



(11) **EP 1 721 220 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2008 Patentblatt 2008/08

(51) Int Cl.:
G03G 9/09 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05810706.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/012487

(22) Anmeldetag: **22.11.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/056402 (01.06.2006 Gazette 2006/22)

(54) **TROCKENTONER, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DESSELBEN**
DRY TONER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF
TONER SEC, SES PROCEDES DE PRODUCTION, ET SON UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

• **KREMITZL, Hans-Jörg**
90542 Eckental (DE)

(30) Priorität: **22.11.2004 DE 102004056330**

(74) Vertreter: **LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ**
P.O. Box 30 55
90014 Nürnberg (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.2006 Patentblatt 2006/46

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 258 782 WO-A-20/05076086

(73) Patentinhaber: **Eckart GmbH**
90763 Fürth (DE)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 007, Nr. 087 (P-190), 9. April 1983 (1983-04-09) & JP 58 014142 A (RICOH KK), 26. Januar 1983 (1983-01-26)
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 013, Nr. 353 (P-913), 8. August 1989 (1989-08-08) & JP 01 112254 A (MITA IND CO LTD), 28. April 1989 (1989-04-28)

(72) Erfinder:
• **SCHUSTER, Thomas**
91207 Lauf (DE)

EP 1 721 220 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trockentoner, Verfahren zur Herstellung des Trockentoners, die Verwendung des Trockentoners, eine Tonerkassette sowie ein Druckerzeugnis.

[0002] In den letzten Jahren haben Vollfarbdrucker oder -kopierer, insbesondere zur Entwicklung von digitalen elektrostatischen Bildern, große Aufmerksamkeit auf sich gezogen und sind weiter auf dem Vormarsch.

[0003] Die Erzeugung von Vollfarbbildern nach dem Prinzip der Vollfarbelektrophotographie wird normalerweise durch eine Farbwiedergabe mit farbigen Tonern der drei Primärfarben Gelb, Magenta und Cyan oder mit vierfarbigen Tonern, die zusätzlich einen schwarzen Toner beinhalten, bewirkt.

[0004] Die Elektrophotographie umfasst im Allgemeinen die Erzeugung eines latenten elektrostatischen Bildes auf einem Photoempfänger unter Verwendung eines photoleitfähigen Stoffes, das Entwickeln des latenten Bildes mit Toner und, nachdem das Tonerbild auf Papier etc. übertragen wurde, das Fixieren des Tonerbildes durch Anwendung von Wärme, Druck oder Lösemitteldämpfen.

[0005] Ein farbiges Kopieren unter Verwendung der Elektrophotographie wird durch mehrfaches Belichten eines Originals durch ein Farbfilter und Entwickeln jedes elektrostatischen latenten Bildes mit einem entsprechenden Farbtoner, d.h. im Allgemeinen mit gelben, magentafarbenen und cyanfarbenen Farbtonern durchgeführt, um so ein Farbbild zu erzeugen, das mehrere übereinanderliegende Tonerbilder umfasst.

[0006] Um metallisch glänzende Farbeindrücke darzustellen, musste bislang auf Toner mit den oben erwähnten Grundfarben Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz zurückgegriffen werden, wobei sich jedoch stets das Problem stellte, dass mit derartigen Farbstoffkombinationen der winkelabhängige Farb-, Helligkeits- und Brillanz-Eindruck sowie der hohe Glanz von Metalloberflächen nicht oder nur sehr ungenügend dargestellt werden konnte.

[0007] Es hat bislang nicht an Versuchen gefehlt, Farbtoner herzustellen, die diesen Mangel ausgleichen können.

[0008] Die Patentanmeldungen JP 63100468 A, JP 62127754 A und JP 62127753 A offenbaren Tonerzusammensetzungen, bei denen metallische Effekte mit Hilfe dunkler Titanoxidschichten auf plättchenförmigen Substraten, mit plättchenförmigen Purinderivaten oder Fischschuppen simuliert werden sollen.

[0009] Die Patentanmeldungen JP 62100770 A und JP 62100771 A beschreiben einen silbrig-, bzw. goldfarbenen Toner für die Elektrophotographie, der auf mit Titandioxid bzw. Eisenoxid beschichteten anorganischen Trägermaterialien basiert.

[0010] Die in den in den vorgenannten Patentanmeldungen beschriebenen Tonern verwendeten Pigmente reichen jedoch nachteiligerweise hinsichtlich Farbein-

druck und Deckfähigkeit an die Eigenschaften von Metalleffektpigmenten nicht heran.

[0011] In der US 6,376,147 B1 wird eine flüssige Tonerzusammensetzung beschrieben, in der Metalleffektpigmente verwendet werden. Die Verwendung von Lösemitteln in der Tonerzusammensetzung ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Umweltverträglichkeit sowie Arbeitssicherheit nachteilig. Darüber hinaus ist nachteilig, daß für die Verwendung von flüssigen Tonerformulierungen nur eine sehr begrenzte Anzahl von Druckmaschinen zur Verfügung steht. Diese Druckmaschinen müssen zudem wegen der Verwendung von Lösemitteln in der Tonerzusammensetzung explosionsgeschützt sein.

[0012] Die WO 2005/076086 A1 offenbart einen metallischen Farbtoner, der Metallpigmente mit einer organischen Beschichtung umfaßt. Die organische Beschichtung ist dabei eine aliphatische Säure, ein Säureamid, ein Säuresalz, olefinisches Material, Naturwachs, synthetisches Wachs, ein Polymer oder eine Kombination davon. Optional kann auf dem Metallpigment des weiteren eine Silikat-, Titanat- oder Aluminatschicht aufgebracht sein. Äußerst nachteilig ist, daß es bei Verwendung von Stearinsäure, d.h. eine aliphatischen Säure, zu einer Plastifizierung des Tonermaterials kommt. Des weiteren ist nachteilig, daß mit diesem metallischen Toner keine Drucke mit glänzendem und brillantem Metall-Erscheinungsbild herstellbar sind.

[0013] Im Hinblick auf die vorstehend aufgeführten Nachteile von Tonern besteht ein Bedarf an einer Tonerzusammensetzung, die im wesentlichen trocken, d.h. lösemittelarm ist und bei Verwendung in elektrophotographischen Druckverfahren brillante und winkelabhängig reflektierende Drucke hoher Farbstärke ergibt.

[0014] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch Bereitstellung eines Trockentoners, enthaltend ein plättchenförmiges Metalleffektpigment oder mehrere plättchenförmige Metalleffektpigmente und wenigstens eine Harzkomponente gelöst, wobei das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind und wobei diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden.

[0015] Der erfindungsgemäße Toner wird vorliegend als Trockentoner bezeichnet. Der erfindungsgemäße Toner kann eine gewisse Restfeuchte aufweisen, ist jedoch nicht flüssig, sondern weist eine im wesentlichen partikuläre Beschaffenheit auf.

[0016] Die Erfinder haben überraschend herausgefunden, daß die Bereitstellung eines nicht flüssigen Toners mit plättchenförmigen Metallpigmenten möglich ist. Das heißt, gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein pulverförmiger lösemittelarmer, vorzugsweise lösemittel-

freier, Toner, der plättchenförmige Metalleffektpigmente enthält und mit dem sich brillante und metallisch glänzende Vollfarben- oder Mehrfarbenbilder herstellen lassen, bereitgestellt.

[0017] Bevorzugte Weiterbildungen des Trockentoners sind in den Unteransprüchen 2 bis 14 angegeben.

[0018] Vorzugsweise weist der Trockentoner eine Restfeuchte von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners, auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Restfeuchte unterhalb von 2 Gew.%, weiter bevorzugt unterhalb von 0,5 Gew.-%. Äußerst bevorzugt enthält der Trockentoner keine wesentliche Restfeuchte, d.h. ist im wesentlichen lösemittelfrei. Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung ist der Trockentoner lösemittelfrei.

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt mithin einen lösemittelarmen, vorzugsweise lösemittelfreien Trockentoner bereit, dessen Druckbild aufgrund der Metalleffektpigmente brillant, metallisch glänzend und optisch hochwertig ist.

[0020] Aufgrund der lösemittelarmen bzw. lösemittelfreien Zusammensetzung kann der erfindungsgemäße Trockentoner in herkömmlichen Druckern und Photokopierern ohne zusätzlichen Explosionsschutz verwendet werden.

[0021] Bevorzugt ist, dass das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente aus der Gruppe, die aus Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Silber-, Gold-, Eisen-, Titan-, Messing- und Bronzepigmenten sowie Legierungspigmenten und Mischungen dieser Pigmente besteht, ausgewählt wird bzw. werden.

[0022] Unter Legierungspigmenten werden im Sinne der Erfindung Pigmente verstanden, deren plättchenförmiger Metallkern eine Legierung aus Aluminium, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Eisen, Titan, Messing und/oder Goldbronze ist.

[0023] Es ist bevorzugt, dass das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente eine mittlere Teilchengröße von 0,5 µm bis 35 µm, bevorzugt von 1 µm bis 17 µm und insbesondere bevorzugt von 2 µm bis 10 µm aufweist bzw. aufweisen.

[0024] Der Anteil des Metalleffektpigmentes bzw. der Metalleffektpigmente in dem Trockentoner liegt vorzugsweise bei 0,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners.

[0025] Erfindungsgemäß ist das Metalleffektpigment bzw. sind die Metalleffektpigmente mit einer, vorzugsweise die mechanische und thermische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen.

[0026] Diese zusätzliche Beschichtung umhüllt vorzugsweise die Metalleffektpigmente. Die Beschichtung kann beispielsweise einen Korrosionsschutz bewirken, so daß auch nach Aufbringung eines Druckbildes keine Korrosion und mithin keine Vergrauung der Metalleffektpigmente erfolgt. Die Beschichtung schützt die Pigmente

weiterhin gegen Oxidation durch Temperatureinwirkung, wie sie während des Druck-/Fixiervorganges in der Druckmaschine auftreten. Somit ist die Erzeugung von Druckbildern möglich, die eine langlebige Brillanz aufweisen. Die Beschichtung verleiht den Metalleffektpigmenten vorzugsweise eine verbesserte mechanische Stabilität, so daß die Metalleffektpigmente während der Fertigung des Toners, der Lagerung, des Transportes und/oder des Druckvorganges nicht beschädigt werden, was zu einer Beeinträchtigung der Qualität des Druckbildes führen könnte.

[0027] Bevorzugt ist, daß die Beschichtung des Metalleffektpigmentes bzw. der Metalleffektpigmente ein oder mehrere Metalloxide umfaßt oder aus einem Metalloxid bzw. mehreren Metalloxiden besteht. Vorzugsweise werden dabei das Metalloxid bzw. die Metalloxide aus Oxiden der Elemente aus der Gruppe, die aus Silicium, Titan, Zirkon, Aluminium, Bor, Cer, Chrom und Mischungen davon besteht, ausgewählt.

[0028] Eine Beschichtung beispielsweise aus Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Ceroxid und/oder Chromoxid hat den Vorzug, dass sowohl die mechanische und thermische Stabilität des Pigments als auch die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die Aufladbarkeit, der Pigmente verbessert sind.

[0029] Erfindungsgemäß ist die auf dem Metalleffektpigment bzw. den Metalleffektpigmenten aufgebrachte Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert.

[0030] Die organische Schicht wird aufgebracht unter Verwendung von einem oder mehreren leafigfördernden Modifizierungsmitteln, die aus der Gruppe, die aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren, Phosphonaten und Mischungen davon, ausgewählt werden. Die vorgenannten Modifizierungsmittel enthalten jeweils vorzugsweise Arylreste und/oder Alkylreste mit mindestens 3 C-Atomen enthalten und die fluoriert sein können., Vorzugsweise weisen die Arylreste und/oder Alkylreste 3 bis 24 C-Atome, weiter bevorzugt 6 bis 18 C-Atome, auf. Die Alkylreste können verzweigt oder linear sein. Bevorzugt sind die Alkylreste linear.

[0031] Beispiele für derartige Verbindungen sind Silane wie Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tridecafluorooctyltriethoxysilan, Tridecafluorooctyltrimethoxysilan, oder sonstige organofunktionelle Silane wie 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Polyetherpropyltrimethoxysilan, sowie deren teilhydrolysierte Zubereitungen, sowie Phosphonsäuren wie Octanphosphonsäure oder Octadecanphosphonsäure.

[0032] Es hat es sich gezeigt, dass diese zusätzliche organische Oberflächenmodifikation im Hinblick auf die optischen Eigenschaften des Toners in der Applikation vorteilhaft ist. Metalleffektpigmente, deren Oberfläche

mit geeigneten Modifizierungsmitteln modifiziert ist, neigen dazu, während des Druckvorganges, d.h. während des Fixierens, an die Oberfläche des dabei schmelzflüssigen Tonerharzes zu wandern und so äußerst farbstarke und brillante Druckbilder zu ergeben. Bei den vorstehend genannten Modifizierungsmitteln haben sich insbesondere leafingfördernde Modifizierungsmittel, die Alkylreste mit mindestens 3 bis vorzugsweise 24 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen enthalten, als sehr geeignet erwiesen. Unter "leafing" wird verstanden, daß sich die Metalleffektpigmente während des Druckvorganges an der Oberfläche oder nahe der Oberfläche des gedruckten Bildes anordnen. Da sich die Metalleffektpigmente des erfindungsgemäßen Toners nach dem Druckvorgang an der Oberfläche des Druckbildes, d.h. der dem Betrachter zugewandten Seite des Druckfilmes anordnen, kommt der Metallikeffekt, d.h. kommen die glänzenden und brillanten metallischen Eigenschaften der Metalleffektpigmente nahezu vollständig, bevorzugt vollständig, zur Geltung.

[0033] Die vorstehend genannten leafing-fördernden Modifizierungsmittel zeigen gegenüber aliphatischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, den großen Vorteil, daß sie einerseits eine gewisse Inkompatibilität mit dem Tonerharz aufweisen, so daß die Metalleffektpigmente des erfindungsgemäßen Toners während des Fixiervorganges an die Grenzfläche des geschmolzenen Toners wandern, und daß sie andererseits fest, vorzugsweise kovalent, auf der Pigmentoberfläche gebunden sind. Eine Plastifizierung des Tonerharzes, wie sie in der WO 2005/076086 beschrieben ist, kann vorteilhafterweise nicht erfolgen.

[0034] Beispiele für besonders verwendbare Metallpigmente sind die beschichteten STANDART Goldbronze- oder Kupferpulver L900, G900, E900, 7600, 8700 oder Rotoflex sowie beschichtete Bronze- oder Kupferpigmente mit der Bezeichnung Dorolan oder Resist als auch die zusätzlich oberflächenmodifizierten Typen auf Basis dieser Pigmente. Geeignete Pigmente auf der Basis Aluminium sind beispielsweise die Pigmenttypen PCR oder Sillux (alle erhältlich bei Eckart GmbH & Co. KG, Fürth, Deutschland).

[0035] Des weiteren ist bevorzugt, daß die wenigstens eine Harzkomponente wenigstens ein thermoplastisches Harz umfaßt oder daraus besteht.

[0036] Das thermoplastische Harz wird bevorzugt aus der Gruppe, die aus gesättigten oder ungesättigten Polyestern, Polyvinylverbindungen, Ethylenvinylacetat, Styrol-Copolymeren, Styrol-Acrylat, Acrylaten, Methacrylaten, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrol-Butadien, Epoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyurethanen sowie deren Mischungen besteht, ausgewählt.

[0037] Der Anteil der wenigstens einen Harzkomponente bzw. der Harzkomponenten beträgt bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners.

[0038] Weiterhin ist bevorzugt, dass der Trockentoner

zusätzlich ein oder mehrere Farbmittel enthält, das bzw. die bevorzugt aus der Gruppe, die aus Farbpigmenten, Buntpigmenten, Farbstoffen und Mischungen derselben besteht, ausgewählt wird bzw. werden.

[0039] Als zusätzliche Farbmittel können neben den Metalleffektpigmenten beispielsweise Ruß, Mono/Bisazo-Pigmente, magnetische Puder, Acridon-Pigmente, Triphenylmethan-Pigmente, Perylene und/oder Azo-Pigmente verwendet werden. Des weiteren können auch konventionelle Buntpigmente oder Farbstoffe enthalten sein, z. B. in den Basisfarben Cyan, Magenta, Gelb und/oder Schwarz. Darüber hinaus können auch rote, blaue, grüne, violette, weiße, orange Pigmente und/oder Farbstoffe und/oder Fluoreszenzfarbstoffe in dem erfindungsgemäßen Trockentoner enthalten sein.

[0040] Der Gehalt an zusätzlichen Farbmitteln kann bis zu 20 Gew.-% oder mehr betragen, weiter bevorzugt liegt der Gehalt in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Trockentoner.

[0041] Als Ladungssteuerungsmittel können in dem erfindungsgemäßen Toner Substanzen enthalten sein, die entweder für positiv oder negativ aufladbare Toner oder zur Ladungsstabilisierung geeignet sind, z.B. Triphenylmethanverbindungen, Ammonium-Salze, Al-Azo-Komplexe, Cr-Azo-Komplexe, anorganisch- oder organische polymere Verbindungen, sowohl in Reinsubstanz als auch in Form von Präparationen. Derartige Substanzen sind z. B. bei der Fa. Clariant unter der Bezeichnung "Copy" oder "Hostacopy" erhältlich. Als Ladungssteuerungsmittel können in dem Trockentoner zum Beispiel auch Kieselsäure oder allgemein Metallsalze enthalten sein.

[0042] Der Gehalt an Ladungssteuerungsmittel liegt üblicherweise bei weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Trockentoner.

[0043] Über die Additive können allgemein beispielsweise die Polarität, elektrischen Eigenschaften und/oder die Rieselfähigkeit beeinflusst bzw. gesteuert werden.

[0044] Des weiteren können in dem erfindungsgemäßen Toner auch Carrier wie zum Beispiel sphärische oder irreguläre Ferrite enthalten sein. Die Carrier können die triboelektrische Aufladung, d.h. die Reibungselektrizität bewirken, wodurch der Transport der Tonerpartikel zur photoelektrischen Schicht verbessert werden kann.

[0045] Die vorliegende Erfindung stellt mithin einen trockenen und vorzugsweise lösemittelarmen, weiter bevorzugt lösemittelfreien, Toner für alle Arten der Elektrophotographie bereit, wobei der Trockentoner ein plättchenförmiges Metalleffektpigment oder mehrere plättchenförmige Metalleffektpigmente sowie eine oder mehrere Harzkomponente/n enthält. Mit dem erfindungsgemäßen Trockentoner lassen sich metallisch glänzende, brillante und farbstarke Bilder wiedergeben. Gleichzeitig zeichnet sich der Toner aus durch gute Eigenschaften im Hinblick auf die Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes, durch einen guten Transfer des entwickelten Bildes auf ein Substrat sowie eine gute Fixierung

des Toners auf dem Substrat.

[0046] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch ein erstes Verfahren zur Herstellung eines Trockentoners, umfassend die Schritte

- (a) Mischen von einem Metallpigment bzw. mehreren Metallpigmenten, welche(s) zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind, wobei diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden, Tonerharz und ggf. Zusatzstoffen, wie Farbmittel, Ladungssteuerungsmittel und/oder weiteren Additiven,
- (b) Extrudieren der in Schritt (a) erhaltenen Mischung,
- (c) Zerkleinern des in Schritt (b) erhaltenen Extrudates unter Bereitstellung des Trockentoners, gelöst.

[0047] Vorzugsweise erfolgt die Extrusion im Schritt (b) bei einer Temperatur von 30°C bis 200°C, weiter vorzugsweise von 50°C bis 100°C. Im Schritt (c) erfolgt das Zerkleinern des Extrudates vorzugsweise durch Mahlen. Durch den Mahlvorgang kann die gewünschte Teilchengröße des Trockentoners eingestellt werden.

[0048] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Toners kann beispielsweise erfolgen, indem Tonerharz, Metalleffektpigment, ggf. Farbpigment(-präparationen), ggf. geeignete Ladungssteuerungsmittel oder sonstige Additive bei einer Temperatur von 15 bis 150°C erst gemischt und danach beispielsweise auf einem Doppelschneckenextruder extrudiert werden, wodurch man eine homogene Dispersion aller Pigmente und Additive im Tonerharz erhält. Das erhaltene Extrudat kann dann in einer geeigneten Mühle, beispielsweise einer Hammermühle, grob zerkleinert und im Anschluss daran, beispielsweise mit einer Strahlmühle, feingemahlen werden. Mit Hilfe eines Trockenluftstromklassierers wird die gewünschte Partikelgröße erhalten. Ein solcher Toner zeichnet sich durch relativ ungleichmäßige und rauhe Oberflächen sowie eine relativ breite Teilchengrößenverteilung aus.

[0049] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird auch durch ein zweites Verfahren zur Herstellung eines Trockentoners, umfassend die Schritte

- a) Dispergieren von Metallpigment oder mehreren Metallpigmenten, welche(s) zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind, wobei diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, or-

ganofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden, in einer Flüssigphase unter Zugabe von Tensid,

- 5 b) Hinzufügen einer Emulsion mit einem polymerisierbaren Monomer oder mehreren polymerisierbaren Monomeren in die gemäß Schritt a) erhaltene Dispersion,
- 10 c) Initiieren der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers oder der polymerisierbaren Monomere,
- 15 d) Isolieren der polymergekapselften Metallpigmente

[0050] Vorzugsweise wird das Metallpigment bzw. werden die Metallpigmente in einer wässrigen oder wasserhaltigen Phase dispergiert. Als Flüssigphase kann auch ausschließlich Wasser verwendet werden. Vorzugsweise wird so viel Tensid hinzugegeben, bis die kritische Micellenbildungskonzentration (CMC) überschritten wird.

[0051] Zu dieser Tensid-haltigen Dispersion der Metallpigmente wird nachfolgend eine Emulsion eines oder 25 mehrerer polymerisierbarer hydrophober Monomere, vorzugsweise in Wasser zugegeben.

[0052] Die Zugabe der Emulsion mit polymerisierbarem hydrophoben Monomer bzw. Monomeren erfolgt vorzugsweise unter guter Durchmischung, so daß eine 30 homogene Dispersion/Emulsion erhalten wird. In der vorzugsweise homogenisierten Dispersion/Emulsion wird dann die Polymerisation des polymerisierbaren Monomers bzw. der polymerisierbaren Monomere initiiert. Die Initiation erfolgt vorzugsweise durch Zugabe eines Radikalstarters. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch anders initiiert werden, bspw. durch Einstrahlung von Energie. Mit der Polymerisation werden die Metallpigmente von den entstehenden Polymeren umhüllt. Vorzugsweise bildet sich eine vollständige Polymerhülle, 35 die auch als Polymerkapsel bezeichnet werden kann. Die so erhaltenen polymergekapselften Metallpigmente werden nachfolgend, bspw. durch Siebung, isoliert und gegebenenfalls klassiert.

[0053] Als Tenside werden vorzugsweise anionische Tenside, wie z.B. Natriumdodecylsulfat, Na-dodecylbenzolsulfonat, Polyoxyethylenalkylethersulfate oder Alkalisalze von Fettsäuren, nichtionische Tenside wie Alkylphenoethoxylate, Fettalkoholethoxylate, EO/PO-basierende Blockcopolymere oder kationische Tenside wie 40 z.B. quaternisierte Fettamine verwendet.

[0054] Geeignete Monomere sind vorzugsweise Styrol oder Styrolerivate, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, Acryl/Methacrylnitril, Vinylether, Diene sowie deren Derivate.

[0055] Mit dem zweiten Verfahren können sogenannte chemische Toner mit Metalleffektpigmenten hergestellt werden, die sich durch glattere Partikeloberflächen sowie eine relativ schmale Partikelgrößenverteilung aus-

zeichnen. Solche chemischen Toner liefern besser aufgelöste Drucke.

[0056] Bei dem zweiten Herstellungsverfahren können auch Tonerharz, Metalleffektpigment, ggf. Additive, ggf. weitere Farbmittel(-präparationen) sowie geeignete Tenside in einem Lösemittel, vorzugsweise Wasser, ggf. unter Temperaturerhöhung, dispergiert werden. Nachfolgend wird die Dispersion einer hohen Scherbelastung, z. B. mithilfe eines Turrax-Rührers, unterworfen. Dabei bilden sich um die plättchenförmigen Pigmentpartikel herum kleinste Polymertröpfchen, die auch die weiteren Additive und Farbmittel beinhalten. Die plättchenförmigen Pigmentpartikel sind mithin von einer Polymer- bzw. Harzmasse weitgehend umhüllt bzw. eingekapselt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur können die polymergekapselten Metalleffektpigmente isoliert und direkt als Trockentoner verwendet werden. Bei dem zweiten Verfahren werden vorteilhafterweise Tonerpartikel mit einer sphärischen Partikelstruktur und einer einheitlichen Partikelgröße hergestellt. Der über das zweite Verfahren hergestellte Trockentoner eignet sich insbesondere für Applikationen, bei denen es auf eine hohe Auflösung ankommt.

[0057] Während bei dem ersten Verfahren auch größere Metalleffektpigmente zum Einsatz kommen können, die im anschließenden Mahlprozess noch zerkleinert werden, wird die Partikelgröße der mit dem zweiten Verfahren hergestellten Tonerpartikel durch die Größe der verwendeten Metalleffektpigmente bestimmt. Bei dem zweiten Verfahren werden vorzugsweise Pigmente mit einem mittleren Durchmesser kleiner oder gleich 10 µm verwendet.

[0058] Es ist allgemein bevorzugt, daß die Teilchengröße des Trockentoners in einem Bereich von 0,5 µm bis 15 µm, weiter bevorzugt von 2 µm bis 10 µm, noch weiter bevorzugt von 4 µm bis 6 µm, liegt. Je feinkörniger der Trockentoner ist, desto besser ist die Auflösung im Druckbild. Wenn im Druckbild keine hohe Auflösung erforderlich ist, können die Tonerpartikel auch einen größeren Partikeldurchmesser haben, wie beispielsweise 20 µm, 25 µm oder größer.

[0059] Bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Verfahren sind in den Unteransprüchen 17 bis 29 angegeben. Die in bezug auf den erfindungsgemäßen Trockentoner gemachten Ausführungen gelten entsprechend.

[0060] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird ferner durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Trockentoners in Laserdruckern, LED-Druckern, Kopiergeräten und Digitaldruckmaschinen gelöst.

[0061] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird auch durch eine Tonerkassette, die den erfindungsgemäßen Trockentoner enthält, gelöst.

[0062] Schließlich wird die Aufgabe der Erfindung auch durch ein Druckerzeugnis, das unter Verwendung des erfindungsgemäßen Toners gedruckt oder bedruckt wurde, gelöst. Das Druckerzeugnis kann beispielsweise ein bedrucktes Flächenmaterial wie Papier, Folie oder

Textilstoff sein. Das Druckerzeugnis kann aber auch ein dreidimensionaler Gegenstand, wie beispielsweise eine Verpackung, Flasche, Dose oder Gehäuse sein.

[0063] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1:

10 Tonerpulver zur Herstellung goldmetallisch glänzender Drucke durch Schmelzextrusion (Angaben in Gew.-%)

[0064]

15 12 % STANDART Goldbronzepulver Dorolan 08 Reichgold (Fa. Eckart)
1 % Copy Charge N4P (Ladungssteuerungsmittel der Fa. Clariant)
12 % Hostacopy HG-Y 101 (gelbe Pigmentpräparation der Fa. Clariant)
20 75 % Fine-Tone 382 (Polyesterharz der Fa. Reichhold).

[0065] Die Materialien werden in einem Mischer vorgemischt und anschließend über einen Doppelschneckenextruder bei ca. 120 °C extrudiert. Das erkaltete Extrudat wird mit Hilfe einer Hammermühle in Stücke von wenigen Millimetern Größe zerkleinert und dann in einem Luftstrahl-Pulverisator feinst pulverisiert.

30 **[0066]** Nach der Applikation zeigt sich ein goldglänzender Metalleffekt.

Beispiel 2:

35 Tonerpulver zur Herstellung goldmetallisch glänzender Drucke durch Emulsionspolymerisation

[0067] Zur Herstellung der Pigmentdispersion werden 3,6 g Natriumdodecylsulfat in 200 ml VE-Wasser gelöst, in diese Lösung werden unter Rühren 10 g Dorolan 08 Bleichgold eindispersiert.

[0068] In einem separaten 1l-Kolben mit Rührer, Thermosensor und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 250 ml entgastes VE-Wasser, 1,2 g Natriumdodecylsulfat, 25 g Styrol, 75 g n-Butylacrylat, 1,5 g Methacrylsäure und 0,2 g Dodecylmercaptan vorgelegt und beispielsweise mit Hilfe eines Ultra-Turrax feinst emulgiert. Nach Zugabe der Pigmentdispersion wird auf 70°C erwärmt und unter weiterem Rühren eine Lösung von 1,0 g Kaliumpersulfat in 50 ml entgastem VE-Wasser zugesetzt. Die resultierende Mischung wird 5 h polymerisiert, dann auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die nunmehr polymergekapselten Pigmentpartikel werden abgetrennt und unter Vakuum getrocknet.

55

Patentansprüche

1. Trockentoner, enthaltend ein plättchenförmiges Metalleffektpigment oder mehrere plättchenförmige Metalleffektpigmente und wenigstens eine Harzkomponente,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind und dass diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden. 5
2. Trockentoner nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Trockentoner eine Restfeuchte von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners, aufweist. 10
3. Trockentoner nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente aus der Gruppe, die aus Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Silber-, Gold-, Eisen-, Titan-, Messing- und Bronzepigmenten sowie Legierungspigmenten und Mischungen dieser Pigmente besteht, ausgewählt wird bzw. werden. 15
4. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente eine mittlere Teilchengröße von 0,5 µm bis 35 µm, bevorzugt von 1 µm bis 17 µm und insbesondere bevorzugt von 2 µm bis 10 µm aufweist bzw. aufweisen. 20
5. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil des Metalleffektpigmentes bzw. der Metalleffektpigmente in dem Trockentoner 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners, beträgt. 25
6. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die eine, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhende, Beschichtung des plättchenförmigen Metalleffektpigmentes ein oder mehrere Metalloxide umfasst oder aus einem Metalloxid bzw. mehreren Metalloxiden besteht. 30
7. Trockentoner nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metalloxid bzw. die Metalloxide aus Oxiden der Elemente aus der Gruppe, die aus Silicium, Titan, Zirkon, Aluminium, Bor, Cer, Chrom und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden. 35
8. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die organische Schicht ein oder mehrere lea-
 fingfördernde Modifizierungsmittel, die vorzugsweise Aryl- oder Alkylreste mit 3 bis 24 C-Atomen enthalten, und Mischungen davon, umfaßt oder daraus besteht. 40
9. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die wenigstens eine Harzkomponente wenigstens ein thermoplastisches Harz umfaßt oder daraus besteht. 45
10. Trockentoner nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das thermoplastische Harz aus der Gruppe, die aus gesättigten oder ungesättigten Polyestern, Polyvinylverbindungen, Ethylenvinylacetat, Styrol-Copolymeren, Styrol-Acrylat, Acrylaten, Methacrylaten, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrol-Butadien, Epoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyurethanen sowie deren Mischungen besteht, ausgewählt wird. 50
11. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil der wenigstens einen Harzkomponente bzw. der Harzkomponenten 20 bis 99,5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners. 55
12. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Trockentoner zusätzlich ein oder mehrere Farbmittel enthält.
13. Trockentoner nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das bzw. die Farbmittel aus der Gruppe, die aus Farbpigmenten, Buntpigmenten, Farbstoffen oder Mischungen derselben besteht, ausgewählt wird bzw. werden.
14. Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Trockentoner zusätzlich ein oder mehrere Ladungssteuerungsmittel enthält.
15. Verfahren zur Herstellung eines Trockentoners nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

umfassend die Schritte

- (a) Mischen von einem Metallpigment bzw. mehreren Metallpigmenten, welche(s) zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind, wobei diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden, Tonerharz und ggf. Zusatzstoffen, wie Farbmittel, Ladungssteuerungsmittel/n und/oder weiteren Additiven,
- (b) Extrudieren der in Schritt (a) erhaltenen Mischung,
- (c) Zerkleinern des in Schritt (b) erhaltenen Extrudates unter Bereitstellung des Trockentoners.
16. Verfahren zur Herstellung eines Trockentoners nach einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend die Schritte
- a) Dispergieren von Metallpigment oder mehreren Metallpigmenten, welche(s) zusätzlich mit einer, vorzugsweise die mechanische Stabilität erhöhenden, Beschichtung versehen ist bzw. sind, wobei diese Beschichtung zusätzlich mit wenigstens einer organischen Schicht modifiziert ist, wobei die organische Schicht aus der Gruppe, bestehend aus organofunktionellen Silanen, organofunktionellen Titanaten, organofunktionellen Zirkonaten, Phosphonsäuren und Phosphonaten, ausgewählt wird bzw. werden, in einer Flüssigphase unter Zugabe von Tensid,
- b) Hinzufügen einer Emulsion mit einem polymerisierbaren Monomer oder mehreren polymerisierbaren Monomeren in die gemäß Schritt a) erhaltene Dispersion,
- c) Initiieren der Polymerisation des polymerisierbaren Monomers oder der polymerisierbaren Monomere,
- d) Isolieren der polymergekapselften Metallpigmente
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der erhaltene Trockentoner eine Restfeuchte von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners, aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente aus der Gruppe, die aus Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Silber-, Gold-, Eisen-, Titan-, Messing- und Bronzepigmenten sowie Legierungspigmenten und Mischungen dieser Pigmente besteht, ausgewählt wird bzw. werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Metalleffektpigment bzw. die Metalleffektpigmente eine mittlere Teilchengröße von 0,5 µm bis 35 µm, bevorzugt von 1 µm bis 17 µm und insbesondere bevorzugt von 2 µm bis 10 µm aufweist bzw. aufweisen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Anteil des Metalleffektpigments bzw. der Metalleffektpigmente 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Trockentoners, beträgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Beschichtung des Metalleffektpigmentes bzw. der Metalleffektpigmente ein oder mehrere Metalloxide umfaßt oder aus einem oder mehreren Metalloxiden besteht.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Metalloxid bzw. die Metalloxide aus Oxiden der Elemente aus der Gruppe, die aus Silicium, Titan, Zirkon, Aluminium, Bor, Cer, Chrom und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 15 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die organische Schicht ein oder mehrere leafigfördernde Modifizierungsmittel, die vorzugsweise Aryl- oder Alkylreste mit 3 C bis 24 C-Atomen enthalten, und Mischungen davon, umfaßt oder daraus besteht.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die wenigstens eine Harzkomponente wenigstens ein thermoplastisches Harz umfaßt oder daraus besteht.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das thermoplastische Harz aus der Gruppe, die aus gesättigten oder ungesättigten Polyestern, Polyvinylverbindungen, Ethylenvinylacetat, Styrol-Copolymeren, Styrol-Acrylat, Acrylaten, Methacrylaten, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrol-

Butadien, Epoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyurethanen sowie deren Mischungen besteht, ausgewählt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der wenigstens einen Harzkomponente oder der Harzkomponenten von 20 bis 99,5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners. 5
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trockentoner zusätzlich ein oder mehrere Farbmittel enthält. 10
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bzw. die Farbmittel aus der Gruppe, die aus Farbpigmenten, Buntpigmenten, Farbstoffen oder Mischungen derselben besteht, ausgewählt wird bzw. werden. 20
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trockentoner zusätzlich ein oder mehrere Ladungssteuerungsmittel enthält. 25
30. Verwendung des Trockentoners nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Laserdruckern, LED-Druckern, Kopiergeräten oder Digitaldruckmaschinen. 30
31. Tonerkassette, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tonerkassette einen Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 14 enthält. 35
32. Druckerzeugnis, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Druckerzeugnis unter Verwendung von Trockentoner nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt ist. 40

Claims

1. Dry toner containing one or more platelet-shaped metallic effect pigments and at least one resin component, **characterized in that** the metallic effect pigment or pigments is/are additionally provided with a coating, which preferably enhances mechanical stability, and **in that** this coating is additionally modified with at least one organic layer, the organic layer being selected from the group consisting of organofunctional silanes, organofunctional titanates, organofunctional zirconates, phosphonic acids and phosphonates. 45

2. Dry toner according to Claim 1, **characterized in that** the dry toner has a residual moisture content of not more than 10% by weight, preferably of not more than 5% by weight and more preferably of not more than 0.5% by weight, all based on the total weight of the dry toner. 50
3. Dry toner according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the metallic effect pigment or pigments is/are selected from the group consisting of aluminium pigments, copper pigments, zinc pigments, silver pigments, gold pigments, iron pigments, titanium pigments, brass pigments, bronze pigments and also alloy pigments and mixtures thereof. 10
4. Dry toner according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the metallic effect pigment or pigments has/have a median particle size of 0.5 µm to 35 µm, preferably of 1 µm to 17 µm and more preferably of 2 µm to 10 µm. 20
5. Dry toner according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the proportion of the metallic effect pigment or pigments in the dry toner is in the range from 0.5% to 50% by weight, preferably in the range from 5% to 25% by weight and more preferably in the range from 10% to 15% by weight, all based on the total weight of the dry toner. 25
6. Dry toner according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the coating, which preferably enhances mechanical stability, on the platelet-shaped metallic effect pigment comprises one or more metal oxides or consists of one or more metal oxides. 30
7. Dry toner according to Claim 6, **characterized in that** the metal oxide or oxides are selected from oxides of the elements from the group consisting of silicon, titanium, zirconium, aluminium, boron, cerium, chromium and mixtures thereof. 35
8. Dry toner according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the organic layer comprises or consists of one or more leafing promoters, which preferably contain aryl or alkyl radicals having 3 to 24 carbon atoms, and mixtures thereof. 40
9. Dry toner according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the at least one resin component comprises or consists of at least one thermoplastic resin. 45
10. Dry toner according to Claim 9, **characterized in that** the thermoplastic resin is selected from the group consisting of saturated or unsaturated polyesters, polyvinyl compounds, ethylene vinyl acetate, styrene copolymers, styrene-acrylate, acrylates, 50

methacrylates, polyethylene, polypropylene, polystyrene, styrene-butadiene, epoxides, polyamides, polycarbonates, polyurethanes and mixtures thereof.

11. Dry toner according to any one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the fraction of the at least one resin component or of the resin components is in the range from 20% to 99.5% by weight, based on the total weight of the toner.
12. Dry toner according to any one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the dry toner additionally contains one or more colorants.
13. Dry toner according to Claim 12, **characterized in that** the colorant or colorants is/are selected from the group consisting of colour pigments, chromatic pigments, dyes and mixtures thereof.
14. Dry toner according to any one of Claims 1 to 13, **characterized in that** the dry toner additionally contains one or more charge control agents.
15. Process for producing a dry toner according to any one of Claims 1 to 14, comprising the steps of

(a) mixing one or more metallic pigments each additionally provided with a coating which preferably enhances mechanical stability, this coating being additionally modified with at least one organic layer, the organic layer being selected from the group consisting of organofunctional silanes, organofunctional titanates, organofunctional zirconates, phosphonic acids and phosphonates, toner resin and optionally adjunct materials, such as colorant, charge control agent or agents and/or further additives,
(b) extruding the mixture obtained in step (a),
(c) comminuting the extrudate obtained in step (b) to provide the dry toner.

16. Process for producing a dry toner according to any one of Claims 1 to 14, comprising the steps of

a) dispersing one or more metallic pigments each additionally provided with a coating which preferably enhances mechanical stability, this coating being additionally modified with at least one organic layer, the organic layer being selected from the group consisting of organofunctional silanes, organofunctional titanates, organofunctional zirconates, phosphonic acids and phosphonates, in a liquid phase in the presence of surfactant,
b) adding an emulsion comprising one or more polymerizable monomers into the dispersion obtained according to step a),

c) initiating the polymerization of the polymerizable monomer or monomers,
d) isolating the polymer-encapsulated metallic pigments.

17. Process according to either of Claims 15 and 16, **characterized in that** the resulting dry toner has a residual moisture content of not more than 10% by weight, preferably of not more than 5% by weight and more preferably of not more than 0.5% by weight, all based on the total weight of the dry toner.
18. Process according to any one of Claims 15 to 17, **characterized in that** the metallic effect pigment or pigments is/are selected from the group consisting of aluminium pigments, copper pigments, zinc pigments, silver pigments, gold pigments, iron pigments, titanium pigments, brass pigments, bronze pigments and also alloy pigments and mixtures thereof.
19. Process according to any one of Claims 15 to 18, **characterized in that** the metallic effect pigment or pigments has/have a median particle size of 0.5 μm to 35 μm , preferably of 1 μm to 17 μm and more preferably of 2 μm to 10 μm .
20. Process according to any one of Claims 15 to 19, **characterized in that** the proportion of the metallic effect pigment or pigments is in the range from 0.5% to 50% by weight, preferably in the range from 5% to 25% by weight and more preferably in the range from 10% to 15% by weight, all based on the total weight of the dry toner.
21. Process according to any one of Claims 15 to 20, **characterized in that** the coating on the metallic effect pigment or pigments comprises one or more metal oxides or consists of one or more metal oxides.
22. Process according to Claim 21, **characterized in that** the metal oxide or oxides are selected from oxides of the elements from the group consisting of silicon, titanium, zirconium, aluminium, boron, cerium, chromium and mixtures thereof.
23. Process according to Claims 15 to 22, **characterized in that** the organic layer comprises or consists of one or more leafing promoters, which preferably contain aryl or alkyl radicals having 3 to 24 carbon atoms, and mixtures thereof.
24. Process according to any one of Claims 15 to 23, **characterized in that** the at least one resin component comprises or consists of at least one thermoplastic resin.
25. Process according to Claim 24, **characterized in**

that the thermoplastic resin is selected from the group consisting of saturated or unsaturated polyesters, polyvinyl compounds, ethylene vinyl acetate, styrene copolymers, styrene-acrylate, acrylates, methacrylates, polyethylene, polypropylene, polystyrene, styrene-butadiene, epoxides, polyamides, polycarbonates, polyurethanes and mixtures thereof.

26. Process according to any one of Claims 15 to 25, **characterized in that** the fraction of the at least one resin component or of the resin components is in the range from 20% to 99.5% by weight, based on the total weight of the toner.
27. Process according to any one of Claims 15 to 26, **characterized in that** the dry toner additionally contains one or more colorants.
28. Process according to Claim 27, **characterized in that** the colorant or colorants is/are selected from the group consisting of colour pigments, chromatic pigments, dyes and mixtures thereof.
29. Process according to any one of Claims 15 to 28, **characterized in that** the dry toner additionally contains one or more charge control agents.
30. Use of the dry toner according to any one of Claims 1 to 14 in laser printers, LED printers, copiers or digital printing machines.
31. Toner cartridge, **characterized in that** the toner cartridge contains a dry toner according to any one of Claims 1 to 14.
32. Printed article, **characterized in that** the printed article is produced using dry toner according to any one of Claims 1 to 14.

Revendications

1. Toner sec, contenant un pigment à effet métallique en paillettes ou plusieurs pigments à effet métallique en paillettes et au moins un composant résine, **caractérisé en ce que** le ou les pigments à effet métallique sont munis en outre, d'un revêtement, augmentant de préférence la stabilité mécanique et **en ce que** ce revêtement est en outre modifié, par au moins une couche organique, où les couches organiques sont choisies dans le groupe consistant en des silanes organofonctionnels, des titanates organofonctionnels, des zirconates organofonctionnels, des acides phosphoriques et des phosphonates.
2. Toner sec selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le toner sec présente une humidité résiduelle

de pas plus de 10% en poids, de préférence pas plus de 5% en poids, de manière particulièrement préférée, pas plus de 0,5% en poids, chaque fois sur base du poids total du toner sec.

3. Toner sec selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le ou les pigments à effet métallique sont choisis parmi le groupe qui consiste en des pigments d'aluminium, de cuivre, de zinc, d'argent, d'or, de fer, de titane, de laiton et de bronze, ainsi que les pigments d'alliage et les mélanges de ces pigments.
4. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le ou les pigments à effet métallique présentent une taille moyenne des particules allant de 0,5 μm à 35 μm , de préférence de 1 μm à 17 μm et en particulier, de 2 μm à 10 μm .
5. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la quantité du ou des pigments à effet métallique dans le toner sec se situe dans l'intervalle allant de 0,5 à 50% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de manière particulièrement préférée de 10 à 15% en poids, chaque fois sur base du poids total du pigment sec.
6. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le revêtement augmentant de préférence la stabilité mécanique des pigments à effet métallique en paillettes comprend un ou plusieurs oxydes métalliques ou consiste en un ou plusieurs oxydes métalliques.
7. Toner sec selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le ou les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes des éléments du groupe qui consiste en le silicium, le titane, le zirconium, l'aluminium, le bore, le cérium, le chrome et des mélanges de ceux-ci.
8. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche organique comprend un ou plusieurs agents de modification stimulant la feuillaison, qui contiennent de préférence des restes aryle ou alkyle avec 3 à 24 atomes C, et leurs mélanges ou consiste en ceux-ci.
9. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le au moins un composant résine comprend au moins une résine thermoplastique ou consiste en celle-ci.
10. Toner sec selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la résine thermoplastique est choisie parmi le groupe, qui consiste en des polyesters saturés ou insaturés, des composés polyvinyliques, l'éthylène-acétate de vinyle, des copolymères de styrène, le styrène-acrylate, des acrylates, des méthacrylates,

le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le styrène-butadiène, des époxydes, des polyamides, des polycarbonates, des polyuréthanes ainsi que leurs mélanges.

11. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la quantité du au moins un composant résine ou des composants résine se situe dans l'intervalle allant de 20 à 99,5% en poids, sur base du poids total du toner.

12. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le toner sec contient en outre, un ou plusieurs agents colorants.

13. Toner sec selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le ou les agents colorants sont choisis parmi le groupe qui consiste en les pigments colorés, les pigments de couleur, les colorants ou leurs mélanges.

14. Toner sec selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le toner sec contient en outre, un ou plusieurs agents de réglage de la charge.

15. Procédé de préparation d'un toner sec selon l'une des revendications 1 à 14, comprenant les étapes de :

- (a) mélange d'un ou de plusieurs pigments métalliques, qui sont munis en outre, d'un revêtement, de préférence augmentant la stabilité mécanique, où ce revêtement est en outre modifié, par au moins une couche organique, où les couches organiques sont choisies dans le groupe consistant en des silanes organofonctionnels, des titanates organofonctionnels, des zirconates organofonctionnels, des acides phosphoriques et des phosphonates, d'une résine de toner et le cas échéant, d'additifs, comme des agents colorants, agents de réglage de la charge et/ou autres additifs,
(b) extrusion du mélange obtenu à l'étape (a),
(c) fractionnement de l'extrudat obtenu à l'étape (b) pour obtenir un toner sec.

16. Procédé de préparation d'un toner sec selon l'une des revendications 1 à 14, comprenant les étapes de :

- (a) dispersion d'un ou de plusieurs pigments métalliques, qui sont munis en outre, d'un revêtement, de préférence augmentant la stabilité mécanique, où ce revêtement est en outre modifié, par au moins une couche organique, où les couches organiques sont choisies dans le groupe consistant en des silanes organofonctionnels, des titanates organofonctionnels, des zirconates organofonctionnels, des acides phosphoriques et des phosphonates, dans une phase liquide avec addition d'un tensioactif,
(b) introduction d'une émulsion d'un ou de plusieurs monomères polymérisables à la dispersion obtenue à l'étape (a),
(c) initiation de la polymérisation du ou des monomères polymérisables,
(d) isolement du pigment métallique encapsulé dans un polymère.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

17. Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, **caractérisé en ce que** le toner sec obtenu présente une humidité résiduelle de pas plus de 10% en poids, de préférence pas plus de 5% en poids, de manière particulièrement préférée, pas plus de 0,5% en poids, chaque fois sur base du poids total du toner sec.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce que** le ou les pigments à effet métallique sont choisis parmi le groupe qui consiste en des pigments d'aluminium, de cuivre, de zinc, d'argent, d'or, de fer, de titane, de laiton et de bronze, ainsi que les pigments d'alliage et les mélanges de ces pigments.

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** le ou les pigments à effet métallique présentent une taille moyenne des particules allant de 0,5 μm à 35 μm , de préférence de 1 μm à 17 μm et en particulier, de 2 μm à 10 μm .

20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, **caractérisé en ce que** la quantité du ou des pigments à effet métallique se situe dans l'intervalle allant de 0,5 à 50% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de manière particulièrement préférée de 10 à 15% en poids, chaque fois sur base du poids total du pigment sec.

21. Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce que** le revêtement du ou des pigments à effet métallique comprend un ou plusieurs oxydes métalliques ou consiste en un ou plusieurs oxydes métalliques.

22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** le ou les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes des éléments du groupe qui consiste en le silicium, le titane, le zirconium, l'aluminium, le bore, le cérium, le chrome et des mélanges de ceux-ci.

23. Procédé selon l'une des revendications 15 à 22, **caractérisé en ce que** la couche organique comprend un ou plusieurs agents de modification stimulant la feuillaison, qui contiennent de préférence des restes

aryle ou alkyle avec 3 à 24 atomes C, et leurs mélanges ou consiste en ceux-ci.

24. Procédé selon l'une des revendications 15 à 23, **caractérisé en ce que** le au moins un composant résine comprend au moins une résine thermoplastique ou consiste en celle-ci. 5

25. Procédé selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** la résine thermoplastique est choisie parmi le groupe, qui consiste en des polyesters saturés ou insaturés, des composés polyvinyliques, l'éthylène-acétate de vinyle, des copolymères de styrène, le styrène-acrylate, des acrylates, des méthacrylates, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le styrène-butadiène, des époxydes, des polyamides, des polycarbonates, des polyuréthanes ainsi que leurs mélanges. 10
15

26. Procédé selon l'une des revendications 15 à 25, **caractérisé en ce que** la quantité du au moins un composant résine ou des composants résine se situe dans l'intervalle allant de 20 à 99,5% en poids, sur base du poids total du toner. 20
25

27. Procédé selon l'une des revendications 15 à 26, **caractérisé en ce que** le toner sec contient en outre, un ou plusieurs agents colorants.

28. Procédé selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** le ou les agents colorants sont choisis parmi le groupe qui consiste en les pigments colorés, les pigments de couleur, les colorants ou leurs mélanges. 30
35

29. Procédé selon l'une des revendications 15 à 28, **caractérisé en ce que** le toner sec contient en outre, un ou plusieurs agents de réglage de la charge.

30. Utilisation du toner sec selon l'une des revendications 1 à 14, dans les imprimantes laser, les imprimantes LED, les appareils de copie ou les machines digitales d'impression. 40

31. Casette de toner, **caractérisée en ce que** la cassette de toner contient un toner sec selon l'une des revendications 1 à 14. 45

32. Produit d'impression, **caractérisé en ce que** le produit d'impression est préparé en utilisant le toner sec selon l'une des revendications 1 à 14. 50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 63100468 A [0008]
- JP 62127754 A [0008]
- JP 62127753 A [0008]
- JP 62100770 A [0009]
- JP 62100771 A [0009]
- US 6376147 B1 [0011]
- WO 2005076086 A1 [0012]
- WO 2005076086 A [0033]