



(10) **DE 10 2016 204 628 A1** 2016.10.06

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 204 628.4**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: **21.03.2016**

(43) Offenlegungstag: **06.10.2016**

(30) Unionspriorität:

**14/676,509**

**01.04.2015 US**

(71) Anmelder:

**Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US**

(74) Vertreter:

**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE**

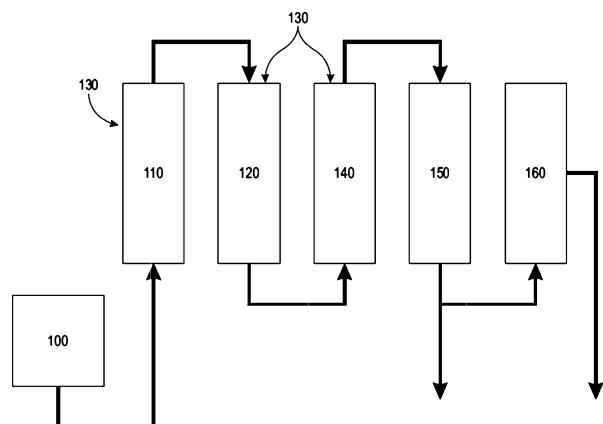
(72) Erfinder:

**Lawton, David, Oakville, Ontario, CA; Zwartz, Edward G., Mississauga, Ontario, CA; Nosella, Kimberly D., Mississauga, Ontario, CA; Davis, Melanie Lynn, Hamilton, Ontario, CA; Veregin, Richard P.N., Mississauga, Ontario, CA; Sacripante, Guerino G., Oakville, Ontario, CA**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Tonerpartikel, umfassend sowohl Polyester- als auch Acrylatpolymere mit einer Polyesterhülle**

(57) Zusammenfassung: Die Offenbarung stellt eine Tonerzusammensetzung bereit, die Tonerpartikel mit einem Kern und einer Hülle umfasst, wobei der Kern ein Polyesterpolymer und ein Styrolacrylatpolymer umfasst und die Hülle ein Polyesterpolymer und optional ein Styrolacrylatpolymer umfasst, von denen jedes oder beide gleich oder verschieden von denen im Kern sein können.



**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0001]** Toner, die durch Emulsion Aggregate-Prozesse hergestellt werden, sind für die Bildung von Druck- und xerographischen Bildern geeignet. Emulsion Aggregate-Prozesse umfassen typischerweise die Bildung einer Latexemulsion von Polymerpartikeln durch Erhitzen eines Polymers in Wasser, optional ggf. mit einem Lösungsmittel, oder durch Bildung einer Latexemulsion von Polymerpartikeln unter Verwendung von Phasen-inversionsemulsion (PIE). In der Emulsion können Additive, wie emulgierende Agenzien oder Tenside, Farbmittel, Wachse, aggregierende Agenzien und andere enthalten sein. Die resultierenden Latexpartikel können dann aggregiert werden, um aggregierte Tonerpartikel zu bilden. Optional kann eine zweite Latexemulsion von Polymerpartikeln zu den aggregierten Tonerpartikeln gegeben werden, die bei weiterer Aggregation eine Hülle auf den aggregierten Tonerpartikeln bildet. Die resultierenden aggregierten Tonerpartikel können in einem Massen- und kontinuierlichen Prozess erhitzt werden, um Verschmelzung/Fixierung zu ermöglichen und dadurch aggregierte, fixierte Tonerpartikel mit erhöhter Rundheit bereitzustellen.

**[0002]** Es wurden verschiedene Hybrid-Tonerpartikel dargestellt. Es bleibt jedoch ein Bedarf an Hybrid-Tonerpartikeln und Verfahren für deren Darstellung zur Verwendung in Tonern für den Hochgeschwindigkeitsdruck, insbesondere Monochrom-Hochgeschwindigkeitsdruck, die hervorragenden Fluss, Ladung, geringeren Tonerverbrauch und verringerte Walzenverschmutzung bereitstellen.

**KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG**

**[0003]** Die folgende ausführliche Beschreibung entspricht der aktuell bestüberlegten Weise, die hier vorliegenden beispielhaften Ausführungsformen auszuführen. Die Beschreibung versteht sich nicht als beschränkend, sondern wurde ausschließlich zum Zweck der Darstellung der allgemeinen Prinzipien der hier vorliegenden beispielhaften Ausführungsformen erstellt, da der Umfang der Offenbarung am besten durch die anhängenden Ansprüche definiert wird.

**[0004]** Im Folgenden werden verschiedene erfindungsgemäße Funktionen beschrieben, von denen jede unabhängig voneinander oder in Kombination mit anderen Funktionen verwendet werden kann.

**[0005]** Allgemein stellen die hier vorliegenden Ausführungsformen der Offenbarung eine Tonerzusammensetzung bereit, die Tonerpartikel mit einem Kern und einer Hülle umfasst, wobei der Kern ein Polyesterpolymer und ein Styrolacrylatpolymer enthält, und wobei die Hülle das Polyesterpolymer und optional das Styrolacrylatpolymer enthält.

**[0006]** In einer weiteren Ausführungsform der hier vorliegenden Offenbarung enthält eine Tonerzusammensetzung Tonerpartikel mit einem Kern und einer Hülle, wobei der Kern ein erstes Polyesterpolymer und ein erstes Styrolacrylatpolymer enthält, und wobei die Hülle im Wesentlichen ein zweites Polyesterpolymer enthält.

**[0007]** In einer weiteren Ausführungsform der hier vorliegenden Offenbarung enthält ein Verfahren zur Darstellung einer Tonerzusammensetzung die Bildung von Tonerpartikeln mit einem Kern und einer Hülle, wobei die Bildung das Verschmelzen der Tonerpartikel durch einen kontinuierlichen Verschmelzungsprozess umfasst, wobei der Kern ein Polyesterpolymer und ein Styrolacrylatpolymer enthält, und wobei die Partikel eine Fixierbreite von ca. 100 °C bis ca. 240 °C besitzen.

**KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN**

**[0008]** Im Folgenden werden verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung mit Bezug auf die folgenden Figuren beschrieben, wobei:

**[0009]** Fig. 1 einen kontinuierlichen Verschmelzungsprozess nach einer hier vorliegenden Ausführungsform darstellt.

**AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG**

**[0010]** Obwohl in der folgenden Beschreibung zur Veranschaulichung bestimmte Begriffe verwendet werden, verstehen sich diese Begriffe nur auf die bestimmte Struktur der zur Darstellung ausgewählten Ausführungsformen in den Zeichnungen betreffend und verstehen sich nicht als den Umfang der Offenbarung definierend

oder beschränkend. Es versteht sich, dass in den Zeichnungen und der folgenden Beschreibung gleiche numerische Bezeichnungen Komponenten mit gleicher Funktion bezeichnen.

**[0011]** In der vorliegenden Offenbarung umfassen die Singularformen "einer", "eine", "ein", "der", "die", "das" auch die Pluralformen, sofern der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes vorgibt.

**[0012]** In der vorliegenden Offenbarung verstehen sich numerische Werte in der Beschreibung und den Ansprüchen dieser Anmeldung als die numerischen Werte umfassend, die gleich sind, wenn diese auf die gleiche Anzahl signifikanter Stellen reduziert sind, und numerische Werte, die von dem angegebenen Wert um weniger als den experimentellen Fehler herkömmlicher Messtechnik des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Typs zur Bestimmung des Werts abweichen.

**[0013]** In der vorliegenden Offenbarung umfassen alle hier offenbarten Bereiche den angegebenen Endpunkt und unabhängig kombinierbar (z.B. der Bereich "von 2 Gramm bis 10 Gramm" umfasst die Endpunkt 2 Gramm und 10 Gramm und alle Zwischenwerte).

**[0014]** In der vorliegenden Offenbarung muss ein Wert, der durch einen Begriff oder Begriffe, wie "ca." oder "im Wesentlichen" modifiziert ist, nicht auf den bestimmten angegebenen Wert beschränkt sein. Der Modifikator "ca." versteht sich auch als den Bereich umfassend, der durch die absoluten Werte der beiden Endpunkte definiert wird. Der Ausdruck "von ca. 2 bis ca. 4" offenbart z.B. auch den Bereich "von 2 bis 4".

**[0015]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft der Begriff "kontinuierlich" ein System, in dem die Einströmrate im Wesentlichen gleich der Ausströmrate ist, und der Materialfluss in das System und aus dem System heraus erfolgt im Wesentlichen gleichzeitig. Es versteht sich jedoch, dass dieser Materialfluss periodisch, z.B. zu Wartungszwecken, unterbrochen werden kann.

**[0016]** In der vorliegenden Offenbarung kann die Fixierleistung eines Toners als Funktion der Temperatur gekennzeichnet sein. Die niedrigste Temperatur, bei der ein Toner an einem Trägermedium haftet, wird "kalte Offsettemperatur" (CO-Temperatur) genannt.

**[0017]** In der vorliegenden Offenbarung wird die maximale Temperatur, bei der ein Toner nicht an einer Fixierwalze haftet, als "heißer Offsettemperatur" (HO-Temperatur) bezeichnet. Wenn die Fixiertemperatur die heiße Offsettemperatur überschreitet, haftet ein Teil des geschmolzenen Toners während des Fixierens an der Fixierwalze und wird auf folgende Substrate mit entwickelten Bildern übertragen, so dass verschwommene Bilder resultieren. Dieses unerwünschte Phänomen wird als "Offsetting" bezeichnet.

**[0018]** Zwischen der kalten Offsettemperatur und der heißen Offsettemperatur des Toners liegt die "minimale Fixiertemperatur" (MFT), welches die minimale Temperatur ist, bei der vertretbare Haftung des Toners an dem Trägermedium auftritt, d.h., wie z.B. durch einen Knittertest bestimmt.

**[0019]** In der vorliegenden Offenbarung ist ein Knittertest ein Verfahren zur Bestimmung, wie gut Toner an Papier haftet. In einem Knittertest wird ein gedruckter, ausgefüllter Bereich im wörtlichen Sinne geknittert (gefaltet), und der Toner, der als Ergebnis des Knitterns von dem Paper gelöst wurde, wird entweder weggebürstet oder weggeblasen. Breite, Helligkeit und Bereich der resultierenden Linie zeigen die Menge des Toners an, die zerrissen wurde. Wenn der Toner nicht gut haftet, wird durch das Knittern mehr Toner zerrissen und diese Linie wird breit und deutlicher sichtbar.

**[0020]** In der vorliegenden Offenbarung wird die Temperatur, bei der erhebliches Sintern oder Verschmelzen von Tonerpartikeln ohne Gebrauch eintritt, "Blockiertemperatur" genannt. Es sind Toner mit hoher Offsettemperatur und hoher Blockiertemperatur erwünscht.

**[0021]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft der Begriff "Mottle-Temperatur" die Temperatur der Tonerzusammensetzung, bei der Mottle eintritt. "Mottle" ist das Ergebnis einer ungleichmäßigen Tintenschicht oder ungleichmäßigen Tintenabsorption über die Papieroberfläche, insbesondere in Mittelton-Bildern oder Bereichen mit gleichförmiger Farbe, wie ausgefüllten Flächen und Rasteraufbau in regelmäßigm Ton. Diese sichtbare Ungleichmäßigkeit kann das Ergebnis von differenziellem Tinten-Gloss, differenzierter Tintendichte oder Tintenfarbe oder des gedruckten Tintenfilms sein; oder es kann eine variable Funktion zufällig verbundener und nicht verbundener Mittelton-Punkte sein.

**[0022]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft "Fixierbreite" den Temperaturbereich zwischen minimaler Fixiertemperatur (MFT) und heißer Offset(HO)-Temperatur auf einem bestimmten Papier. Ein breiter Bereich der Fixierbreite ist wünschenswert.

**[0023]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft ein "Lösungsmittelverhältnis" die Menge eines Polymers im Verhältnis zur Menge des bzw. der Lösungsmittel, d.h. es ist ein Maß der Konzentration des Polymers.

**[0024]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft ein "Neutralisierungsverhältnis" die Menge Base, die erforderlich ist, um die sauren Gruppen eines Polymers zu neutralisieren. Ein Neutralisierungsverhältnis von 1,0 oder 100% bedeutet z.B., dass jede saure Gruppe in dem Polymer durch eine Base neutralisiert ist. Ein Neutralisierungsverhältnis von 110% bedeutet, dass zusätzliche 10% Base genutzt wurden, um 100% des Polymers bezogen auf den Säurewert zu neutralisieren. Ein Neutralisierungsverhältnis von 85% bedeutet, dass 15% weniger Base genutzt wurden, um 100% des Polymers bezogen auf den Säurewert zu neutralisieren.

**[0025]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft "Destillation" ein Verfahren, Mischungen von Komponenten basierend auf Unterschieden in der Flüchtigkeit der Komponenten in einer kochenden, flüssigen Mischung zu trennen.

**[0026]** In der vorliegenden Offenbarung betrifft "mittlere Partikelgröße" eine mittlere Volumengröße, die unter Verwendung einer beliebigen geeigneten Vorrichtung messbar ist, z.B. ein herkömmlicher Coulter-Counter. Die Rundheit der Partikel kann unter Verwendung eines beliebigen geeigneten Verfahrens bestimmt werden, z.B. dem bekannten Malvem Sysmex Flow Particle Integration Analysis-Verfahren. Die Rundheit ist ein Maß für die Nähe der Partikel zu einer perfekten Kugel. Eine Rundheit von 1,0 bezeichnet ein Partikel mit der Form einer perfekt runden Kugel.

**[0027]** Die Partikeldurchmesser, bei denen ein kumulativer Prozentsatz von 50% der aller Tonerpartikel erlangt wird, wird als Volumen D50 definiert, und die Partikeldurchmesser, bei denen ein kumulativer Prozentsatz von 84% erlangt wird, wird als Volumen D84 definiert. Diese zuvor aufgeführten mittleren Volumen-Partikelgrößenverteilungsindices GSDv können unter Verwendung von D50 und D84 in kumulativer Verteilung verwendet werden, wobei der mittlere Volumen-Partikelgrößenverteilungsindex GSDv als Volumen D84/Volumen D50 ausgedrückt wird.

**[0028]** Diese zuvor aufgeführten numerischen Mittel der Partikelgrößenverteilungsindices GSDn kann unter Verwendung von D50 und D16 in kumulativer Verteilung ausgedrückt werden, wobei das numerische Mittel des Partikelgrößenverteilungsindex GSDn als Anzahl D50/Anzahl D16 ausgedrückt wird. Je näher der GSD-Wert an 1,0 liegt, desto weniger Größenstreuung besteht zwischen den Partikeln.

#### Hybrid-Tonerpartikel

**[0029]** In den hier vorliegenden Ausführungsformen werden Tonerpartikel als "Hybrid" bezeichnet, weil sie eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Polymeren sind. Die Hybrid-Tonerpartikel besitzen eine Kern-/Hüllstruktur. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann der Kern eine Mischung aus einem oder mehreren Polyesterpolymeren und einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren sein.

**[0030]** In Ausführungsformen kann die Hülle aus einem oder mehreren Polyesterpolymeren und optional einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren bestehen. Gemäß einigen Ausführungsformen kann die Hülle im Wesentlichen (d.h. zu mehr als ca. 50%) aus einem oder mehreren Polyesterpolymeren und, zu einem geringeren Ausmaß, aus einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren bestehen. In zusätzlichen Ausführungsformen kann die Hülle im Wesentlichen (d.h. zu 90% oder mehr) aus einem oder mehreren Polyesterpolymeren und im Wesentlichen unter Ausschluss von einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren bestehen. In weiteren Ausführungsformen kann die Hülle im Wesentlichen (d.h. zu mehr als ca. 50%) aus einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren und, zu einem geringeren Ausmaß, aus einem oder mehreren Polyesterpolymeren bestehen.

**[0031]** In weiteren Ausführungsformen können das oder die Polyesterpolymere des Kerns und der Hülle gleich oder verschieden sein. Gleichermaßen können das bzw. die Styrolacrylatpolymere des Kerns und der Hülle gleich oder verschieden sein.

**[0032]** Die hier vorliegenden Hybrid-Tonerpartikel können auch weitere Additive umfassen, z.B. ein oder mehrere Farbmittel oder Pigmente, ein oder mehrere emulgierende Agenzien oder Tenside, ein oder mehrere Wachse, ein oder mehrere aggregierende Agenzien, ein oder mehrere Koagulanzien und/oder ein oder mehrere

weitere optionale Additive. Es kann ein beliebiges geeignetes Emulsion Aggregate-Verfahren verwendet und/oder modifiziert werden, um die Hybrid-Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung darzustellen.

**[0033]** In Ausführungsformen können die Hybrid-Tonerpartikel eine kalte Offsettemperatur von ca. 100 °C bis ca. 125 °C oder von ca. 105 °C bis ca. 120 °C oder von ca. 110 °C bis ca. 115 °C aufweisen.

**[0034]** In Ausführungsformen können die Hybrid-Tonerpartikel eine heiße Offsettemperatur von ca. 200 °C bis ca. 240 °C oder von ca. 205 °C bis ca. 230 °C oder von ca. 210 °C bis ca. 220 °C aufweisen.

**[0035]** In Ausführungsformen können die Hybrid-Tonerpartikel eine Fixierbreite von ca. 100 °C bis ca. 240 °C oder von ca. 110 °C bis ca. 220 °C oder von ca. 120 °C bis ca. 210 °C aufweisen.

**[0036]** In Ausführungsformen können die Hybrid-Tonerpartikel, ohne Oberflächenadditive, die folgenden Eigenschaften aufweisen: (1) mittlerer Volumendurchmesser (auch als "mittlerer Partikelvolumendurchmesser") von ca. 2,5 bis ca. 20 µm oder von ca. 2,75 bis ca. 10 µm oder von ca. 3 bis ca. 7,5 µm; (2) mittlere numerische geometrische Standardabweichung (GSDn) von ca. 1,10 bis ca. 1,30 oder von ca. 1,15 bis ca. 1,25 oder von ca. 1,20 bis ca. 1,23; (3) mittlere geometrische Volumen-Standardabweichung (GSDv) von ca. 1,10 bis ca. 1,30 oder von ca. 1,15 bis ca. 1,25 oder von ca. 1,20 bis ca. 1,23; und (4) Rundheit (gemessen z.B. mit einem Sysmex FPIA 2100-Analysator) von ca. 0,9 bis ca. 1,0 oder von 0,950 bis ca. 0,985 oder von ca. 0,960 bis ca. 0,980 oder von ca. 0,960 bis ca. 0,970 oder ca. 0,965.

**[0037]** In Ausführungsformen können die Hybrid-Tonerpartikel eine minimale Fixiertemperatur (MFT) von ca. 100 °C bis ca. 130 °C oder von ca. 105 °C bis ca. 125 °C oder von ca. 110 °C bis ca. 120 °C aufweisen.

**[0038]** In Ausführungsformen kann die MFT für die hier vorliegenden kontinuierlich verschmolzenen (nachstehend beschrieben) Hybrid-Tonerpartikel mit einer Kernmischung aus Polyesterpolymer(en) und Styrolacrylat-polymer(en) und einer Hülle mit im Wesentlichen Polyesterpolymer(en) ca. 118 °C betragen.

#### Polyesterpolymere

**[0039]** In Ausführungsformen kann bzw. können beliebige Polyesterpolymere nach dem Stand der in den offenbarten Ausführungsformen Technik genutzt werden, um die Hybrid-Latexpartikel zu bilden. Das bzw. die Polymere können ein amorphes Polyesterpolymer, ein kristallines Polyesterpolymer und/oder verschiedene Kombinationen davon sein.

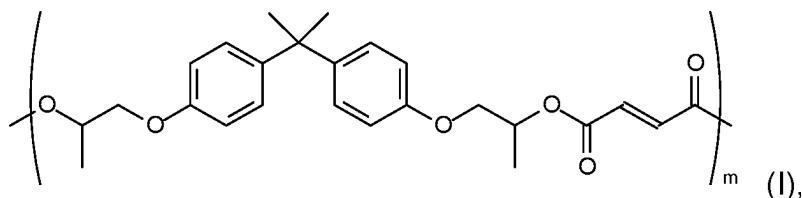
**[0040]** In Ausführungsformen kann das Polyesterpolymer in den hier vorliegenden Tonerpartikeln z.B. in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% des Harzes oder von ca. 15 Gew.-% bis ca. 85 Gew.-% oder von ca. 25 Gew.-% bis ca. 75 Gew.-% vorliegen.

**[0041]** In Ausführungsformen kann bzw. können die Polyesterpolymere in dem Kern des Hybrid-Tonerpartikels in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% oder von ca. 15 Gew.-% bis ca. 85 Gew.-% oder von ca. 25 Gew.-% bis ca. 75 Gew.-% oder von ca. 30 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% oder von ca. 40 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% oder von ca. 50 Gew.-% des Kernpolymers vorliegen.

**[0042]** In Ausführungsformen kann bzw. können die Polyesterpolymere in der Hülle der Hybrid-Tonerpartikel in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-% oder von ca. 10 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% oder von ca. 20 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% oder von ca. 30 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% oder von ca. 40 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% oder von ca. 50 Gew.-% der Hüllpolymere vorliegen.

**[0043]** Geeignete amorphe Polyesterpolymere umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, ethoxylierte und propoxylierte Bisphenol A-abgeleitete Polyesterpolymere. Weitere geeignete Polymere umfassen gesättigte oder ungesättigte amorphe Polyesterpolymere; hochmolekulare oder niedermolekulare amorphe Polyesterpolymere; und Bisphenol A-abgeleitete amorphe Polyesterpolymere. Weitere geeignete amorphe Polyesterpolymere umfassen solche, die offenbar sind in den US-Patentschriften Nr. 8,192,913; 6,830,860; 6,756,176; 6,593,049; und 6,063,827; und in der US-Patentanmeldung Nr. 2013/0164668 und 2006/0222991. Weiterhin umfassen amorphe Polyesterpolymere solche, die aus der Reaktion von Bisphenol A und Propylenoxid oder Propylencarbonat, gefolgt von der Reaktion des resultierenden Produkts mit Fumarsäure erhalten werden, wie in US-Patentschrift Nr. 5,227,460 offenbart.

**[0044]** In Ausführungsformen kann das amorphe Polyesterpolymer auf einer beliebigen Kombination propoxyliertem und/oder ethoxyliertem Bisphenol A, Terephthalsäure, Fumarsäure und Dodecylbernsteinsäureanhydrid basieren. Das Polyesterpolymer kann z.B. folgende Formel I besitzen:



wobei m für ca. 5 bis ca. 1000 stehen kann.

**[0045]** In Ausführungsformen können propoxilierte Bisphenol A-abgeleitete Polyesterpolymere, erhältlich von Kao Corporation, Japan, genutzt werden. Diese Polymere enthalten saure Gruppen und können niedermolekular oder hochmolekular sein.

**[0046]** In Ausführungsformen kann ein hochmolekulares amorphes Polyesterpolymer ein Massenmittel der Molekularmasse von ca. 40.000 g/mol bis ca. 150.000 g/mol oder von ca. 50.000 g/mol bis ca. 140.000 g/mol oder von ca. 60.000 g/mol bis ca. 125.000 g/mol des Polymers aufweisen. Ein niedermolekulares amorphes Polyesterpolymer kann ein Massenmittel der Molekularmasse von ca. 10.000 g/mol bis ca. 40.000 g/mol oder von ca. 15.000 g/mol bis ca. 30.000 g/mol oder von ca. 20.000 g/mol bis ca. 25.000 g/mol des Polymers aufweisen.

**[0047]** In Ausführungsformen kann das amorphe oder kristalline Polyesterpolymer durch den Polykondensationsprozess gebildet werden, bei dem ein Diol mit einer Disäure in Gegenwart eines optionalen Katalysators umgesetzt wird.

**[0048]** Beispiele für Disäure oder Diester, die für die Darstellung amorpher Polyester ausgewählt werden, umfassen Dicarboxylsäure oder Diester, wie Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethylisophthalat, Dimethylphthalat, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Dimethyldodecylsuccinat und Kombinationen davon. Die organische Disäure oder der organische Diester kann z.B. von ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Polymers gewählt werden.

**[0049]** Beispiele für Diole, die zur Herstellung des amorphen Polyesters genutzt 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; Xylenidmethanol; Cyclohexandiol; Diethylenglycol; Bis(2-hydroxyethyl)oxid; Dipropylenglycol; Dibutylen; und Kombinationen davon. Die Menge des gewählten organischen Diols kann variieren und z.B. ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Polymers betragen.

**[0050]** Beispiele für weitere nutzbare amorphe Polymere umfassen Alkali-sulfonierte Polyesterpolymere und verzweigte Alkali-sulfonierte Polyesterpolymere. Alkali-sulfonierte Polyesterpolymere können in Ausführungsformen geeignet sein, wie die Metall- oder Alkalimetallsalze von Copoly(ethylenterephthalat)-copolymere(ethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly-(propylenterephthalat)-copolymere(propyle-5-sulfoisophthalat), Copoly-(diethyleneterephthalat)-copolymere(diethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly-(propylenediethylenterephthalat)-copolymere(propylenediethyl-5-sulfoisophthalat), Copoly-(propylenbutylen-5-sulfoisophthalat), Copoly-(propoxyliertes Bisphenol-A-fumarat)-copolymere(propoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat), Copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-fumarat)-copolymere(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat) und Copoly(ethoxyliertes Bisphenol-A-maleat)-copolymere(ethoxyliertes Bisphenol-A-5-sulfoisophthalat), und wobei das Alkalimetall z.B. ein Natrium-, Lithium- oder Kaliumion ist.

**[0051]** Zur Bildung eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete organische Diole aliphatische Diole 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; Alkali-sulfoaliphatische Diole, wie 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; Mi-

schungen davon; und Ähnliche. Das aliphatische Diol kann z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Polymers und das Alkali-sulfoaliphatische Diol kann in einer Menge von ca. 1 bis ca. 10 Mol-% des Polymers gewählt werden.

**[0052]** Beispiele für organische Disäuren oder Diester, die für die Darstellung der kristallinen Polymere gewählt werden, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarboxylsäure, Naphthalin-2,7-dicarboxylsäure, Cyclohexandicarboxylsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, ein Diester oder Anhydrid davon. Die organische Disäure kann in einer Menge von z.B. 40 bis ca. 60 Mol-%, von ca. 42 bis ca. 52 Mol-% oder von ca. 45 bis ca. 50 Mol-% gewählt werden, sowie eine Alkali-sulfo-organische Disäure, wie das Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalz von Dimethyl-5-sulfo-isophthalat; Dialkyl-5-sulfo-isophthalat-4-sulfo-1,8-naphthalinsäureanhydrid; 4-Sulfophthalsäure; Dimethyl-4-sulfophthalat; Dialkyl-4-sulfophthalat; 4-Sulfophenyl-3,5-dicarboxybenzol; 6-Sulfo-2-naphthyl-3,5-dicarbomethoxybenzol; Sulfoterephthalsäur; Dimethylsulfoterephthalat; 5-Sulfoisophthalsäure; Dialkylsulfoterephthalat; Sulfoethandiol; 2-Sulfopropandiol; 2-Sulfobutandiol; 3-Sulfopentandiol; 2-Sulfohexandiol; 3-Sulfo-2-methylpentandiol; 2-Sulfo-3,3-dimethylpentandiol; Sulfo-p-hydroxybenzoësäure; N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonat; oder Mischungen davon. Die organische Disäure kann in einer Menge von z.B. ca. 40 bis ca. 60 Mol-% des Polymers und die Alkali-sulfoaliphatische Disäure kann in einer Menge von ca. 1 bis ca. 10 Mol-% des Polymers gewählt werden.

**[0053]** Einige bestimmte kristalline Polyesterpolymere können Folgendes umfassen: 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), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethyladipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylsuccinat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(octylensebacat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(ethyladipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(propylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(butylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(pentylenadipat), Alkali-copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copol(hexylenadipat), und Poly(octylenadipat), wobei Alkali ein Metall, wie Natrium, Lithium oder Kalium ist.

**[0054]** Das kristalline Polymer kann einen Schmelzpunkt von z.B. ca. 30 °C bis ca. 120 °C oder von ca. 50 °C bis ca. 90 °C aufweisen. Das kristalline Polymer kann ein Zahlenmittel der Molekularmasse ( $M_n$ ), wie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen, aufweisen von ca. 1.000 bis ca. 50.000 oder von ca. 2.000 bis ca. 25.000; und ein Massenmittel der Molekularmasse ( $M_w$ ) von z.B. ca. 2.000 bis ca. 100.000 oder von ca. 3.000 bis ca. 80.000, wie mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol-Standards bestimmt. Die Molekularmassenverteilung ( $M_w/M_n$ ) des kristallinen Polymers kann z.B. ca. 2 bis ca. 6 oder ca. 2 bis ca. 4 betragen.

#### Styrolacrylatpolymere

**[0055]** In Ausführungsformen kann bzw. können beliebige Styrolacrylatpolymere nach dem Stand der Technik in den offenen Ausführungsformen genutzt werden, um die Hybrid-Latexpartikel zu bilden. Zur Vereinfachung wird der Begriff "Acryl" mit dem Verständnis verwendet, dass dieser Begriff sowohl die Acryl- als auch die Methacrylformen umfasst. Beispielhafte Emulsion Aggregate-Latex-Copolymere von Styrol und Acrylat sind in der US-Patentschrift Nr. 6,120,967 veranschaulicht.

**[0056]** In Ausführungsformen kann bzw. können die Styrolacrylatpolymere in den hier vorliegenden Tonerpartikeln z.B. in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% des Harzes oder von ca. 15 Gew.-% bis ca. 85 Gew.-% oder von ca. 25 Gew.-% bis ca. 75 Gew.-% vorliegen.

**[0057]** In Ausführungsformen kann bzw. können die Styrolacrylatpolymere in dem Kern der Hybrid-Tonerpartikel in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% oder von ca. 10 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% oder von ca. 20 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% oder von ca. 30 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% oder von ca. 40 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% oder ca. 50 Gew.-% der Kernpolymere vorliegen.

**[0058]** In Ausführungsformen kann bzw. können die Acrylatpolymere in der Hülle der Hybrid-Tonerpartikel in einer Menge von ca. 0 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% oder von ca. 10 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% oder von ca. 20 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% oder von ca. 30 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% oder von ca. 40 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% oder ca. 50 Gew.-% der Hüllpolymere vorliegen.

**[0059]** In Ausführungsformen umfassen beispielhafte Polymere Styrolacrylate und insbesondere Polymere von Styrolalkyl-substituierten Acrylaten. In Ausführungsformen kann die Acrylatkomponente ein wasserunlöslicher Ethylen-ungesättigter Ester aus Acrylsäure mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol sein. Beispiele für solche Acrylate umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat und Ähnliche.

**[0060]** In Ausführungsformen können durch Emulsionspolymerisation gebildete Nicht-Polyester-Latexharze verwendet werden. Allgemein kann das Latexharz aus einer ersten und einer zweiten Monomerzusammensetzung zusammengesetzt sein. Es kann ein beliebiges geeignetes Monomer oder eine Mischung von Monomeren gewählt werden, um die erste Monomerzusammensetzung und die zweite Monomerzusammensetzung darzustellen. Die Wahl von Monomer oder Monomermischung für die erste Monomerzusammensetzung ist unabhängig von der für die zweite Monomerzusammensetzung und umgekehrt. Wenn eine Mischung von Monomeren verwendet wird, ist das Latexpolymer typischerweise ein Copolymer. Wie oben diskutiert, ist der Latex mindestens aus Styrolacrylat, einem Polyesterharz und einem kristallinen Harz zusammengesetzt.

**[0061]** Beispielhafte Monomere für die erste und/oder die zweite Monomerzusammensetzung umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Polyester, Styrol, Alkylacrylat, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Dodecylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Chlorethylacrylat; β-Carboxyethylacrylat (β-CEA), Phenylacrylat, Methylalphachloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Butylmethacrylat; Butadien; Isopren; Methacrylonitril; Acrylonitril; Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylethylether 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; Acrylsäure; Methacrylsäure; Acrylamid; Methacrylamid; Vinylpyridin; Vinylpyrrolidon; Vinyl-N-methylpyridiniumchlorid; Vinylnaphthalen; p-Chlorstyrol; Vinylchlorid; Vinylbromid; Vinylfluorid; Ethen; Propylen; Butylene; Isobutylene; und Ähnliche und Mischungen davon.

**[0062]** In einigen Ausführungsformen können die erste Monomerzusammensetzung und die zweite Monomerzusammensetzung unabhängig voneinander zwei oder drei oder mehr verschiedene Monomere umfassen. Poly(styrol-n-butylacrylat-β-CEA), Poly(styrolalkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrolalkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylatacrylyl), Poly(arylmethacrylatalkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat), Poly(styrolalkylacrylatacrylonitril), Poly(styrol-1,3-dienacrylonitril), Poly(alkylacrylatacrylonitril), Poly(styrolbutadien), Poly(methylstyrolbutadien), Poly(methylmethacrylatbutadien), Poly(ethylmethacrylatbutadien), Poly(propylmethacrylatbutadien), Poly(butylmethacrylatbutadien), Poly(methylacrylatbutadien), Poly(ethylacrylatbutadien), Poly(propylacrylatbutadien), Poly(butylacrylatbutadien), Poly(styrolisopren), Poly(methylstyrolisopren), Poly(methylmethacrylatisopren), Poly(ethylmethacrylatisopren), Poly(propylmethacrylatisopren), Poly(butylmethacrylatisopren), Poly(methylacrylatisopren), Poly(ethylacrylatisopren), Poly(propylacrylatisopren), Poly(butylacrylatisopren); Poly(styrolpropylacrylat), Poly(styrolbutylacrylat), Poly(styrolbutadienacrylonitril), Poly(styrolbutylacrylatacrylonitril) und Ähnliche.

**[0063]** In Ausführungsformen können die erste Monomerzusammensetzung und die zweite Monomerzusammensetzung im Wesentlichen wasserunlöslich, wie hydrophob, sein und in einer wässrigen Phase unter angemessenem Rühren bei Zugabe zu einem Reaktionsgefäß dispergiert sein.

**[0064]** Das Massenverhältnis zwischen der ersten Monomerzusammensetzung und der zweiten Monomerzusammensetzung kann im Bereich von ca. 0,1:99,9 bis ca. 50:50, umfassend ca. 0,5:99,5 bis ca. 25:75 oder von ca. 1:99 bis ca. 10:90, liegen.

**[0065]** In Ausführungsformen können die erste Monomerzusammensetzung und die zweite Monomerzusammensetzung gleich sein. Beispiele für die erste/zweite Monomerzusammensetzung können eine Mischung sein, die Styrol und Alkylacrylat umfasst, wie eine Mischung, die Styrol, n-Butylacrylat und  $\beta$ -CEA umfasst. Bezogen auf die Gesamtmasse der Monomere kann Styrol in einer Menge von ca. 1% bis ca. 99%, von ca. 50% bis ca. 95%, von ca. 70% bis ca. 90% vorliegen, obwohl die Menge kleiner oder größer sein kann; Alkylacrylat, wie n-Butylacrylat, kann in einer Menge von ca. 1% bis ca. 99%, von ca. 5% bis ca. 50%, von ca. 10% bis ca. 30% vorliegen, obwohl die Menge kleiner oder größer sein kann.

#### Starter

**[0066]** In dem Latex-Prozess und dem Toner-Prozess kann ein beliebiger geeigneter Starter oder eine beliebige geeignete Mischung von Startern gewählt werden. In Ausführungsformen wird der Starter aus bekannten Startern für freie radikalische Polymerisation ausgewählt. Der Starter für freie radikalische Polymerisation kann ein beliebiger Starter für freie radikalische Polymerisation sein, der einen freien radikalischen Polymerisationsprozess starten kann, sowie Mischungen davon, wobei ein solcher Starter für freie radikalische Polymerisation freie Radikalspezies bei Erhitzen auf über ca. 30 °C bereitstellen kann.

**[0067]** Obwohl wasserlösliche Starter für freie radikalische Polymerisation in Emulsionspolymerisationreaktionen verwendet werden, können auch andere Starter für freie radikalische Polymerisation verwendet werden. Beispiele für geeignete Starter für freie radikalische Polymerisation umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Peroxide, wie Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Acetylperoxid, Cumylperoxid, tert-Butylperoxid, Propionylperoxid, Benzoylperoxid, Chlorbenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Brommethylbenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Diisopropylperoxycarbonat, Tetralinhydroperoxid, 1-Phenyl-2-methylpropyl-1-hydroperoxid und tert-Butylhydroperoxid; Pertriphenylacetat, tert-Butylperformat; tert-Butylperacetat; tert-Butylperbenzoat; tert-Butylperphenylacetat; tert-Butylpermethoxyacetat; tert-Butylper-N-(3-tolyl)carbamat; Natriumpersulfat; Kaliumpersulfat, Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisopropan, 2,2'-Dichlor-2,2'-azobisisopropan, 1,1'-Azo(methylethyl)dacetat, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-nitrat, 2,2'-Azobisisobutan, 2,2'-Azobisisobutylamid, 2,2'-Azobisisobutyronitril, Methyl-2,2'-azobisisobutyronitril, 2,2'-Dichlor-2,2'-azobisisobutan, 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyryl, 1,1'-Azobis(Natrium-1-methylbutyronitril-3-sulfonat), 2-(4-Methylphenylazo)-2-methylmalonodinitril, 4,4'-Azobis-4-cyanovalerinsäure, 3,5-Dihydroxymethylphenylazo-2-methylmalonodinitril, 2-(4-Bromphenylazo)-2-allylmalonodinitril, 2,2'-Azobis-2-methylvaleronitril, Dimethyl-4,4'-azobis-4-cyanovalerat, 2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitril, 1,1'-Azobiscyclohexanenitril, 2,2'-Azobis-2-propylbutyronitril, 1,1'-Azobis-1-chlorphenylethan, 1,1'-Azobis-1-cyclohexancarbonitril, 1,1'-Azobis-1-cycloheptannitril, 1,1'-Azobis-1-phenylethan, 1,1'-Azobiscumen, Ethyl-4-nitrophenylazobenzylcyanoacetat, Phenylazodiphenylmethan, Phenylazotriphenylmethan, 4-Nitrophenylazotriphenylmethan, 1'-Azobis-1,2-diphenylethan, Poly(bisphenol-A-4,4'-azobis-4-cyanopentanoat) und Poly(tetraethylenglycol-2,2'-azobisisobutyryl); 1,4-Bis(pentaethylen)-2-tetrazen; 1,4-Dimethoxycarbonyl-1,4-diphenyl-2-tetrazol und Ähnliche; und Mischungen davon.

**[0068]** Typischere Starter für freie radikalische Polymerisation umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Acetylperoxid, Cumylperoxid, tert-Butylperoxid, Propionylperoxid, Benzoylperoxid, Chlorbenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Brommethylbenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Diisopropylperoxycarbonat und Ähnliche.

**[0069]** Bezogen auf die Gesamtmasse 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 die Menge größer oder kleiner sein kann.

**[0070]** Zur Steuerung des Polymerisationsgrades des Latex und damit zur Steuerung der Molekularmasse und der Molekularmassenverteilung der Latexpressprodukte des Latexpresses und/oder des Tonerprozesses gemäß der vorliegenden Offenbarung kann optional ein Kettenübertragungsmittel verwendet werden. Es ist anzunehmen, dass ein Kettenübertragungsmittel Teil des Latexpolymers werden kann.

#### Kettenübertragungsmittel

**[0071]** In Ausführungsformen besitzt das Kettenübertragungselement eine kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung. Die kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung besitzt ein Absorptionspeak in einem Wellenbereich von 500 bis 800 cm<sup>-1</sup> in Infrarot-Absorptionsspektrum. Wenn das Kettenübertragungsmittel in den Latex und den aus dem Latex hergestellten Toner eingebaut wird, kann sich der Absorptionspeak ändern, z.B. zu einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4.000 cm<sup>-1</sup>.

**[0072]** Beispielhafte Kettenübertragungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, n-C<sub>3-15</sub>-Alkylmercaptane, wie n-Propylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Amylmercaptan, n-Hexylmercaptan, n-Heptylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Nonylmercaptan, n-Decylmercaptan und n-Dodecylmercaptan; verzweigte Alkylmercaptane, wie Isopropylmercaptan, Isobutylmercaptan, s-Butylmercaptan, tert-Butylmercaptan, Cyclohexylmercaptan, tert-Hexadecylmercaptan, tert-Laurylmercaptan, tert-Nonylmercaptan, tert-Octylmercaptan und tert-Tetradecylmercaptan; Mercaptane mit aromatischem Ring, wie Allylmercaptan, 3-Phenylpropylmercaptan, Phenylmercaptan und Mercaptotriphenylmethan; usw. Die Begriffe Mercantan und Thiol können austauschbar verwendet werden und meinen eine C-SH-Gruppe.

**[0073]** Beispiele für solche Kettenübertragungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Dodecanthiol, Butanthon, Isooctyl-3-mercaptopropionat, 2-Methyl-5-t-butylthiophenol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff und Ähnliche.

**[0074]** 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 größerer oder kleinerer Menge vorliegen kann.

**[0075]** In Ausführungsformen kann in der ersten/zweiten Monomerzusammensetzung ein Verzweigungsmittel vorliegen, um die Verzweigungsstruktur des Ziel-Latex zu steuern. Beispielhafte Verzweigungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Decandioldiacrylat (ADOD), Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Trimelitinsäure, Pyromellitinsäure und Mischungen davon.

**[0076]** Bezogen auf die Gesamtmasse der zu polymerisierenden Monomere kann das Verzweigungsmittel in einer Menge von ca. 0% 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.

**[0077]** In dem Latex-Prozess und dem Toner-Prozess der Offenbarung kann Emulgierung durch einen beliebigen geeigneten Prozess erfolgen, wie durch Mischen bei erhöhter Temperatur. Die Emulsionsmischung kann z.B. in einem Homogenisator gemischt werden, der auf ca. 200 bis ca. 400 rpm und eine Temperatur von ca. 40 °C bis ca. 80 °C für eine Zeitdauer von ca. 1 min bis ca. 20 min eingestellt ist.

**[0078]** Es kann ohne Einschränkung 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 über den gesamten Prozess betrieben werden, so dass die Flügelräder bei einer wirksamen Mischarte von ca. 10 bis ca. 1.000 rpm betrieben werden können.

**[0079]** Nach Abschluss der Monomerzugabe kann der Latex durch Aufrechterhalten der Bedingungen für eine Zeitspanne stabilisieren, z.B. ca. 10 bis ca. 300 min, bevor gekühlt wird. Optional kann der durch obigen Prozess gebildete Latex durch Standardverfahren nach dem Stand der Technik isoliert werden, z.B. durch Koagulation, Lösung und Präzipitation, Filtern, Waschen, Trocknen und Ähnliches.

**[0080]** Der Latex der vorliegenden Offenbarung kann für Emulsion Aggregate-Verschmelzungsprozesse zur Bildung von Tonern, Tinten und Entwicklern durch bekannte Verfahren ausgewählt werden. Der Latex der vorliegenden Offenbarung kann schmelz-gemischt oder anderweitig mit verschiedenen Tonerzutaten gemischt werden, wie eine Wachsdispersion, ein Koagulans, ein optionales Silica, ein optionales ladungsverstärkendes Additiv oder Ladungssteuer-Additiv, ein optionales Tensid, ein optionaler Emulgator, ein optionales Fluss-Additiv und Ähnliches. 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 zur Tonerzusammensetzung formuliert wird.

**[0081]** Bezogen auf die Gesamtmasse des Toners kann der Latex in einer Menge von ca. 50% bis ca. 100%, von ca. 60% bis ca. 98%, von ca. 70% bis ca. 95% vorliegen, obwohl die Mengen größer oder kleiner sein können. Verfahren zur Herstellung solcher Latexharze können ausgeführt werden, wie in der Offenbarung der US-Patentschrift Nr. 7,524,602 beschrieben.

#### Neutralisierungsmittel

**[0082]** Die auf den offenbarten Polyester- und/oder Styrolacrylatpolymere vorliegenden Säuregruppen können teilweise durch die Einführung eines Neutralisierungsmittels, wie eine Basenlösung, während der Neutra-

lisation (die vor der Aggregation der Hybrid-Latexpartikel stattfindet) neutralisiert werden. Geeignete Basen umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin und seine Derivate, Diphenylamin und seine Derivate, Polyethylenamin und seine Derivate, Kombinationen davon und Ähnliches. Nach der Neutralisation kann die Hydrophilizität und damit die Emulgierbarkeit der Polymere im Vergleich zu Polymeren verbessert werden, die keinen solchen Neutralisationsprozess unterlaufen.

#### Farbmittel

**[0083]** Zu der Aufschlämmung von Hybrid-Latexpartikeln können ein oder mehrere Farbmittel gegeben werden, umfassend, ohne hierauf beschränkt zu sein, Pigmente, Farbstoffe, Mischungen von Pigmenten und Farbstoffen, Mischungen von Pigmenten, Mischungen von Farbstoffen und Ähnliches. Das Farbmittel kann z.B. Carbon Black, Cyan, Gelb, Magenta, Rot, Orange, Braun, Grün, Blau, Violett oder Mischungen davon sein.

**[0084]** Das Farbmittel kann in der Aufschlämmung von Hybrid-Latexpartikeln in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% der Feststoffe (d.h. der Aufschlämmung minus Lösungsmittel) oder von ca. 2 Gew.-% bis ca. 15 Gew.-% der Feststoffe oder von ca. 5 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% der Feststoffe vorliegen.

**[0085]** Geeignete Farbmittel umfassen auch solche Farbmittel, umfassend Carbon Black, wie REGAL 330® und Nipex 35; Magnetite, wie Mobay-Magnetite, MO8029™ und MO8060™; Columbian-Magnetite, wie MAPI-CO® BLACK; oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite, wie CB4799™, CB5300™, CB5600™ und MCX6369™; Bayer-Magnetite, wie BAYFERROX 8600™ und 8610™; Northern Pigments-Magnetite, wie NP 604™ und NP-608™; Magnox-Magnetite, wie TMB-100™ oder TMB104™; und Ähnliche.

**[0086]** Gefärbte Pigmente, wie Cyan, Magenta, Orange, Violett, Braun, Blau oder Mischungen davon können ebenfalls verwendet werden, wobei die gefärbten Pigmente einen spektralen Reflexionsgrad von R = 0,20 oder weniger über den vollen Spektralbereich von ca. 400 bis ca. 700 nm aufweisen. Das bzw. die zusätzlichen Pigmente können als wasserbasierte Pigment-Dispersionen verwendet werden.

**[0087]** Beispiele für geeignete Pigmente umfassen SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE und AQUATONE, wasserbasierte Pigmentdispersionen von SUN Chemicals; HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™ und PIGMENT BLUE I™, erhältlich von Paul Uhlich & Company, Inc.; PIGMENT VIOLET I™, erhältlich von Dominion Color Corporation, Ltd.; und Ähnliche.

**[0088]** Es können weitere bekannte Farbmittel verwendet werden, wie Levanyl Black ASF (Miles, Bayer) und Sunperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals); und farbige Farbstoffe, wie Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G 01 (American Hoechst), Sunperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (CibaGeigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich); Kombinationen der vorangehenden; und Ähnliche.

**[0089]** In einigen Ausführungsformen können Teile der Pigmentbeladung, z.B. Furnace Carbon Black (z.B. Nipex 35), durch zwei oder mehr zweite Farbmittel oder Pigmente ausgetauscht werden, die nicht Blacks sind. In bestimmten Ausführungsformen wird die Pigmentbeladung um mindestens ca. 10% oder um mindestens ca. 20% oder um mindestens ca. 30% oder mehr durch Austausch von Teilen des Blacks durch einen Satz von Farbpigmenten erhöht, die einen spektralen Reflexionsgrad aufweisen, der im Wesentlichen derselbe wie die von Carbon Black ist und wobei solche Farbpigmente basierend auf den Spektralkurvendaten ausgewählt werden.

**[0090]** In einigen Ausführungsformen können in einem Tonerpartikel mehr als zwei Farbmittel vorliegen. In einem Tonerpartikel können z.B. drei Farbmittel vorliegen, so dass ein erstes Farbmittel eines Pigments in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 2 Gew.-% bis ca. 8 Gew.-% oder von ca. 3 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% des Tonerpartikels auf Feststoffbasis vorliegt; mit einem zweiten Farbmittel eines Pigments in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 2 Gew.-% bis ca. 8 Gew.-% oder von ca. 3 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% des Tonerpartikels auf Feststoffbasis; mit einem dritten Farbmittel eines Pigments, das in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 2 Gew.-% bis ca. 8 Gew.-% oder von ca. 3 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% des Tonerpartikels auf einer Feststoffbasis vorliegen kann.

## Emulgationsmittel

**[0091]** In der Aufschlämmung von Hybrid-Latexpartikeln können ein oder mehrere Emulgationsmittel oder Tenside vorliegen, die ein beliebiges Tensid umfassen können, das zur Verwendung bei der Bildung eines Latex geeignet ist. Tenside, die während der Emulgationsphase bei der Darstellung von Latexen mit den Prozessen der vorliegenden Offenbarung genutzt werden können, umfassen anionische, kationische und/oder nicht-ionische Tenside.

**[0092]** Nutzbare anionische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecylnaphthalinsulfat, Dialkylbenzolalkylsulfate und -sulfonate, Säuren, wie Abietinsäure, Kombinationen davon, und Ähnliches. Weitere geeignete anionische Tenside umfassen DOWFAX® 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat von The Dow Chemical Company, und/oder TAYCA POWER BN2060 von Tayca Corporation (Japan), welches verzweigte Natriumdodecylbenzolsulfonate sind. Es können Kombinationen dieser Tenside sowie jegliche der vorgenannten anionischen Tenside verwendet werden. Anionische Tenside können in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge eingesetzt werden, z.B. zu mindestens ca. 0,01 Gew.-% der zur Darstellung des Latexpolymers verwendeten Gesamt-Monomere, zu mindestens ca. 0,1 Gew.-% der zur Darstellung des Latexpolymers verwendeten Gesamt-Monomere; und zu nicht mehr als ca. 10 Gew.-% der zur Darstellung des Latexpolymers verwendeten Gesamt-Monomere, nicht mehr als ca. 5 Gew.-% der zur Darstellung des Latexpolymers verwendeten Gesamt-Monomere, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0093]** Beispiele für nicht-ionische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Alkohole, Säuren und Ether, z.B. Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylenecylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxy poly(ethylenoxy)ethanol, Mischungen davon und Ähnliche.

**[0094]** Beispiele für kationische Tenside umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Ammoniumverbindungen, z.B. Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzolalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid und C<sub>12</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>17</sub>-Trimethylammoniumbromide, Mischungen davon und Ähnliches. Weitere kationische Tenside umfassen Cetylpyridiniumbromid, Halogensalze quartärer Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid und Ähnliches und Mischungen davon. Die Wahl bestimmter Tenside oder Kombinationen davon sowie die Mengen jedes der zu verwendenden sind Kenntnisstand des Fachmanns.

## Wachse

**[0095]** In der aggregierten Partikelaufschämmung können ein oder mehrere Wachse vorliegen, die entweder ein einzelner Wachstyp oder Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Wachstypen sein können (im Folgenden als "ein Wachs" bezeichnet), wie hier beschrieben. Ein Wachs kann auch zu einer Tonerformulierung oder zu einer Entwicklerformulierung gegeben werden, um z.B. bestimmte Tonereigenschaften zu verbessern, wie Partikelform, Ladung, Fixiereigenschaften, Gloss, Stripping, Offset-Eigenschaften von Tonern oder Ähnliches. Alternativ kann eine Kombination von Wachsen zugegeben werden, um mehrere Eigenschaften für eine Tonerzusammensetzung bereitzustellen. Ein Wachs kann z.B. als ein Fixierwalzen-Ablösemittel eingebunden werden. Das Wachs kann auch mit der Polymer-bildenden Zusammensetzung zur Bildung von Tonerpartikeln kombiniert werden. Wenn vorhanden, kann das Wachs z.B. in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% der Tonpartikel oder von ca. 5 Gew.-% bis ca. 20 Gew.-% der Tonpartikel oder von ca. 10 Gew.-% bis ca. 15 Gew.-% der Tonpartikel vorliegen.

**[0096]** Wählbare Wachse umfassen Wachse mit z.B. einem Massenmittel der Molekularmasse von ca. 500 bis ca. 20.000 oder von ca. 1.000 bis ca. 10.000 oder von ca. 2.000 bis ca. 8.000. Verwendbare Wachse umfassen z.B. Polyolefine, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutenwachse, wie solche, die kommerziell verfügbar sind, z.B. POLYWAX™-Polyethylenwachse von Baker Petrolite; Wachsemulsionen, erhältlich von Michaelman, Inc. oder Daniels Products Co.; EPOLENE N15™, kommerziell erhältlich von Eastman Chemical Products, Inc.; VISCOL 550P™, ein niedermolekulares Polypropylen, erhältlich von Sanyo Kasei K.K.; pflanzenbasierte Wachse, wie Carnaubawachs, Reiswachs, Candelillawachs, Sumac-Wachse und Jojobaöl; tierbasierte Wachse, wie Bienenwachs; mineralölbasierte Wachse und erdölbasierte Wachse, wie Montanwachs, Ozokerit, Ceresinwachs, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs und Fischer-Tropsch-Wachse; Esterwachse, erhalten aus höheren Fettsäuren und höheren Alkoholen, wie Stearylstearat und Behenylbehenat; Esterwachse, erhalten

aus höheren Fettsäuren und monovalenten oder multivalenten niederen Alkoholen, wie Butylstearat, Propyloleat, Glyceridmonostearat, Glyceriddistearat und Pentaerythritoltetrabehenat; Esterwachse, erhalten von höheren Fettsäuren und mehrwertigen Alkohol-Multimeren, wie Diethylenglycolmonostearat, Dipropylenglycoldistearat, Diglyceryldistearat und Triglyceryltetrastearat; Sorbitan-höhere-Fettsäureester-Wachse, wie Sorbitanmonostearat; Cholesterol-höhere-Fettsäureester-Wachse, wie Cholesterylstearat., usw.

**[0097]** Beispiele für verwendbare funktionalisierte Wachse umfassen z.B. Amine und 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, Esters, quartäre Amine, Carboxylsäure, Acrylsäurepolymer-Emulsionen, z.B. JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, erhältlich von SC Johnson Wax; und chlorierte Polypropylene und Polyethylene, erhältlich von Allied Chemical, Petrolite Corp. und SC Johnson. In einigen Ausführungsformen können auch Mischungen und Kombinationen der vorstehenden Wachse verwendet werden.

#### Prozesse zur Darstellung von Tonerpartikeln

**[0098]** Es können bekannte Emulsion Aggregate-Verfahren verwendet und/oder modifiziert werden, um die Hybrid-Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung darzustellen. In verschiedenen Ausführungsformen können diese Verfahren die folgenden Schritte umfassen:

- a) Bilden einer Aufschlämmung der Hybrid-Latexpartikel durch Darstellen einer ersten Emulsion, umfassend ein bzw. mehrere Polyesterpolymere und ein bzw. mehrere Styrolacrylatpolymere und optional ein oder mehrere Farbmittel oder Pigmente, ein bzw. mehrere Emulgationsmittel (Tenside), ein bzw. mehrere Wachse, ein bzw. Aggregationsmittel, ein bzw. mehrere Koagulationsmittel und/oder weitere optionale Additive;
- b) Aggregieren der Hybrid-Latexpartikel in der Aufschlämmung, um aggregierte Hybrid-Latexpartikel zu bilden;
- c) Zugeben einer zweiten Emulsion, enthaltend ein bzw. mehrere Polyesterpolymere und optional ein bzw. mehrere Styrolacrylatpolymere (die gleich wie die erste Emulsion oder verschieden sein kann) zu den aggregierten Hybrid-Latexpartikeln, und ferner Aggregieren der Partikeln zur Bildung einer Hülle darauf;
- d) Verschmelzen der aggregierten Hybrid-Latexpartikel in einem kontinuierlichen Verschmelzungsprozess zur Bildung verschmolzener aggregierter Hybrid-Tonerpartikel; und
- e) Kühlen und Sammeln der verschmolzenen aggregierten Hybrid-Tonerpartikel, um Hybrid-Tonerpartikel bereitzustellen, die zur Verwendung in einem Toner geeignet sind.

**[0099]** In Ausführungsformen, bei Verwendung eines kontinuierlichen Verschmelzungsprozesses, besitzen die verschmolzenen aggregierten Hybrid-Tonerpartikel einen Kern aus einer Mischung von einem oder mehreren Polyesterpolymeren und einem oder mehreren Styrolacrylatpolymeren, zusammen mit einer Hülle ausschließlich aus Polyesterpolymeren. In weiteren Ausführungsformen besteht die Hülle aus Polyesterpolymeren und kann optional Styrolacrylatpolymere enthalten.

**[0100]** Kontinuierliche Verschmelzung unterscheidet sich von Massenverschmelzung im Wesentlichen in der Zeitdauer der Verschmelzung, die für einen kontinuierlichen Prozess in der Größenordnung von Minuten (<~3) abläuft, im Vergleich zu Stunden (~3 h) für einen Massenprozess. Dies erlaubt eine Reduktion der Diffusionszeit während der Verschmelzung sowie die Verwendung höherer Temperaturen, ohne über -runde Partikel herzustellen (d.h. zu hohe Rundheit).

**[0101]** Wie weiter unten beschrieben, kann während des kontinuierlichen Verschmelzungsprozesses der aggregierten Hybrid-Latexpartikel mit einer gemischten Kernzusammensetzung aus einem Polyesterpolymer und einem Styrolacrylatpolymer und einer aggregierten Hüllezusammensetzung aus Polyesterpolymeren das Styrolacrylatpolymer von dem Kern steuerbar an die Oberfläche der Partikel diffundiert und verschmolzen werden, um Hybrid-Tonerpartikel mit einem Kern aus Polyesterpolymer/Styrolacrylatpolymer zu bilden, zusammen mit einer Hülle, umfassend sowohl Polyester- als auch Styrolacrylatpolymere.

**[0102]** Die gesteuerte Diffusion kann durch Erhitzen einer Aufschlämmung der aggregierten Hybrid-Tonerpartikel für eine eingestellte Zeitspanne (Verweilzeit) oberhalb der Glasübergangstemperatur der Tonerpolymere sowie Abschrecken der Aufschlämmung unterhalb der Glasübergangstemperatur stattfinden. Während des Erhitzungsprozesses kann die Temperaturanstiegsrate und die Verweilzeit der Aufschlämmung oberhalb der Glasübergangstemperatur verwendet werden, um die Menge Styrolacrylatpolymer zu steuern, die von dem Kern zu der Oberfläche der Partikel diffundiert. In Ausführungsformen kann die Verweilzeit ca. 0,5 min bis ca. 5 min oder von ca. 0;75 min bis ca. 3 min oder von ca. 1 min bis ca. 2 min betragen.

## Emulgierung

**[0103]** Die hier vorliegenden Tonerpartikel können mittels eines beliebigen geeigneten Verfahren nach dem Kenntnisstand des Fachmanns dargestellt werden; es kann z.B. ein beliebiges Phaseninversionsemulgations (PIE)-Verfahren mit den hier gelehrt Polymeren und den optionalen Komponenten verwendet werden, und es kann eine beliebige bekannte Emulsionspolymerisation für Styrolacrylat verwendet werden.

## Aggregation

**[0104]** Nach Herstellung der obigen Latexpartikelmischung kann es erwünscht sein, größere Partikelaggregate, oft in der Größe von Mikrometern, aus den kleineren Partikeln der ursprünglichen Polymerisationsreaktion, oft in der Größe von Nanometern, zu bilden. Zu der Mischung kann ein Aggregationsfaktor gegeben werden. Geeignete Aggregationsfaktoren umfassen z.B. wässrige Lösungen eines zweiwertigen Kations, eines mehrwertigen Kations oder einer Verbindung, die solche umfasst. In einigen Ausführungsformen kann der Aggregationsfaktor ein anorganisches kationisches Koagulans sein, wie z.B. Polyaluminiumchlorid (PAC), Polyaluminiumsulfosilikat (PASS), Aluminiumsulfat, Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Chloride von Magnesium, Calcium, Zink, Beryllium, Aluminium, Natrium, und weitere Metallhalogenide, umfassend einwertige und zweiwertige Halogene. Der Aggregationsfaktor kann in einer Emulsion in einer Menge von ca. 0,01 bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 0,05 bis ca. 5 Gew.-% oder von ca. 0,1 bis ca. 3 Gew.- bezogen auf den Gesamtanteil der Feststoffe in dem Tonerpartikel vorliegen. Der Aggregationsfaktor kann auch geringe Menge weiterer Komponenten enthalten, z.B. Salpetersäure.

**[0105]** Der Aggregationsfaktor kann zu der Mischung bei einer Temperatur unter der Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymers zugegeben werden. Der Aggregationsfaktor kann zu den Mischungskomponenten zur Bildung eines Toners in einer Menge von ca. 0,1 pph bis ca. 1 pph oder von ca. 0,25 pph bis ca. 0,75 pph oder von ca. 0,5 pph der Reaktionsmischung gegeben werden.

**[0106]** Zur Aggregationssteuerung der Latexpartikel kann der Aggregationsfaktor über die Zeit in die Mischung abgemessen werden. Der Faktor kann z.B. über eine Zeitspanne von ca. 5 bis ca. 240 min oder von ca. 30 bis ca. 200 min in Inkrementen in die Mischung gegeben werden. Zugabe des Aggregationsfaktors kann auch erfolgen, während die Mischung gerührt wird, z.B. bei ca. 50 rpm bis ca. 1.000 rpm oder von ca. 100 rpm bis ca. 500 rpm; und bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers, z.B. bei ca. 30 °C bis ca. 90 °C oder von ca. 35 °C bis ca. 70 °C. Wachstum und Formen der Latexpartikel nach Zugabe des Aggregationsfaktors kann unter geeigneten Bedingungen erzielt werden.

**[0107]** Die Latexpartikel können aggregieren, bis eine festgelegte, gewünschte Partikelgröße erzielt ist. Die Partikelgröße kann während des Wachstumsprozesses überwacht werden. Z.B. können während des Wachstumsprozesses Proben genommen und auf mittlere Partikelgröße analysiert werden, z.B. mit einem COULTER COUNTER. Die Aggregation kann also mittels Halten z.B. bei erhöhter Temperatur oder unter langsamem Anstieg der Temperatur fortfahren, z.B. von ca. 40 °C bis ca. 100 °C oder von ca. 50 °C bis ca. 90 °C, und Halten der Mischung unter Rühren bei der Temperatur z.B. für ca. 0,5 h bis ca. 6 h oder für ca. 1 bis ca. 5 h, um die gewünschten aggregierten Latexpartikel bereitzustellen. Wenn die festgelegte, gewünschte Latexpartikelgröße erzielt ist, wird der Wachstumsprozess gestoppt.

**[0108]** Wenn die gewünschte Endgröße der Latexpartikel oder -aggregate erzielt ist, kann der pH-Wert der Mischung mit Base auf einen Wert von ca. 6 bis ca. 10 oder von ca. 6,2 bis ca. 7 eingestellt werden. Die Einstellung des pH-Werts kann verwendet werden, um das Latexpartikelwachstum einzufrieren, d.h. zu stoppen. Die zum Stoppen des Latexpartikelwachstums verwendete Base kann z.B. ein Alkalimetallhydroxid sein, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid oder Kombinationen davon und Ähnliches. In einigen Ausführungsformen kann EDTA zugegeben werden, um die Einstellung des pH-Werts auf den gewünschten Wert zu unterstützen. Die Base kann in Mengen von ca. 2 bis ca. 25 Gew.-% oder von ca. 4 bis ca. 10 Gew.-% der Mischung zugegeben werden.

**[0109]** In einigen Ausführungsformen kann während oder nach Abschluss der Aggregation ein Komplexbildner oder ein Chelator eingeführt werden, um den pH-Wert einzustellen und/oder ein Metall-komplexierendes Ion, wie Aluminium, aus dem Aggregationsprozess zu komplexieren oder zu extrahieren. Das nach Abschluss der Aggregation verwendete chelatierende oder komplexierende Agens kann also eine komplexierende Komponente umfassen, wie Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), Gluconal, Hydroxyl-2,2'-iminodibenzosäure (HIDS), Dicarboxylmethylglutaminsäure (GLDA), Methylglycidylessigsäure (MGDA), Hydroxydihydroxyiminodiessigsäure (HIDA), Natriumgluconat, Kaliumcitrat, Natriumcitrat, Nitrotriacetat-Salz, Huminsäure,

Fulvinsäure; Salze von EDTA, wie Alkalimetallsalze von EDTA, Tartarisäure, Gluconsäure, Oxalsäure, Polycrylate, Zuckeracrylate, Zitronensäure, Polyasparaginsäure, Diethylentriaminpentaacetat, 3-Hydroxy-4-pyridinon, Dopamin, Eucalyptus, Iminodibernsteinsäure, Ethylendiamindisuccinat, Polysaccharid, Natriummethylendinitrilotetraacetat, Thiaminpyrophosphat, Farnesylpyrophosphat, 2-Aminoethylpyrophosphat, Hydroxylethylen-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Mischungen davon.

**[0110]** Für getrennte Aggregations- und Verschmelzungsphasen kann der Aggregationsprozess unter Scherbedingungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden, z.B. bei ca. 40 °C bis ca. 90 °C oder bei ca. 45 °C bis ca. 80 °C, welche unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers liegen kann.

**[0111]** In einigen Ausführungsformen können die aggregierten Latexpartikel eine Größe von weniger als ca. 3 µm oder von ca. 2 µm bis ca. 6 µm oder von ca. 3 µm bis ca. 5 µm aufweisen.

#### Hüllbedeckung

**[0112]** Nach Aggregation aber vor Verschmelzung kann eine Polymerbeschichtung auf die aggregierten Latexpartikel aufgetragen werden, um eine Hülle darüber zu bilden. Es kann jedes beliebige hier beschriebene oder auf dem Gebiet bekannte Polymer als Hülle verwendet werden. In einigen Ausführungsformen können ein oder mehrere Polyesterpolymere und/oder ein oder mehrere Styrolacrylatpolymere in der Hülle umfasst werden.

**[0113]** Ein Hüllpolymer kann durch ein beliebiges Verfahren nach dem Kenntnisstand des Fachmanns auf die aggregierten Latexpartikel aufgetragen werden. In einigen Ausführungsformen kann das zur Bildung der Hülle verwendete Polymer in einer Emulsion vorliegen, optional umfassend ein beliebiges hier beschriebenes Tensid. Die Emulsion mit dem Polymer kann mit den aggregierten Latexpartikeln kombiniert werden, so dass sich die Hülle über den aggregierten Partikeln bildet. Die Bildung der Hülle über den aggregierten Partikeln kann eintreten, während auf eine Temperatur von ca. 30 °C bis ca. 80 °C oder von ca. 35 °C bis ca. 70 °C oder von ca. 40 °C bis ca. 60 °C erhitzt wird. Die Bildung der Hülle kann über einen Zeitraum von ca. 5 min bis ca. 10 h oder von ca. 10 min bis ca. 5 h stattfinden. Die Hülle kann in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% oder von ca. 10 Gew.-% bis ca. 40 Gew.-% oder von ca. 20 Gew.-% bis ca. 35 Gew.-% der Latexpartikelkomponenten vorliegen.

#### Verschmelzung

**[0114]** Nach Aggregation auf eine gewünschte Partikelgröße und Auftragung einer Hülle können die aggregierten Latexpartikel auf eine gewünschte Endform verschmolzen werden, wie z.B. auf eine runde Form, um Unregelmäßigkeiten in Form und Größe zu korrigieren. Die Verschmelzung kann durch einen kontinuierlichen Verschmelzungsprozess erzielt werden, wie in der US-Patentanmeldung Nr. 20140295346 beschrieben.

**[0115]** Kontinuierliche Verschmelzung kann z.B. erzielt werden, indem zuerst der pH-Wert einer Aufschlammung einer Emulsion aggregierter Latexpartikel gesenkt wird, d.h. auf einen saureren Wert. Die aggregierte Partikelaufschlammung kann dann in einem ersten Wärmetauscher auf eine erste Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erhitzt werden. Die erhitzte aggregierte Partikelaufschlammung fließt dann durch einen Verweilzeitreaktor, wobei die Partikel verschmelzen, um eine verschmolzene Partikelaufschlammung zu bilden. Die verschmolzene Partikelaufschlammung wird dann auf eine zweite Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers abgeschreckt. Das Abschrecken kann z.B. in einem zweiten Wärmetauscher erfolgen. Nach ausreichender Verweilzeit kann die abgeschreckte, verschmolzene Partikelaufschlammung gewonnen werden.

**[0116]** Für einen kontinuierlichen Verschmelzungsprozess kann der vorherige Emulsion Aggregate-Prozess auch die Zugabe von einem oder mehreren Farbmitteln oder Pigmenten oder einem oder mehreren Emulgatoren (Tensiden), einem oder mehreren Wachsen, einem oder mehreren Aggregationsmitteln, einem oder mehreren Koagulanzien oder optional weiteren Additiven sowie Mischen der Emulsion mit hoher Scherrate umfassen, um die Mischung zu homogenisieren.

**[0117]** Ein beispielhafter Apparat zur kontinuierlichen Verschmelzung, dargestellt in **Fig. 1**, umfasst das Erhitzen einer Aufschlammung aggregierter Tonerpartikel oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere, Halten der erhitzten Aufschlammung für eine eingestellte Zeitspanne (Verweilzeit) und dann Abschrecken der Aufschlammung auf unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere. Die aggregierte Hybrid-Partikel-

aufschlämmung kann einen Ausgangs-pH-Wert von ca. 5,0 bis ca. 9,0 oder von ca. 5,5 bis ca. 8,5 oder von ca. 6,0 bis ca. 8,0 vor Eingang zum ersten unten beschriebenen Wärmetauscher besitzen.

**[0118]** In **Fig. 1** fasst ein Fördertank **100** die aggregierte Aufschlämmung. Die Aufschlämmung bewegt sich von dem Fördertank **100** zu den Wärmetauschern **110** und **120**, die mit der Heizvorrichtung (**130**) verbunden sind.

**[0119]** Stromab der Wärmetauscher **110** und **120** ist eine Verweilzeitstrecke **140**, die ein Rohr mit einem festgelegten Volumen sein kann, das die Aufschlämmung für eine bestimmte Verweilzeit auf Temperatur hält. Partikelverschmelzung kann in den Wärmetauschern beginnen und dann in dem Verweilzeitstrecke **140** abgeschlossen werden. Die Funktion der Verweilzeitstrecke **140** kann auch durch ausreichend große Wärmetauscher erzielt werden, so dass die Verschmelzung ohne Fluss durch einen getrennten Verweilzeitreaktor abgeschlossen werden kann.

**[0120]** Weiter stromab befinden sich die Wärmetauscher **150**, **160**, die verwendet werden, um den Toner unterhalb seiner Glasübergangstemperatur unter Verwendung von kaltem Brauchwasser (~ 10°C) abzuschrecken. Das Abschrecken kann durch eine beliebige Vorrichtung nach dem Kenntnisstand des Fachmanns erfolgen.

**[0121]** In bestimmten Ausführungsformen eines kontinuierlichen Verschmelzungsprozesses kann die aggregierte Hybrid-Tonerpartikelaufschlämmung eine Ausgangstemperatur von Umgebungstemperatur bis ca. 65 °C vor Eingang in den ersten Wärmetauscher **110** aufweisen, während die Erregungstemperatur von Wärmetauscher **160** ca. 40 °C bis ca. 10 °C oder ca. 30 °C bis ca. 20 °C oder ca. Umgebungstemperatur betragen kann.

**[0122]** In Ausführungsformen kann die Temperatur der Wärmetauscher **110** und **120** ca. 70 °C bis ca. 110 °C oder ca. 80 °C bis ca. 100 °C oder ca. 90 °C bis ca. 100 °C betragen.

**[0123]** Die Verweilzeit in der Verweilzeitstrecke kann ca. 0,5 min bis ca. 5 min oder ca. 0,75 min bis ca. 3 min oder ca. 1 min bis ca. 2 min gemäß bestimmten Ausführungsformen betragen.

**[0124]** Optional können ein oder mehrere Verschmelzungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Verschmelzungsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Benzoesäurealkylester, Esteralkohole, Glycol/Ether-Typ-Lösungsmittel, langkettige aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole, Mischungen davon und Ähnliches. Beispiele für Benzoesäurealkylester umfassen solche, bei denen die Alkylgruppe, die verzweigt oder unverzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, ca. 2 bis ca. 30 Kohlenstoffatome besitzt, wie Decyl- oder Isodecylbenzoat, Nonyl- oder Isononylbenzoat, Octyl- oder Isooctylbenzoat, 2-Ethylhexylbenzoat, Tridecyl- oder Isotridecylbenzoat, 3,7-Dimethyloctylbenzoat, 3,5,5-Trimethylhexylbenzoat, Mischungen davon und Ähnliches. In einigen Ausführungsformen verdampft das Verschmelzungsmittel während späterer Phasen des Emulsion Aggregate-Prozesses, wie während eines zweiten Heizschritts, der allgemein oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers liegt. Die fertigen Tonerpartikel sind somit frei oder im Wesentlichen frei von jeglichen Rückständen des Verschmelzungsmittels. In dem Maß, in dem Rückstände des Verschmelzungsmittels in einem fertigen Tonerpartikel verbleiben, beeinträchtigt die Menge des verbleibenden Verschmelzungsmittels keine der Eigenschaften oder Leistungen von Toner oder Entwickler.

**[0125]** Das Verschmelzungsmittel kann vor dem Verschmelzungsschritt oder Fixierschritt in einer beliebigen gewünschten oder geeigneten Menge zugegeben werden. Das Verschmelzungsmittel kann z.B. in einer Menge von ca. 0,01 bis ca. 10 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt in dem Reaktionsmedium zugegeben werden. Selbstverständlich können ggf. Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden. In einigen Ausführungsformen kann das Verschmelzungsmittel zu einem beliebigen Zeitpunkt zwischen Aggregation und Verschmelzung zugegeben werden, obwohl es in einigen Ausführungsformen erwünscht sein kann, das Verschmelzungsmittel zuzugeben, nachdem die Aggregation "eingefroren" oder abgeschlossen ist, z.B. durch Einstellen des pH-Werts, z.B. durch Zugabe von Base. Nach der Verschmelzung können die Tonerpartikel von dem kontinuierlichen Verschmelzungssystem unter die Austrittstemperatur gekühlt werden. Nach dem Kühlen können die Tonerpartikel optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch ein beliebiges geeignetes Trocknungsverfahren erzielt werden, umfassend z.B. Gefriertrocknung.

**[0126]** Die Rundheit der aggregierten Partikel vor dem Verschmelzungsprozess kann ca. 0,900 bis ca. 0,940 betragen, während die Rundheit der resultierenden Tonerpartikel, die von dem Verschmelzungsprozess gewonnen werden können, ca. 0,940 bis ca. 0,999 oder ca. 0,960 bis ca. 0,990 oder ca. 0,970 bis ca. 0,980 betragen können.

**[0127]** In Ausführungsformen können die verschmolzenen Tonerpartikel eine Partikelgröße von ca. 4 bis ca. 8 µm oder von ca. 4,5 bis ca. 7,5 µm oder von ca. 5 bis ca. 7 µm oder von ca. 5,5 bis ca. 6,5 µm oder ca. 6 µm (D50) aufweisen.

**[0128]** In Ausführungsformen können die verschmolzenen Tonerpartikel eine obere geometrische Standardabweichung (GSD) pro Volumen (Grobstoffgehalt) für (D84/D50) von ca. 1,10 bis ca. 1,30 oder von ca. 1,15 bis ca. 1,25 oder von ca. 1,20 bis ca. 1,23 aufweisen. Die geometrische Standardabweichung (GSD) pro Zahl (Feinstoffgrad) für (D50/D16) kann ca. 1,10 bis ca. 1,30 oder von ca. 1,15 bis ca. 1,25 oder ca. 1,23 bis ca. 1,25 betragen.

#### Oberflächenadditive

**[0129]** In einigen Ausführungsformen können die verschmolzenen Hybrid-Tonerpartikel mit einem oder mehreren Oberflächenadditiven gemischt werden, wie Siliciumdioxid oder Silica ( $\text{SiO}_2$ ), Titania oder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und/oder Ceroxid. Diese Additive können Tonerfluss, Tribo-Steuerung, Beimischungssteuerung, Entwicklungs- und Übertragungsstabilität verbessern und eine höhere Toner-Blockiertemperatur bereitstellen. Das oder die Oberflächenadditive können mit oder ohne eine Beschichtung oder Hülle verwendet werden.

**[0130]** In einigen Ausführungsformen kann das Silica ein erstes Silica und ein zweites Silica umfassen. Das erste Silica kann eine mittlere primäre Partikelgröße, gemessen im Durchmesser, im Bereich von z.B. ca. 5 nm bis ca. 50 nm oder von ca. 5 nm bis ca. 25 nm oder von ca. 20 nm bis ca. 40 nm aufweisen. Das zweite Silica kann eine mittlere primäre Partikelgröße, gemessen im Durchmesser, im Bereich von z.B. 100 nm bis ca. 200 nm oder von ca. 100 nm bis ca. 150 nm oder von ca. 125 nm bis ca. 145 nm aufweisen. Das zweite Silica kann eine größere mittlere Größe (Durchmesser) als das erste Silica aufweisen.

**[0131]** Das Titania kann eine mittlere primäre Partikelgröße im Bereich von z.B. 5 nm bis ca. 50 nm oder von ca. 5 nm bis ca. 20 nm oder von ca. 10 nm bis ca. 50 nm aufweisen.

**[0132]** Ceroxid kann eine mittlere primäre Partikelgröße im Bereich von z.B. ca. 5 nm bis ca. 50 nm oder von ca. 5 nm bis ca. 20 nm oder von ca. 10 nm bis ca. 50 nm aufweisen.

**[0133]** Zinkstearat kann ebenfalls als Additiv verwendet werden. Calciumstearat und Magnesiumstearat stellen ähnliche Funktionen bereit. Zink-, Calcium- oder Magnesiumstearat können auch Entwicklerleitfähigkeit, Tribo-Verstärkung, höhere Tonerladung und Ladungsstabilität bereitstellen. Zinkstearat kann eine mittlere primäre Partikelgröße im Bereich von z.B. ca. 500 nm bis ca. 700 nm oder von ca. 500 nm bis ca. 600 nm oder von ca. 550 nm bis ca. 650 nm aufweisen.

**[0134]** Oberflächenadditive können in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 0,5 bis ca. 7 Gew.-% oder von ca. 1 % bis ca. 5 Gew.-% der Hybrid-Tonerpartikel verwendet werden.

**[0135]** Weitere Beispiele für Oberflächenadditive umfassen die, die in den US-Patentschriften Nr. 3,590,000; 3,720,617; 3,655,374; und 3,983,045 offenbart sind.

**[0136]** Der Gloss eines Toners kann durch die Menge an Metallionen-Rückständen, wie  $\text{Al}^{3+}$ , in einem Partikel beeinflusst werden. Die Menge von Metallionen-Rückständen kann weiter durch Zugabe eines Chelators, wie EDTA, eingestellt werden. In einigen Ausführungsformen kann die Menge an Katalysatorrückständen, z.B.  $\text{Al}^{3+}$ , in den Hybrid-Tonerpartikeln der vorliegenden Offenbarung ca. 0,1 pph bis ca. 1 pph oder ca. 0,25 pph bis ca. 0,8 pph betragen. Der Gloss-Level eines Toners der vorliegenden Offenbarung kann einen Gloss, gemessen in Gardner Gloss Units (gu), von ca. 20 gu bis ca. 100 gu oder von ca. 50 gu bis ca. 95 gu oder von ca. 60 gu bis ca. 90 gu aufweisen.

**[0137]** Weitere Oberflächenadditive umfassen Schmiermittel, wie ein Metallsalz einer Fettsäure (z.B. Calciumstearat) oder langketige Alkohole, wie UNILIN 700, erhältlich von Baker Petrolite und AEROSIL R972®, erhältlich von Degussa. Die beschichteten Silicas der US-Patentschriften Nr. 6,190,815 und 6,004,714 können ebenfalls geeignet sein.

#### Tonerzusammensetzungen-Entwickler

**[0138]** Die Hybrid-Tonerpartikel können zu einer Entwicklerzusammensetzung formuliert werden. Die Hybrid-Tonerpartikel können z.B. mit Trägerpartikeln gemischt werden, um eine Zweikomponenten-Entwicklerzusam-

mensetzung zu erhalten. Die Hybrid-Tonerpartikel-Konzentration in dem Entwickler kann ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% oder ca. 2 Gew.-% bis ca. 15 Gew.-% des Gesamtgewichts des Entwicklers betragen, wobei der Rest der Entwicklerzusammensetzung der Träger ist. Es können jedoch verschiedene Hybrid-Tonerpartikel- und Träger-Prozentsätze verwendet werden, um eine Entwicklerzusammensetzung mit gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

#### Tonerzusammensetzungen-Träger

**[0139]** Eine Tonerzusammensetzung kann optional Inertpartikel umfassen, die als Hybrid-Tonerpartikel-Träger dienen können. Die Inertpartikel können modifiziert werden, um z.B. einer bestimmten Funktion zu dienen. Somit kann die Oberfläche davon derivatisiert werden, oder die Hybrid-Tonerpartikel können für einen gewünschten Zweck hergestellt werden, z.B. um eine Ladung zu tragen oder ein Magnetfeld zu besitzen. Beispiele für Trägerpartikel zum Mischen mit den Hybrid-Tonerpartikeln umfassen solche Trägerpartikel, die triboelektrisch eine Ladung erhalten können, die entgegengesetzt zu der der Tonerpartikel ist. Veranschaulichende Beispiele für geeignete Trägerpartikel umfassen granuläres Zirkon, Glas, Stahl, Nickel, Ferrite, Eisenferrite, Siliciumdioxid, ein oder mehrere Polymere und Ähnliches. Weitere Träger umfassen solche, die in den US-Patentschriften Nr. 3,847,604; 4,937,166; and 4,935,326 offenbart sind.

**[0140]** In einigen Ausführungsformen können die Trägerpartikel einen Kern mit einer Beschichtung darauf umfassen, die aus einem Polymer oder einer Mischung von Polymeren gebildet sein kann, die in der triboelektrischen Reihe nicht benachbart sind, wie solche, die hier gelehrt werden oder Stand der Technik sind. Die Beschichtung kann Fluorpolymere umfassen, wie Polyvinylidenfluoride, Terpolymere von Styrol, Methacrylate, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Copolymeren aus Cylohexylmethacrylaten mit Alkylaminmethacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylate, Silane, wie Triethoxsilane, Tetrafluorethylen, weitere bekannte Beschichtungen und Ähnliches. Es können z.B. Beschichtungen, die Polyvinylidenfluoride enthalten, z.B. erhältlich als KYNAR 301F™, und/oder Polymethylmethacrylat (PMMA), mit einem Massenmittel der Molekularmasse von ca. 300.000 bis ca. 350.000, wie kommerziell erhältlich von Soken, verwendet werden. In einigen Ausführungsformen können PMMA und Polyvinylidenfluorid in Verhältnissen von ca. 30 bis ca. 70 Gew.-% bis ca. 70 bis ca. 30 Gew.-% oder von ca. 40 bis ca. 60 Gew.-% bis ca. 60 bis ca. 40 Gew.-% gemischt werden. Die Beschichtung kann ein Beschichtungsgewicht von z.B. ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% oder von ca. 0,5 Gew.-% bis ca. 2 Gew.-% des Trägers aufweisen. Die Trägerpartikel können durch Mischen des Trägerkerns mit einem Polymer in einer Menge von ca. 0,05 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 0,01 Gew.-% bis ca. 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der beschichteten Trägerpartikel hergestellt werden, bis Adhärenz davon an den Trägerkern erhalten wird, z.B. durch mechanischen Impakt und/oder elektrostatische Anziehung.

#### Tonerzusammensetzungen-Ladungsadditive

**[0141]** Die Tonerzusammensetzungen können beliebige bekannte Ladungsadditive in Mengen von ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-% oder von ca. 0,5 bis ca. 7 Gew.-% der Tonerzusammensetzung umfassen. Beispiele für solche Ladungsadditive umfassen Alkylpyridinhalogene, Bisulfate, die Ladungssteuerungsadditive der US-Patentschriften Nr. 3,944,493; 4,007,293; 4,079,014; 4,394,430; und 4,560,635, deren Offenbarungen hierbei durch Querverweis vollständig einbezogen werden, negative Ladungsverstärkungsadditive, wie Aluminiumkomplexe und Ähnliches. Ladungsverstärkende Moleküle können verwendet werden, um entweder eine positive Ladung oder eine negative Ladung auf ein Tonerpartikel zu vermitteln. Beispiele umfassen quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. in US-Patentschrift Nr. 4,298,672, organische Sulfat- und Sulfonatverbindungen, wie z.B. in US-Patentschrift Nr. 4,338,390, Cetylpyridintetrafluoroborate, Distearyldimethylammoniummethylsulfat, Aluminiumsalze usw.

#### Tonerzusammensetzungen-Tensid(e)

**[0142]** Die Tonerzusammensetzungen können in Dispersionen vorliegen, umfassend Tenside. Die Tenside können aus ionischen Tensiden und nicht-ionischen Tensiden oder Kombinationen davon gewählt werden, wie hier beschrieben. Anionische und kationische Tenside sind in dem Begriff "ionische Tenside" umfasst. Das Tensid oder die Gesamtmenge der Tenside in einer Tonerzusammensetzung kann in einer Menge von ca. 0,01 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% oder von ca. 0,05 Gew.-% bis ca. 3 Gew.-% oder von ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 2 Gew.-% der Tonerzusammensetzung verwendet werden.

**[0143]** Beispiele für geeignete Prozesse zur Bildung von Tonerpartikeln aus Latexpartikeln finden sich in der US-Patentschrift Nr. 8,192,913.

## BEISPIELE

**[0144]** Folgende Beispiele veranschaulichen beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung. Diese Beispiele verstehen sich nur veranschaulichend, um ein aus mehreren Verfahren zur Herstellung der vorliegenden Tonerpartikel zu zeigen, und sie verstehen sich nicht als den Umfang der vorliegenden Offenbarung beschränkend. Teile und Prozentsätze sind bezogen auf das Gewicht, sofern nicht anders angezeigt.

## Beispiel 1. Herstellung einer aggregierten Toner-Aufschlammung

**[0145]** In einen 20 Gallon-Reaktor wurde Folgendes vorgelegt: 3,4 kg amorpher Polyesterlatex (Polyesteremulsion A, ein amorphes Polyesterharz in einer Emulsion mit einer mittleren Molekularmasse (Mw) von ca. 86.000, einem Zahlenmittel der Molekularmasse (Mn) von ca. 5.600, einer Anfangs-Glasübergangstemperatur (Tg onset) von ca. 56 °C und ca. 35% Feststoffen), 3,4 kg eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B, ein amorphes Polyesterharz in einer Emulsion mit einem Mw von ca. 19.400, einem Mn von ca. 5.600, einem Tg onset von ca. 60 °C und ca. 35% Feststoffen), 6,0 kg Styrol-n-butylacrylatlatex (emulsions-polymerisierter Latex mit einer Größe von ca. 200 nm und mit 76,5% Styrol und 23,5% nBA, einem Mw von 35.000 und einem Tg onset von ca. 51 °C und ca. 40% Feststoffen), 2,1 kg kristalliner Polyester (CPE, ein kristallines Polyesterharz in einer Emulsion mit einem Mw von ca. 23.300, einem Mn von ca. 10.500, einer Schmelztemperatur (Tm) von ca. 71 °C und ca. 35,4% Feststoffen), 4,2 kg Carbon Black-Pigmentdispersion (Nipex 35), 0,7 kg Cyan-Pigmentdispersion (PB15:3), 3,4 kg einer Wachsdispersion (Polyethylenwachs in einer Emulsion mit einer Tm von ca. 90 °C und ca. 30% Feststoffen) und 33kg deionisiertes (DI) Wasser. Dieses Material wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt und unter Verwendung eines Closed Loop-Homognisators homogenisiert, der an dem Reaktor montiert ist, während eine Mischung aus 0,2 kg Polyaluminiumchlorid-Lösung und 2,4 kg 0,02 M Salpetersäure-Lösung über eine Zeitspanne von 5 min zugegeben wurden. Der Homogenisator wurde dann für eine Zeitspanne von 30 min betrieben, bevor weitere 2 kg DI-Wasser zugegeben wurden, um den Homogenisator-Loop zu spülen. Der Reaktor wurde dann bei ca. 275 rpm betrieben, während die Temperatur über ca. 2 h auf 45 °C gerampt wurde, um eine Kernpartikelgröße von 4,44 µm zu erhalten, umfassend einen Hybridkern mit Mischzusammensetzung. Eine Hüllformulierung, umfassend 2,7 kg eines ersten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion A) und 2,7 kg eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B), wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure-Lösung auf einen pH-Wert von 3,3 eingestellt und in den Reaktor geladen. Die Manteltemperatur wurde dann auf 53 °C bei einer Wirbelrad-Drehzahl von 335 rpm angehoben, und die Hüllzusammensetzung wurde für eine Zeitspanne von ca. 80 min auf die Kernpartikel aggregiert. Die Partikel wurden dann durch Zugabe einer 1 M Natriumhydroxidlösung "eingefroren" (Aggregation wurde gestoppt), um einen pH-Wert von 4,2 zu erhalten, bei dem die Agitationsgeschwindigkeit auf 150 rpm gesenkt wurde, dann Zugabe eines Chelators (Versene 100 – EDTA) in einer Menge von 0,4 kg (EDTA-zu-Toner-Verhältnis von 1,5 pph). Dieses Material hatte eine fertige Partikelgröße von 5,90 µm, ein GSDv84/50 von 1,22 und ein GSDn50/16 von 1,26. Dieses Material wurde als Fördermaterial in folgenden kontinuierlichen Verschmelzungsbeispielen verwendet.

## Beispiel 2. Herstellung einer kontinuierlich verschmelzenden Tonerpartikel-Aufschlammung

**[0146]** Ca. 4 l aggregierte Aufschlammung aus Beispiel 1 wurde auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt und in den Förderreaktor (**100**) vorgelegt, wie in **Fig. 1** gekennzeichnet. Der Reaktor wurde dann mit Druckluft unter Verwendung eines Druckregulators mit 40 psi druckbeaufschlagt. Eine Peristaltikpumpe am Auslass des Prozesses, wie in **Fig. 1** gezeigt, wurde eingestellt, den Fluss der Aufschlammung durch das System mit 240 ml/min von dem Fördertank durch die Wärmetauscher und die Verweilzeitstrecke zu der Pumpe und aus dem System zum Sammeln abzumessen. Die Aufschlammung wird zuerst durch zwei Rohrbündelwärmetauscher geleitet und auf eine Auslass-Temperatur von 93 °C erhitzt (Austritt bei **110** und **120**). Die Aufschlammung gelangt dann in die Verweilzeitstrecke (**140**) mit einem Volumen von 240 ml bei einer Verweilzeit von 1 min. Die Aufschlammung wird dann durch die finalen beiden Abschreck-Wärmetauscher (**150** und **160**) geleitet, die mit kaltem Brauchwasser (~ 10°C) gekühlt werden, um eine Auslass-Temperatur von ca. 25 °C zu erhalten. Die Aufschlammung wird dann durch die Pumpe abgemessen und gesammelt. Der gesammelte Toner wurde mittels einer a Sysmex FPIA-2100 gemessen, und es resultierte eine Rundheit von 0,954. Die mittels eines Beckman Coulter Multisizer 3 (50 µm-Aperturrohr) gemessene Partikelgröße ergab 5,83 µm (D50v) mit einer GSDv84/50 von 1,23 und einer GSDn50/16 von 1,28.

## Beispiel 3. Herstellung einer kontinuierlich verschmelzenden Tonerpartikel-Aufschlammung

**[0147]** Ca. 4 l der aggregierten Aufschlammung von Beispiel 1 wurden auf einen pH-Wert von 5,8 eingestellt und in einen Förderreaktor (**100**) vorgelegt, wie in **Fig. 1** angegeben. Der Reaktor wurde dann unter Verwen-

dung eines Druckreglers mit Druckluft auf 40 psi beaufschlagt. Eine Peristaltikpumpe am Auslass des Prozesses, wie in **Fig. 1** gezeigt, wurde eingestellt, den Fluss der Aufschlämmung durch das System bei 240 ml/min von dem Fördertank durch die Wärmetauscher und die Verweilzeitstrecke zu der Pumpe und aus dem System zum Sammeln abzumessen. Die Aufschlämmung wird zuerst durch zwei Rohrbündelwärmetauscher geleitet und auf eine Auslass-Temperatur von 95 °C erhitzt (Austritt bei **110** und **120**). Die Aufschlämmung gelangt dann in die Verweilzeitstrecke (**140**) mit einem Volumen von 240 ml bei einer Verweilzeit von 1 min. Die Aufschlämmung wird dann durch die finalen beiden Abschreck-Wärmetauscher (**150** und **160**) geleitet, die mit kaltem Brauchwasser (~ 10°C) gekühlt werden, um eine Auslass-Temperatur von ca. 25 °C zu erhalten. Die Aufschlämmung wird dann durch die Pumpe abgemessen und gesammelt. Der gesammelte Toner wurde mittels einer a Sysmex FPIA-2100 gemessen, und es resultierte eine Rundheit von 0,954. Die mittels eines Beckman Coulter Multisizer 3 (50 µm-Aperturrohr) gemessene Partikelgröße ergab 5,83 µm (D50v) mit einer GSDv84/50 von 1,23 und einer GSDn50/16 von 1,27.

**Beispiel 4. Herstellung eines Toners mit Massenaggregation und kontinuierlicher Verschmelzung bei gemischter Kernzusammensetzung und aggregierter Polyesterhülle**

**[0148]** In einen 4 l-Reaktor wurde Folgendes vorgelegt: 171 g amorpher Polyesterlatex (Polyesteremulsion A, 171 g eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B), 300 g Styrol-n-butylacrylatlatex (emulsionspolymerisierter Latex mit einer Größe von ca. 200 nm und mit 76,5% Styrol und 23,5% nBA, einem Mw von 35.000 und einem Tg onset von ca. 51 °C und ca. 40% Feststoffen), 109 g kristalliner Polyester (ein kristallines Polyesterharz in einer Emulsion mit einem Mw von ca. 23.300, einem Mn von ca. 10.500, einer Schmelztemperatur (Tm) von ca. 71 °C und ca. 35,4% Feststoffen), 215 g Carbon Black-Pigmentdispersion (Nipex 35), 36 g einer Cyan-Pigmentdispersion (PB15:3), 172 g einer Wachsdispersion (Polyethylenwachs in einer Emulsion mit einer Tm von ca. 90 °C und ca. 30% Feststoffen) und 1,5 kg deionisiertes (DI) Wasser. Dieses Material wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt und unter Verwendung eines Probe-Homognisators (IKA Ultra Turrax T-50) bei 3.000–4.000 rpm homogenisiert, der an dem Reaktor montiert ist, während eine Mischung aus 134 g Aluminiusulfat-Lösung über eine Zeitspanne von 5 min zugegeben wurden. Der Reaktor wurde dann bei ca. 200 rpm bis 160 rpm gemischt, während die Temperatur für eine Zeitspanne von ca. 50 min auf 46 °C gerampt wurde, um eine Kernpartikelgröße von 4,6 µm zu erhalten, umfassend einen Hybridkern mit Mischzusammensetzung. Eine Hüllformulierung, umfassend 270 kg eines ersten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion A) und 270 g eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B), wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure-Lösung auf einen pH-Wert von 3,3 eingestellt und in den Reaktor geladen. Die Manteltemperatur wurde dann auf 52 °C bei einer Wirbelrad-Drehzahl von 150 rpm angehoben, und die Hüllzusammensetzung wurde für eine Zeitspann von ca. 70 min auf die Kernpartikel aggregiert, wobei die Temperatur auf ca. 51 °C gerampt wurde. Die Partikel wurden dann durch Zugabe einer 1 M Natriumhydroxidlösung "eingefroren" (Aggregation wurde gestoppt), um einen pH-Wert von 4,2 zu erhalten, bei dem die Agitationsgeschwindigkeit auf 90 rpm gesenkt wurde, dann Zugabe eines Chelators (Versene 100 – EDTA) in einer Menge von 21,5 g (EDTA-zu-Toner-Verhältnis von 1,5 pph). Nach Einfrieren wurde das Material auf 65 °C bei 150 rpm gerampt und für 10 min so inkubiert, bevor es entladen wurde und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlte. Dieses Material hatte eine fertige Partikelgröße von 6,55 µm, ein GSDv84/50 von 1,220 und ein GSDn50/16 von 1,299. Die aggregierte Aufschlämmung wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure von einen pH-Wert von 7,6 auf 6,0 bei Raumtemperatur eingestellt und in den Förderreaktor (**100**) geladen, wie in **Fig. 1** angezeigt. Der Reaktor wurde dann unter Verwendung eines Druckreglers mit Druckluft auf 40 psi beaufschlagt. Eine Peristaltikpumpe am Auslass des Prozesses, wie in **Fig. 1** gezeigt, wurde eingestellt, den Fluss der Aufschlämmung durch das System bei 240 ml/min von dem Fördertank durch die Wärmetauscher und die Verweilzeitstrecke zu der Pumpe und aus dem System zum Sammeln abzumessen. Die Aufschlämmung wird zuerst durch zwei Rohrbündelwärmetauscher geleitet und auf eine Auslass-Temperatur von 92 °C erhitzt (Austritt bei **110** und **120**). Die Aufschlämmung gelangt dann in die Verweilzeitstrecke (**140**) mit einem Volumen von 240 ml bei einer Verweilzeit von 1 min und tritt bei einer Temperatur von ca. 92 °C aus. Die Aufschlämmung wird dann durch die finalen beiden Abschreck-Wärmetauscher (**150** und **160**) geleitet, die mit kaltem Brauchwasser (~ 10°C) gekühlt werden, um eine Auslass-Temperatur von ca. 32 °C zu erhalten. Die Aufschlämmung wird dann durch die Pumpe abgemessen und gesammelt. Der gesammelte Toner wurde mittels einer a Sysmex FPIA-2100 gemessen, und es resultierte eine Rundheit von 0,973. Die mittels eines Beckman Coulter Multisizer 3 (50 µm-Aperturrohr) gemessene Partikelgröße ergab 6,41 µm (D50v) mit einer GSDv84/50 von 1,25 und einer GSDn50/16 von 1,37.

Beispiel 5. Herstellung eines Toners mit Massenaggregation und kontinuierlicher Verschmelzung bei gemischter Kernzusammensetzung und aggregierter Polyesterhülle

**[0149]** In einen 4 l-Reaktor wurde Folgendes vorgelegt: 171 g amorpher Polyesterlatex (Polyesteremulsion A, 171 g eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B), 300 g Styrol-n-butylacrylatlatex (emulsionspolymerisierter Latex mit einer Größe von ca. 200 nm und mit 76,5% Styrol und 23,5% nBA, einem Mw von 35.000 und einem Tg onset von ca. 51 °C und ca. 40% Feststoffen), 109 g eines kristallinen Polyesters (ein kristallines Polyesterharz in einer Emulsion mit einem Mw von ca. 23.300, einem Mn von ca. 10.500, einer Schmelztemperatur (Tm) von ca. 71 °C und ca. 35,4% Feststoffen), 215 g Carbon Black-Pigmentdispersion (Nipex 35), 36 g einer Cyan-Pigmentdispersion (PB15:3), 172 g einer Wachsdispersion (Polyethylenwachs in einer Emulsion mit einer Tm von ca. 90 °C und ca. 30% Feststoffen) und 1,5 kg deionisiertes (DI) Wasser. Dieses Material wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt und unter Verwendung eines Probe-Homognisators (IKA Ultra Turrax T-50) bei 3.000–4.000 rpm homogenisiert, während eine Mischung aus 134 g Aluminiusulfat-Lösung über eine Zeitspanne von 5 min zugegeben wurden. Der Reaktor wurde dann bei ca. 190 rpm gemischt, während die Temperatur für eine Zeitspanne von ca. 70 min auf 48 °C gerampt wurde, um eine Kernpartikelgröße von 4,7 µm zu erhalten, umfassend einen Hybridkern mit Mischzusammensetzung. Eine Hüllformulierung, umfassend 270 kg eines ersten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion A) und 270 g eines zweiten amorphen Polyesterlatex (Polyesteremulsion B), wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure-Lösung auf einen pH-Wert von 3,3 eingestellt und in den Reaktor geladen. Die Manteltemperatur wurde dann auf 52 °C bei einer Wirbelrad-Drehzahl von 145 rpm angehoben, und die Hüllzusammensetzung wurde für eine Zeitspanne von ca. 165 min auf die Kernpartikel aggregiert. Die Partikel wurden dann durch Zugabe einer 1 M Natriumhydroxidlösung "eingefroren" (Aggregation wurde gestoppt), um einen pH-Wert von 4,2 zu erhalten, bei dem die Agitationsgeschwindigkeit von 150 rpm beibehalten wurde, dann Zugabe eines Chelators (Versene 100 – EDTA) in einer Menge von 21,5 g (EDTA-zu-Toner-Verhältnis von 1,5 pph). Nach Einfrieren wurde das Material entladen und kühlte über Nacht auf Raumtemperatur ab. Dieses Material hatte eine fertige Partikelgröße von 6,76 µm, ein GSDv84/50 von 1,18 und ein GSDn50/16 von 1,25. Die aggregierte Aufschlammung wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure von einem pH-Wert von 7,6 auf 6,0 bei Raumtemperatur eingestellt und in den Förderreaktor (**100**) geladen, wie in **Fig. 1** angezeigt. Der Reaktor wurde dann unter Verwendung eines Druckreglers mit Druckluft auf 50 psi beaufschlagt. Eine Peristaltikpumpe am Auslass des Prozesses, wie in **Fig. 1** gezeigt, wurde eingestellt, den Fluss der Aufschlammung durch das System bei 240 ml/min von dem Fördertank durch die Wärmetauscher und die Verweilzeitstrecke zu der Pumpe und aus dem System zum Sammeln abzumessen. Die Aufschlammung wird zuerst durch zwei Rohrbündelwärmetauscher geleitet und auf eine Auslass-Temperatur von 93 °C erheizt (Austritt bei **110** und **120**). Die Aufschlammung gelangt dann in die Verweilzeitstrecke (**140**) mit einem Volumen von 240 ml bei einer Verweilzeit von 1 min und tritt bei einer Temperatur von ca. 92 °C aus. Die Aufschlammung wird dann durch die finalen beiden Abschreck-Wärmetauscher (**150** und **160**) geleitet, die mit kaltem Brauchwasser (~ 10°C) gekühlt werden, um eine Auslass-Temperatur von ca. 27 °C zu erhalten. Die Aufschlammung wird dann durch die Pumpe abgemessen und gesammelt. Der gesammelte Toner wurde mittels einer a Sysmex FPIA-3000 gemessen, und es resultierte eine Rundheit von 0,978. Die mittels eines Beckman Coulter Multisizer 3 (50 µm-Aperturrohr) gemessene Partikelgröße ergab 6,48 µm (D50v) mit einer GSDv84/50 von 1,20 und einer GSDn50/16 von 1,25.

#### Ergebnisse

**[0150]** Die Fixierleistung der in den Beispielen 2, 3, 4 und 5 hergestellten Partikel sind durch eine größere Fixierbreite gekennzeichnet als EA-Eco-Toner, ein kommerziell erhältlicher Polyester-basierter Toner, der als Referenz verwendet wurde. Die Fixierergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

	EA-HG-Toner	EA-Eco-Toner	Beispiel 2	Beispiel 3
kalte Offset (°C)	140	127	117	113
MFT (°C)	141	123	119	119
Gloss Mottle (°C)	210	200	> 210	> 210
heiße Offset (°C)	> 210	210	> 210	> 210

Tabelle 1. Zusammenfassung der Fixierergebnisse für die Beispiele 2 und 3

	EA-HG-Toner	EA-Eco-Toner	Beispiel 4
kalte Offset (°C)	137	123	117
MFT (°C)	140	124	118
Gloss Mottle (°C)	205	195	200
heißer Offset (°C)	> 210	210	> 210

Tabelle 2. Zusammenfassung der Fixierergebnisse für die Beispiel 4

	EA-HG-Toner	EA-Eco-Toner	Beispiel 5
kalte Offset (°C)	137	127	127
MFT (°C)	140	123	122
Gloss Mottle (°C)	205	200	205
heißer Offset (°C)	> 210	210	> 210

Tabelle 3. Zusammenfassung der Fixierergebnisse für die Beispiel 5

**[0151]** Wie in Tabelle 1 gezeigt, ist die MFT (Knitterbereich = 80) der nach den Beispielen 2, 3, 4 und 5 hergestellten Tonerpartikel ca. 1 °C bis 6 °C niedriger als die MFT für EA-Eco-Toner und ca. 10 °C bis 22 °C niedriger als die MFT für EA-HG-Toner (EA-EcoToner sind kommerziell erhältliche Polyester-basierte Toner, und EA-HG ist ein kommerziell erhältlicher Styrol/Acrylattoner). Die Toner der Beispiele 2, 3, 4 und 5 besitzen keinen heißen Offset bei 210 °C, welches höher als die heißen Offsettemperaturen der EA-Eco- und vergleichbar den heißen Offsettemperaturen der EA-HG-Toner ist. Es wird deutlich, dass die Fixierleistung der offenbarten Hybrid-Toner die der EA-Eco- und EA-HG-Toner übersteigt.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

**Zitierte Patentliteratur**

- US 8192913 [0043, 0143]
- US 6830860 [0043]
- US 6756176 [0043]
- US 6593049 [0043]
- US 6063827 [0043]
- US 5227460 [0043]
- US 6120967 [0055]
- US 7524602 [0081]
- US 3590000 [0135]
- US 3720617 [0135]
- US 655374 [0135]
- US 3983045 [0135]
- US 6190815 [0137]
- US 6004714 [0137]
- US 3847604 [0139]
- US 4937166 [0139]
- US 4935326 [0139]
- US 3944493 [0141]
- US 4007293 [0141]
- US 4079014 [0141]
- US 4394430 [0141]
- US 4560635 [0141]
- US 4298672 [0141]
- US 4338390 [0141]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Toner, das zuerst das Aggregieren mindestens eines Polyesterlatex und mindestens eines Styrolacrylatlatex und optional einer Wachsdispersion und optional einer Pigmentdispersion zur Bildung eines Kerns umfasst,

wobei Polyesterlatexpartikel auf dem Kern zur Bildung einer Hülle aggregiert werden,

wobei das resultierende aggregierte Partikel einem kontinuierlichen Verschmelzungsprozess unterzogen wird, der Folgendes umfasst:

Erhitzen des aggregierten Partikels auf eine erste Temperatur oberhalb seiner Glasübergangstemperatur in einem ersten Wärmetauscher zur Bildung verschmolzener Partikel;

Abschrecken der verschmolzenen Partikel auf eine zweite Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur nach einer Verweilzeit; und

Gewinnen der abgeschreckten, verschmolzenen Partikel an einem Auslass;

Wobei die Rundheit der aggregierten Partikel ca. 0,900 bis ca. 0,940 beträgt und die Rundheit der Partikel in der verschmolzenen Partikelaufschämmung auf einen Wert von ca. 0,940 bis ca. 0,999 angestiegen ist, wobei der resultierende Toner eine Hybrid-Zusammensetzung mit sowohl Styrol/Acrylat als auch Polyester umfasst.

2. Tonerzusammensetzung, umfassend:

Tonerpartikel mit einem Kern und einer Hülle;

wobei der Kern mindestens ein erstes Polyesterpolymer und mindestens ein erstes Styrolacrylatpolymer umfasst; und optional eine Wachsdispersion und optional eine Pigmentdispersion;

wobei die Hülle im Wesentlichen ein zweites Polyesterpolymer und optional ein zweites Styrolacrylatpolymer umfasst.

3. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das erste und zweite Polyesterpolymer gleich sind.

4. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das erste und zweite Polyesterpolymer verschieden sind.

5. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das erste und das zweite Styrolacrylatpolymer gleich sind.

6. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das erste und das zweite Styrolacrylatpolymer verschieden sind.

7. Verfahren zur Herstellung einer Tonerzusammensetzung, umfassend:

Bilden von Tonerpartikeln mit einem Kern und einer Hülle, wobei das Bilden die Verschmelzung der Tonerpartikel durch einen kontinuierlichen Verschmelzungsprozess umfasst,

wobei der Kern mindestens ein Polyesterpolymer und mindestens ein Styrolacrylatpolymer und optional eine Wachsdispersion und optional eine Pigmentdispersion umfasst;

wobei die Tonerpartikel eine Fixierbreite von ca. 100 °C bis ca. 240 °C besitzen.

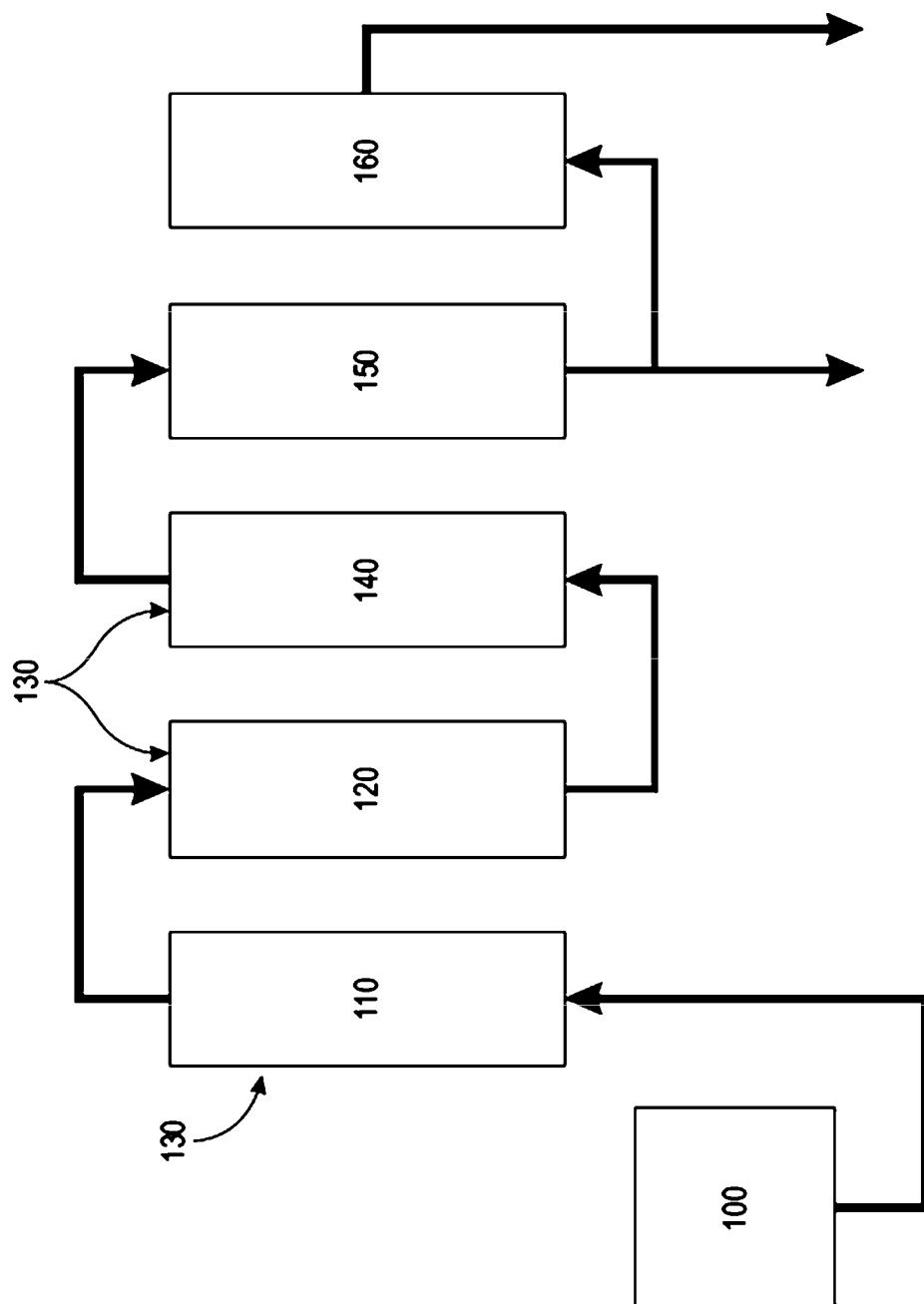
8. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Tonerpartikel eine kalte Offsettemperatur von ca. 100 °C bis ca. 125 °C aufweisen.

9. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Tonerpartikel eine minimale Fixiertemperatur von ca. 100 °C bis ca. 130 °C aufweisen.

10. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Tonerpartikel eine heiße Offsettemperatur von ca. 200 °C bis ca. 240 °C aufweisen.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1