



(10) DE 10 2017 202 473 B4 2023.12.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2017 202 473.9

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

(22) Anmelddatum: 15.02.2017

C08G 63/00 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 31.08.2017

G03G 9/087 (2006.01)

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 07.12.2023

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:
15/053,695 25.02.2016 US

(72) Erfinder:
Sacripante, Guerino G., Oakville, Ontario, CA;
Nosella, Kimberly D., Mississauga, Ontario, CA;
Pawlak, John Lawrence, Rochester, N.Y., US

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

(56) Ermittelter Stand der Technik:

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

US 2013 / 0 143 153 A1
US 2015 / 0 370 187 A1

(54) Bezeichnung: TONERZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN

(57) Hauptanspruch: Tonerzusammensetzung, umfassend:

(d) ein Wachs; und
(e) gegebenenfalls, ein Farbstoff.

(a) ein erstes amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon;

wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird;

wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist;

(b) ein zweites amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente;

wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird;

wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist;

(c) ein kristallines Polyesterharz;

Beschreibung

[0001] Hierin offenbart ist ein Toner und Tonerverfahren, der Toner umfassend ein erstes Harz mit geringem Molekulargewicht und ein zweites Harz mit höherem Molekulargewicht, wobei das erste Harz ein Molekulargewicht hat, das geringer als das Molekulargewicht des zweiten Harzes ist. Konkreter sind hierin eine kostengünstigere und umweltfreundliche Tonerzusammensetzung und ein Verfahren offenbart, umfassend (a) ein erstes unverzweigtes amorphes Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (b) ein zweites amorphes Polyesterharz mit höherem Molekulargewicht umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der zweite verzweigte amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und einem Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente, erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (c) ein kristallines Polyesterharz; (d) ein Wachs; und (e) einen Farbstoff.

[0002] Es ist eine Reihe von Polyester-haltigen Tonerzusammensetzungen bekannt, einschließlich solcher, bei denen die gewählten Polyester spezifisch amorph, kristallin oder Gemische davon sind. So sind zum Beispiel in US-Patent US 7,858,285 B2 Emulsions-/Aggregationstoner offenbart, die bestimmte kristalline Polyester beinhalten. Tonerzusammensetzungen, die durch eine Reihe von Emulsions-/Aggregationsverfahren hergestellt werden, wobei die Toner bestimmte Polyester enthalten können, sind so bekannt wie in den US-Patenten US 8,466,254 B2; US 7,736,832 B2; US 7,029,817 B2; US 6,830,860 B2 und US 5,593,807 A offenbart.

[0003] US-Patentanmeldung mit der Seriennummer 14/821,624 (US 2017 / 0 038 696 A1) beschreibt Tonerzusammensetzungen, die ein einzelnes amorphes Polyesterharz, ein kristallines Polyesterharz, einen Farbstoff und ein Wachs enthalten, wobei das einzelne amorphe Polyesterharz mehr als null Gewichtsprozent von Dodecenybernsteinsäureanhydrid bis zu weniger als 16 Gewichtsprozent von Dodecenybernsteinsäureanhydrid enthält, oder wobei das einzelne amorphe Polyesterharz mehr als null Gewichtsprozent von Dodecenybernsteinsäure bis zu weniger als 16 Gewichtsprozent von Dodecenybernsteinsäure enthält. Obwohl dieser Ansatz bestimmte Probleme der Tonerleistung behebt, wie etwa Tonerblockierung, ermöglicht ein Design mit einzelnen Harzen keine Feineinstellung von weiteren Eigenschaften wie etwa Glanz und Fixierungsleistung im finalen Toner.

[0004] Die US2013/0143153A1 und US2015/0370187A1 offenbaren auch Tonerzusammensetzungen.

[0005] Obwohl gegenwärtig verfügbare Tonerzusammensetzungen und Tonerverfahren für deren beabsichtigte Zwecke geeignet sein können, besteht ein Erfordernis für verbesserte Toner und Tonerverfahren. Zum Beispiel besteht ein Erfordernis für einen Toner und ein Verfahren, der/das kostengünstiger und umweltfreundlicher als gegenwärtige Toner und Verfahren ist. Ferner erforderlich ist ein verbesserter Toner/ein verbessertes Verfahren, mit dem eine angemessene Blockierungsleistung ohne Überplastifizierung des amorphen Harzes bereitgestellt wird. Ferner erforderlich ist ein verbesserter Toner/ein verbessertes Verfahren, mit dem es dem kristallinen Harz ermöglicht wird, nach dem Herstellen des Toners aus dem amorphen Harz zu rekristallisieren. Somit ist eine Tonerzusammensetzung und ein Verfahren erforderlich, die/das in Kombination über reduzierte Kosten, umweltfreundliche Eigenschaften, gute Blockierungsleistung, Kompatibilität zwischen dem amorphen und kristallinen Harz ohne Überplastifizierung des amorphen Harzes und angemessene Glanz-, Fixierungs- und Kohäsionseigenschaften (Blockierungseigenschaften) verfügt.

[0006] Beschrieben ist eine Tonerzusammensetzung umfassend (a) ein erstes amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure,

das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (b) ein zweites amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente; wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (c) ein kristallines Polyesterharz; (d) ein Wachs; und (e) einen Farbstoff.

[0007] Auch beschrieben ist ein Verfahren umfassend das Mischen (a) eines ersten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (b) eines zweiten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente; wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (c) eines kristallinen Polyesterharzes; (d) eines Wachses; und (e) eines Farbstoffs; das Aggregieren; und das Koaleszieren, um Tonerpartikel zu bilden.

[0008] Tonerzusammensetzungen hierin umfassen eine Kombination von unverzweigtem amorphem Polyester mit geringerem Molekulargewicht, verzweigtem amorphem Polyester mit höherem Molekulargewicht, kristallinem Polyester, Wachs und, gegebenenfalls, einem Farbstoff. Die besondere Kombination von unverzweigtem amorphem Polyester mit geringerem Molekulargewicht, verzweigtem amorphem Polyester mit höherem Molekulargewicht und kristallinem Polyester ermöglicht das Verwenden einer geringeren Menge von Wachs gegenüber früheren Tonern, wobei immer noch die gewünschten Tonereigenschaften erreicht werden, was in reduzierten Gesamttonerkosten resultiert. Zusätzlich ermöglicht die vorliegende Kombination von amorphen und kristallinen Polyestern eine Leistung mit ultraniedrigem Schmelzpunkt (Ultra-Low-Melt (ULM)) und erheblich reduzierten Energiebedarf während der Fixierungstätigkeit, wobei der Toner permanent am bedruckten Substrat fixiert ist. Die besondere Kombination von unverzweigtem amorphem Polyester mit geringerem Molekulargewicht, verzweigtem amorphem Polyester mit höherem Molekulargewicht und kristallinem Polyester ermöglicht auch das Verwenden von preisgünstigeren kristallinen Harzen wie etwa Poly(1,6-hexylen-1,12-dodecanoat), wobei immer noch die gewünschten Tonereigenschaften erreicht werden, einschließlich reduzierter Kosten, umweltfreundlicher Eigenschaften, guter Blockierungsleistung, Kompatibilität zwischen dem amorphen und kristallinen Harz ohne Überplastifizierung des amorphen Harzes und angemessener Glanz- und Fixierungsleistung.

[0009] In Ausführungsformen, so wie hierin verwendet, umfasst der Toner eine Kombination eines ersten Harzes, das ein unverzweigter amorpher Polyester mit geringerem Molekulargewicht ist, und einem zweiten Harz, das ein verzweigter amorpher Polyester mit höherem Molekulargewicht ist, was bedeutet, dass das erste Harz im Vergleich zum zweiten Harz über ein geringeres Molekulargewicht verfügt, und dass das zweite Harz im Vergleich zum ersten Harz über ein höheres Molekulargewicht verfügt. Daher wird das erste Harz als ein Harz mit geringerem Molekulargewicht bezeichnet, um es vom zweiten Harz mit vergleichsweise höherem Molekulargewicht zu unterscheiden.

[0010] In Ausführungsformen ist das erste Harz umfassend einen unverzweigten amorphen Polyester mit geringerem Molekulargewicht ein unverzweigtes Harz. In Ausführungsformen, die mit Fumarsäuremonomer hergestellt werden, ist der erste unverzweigte amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht jedoch an der Fumarsäuredoppelbindung vernetzt, so wie durch dessen Molekulargewichtsprofil und dessen Rheologie nachgewiesen. Obwohl eine leichte Vernetzung besteht, ist in dieser Ausführungsform der unverzweigte

amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht unverzweigt, da in der Formulierung kein Verzweigungsmonomer vorhanden ist.

[0011] Im Allgemeinen kann ein Polyesterharz synthetisch erlangt werden, zum Beispiel in einer Verestungsreaktion beinhaltend ein Reagenz umfassend Polysäuregruppen und ein weiteres Reagenz umfassend ein Polyol.

[0012] Eine Polysäure ist ein Monomer zum Bilden eines Polyesterpolymers, das zumindest zwei reaktive saure Gruppen, wie etwa eine Carbonsäure, oder zumindest drei saure Gruppen oder mehr umfasst. Somit sind eine Disäure, eine Trisäure usw. im Begriff Polysäure enthalten.

[0013] Ein Polyol ist ein Monomer zum Bilden eines Polyesterpolymers, das zumindest zwei reaktive Hydroxylgruppen, wie etwa einen Alkohol, oder zumindest drei Hydroxylgruppen oder mehr umfasst. Somit sind ein Dialkohol oder Diol, ein Trialkohol oder Triol usw. im Begriff Polyol enthalten.

[0014] Obwohl ein nicht umgesetztes Monomer in einem Polymer per se nicht vorhanden ist, ist ein Polymer für die Zwecke hierin durch die Monomerkomponenten definiert, die zum Herstellen dieses Polymers verwendet werden. Somit wird bei einem Polyester hergestellt aus einem Polyol und einer Polysäure, die während der Kondensationsreaktion ein Wassermolekül für jede gebildete Esterbindung verliert, für das Polymer gesagt, dass es das Polyol und die Polysäure umfasst. Somit wird hierin zum Beispiel, wenn 1,2-Propandiol und Trimellitsäure umgesetzt werden, um einen Polyester zu bilden, obwohl 1,2-Propandiol und Trimellitsäure technisch gesehen im Polyesterpolymer nicht mehr vorhanden sind, für das Polymer gesagt, dass es 1,2-Propandiol und Trimellitsäure umfasst.

[0015] In Ausführungsformen wird die Menge von DDSA (Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder Gemischen davon) im finalen Polyester auf einer Gewichtsbasis des verwendeten Monomers/der verwendeten Monomere berechnet.

[0016] In bestimmten Ausführungsformen, in der aktuellen Patentschrift, wird die finale Zusammensetzung des Polymers gemäß der relativen Menge von jedem der Monomerbestandteile definiert, die zum Herstellen des Polymers auf einer Basis des relativen Gewichts verwendet wurden. Wenn zum Beispiel der Polyester so beschrieben ist, dass er 10 Gewichtsprozent eines bestimmten Monomers enthält, dann impliziert dies, dass auf einer Gewichtsbasis 10 Prozent des Reaktionsgemisches, ohne optionale Katalysatoren, diese bestimmte Monomer waren.

[0017] Zum Zwecke dieser Offenbarung wird bei Monomeren, die entweder in Disäure- oder Anhydridform existieren können (zum Beispiel Dodecenybernsteinsäure oder Dodecenybernsteinsäureanhydrid), die Disäureform immer dazu verwendet, die Prozentsätze die relativen Gewichtsprozent im finalen Polyester zu berechnen.

[0018] Die offebarten amorphen Polyesterharze können im Allgemeinen durch ein Polykondensationsverfahren hergestellt werden, das das Umsetzen von geeigneten organischen Diolen und geeigneten organischen Disäuren bei Anwesenheit Polykondensatkatalysatoren und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid (DDSA) oder Gemischen davon umfasst, und wobei, wenn sich Ausführungsformen hierin auf Dodecenybernsteinsäure beziehen, dies auch Dodecenybernsteinsäureanhydrid (DDSA) umfasst.

[0019] Tonerzusammensetzungen hierin umfassen eine Kombination von unverzweigtem amorphem Polyester mit geringem Molekulargewicht und verzweigtem amorphem Polyesterharz mit hohem Molekulargewicht.

[0020] In Ausführungsformen umfasst eine Tonerzusammensetzung hierin (a) ein erstes amorphes Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (b) ein zweites amorphes Polyesterharz mit einem höheren Molekulargewicht umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmitel; wobei der

zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (c) ein kristallines Polyesterharz; (d) ein Wachs; und (e), gegebenenfalls, einen Farbstoff.

Unverzweigter Polyester mit geringerem Molekulargewicht

[0021] So wie hierin verwendet, hat ein Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von etwa 3.000 bis etwa 50.000 oder von etwa 5.000 bis etwa 30.000 oder von etwa 15.000 bis etwa 25.000 Gramm pro Mol, gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in Bezug auf Polystyrolstandards. In Ausführungsformen umfasst das erste amorphe Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht hierin ein amorphes Polyesterharz abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der Polyester ein Polyester mit geringerem Molekulargewicht mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von etwa 3.000 bis etwa 50.000 oder von etwa 5.000 bis etwa 30.000 oder von etwa 15.000 bis etwa 25.000 Gramm pro Mol ist.

[0022] In einer spezifischen Ausführungsform hat der amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von etwa 15.000 bis etwa 25.000 Gramm pro Mol.

[0023] Das erste Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht ist unverzweigt, d. h. die Polymerformulierung enthält kein Polysäure- oder Polyverzweigungsmittel.

[0024] So wie hierin verwendet, bedeutet verzweigt, dass das Polymer mit einem Polysäure- oder Polyverzweigungsmittel formuliert ist.

[0025] So wie hierin verwendet, bedeutet unverzweigt, dass das Polymer kein Polysäure- oder Polyverzweigungsmittel enthält oder nicht damit formuliert ist.

[0026] In Ausführungsformen wird der amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht mit Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon hergestellt, wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon im erstem amorphen Polyester mit geringerem Molekulargewicht in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 oder von etwa 8 bis etwa 14 oder von etwa 9 bis etwa 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters mit geringem Molekulargewicht, vorhanden ist. Dies bedeutet die kombinierte Gesamtmenge von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon. In Ausführungsformen ist die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon, wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon im erstem amorphen Polyester mit geringerem Molekulargewicht in einer Menge von etwa 9 bis etwa 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters mit geringem Molekulargewicht, vorhanden ist. Polysäuremonomere, die zum Herstellen des unverzweigten Polyesters mit geringerem Molekulargewicht geeignet sind, können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decansäure, 1,2-Dodecanäsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Naphthalin-2,7-dicarbonsäure, Cyclohexanddicarbonsäure, Malonsäure, Mesaconsäure und Diestern oder Anhydriden davon.

[0027] In bestimmten Ausführungsformen wird der Polyester mit geringerem Molekulargewicht unter Verwendung von Fumarsäure hergestellt. Trotz der Tatsache, dass in diesem Polyester kein Verzweigungsmittel vorhanden ist, zeigt die Rheologie, dass der Polyester leicht an den Doppelbindungen von Fumarsäure vernetzt ist. So wie hierin verwendet, versteht es sich, dass eine leichte Vernetzung vorhanden ist, wobei diese Ausführungsform jedoch als unverzweigt bezeichnet wird, da kein Verzweigungsmittel vorhanden ist.

[0028] Die Polysäure kann in jeder geeigneten oder gewünschten Menge ausgewählt werden, in Ausführungsformen zum Beispiel in einer Menge von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% oder von etwa 1 bis etwa 10 Mol-% des amorphen Polyesterharzes.

[0029] In Ausführungsformen können Polyolmonomere, die zum Herstellen des unverzweigten Polyesters mit geringerem Molekulargewicht geeignet sind, ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 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, Propylenglycol, alkoxylierten Bisphenol-A-Derivaten wie etwa propoxyliertem Bisphenol-A, ethoxyliertem Bisphenol-A und Gemischen davon. In Ausführungsformen wird der unverzweigte Polyester mit geringerem Molekulargewicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dodecenybernsteinsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure, propoxyliertem Bisphenol-A, ethoxyliertem Bisphenol-A und Gemischen davon. In bestimmten Ausführungsformen können Polyolmonomere, die zum Herstellen des unverzweigten Polyesters mit geringerem Molekulargewicht geeignet sind, ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

[0030] Das Polyol kann in jeder geeigneten oder gewünschten Menge ausgewählt werden, in Ausführungsformen zum Beispiel in einer Menge von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% des amorphen Polyesterharzes.

[0031] In Ausführungsformen wird das erste amorphe Polyesterharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fumarsäure, Terephthalsäure, Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Trimellitsäure, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A. In Ausführungsformen wird der unverzweigte Polyester mit geringem Molekulargewicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dodecenybernsteinsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

[0032] In bestimmten Ausführungsformen wird das erste amorphe Polyesterharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fumarsäure, Terephthalsäure, Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

[0033] In Ausführungsformen hat der erste amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur von etwa 50 bis etwa 70 °C oder von etwa 52 bis etwa 65 °C oder von etwa 58 bis etwa 63 °C. In einer spezifischen Ausführungsform hat der erste amorphe Polyester mit geringerem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur von etwa 55 bis etwa 65 °C.

Verzweigter Polyester mit höherem Molekulargewicht

[0034] So wie hierin verwendet, hat ein Polyesterharz mit höherem Molekulargewicht ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von etwa 20.000 bis etwa 250.000 oder von etwa 40.000 bis etwa 150.000 oder von etwa 50.000 bis etwa 100.000 Gramm pro Mol, gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in Bezug auf Polystyrolstandards. In Ausführungsformen umfasst ein zweites amorphes Polyesterharz hierin einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und einem Verzweigungsmittel abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente, wobei der zweite amorphe Polyester ein verzweigter Polyester mit höherem Molekulargewicht mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 20.000 bis etwa 250.000 oder von etwa 40.000 bis etwa 150.000 oder von etwa 50.000 bis etwa 100.000 Gramm pro Mol ist. In einer spezifischen Ausführungsform hat der amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von etwa 50.000 bis etwa 150.000 Gramm pro Mol.

[0035] In Ausführungsformen umfasst das zweite amorphe Polyesterharz Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent oder von etwa 8 bis etwa 14 Gewichtsprozent oder von etwa 9 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters. In einer spezifischen Ausführungsform umfasst das zweite amorphe Polyesterharz Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon in einer Menge von etwa 9 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters.

[0036] Der zweite amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht ist ein verzweigter Polyester. In Ausführungsformen hat der zweite amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht einen Verzweigungsgrad von etwa 2 bis etwa 5 Prozent. Polysäuremonomere, die zum Herstellen des verzweigten Polyester mit höherem Molekulargewicht geeignet sind, können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäure und Trimellitsäure.

[0037] Die Polysäure kann in jeder geeigneten oder gewünschten Menge ausgewählt werden, in Ausführungsformen zum Beispiel in einer Menge von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% oder von etwa 1 bis etwa 10 Mol-% des amorphen Polyesterharzes.

[0038] Polyolmonomere, die zum Herstellen des verzweigten Polyesters mit höherem Molekulargewicht geeignet sind, können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Bisphenol-A-Derivaten wie etwa propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

[0039] Das Polyol kann in jeder geeigneten oder gewünschten Menge ausgewählt werden, in Ausführungsformen zum Beispiel in einer Menge von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% des amorphen Polyesterharzes.

[0040] In Ausführungsformen wird der verzweigte amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dodecenylnbernsteinsäure, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Trimellitsäure, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

[0041] Der zweite amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht kann unter Verwendung von jedem geeigneten oder gewünschten Verzweigungsmittel verzweigt werden. In Ausführungsformen wird der zweite amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht mit einem Verzweigungsmittel hergestellt, das von einer Polysäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimellitsäure und Trimellitsäureanhydrid oder von einem Polyol wie etwa Glycerol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan abgeleitet ist. In Ausführungsformen wird der zweite amorphe Polyester mit hohem Molekulargewicht mit einem Verzweigungsmittel hergestellt, das von einer Polysäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimellitsäure und Trimellitsäureanhydrid oder von einem Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycerol, Trimethylolethan und Trimethylolpropan abgeleitet ist. In Ausführungsformen wird das zweite amorphe Polyesterharz mit einem Verzweigungsmittel erzeugt, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid und Glycerol. In Ausführungsformen ist das Verzweigungsmittel Trimellitsäure. In Ausführungsformen ist das Verzweigungsmittel Trimellitsäureanhydrid. In weiteren Ausführungsformen ist das Polyverzweigungsmittel Glycerol.

[0042] Es kann jedes geeignete oder gewünschte Verzweigungsmittel ausgewählt werden, um den verzweigten Polyester mit höherem Molekulargewicht herzustellen. In Ausführungsformen ist das Polysäureverzweigungsmittel eine mehrwertige Polysäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimellitsäureanhydrid, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 2,5,7-Naphthalintricarbonsäure, 1,2,4-Naphthalintricarbonsäure, 1,2,5-Hexantricarbonsäure, 1,3-Dicarboxyl-2-methyl-2-methylen-carboxylpropan, Tetra(methylen-carboxyl)methan, 1,2,7,8-Octantetracarbonsäure, Säureanhydride davon, Niederalkylester davon usw. In Ausführungsformen ist das Polysäureverzweigungsmittel Trimellitsäureanhydrid. Alternativ ist ein Polyverzweigungsmittel ein mehrwertiges Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbitol, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Erythritol, Isoerythritol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Tripentaerythritol, Saccharose, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pentatriol, Glycerol, 2-Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-butantriol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol, Gemischen davon und dergleichen. In Ausführungsformen ist das Polyverzweigungsmittel Glycerol. Das Verzweigungsmittel kann in jeder geeigneten oder gewünschten menge verwendet werden. In Ausführungsformen wird das Verzweigungsmittel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 10 Mol-% des Harzes, von etwa 0,05 bis etwa 8 Mol-% des Harzes oder von etwa 0,1 bis etwa 5 Mol-% des Harzes verwendet.

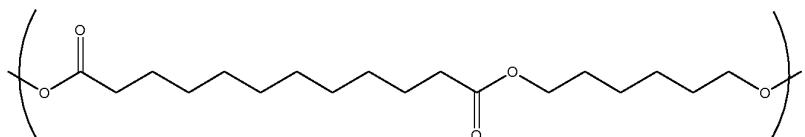
[0043] In Ausführungsformen hat der zweite verzweigte amorphe Polyester mit höherem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur von etwa 50 bis etwa 65 °C oder von etwa 52 bis etwa 62 °C oder von etwa 54 bis etwa 57 °C. In Ausführungsformen hat der zweite verzweigte amorphe Polyester mit hohem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur von etwa 52 bis etwa 62 °C. In einer spezifischen Ausführungsform hat der zweite verzweigte amorphe Polyester mit hohem Molekulargewicht eine Glasübergangstemperatur von etwa 54 bis etwa 57 °C.

[0044] In Ausführungsformen wird das zweite amorphe Polyesterharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Dodecenylnbernsteinsäure, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Trimellitsäure, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

Kristalliner Polyester.

[0045] Für Ausführungsformen hierin kann ein beliebiger geeigneter oder gewünschter kristalliner Polyester ausgewählt werden. Für die offbarten Tonerzusammensetzungen kann eine Reihe von kristallinen Polyestern ausgewählt werden, einschließlich geeigneter bekannter kristalliner Polyester. Spezifische Beispiele für kristalline Polyester, die für die offbarten Toner ausgewählt werden können, sind Poly(1,2-propylendie-thylenterephthalat), Poly(ethylenterephthalat), Poly(propylenterephthalat), Poly(butylenterephthalat), Poly(pentylenterephthalat), Poly(hexylenerephthalat), Poly(heptylenerephthalat), Poly(octylenerephthalat), Poly

(ethylensebacat) (10:2), Poly(propylensebacat) (10:3), Poly(butylensebacat) (10:4), Poly(hexylensebacat) (10:6), Poly(nonylensebacat) (10:9), Poly(decylensebacat) (10:10), Poly(dodecylensebacat) (10:12), Poly(ethylenadipat) (6:2), Poly(propylenadipat) (6:3), Poly(butylenadipat) (6:4), Poly(pentylenadipat) (6:4), Poly(hexylenadipat) (6:6), Poly(heptylenadipat) (6:7), Poly(octylenadipat) (6:8), Poly(ethylenglutarat) (5:2), Poly(propylenglutarat) (5:3), Poly(butylenglutarat) (5:4), Poly(pentylenglutarat) (5:5), Poly(hexylenglutarat) (5:6), Poly(heptylenglutarat) (5:7), Poly(octylenglutarat) (5:8), Poly(ethylenpimelat) (7:2), Poly(propylenpimelat) (7:3), Poly(butylenpimelat) (7:4), Poly(pentylenpimelat) (7:5), Poly(hexylenpimelat) (7:6), Poly(heptylenpimelat) (7:7), Poly(1,2-propylenitaconat), Poly(ethylensuccinat) (4:2), Poly(propylensuccinat) (4:3), Poly(butylensuccinat) (4:4), Poly(pentylensuccinat) (4:5), Poly(hexylensuccinat) (4:6), Poly(octylensuccinat) (4:8), Poly(ethylendodecanoat) (12:2), Poly(propylenendodecanoat) (12:3), Poly(butylendodecanoat) (12:4), Poly(pentylendodecanoat) (12:5), Poly(hexylendodecanoat) (12:6), Poly(nonylendodecanoat) (12:9), Poly(decylendodecanoat) (12:10), Poly(dodecylendodecanoat) (12:12), Copoly(ethylenfumarat)-copoly(ethylensebacat), Copoly(ethylenfumarat)-copoly(ethylendecanoat), Copoly(ethylenfumarat)-copoly(ethylendodecanoat) und Gemische davon und dergleichen. Ein spezifischer kristalliner Polyester, ausgewählt für die offenbarten Toner, ist CPE 12:6, Poly(1,6-hexylen-1,12-dodecanoat), was durch die Umsetzung von 1,12-Dodecanedi-säure und 1,6-Hexandiol erzeugt wird, und spezifischer, wobei der kristalline Polyester Poly(1,6-hexylen-1,12-dodecanoat) der folgenden Grundformeln/-strukturen ist



[0046] Das kristalline Harz kann über ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n), gemessen durch Gel permeationschromatographie (GPC), zum Beispiel in Höhe von etwa 1.000 bis etwa 50.000 oder von etwa 2.000 bis etwa 25.000 verfügen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) der kristallinen Polyesterharze kann zum Beispiel von etwa 2.000 bis etwa 100.000 oder von etwa 3.000 bis etwa 80.000 betragen, so wie mittels GPC unter Verwendung von Polystyrolstandards bestimmt. Die Verteilung des Molekulargewichts (M_w/M_n) des kristallinen Polyesterharzes beträgt zum Beispiel von etwa 2 bis etwa 6 und spezifischer von etwa 2 bis etwa 4.

[0047] Die offenbarten kristallinen Polyesterharze können durch ein Polykondensationsverfahren durch Umsetzen von geeigneten organischen Diolen und geeigneten organischen Disäuren in Anwesenheit von Polykondensationskatalysatoren hergestellt werden. Im Allgemeinen wird ein stöchiometrisches äquimolares Verhältnis von organischem Diol und organischer Disäure verwendet, wobei jedoch in einigen Fällen, wenn der Siedepunkt des organischen Diols von etwa 180 °C bis etwa 230 °C beträgt, eine Überschussmenge von Diol, wie etwa Ethylenglycol oder Propylenglycol, von etwa 0,2 bis 1 Moläquivalent verwendet und während des Polykondensationsverfahrens durch Destillation entfernt werden kann. Die Menge des verwendeten Katalysators variiert und kann zum Beispiel in Mengen wie beispielsweise von etwa 0,01 bis etwa 1 oder von etwa 0,1 bis etwa 0,75 Mol-% des kristallinen Polyesterharzes ausgewählt werden.

[0048] Beispiele für organische Disäuren oder Diester, die zum Herstellen der kristallinen Polyesterharze ausgewählt werden, sind so wie hierin dargestellt und umfassen Fumarsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decansäure, 1,2-Dodecan-säure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Naphthalin-2,7-dicar-bonsäure, Cyclohexanddicarbonsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, ein Diester oder Anhydrid davon. Die organische Disäure wird zum Beispiel in einer Menge von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% des kristallinen Polyestherharzes gewählt.

[0049] Beispiele für organische Diole, die aliphatische Diole ausgewählt zum Beispiel in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10 oder von 3 bis etwa 7 Mol-% des kristallinen Polyesterharzes, das im Reaktionsgemisch enthalten oder diesem zugefügt sein kann, und mit von etwa 2 bis etwa 36 Kohlenstoffatomen umfassen, sind 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octan-diol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Alkylenglycole wie Ethylenglycol oder Propylenglycol und dergleichen. Die organischen Diole können in verschiedenen wirksamen Mengen ausgewählt werden, wie beispielsweise von etwa 48 bis etwa 52 Mol-% des kristallinen Polyesterharzes.

Katalysator.

[0050] Beispiele für geeignete Polykondensationskatalysatoren, die zum Herstellen der amorphen Polyester und kristallinen Polyestern verwendet werden, umfassen Tetraalkyltitanate, Dialkyltinoxid wie etwa Dibutyltinoxid, Tetraalkyltin wie etwa Dibutyltindilaurat, Dialkyltinoxidhydroxid wie etwa Butyltinoxidehydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinn(II)oxid, Zinkacetat, Titanisopropoxid, Butylzinnsäure verfügbar als FASCAT® 4100 oder Gemische davon; wobei die Katalysatoren zum Beispiel in Mengen von etwa 0,01 Mol-% bis etwa 5 Mol%, von etwa 0,1 bis etwa 0,8 Mol-%, von etwa 0,2 bis etwa 0,6 Mol-% oder spezifischer etwa 0,2 Mol-%, bezogen zum Beispiel auf die Ausgangsdisäure oder den Ausgangsdiester, die/der zum Erzeugen der Polyesterharze verwendet wird, ausgewählt werden.

[0051] Mengen von erstem und zweitem Polyester, der in der Tonerzusammensetzung vorhanden ist.

[0052] In Ausführungsformen ist das erste unverzweigte amorphe Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 30 bis etwa 50 oder von etwa 35 bis etwa 45 oder von etwa 38 bis etwa 42 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerzusammensetzung, vorhanden.

[0053] In Ausführungsformen ist das zweite verzweigte amorphe Polyesterharz mit höherem Molekulargewicht in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 30 bis etwa 50 oder von etwa 35 bis etwa 45 oder von etwa 38 bis etwa 42 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerzusammensetzung, vorhanden.

[0054] In Ausführungsformen ist das kristalline Polyesterharz in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 2 bis etwa 15 oder von etwa 4 bis etwa 10 oder von etwa 5 bis etwa 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerzusammensetzung, vorhanden.

[0055] In einer spezifischen Ausführungsform ist das erste unverzweigte amorphe Polyesterharz mit geringerem Molekulargewicht in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 38 bis etwa 42 Prozent vorhanden, das zweite verzweigte amorphe Polyesterharz mit höherem Molekulargewicht ist in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 38 bis etwa 42 Prozent vorhanden, und das ist das kristalline Polyesterharz ist in der Tonerzusammensetzung in einer Menge von etwa 5 bis etwa 7,5 Prozent vorhanden, wobei Prozent Gewichtsprozent entspricht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerzusammensetzung.

[0056] In Ausführungsformen umfasst die Tonerzusammensetzung hierin eine Kombination eines Harzes mit geringerem Molekulargewicht und eines Harzes mit höherem Molekulargewicht, wobei beide Dodecenybernsteinsäure oder Dodecenybernsteinsäureanhydrid enthalten. In Ausführungsformen wird Dodecenybernsteinsäure oder Dodecenybernsteinsäureanhydrid in einer Menge ausgewählt, so dass die Tonerblockierungsleistung mit kristallinem Polyester mit geringerem Molekulargewicht optimiert wird. In Ausführungsformen verfügt das kristalline Polyesteroligomer über etwa 12 bis etwa 28 oder etwa 14 bis etwa 24 oder etwa 16 bis etwa 22 Kohlenstoffatome. In einer bestimmten Ausführungsform verfügt das ausgewählte kristalline Polyestermonomer über etwa 16 bis etwa 22 Kohlenstoffatome.

[0057] In Ausführungsformen wird ein kristalliner Polyester ausgewählt, wobei der kristalline Polyester über eine Oligomereinheit mit einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis von etwa 3 bis etwa 7 oder von etwa 3,5 bis etwa 6 oder von etwa 4 bis etwa 5,5 verfügt. In einer bestimmten Ausführungsform wird ein kristalliner Polyester ausgewählt, wobei der kristalline Polyester über eine Oligomereinheit mit einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis von etwa 4 bis etwa 5,5 verfügt. Das Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis kann durch Zählen der Gesamtanzahl von Kohlenstoffen und Teilen durch die Gesamtanzahl von Sauerstoffen in der Oligomereinheit, die einfach das dimere Kondensationsprodukt von einer Disäure- und einer Diolmonomereinheit ist, berechnet werden.

[0058] In bestimmten Ausführungsformen umfasst eine Tonerzusammensetzung hierin, wobei das erste amorphe Polyesterharz Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon in einer Menge von etwa 9 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen aus das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, umfasst; das zweite amorphe Polyesterharz Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon in einer Menge von etwa 9 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen aus das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, umfasst; und wobei der kristalline Polyester über eine Oligomereinheit mit einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis von etwa 3 bis etwa 7 verfügt.

Wachs.

[0059] Für die hierin dargestellten Toner können zahlreiche geeignete Wachse ausgewählt werden, wobei die Wachse im Polyesterharz-haltigen Gemisch des amorphen Polyesters und des kristallinen Polyesters in zumindest einer Schale und sowohl im Gemisch als auch in der zumindest einen Schale enthalten sein kann.

[0060] Beispiele für optionale Wachse, die im Toner oder an der Toneroberfläche vorhanden sind, umfassen Polyolefine wie etwa Polypropylene, Polyethylene und dergleichen, wie etwa solche, die von Allied Chemical und Baker Petrolite Corporation kommerziell verfügbar sind; Wachsemulsionen, die von Michaelman Inc. und Daniels Products Company verfügbar sind; EPOLENE N-15™, das von Eastman Chemical Products, Inc. kommerziell verfügbar ist; VISCOL 550-P™, ein Polypropylen mit geringem Gewichtsmittel des Molekulargewichts, das von Sanyo Kasei K.K. verfügbar ist; OMNOVA D1509@, das von IGI Chemicals als eine Wachsdispersion verfügbar ist, und ähnliche Materialien. Beispiele für funktionalisierte Wachse, die für die offenbarten Toner ausgewählt werden können, umfassen Amine und Amide von zum Beispiel AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™, verfügbar von Micro Powder Inc.; fluorierte Wachse, zum Beispiel POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYFLUO 523XF™, AQUA POLYFLUO 411™, AQUA POLYSILK 19™, POLYSILK 14™, verfügbar von Micro Powder Inc.; gemischte fluorierte Amidwachse, zum Beispiel MICROSERSION 19™, auch verfügbar von Micro Powder Inc.; Imide, Ester, quaternäre Amine, Carbonsäuren oder Acrylpolymeremulsion von zum Beispiel JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, alle verfügbar von SC Johnson Wax; chlorierte Polypropylene und Polyethylene, verfügbar von Allied Chemical, Petrolite Corporation und von SC Johnson Wax. Eine Reihe dieser offenbarten Wachse kann gegebenenfalls fraktioniert oder destilliert werden, um spezifische Ausschnitte oder Teile bereitzustellen, die Viskositäts- und/oder Temperaturkriterien erfüllen, wobei die Viskosität zum Beispiel etwa 10.000 cps und die Temperatur etwa 100 °C beträgt. In Ausführungsformen wird das Wachs aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen und Gemischen davon ausgewählt. In Ausführungsformen hat das Wachs einen Schmelzbereich von etwa 70 bis etwa 120 °C oder von etwa 80 bis etwa 100 °C oder von etwa 85 bis etwa 95 °C.

[0061] In Ausführungsformen hat das Wachs die Form einer Dispersion umfassend zum Beispiel ein Wachs mit einem Partikeldurchmesser von etwa 100 Nanometern bis etwa 500 Nanometern oder von etwa 100 Nanometern bis etwa 300 Nanometern, Wasser und ein anionisches Tensid oder einen polymeren Stabilisator, und gegebenenfalls ein nicht-ionisches Tensid. In Ausführungsformen umfasst das Wachs Polyethylenwachspartikel wie etwa POLYWAX® 655 oder POLYWAX® 725, POLYWAX® 850, POLYWAX® 500 (wobei die POLYWAX®-Wachse von Baker Petrolite kommerziell verfügbar sind) und zum Beispiel fraktionierte/distillierte Wachse, die destillierte Teile von kommerziellem POLYWAX® 655 sind, bezeichnet als X1214, X1240, X1242, X1244 und dergleichen, jedoch nicht auf POLYWAX® 655-Ausschnitte beschränkt sind. Es können Wachse verwendet werden, die einen spezifischen Ausschnitt bereitstellen, der die Viskositäts-/Temperaturkriterien erfüllt, wobei die obere Grenze der Viskosität bei etwa 10.000 cps und die obere Grenze der Temperatur bei etwa 100 °C liegt. Diese Wachse können einen Partikeldurchmesser im Bereich von etwa 100 bis etwa 500 Nanometer haben, wobei sie nicht auf diese Durchmesser oder Größen beschränkt sind. Weitere Wachsbeispiele umfassen FT-100-Wachse, verfügbar von Shell (SMDA), und FNP0092, verfügbar von Nippon Seiro. Das zum Dispergieren des Wachses verwendete Tensid kann ein anionisches Tensid sein, wie beispielsweise NEOGEN RK®, kommerziell verfügbar von Daiichi Kogyo Seiyaku, oder TAYCAPOWER® BN2060, kommerziell verfügbar von Tayca Corporation, oder DOWFAX®, verfügbar von DuPont.

[0062] In Ausführungsformen kann das Wachs in einer beliebigen geeigneten oder gewünschten Menge im Toner vorhanden sein. In der vorliegenden Ausführungsform kann das Wachs im Toner in einer geringeren Menge vorhanden sein als zuvor erforderlich, wie etwa von 2 bis etwa 15 oder von etwa 2 bis etwa 13 oder von etwa 4 bis etwa 10 oder von etwa 4 bis etwa 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerfeststoffe. In einer spezifischen Ausführungsform ist das Wachs im Toner in einer Menge von etwa 4 bis etwa 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tonerfeststoffe, vorhanden. Die Tonerwachsmenge kann in Ausführungsformen zum Beispiel von etwa 0,1 bis etwa 20 Gewichtsprozent oder Gew.-%, von etwa 0,5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, von etwa 1 bis etwa 12 Gewichtsprozent, von etwa 1 bis etwa 10 Gewichtsprozent, von etwa 2 bis etwa 8 Gewichtsprozent, von etwa 4 bis etwa 9 Gewichtsprozent, von etwa 1 bis etwa 5 Gewichtsprozent, von etwa 1 bis etwa 4 Gewichtsprozent, von etwa 1 bis etwa 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Tonerfeststoffe, betragen. Die Kosten des resultierenden Toners können durch Hinzufügen einer reduzierten Menge von Wachs zum Toner, zur Toneroberfläche oder zu beiden von Toner und Toneroberfläche verringert werden, wie etwa von etwa 4,5 Gewichtsprozent bis etwa 9 Gewichtsprozent, bezogen auf die Feststoffe. In Ausführungsformen ist das Wachs in einer Menge von etwa 2 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, vorhanden. In einer spezifischen

Ausführungsform ist das Wachs in einer Menge von etwa 4 bis etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, vorhanden.

Farbstoff.

[0063] Wenn ein Farbstoff gewünscht wird, kann für Ausführungsformen hierin jeder geeignete oder gewünschte Farbstoff ausgewählt werden. Das Einschließen eines Farbstoffs ist optional.

[0064] Beispiele für Tonerfarbstoffe umfassen Pigmente, Färbemittel, Gemische von Pigmenten und Färbemitteln, Gemische von Färbemitteln und dergleichen. In Ausführungsformen umfasst der Farbstoff Ruß, Magnetit, Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Blau, Braun und Gemische davon.

[0065] Der Tonerfarbstoff kann zum Beispiel aus cyanfarbenen, magentafarbenen, gelben oder schwarzen Pigmentdispersionen von jeder Farbe in einem anionischen Tensid oder gegebenenfalls in einem nicht-ionischen Tensid ausgewählt werden, um zum Beispiel Pigmentpartikel mit einem Volumenmittel des Partikel-durchmessers zum Beispiel von etwa 50 Nanometer bis etwa 300 Nanometer oder von etwa 125 Nanometer bis etwa 200 Nanometer bereitzustellen. Das zum Dispergieren von jedem Farbstoff verwendete kann jede Anzahl von bekannten Komponenten haben, wie beispielsweise ein anionisches Tensid wie NEOGEN RK™. Bekannte Ultimizer-Ausrüstung kann verwendet werden, um die Farbstoffdispersionen bereitzustellen, wenn-gleich Medienmühlen oder weitere bekannte Verfahren zum Erzeugen der Wachsdispersionen verwendet werden können.

[0066] Tonerfarbstoffmengen variieren und können zum Beispiel von etwa 1 bis etwa 50, von etwa 2 bis etwa 40, von etwa 2 bis etwa 30, von 1 bis etwa 25, von 1 bis etwa 18, von 1 bis etwa 12, von 1 bis etwa 6 Gewichtsprozent und von etwa 3 bis etwa 10 Gew.-% der Gesamtfeststoffe betragen. Wenn Magnetitpigmente für den Toner ausgewählt werden, können die Mengen davon bis zu etwa 80 Gewichtsprozent der Feststoffe betragen, wie von etwa 40 bis etwa 80 Gewichtsprozent oder von etwa 50 bis etwa 75 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtfeststoffe.

[0067] Spezifische Tonerfarbstoffe, die ausgewählt werden können, umfassen PALIOGEN VIOLET 5100™ und 5890™ (BASF), NORMANDY MAGENTA RD-2400™ (Paul Ulrich), PERMANENT VIOLET VT2645™ (Paul Ulrich), HELIOGEN GREEN L8730™ (BASF), ARGYLE GREEN XP-111-S™ (Paul Ulrich), BRILLIANT GREEN TONER GR 0991™ (Paul Ulrich), LITHOL SCARLET D3700™ (BASF), TOLUIDINE RED™ (Aldrich), Scharlach für THERMOPLAST NSD RED™ (Aldrich), LITHOL RUBINE TONER™ (Paul Ulrich), LITHOL SCARLET 4440™, NBD 3700™ (BASF), BON RED C™ (Dominion Color), ROYAL BRILLIANT RED RD-8192™ (Paul Ulrich), ORACET PINK RF™ (Ciba Geigy), PALIOGEN RED 3340™ und 3871 K™ (BASF), LITHOL FAST SCARLET L4300™ (BASF), HELIOGEN BLUE D6840™, D7080™, K7090™, K6910™ und L7020™ (BASF), SUDAN BLUE OS™ (BASF), NEOPEN BLUE FF4012™ (BASF), PV FAST BLUE B2G01™ (American Hoechst), IRGALITE BLUE BCA™ (Ciba Geigy), PALIOGEN BLUE 6470™ (BASF), SUDAN II™, III™ und IV™ (Matheson, Coleman, Bell), SUDAN ORANGE™ (Aldrich), SUDAN ORANGE 220™ (BASF), PALIOGEN ORANGE 3040™ (BASF), ORTHO ORANGE OR 2673™ (Paul Ulrich), PALIOGEN YELLOW 152™ und 1560™ (BASF), LITHOL FAST YELLOW 0991 K™ (BASF), PALIOTOL YELLOW 1840™ (BASF), NOVAPERM YELLOW FGL™ (Hoechst), PERMANERIT YELLOW YE 0305™ (Paul Ulrich), LUMOGEN YELLOW D0790™ (BASF), SUKO-GELB 1250™ (BASF), SUKO-YELLOW D1355™ (BASF), SUKO FAST YELLOW D1165™, D1355™ und D1351™ (BASF), HOSTAPERM PINK E™ (Hoechst), FANAL PINK D4830™ (BASF), CINQUASIA MAGENTA™ (DuPont), PALIOGEN BLACK L9984™ (BASF), PIGMENT BLACK K801™ (BASF) und Ruße wie etwa REGAL@ 330 (Cabot), CARBON BLACK 5250™ und 5750™ (Columbian Chemicals), Gemische davon und dergleichen.

[0068] Farbstoffbeispiele umfassen Pigmente, die in wasserbasierten Dispersionen vorhanden sind, wie etwa solche, die von Sun Chemical kommerziell verfügbar sind, wie beispielsweise SUNSPERSE BHD 6011™ (Blue 15 Type), SUNSPERSE BHD 9312™ (Pigment Blue 15), SUNSPERSE BHD 6000™ (Pigment Blue 15:3 74160), SUNSPERSE GHD 9600™ und GHD 6004™ (Pigment Green 7 74260), SUNSPERSE QHD 6040™ (Pigment Red 122), SUNSPERSE RHD 9668™ (Pigment Red 185), SUNSPERSE RHD 9365™ und 9504™ (Pigment Red 57), SUNSPERSE YHD 6005™ (Pigment Yellow 83), FLEXIVERSE YFD 4249™ (Pigment Yellow 17), SUNSPERSE YHD 6020™ und 6045™ (Pigment Yellow 74), SUNSPERSE YHD 600™ und 9604™ (Pigment Yellow 14), FLEXIVERSE LFD 4343™ und LFD 9736™ (Pigment Black 7), Gemische davon und dergleichen. Wasserbasierte Farbstoffdispersionen, die für die hierin offenbarten Toner-zusammensetzungen ausgewählt werden können, umfassen solche, die von Clariant verfügbar sind, zum Beispiel HOSTAFINE Yellow GR™, HOSTAFINE Black T™ und Black TS™, HOSTAFINE Blue B2G™, HOS-

TAFINE Rubine F6B™ und Magentatrockenpigment, wie etwa Toner Magenta 6BVP2213 und Toner Magenta EO2, deren Pigmente auch in einem Gemisch von Wasser und Tensiden dispergiert werden können.

[0069] Beispiele für Tonerpigment, die im feuchten Kuchen oder in konzentrierter Form, die Wasser enthält, ausgewählt werden und verfügbar sind, können einfach in Wasser durch Verwenden eines Homogenisierers oder einfach durch Rühren, Kugelmahlen, Abrieb oder Medienmahlen dispergiert werden. In weiteren Fällen sind Pigmente nur in Trockenform verfügbar, wobei eine Dispersion in Wasser durch Mikroverflüssigung unter Verwendung von zum Beispiel einem M-110-Mikroverflüssiger oder einem Ultimizer und durch Hindurchführen der Pigmentdispersion für etwa 1 bis etwa 10 mal durch die Mikroverflüssigerkammer oder durch Beschallung, wie etwa unter Verwendung einer Branson 700-Beschallungsvorrichtung, oder durch einen Homogenisierer, durch Kugelmahlen, Abrieb oder Medienmahlen mit dem optionalen Hinzufügen von Dispergiermitteln wie etwa den vorstehend dargelegten ionischen oder nicht-ionischen Tensiden erfolgt.

[0070] Ferner umfassen spezifische Farbstoffbeispiele Magnetite wie etwa Mobay-Magnetite MO8029™, MO8960™; Columbian-Magnetite, MAPICO BLACKS™ und oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; Bayer-Magnetite, BAYFERROX 8600™, 8610™; Northern Pigments-Magnetite, NP-604™, NP-608™; Magnox-Magnetite TMB-100™ oder TMB-104™; und der gleichen oder Gemische davon.

[0071] Spezifische zusätzliche Beispiele für Pigmente, die im Toner in einer Menge von 1 bis etwa 40, von 1 bis etwa 20 oder von etwa 3 bis etwa 10 Gewichtsprozent der Gesamtfeststoffe enthalten sind, umfassen Phthalocyanin HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™, verfügbar von Paul Ulrich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ und BON RED C™, verfügbar von Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK ET™ von Hoechst und CINQUASIA MAGENTA™, verfügbar von E.I. DuPont de Nemours & Company, und dergleichen. Beispiele für Magentas umfassen zum Beispiel 2,9-Dimethyl-substituiertes Chinacridon- und Anthrachinonfärbemittel, im Farbindex identifiziert als CI 60710, CI Dispersed Red 15, Diazo-färbemittel, im Farbindex identifiziert als CI 26050, CI Solvent Red 19, und dergleichen und Gemische davon. Veranschaulichende Beispiele von Cyanen umfassen Kupfertetra(octadecylsulfonamid)phthalocyanin, x-Kupferphthalocyaninpigment, aufgeführt im Farbindex als CI74160, CI Pigment Blue, und Anthrathrenblau, im Farbindex identifiziert als DI 69810, Special Blue X-2137, und dergleichen oder Gemische davon. Veranschaulichende Beispiele von Gelben, die ausgewählt werden können, umfassen Diarylidgelb 3,3-Dichlorbenzidinacetanilide, ein Monoazopigment, im Farbindex identifiziert als CI 12700, CI Solvent Yellow 16, ein Nitrophenylaminsulfonamid, im Farbindex identifiziert als Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-Dimethoxy-4-sulfonanilidphenylazo-4'-chlor-2,4-dimethoxyacetanilid und Permanent Yellow FGL. Gefärbte Magnetite, wie etwa Gemische von MAPICO BLACK™ und Cyankomponenten, können ebenfalls als Pigmente ausgewählt werden. Die Pigmentdispersion umfasst Pigmentpartikel, die in einem wässrigen Medium mit einem anionischen Dispergiermittel/Tensid oder einem nicht-ionischen Dispergiermittel/Tensid dispergiert sind, wobei die Menge des Dispergiermittels/Tensids im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% oder von etwa 1 bis etwa 7 Gew.-% liegt.

Toner.

[0072] Die hierin dargestellten Tonerzusammensetzungen können durch Emulsionsaggregations-/Koaleszenzverfahren hergestellt werden, so wie in einer Reihe von Patenten beschrieben, einschließlich zum Beispiel US-Patente US 5,593,807 A; US 5,290,654 A; US 5,308,734 A; US 5,370,963 A; US 6,120,967 A; US 7,029,817 B2; US 7,736,832 B2 und US 8,466,254 B2. In Ausführungsformen können Tonerzusammensetzungen durch jedes der bekannten Emulsions-Aggregations-Verfahren hergestellt werden, wie etwa ein Verfahren, das das Aggregieren eines Gemisches eines optionalen Farbstoffs, eines optionalen Wachses und von optionalen Toneradditiven umfasst, wobei eine Emulsion ein einzelnes amorphes Polyesterharz und ein kristallines Polyesterharz, das Aggregieren und dann das Koaleszieren des aggregierten Gemisches umfasst. Die vorstehend dargelegte Harzgemischemulsion kann durch das bekannte Phaseninversionsverfahren hergestellt werden, wie etwa durch Auflösen des amorphen Polyesterharzes und des kristallinen Polyesterharzes in einem geeigneten Lösungsmittel, gefolgt vom Hinzufügen von Wasser, wie etwa deionisiertem Wasser, das einen Stabilisator enthält, und gegebenenfalls von einem Tensid.

[0073] Beispiele für optionale geeignete Stabilisatoren, die für die hierin dargestellten Tonerverfahren ausgewählt sind, umfassen wässriges Ammoniumhydroxid, wasserlösliche Alkalimetallhydroxide wie etwa Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Berylliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid oder

Bariumhydroxid; Ammoniumhydroxid; Alkalimetallcarbonate wie etwa Natriumbicarbonat, Lithiumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Berylliumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat oder Cäsiumcarbonat; oder Gemische davon. In Ausführungsformen ist Natriumbicarbonat oder Ammoniumhydroxid ein besonders wünschenswerter Stabilisator. Der Stabilisator ist typischerweise in Mengen zum Beispiel von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, wie etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% oder Gewichtsprozent des Farbstoffs, Wachsес oder der Harzmischung vorhanden. Wenn Salze als ein Stabilisator hinzugefügt werden, kann es in Ausführungsformen wünschenswert sein, dass inkompatible Metallsalze in der Zusammensetzung nicht vorhanden sind.

[0074] Geeignete auflösende Lösungsmittel, die für die hierin offenbarten Tonerverfahren verwendet werden, umfassen Alkohole, Ketone, Ester, Ether, chlorierte Lösungsmittel, Stickstoff-haltige Lösungsmittel und Gemische davon. Spezifische Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Aceton, Methylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Ethylacetat, N,N-Dimethylformamid, Diocetylphthalat, Toluol, Xylool, Benzol, Dimethylsulfoxid, Gemische davon und dergleichen. Das Harzgemisch des amorphen Polyesters und kristallinen Polyesters kann im Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur zum Beispiel von etwa 40 °C bis etwa 80 °C, wie etwa von etwa 50 °C bis etwa 70 °C oder von etwa 60 °C bis etwa 65 °C, aufgelöst werden, wobei die gewünschte Temperatur in Ausführungsformen geringer als die Glasübergangstemperatur des Gemischs des Wachsес und des amorphen Polyesterharzes ist. In Ausführungsformen wird das Harzgemisch im Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur, jedoch unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, wie etwa von etwa 2 °C bis etwa 15 °C oder von etwa 5 °C bis etwa 10 °C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, aufgelöst.

[0075] Optional kann ein zusätzlicher Stabilisator, wie etwa ein Tensid, zum offenbarten wässrigen Emulsionsmedium hinzugefügt werden, um zusätzliche Stabilisierung für das Harzgemisch zu gewähren. Geeignete Tenside umfassen anionische, kationische und nicht-ionische Tenside. In Ausführungsformen kann das verwenden von anionischen und nicht-ionischen Tensiden zusätzlich dabei behilflich sein, das Aggregationsverfahren in Anwesenheit des Koagulans zu stabilisieren.

[0076] Beispiele für anionische Tenside umfassen Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecylnaphthalinsulfat, Dialkylbenzolalkyl, Sulfate und Sulfonate, Abietinsäure und die NEOGEN®-Marke von anionischen Tensiden. Ein Beispiel für ein geeignetes anionisches Tensid ist NEOGEN@ R-K, verfügbar von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (Japan), TAYCAPOWER@ BN2060 von Tayca Corporation (Japan), was hauptsächlich aus verzweigtem Natriumdodecylbenzolsulfonat besteht, oder Calfax® DB-45 (ein verzweigtes, C12-Ballast aufweisendes, disulfonierte Diphenyloxid) von Pilot Chemical Company. Beispiele für kationische Tenside umfassen Dialkylbenzolalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C12-, C15-, C17-Trimethylammoniumbromide, Halidsalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL® und ALKAQUAT®, verfügbar von Alkaril Chemical Company, SANISOL® (Benzalkoniumchlorid), verfügbar von Kao Chemicals, und dergleichen. Ein Beispiel für ein geeignetes kationisches Tensid ist SANISOL® B-50, verfügbar von Kao Corporation, was hauptsächlich aus Benzylidimethylalkoniumchlorid besteht. Beispiele für nicht-ionische Tenside umfassen Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol, verfügbar von Rhone-Poulenc Inc. als IGEPAL® CA-210, IGEPAL® CA-520, IGEPAL® CA-720, IGEPAL® CO-890, IGEPAL® CG-720, IGEPAL® CO-290, ANTAROX@ 890 und ANTAROX® 897. Ein Beispiel für ein geeignetes nicht-ionisches Tensid ist ANTAROX® 897, verfügbar von Rhone-Poulenc Inc., was hauptsächlich aus Alkylphenoletoxylat besteht.

[0077] Somit kann mit der Verwendung eines Homogenisierers das Mischen und die Aggregation des Gemischs der kristallinen Polyesterharzemulsion und des amorphen Polyesterharzes in der Anwesenheit eines Farbstoffs und gegebenenfalls eines Wachsес mit einem Aggregationsmittel wie etwa Aluminiumsulfat, bei einem pH-Wert zum Beispiel von etwa 3 bis etwa 5 erreicht werden. Die Temperatur der resultierenden Mischung kann langsam aus etwa 40 °C bis etwa 65 °C oder von etwa 35 °C bis etwa 45 °C erhöht werden und dort für etwa 3 Stunden bis etwa 9 Stunden, wie etwa für 6 Stunden, gehalten werden, um zum Beispiel aggregierte Partikel mit einem Durchmesser zum Beispiel von etwa 2 bis etwa 15 Mikron oder von etwa 3 Mikron bis etwa 5 Mikron bereitzustellen, gefolgt vom Hinzufügen der offenbarten amorphen Polyesteremulsion, und gegebenenfalls einer Wachsemulsion, um eine Schale zu bilden, wobei die Größe der aggregierten Partikel auf etwa 4 Mikron bis etwa 7 Mikron zunimmt, gegebenenfalls gefolgt vom Hinzufügen von weiterer

amorpher Polyesteremulsion für eine zweite Schale, gegebenenfalls zusammen mit einer Wachsemulsion. Das finale aggregierte Partikelgemisch kann dann mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder Pufferlösung auf einen pH-Wert zum Beispiel von etwa einem pH-Wert von etwa 8 bis zu einem pH-Wert von etwa 9 neutralisiert werden. Die aggregierten Partikel werden von auf etwa 50 °C bis etwa 90 °C erwärmt, was die Partikel dazu bringt, in Tonerzusammensetzungen mit Partikelgrößen mit einem durchschnittlichen Volumendurchmesser zum Beispiel von etwa 1 bis etwa 15 Mikron oder von etwa 5 bis etwa 7 Mikron und mit einem ausgezeichneten Formfaktor zum Beispiel von etwa 105 bis etwa 170, von etwa 110 bis etwa 160 oder von etwa 115 bis etwa 130, gemessen mit dem FPIA SYSMEX-Analysegerät oder durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Bildanalyse (IA), zu koaleszieren.

[0078] In weiterem Hinblick auf die Emulsions-/Aggregations-/Koaleszenzverfahren nach der Aggregation werden die Aggregate so koalesziert, wie hierin dargestellt. Koaleszenz kann durch Erwärmen des offenbarten resultierenden Aggregatgemisches auf eine Temperatur, die etwa 5 °C bis etwa 30 °C über der Tg des amorphen Harzes liegt, erreicht werden. Im Allgemeinen kann das aggregierte Gemisch auf eine Temperatur von etwa 50 °C bis etwa 95 °C oder von etwa 75 °C bis etwa 90 °C erwärmt werden. In Ausführungsformen kann das aggregierte Gemisch beim Erwärmen auch durch ein Rührwerk mit Schaufeln, die mit etwa 200 bis etwa 750 Umdrehungen pro Minute rotieren, gerührt werden, um die Koaleszenz der Partikel zu unterstützen, wobei die Koaleszenz über einen Zeitraum zum Beispiel von etwa 3 bis etwa 9 Stunden erreicht werden kann.

[0079] Gegebenenfalls können die Partikel während der Koaleszenz durch Einstellen des pH-Werts des erlangten Gemischs gesteuert werden. Um die Partikelgröße zu steuern, kann im Allgemeinen der pH-Wert des Gemischs unter Verwendung einer Base wie beispielsweise Natriumhydroxid auf etwa 5 bis etwa 8 eingestellt werden.

[0080] Nach der Koaleszenz kann das Gemisch auf Raumtemperatur, etwa 25 °C, abgekühlt werden, und die erzeugten Tonerpartikel können mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch jedes geeignete Verfahren erreicht werden, einschließlich Gefriertrocknen, was normalerweise bei Temperaturen von etwa -80 °C über einen Zeitraum von etwa 72 Stunden erreicht wird.

[0081] Nach der Aggregation und Koaleszenz haben die Tonerpartikel in Ausführungsformen ein Volumenmittel des Partikeldurchmessers so wie hierin dargestellt und von etwa 1 bis etwa 15 Mikron, von etwa 4 bis etwa 15 Mikron oder von etwa 6 bis etwa 11 Mikron, wie etwa 7 Mikron, bestimmt durch einen Coulter-Zähler. Die volumenbezogene geometrische Größenverteilung (GSDv) der Tonerpartikel kann in einem Bereich von etwa 1,20 bis etwa 1,35 und in Ausführungsformen unter etwa 1,25, so wie durch einen Coulter-Zähler bestimmt, liegen.

[0082] Ferner kann in Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ein Vortonergemisch durch Kombinieren eines Farbstoffs und gegebenenfalls eines Wachses und weiterer Tonerkomponenten, eines Stabilisators, eines Tensids und sowohl des offenbarten kristallinen Polyesters als auch des offenbarten amphenen Polyesters in einer Emulsion oder einer Vielzahl von Emulsionen hergestellt werden. In Ausführungsformen kann der pH-Wert des Vortonergemisches durch eine Säure wie beispielsweise Essigsäure, Salpetersäure oder dergleichen auf etwa 2,5 bis etwa 4 eingestellt werden. Zusätzlich kann das Vortonergemisch in Ausführungsformen gegebenenfalls homogenisiert werden. Wenn das Vortonergemisch homogenisiert ist, kann die Homogenisierung davon durch Mischen zum Beispiel mit etwa 600 bis etwa 4.000 Umdrehungen pro Minute zum Beispiel mit einem TKA ULTRA TURRAX T50 Sondenhomogenisierer erreicht werden.

[0083] Nach dem Herstellen des Vortonergemisches wird durch Hinzufügen eines Aggregierungsmittels (Kogulans) zum Vortonergemisch ein Aggregatgemisch gebildet. Das Aggregierungsmittel umfasst im Allgemeinen eine wässrige Lösung eines Materials, das ein divalentes Kation oder ein multivalentes Kation enthält. Das Aggregierungsmittel kann zum Beispiel Polyaluminiumhalide wie etwa Polyaluminiumchlorid (PAC) oder das korrespondierende Bromid, Fluoride oder Iodid, Polyaluminiumsilikate wie etwa Polyaluminiumsulfosilikat (PASS) und wasserlösliche Metallsalze umfassend Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsulfat, Kaliumaluminumsulfat, Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrit, Calciumoxylat, Calciumsulfat, Magnesiumacetat, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Zinkacetat, Zinknitrat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Magnesiumbromid, Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kombinationen davon umfassen. In Ausführungsformen kann das Aggregierungsmittel zum Vortonergemisch bei einer Temperatur hinzugefügt werden, die unter der Glasübergangstemperatur (Tg) der amphenen Polyester-haltigen Emulsion liegt. In einigen Ausführungsformen kann das Aggregierungsmittel in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 3 Teilen pro Hundert (pph) und von etwa 1 bis etwa 10 pph (Teile pro Hundert), bezogen auf das Gewicht des Toners, hinzugefügt werden.

Das Aggregierungsmittel kann zum Vortonergemisch über einen Zeitraum von etwa 0 bis etwa 60 Minuten hinzugefügt werden, wobei die Aggregation mit oder ohne Aufrechterhaltung der Homogenisierung erreicht werden kann.

[0084] Konkreter können die Toner der vorliegenden Offenbarung in Ausführungsformen durch Emulsion/Aggregation/Koaleszenz durch (i) Erzeugen oder Bereitstellen einer Latexamulsion, die ein Gemisch von einem amorphen Polyesterharz, einem kristallinen Polyesterharz, Wasser und Tensiden enthält, und Erzeugen oder Bereitstellen einer Farbstoffdispersion, die Farbstoff, Wasser und ein ionisches Tensid oder ein nicht-ionisches Tensid enthält; (ii) Mischen der Latexamulsionen mit der Farbstoffdispersion und optionalen Additiven wie etwa Wachs; (iii) Hinzufügen eines Koagulans umfassend ein Polymetallionenkoagulan, ein Metallionenkoagulan, ein Polymetallhalidkoagulan, ein Metallhalidkoagulan oder eines Gemischs davon zum resultierenden Gemisch; (iv) Aggregieren durch Erwärmen des resultierenden Gemischs auf einen Wert unter oder etwa gleich der Glasübergangstemperatur (Tg) des amorphen Polyesterharzes, um einen Kern zu bilden; (v) optionales Hinzufügen eines weiteren Latex umfassend die amorphe Polyesterharzemulsion und gegebenenfalls eine Wachsemulsion, was in einer Schale resultiert; (vi) Einbringen einer Natriumhydroxidlösung, um den pH-Wert des Gemischs auf etwa 4 zu erhöhen, gefolgt vom Hinzufügen eines Sequestermittels, um Koagulansmetall vom aggregierten Toner auf eine kontrollierte Weise teilweise zu entfernen; (vii) Erwärmen des resultierenden Gemischs aus (vi) auf einen Wert etwa gleich oder etwa über der Tg (Glasübergangstemperatur) des amorphen Harzgemischs bei einem pH-Wert von etwa 7 bis etwa 9; (viii) Aufrechterhalten des Erwärmungsschritts, bis die Fixierung oder Koaleszenz von Harzen und Farbstoff initiiert wird; (ix) Ändern des pH-Werts des vorstehenden Gemischs aus (viii), um einen pH-Wert von etwa 6 bis etwa 7,5 zu erhalten, wodurch die Fixierung oder die Koaleszenz beschleunigt wird, was in Tonerpartikeln resultiert, die den amorphen Polyester, den kristallinen Polyester, Wachs und Farbstoff enthalten; und (x) gegebenenfalls Isolieren des Toners.

[0085] In den vorstehend offenbarten spezifischen Emulsions-/Aggregation-/Koaleszenzverfahren für den Toner kann das Aggregierungsmittel, falls gewünscht, über einen Zeitraum in das gewählte harzhaltige Gemisch dosiert werden, um die Steuerung von Aggregation und Koaleszenz der Partikel zu unterstützen. Zum Beispiel kann das Aggregierungsmittel in einer Ausführungsform über einen Zeitraum von zumindest etwa 5 Minuten bis etwa 240 Minuten, von etwa 5 bis etwa 200 Minuten, von etwa 10 bis etwa 100 Minuten, von etwa 15 bis etwa 50 Minuten oder von etwa 5 bis etwa 30 Minuten in das harzhaltige Gemisch dosiert werden. Das Hinzufügen des Aggregierungsmittels oder Additivs kann auch durchgeführt werden, während das Gemisch unter Rührbedingungen mit etwa 50 U/min (Umdrehungen pro Minute) bis etwa 1.000 U/min oder von etwa 100 U/min bis etwa 500 U/min, wobei die Mischgeschwindigkeit außerhalb dieser Bereiche liegen kann, und bei einer Temperatur, die unter der Glasübergangstemperatur des amorphen Polyesterharzes bei zum Beispiel 100 °C, von etwa 10 °C bis etwa 50 °C oder von etwa 35 °C bis etwa 45 °C liegt, wobei die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann, gehalten wird.

[0086] Den gebildeten Partikeln kann es gestatte werden zu aggregieren, bis eine vorbestimmte gewünschte Partikelgröße erreicht wird, wobei die Partikelgröße während des Wachstumsverfahrens überwacht wird, bis die gewünschte oder vorbestimmte Partikelgröße erreicht ist. Proben der Zusammensetzung können während des Wachstumsverfahrens entnommen und analysiert werden, zum Beispiel mit einem Coulter-Zähler, um die mittlere Partikelgröße zu bestimmen und zu messen. Die Aggregation kann somit fortgeführt werden, indem die erhöhte Temperatur aufrechterhalten wird oder indem die Temperatur langsam zum Beispiel auf etwa 35 °C bis etwa 100 °C (wobei die Temperatur außerhalb dieses Bereichs liegen kann) oder auf etwa 35 °C bis etwa 45 °C erhöht wird und das bei dieser Temperatur resultierende Gemisch über einen Zeitraum zum Beispiel von etwa 0,5 Stunden bis etwa 6 Stunden und in Ausführungsformen von etwa 1 Stunde bis etwa 5 Stunden (wobei Zeiträume außerhalb dieser Bereiche genutzt werden können) beibehalten wird, während das Rühren aufrechterhalten wird, um die aggregierten Partikel bereitzustellen. Sobald die vorbestimmte gewünschte Partikelgröße erreicht ist, wird das Wachstumsverfahren angehalten.

[0087] Wenn die gewünschte finale Größe der Tonerpartikel erreicht ist, kann der pH-Wert des Gemischs mit einer Base auf einen Wert von etwa 6 bis etwa 10 in einer Ausführungsform und auf etwa 6,2 bis etwa 7 in einer weiteren Ausführungsform eingestellt werden, wobei ein pH-Wert außerhalb dieser Bereiche verwendet werden kann. Das Einstellen des pH-Werts kann zum Stoppen genutzt werden, d. h. das das Tonerpartikelwachstum gestoppt wird. Die zum Stoppen des Tonerwachstums verwendete Base kann jede geeignete Base umfassen, wie etwa Alkalimetallhydroxide, einschließlich Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen davon und dergleichen. In spezifischen Ausführungsformen kann Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) hinzugefügt werden, um das Einstellen des pH-Werts auf den vorstehend dargelegten gewünschten Wert zu unterstützen. In spezifischen Ausführungsformen kann die Base in Mengen von

etwa 2 bis etwa 25 Gew.-% des Gemischs und in spezifischeren Ausführungsformen von etwa 4 bis etwa 10 Gew.-% hinzugefügt werden, wobei Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0088] Nach der Aggregation auf die gewünschte Partikelgröße können dann die Partikel auf die gewünschte Größe und die finale Form koalesziert werden, wobei die Koaleszenz zum Beispiel durch Erwärmen des resultierenden Gemischs auf jede gewünschte oder wirksame Temperatur von etwa 55 °C bis etwa 100 °C, von etwa 75 °C bis etwa 90 °C, von etwa 65 °C auf etwa 75 °C oder etwa 75°C erreicht wird, wobei Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können, und wobei die Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Harzes liegen können, um Plastifizierung zu verhindern oder zu minimieren. Höhere oder geringere Temperaturen als die offenbarten können für Koaleszenz verwendet werden, wobei angemerkt wird, dass diese Temperatur zum Beispiel auf die ausgewählten Tonerkomponenten wie etwa die Harze und Harzgemische, Wachse und Farbstoffe bezogen sein kann.

[0089] Die Koaleszenz kann über jeden gewünschten oder wirksamen Zeitraum fortlaufen oder durchgeführt werden, wie etwa von 0,1 Stunden bis etwa 10 Stunden, von etwa 0,5 Stunden bis etwa 8 Stunden oder etwa 4 Stunden, wobei Zeiträume außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0090] Nach der Koaleszenz kann das offenbarte Gemisch auf Raumtemperatur, typischerweise von etwa 20 °C bis etwa 25 °C (wobei Temperaturen außerhalb dieses Bereichs verwendet werden können), abgekühlt werden. Das Abkühlen kann je nach Wunsch schnell oder langsam erfolgen. Ein geeignetes Abkühlverfahren kann das Einbringen von kaltem Wasser an einer Umhüllung um den Reaktor, der die einzelnen Tonerkomponenten enthält, umfassen. Nach dem Abkühlen können die Tonerpartikel gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch jedes geeignete Verfahren erfolgen, einschließlich zum Beispiel Gefriertrocknen, was in Tonerpartikeln resultiert, die über eine relativ enge Partikelgrößenverteilung mit einer geringeren Zahlenverhältnis-basierten geometrischen Standardabweichung (GSDn) von etwa 1,15 bis etwa 1,40, von etwa 1,18 bis etwa 1,25, von etwa 1,20 bis etwa 1,35 oder von 1,25 bis etwa 1,35 verfügen. Die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Offenbarung hergestellten Tonerpartikel können in Ausführungsformen über ein Volumenmittel des Durchmessers verfügen so wie hierin offenbart (auch bezeichnet als „Volumenmittel des Partikeldurchmessers“ oder „D50v“), und konkreter kann das Volumenmittel des Durchmessers von etwa 1 bis etwa 25, von etwa 1 bis etwa 15, von etwa 1 bis etwa 10 oder von etwa 2 bis etwa 5 Mikron betragen. D50v, GSDv und GSDn können durch Verwenden einer Messvorrichtung wie etwa einem Beckman Coulter Multisizer 3, der in Übereinstimmung mit den Anweisungen des Herstellers betrieben wird, bestimmt werden. Repräsentative Probenahme kann wie folgt erfolgen. Eine kleine Menge der Tonerprobe, etwa 1 Gramm, kann entnommen, durch ein Sieb mit 25 Mikrometern gefiltert werden und dann in isotonischer Lösung platziert werden, um eine Konzentration von etwa 10 Prozent zu erhalten, wobei die Probe dann durch einen Beckman Coulter Multisizer 3 bemessen wird.

[0091] Zusätzlich können die hierin offenbarten Toner über niedrigschmelzende Eigenschaften verfügen, so dass diese Toner ein niedrigschmelzender oder ultraniedrigschmelzender Toner sein können. Die offenbarten niedrigschmelzenden Toner zeigen einen Schmelzpunkt von etwa 80 °C bis etwa 130 °C oder von etwa 90 °C bis etwa 120 °C, während die offenbarten ultraniedrigschmelzenden Toner einen Schmelzpunkt von etwa 50 °C bis etwa 100 °C und von etwa 55 °C bis etwa 90 °C zeigen.

[0092] In Ausführungsformen umfasst ein Tonerverfahren hierin das Mischen (a) eines ersten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (b) eines zweiten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente; wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist; (c) eines kristallinen Polyesterharzes; (d) eines Wachsens; und (e) eines optionalen Farbstoffs; das Aggregieren; und das Koaleszieren, um Tonerpartikel zu bilden.

Toneradditive.

[0093] Alle geeigneten Oberflächenadditive können für die offenen Tonerzusammensetzungen ausgewählt werden. Beispiele für Additive sind oberflächenbehandelte pyogene Siliziumdioxide wie beispielsweise TS-530®, das von Cabosil Corporation erhältlich ist, mit einer Partikelgröße von 8 Nanometern und Oberflächenbehandlung mit Hexamethyldisilazan; NAX50®-Siliziumdioxid, erhältlich von DeGussa/Nippon Aerosil Corporation, beschichtet mit HMDS; DTMS®-Siliziumdioxid, erhältlich von Cabot Corporation, umfassend einen pyrogenen Siliziumdioxidkern L90 beschichtet mit DTMS; H2050EP®, erhältlich von Wacker Chemie, beschichtet mit einem Amino-funktionalisierten Organopolysiloxan; Metalloxide wie etwa TiO₂, wie beispielsweise MT3103®, verfügbar von Tayca Corporation, mit einer Partikelgröße von 16 Nanometern und einer Oberflächenbehandlung mit Decylsilan; SMT5103®, erhältlich von Tayca Corporation, umfassend einen kristallinen Titanoxidkern MT500B, beschichtet mit DTMS; P-25®, erhältlich von Degussa Chemicals, ohne Oberflächenbehandlung; alternative Metalloxide wie etwa Aluminiumoxid, und als ein Schmiermittel zum Beispiel Stearate oder langketige Alkohole wie etwa UNILIN 700®, und dergleichen. Im Allgemeinen wird Siliziumdioxid auf die Toneroberfläche für Tonerfluss, triboelektrische Verbesserung, Mischungssteuerung, verbesserte Entwicklungs- und Transferstabilität und höhere Tonerblockierungstemperatur aufgetragen. TiO₂ wird für verbesserte Stabilität bei relativer Feuchtigkeit (RH), Tribosteuerung und verbesserte Entwicklung und Transferstabilität aufgetragen.

[0094] Siliziumoxide und Titanoxide als Oberflächenadditive, die konkreter zum Beispiel über eine primäre Partikelgröße größer als 30 Nanometer oder zumindest 40 Nanometer verfügen sollten, wobei die primäre Partikelgröße zum Beispiel durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gemessen wird oder (unter Annahme kugelförmiger Partikel) anhand einer Messung der Gasabsorption oder des BET-Oberflächenbereichs berechnet wird, werden auf der Toneroberfläche mit der Gesamtdeckung des Toners im Bereich von zum Beispiel etwa 140 bis etwa 200 Prozent der theoretischen Oberflächenabdeckung (SAC) aufgetragen, wobei die theoretische SAC (hierin nachfolgend als SAC bezeichnet) unter der Annahme berechnet wird, dass alle Tonerpartikel kugelförmig sind und über einen Durchmesser gleich dem Volumenmittel des Partikeldurchmessers des Tones, gemessen mit dem Standardverfahren des Coulter-Zählers, verfügt, und dass die Partikel des Additivs als Primärpartikel auf der Toneroberfläche in einer hexagonalen, dicht gepackten Struktur verteilt werden. Ein weiteres Maß in Bezug auf die Menge und Größe der Additive ist die Summe der „SAC.mal.Größe“ (Oberflächenabdeckung multipliziert mit der Primärpartikelgröße des Additivs in Nanometern) für jeden der Kieselsäure- und Titandioxidpartikel oder dergleichen, für die alle Additive konkreter einen Gesamtbereich von SAC.mal.Größe zum Beispiel von etwa 4.500 bis etwa 7.200 haben sollten. Das Verhältnis der Kieselsäure- zu den Titandioxidpartikeln beträgt im Allgemeinen etwa 50 Prozent Silizium/50 Prozent Titan bis etwa 85 Prozent Silizium/15 Prozent Titan (bezogen auf Gewichtsprozent).

[0095] Calciumstearat und Zinkstearat können auch als Toneradditive ausgewählt werden, hauptsächlich zum Bereitstellen von Schmiereigenschaften, Verbesserung von Entwicklerleitfähigkeit und triboelektrischer Ladung, höherer Tonerladung und Ladungsstabilität durch Erhöhen der Anzahl an Kontakten zwischen dem Toner und den Trägerpartikeln. Beispiele für die Stearate sind SYNPRO®, Calcium Stearate 392A und SYNPRO®, Calcium Stearate NF Vegetable oder Zinc Stearate-L. In Ausführungsformen enthalten die Toner zum Beispiel von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent Titandioxid, etwa 0,1 bis etwa 8 Gewichtsprozent Kieselsäure und gegebenenfalls von etwa 0,1 bis etwa 4 Gewichtsprozent Calcium- oder Zinkstearat.

Schalenbildung.

[0096] Es kann eine optionale zumindest eine Schale jeder beliebigen oder gewünschten Zusammensetzung, einschließlich jedes/jeder beliebigen oder gewünschten Harzes oder Kombination von Harzen, einschließlich der hierin beschriebenen, ausgewählt werden. In Ausführungsformen können eine optionale zumindest eine Schale eines amorphen Polyesterharzes und ein optionales Wachsharz auf die aggregierten Tonerpartikel aufgetragen werden, die in der Form eines Kerns durch jedes gewünschte oder wirksame Verfahren erlangt werden. Zum Beispiel kann das Schalenharz in der Form einer Emulsion vorliegen, die den offenen amorphen Polyester oder eine Kombination von amorphen Polyestern, Wachs und einem Tensid umfasst. Die gebildeten aggregierten Partikel können mit der Schalenharzemulsion kombiniert werden, so dass das Schalenharz eine Schale über 80 bis 100 Prozent der gebildeten Aggregate bildet.

[0097] In Ausführungsformen umfasst der Toner einen Kern und eine Schale, die darüber angeordnet ist, wobei der Kern das kristalline Harz, amorphes Harz und Wachs umfasst, und wobei die Schale das amorphe Harz umfasst. In Ausführungsformen umfasst ein Toner hierin einen Kern und eine Schale, die darüber angeordnet ist, wobei der Kern das kristalline Harz, das erste und zweite amorphe Polyesterharz, so wie hierin

beschrieben, Farbstoff und Wachs umfasst, und wobei die Schale zumindest eines von dem ersten amorphen Polyester, dem zweiten amorphen Polyester oder einer Kombination von dem ersten amorphen Polyester und dem zweiten amorphen Polyester umfasst.

Entwicklerzusammensetzungen.

[0098] Die vorliegende Offenbarung beinhaltet auch Entwicklerzusammensetzungen, die die hierin dargestellten Toner und Trägerpartikel umfassen. In Ausführungsformen umfassen Entwicklerzusammensetzungen die offenbarten Tonerpartikel, gemischt mit Trägerpartikeln, um eine Zwei-Komponenten-Entwicklerzusammensetzung zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann die Tonerkonzentration in der Entwicklerzusammensetzung von etwa 1 Gewichtsprozent bis etwa 25 Gewichtsprozent, wie etwa von etwa 2 Gewichtsprozent bis etwa 15 Gewichtsprozent, des Gesamtgewichts der Entwicklerzusammensetzung reichen. Beispiele der Trägerpartikel, die zum Mischen mit den offenbarten Tonerzusammensetzungen geeignet sind, umfassen solche Partikel, die in der Lage sind, triboelektrisch eine Ladung von entgegengesetzter Polarität zur Polarität der Tonerpartikel zu erlangen, wie etwa granulärer Zirkon, granuläres Silizium, Glas, Stahl, Nickel, Ferrite, Eisenferrite, Siliziumdioxid und dergleichen. Die gewählten Trägerpartikel können mit oder ohne eine Beschichtung verwendet werden, die Beschichtung im Allgemeinen umfassend Fluorpolymere, wie etwa Polyvinylidenfluoridharze; Terpolymere von Styrol; Methylmethacrylat; Silane, wie etwa Triethoxsilan; Tetrafluorethylen; weitere bekannte Beschichtungen; und dergleichen. In Anwendungen, bei denen die beschriebenen Toner mit einer Bildentwicklungsvorrichtung verwendet werden, das Walzfixierung nutzt, wie etwa ein xerographisches Bildgebungssystem, kann der Trägerkern zumindest teilweise mit einem Polymethylmethacrylatpolymer (PMMA-Polymer) mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 300.000 bis 350.000, zum Beispiel so wie von Soken kommerziell verfügbar, beschichtet sein. PMMA ist ein elektropositives Polymer, das im Allgemeinen eine negative Ladung am Toner durch Kontakt damit vermittelt. Die Beschichtung verfügt in Ausführungsformen über ein Beschichtungsgewicht von etwa 0,1 Gewichtsprozent bis etwa 5 Gewichtsprozent oder von etwa 0,5 Gewichtsprozent bis etwa 2 Gewichtsprozent des Trägers. PMMA kann gegebenenfalls mit jedem gewünschten Comonomer copolymerisiert werden, so dass das resultierende Copolymer eine geeignete Partikelgröße behält. Geeignete Comonomere für die Copolymerisation können Monoalkyl- oder Dialkylamine wie etwa Dimethylaminoethylmethacrylate, Diethylaminoethylmethacrylate, Diisopropylaminoethylmethacrylate, Tert-butylaminoethylmethacrylate, Gemische davon und dergleichen umfassen. Die Trägerpartikel können durch Mischen des Trägerkerns mit etwa 0,05 Gewichtsprozent bis etwa 10 Gewichtsprozent des Polymers, wie etwa von etwa 0,05 Gewichtsprozent bis etwa 3 Gewichtsprozent des Polymers, bezogen auf das Gewicht der beschichteten Trägerpartikel, bis die Polymerbeschichtung am Trägerkern durch mechanische Impaktion und/oder elektrostatische Anziehung anhaftet, hergestellt werden. Es können verschiedene wirksame geeignete Mittel verwendet werden, um das Polymer auf der Oberfläche der Trägerkernpartikel aufzutragen, zum Beispiel Kaskadenrollmischung, Schleudern, Mahlen, Schütteln, elektrostatisches Pulverwolkensprühen, Wirbelbett, elektrostatische Scheibenverarbeitung und mit einem elektrostatischen Vorhang. Das Gemisch von Trägerkernpartikeln und Polymer wird dann erwärmt, um das Polymer zu schmelzen und mit den Trägerkernpartikeln zu fixieren. Die beschichteten Trägerpartikel werden dann abgekühlt und für eine gewünschte Partikelgröße klassifiziert.

[0099] Trägerpartikel können mit Tonerpartikeln in jeder geeigneten Kombination gemischt werden, wie beispielsweise das Mischen von etwa 1 bis etwa 5 Gewichtsteilen von Trägerpartikeln mit etwa 10 bis etwa 300 Gewichtsteilen der Tonerpartikel.

[0100] Die offenbarten Tonerzusammensetzungen können auch bekannte Ladungsadditive in wirksamen Mengen umfassen, wie etwa von etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsprozent oder von 1 bis etwa 5 Gewichtsprozent, wie etwa Alkyldipyridiniumhalide, Bisulfate, weitere geeignete bekannte Ladungskontrolladditive und dergleichen. Oberflächenadditive, die den Tonerzusammensetzungen nach dem Waschen oder Trocknen hinzugefügt werden können, umfassen zum Beispiel die hierin offenbarten, wie etwa Metallsalze, Metallsalze von Fettsäuren, kolloidale Kieselsäuren, Metalloxide, Gemische davon und dergleichen, wobei die Additive normalerweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 2 Gewichtsprozent vorliegen, US-Bezugspatente US 3,590,000 A, US 3,720,617 A, US 3,655,374 A und US 3,983,045 A. Beispiele für spezifische geeignete Additive umfassen Zinkstearat und AEROSIL R972®, verfügbar von Degussa, in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 2 Prozent, die während des Aggregationsverfahrens hinzugefügt werden können oder die in die gebildeten Tonerprodukte gemischt werden.

[0101] Zusätzlich stellt die vorliegende Offenbarung ein Verfahren zum Entwickeln eines latenten xerographischen Bilds bereit, umfassend das Aufbringen der hierin beschriebenen Tonerzusammensetzung auf einen Fotoleiter, das Übertragen des entwickelten Bilds auf ein geeignetes substratartiges Papier, und das Fixieren

der Tonerzusammensetzung auf dem Substrat, indem die Tonerzusammensetzung Wärme und Druck ausgesetzt wird.

[0102] Spezifische Ausführungsformen werden nun im Detail beschrieben. Diese Beispiele sind nur veranschaulichend und sind nicht auf die Materialien, Bedingungen oder Verfahrensparameter, die darin dargelegt sind, beschränkt. Alle Teile sind Prozentwerte von Festgewicht, außer dies wird anderweitig angegeben, und die Partikelgrößen wurden mit einem Multisizer 3® Coulter-Zähler, verfügbar von Beckman Coulter, gemessen. GSDv wird als der Partikeldurchmesser bei kumulativen 84 Vol.-% geteilt durch den Partikeldurchmesser bei kumulativen 50 Vol.-% berechnet. GSDn wird als der Partikeldurchmesser bei kumulativen 50 Anzahl-% geteilt durch den Partikeldurchmesser bei kumulativen 16 Anzahl-% berechnet.

[0103] Für die folgenden Beispiele kann die Kohäsion bei verschiedenen Temperaturen (51 °C, 52 °C, 53 °C, 54 °C, 55 °C) gemessen werden, gefolgt vom Aufzeichnen des Kohäsionswerts gegenüber der Temperatur. Die Temperatur wird, wenn die Kohäsion bei 20 Prozent Kohäsion unterbrochen wird, als die Tonerblockierungstemperatur erachtet.

[0104] Kohäsion bezieht sich auf den Prozentsatz von Toner, der nicht durch das Sieb/Siebe fließt, nachdem die hergestellten Toner bei bestimmten Temperaturen, wie etwa 51 °C, in einem Ofen gehalten wurden. Die Temperatur kann von 51 °C auf 52 °C, 53 °C und dergleichen erhöht werden, und die Kohäsionswerte können bei jeder dieser Temperaturen gemessen werden. Der Kohäsionswert (bei jeder Temperatur) kann dann gegenüber der Temperatur aufgezeichnet werden, und die Temperatur, bei der der Kohäsionswert etwa 20 Prozent beträgt, wurde als die Blockierungstemperatur bestimmt.

[0105] Konkreter wurden 20 Gramm der hierin dargestellten hergestellten Toner mit einem durchschnittlichen Volumendurchmesser von etwa 5 bis etwa 8 Mikron mit etwa 2 bis etwa 4 Prozent von Oberflächenadditiven, wie etwa Kieselsäure und/oder Titandioxid, gemischt und durch ein Sieb mit 106 Mikron gesiebt und gemischt. Eine Probe von 10 Gramm von jedem der Toner wurde in separaten Aluminium-Waagschalen platziert und die Proben wurde in einer Tischplatten-Klimakammer bei verschiedenen Temperaturen (51 °C, 52 °C, 53 °C, 54 °C, 55 °C, 56 °C, 57 °C) und 50 Prozent RH über 24 Stunden konditioniert. Nach 24 Stunden wurden die Tonerproben entfernt und vor der Messung über 30 Minuten in Luft gekühlt.

[0106] Jede der gekühlten Tonerproben wurde von der Waagschale in ein Sieb mit 1.000 Mikron oben in der Siebanordnung (oben (A) 1.000 Mikron, unten (B) 106 Mikron) übertragen. Es wurde der Gewichtsunterschied gemessen, wobei der Unterschied das Tonergewicht (m) bereitstellt, das in die Siebanordnung übertragen wurde. Die Siebanordnung mit der Tonerprobe wurde in die Haltevorrichtung einer Hosokawa-Durchflussprüfvorrichtung geladen. Die Prüfvorrichtung wurde für 90 Sekunden mit einer Vibrationsamplitude von 1 Millimeter betrieben. Nach dem Zeitablauf der Durchflussprüfvorrichtung wurde das Gewicht des verbleibenden Toners in jedem Sieb gemessen und die prozentuale Wärmekohäsion wurde unter Verwendung von $100*(A+B)/m$ berechnet, wobei A die Masse des verbleibenden Toners im Sieb mit 1.000 Mikron ist, B die Masse des verbleibenden Toners im Sieb mit 106 Mikron ist, und m die Gesamtmasse des Toners ist, der oben auf den angeordneten Sieben platziert ist. Die bei jeder Temperatur erlangte Kohäsion wurden dann gegenüber der Temperatur aufgezeichnet, und der Punkt, bei dem 20 Prozent Kohäsion auf der Aufzeichnung interpoliert (oder extrapoliert) wurden, entsprach der Blockierungstemperatur.

BEISPIELE

[0107] Die folgenden Beispiele dienen dazu, verschiedene Arten der vorliegenden Offenbarung genauer zu definieren. Diese Beispiele dienen ausschließlich veranschaulichenden Zwecken und sollen den Schutzmfang der vorliegenden Offenbarung nicht einschränken. Gleichermaßen beziehen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben wurde.

Beispiel 1

[0108] Ein unverzweigter amorpher Polyester mit geringem Molekulargewicht, umfassend 9,5 Gew.-% Dodecenybernsteinsäure, wurde wie folgt hergestellt.

[0109] Ein 2-Liter-Buchi-Reaktor, ausgerüstet mit mechanischem Rührwerk, Destillationsvorrichtung und Bodenablassventil, wird mit Terephthalsäure (16,8 Gewichtsprozent), Dodecenybernsteinsäure (9,5 Gewichtsprozent) und propoxyliertem Bisphenol-A (71,8 Gewichtsprozent) und Butylzinksäure (2 Gramm) beaufschlagt und wurde auf 225 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden unter Stickstoff erhitzt und über

zusätzliche 5 Stunden aufrechterhalten. Der Reaktionsdruck wurde dann um 5 mmHg reduziert und bei 225 °C für zusätzliche 5 Stunden beibehalten, wonach die Reaktionstemperatur auf 190 °C bei Atmosphärendruck reduziert wurde. Dem wurde Fumarsäure (7,8 Gewichtsprozent), Hydrochinon (3 Gramm) hinzugefügt und die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und für zusätzliche 3 Stunden aufrechterhalten. Das resultierende Polyesterharz wurde dann durch das Bodenablassventil abgelassen und konnte bei Raumtemperatur abkühlen. Die resultierenden thermischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dann wurde durch Standardverfahren eine Emulsion durch Emulgieren unter Phasenumkehr hergestellt, um in einer wässrigen Dispersion mit etwa 40 % Feststoffen zu resultieren. Siehe zum Beispiel US-Patentanmeldung Nummer US 2015 / 0 168 858 A1 für eine Beschreibung des Emulgierens unter Phasenumkehr.

Beispiele 2-4

[0110] Ein verzweigtes amorphes Harz mit hohem Molekulargewicht wurde unter Verwendung des Verfahrens und der Zusammensetzung aus Beispiel 1 hergestellt, außer dass dazu die Trimellitsäure (Verzweigungsmitte) in verschiedenen Mengen hinzugefügt wurde, so wie in Tabelle 1 aufgeführt. Dann wurden durch das Standardverfahren Emulsionen durch Emulgieren unter Phasenumkehr hergestellt, um in einer wässrigen Dispersion mit etwa 40 % Feststoffen zu resultieren.

Vergleichsbeispiel 5

[0111] Ein verzweigtes amorphes Polyesterharz umfassend 21,5 Gew.-% Dodecenybernsteinsäure und 4,7 % Trimellitsäure wurde wie folgt hergestellt.

[0112] Ein 2-Liter-Buchi-Reaktor, ausgerüstet mit mechanischem Rührwerk, Destillationsvorrichtung und Bodenablassventil, wird mit Terephthalsäure (30 Gewichtsprozent), Dodecenybernsteinsäure (21,5 Gewichtsprozent) und propoxyliertem Bisphenol-A (27,8 Gewichtsprozent), ethoxyliertem Bisphenol-A (6,9 Gewichtsprozent), Trimellitsäure (4,7 Gewichtsprozent) und Butylzinnsäure (2 Gramm) beaufschlagt und wurde auf 225 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden unter Stickstoff erhitzt und über zusätzliche 5 Stunden aufrechterhalten. Der Reaktionsdruck wurde dann auf 5 mmHg reduziert und bei 225 °C für zusätzliche 10 Stunden aufrechterhalten, wonach das Harz dann durch das Bodenablassventil in eine Metallwanne abgelassen wurde und bei Raumtemperatur abkühlen konnte. Die resultierenden thermischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dann wurde durch das Standardverfahren eine Emulsion durch Emulgieren unter Phasenumkehr hergestellt, um in einer wässrigen Dispersion mit etwa 40 % Feststoffen zu resultieren.

Tabelle 1

Harz/ Beispiel	Trimellitsäure Gew.-%	AV	Tg (°C)	Ts	Mn (PSE)	Mw (PSE)
Beispiel 1	0	12,3	60,1	114,5	5.500	21.000
Beispiel 2	0,2	9,9	59,7	123	6.600	36.100
Beispiel 3	1	14,7	63,3	129	10.700	58.400
Beispiel 4	2,5	12,6	62,3	127,2	8.200	49.300
Vergleichsbeispiel 5	4,7	12	55	126	16.000	80.000

Beispiel 6

[0113] Kristalliner Polyester, Poly(1,6-hexylen-1,12-dodecanoat), abgeleitet von 1,6-Hexandiol und 1,12-Dodecandsäure, wurde wie folgt hergestellt.

[0114] Ein 2-Liter-Buchi-Reaktor, ausgerüstet mit mechanischem Rührwerk, Destillationsvorrichtung und Bodenablassventil, wird mit 1,6-Hexandiol (412 Gramm), 1,12-Dodecandsäure (800 Gramm) und Titan(IV) propoxid (1 Gramm) beaufschlagt. Das Gemisch wurde unter Stickstoff auf 225 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden erhitzt und über zusätzliche 5 Stunden aufrechterhalten, wonach das Material in eine Metallwanne abgelassen wurde und bei Raumtemperatur abkühlen konnte. Das kristalline Harz, Poly(1,6-hexylen-1,12-dodecanoat), zeigte einen Schmelzpunkt von 74 °C, einen Rekristallisierungspunkt von 58 °C, einen Säurewert von 11 mg KOH/g, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 12.500 Gramm pro Mol und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 23.400 Gramm pro Mol. Dann wurde durch das Standardverfah-

ren eine Emulsion durch Emulgieren unter Phasenumkehr hergestellt, um in einer wässrigen Dispersion mit etwa 40 % Feststoffen zu resultieren.

Beispiel 7

[0115] Toner mit 4,5 Prozent Wachs. In einem 2-Liter-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Überkopfrührwerk, wurden 128 Gramm der amorphen Polyesteremulsion aus Beispiel 1, 122 Gramm der verzweigten amorphen Polyesterharzemulsion aus Beispiel 2, 30 Gramm der kristallinen Polyesteremulsion aus Beispiel 6, 4,5 Gewichtsprozent-Gramm Polyethylenwachsdispersion, erhalten von IGI, und 4,5 Gew.-% Nipex® 35 Rußpigment, 0,9 Gramm Dowfax®-Tensid und 390 Gramm deionisiertes Wasser kombiniert, um einem Schlamm zu bilden. Der pH-Wert des Schlamms wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf 4,5 eingestellt. Dann wurden 2,7 Gramm Aluminiumsulphat, gemischt mit 33 Gramm deionisiertem Wasser, unter Homogenisierung bei 3.000 bis 4.000 Umdrehungen pro Minute (U/min) zum Schlamm hinzugefügt. Der Reaktor wurde auf 260 U/min gestellt und auf 47 ° erwärmt, um die Tonerpartikel zu aggregieren. Als die Partikelgröße 4,5 Mikrometer erreicht hatte, wurde eine Schalenbeschichtung bestehend aus 46 Gramm des amorphen Polyesters aus Beispiel 1 hinzugefügt und der gesamte pH-Wert wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf 6 eingestellt. Als die Partikelgröße 4,8 bis 5,0 Mikrometer erreicht hatte, wurde eine zweite Schalenbeschichtung bestehend aus 46 Gramm der amorphen Polyesteremulsion aus Beispiel 1 und 43 Gramm der verzweigten amorphen Polyesteremulsion aus Beispiel 5 hinzugefügt und der gesamte pH-Wert wurde unter Verwendung von 0,3 M Salpetersäure auf 6 eingestellt. Die Reaktion wurde weiter auf 53 °C erwärmt. Als die Tonerpartikelgröße 5,6 bis 6,5 Mikrometer erreicht hatte, wurde das Stoppen durch Einstellen des pH-Werts des Schlamms auf 4,5 unter Verwendung von 4-prozentiger NaOH-Lösung gestartet. Die U/min des Reaktors wurden auf 240 verringert, gefolgt vom Hinzufügen von 5,77 Gramm eines Chelatbildners (VERSENE™ 100) und weiterer NaOH-Lösung, bis der pH-Wert 8,1 erreicht hatte. Die Reaktortemperatur wurde auf 85 ° angehoben. Der pH-Wert des Schlamms wurde bei 8,1 oder höher gehalten, bis die Temperatur 85 °C (Koaleszenztemperatur) erreicht hatte. Sobald die Koaleszenztemperatur erreicht wurde, wurde der pH-Wert des Schlamms unter Verwendung eines Puffers mit einem pH-Wert von 5,7 auf 7,3 reduziert, und der Schlamm wurde über 80 Minuten koalesziert, wobei die Partikelkreisförmigkeit zwischen 0,970 und 0,980 lag, gemessen mit der Vorrichtung Malvern® Sysmex® FPIA3000 Flow Particle Image Analysis (FPIA). Der Schlamm wurde dann, gekühlt in 360 Gramm deionisiertem Eis, abgeschreckt. Die finale Partikelgröße betrug 5,77 Mikrometer, der GSDv-Wert 1,22 und die Kreisförmigkeit 0,971. Der Toner wurde dann gewaschen und gefriergetrocknet.

Beispiele 8, 9, 10 und 11

[0116] Toner der Beispiele 8, 9, 10 und 11 wurden so hergestellt wie in Beispiel 7 dargelegt, wobei die Harzzusammensetzung, dargestellt in Tabelle 2, über verschiedene Verhältnisse von unverzweigtem und verzweigtem Harz verfügte, um das Blockieren und Fixieren (Glanz/Spielraum) zu optimieren. Die Toner der Beispiele 8, 9, 10 und 11 enthielten 4,5 Prozent Polyethylen, Wachs und 6,8 Gew.-% des kristallinen Harzes aus Beispiel 6 und 5,5 Gew.-% Nipex® 35 Rußpigment.

Tabelle 2

Beispiel	Verhältnis Harz: Verzweigtes Harz	Verzweigtes Harz	Toner (Größe, GSDv/GSDn/ Kreisförmigkeit)	Blockierung (°C)
7	70:30	Beispiel 2	5,77 µm (1,22/1,22/0,971)	53
8	100:0	-	5,77 µm (1,20/1,21/0,971)	54
9	80:20	Beispiel 3	5,95 µm (1,23/1,24/0,973)	53
10	80:20	Beispiel 4	5,71 µm (1,21/1,22/0,965)	54
11	80:20	Beispiel 5	5,71 µm (1,17/1,19/0,970)	50

[0117] Die Toner der Beispiele 7 bis 10 mit den unverzweigten und verzweigten Harzen, abgeleitet von 9,5 Gew.-% Dodecetylbernsteinsäure, zeigten eine akzeptable Blockierung von 53 bis 54 °C. Der Toner aus Beispiel 11 mit den unverzweigten und verzweigten Harzen, abgeleitet von 21,5 Gew.-% Dodecetylbernsteinsäure, zeigte eine unakzeptable Blockierung von 50 °C.

[0118] Die Fixierungsleistung der Toner der Beispiele 7 bis 11 war ähnlich der des Xerox® 800-Benchmark-Toners.

Tabelle 3

Beispiel	Glanztemperatur (°C)				Spitzenglanzwert Gmax
	T(G ₃₀)	T(G ₄₀)	T(G ₅₀)	T(G ₆₀)	
Xerox® 800	125	133	142	155	65,2
Beispiel 7	126	132	139	146	77,1
Beispiel 9	126	133	140	147	77,0

Tabelle 4

Beispiel	COT (°C)	Marmorierung (°C)	HOT (°C) 220 mm/s	Falttemperatur (°C)	
				T(C ₈₀)	T(C ₄₀)
Xerox® 800	123	190	195	123	126
Beispiel 7	113	190	200	116	120
Beispiel 9	110	190	195	115	121

Patentansprüche

1. Tonerzusammensetzung, umfassend:

- (a) ein erstes amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon; wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist;
- (b) ein zweites amorphes Polyesterharz umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente; wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist;
- (c) ein kristallines Polyesterharz;
- (d) ein Wachs; und
- (e) gegebenenfalls, ein Farbstoff.

2. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das erste amorphe Polyesterharz ein Polyester mit geringem Molekulargewicht mit einem Molekulargewicht von etwa 15.000 bis etwa 25.000 Gramm pro Mol ist; und wobei das erste amorphe Polyesterharz eine Glasübergangstemperatur von etwa 55 bis etwa 65 °C hat.

3. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das erste amorphe Polyesterharz Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder eine Kombination davon in einer Menge von etwa 9 bis etwa 13 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, ist.

4. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das erste amorphe Polyesterharz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Fumarsäure, Terephthalsäure, Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, propoxyliertem Bisphenol-A und ethoxyliertem Bisphenol-A.

5. Tonerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das zweite amorphe Polyesterharz ein Polyester mit hohem Molekulargewicht mit einem Molekulargewicht von etwa 50.000 bis etwa 150.000 Gramm pro Mol ist; und wobei das zweite amorphe Polyesterharz eine Glasübergangstemperatur von etwa 52 bis etwa 62 °C hat.

6. Verfahren, umfassend:

das Mischen

(a) eines ersten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, wobei der erste amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im ersten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten amorphen Polyesters, vorhanden ist;

(b) eines zweiten amorphen Polyesterharzes umfassend einen Polyester abgeleitet von Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und ein Verzweigungsmittel, abgeleitet von einer Polysäure- oder Polyolkomponente; wobei der zweite amorphe Polyester durch die katalytische Polymerisation von Monomeren eines organischen Diols, einer organischen Disäure und Dodecenybernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder einer Kombination davon, und dem Verzweigungsmittel erzeugt wird; wobei die Dodecenybernsteinsäure, das Dodecenybernsteinsäureanhydrid oder die Kombination davon im zweiten amorphen Polyester in einer Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten amorphen Polyesters, vorhanden ist;

(c) eines kristallinen Polyesterharzes;

(d) eines Wachses; und

(e) gegebenenfalls, eines Farbstoffs;

das Aggregieren; und

das Koaleszieren, um Tonerpartikel zu bilden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das erste amorphe Polyesterharz ein Polyester mit geringem Molekulargewicht mit einem Molekulargewicht von etwa 15.000 bis etwa 25.000 Gramm pro Mol ist; und wobei das erste amorphe Polyesterharz eine Glasübergangstemperatur von etwa 55 bis etwa 65 °C hat.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das zweite amorphe Polyesterharz ein Polyester mit hohem Molekulargewicht mit einem Molekulargewicht von etwa 50.000 bis etwa 150.000 Gramm pro Mol ist; und wobei das zweite amorphe Polyesterharz eine Glasübergangstemperatur von etwa 55 bis etwa 62 °C hat.

9. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das kristalline Polyesterharz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Poly(1,2-propylendiethylterephthalat), Poly(ethylenterephthalat), Poly(propylenerephthalat), Poly(butylenterephthalat), Poly(pentylenterephthalat), Poly(hexylenerephthalat), Poly(heptylenterephthalat), Poly(octylenterephthalat), Poly(ethylensebacat) (10:2), Poly(propylensebacat) (10:3), Poly(butylensebacat) (10:4), Poly(hexylensebacat) (10:6), Poly(nonylensebacat) (10:9), Poly(decylensebacat) (10:10), Poly(dodecylensebacat) (10:12), Poly(ethylenadipat) (6:2), Poly(propylenadipat) (6:3), Poly(butylenadipat) (6:4), Poly(pentyladenipat) (6:4), Poly(hexylenadipat) (6:6), Poly(heptylenadipat) (6:7), Poly(octyladenipat) (6:8), Poly(ethylenglutarat) (5:2), Poly(propylenglutarat) (5:3), Poly(butylenglutarat) (5:4), Poly(pentylenglutarat) (5:5), Poly(hexylenglutarat) (5:6), Poly(heptyenglutarat) (5:7), Poly(octylenglutarat) (5:8), Poly(ethylengimelat) (7:2), Poly(propylenengimelat) (7:3), Poly(butylengimelat) (7:4), Poly(pentylengimelat) (7:5), Poly(hexylengimelat) (7:6), Poly(heptylenengimelat) (7:7), Poly(1,2-propyleneitaconat), Poly(ethylensuccinat) (4:2), Poly(propylensuccinat) (4:3), Poly(butylensuccinat) (4:4), Poly(pentylensuccinat) (4:5), Poly(hexylensuccinat) (4:6), Poly(octylensuccinat) (4:8), Poly(ethylendodecanoat) (12:2), Poly(propylenedodecanoat) (12:3), Poly(butylenedodecanoat) (12:4), Poly(pentylendodecanoat) (12:5), Poly(hexylendodecanoat) (12:6), Poly(nonylenedodecanoat) (12:9), Poly(decylendodecanoat) (12:10), Poly(dodecylendodecanoat) (12:12), Copoly(ethylengumarat)-copoly(ethylensebacat), Copoly(ethylengumarat)-copoly(ethylendecanoat), Copoly(ethylengumarat)-copoly(ethylendodecanoat) und Gemischen davon.

10. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der kristalline Polyester über eine Oligomereinheit mit einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis von etwa 3 bis etwa 7 verfügt.

Es folgen keine Zeichnungen