



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 206 972.1**

(22) Anmelddatum: **25.04.2016**

(43) Offenlegungstag: **10.11.2016**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.08.2023**

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

G03G 9/093 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:
14/706,048 07.05.2015 US

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

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

(72) Erfinder:
**Farrugia, Valerie M., Oakville, Ontario, CA;
Desouza, Alana R., London, Ontario, CA; Gardner,
Sandra J., Oakville, Ontario, CA; Chi, Wendy,
North York, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2012 / 0 202 148	A1
US	2015 / 0 079 504	A1

(54) Bezeichnung: **KERN-SCHALEN-HARZPARTIKEL, KERN-SCHALEN-TONERPARTIKEL UND SUBSTRAT ODER
OBERFLÄCHE, DIESEN ENTHALTEND**

(57) Hauptanspruch: Kern-Schalen-Harzpartikel, umfassend einen Kern, der ein sulfonierte Polyesterharz umfasst, welches einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, und eine Schale auf dem Harzpartikelkern, die einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei das Metallionen-Nanopartikel Silber in Form von elementarem Silber oder einem Silberkomposit umfasst, und wobei das Harzpartikel einen D_{50} -massenmittlerten Durchmesser im Bereich von 5 nm bis 500 nm aufweist.

Beschreibung

[0001] Edelmetallionen, wie zum Beispiel Silber- und Goldionen, sind dafür bekannt, antimikrobiell zu sein und werden bereits in der medizinischen Versorgung zur Verhinderung oder zur Behandlung von Infektionen eingesetzt. In den vergangenen Jahren wurde diese Technologie auf Konsumgüter angewendet, um die Übertragung von Infektionskrankheiten zu verhindern und um schädliche Bakterien abzutöten, wie z. B. *Staphylococcus* und *Salmonellen*. In der gängigen Praxis können Edelmetalle, Metallionen, Metallsalze oder Verbindungen, die Metallionen mit antimikrobiellen Eigenschaften enthalten, auf Oberflächen aufgebracht werden, um der Oberfläche eine antimikrobielle Eigenschaft zu verleihen. Wenn die Oberfläche mit schädlichen Mikroben inkuliert wird, bewirken die antimikrobiellen Ionen oder Metallkomplexe, in wirksamer Konzentration, die Verlangsamung oder Verhinderung des Wachstums dieser Mikroben.

[0002] Im Kontext antimikrobieller Beschichtungen wurde angegeben, dass kolloidales Silber als ein Katalysator wirkt, der ein Stoffwechselenzym von Bakterien, Pilzen und Viren inaktiviert. Viele pathogene Organismen können wirksam ausgerottet werden, wenn sogar nur geringfügige Spuren von Silber vorhanden sind. Tatsächlich ist kolloidales Silber wirksam gegen mehr als 650 verschiedene krankheitserregende Pathogene. Anders als bei Antibiotika müssen gegen Silber resistente Stämme erst noch identifiziert werden.

[0003] Es besteht nach wie vor ein Bedarf an Druckprodukten, die antimikrobiell sind. Toner wird zum Drucken von Etiketten, Sicherheitsmarkierungen, durchsichtigen Überzügen und für andere Anwendungen auf zweidimensionalen Oberflächen oder Strukturen verwendet; und tonerartige Zusammensetzungen werden zum Erstellen von Strukturen und Vorrichtungen in dreidimensionalen Anwendungen verwendet.

[0004] Die Verwendung von organischem Biozid in Materialien, wie zum Beispiel Polymeren, Tinten, Tonern usw., ist bekannt (US 6,210,474 B1), jedoch zeigen diese bioziden Wirkstoffe keine antimikrobielle Wirksamkeit für den gedruckten oder „beschichteten“ Zustand, wie beispielsweise in gedruckter Tinte oder gedrucktem Toner. Diese bioziden Wirkstoffe werden im Allgemeinen als ein Konservierungsmittel des Materials, z. B. des Polymers, verwendet, bevor es zur Zubereitung von Tinten und Toner verwendet wird. Ein unwirksamer Anteil des Wirkstoffs ist im endgültigen Tinten- oder Tonerprodukt vorhanden, die unzureichend ist, um dem gedruckten Bild eine antimikrobielle Aktivität zu verleihen.

[0005] Mikroorganismen, zu denen unter anderem beispielsweise Bakterien, Pilze oder Algen zählen, können aus der typischen Handhabung von Objekten stammen; und in der Luft befindliche Mikroben (Niesen, Husten oder andere Formen der Aerolisierung) können durch Überträger, Träger und infizierte Wirte verbreitet werden. Somit würden Bilder, die antimikrobiellen Toner enthalten, beispielsweise nützlich sein in Restaurants (Speisekarten), Unternehmen (juristische Dokumente) und Krankenhäusern (Tabellen, Memos, Bilder, Etiketten und Vorrangstypen).

[0006] Daher besteht Bedarf an neuen antimikrobiellen Tonerpartikeln zur Bildung von Beschichtungen, Bildern oder Vorrangstypen, bei denen der Kontakt von Mikroben mit dem Bild, der Beschichtung oder der Vorrangstypung das Wachstum der Mikroben verhindert und/oder toxisch für sie ist.

[0007] US 2012/0,202,148 A1 offenbart einen Toner, der Partikel umfasst, die einen Kern, der ein erstes Harz und ein erstes leitfähiges Farbmittel umfasst, und eine Hülle, die ein zweites Harz und ein zweites leitfähiges Farbmittel umfasst. Der erste und der zweite Farbstoff können Pigmente, wie z. B. Ruß, enthalten. US 2015/0,079,504 A1 bezieht sich auf Emulsionsaggregationstoner für Sensoren und antibakterielle Anwendungen, wobei jedes Tonerteilchen einen Bindemittelharzkern und eine um den Bindemittelharzkern herum angeordnete Hülle umfasst. Die Hülle kann eine Vielzahl von Metallnanopartikeln enthalten.

[0008] Die vorliegende Offenbarung beschreibt Harzpartikel, die ein sulfonierte Polyesterharz umfassen, das einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, eine Schale auf diesen Partikeln umfasst, wobei die Schale einen Metall-Nanopartikel auf der Oberfläche dieses Harzpartikels umfasst, wobei das Metallionen-Nanopartikel Silber in Form von elementarem Silber oder einem Silberkomposit umfasst, und wobei das Harzpartikel einen D_{50} -massenmittel Durchmesser im Bereich von 5 nm bis 500 nm aufweist. Metall-Nanopartikel können auch auf der Oberfläche eines Tonerkernpartikels abgelagert sein. In Ausführungsformen umfassen die Metallionen-Nanopartikel Silber-Nanopartikel (AgNPs). Metallionen verleihen den resultierenden Harzpartikeln, den Tonerpartikeln, welche die Harzpartikel umfassen, sowie den Bildern und Strukturen, die mit Toner gebildet werden, welche die Harzpartikel umfassen, eine antimikrobielle Eigenschaft.

[0009] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Zubereitung von Tonerpartikeln bereitgestellt, wobei Emulsionsaggregations-Tonerpartikel mit einem Sulfopolyester-Metallkompositharz gebildet werden, die optional ein Wachs, ein Färbemittel und/oder eine Schale umfassen. In Ausführungsformen werden

Verfahren zur Herstellung von Tonerpartikeln bereitgestellt, wobei Emulsionsaggregations-Tonerpartikel mit einem Sulfolpolyester-Metallkompositharz gebildet werden, die ein Metall umfassen und die optional ein Wachs, ein Färbemittel und/oder ein Tensid umfassen. Im Anschluss an die Bildung des Tonerkernpartikels kann der Oberfläche des Tonerkernpartikels eine Schale hinzugefügt werden, die einen Metall-Nanopartikel umfasst, wozu eine Lösung verwendet wird, die Metallionen umfasst, wie zum Beispiel ein Silbersalz, und ein Reduktionsmittel, einen (Sulfo)polyester, der ein Metall umfasst, oder beides.

[0010] In Ausführungsformen werden Verfahren zum Bilden eines antimikrobiellen gedruckten Bilds oder einer antimikrobiellen gedruckten Struktur bereitgestellt, die das Aufbringen der Tonerpartikel von Interesse auf eine Oberfläche oder ein Substrat umfassen. Zu den Substraten zählt jede beliebige zweidimensionale Oberfläche oder Struktur, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf Papier, Kunststoff, Textil, Keramik, Holz, Stein oder Metall, wobei das antimikrobielle gedruckte Bild befestigt ist an einer Speisekarte, einer medizinischen Vorrichtung, einem medizinischen Gerät, einer Lebensmittelpackung oder -verpackung, einer Kosmetikverpackung, einem Kosmetikprodukt, einem Lebensmittelzubereitungsprodukt, einem Küchenprodukt, an Heizungs- oder Kühlungsleitungen, einem Baumaterial, einem Isolationsprodukt oder einer Reinraumoberfläche. Dementsprechend kann das antimikrobielle gedruckte Bild ein gedruckter Code, ein gedruckter Text, ein gedrucktes Logo oder Formen einer antimikrobiellen Beschichtung über dem Substrat sein. In Ausführungsformen wird ein Toner von Interesse verwendet, um eine Struktur einer Vorrichtung zu erzeugen.

A) Einleitung

[0011] Die vorliegende Offenbarung stellt Tonerpartikel bereit, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, selbst nachdem sie mit einem Substrat verschmolzen oder in eine Struktur eingebunden sind, wobei die betreffenden Tonerpartikel Harzpartikel umfassen, die ein Sulfo(polyester)harz umfassen, welches ein Metallion umfasst, und eine Schale, welche Metall-Nanopartikel auf dem Kernharzpartikel umfasst. In Ausführungsformen sind die Metallionen-Nanopartikel mit (Sulfo)polyesterharz kombiniert, um Harzpartikel zu bilden. In Ausführungsformen sind Metallionen-Nanopartikel auf der Oberfläche von Harzpartikeln abgelagert. In Ausführungsformen sind Metallionen-Nanopartikel in einer Schale eines gebildeten Tonerpartikelkerns enthalten. In Ausführungsformen sind Metallionen-Nanopartikel auf der Oberfläche von Tonerpartikeln abgelagert. Die Metallionen-Nanopartikel können während einer Reduktionsreaktion mit einer Metallio-

nen-Quelle und einem Reduktionsmittel gebildet werden.

[0012] Silber-Nanopartikel (AgNPs) sind für ihre antimikrobiellen Eigenschaften bekannt, wobei jedoch der genaue Mechanismus der antimikrobiellen Aktivität unter Verwendung von AgNPs noch kaum verstanden wird. AgNPs interagieren möglicherweise mit der Zellwand von Bakterien, destabilisieren in Folge das Plasmamembranpotenzial und verringern die Konzentrationen von interzellulärem Adenosintriphosphat (ATP), was zum Zelltod führt (Mukherjee et al., Theranos 2014; 4(3): 316-335). Alternativ spielen AgNPs möglicherweise eine Rolle bei der Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies (Reactive Oxygen Species, ROS), die für die Zytotoxizität von Zellen verantwortlich sind. Darüber hinaus wurde auch berichtet, dass AgNPs Katalysatoren in chemischen Reduktions-Oxidations-Reaktionen sind, indem sie die Elektronenübertragung zwischen einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor erleichtern.

[0013] In Ausführungsformen umfassen die AgNPs ausschließlich elementares Silber oder umfassen ein Silberkomposit. Komposite sind nützlich zur Verleihung zusätzlicher antimikrobieller Eigenschaften, wie zum Beispiel ein Silber/Kupfer-Komposit, bei dem Kupfer antimykotische Eigenschaften verleiht. Weitere Materialien können ein Komposit umfassen, zum Beispiel ein Anion, einen Träger und so weiter.

[0014] Verfahren zur Synthese von Metall-Nanopartikeln sind bekannt, wozu auch Komposit-Nanopartikel zählen. Es ist keine Beschränkung des Verfahrens zur Synthese von Metall-Nanopartikeln für die Zubereitung der vorliegenden Harzpartikel beabsichtigt. In Ausführungsformen erfolgt die Synthese der Metall-Nanopartikel durch Reduktion einer Quelle von Metallionen, wie zum Beispiel Silbernitrat. Silbersalze sind ein üblicher Ausgangsstoff für die Synthese von Silber-Nanopartikeln. In diesem Fall wird ein Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Trinatriumcitratdihydrat, zu einer erhitzen Lösung eines Silbersalzes, wie zum Beispiel Silbernitrat, hinzugefügt, wodurch Silber-Nanopartikel gebildet werden.

[0015] Im Anschluss an die Bildung von Kernharzpartikel oder Kerntonerpartikel werden die Partikel erhitzt, und es wird eine Lösung einer Metallionen-Quelle hinzugefügt, gefolgt von einem Reduktionsmittel. Das Beispiel dieses chemischen Prozesses ist die Bildung von Metall-Nanopartikeln, die an oder auf der Oberfläche der Harzpartikel oder Tonerpartikel abgelagert sind, siehe Beispiele 7 und 8, um Kern-Schalen-Partikel zu bilden.

[0016] In Ausführungsformen wird ein Verfahren zur Bildung eines antimikrobiellen Bildes einer antimikrobiellen Beschichtung oder Struktur bereitgestellt,

wobei der Toner auf eine beliebige zweidimensionale Oberfläche oder ein beliebiges zweidimensionales Substrat gedruckt wird; oder er wird zur Bildung einer dreidimensionalen Struktur oder Vorrichtung verwendet. Ein antimikrobieller gedruckter Toner kann eine Beschichtung auf einer Oberfläche oder einem Substrat bilden, oder ein antimikrobielles gedrucktes Bild kann einen gedruckten Code, ein gedrucktes Bild, einen gedruckten Text oder ein gedrucktes Logo bilden. Ein antimikrobielles gedrucktes Bild kann befestigt sein an einer Speisekarte, einem Etikett, einer medizinischen Vorrichtung, einem medizinischen Gerät, einer Lebensmittelverpackung oder -verpackung, einer Kosmetik, einer Kosmetikverpackung oder -verpackung, einem Medikament, einer Medikamentenverpackung, einem Kosmetikprodukt, einem Lebensmittelzubereitungsprodukt, einem Lebensmittel, einem Küchenprodukt, an Heizungs- oder Kühlungsleitungen, einem Baumaterial, einem Isolationsprodukt, einer Reinraumoberfläche und so weiter. In Ausführungsformen kann der vorliegende Toner verwendet werden, um Codes/Beschriftungen/Logos auf einer medizinischen Vorrichtung (zum Beispiel einem Katheter oder Thermometer), einer Speisekarte, einem Etikett, einem Lebensmittelverpackungsmaterial, einem kosmetischen Werkzeug usw. zu bilden, oder er kann als ein durchsichtiger antimikrobieller Überzug verwendet werden. Der vorliegende Toner kann verwendet werden, um eine Struktur oder eine Vorrichtung zu bilden.

[0017] Wie im Beispiel-Abschnitt angegeben wird, wurde ein auf sulfoniertem Polyester basierender Toner hergestellt, der im Inneren, in und auf dem Harzpartikel und optional auf der Oberfläche der Harzpartikel Silber-Nanopartikel enthält. Der Toner, der mit einem sulfonierten Polyester hergestellt wurde, welches ein Metall umfasst, ist antimikrobiell, wenn er auf Filter übertragen und „aufgeschmolzen“ wurde und dann auf Agar enthaltende und mit Bakterien inkulizierte Petrischalen aufgebracht wurde. Um die Aufschmelzung des Toners auf einem Substrat nachzuahmen, wurde die getrocknete Kombination aus Toner/Substrat bei ungefähr 55 °C bis ungefähr 120 °C laminiert, was die antimikrobielle Aktivität um den Ausdruck herum demonstrierte (sichtbar als ein Hof oder kein Bakterienwachstum um den Toner herum auf dem Bakterienrasen), und der Ausdruck zeigte keinen Beleg für Bakterienwachstum auf sich oder keine Tonerdegradation. Die Ergebnisse demonstrieren eine praktische Verwendung des Toners zur Bildung antimikrobieller Bilder, Beschichtungen oder Oberflächen auf den unterschiedlichsten Strukturen, oder zur Bildung von Strukturen.

B) Definitionen

[0018] Die Verwendung des Modifikators „ungefähr“ in Verbindung mit einer Menge bedeutet hier, dass

der angegebene Wert inklusive ist, und hat die durch den Kontext vorgegebene Bedeutung (zum Beispiel schließt er mindestens den Fehlergrad ein, der mit der Messung der konkreten Menge assoziiert ist). In Ausführungsformen umfassen die Begriffe von Interesse eine Abweichung von weniger als ungefähr 10 % vom angegebenen Wert. Bei Verwendung im Kontext eines Bereichs sollte der Modifikator „ungefähr“ auch so aufgefasst werden, dass der Bereich offenbart wird, der durch die absoluten Werte der beiden Endpunkte definiert ist. So offenbart beispielsweise der Bereich „von ungefähr 2 bis ungefähr 4“ auch den Bereich „von 2 bis 4“.

[0019] Die Verwendung des Begriffs „antibakteriell“ bezieht sich hier auf die Eigenschaft einer Zusammensetzung, das Wachstum von Bakterien zu inhibieren oder zu zerstören.

[0020] Mit anderen Worten: Ein Tonerpartikel, der antibakterielle Eigenschaften aufweist, ist wirksam beim Abtöten von Bakterien oder beim Inhibieren des Wachstums oder der Verbreitung von Bakterien, einschließlich als ein gedrucktes oder verschmolzenes Bild oder als eine verbundene oder aggregierte Struktur oder Vorrichtung.

[0021] Die Verwendung des Begriffs „antibakteriell“ bezieht sich hier auf einen Wirkstoff oder auf die die durch den Wirkstoff ausgeübte Eigenschaft, das Wachstum von Mikroorganismen oder Mikroben abzutöten oder zu inhibieren. Ein antibakterieller Wirkstoff, oder dessen Eigenschaft, ist ein antimikrobieller Wirkstoff. Zu den Mikroorganismen zählen, zum Beispiel, Bakterien, Pilze, Algen, sonstige einzellige Organismen, Protisten, Nematoden, Parasiten, sonstige vielzellige Organismen, sonstige Pathogene und so weiter. Mit anderen Worten: Ein Tonerpartikel, der antibakterielle Eigenschaften aufweist, ist wirksam beim Abtöten von Mikroben oder beim Inhibieren des Wachstums oder der Verbreitung von Mikroben, einschließlich als ein gedrucktes oder aufgeschmolzenes Bild oder als eine verbundene oder aggregierte Struktur oder Vorrichtung.

[0022] Der Begriff „Nano“, wie zum Beispiel verwendet in „Silber-Nanopartikel“, bezeichnet hier eine Partikelgröße von weniger als ungefähr 1000 nm. In Ausführungsformen haben die Silber-Nanopartikel eine Partikelgröße von ungefähr 0,5 nm bis ungefähr 1000 nm, von ungefähr 1 nm bis ungefähr 500 nm, von ungefähr 1 nm bis ungefähr 100 nm, von ungefähr 1 nm bis ungefähr 20 nm. Die Partikelgröße ist hier als der durchschnittliche Durchmesser der Silber-Nanopartikel definiert, der beispielsweise durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt wird.

[0023] Ein Polymer kann hier anhand eines einen oder der mehreren konstituierenden Monomere iden-

tifiziert oder benannt werden, die zum Aufbau des Polymers verwendet werden, selbst wenn nach der Polymerisation ein Monomer verändert wird und nicht mehr mit dem ursprünglichen Reaktionspartner identisch ist. Damit ist beispielsweise ein Polyester oftmals aus einem Polysäuremonomer bzw. einer Polysäurekomponente und einem Polyalkoholmonomer bzw. einer Polyalkoholkomponente zusammengesetzt. Dementsprechend kann, wenn zur Herstellung eines Polyesterpolymers ein Trimellithsäure-Reaktionspartner verwendet wird, das resultierende Polyesterpolymer hier als ein Trimellithpolyester identifiziert werden. Ein Monomer ist ein Reagens zur Herstellung eines Polymers und ist als solches ein konstituierender und integraler Bestandteil eines Polymers, der zur Hauptkette oder linearen Anordnung von kovalent gebundenen chemischen Gebilden beiträgt, um einen Kette chemischer Komponenten zu bilden, und die ein Polymer umfassen.

[0024] Mit „zweidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie zum Beispiel 2D, ist der Bezug auf eine Struktur oder Oberfläche gemeint, die im Wesentlichen ohne messbare oder erkennbare Tiefe ist, ohne eine mechanische Messvorrichtung zu verwenden. Im Allgemeinen wird die Oberfläche als flach identifiziert, was Höhe und Breite betont und die Illusion von Tiefe oder Dicke vermissen lässt. Damit wird beispielsweise Toner auf eine Oberfläche aufgetragen, um ein Bild oder eine Beschichtung zu bilden, und im Allgemeinen hat diese Schicht von aufgeschmolzenem Toner eine Dicke von ungefähr 1 µm bis ungefähr 10 µm, Trotzdem wird dieses Aufbringen von Toner auf eine flache Oberfläche hier als ein zweidimensionales Aufbringen betrachtet. Bei der Oberfläche kann es sich beispielsweise um ein Blatt oder ein Papier handeln. Diese Definition soll nicht als eine mathematische oder wissenschaftliche Definition auf molekularer Ebene aufgefasst werden, sondern als eine, bei der es im Auge des Betrachters oder Beobachters keine Illusion von Dicke gibt. Eine dicke Schicht von Toner, wie zum Beispiel eine, mit der auf einer Oberfläche „erhabene Schriftzüge“ erzeugt werden können, wird für die vorliegenden Zwecke in die Definition von 2D einbezogen.

[0025] Mit „dreidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie zum Beispiel 3D, ist der Bezug auf eine Struktur gemeint, die aus mehreren Schichten oder Partikelablagerungen zusammengesetzt ist, die aggregiert oder vereint werden, um eine Form, eine Gestalt, ein Konstrukt, ein Objekt und dergleichen zu erhalten, die bzw. das beispielsweise nicht auf eine Oberfläche oder Struktur aufgebracht werden muss, autonom sein kann und/oder eine Dicke oder Tiefe aufweist. Der hier verwendete Begriff des Druckens schließt das Erzeugen von 3D-Strukturen ein. Wenn hier vom Drucken auf eine Oberfläche oder Struktur die Rede ist, schließt das die Bildung einer 3D-Struktur durch Ablagerung mehrere Schich-

ten von Toner mit ein. Oftmals wird dabei die erste Schicht auf einen Träger, eine Oberfläche, ein Substrat, eine Struktur und so weiter gedruckt. Nachfolgende Schichten von Toner werden darauf platziert und die bereits abgelagerte (und optional haftende oder verfestigte) Tonerschicht bzw. -schichten werden hier als eine Oberfläche oder ein Substrat betrachtet.

[0026] Der hier verwendete Begriff „sulfonatfrei“ bezeichnet eine Verbindung oder Struktur, die keine Sulfonatgruppe enthält. Beispielsweise enthält ein Polymer oder Harz von Interesse eine Sulfonatgruppe. Ein Harz von Interesse, das Metallionen- oder Metallionen-Nanopartikel bindet, umfasst eine reaktive Sulfonatgruppe und kann hier als ein „(Sulfo)polyester“-Polymer identifiziert werden. Andere bekannte Harze, wie zum Beispiel Polystyrole, Polyacrylate, Polyester und so weiter, können so konfiguriert sein, dass sie keine Sulfonatgruppe enthalten. Solche Polymere können als sulfonatfrei klassifiziert werden, weil diese Polymere keinerlei Sulfonatgruppen enthalten.

C) Tonerpartikel

[0027] Die betreffenden Tonerpartikel umfassen mindestens ein (Sulfo)polyesterpolymer und mindestens einen Metallionen-Nanopartikel. In Ausführungsformen umfassen die Tonerpartikel einen (Sulfo)polyester-Metall-Nanopartikel-Kompositharzpartikel, wobei ein Metallion an und in dem Polyesterpolymer-Kompositharzpartikel reduziert ist, und einen Kern-Schalen-Harzpartikel bildet.

[0028] In Ausführungsformen umfassen die Tonerpartikel, die den (Sulfo)polyesterpartikel umfassen, welcher Metall umfasst, des Weiteren Metallionen-Nanopartikel, die auf oder an der Oberfläche der Tonerpartikel abgelagert sind und eine Schale bilden, wobei die Metallionen reduziert oder abgelagert sind, um Metallionen-Nanopartikel auf oder an der Oberfläche des Tonerkernpartikels zu bilden.

[0029] In Ausführungsformen umfassen die Tonerpartikel mindestens ein anderes sulfonatfreies Polymer, zum Beispiel ein Polystyrol, Polyacrylat, einen Polyester und so weiter.

a) Metallionen-Nanopartikel

[0030] Die Harzpartikel der vorliegenden Offenbarung umfassen einen Kernpartikel, welcher einen sulfonierten Polyester und Metall-(I)-ionen umfasst. Von Silbermetallionen ist bekannt, dass sie antimikrobielle Eigenschaften besitzen, und sie können als ein antimikrobielles Metallion bezeichnet werden. Geeignete antimikrobielle Metalle und Metallionen umfassen unter anderem Silber, Kupfer, Zink, Gold, Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Cobalt, Nickel, Man-

gan, Arsen, Antimon, Bismut, Barium, Cadmium, Chrom und Thallium. Metallionen von beispielsweise Silber, Kupfer, Zink und Gold oder Kombinationen davon gelten als sicher für den menschlichen Kontakt. Somit haben Silberionen, allein oder in Kombination mit Kupfer oder Zink oder beider, ein hohes Verhältnis von Wirksamkeit zur Toxizität, d. h. eine hohe Wirksamkeit bei geringer Toxizität.

[0031] So bietet beispielsweise eine Kombination aus Silber- und Kupferionen sowohl eine antibakterielle Eigenschaft der Silberionen als auch eine antimykotische Eigenschaft der Kupferionen. Damit ist man in der Lage, die Tonerpartikel maßzuschneidern, indem für bestimmte Endanwendungen spezielle Metallionen und Kombinationen davon ausgewählt und in und auf den Kernpartikel integriert werden.

[0032] Die Partikelgröße von Nanopartikeln kann durch den durchschnittlichen Durchmesser der Partikel ermittelt werden. Die Metall-Nanopartikel können einen durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 100 nm oder weniger, von 20 nm oder weniger haben. In Ausführungsformen haben die Metall-Nanopartikel einen durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 1 nm bis ungefähr 15 nm, von ungefähr 3 nm bis ungefähr 10 nm. In Ausführungsformen können die Metall-Nanopartikel eine gleichmäßige Partikelgröße mit einer engen Partikelgrößenverteilung haben. Die Partikelgrößenverteilung kann mithilfe der Standardabweichung der durchschnittlichen Partikelgröße einer Population quantifiziert werden. In Ausführungsformen haben die Metall-Nanopartikel eine enge Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung der durchschnittlichen Partikelgröße von ungefähr 3 nm oder weniger, ungefähr 2,5 nm oder weniger. In Ausführungsformen haben die Metall-Nanopartikel eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 1 nm bis ungefähr 10 nm, mit einer Standardabweichung von ungefähr 1 nm bis ungefähr 3 nm. Ohne durch Theorie eingeschränkt zu werden, wird angenommen, dass eine kleine Partikelgröße mit einer engen Partikelgrößenverteilung die Verteilung der Metall-Nanopartikel erleichtert, wenn sie in einem Lösungsmittel platziert sind, und eine gleichmäßige Reaktion mit sulfoniertem Harz bieten kann.

[0033] In Ausführungsformen haben die Metall-Nanopartikel eine Partikelgröße in einem Bereich von ungefähr 2 nm bis ungefähr 50 nm, von ungefähr 10 nm bis ungefähr 50 nm, von ungefähr 20 nm bis ungefähr 50 nm.

[0034] In Ausführungsformen können die Silber-Nanopartikel ausschließlich elementares Silber umfassen oder können ein Silberkomposit sein, wozu auch Komposite mit sonstigen Metallen zählen. Derartige Silberkomposite können eines oder beides

von (i) einem oder mehreren sonstigen Metallen und (ii) einem oder mehreren Nichtmetallen umfassen. Geeignete sonstige Metalle umfassen beispielsweise Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In und Ni, sowie etwa die Übergangsmetalle, wie beispielsweise Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni und Mischungen davon. Beispieldichte Metallkomposite sind Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu und Au-Ag-Pd. Zu geeigneten Nichtmetallen in dem Silberkomposit zählen zum Beispiel Si, C und Ge. Verschiedene Nicht-Silberkomponenten des Silberkompositen können in einem Anteil in einem Bereich vorhanden sein, der sich beispielsweise von ungefähr 0,01 Masseprozent bis ungefähr 99,9 Masseprozent, von ungefähr 10 Masseprozent bis ungefähr 90 Masseprozent erstreckt. In Ausführungsformen ist ein Silberkomposit eine Metalllegierung, die sich aus Silber und einem, zwei oder mehr sonstigen Metallen zusammensetzt, wobei Silber zum Beispiel mindestens ungefähr 20 Masseprozent des Nanopartikels, mehr als 50 Masseprozent des Nanopartikels ausmacht. Sofern nicht anders angegeben schließen die hier für die Komponenten der Nanopartikel erwähnten Masseprozentwerte keinen Stabilisator ein.

[0035] Nanopartikel, die aus einem Silberkomposit zusammengesetzt sind, können beispielsweise hergestellt werden, indem eine Mischung aus Folgendem verwendet wird: (i) eine Silberverbindung (oder -verbindungen, wie zum Beispiel eine Silber-(I)-ionen enthaltende Verbindung); und (ii) ein anderes Metallsalz (oder -salze) oder ein anderes Nichtmetall (oder Nichtmetalle) während eines Reduktionsschritts.

[0036] Dem Fachmann wird einleuchten, dass auch andere Metalle als Silber nützlich sein können und entsprechend den hier offenbarten Verfahren und mit fachüblichen Maßnahmen des Standes der Technik hergestellt werden können. Damit können beispielsweise Komposite mit Nanopartikeln aus Kupfer, Gold, Palladium oder Kompositen aus solchen beispielhaften Metallen hergestellt werden.

[0037] In Ausführungsformen können die Komposite weitere nanostrukturierte Materialien umfassen, wie zum Beispiel unter anderem eine Kohlenstoff-Nanoröhre (Carbon Nanotube, CNT, einschließlich einwandig, doppelwandig und mehrwandig), eine Graphenschicht, ein Nanoband, eine Nanozwiebel, eine hohle Nanoschale, einen Nanodraht und dergleichen. In Ausführungsformen können CNTs in Anteilen hinzugefügt werden, welche die elektrische und thermische Leitfähigkeit verbessern.

[0038] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Zubereitung eines Harzes bereitgestellt, umfassend das Auflösen eines (Sulfo)polyesterharzes und einer Quelle von Metallionen in Wasser, um eine Mischung zu bilden, und das optionale Hinzufügen einer Lösung eines Reduktionsmittels zu der Mischung,

wodurch eine Emulsion aus sulfoniertem Harz gebildet wird, an das Metallionen und Metall-Nanopartikel gebunden sind. In Ausführungsformen schließt das Erhitzen das Sieden der Mischung ein. Das Metallion kann in einem Harzpartikel oder an ein Harz befestigt gefunden werden, beispielsweise an eine Sulfonatgruppe gebunden und/oder auf ein oder an den Seiten eines Polymers reduziert werden.

[0039] Eine Quelle von Silber-(I)-ionen kann ausgewählt werden aus Silbernitrat, Silbersulfonat, Silberfluorid, Silberperchlorat, Silberlactat, Silbertetrafluorborat, Silberoxid oder Silberacetat.

[0040] In Ausführungsformen ist die Quelle von Silber-(I)-ionen ein Silbersalz, das ausgewählt ist aus Silberacetylacetonat, Silberbenzoat, Silverbromat, Silberbromid, Silbercarbonat, Silberchlorid, Silbercitrat, Silberiodat, Silberiodid, Silbernitrit, Silberphosphat, Silbersulfat, Silbersulfid und Silbertrifluoracetat. Die Silbersalzpartikel können fein sein, um eine homogene Dispersion in der Wasserlösung zu erzielen, was die Reaktion erleichtert.

[0041] In Ausführungsformen wird ein Reduktionsmittel ausgewählt aus Ascorbinsäure, Trinatriumcitrat, Glucose, Galactose, Maltose, Lactose, Gallussäure, Rosmarinsäure, Kaffeesäure, Gerbsäure, Dihydrokaffeesäure, Quercetin, Natriumborhydrid, Kaliumborhydrid, Hydrazinhydrat, Natriumhypophosphit und Hydroxylaminhydrochlorid. Die Auswahl eines geeigneten Reduktionsmittels kann den Zugang zu gewünschten Nanopartikel-Morphologien ermöglichen.

[0042] In Ausführungsformen können Metallionen-Nanopartikel, wie beispielsweise AgNPs, auf der Oberfläche eines Harzpartikels abgelagert sein. Wie oben beschrieben, kann die Ablagerung durch eine Reduktionsreaktion erfolgen. Metall-Nanopartikel können die gesamte Oberfläche eines Harzpartikels bedecken, wodurch im Wesentlichen eine Schale gebildet und der Harzpartikel eingekapselt wird, oder Abschnitte der Oberfläche eines Kernharzpartikels. Damit kann ein reduziertes Metall einen Kernharzpartikel einkapseln oder kann zum Beispiel an Stellen auf der Oberfläche eines Kerns gefunden werden, als isolierte Flecken unterschiedlicher Größe, als Inseln und so weiter. Mit Einkapseln ist gemeint, dass eine Schale die gesamte Oberfläche eines Harzpartikels bedeckt. Wie nachstehend offenbart wird, können Metallionen-Nanopartikel auch in gleichem Maße an der Oberfläche eines Tonerpartikels abgelagert werden.

[0043] In Ausführungsformen werden Metallionen-Nanopartikel auf einer Oberfläche eines Harzpartikels abgelagert, indem ein Metallionensalz mit einem Reduktionsmittel reduziert wird. Metallionen-Nanopartikel schließen AgNPs ein, wobei ein Metall-

ionensalz ein beliebiges der hier offenbarten sein kann, einschließlich Silbernitrat (AgNO_3), und ein Reduktionsmittel kann ein beliebiges der hier offenbarten sein, einschließlich Trinatriumcitrat.

[0044] Das Hinzufügen des zur Bildung von AgNPs verwendeten Silbernitrats (AgNO_3) zu einer Harzaufschämmung kann in einer Menge von ungefähr 0,1 Masseprozent des Polyesterharzes bis ungefähr 20 Masseprozent des Polyesterharzes, von ungefähr 1 Masseprozent des Polyesterharzes bis ungefähr 10 Masseprozent des Polyesterharzes, von ungefähr 2 Masseprozent des Polyesterharzes bis ungefähr 5 Masseprozent des Polyesterharzes erfolgen.

[0045] In Ausführungsformen kann das in einem Harz vorhandene Gesamtmetall mindestens ungefähr 27.500 ppm, mindestens 28.500 ppm, mindestens 29.500 ppm oder mehr betragen, was beispielsweise durch Massenspektrometrie (MS) mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP) gemessen wird. In Ausführungsformen kann das in einem Harz vorhandene Gesamtmetall mindestens ungefähr 2,75 %, mindestens 2,95 %, mindestens ungefähr 3 %, mindestens ungefähr 3,5 % oder mehr betragen, was durch ICP-MS gemessen wird.

b) Harze und Latexe

i) (Sulfo)polyester-Metallionen-Nanopartikel-Kompositharz

[0046] Hier beschriebene Ausführungsformen bieten Verfahren zum Synthetisieren von Metall-Nanopartikeln durch Ionenwechselwirkung und durch Reduktion einer Metallionenquelle mit einem sulfonierten Polyesterharz. Die Reaktionen können in Wasser oder wässrigen Lösungen erfolgen, wodurch die Verwendung organischer Lösungsmittel vermieden wird. Die Verfahren erfordern minimale Zeit, um ein Polymer-Metall-Nanokomposit zuzubereiten. Ohne durch Theorie gebunden zu sein, wird postuliert, dass Metallionen an Sulfonatgruppen gebunden werden, auf ein Polymer reduziert werden und/oder in eine Polymermatrix eingeschlossen werden, während die Selbstzusammensetzung von sulfoniertem Polyester zu Partikeln erfolgt. Damit kann ein Metall an Sulfonatgruppen gebunden sein, die sich in und auf einem Harzpartikel befinden, während es gleichzeitig zu Nanopartikeln reduziert wird und mit einem Polymer und Polymerpartikel verbunden wird, und es kann innerhalb eines Harzpartikels eingeschlossen sein. Komplexe aus Metall und sulfoniertem Polyester werden während der Selbstzusammensetzung oder Dispergierung von Polymer in Wasser gleichzeitig synthetisiert. Damit dient der sulfonierte Polyester als ein Träger der Metallionen, als Reaktionspartner mit Metall und als organische Matrix für die Vor-Ort-Synthese von Metall-Nanokompositen. Ein Reduk-

tionsmittel kann während der Selbstzusammensetzung von sulfonierte Polyester hinzugefügt werden, um Metall zu Metall-Nanopartikeln zu reduzieren, was in dispergierten Partikeln resultiert, die in den sich bildenden Harzpartikeln eingeschlossen werden können. Eine Polyestermatrix kann eine Rolle spielen, indem sie die Agglomeration von Metall-Nanopartikeln inhibiert. Gleichzeitig erlaubt die Porosität eines sulfonierten Polyesters, dass Metallionen diffundieren und/oder absorbieren oder über die gesamte Polyestermatrix hinweg absorbieren, wodurch eine ungehinderte Wechselwirkung mit Sulfonatfunktionsgruppen eines Polyesters ermöglicht wird. Ein Reduktionsmittel diffundiert ebenfalls frei über eine gesamte Polymermatrix hinweg und fördert die Bildung von dispergierten Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche und im Inneren eines Polyesterpartikels. Vorteilhafterweise minimiert der Prozess die Agglomeration von Nanopartikeln, die ein Nachteil herkömmlicher Verfahren mit vorgebildeten Nanopartikeln war. Die sulfonierte Polymermatrix spielt eine wichtige Rolle dabei, die Metall-Nanopartikel dispergiert zu halten und auch die chemische und mechanische Gesamtstabilität des Komposit aufrechtzuerhalten.

[0047] Die hier offenbarten sulfonierten Polyesterharze besitzen eine hydrophobe Hauptkette, während sie entlang der Kette hydrophile Sulfonatgruppen zur Umgebung präsentieren. Ohne durch Theorie gebunden zu sein, können die hydrophoben Abschnitte bei Platzierung in Wasser und Erhitzung interagieren, um einen hydrophoben Kern mit hydrophilen Sulfonatgruppen zu bilden, die zum umgebenen Wasser oder Lösungsmittel weisen, was zur Selbstzusammensetzung des sulfonierten Polyesters zu einem kugelförmigen Nanopartikel höherer Ordnung führt, ohne dass dazu zusätzliche Reagenzien erforderlich sind. Damit gibt es eine Anordnung höherer Ordnung unter Beteiligung eines amphiphilen Polyesters, bei dem die hydrophobe Hauptkette, die in Wasser unlöslich ist, und die wasserlöslichen hydrophilen Sulfonatgruppen als Makrotenside wirken. Das resultiert in der Eigenassoziation und Selbstzusammensetzung selbst-dispergierbarer Nanopartikel in einem wässrigen Medium, um Mizellenartige Aggregate zu erhalten. Die Bildung von Metall-Nanopartikeln innerhalb, in und auf den Mizellen ist ein sekundäres Ereignis beim Hinzufügen von Metall und Reduktionsmittel.

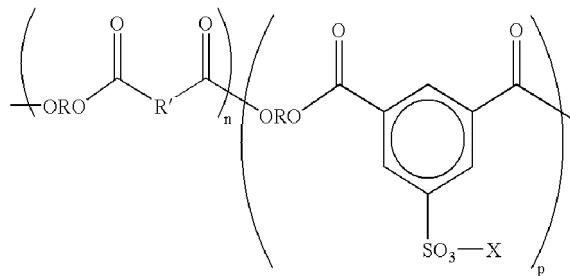
[0048] In Ausführungsformen werden Komposite bereitgestellt, die ein sulfonierte Polyesterharz umfassen und eine Vielzahl von darin dispergierten Metall-Nanopartikeln, in und auf dem Harz und der Harzmatrix oder des Partikels.

[0049] In Ausführungsformen ist ein sulfonierte Polyesterharz ein verzweigtes Polymer. In Ausführungsformen ist ein sulfonierte Polyesterharz ein

lineares Polymer. Die Auswahl von verzweigtem oder linearem Polymer kann unter anderem vom nachgeordneten Tonerdesign oder von anderen Endanwendungen eine Kompositharzes abhängen. Lineare Polymere können verwendet werden, um Stränge von Fasern zu erzeugen oder um eine gitterartige Struktur zu bilden. Verzweigte Polymere können nützlich sein, um dem resultierenden Kompositmaterial und Toner thermoplastische Eigenschaften zu verleihen.

[0050] Sowohl lineare amorphe als auch verzweigte amorphe sulfonierte Polyesterharze können alkali-sulfonierte Polyesterharze sein. Das Alkalimetall im den sulfonierten Polyesterharzen kann, unabhängig voneinander, Lithium, Natrium oder Kalium sein. In Ausführungsformen kann eine sulfonierte Polyestermatrix aus der Gruppe ausgewählt werden, welche umfasst: Poly(1,2-propylen-5-sulfoisophthalat), Poly(neopentylen-5-sulfoisophthalat), Poly(diethylen-5-sulfoisophthalat), Copoly-(1,2-propylen-5-sulfoisophthalat)-copoly-(1,2-propylen-terphthalat), Copoly-(1,2-propylen-diethylen-5-sulfoisophthalat)-copoly-(1,2-propylen-diethylen-terephthalatphthalat) und Copoly(ethylen-neopentylen-5-sulfoisophthalat)-copoly-(ethylen-neopentylenterephthalatphthalat).

[0051] Ein sulfonierte Polyester kann die folgende allgemeine Struktur haben oder Copolymeren davon enthalten, bei denen die n- und p-Segmente getrennt sind,



wobei R ein Alkylen mit, zum Beispiel, von 2 bis ungefähr 25 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Oxyalkylenediethylenoxid und dergleichen; R' ein Arylen mit, zum Beispiel, von ungefähr 6 bis ungefähr 36 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise ein Benzyl, Bisphenylen, Bis(alkyloxy)bisphenolen und dergleichen; p und n die Anzahl sich zufällig wiederholender Segmente ist, wie etwa zum Beispiel von ungefähr 10 bis ungefähr 100.000; und X ein Gegenion ist, wie etwa zum Beispiel Na, K oder Li.

[0052] Zu den Beispielen gehören weiterhin diejenigen, die in der US 6,348,561 B1; US 6,432,601 B1; US 6,664,015 B1; US 6,818,723 B2; US 7,425,398 B2; und US 7,312,011 B2 offenbart wurden. Spezifische Beispiele für amorphe sulfo-

nierte Polyesterharze schließen unter anderem ein: Copoly(ethylen-terephthalat)-copolymere-(ethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(propylen-terephthalat)-copolymere(propylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(diethylen-terephthalat)-copolymere(diethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(propylen-diethylen-terephthalat)-copolymere(propylen-diethylen-5-sulfo-isophthalat) oder Copoly(propylen-butylene-terephthalat)-copolymere(propylen-butylene-5-sulfo-isophthalat).

[0053] Beispiele für kristalline alkali-sulfonierte Polyesterharze umfassen Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(ethylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(propylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(butylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(pentylen-adipat) und Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(octylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(ethylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(propylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(butylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(pentylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(hexylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(octylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(ethylen-succinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(butylen-succinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(hexylen-succinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(octylen-succinat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(ethylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(propylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(butylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(pentylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(hexylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(octylen-sebacat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(ethylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(propylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(butylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(pentylen-adipat), Alkali-Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copolymere(hexylen-adipat) oder - poly(octylen-adipat), wobei das Alkali ein Metall sein kann, wie zum Beispiel Natrium, Lithium oder Kalium.

[0054] Die Zubereitung der Polyesterharze kann durch Polykondensation eines Polyols und einer Polysäure oder eines Polyesters erfolgen, von denen eines sulfonierte ist, optional mit einem Polykondensationskatalysator. Für ein verzweigtes sulfonierte Polyesterharz können dieselben Materialien verwendet werden, wobei weiterhin ein Verzweigungsmitel einbezogen wird, wie zum Beispiel eine multivalente Polysäure oder Polyol.

[0055] Beispiele für Polysäuren oder Polyester, die auch integriert werden können, umfassen Dicarbon-säuren oder Diester, die ausgewählt sind aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumar-

säure, Maleinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalate Diethylisophthalat, Dimethylphthalat, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Dimethyldecylsuccinat oder Mischungen davon. Die Polysäure oder der Polyester wird beispielsweise ausgewählt von ungefähr 45 bis ungefähr 52 Molprozent des Harzes.

[0056] Beispiele für Polyole, die in einen Polyester integriert werden können, umfassen 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,3-Trimethylhexandiol, Heptandiol, Dodecandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Xylenolmethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, bis(2-Hydroxyethyl)oxid, Dipropylenglycol, Dibutylol oder Mischungen davon. Der Anteil des Polyols kann variieren zwischen ungefähr 45 bis ungefähr 52 Molprozent des Harzes.

[0057] Alkali-sulfonierte difunktionale Monomere, wobei das Alkali Lithium, Natrium oder Kalium sein kann, umfassen Dimethyl-5-sulfo-isophthalat, Dialkyl-5-sulfo-isophthalat-4-sulfo-1,8-Naphthalsäureanhydrid, 4-Sulfo-phthalsäure, 4-Sulfophenyl-3,5-dicarbomethoxybenzen, 6-Sulfo-2-naphthyl-3,5-dicarbomethoxybenzen, Sulfoterephthalsäure, Dimethyl-sulfo-terephthalat, Dialkyl-sulfo-terephthalat, Sulfo-ethanol, 2-Sulfo-propandiol, 2-Sulfo-butandiol, 3-Sulfo-pentandiol, 2-Sulfo-hexandiol, 3-Sulfo-2-methylpentandiol, N,N-bis(2-Hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonat, 2-Sulfo-3,3-dimethylpentandiol, Sulfo-p-hydroxybenzoësäure, Mischungen davon oder dergleichen.

[0058] Verzweigungsmitel umfassen beispielsweise eine multivalente Polysäure, wie zum Beispiel 1,2,4-Benzen-tricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexan-tricarbonsäure, 2,5,7-Naphthalen-tricarbonsäure, 1,2,4-Naphthalen-tricarbonsäure, 1,2,5-Hexantricarbonsäure, 1,3-Dicarboxyl-2-methyl-2-methylen-carboxylpropan, Tetra(methylencarboxyl)methan, 1,2,7,8-Octantetra carboxylsäure, Säureanhydride davon und niedere Alkylester davon, wobei das Alkyl von 1 bis ungefähr 6 Kohlenstoffatome enthalten kann; ein multivalentes Polyol, wie zum Beispiel Sorbitol, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Tripentaerythritol, Sucrose, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pentatriol, Glycerol, 2-Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-butatriol, Trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,3,5-Trihydroxymethylbenzen, Mischungen davon und dergleichen. Der Anteil des Verzweigungsmitels wird beispielsweise ausgewählt

von ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Molprozent des Harzes.

[0059] Beispiele für den Polykondensationskatalysator umfassen Tetraalkyltitanate, Dialkylzinnoxid, wie zum Beispiel Dibutylzinnoxid, Tetraalkylzinn, wie zum Beispiel Dibutylzinnndilaurat, Dialkylzinnoxidhydroxid, wie zum Beispiel Butylzinnoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinn(II)-oxid oder Mischungen davon. Die Katalysatoren werden beispielsweise in Anteilen von 0,01 Molprozent bis ungefähr 5 Molprozent ausgewählt, basierend auf der Ausgangspolyester, die bzw. der zur Erzeugung des Polyesterharzes verwendet wird.

[0060] Soweit hier der Begriff „Partikelgröße“ Verwendung findet, bezieht er sich allgemein auf den D₅₀-massegemittelten Durchmesser (Mass Median Diameter, MMD) oder den massegemittelten Durchmesser der logarithmischen Normalverteilung. Der MMD gilt als der durchschnittliche massebezogene Partikeldurchmesser.

[0061] In Ausführungsformen hat das Kompositharz eine Partikelgröße in einem Bereich von ungefähr 5 nm bis ungefähr 500 nm, von ungefähr 10 nm bis ungefähr 200 nm, von ungefähr 20 nm bis ungefähr 100 nm.

[0062] In Ausführungsformen gibt es eine Beladung mit Metall im Kompositharz in einem Bereich von ungefähr 27.000 ppm bis ungefähr 40.000 ppm, von ungefähr 27.500 ppm (2,75 %) bis ungefähr 37.500 ppm (3,75 %), von ungefähr 28.000 ppm (2,8 %) bis ungefähr 35.000 ppm (3,5 %), von ungefähr 28.500 ppm bis ungefähr 34.000 ppm, obwohl der Anteil außerhalb dieser Bereiche liegen kann, solange einer größer ist als ungefähr 27.500 ppm.

ii) Optionale Tonerharze

[0063] In Ausführungsformen können die Tonerpartikel des Weiteren ein zweites Polyesterharz umfassen, dass sulfoniert sein kann oder auch nicht und/oder ein Styrol-/Acrylatharz sein kann.

[0064] Ein beliebiges Polyesterharz kann verwendet werden, einschließlich der Harze, die in der US 6,593,049 B1 und US 6,756,176 B2 beschrieben sind. Die Polyester können amorph, kristallin oder beides sein. Zu geeigneten amorphen Harzen zählen solche, die in der US 6,063,827 A offenbart sind. Zu geeigneten kristallinen Harzen zählen solche, die in der US 2006/0222991 A1 offenbart sind. Geeignete Polyesterharze können auch eine Mischung aus einem amorphen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz umfassen, wie das in der US 6,830,860 B2 beschrieben ist.

[0065] In Ausführungsformen kann ein ungesättigtes Polyesterharz als ein Polyesterlatexharz verwendet werden. Beispiele solcher Harze umfassen jene, die in der US 6,063,827 A offenbart sind. Beispieldichte ungesättigte Polyesterharze umfassen unter anderem Poly(1,2-propylenfumarat), Poly(1,2-propylenmaleat), Poly(1,2-propylenitaconat) und so weiter oder Kombinationen davon.

[0066] Ein „kristallines Polyesterharz“ ist eines, das in der Differentialscanningkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) keine schrittweise endotherme Mengenvariation aufweist, sondern eine deutliche endotherme Spitze. Allerdings wird auch ein Polymer als kristalliner Polyester bezeichnet, das durch Kopolymerisierung einer kristallinen Polyesterhauptkette und mindestens einer anderen Komponente gewonnen wird, wenn der Anteil der anderen Komponente 50 Masseprozent oder weniger beträgt.

[0067] Monomerpolysäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen können wünschenswert sein, um einen geeigneten Kristallschmelzpunkt und geeignete Ladungseigenschaften zu erzielen. Zur Verbesserung der Kristallinität kann eine geradkettige Polycarbonsäure vorhanden sein in einem Anteil von ungefähr 95 Molprozent oder mehr der Säurekomponente, von mehr als ungefähr 98 Molprozent der Säurekomponente. Für die sonstigen Polysäuren gelten keine bestimmten Einschränkungen, und Beispiele hierfür umfassen herkömmlich bekannte Polycarbonsäuren und Polyhydridalkohole, zum Beispiel diejenigen, die im „Polymer Data Handbook: Basic Edition“, (Soc. Polymer Science, Japan Ed.: Baihukan) beschrieben sind. Als Alkoholkomponente können aliphatische Alkohole mit von ungefähr 6 bis ungefähr 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden, um die wünschenswerten Kristallschmelzpunkte und Ladungseigenschaften zu erzielen. Zur Erhöhung der Kristallinität kann es nützlich sein, die geradkettigen Polyalkohole in einem Anteil von ungefähr 95 Molprozent oder mehr, von ungefähr 98 Molprozent oder mehr zu verwenden.

[0068] Beispiele für kristalline Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Mischungen davon und dergleichen.

[0069] Spezifische kristalline Harze können Polyester-basiert sein, wie zum Beispiel Poly(ethylen-adipat), Poly(propylen-adipat), Poly(butylene-adipat), Poly(pentylen-adipat), Poly(hexylen-adipat), Poly(octylen-adipat), Poly(ethylen-succinat), Poly(propylene-succinat), Poly(butylene-succinat), Poly(pentylen-succinat), Poly(hexylen-succinat), Poly(octylen-succinat), Poly(ethylen-sebacat), Poly(propylene-sebacat), Poly(butylene-sebacat), Poly(pentylen-sebacat),

Poly(hexylen-sebacat), Poly(octylen-sebacat), Poly(decylen-sebacat), Poly(decylen-decanoat), Poly(ethylen-decanoat), Poly(ethylendodecanoat), Poly(nonylen-sebacat), Poly(nonylen-decanoat), Copoly(ethylen-fumarat)-copol(ethylen-sebacat), Copoly(ethylen-fumarat)-copol(ethylen-decanoat) oder Copoly(ethylen-fumarat)-copol(ethylen-dodecanoat).

[0070] Beispiele für Polyamide umfassen Poly(ethylen-adipamid), Poly(propylenadipamid), Poly(butylen-adipamid), Poly(pentylen-adipamid), Poly(hexylen-adipamid), Poly(octylen-adipamid), Poly(ethylen-succinimid) oder Poly(propylen-sebacamid).

[0071] Beispiele für Polyimide umfassen Poly(ethylen-adipimid), Poly(propylenadipimid), Poly(butylen-adipimid), Poly(pentylen-adipimid), Poly(hexylen-adipimid), Poly(octylen-adipimid), Poly(ethylen-succinimid), Poly(propylen-succinimid) oder Poly(butylen-succinimid).

[0072] Das kristalline Harz kann beispielsweise in einem Anteil von ungefähr 4 bis ungefähr 14 Masseprozent der Tonerkomponenten, von ungefähr 5 bis ungefähr 12 Masseprozent, von ungefähr 6 bis ungefähr 10 Masseprozent der Tonerharze vorhanden sein. Das kristalline Harz kann verschiedene Schmelzpunkte haben, die beispielsweise von ungefähr 30 °C bis ungefähr 120 °C, von ungefähr 50 °C bis ungefähr 90 °C betragen. Das kristalline Harz kann eine massedurchschnittliche Molekularmasse (M_w), gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC), von beispielsweise ungefähr 15.000 bis ungefähr 30.000, von ungefähr 20.000 bis ungefähr 25.000 haben. Die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) eines kristallinen Harzes kann beispielsweise von ungefähr 2 bis ungefähr 6, von ungefähr 3 bis ungefähr 5 betragen. Die Größe der kristallinen Harzpartikel kann von ungefähr 170 bis 230 mm, von ungefähr 180 bis ungefähr 220 mm, von ungefähr 190 bis ungefähr 210 nm betragen.

[0073] Amorphes Harz mit hohem Molekulargewicht (High Molecular Weight, HMW) kann ein Molekulargewicht von ungefähr 70.000 (70 k) bis ungefähr 84 k, von ungefähr 72 k bis ungefähr 82 k, von ungefähr 74 k bis ungefähr 80 k haben. Amorphes Harz mit geringem Molekulargewicht (Low Molecular Weight, LMW) kann ein Molekulargewicht von ungefähr 12 k bis ungefähr 24 k, von ungefähr 14 k bis ungefähr 22 k, von ungefähr 16 k bis ungefähr 20 k haben.

[0074] Die Größe der amorphen Harzpartikel kann von ungefähr 170 bis 230 mm, von ungefähr 180 bis ungefähr 220 mm, von ungefähr 190 bis ungefähr 210 nm betragen.

[0075] Der Gesamtanteil des amorphen Harzes in den Tonerkernen kann von ungefähr 75 Masseprozent bis ungefähr 90 Masseprozent der Harze in einem Tonerkern betragen.

[0076] Polyesterharze können unter Verwendung herkömmlicher bekannter Verfahren aus einer Kombination von Komponenten synthetisiert werden, die aus den oben angegebenen Monomerkomponenten ausgewählt sind. Beispielhafte Verfahren umfassen den Esteraustausch und die direkte Polykondensation, die einzeln oder in Kombination verwendet werden können. Das Molverhältnis (Säurekomponente/Alkoholkomponente) bei Reaktion der Säurekomponente und der Alkoholkomponente kann abhängig von den Reaktionsbedingungen variieren. Das Molverhältnis beträgt üblicherweise 1/1 bei direkter Polykondensation. Beim Esteraustausch kann ein Monomer, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Neopentylglycol oder Cyclohexandimethanol, das unter Vakuum abdestilliert werden kann, im Überschuss verwendet werden.

[0077] In Ausführungsformen umfassen Tonerpartikel des Weiteren ein Styrol-/Acrylatharz. Es kann ein beliebiges Monomer verwendet werden, dass sich zur Zubereitung eines Styrol-/Acrylatlatex zur Verwendung in einem Toner eignet. Derartige Latexe können mit herkömmlichen Verfahren produziert werden.

[0078] Geeignete Monomere umfassen beispielsweise unter anderem Styrole, Acrylate, Methacrylate, Butadiene, Isoprene, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Acrylonitrile, Kombinationen davon und dergleichen. Beispielhafte Monomere umfassen unter anderem Styrol, Alkylacrylat, wie zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Dodecylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Chlorethylacrylat; β -Carboxyethylacrylat (β -CEA), Phenylacrylat, Methyl-acloracrylat, Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat und Butylmethacrylat; Butadien; Isopren; Methacrylsäurenitril; Acrylsäurenitril; Vinylether, wie zum Beispiel Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylethylether und dergleichen; Vinylester, wie zum Beispiel Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat und Vinylbutyrat; Vinylketone, wie zum Beispiel Vinylmethylketon, Vinylhexylketon und Methylisopropenylketon; Vinylidenhalogenide, wie zum Beispiel Vinylidenchlorid und Vinylidenchlorfluorid; N-vinylin-dol; N-vinylpyrrolidon; Methacrylat (MA); Acrylsäure; Methacrylsäure; Acrylamid; Methacrylamid; Vinylpyridin; Vinylpyrrolidon; Vinyl-N-methylpyridiniumchlorid; Vinylnaphthalen; p-Chlorstyrol; Vinylchlorid; Vinylbromid; Vinylfluorid; Ethylen; Propylen; Butylen; Isobutylene und dergleichen oder Mischungen davon.

[0079] Beispielhafte Styrol-/Acrylatpolymere umfassen Styrolacrylate, Styrolbutadiene, Styrolmethacrylate, und insbesondere Poly(styrol-alkylacrylat), Poly

(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-1,3-dienacrylsäure), Poly(styrol-alkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-1,3-dien-acrylnitril-acrylsäure), Poly(alkylacrylat-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylatbutadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Polystyrolisopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly(styrol-butadien-acrylsäure), Poly(styrol-butadien-methacrylsäure), Poly(styrolbutadien-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-butylmethacrylat-acrylsäure), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), Poly(butylmethacrylat-acrylsäure), Poly(acrylnitril-butylacrylat-acrylsäure) oder Kombinationen davon. Das Polymer kann ein Blockcopolymer, ein statistisches oder ein alternierendes Copolymer sein.

[0080] Weitere veranschaulichende Beispiele eines Styrol-/Acrylatlatexcopolymers umfassen Poly(styrol-n-butylacrylat- β -CEA), Poly(alkylmethacrylat), Poly(styrolalkylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-1,3-dien-acrylnitril), Poly(alkylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butadien-acrylnitril), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril) oder dergleichen.

iii) Latexe

[0081] Wie hier erwähnt, kann ein beliebiges geeignetes Tensid verwendet werden, um eine Latex-, Pigment- oder Wachsdispersion gemäß der vorliegenden Offenbarung zuzubereiten. Abhängig vom Emulsionssystem kann ein beliebiges gewünschtes nichtionisches oder ionisches Tensid, wie zum Beispiel ein anionisches oder kationisches Tensid in Betracht gezogen werden.

[0082] Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen unter anderem Natriumdodecylsulfat (Sodium Dodecylsulfate, SDS), Natriumdodecylbenzensulfonat, Natriumdodecylnaphthalensulfat, Dialkylbenzenalkylsulfate und -sulfonate, Abietinsäure,

NEOGEN R® und NEOGEN SC®, erhältlich von Kao, TaycaPower, erhältlich von Tayca Corp., DOW-FAX®, erhältlich von Dow Chemical Co., CALFAX® DB-45 (Pilot, OH) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0083] Beispiele für geeignete kationische Tenside umfassen unter anderem Dialkylbenzenalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethyldimethylammoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C₁₂,C₁₅,C₁₇-Trimethylammoniumbromide, Halogenidsalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylaminen, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL® und ALKAQUAT® (erhältlich von Alkaril Chemical Company), SANIZOL® (Benzalkoniumchlorid, erhältlich von Kao Chemicals) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0084] Beispiele für geeignete nichtionische Tenside umfassen unter anderem Polyvinylalcohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearyl ether, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxy poly(ethylenoxy)ethanol (erhältlich von sanofi als ANTAROX 890®, IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210® und ANTAROX 897®) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0085] Die Tenside können in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil eingesetzt werden, beispielsweise als mindestens ungefähr 0,01 Masseprozent der Reaktionspartner, als mindestens ungefähr 0,1 Masseprozent der Reaktionspartner, obwohl der Anteil auch außerhalb dieses Bereichs liegen kann.

[0086] Ein Initiator oder eine Mischung von Initiatoren kann in einem Latexprozess und einem Tonerprozess verwendet werden. In Ausführungsformen kann ein Initiator aus bekannten radikalischen Polymerisationsinitiatoren ausgewählt werden. Beispiele für geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren umfassen unter anderem Peroxide, Pertriphenylacetat, tert-Butylperformat, Natriumpersulfat, Azoverbindungen und dergleichen.

[0087] Auf Basis der zu polymerisierenden Gesamtmasse der Monomere kann ein Initiator in einem Anteil von ungefähr 0,1 % bis ungefähr 5 % vorhanden sein, obwohl er auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann.

[0088] Optional kann ein Kettenübertragungsmittel verwendet werden, um den Polymerisationsgrad

eines Latex zu steuern und um dadurch das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der erzeugten Latexe zu steuern. Es kann nachvollzogen werden, dass ein Kettenübertragungsmittel Teil eines Latexpolymers werden kann.

[0089] Ein Kettenübertragungsmittel kann eine kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung haben. Eine kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung weist eine Absorptionsspitze in einem Wellenzahlbereich auf, der in einem Infrarotabsorptionsspektrum von 500 bis 800 cm⁻¹ liegt. Wenn ein Kettenübertragungsmittel in ein Latex und einen aus einem Latex hergestellten Toner integriert ist, kann die Absorptionsspitze verändert sein, beispielsweise zu einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4.000 cm⁻¹.

[0090] Beispielhafte Kettenübertragungsmittel umfassen unter anderem n-C₃₋₁₅alkylmercaptane, verzweigte Alkylmercaptane, aromatische Ring enthaltende Mercaptane und so weiter. Beispiele für derartige Kettenübertragungsmittel umfassen auch unter anderem Dodecanethiol, Butanethiol, Isooctyl-3-mercaptopropionat, 2-Methyl-5-t-butyl-thiophenol, Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstofftetrabromid und dergleichen. Die Begriffe „Mercaptan“ und „Thiol“ können austauschbar verwendet werden, um eine C-SH-Gruppe zu bezeichnen.

[0091] Auf Basis der zu polymerisierenden Gesamtmasse der Monomere kann ein Kettenübertragungsmittel in einem Anteil von ungefähr 0,1 % bis ungefähr 7 % vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann.

[0092] In Ausführungsformen kann optional ein Verzweigungsmittel einbezogen werden, um die Verzweigungsstruktur eines Ziellatex zu steuern. Beispielhafte Verzweigungsmittel umfassen unter anderem Decanedioldiacrylat (ADOD), Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Trimellithsäure, Pyromellithsäure und Mischungen davon.

[0093] Auf Basis der zu polymerisierenden Gesamtmasse der Monomere kann ein Verzweigungsmittel in einem Anteil von ungefähr 0 % bis ungefähr 2 % vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann.

[0094] In einem Latexprozess und einem Tonerprozess gemäß der Offenbarung kann die Emulgierung durch jeden beliebigen geeigneten Prozess erfolgen, zum Beispiel durch Mischung, optional bei erhöhter Temperatur. Beispielsweise kann eine Emulsionsmischung in einem Homogenisator bei ungefähr 200 bis ungefähr 400 U/Min. und bei einer Temperatur von ungefähr 20 °C bis ungefähr 80 °C für einen Zeitraum von ungefähr 1 Min. bis ungefähr 20 Min. gemischt werden, obwohl Drehzahl, Temperatur

und Zeit auch außerhalb dieser Bereiche liegen können.

[0095] Jede Art von Reaktor kann ohne Einschränkungen verwendet werden. Ein Reaktor kann Einrichtungen zum Umrühren der darin enthaltenen Zusammensetzungen enthalten, zum Beispiel einen Impeller. Ein Reaktor kann mindestens einen Impeller enthalten. Zum Bilden eines Latex und/oder eines Toners kann ein Reaktor über einen gesamten Prozess hinweg betrieben werden, sodass die Impeller mit einer Mischrate von ungefähr 10 bis ungefähr 1.000 U/Min. betrieben werden.

[0096] Nach Abschluss der Monomerhinzufügung kann einem Latex die Stabilisierung ermöglicht werden, indem die Bedingungen über einen Zeitraum aufrechterhalten werden, beispielsweise für ungefähr 10 bis ungefähr 300 Minuten, bevor die Abkühlung erfolgt. Optional kann ein durch einen oben beschriebenen Prozess gebildetes Latex durch nach dem Stand der Technik bekannte Standardverfahren isoliert werden, beispielsweise durch Koagulierung, Fällung, Zentrifugierung, Filterung, Waschung, Trocknung oder dergleichen.

[0097] Ein Latex der vorliegenden Offenbarung kann schmelzgemischt oder in anderer Weise mit verschiedenen Tonerbestandteilen gemischt werden, beispielsweise mit einer optionalen Wachsdispersion, einem optionalen Färbemittel, einem optionalen zusätzlichen Harz, einem optionalen Koagulans, einem optionalen Siliziumdioxid, einem optionalen ladungsverstärkendem Zusatzstoff oder ladungssteuernden Zusatzstoff, einem optionalen Tensid, einem optionalen Emulgator, einem optionalen Flüssigzusatzstoff und dergleichen. Optional kann ein Latex (z. B. ungefähr 40 % Feststoffe) bis zu einer gewünschten Feststoffbelastung (z. B. zu ungefähr 12 bis ungefähr 15 Masseprozent Feststoffe) verdünnt werden, bevor es in eine Tonerzusammensetzung formuliert wird.

[0098] Verfahren zur Herstellung von Latexharzen können gemäß der Beschreibung in der US 7.524.602 B2 durchgeführt werden.

c) Optionale Färbemittel

[0099] In Ausführungsformen können die Tonerpartikel optional ein oder mehrere Färbemittel umfassen. In anderen Ausführungsformen können die Tonerpartikel farblos oder durchsichtig sein. Verschiedene bekannte geeignete Färbemittel, wie zum Beispiel Farbstoffe, Pigmente, Farbstoffmischungen, Pigmentmischungen, Farbstoff- und Pigmentmischungen und dergleichen können in einen Toner aufgenommen werden. Das Färbemittel kann in einem Anteil von beispielsweise 0 bis ungefähr 35 Masseprozent eines Toners in einen Toner aufge-

nommen werden, obwohl auch Anteile außerhalb dieses Bereichs verwendet werden können.

[0100] Beispiele für geeignete Färbemittel umfassen Kohlenstoffschwarz, wie zum Beispiel REGAL 330®; Magnetite, wie zum Beispiel Mobay-Magnetite MO8029™ und M08060™; Columbian-Magnetite; MAPICO BLACKS™, oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite CB4799™, CB5300™, CB5600™ und MCX6369™; Bayer-Magnetite, BAY-FERROX 8600™ und 8610™; Northern Pigments-Magnetites, NP-604™ und NP-608™; Magnox-Magnetite TMB-100™ oder TMB-104™ und dergleichen. Farbige Pigmente können Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Braun, Blau oder Mischungen davon sein. Bei dem Pigment oder den Pigmenten kann es sich um wasserbasierte Pigmentdispersionen handeln.

[0101] Spezifische Beispiele für Pigmente umfassen wasserbasierte Pigmentdispersionen SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE und AQUATONE von SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™, erhältlich von Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ und BON RED C™, erhältlich von Dominion Color Corp., Ltd., Toronto, CA, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ von sanofi, CINQUASIA MAGENTA™, erhältlich von E.I. DuPont de Nemours & Co. und dergleichen. Die zur Auswahl stehenden Färbemittel sind Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb und Mischungen davon. Beispiele für Magenta-Färbemittel sind 2,9-Dimethyl-substituierter Chinacridon- und Anthrachinonfarbstoff, der im Color Index (CI) als CI 60710, CI Dispersed Red 15 identifiziert ist, Diazofarbstoff, der im Color Index als CI 26050, CI Solvent Red 19 identifiziert ist, und dergleichen. Veranschaulichende Beispiele für Cyan umfassen Kupfertetra(octadecylsulfonamid)phthalocyanin, x-Kupferphthalocyanin-Pigment, das im Color Index als CI 74160 gelistet ist, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, Anthrathrene Blue, das im Color Index als CI 69810 identifiziert ist, Special Blue X-2137 und dergleichen. Beispiele für Gelb sind Diarylidgelb 3,3-Dichlorbenzidenacetanilide, ein Monoazopigment, das im Color Index als CI 12700 identifiziert ist, CI Solvent Yellow 16, ein Nitrophenylaminsulfonamid, das im Color Index als Foron Yellow SE/GLN identifiziert ist, CI Dispersed Yellow 33 2,5-Dimethoxy-4-sulfonanilidphenylazo-4'-chlor-2,5-dimethoxyacetanilid und Permanent Yellow FGL. Auch farbige Magnetite, wie zum Beispiel Mischungen aus MAPICO BLACK™, und Cyan-Komponenten können als Färbemittel ausgewählt werden. Ausgewählt werden können auch andere bekannte Färbemittel, zum Beispiel Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) und Sunperse Carbon Black

LHD 9303 (Sun Chemicals), und farbige Farbstoffe, wie zum Beispiel Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (sanofi), Sunperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991 K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (sanofi), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunperse Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (sanofi), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann, CA), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Co.), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871 K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), Kombinationen der vorgenannten und dergleichen.

d) Optionales Wachs

[0102] Ein Toner der vorliegenden Offenbarung kann optional ein Wachs enthalten, bei dem es sich entweder um einen Einzeltyp von Wachs oder um eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Wachsen handeln kann. Bei Einbeziehung kann das Wachs in einem Anteil von beispielsweise zwischen ungefähr 1 Masseprozent bis ungefähr 25 Masseprozent eines Tonerpartikels vorhanden sein. Der Schmelzpunkt eines Wachsens kann bei mindestens ungefähr 60 °C, bei mindestens ungefähr 70 °C, bei mindestens ungefähr 80 °C liegen. Wachse, die ausgewählt werden können, umfassen Wachse, die beispielsweise eine massedurchschnittliche Molekularmasse von ungefähr 500 bis ungefähr 20.000, von ungefähr 1.000 bis ungefähr 10.000 haben. Die Größe der Wachspartikel kann von ungefähr 125 nm bis ungefähr 250 nm, von ungefähr 150 bis ungefähr 225 nm, von ungefähr 175 bis ungefähr 200 nm betragen.

[0103] Die Wachse, die verwendet werden können, umfassen beispielsweise Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutenwachse, wie sie etwa von Allied Chemical und Petrolite Corporation handelsüblich erhältlich sind, zum Beispiel POLYWAX™, Polyethylenwache von Baker Petrolite, Wachsemulsionen, die erhältlich sind von Michaelman, Inc. und der Daniels Products Company, EPOLENE N-15™, das handelsüblich erhält-

lich ist von Eastman Chemical Products, Inc., VIS-COL 550-P™, ein Polypropylen mit geringer masse-durchschnittlicher Molekularmasse, das von Sanyo Kasei K. K. erhältlich ist; pflanzliche Wachse, wie zum Beispiel Karnaubawachs, Reiswachs, Kandelilawachs, Sumachwachs und Jojobaöl; tierische Wachse, wie zum Beispiel Bienenwachs; mineralische Wachse und erdölbasierte Wachse, wie zum Beispiel Montanwachs, Ozokerit, Ceresin, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs und Fischer-Tropsch-Wachs; aus höherer Fettsäure und höherem Alkohol gewonnene Esterwachse, wie zum Beispiel Stearylstearat und Behenylbehenat; aus höherer Fettsäure und monovalenten oder multivalenten niederen Alkoholmonomeren gewonnene Esterwachse, wie zum Beispiel Butylstearat, Propyoleat, Glyceridmonostearat, Glyceriddistearat, Pentaerythritoltetrabehenat; aus höherer Fettsäure und monovalenten oder multivalenten niederen Alkoholmultimeren gewonnene Esterwachse, wie zum Beispiel Diethylenglycolmonostearat, Dipropylenglycoldistearat, Diglyceryldistearat und Triglyceryltetrastearat; höhere Sorbitan-Fettsäureesterwachse, wie zum Beispiel Sorbitanmonostearat, und höhere Cholesterin-Fettsäureesterwachse, wie zum Beispiel Cholesterinstearat. Beispiele für funktionalisierte Wachse, die verwendet werden können, umfassen zum Beispiel Amine, Amide, zum Beispiel AQUA SUPER-SLIP 6550™ und SUPERSLIP 6530™, erhältlich von Micro Powder Inc., fluorierte Wachse, zum Beispiel POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™ und POLYSILK 14™, erhältlich von Micro Powder Inc., gemischte fluorierte Amidwachse, zum Beispiel MICROSPERSION 19™, erhältlich von Micro Powder Inc., Imide, Ester, quaternäre Amine, Carbonsäuren oder Acrylpolymer-Emulsion, zum Beispiel JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, alle erhältlich von SC Johnson Wax, chlorierte Polypropylene und Polyethylene, erhältlich von Allied Chemical und Petrolite Corporation und SC Johnson Wax und so weiter. In Ausführungsformen können auch Mischungen und Kombinationen der zuvor genannten Wachse verwendet werden.

e) Tonerzubereitung

[0104] Die Zubereitung der Tonerpartikel kann mit jedem beliebigen Verfahren erfolgen, das in den Zuständigkeitsbereich des Fachmanns fällt. Obwohl im Folgenden Ausführungsformen in Bezug auf die Herstellung von Tonerpartikeln im Hinblick auf Emulsionsaggregationsprozesse (EA-Prozesse) beschrieben werden, kann jedes beliebige geeignete Verfahren zur Zubereitung von Tonerpartikeln verwendet werden, einschließlich chemischer Prozesse, wie zum Beispiel die Suspensions- und Ein kapselungsprozesse, die in der US 5.290.654 A und US 5.302.486 A offenbart sind.

[0105] Tonerzusammensetzungen können durch EA-Prozesse zubereitet werden, wie zum Beispiel einen Prozess, der das Aggregieren eines Sulfolpolyester-Metallionen-Nanopartikel-Kompositharzes, eines optionalen zweiten Tonerharzes, eines optionalen Wachses, eines optionalen Färbemittels und beliebiger anderer erwünschter oder erforderlicher Zusatzstoffe umfasst, um eine Mischung zu bilden, zum Beispiel in einem Chargenreaktor oder einem kontinuierlichen Reaktor. Der pH der resultierenden Mischung kann durch eine Säure eingestellt werden, wie zum Beispiel durch Essigsäure, Salpetersäure oder dergleichen. In Ausführungsformen kann der pH einer Mischung auf ungefähr 2 bis ungefähr 4,5 eingestellt werden. Zusätzlich kann eine Mischung in Ausführungsformen homogenisiert werden. Die Homogenisierung kann erreicht werden, indem mit ungefähr 600 bis ungefähr 4.000 Umdrehungen pro Minute (U/Min.) gemischt wird. Die Homogenisierung kann durch beliebige geeignete Einrichtungen erreicht werden, einschließlich beispielsweise mit einem IKA ULTRA TURRAX T50 Sondenhomogenisator.

[0106] Ein Sulfolpolyester-Metallionen-Nanopartikel-Kompositharz wird mit optionalem anderen Harz (bzw. anderen Harzen) und optionalem Tensid gemischt, um eine Harzemulsion zu bilden. Auf Basis der Tonergesamtmasse kann ein Latex in einem Anteil von ungefähr 50 % bis ungefähr 98 % vorhanden sein, obwohl er auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann. Die Größe der Harzpartikel kann von ungefähr 100 nm bis ungefähr 250 nm, von ungefähr 120 bis ungefähr 225 nm, von ungefähr 130 bis ungefähr 220 nm betragen, obwohl die Partikelgröße außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Harzpartikel können dann im Rahmen einer Design-Entscheidung mit beliebigem optionalem Wachs, beliebigem optionalem Färbemittel und den anderen Tonerreagenzien kombiniert werden, um Kernpartikel zu bilden.

[0107] Nach der Zubereitung der obigen Mischung kann ein Aggregationsmittel (oder Koagulans oder Flockungsmittel) hinzugefügt werden, um aggregierte Kernpartikel zu bilden. Geeignete Aggregationsmittel umfassen zum Beispiel wässrige Lösungen eines bivalenten Kations oder eines multivalenten Kations. Ein Aggregationsmittel können beispielsweise Polyaluminumhalogenide, wie zum Beispiel Polyaluminumchlorid (PAC) oder das entsprechende Bromid, Fluorid oder Iodid, Polyaluminumsilicate, wie zum Beispiel Polyaluminiumsulfosilikat (PASS), und wasserlösliche Metallsalze, einschließlich Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrit, Calciumoxylat, Calciumsulfat, Magnesiumacetat, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Zinkacetat, Zinknitrat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Magnesiumbromid, Kupfer-

chlorid, Kupfersulfat oder Kombinationen davon sein. In Ausführungsformen kann das Hinzufügen eines Aggregationsmittels zu einer Mischung bei einer Temperatur erfolgen, die unter der Glasübergangstemperatur (T_g) eines Harzes liegt.

[0108] Das Hinzufügen eines Aggregationsmittels zu einer Mischung zur Tonerbildung kann in einem Anteil erfolgen, der zum Beispiel von ungefähr 0,1 Teilen pro Hundert (pph) bis ungefähr 5 pph, von ungefähr 0,25 pph bis ungefähr 4 pph beträgt.

[0109] Zur Steuerung der Aggregation von Partikeln kann ein Aggregationsmittel im zeitlichen Verlauf in eine Mischung dosiert werden. Beispielsweise kann ein Mittel über einen Zeitraum von ungefähr 5 bis ungefähr 240 Minuten in eine Mischung dosiert werden. Das Hinzufügen eines Mittels kann auch erfolgen, während eine Mischung unter Rührbedingungen gehalten wird, in Ausführungsformen von ungefähr 50 U/Min. bis ungefähr 1.000 U/Min, und bei einer Temperatur, die unter der T_g eines Harzes liegt.

[0110] Die Aggregation kann damit fortgesetzt werden, indem eine erhöhte Temperatur aufrechterhalten wird oder indem die Temperatur langsam erhöht wird, zum Beispiel von ungefähr 40 °C auf ungefähr 100 °C, und die Temperatur für eine Zeit von ungefähr 0,5 Stunden bis ungefähr 6 Stunden gehalten wird, während weiterhin gerührt wird, um aggregierte Kernpartikel bereitzustellen.

[0111] Die Aggregation der Kernpartikel kann zugelassen werden, bis eine vorgegebene gewünschte Partikelgröße erreicht ist. Die Überwachung der Partikelgröße kann mit einem nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, zum Beispiel mit einem COULTER-ZÄHLER zur Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgröße. In Ausführungsformen kann die Partikelgröße von ungefähr 4 bis ungefähr 7 µm betragen.

[0112] Sobald eine gewünschte endgültige Größe der Tonerpartikel erreicht ist, kann der pH einer Mischung mit einer Base auf einen Wert von ungefähr 6 bis ungefähr 10, von ungefähr 5 bis ungefähr 8 eingestellt werden. Durch die Einstellung des pH wird das Tonerwachstum eingefroren, das heißt zum Anhalten gebracht. Die zum Anhalten des Tonerwachstums verwendete Base kann jede geeignete Base umfassen, wie zum Beispiel Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen davon und dergleichen. In Ausführungsformen kann ein Mittel wie zum Beispiel Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) oder äquivalente funktionelle Verbindungen hinzugefügt werden, um den pH auf den oben erwähnten gewünschten Wert einzustellen.

f) Optionale Schale

[0113] In Ausführungsformen kann auf die gebildeten Tonerpartikel eine Schale aufgebracht werden. Jedes oben beschriebene oder nach dem Stand der Technik bekannte Harz, das sich als Kernharz eignet, kann als ein Schalenharz verwendet werden, wie zum Beispiel ein Polyesterharz oder ein (Sulfo)polyester-Metall-Nanopartikel-Kompositharz. Das Aufbringen eines Schalenharzes kann mit jedem beliebigen Verfahren erfolgen, das in den Zuständigkeitsbereich des Fachmanns fällt. In Ausführungsformen kann ein Schalenharz in einer Emulsion vorhanden sein, die jedes beliebige Tensid enthält, das hier beschrieben ist. Die aggregierten Partikel können mit dieser Emulsion kombiniert werden, sodass das Harz eine Schale über den gebildeten Aggregaten bildet. In Ausführungsformen kann ein amorpher Polyester verwendet werden, um eine Schale über Aggregaten zu bilden, um Tonerpartikel mit einer Kern-Schalen-Konfiguration zu bilden.

[0114] Die Tonerpartikel können einen Durchmesser von ungefähr 3 bis ungefähr 8 µm, von ungefähr 4 bis ungefähr 7 µm haben, und die optionale Schale kann ungefähr 5 bis ungefähr 50 Masseprozent der Tonerpartikel ausmachen, obwohl ein Anteil außerhalb dieses Bereichs liegen kann. Eine dicke Schale kann wünschenswert sein, um aufgrund einer größeren Oberfläche eines Tonerpartikels Ladungseigenschaften bereitzustellen. Damit kann ein Schalenharz in einem Anteil von ungefähr 30 Masseprozent bis ungefähr 70 Masseprozent der Tonerpartikel vorhanden sein. In Ausführungsformen hat eine Schale eine höhere T_g als die aggregierten Tonerpartikel. Eine Schale kann eine oder mehrere Tonerkomponenten tragen, wie zum Beispiel eine ladungsssteuernde Mittel, ein Färbemittel, wie zum Beispiel ein Kohlenstoffschwarz, ein Siliziumdioxid und so weiter.

[0115] In Ausführungsformen kann ein Photoinitiator in eine Harzmischung zur Bildung einer Schale einzbezogen werden. Damit kann ein Photoinitiator in einem Kern, in einer Schale oder in beidem vorhanden sein. Ein Photoinitiator kann in einem Anteil von ungefähr 1 Masseprozent bis ungefähr 5 Masseprozent der Tonerpartikel vorhanden sein. Ein Schalenharz kann ein Verzweigungsmittel enthalten.

[0116] In Ausführungsformen wird ein Metall-Nanopartikel auf der Oberfläche eines Tonerkernpartikels reduziert, indem ein Tonerpartikel einer Metallionenquelle, wie sie hier offenbart oder nach dem Stand der Technik bekannt sind, und einem Reduktionsmittel ausgesetzt wird, wie sie hier offenbart oder nach dem Stand der Technik bekannt sind.

[0117] Wie hier vorstehend offenbart wurde, kann eine Schale die gesamte Oberfläche eines Partikels

oder einen beliebigen Abschnitt davon bedecken. Damit kann eine Tonerschale einen Tonerkernpartikel einkapseln, oder eine Schale kann auf einem Abschnitt oder auf Abschnitten der Oberfläche eines Kernpartikels gefunden werden.

g) Optionale Koaleszenz

[0118] Nach der Aggregation auf eine erwünschte Partikelgröße, optional mit Bildung einer Schale über oder auf einem Tonerkernpartikel wie oben beschrieben, können die Partikel dann in eine gewünschte endgültige Form koalesziert werden, wobei die Koaleszenz beispielsweise erreicht wird, indem eine Mischung auf eine Temperatur von ungefähr 55 °C bis ungefähr 100 °C erhitzt wird. Höhere oder niedrigere Temperaturen können verwendet werden, wobei es verständlich sein sollte, dass die Temperatur eine Funktion der verwendeten Harze ist.

[0119] Die Koaleszenz kann über einen Zeitraum von ungefähr 1 Min. bis ungefähr 9 Stunden fortgesetzt werden, obwohl auch Zeiten außerhalb dieses Bereichs gelten können, beispielsweise abhängig davon, ob die Koaleszenz in einem Chargenreaktor erfolgt oder in einem Mikroreaktor.

[0120] In einem kontinuierlichen System oder Reaktor oder einem Mikroreaktor werden reduzierte Volumina von Reagenzien unidirektional durch einen Reaktor geleitet. Beispielsweise werden aggregierte Partikel und Reaktionspartner, oftmals in einer Aufschämmung, aus einem Chargen- oder einem kontinuierlichen Reaktor kontinuierlich, diskontinuierlich oder dosiert in steuerbaren Raten und in steuerbaren Anteilen durch kommunizierende Einrichtungen zugeführt, etwa Leitungen, Kanäle, Rohre und so weiter, die aus geeigneten Materialien bestehen, um die Inkubation in einem kontinuierlichen Reaktor zu ermöglichen. Die kommunizierenden Einrichtungen können umfassen und ein kontinuierlicher Reaktor umfasst eine oder mehrere Einrichtungen zur Steuerung der Temperatur der darin enthaltenen Inhalte, wie beispielsweise ein Heiz- oder Kühlelement. Heiz- und Kühlelemente können entlang den kommunizierenden Einrichtungen und entlang dem Fließweg eines kontinuierlichen Reaktors positioniert sein, um ein gesteuertes oder bestimmtes Temperaturprofil für die kommunizierten Reaktionspartner innerhalb einer kommunizierenden Einrichtung und einem Reaktor oder einer Reaktoreinheit und einer aggregierten Partikelaufschämmung in einem kontinuierlichen Reaktor bereitzustellen. Eine Pumpe oder Vorschubeinrichtung kann für die Bewegung einer Aufschämmung aus einem Chargenreaktor in und durch einen kontinuierlichen Reaktor hindurch sorgen. Ein kontinuierlicher Reaktor kann weitere Vorschubeinrichtungen umfassen, um eine

gewünschte Flussrate durch ihn hindurch aufrechtzuerhalten.

[0121] Ein kontinuierlicher Reaktor kann eine Reihe von Rohren, Kanälen, Hohlräumen, rohrförmigen Hohlräumen, Hohlräumen innerhalb teilweise abgefächter oder ovaler Rohre und dergleichen umfassen, einen beliebigen geeigneten Fließweg, wobei eine Mehrzahl solcher kontinuierlicher Reaktoren parallel angeschlossen sein können, beispielsweise über einen Verteiler, um in Reihe einen kontinuierlichen gerichteten Fließweg durch eine Mehrzahl von Einrichtungen zu ermöglichen, die einen Reaktor bilden, wobei die Umgebungen innerhalb einer Einrichtung variieren können. Die Einrichtungen zur Temperaturregelung, wie zum Beispiel ein Heiz- oder Kühlelement, können eine Flüssigkeit umfassen, zum Beispiel ein Öl, das in einem gerichteten parallelen Fließweg strömt, um eine geeignete Temperatur bzw. ein geeignetes Temperaturprofil entlang eines Fließwegs bereitzustellen, unter der bzw. unter dem eine Reaktion erfolgt. Ein Fließweg kann durch eine kommunizierende Einrichtung, wie zum Beispiel eine Leitung, einen Kanal, ein Rohr oder dergleichen, mit einer Auslasseinrichtung verbunden sein, um eine reagierte Mischung in ein Produktaufnahmegeräß zu leiten. Ein Reaktionsapparat kann unter Druck betrieben werden, um die Reagens- und Fluidsiedepunkte zu senken und um eine unbehinderte oder kontinuierliche Bewegung und einen gleichmäßigen Fluss einer Reaktionsmischung durch einen Reaktor hindurch zu gewährleisten.

[0122] In Ausführungsformen umfasst ein kontinuierlicher Reaktor von Interesse eine Mehrzahl von Einheiten, die zum Beispiel ungefähr vier Regionen, Fließwege, Fluidfließwege, Zonen, Teilabschnitte, Abschnitte und dergleichen umfassen, wobei jede Region, Zone und dergleichen eine unterschiedliche Umgebung oder unterschiedliche Bedingungen für eine darin enthaltene Aufschämmung bietet, beispielsweise eine Region einen Anstieg der Bedingungen für die Koaleszenz bietet und eine andere nachfolgende Zone eine sein kann, in der die Koaleszenz der Partikel erfolgt. In Ausführungsformen umfasst ein Reaktor mehrere Einheiten, Teile, Komponenten und dergleichen, die betriebsfähig miteinander verbunden sind, um einen kontinuierlichen Fließweg bereitzustellen, wobei jede Einheit eine unterschiedliche Umgebung für eine enthaltene Aufschämmung bereitstellt, und es sich hierbei um die Orte handelt, wo ein getrennter Prozess der Tonerpartikelentwicklung erfolgt.

[0123] Nach der Koaleszenz kann eine Mischung auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt werden, beispielsweise zwischen ungefähr 20 °C bis ungefähr 25 °C. Die Abkühlung kann je nach Wunsch schnell oder langsam erfolgen. Ein geeignetes Kühlverfahren kann das Einleiten von Kaltwasser in eine Man-

schette um einen Reaktor herum oder das Ausstoßen von Toner aus einem Reaktor in gekühltes Wasser umfassen. Nach der Abkühlung können die Tonerpartikel optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Die Trocknung kann durch jedes geeignete Verfahren erreicht werden, beispielsweise durch Gefriertrocknung.

h) Zusatzstoffe

[0124] Die Tonerpartikel können je nach Wunsch oder Erfordernis auch optionale Zusatzstoffe enthalten. Beispielsweise kann der Toner jegliche bekannten Ladungszusatzstoffe in Anteilen von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Massenprozent, von ungefähr 0,5 bis ungefähr 7 Massenprozent eines Toners enthalten. Beispiel solcher Ladungszusatzstoffe umfassen Alkylpyridiniumhalogenide, Bisulfate, die Ladungskontrollzusatzstoffe gemäß der US 3,944,493 A, US 4,007,293 A, US 4,079,014 A, US 4,394,430 A und US 4,560,635 A, negative ladungsverbessernde Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Aluminiumkomplexe und dergleichen.

[0125] Andere Beispiele solcher Oberflächenzusatzstoffe umfassen zum Beispiel Metallsalze, Metallsalze von Fettsäuren, kolloidale Siliziumdioxide, Metalloxide, Strontiumtitanate, Mischungen von diesen und dergleichen. Die Oberflächenzusatzstoffe können in Anteilen von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Massenprozent, von ungefähr 0,5 bis ungefähr 7 Massenprozent eines Toners vorhanden sein. Beispiele solcher Zusatzstoffe umfassen jene, die in der US 3,590,000 A, US 3,720,617 A, US 3,655,374 A und US 3,983,045 A offenbart sind. Andere Zusatzstoffe umfassen Zinkstearat und AEROSIL R972® (Degussa). Die beschichteten Siliziumdioxide gemäß der US 6,190,815 B1 und der US 6,004,714 A können auch in einem Anteil von ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 %, von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2 % des Toners vorhanden sein, wobei diese Zusatzstoffe während der Aggregation hinzugefügt oder in ein gebildetes Tonerprodukt eingeschüttet werden können.

[0126] Nach dem Waschen oder Trocknen können Oberflächenzusatzstoffe zu einer Tonerzusammensetzung hinzugefügt werden.

[0127] Die Merkmale eines Tonerpartikels können durch jede geeignete Technik und Vorrichtung bestimmt sein. Der durchschnittliche volumenbezogene Partikeldurchmesser, D_{50v} , der durchschnittliche anzahlbezogene Partikeldurchmesser, D_{16n} , D_{50n} , GSD_V , GSD_n und so weiter sind Beispiele für nützliche Parameter zur Charakterisierung von Partikeln und Partikelpopulationen. Einige Kennziffern können mithilfe eines Messinstruments gewonnen werden, beispielsweise mit einem Beckman Coulter MULTISIZER 3, der gemäß den Empfehlungen des

Herstellers betrieben wird. Die kumulativen Partikelverteilungen können verwendet werden, um verschiedene Populationsparameter zu gewinnen, die genutzt werden können, um beispielsweise der mittleren Größe, den Anteil von groben Teilchen, den Anteil von feinen Teilchen und so weiter zu ermitteln oder abzuschätzen. Beispielsweise kann der relative Anteil feiner Partikel aus dem D_{50n}/D_{16n} -Wert ermittelt werden, der geringer als ungefähr 1,25, geringer als ungefähr 1,24, geringer als ungefähr 1,23 oder niedriger sein kann. Der Prozentsatz der feinen Partikel in den Populationen kann geringer als ungefähr 3,5 %, geringer als ungefähr 3 %, geringer als ungefähr 2,5 % oder niedriger sein.

[0128] In Ausführungsformen können Toner gemäß der vorliegenden Offenbarung als Toner mit niedrigem Schmelzpunkt, beispielsweise als Toner mit ultraniedrigem Schmelzpunkt (Ultra Low Melt, ULM), mit einer Schmelztemperatur von beispielsweise weniger als ungefähr 110 °C, verwendet werden. In Ausführungsformen können trockene Tonerpartikel, ausschließlich der externen Oberflächenzusatzstoffe, die folgenden Merkmale aufweisen:

- (1) Rundheit zwischen ungefähr 0,9 und ungefähr 1 (gemessen beispielsweise mit einem Sysmex 3000), zwischen ungefähr 0,95 und ungefähr 0,99, zwischen ungefähr 0,96 und ungefähr 0,98;
- (2) T_g zwischen ungefähr 45 °C und ungefähr 60 °C, zwischen ungefähr 48 °C und ungefähr 55 °C; und/oder
- (3) Schmelzindex (Melt Flow Index, MFI) in g/10 min (5 kg/130 °C) zwischen ungefähr 79,0 und ungefähr 172,5.

[0129] Der Glanz eines Toners kann durch den Anteil der enthaltenen Metallionen, wie zum Beispiel Al^{3+} , in einem Partikel beeinflusst werden. In Ausführungsformen kann der Anteil der enthaltenen Metallionen, wie zum Beispiel Al^{3+} , in Tonerpartikeln von ungefähr 0,001 pph bis ungefähr 1 pph, von ungefähr 0,003 pph bis ungefähr 0,5 pph betragen.

D) Entwickler

[0130] Die so erhaltenen Tonerpartikel können in eine Entwicklerzusammensetzung formuliert werden. Beispielsweise können die Tonerpartikel mit Trägerpartikeln gemischt werden, um eine Zweikomponenten-Entwicklerzusammensetzung zu erzielen. Die Tonerkonzentration in einem Entwickler kann von ungefähr 1 Massenprozent bis ungefähr 25 Massenprozent der Gesamtmasse eines Entwicklers betragen, wobei es sich beim Rest um Träger handelt. Allerdings können auch andere prozentuale Toner- und Trägeranteile verwendet werden, um

eine Entwicklerzusammensetzung mit den gewünschten Merkmalen zu erreichen.

a) Träger

[0131] Beispiele der Trägerpartikel zum Mischen mit den Tonerpartikeln umfassen solche, die in der Lage sind, triboelektrisch eine Ladung anzunehmen, die entgegengesetzt zu der der Tonerpartikel ist. Veranschaulichende Beispiele für geeignete Trägerpartikel umfassen granularen Zirkon, granulares Silizium, Glas, Stahl, Nickel, Ferrite, Eisenferrite, Siliziumdioxid, ein oder mehrere Polymere und dergleichen. Andere Träger umfassen solche, die in der US 3.847.604 A, US 4.937.166 A und US 4.935.326 A offenbart sind.

[0132] In Ausführungsformen können die Trägerpartikel einen Kern mit einer darüber liegenden Beschichtung enthalten, die aus einem Polymer oder einer Mischung von Polymeren gebildet werden können, die sich in der triboelektrischen Reihe nicht sehr nahe zueinander befinden, zum Beispiel die hier offenbarten oder die nach dem Stand der Technik bekannten. Die Beschichtung kann Fluorpolymere, Terpolymere von Styrol, Silane und dergleichen enthalten. Eine Beschichtung kann eine Masse von beispielsweise von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Massenprozent eines Trägers besitzen.

[0133] Verschiedene Mittel können verwendet werden, um ein Polymer auf die Oberfläche eines Trägerkerns aufzubringen, zum Beispiel Mischen durch Kaskadenwalzen, Trommeln, Mahlen, Schütteln, elektrostatisches Pulverwolkensprühen, Fließbettmischung, elektrostatische Plattenbehandlung, elektrostatischer Vorhang und dergleichen. Eine Mischung aus Trägerkernpartikeln und Polymer kann dann erhitzt werden, um es dem Polymer zu ermöglichen, zu schmelzen und auf dem Trägerkern aufgeschmolzen zu werden. Die beschichteten Trägerpartikel können dann abgekühlt und danach auf eine gewünschte Partikelgröße klassifiziert werden.

E) Bilderzeugungs- und Herstellungsvorrichtungen

[0134] Die Toner können für elektrostatische oder elektrophotografische Prozesse verwendet werden, einschließlich derer, die in der US 4,295,990 A offenbart sind. In Ausführungsformen kann jeder bekannte Typ von Bildentwicklungs- system in einer Bildentwicklungs- vorrichtung verwendet werden, einschließlich, zum Beispiel, Magnetbürstenentwicklung, springende Einzelkomponentenentwicklung, hybride berührungslose Entwicklung (Hybrid Scavengeless Development, HSD), 3D-Drucker (einschließlich solcher, die in der US 5,204,055 A, US 7,215,442 B2 und US 8,289,352 B2 offenbart sind) oder in jedem anderen Typ von Druckvorrichtung, die in der Lage ist,

einen Toner auf ein Substrat aufzubringen und aufzuschmelzen oder einen Herstellungsartikel herauszubilden. Solche und ähnliche Entwicklungssysteme fallen in den Zuständigkeitsbereich des Fachmanns.

[0135] Farbdrucker verwenden zumeist ein bis vier oder mehr Gehäuse, die verschiedene Farben enthalten, um auf der Basis von Schwarz zusammen mit den Standarddruckfarben Cyan, Magenta und Gelb Vollfarbbilder zu erzeugen. Allerdings können in Ausführungsformen zusätzliche Gehäuse wünschenswert sein, was Bilderzeugungsvorrichtungen einschließt, die fünf Gehäuse, sechs Gehäuse oder mehr besitzen, wodurch zusätzliche Tonerfarben zum Drucken eines erweiterten Farbbereichs (erweiterten Farbraums) und zum Bereitstellen eines durchsichtigen Überzugs oder einer durchsichtigen Beschichtung bereitgestellt werden.

[0136] Thermoplastische und thermohärtende Styrole und Acrylatpolymere können für den 3D-Druck mit beliebigen aus einer Vielzahl von Materialien und Verfahren verwendet werden, zum Beispiel mit Selective Heat Sintering, Selective Laser Sintering, Fused Deposition Modeling, Robocasting und so weiter. Ein Harz kann in Platten ausgebildet werden, um in der Herstellung laminierter Objekte verwendet zu werden. In Ausführungsformen ist ein Harz als ein Filament konfiguriert. Granulares Harz kann in Selective Laser Melting-Verfahren verwendet werden. Tintenstrahlvorrichtungen können Harz liefern.

[0137] Beispiele für Polymere umfassen Acrylsäure-nitrilbutadienstyrol, Polyethylen, Polymethylmethacrylat, Polystyrol und so weiter. In Ausführungsformen können die Polymere mit einem Klebstoff gemischt werden, um die Bindung zu fördern. In Ausführungsformen ist eine Klebstoffschicht mit einer Schicht aus abgebundenem oder gehärtetem Polymer verschachtelt, um die Schichten oder Ebenen zu verbinden.

[0138] Ein Polymer kann so konfiguriert sein, dass es eine Verbindung enthält, die bei Exposition gegenüber einem Stimulans zerfällt und eine oder mehrere freie Radikale bildet, welche die Polymerisation eines Polymers von Interesse fördert, wie zum Beispiel das Bilden von Verzweigungen, Netzen und kovalenten Bindungen. Beispielsweise kann ein Polymer einen Photoinitiator umfassen, der das Abbinden bei Exposition gegenüber weißem Licht, einem LED-, UV-Licht und so weiter induziert. Solche Materialien können in der Stereolithographie, in der digitalen Lichtverarbeitung (Digital Light Processing), in der Produktion kontinuierlicher Flüssigkeitsgrenzflächen und so weiter verwendet werden.

[0139] Wachse und andere abbindendes Material können in eine 3D-Bildungskomposition integriert werden oder können als eine getrennte Zusamme-

setzung für die Ablagerung auf einer Schicht eines Harzes von Interesse oder zwischen den Schichten eines Harzes von Interesse bereitgestellt werden.

[0140] Beispielsweise wird ein Selective Laser Sintering-Pulver, wie zum Beispiel ein Polyacrylat oder Polystyrol, in einem Vorratsbehälter über einem Förderkolben platziert. Granulares Harz wird aus dem Vorratsbehälter in den Förderkolben und in einen zweiten Hohlraum übertragen, der einen Herstellungskolben umfasst, welcher das übertragene Harz in Form einer dünnen Schicht transportiert. Die dünne Schicht wird dann eingebunden, zum Beispiel einem Licht oder Laser ausgesetzt, das bzw. der so abgestimmt ist, dass ausgewählte Stellen der Schicht aus Harzpartikeln geschmolzen und aufgeschmolzen werden. Eine zweite Schicht aus Harzgranulat wird aus dem Vorratsbehälter in den Herstellungshohlraum auf die aufgeschmolzene Schicht des Toners auf dem Herstellungskolben hinzugefügt, und der Laser schmilzt und verschmilzt wiederum Abschnitte der zweiten oder nachfolgenden Schicht von Granulat. Die Heizung und Verschmelzung ist von einer solchen Intensität und Stärke, dass das Erhitzen und Verschmelzen von Stellen aus der zweiten Schicht mit Stellen der ersten Schicht ermöglicht wird, wodurch eine wachsende Festkörperstruktur einer definierten Form in vertikaler Richtung gebildet wird. In Ausführungsformen wird auf die verschmolzene erste Schicht ein Klebstoff oder Bindemittel aufgetragen, bevor das unverschmolzene granulare Harz für die zweite Schicht aufgebracht wird. Wenn alle Schichten übereinander aufgebracht wurden und ausgewählte Abschnitte davon verschmolzen oder eingebunden und damit abgeschlossen sind, wird das ungenutzte Harzpulver aus den mehreren Schichten von verschmolzenem Toner entfernt, und das verschmolzene Granulat verbleibt in der Form einer gestalteten Struktur. Ein solches Fertigungsverfahren ist ein additiver Prozess, da aufeinanderfolgende Schichten einer Struktur nacheinander abgelegt werden.

F) Verfahren zur Bildung von Bildern oder Strukturen

[0141] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Bildung eines antibakteriellen gedruckten Bildes, die das Aufbringen des vorliegenden Toners auf eine Oberfläche umfasst, oder zur Bildung einer Struktur bereitgestellt.

[0142] In Ausführungsformen ist die Oberfläche 2D (z. B. Papier oder ein Etikett) oder 3D (medizinischen Vorrichtung, wie zum Beispiel ein Katheter oder Thermometer). In Ausführungsformen ist ein antibakterielles gedrucktes Bild ein durchsichtiger Überzug, der mit einem durchsichtigen Toner (farblos) gebildet und über eine Oberfläche aufgebracht wird, um eine antibakterielle Beschichtung auf einer Oberfläche bereitzustellen. In Ausführungsformen kann ein

durchsichtiger Überzug über einem zuvor gedruckten Bild aufgebracht werden oder als eine Beschichtung auf einer dreidimensionalen Oberfläche aufgebracht werden, wie zum Beispiel auf einem medizinischen Instrument. In Ausführungsformen wird ein antimikrobielles gedrucktes Bild mit einem Farbtoner gebildet, um ein antimikrobielles Bild bereitzustellen, wie zum Beispiel eine Beschriftung oder ein IPC-Code. Ein farbiges antimikrobielles Bild kann ein gedruckter Code, ein gedruckter Text oder ein gedrucktes Logo sein.

[0143] Der Toner kann auf eine Oberfläche aufgebracht werden, indem er bei einer Temperatur verschmolzen wird, die den Toner an einer Oberfläche haften lässt und nicht die antimikrobiellen Eigenschaften eines Toners herabsetzt oder zerstört. In Ausführungsformen wird der Toner bei einer erhöhten Temperatur verschmolzen, zum Beispiel bei mindestens 50 °C über RT. Die Aufschmelztemperatur kann von ungefähr 80 °C bis ungefähr 130 °C, von ungefähr 85 °C bis ungefähr 120 °C, von ungefähr 90 °C bis ungefähr 110 °C, weniger als ungefähr 120 °C, weniger als ungefähr 115 °C, weniger als ungefähr 110 °C oder darunter liegen.

[0144] In Ausführungsformen ist der Toner einer, der für die Aufschmelzung ohne eine erhöhte Temperatur geeignet ist, zum Beispiel für einen Kaltschmelzprozess, der beispielsweise auf Druck basiert, um den Toner mit einer Oberfläche, einem Substrat oder einer zuvor vorhandenen verschmolzenen Schicht von Toner zu verschmelzen. Damit kann die Aufschmelzung bei einer Temperatur von weniger als ungefähr 40 °C, weniger als ungefähr 35 °C, weniger als ungefähr 30 °C, weniger als ungefähr 25 °C oder darunter erfolgen.

[0145] In Ausführungsformen ist die Oberfläche ausgewählt aus einem Papier, einem Kunststoff, einem Textil, einer Keramik, einem Metall, einem Stein und so weiter. Ein antimikrobielles gedrucktes Bild, eine antimikrobielle gedruckte Farbe oder ein antimikrobieller gedruckter Überzug kann befestigt sein an einer Speisekarte, einer medizinischen Vorrichtung, einem medizinischen Gerät, einer Lebensmittelverpackung, einer Kosmetikverpackung, an Lebensmittelzubereitungsprodukten, an Küchenprodukten, an Heizungs- oder Kühlungsleitungen, an Baumaterialien, an Isolationsprodukten oder an Reinraumoberflächen.

[0146] Die folgenden Beispiele veranschaulichen Ausführungsformen der Offenbarung. Dies Beispiele sind nur zur Veranschaulichung vorgesehen und sind nicht dazu vorgesehen, den Umfang der Offenbarung einzuschränken. Außerdem beziehen sich alle Teile- und Prozentangaben auf die Masse, sofern nicht anders angegeben. Die Verwendung des

Begriffs „RT“ bedeutet hier eine Temperatur von ungefähr 20 °C bis ungefähr 30 °C.

BEISPIELE

Beispiel 1: Synthese eines verzweigten natriumsulfonierten amorphen Polyesterharzes (Branched Sodio Sulfonated Polyester, BSPE)

[0147] Ein amorphes BSPE-Harz, umfassend 0,425 Moläquivalente Terephthalat, 0,080 Moläquivalente Natrium-5-sulfoisophthalsäure, 0,4501 Moläquivalente 1,2-Propandiol und 0,050 Moläquivalente Diethylenglycol, wurde wie nachstehend beschrieben zubereitet. In einen Ein-Liter-Parr-Reaktor, der mit einem beheizten Bodenablaufventil, einem Doppeltrubinenrührer für hohe Viskosität und einer Destilliervorlage mit einem Kaltwasserkondensator ausgestattet war, erfolgte eine Beladung mit 388 g Dimethylterephthalat, 104,6 g Natrium-5-sulfoisophthalsäure, 322,6 g 1,2-Propandiol (1 Mol Überschuss), 48,98 g Diethylenglycol, (1 Mol Überschuss), Trimethylolpropan (5 g) und 0,8 g Butylzinnhydroxidoxid als Katalysator. Der Reaktor wurde unter Röhren für 3 Stunden auf 165 °C erhitzt und dann über einen einstündigen Zeitraum auf 190 °C erhitzt, wonach der Druck über einen einstündigen Zeitraum langsam von atmosphärischem Druck auf ungefähr 260 Torr reduziert und dann über einen zweistündigen Zeitraum auf 5 Torr reduziert wurde. Der Druck wurde dann über einen 30-Minuten-Zeitraum auf ungefähr 1 Torr reduziert, und das Polymer wurde durch den Bodenablauf in einen Behälter entleert, der mit Trockeneis gekühlt wurde, um 460 g sulfonierte Polyesterharz zu erhalten. Das verzweigte sulfonierte Polyesterharz hatte eine T_g von 54,5 °C (Einsetzen) und einen Erweichungspunkt von 154 °C.

Beispiel 2: Synthese eines BSPE-Silber-Nanopartikel-Komposit

[0148] Die Reaktion wurde in einem dreihalsigen 500-ml-Rundkolben durchgeführt, der ausgestattet war mit einem Überkopfrührer, einem Rückflusskühler, einem Thermoelement, einer Heizplatte und einem Stickstoffeintritt (wobei der Kühler als Stickstoffaustritt diente). Ungefähr 320 ml entionisiertes Wasser (Deionized Water, DIW) wurden bei RT (22 °C) in den Kolben gegeben. Die Hitze wurde auf 90 °C erhöht, und Stickstoff wurde durch das System geführt (U/Min. = 250). Nach Stabilisierung der Temperatur wurden 100 g festes BSPE aus Beispiel 1 als fein gemahlenes Pulver zum Reaktor hinzugefügt (U/Min. = 300). Die Lösung wurde trüb und hatte eine blaue Tönung. Nach 1,5 Stunden wurde 1 g AgNO_3 , aufgelöst in 6 ml DIW, mit einer Rate von ungefähr 1 Tropfen/s tropfenweise zur Lösung hinzugefügt (U/Min. = 387). Die Lösung wurde geringfügig dunkler (bräunlich). Nach 10 Minuten wurden 52,5 ml

1-prozentige (Masse/Masseprozent) Trinatriumcitratlösung (Reduktionsmittel) mit einer Rate von 1 Tropfen/s tropfenweise zum System hinzugefügt. Dann wurde die Lösung bei 90 °C für 2 Stunden gerührt (U/Min. = 300). Die Lösung konnte sich dann auf RT abkühlen (U/Min. = 386). Das endgültige Erscheinungsbild war eine hellbraune undurchsichtige Lösung. Der Feststoffgehalt betrug 27,7 %, die D_{50} betrug 69,6 nm, der pH betrug 4,77, und das ζ -Potential betrug -58,6 mV mit einer ζ -Abweichung von 7,87 mV (Verteilungsbreite). Der Prozentgehalt des Silbers in dem BSPE-AgNP-Komposit betrug 0,28 % oder 0,0235 M. Der Anteil des in dem Harz vorhandenen Silbers betrug 2413 ppm, durch Massenspektrometrie (MS) mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP) gemessen.

Beispiel 3: Synthese von Silber-Nanopartikeln

[0149] In ein 250-ml-Becherglas wurden DIW und AgNO_3 gegeben (äquivalent zu 1 M Silbernitratlösung). Die Lösung wurde auf einer Heizplatte zum Sieden gebracht, während sie mit einem magnetischen Rührstab gerührt wurde. Sobald die Lösung siedete, wurde eine Trinatriumcitratdehydratlösung tropfenweise mit ungefähr 1 Tropfen pro Sekunde hinzugegeben. Das Becherglas wurde anschließend mit einem Uhrglas abgedeckt und für weitere 15 Minuten am Sieden gehalten. Die Lösung wurde dann von der Heizplatte genommen, auf Umgebungstemperatur abgekühlt, Turkevich et al. (Disc. Farad. Soc. 11: 55-75, 1951) und der Niederschlag gesammelt.

Beispiel 4: Synthese von Harzpartikeln mit Silber-Nanopartikeln in der Schale

[0150] In einem 2-l-Glasreaktor wird das Silber-Nanopartikelharz aus Beispiel 2 zu DIW gegeben, und die Aufschämmung wird mithilfe eines IKA ULTRA TURRAX T50 Homogenisators homogenisiert, der mit ungefähr 3.000 bis 4.000 U/Min. betrieben wird. Der Reaktor wird in einen Heizmantel übertragen; die Drehzahl wird auf 250 U/Min. eingestellt, und die Mischung wird auf ungefähr 50 °C erhitzt. Dann werden die AgNPs aus Beispiel 3 über 5 Minuten zum Reaktor hinzugegeben. Der Reaktor wird auf 52 °C erhitzt, und die mit einer Silberschale versehenen Harzpartikel werden gewonnen.

Beispiel 5: Synthese von Harzpartikeln mit Silber-Nanopartikeln in der Schale

[0151] Die Reaktion wird in einem dreihalsigen Rundkolben durchgeführt, der ausgestattet ist mit einem Überkopfrührer, einem Rückflusskühler, einem Thermoelement, einer Heizplatte und einem Stickstoffeintritt (wobei der Kühler als Stickstoffaustritt diente). DIW wird bei RT (22 °C) in den Kolben gegeben. Die Hitze wird auf 90 °C erhöht, und Stick-

stoff wird durch das System geführt (U/Min. = 250). Nach Stabilisierung der Temperatur wird das feste BSPE aus Beispiel 2 als fein gemahlenes Pulver zum Reaktor hinzugefügt (U/Min. = 300). Nach 1,5 Stunden wird AgNO_3 , aufgelöst in DIW, tropfenweise zur Lösung hinzugefügt, mit einer Rate von ungefähr 1 Tropfen/s (U/Min. = 375). Nach 10 Minuten wird eine Trinatriumcitratlösung (Reduktionsmittel) mit einer Rate von 1 Tropfen/s tropfenweise zum System hinzugefügt. Dann wird die Lösung bei 90 °C für 2 Stunden gerührt (U/Min. = 300). Die Lösung kann sich dann auf RT abkühlen (U/Min. = 386), und die Partikel haben sich abgeschieden.

Beispiel 6: Zubereitung von Polyester-Toner mit BSPE-AgNP-Kompositpolymerharz

[0152] Zu einem 500-Liter-Glasreaktor wurden 108,3 g DIW mit 108,3 g des BSPE-AgNP-Komposit aus Beispiel 2 gegeben, sodass ein Gesamtfeststoffgehalt von 13,85 % vorlag. Der Reaktor wurde mit einem mechanischen Rührer versehen und mit einem einfach geneigten Blatt-Impeller ausgestattet. Die Mischung wurde mit 250 U/Min. gerührt und über einen elektrischen Heizmantel auf 55 °C erhitzt. Nach 20 Minuten, sobald die Lösung 55 °C erreichte, wurde die Drehzahl auf 400 U/Min. erhöht, und eine Zinkacetatlösung (3 g Zinkacetatdihydrat in 60 g DIW) wurde schrittweise hinzugegeben. Nach 40 Minuten war die gesamte Zinkacetatlösung hinzugegeben, und die Temperatur wurde auf 56 °C erhöht. Die Tonerpartikelgröße wurde mit einem COULTER-ZÄHLER gemessen und als 2,07 μm festgestellt, mit einer geometrischen Standardabweichung GSD_v von 1,285 und einer GSD_n von 1,246. Die Temperatur wurde auf 57 °C erhöht, und das Partikelwachstum wurde mit dem COULTER-ZÄHLER überwacht. Nach 45 Minuten wurde die Hitze abgeschaltet, und der Reaktorinhalt wurde auf RT abgekühlt. Die endgültige Tonerpartikelgröße betrug 2,37 μm , mit einer GSD_v von 1,306 und einer GSD_n von 1,306. Der Toner wurde aus dem Reaktor entleert, und die Partikel wurden aus der Mutterlösung gefiltert und 2-mal mit DIW gewaschen. Der Toner wurde in DIW dispergiert und gelagert.

Beispiel 7: Zubereitung von Polyester-Toner mit BSPE-AgNP-Kompositpolymerharz

[0153] Die Materialien und das Verfahren aus Beispiel 6 werden verwendet, mit der Ausnahme, dass die silberbeschichteten Harzpartikel aus Beispiel 4 und Beispiel 5 verwendet werden. Die Toner wurden aus dem Reaktor entleert, und die Partikel wurden aus der Mutterlösung gefiltert und 2-mal mit DIW gewaschen. Die beiden Toner wurden in DIW dispergiert und gelagert.

Beispiel 8: Zubereitung von BSPE-Toner mit AgNPs auf der Oberfläche des Toners

[0154] Die Reaktion wurde in einem dreihalsigen 500-ml-Rundkolben durchgeführt, der ausgestattet war mit einem Überkopfrührer, einem Rückflusskühler, einem Thermoelement, und einem elektrischen Heizmantel. Einhundert Gramm 6,25-prozentige BSPE-Lösung (Beispiel 1) und 100 g DIW wurden in den Kolben gegeben und bei Röhren mit 300 U/Min. auf 56 °C erhitzt. Dann wurden 1,5 g Zinkacetat, aufgelöst in 30 g DIW, in den Reaktor gegeben, wozu eine Pumpe mit einer Rate von 0,7 ml/Min. verwendet wurde. Das Hinzugeben des Zinkacetats war nach 2 Stunden abgeschlossen, zu welchem Zeitpunkt die Partikelgröße (D_{50}) laut Messung mit dem NANOTRAC-Gerät 1,913 μm betrug. Der Reaktor wurde über den Zeitraum von 3 Tagen weiterhin auf 56 °C erhitzt, während die Partikelgröße mit dem NANOTRAC auf $D_{50} < 2 \mu\text{m}$ und dem COULTER-ZÄHLER auf $D_{50} > 2 \mu\text{m}$ überwacht wurde. Die Rührdrehzahl wurde allmählich auf 140 U/Min. verringert, um das Partikelwachstum zu beschleunigen. Nach 1080 Stunden betrug die mit dem COULTER-ZÄHLER gemessene Partikelgröße 4,353 μm , mit einer GSD_v von 1,164 und einer GSD_n von 1,17. Die mittlere Rundheit, gemessen mit dem FPIA-3000, betrug 0,948.

[0155] Die Temperatur wurde auf 48 °C reduziert, und 0,5 g AgNO_3 (4 Massenprozent pro BSPE), aufgelöst in 50 ml DIW, wurden mit einer Rate von ungefähr 0,5 ml/Min. zum Reaktor hinzugegeben (U/Min. = 300). Die Lösung wurde leicht rosafarben. Nach 2 Stunden wurden 30 ml 1-prozentige Trinatriumcitratlösung (Reduktionsmittel) mit einer Rate von ungefähr 0,4 ml/Min. zum Reaktor hinzugegeben (U/Min. = 300). Dann konnte sich die Lösung über Nacht auf RT abkühlen (U/Min. = 180), und danach wurde sie durch ein 25- μm -Sieb gegeben. Das endgültige Erscheinungsbild der Emulsion war eine hellrosafarbene undurchsichtige Lösung. Der Feststoffgehalt der Emulsion betrug 3,48 %, die D_{50} betrug 4,353 nm, und das ζ -Potential betrug -57,3 mV mit einer ζ -Abweichung von 4,86 mV (Verteilungsbreite). Mit energiedispersiver Spektroskopie-Rasterelektronenmikroskopie (EDS-SEM) wurde das Vorhandensein von Silber auf der Oberfläche der Tonerpartikel bestätigt, im Vergleich zu einer Kontrollprobe, die aus derselben Reaktion vor der Silberhinzugabe genommen wurde.

Beispiel 9: Zubereitung von BSPE-Toner mit AgNPs auf der Oberfläche des Toners

[0156] Zusätzliche Tonerpartikelproben wurden nach dem Protokoll aus Beispiel 8 zubereitet, mit der Ausnahme, dass in einer Probe 1,25 g AgNO_3 (10 % AgNO_3 pro BSPE) in der Reduktionsreaktion verwendet wurden und in einer anderen Probe 0,125

g AgNO₃ (1 % AgNO₃ pro BSPE) zur Reaktion hinzugegeben wurden.

Beispiel 10: Zubereitung von Toner mit AgNPs auf der Oberfläche des Toners

[0157] Die Materialien und das Verfahren aus Beispiel 8 werden verwendet, mit der Ausnahme, dass die Harzpartikel aus Beispiel 4 und Beispiel 5 verwendet werden. Die Temperatur der Reaktionen wird auf 48 °C reduziert, und AgNO₃ (4 Massenprozent pro BSPE), aufgelöst in DIW, wird mit einer Rate von ungefähr 0,5 ml/Min. zu den Reaktoren hinzugegeben (U/Min. = 300). Nach 2 Stunden wird eine Trinatriumcitratlösung mit einer Rate von ungefähr 0,4 ml/Min. zu den Reaktoren hinzugegeben (U/Min. = 300). Dann konnten sich die Lösungen über Nacht auf RT abkühlen (U/Min. = 180), und danach wurden sie durch ein 25-µm-Sieb gegeben, und die beiden Toner wurden in Wasser gelagert.

Beispiel 11: Zubereitung von Toner mit Kompositharz auf der Oberfläche des Toners

[0158] Die Materialien und das Verfahren aus Beispiel 8 werden verwendet, mit der Ausnahme, dass die Harzpartikel aus Beispiel 4 und Beispiel 5 verwendet werden. Wenn die Kernpartikelgröße von Interesse erreicht ist, wird das sulfionierte Harz-Metallionen-Komposit aus Beispiel 2 zu den Reaktoren hinzugegeben, um eine Schale zu bilden. Die Partikel werden koalesziert, gewaschen und die beiden Toner gesammelt.

Beispiel 12: Nassablagerung von antimikrobiellem Toner zur Nachahmung von Tonertransfer und -aufschmelzung

[0159] Eine Suspension des Toners aus Beispiel 6 wurde in Wasser zubereitet, das eine kleine Menge von Triton X-100-Tensid enthielt. Eine Menge der Suspension entsprechend 9,62 mg der Tonerpartikel wurden durch eine Glas-Mikrofasermembran mit einer exponierten Oberfläche von 9,62 cm² geleitet. Die zurückgehaltenen Partikel und die Mikrofasermembran wurden bei RT getrocknet, dann in MYLAR-Folie umhüllt und durch einen auf 120 °C eingestellten Laminator geführt.

[0160] Die Mikrofaserproben wurden auf einen Bakterienrasen platziert. Die Ergebnisse nach 3 Tagen Inkubation bei 37 °C bestätigten, dass der BSPE-AgNP-Toner rund um das verschmolzene Muster oder auf dem Muster kein Bakterienwachstum zeigte. Die Inhibitionszone bzw. der Hof ist groß, was bedeutet, dass über den dreitägigen Zeitraum Silberionen aus dem Toner freigesetzt werden und in den Agar diffundieren. Es ist möglich, dass die stärker poröse Struktur des verzweigten sulfonierten Polyesters im Vergleich zu einem Toner des steifen

Styrol-/Acrylat-Typs eine bessere Diffusion von Silber aus dem Toner ermöglichte. Ebenso weist das Polyester-toner-Bindemittel hydrolysierbare Bindungen auf, die biologisch abbaubar sind, wogegen Vinyl-/Acrylatpolymere, wie zum Beispiel Styrol-/Acrylatpolymere, im Allgemeinen nicht so empfindlich für die Hydrolyse oder den biologischen Abbau sind, wodurch solche Tonerpartikel resistenter gegen mikrobiellen Abbau werden. Es wird berichtet, dass negativ geladene Carbonsäuregruppen die Diffusion von Silber unterstützen, um die antibakterielle Aktivität verbessern (Kundu et al., New J. Chem., 2002, 26, 1081-1084). Die negativ geladenen Sulfonatkomponenten von BSPE wirken in einer ähnlichen Weise.

Beispiel 13: Nassablagerung von antimikrobiellem Toner zur Nachahmung von Tonertransfer und -aufschmelzung

[0161] Tonerproben aus Beispiel 8 wurden in DIW verdünnt und nass auf VWR 410 Qualitätsfilterpapier mit einer Tonermassenfläche (Toner Mass Area, TMA) von entweder 0,45 mg/cm² oder 1 mg/cm² abgelagert, nachdem das Papier mit 0,1 M HCl vorbehandelt wurde. Die Filter konnten über Nacht bei RT trocknen, dann wurden sie in MYLAR-Folie umhüllt und durch einen auf 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C oder 95 °C eingestellten Laminator geführt. Aus den verschmolzenen Filtern wurden mit einer Dreilochstanze kleinen Kreise ausgeschnitten und mit der Oberseite nach unten auf Agarplatten platziert, die mit aus Speichel kultivierten Bakterien inkuliert wurden. Die Platten wurden bei 37 °C über Nacht inkubiert.

[0162] Nach 24 Stunden Inkubation war bei allen getesteten Aufschmelztemperaturen eine ausgeprägte Inhibitionszone rund um die Muster mit einer TMA von 1 mg/cm² sichtbar.

Beispiel 14: Dosisreaktion des Nassablagerungstoners

[0163] Tonerproben aus den Beispielen 8 und 9 wurden nass auf mit 0,1 M HCl vorbehandeltem VWR 410 Qualitätsfilterpapier mit einer TMA von 1 mg/cm² abgelagert und bei 110 °C aufgeschmolzen. Aus den verschmolzenen Filtern wurden mit einer Dreilochstanze kleinen Kreise ausgeschnitten und mit der Oberseite nach unten auf Agarplatten platziert, die mit aus Speichel kultivierten Bakterien inkuliert wurden. Die Platten wurden bei 37 °C inkubiert.

[0164] Nach 72 Stunden wurde für die Toner eine ausgeprägte Inhibitionszone beobachtet, und die Größe der Inhibitionszone nahm mit zunehmendem AgNO₃-Anteil in dem Toner zu.

Patentansprüche

1. Kern-Schalen-Harzpartikel, umfassend einen Kern, der ein sulfonierte Polyesterharz umfasst, welches einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, und eine Schale auf dem Harzpartikelkern, die einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei das Metallionen-Nanopartikel Silber in Form von elementarem Silber oder einem Silberkomposit umfasst, und wobei das Harzpartikel einen D_{50} -massenmittleren Durchmesser im Bereich von 5 nm bis 500 nm aufweist.

2. Kern-Schalen-Harzpartikel gemäß Anspruch 1, wobei das sulfonierte Polyesterharz ein verzweigtes Polymer umfasst.

3. Kern-Schalen-Harzpartikel gemäß Anspruch 1, wobei das sulfonierte Polyesterharz Lithium-, Kalium- oder Natriumsalz eines Polymers umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: Poly(1,2-propylen-5-sulfoisophthalat), Poly(neopenylen-5-sulfoisophthalat), Poly(diethylen-5-sulfoisophthalat), Copoly-(1,2-propylen-5-sulfoisophthalat)-copolymere-(1,2-propylen-terphthalat), Copoly-(1,2-propylen-diethylen-5-sulfoisophthalat)-copolymere-(1,2-propylen-diethylen-terephthalatphthalat) und Copoly-(ethylenneopentylen-5-sulfoisophthalat)-copolymere-(ethylen-neopentylen-terephthalatphthalat).

4. Kern-Schalen-Tonerpartikel, umfassend einen Tonerkern, welcher den Kern-Schalen-Harzpartikel gemäß Anspruch 1 oder ein sulfonierte Polyesterharz umfasst, das einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, und optional eine Tonerschale, welche einen Metallionen-Nanopartikel umfasst, wobei das Metallionen-Nanopartikel Silber in Form von elementarem Silber oder einem Silberkomposit umfasst, und wobei das Harzpartikel einen D_{50} -massenmittleren Durchmesser im Bereich von 5 nm bis 500 nm aufweist.

5. Kern-Schalen-Tonerpartikel gemäß Anspruch 5, wobei der Metallionen-Nanopartikel der Tonerschale des Kern-Schalen-Tonerpartikels einen zweiten Metallionen-Nanopartikel umfasst.

6. Substrat oder Oberfläche, umfassend den Kern-Schalen-Tonerpartikel gemäß Anspruch 4, wobei der Kern-Schalen-Tonerpartikel bei einer erhöhten Temperatur auf das Substrat oder die Oberfläche aufgeschmolzen wurde.

7. Substrat oder Oberfläche, umfassend den Kern-Schalen-Tonerpartikel gemäß Anspruch 4, wobei der Kern-Schalen-Tonerpartikel bei einer Temperatur von weniger als ungefähr 40 °C auf

das Substrat oder die Oberfläche aufgeschmolzen wurde.

Es folgen keine Zeichnungen