



(10) **DE 10 2012 205 557 B4** 2019.11.07

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 205 557.6**  
(22) Anmeldetag: **04.04.2012**  
(43) Offenlegungstag: **11.10.2012**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **07.11.2019**

(51) Int Cl.: **C08J 3/07 (2006.01)**  
**C08J 3/205 (2006.01)**  
**C08L 67/02 (2006.01)**  
**G03G 9/087 (2006.01)**

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

(30) Unionspriorität:  
**13/082,742 08.04.2011 US**

(73) Patentinhaber:  
**XEROX Corp., Norwalk, Conn., US**

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

(72) Erfinder:  
**Zhou, Ke, Oakville, Ont., CA; Hadzidedic, Sonja,  
Oakville, Ontario, CA; Sacripante, Guerino G.,  
Oakville, Ontario, CA; Nosella, Kimberly D.,  
Mississauga, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**US 2010 / 0 239 969 A1**  
**WO 2005/ 111 731 A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion, umfassend:

das Inkontaktbringen von wenigstens einem Polyesterharz mit wenigstens einem organischen Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mit Wasser nicht mischbar ist, um eine organische Phase zu bilden;

das Inkontaktbringen der organischen Phase mit einer Wasserphase, die eine in der organischen Phase unlösliche Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsdispersionen, Pigmentdispersionen und Kombinationen davon;

das Vermischen der organischen Phase und der Wasserphase; und

das Verdampfen des organischen Lösungsmittels, um einen Latex zu bilden, der das Harz und die unlösliche Komponente umfasst,

wobei der Latex die durch das Polyesterharz eingekapselte unlösliche Komponente umfasst, und

wobei das wenigstens eine Polyesterharz ein Harz auf biologischer Basis umfasst, das Monomere einschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus einer Dimerfettsäure, einem Dimerfettdiol, D-Isosorbid, Naphthalindicarboxylat, Azelainsäure, Bernsteinsäure, Cyclohexandisäure, Naphthalindicarbonsäure, Glutaminsäure und Kombinationen davon.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion. Genauer gesagt, die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion, die beim Herstellen von Tonern brauchbar ist. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unlösliche Materialien wie Pigmente und Wachse mit Polyesterharzen auf biologischer Basis emulgiert werden, wobei der resultierende Latex zum Herstellen von Tonern verwendet wird.

**[0002]** Dem Fachmann sind zahlreiche Verfahren zum Herstellen von Tonern bekannt. Die Emulsionsaggregation (EA) ist ein solches Verfahren. Emulsionsaggregationstoner können zum Bilden von gedruckten und/oder elektrofotografischen Bildern verwendet werden. Emulsionsaggregationsmethoden können die Bildung einer Polymeremulsion durch das Erwärmen eines Monomers und das Durchführen einer chargenweisen oder halbkontinuierlichen Emulsionspolymerisation umfassen, wie es z.B. in der US 5,853,943 A offenbart ist.

**[0003]** In der WO 2005/111731 A1 wird ein Verfahren zum Herstellen von gefärbten, polymeren Tonerteilchen beschrieben, das die folgenden Schritte umfasst: Herstellen einer organischen Phase durch Lösen eines organischen Polymers und, wahlweise, eines oder mehrerer Additive in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel; Herstellen einer wässrigen Phase, die einen teilchenförmigen Stabilisator, ein Färbemittel und, wahlweise, einen Promotor umfasst; Herstellen einer Dispersion durch Kombinieren der organischen Phase mit der wässrigen Phase; Homogenisieren der Dispersion und dadurch bedingtes Bilden von Tröpfchen, die das organische Lösungsmittel, das organische Polymer und das Färbemittel enthalten; Entfernen des organischen Lösungsmittels aus den Tröpfchen und dadurch bedingtes Bilden von gefärbten, polymeren Tonerteilchen; und Abtrennen und Trocknen der gefärbten, polymeren Tonerteilchen. Beispiele für bevorzugte organische Polymere sind Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, wie beispielsweise Polyester aus Isophthalsäure oder Terephthalsäure und einem Diol, wie beispielsweise Ethylenglycol, Cyclohexandimethanol oder einem Bisphenol.

**[0004]** Die US 2010/0239969 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines Toners, bei dem ein Harz auf biologischer Basis, mindestens ein zweites Harz und ein färbender Bestandteil miteinander vermischt werden. Das erhaltene Gemisch wird nachfolgend extrudiert.

**[0005]** Ultratieferschmelzende (ULM) Polyester-EA-Toner wurden unter Verwendung von amorphen und kristallinen Polyesterharzen hergestellt.

**[0006]** Viele polymere Materialien, die bei der Herstellung von Tonern verwendet werden, basieren auf fossilen Brennstoffen, was zu einem Anstieg von Treibhausgasen und zur Ansammlung von nicht abbaubaren Materialien in der Umwelt führt. Polyesterharze auf biologischer Basis wurden zum Herstellen von Toner verwendet, um den Bedarf an fossilen Brennstoff-Rohmaterialien zu verringern. Ein Problem, das bei den Harzen auf biologischer Basis auftreten kann, ist, dass es schwierig sein könnte, ansonsten unlösliche Materialien, einschließlich Pigmente und/oder Wachse, in die Tonerteilchen aufzunehmen.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion, das die folgenden Schritte umfasst:

das Inkontaktbringen von wenigstens einem Polyesterharz mit wenigstens einem organischen Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mit Wasser nicht mischbar ist, um eine organische Phase zu bilden;

das Inkontaktbringen der organischen Phase mit einer Wasserphase, die eine in der organischen Phase unlösliche Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsdispersionen, Pigmentdispersionen und Kombinationen davon;

das Vermischen der organischen Phase und der Wasserphase; und

das Verdampfen des organischen Lösungsmittels, um einen Latex zu bilden, der das Harz und die unlösliche Komponente umfasst,

wobei der Latex die durch das Polyesterharz eingekapselte unlösliche Komponente umfasst, und

wobei das wenigstens eine Polyesterharz ein Harz auf biologischer Basis umfasst, das Monomere einschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus einer Dimerfettsäure, einem Dimerfettdiol, D-Isosorbid, Naphthalindicarboxylat, Azelainsäure, Bernsteinsäure, Cyclohexandisäure, Naphthalindicarbonsäure, Glutaminsäure und Kombinationen davon.

**[0008]** Es ist bevorzugt, dass das Harz auf biologischer Basis außerdem einen Alkohol umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Propylenglycol und 1,3-Propanediol.

**[0009]** Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylethylketon, Dichlormethan, Ethylacetat, Hexan und Kombinationen davon.

**[0010]** Das Pigment ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Titandioxid, Pig-

ment Yellow 180, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 17, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Red 81:1, Pigment Red 81:2, Pigment Red 81:3, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 83, Pigment Orange 34, Pigment Red 238, Pigment Red 122, Pigment Red 48:1, Pigment Red 269, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 83:1, Pigment Violet 23, Pigment Green 7 und Kombinationen davon, und das Wachs ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen wie Polyethylen, einschließlich linearer Polyethylenwachse und verzweigter Polyethylenwachse, Polypropylen, einschließlich linearer Polypropylenwachse und verzweigter Polypropylenwachse, funktionalisierten Polyethylenwachsen, funktionalisierten Polypropylenwachsen, Polyethylen/Amid, Polyethylen-tetrafluorethylen, Polyethylen-tetrafluorethylen/Amid, Polybutenwachsen und Kombinationen davon.

**[0011]** Es ist bevorzugt, dass die Wasserphase außerdem ein Neutralisationsmittel umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat und Kombinationen davon.

**[0012]** Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Latex einen Feststoffgehalt von 5 % bis 50 % und eine Teilchengröße von 10 nm bis 500 nm aufweist.

**[0013]** Für einen EA-Toner können Pigmente und/oder Wachse während des EmulsionsAggregations (EA)-Verfahrens zugegeben werden. Die Einarbeitung dieser ansonsten unlöslichen Materialien in die Tonerteilchen kann sich als schwierig erweisen. Zum Beispiel können Pigmente während des EA-Verfahrens und/oder der Waschstufe des Tonerherstellungsverfahrens abgestoßen werden, wodurch die am Ende erhaltene Farbe des Toners verändert wird. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann einige dieser Probleme vermeiden.

**[0014]** Harze oder Produkte auf biologischer Basis schließen kommerzielle und/oder industrielle Produkte (bei denen es sich nicht um Nahrungsmittel oder Futtermittel handelt) ein, welche ganz oder teilweise aus biologischen Produkten oder erneuerbaren einheimischen landwirtschaftlichen Materialien (einschließlich pflanzlicher, tierischer oder im Meer vorkommender Materialien) und/oder forstwirtschaftlichen Materialien zusammengesetzt sein können.

**[0015]** Harze, die gewöhnlich zum Bilden von Tonern verwendet werden, umfassen Harze auf biologischer Basis. Ein Harz auf biologischer Basis ist ein Harz oder eine Harzformulierung, die aus einem biologischen Ausgangsmaterial wie etwa Pflanzenöl anstelle von Petrochemikalien gewonnen wird. Da es sich um erneuerbare Polymere mit einem geringen

Einfluss auf die Umwelt handelt, gehören zu ihren hauptsächlichen Vorteilen eine verringerte Abhängigkeit von endlichen Ressourcen von Petrochemikalien und das Binden von Kohlenstoff aus der Atmosphäre. Ein Bioharz umfasst ein Harz, bei dem wenigstens ein Teil des Harzes aus einem natürlichen biologischen Material, wie etwa einem Tier, einer Pflanze oder Kombinationen davon gewonnen ist.

**[0016]** Das erfindungsgemäß verwendete Polyesterharz umfasst ein Harz auf biologischer Basis, das Monomere einschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus einer Dimerfettsäure, einem Dimerfettdiol, D-Isosorbid, Naphthalindicarboxylat, Azelainsäure, Bernsteinsäure, Cyclohexandisäure, Naphthalindicarbonsäure, Glutaminsäure und Kombinationen davon.

**[0017]** Beispiele für amorphe polymere Harze auf biologischer Basis umfassen Polyester, die von Monomeren abgeleitet sind, die eine Dimerfettsäure oder ein Dimerfettdiol aus Sojaöl, D-Isosorbid und/oder Glutaminsäure einschließen.

**[0018]** Das Polyesterharz kann durch Polykondensation von Isosorbid mit entweder Bernsteinsäure oder Azelainsäure oder einer Mischung aus Bernsteinsäure und Azelainsäure in Gegenwart eines Katalysators gebildet werden. Isosorbid kann in einer Menge von 40 bis 60 mol%, von 42 bis 55 mol%, von 45 bis 53 mol% des Polyesterharzes ausgewählt werden. Disäure kann von 40 bis 60 mol%, von 42 bis 55 mol%, von 45 bis 53 mol% des Polyesterharzes betragen. Wenn die Disäure eine Kombination von Bernsteinsäure und Azelainsäure ist, kann die Menge der Bernsteinsäure 30 bis 60 mol% des Polyesterharzes betragen und die Menge der Azelainsäure kann mehr als 0 bis 20 mol% des Polyesterharzes betragen.

**[0019]** Polykondensationskatalysatoren umfassen Tetraalkyltitanate; Dialkylzinnoxide; Tetraalkylzinverbindungen; Dialkylzinnoxidhydroxide; und Aluminiumalkoxide. Die Katalysatoren können in einer Menge von 0,001 bis 0,55 mol%, bezogen auf die als Ausgangsmaterial verwendete Disäure oder den als Ausgangsmaterial verwendeten Diester, verwendet werden.

**[0020]** Es können auch Polyesterharze auf nicht-biologischer Basis verwendet werden. Geeignete Polyesterharze auf nicht-biologischer Basis umfassen sulfonierte, nicht-sulfonierte, kristalline, amorphe Harze und Kombinationen davon. Die Polyesterharze können linear, verzweigt und Kombinationen davon sein. Geeignete Harze können auch eine Mischung aus einem amorphen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz einschließen.

**[0021]** Das Harz kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ), gemessen durch Gelpermeationschromatografie (GPC), von 1000 bis 50000, von 2000 bis 25000, und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 2000 bis 100000, von 3000 bis 14000, bestimmt durch GPC, aufweisen. Die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) des Polyesterharzes kann von 1 bis 6, von 1,5 bis 4 betragen.

**[0022]** Das Harz kann eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von 30 °C bis 120 °C, von 40 °C bis 90 °C, von 45 °C bis 75 °C aufweisen. Mehr Azelainsäure, bezogen auf die Menge an Bernsteinsäure, setzt die  $T_g$  des Harzes herab.

**[0023]** Das Polyesterharz kann einen Erweichungspunkt ( $T_s$ ) von 90 °C bis 150 °C, von 95 °C bis 135 °C, von 100 °C bis 120 °C aufweisen. Harze mit einem Erweichungspunkt von 101 °C bis 103 °C ergeben Toner mit einem höheren Glanz als Toner, die mit Harzen erzeugt werden, die einen Erweichungspunkt von 105 °C oder höher aufweisen.

**[0024]** Das Polyesterharz kann eine Säurezahl von 2 bis 30 mgKOH/g, von 9 bis 16 mgKOH/g, von 10 bis 14 mgKOH/g aufweisen. Die Säurezahl (oder „Neutralisationszahl“ oder „SZ“ oder „Azidität“) kann durch Auflösen einer bekannten Menge einer Polymerprobe in einem organischen Lösungsmittel und Titrieren mit einer Lösung von Kaliumhydroxid (KOH) mit bekannter Konzentration und mit Phenolphthalein als Farbindikator gemessen werden. Die Säurezahl ist die Masse von Kaliumhydroxid in Milligramm, welche erforderlich ist, um ein Gramm einer chemischen Substanz zu neutralisieren. Für die Polyesterharze ist die Säurezahl das Maß der Menge an Carbonsäuregruppen in einem Polyesteremolekül.

**[0025]** Ein ansonsten unlösliches Material, einschließlich eines Pigments oder anderen Farbmittels, kann während der Bildung des Polyesterlatex zugegeben werden. Es können verschiedene bekannte geeignete Farbmittel, wie Farbstoffe, Pigmente, Mischungen von Farbstoffen, Mischungen von Pigmenten und Mischungen von Farbstoffen und Pigmenten in dem Toner enthalten sein. Das Farbmittel kann in Mengen von 0,1 bis 35 Gew.-% des Toners, von 1 bis 15 Gew.-%, von 3 bis 10 Gew.-% des Toners zugegeben werden.

**[0026]** Beispiele für Farbmittel umfassen  $TiO_2$ ; Ruß wie REGAL 330® und NIPEX® 35; Magnetite; Columbian-Magnetite; MAPICO BLACKS™ und oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite; Bayer-Magnetite; Northern Pigments-Magnetite; und Magnox-Magnetite. Als Farbpigmente können cyanfarbene, magentafarbene, gelbe, orange, rote, grüne, braune, blaue oder Mischungen davon verwendet werden. Das Pigment oder die Pigmente werden im

Allgemeinen als Pigmentdispersionen auf Wasserbasis verwendet.

**[0027]** Zu spezifischen Beispielen für Pigmente gehören SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE und AQUATONE Pigmentdispersionen auf Wasserbasis von SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™, erhältlich von Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ und BON RED C™, erhältlich von Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ von Hoechst und CINQUASIA MAGENTA™, erhältlich von E.I. DuPont de Nemours & Company. Beispiele für magentafarbene Farbmittel sind 2,9-Dimethyl-substituierter Chinacridon- und Anthrachinonfarbstoff, im Color Index identifiziert als CI 60710, CI Dispersed Red 15. Zu anschaulichen Beispielen für cyanfarbene Farbmittel gehören Kupfertetra(octadecylsulfonamido)phthalocyanin, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4 und Anthrathrene Blue, im Color Index identifiziert als CI 69810. Anschauliche Beispiele für gelbe Farbmittel sind Diarylide Yellow (3,3-Dichlorbenziden-acetoacetanilide), CI Solvent Yellow 16 und Permanent Yellow FGL. Gefärbte Magnetite, wie Mischungen von MAPICO BLACK™, und cyanfarbene Komponenten können ebenfalls als Farbmittel ausgewählt werden. Andere bekannte Farbmittel können ausgewählt werden, wie Sunspere Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), und farbige Farbstoffe wie Neopen Blue (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspere Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Sunspere Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), und Kombinationen der vorstehenden. Zu weiteren Pigmenten, welche von verschiedenen Herstellern erhältlich sind, gehören verschiedene Pigmente in den folgenden Klassen, identifiziert als Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 83, Pigment Orange 34, Pigment Red 238, Pigment Red 122, Pigment Red 48:1, Pigment Red 81:1, Pigment Red 81:2, Pigment Yellow 74, Pigment Red 81:3, Pigment Red 269, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 83:1, Pigment Violet 23, Pigment Green 7, Pigment Blue 15, und Kombinationen davon.

**[0028]** Andere unlösliche Materialien, einschließlich eines Wachses, können zusätzlich zu oder anstelle von einem Pigment während der Bildung des Polyesterlatex zugegeben werden. Es kann eine einzige Art von Wachs oder eine Kombination von zwei oder mehr verschiedenen Wachsen zugegeben werden.

**[0029]** Das Wachs kann von 1 bis 25 Gew.-% der Tonerteilchen, von 5 bis 20 Gew.-% der Tonerteilchen vorhanden sein.

**[0030]** Wachse können ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 20000, von 1000 bis 10000 aufweisen. Zu Wachsen, welche verwendet werden können, gehören z.B. Polyolefine wie Polyethylen, einschließlich linearer Polyethylenwachse und verzweigter Polyethylenwachse, Polypropylen, einschließlich linearer Polypropylenwachse und verzweigter Polypropylenwachse, funktionalisierte Polyethylenwachse, funktionalisierte Polypropylenwachse, Polyethylen/Amid, Polyethylentetrafluorethylen, Polyethylentetrafluorethylen/Amid und Polybutenwachse wie sie von Allied Chemical und Petrolite Corporation kommerziell erhältlich sind, z.B. POLYWAX™ Polyethylenwachse, wie sie von Baker Petrolite kommerziell erhältlich sind, Wachsemulsionen, die von Michaelman, Inc. und der Daniels Products Company erhältlich sind, EPOLENE N-15™, kommerziell erhältlich von Eastman Chemical Products, Inc., und VISCOL 550-P™, ein Polypropylen mit niedrigem gewichtsmittleren Molekulargewicht, das von Sanyo Kasei K.K. erhältlich ist, Wachse auf Pflanzenbasis wie Carnaubawachs, Reisswachs, Candelillawachs, Sumachwachs und Jojobaöl; Wachse auf tierischer Basis, wie Bienenwachs; Wachse auf Mineralbasis und Wachse auf Erdölbasis wie Montanwachs, Ozokerit, Ceresin, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs wie Wachse, die bei der Destillation von Rohöl gewonnen werden, Siliconwachse, Mercaptowachse, Polyesterwachse, Urethanwachse; modifizierte Polyolefinwachse (wie ein Polyethylenwachs mit endständiger Carbonsäure oder ein Polypropylenwachs mit endständiger Carbonsäure); Fischer-Tropsch-Wachs; Esterwachse, die aus einer höheren Fettsäure und einem höheren Alkohol erhalten werden, wie Stearylstearat und Behenylbehenat; Esterwachse, die aus einer höheren Fettsäure und einem einwertigen oder mehrwertigen niederen Alkohol erhalten werden, wie Butylstearat, Propyloleat, Glyceridmonostearat, Glyceriddistearat und Pentaerythritoltetra-behenat; Esterwachse, die aus einer höheren Fettsäure und mehrwertigen Alkohol-Multimeren erhalten werden, wie Diethylenglycolmonostearat, Dipropylenglycoldistearat, Diglyceriddistearat und Triglyceriltetras-tearat; Sorbitanesterwachse von einer höheren Fettsäure wie Sorbitanmonostearat und Cholesterinesterwachse von einer höheren Fettsäure wie Cholesterylstearat. Zu funktionalisierten Wachsen gehören z.B. Amine, Amide, z.B. AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™, erhältlich von Micro Powder

Inc., fluorierte Wachse, z.B. POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™, erhältlich von Micro Powder Inc., gemischte fluorierte, Amidwachse wie aliphatische polare amidfunktionalisierte Wachse; aliphatische Wachse bestehend aus Estern von hydroxylierten ungesättigten Fettsäuren, z.B. MICROSPERSION 19™, ebenfalls erhältlich von Micro Powder Inc., Imide, Ester, quartäre Amine, Carbonsäuren oder Acrylpolymeremulsionen, z.B. JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, alle erhältlich von SC Johnson Wax, und chlorierte Polypropylen und Polyethylene, die von Allied Chemical und Petrolite Corporation und SC Johnson Wax erhältlich sind.

**[0031]** Mischungen und Kombinationen der vorstehenden Wachse können ebenfalls in Ausführungsformen verwendet werden. Die Wachse können kristallin oder nichtkristallin sein.

**[0032]** Das Wachs kann Teilchen mit einer Größe von 100 nm bis 300 nm enthalten.

**[0033]** Lösungsmittel können zum Bilden des Latex verwendet werden, der das Harz auf biologischer Basis und unlösliche Materialien wie ein Pigment und/oder Wachs enthält. Diese Lösungsmittel können z.B. Ethylacetat, Methylethylketon, Dichlormethan, Hexan und Kombinationen davon einschließen.

**[0034]** Die Lösungsmittel können in einer Menge von 25 bis 5000 Gew.-%, von 50 bis 2000 Gew.-%, von 100 bis 500 Gew.-% des Harzes vorliegen.

**[0035]** Eine Emulsion kann auch Wasser, in Ausführungsformen deionisiertes Wasser (DIW), in Mengen von 30 % bis 95 %, von 35 % bis 80 % enthalten.

**[0036]** Die Teilchengröße der Emulsion kann von 50 nm bis 300 nm, von 100 nm bis 250 nm betragen.

**[0037]** Das Harz und unlösliche Komponenten, wie ein Pigment und/oder Wachs können mit einer schwachen Base oder einem Neutralisationsmittel vermischt werden. Das Neutralisationsmittel kann zum Neutralisieren von Säuregruppen in den Harzen verwendet werden, somit kann ein Neutralisationsmittel hier auch als ein „basisches Neutralisationsmittel“ bezeichnet werden. Geeignete basische Neutralisationsmittel können sowohl anorganische basische Mittel als auch organische basische Mittel einschließen. Geeignete basische Mittel können Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat und Kombinationen davon einschließen. Geeignete basische Mittel können auch monocyclische Verbindungen und polycyclische Verbindungen mit wenigstens einem Stickstoffatom wie z.B. sekundäre Amine einschließen, welche Aziridine, Azetidine, Piperazine, Piperi-

dine, Pyridine, Bipyridine, Terpyridine, Dihydropyridine, Morpholine, N-Alkylmorpholine, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,8-Diazabicycloundecane, 1,8-Diazabicycloundecene, dimethylierte Pentylamine, trimethylierte Pentylamine, Pyrimidine, Pyrrole, Pyrrolidine, Pyrrolidinone, Indole, Indoline, Indanone, Benzindazole, Imidazole, Benzimidazole, Imidazolone, Imidazoline, Oxazole, Isoxazole, Oxazoline, Oxadiazole, Thiadiazole, Carbazole, Chinoline, Isochinoline, Naphthyridine, Triazine, Triazole, Tetrazole, Pyrazole, Pyrazoline und Kombinationen davon einschließen. Die monocyclischen und polycyclischen Verbindungen können unsubstituiert oder an einer beliebigen Kohlenstoffstellung an dem Ring substituiert sein.

**[0038]** Das basische Mittel kann in einer Menge von 0,001 bis 50 Gew.-%, von 0,01 bis 25 Gew.-%, von 0,1 bis 5 Gew.-% des Harzes verwendet werden. Das Neutralisationsmittel kann in Form einer wässrigen Lösung oder als ein Feststoff zugegeben werden.

**[0039]** Das basische Neutralisationsmittel ergibt mit einem Harz, das Säuregruppen besitzt, ein Neutralisationsverhältnis von 25 % bis 500 %, von 50 % bis 300 %. Das Neutralisationsverhältnis kann als das Molverhältnis von basischen Gruppen, die mit dem basischen Neutralisationsmittel bereitgestellt werden, zu den Säuregruppen, die in dem Harz vorhanden sind, multipliziert mit 100 % berechnet werden.

**[0040]** Die Zugabe des basischen Neutralisationsmittels kann den pH einer Emulsion, die ein Harz enthält, das Säuregruppen besitzt, von ungefähr 8 bis ungefähr 14, von ungefähr 9 bis ungefähr 11 anheben. Die Neutralisation der Säuregruppen kann die Bildung der Emulsion fördern.

**[0041]** Eine Harzemulsion kann einen, zwei oder mehr oberflächenaktive Stoffe enthalten. Die oberflächenaktiven Stoffe können aus ionischen oberflächenaktiven Stoffen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen ausgewählt werden. Der oberflächenaktive Stoff kann als ein Feststoff oder als eine Lösung mit einer Konzentration von 5 Gew.-% bis 100 Gew.-% (reiner oberflächenaktiver Stoff), von 10 bis 95 Gew.-% zugegeben werden. Der oberflächenaktive Stoff kann in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, von 0,1 bis 16 Gew.-%, von 1 bis 14 Gew.-% des Harzes vorhanden sein.

**[0042]** Anionische oberflächenaktive Stoffe, welche verwendet werden können, schließen Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecyl-naphthalinsulfat, Dialkylbenzolalkylsulfate und -sulfonate, Säuren wie Abietinsäure, erhältlich von Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™, erhalten von Daiichi Kogyo Seiyaku, und Kombinationen davon ein. Wei-

tere geeignete anionische oberflächenaktive Stoffe schließen in Ausführungsformen DOWFAX™ 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat von The Dow Chemical Company, und/oder TAYCA POWER BN2060 von Tayca Corporation (Japan) ein, welche verzweigte Natriumdodecylbenzolsulfonate sind. Kombinationen von diesen oberflächenaktiven Stoffen und beliebigen der vorstehenden anionischen oberflächenaktiven Stoffe können in Ausführungsformen verwendet werden.

**[0043]** Zu Beispielen für die kationischen oberflächenaktiven Stoffe, welche gewöhnlich positiv geladen sind, gehören z.B. Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzolalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>-Trimethylammoniumbromide, Halogenidsalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylaminen, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL™ und ALKAQUAT™, erhältlich von Alkaryl Chemical Company, SANIZOL™ (Benzalkoniumchlorid), erhältlich von Kao Chemicals, und Mischungen davon.

**[0044]** Zu Beispielen für nichtionische oberflächenaktive Stoffe, welche für die hier veranschaulichten Verfahren verwendet werden können, gehören z.B. Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylen-cetyether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylen-octylether, Polyoxyethylen-octylphenylether, Polyoxyethylen-oylether, Polyoxyethylen-sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen-stearylether, Polyoxyethylen-nonylphenylether, Dialkylphenoxy-poly(ethylenoxy)-ethanol, erhältlich von Rhone-Poulenc als IGEPALEA-210™, IGEPALEA-520™, IGEPALEA-720™, IGEPALEA-890™, IGEPALEA-720™, IGEPALEA-290™, IGEPALEA-210™, ANTAROX 890™ und ANTAROX 897™. Weitere Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Stoffe können ein Blockcopolymer von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid einschließen, einschließlich derjenigen, die kommerziell erhältlich sind als SYNPERONIC PE/F, in Ausführungsformen SYNPERONIC PE/F 108. Kombinationen von diesen oberflächenaktiven Stoffen und beliebigen der vorstehenden oberflächenaktiven Stoffe können in Ausführungsformen verwendet werden.

**[0045]** Anstelle der Zugabe einer unlöslichen Komponente, wie etwa eines Pigments oder Wachses, zu einer Tonerformulierung als eine getrennte Dispersion, wird die unlösliche Komponente erfindungsgemäß in Harzlatexteilchen eingekapselt. Die unlösliche Komponente kann in dem Latex durch Coemulgieren des Pigments und/oder Wachses mit dem Harz auf biologischer Basis durch eine Emulgie-

zung mit schneller Verdampfung des Lösungsmittels oder Phaseninversionsemulgierung (PIE) eingekapselt werden, welche dann wieder lösungsmittelbasiert oder lösungsmittelfrei sein kann. Wenngleich die unlösliche Komponente als Teil der Wasserphase eingeführt wird, sollte die unlösliche Komponente sich in die organische Phase (das gelöste oder geschmolzene Harz) begeben und darin bleiben. Deshalb kann, sobald das Pigment und/oder Wachs in dem Harz eingeschlossen ist, das Pigment und/oder Wachs durch Aggregieren des Latex, der das Pigment und/oder Wachs enthält, in die Tonerteilchen eingearbeitet werden.

**[0046]** Es kann mehr als ein Harz in dem Latex verwendet werden. Das Harz umfasst ein Harz auf biologischer Basis, gegebenenfalls in Kombination mit einem amorphen Harz und/oder einer Mischung aus amorphen und kristallinen Harzen.

**[0047]** Die unlösliche Komponente wird als Teil der Wasserphase eingeführt. Ein Verfahren der vorliegenden Erfindung kann somit das Inkontaktbringen von wenigstens einem Harz mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel zum Bilden einer Harzmischung, das Zugeben der Mischung in eine Wasserphase unter Homogenisierung zum Bilden einer Latexemulsion, wobei die Wasserphase eine Dispersion eines ansonsten unlöslichen Materials wie eine Pigmentdispersion oder Wachsdispersion, gegebenenfalls einen oberflächenaktiven Stoff, und gegebenenfalls ein Neutralisationsmittel zum Neutralisieren der Säuregruppen des Harzes einschließt, das Destillieren des Latex zum Entfernen einer Wasser/Lösungsmittel-Mischung in dem Destillat und das Herstellen eines Latex mit hoher Qualität einschließen.

**[0048]** In dem Emulgierungsverfahren können die Polyesterharze in einem Lösungsmittel in einer Konzentration von 1 bis 85 Gew.-%, von 5 bis 60 Gew.-% Harz in Lösungsmittel gelöst werden. Das Harz in einem Lösungsmittel kann als eine organische Phase oder eine organische Lösungsmittelphase bezeichnet werden.

**[0049]** Dann wird eine festgelegte Menge einer Baselösung (wie Ammoniumhydroxid) in eine Wasserphase, die deionisiertes Wasser (DIW) in Kombination mit einer Dispersion eines ansonsten unlöslichen Materials wie einer Pigmentdispersion oder Wachsdispersion enthält, zugegeben, gefolgt von dem Inkontaktbringen der organischen Lösungsmittelphase und der Wasserphase, um eine einheitliche Dispersion von Polyesterteilchen in Wasser durch Phaseninversion zu bilden. Die Lösungsmittel bleiben auf dieser Stufe sowohl in den Polyesterteilchen als auch in der Wasserphase. Durch Vakuumdestillation werden die Lösungsmittel abgestrippt.

**[0050]** Der optionale oberflächenaktive Stoff kann ein beliebiger von den hier erwähnten oberflächenaktiven Stoffen sein, um zu gewährleisten, dass eine angemessene Neutralisation des Harzes erfolgt, was zu einem Latex mit einem geringen Grobteilchengehalt führt.

**[0051]** Ein Rühren wird eingesetzt, wenn die Wasserphase und die organische Lösungsmittelphase in Kontakt gebracht werden. Die Wasserphase kann in die organische Lösungsmittelphase zugegeben werden oder umgekehrt. Es kann jede geeignete Rührvorrichtung verwendet werden. Das Rühren kann mit einer Geschwindigkeit von 10 Umdrehungen pro Minute (U/min) bis 50000 U/min, von 20 U/min bis 20000 U/min, von 50 U/min bis 10000 U/min erfolgen. Das Rühren kann variiert werden. Zum Beispiel kann, wenn das Erwärmen der Mischung einheitlicher wird, die Rührgeschwindigkeit gesteigert werden. Ein Homogenisator (eine Vorrichtung mit hoher Scherung) kann verwendet werden. Ein Homogenisator kann mit 3000 bis 10000 U/min betrieben werden.

**[0052]** Im Anschluss an die Phaseninversion kann gegebenenfalls ein zusätzlicher oberflächenaktiver Stoff, Wasser und/oder eine wässrige alkalische Lösung zugegeben werden, um die phaseninvertierte Emulsion zu verdünnen.

**[0053]** Ungeachtet des verwendeten Verfahrens kann nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels das Pigment und/oder Wachs in Harzlatexteilchen eingekapselt werden, da die unlösliche Verbindung, wie das Pigment und/oder Wachs, eher in der organischen Phase (dem gelösten oder geschmolzenen Harz) als in der Wasserphase bleibt.

**[0054]** Die unlösliche Verbindung, die nun in dem Harz eingeschlossen ist, kann dann durch Aggregieren des die unlösliche Verbindung enthaltenden Latex in Tonerteilchen eingearbeitet werden. Zum Beispiel können die erfindungsgemäß hergestellten Latexemulsionen zum Herstellen von Teilchen verwendet werden, welche sich für ultratiefschmelzende Emulsionsaggregationsverfahren eignen.

**[0055]** Die emulgierten Harzteilchen in dem wässrigen Medium können eine Submikrongröße, z.B. von 1 µm oder weniger, 500 nm oder weniger, von 10 nm bis 500 nm, von 50 nm bis 400 nm, von 100 nm bis 300 nm aufweisen. Einstellungen der Teilchengröße können durch Modifizieren des Verhältnisses von Wasser zu Harz, des Neutralisationsverhältnisses, der Lösungsmittelkonzentration und der Lösungsmittelzusammensetzung vorgenommen werden.

**[0056]** Der Grobteilchengehalt des Latex kann von 0,01 bis 5 Gew.-%, von 0,1 bis 3 Gew.-% betragen. Der Feststoffgehalt des Latex kann von 5 bis 50 Gew.-%, von 20 bis 40 Gew.-% betragen.

**[0057]** Das Molekulargewicht der Teilchen kann von 18000 bis 26000 g/mol, von 21500 bis 25000 g/mol, von 23000 bis 24000 g/mol betragen.

**[0058]** Die resultierenden Harzteilchen in dem Latex können Pigment in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 35 Gew.-%, von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% des Harzteilchens besitzen. Entsprechend können die resultierenden Teilchen Wachs in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% des Harzteilchens besitzen.

**[0059]** Sobald die Harzmischung mit Wasser in Kontakt gebracht worden ist, um eine Emulsion zu bilden, und das Lösungsmittel wie vorstehend beschrieben aus dieser Mischung entfernt worden ist, kann der resultierende Latex dann zum Bilden eines Toners durch ein beliebiges Verfahren, das dem Fachmann bekannt ist, verwendet werden. Die Latexemulsion kann mit anderen optionalen Harzen, Farbmitteln und/oder Wachsen, gegebenenfalls in einer Dispersion, und anderen Additiven in Kontakt gebracht werden, um einen ultratiefschmelzenden Toner durch ein geeignetes Verfahren, ein Emulsionsaggregations- und Koaleszenzverfahren zu bilden.

**[0060]** Tonerteilchen können mit dem vorstehenden Latex, der harzverkapselte unlösliche Komponenten einschließt, durch jedes beliebige Verfahren, das dem Fachmann bekannt ist, hergestellt werden. Wenngleich Ausführungsformen, die sich auf die Herstellung von Tonerteilchen beziehen, nachstehend unter Bezugnahme auf Emulsionsaggregationsverfahren beschrieben sind, kann jedes beliebige geeignete Verfahren zum Herstellen von Tonerteilchen verwendet werden, einschließlich chemischer Verfahren, wie Suspensions- und Einkapselungsverfahren.

**[0061]** Eine Mischung zum Herstellen von Toner kann durch Zugeben eines Farbmittels und gegebenenfalls eines Wachses oder anderer Materialien, welche auch gegebenenfalls in einer Dispersion(en) vorliegen können, die einen oberflächenaktiven Stoff einschließt (einschließen), zu der Harzemulsion hergestellt werden, welche eine Mischung aus zwei oder mehr Emulsionen sein kann, welche ein Harz enthalten. Der pH der Mischung kann durch eine Säure wie Essigsäure oder Salpetersäure eingestellt werden. Der pH kann von 2 bis 5 betragen. Zusätzlich kann die Mischung homogenisiert werden.

**[0062]** Im Anschluss an die Herstellung der Mischung kann ein aggregierendes Mittel zu der Mischung zugegeben werden. Es kann jedes beliebige geeignete aggregierende Mittel zum Bilden eines Toners verwendet werden. Zu geeigneten aggregierenden Mitteln gehören z.B. wässrige Lösungen von einem zweiwertigen Kation- oder einem mehrwertigen Kationmaterial. Das aggregierende Mittel kann

bei einer Temperatur, welche unter der Tg des Harzes liegt, zugegeben werden.

**[0063]** Das aggregierende Mittel kann in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, von 0,2 bis 8 Gew.-%, von 0,5 bis 5 Gew.-% des Harzes in der Mischung zugegeben werden.

**[0064]** Die Teilchen können aggregieren gelassen werden, bis eine vorbestimmte gewünschte Teilchengröße erhalten wird. Die Aggregation kann vonstatten gehen durch Aufrechterhalten der erhöhten Temperatur oder langsames Anheben der Temperatur auf z.B. von 40 °C bis 100 °C und Halten bei dieser Temperatur von 5 bis 6 h, von 1 bis 5 h, während das Rühren beibehalten wird, um die aggregierten Teilchen bereitzustellen.

**[0065]** Sobald die gewünschte Größe der Teilchen erreicht ist, kann der pH der Mischung mit einer Base auf einen Wert von 3 bis 10, von 5 bis 9 eingestellt werden. Eine Einstellung des pH-Werts kann das Tonerwachstum einfrieren. Die Base zum Anhalten des Tonerwachstums kann Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid und Kombinationen davon einschließen. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) kann zugegeben werden, um das Einstellen des pH-Werts auf die vorstehend erwähnten gewünschten Werte zu unterstützen.

**[0066]** Die endgültige Größe der Teilchen kann von 2 µm bis 12 µm, von 3 µm bis 10 µm betragen.

**[0067]** Nach der Aggregation, aber vor der Koaleszenz, kann ein Harzüberzug auf die aggregierten Teilchen aufgebracht werden, um eine Hülle darüber zu bilden. Es kann jedes beliebige vorstehend beschriebene Harz als die Hülle verwendet werden. Ein amorpher Polyesterharzlatex kann in der Hülle enthalten sein. Der amorphe Polyesterharzlatex kann mit einem anderen Harz kombiniert werden und anschließend als ein Harzüberzug zu den Teilchen zugegeben werden, um eine Hülle zu bilden.

**[0068]** Es können mehrere Harze in beliebigen geeigneten Mengen verwendet werden.

**[0069]** Das Hüllharz kann durch jedes beliebige Verfahren, das dem Fachmann bekannt ist, auf die aggregierten Teilchen aufgebracht werden.

**[0070]** Die Bildung der Hülle über den aggregierten Teilchen kann stattfinden, während auf eine Temperatur von 30 °C bis 80 °C, von 35 °C bis 70 °C erwärmt wird. Die Bildung der Hülle kann von 5 min bis 10 h, von 10 min bis 5 h stattfinden.



**[0071]** Die Hülle kann in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, von 10 bis 40 Gew.-%, von 20 bis 35 Gew.-% der Tonerkomponenten vorhanden sein.

**[0072]** Im Anschluss an die Aggregation bis zu der gewünschten Teilchengröße und das Aufbringen einer optionalen Hülle können die Teilchen dann zu der gewünschten endgültigen Form koalesziert werden, wobei die Koaleszenz z.B. durch Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur von 45 °C bis 100 °C, von 55 °C bis 99 °C, welches eine Temperatur sein kann, die der Tg der Harze entspricht oder darüber liegt, und/oder Verringern des Rührens, z.B. von 1000 U/min auf 100 U/min, von 800 U/min auf 200 U/min erreicht wird. Die Koaleszenz kann von 0,01 bis 9 h, von 0,1 bis 4 h zustande gebracht werden.

**[0073]** Nach der Aggregation und/oder Koaleszenz kann die Mischung auf Raumtemperatur gekühlt werden. Das Kühlen kann schnell oder langsam sein, je nach Wunsch. Nach dem Kühlen können die Tonerteilchen gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

**[0074]** Die Tonerteilchen können auch weitere optionale Additive, je nach Wunsch oder Erfordernis, enthalten. Zum Beispiel kann der Toner positive oder negative Ladungskontrollmittel, organische Sulfat- und Sulfonatzusammensetzungen; Cetylpyridiniumtetrafluorborate; Distearyl dimethylammoniummethylsulfat; Aluminiumsalze enthalten.

**[0075]** Jedes von diesen äußerlichen Additiven kann in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, von 0,25 bis 3 Gew.-% des Toners vorhanden sein, wenngleich die Menge der Additive außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0076]** Es wurde festgestellt, dass Toner, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, eine geringe Abstoßung der Pigmente und/oder Wachse aufweisen, welche andernfalls in dem zum Bilden der Tonerteilchen verwendeten Latex unlöslich wären. So können z.B. wenigstens 80 Gew.-%, von 90 Gew.-% bis 100 Gew.-%, von 92 Gew.-% bis 98 Gew.-% des beim Bilden des Latex verwendeten Pigments oder Wachses in einem später mit dem Latex hergestellten Toner vorhanden sein.

**[0077]** Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. So wie es hier verwendet wird, bezieht sich „Raumtemperatur (RT)“ auf eine Temperatur von 20 °C bis 25 °C.

#### Beispiele

##### Vergleichsbeispiel 1

**[0078]** Herstellung eines Emulsionsaggregations (EA)-Toners, bei dem eine Pigmentdispersion ge-

trennt in die Tonerformulierung zugegeben wurde. In einen 1000 ml-Glasbecher, der mit einem Magnetrührstab und einer Heizplatte ausgestattet war, wurden ungefähr 296,74 g einer Emulsion, die 100 Gew.-% eines Harzes auf biologischer Basis, hergestellt aus 50 % Isosorbid, 45 % Bernsteinsäure und 5 % Azelainsäure, enthielt, ungefähr 20,45 g einer Cyanpigmentdispersion (Pigment Blue 15:3 (17 Gew.-%) und ungefähr 2,91 g DOWFAX™ 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat (Dow Chemical Co., DE) (ungefähr 47 Gew.-%)) zugegeben. Die vorstehende Mischung wurde unter Verwendung eines Eisbades auf ungefähr 8 °C gekühlt. Nachdem der pH auf ungefähr 4,2 eingestellt worden war, wurden ungefähr 22,29 g einer  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (ungefähr 1 Gew.-%) unter Homogenisierung zugegeben. Die Temperatur wurde mit Rühren mit ungefähr 900 U/min auf ungefähr 17,9 °C erhöht. Die Teilchengröße wurde mit einem Coulter Counter überwacht, bis die Kernteilchen eine volumengemittelte Teilchengröße von ungefähr 5,83 µm, mit einer volumengemittelten geometrischen Größenverteilung (GSDv) von ungefähr 1,27 erreichten.

**[0079]** Eine an diesem Punkt genommene Probe zeigte erkennbar eine starke Pigmentabstoßung.

**[0080]** Der pH der Reaktionsaufschlämmung wurde unter Verwendung von ungefähr 1,72 g EDTA (ungefähr 39 Gew.-%) und NaOH (ungefähr 4 Gew.-%) auf ungefähr 7,5 erhöht, um das Tonerwachstum einzufrieren. Nach dem Einfrieren wurde die Reaktionsmischung auf ungefähr 40,7 °C erwärmt und der pH wurde zur Koaleszenz auf ungefähr 7,01 verringert. Der Toner wurde nach der Koaleszenz abgeschreckt und wies eine endgültige Teilchengröße von ungefähr 5,48 µm, eine GSDv von ungefähr 1,33 und eine Rundheit von ungefähr 0,965 auf.

**[0081]** Eine Probe der vorstehenden Toneraufschlämmung wurde genommen und in einer Glasphiole absetzen gelassen. Die Probe wies eine starke Pigmentabstoßung auf und ein Toner mit einer sehr hellen Farbe setzte sich am Boden der Phiole ab.

#### Beispiel 1

**[0082]** Herstellung von Latex mit einem Pigment, das in Bioharzteilchen eingekapselt ist. Ungefähr 56,7 g des Harzes auf 100 % biologischer Basis, das vorstehend in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wurden in einen 2-Liter-Becher abgemessen, der ungefähr 500 g Dichlormethan (DCM) enthielt. Die Mischung wurde mit ungefähr 300 U/min bei RT gerührt, um das Harz in dem DCM zu lösen, wobei eine Harzlösung gebildet wurde.

**[0083]** Ungefähr 21,16 g der vorstehend in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Cyanpigmentdis-

persion (ungefähr 17 Gew.-%, enthaltend 9 Teile pro Hundert (pph) eines verzweigten Natriumdodecylbenzolsulfonat-Tensids bzw. oberflächenaktiven Stoffs von Tayca Corporation (Japan)) wurden zusammen mit ungefähr 1,14 g Natriumhydrogencarbonat und ungefähr 2,41 g DOWFAX™ 2A1 in einen 3-Liter-Pyrexglaskolbenreaktor abgemessen, der ungefähr 300 g DIW enthielt, wobei eine wässrige Lösung gebildet wurde. Die wässrige Lösung wurde mit 4000 U/min mit einem IKA Ultra Turrax T50 Homogenisator homogenisiert. Die Harzlösung wurde dann langsam in die wässrige Lösung gegossen. Während die Mischung weiterhin homogenisiert wurde, wurde die Homogenisatorgeschwindigkeit auf ungefähr 8000 U/min erhöht und die Homogenisierung wurde ungefähr 30 min durchgeführt. Nach der Beendigung der Homogenisierung wurde der Glaskolbenreaktor in einen Heizmantel gestellt und mit einer Destillationsvorrichtung verbunden.

**[0084]** Die Mischung wurde mit ungefähr 200 U/min gerührt und die Temperatur wurde auf ungefähr 50 °C mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 °C pro min erhöht, um das DCM aus der Mischung abzudestillieren. Das Rühren wurde bei ungefähr 50 °C ungefähr 180 min fortgesetzt, gefolgt von einem Kühlen mit ungefähr 2 °C pro min bis auf RT. Das Produkt wurde durch ein 25 µm-Sieb gesiebt.

**[0085]** Die resultierende Harzemulsion enthielt ungefähr 19,39 Gew.-% Feststoffe in Wasser, mit einer mittleren Teilchengröße von 141,2 nm.

#### Beispiel 2

**[0086]** Herstellung eines EA-Toners mit in einer Bioharzemulsion eingekapseltem Pigment. In einem 1000 ml-Glasbecher, der mit einem Magnetrührstab und einer Heizplatte ausgestattet war, wurden ungefähr 3,07 g DOWFAX™ 2A1 mit ungefähr 304,05 g des Latex von Beispiel 1, welcher das Harz auf biologischer Basis mit eingekapseltem Cyanpigment enthielt, vereinigt. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Eisbades auf ungefähr 8 °C gekühlt. Nachdem der pH der Komponenten auf ungefähr 4,2 eingestellt worden war, wurden ungefähr 23,02 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung unter Homogenisierung zugegeben. Die Temperatur der Mischung wurde auf ungefähr 19 °C erhöht, wobei mit ungefähr 900 U/min gemischt wurde. Die Teilchengröße wurde mit einem Coulter Counter überwacht, bis die Kernteilchen eine volumengemittelte Teilchengröße von ungefähr 6,15 µm mit einer GSDv von ungefähr 1,26 erreichten.

**[0087]** Eine an diesem Punkt genommene Probe wies eine klare Mutterlauge auf. Der pH der Reaktionsaufschlämmung wurde dann unter Verwendung von ungefähr 1,79 g EDTA und NaOH auf ungefähr 7,3 erhöht, um das Tonerwachstum einzufrieren.

**[0088]** Nach dem Einfrieren wurde die Reaktionsmischung auf ungefähr 40,3 °C erwärmt und der pH betrug ungefähr 7. Der Toner wurde nach der Koaleszenz abgeschreckt und hatte eine endgültige Teilchengröße von ungefähr 5,48 µm, eine volumengemittelte geometrische Größenverteilung von ungefähr 1,26 und eine Rundheit von ungefähr 0,969.

**[0089]** Eine Probe der vorstehenden Toneraufschlämmung wurde genommen und in einer Glasphiole absetzen gelassen. Die Probe wies eine ziemlich klare Mutterlauge auf und der Toner mit der erwarteten Cyanfarbe setzte sich am Boden ab.

**[0090]** Im Anschluss an die vorstehende Synthese wurde festgestellt, dass ein Pigment auf organischer Basis in den Latexteilchen blieb. Das Pigment wurde somit durch Aggregieren des Pigment enthaltenden Latex erfolgreich in Tonerteilchen eingearbeitet.

#### Beispiel 3

**[0091]** Herstellung eines Latex mit in Bioharzteilchen eingekapseltem Wachs. Ungefähr 69 g des Harzes auf biologischer Basis, das vorstehend in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wurden in einen 2-Liter-Becher abgemessen, der ungefähr 700 g DCM enthielt. Die Mischung wurde mit ungefähr 300 U/min bei RT gerührt, um das Harz in dem DCM zu lösen, wodurch eine Harzlösung gebildet wurde.

**[0092]** Ungefähr 36,45 g eines Polyethylenwachses, IGI, in einer Dispersion (ungefähr 30,37 Gew.-%) und ungefähr 41,8 g der Cyanpigmentdispersion, die vorstehend in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist, wurden zusammen mit ungefähr 1,1 g Natriumhydrogencarbonat und ungefähr 2,94 g DOWFAX™ 2A1 in einen 3-Liter-Pyrexglaskolbenreaktor abgemessen, der ungefähr 500 g DIW enthielt, wobei eine wässrige Lösung gebildet wurde. Die wässrige Lösung wurde mit 4000 U/min mit einem IKA Ultra Turrax T50-Homogenisator homogenisiert. Die Harzlösung wurde dann langsam in die wässrige Lösung gegossen. Während die Mischung weiter homogenisiert wurde, wurde die Homogenisatorgeschwindigkeit auf ungefähr 8000 U/min erhöht und die Homogenisierung wurde ungefähr 30 min durchgeführt.

**[0093]** Nach der Beendigung der Homogenisierung wurde der Glaskolbenreaktor in einen Heizmantel gestellt und mit einer Destillationsvorrichtung verbunden. Die Mischung wurde mit ungefähr 200 U/min gerührt und die Temperatur der Mischung wurde mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 °C pro min auf ungefähr 50 °C erhöht, um das DCM aus der Mischung abzudestillieren. Das Rühren der Mischung wurde bei ungefähr 50 °C ungefähr 150 min fortgesetzt, gefolgt von einem Kühlen mit ungefähr 2 °C pro min auf RT. Das Produkt wurde durch ein 25 µm-Sieb

gesiebt. Die resultierende Harzemulsion enthielt ungefähr 14,26 Gew.-% Feststoffe in Wasser.

#### Beispiel 4

**[0094]** Herstellung eines EA-Toners mit dem in Harz eingekapselten Wachs. Ungefähr 3,59 g DOWFAX™ 2A1 und ungefähr 391,13 g des Latex von Beispiel 3 wurden in einen 2-Liter-Glasreaktor zugegeben, der mit einem Überkopfrührer ausgestattet war. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Eisbades auf ungefähr 8 °C gekühlt und der pH wurde auf ungefähr 4,2 eingestellt. Ungefähr 46,79 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wurden unter Homogenisierung zugegeben. Die Temperatur der Mischung wurde auf ungefähr 17,1 °C erhöht, wobei mit ungefähr 300 U/min gerührt wurde. Die Teilchengröße wurde mit einem Coulter Counter überwacht, bis die Kernteilchen eine volumengemittelte Teilchengröße von ungefähr 4,78 µm erreichten, mit einer GSDv von ungefähr 1,19. Ungefähr 150,48 g des gleichen Harzes auf biologischer Basis, das in Beispiel 3 verwendet wurde, in einer Emulsion (ungefähr 17,84 Gew.-%, ohne Wachs oder Pigment) wurden als Hülle zugegeben, was zu Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von ungefähr 6,21 µm und einer GSDv von ungefähr 1,23 führte.

**[0095]** Danach wurde der pH der Reaktionsaufschlämmung unter Verwendung von ungefähr 3,62 g EDTA und NaOH auf ungefähr 8 erhöht, um das Tonerwachstum einzufrieren. Nach dem Einfrieren wurde die Reaktionsmischung auf ungefähr 40,3 °C erwärmt und der pH betrug ungefähr 7. Der Toner wurde nach der Koaleszenz abgeschreckt und wies eine endgültige Teilchengröße von ungefähr 9,44 µm und eine volumengemittelte GSD von ungefähr 1,35 auf.

**[0096]** Eine Differenzial-Scanning-Kalorimetrie (DSC) der Tonerprobe zeigte, dass ungefähr 11 % des Wachses in den Toner eingearbeitet war, verglichen mit 9 % Wachs, welches anfänglich in die Tonerformulierung gegeben wurde. Somit zeigte die DSC nach dem Aggregieren des Wachses enthaltenen Latex, dass das IGI-Polyethylenwachs erfolgreich in den Toner eingearbeitet wurde.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Harzemulsion, umfassend:  
das Inkontaktbringen von wenigstens einem Polyesterharz mit wenigstens einem organischen Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mit Wasser nicht mischbar ist, um eine organische Phase zu bilden;  
das Inkontaktbringen der organischen Phase mit einer Wasserphase, die eine in der organischen Phase unlösliche Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsdispersionen, Pigmentdispersionen und Kombinationen davon;

das Vermischen der organischen Phase und der Wasserphase; und  
das Verdampfen des organischen Lösungsmittels, um einen Latex zu bilden, der das Harz und die unlösliche Komponente umfasst,  
wobei der Latex die durch das Polyesterharz eingekapselte unlösliche Komponente umfasst, und  
wobei das wenigstens eine Polyesterharz ein Harz auf biologischer Basis umfasst, das Monomere einschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus einer Dimerfettsäure, einem Dimerfettol, D-Isosorbid, Naphthalindicarboxylat, Azelainsäure, Bernsteinsäure, Cyclohexandisäure, Naphthalindicarbonsäure, Glutaminsäure und Kombinationen davon.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Harz auf biologischer Basis außerdem einen Alkohol umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Propylenglycol und 1,3-Propandiol.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylethylketon, Dichlormethan, Ethylacetat, Hexan und Kombinationen davon.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Titandioxid, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 17, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Red 81:1, Pigment Red 81:2, Pigment Red 81:3, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 83, Pigment Orange 34, Pigment Red 238, Pigment Red 122, Pigment Red 48:1, Pigment Red 269, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 83:1, Pigment Violet 23, Pigment Green 7 und Kombinationen davon, und wobei das Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen wie Polyethylen, einschließlich linearer Polyethylenwachse und verzweigter Polyethylenwachse, Polypropylen, einschließlich linearer Polypropylenwachse und verzweigter Polypropylenwachse, funktionalisierten Polyethylenwachsen, funktionalisierten Polypropylenwachsen, Polyethylen/Amid, Polyethylen-tetrafluorethylen, Polyethylen-tetrafluorethylen/Amid, Polybutenwachsen und Kombinationen davon.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Wasserphase außerdem ein Neutralisationsmittel umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat und Kombinationen davon.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Latex einen Feststoffgehalt von 5 % bis 50

% und eine Teilchengröße von 10 nm bis 500 nm aufweist.

Es folgen keine Zeichnungen