



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113376982 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 11

(21) 申请号 202110086950.0	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2021.01.22	G03G 9/08 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113376982 A	G03G 9/113 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.09.10	(56) 对比文件
(30) 优先权数据 16/800118 2020.02.25 US	US 2017/0212438 A1, 2017.07.27
(73) 专利权人 施乐公司 地址 美国康涅狄格州	审查员 肖静婧
(72) 发明人 R·P·N·维尔叶金 M·F·佐娜 J·A·弗兰克 D·W·阿萨瑞斯 P·K·阿夸维瓦 C-M·程	
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285 专利代理师 苏萌 郭丹	

权利要求书4页 说明书31页

(54) 发明名称
包含调色剂添加剂配制物的调色剂

(57) 摘要
本发明描述了一种调色剂,该调色剂包含:母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡;以及表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含至少一种中等二氧化硅表面添加剂;至少一种大二氧化硅表面添加剂;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为(a) 二氧化钛表面添加剂;并且其中母体调色剂粒子还包含小二氧化硅;或(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂;并且其中母体调色剂粒子还任选地包含小二氧化硅;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

1. 一种调色剂,所述调色剂包含:

母体调色剂粒子,所述母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡,其中所述母体调色剂粒子的所述至少一种树脂包含第一无定形聚酯和不同于所述第一无定形聚酯的第二无定形聚酯,以及结晶聚酯;以及

表面添加剂配制物,所述表面添加剂配制物包含:

具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,所述至少一种中等二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;

具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,所述至少一种大二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;

至少一种带正电的表面添加剂,其中所述至少一种带正电的表面添加剂为:

(a) 二氧化钛表面添加剂,所述二氧化钛表面添加剂具有15纳米至40纳米的体积平均初级粒度,基于100份的所述母体调色剂粒子,所述二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中所述母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或者

(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中所述调色剂表面添加剂配制物不含二氧化钛,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中所述母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;

其中所组合的所有所述表面添加剂的总表面积覆盖率为所述母体调色剂粒子表面积的100%至140%,

其中添加剂相对于调色剂母体粒子的表面积覆盖率SAC百分比可计算为:

$$SAC = 100 \bullet (w \bullet D \bullet P) / (0.363 \bullet d \bullet p)$$

其中,对于调色剂母体粒子,D为以微米计的D50体积平均尺寸,并且P为以克/cm³计的真实堆积密度;并且其中,对于调色剂表面添加剂,d为以纳米计的D50体积平均粒度,p为以克/cm³计的真实堆积密度,并且w为基于调色剂母体粒子以份/百份计的添加至混合物的调色剂表面添加剂的重量。

2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述至少一种中等二氧化硅包含两种或更多种中等二氧化硅,并且其中所述两种或更多种中等二氧化硅包括选自以下项组成的组的经表面处理的中等二氧化硅:经烷基硅烷处理的二氧化硅、经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅以及它们的组合。

3. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述至少一种中等二氧化硅包括第一中等二氧化硅和第二中等二氧化硅,所述第一中等二氧化硅是经烷基硅烷处理的二氧化硅,所述第二中等二氧化硅是经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅。

4. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂选自以下项组成的组:氧化铝、钛酸锶、经烷基硅烷处理的氧化铝、经聚二甲基硅氧烷

处理的氧化铝以及它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂为氧化铝。

6. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂选自金属氧化物组成的组,所述金属氧化物包括由布朗斯台德碱、路易斯碱和两性化合物组成的组中的至少一个成员。

7. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂为已用碱性或两性表面处理剂处理的二氧化硅。

8. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述小二氧化硅选自以下项组成的组:经烷基硅烷处理的二氧化硅、经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅以及它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述母体调色剂粒子的所述至少一种树脂选自以下项组成的组:苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、它们的共聚物以及它们的组合。

10. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂包括芯-壳构型;
其中所述芯包含至少一种无定形聚酯和至少一种结晶聚酯;并且
其中所述壳包含至少一种无定形聚酯。

11. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂包括芯-壳构型;
其中所述芯包含至少一种无定形聚酯和至少一种结晶聚酯;并且
其中所述壳包含第一无定形聚酯和不同于所述第一无定形聚酯的第二无定形聚酯。

12. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述着色剂选自青着色剂、品红着色剂、黄着色剂、黑着色剂或它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述至少一种带正电的表面添加剂为(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中所述调色剂表面添加剂配制物不含二氧化钛,其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且

其中所述母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在。

14. 一种调色剂方法,所述调色剂方法包括:

使至少一种树脂、任选的蜡、任选的着色剂和任选的聚集剂接触,其中所述至少一种树脂包含第一无定形聚酯和不同于所述第一无定形聚酯的第二无定形聚酯,以及结晶聚酯;

加热以形成聚集的调色剂粒子;

任选地,将壳树脂添加到所述聚集的调色剂粒子中,并且加热至进一步升高的温度以聚结所述粒子;

添加表面添加剂,所述表面添加剂包含:

具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,所述至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;

具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,所述

至少一种大二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供；
至少一种带正电的表面添加剂，其中所述至少一种带正电的表面添加剂为：

(a) 二氧化钛表面添加剂，所述二氧化钛表面添加剂具有15纳米至40纳米的体积平均初级粒度，基于100份的所述母体调色剂粒子，所述二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在；并且其中所述母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅，所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在；或者

(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂，其中调色剂表面添加剂配制物不含二氧化钛，其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度，并且其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在；并且其中所述母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂，所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在；

其中所组合的所有所述表面添加剂的总表面积覆盖率为所述母体调色剂粒子表面积的100%至140%；以及

任选地，回收所述调色剂粒子，

其中添加剂相对于调色剂母体粒子的表面积覆盖率SAC百分比可计算为：

$$SAC = 100 \cdot (w \cdot D \cdot P) / (0.363 \cdot d \cdot p)$$

其中，对于调色剂母体粒子，D为以微米计的D50体积平均尺寸，并且P为以克/cm³计的真实堆积密度；并且其中，对于调色剂表面添加剂，d为以纳米计的D50体积平均粒度，p为以克/cm³计的真实堆积密度，并且w为基于调色剂母体粒子以份/百份计的添加至混合物的调色剂表面添加剂的重量。

15. 根据权利要求14所述的调色剂方法，其中所述至少一种中等二氧化硅包含两种或更多种中等二氧化硅，并且其中所述两种或更多种中等二氧化硅包括选自以下项组成的组的经表面处理的中等二氧化硅：经烷基硅烷处理的二氧化硅、经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅以及它们的组合。

16. 根据权利要求14所述的调色剂方法，其中所述至少一种中等二氧化硅包括第一中等二氧化硅和第二中等二氧化硅，所述第一中等二氧化硅是经烷基硅烷处理的二氧化硅，所述第二中等二氧化硅是经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅。

17. 根据权利要求14所述的调色剂方法，其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂选自氧化铝、钛酸锶以及它们的组合组成的组。

18. 根据权利要求14所述的调色剂方法，其中所述母体调色剂粒子的所述至少一种树脂选自以下项组成的组：苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、它们的共聚物以及它们的组合。

19. 根据权利要求14所述的调色剂方法，其中所述至少一种带正电的表面添加剂为(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂，其中调色剂表面添加剂配制物不含二氧化钛，其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度，并且其中所述带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占所述母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在；并且

其中所述母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,所述小二氧化硅以占所述母体调色剂粒子表面积的0%至75%的面积覆盖率存在。

包含调色剂添加剂配制物的调色剂

[0001] 相关专利申请

[0002] 与本发明同时提交的共同转让的美国专利申请号16/800,236(代理人案卷号20190392US01,名称为“Titania-Free Toner Additive Formulation With Cross-Linked Organic Polymeric Additive”,该专利申请据此全文以引用方式并入本文)描述了一种调色剂,该调色剂包含:母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡;以及表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含至少一种中等二氧化硅表面添加剂;至少一种大交联有机聚合物添加剂;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为(a)二氧化钛表面添加剂;并且其中母体调色剂粒子还包含小二氧化硅;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂;并且其中母体调色剂粒子还任选地包含小二氧化硅;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

背景技术

[0003] 本文公开了一种调色剂,该调色剂包含母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡;以及表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含:具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的该母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

[0004] 本发明还公开了一种调色剂方法,该调色剂方法包括:使至少一种树脂、任选的蜡、任选的着色剂和任选的聚集剂接触;加热以形成聚集的调色剂粒子;任选地,将壳树脂添加到聚集的调色剂粒子中,并且加热至进一步升高的温度以聚结所述粒子;添加表面添加剂,该表面添加剂包含:具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表

面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的该母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

[0005] 电子照相印刷利用可通过多种方法制备的调色剂粒子。一种此类方法包括形成调色剂粒子的乳液聚集(“EA”)方法,其中表面活性剂用于形成乳胶乳液。参见例如美国专利号6,120,967,该专利的公开内容据此全文以引用方式并入,作为此类方法的一个示例。

[0006] 无定形聚酯和结晶聚酯的组合可用于EA方法中。该树脂组合可提供具有高光泽度和相对低熔点特性(有时称为低熔融、超低熔融或ULM)的调色剂,这允许更节能且更快速的印刷。对于调色剂也可选择其他调色剂树脂,诸如苯乙烯或苯乙烯丙烯酸酯共聚物。此类树脂可包括一种或多种选自以下项组成的组的树脂:苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、它们的共聚物、以及它们的组合。调色剂也可以是混合调色剂,其中聚酯树脂和其他树脂诸如苯乙烯等的组合用于调色剂粒子中。

[0007] 添加剂与EA调色剂粒子的使用对于实现最佳调色剂性能(诸如,用于提供改善的充电特性、改善的流动性等)可能是重要的。较差的定影会造成纸材粘附性和印刷性能方面的问题。较差的调色剂流动内聚性可影响调色剂分配,这会在重力送料筒中产生问题并且导致纸材上的缺失。此外,添加剂与EA调色剂粒子一起使用还可减轻偏压充电辊(BCR)污染。

[0008] 美国专利8,663,886(据此全文以引用方式并入本文)在其说明书摘要中描述了与调色剂粒子一起使用的聚合物添加剂。该聚合物添加剂包含共聚物,该共聚物具有:至少一种具有高碳氧比率的单体、具有多于一个乙烯基基团的单体和至少一种胺官能化单体。

[0009] Richard P.N.Veregin等人的名称为“Toner Compositions And Surface Polymer Additives”的美国专利申请序列号15/914,411(据此全文以引用方式并入本文)在其说明书摘要中描述了与调色剂粒子一起使用的聚合物组合物。该聚合物组合物包含有机硅-聚醚共聚物和聚合物添加剂,其中有机硅-聚醚共聚物包含聚硅氧烷单元和聚醚单元,并且聚合物添加剂包含共聚物,该共聚物具有:至少一种具有高碳氧比率的单体、具有多于一个乙烯基基团的单体和至少一种胺官能化单体。

[0010] 一直需要改善调色剂中所用的添加剂,包括形成EA调色剂、尤其是低熔融EA调色剂以改善调色剂流动性、导致较差调色剂流动性的调色剂粘连、或高温下的调色剂结块、调色剂电荷,并且减少BCR污染。还一直需要开发成本较低的EA调色剂。

[0011] 由于某些监管要求,预期包含具有百分之一或更多二氧化钛的调色剂的组合物最

终需要特殊标记。另外,在调色剂配制物中具有二氧化钛预期具有Blue Angel认证问题。此外,二氧化硅和二氧化钛添加剂显著增加了调色剂配制物的成本。因此,需要减少或消除调色剂配制物中的二氧化钛。

[0012] 目前可用的调色剂和调色剂方法适用于它们的预期目的。然而,仍然需要改进的调色剂和调色剂方法。另外,仍然需要改进的乳液聚集调色剂和调色剂方法。另外,仍然需要调色剂组合物,该调色剂组合物具有与现有组合物一样好或更好的性能特性,同时满足减少二氧化钛量的需要。另外,仍然需要可根据需要发挥作用而不需要二氧化钛添加剂的调色剂组合物。

[0013] 在本公开的实施方案中,可为本公开选择上述美国专利和专利公布中的每一者的适当组分和方法方面。另外,在本申请通篇中,各种出版物、专利和已公布的专利申请通过识别引用被引用。本申请中引用的出版物、专利和已公布的专利申请的公开内容据此以引用方式并入本公开中,以便更全面地描述本发明所属的技术水平。

发明内容

[0014] 本发明描述了一种调色剂,该调色剂包含母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡;以及表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含:具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的该母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

[0015] 本发明还描述了一种调色剂方法,该方法包括:使至少一种树脂、任选的蜡、任选的着色剂和任选的聚集剂接触;加热以形成聚集的调色剂粒子;任选地,将壳树脂添加到聚集的调色剂粒子中,并且加热至进一步升高的温度以聚结所述粒子;添加表面添加剂,该表面添加剂包含:具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15

纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的该母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为该母体调色剂粒子表面积的100%至140%;以及任选地,回收该调色剂粒子。

具体实施方式

[0016] 本公开提供了一种提供期望的性能特性的调色剂,该性能特性包括在高湿度条件下处理之后的足够的、可接受的或出色的流动性、电荷、电荷分布、感光器可清洁性、显色剂流动特性和储存性能中的一者或一者或多者的组合。本发明提供了一种调色剂组合物,该调色剂组合物具有调色剂表面添加剂配制物以减少或替代二氧化钛表面添加剂。

[0017] 在实施方案中,提供了一种调色剂,该调色剂包含母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡;以及表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含:具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的该母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。

[0018] 调色剂表面添加剂配制物可与任选地具有着色剂的调色剂树脂结合,以形成本公开的调色剂。

[0019] 任何调色剂树脂均可用于形成本公开的调色剂。此类树脂继而可经由任何合适的聚合方法由任何合适的一种或多种单体制成。在实施方案中,树脂可通过除乳液聚合之外的方法制备。在另外的实施方案中,树脂可通过缩聚来制备。

[0020] 调色剂可包含一种或多种聚酯树脂。在实施方案中,聚酯树脂可以是无定形的、结

晶的、或无定形聚酯和结晶聚酯的组合。在其他实施方案中,调色剂包含苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯树脂。在其他实施方案中,调色剂可包括含有两种或更多种类型的调色剂树脂诸如聚酯和苯乙烯-丙烯酸酯的混合调色剂。

[0021] 无定形树脂。

[0022] 在实施方案中,调色剂组合物包含至少一种无定形聚酯。在实施方案中,调色剂组合物包含至少一种无定形聚酯和至少一种结晶聚酯。在某些实施方案中,至少一种聚酯包含第一无定形聚酯和不同于第一无定形聚酯的第二无定形聚酯。在另外的实施方案中,调色剂中的至少一种聚酯包含第一无定形聚酯和不同于第一无定形聚酯的第二无定形聚酯,以及结晶聚酯。

[0023] 无定形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,并且包括二羧酸或二酯,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。

[0024] 可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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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、延胡索酸和十二烯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)。

[0029] 可用作树脂的直链丙氧基化双酚A延胡索酸酯树脂的示例可以商品名SPARII得自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。

[0030] 无定形树脂或无定形树脂的组合可例如以调色剂的约5重量%至约95重量%、调色剂的约30重量%至约90重量%或调色剂的约35重量%至约85重量%的量存在。

[0031] 在实施方案中,基于调色剂组合物的总重量,调色剂组合物包含约73重量%至约78重量%的量的无定形聚酯。在某些实施方案中,调色剂组合物包含第一无定形聚酯和不同于第一无定形聚酯的第二无定形聚酯,并且基于调色剂组合物的总重量,包含第一无定形聚酯和第二无定形聚酯两者的无定形聚酯的总量为约73重量%至约78重量%。

[0032] 无定形树脂或无定形树脂的组合可具有约30°C至约80°C、约35°C至约70°C或约40°C至约65°C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。无定形树脂可具有通过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Mn,以及通过GPC测定的例如约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Mw。

[0033] 在实施方案中,可使用一种、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%至约60%的无定形树脂和约20%至约40%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。

[0034] 结晶树脂。

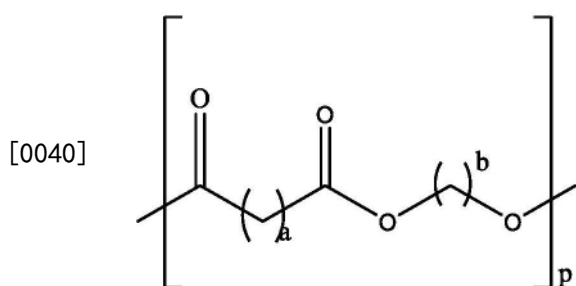
[0035] 在实施方案中,本文的调色剂包含结晶聚酯。本文的结晶树脂可以通过在任选催化剂的存在下使二醇与二酸反应而形成的结晶聚酯树脂。对于形成结晶聚酯,合适的有机二醇包括具有约2个至约36个碳原子的脂族二醇,诸如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、它们的组合等,包括它们的结构异构体。脂族二醇可例如以树脂的约40摩尔%至约60摩尔%、树脂的约42摩尔%至约55摩尔%或树脂的约45摩尔%至约53摩尔%的量选择,并且第二二醇可以树脂的约0摩尔%至约10摩尔%或树脂的约1摩尔%至4摩尔%的量选择。

[0036] 被选择用于制备结晶树脂的有机二元酸或二酯(包括乙烯基二元酸或乙烯基二酯)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。

[0037] 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。

[0038] 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,例如聚(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(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。

[0039] 在实施方案中,结晶聚酯由下式表示



[0041] 其中a和b中的每一者可在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,结晶聚酯为聚(1,6-己二醇-1,12-十二烷酸酯),其可通过十二烷二酸与1,6-己二醇的反应生成。

[0042] 如本文所用,名称“CX:CY”、“CX:Y”、“X:Y”及其形式描述了结晶树脂,其中C为碳,X为表示用于产生结晶聚酯(CPE)的酸/酯单体的亚甲基基团数的正非零整数,并且Y为表示用于产生CPE的醇单体的亚甲基基团数的正非零整数。因此,例如,C10可表示例如十二烷二酸,并且C6可表示例如己二醇。X和Y各自为10或更小。在实施方案中,X和Y之和为16或更小。在某些实施方案中,X和Y之和为14或更小。

[0043] 在实施方案中,结晶聚酯为C10:9树脂,其包含由十二烷二酸(C10)和1,9-壬二醇(C9)制成的聚酯。

[0044] 如上所述,结晶聚酯可通过缩聚方法,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°C至约230°C的一些情况下,可使用化学计量等摩尔比的有机二醇和有机二酸,并且可使用过量的二醇诸如约0.2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。

[0045] 结晶树脂可以任何合适或期望的量存在于调色剂中。在实施方案中,结晶树脂可例如以调色剂的约1重量%至约85重量%、调色剂的约5重量%至约50重量%或调色剂的约10重量%至约35重量%的量存在。在某些实施方案中,基于调色剂组合物的总重量,结晶聚酯以约6重量%至约7重量%的量存在。在某些实施方案中,结晶聚酯为C10:9树脂,基于调色剂组合物的总重量,其以约6重量%至约7重量%的量存在于调色剂中。

[0046] 结晶树脂可具有例如约30°C至约120°C、约50°C至约90°C或约60°C至约80°C的各种熔点。结晶树脂可具有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(Mn),以及通过GPC测定的例如约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(Mw)。结晶树脂的分子量分布(Mw/Mn)可为例如约2至约6、约3至约5或约2至约4。

[0047] 在实施方案中,调色剂包括芯-壳构型,其中芯包含至少一种无定形聚酯和至少一种结晶聚酯;并且其中壳包含至少一种无定形聚酯。

[0048] 在其他实施方案中,调色剂包括芯-壳构型,其中芯包含至少一种无定形聚酯和至少一种结晶聚酯;并且其中壳包含第一无定形聚酯和不同于第一无定形聚酯的第二无定形聚酯。

[0049] 在其他实施方案中,调色剂包括芯-壳构型,其中芯包含含有聚(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)的第一无定形聚酯和含有聚(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)的第二无定形聚酯。

[0050] 在实施方案中,调色剂芯还包含第三无定形聚酯树脂和第四无定形聚酯树脂。在实施方案中,第三无定形聚酯树脂和第四无定形聚酯树脂是不同的。在实施方案中,基于调色剂的总重量,第三无定形聚酯树脂以约1重量%至约20重量%、或约3重量%至约18重量%、或约5重量%至约15重量%的量存在。在实施方案中,基于调色剂的总重量,第四无定形聚酯树脂以约1重量%至约20重量%、或约3重量%至约18重量%、或约5重量%至约15重量%的量存在。在某些实施方案中,第三无定形聚酯为聚(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),并且第四无定形聚酯为聚(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)。

[0051] 在实施方案中,第三无定形聚酯树脂和第四无定形聚酯树脂以相等的量存在于调色剂芯中。

[0052] 在某些实施方案中,调色剂包括芯-壳构型,其中壳包含树脂,并且其中基于包括芯和壳的调色剂组合物的总重量,壳树脂占调色剂组合物的约28重量%。占调色剂的28%的一种或多种壳树脂可选自本文所述树脂中的任一种树脂。在实施方案中,壳树脂占调色剂粒子质量的28%,在实施方案中,其中壳树脂包含两种不同无定形聚酯的组合,在实施方案中,其中壳包含低分子量无定形聚酯和高分子量无定形聚酯的组合。

[0053] 在实施方案中,无定形树脂可包括至少一种低分子量无定形聚酯树脂。可得自多个来源的低分子量无定形聚酯树脂可具有例如约30°C至约120°C,在实施方案中约75°C至约115°C,在实施方案中约100°C至约110°C,或在实施方案中约104°C至约108°C的各种熔点。如本文所用,低分子量无定形聚酯树脂具有例如通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的例如约1,000至约10,000,在实施方案中约2,000至约8,000,在实施方案中约3,000至约7,000,并且在实施方案中约4,000至约6,000的数均分子量(Mn)。如使用聚苯乙烯标准品通过GPC测得,树脂的重均分子量(Mw)为50,000或更小,例如,在实施方案中为约2,000至约50,000,在实施方案中为约3,000至约40,000,在实施方案中为约10,000至约30,000,并且在实施方案中为约18,000至约21,000。低分子量无定形树脂的分子量分布(Mw/Mn)为例如约2至约6,在实施方案中为约3至约4。低分子量无定形聚酯树脂可具有约8mg KOH/g至约20mg KOH/g,在实施方案中约9mg KOH/g至约16mg KOH/g,并且在实施方案中约10mg KOH/g至约14mg KOH/g的酸值。

[0054] 在实施方案中,本公开的调色剂还可包含至少一种高分子量支链或交联无定形聚酯树脂。在实施方案中,该高分子量树脂可包括例如支链无定形树脂或无定形聚酯、交联无定形树脂或无定形聚酯、或它们的混合物、或已经过交联的非交联无定形聚酯树脂。根据本公开,约1重量%至约100重量%的高分子量无定形聚酯树脂可以是支链的或交联的,在实施方案中,约2重量%至约50重量%的较高分子量无定形聚酯树脂可以是支链的或交联的。

[0055] 如本文所用,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)测量的例如约1,000至约10,000,在实施方案中约2,000至约9,000,在实施方案中约3,000至约8,000,并且在实施方案中约6,000至约7,000的数均分子量(Mn)。如使用聚苯乙烯标准品通过GPC测得,树脂的重均分子量(Mw)大于55,000,例如为约55,000至约150,000,在实施方案中为约60,000至约100,000,在实施方案中为约63,000至约94,000,并且在实施方案中为约68,000至约85,000。如相对于标准聚苯乙烯参考树脂通过GPC测得,多分散指数(PD)高于约4,诸如例如大于约4,在实施方案中为约4至约20,在实施方案中为约5至约10,并且在实施方案中为约6至约8。PD指数为重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比率。低分子量无定形聚酯树脂可具有约8mg KOH/g至约20mg KOH/g,在实施方案中约9mg KOH/g至约16mg KOH/g,并且在实施方案中约11mg KOH/g至约15mg KOH/g的酸值。可得自多个来源的高分子量无定形聚酯树脂可具有例如约30°C至约140°C,在实施方案中约75°C至约130°C,在实施方案中约100°C至约125°C,并且在实施方案中约115°C至约121°C的各种熔点。

[0056] 如通过差示扫描量热法(DSC)测得,可得自多个来源的高分子量无定形树脂可具有例如约40°C至约80°C,在实施方案中约50°C至约70°C,并且在实施方案中约54°C至约68

°C的各种起始玻璃化转变温度(Tg)。在实施方案中,直链和支链的无定形聚酯树脂可以是饱和或不饱和的树脂。

[0057] 高分子量无定形聚酯树脂可通过使直链聚酯树脂支化或交联来制备。可使用支化剂,诸如三官能或多官能单体,该支化剂通常会使聚酯的分子量和多分散度增加。合适的支化剂包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双甘油、偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、1,2,4-环己烷三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、它们的组合等。基于用于制备树脂的起始二酸或二酯,这些支化剂可以约0.1摩尔%至约20摩尔%的有效量使用。

[0058] 可用于形成高分子量聚酯树脂的包含具有多元羧酸的改性聚酯树脂的组合物包括美国专利号3,681,106中公开的那些,以及衍生自多价酸或醇的支链或交联聚酯,如美国专利号4,863,825、4,863,824、4,845,006、5,143,809、5,057,596、4,988,794、4,981,939、4,980,448、4,933,252、4,931,370、4,917,983和4,973,539中所示,这些专利中的每一篇的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0059] 在实施方案中,交联聚酯树脂可由直链无定形聚酯树脂制成,该直链无定形聚酯树脂包含可在自由基条件下反应的不饱和位点。此类树脂的示例包括以下美国专利中所公开的那些:美国专利号5,227,460、5,376,494、5,480,756、5,500,324、5,601,960、5,629,121、5,650,484、5,750,909、6,326,119、6,358,657、6,359,105、和6,593,053,这些专利中的每一篇的公开内容全文以引用方式并入本文。在实施方案中,合适的不饱和聚酯基体树脂可由二酸和/或酸酐(诸如例如马来酸酐、对苯二甲酸、偏苯三甲酸、延胡索酸等以及它们的组合)和二醇(诸如例如双酚-A环氧乙烷加合物、双酚A-环氧丙烷加合物等以及它们的组合)制备。在实施方案中,合适的聚酯为聚(丙氧基化双酚A共延胡索酸)。

[0060] 在实施方案中,交联支链聚酯可用作高分子量无定形聚酯树脂。此类聚酯树脂可由至少两种预胶凝组合物形成,该预胶凝组合物包含具有两个或更多个羟基基团的至少一种多元醇或其酯、至少一种脂族或芳族多官能酸或其酯、或它们的具有至少三个官能团的混合物;以及任选的至少一种长链脂族羧酸或其酯、或芳族一羧酸或其酯、或它们的混合物。这两种组分可在单独的反应器中反应至基本完成,以在第一反应器中产生包含具有羧基端基的预凝胶的第一组合物,并且在第二反应器中产生包含具有羟基端基的预凝胶的第二组合物。然后将这两种组合物混合以形成交联的支链聚酯高分子量树脂。此类聚酯及其合成方法的示例包括美国专利号6,592,913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本文。

[0061] 合适的多元醇可包含约2个至约100个碳原子,并且具有至少两个或更多个羟基基团或其酯。多元醇可包括甘油、季戊四醇、聚乙二醇、聚甘油等、或它们的混合物。多元醇可包括甘油。合适的甘油酯包括甘油棕榈酸酯、甘油癸二酸酯、甘油己二酸酯、甘油三乙酸酯、甘油三丙酸酯等。多元醇可以反应混合物的约20重量%至约30重量%,在实施方案中反应混合物的约22重量%至约26重量%的量存在。

[0062] 具有至少两个官能团的脂族多官能酸可包括含有约2个至约100个碳原子,在一些实施方案中约4个至约20个碳原子的饱和的和不饱和的酸或其酯。其他脂族多官能酸包括丙二酸、琥珀酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、延胡索酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等,或它们的混合物。可使用的其他脂族多官能酸包括含有C₃至C₆环状结

构及其位置异构体的二羧酸,并且包括环己烷二羧酸、环丁烷二羧酸或环丙烷二羧酸。

[0063] 可使用的具有至少两个官能团的芳族多官能酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸以及萘1,4-二羧酸、萘2,3-二羧酸和萘2,6-二羧酸。

[0064] 脂族多官能酸或芳族多官能酸可以反应混合物的约40重量%至约65重量%,在实施方案中反应混合物的约44重量%至约60重量%的量存在。

[0065] 长链脂族羧酸或芳族一羧酸可包括含有约12个至约26个碳原子,在实施方案中约14个至约18个碳原子的那些或其酯。长链脂族羧酸可以是饱和的或不饱和的。合适的饱和和长链脂族羧酸可包括月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、蜡酸等,或它们的组合。合适的不饱和长链脂族羧酸可包括十二碳烯酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸等,或它们的组合。芳族一羧酸可包括苯甲酸、萘甲酸和取代的萘甲酸。合适的取代的萘甲酸可包括被包含约1个至约6个碳原子的直链或支链烷基基团取代的萘甲酸,诸如1-甲基-2-萘甲酸和/或2-异丙基-1-萘甲酸。长链脂族羧酸或芳族一羧酸可以反应混合物的约0重量%至约70重量%,在实施方案中反应混合物的约15重量%至约30重量%的量存在。

[0066] 如果需要,可使用附加的多元醇、离子物质、低聚物或它们的衍生物。这些附加的二醇或多元醇可以反应混合物的约0重量%至约50重量%的量存在。附加的多元醇或其衍生物可包括丙二醇、1,3-丁二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、甘油三乙酸酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、纤维素醚、纤维素酯诸如纤维素乙酸酯、乙酸异丁酸蔗糖酯等。

[0067] 在实施方案中,用于高分子量无定形聚酯树脂的交联支链聚酯可包括由对苯二甲酸二甲酯、1,3-丁二醇、1,2-丙二醇和季戊四醇的反应所得的那些。

[0068] 在实施方案中,高分子量树脂例如支链聚酯可存在于本公开的调色剂粒子的表面上。调色剂粒子表面上的高分子量树脂在性质上也可作为颗粒,其中高分子量树脂粒子具有约100纳米至约300纳米,在实施方案中约110纳米至约150纳米的直径。

[0069] 无论在任何芯中、在任何壳中或两者中,本公开的调色剂粒子中的高分子量无定形聚酯树脂的量可为调色剂的约25重量%至约50重量%,在实施方案中为约30重量%至约45重量%,在其他实施方案中为调色剂(即,不包括外部添加剂和水的调色剂粒子)的约40重量%至约43重量%。

[0070] 结晶树脂与低分子量无定形树脂与高分子量无定形聚酯树脂的比率可在约1:1:98至约98:1:1至约1:98:1、在实施方案中约1:5:5至约1:9:9、在实施方案中约1:6:6至约1:8:8的范围内。

[0071] 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2mg KOH/g树脂至约25mg KOH/g树脂、约5mg KOH/g树脂至约20mg KOH/g树脂或约5mg KOH/g树脂至约15mg KOH/g树脂的酸值的聚酯树脂。含酸树脂可溶解于四氢呋喃溶液中。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。

[0072] 可用于调色剂树脂的其他示例性聚合物包括苯乙烯丙烯酸酯、苯乙烯丁二烯、苯乙烯甲基丙烯酸酯,并且更具体地,聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚

(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-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-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、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-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(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸),以及它们的组合。聚合物可以是嵌段共聚物、无规共聚物或交替共聚物。

[0073] 在实施方案中,树脂选自由以下项组成的组:苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈以及它们的组合。

[0074] 在某些实施方案中,树脂选自由以下项组成的组: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-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸),以及它们的组合。

[0075] 凝结剂。

[0076] 本文的调色剂还可包含凝结剂,诸如一价金属凝结剂、二价金属凝结剂、聚离子凝结剂等。多种凝结剂是本领域已知的。如本文所用,“聚离子凝结剂”是指由化合价为至少3并且有利地至少4或5的金属物质形成的盐或氧化物诸如金属盐或金属氧化物的凝结剂。因此,合适的凝结剂包括例如基于铝的凝结剂,诸如聚卤化铝诸如聚氟化铝和聚氯化铝(PAC)、聚硅酸铝诸如聚硫酸铝(PASS)、聚氢氧化铝、聚磷酸铝等。其他合适的凝结剂包括但不限于钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡、四烷基氢氧化锡、二烷基氢氧化锡、烷醇铝、烷基

锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、二丁基氧化锡、二丁基氢氧化锡、四烷基锡等。在凝结剂为聚离子凝结剂的情况下,凝结剂可具有存在的任何期望数量的聚离子原子。例如,在实施方案中,合适的聚铝化合物可具有存在于化合物中的约2个至约13个或约3个至约8个铝离子。

[0077] 此类凝结剂可在粒子聚集期间掺入到调色剂粒子中。因此,不包括外部添加剂并且基于干重,凝结剂可以调色剂粒子的约0重量%至约5重量%或约大于0重量%至约3重量%的量存在于调色剂粒子中。

[0078] 表面活性剂。

[0079] 在通过乳液聚集工序制备调色剂时,可在所述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表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂。在实施方案中,优选使用阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,以帮助在凝结剂的存在下稳定聚集过程,否则凝结剂的存在可导致聚集不稳定性。

[0080] 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、松香酸以及 **NEOGEN[®]** 品牌的阴离子表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂的示例是购自 Daiichi Kogyo Seiyaku co.Ltd. 的 **NEOGEN[®]** RK 或购自 Tayca Corporation(Japan) 的主要由支链十二烷基苯磺酸钠组成的 TAYCA POWER BN2060。

[0081] 阳离子表面活性剂的示例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、苯扎氯铵、乙基溴化吡啶鎓、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。购自 Alkaryl 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示例是购自 Kao Corp. 的 **SANISOL[®]** B-50, 其主要由苄基二甲基烷基氯化铵组成。

[0082] 非离子表面活性剂的示例包括聚乙烯醇、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、聚氧乙烯脱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(乙烯氧基)乙醇,以 **IGEPAL[®]** CA-210、**IGEPAL[®]** CA-520、**IGEPAL[®]** CA-720、**IGEPAL[®]** C0-890、**IGEPAL[®]** C0-720、**IGEPAL[®]** C0-290、**IGEPAL[®]** CA-210、**ANTAROX[®]** 890 和 **ANTAROX[®]** 897 购自 Rhone-Poulenc Inc.。合适的非离子表面活性剂的示例是购自 Rhone-Poulenc Inc. 的 **ANTAROX[®]** 897, 其主要由烷基酚乙氧基化物组成。

[0083] 用于增大pH并因此使聚集体粒子离子化从而提供稳定性并防止聚集体尺寸生长的碱的示例可选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化铯等。

[0084] 可使用的酸的示例包括例如硝酸、硫酸、盐酸、乙酸、柠檬酸、三氟乙酸、琥珀酸、水杨酸等,并且在实施方案中,所述酸以在水的约0.5重量%至约10重量%的范围内或在水的约0.7重量%至约5重量%的范围内的稀释形式使用。

[0085] 在实施方案中,选择萘磺酸聚合物表面活性剂。

[0086] 任选的添加剂。

[0087] 调色剂粒子还可根据需要进行包含其他任选的添加剂。例如,调色剂可包含任何期望量或有效量的正电荷或负电荷控制剂,在实施方案中,其量为调色剂的至少约0.1重量%、或调色剂的至少约1重量%、或调色剂的不超过约10重量%、或调色剂的不超过约3重量%。合适的电荷控制剂的示例包括但不限于季铵化合物,诸如烷基吡啶鎓卤化物、硫酸氢盐、烷基吡啶鎓化合物,包括美国专利4,298,672中公开的那些,该专利据此全文以引用方式并入本文;有机硫酸盐和磺酸盐组合物,包括美国专利4,338,390中公开的那些,该专利据此全文以引用方式并入本文;四氟硼酸鲸蜡基吡啶鎓;二硬脂基二甲基甲基硫酸铵;铝盐,诸如BONTRON E84TM或E88TM(Hodogaya Chemical);等,以及它们的混合物。此类电荷控制剂可与壳树脂同时施用或在施用壳树脂后施用。

[0088] 也可与调色剂粒子外部添加剂粒子(包括助流添加剂)共混,该外部添加剂粒子可存在于调色剂粒子的表面上。这些添加剂的示例包括但不限于金属氧化物,诸如氧化钛、氧化硅、氧化锡等,以及它们的混合物;胶态和无定形二氧化硅诸如AEROSIL[®],金属盐和脂肪酸的金属盐,包括硬脂酸锌、氧化铝、氧化铈等,以及它们的混合物。这些外部添加剂中的每一种可以任何期望量或有效量存在,在实施方案中,其量为调色剂的至少约0.1重量%、或调色剂的至少约0.25重量%、或调色剂的不超过约5重量%、或调色剂的不超过约3重量%。合适的添加剂包括但不限于美国专利3,590,000和6,214,507中公开的那些,这些专利中的每一篇均据此全文以引用方式并入本文。这些添加剂可与壳树脂同时施用或在施用壳树脂后施用。

[0089] 乳液聚集聚酯调色剂通常使用约7.2份每百份(pph) TaycaPower B2060表面活性剂,即十二烷基苯磺酸的钠盐,作为调色剂中的NIPex[®]炭黑分散体的分散剂。

[0090] 在实施方案中,TaycaPower表面活性剂在颜料分散体中的量可减少至仅2pph,同时添加3.2pph的DEMOL SN-B,其为丁基萘磺酸/2-萘磺酸/甲醛钠盐的聚合物表面活性剂(Kao Corporation)。然后可将分散体用于制备调色剂。

[0091] 类似的产品可用于减少介电损耗。例如:DEMOL M(芳基磺酸钠甲醛缩合物粉末)、DEMOL SS-L(芳基磺酸钠甲醛缩合物)、DEMOL N、DEMOL RN、DEMOL T和DEMOL T-45(萘磺酸钠甲醛缩合物粉末)、DEMOL NL(萘磺酸钠甲醛缩合物液体)。其他制造商提供类似的磺酸盐甲醛缩合物,诸如购自中国的安阳市双环助剂公司(Anyang Double Circle Auxiliary Co., LTD, China)的1-萘磺酸、甲醛聚合物、钠盐,产品目录号32844-36-3;以及购自中国的凯美特化工科技公司(Chemtrade International, China)的萘磺酸钠甲醛,产品目录号9084-06-4。

[0092] 着色剂。

[0093] 调色剂可任选地包含着色剂。可选择任何合适的或期望的着色剂。在实施方案中,着色剂可以是颜料、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,除非指定为特定颜料或其他着色剂组分,否则术语“着色剂”在本文中使用旨在涵盖此类着色剂、染料、颜料和混合物。在实施方案中,着色剂包含颜料、染料、它们的混合物,在实施方案中炭黑、磁铁矿、黑、青、品红、黄、红、绿、蓝、棕、它们的混合物,基于调色剂组合物的总重量,其量为约1重量%至约25重量%。在实施方案中,着色剂选自青、品红、黄、黑或它们的组合。在某些实施方案中,着色剂包含炭黑和青的组合。应当理解,基于本公开,其他可用的着色剂将变得显而易见。

[0094] 在某些实施方案中,基于调色剂组合物的总重量,着色剂包含以约5重量%至约8重量%的量存在的颜料。

[0095] 可用的着色剂包括 **Paliogen**[®] Violet 5100和5890 (BASF)、Normandy Magenta RD-2400 (Paul Uhlich)、Permanent Violet VT2645 (Paul Uhlich)、**Heliogen**[®] Green L8730 (BASF)、Argyle Green XP-111-S (Paul Uhlich)、Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Uhlich)、**Lithol**[®] Scarlet D3700 (BASF)、Toluidine Red (Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD Red (Aldrich)、**Lithol**[®] Rubine Toner (Paul Uhlich)、**Lithol**[®] Scarlet 4440、NBD 3700 (BASF)、Bon Red C (Dominion Color)、Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich)、**Oracet**[®] Pink RF (Ciba Geigy)、**Paliogen**[®] Red 3340和3871K (BASF)、**Lithol**[®] Fast Scarlet L4300 (BASF)、**Heliogen**[®] Blue D6840、D7080、K7090、K6910和L7020 (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、**Neopen**[®] Blue FF4012 (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst)、**Irgalite**[®] Blue BCA (Ciba Geigy)、**Paliogen**[®] Blue 6470 (BASF)、Sudan II、III和IV (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、**Paliogen**[®] Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich)、**Paliogen**[®] Yellow 152和1560 (BASF)、**Lithol**[®] Fast Yellow 0991K (BASF)、**Paliotol**[®] Yellow 1840 (BASF)、**Novaperm**[®] Yellow FGL (Hoechst)、Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、**Lumogen**[®] Yellow 00790 (BASF)、Suco-Gelb 1250 (BASF)、Suco-Yellow D1355 (BASF)、Suco Fast Yellow D1165、D1355和D1351 (BASF)、**Hostaperm**[®] Pink E (Hoechst)、**Fanal**[®] Pink D4830 (BASF)、**Cinquasia**[®] Magenta (DuPont)、**Paliogen**[®] Black L9984 (BASF)、Pigment Black K801 (BASF),并且具体地炭黑诸如 **REGAL**[®] 330 (Cabot)、Carbon Black 5250和5750 (Columbian Chemicals)等,或它们的混合物。

[0096] 其他可用的着色剂包括水基分散体中的颜料,诸如可从Sun Chemical商购获得的那些,例如 **SUNSPERSE**[®] BHD 6011X (蓝15型)、**SUNSPERSE**[®] BHD 9312X (颜料蓝15 74160)、**SUNSPERSE**[®] BHD 6000X (颜料蓝15:3 74160)、**SUNSPERSE**[®] GHD 9600X和GHD 6004X (颜料绿7 74260)、**SUNSPERSE**[®] QHD 6040X (颜料红122 73915)、**SUNSPERSE**[®] RHD 9668X (颜料红185 12516)、**SUNSPERSE**[®] RHD 9365X和9504X (颜料红57 15850:1)、**SUNSPERSE**[®] YHD 6005X (颜料黄83 21108)、**FLEXIVERSE**[®] YFD 4249 (颜料黄17 21105)、**SUNSPERSE**[®] YHD 6020X和6045X (颜料黄74 11741)、**SUNSPERSE**[®] YHD 600X和9604X (颜料黄14 21095)、**FLEXIVERSE**[®] LFD 4343和LFD 9736 (颜料黑7 77226)等,或它们的混合物。其他可用的水基着色剂分散体包括可从Clariant商购获得的那些,例如 **HOSTAFINE**[®] Yellow GR、**HOSTAFINE**[®] Black T和

Black TS、**HOSTAFINE**[®]Blue B2G、**HOSTAFINE**[®]Rubine F6B,以及品红色干燥颜料诸如Toner Magenta 6BVP2213和Toner Magenta E02,该颜料可在使用之前分散于水和/或表面活性剂中。

[0097] 其他可用的着色剂包括磁铁矿,诸如Mobay磁铁矿M08029、M98960、Columbian磁铁矿、**MAPICO**[®]BLACKS和经表面处理的磁铁矿;Pfizer磁铁矿CB4799、CB5300、CB5600、MXC6369、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,或它们的混合物。颜料的附加示例包括酞菁**HELIOGEN**[®]BLUE L6900、D6840、D7080、D7020、**PYLAM**[®]OIL BLUE,**PYLAM**[®]OIL YELLOW、购自Paul Uhlrich&Company, Inc.的PIGMENT BLUE 1、PIGMENT VIOLET 1、PIGMENT RED 48、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026、ED.TOLUIDINE RED,以及购自Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario的BON RED C、**NOVAPERM**[®]YELLOW FGL、得自Hoechst的**HOSTAPERM**[®]PINK E,以及**CINQUASIA**[®]MAGENTA (DuPont) 等。品红的示例包括在颜色索引中标识为CI 60710的2,9-二甲基取代的喹吖啶酮和蒽醌染料CI Dispersed Red 15、在颜色索引中标识为CI 26050的重氮染料CI Solvent Red 19等,或它们的混合物。青的示例包括四(十八烷基磺酰胺)酞菁铜、在颜色索引中列为CI 74160的x-铜酞菁颜料CI Pigment Blue、和在颜色索引中标识为DI 69810的Anthrathrene蓝Special Blue X-2137等,或它们的混合物。可选择的黄的例示性示例包括联苯胺黄3,3-二氯联苯胺乙酰乙酰替苯胺、在颜色指数中标识为CI 12700的单偶氮颜料CI Solvent Yellow 16、在颜色指数中标识为Foron Yellow SE/GLN的硝基苯基胺磺酰胺CI Dispersed Yellow 33、2,5-二甲氧基-4-磺酰苯胺、苯基偶氮-4'-氯-2,4-二甲氧基乙酰乙酰苯胺和Permanent Yellow FGL。还可选择有色磁铁矿诸如**MAPICO**[®]BLACK和青组分的混合物作为颜料。

[0098] 着色剂(诸如炭黑、青、品红和/或黄着色剂)以足以赋予调色剂期望颜色的量掺入。一般来讲,颜料或染料以基于固体计调色剂粒子的约1重量%至约35重量%、或约5重量%至约25重量%、或约5重量%至约15重量%的量使用。然而,也可以使用这些范围之外的量。

[0099] 在实施方案中,调色剂包含炭黑着色剂。某些乳液聚集调色剂包括**NIPex**[®]35非氧化低结构炉黑,而其他乳液聚集调色剂使用**Regal**[®]330。为了实现尽可能低的介电损耗,选择低电导率炭黑,诸如**NIPex**[®]35。由于炭黑是半导体,因此希望使炭黑保持尽可能纯。杂原子诸如氧和硫掺杂炭黑半导体,从而增加电导率。如通过XPS测定,**NIPex**[®]35在表面上具有>99.5%的极高碳含量以及总计<0.5%的极低O和S原子%。由于炭黑非常纯,并且在表面上具有很少的强掺杂剂氧和硫,因此电导率非常低。这提供了比纯度较低的炭黑(诸如**Regal**[®]330,其具有>1%的氧和硫)低的介电损耗。纯度的差异最显著地由炭黑的碳:氧比率示出,**NIPex**[®]35的碳:氧比率为499:1,而**Regal**[®]330的碳:氧比率为139:1。

[0100] 在实施方案中,着色剂包含炭黑和青(在实施方案中,青PB 15:3)的组合。

[0101] 在实施方案中,调色剂包含5重量%至8重量%的颜料。在某些实施方案中,调色剂包含:5重量%至8重量%的颜料,其中颜料包含炭黑和青的组合;73重量%至78重量%的无

定形聚酯,其中无定形聚酯包含第一无定形聚酯和不同于第一无定形聚酯的第二无定形聚酯;6重量%至7重量%的结晶聚酯,在实施方案中,其中结晶聚酯为C10:C9结晶聚酯,其中重量%基于调色剂组合物的总重量。在实施方案中,基于调色剂组合物的总重量,调色剂包含以约1重量%存在的青颜料和以约6.9重量%的量存在的炭黑颜料。

[0102] 在其他实施方案中,调色剂包含着色剂,该着色剂包含青(在实施方案中,青PB 15:3)、品红(在实施方案中,品红PR269和品红RE05中的一者或两者)、黄(在实施方案中,黄PY74)和炭黑中的两种或更多种的组合。在其他实施方案中,调色剂包含5%至8%的颜料,该颜料包含青(在实施方案中,青PB 15:3)、品红(在实施方案中,品红PR269和品红RE05中的一者或两者)、黄(在实施方案中,黄PY74)和炭黑中的两种或更多种的组合。

[0103] 蜡。

[0104] 任选地,蜡也可与树脂组合以形成调色剂粒子。当包含时,蜡可以例如调色剂粒子的约1重量%至约25重量%,在实施方案中调色剂粒子的约5重量%至约20重量%的量存在。

[0105] 可选择的蜡包括例如重均分子量为约500至约20,000,在实施方案中约1,000至约10,000的蜡。可使用的蜡包括例如聚烯烃诸如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯蜡,诸如可从Allied Chemical和Petrolium Corporation商购获得,例如得自Baker Petrolium的POLYWAX™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-15™以及购自Sanyo Kasei K.K.的VISCOL 550-P™(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、微晶蜡和费托蜡;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甾醇酯。可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 6550™、SUPERSLIP 6530™;氟化蜡,例如购自Micro Powder Inc.的POLYFLUO 190™、POLYFLUO 200™、POLYSILK 19™、POLYSILK 14™;混合氟化酰胺蜡,例如同样购自Micro Powder Inc.的MICROSPERSION 19™;酰亚胺、酯、季胺、羧酸或丙烯酸类聚合物乳液,例如均购自SC Johnson Wax的JONCRYL 74™、89™、130™、537™和538™;以及购自Allied Chemical和Petrolium Corporation的氯化聚丙烯和聚乙烯,以及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。

[0106] 在某些实施方案中,本文的调色剂可为如美国专利申请号16/800,176(代理人案卷号20190262US01)中所述的双蜡调色剂,该专利申请据此全文以引用方式并入本文。在实施方案中,调色剂组合物包含第一蜡;不同于第一蜡的第二蜡;其中第一蜡包含石蜡;其中第二蜡包含聚亚甲基蜡;至少一种聚酯;以及任选的着色剂。

[0107] 表面添加剂配制物。

[0108] 在实施方案中,本文的调色剂包含母体调色剂粒子,该母体调色剂粒子包含与任

选的着色剂结合的至少一种树脂,以及任选的蜡。树脂、着色剂和蜡可选自本文所述的那些。在实施方案中,调色剂包含在母体调色剂粒子上提供的表面添加剂配制物,该表面添加剂配制物包含具有30纳米至50纳米的体积平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的体积平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a) 体积平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。在实施方案中,(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米,或8纳米至25纳米,或8纳米至21纳米的体积平均初级粒度。平均初级粒径是由增材制造商或供应商测量的体积D50直径。测量粒径的方法为SEM(扫描电子显微镜)或TEM(透射电子显微镜)。在一些情况下,可使用间接方法,诸如动态光散射DLS。合适的DLS设备的示例包括Nanotracer Wave和Nanotracer Wave II。

[0109] 在实施方案中,添加剂相对于调色剂母体粒子的表面积覆盖率(SAC)百分比可计算为:

$$[0110] \quad SAC = 100 \cdot (w \cdot D \cdot P) / (0.363 \cdot d \cdot p)$$

[0111] 其中,对于调色剂母体粒子,D为以微米计的D50体积平均尺寸,并且P为以克/cm³计的真实堆积密度;并且其中,对于调色剂表面添加剂,d为以纳米计的D50体积平均粒度,p为以克/cm³计的真实堆积密度,并且w为基于调色剂母体粒子以份/百份计的添加至混合物的调色剂表面添加剂的重量。

[0112] 如本文所用,中等二氧化硅是指平均体积初级粒径为30纳米至50纳米的二氧化硅。

[0113] 在实施方案中,中等二氧化硅上具有疏水处理剂。在实施方案中,疏水处理剂包含聚二甲基硅氧烷(HMDS)。在实施方案中,疏水处理剂包含烷基硅烷,诸如六甲基二硅氮烷(HMDS)。中等二氧化硅可为经处理的中等热解法二氧化硅,诸如可以商品名Wacker HDK[®] H05TD(40nm,PDMS)、HDK[®] H05TM(40nm,HMDS)、HDK[®] H05TX(40nm,HMDS/PDMS);Evonik NY50(30nm,PDMS)、NAX50(30nm,HMDS)、RY50(40nm,PDMS)和RX50(40nm,HMDS)获得的那些。

[0114] 在母体调色剂粒子具有100%的总表面积的情况下,在实施方案中,中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供。

[0115] 在某些实施方案中,该至少一种中等二氧化硅包含两种或更多种中等二氧化硅,其中该两种或更多种中等二氧化硅包括选自由以下项组成的组的经表面处理的中等二氧

化硅:经烷基硅烷处理的二氧化硅、经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅以及它们的组合。

[0116] 在某些实施方案中,该至少一种中等二氧化硅包括第一中等二氧化硅和第二中等二氧化硅,第一中等二氧化硅是经烷基硅烷处理的二氧化硅,第二中等二氧化硅是经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅。

[0117] 如本文所用,大二氧化硅是指体积平均初级粒径为80纳米至120纳米的二氧化硅。

[0118] 在母体调色剂粒子具有100%的总表面积的情况下,在实施方案中,大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至29%的表面积覆盖率提供。

[0119] 大二氧化硅可以是以商品名X24-9163A得自Shin Etsu chemical或以TG-C191得自Cabot Corporation的大二氧化硅。

[0120] 表面添加剂配制物包含至少一种带正电的表面添加剂。

[0121] 在实施方案中,表面添加剂配制物包含至少一种带正电的表面添加剂,该至少一种带正电的表面添加剂为:(a) 体积平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b) 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在。在实施方案中,带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂为包含由布朗斯台德碱、路易斯碱和两性化合物组成的组中的至少一个成员金属氧化物。

[0122] 在实施方案中,调色剂表面添加剂配制物不含二氧化钛,即,不包含二氧化钛,或包含比先前已知的调色剂添加剂配制物更少量的二氧化钛。在实施方案中,调色剂添加剂配制物包含具有15纳米至40纳米的平均初级粒度的二氧化钛表面添加剂,基于100份的母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在。在该实施方案中,调色剂添加剂配制物还包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在。

[0123] 二氧化钛可选自具有所需粒度的任何合适或所需的二氧化钛,诸如得自Tayca Corp.的体积平均粒径为15纳米的JMT-150IB、得自Tayca Corp.的粒径为15x15x40纳米的JMT2000、得自Evonik的体积平均粒径为约21纳米的T805、得自Tayca Corporation的粒度为约40纳米的SMT5103、以及得自Inabata America Corporation的平均粒度为约40纳米的STT-100H。参见美国专利8,163,450、8,916,317、8,507,166和7,300,734,这些专利中的每一篇据此全文以引用方式并入本文。

[0124] 如本文所用,小二氧化硅是指平均体积初级粒径为8纳米至16纳米的二氧化硅。

[0125] 在母体调色剂粒子具有100%的总表面积的情况下,在实施方案中,小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%、或在实施方案中占母体调色剂粒子表面积的5%至75%、或占母体调色剂粒子表面积的30%至75%的表面积覆盖率提供。

[0126] 小二氧化硅可选自具有所需粒度的任何合适或所需的二氧化硅,诸如购自Evonik

Industries的RY200L。在实施方案中,小二氧化硅选自由经烷基硅烷处理的二氧化硅、经聚二甲基硅氧烷处理的二氧化硅以及它们的组合组成的组。在实施方案中,小二氧化硅包括经处理的二氧化硅Wacker **HDK**[®] H13TD (16nm, PDMS)、**HDK**[®] H13TM (16nm, HMDS)、**HDK**[®] H13TX (16nm, HMDS/PDMS)、**HDK**[®] H20TD (12nm, PDMS)、**HDK**[®] H20TM (12nm, HMDS)、**HDK**[®] H20TX (12nm, HMDS/PDMS)、**HDK**[®] H30TD (8nm, PDMS)、**HDK**[®] H30TM (8nm, HMDS)、**HDK**[®] H30TX (8nm, HMDS/PDMS)、**HDK**[®] H3004 (12nm, HMDS); Evonik R972 (16nm, DDS)、RY200S (16nm, PDMS)、R202 (16nm, PDMS)、R974 (12nm, DDS)、RY200 (12nm, PDMS)、RX200 (12nm, HMDS)、R8200 (12nm, HMDS)、R805 (12nm, 烷基硅烷)、R104 (12nm, 烷基硅烷)、RX300 (8nm, HMDS)、R812 (8nm, HMDS)、R812S (8nm, HMDS) 和R106 (8nm, 烷基硅烷); 以及Cabot TS530 (8nm, HMDS)。

[0127] 在实施方案中, 调色剂表面添加剂配制物包含带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂。带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂可以是提供正电荷的任何合适的金属氧化物添加剂。带正电的金属氧化物添加剂可由添加剂制造商或添加剂供应商照此标识。在实施方案中, 为布朗斯台德碱或路易斯碱的添加剂是合适的带正电的金属氧化物添加剂。合适的带正电的金属氧化物添加剂还包括两性化合物。两性是指该物质既具有酸性基团又具有碱性基团, 使得化合物可用作布朗斯台德或路易斯酸和碱。在实施方案中, 带正电的金属氧化物表面添加剂包含由布朗斯台德碱、路易斯碱和两性化合物组成的组中的至少一个成员。不适于带正电的是纯酸性化合物, 诸如二氧化硅。在一些实施方案中, 可用碱性或两性表面处理剂处理二氧化硅, 使得其适于用作带正电的金属氧化物添加剂。此类碱性处理剂的示例例如 $\text{NR}_2/\text{NR}_3^+$ 基团, 其中R在实施方案中为烷基基团, 诸如Wacker带正电的二氧化硅中的那些。具有碱性官能团的一种此类已知的适用于二氧化硅的带正电的处理剂为氨丙基三乙氧基硅烷。碱性或两性的金属氧化物包括对于两性氧化物而言氧化态为3或对于碱性氧化物而言氧化态为2的那些金属氧化物。应当指出的是, 一些氧化态为2的金属氧化物可被认为是两性的。因此, TiO_2 和 ZnO_2 均为碱性氧化物, 但它们仍具有一些两性特性。具有氧化态2的碱性金属氧化物的其他示例包括 CaO 、 MgO 、 FeO 、 CrO 和 MnO 。适合用作正添加剂的两性无机材料的示例为 BeO 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Tl_2O_3 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 。钛酸酯是由两种不同金属构成的氧化物, 即处于+2或+4氧化态的钛和处于+2氧化态的另一种金属。处于+4氧化态的Ti是酸性的, 但处于+2氧化态的金属是碱性的。因此, 基于Ti+4的钛酸盐是两性的, 并且在实施方案中适合用作带正电的金属氧化物添加剂。合适的钛酸盐的示例包括 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 MnTiO_3 和 SrTiO_3 。钛酸铝 Al_2TiO_5 (Al处于+3氧化态, Ti处于+2氧化态) 是两性的, 并且也适合用作带正电的金属氧化物添加剂。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂选自由氧化铝、钛酸锶、经烷基硅烷处理的氧化铝、经聚二甲基硅氧烷处理的氧化铝以及它们的组合组成的组。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛表面添加剂选自由氧化铝、钛酸锶以及它们的组合组成的组。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛表面添加剂为氧化铝。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛金属氧化物添加剂为包含含氮分子结构的添加剂。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂为已用碱性或两性表面处理剂处理的二氧化硅。

[0128] 可对带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂进行表面处理。在实施方案中, 带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂选自由经烷基硅烷处理的氧化铝、经聚二甲基

硅氧烷处理的氧化铝以及它们的组合组成的组。在具体的实施方案中,带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂的烷基硅烷处理剂可包含氨基基团,诸如例如胺、酰亚胺或酰胺。在实施方案中,具体的带正电的表面添加剂包括经Wacker处理的二氧化硅 **HDK[®]** H13TA (16nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)、**HDK[®]** H30TA (8nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) ; **HDK[®]** H2015EP (12nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) ; **HDK[®]** H2050EP (10nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) ; **HDK[®]** H2150VP (10nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) ; **HDK[®]** H3050VP (8nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) ; Cabot TG-820F (8nm) ; Evonik C805 (13nm, 辛基硅烷)、Aluminum Oxide C (13nm, 未处理)、Aeroxide Alu C 100 (10nm, 未处理)、Aeroxide Alu C 130 (13nm, 未处理) ; Cabot SpectrAL 81 (21nm, 未处理) 和 Cabot SpectrAl 100 (18nm, 未处理)。

[0129] 在实施方案中,所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为母体调色剂粒子表面积的100%至140%。母体调色剂粒子为不含外部添加剂的调色剂粒子。

[0130] 调色剂制备。

[0131] 调色剂粒子可通过本领域技术人员的能力范围内的任何方法制备。尽管下文针对乳液聚集工艺描述了与调色剂粒子制备相关的实施方案,但可使用任何合适的制备调色剂粒子的方法,包括化学工艺、诸如美国专利号5,290,654和5,302,486中所公开的悬浮和包封工艺,这些专利中的每一篇的公开内容据此全文以引用方式并入。在实施方案中,调色剂组合物和调色剂粒子可通过聚集和聚结方法制备,其中小尺寸树脂粒子聚集成适当的调色剂粒度,然后聚结以实现最终的调色剂粒子形状和形态。

[0132] 在实施方案中,调色剂组合物可通过乳液聚集方法制备,诸如包括任选地在如上所述的表面活性剂中聚集任选的蜡与任何其他期望或所需添加剂的混合物以及包含上述树脂的乳液,然后使聚集体混合物聚结的方法。可通过向乳液中添加任选的蜡或其他材料来制备混合物,任选的蜡或其他材料还可任选地存在于包含表面活性剂的分散体中,乳液可以是包含树脂的两种或更多种乳液的混合物。所得混合物的pH可用酸诸如例如乙酸、硝酸等进行调节。在实施方案中,可将混合物的pH调节至约2至约4.5。另外,在实施方案中,可将混合物均化。如果将混合物均化,则均化可通过在约600转/分钟至约4,000转/分钟下混合来实现。均化可通过任何合适的装置实现,包括例如IKA ULTRA **TURRAX[®]** T50探头均化器。

[0133] 制备上述混合物后,可将聚集剂添加到混合物中。可利用任何合适的聚集剂来形成调色剂。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溶液。聚集剂可以是例如聚卤化铝诸如聚氯化铝(PAC)或对应的溴化物、氟化物或碘化物、聚硅酸铝诸如聚硫酸铝(PASS),以及水溶性金属盐,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、草酸钙、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,以及它们的组合。在实施方案中,可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。

[0134] 可将聚集剂以例如混合物中树脂的约0.1重量%至约8重量%,在实施方案中约0.2重量%至约5重量%,在其他实施方案中约0.5重量%至约5重量%的量添加到用于形成调色剂的混合物中。这提供了用于聚集的足够量的试剂。

[0135] 为了控制粒子的聚集和聚结,在实施方案中,可随时间推移将聚集剂定量添加到

混合物中。例如,可在约5分钟至约240分钟、在实施方案中约30分钟至约200分钟的时间内,将试剂定量添加到混合物中。试剂的添加还可在混合物保持在搅拌条件下的同时进行,该搅拌条件为在实施方案中约50rpm至约1,000rpm、在其他实施方案中约100rpm至约500rpm,并且在低于如上所述树脂的玻璃化转变温度的温度、在实施方案中为约30°C至约90°C、在实施方案中为约35°C至约70°C处。

[0136] 可以使粒子聚集,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。可在生长过程中取样,并例如用库尔特计数器分析平均粒度。因此,可通过保持升高的温度或将温度缓慢升至例如约40°C至约100°C,并且将混合物在该温度下保持约0.5小时至约6小时、在实施方案中约1小时至约5小时的时间,同时保持搅拌来进行聚集,从而得到聚集的粒子。一旦达到预定的期望粒度,就停止生长过程。在实施方案中,预定的期望粒度在上述调色剂粒度范围内。

[0137] 可在任何合适的条件下实现添加聚集剂后粒子的生长和成形。例如,生长和成形可在其中聚集与聚结分开发生的条件下进行。对于单独的聚集和聚结阶段,聚集过程可在剪切条件下,在例如约40°C至约90°C、在实施方案中约45°C至约80°C的升高的温度下进行,该温度可低于如上所述的树脂的玻璃化转变温度。

[0138] 在实施方案中,在聚集之后但在聚结之前,可将壳施加到聚集的粒子上。

[0139] 可用于形成壳的树脂包括但不限于上述用于芯的无定形树脂。此类无定形树脂可以是低分子量树脂、高分子量树脂或它们的组合。在实施方案中,可用于形成根据本公开的壳的无定形树脂可包括上式I的无定形聚酯。

[0140] 在一些实施方案中,用于形成壳的无定形树脂可以是交联的。例如,交联可通过将无定形树脂与交联剂(在本文的实施方案中有时称为引发剂)组合来实现。合适的交联剂的示例包括但不限于例如自由基引发剂或热引发剂,诸如上文所述的适于在芯中形成凝胶的有机过氧化物和偶氮化合物。合适的有机过氧化物的示例包括二酰基过氧化物,诸如例如过氧化癸酰、过氧化月桂酰和过氧化苯甲酰;酮过氧化物,诸如例如过氧化环己酮和甲基乙基酮;烷基过氧化酯,诸如例如过氧新癸酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、过氧2-乙基己酸叔戊酯、过氧2-乙基己酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧乙酸叔戊酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔戊酯、*oo*-叔丁基邻异丙基一过氧碳酸酯、2,5-二甲基2,5-二(苯甲酰过氧)己烷、*oo*-叔丁基邻(2-乙基己基)一过氧碳酸酯和*oo*-叔戊基邻(2-乙基己基)一过氧碳酸酯;烷基过氧化物,诸如例如过氧化二异丙苯、2,5-二甲基2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基异丙苯过氧化物、 α - α -双(叔丁基过氧)二异丙基苯、二叔丁基过氧化物和2,5-二甲基2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3;烷基氢过氧化物,诸如例如2,5-二氢过氧2,5-二甲基己烷、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢和叔戊基过氧化氢,以及烷基过氧缩酮,诸如例如4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、1,1-二(叔丁基过氧)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯和3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯,以及它们的组合。合适的偶氮化合物的示例包括2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二-异丁腈、2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(氰基环己烷)、其他类似的已知化合物以及它们的组合。

[0141] 交联剂和无定形树脂可在足够的时间和足够的温度下组合以形成交联的聚酯凝胶。在实施方案中,可将交联剂和无定形树脂加热至约25°C至约99°C、在实施方案中约30°C至约95°C的温度,持续约1分钟至约10小时、在实施方案中约5分钟至约5小时的时间段,以形成适于用作壳的交联聚酯树脂或聚酯凝胶。

[0142] 在使用的情况下,交联剂可以树脂的约0.001重量%至约5重量%、在实施方案中树脂的约0.01重量%至约1重量%的量存在。在存在交联剂或引发剂的情况下,CCA的量可减少。

[0143] 单一聚酯树脂可用作壳,或如上所述,在实施方案中,第一聚酯树脂可与其他树脂组合以形成壳。多种树脂可以任何合适的量使用。在实施方案中,第一无定形聚酯树脂例如上式I的低分子量无定形树脂可以总壳树脂的约20重量%至约100重量%,在实施方案中总壳树脂的约30重量%至约90重量%的量存在。因此,在实施方案中,第二树脂、在实施方案中高分子量无定形树脂可以总壳树脂的约0重量%至约80重量%,在实施方案中壳树脂的约10重量%至约70重量%的量存在于壳树脂中。

[0144] 在聚集成期望粒度并施加任何任选的壳后,然后可将粒子聚结成期望的最终形状,所述聚结通过例如将混合物加热至约45°C至约100°C、在实施方案中约55°C至约99°C的温度(该温度可处于或高于用于形成调色剂粒子的树脂的玻璃化转变温度)并且/或者将搅拌速度降低到例如约100rpm至约400rpm,在实施方案中约200rpm至约300rpm来实现。可诸如用SYSMEX FPIA 2100分析仪测量定影粒子的形状因子或圆度,直到实现期望形状。

[0145] 聚结可在约0.01小时至约9小时、在实施方案中约0.1小时至约4小时的时间段内实现。

[0146] 在实施方案中,在聚集和/或聚结之后,然后可用例如酸将混合物的pH降低至约3.5至约6并且在实施方案中降低至约3.7至约5.5,以进一步聚结调色剂聚集体。合适的酸包括例如硝酸、硫酸、盐酸、柠檬酸和/或乙酸。所添加的酸的量可为混合物的约0.1重量%至约30重量%,并且在实施方案中为混合物的约1重量%至约20重量%。

[0147] 可将混合物冷却、洗涤并干燥。冷却可在约20°C至约40°C、在实施方案中约22°C至约30°C的温度处,在约1小时至约8小时、在实施方案中约1.5小时至约5小时的时间段内进行。

[0148] 在实施方案中,冷却聚结的调色剂浆液可包括通过添加冷却介质诸如例如冰、干冰等来骤冷,以实现快速冷却至约20°C至约40°C,在实施方案中约22°C至约30°C的温度。对于少量调色剂诸如例如少于约2升、在实施方案中约0.1升至约1.5升而言,骤冷可能是可行的。对于较大规模的工艺,诸如例如尺寸大于约10升,调色剂混合物的快速冷却可能是不可行或不实际的,无论是通过将冷却介质引入调色剂混合物中还是通过使用夹套反应器冷却。

[0149] 随后,可洗涤调色剂浆液。洗涤可在约7至约12的pH处、在实施方案中在约9至约11的pH处进行。洗涤可在约30°C至约70°C、在实施方案中约40°C至约67°C的温度处进行。洗涤可包括在去离子水中过滤和再浆化包含调色剂粒子的滤饼。滤饼可用去离子水洗涤一次或多次,或用pH为约4的单次去离子水来洗涤,其中用酸调节浆液的pH,然后任选地进行一次或多次去离子水洗涤。

[0150] 干燥可在约35°C至约75°C并且在实施方案中约45°C至约60°C的温度下进行。可持

续干燥,直到粒子的水分含量低于约1重量%的设定目标,在实施方案中小于约0.7重量%。

[0151] 本文所述的表面添加剂配制物可在形成之后与调色剂粒子共混。可利用本领域的技术人员的能力范围内的任何方式(包括但不限于机械冲击和/或静电吸引)将表面添加剂配制物施用于调色剂母体粒子。

[0152] 在实施方案中,本文的调色剂方法包括:使至少一种树脂、任选的蜡、任选的着色剂和任选的聚集剂接触;加热以形成聚集的调色剂粒子;任选地,将壳树脂添加到聚集的调色剂粒子中,并且加热至进一步升高的温度以聚结所述粒子;添加表面添加剂,该表面添加剂包含:具有30纳米至50纳米的平均初级粒径的至少一种中等二氧化硅表面添加剂,该至少一种中等二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的40%至100%的表面积覆盖率提供;具有80纳米至120纳米的平均初级粒径的至少一种大二氧化硅表面添加剂,该至少一种大二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率提供;至少一种带正电的表面添加剂,其中该至少一种带正电的表面添加剂为:(a)平均初级粒度为15纳米至40纳米的二氧化钛表面添加剂,基于100份的母体调色剂粒子,二氧化钛以小于或等于1份/百份的量存在;并且其中母体调色剂粒子还包含具有8纳米至16纳米的平均初级粒径的小二氧化硅,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的5%至75%的表面积覆盖率存在;或(b)带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂,其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂具有8纳米至30纳米的体积平均初级粒度,并且其中该带正电的非二氧化钛金属氧化物表面添加剂以占母体调色剂粒子表面积的5%至15%的表面积覆盖率存在;并且其中该母体调色剂粒子还任选地包含具有8纳米至16纳米的体积平均初级粒径的小二氧化硅表面添加剂,该小二氧化硅以占母体调色剂粒子表面积的0%至75%的表面积覆盖率存在;并且其中所组合的所有表面添加剂的总表面积覆盖率为该母体调色剂粒子表面积的100%至140%;以及任选地,回收所述调色剂粒子。

[0153] 在实施方案中,本公开的调色剂可用作超低熔融(ULM)调色剂。在实施方案中,不包含外部表面添加剂的具有核和/或壳的干燥调色剂粒子可具有一个或多个下述特性:

[0154] (1) 体积平均直径(也称为“体积平均粒径”)为约3微米至约25微米(μm),在实施方案中为约4 μm 至约15 μm ,在其他实施方案中为约5 μm 至约12 μm 。

[0155] (2) 数均几何粒度分布(GSD_n)和/或体积平均几何粒度分布(GSD_v):在实施方案中,上面(1)中所述的调色剂粒子可具有为约1.15至约1.38、在其他实施方案中小于约1.31的较低数值比率GSD的窄粒度分布。本公开的调色剂粒子还可具有使得按体积计上部GSD在约1.20至约3.20的范围内、在其他实施方案中在约1.26至约3.11的范围内的粒度。体积平均粒径D_{50V}、GSD_v和GSD_n可借助于测量仪器诸如Beckman Coulter Multisizer 3根据制造商的说明书操作进行测量。代表性取样可如下进行:可获得约1克的少量调色剂样品,并且通过25微米筛网过滤,然后放入等渗溶液中以获得约10%的浓度,随后在Beckman Coulter Multisizer 3中运行样品。

[0156] (3) 形状因子为约105至约170,在实施方案中为约110至约160的SF1*a。扫描电子显微镜(SEM)可用于通过SEM和图像分析(IA)确定调色剂的形状因子分析。通过采用以下形状因子(SF1*a)公式来定量平均粒子形状:

[0157] $\text{SF1*a} = 1007\pi d^2 / (4A)$,

[0158] 其中A为粒子的面积,并且d为其长轴。完美的圆形或球形粒子具有恰好100的形状

因子。形状因子SF1*a随着形状变得更加不规则或在具有较高表面积的形状上伸长而增大。

[0159] (4) 圆度为约0.92至约0.99,在其他实施方案中为约0.94至约0.975。遵循制造商的说明书,用于测量粒子圆度的仪器可为由SYSMEX制造的FPIA-2100。

[0160] 调色剂粒子的特性可通过任何合适的技术和设备来确定并且不限于上文所指出的仪器和技术。

[0161] 可将由此形成的调色剂粒子配制成显色剂组合物。调色剂粒子可与载体粒子混合以实现双组分显色剂组合物。显色剂中的调色剂浓度可为显色剂总重量的约1重量%至约25重量%,在实施方案中为显色剂总重量的约2重量%至约15重量%。

[0162] 可用于与调色剂混合的载体粒子的示例包括能够以摩擦电方式获得与调色剂粒子相反极性的电荷的那些粒子。合适的载体粒子的例示性示例包括颗粒状锆、颗粒状硅、玻璃、钢、镍、铁氧体、铁铁氧体、二氧化硅等。其他载体包括美国专利号3,847,604、4,937,166和4,935,326中公开的那些。

[0163] 所选载体粒子可在具有或不具有涂层的情况下使用。在实施方案中,载体粒子可包括其上具有涂层的芯,该涂层可由摩擦电序列中不与其紧密接近的聚合物的混合物形成。涂层可包含含氟聚合物(诸如聚偏二氟乙烯树脂)、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和/或硅烷(诸如三乙氧基硅烷)的三元共聚物、四氟乙烯、其他已知的涂料等。例如,可使用包含聚偏二氟乙烯(例如以商品名KYNAR 301F™购得)和/或聚甲基丙烯酸甲酯(例如具有约300,000至约350,000的重均分子量,诸如可从Soken商购获得)的涂层。在实施方案中,聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可以约30重量%比约70重量%至约70重量%比约30重量%,在实施方案中约40重量%比约60重量%至约60重量%比约40重量%的比例混合。涂层可具有例如占载体的约0.1重量%至约5重量%,在实施方案中占载体的约0.5重量%至约2重量%的涂层重量。

[0164] 在实施方案中,PMMA可任选地与任何期望的共聚单体共聚,只要所得共聚物保持合适的粒度即可。合适的共聚单体可包括单烷基胺或二烷基胺,诸如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二异丙基氨基乙酯或甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯等。载体粒子可通过将载体芯与聚合物以基于经涂覆的载体粒子的重量计约0.05重量%至约10重量%、在实施方案中约0.01重量%至约3重量%的量混合,直到其通过机械冲击和/或静电吸引附着到载体芯来制备。

[0165] 可使用各种有效的合适方法将聚合物施用到载体芯粒子的表面上,例如级联辊混合、翻滚、研磨、摇动、静电粉末云喷涂、流化床、静电盘加工、静电帘、它们的组合等。然后可加热载体芯粒子和聚合物的混合物以使聚合物熔融并定影到载体芯粒子。然后可冷却经涂覆的载体粒子,然后将其分类为期望的粒度。

[0166] 在实施方案中,合适的载体可包括例如粒度为约25μm至约100μm、在实施方案中粒度为约50μm至约75μm的钢芯,其使用美国专利号5,236,629和5,330,874中所述的方法涂覆有约0.5重量%至约10重量%、在实施方案中约0.7重量%至约5重量%的包含例如甲基丙烯酸酯和炭黑的导电聚合物混合物。

[0167] 载体粒子可以各种合适的组合与调色剂粒子混合。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来获得具有期望特性的显色剂组合物。

[0168] 调色剂可用于静电成像或电子照相工艺。在实施方案中,可在图像显影装置中使用任何已知类型的图像显影系统,包括例如磁刷显影、跳跃式单组分显影、混合无捕捉显影(hybrid scavengless development,HSD)等。这些和类似的显影系统在本领域技术人员的能力范围内。

[0169] 成像方法包括例如用电子照相装置制备图像,该电子照相装置包括充电部件、成像部件、光导部件、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调色剂组合物混合而制备的显色剂。电子照相装置可包括高速打印机、黑白高速打印机、彩色打印机等。

[0170] 一旦通过合适的图像显影方法诸如上述方法中的任一种方法用调色剂/显色剂形成图像,就可以将图像转印到图像接收介质诸如纸张等上。在实施方案中,调色剂可用于利用定影辊构件在图像显影装置中显影图像。定影辊构件是在本领域的技术人员的能力范围内的接触定影装置,其中来自辊的热和压力可用于将调色剂定影到图像接收介质。在实施方案中,在熔融到图像接收基底上之后或期间,可将定影器构件加热到高于调色剂的定影温度的温度,例如加热到约70°C至约160°C、在实施方案中约80°C至约150°C,在其他实施方案中约90°C至约140°C的温度。

[0171] 在其中调色剂树脂可交联的实施方案中,这种交联可以任何合适的方式实现。例如,调色剂树脂可在调色剂定影到基底期间进行交联,其中调色剂树脂在定影温度下是可交联的。也可通过将定影的图像加热至调色剂树脂将例如在定影后操作中交联的温度来实现交联。在实施方案中,交联可在约160°C或更低、在实施方案中约70°C至约160°C、在其他实施方案中约80°C至约140°C的温度处实施。

[0172] 实施例

[0173] 提交以下实施例以进一步限定本公开的各种种类。这些实施例仅旨在进行说明,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。

[0174] 测量方案。

[0175] 通过如下方式完成比较例1、实施例1、实施例2和实施例3的调色剂添加剂共混:将50克如表1所述的调色剂和调色剂表面添加剂添加到SKM共混机中,然后以大约12500rpm共混约30秒。将黑色 Xerox® 700Digital Color Press乳液聚集母体调色剂用于这些共混物。

[0176] 比较例2和实施例4至11的母体调色剂为具有芯的乳液聚集调色剂,所述芯由9重量%的熔点为约90°C的聚亚甲基蜡、6重量%的NIPex® 35颜料、1重量%的PB15.3颜料、6.8重量%的结晶聚酯树脂构成,并且无定形聚酯树脂A与无定形聚酯树脂B的比率为85:15。芯的总量为72重量%。壳为28重量%的无定形聚酯树脂B。所有重量%计算为总调色剂组合物的%。最终调色剂粒度为5.6微米。无定形聚酯树脂A具有约86,000的平均分子量(Mw)、约5,600的数均分子量(Mn)和约56°C的起始玻璃化转变温度(Tg起始)。无定形聚酯树脂B具有约19,400的Mw、约5,000的Mn、约60°C的Tg起始。结晶聚酯树脂具有约23,300的Mw、约10,500的Mn和约71°C的熔融温度(Tm)。通过在得自Kawata Manufacturing Company的Piccolo共混机中共混母体黑色调色剂粒子来制备调色剂共混物。全部共混物为300克,以2260rpm共混6.5分钟,在开始时以800rpm混合4分钟。

[0177] 通过以下工序完成与比较例1、实施例1、实施例2和实施例3的表面添加剂共混的

调色剂的调色剂充电。向60mL玻璃瓶中的30克 Xerox® 700载体中添加5pph的调色剂(1.5克)到载体中。将样品在低湿度区(J区)中以21.1°C和10%RH调理三天,并且将另一个样品在高湿度区(A区)中以约28°C/85%相对湿度调理三天。使用Turbula混合器装入显色剂,持续60分钟。将相同的工序用于比较例2和实施例4至11,不同的是使用 Xerox® 1000i载体代替 Xerox® 700载体。

[0178] 所有调色剂的调色剂电荷通过总吹除电荷方法测量为电荷/质量比(Q/M),该总吹除电荷方法通过在空气流中吹除来去除调色剂之后测量包含显色剂的法拉第笼上的电荷。通过在吹除之前和之后称量笼,将收集在笼中的总电荷除以通过吹除去除的调色剂的质量,从而得到Q/M比率。调色剂电荷也以Q/D(电荷与直径的比率)的形式测量。使用具有100V/cm场的电荷光谱仪测量Q/D,并将其目视测量为调色剂电荷分布的中点。以毫米报告自零线位移的电荷(可通过乘以0.092将mm位移转换成毫微微库仑/微米(fC/μm))。

[0179] 调色剂粘连测量。

[0180] 通过测量与表面添加剂共混的调色剂在高于室温的升高的温度处的调色剂内聚力来确定所有调色剂的调色剂粘连。按照如下方式完成调色剂粘连测量:称量两克经添加剂共混的调色剂置于开放的盘中并且在环境室中以指定的升高的温度和50%相对湿度进行调理。17小时后,取出样品并在环境条件下适应约30分钟。通过两个预称重的网筛的叠堆进行筛分,测量每个重新适应的样品,所述网筛如下堆叠:顶部为1000μm,底部为106μm。用Hosokawa流动测试仪将筛以约1mm振幅振动约90秒。振动完成后,重新称量筛,并由两个筛上剩余的调色剂的总量计算调色剂粘连(以起始重量的百分比表示)。因此,对于2克调色剂样品,如果A为离开顶部1000μm筛的调色剂的重量并且B为离开底部106μm筛的调色剂的重量,则通过下式计算调色剂粘连百分比:粘连% = 50(A+B)。

[0181] 调色剂流动内聚力测量。

[0182] 对于所有调色剂,将两克在实验室环境条件下的共混调色剂置于三个预称重的网筛的叠堆中的顶部筛上,所述网筛如下堆叠在Hosokawa流动测试仪中:顶部为53μm,中间为45μm,并且底部为38μm。向叠堆施加1mm振幅的振动并持续90秒。流动内聚力%计算为:内聚力% = (50*A+30*B+10*C)。

[0183] 表1和表2示出了比较例1、实施例1和实施例2的表面添加剂组合物以及充电、粘连和流动内聚力测量结果。计算表中每种添加剂的SAC,以及除BCR和光受体清洁添加剂、0.18%硬脂酸锌和0.2%钛酸锶之外的所有添加剂的总SAC。这些清洁添加剂可在以下实施例讨论中忽略,因为它们可针对清洁独立地变化,而不会对电荷、粘连和流动特性产生显著影响。

[0184] 表1中的所有添加剂组合均具有小于1%的二氧化钛,如优选的那样。所有组合具有第1中等二氧化硅和第2中等二氧化硅,以及大二氧化硅。比较例1不具有总SAC=108的小二氧化硅,这导致5.8重量%的高重量%添加剂载量。由于添加剂成本按重量计,因此该添加剂组合是昂贵的。然而,对于打印机中的良好粘连和老化性能,希望SAC保持相对高,理想地至少100%。

[0185] 实施例1减少了中等二氧化硅的量并且增加了小粒度二氧化硅,从而得到与比较例1相同的SAC,但仅具有4.4重量%的二氧化硅和二氧化钛的总载量。由于添加剂成本按重

量计,因此该添加剂组便宜得多,但能提供相同的性能。调色剂实施例2具有较高的SAC,但具有较少的大二氧化硅X24。一般来讲,胶态二氧化硅比小粒度和中等粒度的二氧化硅更昂贵,因此即使我们增加了SAC,这也是较便宜的添加剂组合。在该设计中证明了使用相同添加剂可使X24载量/成本减少2X,并且由于这是最昂贵的添加剂,因此这种添加剂组合甚至更为廉价。总载量为4.1重量%,甚至低于比较例1,并且载量略低于实施例2。较高的SAC可在打印中提供一些附加的老化性能有益效果,并且还由于大二氧化硅的减少和小二氧化硅的增加而具有改善的流动性。调色剂实施例3与调色剂实施例1相同,不同的是二氧化钛已完全被氧化铝C805替代。调色剂实施例3类似于调色剂比较例1,不同的是二氧化钛已完全被氧化铝替代,并且增加了小二氧化硅。结果是调色剂实施例3具有与比较例1相比低得多的添加剂载量,但是类似SAC提供了良好的老化性能,并且在A区和J区之间具有类似的电荷和电荷的相对湿度敏感性。粘连温度与比较例1相比低约1°C,但仍然非常好。而调色剂实施例3具有完全去除二氧化钛的优点。

[0186] 表1

添加剂		比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
第 1 中等二氧化硅	类型	RY50L	RY50L	RY50L	RY50L
	重量%	2.4	1.2	1.2	1.2
	尺寸 (nm)	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	52.6	26.3	26.3	26.3
第 2 中等二氧化硅	类型	RX50	RX50	RX50	RX50
	重量%	1.6	0.8	0.9	0.8
	尺寸 (nm)	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	35.1	17.5	19.7	17.5

大二氧化硅	类型	X24-9163A	X24-9163A	X24-9163A	X24-9163A
	重量%	1.63	1.63	0.82	1.63
	尺寸 (nm)	115	115	115	115
	密度 (g/cm ³)	1.8	1.8	1.8	1.8
	SAC%	15.2	15.2	7.6	15.2
二氧化钛或氧化铝	类型	STT100H	STT100H	STT100H	C805
	重量%	0.15	0.3	0.15	0.15
	尺寸 (nm)	40	40	13	13
	密度 (g/cm ³)	4	4	3.6	4
	SAC%	2.0	4.0	6.2	5.6
小二氧化硅	类型	RY200L	RY200L	RY200L	RY200L
	重量%	0	0.5	1	0.5
	尺寸 (nm)	12	12	12	12
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	0	36.5	73.0	36.5
计算的 SAC	%	105	100	133	101
总添加剂载量	重量%	5.8	4.4	4.1	4.3
任选的添加剂	ZnSt 重量%	0.18	0.18	0.18	0.18
	SrTiO ₃ 重量%	0.2	0.2	0.2	0.2

[0189] 表2

[0190]			比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
	A 区电荷	Q/D (mm)	6.5	5.1	5.5	5
		Q/M (μC/g)	33	28	28	27
	J 区电荷	Q/D (mm)	12.2	12.3	13.1	9.65
		Q/M (μC/g)	59	59	64	48
	粘连起始	℃	55.2	55.1	54.9	54.2
	内聚力	%	23	17	11	23
	Tribo 比率 Q/D	$\frac{\text{A 区}}{\text{J 区}}$	0.53	0.41	0.42	0.52
Tribo 比率 Q/M	$\frac{\text{A 区}}{\text{J 区}}$	0.56	0.47	0.44	0.56	

[0191] 表3、表4、表5和表6中的调色剂不包含任何小二氧化硅。在表3、表4、表5和表6中，所有调色剂具有相似的添加剂载量，并且对于添加剂配制物还具有相似的成本。比较例2包含二氧化钛表面添加剂，而实施例均具有C805氧化铝替代二氧化钛，因此不含二氧化钛。所有实施例具有高于比较例2的电荷。当在实施例4中将X24-9163A与较高氧化铝一起使用时，电荷较低，而将C191与较少氧化铝一起使用时，电荷最高。在这些配制物中，氧化铝和大二氧化硅可用于控制电荷水平。在实施方案中，提供更高的电荷是有用的，例如在母体电荷较低的情况下。如果需要较低的电荷，则可添加更多的X24-9163A或氧化铝。在所有实施例中，有利的是电荷的RH灵敏度比率高于并优于比较例2。在所有实施例中，粘连温度均提高了至少2 $^{\circ}\text{C}$ 。调色剂内聚力在所有实施例中相似，在一些实施例中稍差，在实施例4中稍有改善。

[0192] 表3

[0193]

	实施例	比较例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
中等二氧化硅	类型	RY50L	RY50L	RY50L	RY50L	RY50L
	重量%	1.29	1.14	1.14	1.44	1.44
	尺寸 (nm)	40	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	28.3	25.0	25.0	31.6	31.6
中等二氧化硅 RX50	重量%	0.86	2.8	2.8	2.8	2.8
	尺寸 (nm)	40	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	18.8	61.4	61.4	61.4	61.4
大二氧化硅	类型	X24-9163A	X24-9163A	C191	X24-9163A	C191
	重量%	1.73	0.98	0.98	0.53	0.53
	尺寸 (nm)	115	115	115	115	115
	密度 (g/cm ³)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	SAC	16.1	9.1	9.1	4.9	4.9
二氧化钛 STT100H	重量%	0.88	0	0	0	0
	尺寸 (nm)	40	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	SAC%	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0
氧化铝 C805	重量%	0	0.30	0.15	0.15	0.30
	尺寸 (nm)	13	13	13	13	13
	密度 (g/cm ³)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	SAC%	0.0	11.1	5.6	5.6	11.1
计算的 SAC	%	75	107	101	103	109
总添加剂	重量%	4.8	5.2	5.1	4.9	5.1
任选的添加剂	MP116%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ZnSt-FP%	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	St-A%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0194] 表4

[0195]

	实施例	比较例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
Tribo Q/M	J 区	60	77	95	85	92
	A 区	35	50	63	62	61
Tribo Q/m 比率	A 区	0.58	0.65	0.66	0.74	0.67
	J 区					
粘连	°C	53.2	55.5	55.2	55.5	55.2
内聚力	%	30	21	34	30	33

[0196] 如表3所示,表5中的实施例不包含任何小二氧化硅,并且均已用氧化铝替代二氧化钛,因此不含二氧化钛。在表5中,所有调色剂均具有增加的添加剂载量重量%,因此更为昂贵。所有调色剂还具有增加的和类似的SAC以提供调色剂的类似添加剂覆盖率以用于老化性能。在这些实施例配制物中,所有配制物具有高于比较例2的电荷,但是电荷水平合理地接近比较例2。与比较例2相比,表5中的所有调色剂实施例具有更好更高的A区电荷与J区电荷比率,并且与表3中的调色剂实施例和比较例2相比具有进一步改善的粘连。表5中实施例的调色剂内聚力在低于至高于比较例2的范围内。

[0197] 表5

[0198]

	实施例	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
中等二氧化硅	类型	RY50L	RY50L	RY50L	RY50L
	重量%	2.32	2.32	2.71	2.71
	尺寸 (nm)	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	50.8	50.8	59.4	59.4
中等二氧化硅 RX50	重量%	2.8	2.8	2.8	2.8
	尺寸 (nm)	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2	2.2
	SAC%	61.4	61.4	61.4	61.4
大二氧化硅	类型	X24-9163A	C191	X24-9163A	C191
	重量%	1.28	1.28	0.69	0.69
	尺寸 (nm)	115	115	115	115
	密度 (g/cm ³)	1.8	1.8	1.8	1.8
	SAC	11.9	11.9	6.4	6.4
二氧化钛 STT100H	重量%	0	0	0	0
	尺寸 (nm)	40	40	40	40
	密度 (g/cm ³)	3.6	3.6	3.6	3.6

[0199]

	SAC%	0.0	0.0	0.0	0.0
氧化铝 C805	重量%	0.15	0.30	0.30	0.15
	尺寸 (nm)	13	13	13	13
	密度 (g/cm ³)	4.0	4.0	4.0	4.0
	SAC%	5.6	11.1	11.1	5.6
计算的 SAC	%	130	135	138	133
总添加剂	重量%	6.6	6.7	6.5	6.4
任选的添加剂	MP116%	0.5	0.5	0.5	0.5
	ZnSt-FP%	0.18	0.18	0.18	0.18
	St-A%	0.2	0.2	0.2	0.2

[0200] 表6

[0201]

	实施例	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
Tribo Q/M	J 区	70	74	69	80
	A 区	50	60	53	63
Tribo Q/m 比率	$\frac{A \text{ 区}}{J \text{ 区}}$	0.72	0.81	0.76	0.79
粘连	°C	56.5	56.3	56.3	56.1
内聚力	%	25	35	28	40

[0202] 应当理解,上述公开的和其特征和功能中的各种或其另选方案可以期望地组合到许多其他不同的系统或应用程序中。同样应当理解,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。除非权利要求中具体叙述,否则权利要求的步骤或组分不应暗示或从说明书或任何其他权利要求中引入到任何特定的顺序、数量、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料。