

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 565 792 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.06.2006 Patentblatt 2006/24

(51) Int Cl.:
G03G 9/087 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03757974.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/011372

(22) Anmeldetag: **14.10.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/038511 (06.05.2004 Gazette 2004/19)

(54) **VERWENDUNG VON WACHS ENTHALTENDEN KOMBINATIONEN IN FOTOTONERN UND
TONER**

USE OF WAX-BASED COMPOUNDS IN TONERS AND CORRESPONDING TONERS

UTILISATION DE COMBINAISONS A BASE DE CIRES DANS DES TONERS ET TONERS
CORRESPONDANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **22.10.2002 DE 10249059**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.2005 Patentblatt 2005/34

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **HOHNER, Gerd
86368 Gersthofen (DE)**
• **BAYER, Michael
86672 Thierhaupten (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 992 858 US-A- 5 439 773
US-A- 6 080 519 US-A- 6 156 473
US-A1- 2002 055 050

EP 1 565 792 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Wachse enthaltenden Kombinationen in Fototonern sowie Fototoner, die derartige Kombinationen enthalten.

[0002] Üblicherweise werden in modernen Kopierverfahren sogenannte Fototoner eingesetzt, die aus Harzen, Pigmenten, Ladungssteuermitteln und Wachsen sowie gegebenenfalls Fließhilfsmittel bestehen. Die pulverförmigen Fototoner bilden beim Kopiervorgang die zu kopierende Vorlage üblicherweise zunächst auf einer Übertragungswalze ab, werden von dort auf das Kopierpapier transferiert und anschließend thermisch fixiert.

[0003] Die im Toner als Rezepturkomponente enthaltenen Wachse begünstigen als Trenn- und anti-offset-Mittel die Ablösung des Fototoners von der Fixierwalze, wirken als Haftvermittler bei der Übertragung auf das Papier und tragen bei der Herstellung des Toners als Dispergierhilfe zur homogenen Verteilung der Pigmente bei.

[0004] Der Bedarf nach immer schneller arbeitenden Kopierern verlangt entsprechend flink ansprechende Toner-Systeme und stellt hohe Anforderungen an die Einzelkomponenten der Tonerrezeptur.

[0005] Als Wachskomponenten in Fototonern werden bisher überwiegend Kohlenwasserstoff-Wachse wie Polyethylen- oder Polypropylenwachse eingesetzt. Diese Wachse werden den Anforderungen, die moderne schnell laufende Kopiermaschinen stellen, nicht in allen Aspekten gerecht. Insbesondere besteht Bedarf nach Wachskomponenten mit verbesserter anti-offset-Wirkung, verbesserter Wirkung bezüglich der Haftung des Drucks auf dem Papier sowie weiter optimierten pigmentdispergierenden Eigenschaften.

[0006] JP-A-1 142 560 beschreibt die Verwendung von Eruca Säureamid in Flüssigtonern. Erucaamid ist aufgrund seiner geringen Härte nur bedingt für den Einsatz in Tonern geeignet.

[0007] Bisher mangelt es dem Stand der Technik aber auch an Produkten mit ausreichenden Trenneigenschaften in Tonerharzen, ohne zugleich die optischen Eigenschaften des Harzes zu beeinträchtigen.

[0008] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Wachse enthaltende Kombination zur Verfügung zu stellen, die die vorgenannten Nachteile vermeidet und sich ausgezeichnet in Fototonern verwenden lässt.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en) in Fototonern.

[0010] Bevorzugt wird das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt.

[0011] Bevorzugt weist das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} auf.

[0012] Bevorzugt weist das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C auf.

[0013] Die Erfindung betrifft ebenfalls Fototoner, enthaltend eine Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachsen.

[0014] Bevorzugt wird hierbei das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt.

[0015] Bevorzugt weist das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm^{-1} auf.

[0016] Bevorzugt weist das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C auf.

[0017] Der Begriff "Wachs" wird hier entsprechend einer Definition der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft als Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich (teil- oder vollsynthetisch) gewonnener Stoffe verstanden, die folgende Eigenschaften aufweisen (Fette Seifen Anstrichmittel 76, Seite 135, 1974):

bei 20°C knetbar,
fest bis brüchig hart,
grob- bis feinkristallin,
durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig,
oberhalb 40°C ohne Zersetzung schmelzend,
schon wenig oberhalb des Schmelzpunkts verhältnismäßig niedrigviskos,
stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit,
unter leichtem Druck polierbar.

[0018] Als natürliche Wachse kommen beispielsweise Pflanzenwachse wie Carnauba- oder Candellilawachs oder Wachse tierischer Herkunft wie z.B. Schellackwachs in Frage. Geeignete teilsynthetische Wachse sind beispielsweise gebleichte, gegebenenfalls chemisch z.B. durch Veresterung und/oder durch partielle Verseifung modifizierte Montanwachse. Entsprechende Produkte sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996 in Kapitel 2.2, 2.3 und 3.1-3.5 beschrieben.

[0019] Weiterhin können polare oder unpolare vollsynthetische Wachse, z.B. Polyolefinwachse eingesetzt werden. Unpolare Polyolefinwachse können durch thermischen Abbau verzweigter oder unverzweigter Polyolefin-Kunststoffe oder durch direkte Polymerisation von Olefinen hergestellt werden. Als Polymerisationsverfahren kommen beispielsweise radikalische Verfahren in Frage, wobei die Olefine, in der Regel Ethylen, bei hohen Drucken und Temperaturen zu mehr oder minder verzweigten Wachsen umgesetzt werden; daneben Verfahren, bei denen Ethylen und/oder höhere

1-Olefine mit Hilfe metallorganischer Katalysatoren, beispielsweise Ziegler-Natta oder Metallocenkatalysatoren zu unverzweigten oder verzweigten Wachsen polymerisiert werden. Entsprechende Methoden zur Herstellung von Olefin-Homo- und Copolymerwachsen sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996 in Kapitel 6.1.1./6.1.2. (Hochdruckpolymerisation), Kap. 6.1.2. (Ziegler-Natta-Polymerisation, Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren) sowie Kap. 6.1.4. (thermischer Abbau) beschrieben.

Polare Polyolefinwachse entstehen durch entsprechende Modifizierung von unpolaren Wachsen, z.B. durch Oxidation mit Luft oder durch Aufpfropfung polarer Olefinmonomere, beispielsweise α,β -ungesättigter Carbonsäuren und/oder deren Derivaten, etwa Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid. Ferner können polare Polyolefinwachse durch Copolymerisation von Ethylen mit polaren Comonomeren, beispielsweise Vinylacetat oder Acrylsäure hergestellt werden; weiterhin durch oxidativen Abbau von höhermolekularen, nicht wachsartigen Ethylen-Homo- und Copolymeren. Entsprechende Beispiele finden sich etwa in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A 28, Weinheim 1996, Kap. 6.1.5.

[0020] Bevorzugt wird die Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und der aus der natürlichen oder teilsynthetischen Gruppe ausgewählten Wachse.

[0021] Die erfindungsgemäß eingesetzten Wachse weisen Nadelpenetrationszahlen von maximal 10 mm^{-1} , bevorzugt von maximal 5 mm^{-1} auf, ferner Tropfpunkte von 50 bis 160°C , bevorzugt von 60 bis 120°C , besonders bevorzugt von 70 bis 90°C .

[0022] Fototoner enthalten als Basiskomponente in der Regel Harze auf Basis von Polyestern oder Styrol-Acrylat-Copolymeren. Als Ladungssteuermittel, die die Übertragung des Toners von der Fotowalze auf die Papierunterlage unterstützen, werden z.B. quaternäre Ammoniumsalze für eine positive Ladung und beispielsweise Aluminium-Azo-Komplexe für eine negative Aufladung des Tonerpulvers verwendet. Zur Unterstützung der Rieselfähigkeit können dem Tonerpulver geringe Mengen hochdisperser Kieselsäuren zugegeben werden.

[0023] Je nach gewünschter Farbe werden den Tonern bereits in der thermoplastischen Mischung geeignete Schwarz- oder Farbpigmente zugegeben.

Beispiele

[0024] Die im folgenden angeführten Nadelpenetrationszahlen wurden nach DIN 51579, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2 bestimmt.

Beispiele 1 bis 3:

[0025] 90 Gew.-Teile eines Styrol-Acrylat Harzes (Typ CPR 100, Hersteller Fa. Mitsui; Glasktemperatur 60°C ; MFR/ 140°C 5 g/10 min) wurden mit 4 Gew.-Teilen eines Schwarzpigments (Russ mittlerer Teilchengröße von $2 \mu\text{m}$; Hersteller: Fa. Timcal), 1 Gew.-Teil eines Ladungssteuermittels (@Copy Charge N4S, Hersteller: Clariant GmbH) und 4 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäß eingesetzten Erucaamid-Wachs-Kombination aus Tab. 1 in einem Knetter homogen vermischt. Diese Mischung wurde nun zu einem Tonerpulver der mittleren Teilchengröße $12 \mu\text{m}$ ($100\% < 20 \mu\text{m}$) zerkleinert. Dem Tonerpulver wurden nun noch 0,5 Gew.-Teile eines Silika-basierten Fließmittels (Typ HDK, Hersteller: Wacker) zugesetzt. 5 g dieser nun rieselfähigen Mischung wurden mit 95 g Eisenpulver vermischt und in den Vorratsbehälter eines Kopierers gefüllt.

[0026] Mit Hilfe der im Kopierer befindlichen photomagnetischen Walze wurde nun in einer Fläche von $20 \times 100 \text{ mm}$ Tonerpulver auf ein Papier aufgebracht. Dieses Bild wurde dann mit einer Walzenanordnung, bestehend aus einer starren heizbaren Walze und einer elastischen kalten Walze, bei 160°C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 150 mm/s fixiert. Anschließend wurde ein weiteres weißes Blatt durch die heiße Walzenpaarung geführt und auf Tonerrückstände untersucht. Am weißen Blatt waren keine "ghost pictures" zu erkennen.

Tabelle 1: Verwendete Erucaamid-Kombinationen

Beispiel	Wachs	Gew.-Verhältnis Erucaamid:Wachs
1	®Licowax E (Clariant GmbH) (NPZ ca. 1, Tropfpunkt ca. 82°C)	10:1
2	®Licowax F (Clariant GmbH) (NPZ ca. 1, Tropfpunkt ca. 79°C)	10:1
3	Carnaubawachs (NPZ ca. 1, Tropfpunkt 83°C)	10:1

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en) in Fototonern.

EP 1 565 792 B1

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt wird.
- 5 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm⁻¹ aufweist.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C aufweist.
- 10 5. Fototoner, enthaltend eine Kombination aus Erucaamid und einem oder mehreren Wachs(en).
6. Fototoner nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs aus der Gruppe der natürlichen oder der teilsynthetischen Wachse ausgewählt wird.
- 15 7. Fototoner nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs eine Nadelpenetrationszahl von maximal 10 mm⁻¹ aufweist.
8. Fototoner nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs einen Schmelzpunkt von 50 bis 160°C aufweist.
- 20

Claims

1. The use of a combination of erucamide and one or more wax(es) in toners.
- 25 2. The use as claimed in claim 1, wherein the wax is selected from the group consisting of natural waxes and partially synthetic waxes.
3. The use as claimed in claim 1 or 2, wherein the wax has a needle penetration of not more than 10 mm⁻¹.
- 30 4. The use as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the wax has a melting point of from 50 to 160°C.
5. A toner comprising a combination of erucamide and one or more wax(es).
- 35 6. The toner as claimed in claim 5, wherein the wax is selected from the group consisting of natural waxes and partially synthetic waxes.
7. The toner as claimed in claim 5 or 6, wherein the wax has a needle penetration of not more than 10 mm⁻¹.
- 40 8. The toner as claimed in one or more of claims 5 to 7, wherein the wax has a melting point of from 50 to 160°C.

Revendications

- 45 1. Utilisation d'une combinaison d'érucamide et d'une ou plusieurs cires dans des photo-toners.
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la cire est choisie dans le groupe des cires naturelles ou des cires partiellement synthétiques.
- 50 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la cire pénètre un indice de pénétration à l'aiguille au maximum de 10 mm⁻¹.
4. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la cire a un point de fusion de 50 à 160°C.
- 55 5. Photo-toner contenant une combinaison d'érucamide et d'une ou plusieurs cires.
6. Photo-toner selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la cire est choisie dans le groupe des cires naturelles

ou des cires partiellement synthétiques.

7. Photo-toner selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce que** la cire présente un indice de pénétration à l'aiguille au maximum de 10 mm^{-1} .

8. Photo-toner selon l'une ou plusieurs des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** la cire a un point de fusion de 50 à 160°C.