无定形聚酯树脂,其存在量为壳的约10至约90重量%,在一些实施方案中为壳的约20至约80重量%,在一些实施方案中为壳的约30至约70重量%。

[0082] 壳树脂的存在量可为调色剂颗粒的约5至约40重量%,在一些实施方案中为调色剂颗粒的约24至约30重量%。

[0083] 一旦达到调色剂颗粒的所需最终尺寸,可用碱将混合物的pH调节至约5至约10,且在一些实施方案中为约6至约8的值。pH的调节可用于冻结,也就是停止,调色剂生长。用于停止调色剂生长的碱可包括任何合适的碱,例如,碱金属氢氧化物,如氢氧化钠、氢氧化钾、

氢氧化铵及其组合物等。碱的加入量可为混合物的约2至约25重量%，在一些实施方案中为混合物的约4至约10重量%。

[0084] 聚结

[0085] 聚集至所需粒径后，并且任选地如上所述形成壳后，可使颗粒聚结成所需的最终形状，聚结可通过，例如，将混合物加热至约55℃至约105℃，在一些实施方案中为约65℃至约100℃，在一些实施方案中为约95℃的温度来实现，该温度可低于结晶树脂的熔点以防止塑化。可使用更高或更低的温度，应该理解温度随用于粘合剂的树脂而变化。

[0086] 在一些实施方案中，混合物的pH可用本发明的缓冲体系缓慢降低，如下文更详细的记载。pH的调节可在一定时间内用进料泵加入缓冲体系实现，所述一定时间在一些实施方案中为约0.25小时至约10小时，在一些实施方案中为约0.5小时至约5小时。在一些实施方案中，混合物的pH以约0.005pH单位每分钟至约0.1pH单位每分钟，在一些实施方案中以约0.01pH单位每分钟至约0.09pH单位每分钟的速度降低。

[0087] 在一些实施方案中，如上文所述，在聚结过程中向反应浆液中缓慢计量加入缓冲体系以降低混合物的pH值，任选地与在聚结过程中使用少量或不使用螯合剂相结合，可提供窄的最终调色剂GSD体积并防止颗粒之间粘结。

[0088] 在一些实施方案中，缓冲体系可以约0.1g/分钟每100g干调色剂至约5g/分钟每100g干调色剂，在一些实施方案中以约0.5g/分钟每100g干调色剂至约4g/分钟每100g干调色剂的速度加入至调色剂颗粒。

[0089] 聚结可在约0.05小时至约10小时，在一些实施方案中为约0.5小时至约5小时的时间内进行并完成。

[0090] 聚结后，混合物可冷却至较低的温度，如约20℃至约40℃。冷却可按所需或快或慢。合适的冷却方法可包括向环绕反应器的夹套中引入冷水。冷却后，调色剂颗粒可任选用清水清洗，并随后干燥。干燥可通过任何适合的干燥方法完成，包括例如冷冻干燥。

[0091] 缓冲剂

[0092] 在一些实施方案中，缓冲体系可包括以去离子水为溶剂的溶液形式的下述中的至少两种：酸、盐、碱、有机化合物，及其组合物。缓冲剂可以约1重量%至约60重量%，在一些实施方案中以约5重量%至约50重量%的浓度存在于溶液中。

[0093] 可用于形成缓冲体系的合适的酸包括，但不限于，脂族酸和/或芳族酸如乙酸、柠檬酸、甲酸、乙二酸、邻苯二甲酸、水杨酸及其组合物等。可用于形成缓冲体系的合适的盐包括，但不限于，脂族酸或芳族酸的金属盐，如乙酸钠、三水合乙酸钠、乙酸钾、乙酸锌、磷酸氢钠、甲酸钾、乙二酸钠、邻苯二甲酸钠、水杨酸钾及其组合物等。

[0094] 在一些实施方案中，合适的缓冲体系可包括酸和盐的组合物。例如，在一些实施方案中，缓冲体系可包括乙酸钠和乙酸。

[0095] 在一些实施方案中，本发明的缓冲体系可为以去离子水为溶剂的溶液形式。

[0096] 用于形成缓冲体系的酸和盐的量，以及用于形成缓冲液的去离子水的量，可以随使用的酸、盐，以及调色剂颗粒组成而改变。如上所述，在一些实施方案中缓冲体系可包括酸和盐二者。在这种情况下，缓冲体系中酸的量可为缓冲体系的约1重量%至约40重量%，在一些实施方案中为缓冲体系的约2重量%至约30重量%。缓冲体系中盐的量可为缓冲体系的约10重量%至约60重量%，在一些实施方案中为缓冲体系的约20重量%至约50重

量%。

[0097] 缓冲体系中酸和/或盐的量可为使缓冲体系的pH为约3至约7,在一些实施方案中为约4至约6的量。缓冲体系可按如上所述加入调色剂浆液使调色剂浆液的pH为约4至约7,在一些实施方案中为5.8至约6.5。

[0098] 添加剂

[0099] 在一些实施方案中,调色剂也可以按想要或需要包含其他任选的添加剂。例如,调色剂可以调色剂的约0.1至约10重量%,且在一些实施方案中为约0.5至约7重量%的量包含任何已知的荷电添加剂。这种荷电添加剂的实例包括卤代烷基吡啶鎓、硫酸氢盐、美国专利3,944,493、4,007,293、4,079,014、4,394,430和4,560,635的荷电控制添加剂——其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书——,负电增强添加剂(如铝络合物(aluminum complexes))等。

[0100] 表面添加剂可在清洗或干燥后加入本发明的调色剂组合物。这类表面添加剂的实例包括,例如,金属盐、脂肪酸的金属盐、硅胶、金属氧化物、钛酸锶及其混合物等。表面添加剂的存在量可为调色剂的约0.1至约10重量%,且在一些实施方案中为约0.5至约7重量%。这类添加剂的实例包括公开于美国专利3,590,000、3,720,617、3,655,374和3,983,045的那些,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。其他添加剂包括硬脂酸锌和购自Degussa的AEROSIL **R972®**。美国专利6,190,815和6,004,714的涂层二氧化硅,也可以调色剂的约0.05至约5%,且在一些实施方案中为约0.1至约2%存在,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书,这种添加剂可在聚集过程中加入或掺混入形成的调色剂产品。

[0101] 调色剂颗粒的特性可通过任何合适的技术和装置测定。体积平均粒径(D_{50v}),体积平均几何尺寸分布(GSD_v),以及数均几何尺寸分布(GSD_n)可通过诸如Beckman Coulter Multisizer 3等测量仪器,依照制造商的说明书测量。代表性抽样可如下进行:可得到少量调色剂样品,约1g,使其通过25微米的筛过滤,随后置入等渗溶液以得到约10%的浓度,随后用该样品在Beckman Coulter Multisizer 3中操作。

[0102] 根据本发明制备的调色剂在暴露于极端相对湿度(RH)条件时可具有优异的荷电特性。低-湿度区(C区)可为约10°C/15%RH,而高湿度区(A区)可为约28°C/85%RH。本发明的调色剂也可具有约-3 μ C/g至约-35 μ C/g的初始调色剂荷质比(parent toner charge per mass ratio, Q/M),且在表面添加剂掺混后有约-10 μ C/g至约-45 μ C/g的最终调色剂荷电性。

[0103] 使用本发明的方法,可调节调色剂制剂设计以使光泽度可调且GSD窄。如上指出的,这可通过聚集过程中降低螯合剂用量,并结合聚结过程中降低pH时缓慢加入缓冲体系实现。因此,例如,本发明的调色剂的光泽度可为,如在Gardner Gloss Units(ggu)中通过Gardner 75° Gloss Meter测定的约25ggu至约85ggu,在一些实施方案中为约35ggu至约75ggu。

[0104] 在其他一些实施方案中,本发明的调色剂可具有少于约30ggu的低光泽度,在一些实施方案中为约0.1ggu至约30ggu,在一些实施方案中为约5ggu至约25ggu,在一些实施方案中为约10ggu至约20ggu。

[0105] 在一些实施方案中,本发明的调色剂可用作超低熔(ULM)调色剂。在一些实施方案中,干调色剂颗粒——不包括外部表面添加剂——可具有下列性质:

[0106] (1)体积平均直径为约2.5至约20微米,在一些实施方案中为约2.75至约18微米,在其他实施方案中为约3至约15微米。

[0107] (2)数量平均几何标准偏差(GSD_n)和/或体积平均几何标准偏差(GSD_v)为约1.17至约1.3,在一些实施方案中为约1.18至约1.28。

[0108] (3)圆度为约0.9至约1(使用,例如Sysmex FPIA 2100分析器测量),在一些实施方案中为约0.94至约0.985,在其他实施方案中为约0.95至约0.98。

[0109] (4)最低固着温度(minimum fixing temperature)为约100℃至约180℃,在一些实施方案中为约120℃至约150℃。

[0110] 显影剂

[0111] 由此形成的调色剂颗粒可配制成显影剂组合物。调色剂颗粒可与载体颗粒混合以得到双组分显影剂组合物。在显影剂中调色剂的浓度可为显影剂总重量的约1重量%至约25重量%,在一些实施方案中为显影剂总重量的约2重量%至约15重量%。

[0112] 载体

[0113] 可用于与调色剂混合的载体颗粒的实例包括那些能通过摩擦生电得到与调色剂颗粒极性相反的电荷的颗粒。合适的载体颗粒的示例性实例包括粒状锆、粒状硅、玻璃、钢、镍、铁酸盐、铁素体(iron ferrite)、二氧化硅等。其他载体包括公开于美国专利3,847,604、4,937,166和4,935,326的那些。

[0114] 所选载体颗粒可在有或没有涂层的情况下使用。在一些实施方案中,载体颗粒可包括其外包覆有涂层、且所述涂层由静电序列与之不十分接近的聚合物混合物形成的核。该涂层可包括含氟聚合物,如聚偏二氟乙烯树脂,苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、和/或硅烷的三元共聚物,所述硅烷例如三乙氧基硅,四氟乙烯,其他已知涂层等。例如,可使用包含聚偏二氟乙烯(例如作为KYNAR 301F™有售),和/或包含聚甲基丙烯酸甲酯(例如重均分子量为约300,000至约350,000,如可购自Soken)的涂层。在一些实施方案中,聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可以约30至约70重量%比约70至约30重量%,在一些实施方案中以约40至约60重量%比约60至约40重量%的比例混合。涂层的涂层重量可为,例如载体的约0.1至约5重量%,在一些实施方案中为载体的约0.5至约2重量%。

[0115] 在一些实施方案中,PMMA可任选与任何所需共聚单体共聚,只要得到的共聚物保持合适的粒径。合适的共聚单体可包括一烷基或二烷基胺,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、或甲基丙烯酸正丁基氨基乙酯等。载体颗粒可通过将载体核与用量为约0.05至约10重量%,在一些实施方案中为约0.01至约3重量%的聚合物混合制备,基于已被涂布的载体颗粒重量计,直到通过机械碰撞和/或静电吸引粘附至载体核。

[0116] 可使用各种有效且合适的方法将聚合物涂覆于载体核颗粒的表面,例如,级联辊压混合(cascade roll mixing)、滚磨(tumbling)、研磨、摇动、静电粉末喷雾(electrostatic powder cloud spraying)、流化床、静电盘处理、静电帘(electrostatic curtain)及其组合等。可将载体核颗粒和聚合物的混合物随后加热使聚合物能够熔化并融合至载体核颗粒。然后可使涂布的载体颗粒冷却之后分级得到所需粒径。

[0117] 在一些实施方案中,合适的载体可包括用美国专利5,236,629和5,330,874记载的方法,涂有约0.5重量%至约10重量%、在一些实施方案中约0.7重量%至约5重量%的传导

性聚合物混合物(包括,例如,甲基丙烯酸酯和炭黑)的钢核(例如尺寸为约25至约100 μm ,在一些实施方案中尺寸为约50至约75 μm)。

[0118] 载体颗粒可以各种合适的组成与调色剂颗粒混合。浓度可为调色剂组合物的约1重量%至约20重量%。然而,可使用不同的调色剂和载体百分比以得到具有所需特性的显影剂组合物。

[0119] 成像

[0120] 调色剂可用于静电复印过程,包括公开于美国专利4,295,990的那些,其公开的全部内容在此以引用的方式纳入本说明书。在一些实施方案中,任何已知类型的图像显影系统都可用在图像显影设备中,包括,例如磁刷显影、跳跃式单组分显影(jumping single-component development)、混合免清除显影(hybrid scavengeless development,HSD)等。这些以及类似的显影系统在本领域技术人员已知的范围内。

[0121] 成像方法包括,例如,使用包括荷电部件、成像部件、光导部件、显影部件、转印部件和定影部件的静电复印设备制图。在一些实施方案中,显影部件可包括通过混合载体和本发明描述的调色剂组合物制备的显影剂。静电复印设备可包括高速印刷机、黑白高速印刷机、彩色印刷机等。

[0122] 一旦使用调色剂/显影剂通过合适的图像显影方法——例如上述方法中的任意一种——形成图像,则随后可将图像转印至图像接收介质如纸等。在一些实施方案中,调色剂可用于在利用定影器元件的图像显影设备中显示图像。定影器元件可具有任何所需或合适的构型,如鼓或辊,带或网,平面或滚筒等。定影元件可通过任何所需或合适的方法施用于图像,如通过使最终记录基材通过由定影元件和背衬元件(back member)形成的间隙(nip),所述背衬元件可具有任何所需或有效的构型,如鼓或辊,带或网,平面或滚筒等。在一些实施方案中,可使用定影器辊。定影器辊元件是接触式定影设备,其在本领域技术人员的已知范围内,其中来自辊的压力——任选施加热量——可用于使调色剂定影至图像接受介质。任选地,定影前可将一层液体如定影油(fuser oil)施用于定影元件。

[0123] 本发明的调色剂可具有优异的防结块性,即,调色剂在运输和/或储存过程中抵抗相互粘结的能力。

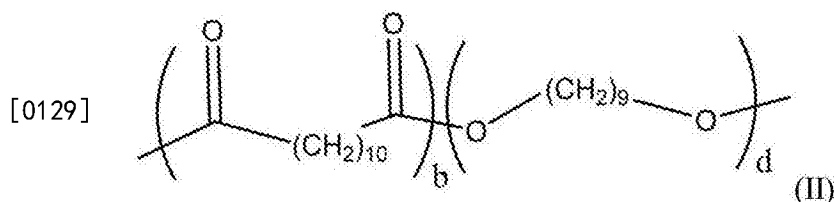
[0124] 提交以下实施例以示例说明本发明的实施方案。这些实施例仅为示例性的并不欲限制本发明的范围。除非另外说明,否则份数和百分数均以重量计。此处使用的“室温”指的是约20 $^{\circ}\text{C}$ 至约30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0125] 实施例

[0126] 对比实施例1

[0127] 不使用乙二胺四乙酸(EDTA)制备调色剂。

[0128] 向配有顶置式搅拌机的2升玻璃反应器中加入约239.48g低分子量无定形树脂乳液(其包含烷氧基化双酚A与对苯二甲酸、富马酸和十二烯基丁二酸共聚单体)(约36.80重量%)、约229.50g高分子量无定形树脂乳液(其包含烷氧基化双酚A与对苯二甲酸、偏苯三酸和十二烯基丁二酸共聚单体)(约38.40重量%)、约76.85g下式的结晶聚酯树脂乳液:



[0130] 其中b为约5至约2000且d为约5至约2000(约36.10重量%)、约128.27g苯乙烯丙烯酸酯凝胶胶乳(约24.51重量%)、约144.46g青色Pigment Blue 15:3(约16.60重量%),以及分散液形式的约120.59g IGI蜡(约30.60重量%)。在约3000至约4000rpm的速度下搅拌约10分钟的均匀化下,向该混合物中加入约199.48g硫酸铝(约1.0重量%)作为絮凝剂。

[0131] 然后将调色剂浆液加热开始聚集。在约搅拌速度为370rpm的搅拌速度下将调色剂浆液加热至约45.1℃。在聚集过程中,调色剂粒径用Coulter Counter密切监测直到核颗粒达到体积平均粒径为约4.68微米,和GSDv为约1.22。加入含有约155.22g用在核中的低分子量无定形树脂乳液(约50重量%)和约148.75g用在核中的高分子量无定形树脂乳液(约50重量%)的壳,得到平均粒径为约5.65微米且GSDv为约1.21的核-壳结构颗粒。

[0132] 随后,用氢氧化钠(NaOH)(约4重量%)将浆液的pH调至约8.5使聚集步骤冻结,即停止。

[0133] 冻结后,将反应混合物加热至约95℃,并在约5分钟内通过加入pH为约5.7的NaAc/HAc(乙酸钠/乙酸)缓冲剂使调色剂浆液的pH快速降至约6.08以进行聚结。聚结后淬灭调色剂。如图1所示,最终的调色剂粒径为约6.48微米,GSDv为约1.30,且圆度为约0.948。

[0134] 随后将调色剂浆液冷却至室温,通过25微米筛筛分,将产物过滤、清洗并冷冻干燥。

[0135] 对比实施例2

[0136] 使用0.5pph EDTA制备调色剂

[0137] 使用与上述对比实施例1所述相同的材料,以相同的量,形成调色剂浆液。

[0138] 同样在约370rpm的搅拌速度下将调色剂浆液加热至约45.1℃。在聚集过程中,调色剂粒径用Coulter Counter密切监测直到核颗粒达到为约4.94微米的体积平均粒径,和1.24的GSDv。加入如上述对比实施例1所述的壳,得到平均粒径为约5.65微米且GSDv为约1.21的核-壳结构颗粒。

[0139] 随后,用氢氧化钠(NaOH)(约4重量%)和约5.13g EDTA(约39重量%)将浆液的pH调至约8.5使聚集步骤冻结,即停止。

[0140] 冻结后,将反应混合物加热至约95℃,并在约5分钟内通过加入pH为约5.7的NaAc/HAc(乙酸钠/乙酸)缓冲剂使调色剂浆液的pH快速降至约6以进行聚结。聚结后淬灭调色剂。如在图2所示,最终的调色剂粒径为约6.02微米,GSDv为约1.34,且圆度为约0.948。

[0141] 随后将调色剂浆液冷却至室温,通过25微米筛筛分,将产物过滤、清洗并冷冻干燥。

[0142] 对比实施例3

[0143] pH降低前使用0.7pph EDTA和1pph额外DOWFAX®2A1——一种烷基二苯醚二磺酸盐——制备调色剂。

[0144] 使用与上述对比实施例1所述相同的材料,以相同的量,形成调色剂浆液。

[0145] 同样在约370rpm的搅拌速度下将调色剂浆液加热至45.1℃。在聚集过程中,调色剂粒径用Coulter Counter密切监测直到核颗粒达到约5.04微米的体积平均粒径,和1.28的GSDv。加入如上述对比实施例1所述的壳,得到平均粒径为约5.65微米且GSDv为约1.21的核-壳结构颗粒。

[0146] 随后,使用氢氧化钠(NaOH)(约4重量%)和约7.69g EDTA(约39重量%)将浆液的pH调至约8.5使聚集步骤冻结,即停止。

[0147] 冻结后,将反应混合物加热至约95℃,并在约5分钟内通过加入pH为约5.7的NaAc/HAc(乙酸钠/乙酸)缓冲剂使调色剂浆液的pH快速降至约6以进行聚结。随后,将约8.56g **DOWFAX®**2A1(可购自Dow Chemical Company)——一种烷基二苯醚二磺酸盐——引入反应混合物。聚结后淬灭调色剂。如图3所示,最终的调色剂粒径为约6.02微米,GSDv为约1.30,且圆度为约0.972。

[0148] 随后将调色剂浆液冷却至室温,通过25微米筛筛分,将产物过滤、清洗并冷冻干燥。

[0149] 实施例1

[0150] 不使用EDTA制备调色剂

[0151] 向配有顶置式搅拌机的2升玻璃反应器中加入约245.82g如上文对比实施例1描述的低分子量无定形树脂乳液(约36.12重量%),约231.22g如上文对比实施例1描述的高分子量无定形树脂乳液(约38.40重量%),约78.61g如上文对比实施例1描述的结晶聚酯树脂乳液(约35.56重量%),约129.24g苯乙烯丙烯酸酯凝胶胶乳(约24.51重量%),约145.54g青色Pigment Blue 15:3(约16.60重量%),以及分散体形式的约121.49g IGI蜡(约30.60重量%)。在约3000至约4000rpm的速度下搅拌约10分钟的均匀化下,向混合物中加入约200.98g硫酸铝(约1.0重量%)作为絮凝剂。

[0152] 随后加热调色剂浆液开始聚集。在约370rpm的搅拌速度下将调色剂浆液加热至约44.2℃。在聚集过程中,调色剂粒径用Coulter Counter密切监测直到核颗粒达到约4.78微米的体积平均粒径,和1.25的GSDv。加入包括约159.33g用在核中的低分子量无定形树脂乳液(约50重量%)和约149.87g用在核中的高分子量无定形树脂乳液(约50重量%)的壳,得到平均粒径为约5.65微米且GSDv为约1.21的核-壳结构颗粒。

[0153] 随后,使用氢氧化钠(NaOH)(约4重量%)将浆液的pH调至约8.5使聚集步骤冻结,即停止。

[0154] 冻结后,将反应混合物加热至约95℃,并通过在约1小时内于约95℃下使用进料泵加入pH为5.7的NaAc/HAc(乙酸钠/乙酸)缓冲剂使调色剂浆液的pH缓慢降至约6.05以进行聚结。聚结后淬灭调色剂。如图4所示,最终的调色剂粒径为约6.48微米,GSDv为约1.23,且圆度为约0.966。

[0155] 随后将调色剂浆液冷却至室温,通过25微米筛筛分,将产物过滤、清洗并冷冻干燥。

[0156] 应理解各种上述公开的以及其他的特征和功能,或其替代物,可按需结合成许多其他不同的系统或应用。随后可由本领域技术人员做出的各种目前没有预见或预料的替代方案、修改方案、变化方案或改进方案也意欲涵盖于下述权利要求中。除非在权利要求中特别指出,都不应当对权利要求中的步骤或组分从说明书或任何其他权利要求中暗示或纳入

任何特定的顺序、数值、位置、大小、形状、角度、颜色或材料。

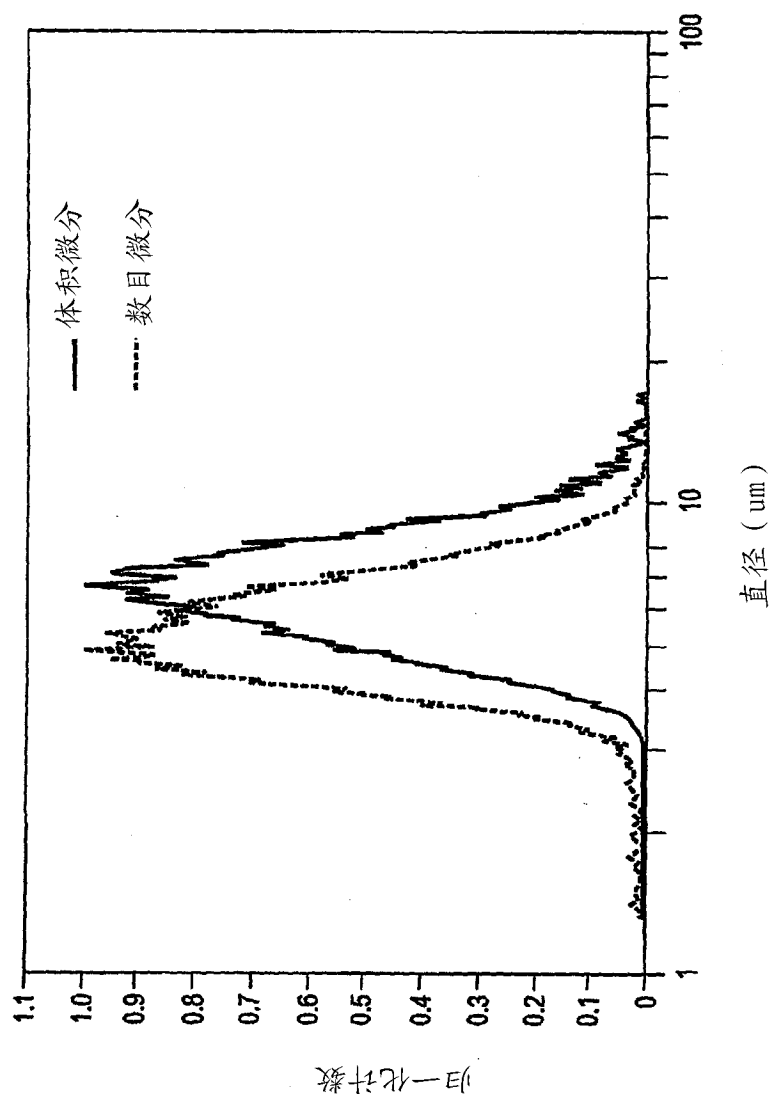


图1

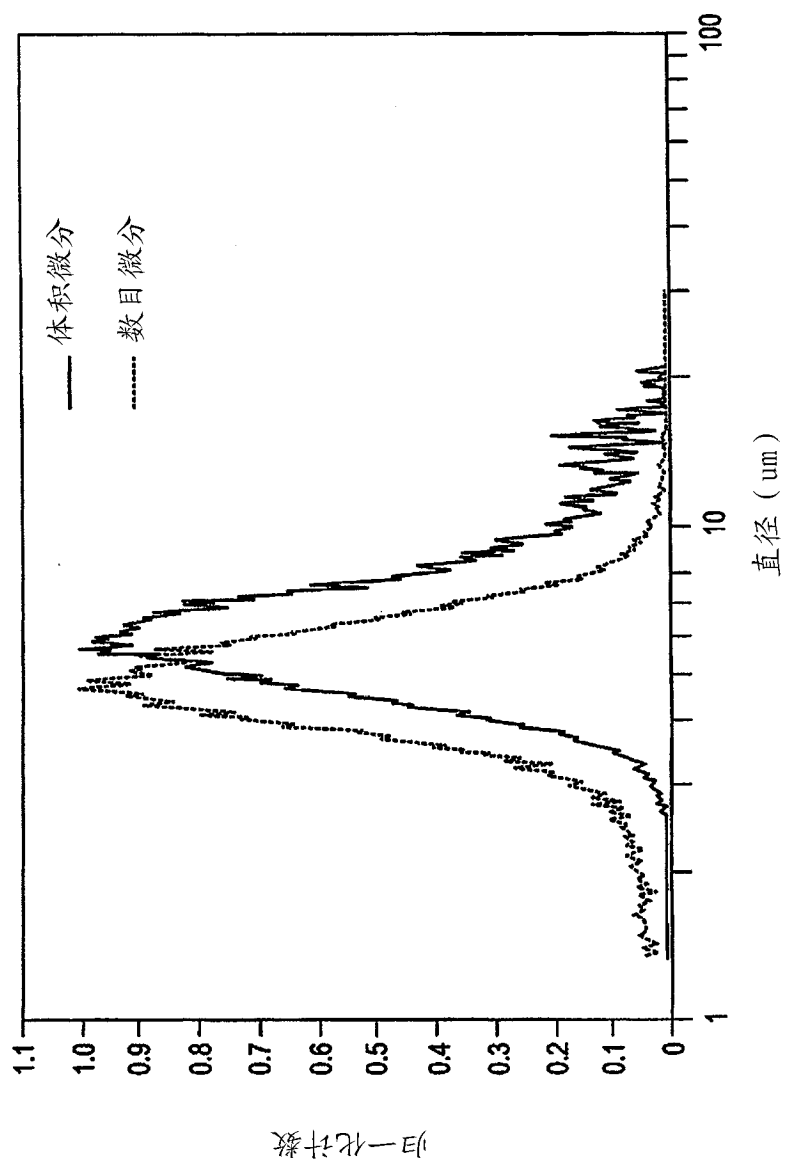


图2

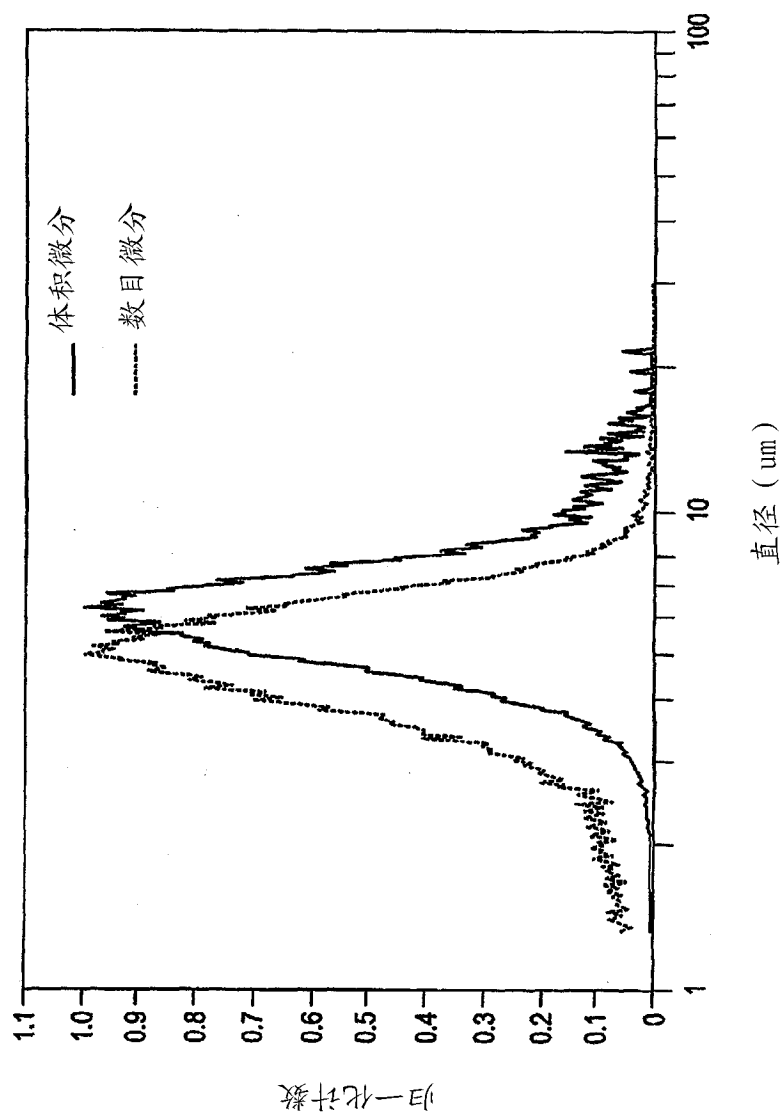


图3

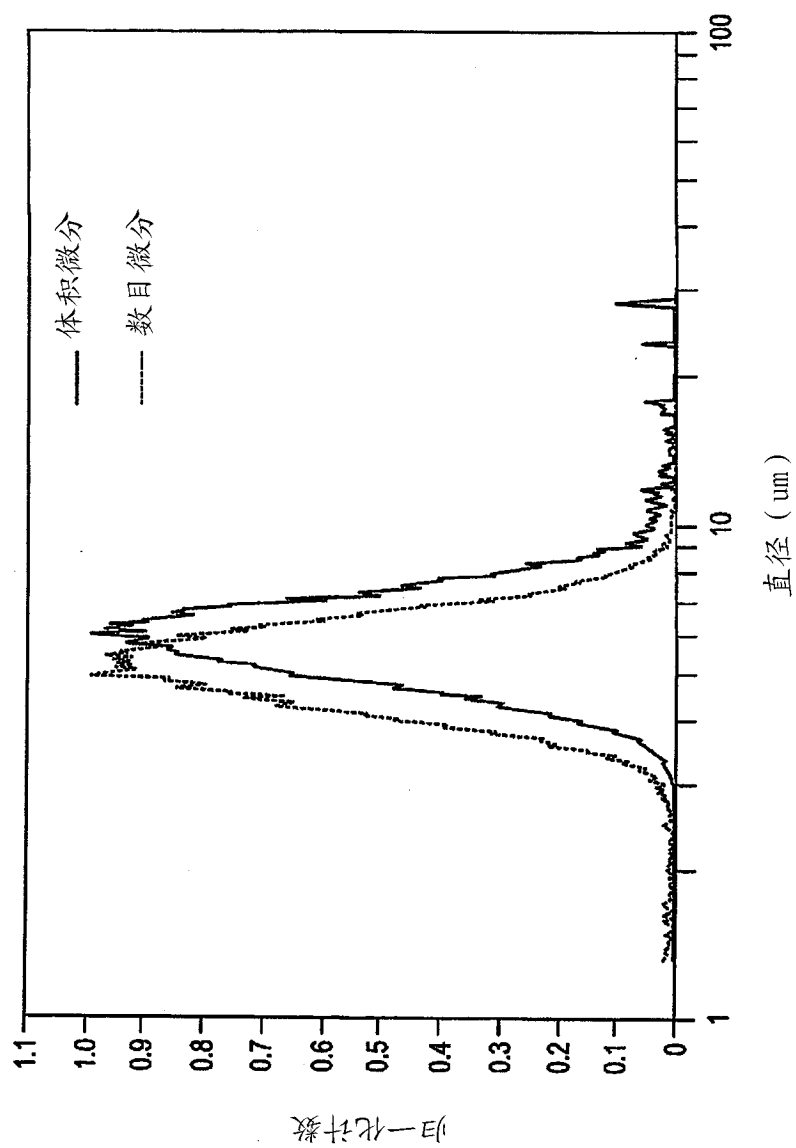


图4