

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810181796.X

[43] 公开日 2009 年 6 月 17 日

[11] 公开号 CN 101458467A

[22] 申请日 2008.12.12

[21] 申请号 200810181796.X

[30] 优先权

[32] 2007.12.14 [33] US [31] 11/956878

[71] 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 G·G·萨克里潘特 C·-M·程
G·E·麦阿内尼-兰宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 范 赤

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

调色剂组合物和方法

[57] 摘要

本发明公开了调色剂组合物和方法, 所述组合物包括调色剂颗粒, 所述调色剂颗粒包括聚合物树脂, 色料, 蜡和任选的促凝剂。

1. 乳液聚集调色剂组合物，包括：

调色剂颗粒，包括：

半结晶可生物降解聚酯树脂；

色料；

蜡；和

促凝剂；

其中所述调色剂组合物为乳液聚集调色剂组合物。

2. 制备乳液聚集调色剂的方法，包括：

混合半结晶可生物降解聚酯树脂乳液；色料分散体和蜡以形成混合物；

向所述混合物中加入促凝剂；

向所述混合物中添加有机或无机酸；

加热该混合物，使所述半结晶可生物降解聚酯树脂及其混合物、色料和蜡聚集和聚结，形成调色剂颗粒，

任选冷却该混合物，和分离该调色剂颗粒。

调色剂组合物和方法

技术领域

[0001] 本公开内容一般性涉及调色剂组合物和调色剂方法，例如乳液聚集法，以及由这种方法形成的调色剂组合物。更具体地，本公开内容涉及使用生物基聚酯树脂的乳液聚集法。

背景技术

[0002] 乳液聚集调色剂用于形成印刷品和/或静电复印图像。乳液聚集技术通常包括通过将树脂，如果需要，在水中，任选与溶剂一起加热，或者通过使用乳液聚合法在水中制备胶乳，形成树脂颗粒的乳液胶乳，所述颗粒具有直径为例如约 5 至约 500 纳米的微小尺寸。例如分散在水中的颜料的色料分散体单独形成，任选也与另外的树脂一起形成。色料分散体被加入到乳液胶乳混合物中，然后添加聚集剂或络合剂以形成聚集的调色剂颗粒。聚集的调色剂颗粒被加热到能够聚结/熔凝，从而得到聚集的熔凝的调色剂颗粒。描述乳液聚集调色剂的美国专利包括例如 US 5,370,963、5,418,108、5,290,654、5,278,020、5,308,734、5,344,738、5,403,693、5,364,729、5,346,797、5,348,832、5,405,728、5,366,841、5,496,676、5,527,658、5,585,215、5,650,255、5,650,256、5,501,935、5,723,253、5,744,520、5,763,133、5,766,818、5,747,215、5,827,633、5,853,944、5,804,349、5,840,462 和 5,869,215。

[0003] 两种主要类型的乳液聚集调色剂在本领域中是已知的。第一种主要类型的乳液聚集调色剂使用/形成丙烯酸酯基调色剂颗粒，例如苯乙烯丙烯酸酯调色剂颗粒。参见例如 US 6,120,967。

[0004] 第二种主要类型的乳液聚集调色剂/方法使用/形成聚酯，例如磺化聚酯调色剂颗粒。参见例如 US 5,916,725。磺化聚酯调色剂颗粒的实例包括聚(钠代 5-磺基间苯二甲酸 1,2-丙二醇酯)、聚(钠代 5-磺基间苯二甲酸新戊二醇酯)、聚(钠代 5-磺基间苯二甲酸二甘醇酯)、共聚(钠代 5-磺基间苯二甲酸 1,2-丙二醇酯)-共聚-(对苯二甲酸-邻苯二甲酸 1,2-丙二醇酯)、共聚(钠代 5-磺基间苯二甲酸 1,2-丙二醇酯-二甘醇酯)-共聚-(对苯二甲酸-邻苯二甲酸 1,2-丙二醇酯-二甘醇酯)、共聚(钠代

5-磺基间苯二甲酸乙二醇酯-新戊二醇酯)-共聚-(对苯二甲酸-邻苯二甲酸乙二醇酯-新戊二醇酯)，和共聚(丙氧基化双酚 A)-共聚-(丙氧基化双酚 A-钠代 5-磺基间苯二甲酸酯)。

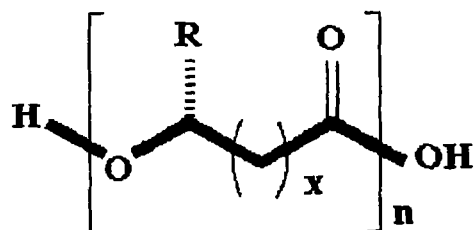
[0005] 通常，调色剂中的聚酯衍生自属于已知的致癌物质/内分泌破坏剂的双酚 A。更大的对使用这种化合物的公众限制将非常可能在未来成为现实。因此，需要可选的非双酚 A 聚酯。公开的可生物降解树脂可能是非常好的合适的替代物。

[0006] 这些可生物降解树脂的若干形式是可商购的，并且首先以亚微米水乳液形式制备。对于大多数应用，乳液随后在最终使用之前加以干燥。但是，对于乳液聚集应用，乳液是特别有用的，因为消除了昂贵的聚酯树脂乳化步骤。

[0007] 在本领域中需要改进的乳液聚集调色剂和方法。在本领域中还需要环境友好的乳液聚集调色剂和方法。

发明内容

[0008] 描述乳液聚集调色剂组合物和用于制备调色剂组合物的乳液聚集法。乳液聚集调色剂组合物包括一种或多种半结晶可生物降解热塑性聚酯树脂，其中调色剂组合物由乳液聚集法制备。在实施方案中，乳液聚集调色剂组合物包括一种或多种具有下式的聚羟基链烷酸酯(PHA)树脂：



其中 R 为 H 或 1 至约 13 个碳原子的取代或未取代的烷基，和 X 为 1 至约 3。

[0009] 聚羟基链烷酸酯的实例包括聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)，及含有 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯(HV)的无规排列单元的共聚酯，例如聚-β-羟基丁酸酯-共-β-羟基戊酸酯。树脂也可

以包括聚羟基链烷酸酯的共混物。可生物降解半结晶聚合树脂也可以为与另一种树脂的混合物形式。

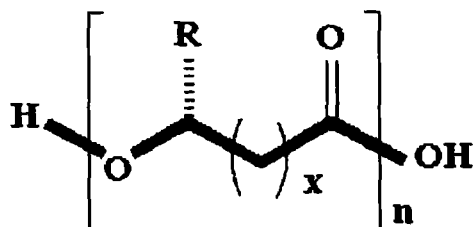
[0010] 本公开内容的调色剂组合物可以进一步包括色料、蜡和促凝剂，例如单价金属、二价金属或多价离子促凝剂，其中所述调色剂由乳液聚集法制备，并且其中促凝剂被引入到调色剂颗粒中。

[0011] 同样描述乳液聚集法。在实施方案中，公开内容的乳液聚集法包括形成树脂颗粒的乳液胶乳，所述树脂颗粒为在此所述的一种或多种 PHA 树脂，例如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)，或含有 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯(HV)的无规排列单元的共聚酯，例如聚-β-羟基丁酸酯-共-β-羟基戊酸酯及其共混物。乳液聚集法进一步包括加热调色剂颗粒以及一种或多种乳液聚集调色剂中使用的附加成分(例如一种或多种色料/颜料、促凝剂、附加树脂和/或蜡)，使能够聚结/熔凝得到聚集的、熔凝的调色剂颗粒。

具体实施方式

[0012] 本公开内容的调色剂包括调色剂颗粒，所述调色剂颗粒包括至少一种半结晶可生物降解聚合树脂。调色剂组合物可以进一步包括蜡、颜料或色料和任选的促凝剂。调色剂颗粒还可以包括其它常规的任选添加剂，例如胶态硅石(作为流动剂)。

[0013] 选择的用于本公开内容调色剂的半结晶可生物降解聚合树脂可以包括具有下式的聚羟基链烷酸酯：



其中每个 R 独立地为 H 或 1 至约 13 个碳原子的取代或未取代的烷基，X 为 1 至约 3，n 为约 50 至约 20,000 的聚合度。在式中，R 可以用例如以下的基团取代：甲硅烷基；硝基；氰基；卤原子，例如氟根、氯根、溴根、碘根和砷根；胺基团，包括伯胺、仲胺和叔胺；羟基；例

如具有 1 至约 20 个碳原子, 例如 1 至约 10 个碳原子的烷氧基; 例如具有约 6 至约 20 个碳原子, 例如约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基; 例如具有 1 至约 20 个碳原子, 例如约 1 至约 10 个碳原子的烷硫基; 例如具有约 6 至约 20 个碳原子, 例如约 6 至约 10 个碳原子的芳硫基; 醛基团; 酮基团; 酯基团; 酰胺基团; 羧酸基团; 磺酸基团; 和类似物。

[0014] 聚羟基链烷酸酯树脂在本领域中是已知的, 并且包括聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)及含有 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯(HV)的无规排列单元的共聚酯, 例如聚- β -羟基丁酸酯-共- β -羟基戊酸酯, 及其共混物。聚羟基链烷酸酯树脂例如在 Lenz 等人的美国专利 5,004,664 中描述。

[0015] 聚羟基链烷酸酯树脂可以例如由如美国专利 5,004,664 中所述的合成法, 或通过将树脂从能够产生树脂的微生物分离, 得自任何合适的来源。能够产生聚羟基链烷酸酯树脂的微生物的实例包括例如 Lenz 等人的日本专利申请公开号 5-74492、日本专利公开号 6-15604、7-14352 和 8-19227、日本专利申请公开号 9-191893 和日本专利申请公开号 5-93049 和 7-265065 中所述的真养产碱菌(*Alcaligenes eutrophus*), 甲基杆菌属(*Methylobacterium sp.*), 副球菌属(*Paracoccus sp.*), 产碱菌属(*Alcaligenes sp.*), 假单胞菌属(*Pseudomonas sp.*), 食酸丛毛单胞菌(*Comamonas acidovorans*)和豚鼠气单胞菌(*Aeromonas caviae*)。同样参见 US 6,645,743; 6,635,782; 6,649,381; 6,777,153; 6,855,472; 6,858,367; 6,908,720; 6,908,721; 7,045,321 中所述的聚羟基链烷酸酯树脂。

[0016] 在特殊实施方案中, 聚羟基链烷酸酯得自真养产碱菌(*Alcaligenes eutrophus*)。已经证明这种杆菌以颗粒的形式产生具有最多 1 微米的不同粒度的树脂。此外, 如 Wu, Corrinna, 1997, Sci. News. "Weight Control for bacterial plastics", 23-25 页, 151:2 卷中公开的, 可以控制树脂的尺寸在直径方面小于约 250 nm。

[0017] 在实施方案中, 在此所述的聚羟基链烷酸酯树脂具有小于约 250 nm 的粒度, 例如直径为约 50 至约 250 纳米(nm) (包括 50 至 250 nm)。粒度小于约 250 nm, 例如约 50 至约 250 nm 的聚羟基链烷酸酯树脂特别适合于乳液聚集法, 因为这种 PHA 树脂可以直接用于乳液聚集

法制备调色剂，而无须使用有机溶剂来获得所需树脂尺寸。有机溶剂的避免进而产生一种更加环境友好的方法。

[0018] 因此，在实施方案中，乳液聚集法包括形成树脂颗粒的乳液胶乳，该树脂颗粒为一种或多种直径粒度为约 50 至 250 nm 的在此所述的聚羟基链烷酸酯树脂。调色剂颗粒以及乳液聚集调色剂中使用的附加成分(例如一种或多种色料、促凝剂、附加树脂和/或蜡)被加热至能够聚结/熔凝，由此获得聚集的、熔凝的调色剂颗粒。在一个实施方案中，不使用有机溶剂进行乳液聚集法，获得所需的树脂粒度。

[0019] 在此所述的聚羟基链烷酸酯树脂可以由任何合适的来源或方法，例如来自微生物来源的合成方法和/或生物合成方法获得。在一个实施方案中，通过发酵能够产生聚羟基链烷酸酯树脂的微生物(例如杆菌)，并从微生物分离该聚羟基链烷酸酯树脂，生物合成制备该聚羟基链烷酸酯树脂用于乳液聚集调色剂/方法。在另一个实施方案中，聚羟基链烷酸酯树脂由微生物获得，并且该聚羟基链烷酸酯树脂具有约小于约 250 nm，例如约 50 至约 250 nm 的粒度。合适的微生物来源包括例如杆菌真养产碱菌(*Alcaligense euophus*)。在另一个实施方案中，公开的乳液聚集调色剂组合物具有如在此所述的粒度为约 50 至约 250 nm 的聚羟基链烷酸酯树脂，并且其中该聚羟基链烷酸酯树脂由杆菌真养产碱菌(*Alcaligense euophus*)获得。

[0020] 在另一个实施方案中，乳液聚集法包括形成树脂颗粒的乳液胶乳，该树脂颗粒为在此所述的粒度直径为约 50 至 250 nm 的聚羟基链烷酸酯树脂，并且其中树脂颗粒由杆菌，特别是杆菌真养产碱菌(*Alcaligense euophus*)获得。这些调色剂颗粒以及乳液聚集调色剂中使用的附加成分(例如一种或多种色料、促凝剂、附加树脂和/或蜡)被加热至能够聚结/熔凝，由此获得聚集的、熔凝的调色剂颗粒。

[0021] 在另一个实施方案中，乳液聚集法包括形成树脂颗粒的乳液胶乳，该树脂颗粒包括一种或多种在此所述的聚羟基链烷酸酯树脂。在一个实施方案中，制备聚羟基链烷酸酯树脂调色剂组合物的方法包括使一种或多种在此所述的聚羟基链烷酸酯树脂与蜡、色料和促凝剂混合形成调色剂尺寸聚集体；任选向形成的聚集体中添加附加树脂，由此在形成的聚集体之上形成厚度为例如约 0.1 至约 2 或约 5 微米，例如约 0.3 至约 0.8 微米的壳；加热任选壳覆盖的聚集体形成调色剂；和

任选分离该调色剂。在实施方案中，加热包括在基本上没有交联的树脂的玻璃化转变温度以下的第一加热，和在基本上没有交联的树脂的玻璃化转变温度以上的第二加热。

[0022] 在另一个实施方案中，本公开内容提供制备调色剂的方法，包括使一种或多种在此所述聚羟基链烷酸酯树脂、色料分散体和蜡混合形成混合物；向所述混合物中添加促凝剂；向所述混合物中添加有机或无机酸；加热该混合物，使所述聚合树脂及其混合物、色料和蜡聚集和聚结形成调色剂颗粒，和任选冷却该混合物和分离该调色剂颗粒。

[0023] 本领域中已知的商业聚羟基链烷酸酯包括 BIOPOL (购自 Imperial Chemical Industries, Ltd (ICI), 英国)，或固体或乳液形式的 Mirel™ 产品系列(购自 Metabolix)。

[0024] 聚羟基链烷酸酯树脂可以以各种有效量，例如约 5 wt% 至约 95 wt%，例如约 70 wt% 至约 95 wt%，或约 80 wt% 至约 90 wt% 存在于调色剂中。可以选择所述范围之外的其它量。如果使用其它树脂(例如非 PHA 树脂)，聚羟基链烷酸酯树脂的量可以不同。

[0025] 聚羟基链烷酸酯树脂可以为与另一种树脂的混合物的形式。其它树脂包括例如聚酯和/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。在一个实施方案中，例如，特别理想的树脂为通过发酵制备的可生物降解半结晶聚酯树脂。

[0026] 聚合物树脂的示例性实例包括各种聚酯的任一种，例如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)、SPARTM (Dixie Chemicals)、BECKOSOLTM (Reichhold Chemical Inc)、ARAKOTETM (Ciba-Geigy Corporation)、HETRONTM (Ashland Chemical)、PARAPLEXTM (Rohm & Hass)、POLYLITETM (Reichhold Chemical Inc)、PLASTHALLTM (Rohm & Hass)、CYGALTM (American Cyanamide)、ARMCOTM (Armco Composites)、ARPOLTM (Ashland Chemical)、CELANEXTM (Celanese Eng)、RYNITETM (DuPont)、STYPOLTM (Freeman Chemical Corporation), 其混合物等。树脂也可以加以官能化, 例如羧化、磺化等, 并且特别是例如钠代磺化。

[0027] 实施方案的胶乳聚合物可以为结晶的、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。

[0028] 可得自许多来源的结晶树脂可以通过使有机二醇和有机二酸在缩聚催化剂存在下由缩聚方法制备。通常使用有机二醇和有机二酸的化学计量等摩尔比, 但是在其中有机二醇的沸点为约 180°C 到约 230°C 的一些情况下, 可以使用过量二醇并在缩聚方法过程中将其除去。使用的催化剂的量不同, 并且可以选择为例如树脂的约 0.01 到约 1 mol%。另外, 代替有机二酸, 也可以选择有机二酯, 并且其中产生醇类副产物。

[0029] 选择的用于制备结晶聚酯树脂的有机二酸或二酯的实例包括草酸、丁二酸、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-有机二酸, 例如 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-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸酯的钠盐、锂盐或钾盐，或其混合物。选择有机二酸的量为例如树脂的约 40 至约 50 mol%，和可以选择碱金属磺基脂肪族二酸的量为树脂的约 1 至约 10 mol%。可以选择碱金属磺化聚酯树脂用于第三种胶乳支化无定形树脂。合适的碱金属磺化聚酯树脂的实例包括共聚(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(对苯二甲酸丙二醇酯二甘醇酯)-共聚-(5-磺基-间苯二甲酸丙二醇酯二甘醇酯)、共聚(对苯二甲酸丙二醇酯丁二醇酯)-共聚-(5-磺基-间苯二甲酸丙二醇酯丁二醇酯)、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)的金属或碱金属盐，其中碱金属为例如钠、锂或钾离子。

[0030] 结晶基聚酯树脂的实例包括碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸己二醇酯)、

碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(琥珀酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸己二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(癸二酸辛二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸乙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丙二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸丁二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸戊二醇酯)、碱金属共聚(5-磺基-间苯二甲酰)-共聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸辛二醇酯); 并且其中碱金属为钠、锂或钾金属等。在实施方案中, 碱金属为锂。

[0031] 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, 将其加热到熔融温度, 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, 例如均质器(ultimixer)、高速均化器等, 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。

[0032] 除了胶乳聚合物基料之外, 本公开内容的调色剂还可以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, 带电和/或熔凝性能, 光泽, 剥落, 胶印性能等。另外, 可以添加蜡的组合以向调色剂组合物提供若干性能。

[0033] 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; 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, 例如脂肪族极性酰胺官能化蜡; 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, 尽管在实施方案中优选结晶蜡。“结晶聚合物蜡”表示在聚合物基质内含有规则排列的聚合物链的蜡材料, 其特征可以在于结晶熔点转变温度, T_m 。结晶熔融温度为聚合物试样的结晶域的熔融温度。其与玻璃化转变温度 T_g 相反, T_g 表征对于聚合物内的无定形区, 聚合物链开始流动的温度。

[0034] 为将蜡引入调色剂, 理想的是蜡为一种或多种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为约 100 到约 300 nm。

[0035] 调色剂还含有至少一种颜料或色料。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, 当在此使用时, 术语“色料”表示包括此类色料、染料、颜料以及混合物, 除非规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 1 wt% 到约 25 wt%。应理解, 基于本公开内容, 其它有用的色料将变得立即显而易见。

[0036] 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, 以固体为基准, 颜料或染料以调色剂颗粒的约 1 wt% 到约 35 wt%, 例如约 5 wt% 到约 25 wt% 或约 5 wt% 到约 15 wt% 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。

[0037] 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”表示一种作为盐或氧化物的促凝剂, 其是例如由化合价为至少 3, 以及理想地为至少 4 或 5 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、氧化二烷基锡、四烷

基锡氧化物氢氧化物、二烷基锡氧化物氢氧化物、醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、氧化二丁基锡、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数目的多价离子原子存在。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至约13个，例如约3至约8个铝离子。

[0038] 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，不包括外部添加剂和按干重计，促凝剂可以以调色剂颗粒的0到约5 wt%，例如约大于0到约3 wt%的量存在于调色剂颗粒中。

[0039] 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、阳离子和非离子型表面活性剂。在实施方案中，优选使用阴离子和非离子型表面活性剂，以帮助稳定化促凝剂存在下的聚集方法，该促凝剂在其它方面可能导致聚集不稳定性。

[0040] 阴离子表面活性剂包括十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘磺酸钠、二烷基苯烷基硫酸盐和磺酸盐、松香酸(abitic acid)和 NEOGEN 牌的阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂的实例为购自 Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. 的 NEOGEN RK，或购自 Tayca Corporation (日本) 的 TAYCA POWER BN2060，其主要由支化十二烷基苯磺酸钠组成。

[0041] 阳离子表面活性剂的实例包括二烷基苯烷基氯化铵，月桂基三甲基氯化铵，烷基苯甲基甲基氯化铵，烷基苯甲基二甲基溴化铵，苯扎氯铵，十六烷基溴化吡啶鎓，C₁₂、C₁₅、C₁₇ 三甲基溴化铵，季铵化聚氧乙基烷基胺的卤化物盐，十二烷基苯甲基三乙基氯化铵，购自 Alkaril Chemical Company 的 MIRAPOL 和 ALKAQUAT，购自 Kao Chemicals 的 SANISOL (苯扎氯铵)等。合适的阳离子表面活性剂的实例为购自 Kao Corp. 的 SANISOL B-50，其主要由二甲基苯扎氯铵(benzyl dimethyl alkonium chloride)组成。

[0042] 非离子型表面活性剂的实例包括聚乙烯醇，聚丙烯酸，肉豆蔻醇糖(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，聚氧乙烯月桂基醚，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

失水山梨糖醇单月桂酸酯, 聚氧乙烯硬脂基醚, 聚氧乙烯壬基苯基醚, 二烷基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇, 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 购自 Rhone-Poulenc Inc.。合适的非离子型表面活性剂的实例为 ANTAROX 897, 购自 Rhone-Poulenc Inc., 主要由烷基苯酚乙氧基化物组成。

[0043] 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体尺寸增长的碱的实例可以选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化铯等。

[0044] 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 10 wt% 或为水的约 0.7 到约 5 wt%。

[0045] 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。这些方法通常包括下列基本加工步骤: 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附加的任选的添加剂的乳液以形成聚集体, 随后聚结或熔凝该聚集体, 然后回收, 任选洗涤和任选干燥该得到的乳液聚集调色剂颗粒。

[0046] 例如, 用于制备调色剂的乳液/聚集/聚结法在许多 Xerox 专利中说明, 例如 US 5,290,654、5,278,020、5,308,734、5,370,963、5,344,738、5,403,693、5,418,108、5,364,729 和 5,346,797。有关的还有 US 5,348,832; 5,405,728; 5,366,841; 5,496,676; 5,527,658; 5,585,215; 5,650,255; 5,650,256; 5,501,935; 5,723,253; 5,744,520; 5,763,133; 5,766,818; 5,747,215; 5,827,633; 5,853,944; 5,804,349; 5,840,462; 5,869,215; 5,863,698; 5,902,710; 5,910,387; 5,916,725; 5,919,595; 5,925,488; 和 5,977,210。另外, Xerox 专利 6,627,373; 6,656,657; 6,617,092; 6,638,677; 6,576,389; 6,664,017; 6,656,658; 和 6,673,505。在实施方案中, 可以选择每个上述美国专利的合适的组分和方法用于本组合物和方法。

[0047] 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)以高速共混而形成调色剂颗粒。通过加热到低于聚合

物树脂 Tg 的温度, 将 pH 例如为约 2.0 到约 3.0 的所得混合物聚集, 提供调色剂尺寸聚集体。任选, 可以向形成的聚集体中添加另外的胶乳, 在形成的聚集体之上形成外壳。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。然后将混合物的温度升高到高于树脂的 Tg, 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体的值, 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, 直到获得所需形状。

[0048] 使混合物冷却到室温(约 20°C 至约 25°C)并任选洗涤去除表面活性剂。然后任选干燥该调色剂。

[0049] 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, 以及大约 1.15 到大约 1.30, 或大约小于 1.25 的下限数目比率几何标准偏差(GSD)。本公开内容的调色剂颗粒还可以具使得按体积计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, 或小于约 1.25 的尺寸。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。

[0050] 形状系数同样是一种与调色剂能够获得最佳机械性能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。完全圆形或球状颗粒具有正好 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具有更高表面积时形状拉长而升高。除了测量形状系数 SF 之外, 测量颗粒圆形成度的另一个量度正被定期使用。这种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, 圆形成度将为 1.000。调色剂颗粒可以具有约 0.920 到 0.990, 例如约 0.940 到约 0.975 的圆形成度。

[0051] 除了以上所述之外, 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, 各自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 Mw。

[0052] 总之，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(Mw)，约 9,000 到约 18,000 道尔顿的数均分子量(Mn)，和约 2.1 到约 10 的 MWD。MWD 为调色剂颗粒的 Mw 对 Mn 的比值，是聚合物的多分散性或宽度的量度。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 38,000 道尔顿的重均分子量(Mw)，约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量(Mn)，和约 2.2 到约 10 的 MWD。对于黑色和品红色，在实施方案中，调色剂颗粒可以显示约 22,000 到约 38,000 道尔顿的重均分子量(Mw)，约 9,000 到约 13,000 道尔顿的数均分子量(Mn)，和约 2.2 到约 10 的 MWD。

[0053] 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(Mp)。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。

[0054] 调色剂颗粒可以与以下形成的外部添加剂共混。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 UNILIN 700 的一种或多种。通常，为了调色剂流动、摩擦增强、混合控制、改善显影和转印稳定性以及更高的调色剂粘连温度，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和转印稳定性。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 Zinc Stearate 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。

[0055] 在实施方案中，调色剂含有例如约 0.1 到约 5 wt% 二氧化钛，约 0.1 到约 8 wt% 二氧化硅和约 0.1 到约 4 wt% 硬脂酸锌。

[0056] 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，配制进显影剂组合物中。可以选择与根据本公开内容制备的调色剂组合物混合的载体颗粒的示例性实例包括能够以摩擦电形式得到与调色剂颗粒极性相反的电荷的那些颗粒。因此，在一个实施方案中，可以选择载体颗粒，使得具有负极性，以便带正电荷的调色剂颗粒将附着并包裹该载体颗粒。这种载体颗粒的示例性实例包括铁、铁合金、钢、镍、铁铁氧体，包括掺入铈、镁、锰、铜、锌等的铁氧体，磁铁体等。另外，US 3,847,604 中公开的镍浆载体可以被选为载体颗粒，其由镍的粒状载体珠粒组成，特征在于表面重新出现凹坑和突起，由此为颗粒提供较大的外部面积。其它载体公开于 US 4,937,166 和 4,935,326 中。

[0057] 选择的载体颗粒可以和或不和涂料一起使用，该涂料通常包括丙烯酸系和甲基丙烯酸系聚合物，例如甲基丙烯酸甲酯，与含氟聚合物或单烷基或二烷基胺的丙烯酸系和甲基丙烯酸系共聚物，含氟聚合物、聚烯烃、聚苯乙烯，例如聚偏二氟乙烯树脂，苯乙烯三元共聚物、甲基丙烯酸甲酯，以及硅烷，例如三乙氧基硅烷，四氟乙烯，其它已知的涂料等。

[0058] 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 2 wt% 到约 10 wt% 调色剂，以及约 90 wt% 到约 98 wt% 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性能的显影剂组合物。

[0059] 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。因此例如，本公开内容的调色剂或显影剂可以带电，例如摩擦带电，并且施加于例如感光体或离子照相接收器的成像元件上的带相反电荷的潜像。所得的调色剂图像然后可以直接或经由中间输送元件转印到载体上，例如纸或透明片材上。调色剂图像然后通过施加热量和/或压力，例如使用加热的熔凝辊，熔凝到该载体上。

[0060] 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。

[0061] 在以下阐述一个实施例，举例说明可以用于实施本公开内容的不同的组合物和条件。除非另有说明，所有比例按重量计。但是，显而易见的是，根据以上公开内容和如以下指出的，本公开内容可以采用许多类型的组合物实施，并且可以具有许多不同的应用。

实施例 I

[0062] 用于获得含有 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯(HV)无规排列单元的共聚酯的聚羟基链烷酸酯胶乳乳液，以下称为 P(HB-共-HV)的方法包括发酵杆菌，特别是真养产碱菌(*Alcaligenes eutrophus*)，在养分受限条件下以两种碳源供给(Ramsay 等人，1990 年；Ryu 等人，1997 年；Shimizu 等人，1999 年)。在含有 10 g/L 葡萄糖，1 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，0.2 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，1.5 g/L KH_2PO_4 ，9 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mL/L 微量元素溶液(10 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，2.25 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，1 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，0.5 g/L $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，2 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，0.23 g/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，0.1 g/L $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 和 10 mL/L 35% HCl)的富养分介质中培养和搅拌种子培养物。由该容器收集指数增长中的细胞，以接种生物反应器用于分批进料培养。最初搅拌速率和空气流速分别为 300 rpm 和 2 L/min。培养期间，搅拌和通风使溶解氧浓度保持在 40%空气饱和度之上。类似于种子培养，将温度和 pH 严格控制在杆菌的优选范围内，分别为 34°C 和 6.8。用 2N HCl 溶液和 28% NH_4OH 溶液保持 pH。反应器介质与种子培养使用的那些相似(20 g/L 葡萄糖，4 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，1.2 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，1.7 g/L 柠檬酸和 10 mL/L 微量元素溶液)，但是其不是富养分的。磷酸酯是限制的。最初添加计算的量(5.5 g/L KH_2PO_4)，得到特定干重的细胞。在养分限制点，以 35 mL/h 的速率将 132 g/L 葡萄糖和 18 g/L 丙酸的进料液送入反应器中。细胞通过聚集 P(HB-共-HV)响应。注意一种控制所得共聚酯中的 HB:HV 组合物的方法为调节进料中的葡萄糖对丙酸的比率。发酵完成时，收集共聚酯。

[0063] 在发酵罐内进行全部非溶剂基回收步骤，包括生命体的溶解和随后过滤产生胶乳作为最终产物(de Koning & Witholt, 1997 年；de Koning 等人，1997 年)。这一点被称为酶消化法。反应器陡升至 121 °C 的杀菌温度杀死细胞。之后，将其快速冷却至 55°C。调节 pH 并保持在 8.5，添加过量的蛋白酶(Alcalase)，EDTA 和 SDS。半小时之后，

连接包含 0.1 μm 过滤器的无菌再循环回路, 开始透滤。为保持恒定体积, 根据滤液排出量添加水, 并且压缩空气提供对滤液出口的定期反吹。通过分光光度法监测透滤的过程。滤液最初是黄色的并在 350 nm 处显示吸光率。当滤液的吸光率可忽略时, 切断供水。透滤变为普通过滤, 直到渗余物(retentate)被浓缩至 300 g/L。由再循环回路收集胶乳, 其颗粒具有 230 nm 的平均尺寸。将乳液调节至 20% 固体。

[0064] 使用所得胶乳制备使用 P(HB-共-HV)作为唯一树脂的乳液聚集调色剂。均化之后和调色剂成长之前反应容器内的所需全部固含量为 11.50%。称出半结晶核胶乳, 使得最终的干燥调色剂为 77.5 wt% 的 P(HB-共-HV)。将微孔水加入到 3 L 玻璃反应容器中。当搅拌内容物时, 滴加阴离子表面活性剂(Dowfax), 青色颜料的水基分散体(固含量 14.54%)和结晶聚酯蜡的乳液(200 nm 的固体蜡颗粒和固含量 30.80%)。添加 Dowfax, 颜料和蜡, 使得表面活性剂对核树脂比率为 2.22 pph, 最终的干燥调色剂为 12.5 wt% 颜料和 10.0 wt% 蜡。使用 0.3M HNO_3 将 pH 调节至 3.7, 在 4000 rpm 下均化期间添加促凝剂(28% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液)。添加促凝剂, 使得 Al 对调色剂比率为 0.44 pph。在 40°C 加热该混合物使其聚集。在调色剂颗粒达到尺寸为 7 μm 以及数目和体积 GSD 都为 1.20 时, 使用 1M NaOH 将混合物稳定至 pH 7.0。将温度进一步升高至 100°C 进行聚结。分别在所需圆形成度 0.958 和形状因子 135 下骤冷该混合物。通过将混合物倒入半满的冰桶中实现这一点。通过在去离子水中洗涤四次, 每次 60 min, 然后冷冻干燥两天回收乳液聚集调色剂颗粒。干燥调色剂分别具有 0.50% 的含水量, 30,000 道尔顿的 Mw, 11,000 道尔顿的 Mn 和 6.1 的 MWD。

[0065] 因此, 在此公开如下实施方案。

[0066] 方案 1. 乳液聚集调色剂组合物, 包括:

调色剂颗粒, 包括:

半结晶可生物降解聚酯树脂;

色料;

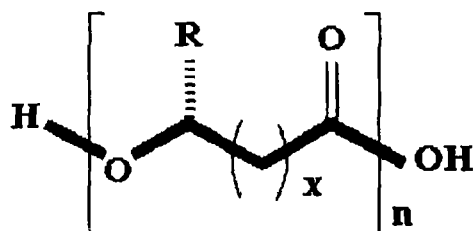
蜡; 和

促凝剂;

其中所述调色剂组合物为乳液聚集调色剂组合物。

[0067] 方案 2. 方案 1 的调色剂组合物, 其中半结晶可生物降解

聚酯树脂为由式(1)表示的聚羟基链烷酸酯：



其中 R 为 H 或具有 1 至约 13 个碳原子的取代或未取代的烷基，X 为 1 至约 3；和 n 为约 50 至约 10,000。

[0068] 方案 3. 方案 2 的调色剂组合物，其中所述聚羟基链烷酸酯选自聚羟基丁酸酯(PHB)，聚羟基戊酸酯(PHV)，含 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯(HV)的无规排列单元的共聚酯，及其混合物。

[0069] 方案 4. 方案 1 的调色剂组合物，其中所述树脂由杆菌真养产碱菌(*Alcaligenes eutrophus*)制备。

[0070] 方案 5. 方案 4 的调色剂组合物，其中杆菌产生珠粒状树脂，具有最大 1 微米的不同粒度。

[0071] 方案 6. 方案 1 的调色剂组合物，其中树脂具有低于约 250 nm 的粒度。

[0072] 方案 7. 方案 1 的调色剂组合物，其中树脂在直径方面具有约 50 至约 250 nm 的直径粒度。

[0073] 方案 8. 方案 1 的调色剂组合物，其中树脂存在于调色剂颗粒的壳中。

[0074] 方案 9. 方案 8 的调色剂组合物，其中壳具有 0.1 至 5 微米的厚度。

[0075] 方案 10. 方案 1 的调色剂组合物，其中除任何任选的外部添加剂外并按干重计，树脂以调色剂颗粒的约 70 至约 95 wt% 的量存在于调色剂颗粒中。

[0076] 方案 11. 方案 1 的调色剂组合物，其中促凝剂选自聚卤化铝、聚硅酸铝、聚氢氧化物铝和聚磷酸铝。

[0077] 方案 12. 方案 1 的调色剂组合物，其中蜡为烯烃蜡，以基于组合物总重量约 5 wt% 至约 15 wt% 的量存在。

[0078] 方案 13. 方案 1 的调色剂组合物, 其中蜡为聚乙烯蜡、聚丙烯蜡或其混合物。

[0079] 方案 14. 方案 1 的调色剂组合物, 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 1 wt% 至约 25 wt%。

[0080] 方案 15. 制备乳液聚集调色剂的方法, 包括:

混合半结晶可生物降解聚酯树脂乳液; 色料分散体和蜡以形成混合物;

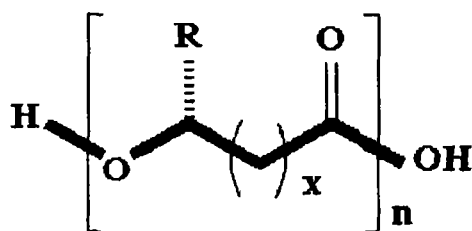
向所述混合物中加入促凝剂;

向所述混合物中添加有机或无机酸;

加热该混合物, 使所述半结晶可生物降解聚酯树脂及其混合物、色料和蜡聚集和聚结, 形成调色剂颗粒,

任选冷却该混合物, 和分离该调色剂颗粒。

[0081] 方案 16. 方案 15 的方法, 其中半结晶可生物降解聚酯树脂为由式(1)表示的聚羟基链烷酸酯(PHA):



其中 R 为 H 或具有 1 至约 13 个碳原子的取代或未取代的烷基, X 为 1 至约 3; 和 n 为约 50 至约 10,000。

[0082] 方案 17. 方案 15 的调色剂方法, 其中第一次加热为约 45 °C 至约 60 °C, 第二次加热为约 80 °C 至约 95 °C。

[0083] 方案 18. 方案 15 的调色剂方法, 其中乳液聚集法在没有有机溶剂下进行。

[0084] 方案 19. 方案 15 的调色剂方法, 其中树脂通过发酵制备。

[0085] 方案 20. 方案 15 的调色剂方法, 其中所述树脂被加入到所述调色剂颗粒的壳中。