



(10) **DE 10 2014 205 769 B4** 2020.08.20

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 205 769.8**

(22) Anmeldetag: **27.03.2014**

(43) Offenlegungstag: **09.10.2014**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.08.2020**

(51) Int Cl.: **C08J 3/07 (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:
13/856,568 04.04.2013 US

(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Chung, Joo T., Webster, N.Y., US; Cheng, Chieh-
Min, Rochester, N.Y., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2011 / 0 313 079 A1

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHE PROZESSE ZUR HERSTELLUNG VON LATEX**

(57) Hauptanspruch: Kontinuierlicher Prozess zum Herstellen einer Latexemulsion, umfassend:

Einspeisen eines Harzes in eine erste Zone eines Mehrschneckenextruders;

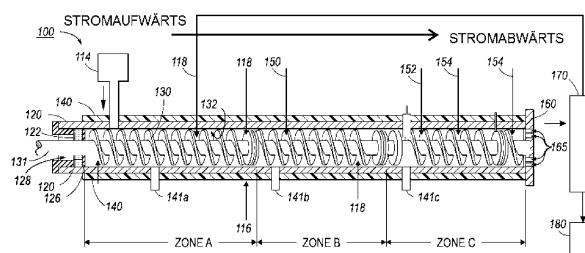
Mischen des Harzes mit einem Lösungsmittel in der ersten Zone, um das Harz im Lösungsmittel aufzulösen und eine Harzlösung zu bilden;

Zugeben einer basischen Lösung zur Harzlösung in einer zweiten Zone des Extruders, um kolloide Teilchen in einer Suspension zu bilden;

Zugeben von Wasser und eines Tensids zur Suspension in einer dritten Zone des Extruders, um eine Emulsion mit umgekehrter Phase zu erhalten;

Pumpen der Emulsion aus einer Auslassöffnung des Mehrschneckenextruders in eine Destillationssäule;

Destillieren des Lösungsmittels aus der Emulsion, um die Latexemulsion zu erhalten, wobei das rückgewonnene Lösungsmittel zum Extruder zurückgeführt wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft kontinuierliche Prozesse zur Herstellung von Latexemulsionen. Diese Prozesse sind zur Herstellung von Bestandteilen verwendbar, die in Tonerzusammensetzungen verwendet werden, und können infolge ihres reduzierten Energieverbrauchs als „grüne“ Prozesse angesehen werden.

[0002] Tonerzusammensetzungen werden bei elektrostografischen, elektrofotografischen oder xerografischen Druck- oder Kopiergeräten verwendet. Bei solchen Geräten wird ein Bildgebungselement oder eine Bildgebungsplatte, das/die eine fotoleitende Isolierschicht auf einer leitfähigen Schicht umfasst, zunächst durch gleichmäßiges elektrostatisches Aufladen der Oberfläche der fotoleitenden Isolierschicht bebildert. Dann wird die Platte einem Muster von elektromagnetischer Aktivierungsstrahlung, zum Beispiel Licht, ausgesetzt, welche die Ladung in den beleuchteten Bereichen der fotoleitenden Isolierschicht ableitet, während ein elektrostatisches Latentbild in den nichtbeleuchteten Bereichen zurückgelassen wird. Dieses elektrostatische Latentbild kann anschließend entwickelt werden, um ein sichtbares Bild zu erzeugen, indem feinverteilte elektroskopische Tonerteilchen, zum Beispiel aus einer Entwicklerzusammensetzung, auf die Oberfläche der fotoleitenden Isolierschicht aufgebracht werden. Das resultierende sichtbare Tonerbild kann auf ein geeignetes Aufnahme-substrat, wie beispielsweise Papier, übertragen werden.

[0003] Prozesse zur Bildung von Tonerzusammensetzungen sind bekannt. Zum Beispiel umfassen Emulsions- und Aggregations (E/A)-Prozesse ein Herstellen einer Emulsion von Tonerbestandteilen, wie beispielsweise einem Tensid, einem Monomer, einem Farbmittel und einem Samenharz, in Wasser. Das Monomer wird polymerisiert, um eine Latexemulsion zu bilden. Die Emulsion wird dann aggregiert und koalesziert, um eine Suspension von Tonerteilchen zu erhalten. Dies ermöglicht es, die Teilchengröße, Teilchenform und Größenverteilung zu kontrollieren. Das Waschen des resultierenden Produkts und das anschließende Trennen der Tonerteilchen vollenden den Prozess.

[0004] Chargenprozesse zur Herstellung der Latexemulsion beginnen mit einer Polykondensationspolymerisation in Masse in einem Chargenreaktor bei einer erhöhten Temperatur. Die für die Polykondensation erforderliche Zeit ist infolge von Wärmeübertragung des Massenguts, hoher Viskosität und Beschränkungen des Massenübergangs lange. Das resultierende Harz wird dann abgekühlt, zerkleinert und zermahlen, bevor es in ein Lösungsmittel aufgelöst wird. Das aufgelöste Harz wird dann einem Phasenumkehrprozess unterzogen, wobei das Harz in einer wässrigen Phase dispergiert wird, um den Latex herzustellen. Das Lösungsmittel wird dann durch ein Destillationsverfahren aus der wässrigen Phase entfernt.

[0005] Chargenprozesse erfordern im Allgemeinen lange Zykluszeiten (≥ 25 Stunden) zwischen den Chargen. Die Chargen werden jeweils in Mengen von Tausenden von Gallonen hergestellt. Eine Fehlfunktion des Steuersystems während eines Chargenprozesses kann dazu führen, dass die gesamte Charge die Spezifikation nicht erfüllt und daher als Abfall angesehen wird. Außerdem sind Chargenprozesse im Allgemeinen laborintensiv und erfordern infolge ihrer langen Zykluszeit sehr viel Ausrüstung, Lagerbestand und Lagerfläche. Die Verwendung von Lösungsmitteln kann außerdem Bedenken bezüglich der Umwelt hervorrufen.

[0006] US 2011/0313079 A1 betrifft ein Verfahren, umfassend den Schritt des Kontaktierens von mindestens einem Polyesterharz mit einem Plastifizierungsmittel, um eine Vormischung zu ergeben, gefolgt von der Neutralisation dieser Mischung mit einem Neutralisierungsmittel, anschließend in Kontaktbringen dieser Mischung mit einem oberflächenaktiven Mittel, Schmelzmischen und in Kontaktbringen mit deionisiertem Wasser, um eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit Latexpartikeln zu bilden, gefolgt von der kontinuierlichen Abtrennung der Latexpartikel.

[0007] Es wäre wünschenswert, Prozesse bereitzustellen, welche die Herstellung von Latexemulsionen auf eine Weise ermöglichen, die effizienter ist, weniger Zeit braucht, zu einem beständigen Tonerprodukt führt und Abfallmengen reduziert.

[0008] Die vorliegende Offenbarung betrifft kontinuierliche Prozesse zur Herstellung einer Latexemulsion unter Verwendung eines Mehrschneckenextruders. Im Allgemeinen wird das Harz in den Extruder eingespeist und dann mit Lösungsmittel, einer basischen Lösung, Wasser und einem Tensid in geeigneten Intervallen im Extruder vermischt. Die resultierende Emulsion wird dann zu einer Destillationssäule befördert, um Lösungsmittel zu entfernen und die Latexemulsion zu erhalten, wobei das rückgewonnene Lösungsmittel zum Extruder zurückgeführt wird.

[0009] Es wird ein kontinuierlicher Prozess zur Herstellung einer Latexemulsion offenbart, der umfasst: Einspeisen eines Harzes in eine erste Zone eines Mehrschneckenextruders; Mischen des Harzes mit einem Lösungsmittel in der ersten Zone, um das Harz im Lösungsmittel aufzulösen und eine Harzlösung zu bilden; Zugeben einer basischen Lösung zur Harzlösung in einer zweiten Zone des Extruders, um kolloide Teilchen in einer Suspension zu bilden; Zugeben von Wasser und eines Tensids zur Suspension in einer dritten Zone des Extruders, um eine Emulsion mit umgekehrter Phase zu erhalten; Pumpen der Emulsion aus einer Auslassöffnung des Mehrschneckenextruders in eine Destillationssäule; und Destillieren des Lösungsmittels aus der Emulsion, um die Latexemulsion zu erhalten, wobei das rückgewonnene Lösungsmittel zum Extruder zurückgeführt wird.

[0010] Das Harz kann ein Polyesterharz sein. Das Lösungsmittel kann ein Gemisch aus Methylethylketon und Isopropanol umfassen.

[0011] Die basische Lösung kann eine Base umfassen, die aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin und seinen Derivaten, Diphenylamin und seinen Derivaten, Poly(ethylenamin) und seinen Derivaten sowie Kombinationen davon ausgewählt ist.

[0012] Das Tensid kann ein anionisches Tensid sein.

[0013] Die Harzlösung kann einen pH-Wert von 3,0 bis 4,8 in der ersten Zone aufweisen. Die Suspension kann einen pH-Wert von 8 bis 12 in der zweiten Zone aufweisen. Die Suspension kann einen pH-Wert von 8 bis 12 in der dritten Zone aufweisen.

[0014] Die lokale Verweilzeit in der ersten Zone kann 0,5 Minuten bis 1 Minute betragen. Die lokale Verweilzeit in der zweiten Zone kann 0,5 Minuten bis 1 Minute betragen. Die lokale Verweilzeit in der dritten Zone kann 0,5 Minuten bis 3 Minuten betragen.

[0015] Die Temperatur in der ersten Zone kann 50 °C bis 110 °C betragen. Die Temperatur in der zweiten Zone kann 40 °C bis 50 °C betragen. Die Temperatur in der dritten Zone kann 30 °C bis 50 °C betragen.

[0016] Die Schnecken im Extruder können sich mit einer Drehzahl von 50 U/min bis 1000 U/min drehen. Der Mehrschneckenextruder kann ein Doppelschneckenextruder sein.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung, die einen Mehrschneckenextruder veranschaulicht, der zur Verwendung im kontinuierlichen Prozess der vorliegenden Offenbarung geeignet ist.

Fig. 2 stellt Axial- und Profilansichten bereit, welche die Unterschiede zwischen eingängigen, zweigängigen und dreigängigen Schnecken veranschaulichen.

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung, die einen anderen Mehrschneckenextruder, der in einem lösungsmittelfreien Prozess verwendet wird, zum Vergleich mit den kontinuierlichen Prozessen der vorliegenden Offenbarung veranschaulicht.

[0017] Die hierin offenbarten Komponenten, Prozesse und Vorrichtungen sind durch Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen besser zu verstehen. Diese Figuren sind lediglich schematische Darstellungen, die auf der Vereinfachung und Erleichterung der Darlegung der vorliegenden Offenbarung basieren, und daher nicht dazu gedacht, die Größen- und Maßverhältnisse der Geräte oder Komponenten davon anzuzeigen und/oder den Schutzzumfang der beispielhaften Ausführungsformen zu beschränken. Obwohl der Klarheit halber spezifische Begriffe in der folgenden Beschreibung verwendet werden, sollen diese Begriffe sich nur auf die konkrete Struktur der Ausführungsformen beziehen, die zur Veranschaulichung in den Zeichnungen ausgewählt wurden, und den Schutzzumfang der Offenbarung weder definieren noch einschränken. Es versteht sich von selbst, dass sich in den Zeichnungen und der folgenden Beschreibung gleiche Bezugszeichen auf Komponenten gleicher Funktionen beziehen.

[0018] Die Einzahlformen „ein“, „eine“ und „der, die, das“ umfassen auch die Mehrzahlformen, sofern der Kontext nicht eindeutig etwas anderes nahelegt.

[0019] Numerische Werte in der Spezifikation und in den Ansprüchen dieser Anmeldung sind so zu verstehen, dass sie numerische Werte, die gleich sind, wenn auf die gleiche Anzahl von signifikanten Ziffern reduziert, und numerische Werte umfassen, die sich vom angegebenen Wert um weniger als den Versuchsfehler einer

herkömmlichen Messtechnik von dem Typ unterscheiden, der in der vorliegenden Anmeldung beschrieben wird, um den Wert zu bestimmen.

[0020] Alle hierin offenbarten Bereiche schließen den erwähnten Endpunkt ein und sind unabhängig kombinierbar (zum Beispiel schließt der Bereich „von 2 Gramm bis 10 Gramm“ die Endpunkte 2 Gramm und 10 Gramm sowie alle Zwischenwerte ein). Die Endpunkte der Bereiche und alle hierin offenbarten Werte sind nicht auf den genauen Bereich oder Wert beschränkt; sie sind hinreichend ungenau, um Werte zu umfassen, die sich diesen Bereichen und/oder Werten annähern.

[0021] Die kontinuierlichen Prozesse, die hierin offenbart werden, werden zur Herstellung von Latexemulsionen unter Verwendung eines Mehrschneckenextruders verwendet. Der kontinuierliche Prozess, der einen Mehrschneckenextruder verwendet, ist einfacher, als es das Herstellen solcher Emulsionen unter Verwendung von Chargenprozessen ist. Es können viele Prozessschritte eliminiert werden. Da der kontinuierliche Prozess einfacher ist, sind die Produktionskosten niedriger. Da jeweils kleinere Mengen Material verarbeitet werden, ist die Qualitätskontrolle einfacher. Wenn Prozesssteuerungen während des kontinuierlichen Prozesses versagen, wird eine kleinere Menge von nicht den Spezifikationen entsprechendem Material erzeugt, das verworfen werden muss. Eine Schwankung von Los zu Los kann infolge der Steuerung der Temperatur und anderer Prozessparameter in kleinen Segmenten entlang der Länge des Extruders ebenfalls reduziert werden. Dagegen können viele Prozesssteuerungen für ein Reaktionsgefäß, das in einem Chargenprozess verwendet wird, nur entlang der Oberfläche des Reaktionsgefäßes bereitgestellt werden. Die verursacht große Ungleichmäßigkeiten zwischen dem Material nahe der Seiten des Reaktionsgefäßes und dem Material in der Mitte des Reaktionsgefäßes, wie beispielsweise unterschiedliche Temperaturgradienten, Schergeschwindigkeitsgradienten, Geschwindigkeitsprofile, Pumpleistungen und Viskositäten. Folglich ist eine lange Zeitspanne erforderlich, damit das Material im Reaktionsgefäß homogenisiert wird.

Prozessbestandteile

[0022] Die Prozesse der vorliegenden Offenbarung verwenden einen Mehrschneckenextruder, wie beispielsweise einen Doppelschneckenextruder. Während des Prozesses werden viele Bestandteile in den Extruder eingespeist. Diese Bestandteile umfassen ein Harz (d. h. einen Latex), ein Neutralisierungsmittel (d. h. eine Base), einen Emulgator (d. h. ein Tensid) und optional ein Lösungsmittel. In diesem Abschnitt werden diese Bestandteile beschrieben. In einem späteren Abschnitt werden die Prozesse unter Bezugnahme auf den Extruder genauer beschrieben.

[0023] Das Latexharz wird aus einem Polymer gebildet. Das Polymer kann entweder in den Extruder eingespeist werden, oder es kann vor Ort im Extruder gebildet werden. Es kann jedes Monomer in den vorliegenden Teilchen verwendet werden, das zur Herstellung eines Latex geeignet ist. Geeignete Monomere, die zur Bildung des Latex verwendet werden können und folglich die resultierenden Latexteilchen in der Latexemulsion umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Styrole, Acrylate, Methacrylate, Butadiene, Isoprene, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Acrylnitrile, Mischungen davon und dergleichen. Je nach dem konkreten Latexpolymer, das verwendet werden soll, kann ein beliebiges Monomer ausgewählt werden, das eingesetzt wird. Ein Samenharz, welches das Latexharz umfasst, das hergestellt werden soll, kann mit zusätzlichen Monomeren eingeführt werden, um das gewünschte Latexharz während der Polykondensation zu bilden.

[0024] In einigen Ausführungsformen kann der Latex mindestens ein Polymer, wie beispielsweise 1 bis 20 verschiedene Polymere oder 3 bis 10 verschiedene Polymere, umfassen. Das zum Bilden des Latex verwendete Polymer kann ein Polyesterharz sein, einschließlich der Harze, die in US-Pat. Nr. 6,593,049 B1 und 6,756,176 beschrieben werden, deren Offenbarungen hiermit durch Bezugnahme jeweils in ihrer Gesamtheit aufgenommen werden. Der Latex kann außerdem ein Gemisch aus einem amorphen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz umfassen, wie in US-Pat. Nr. 6,830,860 B2 beschrieben, das hiermit durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit aufgenommen wird.

[0025] In einigen Ausführungsformen, wie zuvor beschrieben, kann das Harz ein Polyesterharz sein, das durch den Polykondensationsprozess des Umsetzens eines Diols mit einer Disäure in Gegenwart eines optionalen Katalysators gebildet wird. Zum Bilden eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete organische Diole aliphatische Diole mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol und dergleichen; alkalisulfo-aliphatische Diole, wie beispielsweise Natrium-2-sulfo-1,2-ethandiol, Lithium-2-sulfo-1,2-ethandiol, Kalium-2-sulfo-1,2-ethandiol, Natrium-2-sulfo-1,3-propandiol, Lithium-2-sulfo-1,3-propandiol, Kalium-2-sulfo-1,3-propandiol, Mischungen davon und dergleichen. Das aliphatische Diol kann

zum Beispiel in einer Menge von 40 bis 60 Molprozent des Harzes ausgewählt sein, und das alkalisulfo-aliphatische Diol kann in einer Menge von 1 bis 10 Molprozent des Harzes ausgewählt sein.

[0026] Beispiele für organische Disäuren oder Diester, die zur Herstellung der kristallinen Harze ausgewählt werden, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalen-2,6-dicarbonsäure, Naphthalen-2,7-dicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, einen Diester oder ein Anhydrid davon; und eine alkalisulfo-organische Disäure, wie beispielsweise 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-dicarbomethoxybenzen, 6-Sulfo-2-naphthyl-3,5-dicarbomethoxybenzen, Sulfoterephthalsäure, Dimethylsulfoterephthalat, 5-Sulfoisophthalsäure, Dialkylsulfoterephthalat, Sulfoethandiol, 2-Sulfopropandiol, 2-Sulfobutandiol, 3-Sulfopentandiol, 2-Sulfohexandiol, 3-Sulfo-2-methylpentandiol, 2-Sulfo-3,3-dimethylpentandiol, Sulfo-p-hydroxybenzoesäure, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonat oder Mischungen davon. Die organische Disäure kann zum Beispiel in einer Menge von 40 bis 60 Molprozent des Harzes ausgewählt sein, und die alkalisulfo-aliphatische Disäure kann in einer Menge von 1 bis 10 Molprozent des Harzes ausgewählt sein.

[0027] Beispiele für kristalline Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Mischungen davon und dergleichen. Spezifische kristalline Harze können auf Polyester basieren, wie beispielsweise Poly(ethylenadipat), Polypropylenadipat, Poly(butylenadipat), Poly(pentyladenipat), Poly(hexylenadipat), Poly(octylenadipat), Poly(ethylensuccinat), Poly(propylensuccinat), Poly(butylensuccinat), Poly(pentylensuccinat), Poly(hexylensuccinat), Poly(octylensuccinat), Poly(ethylensebacat), Poly(propylensebacat), Poly(butylensebacat), Poly(pentylensebacat), Poly(hexylensebacat), Poly(octylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylenadipat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(pentyladenipat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(hexylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(octylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylenadipat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(pentyladenipat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(hexylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(octylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylensuccinat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(propylensuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(butylensuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(pentylensuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(hexylensuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(octylensuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(propylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(butylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(pentylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(hexylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(octylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(pentyladenipat), Alkalicopoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(hexylenadipat), Poly(octylenadipat), wobei Alkali ein Metall wie Natrium, Lithium oder Kalium ist. Beispiele für Polyamide umfassen Poly(ethylenadipamid), Poly(propylenadipamid), Poly(butylenadipamid), Poly(pentyladenipamid), Poly(hexylenadipamid), Poly(octylenadipamid), Poly(ethylensuccinamid) und Poly(propylensebecamid). Beispiele für Polyimide umfassen Poly(ethylenadipimid), Poly(propylenadipimid), Poly(butylenadipimid), Poly(pentyladenipimid), Poly(hexylenadipimid), Poly(octylenadipimid), Poly(ethylensuccinimid), Poly(propylensuccinimid) und Poly(butylensuccinimid).

[0028] Das kristalline Harz kann zum Beispiel in einer Menge von 5 bis 30 Gewichtsprozent der Tonerkomponenten (d. h. der Suspension minus des Lösungsmittels), einschließlich von 15 bis 25 Gewichtsprozent, vorhanden sein. Das kristalline Harz kann verschiedene Schmelzpunkte von zum Beispiel 30 °C bis 120 °C, in Ausführungsformen von 50 °C bis 90 °C aufweisen. Das kristalline Harz kann eine zahlenmittlere relative Molekülmasse (M_n), wie durch Gelpermeationschromatografie (GPC) gemessen, von zum Beispiel 1.000 bis 50.000, in Ausführungsformen von 2.000 bis 25.000, und eine gewichtsmittlere relative Molekülmasse (M_w), wie durch Gelpermeationschromatografie unter Verwendung von Polystyrolstandards bestimmt, von zum Beispiel 2.000 bis 100.000, in Ausführungsformen von 3.000 bis 80.000 aufweisen. Die Verteilung der relativen Molekülmassen (M_w/M_n) des kristallinen Harzes kann zum Beispiel 2 bis 6, in Ausführungsformen 3 bis 4 betragen.

[0029] Alternativ kann das Polyesterharz ein amorpher Polyester sein. Beispiele für Disäuren oder Diester, die zur Herstellung von amorphen Polyestern ausgewählt werden, umfassen Dicarbonsäuren oder Diester, wie beispielsweise Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid,

Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethylisophthalat, Dimethylphthalat, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dimethylglutarat, Dimethyldipat, Dimethyldodecylsuccinat und Kombinationen davon. Die organische Disäure oder der organische Diester kann so ausgewählt sein, dass sie/er zum Beispiel 40 bis 60 Molprozent des Harzes beträgt.

[0030] Beispiele für Diole, die bei der Erzeugung des amorphen Polyesters verwendet werden, 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, Xylendimethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl)oxid, Dipropylenglycol, Dibutylen und Kombinationen davon. Die Menge des organischen Diols, das ausgewählt wird, kann variieren, und sie kann zum Beispiel 40 bis 60 Molprozent des Harzes betragen.

[0031] Beispiele für andere amorphe Harze, welche verwendet werden können, umfassen Poly(styrol-Acrylat)-Harze, zum Beispiel 25 Prozent bis 70 Prozent vernetzt, Poly(styrol-Acrylat)-Harze, Poly(styrol-Methacrylat)-Harze, vernetzte Poly(styrol-Methacrylat)-Harze, Poly(styrol-Butadien)-Harze, vernetzte Poly(styrol-Butadien)-Harze, Harze von alkalisulfoniertem Polyester, Harze von verzweigten alkalisulfoniertem Polyester, Harze von alkalisulfoniertem Polyimid, Harze von verzweigten alkalisulfoniertem Polyimid, alkalisulfonierte Poly(styrol-Acrylat)-Harze, vernetzte alkalisulfonierte Poly(styrol-Acrylat)-Harze, Poly(styrol-Methacrylat)-Harze, Harze von vernetztem alkalisulfoniertem Poly(styrol-Methacrylat), Harze von alkalisulfoniertem Poly(styrol-Butadien), vernetzte alkalisulfonierte Poly(styrol-Butadien)-Harze. In Ausführungsformen können alkalisulfonierte Polyesterharze verwendbar sein, wie beispielsweise die Metall- oder Alkalisalze von Copoly(ethylenterephthalat)-copoly(ethylen-5-sulfoisophthalat), Copoly(propylenterephthalat)-copoly(propylen-5-sulfoisophthalat), Copoly(diethylenterephthalat)-copoly(diethylen-5-sulfoisophthalat), Copoly(propylendiethylenterephthalat)-copoly(propylendiethylen-5-sulfoisophthalat), Copoly(propylenbutylenterephthalat)-copoly(propylenbutylen-5-sulfoisophthalat), Copoly(propoxyliertes Bisphenol-A-fumarat)-copoly(propoxyliertes Bisphenol A-5-sulfoisophthalat), Copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-fumarat)-copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat), und Copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-maleat)-copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat), und wobei das Alkalimetall zum Beispiel ein Natrium-, Lithium- oder Kaliumion ist.

[0032] Andere Beispiele für geeignete Latexharze oder -polymere, welche erzeugt werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Poly(styrol-Butadien), Poly(methylstyrol-Butadien), Poly(methylmethacrylat-Butadien), Poly(ethylmethacrylat-Butadien), Poly(propylmethacrylat-Butadien), Poly(butylmethacrylat-Butadien), Poly(methylacrylat-Butadien), Poly(ethylacrylat-Butadien), Poly(propylacrylat-Butadien), Poly(butylacrylat-Butadien), Poly(styrol-Isopren), Poly(methylstyrol-Isopren), Poly(methylmethacrylat-Isopren), Poly(ethylmethacrylat-Isopren), Poly(propylmethacrylat-Isopren), Poly(butylmethacrylat-Isopren), Poly(methylacrylat-Isopren), Poly(ethylacrylat-Isopren), Poly(propylacrylat-Isopren), Poly(butylacrylat-Isopren); Poly(styrol-Propylacrylat), Poly(styrol-Butylacrylat), Poly(styrol-Butadien-Acrylsäure), Poly(styrol-Butadien-Methacrylsäure), Poly(styrol-Butadien-Acrylonitril-Acrylsäure), Poly(styrol-Butylacrylat-Acrylsäure), Poly(styrol-Butylacrylat-Methacrylsäure), Poly(styrol-Butylacrylat-Acrylnitril) und Poly(styrol-Butylacrylat-Acrylonitril-Acrylsäure) und Kombinationen davon. Bei dem Polymer kann es sich um Block-, statistische oder alternierende Copolymere handeln.

[0033] Außerdem können auch Polyesterharze, die aus der Reaktion von Bisphenol A und Propylenoxid oder Propylencarbonat erhalten werden, und insbesondere solche Polyester, auf welche die Reaktion des resultierenden Produkts mit Fumarsäure (wie in US-Pat. Nr. 5,227,460 A offenbart, dessen Offenbarung hiermit durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit aufgenommen wird) folgt, sowie verzweigte Polyesterharze, die aus der Reaktion von Dimethylterephthalat mit 1,3-Butandiol, 1,2-Propandiol und Pentaerythritol resultieren, verwendet werden.

[0034] Die relative Molekülmasse des Latex korreliert mit der Schmelzviskosität oder dem Säurewert des Materials. Die gewichtsmittlere relative Molekülmasse (M_w) und die Verteilung der relativen Molekülmassen (MWD) des Latex können durch Gelpermeationschromatografie (GPC) gemessen werden. Die relative Molekülmasse kann 3.000 g/mol bis 150.000 g/mol, einschließlich 8.000 g/mol bis 100.000 g/mol, und in konkreten Ausführungsformen 10.000 g/mol bis 90.000 g/mol betragen.

[0035] Der resultierende Latex kann Säuregruppen am Terminal des Harzes aufweisen. Säuregruppen, welche vorhanden sein können, umfassen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Carbonsäuresalze, Kombinationen davon und dergleichen. Die Anzahl von Carbonsäuregruppen kann durch Anpassen des Ausgangsma-

terials und der Reaktionsbedingungen gesteuert werden, um ein Harz, das ausgezeichnete Emulsionseigenschaften besitzt, und einen resultierenden Toner zu erhalten, der umweltfreundlich haltbar ist.

[0036] Die Säuregruppen können durch die Einführung eines Neutralisierungsmittels, in Ausführungsformen eine basische Lösung, während der Neutralisierung (die vor der Emulgierung stattfindet) teilweise neutralisiert werden. Geeignete Basen, die für diese Neutralisierung verwendet werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin und seine Derivate, Diphenylamin und seine Derivate, Poly(ethylenamin) und seine Derivate und dergleichen. Nach der Neutralisierung kann die Hydrophilie und infolgedessen die Emulgierbarkeit des Harzes gegenüber einem Harz, das keinem solchen Neutralisierungsprozess unterzogen wird, verbessert werden. Das resultierende teilweise neutralisierte Schmelzharz kann einen pH-Wert von 8 bis 13, in Ausführungsformen von 11 bis 12 aufweisen.

[0037] Der Emulgator kann jedes Tensid umfassen, das zur Verwendung beim Bilden eines Latexharzes geeignet ist. Tenside, welche während der Emulgierstufe bei der Herstellung von Latizes mit den Prozessen der vorliegenden Offenbarung verwendet werden können, umfassen anionische, kationische und/oder nichtionische Tenside. Anionische Tenside, die verwendet werden können, umfassen Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzensulfonat, Natriumdodecyl-naphthalensulfat, Dialkylbenzenalkylsulfate und -sulfonate, Säuren, wie beispielsweise Abietinsäure, Kombinationen und dergleichen. Weitere geeignete anionische Tenside umfassen in Ausführungsformen DOWFAX® 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat von der Dow Chemical Company, und/oder TAYCA POWER BN2060 von der Tayca Corporation (Japan), wobei es sich um verzweigte Natriumdodecylbenzensulfonate handelt. Es können Kombinationen dieser Tenside und jeglicher der zuvor erwähnten anionischen Tenside verwendet werden.

[0038] Beispiele für nichtionische Tenside umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkohole, Säuren und Ether, zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetyether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylen-nonylphenylether, Dialkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol, Mischungen davon und dergleichen.

[0039] Beispiele für kationische Tenside umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, zum Beispiel Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzenalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyltrimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid und C12-, C15-, C17-Trimethylammoniumbromide, Mischungen davon und dergleichen. Weitere kationischen Tenside umfassen Cetylpyridiniumbromid, Halogensalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylaminen, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid und dergleichen sowie Mischungen davon. Die Wahl von bestimmten Tensiden oder Kombinationen davon sowie ihrer jeweiligen zu verwendenden Mengen fällt in das technische Gebiet der Fachleute.

[0040] Ein Lösungsmittel wird in den Extruder eingeführt und mit dem Polymerharz gemischt, um das Harz zu lösen/zu erweichen und Makromoleküle in Moleküle zur Emulgierung zu zerlegen. Das erweichte Harz kann viskos genug sein, um bei Raumtemperatur nicht frei fließend zu sein, aber ausreichend formbar sein, um durch den Extruder gemischt zu werden. Die komplexe Viskosität des erweichten Harzes, manchmal als Vormischungsgemisch bezeichnet, kann 10 Pa-sec bis 1.000 Pa-sec bei 130 °C, einschließlich 50 Pa-sec bis 500 Pa-sec, betragen. Die komplexe Viskosität des Harzvormischungsgemisches kann unter Verwendung eines Rheometers gemessen werden.

[0041] Das Lösungsmittel kann ein organisches Lösungsmittel sein, das zum Beispiel Alkohole, Ketone, Amide, Nitrile, Ether, Sulfone, Sulfoxide, Amine, Kombinationen davon und dergleichen umfasst. Das Lösungsmittel kann in einer Menge von 5 Gewichts-% bis 100 Gewichts-% des Harzes, einschließlich von 10 Gewichts-% bis 50 Gewichts-% des Harzes vorhanden sein.

[0042] Beispielhafte organische Lösungsmittel umfassen Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, sowie höhere Homologe und Polyfone, wie beispielsweise Ethylenglycol, Glycerol, Sorbitol und dergleichen; Ketone, wie beispielsweise Aceton, 2-Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Methylethylketon, Ethylisopropylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon und dergleichen; Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 1,2-Dimethyl-2-imidazolidinon und dergleichen; Nitrile, wie beispielsweise Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Valeronitril, Benzonitril und dergleichen; Ether, wie beispielsweise Di-tert-butylether, Dimethoxyethan, 2-Methoxyethylether, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Morpholine und dergleichen; Sulfone, wie beispielsweise Methylsulfonylmethan, Sulfolan und dergleichen;

Sulfoxide, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid; Phosphoramide, wie beispielsweise Hexamethylphosphoramid; Benzen und Benzenderivate; sowie Ester, Amine und Kombinationen davon.

[0043] In bestimmten Ausführungsformen können die Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Methylethylketon (MEK), Isopropanol (IPA), Methanol, Ethanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol und Mischungen ausgewählt sein. In spezifischeren Ausführungsformen ist das Lösungsmittel eine Kombination von Methylethylketon (MEK) und Isopropanol (IPA). Das Volumenverhältnis von MEK zu IPA kann 3:1 bis 5:1 (v/v) oder konkreter 4,285:1 betragen.

[0044] In anderen Ausführungsformen kann das organische Lösungsmittel in Wasser unvermischbar sein. Das organische Lösungsmittel kann einen Siedepunkt von 30 °C bis 100 °C aufweisen. Jedes geeignete organische Lösungsmittel, das hierin zuvor erwähnt wurde, kann außerdem als ein Lösungsmittel-Base-Phasenumkehrmittel verwendet werden, und es kann in einer Menge von 1 Gewichts-% bis 25 Gewichts-% des Harzes, in Ausführungsformen von 5 Gewichts-% bis 20 Gewichts-% des Harzes verwendet werden.

Kontinuierlicher Emulgierungsprozess

[0045] Es werden hierin zwei beispielhafte Ausführungsformen der kontinuierlichen Prozesse der vorliegenden Offenbarung beschrieben.

[0046] Die kontinuierlichen Prozesse erfolgen in einem Mehrschneckenextruder. Ein Mehrschneckenextruder umfasst eine segmentierte Trommel und mindestens zwei Schneckenelemente, die sich der Länge nach durch die Trommel erstrecken. Jedes Segment der Trommel kann unabhängig von den anderen Trommelsegmenten beheizt und auf einer festgelegten Temperatur kontrolliert werden und fungiert als ein kontinuierlicher Reaktor. Die Schneckenelemente in jedem Segment können außerdem für die jeweilige Anwendung geändert werden. Die lokale Verweilzeit in jedem Segment kann verlängert oder verkürzt werden, die Mischintensität kann angepasst werden, und die Scherspannungs- und Schergeschwindigkeitsprofile können durch das Schneckendesign optimiert werden. Der lokale Druck und das lokale Volumen können ebenfalls innerhalb eines jeden Segments der Trommel durch das Schneckendesign geändert werden. Die Schneckendrehzahl und die Beschickungsrate der Teilchensuspension können während des kontinuierlichen Prozesses gesteuert werden. Solch ein Extruder ermöglicht verschiedene Anwendungen, wie beispielsweise Schmelzmischen, distributives Mischen, dispersives Mischen, dissipatives Mischen und chaotisches Mischen.

[0047] Nunmehr unter Bezugnahme auf **Fig. 1** umfasst der Mehrschneckenextruder **100** eine Extrudertrommel **120**, mindestens zwei Schnecken **130**, einen Schneckenextruderkanal **132**, ein Heizelement **140**, ein Thermoelement **141**, einen Harzspeiser **114**, eine Lösungsmittelzufuhröffnung **118**, eine Neutralisierungsmittelzufuhröffnung **150**, eine Tensidzufuhröffnung **152** und eine Wasserzufuhröffnung **154**. Jede Schnecke **130** wird durch eine Welle **131** angetrieben, die mit einem Antriebsmotor (nicht dargestellt) auf eine herkömmliche Weise verbunden ist, welche Drehung der Schnecke **130** mit Drehzahlen von 50 Umdrehungen pro Minute („U/min“) bis 1000 U/min oder, in spezifischeren Ausführungsformen, von 250 U/min bis 750 U/min ermöglicht. Jede Welle **131** tritt durch ein flüssigkeitsdichtes Gehäuse **128**, einen Blisterring **122** und eine Dichtungspackung **126** durch, welche das stromaufwärts gelegene Ende der Trommel **120** abdichtet.

[0048] Der Schneckenextruder **100** ist in drei Zonen unterteilt, nämlich eine Zone A (erste Zone), in welcher das Harz und das Lösungsmittel in den Extruder eingespeist und vermischt werden, eine Zone B (zweite Zone), in welcher kolloide Teilchen gebildet werden, und eine Zone C (dritte Zone), in welcher die kolloiden Teilchen dispergiert werden und eine Emulsion mit umgekehrter Phase (PIE für engl. phase inverted emulsion) gebildet wird. Zone A ist stromaufwärts von Zone B, welche stromaufwärts von Zone C ist. Wie bereits erwähnt, ist die Trommel in Segmente getrennt; jede Zone umfasst ein Segment und kann eine Mehrzahl von Segmenten umfassen. Jede Zone umfasst ein Thermoelement **141a**, **141b**, **141c** zum Überwachen und Regeln der Temperatur der Zone. Das Material bewegt sich vom stromaufwärts gelegenen Ende des Extruders **100** in Stromabwärtsrichtung nacheinander durch die Zonen A, B und C und verlässt den Extruder **100** schließlich durch die Öffnungen **165** des Kopfes **160**. Der Harzspeiser **114** und die Lösungsmittelzufuhröffnung **118** befinden sich in Zone A. Die Neutralisierungsmittelzufuhröffnung **150** befindet sich in Zone B. Die Tensidzufuhröffnung **152** und die Wasserzufuhröffnung **154** befinden sich in Zone C.

[0049] Jede Schnecke **130** kann in Modulbauweise in der Form von Teilen von Förderelementen ausgeführt sein, die eine Schneckenkonfiguration mit verschiedenen Förderelementen und Knetelementen mit den geeigneten Längen, Steigungswinkeln und dergleichen ermöglicht, derart dass optimale Förder-, Misch-, Dispergier-, Devolatilisier-, Entlade- und Pumpbedingungen geschaffen werden. Zum Beispiel kann jedes Förde-

relement eine Länge von 1350 mm bis 3000 mm und einen Steigungswinkel von 0° bis 90° aufweisen. In konkreteren Ausführungsformen weist jedes Förderelement eine Länge von 1500 mm bis 2500 mm und einen Steigungswinkel von 20° bis 75° auf. Die Knetelemente können an der Schnecke befestigt sein, oder die Knetelemente können einstückig damit ausgebildet sein und davon vorstehen. Die Knetelemente können jede geeignete Form, Größe und Konfiguration aufweisen, welche rechte und linke Knetelemente sowie neutrale Knetelemente, wobei der Schrägungswinkel der Knetelemente 45° bis 90° beträgt, Kombination davon und dergleichen umfassen. Die Knetelemente können vorwärts gerichtete, neutrale und/oder rückwärts gerichtete Knetelemente sein. Oder anders ausgedrückt, können sie das Harz durch den Extruder zur Auslassöffnung (vorwärts) oder durch den Extruder zurück zur Einlassöffnung (rückwärts) schieben, um die Verweilzeit und das Mischen zu verlängern, oder sie können das Harz ohne aktives Vorwärts- oder Rückwärtsschieben der Komponenten durch den Extruder (neutral) kneten.

[0050] Fig. 2 stellt eine Axialansicht (links) und eine Profilansicht (rechts) für drei verschiedene Typen von Förder- und Knetelementen bereit, die in einem Mehrschneckenextruder verwendet werden können. Hierbei sind eine eingängige Schnecke **210**, eine zweigängige Schnecke **220** und eine dreigängige Schnecke **230** dargestellt. Mit zunehmender Ganganzahl erzeugt das Element eine höhere Scherung und Scherspannung sowie eine zunehmende Verweilzeit des Materials im System für eine bestimmte Schneckendrehzahl und einen bestimmten Satz von Prozessbedingungen. Eine dreigängige Schnecke erzeugt eine höhere Viskositätsdissipationswärme infolge der höheren Scherspannung und Schergeschwindigkeit und ist wirksamer für dissipatives Schmelzmischen in dem Segment, in dem sie verwendet wird. Eine dreigängige Schnecke hat weniger freies Volumen und führt zu einem geringeren Durchsatz, was wiederum die Produktivität gegenüber einer zweigängigen Schnecke senkt. Demnach hat eine zweigängige Schnecke ein größeres freies Volumen und erhöht die Produktivität. Eine zweigängige Schnecke kann durch Ändern der Prozessbedingungen ohne Beeinträchtigung der Produktivität außerdem wirksam als eine Entsprechung der dreigängigen Schnecke verwendet werden.

[0051] Die lokale Verweilzeit in jeder der Zonen A, B und C kann durch Schneckendesign, Schneckendrehzahl, Beschickungsraten, Temperatur und Druck gesteuert werden. Die lokale Verweilzeit, die für die kontinuierlichen Prozesse geeignet ist, variiert in Abhängigkeit von einer Anzahl von Faktoren, die zum Beispiel den jeweils eingesetzten Latex, die Temperatur innerhalb der Zone, die Länge der Zone usw. umfassen. Der Schneckenextruder sollte so ausgelegt sein, dass er lokale Verweilzeiten von 0,5 Minuten bis 1 Minute in Zone A, von 0,5 Minuten bis 1 Minute in Zone B und von 0,5 Minuten bis 3 Minuten in Zone C bereitstellt. In Ausführungsformen beträgt die Gesamtverweilzeit der Suspension innerhalb des Schneckenextruders 2 Minuten bis 4 Minuten.

[0052] Zunächst wird das Harz über den Harzspeiser in die erste Zone (Zone A) in der Trommel **120** des Extruders eingespeist. Das Harz kann mit einem kontrollierten Volumenstrom von 1 bis 20 kg/Stunde oder bei einem Druck von 5 psi bis 100 psi in die Trommel eingespeist werden. Außerdem wird mindestens ein Lösungsmittel über die Lösungsmittelzufuhröffnung **118** in die erste Zone eingeführt. Wie hierin dargestellt, sind zwei Lösungsmittelzufuhröffnungen **118** vorgesehen.

[0053] In Zone A wird das Harz mit dem Lösungsmittel schmelzgemischt, um das Harz in das Lösungsmittel aufzulösen und eine Harzlösung zu bilden. Die Temperatur sollte mindestens 20 °C höher als der Schmelzpunkt des Harzes sein. In konkreteren Ausführungsformen beträgt der Temperaturbereich 50 °C bis 90 °C oder 90 °C bis 110 °C. Das Harz wird dissipativem Mischen unter hoher Scherung und Scherspannung unterzogen (d. h. schmelzgemischt). Das Gewichtsverhältnis des Harzes zum Lösungsmittel beträgt 1:1 bis 3:1 und konkreter 2,22:1.

[0054] Bei der Einspeisung in die Zone A wird das Harz im Allgemeinen als Feststoffteilchen bereitgestellt. Die Harzlösung weist einen pH von 3,0 bis 4,8 auf. Sobald sich das Harz vollständig aufgelöst hat, begibt sich die Harzlösung in Zone B.

[0055] In Zone B wird der Harzlösung über die Neutralisierungsmittelzufuhröffnung **150** eine ätzende (d. h. basische) Lösung zugegeben, um den pH auf einen Bereich von 8 bis 12 zu erhöhen. Die Temperatur in Zone B wird auf einen Bereich von 40 °C bis 50 °C gesenkt. Als Ergebnis des Mischens in Zone B bei dem erhöhten pH wird das Harz-Lösungsmittel-System neutralisiert, um eine Suspension von stabilen kolloidalen Teilchen zu bilden. Die Suspension wird verarbeitet, um eine Kolloidteilchensuspension mit der gewünschten Teilchengrößenverteilung, wie unter Verwendung der geometrischen Standardabweichung (GSD) gemessen, und dem gewünschten Grad von Rundheit zu erhalten. Hierbei können die Schnecken des Extruders so ausgebildet sein, dass sie rechte und linke neutrale Knetelemente aufweisen. Ein linkes Knetelement kann am stromabwärts gelegenen Ende von Zone B angeordnet sein, um die lokale Verweilzeit zu verlängern.

[0056] Die kolloide Suspension tritt aus Zone B aus und fließt in Zone C. In Zone C werden der Suspension Wasser und ein Tensid zugegeben, um eine Suspension mit umgekehrter Phase zu erhalten. Die disperse Phase umfasst Tröpfchen des Harzes, und die zusammenhängende Phase umfasst das Wasser, das Lösungsmittel und das Tensid. Hierbei sind die Wasserzufuhröffnung und die Tensidzufuhröffnung dargestellt. Es versteht sich jedoch von selbst, dass das Tensid ebenso in Wasser aufgelöst werden kann und beide Bestandteile durch eine gemeinsame Öffnung zugeführt werden können. Alternativ sind mehrere Zufuhröffnungen entlang der Länge von Zone C beabstandet angeordnet, wobei ebenso beide Bestandteile durch diese Öffnungen zugeführt werden. Zone C kann im gleichen pH-Bereich wie Zone B gehalten werden. Die Temperatur in Zone C kann in Abhängigkeit vom Harz im Bereich von 30 °C bis 50 ° liegen. Die Emulsion kann einen Feststoffgehalt von 5 Gew.% bis 50 Gew.% aufweisen. Die gewünschte Zeitdauer für die Emulgierung kann durch Modifizieren des Schnecken Drehzahlverhältnisses, der Trommeltemperatur und der Beschickungsrate des Harzes in den Schneckenextruder erhalten werden.

[0057] Die Emulsion mit umgekehrter Phase (PIE) wird dann aus Zone C des Schneckenextruders durch die Öffnungen **165** am Kopf **160** des Extruders gepumpt. Eine Verdrängungspumpe, wie beispielsweise eine Zahnradpumpe, kann zu diesem Zweck verwendet werden, um die Pumpengeschwindigkeit zu steuern und den Gegendruck zu regeln.

[0058] Die Emulsion mit umgekehrter Phase wird vom Schneckenextruder **100** in eine Destillationssäule **170** gepumpt. Die Pumpgeschwindigkeit zur Destillationssäule kann infolge der Harzbeschickungsrate (in Zone A) begrenzt und konstant sein. In der Destillationssäule wird der Großteil des Lösungsmittels (wie bezogen auf das Volumen gemessen) aus der Emulsion entfernt. Das MEK und das IPA bilden jeweils ein Azeotrop mit Wasser und können bei Temperaturen von unter 50 °C, was unter der Glasübergangstemperatur eines Polyesterharzes (d. h. der kolloiden Teilchen) ist, getrennt werden. Diese Lösungsmittel können ferner unter Verwendung anderer Techniken aus dem Wasser abgeschieden werden. Das rückgewonnene Lösungsmittel wird zum Extruder zurückgeführt (Leitung **172**). Die Latexemulsion wird zu einem Sammelbehälter **180** befördert.

[0059] Die resultierende Latexemulsion enthält kolloide Teilchen in Wasser. Die kolloide Latexteilchensuspension kann eine GSDv und/oder eine GSDn von 1,1 bis 1,2 aufweisen. GSDv bezieht sich auf die volumenmittlere (Konzentration von Grobanteilen) obere geometrische Standardabweichung (GSDv) für (D_{84}/D_{50}) . GSDn bezieht sich auf die zahlenmittlere (Konzentration von Feinanteilen) geometrische Standardabweichung (GSDn) für (D_{50}/D_{16}) . Die Teilchendurchmesser, bei welchen ein kumulativer Prozentsatz von 50 % der Gesamtheit der Tonerteilchen erreicht wird, sind als Volumen D50 definiert, und die Teilchendurchmesser, bei welchen ein kumulativer Prozentsatz von 84 % erreicht wird, ist als Volumen D84 definiert. Die zuvor erwähnten Indizes der volumenmittleren Teilchengrößenverteilung GSDv können durch Verwenden von D50 und D84 in Summenverteilung ausgedrückt werden, wobei der Index der volumenmittleren Teilchengrößenverteilung GSDv als $(\text{Volumen D84}/\text{Volumen D50})$ ausgedrückt wird. Die zuvor erwähnten Indizes der zahlenmittleren Teilchengrößenverteilung GSDn können durch Verwenden von D50 und D16 in Summenverteilung ausgedrückt werden, wobei der Index der zahlenmittleren Teilchengrößenverteilung GSDn als $(\text{Anzahl D50}/\text{Anzahl D16})$ ausgedrückt wird. Je näher zu 1,0 der GSD-Wert ist, umso geringer ist die Größenstreuung unter den Teilchen. Wünschenswerterweise haben die Teilchen eine D50 von weniger als 100 Nanometer, z. B. eine D50 von 40 Nanometern bis zu 100 Nanometern.

[0060] Zum Bestimmen der Teilchengrößenverteilung von suspendierten Teilchen kann das Microtrac Nanotrak Instrument verwendet werden. Die Größenverteilungsmessung erfolgt durch Verwenden einer Laserlichtstreuungstechnik, welche die Messung des Doppler-verschobenen Lichts ermöglicht, das von jedem Teilchen in Bewegung erzeugt wird (Brownsche Bewegung). Die durch diese Verschiebungen erzeugten Signale sind proportional zur Größe des Teilchens. Diese Signale werden dann erfasst und mathematisch umgewandelt, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten.

[0061] Die Latexteilchen können eine Rundheit von 0,93 bis 0,95 aufweisen. Die Rundheit ist ein Maß für Annäherung der Teilchen an eine vollkommene Kugelform. Eine Rundheit von 1,0 weist ein Teilchen mit einer vollkommenen Kugelform aus. Die volumenmittlere Rundheit kann durch Teilchenfluss-Bildanalyse (FPIA) gemessen werden, die zum Beispiel durch den Teilchenfluss-Bildanalysator von Sysmex® bereitgestellt werden kann, der im Handel von der Sysmex Corporation erhältlich ist.

[0062] Die End-Latexemulsion enthält 30 Gew.% bis 50 Gew.% Feststoffe und 50 Gew.% bis 70 Gew.% Wasser. Die Latexemulsion weist einen End-pH von 6,2 bis 7,2 auf.

[0063] Ein Vorteil des Verwendens von Lösungsmitteln zum Auflösen des Harzes liegt darin, dass zum Mischen und Emulgieren eine niedrigere spezifische Leistung erforderlich ist. Zum Beispiel kann eine lösungsmittelfreie Emulgierung eine spezifische Leistung von 0,16 kW/lb verwenden, während die Verwendung von Lösungsmitteln diese spezifische Leistung auf einen Wert von 0,1 kW/lb herabsetzt. Die erforderliche spezifische Leistung kann jedoch auch durch andere Prozessbedingungen und das Schneckendesign angepasst werden.

[0064] Fig. 3 veranschaulicht einen Extruder, der für einen lösungsmittelfreien Prozess verwendet werden kann und zu Vergleichszwecken vorgesehen ist. Dieser Mehrschneckenextruder **300** ähnelt der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform, weist jedoch keine Lösungsmittelzufuhröffnung **118** in Zone A auf. Außerdem ist keine Destillationssäule vorhanden. Stattdessen wird die Emulsion mit umgekehrter Phase (PIE) aus Zone C des Schneckenextruders in den Sammelbehälter **180** gepumpt.

[0065] Hier wird das Harz in Zone A mit einer Base schmelzgemischt. In Zone B wird dem Harz das Tensid als ein Neutralisierungsmittel zugegeben (obwohl noch keine Neutralisierung stattfindet). In Zone C wird der schmelzgemischten Harzlösung Wasser zugegeben. Hier wird das Harz-Lösungsmittel-System neutralisiert, um eine Suspension von stabilen kolloidalen Teilchen zu bilden. Aufgrund des Fehlens von Lösungsmittel (d. h. MEK oder IPA) wird keine Destillationssäule benötigt.

[0066] Die Emulsion mit umgekehrter Phase (PIE) wird dann aus Zone C des Schneckenextruders durch die Öffnungen **165** am Kopf **160** des Extruders gepumpt. Eine Verdrängungspumpe, wie beispielsweise eine Zahnradpumpe, kann zu diesem Zweck verwendet werden, um die Pumpengeschwindigkeit zu steuern und den Gegendruck zu regeln. Die PIE wird zum Sammelbehälter **180** gepumpt.

[0067] Die kontinuierlichen Prozesse zur Herstellung von Latexemulsionen der vorliegenden Offenbarung minimieren die Anfälligkeit des Prozesses für Fehlfunktionen des Steuersystems und reduzieren Abfälle. Wenn eine Fehlfunktion eintritt, braucht nur eine kleine Menge Suspension/Emulsion verworfen zu werden statt den Tausenden von Gallonen in Chargenprozessen. Es muss nur die nicht den Spezifikationen entsprechende Suspension/Emulsion beseitigt werden. Der Extruder ist leicht zu reinigen, und das restliche System kann weitermachen. Dies führt zu einer kürzeren Zykluszeit, erhöhter Produktivität und reduzierten Kosten. Außerdem wird die Beständigkeit zwischen den Fertigungslosen verbessert. Der Prozess ist weniger laborintensiv und verwendet weniger Ausrüstungsteile. Die Latexemulsion kann fertigungssynchron hergestellt werden, was außerdem den Lagerbestand und die Lagerfläche minimiert. Außerdem sind die kontinuierlichen Prozesse, die hierin offenbart werden, volumetrisch effizienter als ein Chargenprozess, da sie eine kleinere Betriebsfläche für die gleiche Kapazitätsauslastung benötigen.

Beispiel

[0068] Ein kontinuierlicher Latexherstellungsprozess wurde unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders und eines Lösungsmittels durchgeführt. Die Bestandteile und ihre Endbeträge sind in nachstehender Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Komponente	Beschreibung	Betrag (%)	Beschickungsrate (g/min)
FXC56	Polyesterharz	30,81	121,21
MEK	Lösungsmittel	11,27	44,33
IPA	Lösungsmittel	2,63	10,35
NaOH	Base	0,19	0,74
Dowfax® Tensid	Tensid	0,29	1,15
Deionisiertes Wasser	Wasser	54,56	213,51

Patentansprüche

1. Kontinuierlicher Prozess zum Herstellen einer Latexemulsion, umfassend:
 Einspeisen eines Harzes in eine erste Zone eines Mehrschneckenextruders;
 Mischen des Harzes mit einem Lösungsmittel in der ersten Zone, um das Harz im Lösungsmittel aufzulösen und eine Harzlösung zu bilden;

Zugeben einer basischen Lösung zur Harzlösung in einer zweiten Zone des Extruders, um kolloide Teilchen in einer Suspension zu bilden;
Zugeben von Wasser und eines Tensids zur Suspension in einer dritten Zone des Extruders, um eine Emulsion mit umgekehrter Phase zu erhalten;
Pumpen der Emulsion aus einer Auslassöffnung des Mehrschneckenextruders in eine Destillationssäule;
Destillieren des Lösungsmittels aus der Emulsion, um die Latexemulsion zu erhalten, wobei das rückgewonnene Lösungsmittel zum Extruder zurückgeführt wird.

2. Prozess nach Anspruch 1, wobei das Harz ein Polyesterharz ist.
3. Prozess nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein Gemisch aus Methylethylketon und Isopropanol umfasst.
4. Prozess nach Anspruch 1, wobei die basische Lösung eine Base umfasst, die aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin und seinen Derivaten, Diphenylamin und seinen Derivaten, Poly(ethylenamin) und seinen Derivaten sowie Kombinationen davon ausgewählt ist.
5. Prozess nach Anspruch 1, wobei das Tensid ein anionisches Tensid ist.
6. Prozess nach Anspruch 1, wobei die Harzlösung einen pH von etwa 3,0 bis etwa 4,8 in der ersten Zone aufweist.
7. Prozess nach Anspruch 1, wobei die Suspension einen pH von etwa 8 bis etwa 12 in der zweiten Zone aufweist.
8. Prozess nach Anspruch 1, wobei die Suspension einen pH von etwa 8 bis etwa 12 in der dritten Zone aufweist.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

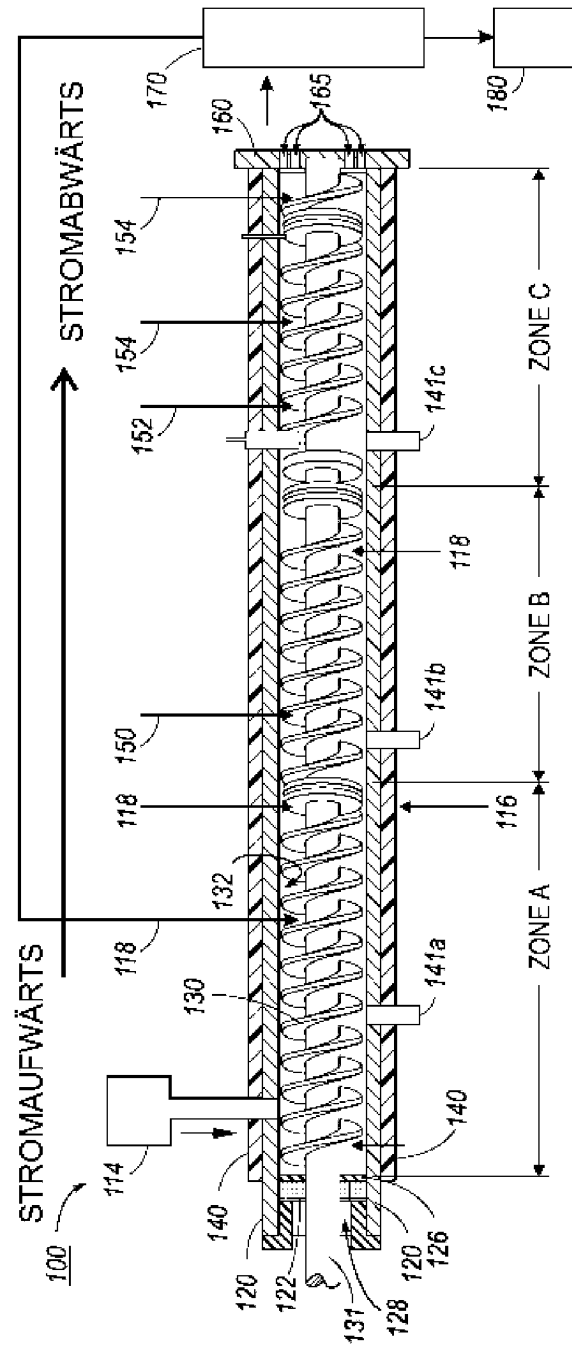


FIG. 1

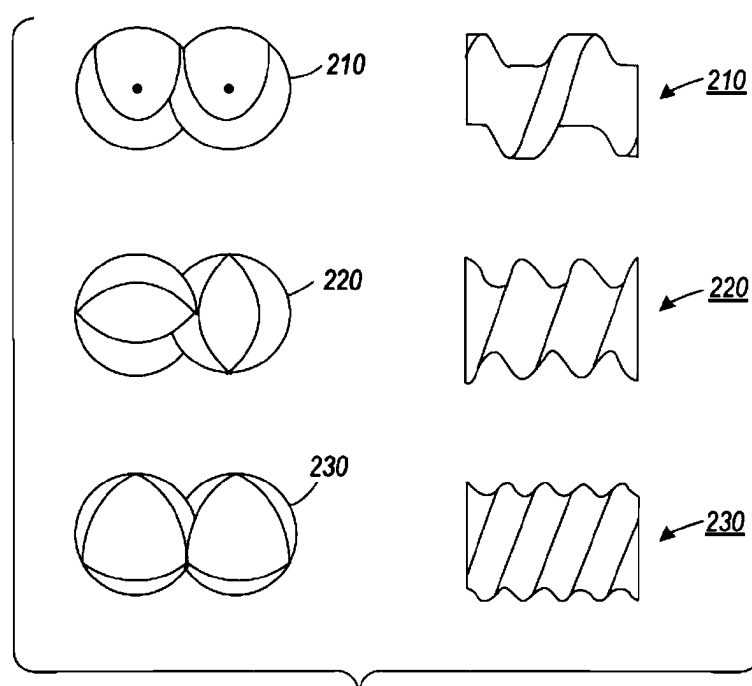


FIG. 2

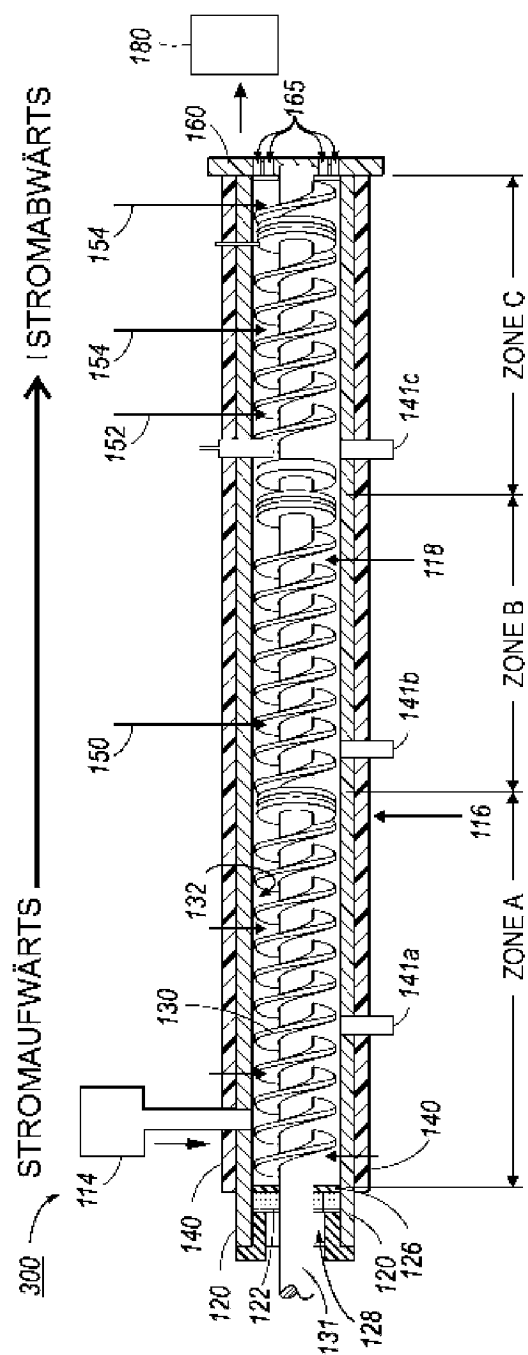


FIG. 3