



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2014 200 371.7
(22) Anmelddatag: 10.01.2014
(43) Offenlegungstag: 17.07.2014
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15.11.2018

(51) Int Cl.: **C08J 3/11 (2006.01)**
C08C 1/02 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

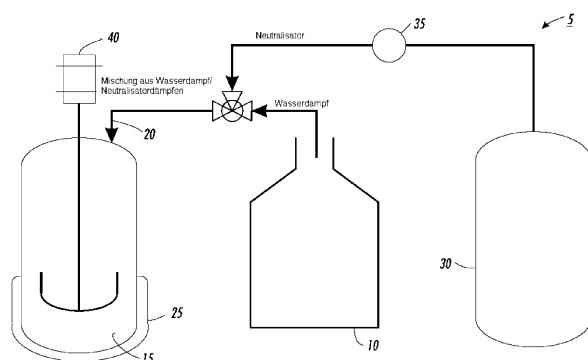
(30) Unionspriorität:
13/741,278 14.01.2013 US
(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US
(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE

(72) Erfinder:
LIU, Yu, Mississauga, Ontario, CA; WANG, Yulin, Oakville, Ontario, CA; LEE, Frank Ping-Hay, Oakville, Ontario, CA; ZHOU, Ke, Oakville, Ontario, CA; QIU, Shigang S., Toronto, Ontario, CA

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 8 163 459 B2
US 8 168 699 B2

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER LATEXEMULSION, VORRICHTUNG ZU DEREN HERSTELLUNG UND TONERHERSTELLUNGSVERFAHREN**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Latexemulsion, das umfasst:
Mischen zumindest eines Harzes mit einem organischen Lösungsmittel, um eine Harzzusammensetzung zu bilden;
Erzeugen von Dämpfen eines basischen Neutralisators;
Kombinieren der Dämpfe des basischen Neutralisators mit Wasserdampf; und
Exponieren der Harzzusammensetzung gegenüber der Kombination aus den Dämpfen des basischen Neutralisators und dem Wasserdampf, um die Emulgierung der Harzzusammensetzung zur Bildung einer Latexemulsion einzuleiten.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Latexamulsion, ein Verfahren zum Herstellen eines Toners sowie eine Vorrichtung zum Herstellen eines Latex oder einer Emulsion.

[0002] Zahlreiche Verfahren sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Tonerbildung bekannt. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die Emulsionsaggregation (EA). EA-Toner werden im Allgemeinen durch Aggregieren eines Farbstoffes mit einem Latexpolymer gebildet, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde. Polyesterotoner werden unter Verwendung von amorphen und kristallinen Polyesterharzen hergestellt. Die Integration dieser Polyesterharze in Toner erfordert, dass die Harze zunächst in Emulsionen formuliert werden, die durch lösungsmittelhaltige Chargenverfahren hergestellt werden, z. B. lösungsmittelbasierte Phasenumkehr-emulgierung (PIE, Phase Inversion Emulsification). PIE ist derzeit das primäre Verfahren zur Bildung von emulgiertem Polyesterharzlatex zur Verwendung in Polyesteremulsionsaggregationstonern. Ammoniumhydroxid (NH_4OH) wird im Polyesteremulgierungsverfahren üblicherweise als „basischer Neutralisator“ verwendet. Das Ammoniumhydroxid kehrt das in Ölphase (Harz/Lösungsmittel-Lösung) aufgelöste Harz in Wasser um, um eine stabile wässrige Emulsion zu bilden.

[0003] Beim PIE-Verfahren spielen der Typ der Base oder des Neutralisators und das Verhältnis von Neutralisator zum Harz oder Lösungsmittel eine sehr wichtige Rolle. Es gibt viele Verfahrenseingabeparameter, z. B. Harzzusammensetzung, Molekulargewicht und Säurezahl des Harzes, die variieren können, wodurch es schwierig ist, verzweigte amorphe Polyesterharze mit hohem Molekulargewicht zu emulgieren, um den gewünschten Partikelgrößenbereich (z. B. 100 bis 250 nm) und eine enge Partikelgrößenverteilung zu produzieren. Variationen der Säurezahl, der Viskosität und des Erweichungspunkts des Harzes von Charge zu Charge bedingen eine Einstellung der PIE-Verfahrensparameter wie Neutralisierungsverhältnis und Lösungsmittelverhältnis, um die gewünschte Tonerpartikelgröße zu erzielen. Die Ermittlung solcher Anpassungen ist zeitaufwendig und erfordert viel Ausprobieren, um die genauen Bedingungen zu identifizieren, die eine erfolgreiche Emulgierung einer Harzcharge ermöglichen. Darüber hinaus werden auch trotz dieser Modifikationen einige Polyesterharze mit Fehlchargen nicht erfolgreich emulgiert.

[0004] Es wäre somit vorteilhaft, ein neues Verfahren zu identifizieren, das die gewünschte Partikelgröße ohne Variationen von Charge zu Charge konsistent bereitstellt.

[0005] Gemäß hier dargestellten Ausführungsformen wird ein Verfahren zur Herstellung einer Latexamulsion bereitgestellt, das umfasst: Mischen zumindest eines Harzes mit einem organischen Lösungsmittel, um eine Harzzusammensetzung zu bilden; Erzeugen von Dämpfen eines basischen Neutralisators; Kombinieren der Dämpfe des basischen Neutralisators mit Wasserdampf; und Exponieren der Harzzusammensetzung gegenüber der Kombination aus den Dämpfen des basischen Neutralisators und dem Wasserdampf, um eine Emulgierung der Harzzusammensetzung zur Bildung einer Latexamulsion einzuleiten.

[0006] Insbesondere stellen die vorliegenden Ausführungsformen ein Verfahren zur Herstellung eines Toners bereit, das umfasst: Mischen zumindest eines Polyesterharzes mit einem Lösungsmittel, um eine Harzzusammensetzung zu bilden; Erzeugen von Dämpfen eines basischen Neutralisators; Kombinieren der Dämpfe des basischen Neutralisators mit Wasserdampf; Exponieren der Harzzusammensetzung gegenüber der Kombination aus den Dämpfen des basischen Neutralisators und dem Wasserdampf, um eine Emulgierung der Harzzusammensetzung zur Bildung einer Latexamulsion einzuleiten; Formen einer Vortonermischung durch Mischen der Latexamulsion mit einem optionalen Farbstoff und einem optionalen Wachs; Aggregieren von Partikeln aus der Vortonermischung; und Koaleszieren der aggregierten Partikel zur Bildung von Tonerpartikeln.

[0007] Bei weiteren Ausführungsformen wird eine Vorrichtung zur Herstellung eines Latex oder einer Emulsion bereitgestellt, die umfasst: ein Reaktionsgefäß zum Einleiten der Emulgierung, einen Wasserdampfgenerator, der mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist, um Wasserdampf an das Reaktionsgefäß bereitzustellen; und eine Quelle einer basischen Neutralisatorflüssigkeit, die mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist, um Dämpfe des basischen Neutralisators an das Reaktionsgefäß bereitzustellen.

Fig. 1A zeigt eine Vorrichtung zur Herstellung eines Latex oder einer Emulsion gemäß den vorliegenden Ausführungsformen;

Fig. 1B zeigt eine alternative Vorrichtung zur Herstellung eines Latex oder einer Emulsion gemäß den vorliegenden Ausführungsformen;

Fig. 1C zeigt eine noch weitere alternative Vorrichtung zur Herstellung eines Latex oder einer Emulsion gemäß den vorliegenden Ausführungsformen;

Fig. 2 ist ein Graph, der die mit dem PIE-Verfahren erzielte Partikelgrößenverteilung zeigt; und

Fig. 3 ist ein Graph, der die mit dem Verfahren gemäß den vorliegenden Ausführungsformen erzielte Partikelgrößenverteilung zeigt.

Verarbeitung

[0008] Die vorliegenden Ausführungsformen stellen ein neues Verfahren zur Herstellung von Latexamulsionen mit kleiner Partikelgröße durch die gleichzeitige und direkte Injektion von Wasserdampf und Dämpfen eines basischen Neutralisators bereit. Bei Ausführungsformen ist der basische Neutralisator aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin, Pyridinderivativen, Diphenylamin, Diphenylaminderivativen, Poly(ethylenamin), Poly(ethylenamin)derivativen, Aminbasen und Piperazin und Mischungen davon, ausgewählt. Bei einer spezifischen Ausführungsform ist der Neutralisator Ammoniumhydroxid.

[0009] Bei den vorliegenden Ausführungsformen werden Wasserdampf und Dämpfe des basischen Neutralisators verwendet, um eine Harzzusammensetzung wie eine Polyesterharzzusammensetzung zu kontaktieren anstatt den basischen Neutralisator in flüssiger Form wie bei einem herkömmlichen PIE-Verfahren zu vermischen. Die Harzzusammensetzung wird durch Mischen zumindest eines Harzes mit einem organischen Lösungsmittel zur Bildung einer Harzzusammensetzung erhalten. Bei Ausführungsformen ist das Harz aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Polyacrylat, Polyolefin, Polystyrol, Polycarbonat, Polyamid, Polyimid und Mischungen davon, ausgewählt. Bei weiteren Ausführungsformen ist das Polyesterharz aus der Gruppe, bestehend aus amorphen Harzen, kristallinen Harzen und Mischungen davon, ausgewählt. Bei einer Ausführungsform werden das Wasser und der Neutralisator in flüssiger Form getrennt erhitzt, um Wasserdampf und Dämpfe des basischen Neutralisators zu bilden. Der Wasserdampf und die Dämpfe werden gemischt, bevor sie in das System eingebracht werden, um die Polyesterharzzusammensetzung zu kontaktieren. Bei einer weiteren Ausführungsform wird der basische Neutralisator zu Wasser hinzugefügt und die beiden werden gemeinsam zur Gasphase erhitzt. Der entstehende Wasserdampf und der verdampfte Neutralisator werden danach mit der Polyesterharzzusammensetzung in Kontakt gebracht. Bei einer weiteren Ausführungsform wird das Wasser zunächst erhitzt, um Wasserdampf zu bilden, und der Wasserdampf wird bereitgestellt, um den basischen Neutralisator zu erhitzen, um Dämpfe des basischen Neutralisators zu bilden. Der entstehende Wasserdampf und der verdampfte Neutralisator werden danach mit der Polyesterharzzusammensetzung in Kontakt gebracht.

[0010] Wie in **Fig. 1** gezeigt, beginnt das vorliegende Verfahren eine lokale Emulgierung, wie durch Gasphasen bewirkt, und erweitert die Emulgierung in der gleichen Größenordnung schnell umfassend. Die weitere Emulgierung wird durch einen dominanten Diffusionsprozess angetrieben, der lokal durch Gasphasendruck und umfassend durch Hitze/Dampf-Druck verbessert wird. Wasserdampf wird erzeugt und mit den Dämpfen des basischen Neutralisators vermischt. Bei Ausführungsformen beträgt ein Neutralisierungsverhältnis des Neutralisators in der Latexamulsion 25 % zu 500 %. Bei Ausführungsformen werden der Wasserdampf und die Dämpfe des basischen Neutralisators in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 1:100 bis ungefähr 10:1 oder von ungefähr 1:50 bis ungefähr 1:1 oder von ungefähr 1:25 bis ungefähr 1:10 vermischt. Bei Ausführungsformen kann die Wasserdampftemperatur ungefähr 80 °C bis ungefähr 150 °C oder ungefähr 80 °C bis ungefähr 120 °C oder ungefähr 95 °C bis ungefähr 100 °C betragen. Bei Ausführungsformen beläuft sich ein Druck des Wasserdampfs, der in die Harzzusammensetzung eingebracht wird, auf 0,04 bar bis ungefähr 4,76 bar. Der Temperaturbereich der Wasserdampfeinbringung kann jedoch außerhalb der obigen Bereiche fallen, beispielsweise wenn der Druckeinbringungsbereich verändert wird, z. B. auf über die oben genannten Druckbereiche erhöht oder auf unter diese gesenkt. Die Mischung aus Wasserdampf und Dämpfen des basischen Neutralisators wird danach mit der Harzzusammensetzung in Kontakt gebracht, um eine Latexamulsion herzustellen.

[0011] Bei den vorliegenden Ausführungsformen hat die hergestellte Latexamulsion eine durchschnittliche kleine Partikelgröße von ungefähr 5 nm bis ungefähr 1000 nm oder von ungefähr 50 nm bis ungefähr 700 nm oder von ungefähr 80 nm bis ungefähr 300 nm.

[0012] Die vorliegenden Ausführungsformen können mit einer Vorrichtung zur Herstellung eines Latex oder einer Emulsion durchgeführt werden, wie in den **Fig. 1A** bis **Fig. 1C** gezeigt. Die **Fig. 1A** bis **Fig. 1C** zeigen alternative Ausführungsformen der Vorrichtung **5**. In **Fig. 1A** umfasst die Vorrichtung **5** einen Wasserdampfgenerator **10**, um Wasserdampf bereitzustellen, und ein Reaktionsgefäß **15**, das mit dem Wasserdampfgenerator **10** verbunden ist. Das Reaktionsgefäß **15** wird verwendet, um die Emulsion herzustellen. Das Reaktionsgefäß **15** kann eine Einspritzdüse **20** aufweisen, die einen Eintritt für den Wasserdampf und die Dämpfe des basischen Neutralisators in das Reaktionsgefäß **15** bereitstellt. Das Reaktionsgefäß **15** kann auch einen optionalen

Mantel 25 enthalten. Ein Behälter 30 für Neutralisatorflüssigkeit ist über eine Pumpe 35 mit dem Reaktionsgefäß 15 verbunden, die die Neutralisatorflüssigkeit zum Reaktionsgefäß 15 pumpt. Die Neutralisatorflüssigkeit bildet Dämpfe, wenn sie den vom Wasserdampfgenerator 10 bereitgestellten Wasserdampf auf dem Weg zum Reaktionsgefäß 15 berührt. Bei Ausführungsformen kann ein mechanischer Agitator 40 verwendet werden, um den Inhalt des Reaktionsgefäßes 15 zu vermischen und die Emulgierung einzuleiten.

[0013] In Fig. 1B wird eine alternative Konfiguration der Vorrichtung 5 bereitgestellt. Bei dieser Konfiguration werden sowohl Wasser als auch Neutralisator in den gleichen Boiler 45 geladen, wobei sowohl das Wasser als auch der Neutralisator gemeinsam im Boiler 45 verdampft werden. Das Reaktionsgefäß 15 kann eine Einspritzdüse 20 aufweisen, die den Eintritt für sowohl den Wasserdampf als auch den Neutralisatordampf bereitstellt.

[0014] In Fig. 1C wird eine alternative Konfiguration der Vorrichtung 5 bereitgestellt. Bei dieser Konfiguration umfasst die Vorrichtung 5 einen Wasserdampfgenerator 10, der mit einem Reaktionsgefäß 15 verbunden ist, um Wasserdampf bereitzustellen. Das Reaktionsgefäß 15 kann auch einen optionalen Mantel 25 enthalten. Ein Neutralisatordampfgenerator 50 ist mit dem Reaktionsgefäß 15 verbunden, der Dämpfe des basischen Neutralisators für die Emulgierung an das Reaktionsgefäß 15 bereitstellt. Das Reaktionsgefäß 15 kann eine Einspritzdüse 20 aufweisen, die einen Eintritt für den Wasserdampf und die Dämpfe des basischen Neutralisators in das Reaktionsgefäß 15 bereitstellt. Ein mechanischer Agitator 40 kann verwendet werden, um den Inhalt des Reaktionsgefäßes 15 zu vermischen und die Emulgierung einzuleiten.

Harz

[0015] Die Harzzusammensetzung kann ein oder mehrere Harze umfassen, z. B. zwei oder mehr Harze. Die Gesamtmenge an Harz in der Harzzusammensetzung kann ungefähr 1 Gew.-% bis 99 Gew.-%, z. B. ungefähr 10 Gew.-% bis ungefähr 95 Gew.-% oder ungefähr 20 Gew.-% bis ungefähr 90 Gew.-%, der Harzzusammensetzung betragen.

[0016] Ein bei dem hier offenbarten Verfahren verwendetes Harz kann ein beliebiges Latexharz sein, das bei der Bildung von Emulsionsaggregations-(EA)-Tonern verwendet wird. Solche Harze wiederum können aus jedwedem geeigneten Monomer hergestellt sein. Jedwedes verwendete Monomer kann in Abhängigkeit des bestimmten zu verwendeten Polymers ausgewählt werden. Die beiden Haupttypen von EA-Verfahren zur Herstellung von Tonern sind bekannt. Das erste ist ein EA-Verfahren, das acrylatbasierte, z. B. styrolacrylatbasierte Tonerpartikel bildet.

[0017] Veranschaulichende Beispiele für Latexharze oder Polymere, die für das nicht-vernetzte Harz und das vernetzte Harz oder Gel ausgewählt werden, umfassen Styrolacrylate, Styromethacrylate, Butadiene, Isopren, Acrylonitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Carboxyethylarylat, Polyester, bekannte Polymere wie Poly(styrolbutadien), Poly(methylstyrolbutadien), Poly(methylmethacrylatbutadien), Poly(ethylmethacrylatbutadien), Poly(propylmethacrylatbutadien), Poly(butylmethacrylatbutadien), Poly(methylacrylatbutadien), Poly(ethylacrylatbutadien), Poly(propylacrylatbutadien), Poly(butylacrylatbutadien), Poly(styrolisopren), Poly(methylstyrolisopren), Poly(methylmethacrylatisopren), Poly(ethylmethacrylatisopren), Poly(propylmethacrylatisopren), Poly(butylmethacrylatisopren), Poly(methylacrylatisopren), Poly(propylacrylatesopren), Poly(butylacrylatesopren); Poly(styrolpropylacrylat), Poly(styrolbutylacrylat), Poly(styrolbutadienacrylsäure), Poly(styrolbutadienmethacrylsäure), Poly(styrolbutylacrylatacrysäure), Poly(styrolbutylacrylatmethacrylsäure), Poly(styrolbutylacrylatacrylonitril), Poly(styrolbutylacrylatacrylonitrilacrylsäure) und dergleichen und Mischungen davon, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Zumindest eines des im Wesentlichen vernetzungsfreien Harzes und des vernetzten Harzes kann Carbonsäure in einer Menge von ungefähr 0,05 bis ungefähr 10 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts des im Wesentlichen vernetzungsfreien Harzes oder des vernetzten Harzes umfassen.

[0018] Die bei der Herstellung des ausgewählten Polymers verwendeten Monomere sind nicht eingeschränkt, und die verwendeten Monomere können beispielsweise eines oder mehrere von Styrol, Acrylaten wie Methacrylate, Butylacrylate, β-Carboxyethylacrylat (β-CEA) etc., Butadien, Isopren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylonitril, Benzole wie Divinylbenzol etc. und dergleichen umfassen. Es kann ein beliebiges Verfahren ohne Einschränkung zum Bilden des Latexpolymers aus den Monomeren verwendet werden.

[0019] Das im Wesentlichen vernetzungsfreie Harz kann Styrolbutylacrylat-beta-carboxylethylacrylat umfassen, wobei die nicht-vernetzten Harzmonomere beispielsweise in einer Menge von ungefähr 70 % bis ungefähr 90 % Styrol, ungefähr 10 % bis ungefähr 30 % Butylacrylat und ungefähr 0,05 Teilen pro hundert Teile

bis ungefähr 10 Teile pro hundert Teile beta-CEA oder ungefähr 3 Teile pro hundert Teile beta-CEA in Bezug auf das Gewicht auf Basis des Gesamtgewichts der Monomere vorhanden sein, auch wenn nicht darauf beschränkt. Beispielsweise kann die Carbonsäure z. B. aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, beta-Carboxyethylacrylat (beta-CEA), Fumarsäure, Maleinsäure und Zimtsäure, ausgewählt zu sein, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

[0020] Bei einem Merkmal hierin kann das nicht-vernetzte Harz ungefähr 73 % bis ungefähr 85 % Styrol, ungefähr 27 % bis ungefähr 15 % Butylacrylat und ungefähr 1,0 Teil pro hundert Teile bis ungefähr 5 Teile pro hundert Teile beta-CEA in Bezug auf das Gewicht auf Basis des Gesamtgewichts der Monomere umfassen, auch wenn die Zusammensetzungen und Verfahren nicht auf diese bestimmten Typen von Monomeren oder Bereiche beschränkt sind. Bei einem weiteren Merkmal kann das nicht-vernetzte Harz ungefähr 81,7 % Styrol, ungefähr 18,3 % Butylacrylat und ungefähr 3,0 Teile pro hundert Teile beta-CEA in Bezug auf das Gewicht auf Basis des Gesamtgewichts der Monomere umfassen.

[0021] Der Initiator kann z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat sein, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, und kann im Bereich von z. B. ungefähr 0,5 bis ungefähr 3,0 % auf Basis des Gewichts der Monomere vorhanden sein, auch wenn nicht darauf beschränkt. Das CTA kann in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 5,0 Gew.-% auf Basis des kombinierten Gewichts der Monomere A und B vorhanden sein, auch wenn nicht darauf beschränkt. Das Tensid kann ein anionisches Tensid sein, das im Bereich von ungefähr 0,7 bis ungefähr 5,0 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts der wässrigen Phase vorhanden ist, wenn auch nicht auf diesen Typ oder Bereich beschränkt.

[0022] Das Harz kann ein Polyesterharz sein, z. B. ein amorphes Polyesterharz, ein kristallines Polyesterharz und/oder eine Kombination davon. Geeignete Harze umfassen auch ein Gemisch aus einem amorphen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz.

[0023] Das Harz kann ein Polyesterharz sein, das durch Reagieren eines Diols mit einer Disäure in der Gegenwart eines optionalen Katalysators gebildet wurde. Für die Bildung eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete organische Diole aliphatische Diole mit ungefähr 2 bis ungefähr 36 Kohlenstoffatomen. Das aliphatische Diol kann z. B. in einer Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-%, z. B. ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-% oder ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol.-%, ausgewählt sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), und das alkalische sulfoaliphatische Diol kann in einer Menge von ungefähr 0 bis ungefähr 10 Mol-%, z. B. ungefähr 1 bis ungefähr 4 Mol-%, des Harzes ausgewählt sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

[0024] Beispiele für organische Disäuren oder Diester, einschließlich Vinyldisäuren oder Vinyldiestern, die für die Herstellung der kristallinen Harze ausgewählt werden, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis, 1,4-Diacetoxy-2-butene, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalen-2,6-dicarbonsäure, Naphthalen-2,7-dicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, einen Diester oder ein Anhydrid davon; und eine alkalische sulfoorganische Disäure wie das Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalz von Dimethyl-5-sulfoisophthalat, Dialkyl-5-sulfoisophthalat-4-sulfo-1,8-naphthalanhydrid, 4-Sulfophthalsäure, Dimethyl-4-sulfophthalat, Dialkyl-4-sulfophthalat, 4-Sulfophenyl-3,5-dicarboxymethoxybenzol, 6-Sulfo-2-naphthyl-3,5-dicarbomethoxybenzol, Sulfoterephthalsäure, Dimethylsulfoterephthalat, 5-Sulfoisophthalsäure, Dialkylsulfoterephthalat, Sulfoethanol, 2-Sulfopropandiol, 2-Sulfobutandiol, 3-Sulfopentandiol, 2-Sulfohexandiol, 3-Sulfo-2-methylpentandiol, 2-Sulfo-3,3-dimethylpentandiol, Sulfo-p-hydroxybenzoësäure, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonat oder Mischungen davon. Die organische Disäure kann in einer Menge von z. B. ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-%, bei Ausführungsformen von ungefähr 42 bis ungefähr 52 Mol-%, z. B. von ungefähr 45 bis ungefähr 50 Mol-% (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), ausgewählt sein, und die alkalische sulfoaliphatische Diäsure kann in einer Menge von ungefähr 1 bis 10 Mol-% des Harzes ausgewählt sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

[0025] Beispiele für kristalline Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutylen, Ethylenpropylencopolymere, Ethylenvinylacetatcopolymeren, Polypropylen, Mischungen und dergleichen. Spezifische kristalline Harze können polyesterbasiert sein, z. B. Poly(ethylenadipat), Poly(propylenadipat), Poly(butylenadipat), Poly(pentylenadipat), Poly(hexylenadipat), Poly(octylenadipat), Poly(ethylensuccinat), Poly(propylensuccinat), Poly(butylensuccinat), Poly(pentylensuccinat), Poly(hexylensuccinat), Poly(octylenesuccinat), Poly(ethylensebacat), Poly(propylensebacat), Poly(butylensebacat), Poly(pentylensebacat), Poly(hexylensebacat), Poly(octylenesbacat), Poly(decy-

lensebacat), Poly(decylendecanoat), Poly(ethylendecanoat), Poly(ethylendodecanoat), Poly(nonylensebacat), Poly(nonylendecanoat), Copoly(ethylenfumarat)-copol(ethylensebacat), Copoly(ethylenfumarat)-copol(ethylendecanoat), Copoly(ethylenfumarat)-copol(ethylendodecanoat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propyleneadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propyleneadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylensuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylenesuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenesuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenesuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenesuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylenesuccinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylensebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylensebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenesebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylenesebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propyleneadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenadipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenadipat), Poly(octylenadipat), wobei Alkali ein Metall wie Natrium, Lithium oder Kalium ist. Beispiele für Polyamide umfassen Poly(ethylenadipamid), Poly(propyleneadipamid), Poly(butyleneadipamid), Poly(pentyleneadipamid), Poly(hexyleneadipamid), Poly(octyleneadipamid), Poly(ethylensuccinimid) und Poly(propyleneadipamid). Beispiele für Polyimide umfassen Poly(ethylenadipimid), Poly(propyleneadipimid), Poly(butyleneadipimid), Poly(pentyleneadipimid), Poly(hexyleneadipimid), Poly(octyleneadipimid), Poly(ethylensuccinimid), Poly(propyleneadipimid) und Poly(butyleneadipimid).

[0026] Das kristalline Harz kann beispielsweise in einer Menge von ungefähr 5 bis ungefähr 50 Gew.-% der Tonerkomponenten, z. B. von ungefähr 10 bis ungefähr 35 Gew.-% der Tonerkomponenten, vorhanden sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können). Das kristalline Harz kann diverse Schmelzpunkte aufweisen, z. B. von ungefähr 30 °C bis ungefähr 120 °C, bei Ausführungsformen von ungefähr 50 °C bis ungefähr 90 °C (auch wenn Schmelzpunkte außerhalb dieser Bereiche erhalten werden können). Das kristalline Harz kann ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) laut Gelpermeationschromatographie (GPC) von z. B. ungefähr 1000 bis ungefähr 50.000, wie z. B. ungefähr 2000 bis ungefähr 25.000 (auch wenn zahlengemittelte Molekulargewichte außerhalb dieser Bereiche erhalten werden können), und ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (M_w) laut Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrolstandards von z. B. ungefähr 2000 bis ungefähr 100.000, wie z. B. ungefähr 3000 bis ungefähr 80.000, aufweisen (auch wenn gewichtsgemittelte Molekulargewichte außerhalb dieser Bereiche erhalten werden können). Die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) des kristallinen Harzes kann z. B. ungefähr **2** bis ungefähr **6**, bei Ausführungsformen ungefähr **3** bis ungefähr **4**, betragen (auch wenn Molekulargewichtsverteilungen außerhalb dieser Bereiche erhalten werden können).

[0027] Beispiele für Disäuren oder Diester, einschließlich Vinyldisäuren oder Vinyldiestern, die für die Herstellung von amorphen Polyester verwendet werden, umfassen Dicarbonsäure oder Diester wie Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis, 1,4-Diacetoxy-2-butene, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinanhydrid, Glutarsäure, Glutaranhidrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethylisophthalat, Dimethylphthalat, Phthalanhidrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Dimethyldodecylsuccinat und Kombinationen davon. Die organische Disäure oder der organische Diester kann z. B. in einer Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-% des Harzes, z. B. ungefähr 42 bis ungefähr 52 Mol-% des Harzes oder ungefähr 45 bis ungefähr 50 Mol-% des Harzes, vorhanden sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

[0028] Beispiele für Diole, die bei der Herstellung von amorphem Polyester verwendet werden können, umfassen 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,3-Trimethylhexandiol, Heptandiol, Dodecandiol, Bis(hydroxyethyl)-bisphenol A, Bis(2-hydroxypropyl)-bisphenol A, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Xyoldimethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl)oxid, Dipropylenglycol, Dibutylene und Kombinationen davon. Die ausgewählte Menge an organischem Diol kann variieren und z. B. eine Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-% des Harzes, z. B. ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-% des Harzes oder ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol-% des Harzes, sein (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

[0029] Polykondensationskatalysatoren, die für die Bildung der kristallinen oder amorphen Polyester verwendet werden können, umfassen Tetraalkyltitanate, Dialkylzinnoxide wie Dibutylzinnoxid, Tetraalkylzinne wie Di-butylzinndilaurat und Dialkylzinoxidhydroxide wie Butylzinoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinnoxid oder Kombinationen davon. Solche Katalysatoren können in Mengen von z. B. ungefähr 0,01 Mol-% bis ungefähr 5 Mol-% auf Basis der Ausgangsdisäure oder des Ausgangsdiesters verwendet werden, der zur Herstellung des Polyesterharzes verwendet wurde (auch wenn Mengen außerhalb dieses Bereichs verwendet werden können).

[0030] Geeignete amorphe Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyryl, Ethylenpropylencopolymere, Ethylenvinylacetatcopolymeren, Polypropylen, Kombinationen davon und dergleichen. Beispiele für amorphe Harze, die verwendet werden können, umfassen alkalisulfonierte Polyesterharze, verzweigte alkalisulfonierte Polyesterharze, alkalisulfonierte Polyimidharze und verzweigte alkalisulfonierte Polyimidharze. Alkalisulfonierte Polyesterharze können bei Ausführungsformen nützlich sein, z. B. die Metall- oder Alkalosalze von Copoly(ethylenterephthalat)-copol(ethylensulfoisophthalat), Copoly(propylenterephthalat)-copol(propylene5-sulfoisophthalat), Copoly(diethylenterephthalat)-copol(diethylene5-sulfoisophthalat), Copoly(propylenediethylenterephthalat)-copol(propylenediethylene5-sulfoisophthalat), Copoly(propylenbutylen-terephthalat)-copol(propylenbutylen5-sulfoisophthalat), Copoly(propoxyliertem Bisphenol-A-fumarat)-copol(propoxyliertes Bisphenol A-5-sulfoisophthalat), Copoly(ethoxyliertem Bisphenol-A-fumarat)-copol(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat) und Copoly(ethoxyliertem Bisphenol-A-maleat)-copol(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat), wobei das Alkalimetall z. B. Natrium-, Lithium- oder Kaliumion ist.

[0031] Ein ungesättigtes amorphes Polyester kann als Latexharz verwendet werden. Beispielhafte ungesättigte amorphe Polyesterharze umfassen Poly(propoxyliertes Bisphenol-co-fumarat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-co-fumarat), Poly(butoxyliertes Bisphenol-co-fumarat), Poly(copropoxyliertes Bisphenol-co-ethoxyliertes Bisphenol-co-fumarat), Poly(1,2-propylenfumarat), Poly(propoxyliertes Bisphenol-comaleat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-co-maleat), Poly(butoxyliertes Bisphenol-co-maleat), Poly(co-propoxyliertes Bisphenol-co-ethoxyliertes Bisphenol-co-maleat), Poly(1,2-propylenmaleat), Poly(propoxyliertes Bisphenol-co-itaconat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-co-itaconat), Poly(butoxyliertes Bisphenol-co-itaconat), Poly(co-propoxyliertes Bisphenol-co-ethoxyliertes Bisphenol-co-itaconat), Poly(1,2-propylenitaconat) und Kombinationen davon, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Ein geeignetes Polyesterharz kann Polyalkoxyliertes-Bisphenol-A-co-terephthalsäure/Dodecenybernsteinsäure/Trimellitsäure-Harz oder ein Polyalkoxyliertes-Bisphenol-A-coterephthalsäure/Fumarsäure/Dodecenybernsteinsäure-Harz oder eine Kombination davon sein.

[0032] Solche amorphe Harze können ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (M_w) von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000, z. B. ungefähr 15.000 bis ungefähr 80.000, aufweisen.

[0033] Ein Beispiel für ein lineares Propoxyliertes-Bisphenol-A-fumarat-Harz, das als Latexharz verwendet werden kann, ist unter dem Handelsnamen SPARII von Resana S/A Industrias Quimicas, Sao Paulo, Brasilien erhältlich. Andere Propoxyliertes-Bisphenol-A-fumarat-Harze, die verwendet werden können und im Handel erhältlich sind, umfassen GTUF und FPESL-2 von Kao Corporation, Japan, und EM181635 von Reichhold, Research Triangle Park, North Carolina, und dergleichen.

[0034] Geeignete kristalline Harze, die wie oben beschrieben optional in Kombination mit einem amorphen Harz verwendet werden können, umfassen die in US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungs-Nr. 2006/0222991 offenbarten, deren Offenbarung hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit berücksichtigt ist. Bei Ausführungsformen kann ein geeignetes kristallines Harz ein Harz umfassen, das aus Dodecandisäure und 1,9-Nonandiol gebildet ist.

[0035] Solche kristallinen Harze können ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (M_w) von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000, z. B. ungefähr 14.000 bis ungefähr 30.000, aufweisen.

[0036] Beispielsweise kann ein Polyalkoxyliertes-Bisphenol-A-coterephthalsäure/doDecenylbernsteinsäure/Trimellitsäure-Harz oder ein Polyalkoxyliertes-Bisphenol-A-coterephthalsäure/Fumarsäure/Dodecenybernsteinsäure-Harz oder eine Kombination davon mit einem kristallinen Polydodecandisäure-co-1,9-nonandiol-Polyesterharz kombiniert werden.

[0037] Die Harze können eine Glasübergangstemperatur von ungefähr 30 °C bis ungefähr 80 °C, z. B. von ungefähr 35 °C bis ungefähr 70 °C, aufweisen. Die Harze können eine Schmelzviskosität von ungefähr 10 bis ungefähr 1.000.000 Pa*s bei ungefähr 130 °C, z. B. ungefähr 20 bis ungefähr 100.000 Pa*s, aufweisen. Ein,

zwei oder mehr Tonerharze können verwendet werden. Wenn zwei oder mehr Tonerharze verwendet werden, können die Tonerharze in einem beliebigen geeigneten Verhältnis (z. B. Gewichtsverhältnis) vorliegen, z. B. ungefähr 10 % (erstes Harz)/90 % (zweites Harz) zu ungefähr 90 % (erstes Harz)/10 % (zweites Harz). Das Harz kann mithilfe von Emulsionspolymerisationsverfahren gebildet werden.

[0038] Das Harz kann bei erhöhten Temperaturen von ungefähr 30 °C bis ungefähr 200 °C, wie z. B. von ungefähr 50 °C bis ungefähr 150 °C oder von ungefähr 70 °C bis ungefähr 100 °C, gebildet werden. Das Harz kann jedoch auch bei Raumtemperatur gebildet werden.

[0039] Rühren kann angewandt werden, um die Bildung des Harzes zu verbessern. Es kann eine beliebige geeignete Röhreinheit verwendet werden. Bei Ausführungsformen kann die Rührgeschwindigkeit ungefähr **10** Umdrehungen pro Minute (U/min) bis ungefähr 5000 U/min, wie z. B. ungefähr 20 U/min bis ungefähr 2000 U/min oder ungefähr 50 U/min bis ungefähr 1000 U/min, betragen. Die Rührgeschwindigkeit kann konstant sein oder die Rührgeschwindigkeit kann variiert werden. Beispielsweise kann die Rührgeschwindigkeit mit im gesamten Mixer einheitlicher werdender Temperatur erhöht werden. Beim hier offenbarten Verfahren ist jedoch keine mechanische oder magnetische Agitation erforderlich.

Lösungsmittel

[0040] Es kann jedes beliebige organische Lösungsmittel mit dem Harz in der Harzzusammensetzung in Kontakt gebracht werden, um die Auflösung des Harzes in der Harzzusammensetzung zu unterstützen. Geeignete organische Lösungsmittel für hier offenbarte Verfahren umfassen Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, sowie höhere Homologe und Polyole, z. B. Ethylenglycol, Glycerol, Sorbitol und dergleichen; Ketone, z.B. Aceton, 2-Butanone, 2-Pantanone, 3-Pantanone, Ethylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon und dergleichen; Amide, z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 1,2-Dimethyl-2-imidazolidinon und dergleichen; Nitrile, z. B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Valeronitril, Benzonitril und dergleichen; Ether, z. B. Diterbutylether, Dimethoxyethan, 2-Methoxyethylether, 1,4-Dioxan, Tetrahydrohyran, Morpholin und dergleichen; Sulfone, z. B. Methylsulfonylmethan, Sulfolan und dergleichen; Sulfoxide, z. B. Dimethylsulfoxid; Phosphoramidate, z. B. Hexamethylphosphorimid; Benzol- und Benzolderivate; sowie Ester, Amine und Kombinationen davon in einer Menge von z. B. ungefähr 1 Gew.-% bis 99 Gew.-%, ungefähr 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% oder ungefähr 20 Gew.-% bis ungefähr 50 Gew.-%.

[0041] Das organische Lösungsmittel kann in Wasser unvermischbar sein und kann einen Siedepunkt von ungefähr 30 °C bis ungefähr 100 °C aufweisen. Ein beliebiges geeignetes organisches Lösungsmittel kann auch als Phasen- oder Lösungsmittel-Umkehrmittel verwendet werden. Das organische Lösungsmittel kann in einer Menge von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% des Harzes, z. B. ungefähr 5 Gew.-% bis ungefähr 20 Gew.-% des Harzes oder ungefähr 10 Gew.-% des Harzes bis ungefähr 15 Gew.-% des Harzes, vorhanden sein.

Neutralisator

[0042] Ein basischer Neutralisator wird mit dem Harz in der Harzzusammensetzung in Kontakt gebracht, um z. B. Säuregruppen in den Harzen zu neutralisieren. Der Neutralisator kann mit dem Harz als Feststoff oder in einer wässrigen Lösung in Kontakt gebracht werden. Es kann jedes beliebige basische Neutralisierungsreagenz gemäß der vorliegenden Offenbarung verwendet werden.

[0043] Geeignete basische Neutralisatoren umfassen wohl anorganische basische Mittel als auch organische basische Mittel. Geeignete basische Mittel umfassen, z. B. Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Kombinationen davon und dergleichen. Geeignete basische Mittel umfassen darüber hinaus monocyclische Verbindungen und polycyclische Verbindungen mit zumindest einem Stickstoffatom, z. B. sekundäre Amine, die Aziridine, Azetidine, Piperazine, Piperidine, Pyridine, Pyridinderivate, Bipyridine, Terpyridine, Dihydropyridine, Morpholine, N-Alkylmorpholine, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,8-Diazabicycloundecane, 1,8-Diazabicycloundecene, dimethylierte Pentyllamine, trimethylierte Pentyllamine, Triethylamine, Triethanolamine, Diphenylamine, Diphenylaminderivate, Poly(ethylenamin), Poly(ethylenaminderivate, Aminbasen, Pyrimidine, Pyrrole, Pyrrolidine, Pyrrolidinone, Indole, Indoline, Indanone, Benzindazone, Imidazole, Benzimidazole, Imidazolone, Imidazoline, Oxazole, Isoxazole, Oxazoline, Oxadiazole, Thiadiazole, Carbazole, Chinoline, Isochinoline, Naphthyridine, Triazine, Triazole, Tetrazole, Pyrazole, Pyrazolines und Kombinationen davon umfassen. Die monocyclischen und polycyclischen Verbindungen können unsubstituiert oder an einer beliebigen Kohlenstoffposition am Ring substituiert sein.

[0044] Das basische Mittel kann als Feststoff verwendet werden, z. B. Natriumhydroxidflocken, so dass es in einer Menge von ungefähr 0,001 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Harzes, z. B. ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% des Harzes oder ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 5 Gew.-% des Harzes, vorhanden ist.

[0045] Wie oben angemerkt, kann der basische Neutralisator zu einer harzaufweisenden Säuregruppe hinzugefügt werden. Das Hinzufügen des basischen Neutralisators kann somit den pH-Wert einer Emulsion, die eine harzaufweisende Säuregruppe enthält, auf ungefähr **5** bis ungefähr **12**, bei Ausführungsformen ungefähr **6** bis ungefähr **11**, erhöhen. Die Neutralisierung der Säuregruppen kann die Bildung der Emulsion verbessern.

[0046] Das Neutralisierungsverhältnis kann ungefähr 25 % zu ungefähr 500 %, z. B. ungefähr 50 % zu ungefähr 450 % oder ungefähr 100 % zu ungefähr 400 %, betragen.

Tensid

[0047] Wie oben erörtert, kann ein Tensid mit dem Harz in Kontakt gebracht werden, bevor die Harzzusammensetzung gebildet wird, die für die Bildung der Latexemulsion verwendet wird. Ein, zwei oder mehr Tenside können verwendet werden. Die Tenside können aus ionischen Tensiden und nicht-ionischen Tensiden ausgewählt sein. Das Latex für die Bildung des Harzes, das bei der Bildung eines Toners verwendet wird, kann in einer wässrigen Phase, die ein Tensid oder ein Cotensid enthält, optional unter inertem Gas wie Stickstoff, hergestellt werden. Tenside, die mit dem Harz verwendet werden, um eine Latexdispersion zu bilden, können ionische oder nicht-ionische Tenside in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 15 Gew.-% der Feststoffe, z. B. ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Gew.-% der Feststoffe, vorhanden sein.

Tonerherstellung

[0048] Wie oben erörtert, kann die gemäß dem hier offenbarten Verfahren hergestellte Latexemulsion verwendet werden, um einen Toner, z. B. einen EA-Toner, zu bilden. Die Latexemulsion kann zu einer Vortonermischung hinzugefügt werden, z. B. vor einer Partikelaggregation im EA-Koaleszenzverfahren. Das Latex oder die Emulsion sowie ein Bindemittelharz, ein Wachs wie eine Wachsdispersion, ein Farbstoff und beliebige andere erwünschte oder erforderliche Zusatzstoffe wie Tenside können die Vortonermischung bilden.

[0049] Die Vortonermischung kann hergestellt werden und der pH-Wert der entstehenden Mischung kann mit einer Säure, z. B. Essigsäure, Salpetersäure oder dergleichen, eingestellt werden. Der pH-Wert der Mischung kann auf ungefähr **4** bis ungefähr **5** eingestellt werden, auch wenn ein pH-Wert außerhalb dieses Bereich verwendet werden kann. Darüber hinaus kann die Mischung homogenisiert werden. Wenn die Mischung homogenisiert wird, kann die Homogenisierung durch Mischen bei einer Mischgeschwindigkeit von ungefähr 600 bis ungefähr 4000 Umdrehungen pro Minute erzielt werden, auch wenn Geschwindigkeiten außerhalb dieses Bereichs verwendet werden können. Eine Homogenisierung kann mithilfe eines beliebigen geeigneten Mittels erzielt werden, z. B. einem IKA ULTRA TURRAX T50-Sondenhomogenisator.

Aggregation

[0050] Nach der Herstellung der obigen Mischung, die die Zugabe oder Integration der mithilfe der hier offenbarten Verfahren hergestellten Latexemulsion in die Vortonermischung umfasst, kann ein Aggregationsmittel zur Mischung hinzugefügt werden. Es kann jedes geeignete Aggregationsmittel verwendet werden, um einen Toner zu bilden. Geeignete Aggregationsmittel umfassen z. B. wässrige Lösungen von einem Material zweiseitiger Kationen oder einem Material mehrwertiger Kationen. Das Aggregationsmittel kann in einer Menge von z. B. ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 8 Gew.-%, z. B. ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 1 Gew.-% oder ungefähr 0,15 Gew.-% bis ungefähr 0,8 Gew.-%, des Harzes in der Mischung zur Mischung hinzugefügt werden, die zur Bildung eines Toners verwendet wird, auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können. Das Vorstehende kann eine ausreichende Menge an Mittel für eine Aggregation bereitstellen.

[0051] Um die Aggregation und die darauffolgende Koaleszenz der Partikel zu kontrollieren, kann das Aggregationsmittel über die Zeit in das Gemisch dosiert werden. Beispielsweise kann das Mittel über einen Zeitraum von ungefähr 5 bis ungefähr 240 Minuten, z.B. ungefähr 30 bis ungefähr 200 Minuten, in die Mischung dosiert werden, auch wenn je nach Wunsch oder Bedarf mehr oder weniger Zeit eingeräumt werden kann. Die Zugabe des Mittels kann erfolgen, während die Mischung unter gerührten Bedingungen, z. B. bei ungefähr 50 Umdrehungen pro Minute bis ungefähr 1000 Umdrehungen pro Minute oder ungefähr 100 Umdrehungen pro Minute bis ungefähr 500 Umdrehungen pro Minute, gehalten wird, auch wenn Geschwindigkeiten außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können. Die Zugabe des Mittels kann auch erfolgen, während die Mischung

auf einer Temperatur gehalten wird, die unter der oben erörterten Glasübergangstemperatur des Harzes liegt, z. B. ungefähr 30 °C bis ungefähr 90 °C oder ungefähr 35 °C bis ungefähr 70 °C, auch wenn Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0052] Die Partikel können aggregieren gelassen werden, bis eine vorab definierte gewünschte Partikelgröße erhalten ist. Eine vorab definierte gewünschte Größe bezieht sich auf die gewünschte zu erzielende Partikelgröße vor der Bildung, wobei die Partikelgröße während des Wachstumsprozesses beobachtet wird, bis eine solche Partikelgröße erreicht ist. Proben können während des Wachstumsprozesses genommen und beispielsweise mit einer Coulter Zählvorrichtung in Bezug auf ihre durchschnittliche Partikelgröße analysiert werden. Die Aggregation kann somit fortschreiten, indem die erhöhte Temperatur gehalten wird oder die Temperatur langsam auf z. B. ungefähr 30 °C bis ungefähr 99 °C erhöht wird, und die Mischung für einen Zeitraum von ungefähr 0,5 Stunden bis ungefähr 10 Stunden, z. B. ungefähr 1 Stunde bis ungefähr 5 Stunden, auf dieser Temperatur gehalten wird (auch wenn Zeiträume außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), während das Rühren fortgesetzt wird, um die aggregierten Partikel bereitzustellen. Nachdem die vorab definierte gewünschte Partikelgröße erreicht ist, wird der Wachstumsprozess sodann gestoppt. Die vorab definierte gewünschte Partikelgröße kann innerhalb der gewünschten Größe für die Endtonerpartikel liegen.

[0053] Das Wachstum und die Formgebung der Partikel nach Zugabe des Aggregationsmittels können unter beliebigen geeigneten Bedingungen erfolgen. Beispielsweise können das Wachstum und die Formgebung unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen die Aggregation getrennt von der Koaleszenz erfolgt. Für getrennte Aggregations- und Koaleszenzstufen kann das Aggregationsverfahren unter Scherbedingungen bei einer erhöhten Temperatur, z. B. ungefähr 40 °C bis ungefähr 90 °C, z. B. ungefähr 45 °C bis ungefähr 80 °C durchgeführt werden (auch wenn Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), die unter der Glasübergangstemperatur des Harzes, wie oben erörtert, liegen kann.

[0054] Nachdem die gewünschte Endgröße der Tonerpartikel erzielt wurde, kann der pH-Wert der Mischung mit einer Base auf einen Wert von ungefähr 3 bis ungefähr 10, z. B. von ungefähr 5 bis ungefähr 9, eingestellt werden, auch wenn ein pH-Wert außerhalb dieser Bereiche verwendet werden kann.

[0055] Die Einstellung des pH-Werts kann durchgeführt werden, um das Tonerwachstum einzufrieren, d. h. zu stoppen. Die zum Stoppen des Tonerwachstums verwendete Base kann eine beliebige geeignete Base umfassen, beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen davon und dergleichen. Bei Ausführungsformen kann Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) hinzugefügt werden, um die Einstellung des pH-Werts auf die gewünschten Werte, wie oben ausgeführt, zu erleichtern.

Kern-Schale-Struktur

[0056] Eine Harzbeschichtung kann nach der Aggregation, aber vor dem Koaleszieren auf die aggregierten Partikel aufgetragen werden, um eine Schale darüber zu bilden. Es kann jedes Harz, das oben als für die Bildung des Tonerharzes geeignet beschrieben ist, als Schale verwendet werden.

[0057] Das Schalenharz kann mithilfe eines beliebigen, dem Fachmann bekannten Verfahrens auf die aggregierten Partikel aufgetragen werden. Die für die Bildung der Schale verwendeten Harze können in einer Emulsion vorliegen, die ein beliebiges oben beschriebenen Tensid enthält. Die Emulsion, die die Harze beinhaltet, kann mit den oben beschriebenen aggregierten Partikeln kombiniert werden, so dass sich die Schale über den aggregierten Partikeln bildet. Bei Ausführungsformen kann die Schale eine Dicke von bis zu ungefähr 5 µm, z. B. von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2 µm oder von ungefähr 0,3 bis ungefähr 0,8 µm, über die gebildete Aggregate aufweisen, auch wenn Dicken außerhalb dieser Bereiche erhalten werden können.

[0058] Die Bildung der Schale über die aggregierte Partikel kann erfolgen, während auf eine Temperatur von ungefähr 30 °C bis ungefähr 80 °C, bei Ausführungsformen von ungefähr 35 °C bis ungefähr 70 °C, erhitzt wird, auch wenn Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können. Die Bildung der Schale kann für einen Zeitraum von ungefähr 5 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, z. B. von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, erfolgen, auch wenn Zeiträume außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

Koaleszenz

[0059] Nach der Aggregation auf die gewünschte Partikelgröße und Auftragung einer optionalen Schale können die Partikel in die gewünschte Endform koalesziert werden. Das Koaleszieren kann z. B. durch Erhitzen der

Mischung auf eine Temperatur von ungefähr 45 °C bis ungefähr 100 °C, z. B. ungefähr 55 °C bis ungefähr 99 °C, erzielt werden (auch wenn Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), die größer gleich die Glasübergangstemperatur der zur Bildung der Tonerpartikel verwendeten Harze sein kann, und/oder durch Verringern des Röhrens auf eine Rührgeschwindigkeit von z. B. ungefähr 100 Umdrehungen pro Minute bis ungefähr 1000 Umdrehungen pro Minute, z. B. ungefähr 200 Umdrehungen pro Minute bis ungefähr 800 Umdrehungen pro Minute (auch wenn Geschwindigkeiten außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können). Die fusionierten Partikel können mit einem Sysmex FPIA 2100 Analysator in Bezug auf Formfaktor oder Kreisförmigkeit gemessen werden, bis die gewünschte Form erhalten wurde.

[0060] Höhere oder niedrigere Temperaturen können verwendet werden, wobei verstanden wird, dass die Temperatur eine Funktion der für das Bindemittel verwendeten Harze ist. Das Koaleszieren kann über einen Zeitraum von ungefähr 0,01 bis ungefähr 9 h, z. B. ungefähr 0,1 bis ungefähr 4 h, erfolgen (auch wenn Zeiträume außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

[0061] Nach der Aggregation und/oder dem Koaleszieren kann die Mischung auf Raumtemperatur gekühlt werden, z. B. ungefähr 20 °C bis ungefähr 25 °C. Das Kühlen kann je nach Wunsch schnell oder langsam erfolgen. Geeignete Kühlverfahren umfassen das Einbringen von kaltem Wasser in einen Mantel um den Reaktor herum. Nach dem Kühlen können die Tonerpartikel mit Wasser gewaschen und danach getrocknet werden. Das Trocknen kann mithilfe eines beliebigen geeigneten Trocknungsverfahrens erzielt werden, z. B. Gefriertrocknen.

Wachs

[0062] Ein Wachs kann mit dem Latex oder der Emulsion, einem Farbstoff und dergleichen bei der Bildung von Tonerpartikeln kombiniert werden. Wenn enthalten, kann das Wachs in einer Menge von beispielsweise ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% der Tonerpartikel, z. B. ungefähr 5 Gew.-% bis ungefähr 20 Gew.-% der Tonerpartikel, vorhanden sein, auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0063] Geeignete Wachse umfassen Wachse mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von beispielsweise ungefähr 500 bis ungefähr 20.000, z. B. ungefähr 1.000 bis ungefähr 10.000, auch wenn Molekulargewichte außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

Farbstoff

[0064] Die hier beschriebenen Tonerpartikel können darüber hinaus Farbstoff enthalten. Farbstoffe umfassen Pigmente, Fär bemittel, Mischungen von Fär bemitteln, Mischungen von Pigmenten, Mischungen von Fär bemitteln und Pigmenten und dergleichen.

[0065] Wenn vorhanden, kann der Farbstoff in einer wirksamen Menge von z. B. ungefähr 1 bis ungefähr 25 Gew.-% des Partikels, z. B. ungefähr 2 bis ungefähr 12 Gew.-%, hinzugefügt werden. Geeignete Farbstoffe umfassen z. B. Industrieruß. Als Farbpigmente können Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Braun, Blau und Mischungen davon ausgewählt werden.

Andere Zusatzstoffe

[0066] Die Tonerpartikel können je nach Bedarf oder Wunsch andere optionale Zusatzstoffe enthalten. Beispielsweise kann der Toner positive oder negative Ladungskontrollmittel enthalten, z. B. in einer Menge von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Gew.-% des Toners, z. B. ungefähr 1 bis ungefähr 3 Gew.-% des Toners (auch wenn Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können). Externe Zusatzstoffpartikel können nach Bildung mit den Tonerpartikeln vermischt werden, beispielsweise den Fluss verbessernde Zusatzstoffe, wobei die Zusatzstoffe auf der Oberfläche der Tonerpartikel vorhanden sein können.

[0067] Jeder dieser externen Zusatzstoffe kann in einer Menge von ungefähr 0,1 Gew.-% oder ungefähr 5 Gew.-% des Toners, z. B. ungefähr 0,25 Gew.-% bis ungefähr 3 Gew.-% des Toners, vorhanden sein, auch wenn die Menge an Zusatzstoffen außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Toner können z. B. ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 5 Gew.-% Titandioxid, z. B. ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 8 Gew.-% Siliciumdioxid oder ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 4 Gew.-% Zinkstearat enthalten (auch wenn Mengen außerhalb der Bereiche verwendet werden können). Solche Zusatzstoffe können wiederum gleichzeitig mit dem Schalenharz (oben beschrieben) oder nach Auftragung des Schalenharzes aufgetragen werden.

[0068] Die Tonerpartikel können ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (M_w) im Bereich von ungefähr 17.000 bis ungefähr 80.000 Da, ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) im Bereich von ungefähr 3.000 bis ungefähr 10.000 Da und ein M_w/M_n (Verhältnis des M_w zum M_n der Tonerpartikel, ein Messwert der Polydispersität oder Breite des Polymers) von ungefähr 2,1 bis ungefähr 10 aufweisen (auch wenn Werte außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können).

Materialherstellung

[0069] 10 g amorphes Harz **1** ($M_w = 44.120$, T_g bei Beginn = 56,8 °C) wurde in 20 g MEK und 2 g IPA-Lösungsmittelmischung unter Rühren bei Raumtemperatur aufgelöst.

[0070] Vergleichsbeispiel: Emulgierung mit altem Verfahren: 3,48 g Probe **1** wurden in ein 10-ml-Glasfläschchen übertragen, gefolgt von der Zugabe von 0,025 g 10 Gew.-% Ammoniumhydroxid. Der Inhalt des Glasfläschchens wurde vollständig vermischt und durch tropfenweise Zugabe von entionisiertem Wasser (EW) unter Agitation emulgiert. Die erhaltene Emulsion hatte eine durchschnittliche Partikelgröße von 135,2 nm, wie in **Fig. 2** gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel-ID	Partikelgröße (nm)	M_w	M_n	POI	Verfahren
Beispiel	89,6	43,4	5,8	7,4	Neu
Vergleichsbeispiel	135,2	47,6	5,8	8,2	Alt

Beispiel 1: Emulgierung mit neuem Verfahren

[0071] 10 % Ammoniumhydroxid wurde in eine Spritze vorgeladen, die mit dem Einlass **40** der „Neutralisatorinjektion“ zu verbinden war. Danach wurden 3,24 g Harz/Lösungsmittel-Lösung in einen 50-ml-Erlenmeyer-Kolben („Reaktionsgefäß“ 45 genannt) übertragen. Entionisiertes Wasser wurde in einen „Wasserdampfgenerator“ 50 geladen und zum Kochen gebracht, um Wasserdampf zu erzeugen. Während des Kochvorgangs wurden ungefähr 3 g 10 % Ammoniumhydroxid durch den Einlass der „Neutralisatorinjektion“ auf Anfrage durch die Überwachung des Emulgierprozesses in das „Reaktionsgefäß“ injiziert. Im Verfahren wurde das Ammoniumhydroxid während des Kochens direkt durch den Wasserdampf verdampft und über ein Cooper-Röhrchen in das „Reaktionsgefäß“ eingebracht. Die Emulgierung startete sofort lokal um die Injektionsöffnung herum und erweiterte sich unter kontinuierlicher Injektion der Mischung aus Wasserdampf und Neutralisatordampf schnell und spontan auf andere unberührte Bereiche in der Harzzusammensetzung. Das gesamte Verfahren bis zur vollständigen Emulgierung dauerte ungefähr 10 Minuten. Das hergestellte Latex wurde für eine Partikelgrößenanalyse versandt, wobei sich die Partikelgröße auf 89,6 nm belief und die Partikelgrößenverteilung wie in **Fig. 3** gezeigt war. Die Gelpermeationschromatographie-(GPC-)Analyse in Tabelle 1 zeigt, dass kein signifikanter Unterschied im Molekulargewicht zwischen dem Beispiel mit dem „neuen“ Verfahren und dem Vergleichsbeispiel mit dem „alten“ Verfahren vorliegt. Somit baute das im Beispiel verwendete Verfahren das Ausgangsharz nicht ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Latexemulsion, das umfasst:
Mischen zumindest eines Harzes mit einem organischen Lösungsmittel, um eine Harzzusammensetzung zu bilden;
Erzeugen von Dämpfen eines basischen Neutralisators;
Kombinieren der Dämpfe des basischen Neutralisators mit Wasserdampf; und
Exponieren der Harzzusammensetzung gegenüber der Kombination aus den Dämpfen des basischen Neutralisators und dem Wasserdampf, um die Emulgierung der Harzzusammensetzung zur Bildung einer Latexemulsion einzuleiten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der basische Neutralisator durch Berührung mit dem Wasserdampf weiter verdampft wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der basische Neutralisator aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin, Pyridinderivativen, Diphenylamin, Diphenylaminderivativen,

Poly(ethylenamin), Poly(ethylenamin)derivativen, Aminbasen und Piperazin und Mischungen davon, ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Harz aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Polyacrylat, Polyolefin, Polystyrol, Polycarbonat, Polyamid, Polyimid und Mischungen davon, ausgewählt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis des basischen Neutralisators in der Latexamulsion ungefähr 25 % zu ungefähr 500 % beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Harz in der Harzzusammensetzung in einer Menge von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 99 Gew.-% des Gesamtgewichts der Harzzusammensetzung vorhanden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dämpfe des Neutralisators und der Wasserdampf in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 1:100 bis ungefähr 10:1 vermischt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Latexamulsion eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 5 nm bis ungefähr 1.000 nm aufweist.

9. Verfahren zum Herstellen eines Toners, das umfasst:
Mischen zumindest eines Polyesterharzes mit einem Lösungsmittel, um eine Harzzusammensetzung zu bilden;
Erzeugen von Dämpfen eines basischen Neutralisators;
Kombinieren der Dämpfe des basischen Neutralisators mit Wasserdampf;
Exponieren der Harzzusammensetzung gegenüber der Kombination aus den Dämpfen des basischen Neutralisators und dem Wasserdampf, um die Emulgierung der Harzzusammensetzung zur Bildung einer Latexamulsion einzuleiten;
Bilden einer Vortonermischung durch Mischen der Latexamulsion mit einem optionalen Farbstoff und einem optionalen Wachs;
Aggregieren von Partikeln aus der Vortonermischung; und
Koaleszieren der aggregierten Partikel, um Tonerpartikel zu bilden.

10. Vorrichtung zum Herstellen eines Latex oder einer Emulsion, die umfasst:
ein Reaktionsgefäß zum Einleiten der Emulgierung,
einen Wasserdampfgenerator, der mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist, um Wasserdampf an das Reaktionsgefäß bereitzustellen; und
eine Quelle einer basischen Neutralisatorflüssigkeit, die mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist, um Dämpfe des basischen Neutralisators an das Reaktionsgefäß bereitzustellen.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

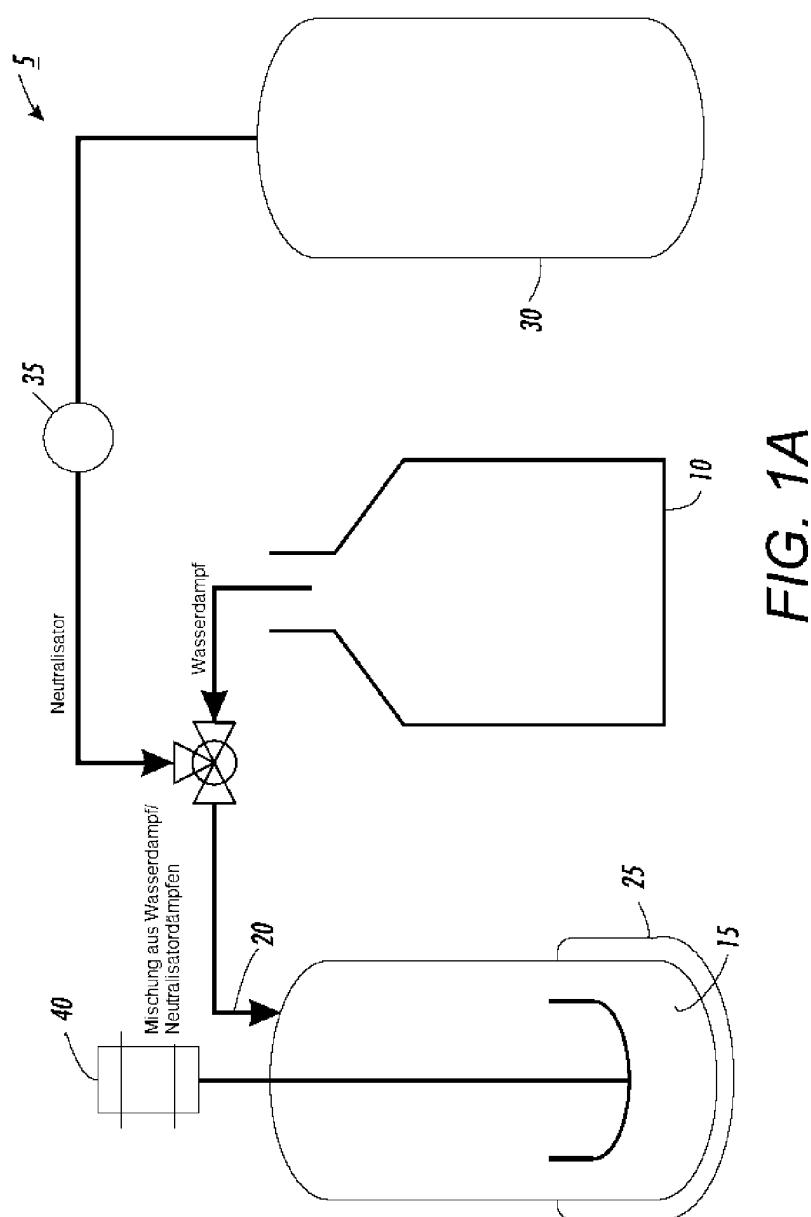


FIG. 1A

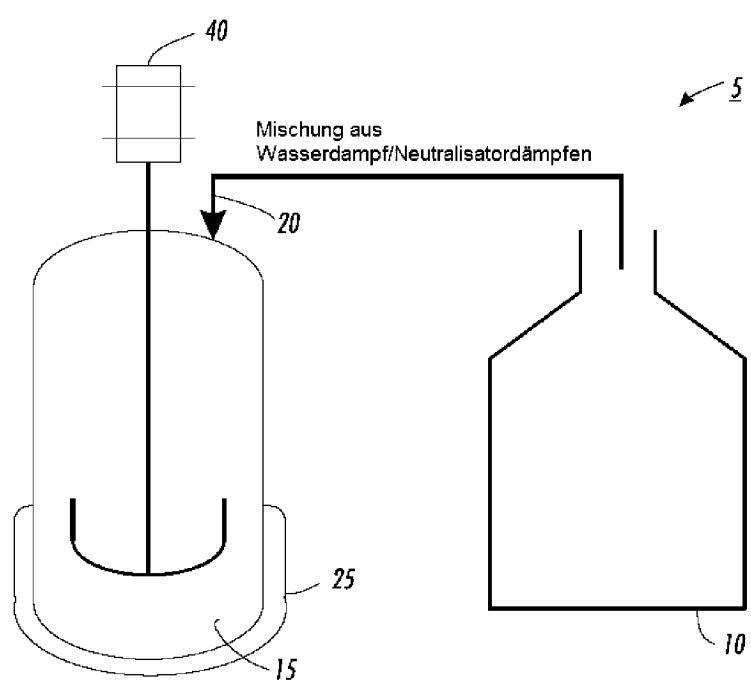


FIG. 1B

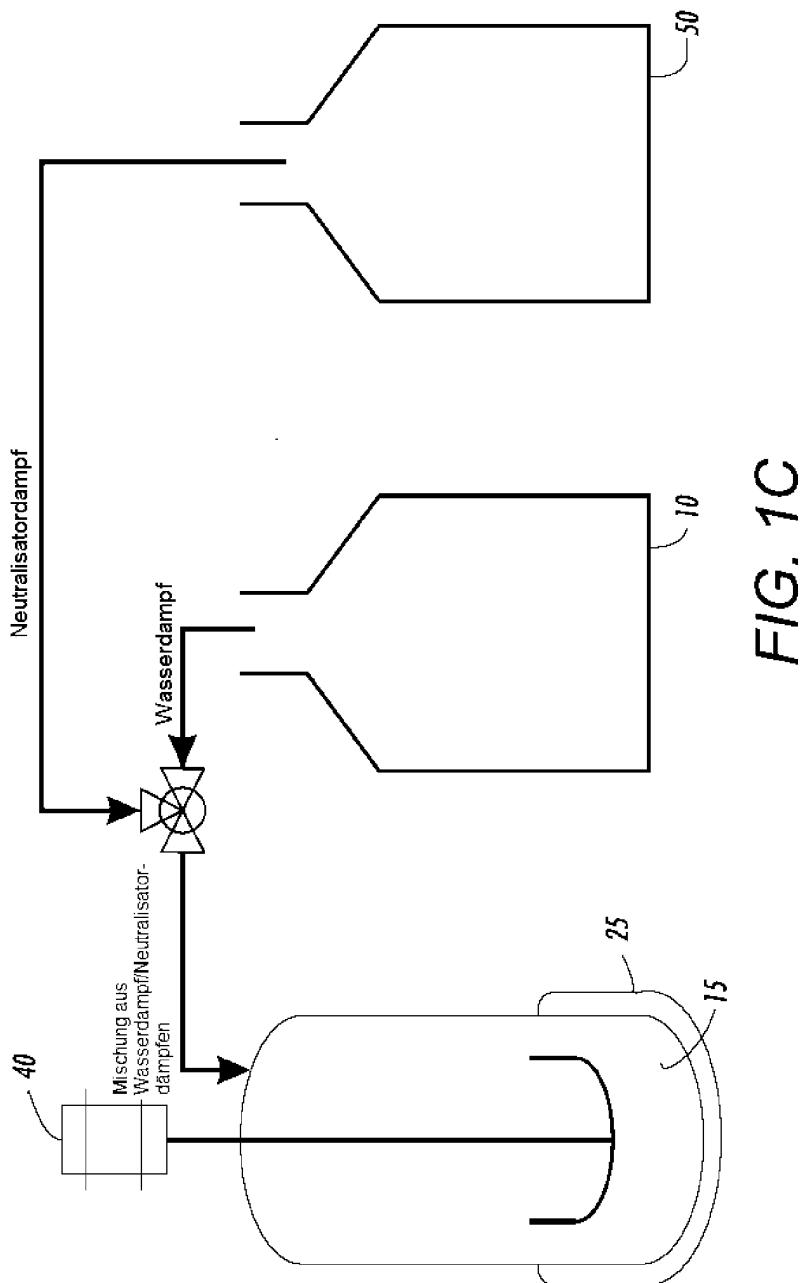


FIG. 1C

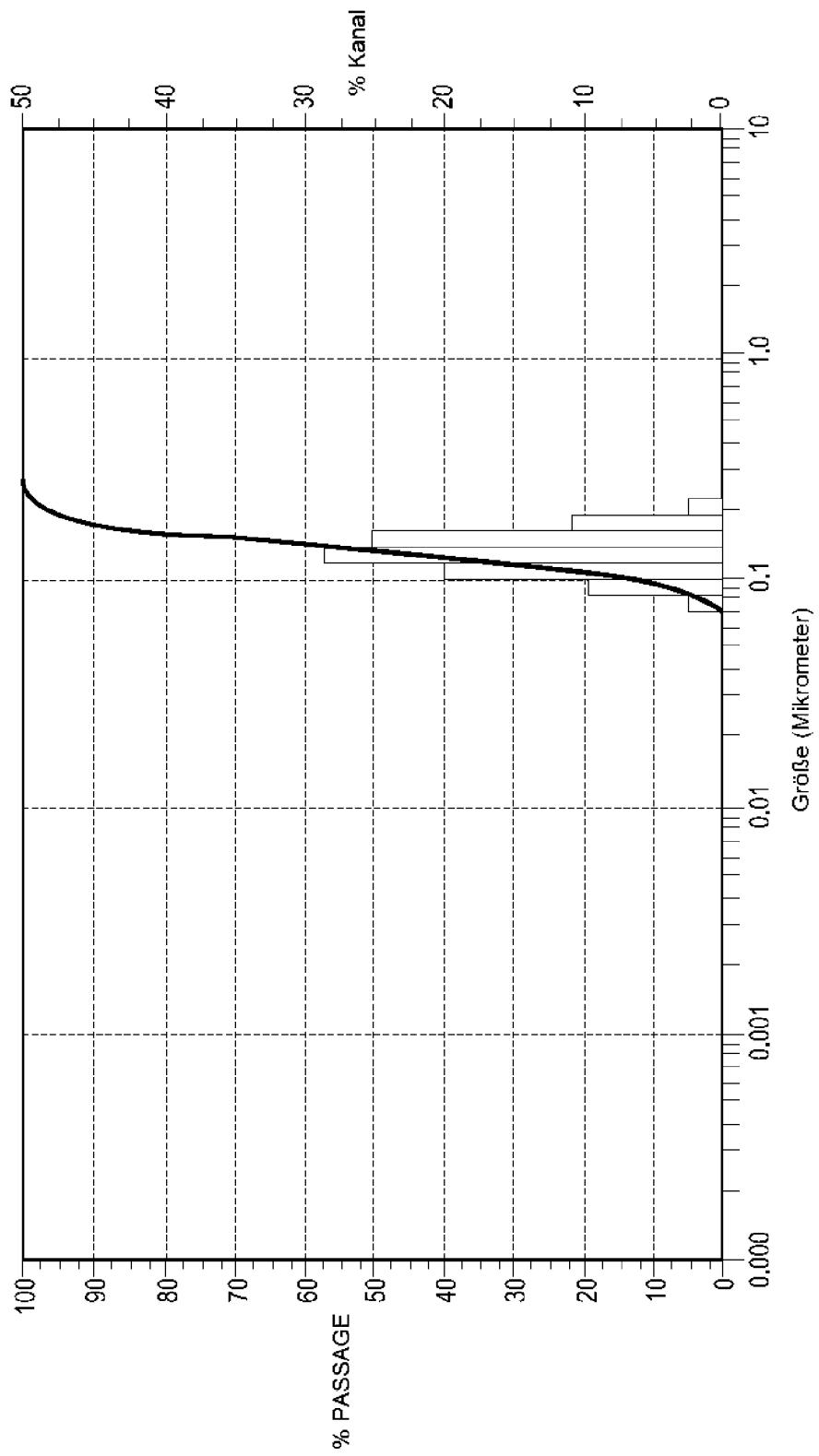


FIG. 2

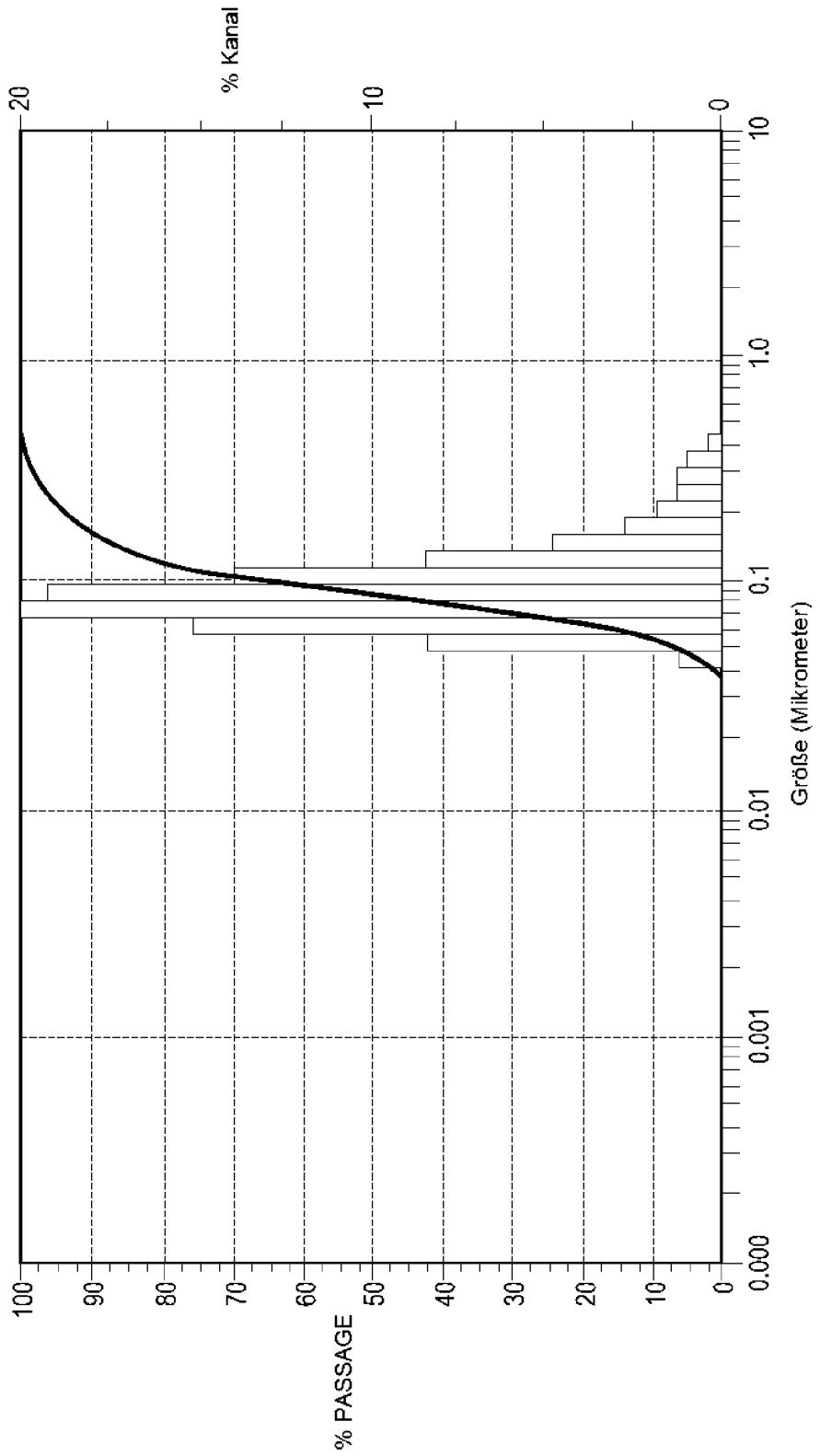


FIG. 3