



(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 206 977.2**  
(22) Anmelddetag: **25.04.2016**  
(43) Offenlegungstag: **10.11.2016**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **03.08.2023**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2006.01)**  
**B32B 33/00 (2006.01)**  
**B65D 65/42 (2006.01)**  
**G03G 9/093 (2006.01)**  
**A61L 2/232 (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: <b>14/706,037</b> 07.05.2015 US	(72) Erfinder: <b>Farrugia, Valerie, Oakville, ON, CA; Desouza, Alana Rah, London, Ontario, CA; Gardner, Sandra J., Oakville, Ontario, CA; Nosella, Kimberly D., Mississauga, Ontario, CA</b>
(73) Patentinhaber: <b>Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US</b>	(56) Ermittelter Stand der Technik: <b>US 2012 / 0 202 148 A1</b> <b>US 2015 / 0 079 504 A1</b>
(74) Vertreter: <b>Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE</b>	

(54) Bezeichnung: **TONERPARTIKEL UND SUBSTRAT**

(57) Hauptanspruch: Tonerpartikel, umfassend einen Kern und eine Hülle, wobei die Hülle ein Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei der Metall-Nanopartikel Silbernanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm bis 10 nm und mit einer Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung von maximal 3 nm umfasst.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Tonerpartikel und ein Substrat oder eine Oberfläche, diesen Tonerpartikelenthaltend.

**[0002]** Edelmetallionen, wie Silber- und Goldionen, sind bekanntermaßen antimikrobiell und wurden in der medizinischen Vorsorge dazu verwendet, Infektionen zu verhindern und zu behandeln. In den letzten Jahren wurde diese Technologie auf Verbraucherprodukte angewendet, um die Übertragung von Infektionskrankheiten zu verhindern und schädliche Bakterien, wie Staphylokokken und Salmonellen, abzutöten. Üblicherweise können Edelmetalle, Metallionen, Metallsalze oder Verbindungen, die Metallionen enthalten, mit antimikrobiellen Eigenschaften auf Oberflächen angewendet werden, um der Oberfläche eine antimikrobielle Eigenschaft zu verleihen. Wenn die Oberfläche mit schädlichen Mikroben beimpft wird, verlangsamen oder verhindern die antimikrobiellen Metallionen oder Metallkomplexe in wirksamer Konzentration das Wachstum dieser Mikroben.

**[0003]** Im Zusammenhang mit antimikrobiellen Beschichtungen wurde gezeigt, dass kolloidales Silber als ein Katalysator wirkt, der ein metabolisches Enzym von Bakterien, Pilzen und Viren blockiert. Viele Pathogene können in Gegenwart selbst geringster Spuren von Silber wirksam ausgelöscht werden. Tatsächlich wirkt kolloidales Silber gegen mehr als 650 verschiedene krankheitsverursachende Pathogene. Anders als bei Antibiotika, wurden Stämme mit Resistenz gegenüber Silber bisher nicht identifiziert.

**[0004]** Es verbleibt ein Bedarf für gedruckte Kennzeichen auf medizinischen Vorrichtungen und Konsumartikeln mit antimikrobieller Eigenschaft. Toner wird zum Drucken von Kennzeichen, Sicherheitsmarkierungen, Klarlacken und anderen Anwendungen zweidimensionaler Oberflächen oder Strukturen verwendet, und tonerähnliche Zusammensetzungen werden für dreidimensionale Anwendungen verwendet, um Strukturen und Vorrichtungen herzustellen.

**[0005]** Die Verwendung von organischem Biozid in Materialien, wie Polymere, Tinten, Toner etc., ist bekannt (US 6,210,474 B1), jedoch zeigen diese bioziden Agenzien keine antimikrobielle Wirksamkeit in gedrucktem oder „beschichteten“ Zustand, wie in gedruckter Tinte oder Toner. Solche bioziden Agenzien werden allgemein als Konservierungsstoff verwendet, um Material zu stabilisieren, z.B. Polymer, vor Verwendung bei der Herstellung von Tinten und Tonern, wobei das Agens in dem fertigen Tinten- oder Tonerprodukt in Mengen vorliegt, die zum Verleihen antimikrobieller Aktivität auf das gedruckte Bild, das mit der Tinte oder dem Toner erstellt wurde, unzureichend sind.

**[0006]** Mikroorganismen, umfassend, ohne hierauf beschränkt zu sein, z.B. Bakterien, Pilze oder Algen, können durch typische Handhabung von Objekten erhalten werden, und Mikroben in der Luft (Niesen, Husten oder andere Formen von Aerosolbildung) können durch Vektoren, Träger und infizierte Wirtsverbreitet werden. Somit wären Bilder oder Strukturen mit antimikrobiellem Toner z.B. nützlich in Restaurants (Speisekarten), Betrieben (Schriftsätze) und Krankenhäusern (Tabellen, Memos, Bilder, Kennzeichen und Vorrichtungen).

**[0007]** Daher werden neue antibakterielle oder antimikrobielle Tonerpartikel zur Bildung von Beschichtungen, Bildern, Strukturen oder Vorrichtungen benötigt, wobei der Kontakt von Mikroben mit Bild, Beschichtung, Struktur oder Vorrichtung das Wachstum der Mikroben hemmt und deren Koloniebildung zerstört.

**[0008]** US 2012/0 202 148 A1 offenbart einen Toner mit Teilchen, die einen Kern, der ein erstes Harz und ein erstes leitfähiges Farbmittel umfasst, und eine Hülle, die ein zweites Harz und ein zweites leitfähiges Farbmittel umfasst, aufweisen. Das erste und das zweite Farbmittel können Pigmente, wie z. B. Ruß, umfassen.

**[0009]** US 2015/0 079 504 A1 bezieht sich auf einen Toner mit einer Vielzahl von Tonerteilchen, wobei jedes Tonerteilchen einen Bindemittelharzkern und eine um den Bindemittelharzkern angeordnete Hülle einschließt, wobei die Hülle eine Vielzahl von Nanopartikeln einschließt.

**[0010]** Die vorliegende Offenbarung beschreibt Tonerpartikel, die einen Kern und eine Hülle umfassen, wobei die Hülle Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei der Metall-Nanopartikel Silber-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm bis 10 nm und mit einer Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung von maximal 3 nm umfasst. Die Metallionen-Nanopartikel umfassen Silber-Nanopartikel (AgNPs), die den resultierenden Tonerpartikeln sowie deren Oberflächen nach Auftragen und Fixierung des Toners auf ein

Substrat oder nach Aggregieren des Toners zur Bildung einer Struktur oder Vorrichtung eine antimikrobielle Eigenschaft verleihen.

**[0011]** In Ausführungsformen werden Kernpartikel gebildet, und Metallionen-Nanopartikel werden zu den Kernpartikeln gegeben, wobei die Nanopartikel an die Oberfläche des Kerns binden und das Kernpartikel ver kapseln können. Nach Bildung der Hülle werden die Partikel zu einer gewünschten Form und Größe verschmolzen, um die Tonerpartikel zu bilden.

**[0012]** In Ausführungsformen werden Verfahren zur Bildung eines antimikrobiellen gedruckten Bildes oder einer aggregierten Struktur bereitgestellt, die das Auftragen der Tonerpartikel, umfassend Silber, auf ein Substrat umfassen. Substrate umfassen jegliche zweidimensionalen oder dreidimensionalen Oberflächen, umfassend, ohne hierauf beschränkt zu sein, Papier, Kunststoff, Textilien, eine Plattform, auf der eine Struktur oder eine Vorrichtung erstellt wird, Keramik, Holz, Stein, Gestein oder Metall, wobei das antimikrobielle gedruckte Bild befestigt ist auf einer Speisekarte, einem medizinischen Gerät, einer medizinischen Ausrüstung, einem Lebensmittelpaket oder einer Lebensmittelverpackung, einer Kosmetikverpackung, einer Kosmetik, einem Nahrungszubereitungsprodukt, Verrohrung zum Heizen oder Kühlen, einem Baustoff, einem Isolationsprodukt, einer Reinraumoberfläche etc. Entsprechend kann das antimikrobielle gedruckte Bild ein gedruckter Code, gedruckter Text, ein gedrucktes Logo oder gedruckte Formen einer antimikrobiellen Beschichtung über einem Bild oder einer Struktur sein. Das gedruckte Substrat kann normalen Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden, ohne dass Sterilität, Sterilisierung oder eine sterile oder sterilisierte Umgebung erforderlich wären.

#### A) EINFÜHRUNG

**[0013]** Die vorliegende Offenbarung stellt Tonerpartikel mit antimikrobiellen Eigenschaften bereit, selbst nach Fixieren auf einer Oberfläche oder einem Substrat, wobei die interessierenden Tonerpartikel einen Kern und eine Hülle, umfassend Metallionen-Nanopartikel, umfassen. In Ausführungsformen sind die Metallionen-Nanopartikel Silber-Nanopartikel (AgNPs), die an der Kernoberfläche binden und eine Hülle bilden können, die das Kernpartikel ver kapselt, entweder als einzige Komponente der Hülle oder als Komposit oder mit weiteren Binder- und Hüllkomponenten, die nicht antimikrobiell sind.

**[0014]** Silber-Nanopartikel (AgNPs) sind bekannt für antimikrobielle Eigenschaften, der genaue Mechanismus der antimikrobiellen Aktivität unter Verwendung von AgNPs ist jedoch nur wenig verstanden. Die AgNPs können mit der Zellwand der Bakterien wechselwirken und so das Plasmamembranpotenzial destabilisieren und die Konzentration intrazellulären Adenosintriphosphats (ATP) reduzieren, was zum Zelltod führt (Mukherjee et al., Theranos 2014; 4(3):316-335). Alternativ können die AgNPs eine Rolle bei Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) spielen, die für Zytotoxizität verantwortlich sind. Weiterhin wurde berichtet, dass AgNPs als Katalysator chemischer Redoxreaktionen wirken, indem sie Elektronenübertragung zwischen einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor erleichtern.

**[0015]** In Ausführungsformen können die AgNPs ausschließlich elementares Silber umfassen oder ein Silber-Komposit sein. Komposite sind geeignet, weitere antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, wie ein Silber-Kupfer-Komposit, wobei das Kupfer antifungale Eigenschaften verleiht. Weitere Materialien können ein Komposit umfassen, wie ein Anion, einen Träger usw.

**[0016]** Verfahren zur Synthese von Metall-Nanopartikeln sind Stand der Technik, umfassend Komposit-Nanopartikel. Für die Darstellung der vorliegenden Tonerpartikel sind keinerlei Beschränkungen des Verfahrens zur Synthese der Metall-Nanopartikel vorgesehen. In Ausführungsformen werden AgNPs durch Reduktion einer Quelle von Silberionen, wie Silbernitrat, synthetisiert. Silbersalze sind eine übliche Vorstufe zur Synthese von Silber-Nanopartikeln. In diesem Fall wird ein Reduktionsmittel, wie Trinatriumcitratdihydrat, zu einer erhitzten Lösung eines Silbersalzes, wie Silbernitrat, gegeben, wodurch Silber-Nanopartikel gebildet werden.

**[0017]** In Ausführungsformen wird ein Verfahren zur Bildung eines antibakteriellen (oder antimikrobiellen) Bildes oder einer antibakteriellen (oder antimikrobiellen) Struktur bereitgestellt, wobei der Toner auf eine beliebige zweidimensionale Oberfläche oder ein beliebiges zweidimensionales Substrat gedruckt werden oder verwendet werden, um eine dreidimensionale Struktur oder Vorrichtung zu bilden. Der antimikrobielle gedruckte Toner kann eine Beschichtung über einer Oberfläche oder einem Substrat bilden, oder ein antimikrobielles gedrucktes Bild kann z.B. einen gedruckten Code, einen gedruckten Text, ein gedrucktes Bild oder ein gedrucktes Logo bilden. Das antimikrobielle gedruckte Bild kann befestigt werden z.B. auf einer Speise-

karte, einem Kennzeichen, einem medizinischen Gerät, einer medizinischen Ausrüstung, einem Lebensmitelpaket oder einer Lebensmittelverpackung, einer Kosmetik, einer Kosmetik-Packung oder Verpackung, einem Medikament, einer Medikamentenpackung, einem Kosmetikprodukt, einem Nahrungszubereitungsprodukt, einem Lebensmittel, einem Küchenprodukt, Verrohrung zum Heizen oder Kühlen, einem Baustoff, einem Isolationsprodukt, einer Reinraumoberfläche etc. In Ausführungsformen kann der vorliegende Toner verwendet werden, um Codes/Kennzeichen/Logos auf einem medizinischen Gerät (z.B. einem Katheter oder einem Thermometer), einer Speisekarte, einem Kennzeichen, einem Lebensmittelverpackungsmaterial, einem Kosmetikwerkzeug etc. zu bilden, oder er kann verwendet als klare antimikrobielle Beschichtung verwendet werden. Oberfläche oder Substrat können eine Plattform oder Oberfläche sein, auf die eine Vorrichtung von Struktur erstellt oder in mehreren Schichten bei Erstellen einer Struktur oder Vorrichtung niedergelegt wird, eine bestehende Schicht, auf die Toner aufgetragen wird, wird hier als Oberfläche oder Substrat bezeichnet.

**[0018]** Wie in dem Beispiel-Abschnitt bereitgestellt, wurde ein Styrol-Acrylat-basierter Toner hergestellt, der Silber-Nanopartikel in der Hülle enthielt (siehe Beispiel 2). Der Toner besaß antimikrobielle Eigenschaften bei Ausplattieren auf einer Agar-haltigen Petrischale, die mit heimischen Mikroorganismen der normalen Bakterienflora des Menschen beimpft wurde (siehe Beispiel 4). Um den Prozess des Tonerauftrags zu imitieren, wurde der Toner auf verschiedene Substrate gefiltert und bei Umgebungstemperatur getrocknet. Um den Prozess der Tonerfixierung auf einem Substrat zu imitieren, wurde getrockneter Toner bzw. getrocknetes Substrat laminiert. Antimikrobielle Aktivität wurde um den Druck herum beobachtet (wie durch einen Halo ohne Bakterienwachstum um die Tonerpartikelprobe herum zu sehen) und auf/in dem Druck selbst, welcher keine Anzeichen für bakterielles Wachstum oder Bildabbau zeigte (siehe Beispiel 5).

## B) DEFINITIONEN

**[0019]** Wie hier verwendet, versteht sich der Modifikator „ca.“, wie im Zusammenhang mit einer Menge verwendet, als umfassend den angegebenen Wert, und besitzt die Bedeutung, die sich aus dem Zusammenhang ergibt (z.B. umfasst es mindestens den Fehlergrad, der mit der Messung der bestimmten Menge verbunden ist). In Ausführungsformen umfassen die interessierenden Begriffe eine Variation von weniger als ca. 10% des angegebenen Wertes. Wenn in Zusammenhang mit einem Bereich verwendet, versteht sich der Modifikator „ca.“ auch als den Bereich umfassend, der durch die absoluten Werte an den beiden Endpunkten definiert wird. Der Bereich „von ca. 2 bis ca. 4“ offenbart z.B. auch den Bereich „von 2 bis 4“.

**[0020]** Der Begriff „antibakteriell“, wie hier verwendet, betrifft die Eigenschaft einer Zusammensetzung zur Hemmung oder Zerstörung des Wachstums von Bakterien. In anderen Worten ist ein Tonerpartikel, das antibakterielle Eigenschaften umfasst, wirksam, Bakterien abzutöten oder Wachstum oder Fortpflanzung von Bakterien zu hemmen, umfassend als ein gedrucktes oder fixiertes Bild.

**[0021]** Der Begriff „antimikrobiell“, wie hier verwendet, betrifft ein Agens oder die Eigenschaft, die durch das Agens verliehen wird, die Mikroorganismen oder Mikroben tötet oder deren Wachstum hemmt. Ein antibakterielles Agens oder die Eigenschaft davon ist ein antimikrobielles Agens. Mikroorganismen umfassen z.B. Bakterien, Pilze, Algen, weitere einzellige Organismen, Protisten, Nematoden, Parasiten, weitere mehrzellige Organismen, weitere Pathogene usw. In anderen Worten ist ein Tonerpartikel, umfassend antimikrobielle Eigenschaften, wirksam, Mikroben abzutöten oder Wachstum zu hemmen und Vermehrung von Mikroben, umfassen als ein gedrucktes und fixiertes Bild.

**[0022]** Der Begriff „Nano“, wie hier verwendet in „Silber-Nanopartikel“, zeigt eine Partikelgröße von weniger als ca. 1.000 nm an. In Ausführungsformen besitzen die Silber-Nanopartikel eine Partikelgröße von ca. 0,5 nm bis ca. 1.000 nm, von ca. 1 nm bis ca. 500 nm, von ca. 1 nm bis ca. 100 nm, von ca. 1 nm bis ca. 20 nm. Partikelgröße, wie hier definiert, kann den mittleren Durchmesser der Silber-Nanopartikel umfassen, wie z.B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt.

**[0023]** Ein Polymer kann durch ein oder mehrere der konstituierenden Monomere identifiziert oder benannt werden, die hier verwendet werden, um das Polymer zu konstruieren, obwohl nach Polymerisation ein Monomer verändert oder nicht länger identisch zu dem Ausgangsreaktanten sein kann. Ein Polyester ist also z.B. häufig aus einem Polysäure-Monomer oder einer Polysäure-Komponente und einem Polyalkohol-Monomer oder einer Polyalkohol-Komponente zusammengesetzt. Wenn entsprechend ein Trimellitinsäure-Reaktant verwendet wird, um ein Polyesterpolymer herzustellen, kann das resultierende Polyesterpolymer hier als ein Trimellitinsäurepolyester bezeichnet werden.

**[0024]** „Zweidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie 2D, betrifft eine Struktur oder Oberfläche, die im Wesentlichen ohne Verwendung einer mechanischen Messvorrichtung keine messbare oder erkennbare Tiefe aufweist. Allgemein wird die Oberfläche als flach identifiziert und betont Höhe und Breite und weist keine Illusion von Tiefe oder Dicke auf. So wird Toner z.B. auf eine Oberfläche aufgetragen, um ein Bild oder eine Beschichtung zu bilden, und allgemein weist die Schicht eines fixierten Toners ca. 1 µm bis ca. 10 µm Dicke auf. Dennoch wird das Auftragen von Toner auf eine flache Oberfläche hier als zweidimensionale Auftragung betrachtet. Die Oberfläche kann z.B. ein Blatt oder ein Papier sein. Diese Definition versteht sich nicht als eine mathematische oder wissenschaftliche Definition auf molekularer Ebene, sondern als eine, die für den Betrachter keine Illusion von Dicke besitzt. Eine dickere Tonerschicht, wie eine, die als Bereitstellen von „erhabener Schrift“ bezeichnet werden kann, auf eine Oberfläche ist für die vorliegenden Zwecke ebenfalls in der Definition von 2D umfasst.

**[0025]** „Dreidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie 3D, versteht sich als eine Struktur, zusammengesetzt aus mehreren Schichten oder Partikelabscheidungen von Toner, die aggregieren oder sich zusammenlagern, um z.B. eine Gestalt, eine Form, ein Konstrukt, ein Objekt und Ähnliches zu ergeben, und nicht auf eine Oberfläche oder Struktur aufgetragen werden müssen, autonom sein kann und/oder eine Dicke oder Tiefe aufweisen kann. Drucken, wie hier verwendet, umfasst das Erstellen von 3D-Strukturen. Drucken auf einer Oberfläche oder Struktur wird hier ebenfalls verwendet, umfassend das Bilden einer 3D-Struktur durch Abscheidung einer Mehrzahl von Tonerschichten. Häufig wird die erste Schicht auf einen Träger, eine Oberfläche, ein Substrat oder eine Struktur gedruckt. Folgende Tonerschichten werden darauf angeordnet, und die bereits abgeschiedene (und optional adhäsive oder verfestigte) Tonerschicht oder -schichten wird bzw. werden hier als eine Oberfläche oder als ein Substrat bezeichnet.

### C) TONERPARTIKEL

**[0026]** Die interessierenden Tonerpartikel umfassen einen Kern und eine Hülle, die Metallionen-Nanopartikel umfassen, wie Silber-Nanopartikel.

#### a) Harze und Latexe

**[0027]** Jedes zur Darstellung eines Latex zur Verwendung in einem Toner geeignete Monomer kann genutzt werden. Solche Latexe können mittels herkömmlicher Verfahren hergestellt werden.

**[0028]** Geeignete Monomere umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Styrole, Acrylate, Methacrylate, Butadiene, Isoprene, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Acrylonitrile, Kombinationen davon und Ähnliche. Beispielhafte Monomere umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Styrole, Alkylacrylat, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Dodecylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Chlorethylacrylat;  $\beta$ -Carboxyethylacrylat ( $\beta$ -CEA), Phenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -chloracrylat, Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Butylmethacrylat; Butadien; Isopren; Methacrylonitril; Acrylonitril; Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylmethylether und Ähnliche; Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat und Vinylbutyrat; Vinylketone, wie Vinylmethylketon, Vinylhexylketon und Methylisopropenylketon; Vinylidenhalogene, wie Vinylidenchlorid und Vinylidenchlorfluorid; N-Vinylindol; N-Vinylpyrrolidon; Methacrylat (MA); Acrylsäure; Methacrylsäure; Acrylamid; Methacrylamid; Vinylpyridin; Vinylpyrrolidon; Vinyl-N-methylpyridiniumchlorid; Vinylnaphthalin; p-Chlorstyrol; Vinylchlorid; Vinylbromid; Vinylfluorid; Ethylen; Propylen; Butylene; Isobutylene; und Ähnliche und Mischungen davon. Beispielhafte Styrol-/Acrylatpolymere umfassen Styrolacrylate, Styrolbutadiene, Styrolmethacrylate und insbesondere Poly(styrolalkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrolalkylmethacrylat), Poly(styrolalkylacrylatacrysäure), Poly(styrol-1,3-dienacrysäure), Poly(styrolalkylmethacrylatacrysäure), Poly(alkylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylatarylacrylat), Poly(arylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylatacrysäure), Poly(styrolalkylacrylatacylonitrilacrysäure), Poly(styrol-1,3-dienacrylonitrilacrysäure), Poly(alkylacrylatacylonitrilacrysäure), Poly(styrolbutadien), Poly(methylstyrolbutadien), Poly(methylmethacrylatbutadien), Poly(ethylmethacrylatbutadien), Poly(propylmethacrylatbutadien), Poly(butylmethacrylatbutadien), Poly(methylacrylatbutadien), Poly(ethylacrylatbutadien), Poly(propylacrylatbutadien), Poly(propylacrylatbutadien), Poly(butylacrylatbutadien), Poly(styrolisopren), Poly(methylstyrolisopren), Poly(methylmethacrylatisopren), Poly(ethylmethacrylatisopren), Poly(propylmethacrylatisopren), Poly(butylmethacrylatisopren), Poly(methylacrylatisopren), Poly(ethylacrylatisopren), Poly(propylacrylatisopren), Poly(butylacrylatisopren), Poly(styrolpropylacrylat), Poly(styrolbutylacrylat), Poly(styrolbutadienacrysäure), Poly(styrolbutadienmethacrysäure), Poly(styrolbutadienacrylonitrilacrysäure), Poly(styrolbutylacrylatacrysäure), Poly(styrolbutylacrylatacylonitrilacrysäure), Poly(styrolbutylacrylatacylonitrilacrysäure), Poly(styrolbutadien), Poly(styrolisopren), Poly(styrolbutylmethacrylat), Poly(styrolbutylacrylatacrysäure), Poly(styrolbutylmethacrylatacrysäure), Poly(butylmethacrylatbutylacrylat), Poly(butylmethacrylatac-

rylsäure), Poly(acrylonitrilebutylacrylatacrylicsäure) und Kombinationen davon. Das Polymer kann ein Block-, Random- oder alternierendes Copolymer sein.

**[0029]** Weitere veranschaulichende Beispiele für ein Styrol/Acrylat-Latex-Copolmer umfassen Poly(styrol-n-butylacrylat-β-CEA), Poly(alkylmethacrylat), Poly(styrolalkylacrylatacrylonitril), Poly(styrol-1,3-dienacrylonitril), Poly(alkylacrylatacrylonitril), Poly(styrolbutadienacrylonitril), Poly(styrolbutylacrylatacrylonitril) und Ähnliche.

**[0030]** Bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere kann Styrol in einer Menge von ca. 01% bis ca. 99%, von ca. 50% bis ca. 95%, von ca. 70% bis ca. 90% vorliegen, obwohl es in größeren oder kleineren Mengen vorliegen kann. Acrylat(e) kann bzw. können in einer Menge von ca. 01% bis ca. 99%, von ca. 05% bis ca. 50%, von ca. 10% bis ca. 30% vorliegen, obwohl es in größeren oder kleineren Mengen vorliegen kann.

**[0031]** Das Styrol/Acrylat-Harzpartikel kann eine Größe von ca. 155 nm bis ca. 215 nm, von ca. 165 nm bis ca. 205 nm, von ca. 175 nm bis ca. 195 nm aufweisen. Das Styrol/Acrylat-Harzpartikel kann eine Molekularmasse von ca. 20.000 (20k) bis ca. 50k, von ca. 25k bis ca. 45k, von ca. 30k bis ca. 40k aufweisen.

**[0032]** In Ausführungsformen können die Kernpartikel ein Styrol- oder Acrylatharz, ein Polyesterharz oder Kombinationen davon usw. umfassen. Es kann ein beliebiges Polyesterharz verwendet werden, umfassend die Harze, die in der US 6,593,049 B1 und US 6,756,176 B2 beschrieben sind. Die Polyester können amorph, kristallin oder beides sein. Geeignete amorphe Harze umfassen die, die in der US 6,063,827 A offenbart sind. Geeignete kristalline Harze umfassen die, die in der US 2006/0222991 A1 offenbart sind. Geeignete Polyester-Latexe können auch eine Mischung aus einem amorphen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz umfassen, wie in der US 6,830,860 B2 beschrieben.

**[0033]** In Ausführungsformen kann ein ungesättigtes Polyesterharz als Polyester-Latexharz genutzt werden. Beispiele für solche Harze umfassen die, die in der US 6,063,827 A offenbart sind. Beispielhafte ungesättigte Polyesterharze umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Poly(1,2-propylenfumarat), Poly(1,2-propylenmaleat), Poly(1,2-propylenitaconat) usw. und Kombinationen davon.

**[0034]** Im Folgenden bedeutet eine „Säure-abgeleitete Komponente“ oder funktionelle Variationen davon eine Baugruppe oder ein Monomer, das ursprünglich eine Säurekomponente vor Einbau durch Synthese eines Polyesterpolymers war, und eine „Alkohol-abgeleitete“ Komponente oder funktionelle Variationen davon eine bedeutet eine Baugruppe oder ein Monomer, das ursprünglich eine Alkoholkomponente vor Einbau durch Synthese des Polyesterpolymerharzes war. Die Säurekomponente kann eine Polysäure sein. Die Alkoholkomponente kann ein Polyol sein.

**[0035]** Das Polyesterpolymer kann durch Reaktion eines Polyols mit einer Polysäure in Gegenwart eines optionalen Katalysators gebildet werden. Polykondensationskatalysatoren, die zur Bildung entweder kristalliner oder amorpher Polyester nutzbar sind, umfassen Tetraalkyltitannate, Dialkylzinnoxide, wie Dibutylzinnoxid; Tetraalkylzinnne, wie Dibutylzinnndilaurat; Dialkylzinnoxidhydroxide, wie Butylzinnoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinnoxid oder Kombinationen davon. Solche Katalysatoren können in Mengen von z.B. ca. 0,01 mol-% bis ca. 5 mol-% bezogen auf Ausgangspolysäure oder -polyester vorliegen, die verwendet werden, um das Polyesterharz herzustellen.

**[0036]** Ein „kristallines Polyesterharz“ ist eines, das keine schrittweise endotherme Mengenvariation sondern einen eindeutigen endothermen Peak bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) zeigt. Ein Polymer, das jedoch durch Copolymerisation der kristallinen Polyester-Hauptkette und mindestens einer Komponente erhalten wird, wird auch als kristalliner Polyester bezeichnet, wenn die Menge der anderen Komponente maximal 50 Gew.-% beträgt.

**[0037]** Monomer-Polysäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen können zum Erhalten geeigneter Kristallschmelzpunkt- und Ladungseigenschaften erwünscht sein. Zur Verbesserung der Kristallinität kann eine unverzweigte Polycarboxylsäure in einer Menge von ca. 95 Mol-% oder mehr der Säurekomponente, zu mehr als ca. 98 Mol-% der Säurekomponente vorliegen. Weitere Polysäuren sind nicht in bestimmter Weise beschränkt und Beispiele hierfür umfassen herkömmlich bekannte Polycarboxylsäuren und mehrwertige Alkohole, z.B. die, die in „Polymer Data Handbook: Basic Edition“

**[0038]** (Soc. Polymer Science, Japan, Herausgeber: Baihukan) beschrieben sind. Als Alkoholkomponente können aliphatische Polyalkohole mit ca. 6 bis ca. 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden, um gewünschte Kristallschmelzpunkte und Ladungseigenschaften zu erhalten. Zur Erhöhung der Kristallinität kann es geeignet sein, die unverzweigten Polyalkohole in einer Menge von mindestens ca. 95 Mol-%, von mindestens ca. 98 Mol-% zu verwenden.

**[0039]** Zur Bildung eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete Polyole aliphatische Polyole mit ca. 2 bis ca. 36 Kohlenstoffatomen, wie 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 Ähnliche; Mischungen davon und Ähnliche. Das aliphatische Polyol kann z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-%, von ca. 42 bis ca. 55 Mol-%, von ca. 45 bis ca. 53 Mol-% ausgewählt werden (obwohl Mengen außerhalb dieser Bereiche wählbar sind).

**[0040]** Beispiele für Polysäuren und Polyester, umfassend Vinylpolysäuren oder Vinylpolyester, ausgewählt zur Darstellung eines kristallinen Harzes, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis-1,4-Diace-toxy-2-buten, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarboxylsäure, Naphthalin-2,7-dicarboxylsäure, Cyclohexanddicarboxylsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, ein Diester oder Anhydrid davon; oder Mischungen davon. Die Polysäure kann in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-% gewählt werden.

**[0041]** Beispiele für kristalline Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Mischungen davon und Ähnliche. Bestimmte kristalline Harze können Polyester-basiert sein, wie Poly(ethylenadipat), Poly(propylenadipat), Poly(butylenadipat), Poly(pentylenadipat), 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), Poly(decylensebacat), Poly(ethylendecanoat), Poly(ethylendodecanoat), Poly(nonylensebacat), Poly(nonylendecanoat), Copoly(ethylfumarat)-Copoly(ethylensebacat), Copoly(ethylenefumarat)-Copoly(ethylendecanoat), Copoly(ethylfumarat)-Copoly(ethylendodecanoat), Poly(octylenadipat), wobei Alkali ein Metall ist, wie Natrium, Lithium oder Kalium. Beispiele für Polyamide umfassen Poly(ethylenadipamid), Poly(propylenadipamid), Poly(butyleneadipamid), Poly(pentylenadipamid), Poly(hexylenadipamid), Poly(octylenadipamid), Poly(ethylensuccinimid) und Poly(propylensebecamid). Beispiele für Polyimide umfassen Poly(ethylenadipimid), Poly(propylenadipimid), Poly(pentylenadipimid), Poly(hexylenadipimid), Poly(octylenadipimid), Poly(ethylensuccinimid), Poly(propylensuccinimid) und Poly(butylensuccinimid).

**[0042]** Das kristalline Harz kann z.B. in einer Menge von ca. 4 bis ca. 14 Gew.-% der Tonerkomponenten, von ca. 5 bis ca. 12 Gew.-%, von ca. 6 bis ca. 10 Gew.-% der Tonerharze vorliegen. Das kristalline Harz kann verschiedene Schmelzpunkte besitzen, z.B. von ca. 30 °C bis ca. 120 °C, von ca. 50 °C bis ca. 90 °C. Das kristalline Harz kann ein Massenmittel der Molekularmasse ( $M_w$ ), wie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen, von z.B. ca. 15.000 bis ca. 30.000, von ca. 20.000 bis ca. 25.000 aufweisen. Die Molekularmassenverteilung ( $M_w/M_n$ ) des kristallinen Harzes kann z.B. ca. 2 bis ca. 6, ca. 3 bis ca. 5 betragen. Die kristallinen Harzpartikel können eine Größe von ca. 170 bis ca. 230 nm, von ca. 180 bis ca. 220 nm, von ca. 190 bis ca. 210 nm aufweisen.

**[0043]** Beispiele für Polysäuren oder Polyester, umfassend Vinylpolysäuren oder Vinylpolyester, die für die Darstellung amorpher Polyester genutzt werden, umfassen Polycarboxylsäuren oder Polyester, wie Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis-1,4-Diace-toxy-2-buten, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethylisophthalat, Dimethylphthalat, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmalat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Dimethyl-dodecylsuccinat und Kombinationen davon. Die Polysäure oder der Polyester kann z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Harzes, von ca. 42 bis ca. 52 Mol-% des Harzes, von ca. 45 bis ca. 50 Mol-% des Harzes vorliegen.

**[0044]** Beispiele für Polyole, die zur Darstellung des amorphen Polyesters nutzbar sind, umfassen 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 2,2-Dimethylpro-

pandiol, 2,2,3-Trimethylhexandiol, Heptandiol, Dodecandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Xylendimethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Dibutylol und Kombinationen davon. Die gewählte Menge Polyol kann variieren und z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Harzes, von ca. 42 bis ca. 55 Mol-% des Harzes vorliegen.

**[0045]** Ein hochmolekulares amorphes Harz kann eine Molekularmasse von ca. 70k bis ca. 84k, von ca. 72k bis ca. 83k, von ca. 74k bis ca. 80k aufweisen. Ein niedermolekulares amorphes Harz kann eine Molekularmasse von ca. 12k bis ca. 24k, von ca. 14k bis ca. 22k, von ca. 16k bis ca. 20k aufweisen.

**[0046]** Die amorphen Harzpartikel können eine Größe von ca. 170 bis ca. 230 nm, von ca. 180 bis 220 nm, von ca. 190 bis ca. 210 nm aufweisen.

**[0047]** Die Polyesterharze können aus einer Kombination von Komponenten synthetisiert werden, die aus den oben erwähnten Monomerkomponenten unter Verwendung herkömmlicher Verfahren nach dem Stand der Technik wählbar sind. Beispielhafte Verfahren umfassen die Ester-Austauschverfahren und das direkte Polykondensationsverfahren, die einzeln oder in einer Kombination davon verwendbar sind. Das molare Verhältnis (Säure/Alkohol), wenn die Säurekomponente und die Alkoholkomponente umgesetzt werden, kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen variieren. Bei direkter Polykondensation kann das molare Verhältnis ca. 1/1 betragen. Bei dem Ester-Austauschverfahren kann ein Monomer, wie Ethylenglycol, Neopentylglycol oder Cyclohexandimethano, die unter Vakuum abdestillierbar sind, im Überschuss verwendet werden.

i) Tenside

**[0048]** Für die Darstellung einer Latex-, Pigment- oder Wachsdispersion gemäß der vorliegenden Offenbarung kann ein beliebiges Tensid verwendet werden. Abhängig vom Emulsionssystem kann ein beliebiges gewünschtes nicht-ionisches oder ionisches Tensid angenommen werden, wie ein anionisches oder kationisches Tensid.

**[0049]** Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecylnaphthalinsulfat, Dialkylbenzolalkylsulfate und -sulfonate, Abietinsäure, NEOGEN R® und NEOGEN SC®, erhältlich von Kao, Tayca Power®, erhältlich von Tayca Corp., DOWFAX®, erhältlich von Dow Chemical Co., und Ähnliche sowie Mischungen davon.

**[0050]** Beispiele für geeignete kationische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dialkylbenzolalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>-Trimethylammoniumbromide, Halogensalze quartärer Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL® und ALKAQUAT® (erhältlich von Alkaril Chemical Company), SANIZOL® (Benzalkoniumchlorid, erhältlich von Kao Chemicals), und Ähnliche sowie Mischungen davon.

**[0051]** Beispiele für geeignete nicht-ionische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol (erhältlich von Sanofi als ANTAROX 890®, IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210® und ANTAROX 897®) und Ähnliche sowie Mischungen davon.

**[0052]** Tenside können in einer beliebigen oder wirksamen Menge eingesetzt werden, z.B. zu mindestens ca. 0,01 Gew.-% der Reaktanten, zu mindestens ca. 0,1 Gew.-% der Reaktanten; zu maximal ca. 10 Gew.-% der Reaktanten, zu maximal ca. 5 Gew.-% der Reaktanten, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

ii) Starter

**[0053]** In dem Latex-Prozess und in dem Toner-Prozess kann ein beliebiger geeigneter Starter oder eine Mischung von Startern verwendet werden. In Ausführungsformen ist der Starter aus bekannten Startern für Freie-Radikal-Polymerisation ausgewählt. Beispiele für geeignete Freie-Radikal-Starter umfassen, ohne hie-

rauf beschränkt zu sein, Peroxide, Pertriphenylacetate, tert-Butylperformate, Natriumpersulfat, Azoverbindungen und Ähnliches.

**[0054]** Bezogen auf das Gesamtgewicht der zu Polymerisierenden Monomere kann der Starter in einer Menge von ca. 0,1% bis ca. 5%, von ca. 0,4% bis ca. 4%, von ca. 0,5% bis ca. 3% vorliegen, obwohl er in größerer oder kleinerer Menge vorliegen kann.

iii) Kettenübertragungsmittel

**[0055]** Zur Steuerung des Polymerisationsgrades des Latex und dadurch zum Steuern der Molekularmasse und der Molekularmassenverteilung des Latexprodukts kann optional ein Kettenübertragungsmittel verwendet werden. Es versteht sich, dass ein Kettenübertragungsmittel Teil des Latexpolymers werden kann.

**[0056]** Ein Kettenübertragungsmittel kann eine kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung besitzen. Beispielhafte Kettenübertragungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, n-C<sub>3</sub>-15-Alkylmercaptane; verzweigte Alkylmercaptane; Mercaptane mit aromatischem Ring usw. Beispiele für solche Kettenübertragungsmittel umfassen auch, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dodecanthiol, Butanthiol, Isooctyl-3-mercaptopropionat, 2-Methyl-5-t-butylthiophenol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff und Ähnliche. Die Begriffe „Mercaptan“ und, „Thiol“ können austauschbar verwendet werden, um eine C-SH-Gruppe zu bezeichnen.

**[0057]** Bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere kann das Kettenübertragungsmittel in einer Menge von ca. 0,1% bis ca. 7%, von ca. 0,5% bis ca. 6%, von ca. 1,0% bis ca. 5% vorliegen, obwohl es in größeren oder kleineren Mengen vorliegen kann.

iv) Verzweigungsmittel

**[0058]** In Ausführungsformen kann optional ein Verzweigungsmittel umfasst sein, um Verzweigungsgrad, Vernetzungsgrad und/oder Struktur des Ziel-Latex zu steuern. Beispielhafte Verzweigungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Decandioldiacrylat (ADOD), Trimethyolpropan, Pentaerythritol, Trimellitinsäure, Pyromellitinsäure und Mischungen davon.

**[0059]** Bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere kann das Verzweigungsmittel in einer Menge von ca. 0,001% bis ca. 2%, von ca. 0,05% bis ca. 1,0%, von ca. 0,1% bis ca. 0,8% vorliegen, obwohl es in größeren oder kleineren Mengen vorliegen kann.

v) Verfahren

**[0060]** In dem Latex-Prozess und in dem Toner-Prozess der Offenbarung kann Emulgierung durch einen beliebigen geeigneten Prozess durchgeführt werden, wie Mischen, optional bei erhöhter Temperatur. Die Emulsionsmischung kann z.B. in einem Homogenisator, der auf ca. 200 bis ca. 400 rpm und eine Temperatur von ca. 20 °C bis ca. 80 °C eingestellt ist, für eine Zeit von ca. 1 min bis ca. 20 min gemischt werden, obwohl Geschwindigkeit, Temperatur und Zeit außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

**[0061]** Es kann ohne Einschränkungen ein beliebiger Reaktortyp verwendet werden. Der Reaktor kann Vorrichtungen zum Rühren der darin befindlichen Zusammensetzungen umfassen, wie ein Flügelrad. Ein Reaktor kann mindestens ein Flügelrad umfassen. Zur Bildung des Latex und/oder Toners kann der Reaktor so betrieben werden, dass das bzw. die Flügelräder bei einer wirksamen Mischrate von ca. 10 bis ca. 1.000 rpm arbeiten.

**[0062]** Nach Abschluss der Monomerzugabe kann der Latex weiter stabilisieren, indem die Bedingungen vor dem Abkühlen für eine Zeitspanne weiter aufrecht erhalten werden, wie z.B. für 10 bis ca. 300 min. Optional kann der durch obigen Prozess gebildete Latex durch Standardverfahren nach dem Stand der Technik isoliert werden, wie z.B. durch Koagulation, Lösung, Präzipitation, Filtrieren, Waschen, Trocknen und Ähnliches.

**[0063]** Ein Latex der vorliegenden Offenbarung kann schmelzgemischt oder anderweitig mit verschiedenen Tonerzutaten gemischt werden, wie einer optional Wachsdispersion, einem optionalen Farbmittel, einem optionalen Koagulans, einem optionalen Silica, einem optionalen ladungsverstärkenden Additiv und Ähnlichem. Optional kann der Latex (z.B. ca. 40% Feststoffe) auf die gewünschte Feststoffbeladung (z.B. ca. 12 bis ca. 15 Gew.- % der Feststoffe) verdünnt werden, bevor er in einen Toner formuliert wird.

**[0064]** Bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners kann der Latex in einer Menge von ca. 50% bis ca. 98% vorliegen, obwohl er in geringeren Mengen vorliegen kann. Verfahren zur Herstellung solcher Latexharze können ausgeführt werden, wie in der US 7,524,602 B2 beschrieben.

b) Optionale Farbmittel

**[0065]** In Ausführungsformen können die Tonerpartikel optional ein oder mehrere Farbmittel umfassen. In Ausführungsformen können die Tonerpartikel farblos oder klar sein. In dem Toner können verschiedene bekannte geeignete Farbmittel umfasst sein, wie Farbstoffe, Pigmente, Mischungen von Farbstoffen, Mischungen von Pigmenten, Mischungen von Farbstoffen und Pigmenten und Ähnliches. Das Farbmittel kann in dem Toner in einer Menge von z.B. 0 bis ca. 35 Gew.-% des Toners, von ca. 1 bis ca. 25 Gew.-% des Toners, von ca. 3 bis ca. 20 Gew.-% des Toners vorliegen, obwohl Mengen außerhalb dieser Bereiche nutzbar sind.

**[0066]** Als Beispiele für geeignete Farbmittel können folgende erwähnt werden: Carbon Black-ähnliches REGAL 330®; Magnetite, wie Mobay-Magnetite MO8029™ und MO8060™; Columbian-Magnetite; MAPICO BLACKS™, oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite CB4799™, CB5300™, CB5600™ und MCX6369™; Bayer-Magnetite, BAYFERROX 8600™ und 8610™; Northern Pigments-Magnetite, NP-604™ und NP-608™; Magnox-Magnetite TMB-100™ oder TMB-104™; und Ähnliche. Als gefärbte Pigmente können Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Braun, Blau oder Mischungen davon gewählt werden. Allgemein werden Cyan-, Magenta- oder GelbPigmente oder -Farbstoffe oder Mischungen davon verwendet. Das oder die Pigmente können wasserbasierte Pigmentdispersionen sein.

**[0067]** Bestimmte Beispiel für Pigmente umfassen SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE und AQUATONE wasserbasierte Pigment-Dispersionen von SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™ erhältlich von Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ und BON RED C™ erhältlich von Dominion Color Corp., Ltd., Toronto, CA, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ von Sanofi, CINQUASIA MAGENTA™ erhältlich von E.I. DuPont de Nemours & Co. und Ähnliches. Wählbare Farbmittel sind Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb und Mischungen davon. Beispiele für Magenta-Farbmittel sind 2,9-Dimethyl-substituiertes Chinacridon- und Anthrachinon-Farbstoffe, bezeichnet in dem Color Index (CI) als CI 60710, CI Dispersed Red 15, Diazofarbstoff, bezeichnet in dem Color Index als CI 26050, CI Solvent Red 19 und Ähnliche. Veranschaulichende Beispiele für Cyane umfassen Kupfertetra(octadecylsulfonamido)phthalocyanin, x-Kupferphthalocyanin-Pigment aufgeführt in dem Color Index als CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, Anthrathrene Blue, bezeichnet in dem Color Index als CI 69810, Special Blue X-2137 und Ähnliche. Beispiele für Gelbe sind Diarylide Yellow 3,3-Dichlorbenzidinacetanilide, ein Monoazo-Pigment, bezeichnet in dem Color Index als CI 12700, CI Solvent Yellow 16, ein Nitrophenylaminsulfonamid, bezeichnet in dem Color Index als Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-Dimethoxy-4-sulfonanilidphenylazo-4'-chlor-2,5-dimethoxyacetanilid und Permanent Yellow FGL. Gefärbte Magnetite, wie Mischungen von MAPICO BLACK™, und Cyan-Komponenten sind ebenfalls als Farbmittel wählbar. Es sind weitere bekannte Farbmittel wählbar, wie Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) und Sunperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), und farbige Farbstoffe, wie Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (Sanofi), Sunperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991 K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Sanofi), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunperse Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (sanofi), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet für Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann, CA), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Co.), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871 K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), Kombinationen der vorangehenden und Ähnliches.

c) Optionales Wachs

**[0068]** Ein Toner der vorliegenden Offenbarung kann optional ein Wachs enthalten, das entweder ein einzelner Wachstyp oder eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Wachsen sein kann. Wenn umfasst, kann das Wachs in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% der Tonerpartikel, von ca. 5 Gew.-%

bis ca. 20 Gew.-% der Tonerpartikel vorliegen. Der Schmelzpunkt eines Wachses kann mindestens ca. 60 °C, mindestens ca. 70 °C, mindestens ca. 80 °C betragen. Wählbare Wachse umfassen z.B. Wachse mit einem Massenmittel der Molekularmasse von ca. 500 bis ca. 20.000, von ca. 1.000 bis ca. 10.000. Wachspartikel können zu einer Größe von ca. 125 nm bis ca. 250 nm, von ca. 150 bis ca. 225 nm, von ca. 175 bis ca. 200 nm gebildet werden.

**[0069]** Verwendbare Wachse umfassen z.B. Polyolefin, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybuten-Wachse, wie kommerziell erhältlich von Allied Chemical und Petrolite Corporation, z.B. PolyWAX™, Polyethylen-Wachse von Baker Petrolite, Wachsemulsionen erhältlich von Michaelman, Inc. and the Daniels Products Company, EPOLENE N-15™ kommerziell erhältlich von Eastman Chemical Products, Inc., und VIS-COL 550-P™, ein Polypropylen mit niedrigem Massenmittel der Molekularmasse von Sanyo Kasei K.K.; pflanzenbasierte Wachse, wie Carnaubawachs, Reiswachs, Candelillawachs, Sumachwachs und Jojobaöl; tierbasierte Wachse, wie Bienenwachs; mineralbasierte Wachse und erdölbasierte Wachse, wie Steinwachs, Ozokerit, Ceresin, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs und Fischer-Tropsch-Wachs; Esterwachse, erhalten aus höherer Fettsäure und höherem Alkohol, wie Stearylstearat und Behenylbehenat; Esterwachse, erhalten aus höherer Fettsäure und einwertigem oder mehrwertigem niederen Alkohol, wie Butylstearat, Propyleat, Glycerinmonostearat, Glycerindistearat, Pentaerythritoltetrahebenat; Esterwachse, erhalten aus höherer Fettsäure und mehrwertigen Alkohol-Multimeren, wie Diethylenglycolmonostearat, Dipropylenglycoldistearat, Diglyceryldistearat und Triglyceryltetrastearat; Sorbitanhöhere Fettsäure-Ester-Wachse, wie Sorbitanmonostearat, und Cholesterin-höhere Fettsäure-Ester-Wachse, wie Cholesterylstearat. Beispiele für verwendbare funktionalisierte Wachse umfassen Amine, Amide, z.B. AQUA SUPERSLIP 6550™ und SUPERSLIP 6530™ erhältlich von Micro Powder Inc., fluorinierte Wachse, z.B. PolyFLUO 190™, PolyFLUO 200™, PolySILK 19™ und PolySILK 14™ erhältlich von Micro Powder Inc., gemischte fluorinierte Amidwachse, z.B. MICROSPERSION 19™ erhältlich von Micro Powder Inc., Imide, Ester, quartäre Amine, Carboxylsäuren- oder Acrylsäurepolymeremulsion, z.B. JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, alle erhältlich von SC Johnson Wax, und chlorierte Polypropylene und Polyethylene erhältlich von Allied Chemical und Petrolite Corporation und SC Johnson Wax. Mischungen und Kombinationen der vorangehenden Wachse sind in den Ausführungsformen ebenfalls verwendbar.

#### d) Hülle

**[0070]** Die Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung umfassen eine Hülle, die aggregierte Kernpartikel umgibt, wobei die Hülle Metall-(I)-ionen umfasst. Silbermetallionen besitzen bekanntermaßen antimikrobielle Eigenschaften und können als antimikrobielle Metallionen bezeichnet werden. Geeignete antimikrobielle Metalle und Metallionen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Silber, Kupfer, Zink, Gold, Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Arsen, Antimon, Bismut, Barium, Cadmium, Chrom und Thallium. Metallionen von Silber, Kupfer, Zink und Gold oder Kombinationen davon, werden z.B. als sicher für den menschlichen Kontakt eingestuft. Somit besitzen Silberionen alleine oder in Kombination mit Kupfer oder Zink oder beiden z.B. einen hohen Wirkung-Toxizitätsgrad, d.h. hohe Wirkung zu niedriger Toxizität.

**[0071]** Eine Kombination von Silber- und Kupferionen stellt z.B. sowohl eine antibakterielle Eigenschaft von Silberionen als auch eine antifungale Eigenschaft von Kupferionen bereit. Somit lassen sich die Tonerpartikel durch Auswahl bestimmter Metallionen und Kombinationen davon, die in die die Kernpartikel des Toners umgebende Hülle eingebaut werden, für bestimmte Endanwendungen maßschneidern.

**[0072]** Die Hülle umfasst ein Metallion, wie AgNPs. In Ausführungsformen umfasst die Hülle weiterhin ein Styrol-Acrylatharz und/oder ein Polyesterharz. In Ausführungsformen kann eine Hülle Reagenzien umfassen, die nicht antimikrobiell sind, wie ein Harz, ein leitfähiges Material, wie ein Farbmittel usw. nach dem Stand der Technik. Eine Hülle kann die äußere Oberfläche eines Kern-Tonerpartikels ganz oder teilweise bedecken.

**[0073]** Die Partikelgröße der Metall-Nanopartikel wird über den mittleren Durchmesser der Partikel bestimmt. Die Metall-Nanopartikel können einen mittleren Durchmesser von maximal ca. 100 nm, maximal ca. 20 nm aufweisen. In Ausführungsformen besitzen die Metall-Nanopartikel einen mittleren Durchmesser von ca. 3 nm bis ca. 10 nm. In Ausführungsformen können Metall-Nanopartikel eine gleichförmige Partikelgröße mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung aufweisen. Die Partikelgrößenverteilung kann unter Verwendung der Standardabweichung der mittleren Partikelgröße einer Population quantifiziert werden. Die Metall-Nanopartikel besitzen eine schmale Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung von maximal ca. 3 nm, von maximal ca. 2,5 nm. In Ausführungsformen besitzen die Metall-Nanopartikel eine mittlere Partikelgröße von ca. 3 nm bis ca. 10 nm mit einer Standardabweichung von ca. 1 nm bis ca. 3 nm. Ohne durch Theorie beschränkt zu sein, wird angenommen, dass Metall-Nanopartikel mit klei-

ner Partikelgröße und schmaler Partikelgrößenverteilung bei Einführung in ein Lösungsmittel leichter dispergieren und eine gleichmäßige Beschichtung eines Kern-Tonerpartikels oder darauf ermöglichen.

**[0074]** In Ausführungsformen besitzen die Metall-Nanopartikel eine Partikelgröße in einem Bereich von ca. 2 nm bis ca. 50 nm, von ca. 10 nm bis ca. 50 nm, von ca. 20 nm bis ca. 50 nm.

**[0075]** In Ausführungsformen können die Metall-Nanopartikel nur elementares Silber oder ein Silber-Komposit, umfassend Komposite mit anderen Metallen, umfassen. Solche Silber-Komposite können entweder (i) ein oder mehrere weitere Metalle und/oder (ii) ein oder mehrere Nichtmetalle umfassen. Geeignete weitere Metalle umfassen z.B. Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In und Ni, wie die Übergangsmetalle, z.B. Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni und Mischungen davon. Beispielhafte Metall-Komposite sind Au-Ag, Ag-Cu, Au—Ag—Cu and Au-Ag-Pd. Geeignete Nichtmetalle in dem Silber-Komposit umfassen z.B. Si, C und Ge. Die verschiedenen Nicht-Silber-Komponenten des Silber-Kompositen können in einer Menge im Bereich von z.B. ca. 0,01 Gew.-% bis ca. 99,9 Gew.-%, von ca. 10 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% vorliegen. In Ausführungsformen ist das Silber-Komposit eine Metalllegierung, zusammengesetzt aus Silber und einem, zwei oder mehr weiteren Metallen, wobei Silber z.B. mindestens ca. 20 Gew.-% des Nanopartikel, mehr als ca. 50 Gew.-% der Nanopartikel umfasst. Sofern nicht anders angegeben, umfassen die hier angegebenen Gewichtsprozentsätze für die Komponenten der silberhaltigen Nanopartikel keinen Stabilisator.

**[0076]** Silber-Nanopartikel, zusammengesetzt aus einem Silber-Komposit, können z.B. unter Verwendung der folgenden Mischung hergestellt werden: (i) eine Silberverbindung (oder -verbindungen, wie eine Silber-(I)-ionen-enthaltende Verbindung); und (ii) ein weiteres Metallsalz (oder -salze) oder ein weiteres Nichtmetall (oder Nichtmetalle) während eines Reduktionsschrittes.

**[0077]** Der Fachmann versteht, dass andere Metalle als Silber geeignet sein können und gemäß den hier offenbarten Verfahren dargestellt werden können. Komposite können also z.B. mit Nanopartikeln aus Kupfer, Gold, Palladium oder Kompositen solcher beispielhaften Metalle dargestellt werden.

**[0078]** In Ausführungsformen können die Komposite weitere nanostrukturierte Materialien umfassen, wie, ohne hierauf beschränkt zu sein, eine Kohlenstoffnanoröhre (CNT, umfassend einwändige, zweiwändige und mehrwändige), ein Graphen-Blatt, ein Nanoribbon, ein Nano-Onion, ein Hohl-Nanoshell-Metall, ein Nanowire und Ähnliche. In Ausführungsformen können CNTs in Mengen zugegeben werden, die die elektrische und thermische Leitfähigkeit erhöhen.

**[0079]** In Ausführungsformen werden Verfahren zur Darstellung von Silber-Nanopartikeln bereitgestellt, umfassend das Erhitzen einer Lösung von Silberionen in Wasser zur Bildung einer Mischung und Zugabe einer Lösung eines Reduktionsmittels zu der Mischung, dadurch Bilden einer Emulsion von Silber-Nanopartikeln. In Ausführungsformen umfasst das Erhitzen das Kochen der Mischung.

**[0080]** Eine Quelle von Silber-(I)-ionen ist wählbar aus Silbernitrat, Silbersulfonat, Silberfluorid, Silberperchlorat, Silberlactat, Silbertetrafluorborat, Silberoxid oder Silberacetat.

**[0081]** In Ausführungsformen ist die Quelle für Silber-(I)-ionen ein Silbersalz, ausgewählt aus Silberacetylacetonat, Silberbenzoat, Silberbromat, Silberbromid, Silbercarbonat, Silberchlorid, Silbercitrat, Silberiodat, Silberiodid, Silbernitrit, Silberphosphat, Silbersulfat, Silbersulfid oder Silbertrifluoracetat. Die Silbersalz-Partikel können für eine homogene Dispersion in der Wasserlösung fein sein, welches die Reaktion leitet.

**[0082]** In Ausführungsformen ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus Ascorbinsäure, Trinatriumcitrat, Glucose, Galactose, Maltose, Lactose, Gallussäure, Rosmarinsäure, Kaffeesäure, Tannin, Dihydrokaffeesäure, Quercetin, Kaliumborhydrid, Hydrazinhydrat, Natriumhypophosphit oder Hydroxylaminhydrochlorid. In Ausführungsformen kann ein Reduktionsmittel zur Synthese eines Metall-Nanopartikels Natriumborhydrid oder Natriumcitrat umfassen. Die Auswahl eines geeigneten Reduktionsmittels kann Zugang zu erwünschten Nanopartikel-Morphologien bereitstellen.

**[0083]** In Ausführungsformen liegt das gesamte in dem Toner vorliegende Metall in einer Konzentration von ca. 12.000 bis 15.000 ppm, von ca. 12.000 bis ca. 14.000, von ca. 12.000 bis ca. 13.000 ppm vor, wie mittels Massenspektroskopie (MS) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) gemessen. In Ausführungsformen liegt das gesamte in dem Toner vorliegende Metall in einer Konzentration von ca. 1,2% Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, von ca. 1,2 Gew.-% bis 1,4 Gew.-%, von ca. 1,2 Gew.-% bis ca. 1,3 Gew.-% des Toners vor, wie mittels ICP-MS gemessen.

## e) Toner-Darstellung

**[0084]** Tonerpartikel können durch ein beliebiges Verfahren aus dem Bereich des Fachmanns dargestellt werden. Obwohl Ausführungsformen in Bezug auf die Herstellung von Tonerpartikeln im Folgenden in Bezug auf Emulsion-Aggregate-Prozesse (EA) beschrieben werden, kann ein beliebiges geeignetes Verfahren zur Darstellung von Tonerpartikeln verwendet werden, umfassend chemische Prozesse, wie Suspensions- und Kapselprozesse, wie offenbart in der US 5,290,654 A und der US 5,302,486 A.

**[0085]** Tonerzusammensetzungen können durch EA-Prozesse dargestellt werden, wie einem Prozess, umfassend das Aggregieren einer Mischung aus mindestens einem Styrol-Acrylatharz, einem optionalen Polyesterahrz, einem optionalen Wachs, einem optionalen Farbmittel und weiteren beliebigen erwünschten oder erforderlichen Reagenzien, optional mit Tensiden, wie oben beschrieben, zur Bildung einer Mischung in einem Reaktor. Der pH-Wert der resultierenden Mischung kann mit einer Säure eingestellt werden, wie z.B. Essigsäure, Salpetersäure oder Ähnliches. In Ausführungsformen kann der pH-Wert der Mischung auf ca. 2 bis ca. 4,5 eingestellt werden. Zusätzlich kann die Mischung in Ausführungsformen homogenisiert werden. Wenn die Mischung homogenisiert ist, kann die Homogenisation mittels Mischen bei ca. 600 bis ca. 4.000 rpm (Umdrehungen pro Minute) erzielt werden. Homogenisation kann durch beliebige geeignete Vorrichtungen erzielt werden, umfassend z.B. mit einem IKA ULTRA TURRAX T50 Sonden-Homogenisator.

**[0086]** Harzpartikel können eine Größe von ca. 100 nm bis ca. 250 nm, von ca. 120 nm bis ca. 230 nm, von ca. 130 nm bis ca. 220 nm aufweisen, obwohl die Partikelgröße außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Harzpartikel werden dann mit einem beliebigen optionalen Wachs, einem beliebigen optionalen Farbmittel und weiteren Tonerreagenzien nach Wahl zur Bildung der Kernpartikel kombiniert.

**[0087]** Nach Darstellung einer Mischung zur Bildung des Toners kann ein Aggregationsmittel (oder Koagulans oder Flockungsmittel) zu der Mischung zur Bildung aggregierter Kernpartikel gegeben werden. Geeignete Aggregationsmittel umfassen z.B. wässrige Lösungen eines zweiwertigen oder mehrwertigen Kation-Materials, das bekanntermaßen bestimmte Harze unter Bildung größerer Harzaggregate aggregiert, die zur Bildung des Toners nutzbar sind, wie Agenzien zum Flocken von Polyesterharzen und Agenzien zur Koagulation von Styrol-Acrylatharzen. Das Aggregationsmittel kann z.B. ein Polyaluminiumhalogen sein, wie Polyaluminiumchlorid (PAC), oder das entsprechende Bromid, Fluorid oder Iodid, ein Polyaluminiumsilicat, wie Polyaluminiumsulfosilicat (PASS), und wasserlösliche Metallsalze, umfassend Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsulfat, Kalium-Aluminiumsulfat, Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrit, Calciumoxylat, Calciumsulfat, Magnesiumacetat, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Zinkacetat, Zinknitrat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Magnesiumbromid, Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kombinationen davon. In Ausführungsformen kann das aggregierende Agens zu der Mischung bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Harzes gegeben werden.

**[0088]** Das Aggregationsmittel kann zu der Mischung zur Bildung eines Toners in einer Menge von z.B. ca. 0,1 parts per hundred (pph) bis ca. 5 pph, von ca. 0,25 pph bis ca. 4 pph gegeben werden.

**[0089]** Zur Steuerung der Aggregation der Partikel kann das Aggregationsmittel über die Zeit in die Mischung abgemessen werden. Das Agens kann z.B. in die Mischung über eine Zeitspanne von ca. 5 bis ca. 240 min abgemessen werden. Zugabe des Agens kann auch erfolgen, wenn die Mischung gerührt wird, in Ausführungsformen von ca. 50 rpm bis ca. 1.000 rpm und bei einer Temperatur unterhalb des  $T_g$  des Harzes.

**[0090]** Aggregation kann also unter Beibehaltung der erhöhten Temperatur oder bei langsamem Erhöhen der Temperatur von z.B. ca. 40 °C auf ca. 100 °C, und Halten der Mischung bei dieser Temperatur für eine Zeitspanne von ca. 0,5 h bis ca. 6 h unter Rühren erfolgen, um die Kernpartikel bereitzustellen.

**[0091]** Die Kernpartikel können aggregieren, bis eine festgelegte erwünschte Partikelgröße erreicht ist. Die Partikelgröße kann nach dem Stand der Technik auf mittlere Partikelgröße überwacht werden, z.B. mit einem COULTER COUNTER. In Ausführungsformen kann die Partikelgröße ca. 4 bis ca. 7 µm betragen.

**[0092]** Wenn die gewünschte Endgröße der Tonerpartikel erzielt ist, kann der pH-Wert der Mischung mit einer Base oder einem Puffer auf einen Wert von ca. 6 bis ca. 10, von ca. 5 bis ca. 8 eingestellt werden. Das Einstellen des pH-Werts friert, d.h. stoppt das Wachstum der Tonerpartikel. Die zum Stoppen des Tonerpartikelwachstums genutzte Base kann eine beliebige geeignete Base sein, wie z.B. Alkalimetallhydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen davon und Ähnliches. In Ausführ-

rungsformen kann ein Agens, wie Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) oder funktionell äquivalente Verbindungen, zugegeben werden, um den pH-Wert auf den gewünschten Wert einzustellen, wie oben erwähnt.

**[0093]** Der Gloss des Toners kann durch die Menge der in dem Partikel zurückgehaltenen Metallionen, wie  $\text{Al}^{3+}$ , beeinflusst werden. In Ausführungsformen kann die Menge der in den Tonerpartikeln der vorliegenden Offenbarung zurückgehaltenen Metallionen, z.B.  $\text{Al}^{3+}$ , ca. 0,001 pph bis ca. 1 pph, ca. 0,003 pph bis ca. 0,3 pph betragen.

#### e) Hülle

**[0094]** In Ausführungsformen wird eine Hülle, die Metallionen-Nanopartikel enthält, auf die gebildeten Kernpartikel aufgetragen. In Ausführungsformen werden Metall-Nanopartikel zu der Aufschlämmung aggregierter Kernpartikel zur Bildung einer Hülle zugegeben, die die Kernpartikel verkapseln kann. Die Aufschlämmung wird dann erhitzt, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist. Die Hülle kann nur Metallionen-Nanopartikel enthalten, obwohl nicht antimikrobielle Hüllkomponenten nach dem Stand der Technik, wie ein Harz oder leitfähiges Agens, in der gewünschten Hülle umfasst sein können.

**[0095]** Somit kann die Hülle optional ein oder mehrere beliebige amorphe Harze, wie oben beschrieben oder nach dem Stand der Technik, umfassen. Die Hülle kann ein leitfähiges Material, wie ein Farbmittel, wie ein schwarzes Farbmittel, umfassen. Das Hüllharz kann auf die Partikel mittels eines beliebigen Verfahrens auf dem Gebiet des Fachmanns aufgetragen werden. Die oben beschriebenen aggregierten Partikel werden mit der Emulsion kombiniert, so dass die Materialien eine Hülle über den Kernpartikeln bilden.

**[0096]** Das Hüllmaterial bindet an der Oberfläche eines Kernpartikels. Das Hüllmaterial kann die gesamte Oberfläche eines Kernpartikels bedecken oder Teile davon. Die Hülle kann also ein Kernpartikel verkapseln oder z.B. auf Stellen der Oberfläche eines Kerns, wie isolierte Flicken verschiedener Größe, Inseln usw., vorliegen.

**[0097]** In Ausführungsformen kann ein Fotostarter, ein Verzweigungsmittel und Ähnliches in der Harz-enthaltenden Mischung zur Bildung der Hülle umfasst sein. In Ausführungsformen kann das Hüllharz in einer Emulsion vorliegen, die ein hier beschriebenes Tensid umfasst. In Ausführungsformen kann die optionale Harz-Komponente in der Hülle ca. 20 bis ca. 40 Gew.-% der Tonerpartikel, ca. 22 bis ca. 36 Gew.-%, ca. 24 bis ca. 32 Gew.-% der Tonerpartikel betragen.

**[0098]** Tonerpartikel, umfassend eine Hülle, können einen Durchmesser von ca. 4 bis ca. 8  $\mu\text{m}$ , von ca. 5 bis ca. 7  $\mu\text{m}$  aufweisen.

#### f) Verschmelzung

**[0099]** Die Kern-Hülle-Partikel können dann zu der gewünschten Endform verschmolzen werden, wobei das Verschmelzen z.B. durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur von ca. 55 °C bis ca. 100 °C erzielt wird. Es können höhere oder niedrigere Temperaturen verwendet werden, wobei es sich versteht, dass die Temperatur eine Funktion des verwendeten Harzes ist.

**[0100]** Verschmelzung kann über eine Zeitspanne von ca. 1 min bis ca. 9 h fortschreiten, obwohl Zeitspannen außerhalb dieses Bereichs zutreffen können, z.B. in Abhängigkeit davon, ob das Verschmelzen in einem Massenreaktor oder in einem Mikroreaktor stattfindet.

**[0101]** In einem kontinuierlichen System oder Reaktor oder einem Mikroreaktor werden reduzierte Volumina von Reagenzien in unidirektionaler Weise durch den Reaktor geführt. Aggregierte Partikel und Reaktanten, werden z.B., häufig in einer Aufschlämmung von einem Massen- oder kontinuierlichen Reaktor kontinuierlich, diskontinuierlich oder abgemessen in steuerbaren Raten und in steuerbaren Mengen durch Kommunikationsvorrichtungen, wie Leitungen, Rohre, Schläuche usw., zusammengesetzt aus geeigneten Materialien, zur Inkubation in den kontinuierlichen Reaktor eingespeist und von dort abgeführt. Die Kommunikationsvorrichtungen und der kontinuierliche Reaktor können eine oder mehrere Vorrichtungen zum Steuern der Temperatur der Inhalte darin, wie ein Heiz- oder Kühlelement, umfassen. Die Heiz- oder Kühlelemente können entlang der Kommunikationsvorrichtungen und entlang des Flusspfads des kontinuierlichen Reaktors angeordnet sein, um ein gesteuertes oder bestimmtes Temperaturprofil für die kommunizierten Reaktanten in der Kommunikationsvorrichtung und dem Reaktor oder der Reaktoreinheit und der aggregierten Partikelaufschämmung in dem kontinuierlichen Reaktor bereitzustellen. Der kontinuierliche Reaktor kann weitere Fluid- oder

Aufschlämmung-treibende Vorrichtungen umfassen, um eine gewünschte Flussrate da durch aufrecht zu erhalten.

**[0102]** Der kontinuierliche Reaktor kann eine Reihe von Schläuchen, Kanälen, Hohlräumen, schlauchförmigen Hohlräumen, Hohlräumen in teilweise abgeflachten oder ovalen Schläuchen und Ähnliches, einen beliebigen geeigneten Flusspfad umfassen, wobei mehrere solcher kontinuierlicher Reaktoren parallel verbunden werden können, z.B. über einen Verteiler, um mehrere kontinuierlich gerichtete Flusspfade bereitzustellen, jeder durch jede einer Mehrzahl von Vorrichtungen, die einen Reaktor umfassen. Die temperaturregelnden Vorrichtungen, wie ein Heiz- oder Kühlelement, kann eine Flüssigkeit umfassen, wie ein Öl oder Wasser, das einen gerichteten parallelen Flusspfad badet, um eine geeignete Temperatur oder ein Temperaturprofil entlang des Flusspfads bereitzustellen, bei der bzw. dem die Reaktion stattfindet. Der Flusspfad kann an eine Ausgangsvorrichtung durch eine Kommunikationsvorrichtung verbunden sein, wie eine Leitung, ein Rohr, ein Schlauch und Ähnliches, um die umgesetzte Mischung zu einem Produkt-aufnehmenden Gefäß zu leiten. Der Reaktionsapparat kann unter Druck betrieben werden, um Schmelzpunkte von Reagens und Fluid zu reduzieren und ungehinderte oder kontinuierliche Bewegung und gleichmäßigen Fluss der Reaktionsmischung durch den Reaktor zu gewährleisten.

**[0103]** In Ausführungsformen umfasst ein interessierender kontinuierlicher Reaktor eine Mehrzahl von Einheiten, umfassend z.B. ca. vier Regionen, Flusspfade, Fluid-Flusspfade, Zonen, Unterteile, Bereiche und Ähnliches, wobei jede Region, Zone und Ähnliches eine andere Umgebung oder andere Bedingungen für die darin enthaltene Aufschlämmung bereitstellt, dergestalt, dass eine Region ein Rampen der Bedingungen für Verschmelzung bereitstellt und eine weitere anschließende Zone eine Zone sein kann, in der Verschmelzung von Partikeln stattfindet. In Ausführungsformen umfasst der Reaktor mehrere Einheiten, Teile, Komponenten und Ähnliches, die wirksam verbunden sind, um einen kontinuierlichen Flusspfad bereitzustellen, wobei jede Einheit eine andere Umgebung für die darin enthaltene Aufschlämmung bereitstellt und welche es ist, in der ein getrennter Prozess der Tonerentwicklung stattfindet.

**[0104]** Nach dem Verschmelzen kann die Mischung auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt werden, auf ca. 20 °C bis ca. 25 °C. Das Abkühlen kann nach Bedarf schnell oder langsam erfolgen. Ein geeignetes Kühlverfahren kann das Einführen von kaltem Wasser in einen Mantel um einen Reaktor oder Reaktorteil umfassen. Nach dem Abkühlen können die Tonerpartikel optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch ein beliebiges geeignetes Verfahren erzielt werden, z.B. Gefriertrocknung.

#### g) Additive

**[0105]** Tonerpartikel umfassen auch bestimmte optionale Additive, wie gewünscht oder erforderlich. Der Toner kann z.B. beliebige bekannte Ladungsadditive in Menge von ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-%, von ca. 0,5 bis ca. 7 Gew.-% des Toners umfassen. Beispiele für solche Ladungsadditive umfassen Alkylpyridiniumhalogene, Bisulfate, die ladungssteuernden Additive aus der US. 3,944,493 A, US 4,007,293 A, US 4,079,014 A, US 4,394,430 A und US 4,560,635 A, negative ladungsverstärkende Additive, wie Aluminiumkomplexe und Ähnliches.

**[0106]** Nach Waschen oder Trocknen können Oberflächenadditive zu den TonerZusammensetzungen gegeben werden. Weitere Beispiele für solche Oberflächenadditive umfassen z.B. Metallsalze, Metallsalze von Fettsäuren, kolloidale Silicas, Metalloxide, Strontiumtitanate, Mischungen davon und Ähnliches. Oberflächenadditive können in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-%, von ca. 0,5 bis ca. 7 Gew.-% des Toners vorliegen. Beispiele für solche Additive umfassen solche, die in der US 3,590,000 A, US 3,720,617A, US 3,655,374 A und US 3,983,045 A offenbart sind. Weitere Additive umfassen Zinkstearate und AEROSIL R972® (Degussa). Auch die beschichteten Silicas aus der US 6,190,815 B1 und US 6,004,714 A können in einer Menge von ca. 0,05 bis ca. 5%, von ca. 0,1 bis ca. 2% des Toners vorliegen, wobei die Additive während der Aggregation zugegeben werden oder in das gemischte Tonerprodukt gemischt werden können.

**[0107]** Die Eigenschaften der Tonerpartikel können mittels einer beliebigen geeigneten Technik und eines beliebigen geeigneten Apparates bestimmt werden. Volumengemittelter Partikeldurchmesser,  $D_{50v}$ , Zahlenmittel des Partikeldurchmessers,  $D_{16n}$ ,  $D_{50n}$ ,  $GSD_v$ ,  $GSD_n$  usw. sind Beispiele für Parameter zur Charakterisierung von Partikeln und Partikelpopulationen. Einige Maße können mithilfe eines Messgeräts erhalten werden, wie einen Beckman Coulter MULTISIZER 3, betrieben nach Herstellerangaben. Kumulative Partikelverteilungen können verwendet werden, um verschiedene Populationsparameter zu erhalten, die zur Bestimmung oder Abschätzung z.B. von mittlerer Größe, Menge der Grobpartikel, Menge der Feinpartikel usw. verwendet werden können. Die relative Menge an Feinpartikeln kann aus dem  $D_{50n}/D_{16n}$ -Wert

bestimmte werden, der weniger als ca. 1,25 oder weniger betragen kann. Der Prozentsatz an Feinpartikeln in den Populationen kann weniger als ca. 3,5% oder weniger betragen.

**[0108]** Der Gloss-Grad eines Toners kann einen Gloss, wie mithilfe einer Gardner-Vorrichtung gemessen, von ca. 01 Gloss-Einheiten (gu) bis ca. 100 gu betragen.

**[0109]** In Ausführungsformen können Toner der vorliegenden Offenbarung als niederschmelzende Toner, wie Ultra Low Melt (ULM)-Toner, genutzt werden. In Ausführungsformen können die trockenen Tonerpartikel, in Abwesenheit externer Oberflächenadditive, die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- (1) Rundheit von ca. 0,9 bis ca. 1 (gemessen z.B. mit einem Sysmex 3000), von ca. 0,95 bis ca. 0,99, von ca. 0,96 bis ca. 0,98;
- (2)  $T_g$  von ca. 45 °C bis ca. 60 °C, von ca. 48 °C bis ca. 55 °C; und/oder
- (3) Schmelzflussindex (MFI) in g/10 min (5 kg/130 °C) von ca. 70 bis ca. 170.

**[0110]** Toner können bevorzugte Ladungseigenschaften bei Exposition mit einer Vielzahl relativer Luftfeuchte (RH)-Bedingungen aufweisen. Styrol-Acrylatharz in dem Kern kann verbesserte Ladung der Tonerpartikel unter einer Vielzahl von Umweltbedingungen im Vergleich zu einem analogen Toner aufweisen, der jedoch nur Polyester in dem Kern enthält. Das Vorhandensein eines Styrol-Acrylatharzes ermöglicht das Einstellen oder Ändern der Zusammensetzung, um ein robusteres Tonerpartikel zu erhalten, das für eine Vielzahl von Umweltbedingungen optimiert ist, wie durch Tests und optimierte Leistung in mehr als einer Zone, wie A- und B-Zone, offenbart. Das bzw. die Styrol-Acrylatharze verringern auch weniger erwünschte Eigenschaften des nur Polyester-haltigen Toners.

#### D) ENTWICKLER

**[0111]** Die so gebildeten Tonerpartikel können zu einer Entwicklerzusammensetzung formuliert werden. Die Tonerpartikel können z.B. mit Trägerpartikeln gemischt werden, um eine Zweikomponenten-Entwicklerzusammensetzung zu erhalten. Die Tonerkonzentration in dem Entwickler kann ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% des Gesamtgewichts des Entwicklers betragen, wobei der Rest der Entwicklerzusammensetzung der Träger ist. Unterschiedliche Toner- und Trägerprozentsätze können jedoch verwendet werden, um eine Entwicklerzusammensetzung mit gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

##### a) Träger

**[0112]** Beispiele für Trägerpartikel zum Mischen mit den Tonerpartikeln umfassen solche Partikel, die triboelektrisch eine Ladung entgegengesetzter Polarität zu der der Tonerpartikel erhalten können. Veranschaulichende Beispiele für geeignete Trägerpartikel umfassen granuläres Zirkon, granuläres Silicium, Glas, Stahl, Nickel, Ferrite, Eisenferrite, Siliciumdioxid, ein oder mehrere Polymere und Ähnliches. Weitere Träger umfassen solche, die in der US 3,847,604 A; US 4,937,166 A; und US 4,935,326 A offenbart sind.

**[0113]** In Ausführungsformen können die Trägerpartikel einen Kern mit einer Beschichtung darüber umfassen, die aus einem Polymer oder einer Mischung von Polymeren gebildet werden kann, die in der triboelektrischen Reihe nicht dazu benachbart sind, wie solche, die hier gelehrt werden, wie ein interessierendes Hybrid nach dem Stand der Technik. Die Beschichtung kann Fluorpolymere, Terpolymere von Styrol, Silane und Ähnliches umfassen. Die Beschichtung kann eine Beschichtungsgewicht von z.B. ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-% des Trägers aufweisen.

**[0114]** Verschiedene wirksame geeignete Mittel können verwendet werden, um das Polymer auf der Oberfläche des Trägerkerns aufzutragen, z.B. Cascade Roll Mixing, Trommeln, Mahlen, Schütteln, elektrostatisches Pulverwolkenspritzen, Wirbelschichtmischen, elektrostatische Scheibenprozessierung, elektrostatische Curtain-Prozessierung, Kombinationen davon und Ähnliches. Die Mischung von Träger-Kernpartikeln und Polymer kann dann erhitzt werden, um das Polymer schmelzen zu lassen und an dem Trägerkern zu fixieren. Die beschichteten Trägerpartikel können dann abgekühlt und dann auf eine gewünschte Partikelgröße klassifiziert werden.

#### E) BILDGEBUNGS- UND HERSTELLUNGSVORRICHTUNGEN

**[0115]** Die Toner können für elektrostatographische oder elektrofotographische Prozesse verwendet werden, umfassend deren, die in der US 4,295,990 A offenbart sind. In Ausführungsformen kann ein beliebiger Typ

eines bildgebenden Entwicklungssystems in einer bildgebenden Entwicklungsvorrichtung verwendet werden, umfassend z.B. Magnetpinsel-Entwicklung, Jumping Single Component-Entwicklung, Hybrid Scavengerless Entwicklung (HSD), 3D-Drucker (umfassend derer, die in der US 5,204,055 A; US 7,215,442 B"; und US 8,289,352 B2 offenbart sind) oder einen beliebigen weiteren Druckapparattyp, der einen Toner auf ein Substrat auftragen und fixieren kann, um einen gefertigten Artikel zu bilden. Diese und ähnliche Entwicklersysteme sind im Bereich des Fachmanns.

**[0116]** Farbdrucker verwenden allgemein ein bis vier oder mehr Gehäuse mit verschiedenen Farben, um vollfarbige Bilder basierend auf Schwarz plus den Standard-Druckfarben Cyan, Magenta und Gelb zu erzeugen. In Ausführungsformen können jedoch zusätzliche Gehäuse erwünscht sein, umfassend bildgebende Vorrichtungen mit fünf Gehäusen, sechs Gehäusen oder mehr, so dass die Möglichkeit bereitgestellt wird, zusätzliche Tonerfarben zum Drucken eines erweiterten Farbbereichs bereitzustellen (erweitertes Spektrum) und eine klare Hülle bereitzustellen.

**[0117]** Für 3D-Druck können thermoplastische und duroplastische Styrol- und Acrylatpolymere aus einer Vielzahl von Materialien und Verfahren verwendet werden, wie Selective Heat Sintering, Selective Laser Sintering, Fused Deposition Modeling, Robocasting usw. Das Harz kann zu Bögen zur Verwendung für Herstellung laminierter Objekte geformt werden. Granuläres Harz kann bei selektiven Laser-Schmelzverfahren verwendet werden. Tintenstrahlgeräte können Harz ausgeben.

**[0118]** Beispiele für Polymere für solche Verwendungen umfassen Acrylonitrilbutadienstyrol, Polyethylen, Polymethylmethacrylat, Polystyrol usw. In Ausführungsformen können die Polymere mit einem Klebstoff gemischt werden, um die Bindung zu unterstützen. In Ausführungsformen wird ein Klebstoff mit einer Schicht fixiertem oder gehärtetem Polymer durchschossen, um Blätter oder Schichten zu binden.

**[0119]** Ein Polymer kann so gestaltet werden, dass es eine Verbindung enthält, die sich bei Exposition mit einem Stimulans zersetzt und ein oder mehrere freie Radikale bildet, die die Polymerisation eines interessierenden Polymers fördern, wie das Bilden von Verzweigungen, Netzen und kovalenten Bindungen. Ein Polymer kann z.B. einen Fotostarter umfassen, um Härtung bei Exposition mit weißem Licht, einer LED, UV-Licht usw. zu induzieren. Solche Materialien können bei Stereolithographie, digitaler Lichtverarbeitung, Continuous Liquid Interface Production usw. verwendet werden.

**[0120]** Wachse und andere Härtungsmaterialien können in eine 3D-Zusammensetzung eingebaut oder als getrennte Zusammensetzung zum Auftragen auf eine Schicht eines interessierenden Harzes oder zwischen Schichten eines interessierten Harzes bereitgestellt werden.

**[0121]** Ein Selective Laser Sintering-Pulver, wie Polyacrylat oder Polystyrol, wird z.B. in einen Vorrat auf einem Förderkolben plaziert. Granuläres Harz wird von dem Vorrat zu einem zweiten Hohlraum übertragen, der einen Fertigungskolben umfasst, der das übertragene Harz in Form einer dünnen Schicht trägt. Die dünne Schicht wird dann mit einem Licht oder Laser exponiert, eingestellt, ausgewählte Stellen der Schicht von Harzpartikeln zu schmelzen und zu fixieren. Eine zweite Schicht Harzgranula wird aus dem Vorrat zu dem Fertigungshohlraum gegeben, und der Laser schmilzt und fixiert wiederum ausgewählte Teile der Schicht von Granula. Das Erhitzen und Fixieren ist von einer Intensität und Stärke, um das Erhitzen und Fixieren von Stellen der zweiten Schicht mit Stellen der ersten Schicht zu ermöglichen, wodurch eine wachsende feste Struktur in der vertikalen Richtung gebildet wird. In Ausführungsformen wird ein Klebstoff auf die fixierte erste Schicht aufgetragen, bevor das unfixierte granuläre Harz der zweiten Schicht aufgetragen wird. Wenn dies abgeschlossen ist, wird das unfixierte Harzpulver entfernt, so dass die fixierten Granula in Form der entworfenen Struktur zurückbleiben. Ein solches Fertigungsverfahren ist ein additiver Prozess, da aufeinanderfolgende Schichten der Struktur nacheinander abgeschieden werden.

#### F) VERFAHREN ZUM BILDEN VON BILDERN

**[0122]** In Ausführungsformen werden Verfahren zum Bilden eines antibakteriellen gedruckten Bildes bereitgestellt, die das Auftragen des vorliegenden Toners auf eine Oberfläche umfassen.

**[0123]** In Ausführungsformen ist die Oberfläche 2D (z.B. Papier oder Kennzeichen) oder 3D (medizinisches Gerät, wie Katheter oder Thermometer). In Ausführungsformen ist das antibakterielle gedruckte Bild eine durchsichtige Beschichtung mit einem durchsichtigen Toner (farblos) und es wird auf eine Oberfläche aufgetragen, um eine antimikrobielle Beschichtung auf der Oberfläche bereitzustellen. Die durchsichtige Beschichtung kann auf ein zuvor gedrucktes oder flaches Bild aufgetragen werden oder als eine Beschichtung auf

eine dreidimensionale Oberfläche aufgetragen werden, wie ein medizinisches Gerät. In Ausführungsformen wird das antimikrobielle gedruckte Bild mit einem Farbtoner gebildet, um ein antimikrobielles Bild bereitzustellen, wie ein Kennzeichen oder UPC-Code. Das farbige antimikrobielle gedruckte Bild kann ein gedruckter Code, ein gedruckter Text oder ein gedrucktes Logo sein.

**[0124]** Der Toner kann durch Fixieren bei einer Temperatur aufgetragen werden, die den Toner auf der Oberfläche haften lässt, jedoch nicht die antimikrobiellen Eigenschaften des Toners verringert oder zerstört, siehe Beispiel 5. In Ausführungsformen wird der Toner bei einer Temperatur von ca. 80 °C bis ca. 130 °C, weniger als ca. 125 °C, weniger als ca. 120 °C, weniger als ca. 115 °C oder weniger fixiert.

**[0125]** In Ausführungsformen ist der Toner einer, der zugänglich für Fixieren ohne erhöhte Temperaturen ist, einen kalten Fixierprozess, der auf Druck alleine beruhen kann, z.B. um Toner auf einer Oberfläche oder einem Substrat zu fixieren.

**[0126]** In Ausführungsformen ist die Oberfläche aus Papier, Kunststoff, Textil, Keramik, Metall, Stein usw. ausgewählt. Das antimikrobielle gedruckte Bild, die antimikrobielle gedruckte Farbe oder durchsichtige Beschichtung kann befestigt werden auf einer Speisekarte, einem medizinischen Gerät, medizinischer Ausrüstung, Lebensmittelverpackung, Kosmetikverpackung, Kosmetikprodukten, Nahrungszubereitungsprodukten, Küchenprodukten, Verrohrung zum Heizen oder Kühlen, Baumaterialien, Isolierungsprodukten oder Reinraumoberflächen.

**[0127]** Folgende Beispiele werden eingereicht, um Ausführungsformen der Offenbarung darzustellen. Die Beispiele verstehen sich nur als veranschaulichend und nicht als den Umfang der Offenbarung beschränkend. Teile und Prozentsätze sind gewichtsbezogen, sofern nicht anders angegeben. Wie hier verwendet, betrifft „RT“ eine Temperatur von ca. 20 °C bis ca. 30 °C.

### Beispiele

#### Beispiel 1. Synthese von Ag-Nanopartikeln (AgNPs) mittels Trinatriumcitrat-Reduktion

**[0128]** In ein 250 ml-Becherglas wurden 100 ml deionisiertes Wasser (DIW) und 16,988 g AgNO<sub>3</sub> gegeben (entsprechend 1 M Silbernitrat-Lösung). Die Lösung wurde auf einer Heizplatte unter Rühren mit einem Magnetrührstab bei 350 rpm zum Sieden gebracht. Als die Lösung kochte, wurden 5 ml einer 0,3 M-Lösung Trinatriumcitratdehydrat tropfenweise mit ca. 1 Tropfen pro Sekunde zugegeben. Das Becherglas wurde dann mit einem Uhrglas abgedeckt und weitere 15 min gekocht, während die Lösung eine schwach goldene Farbe annahm. Die Lösung wurde dann von der Heizplatte genommen, auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Präzipitat gewonnen (Turkevich et al. Disc. Farad. Soc. 11:55-75, 1951).

#### Beispiel 2. Synthese von Emulsionsaggregat High Gloss (EA-HG)-Toner mit Silber-Nanopartikeln in der Hülle

**[0129]** Ein durchsichtiger (nicht pigmentierter) EA-Styrol-Acrylat-Toner wurde im 2 l-Labormaßstab dargestellt (theoretisch 155 g trockener Toner).

**[0130]** In einem 2 l-Glasreaktor wurden 345,1 g einer Latex-Emulsion, umfassend Polymerpartikel, hergestellt aus Emulsionspolymerisation auf Styrol, Butylacrylat und β-CEA (41 % Feststoffe), zu ca. 571 g DIW gegeben, und die Aufschämmung wurde dann unter Verwendung eines IKA ULTRA TURRAX T50-Homogenisators bei ca. 3.000 bis 4.000 rpm homogenisiert. Während der Homogenisation wurden ca. 28 g einer flockigen Mischung mit ca. 2,8 g Polyaluminiumchlorid und ca. 25,2 g einer 0,02 M Salpetersäure zu der Aufschämmung gegeben. Danach wurde der 2 l-Glasreaktor zu einem Heizmantel überführt; bei 250 rpm wurde die Mischung auf ca. 50 °C erhitzt, wobei periodisch Proben entnommen wurden, um die mittlere Tonerpartikelgröße der wachsenden Partikel zu bestimmen. Als die Partikelgröße ca. 4,8 µm erreicht hatte (COULTER COUNTER), wurden über eine Zeitspanne von 5 min 16,80 g AgNPs aus Beispiel 1 zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde dann auf 52 °C erhitzt. Wenn die Tonerpartikelgröße 5,6 bis 6 µm erreicht hatte, wurde das Einfrieren durch Einstellen des pH-Werts der Aufschämmung unter Verwendung von 21 g einer 4%-igen NaOH-Lösung auf 4,5 eingeleitet, und die Drehzahl des Reaktors wurde auf 190 rpm reduziert. Die Reaktortemperatur wurde dann auf 96 °C gerampt und die Aufschämmung wurde für 88 min verschmolzen, bis die Partikel-Rundheit 0,92 bis 0,94 betrug, wie mittels eines Flow Particle Image Analysis (FPIA)-Geräts gemessen. Die Aufschämmung wurde dann abgekühlt, und der pH-Wert wurde mit 9,8 g einer 0,3 M Salpetersäure auf 3,24 eingestellt. Die Partikel-Endgröße betrug 6,15 µm, GSD<sub>v</sub> betrug 1,25, GSD<sub>n</sub>

betrug 1,37 und die Rundheit 0,920. Die in dem Toner vorliegende Gesamtmenge Silber, wie mittels ICP-MS analysiert, betrug 12.636 ppm oder 1,26%.

Beispiel 3. Darstellung eines Vergleichstoners ohne Silber-Nanopartikel in der Hülle

**[0131]** In einen 2 l-Glasreaktor wurden 209 g der Latexamulsion aus Beispiel 2, 58 g wässrige Paraffinwachs-Dispersion (30% Feststoffe), 58 g Nipex-35 (17,5% Feststoff) und 10 g Sun PB15-3 (16% Feststoffe) zu ca. 470 g DIW gegeben. Die Aufschämmung wurde homogenisiert und aggregiert wie in Beispiel 2, bis Partikel von ca. 4,8 µm erhalten wurden. Dann wurden 106 g einer amorphen Latex-Emulsion (41% Feststoffe) ähnlich der in dem Kern zu dem Reaktor über eine Zeitspanne von 5 min gegeben. Einfrieren erfolgte wie in Beispiel 2, aber zusätzlich wurden 3,74 g eines Chelators (Versene 100) und mehr NaOH-Lösung zugegeben, um einen pH-Wert von 4,5 zu erhalten. Verschmelzung erfolgte wie in Beispiel 2. Die Partikel-Endgröße betrug 5,71 µm, GSD<sub>v</sub> betrug 1,21, GSD<sub>n</sub> betrug 1,25 und die Rundheit 0,961.

Beispiel 4. Darstellung von Nassauftragungs-Tonerproben zum Imitieren der Tonerübertragung

**[0132]** Eine Suspension des experimentellen Toners aus Beispiel 2 (oder des Kontrolltoners aus Beispiel 3) wurde in DIW präpariert, welches eine geringe Menge des Tensids Triton X-100 enthielt. Eine Menge der Suspension, entsprechend 9,62 g Tonerpartikel wurde auf ein Substrat (Nitrocellulose (NC)-Membran; ein MikroGlasfaser-Patch; eine Polyethersulfon (PES)-Membran; oder Filterpapier) mit einer exponierten Oberfläche von 9,62 cm<sup>2</sup> unter Unterdruck abfiltriert, gefolgt von Trocknen über Nacht. Die Membranstücke mit dem Toner wurden dann auf einen Bakterienrasen platziert, der von menschlicher Haut erhalten wurde. Die Bakterien wurden durch Direktkontakt eines Fingers mit einer Agarplatte, gefolgt von 24 h Inkubation bei 37 °C erhalten. Die Kolonien wurden gepickt und Kontroll- und experimentelle Agarplatten wurden durch Ausstreichen der gepickten Kolonien beimpft. Die beimpfte Petrischale plus Tonermuster (Toner filtriert auf das Substrat) wurde für 72 h bei 37 °C inkubiert.

**[0133]** Nach 72 h zeigte die Kontrollschale einen dichten Rasen bakteriellen Wachstums. In allen experimentellen Tonerproben inhibierte der Toner das Wachstum mindestens 2 bis 5 mm um das Tonermuster (Inhibitionzone, ein Halo) sowie das Bakterienwachstum auf dem Muster.

Tabelle 1. Ergebnisse der 72 h-Inkubation von Tonermustern auf Bakterienrasen

Probe	Ergebnis	Beobachtung
Kontrolle	Wachstum	Dichter Bakterienrasen
NC	Inhibitionzone	Dichter Rasen mit distinktem, gleichmäßigen Halo und ohne Wachstum auf NC-Membran
Mikroglasfaser	Inhibitionzone	Dichter Rasen mit distinktem, gleichmäßigen Halo und ohne Wachstum auf Mikroglasfaser
PES	Inhibitionzone	Dichter Rasen mit distinktem, gleichmäßigen Halo und ohne Wachstum auf PES-Membran
Filterpapier	Inhibitionzone	Dichter Rasen mit distinktem, gleichmäßigen Halo und ohne Wachstum auf Filterpapier

Beispiel 5. Darstellung von Nassauftragungs-Tonerproben zum Imitieren der Tonerfixierung

**[0134]** Experimenteller und Kontrolltoner wurden in Wasser, das eine geringe Menge Triton X-100 enthielt, dargestellt. Eine Menge der Suspension, entsprechend 9,62 mg Tonerpartikeln, wurde durch ein NC-Stück mit einer exponierten Oberfläche von 9,62 cm<sup>2</sup> passiert. Die zurückgehaltenen Partikel und NC-Membranstück wurden bei RT getrocknet, dann in Mylar-Film eingeschlossen und durch einen GBC-Laminator (Illinois) passiert, der auf 136 °C oder 120 °C eingestellt war, um Fixiertemperatur während der Bild-Bildung mit Toner zu imitieren.

**[0135]** Sowohl experimenteller als auch Kontrolltoner, „fixiert“ auf der NC, wurden in Petrischalen mit Bakterienrasen platziert und für drei Monate inkubiert. Bakterienwachstum und geringer Abbau des Musters (offenbar durch Blasenwurf des Toners) wurden auf der NC mit dem Kontrolltoner beobachtet, während die experi-

mentelle NC-Tonerprobe kein Bakterienwachstum zeigte. Selbst wenn nach Fixieren bei 136 °C kein Halo sichtbar war, ist die Silber-enthaltende Toner in dem Muster frei von Bakterienwachstum. Ein Halo wurde bei Mustern beobachtet, die bei 120 °C laminiert wurden. Der Toner, umfassen AgNPs in der Hülle, inhibiert eindeutig mikrobielles Wachstum in und um den Toner, der auf ein Substrat übertragen und fixiert wurde.

### Patentansprüche

1. Tonerpartikel, umfassend einen Kern und eine Hülle, wobei die Hülle ein Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei der Metall-Nanopartikel Silbernanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm bis 10 nm und mit einer Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung von maximal 3 nm umfasst.
2. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Kern ein Polystyrol-Acrylatharz umfasst.
3. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Kern ein Styrolacrylat, ein Styrolbutadien, ein Styrolmethacrylat oder Kombinationen davon umfasst.
4. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Kern ein Harz umfasst, das aus Folgendem ausgewählt ist: Poly(styrolalkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrolalkylmethacrylat), Poly(styrolalkylacrylatacrylicsäure), Poly(styrol-1,3-dienacrylicsäure), Poly(styrolalkylmethacrylatacrylicsäure), Poly(alkylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylatarylacrylat), Poly(arylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylatacrylicsäure), Poly(styrolalkylacrylatacryliconitrilacrylicsäure), Poly(styrol-1,3-dienacryliconitrilacrylicsäure), Poly(alkylacrylatacryliconitrilacrylicsäure), 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(methylacrylateisopren), Poly(ethylacrylatisopren), Poly(propylacrylatisopren), Poly(butylacrylatisopren), Poly(styrolpropylacrylat), Poly(styrolbutylacrylat), Poly(styrolbutadienacrylicsäure), Poly(styrolbutadienmethacrylicsäure), Poly(styrolbutadienacryliconitrilacrylicsäure), Poly(styrolbutylacrylatacrylicsäure), Poly(styrolbutylacrylatmethacrylicsäure), Poly(styrolbutylacrylatacryliconitril), Poly(styrolbutylacrylatacryliconitrilacrylicsäure), Poly(styrolbutadien), Poly(styrolisopren), Poly(styrolbutylmethacrylat), Poly(styrolbutylacrylatacrylicsäure), Poly(styrolbutylmethacrylatacrylicsäure), Poly(butylmethacrylatbutylacrylat), Poly(butylmethacrylatacrylicsäure), Poly(acryliconitrilbutylacrylatacrylicsäure) oder Kombinationen davon.
5. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Metallionen-Nanopartikel in dem Tonerpartikel zu ca. 12.000 bis ca. 15.000 ppm des Toners vorliegt.
6. Substrat oder Oberfläche, umfassend das Tonerpartikel nach Anspruch 1.
7. Substrat oder Oberfläche nach Anspruch 6, umfassend ein Papier, einen Kunststoff, ein Textil, eine Keramik, ein Holz, ein Gestein oder ein Metall.
8. Substrat oder Oberfläche nach Anspruch 6, umfassend einen gedruckten Code, einen gedruckten Text oder ein gedrucktes Logo.
9. Substrat oder Oberfläche nach Anspruch 6, umfassend eine Speisekarte, eine medizinische Vorrangstübung, eine medizinische Ausrüstung, eine Lebensmittelverpackung, eine Kosmetikpackung, eine Kosmetikverpackung, eine Kosmetik, ein Nahrungszubereitungsprodukt, ein Küchenprodukt, Verrohrung zum Heizen oder Kühlen, ein Baumaterial, ein Isolierungsprodukt oder eine Reinraumoberfläche.
10. Substrat oder Oberfläche nach Anspruch 6, die Umgebungsbedingungen exponiert ist.

Es folgen keine Zeichnungen