



(10) **DE 10 2013 203 478 A1** 2013.09.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 203 478.4**

(22) Anmeldetag: **01.03.2013**

(43) Offenlegungstag: **12.09.2013**

(51) Int Cl.: **G03G 9/08 (2013.01)**

**G03G 9/093 (2013.01)**

**G03G 9/097 (2013.01)**

**G03G 9/10 (2013.01)**

(30) Unionspriorität:

**13/416,674**

**09.03.2012 US**

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

**Sweeney, Maura A., Irondequoit, N.Y., US;**

**Bayley, Robert D., Fairport, N.Y., US; Kmiecik-Lawrynowicz, Grazyna E., Fairport, N.Y., US;**

**Sweeney-Jones, Anne Marie, Irondequoit, N.Y., US**

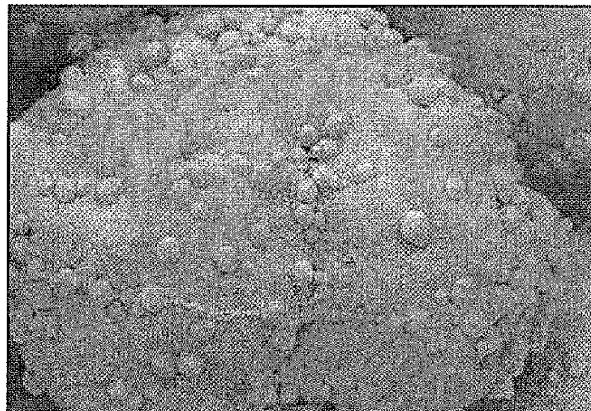
(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80802, München, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **TONERZUSAMMENSETZUNG MIT ABSTANDSPARTIKELN, BEHANDELT MIT LADESTEUERMITTEL**

(57) Zusammenfassung: Die Tonerpartikel umfassen eine Hülle und einen Kern, wobei die Hülle mit Ladesteuermittel behandelte Abstandspartikel umfasst, die Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels hervorrufen.



**Beschreibung**

**[0001]** Diese Offenbarung betrifft im Allgemeinen Tonerprozesse, und insbesondere Emulsionsaggregations- und Koaleszensprozesse, ebenso wie Tonerzusammensetzungen, die durch derartige Prozesse gebildet werden, und Entwicklungsprozesse, die derartige Toner verwenden.

**[0002]** Die vorliegende Offenbarung stellt einen Tonerpartikel bereit, der eine Hülle und einen Kern umfasst, wobei die Hülle mit Ladesteuermitteln behandelte Abstandspartikel umfasst, die Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikel hervorrufen.

**[0003]** Die vorliegende Offenbarung stellt auch eine Methode zur Herstellung von Tonerpartikeln bereit, wobei die Methode Folgendes umfasst:

Bildung eines Schlamms durch die Mischung einer ersten Emulsion, die ein Harz enthält, optional ein Wachs, optional ein Färbemittel, optional einen oberflächenaktiven Stoff, optional ein Gerinnungsmittel und einen oder mehrere zusätzliche Hilfsstoffe,

Erhitzung des Schlamms, um aggregierte Partikel im Schlamm zu bilden,

Bildung einer Hülle auf den aggregierten Partikeln durch die Zugabe einer zweiten Emulsion, umfassend ein Harz, zum Schlamm,

während des Schritts des Bildens einer Hülle Zugabe von mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikeln, um Vorsprünge in der Hülle zu bilden,

Einfrieren der Aggregation der Partikel durch die Einstellung des pH;

Erhitzung der aggregierten Partikel im Schlamm, um die Partikel in die Tonerpartikel zu koaleszieren; und optional Waschung und Trocknung der Tonerpartikel.

**[0004]** Die FIGUR ist ein Bild eines Tonerpartikels gemäß der vorliegenden Offenbarung.

**[0005]** Die vorliegende Offenbarung stellt einen Tonerpartikel bereit, umfassend einen Kern und eine Hülle, wobei die Hülle mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel umfasst, die Vorsprünge aus der Oberfläche der Tonerpartikel hervorruft. Die Vorsprünge und die Anwesenheit der mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel, stellen gleichmäßige Ladeeigenschaften während der Lebensdauer des Toners bereit, da die Ladesteuermittel-Spezies auf der Außenfläche der Tonerpartikel zugänglich bleiben, auch wenn andere Hilfsstoffe auf die Oberfläche des Tonerpartikels vor dem Ende der Lebensdauer der Tonerpatrone impaktiert werden. Die Tonerpartikel in Ausführungsbeispielen stellen eine bessere Druckleistung und Konsistenz in allen Temperatur-/Feuchtigkeitsumfeldern bereit.

**[0006]** Die vorliegende Offenbarung stellt auch eine Methode zur Herstellung der Tonerpartikeln bereit, darin eingeschlossen die Bereitstellung von Tonerpartikeln mit einem Kern und mit einer Hülle, wobei die Hülle mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel umfasst, die Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels hervorrufen.

**[0007]** Prozesse der vorliegenden Offenbarung können die Aggregation von Partikeln umfassen, wie z.B. Partikel, die kristalline und/oder amorphe polymere Harze umfassen, wie z.B. Polyester, optional ein Wachs und optional ein Färbemittel, bei Anwesenheit eines Gerinnungsmittels. Die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel werden zu einem geeigneten Zeitpunkt des Schritts der Hüllbildung in die Hülle aufgenommen, so dass sie Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels bis zum gewünschten Grad verursachen.

**[0008]** Eine Anzahl von Vorteilen ist mit dem Toner assoziiert, der durch die Prozesse und die Toner-Zusammensetzungen, die hier veranschaulicht werden, erhalten wird. Zum Beispiel können die Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung eine erhöhte Ladeleistung in einem großen Bereich von Temperaturen und Feuchtigkeitsumfeldern aufweisen, wie z.B. mehr als ungefähr 35  $\mu\text{C/gm}$  im A-Bereich ( $80^\circ\text{F}$ , 80–85 % relative Feuchtigkeit), mehr als ungefähr 65  $\mu\text{C/gm}$  im B-Bereich ( $70^\circ\text{F}$ , 50 % relative Feuchtigkeit), und mehr als ungefähr 85  $\mu\text{C/gm}$  im J-Bereich ( $70^\circ\text{F}$ , 10 % relative Feuchtigkeit).

**[0009]** Die Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung können auch eine erhöhte Lebensdauer aufweisen. Das heißt, die Tonerzusammensetzung kann die oben angegebene erhöhte und gleichmäßige Tonerpartikelladung während einer größeren Anzahl von Bildgebungszyklen oder Drucken bereitstellen, verglichen mit einer herkömmlichen Tonerzusammensetzung, wobei die Tonerpartikel durch die Abstandshaltepartikel vor dem schnellen Impaktierung von Hilfsstoffen geschützt werden. Zum Beispiel können die Tonerpartikel der

vorliegenden Offenbarung eine erhöhte Lebensdauer von mehr als 20000 Seiten aufweisen, wie z.B. mindestens 30000, mindestens 40000 oder mindestens 50000 Seiten oder mehr.

**[0010]** In dem die Abstandshaltepartikel auf der Oberfläche des Toners vorstehen gelassen werden, ist der Oberflächenbereich des Tonerpartikels erhöht. Dies ist besonders hilfreich für ansonsten extrem sphärische Tonerentwürfe, da die Anwesenheit der Abstandshaltepartikeln die glatte sphärische Art der Tonerpartikel verringert und einen höheren Oberflächenbereich und eine verbesserte Reinigung des Toners ermöglicht. Außerdem tendieren, indem die Abstandshaltepartikel auf der Oberfläche vorhanden sind, andere Hilfsstoffe dazu, sich auf den weniger vorstehenden Bereichen der Toneroberfläche anzulagern, wodurch ermöglicht wird, dass die Ladefläche jederzeit verfügbar ist. Somit bleibt die Ladung während der gesamten Lebensdauer des Druckzyklus gleichmäßig, während die Hilfsstoffe vor dem Ende der Lebenszeit der Patrone nicht impaktiert werden, wodurch eine bessere Druckleistung und Gleichmäßigkeit in allen Umfeldern sowie eine verbesserte Lebensdauer der Patrone ermöglicht wird.

**[0011]** Die Tonerpartikel der vorliegenden Offenbarung können auch eine verschiedene visuelle Morphologie aufweisen, verglichen mit herkömmlichem Toner. Zum Beispiel können die Vorsprünge, die sich aus mit Ladesteuermitteln behandelten Abstandshaltepartikeln ergeben, die Morphologie der Tonerpartikel von einer verhältnismäßig glatten Oberfläche zu einer verhältnismäßig unebenen Oberfläche ändern.

**[0012]** Toner der vorliegenden Offenbarung können jedes Harz umfassen, das für die Verwendung bei der Bildung eines Toners geeignet ist. Derartige Harze können ihrerseits aus jedem geeigneten Monomer bestehen. Geeignete Monomere, die bei der Bildung des Harzes nützlich sind, umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Acrylnitrile, Diole, zweiwertige Säuren, Diamine, Diester, Diisocyanate, Kombinationen daraus und dergleichen. Jedes verwendete Monomer kann in Abhängigkeit von dem bestimmten Polymer, das verwendet werden soll, ausgewählt werden.

**[0013]** In Ausführungsbeispielen kann das Polymer, das verwendet wird, um das Harz zu bilden, ein Polyesterharz sein. Geeignete Polyesterharze umfassen z.B. sulfonierte, nicht sulfonierte, kristalline, amorphe, Kombinationen daraus und dergleichen. Die Polyesterharze können linear, verzweigt, Kombinationen daraus und dergleichen sein. Polyesterharze können in Ausführungsbeispielen diejenigen Harze umfassen, die in der US-Patentschrift Nr. 6,593,049 und 6,756,176 beschrieben werden. Geeignete Harze können auch eine Mischung aus einem amorphem Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz umfassen, wie in der US-Patentschrift Nr. 6,830,860 beschrieben wird.

**[0014]** Ein, zwei oder mehrere Harze können bei der Bildung eines Toners verwendet werden. In Ausführungsbeispielen, in denen zwei oder mehrere Harze verwendet werden, können die Harze in jedem geeigneten Verhältnis (z.B. Gewichtsverhältnis) vorliegen, wie z.B. von ungefähr 1 % (erstes Harz)/99 % (zweites Harz) bis ungefähr 99 % (erstes Harz)/1 % (zweites Harz), in Ausführungsbeispielen von ungefähr 10 % (erstes Harz)/90 % (zweites Harz) bis ungefähr 90 % (erstes Harz)/10 % (zweites Harz).

**[0015]** In Ausführungsbeispielen kann ein geeigneter Toner der vorliegenden Offenbarung ein oder mehrere amorphe Polyesterharze und ein kristallines Polyesterharz umfassen. Das Gewichtsverhältnis der Harze kann von ungefähr 98 % amorphe Harze/2 % kristallines Harz bis ungefähr 70 % amorphe Harze/30% kristallines Harz, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 90 % amorphes Harz/10 % kristallines Harz, bis ungefähr 85 % amorphes Harze/25 % kristallines Harz betragen.

**[0016]** Die Harze können durch Emulsionsaggregationsmethoden gebildet werden. Durch die Verwendung derartiger Methoden kann das Harz in einer Harzemulsion vorhanden sein, die dann mit anderen Komponenten und Hilfsstoffen kombiniert werden kann, um einen Toner der vorliegenden Offenbarung zu bilden.

**[0017]** Die Harze können in einer Menge von ungefähr 65 bis ungefähr 95 Gewichtsprozent, oder von ungefähr 70 bis ungefähr 90 Gewichtsprozent, oder von ungefähr 75 bis ungefähr 85 Gewichtsprozent der Tonerpartikel (d.h. Tonerpartikel ohne äußere Hilfsstoffe) auf einer Feststoffbasis vorhanden sein. Das Verhältnis von kristallinem Harz zu amorphem Harz kann im Bereich von ungefähr 1:99 bis ungefähr 40:60 liegen, wie z.B. von ungefähr 5:95 bis ungefähr 35:65, wie z.B. von 10:90 bis 30:70, wie z.B. von ungefähr 15:75 bis ungefähr 30:70, wie z.B. von 20:80 bis ungefähr 25:75, wie z.B. von ungefähr 25:75 bis ungefähr 30:70.

**[0018]** Wenn ein kristallines Harz verwendet wird, kann das kristalline Harz ein Polyesterharz sein, das durch die Reaktion eines Diols mit einer zweiwertigen Säure oder einem Diester in Anwesenheit eines optionalen Katalysators gebildet wird. Zur Bildung eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete organische Diole Fol-

gendes: aliphatische Diole mit von ungefähr 2 bis ungefähr 36 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Ethylenglycol, Kombinationen daraus und dergleichen. Das aliphatische Diol kann z.B. ausgewählt werden in einer Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-%, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-%, oder von ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol-% des Harzes.

**[0019]** Beispiele von organischen zweiwertigen Säuren oder Diestern, ausgewählt aus der Zubereitung von kristallinen Harzen, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Dodecandsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalen-2,6-dicarbonsäure, Naphthalen-2,7-dicarbonsäure, Cyclohexanddicarbonsäure, Malonsäure und Mesaconsäure, ein Diester oder Anhydrid davon und Kombinationen daraus. Die organische zweiwertige Säure kann ausgewählt werden in einer Menge z.B. von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-%, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-%, z.B. von ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol-%.

**[0020]** Beispiele von kristallinen Harzen umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Mischungen daraus und dergleichen. Spezifische kristalline Harze können auf Polyester basieren, wie z.B. Poly(ethylen-adipat), Poly(propylen-adipat), Poly(butylen-adipat), Poly(pentylen-adipat), Poly(hexylen-adipat), Poly(octylen-adipat), Poly(ethylen-succinat), Poly(propylen-succinat), Poly(butylen-succinat), Poly(pentylen-succinat), Poly(hexylen-succinat), Poly(octylen-succinat), Poly(ethylen-sebacat), Poly(propylen-sebacat), Poly(butylen-sebacat), Poly(pentylen-sebacat), Poly(hexylen-sebacat), Poly(octylen-sebacat), Alkali Copoly(5-sulfoisophthaloyl)-copoly(ethylen-adipat), Poly(decylen-sebacat), Poly(decylen-decanoat), Poly-(ethylen-decanoat), Poly-(ethylen-dodecanoat), Poly(nonylen-sebacat), Poly(nonylen-decanoat), Poly(nonylen-dodecanoat) copoly(ethylen-fumarat)-copoly(ethylen-sebacat), Copoly(ethylen-fumarat)-copoly(ethylen-decanoat), Copoly(ethylen-fumarat)-copoly(ethylen-dodecanoat) und Kombinationen daraus.

**[0021]** Polykondensationskatalysatoren, die für die kristallinen Polyester verwendet werden können, umfassen Tetraalkyltitanate, Dialkylzinnoxide wie z.B. Dibutylzinoxid, Tetraalkylzinne wie z.B. Dibutylzinndilaurat und Dialkylzinoxidhydroxide wie z.B. Butylzinoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Akylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinnoxid oder Kombinationen daraus. Derartige Katalysatoren können im Mengen von z.B. ungefähr 0,01 Mol-% bis ungefähr 5 Mol-% verwendet werden, basierend auf der anfänglichen zweiwertigen Säure oder dem anfänglichen Diester, die verwendet werden, um das Polyesterharz zu erzeugen.

**[0022]** Das kristalline Harz kann verschiedene Schmelzpunkte aufweisen, z.B. von ungefähr 30 °C bis ungefähr 120 °C, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 50 °C bis ungefähr 90 °C. Das kristalline Harz kann ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) aufweisen, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen, z.B. von ungefähr 1000 bis ungefähr 50000, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 2000 bis ungefähr 25000, und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) z.B. von ungefähr 2000 bis ungefähr 100000, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 3000 bis ungefähr 80000, wie durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrenstandards festgelegt. Die molekulare Gewichtsverteilung (Mw/Mn) des kristallinen Harzes kann z.B. von ungefähr 2 bis ungefähr 6 betragen, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 3 bis ungefähr 4.

**[0023]** Das amorphe Harz kann ebenfalls ein Polyesterharz sein, das durch die Reaktion eines Diols mit einer zweiwertigen Säure oder einem Diester in Anwesenheit eines optionalen Katalysators gebildet wird. Geeignete Katalysatoren umfassen die oben beschriebenen Polykondensationskatalysatoren.

**[0024]** Beispiele von zweiwertigen Säuren oder Diestern, die für die Zubereitung eines amorphen Polyesters ausgewählt werden, umfassen Dicarbonsäuren oder Diester wie z.B. Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäure, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, zweiwertige Dodecansäure, Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethylisophthalat, Dimethylphthalate, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylbernsteinsäure, Dimethylfumarsäure, Dimethylmaleat, Dimethylglutarsäure, Dimethyladipat, Dimethyldodecylbernsteinsäure und Kombinationen daraus. Die organische zweiwertige Säure oder das Diester können z.B. in einer Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-% der Harzes vorhanden sein, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-% des Harzes, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol-% des Harzes.

**[0025]** Beispiele von Diolen, die bei der Zubereitung des amorphen Polyesters verwendet werden, umfassen 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,3-Trimethylhexandiol, Heptandiol, Dodecandiol, Bis(hydroxyethyl)-bisphenol A, Bis(2-hydroxypropyl)-bisphenol A, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Xylenidmethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl) oxid, Dipropylenglycol, Dibutylethen und Kombinationen daraus. Die Menge des ausgewählten organischen Diols kann variieren und kann z.B. in einer Menge von ungefähr 40 bis ungefähr 60 Mol-% der Harzes vorhanden sein, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 42 bis ungefähr 55 Mol-% des Harzes, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 45 bis ungefähr 53 Mol-% des Harzes.

**[0026]** In Ausführungsbeispielen umfassen geeignete amorphe Harze Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Kombinationen daraus und dergleichen. Beispiele von amorphen Harzen, die verwendet werden können, umfassen: Alkali-sulfonierte Polyesterharze, verzweigte Alkali-sulfonierte Polyesterharze, Alkali-sulfonierte Polyimidharze und verzweigte Alkali-sulfonierte Polyimidharze. Alkali-sulfonierte Polyesterharze können in Ausführungsbeispielen nützlich sein, wie z.B. die Metall- oder Alkalosalze von Copoly(ethylen-terephthalat)-copoly(ethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(propylen-terephthalat)-copoly(propylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(diethylen-terephthalat)-copoly(diethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(propylen-diethylen-terephthalat)-copoly(propylen-diethylen-5-sulfo-isophthalat), Copoly(propylen-butylene-terephthalat)-copoly(propylen-butylene-5-sulfo-isophthalat) und Copoly(propoxyliertes bisphenol-A-fumarat)-copoly(propoxyliertes bisphenol A-5-sulfo-isophthalat).

**[0027]** In Ausführungsbeispielen kann ein geeignetes amorphes Harz, das in einem Toner der vorliegenden Offenbarung verwendet wird, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von ungefähr 10000 bis ungefähr 100,000 aufweisen, wie z.B. von ungefähr 12000 bis ungefähr 75000, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 15000 bis ungefähr 30000.

**[0028]** Die Harze der oben beschriebenen Harzemulsionen, in Ausführungsbeispielen ein amorphes Polyesterharz und ein kristallines Polyesterharz, können verwendet werden, um Tonerzusammensetzungen zu bilden. Derartige Tonerzusammensetzungen können optional Färbemittel, Wachse und andere Hilfsstoffe umfassen. Toner können unter Verwendung jeder Methode im Bereich der Fachleute gebildet werden, darin eingeschlossen, jedoch nicht beschränkt auf, Emulsionsaggregationsmethoden.

**[0029]** In Ausführungsbeispielen können Färbemittel, Wachse und andere Hilfsstoffe, die verwendet werden, um Tonerzusammensetzungen zu bilden, in Dispersionen vorliegen, darin eingeschlossen oberflächenaktive Stoffe. Außerdem können dort Tonerpartikel durch Emulsionsaggregationsmethoden gebildet werden, wo das Harz und andere Komponenten des Toners in einen oder in mehrere oberflächenaktive Stoffe gegeben werden, eine Emulsion gebildet wird, Tonerpartikel aggregiert, koalesziert, optional gewaschen und getrocknet und wiedergewonnen werden.

**[0030]** Es können ein, zwei oder mehrere oberflächenaktive Stoffe verwendet werden. Die oberflächenaktiven Stoffe können aus ionischen und nicht ionischen oberflächenaktiven Stoffen ausgewählt werden. Anionische oberflächenaktive Stoffe und kationische oberflächenaktive Stoffe werden durch den Ausdruck „ionische oberflächenaktive Stoffe“ zusammengefasst. In Ausführungsbeispielen kann der oberflächenaktive Stoff so verwendet werden, dass er in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.% der Tonerzusammensetzung vorhanden ist, z.B. von ungefähr 0,75 % bis ungefähr 4 Gew.% der Tonerzusammensetzung, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 1 bis ungefähr 3 Gew.% der Tonerzusammensetzung.

**[0031]** Als das Färbemittel, das zugefügt werden soll, können verschiedene bekannte geeignete Färbemittel wie z.B. Farbstoffe, Pigmente, Mischungen von Farbstoffen, Mischungen von Pigmenten, Mischungen von Farbstoffen und Pigmenten und dergleichen in Toner enthalten sein. Das Färbemittel kann im Toner in einer Menge z.B. von ungefähr 0,1 bis ungefähr 35 Gew.% des Toners, z.B. von ungefähr 1 bis ungefähr 15 Gew.% des Toners, oder von ungefähr 3 bis ungefähr 10 Gew.% des Toners enthalten sein.

**[0032]** Zusätzlich zum Polymerbindemittelharz enthalten die Toner der vorliegenden Verbindung optional auch ein Wachs, das entweder ein Wachs einer einzigen Art oder eine Mischung aus zwei oder mehreren verschiedenen Wachsen sein kann. Ein einzelnes Wachs kann Tonerformulierungen zugegeben werden, z.B. um bestimmte Tonereigenschaften zu verbessern, wie z.B. die Form des Tonerpartikels, die Anwesenheit und Menge von Wachs auf der Oberfläche des Tonerpartikels, Lade- und/oder Fusionseigenschaften, Glanz, Ablösung, Offset-Eigenschaften und dergleichen. Alternativ kann eine Kombination von Wachsen zugegeben werden, um der Tonerzusammensetzung zahlreiche Eigenschaften bereitzustellen.

**[0033]** Optional kann bei der Bildung von Tonerpartikeln ein Wachs auch mit den Harzen kombiniert werden. Wenn es enthalten ist, kann das Wachs in einer Menge z.B. von ungefähr 1 Gew.% bis ungefähr 25 Gew.% der Tonerpartikel vorhanden sein, oder von ungefähr 2 Gew.% bis ungefähr 25 Gew.%, oder von ungefähr 5 Gew.% bis ungefähr 20 Gew.% der Tonerpartikel.

**[0034]** Die Tonerpartikel umfassen auch mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel, im Allgemeinen in der Tonerpartikelhülle, die Vorsprünge aus der Oberfläche der Tonerpartikel hervorrufen. Diese Partikel umfassen im Allgemeinen Abstandshaltepartikel, die mit einer Ladesteuermittel-Spezies behandelt sind. Die Ladesteuermittel-Spezies kann an die Abstandspartikel entweder chemisch angelagert oder damit assoziiert sein, wie z.B. durch die Anlagerung durch eine kovalente Bindung oder eine Wasserstoffbindung oder dergleichen, oder die Ladesteuermittel-Spezies können physisch mit den Abstandspartikeln assoziiert sein, wie z.B. dadurch, dass sie physisch in die Abstandsartikel impaktiert oder darauf adsorbiert sind. Jede Assoziation kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Ladesteuermittel-Spezies auf den Abstandshaltepartikeln verfügbar bleibt, um den Tonerpartikeln die gewünschten Ladeeigenschaften bereitzustellen.

**[0035]** Es können alle geeigneten Abstandshaltepartikel verwendet werden. Beispiele derartiger Abstandshaltepartikel umfassen Abstandshaltepartikel aus Latex oder Polymer, Alkyltrialkoxysilane und dergleichen. Exemplarische Abstandshaltepartikel umfassen diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 7 452 646 und der US-Anmeldungsbekanntmachung Nr. 2004-0137352 A1 offenbart werden.

**[0036]** In einem Ausführungsbeispiel umfassen die Abstandshaltepartikel Latex- oder Polymerpartikel. Es können alle geeigneten Latexpartikel ohne Einschränkung verwendet werden. Als Beispiele können die Latexpartikel Gummi-, Acryl-, Styrenacryl-, Polyacryl-, Fluorid- oder Polyesterlatexe umfassen. Diese Latexe können Copolymeren oder vernetzte Polymere sein. Spezifische Beispiele umfassen Acryl-, Styrenacryl- und Fluorid-latexe von Nippon Paint (z.B. FS-101, FS-102, FS-104, FS-201, FS-401, FS-451, FS-501, FS-701, MG-151 und MG-152) mit Partikeldurchmessern im Bereich von 45 bis 550 nm, und Glasübergangstemperaturen im Bereich von 65 °C bis 102 °C. Diese Latexpartikel können durch jede herkömmliche Methode des Standes der Technik abgeleitet werden. Geeignete Polymerisierungsmethoden können z.B., Emulsionspolymerisierung, Suspensionspolymerisierung und Dispersionspolymerisierung umfassen, von denen jede den Fachleuten gut bekannt ist. Je nach der Zubereitungsmethode können die Latexpartikel eine sehr enge Größenverteilung oder eine breite Größenverteilung aufweisen. In letzterem Fall können die zubereiteten Latexpartikel so klassifiziert werden, dass die erhaltenen Latexpartikel die geeignete Größe aufweisen, um als Abstandshalter zu dienen, wie oben erörtert. Kommerziell verfügbare Latexpartikel von Nippon Paint weisen eine sehr enge Größenverteilung auf und erfordern keine Klassifizierung nach der Verarbeitung (obwohl diese nicht ausgeschlossen ist, falls gewünscht). Andere Beispiele von Polymerpartikeln, die verwendet werden können, um die Abstandshaltepartikel zu bilden, umfassen z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA), z.B. 150 nm MP1451 oder 300 nm MP116 von Soken Chemical Engineering Co., Ltd. mit Molekulargewichten zwischen 500 und 1500K und einem Glasübergangstemperatur-Einsatz bei 120 °C, fluoriniertes PMMA, KYNAR® (Polyvinylidenfluorid), z.B. 300 nm von Pennwalt, Polytetrafluorethylen (PTFE), z.B. 300 nm L2 von Daikin, oder Melamin, z.B. 300 nm EPOSTAR-S® von Nippon Shokubai.

**[0037]** In einem Ausführungsbeispiel sind die Abstandshaltepartikel große Silikapartikel. Somit weisen die Abstandshaltepartikel eine durchschnittliche Partikelgröße auf, die größer als eine durchschnittliche Partikelgröße jedes anderen externen Hilfsstoffs ist, der in der Tonerzusammensetzung verwendet wird, wie z.B. externe Silika- und Titanhilfsstoffe. Zum Beispiel sind die Abstandshaltepartikel in diesem Ausführungsbeispiel Sol-Gel-Silika. Beispiele derartiger Sol-Gel-Silika umfassen z.B. X24, eine 150 nm Sol-Gel-Silika-Oberfläche, behandelt mit Hexamethyldisilazan, erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

**[0038]** Alkyltrialkoxysilane und Alkyltetraalkoxysilane können auch als die Abstandshaltepartikel verwendet werden. Derartige Silanmaterialien können z.B. Monoalkyltrialkoxysilan, Dialkyldialkoxysilan und Trialkylmonoalkoxysilane enthalten, wobei 1-3 Alkoxygruppen dieser Tetraalkoxysilane durch Akylgruppen und ihre teilweise und vollständigen Hydrolysate substituiert sind. Beispiele derartiger Silanmaterialien umfassen Methyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-i-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Tetra-sec-butoxysilan, Tetra-tert-butoxysilan und dergleichen.

**[0039]** Die Abstandshaltepartikel werden mit einem Ladesteuermittel behandelt, um die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel bereitzustellen. Die Behandlung kann z.B. durch eine einfache Mischung des Ladesteuermittels mit den Abstandshaltepartikeln in einem geeigneten Lösemittel durchgeführt werden. Bei der Verwendung können die mit einem Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel im ursprüng-

lichen Lösemittel verbleiben, oder die Partikel können aus dem Lösemittel entfernt (wie z.B. durch Trocknen) und in einem oberflächenaktiven Stoff erneut dispergiert werden.

**[0040]** Jedes gewünschte Ladesteuermittel kann verwendet werden, um die Abstandshaltepartikel zu behandeln, in Übereinstimmung mit den gewünschten Eigenschaften der Tonerzusammensetzung. Beispielhafte Ladesteuermittel umfassen diejenigen, die in den US-Patentschriften Nr. 3,944,493; 4,007,293; 4,079,014; 4,394,430, 4,560,635 und 7,833,684 offenbart werden.

**[0041]** Beispiele von geeigneten Ladesteuermitteln umfassen quaternäre Ammoniumverbindungen, darin eingeschlossen Alkylpyridiniumhalogenide; Alkylpyridiniumverbindungen, darin eingeschlossen diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,298,672 offenbart werden; organische Sulfat- und Sulfonatverbindungen, darin eingeschlossen diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,338,390 offenbart werden; Cetylpyridinium-tetrafluorborate, Distearyldimethylammoniummethylsulfat; Aluminiumsalze wie z.B. BONTRON E84<sup>TM</sup> oder E88<sup>TM</sup> (Hodogaya Chemical); Zinksalze; Kombinationen daraus und dergleichen. Ebenfalls geeignet sind Triarylamine wie z.B. diejenigen, die funktionale Gruppe aufweisen wie z.B. Phenolgruppen, Hydroxylgruppen, Thiolgruppen, Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Aminogruppen, und/oder Kombinationen daraus. Beispiele von geeigneten Triarylaminen umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-hydroxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (DHTBD); N,N-Bis(p-methylphenyl),N-(4-hydroxylphenyl) amin; N,N-bis(p-methylphenyl),N-(4-carboxyphenyl) amin; N,N-Bis(4-hydroxylphenyl),N-(4-methylphenyl) amin; 5-(N,N-Bis(4-methylphenyl)amino) salicylsäure; Tris(4-hydroxylphenyl)amin; N-(4-Methylphenyl), N-(4-hydroxylphenyl), N-(3-carboxy, 4-hydroxylphenyl) amin; N-(4-Hydroxylphenyl),N-(4-carboxyphenyl), N-(3-carboxy, 4-hydroxylphenyl) amin; Tris(4-carboxyphenyl)amin; N-(2-Methyl, 4-hydroxylphenyl),N-(3-methyl, 4-carboxyphenyl), N-(3-carboxy, 4-hydroxylphenyl) amin; N,N'-Bis(4-ethylphenyl)-N,N'-bis(3-carboxyl 4-hydroxylphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-hydroxylphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N, N'-Bis(1,1-biphenyl)-N,N'-bis(3-carboxy, 4-hydroxylphenyl)[1,1'-biphenyl] 4,4'diamin; N,N'-Bis(4-ethylphenyl)-N,N'-bis(3-methyl, 4-hydroxylphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Bis(3-methylphenyl, 4-carboxy)-N,N'-bis(3-carboxyphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Bis(3-methylphenyl, 4-carboxy)-N,N'-bis(3-carboxy, 4-hydroxylphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(3-carboxyphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-hydroxylphenyl)[p-terphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Diphenyl-N-(3-carboxymethylphenyl), N-(3-carboxyethylphenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-hydroxyl, 4-carboxyphenyl) [p-terphenyl] 4,4'-diamin; N,N'-Bis(3-hydroxylphenyl)-N,N'-bis(3-nitrophenyl) [1,1'-biphenyl] 4,4'-diamin; Derivate der oben Angegebenen und Kombinationen daraus.

**[0042]** In Ausführungsbeispielen können die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel unter Verwendung aller Kombinationen einer oder mehrerer Ladesteuermittel-Spezies und einer oder mehrerer Abstandshaltepartikel-Spezies gebildet werden, wie gewünscht. Zum Beispiel können ein, zwei, drei, vier oder mehr Ladesteuermittel-Spezies und/oder Abstandshaltepartikel-Spezies verwendet werden.

**[0043]** Jede geeignete und gewünschte Menge von Ladesteuermittel kann verwendet werden, um die gewünschten Ladeeigenschaften bereitzustellen. Zum Beispiel können die Ladesteuermittel in effektiven Mengen z.B. von ungefähr 0,001 bis ungefähr 20 Gew.% des Tonerpartikels vorhanden sein, wie z.B. von ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 Gew.% des Tonerpartikels.

**[0044]** Die sich ergebenden mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel können jede geeignete und gewünschte Größe und Form aufweisen. In Ausführungsbeispielen sind die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel im Allgemeinen sphärisch und weisen eine durchschnittliche Partikelgröße oder einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 nm auf, wie z.B. von ungefähr 100 bis ungefähr 1200 nm oder von ungefähr 200 bis ungefähr 900 nm.

**[0045]** Die Tonerpartikel können durch jede Methode im Bereich der Fachleute zubereitet werden. In Ausführungsbeispielen können Tonerzusammensetzungen und Tonerpartikel durch Aggregations- und Koaleszenzprozesse zubereitet werden, bei denen Harzpartikel mit geringer Größe an die geeignete Tonerpartikelgröße aggregiert und dann koalesziert werden, um die endgültige Form und Morphologie der Tonerpartikel zu erzielen. Die herkömmlichen Prozesse werden nur modifiziert, den Einschluss der mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel bereitzustellen, so dass diese Partikel Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels hervorrufen.

**[0046]** In Ausführungsbeispielen können Tonerzusammensetzungen durch Emulsionsaggregationsprozesse zubereitet werden, wie z.B. einem Prozess, das die Aggregation einer Mischung eines optionalen Wachses

und aller anderen gewünschten oder erforderlichen Hilfsstoffe umfasst, und Emulsionen, darin eingeschlossen die oben beschriebenen Harze, optional in oberflächenaktiven Stoffen, wie oben beschrieben, und dann Koaleszierung der aggregierten Mischung. Eine Mischung kann durch die Zugabe eines optionalen Wachses oder anderer Materialien, die optional auch in einer Dispersion/in Dispersionen, darin eingeschlossen einem oberflächenaktiven Stoff, vorliegen können, zur Emulsion zubereitet werden, wobei es sich um eine Mischung von zwei oder mehreren Emulsionen mit den Harzen handeln kann. Der pH der sich ergebenden Mischung kann durch eine Säure wie z.B. Essigsäure, Salpetersäure oder dergleichen eingestellt werden. In Ausführungsbeispielen kann der pH der Mischung auf von ungefähr 2 bis ungefähr 4,5 eingestellt werden. Zusätzlich kann in Ausführungsbeispielen die Mischung homogenisiert werden. Wenn die Mischung homogenisiert wird, kann die Homogenisierung durch die Mischung bei ungefähr 600 bis ungefähr 8000 Umdrehungen pro Minuten durchgeführt werden.

**[0047]** Die Homogenisierung kann durch alle geeigneten Mittel durchgeführt werden, darin eingeschlossen z.B. einen IKA ULTRA TURRAX T50 Probenhomogenisator.

**[0048]** Nach der Zubereitung der oben angegebenen Mischung kann ein Aggregiermittel zur Mischung zugegeben werden. Jedes geeignete Aggregiermittel kann verwendet werden, um einen Toner zu bilden. Geeignete Aggregiermittel umfassen z.B. wässrige Lösungen eines divalenten Kations oder ein multivalentes Kationenmaterial. In Ausführungsbeispielen kann das Aggregiermittel der Mischung bei einer Temperatur zugegeben werden, die unter der Glasübergangstemperatur (Tg) des Harzes liegt.

**[0049]** Das Aggregiermittel kann der verwendeten Mischung zugegeben werden, um einen Toner in einer Menge von z.B. ungefähr 0,1 Gew.% bis ungefähr 8 Gew.% zu bilden, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,2 Gew.% bis ungefähr 5 Gew.% in weiteren Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,5 Gew.% bis ungefähr 5 Gew.% des Harzes in der Mischung, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können. Dadurch wird eine ausreichende Menge von Mittel für die Aggregation bereitgestellt.

**[0050]** Der Glanz eines Toners kann durch die Menge des zurückgehaltenen Metallions, wie z.B. Al<sup>3+</sup>, im Partikel beeinflusst werden. Die Menge des zurückgehaltenen Metallions kann weiter durch die Zugabe von Materialien wie z.B. EDTE eingestellt werden. In Ausführungsbeispielen kann die Menge des zurückgehaltenen Vernetzers, z.B. Al<sup>3+</sup>, in Tonerpartikeln der vorliegenden Offenbarung von ungefähr 0,1 pph bis ungefähr 1 pph betragen, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,25 pph bis ungefähr 0,8 pph, in Ausführungsbeispielen ungefähr 0,5 pph.

**[0051]** Um die Aggregation und die Koaleszenz der Partikel zu steuern, kann in Ausführungsbeispielen das Aggregiermittel im Laufe der Zeit in die Mischung zugemessen werden. Zum Beispiel kann das Mittel während eines Zeitraums von ungefähr 5 bis ungefähr 240 Minuten in die Mischung zugemessen werden, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 30 bis ungefähr 200 Minuten, obwohl mehr oder weniger Zeit verwendet werden kann, wie gewünscht oder erforderlich. Die Zugabe des Mittels kann auch erfolgen, während die Mischung unter gerührten Bedingungen gehalten wird, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 50 U/min bis ungefähr 1000 U/min., in weiteren Ausführungsbeispielen von ungefähr 100 U/min bis ungefähr 500 U/min., und bei einer Temperatur, die unter der Glasübergangstemperatur von Harz liegt, wie oben erörtert, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 30 °C bis ungefähr 90 °C, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 35 °C bis ungefähr 70 °C.

**[0052]** Den Partikeln kann ermöglicht werden, zu aggregieren, bis eine vorbestimmte gewünschte Partikelgröße erhalten wird. Eine vorbestimmte gewünschte Größe bezieht sich auf die gewünschte Partikelgröße, die erhalten werden soll, wie vor der Bildung festgesetzt, und wobei die Partikelgröße während des Wachstumsprozesses überwacht wird, bis eine derartige Partikelgröße erzielt wird. Proben können während des Wachstumsprozesses entnommen und analysiert werden, z.B. mit einem Coulter Counter, für die durchschnittliche Partikelgröße. Die Aggregation kann somit durch die Beibehaltung der erhöhten Temperatur fortgesetzt werden, oder durch die langsame Anhebung der Temperatur auf z.B. von ungefähr 40 °C bis ungefähr 100 °C, und die Beibehaltung der Mischung bei dieser Temperatur während eines Zeitraums von ungefähr 0,5 Stunden bis ungefähr 6 Stunden, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 1 Stunde bis ungefähr 5 Stunden, während weiterhin gerührt wird, um die aggregierten Partikel bereitzustellen. Nachdem die vorbestimmte gewünschte Partikelgröße erzielt ist, wird der Wachstumsprozess gestoppt. In Ausführungsbeispielen liegt die vorbestimmte gewünschte Partikelgröße innerhalb der Größenbereiche der Tonerpartikel, wie oben erwähnt.

**[0053]** Das Wachstum und die Formung der Partikel nach der Zugabe des Aggregiermittels kann unter allen geeigneten Bedingungen durchgeführt werden. Zum Beispiel können das Wachstum und die Formung unter Bedingungen erfolgen, in denen die Aggregation getrennt von der Koaleszenz stattfindet. Für getrennte Aggre-

gations- und Koaleszenzschritte kann der Aggregationsprozess unter Scherbedingungen bei einer erhöhten Temperatur stattfinden, z.B. von ungefähr 40 °C bis ungefähr 90 °C, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 45 °C bis ungefähr 80 °C, was unter der Glasübergangstemperatur des Harzes liegen kann, wie oben erörtert.

**[0054]** In Ausführungsbeispielen wird eine Hülle auf die geformten aggregierten Tonerpartikel angewendet. Jedes Harz, das oben als geeignet für das Kernharz beschrieben wurde, kann als das Hüllenhärz verwendet werden, auch wenn in Ausführungsbeispielen amorphe Harze erwünscht sind. Das Hüllenhärz kann auf die aggregierten Partikel durch jede Methode im Bereich der Fachleute aufgebracht werden. In Ausführungsbeispielen kann das Hüllenhärz in einer Emulsion vorliegen, darin eingeschlossen jeder oberflächenaktive Stoff, wie oben beschrieben. Die oben beschriebenen aggregierten Partikel können mit der Emulsion kombiniert werden, so dass das Harz eine Hülle über den gebildeten Aggregaten bildet. In Ausführungsbeispielen kann ein amorphes Polyester verwendet werden, um eine Hülle über den Aggregaten zu bilden, um Tonerpartikel mit einer Kern-Hüllen-Konfiguration zu bilden.

**[0055]** Die Harzemulsion, die im Hüllbildungssprozess verwendet wird, umfasst im Allgemeinen Partikel, die eine Größe von ungefähr 100 nm bis ungefähr 260 nm aufweisen, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 105 nm bis ungefähr 155 nm, oder ungefähr 110 nm, und weist im Allgemeinen eine Feststoffladung von ungefähr 10 Gew.% Feststoffen bis ungefähr 50 Gew.% Feststoffen auf, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 15 Gew.% Feststoffen bis ungefähr 40 Gew.% Feststoffen, in Ausführungsbeispielen ungefähr 35 Gew.% Feststoffe. Natürlich können auch andere Emulsionen verwendet werden.

**[0056]** Während des Hüllformungsprozesses können an jedem gewünschten Punkt die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel in die Hülle eingeschlossen werden, wobei die Bildung der Hülle abgeschlossen wird. Dieser Einschluss kann durch die Zugabe der mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel in die Hüllbildungsemulsion durchgeführt werden, wobei die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel direkt in die Emulsion zugegeben werden können, oder, nach Wunsch, eine Lösung oder Emulsion, die die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel enthält, der Hüllbildungsemulsion zugegeben wird.

**[0057]** Um die gewünschte Morphologie der Partikel bereitzustellen, kann die Zugabe der mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel zur Hüllbildungsemulsion zu jeder Zeit während des Hüllbildungssprozesses durchgeführt werden. Zum Beispiel können die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel zusammen mit der Hüllbildungsemulsion zugegeben werden, um ein Hüll zu bilden, oder die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel können zugegeben werden, wenn die Dicke der Hülle von ungefähr 10 bis ungefähr 80 % der Zieldicke der Hülle erreicht hat. Die Einstellung der Zugabezeit stellt eine Tiefe ein, bei der die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel in die Hülle der Tonerpartikel eingegraben werden, und somit ebenso einen Grad, zu dem die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel nach der Beendigung der Hülle Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels hervorrufen.

**[0058]** Nachdem die gewünschte endgültige Größe der Tonerpartikel erreicht ist, kann der pH der Mischung mit einer Base auf einen Wert von ungefähr 6 bis ungefähr 10 eingestellt werden, und in Ausführungsbeispielen von ungefähr 6,2 bis ungefähr 9,2. Die Einstellung des pH-Werts kann verwendet werden, um das Wachstum des Toners einzufrieren, d.h. zu stoppen. Die Base, die verwendet wird, um das Wachstum des Toners zu stoppen, kann jede geeignete Base umfassen, wie z.B. Alkalimetall-Hydroxide wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen daraus und dergleichen. Die Base kann in Mengen von ungefähr 2 bis ungefähr 25 Gewichtsprozent der Mischung zugegeben werden, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 4 bis ungefähr 10 Gewichtsprozent der Mischung.

**[0059]** Nach der Aggregation zur gewünschten Partikelgröße mit der Bildung einer optionalen Hülle, wie oben beschrieben, können die Partikel dann zur gewünschten endgültigen Form koalesziert werden, wobei die Koaleszenz z.B. durch die Erhitzung der Mischung auf eine Temperatur von ungefähr 55 °C bis ungefähr 100 °C erzielt wird, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 65 °C bis ungefähr 95 °C, in Ausführungsbeispielen ungefähr 90 °C, was unter dem Schmelzpunkt des kristallinen Harzes liegen kann, um die Plastifizierung zu verhindern. Es können höhere oder niedrigere Temperaturen verwendet werden, wobei davon ausgegangen wird, dass die Temperatur eine Funktion des Harzes ist, das für das Bindemittel verwendet wird.

**[0060]** Die Koaleszenz kann während eines Zeitraums von ungefähr 0,1 bis ungefähr 9 Stunden erfolgen und durchgeführt werden, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,5 Stunden bis ungefähr 4 Stunden, obwohl Zeiträume außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

**[0061]** Nach der Koaleszenz kann die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wie z.B. von ungefähr 20 °C bis ungefähr 25 °C. Die Abkühlung kann schnell oder langsam erfolgen, wie gewünscht. Eine geeignete Kühlmethode kann die Einführung von kaltem Wasser in einen Mantel um den Reaktor umfassen. Nach der Abkühlung können die Tonerpartikel optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Die Trocknung kann durch jede geeignete Methode zur Trocknung durchgeführt werden, darin eingeschlossen z.B. Gefriertrocknung.

**[0062]** In Ausführungsbeispielen können die Tonerpartikel auch andere optionale Hilfsstoffe enthalten, wie gewünscht oder erforderlich. Zum Beispiel kann der Toner positive oder negative Ladesteuermittel umfassen, getrennt von den mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshalterpartikeln, wie oben beschrieben, z.B. in einer Menge von ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Gew.% des Toners, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 1 bis ungefähr 3 Gew.% des Toners. Derartige Ladesteuermittel können gleichzeitig mit dem Hüllenhärz angewendet werden, wie oben beschrieben, oder nach der Anwendung des Hüllenhärszes.

**[0063]** Es können auch externe Hilfsstoffpartikel mit den Tonerpartikeln gemischt werden, darin eingeschlossene Flusshilfe-Hilfsstoffe, wobei die Hilfsstoffe auf der Oberfläche der Tonerpartikel vorhanden sein können. Erneut können diese Hilfsstoffe gleichzeitig mit einem Hüllenhärz angewendet werden, wie oben beschrieben, oder nach der Anwendung des Hüllenhärszes.

**[0064]** Die Eigenschaften der Tonerpartikel können durch jede geeignete Technik und jedes geeignete Gerät bestimmt werden. Der volumengemittelte Partikeldurchmesser  $D_{50v}$ , GSD<sub>v</sub> und GSD<sub>n</sub> können mit Hilfe eines Messinstruments wie z.B. einem Beckman Coulter Multisizer 3, betrieben in Übereinstimmung mit den Anweisungen des Herstellers, gemessen werden. Eine repräsentative Probeentnahme kann wie folgt durchgeführt werden: eine kleine Menge Tonerprobe, ungefähr 1 Gramm, kann erhalten und durch ein 25-Mikrometer-Sieb gefiltert, dann in isotonische Lösung gegeben werden, um eine Konzentration von ungefähr 10 % zu erhalten, wobei die Probe dann durch einen Beckman Coulter Multisizer 3 geschickt wird. Toner, die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Offenbarung hergestellt werden, können ausgezeichnete Ladeeigenschaften aufweisen, wenn sie extremen relativen Feuchtigkeitsbedingungen ausgesetzt werden. Der Bereich mit niedriger Feuchtigkeit (C-Bereich) kann ungefähr 10 °C / 15 % relative Feuchtigkeit aufweisen, während der Bereich mit hoher Feuchtigkeit (A-Bereich) ungefähr 28 °C / 85 % relative Feuchtigkeit aufweisen kann. Toner der vorliegenden Offenbarung können auch eine Stammtonerladung je Massenverhältnis (Q/M) von ungefähr -3 µC/gm bis ungefähr -45 µC/gm aufweisen, in Ausführungsbeispielen von ungefähr -10 µC/gm bis ungefähr -40 µC/gm, und eine endgültige Tonerladung nach der Mischung des Oberflächenhilfsstoffs von -10 µC/gm bis ungefähr -45 µC/gm. In Ausführungsbeispielen können die Tonerpartikel eine Stammtonerladung je Massenverhältnis (Q/M) von mehr als ungefähr 35 µC/gm im A-Bereich (80 °F, 80-85 % relative Feuchtigkeit) aufweisen, wie z.B. ungefähr 35 µC/gm bis ungefähr 80 µC/gm; mehr als ungefähr 65 µC/gm im B-Bereich (70 °F, 50 % relative Feuchtigkeit), wie z.B. ungefähr 65 µC/gm bis ungefähr 100 µC/gm; und mehr als ungefähr 80 µC/gm im J-Bereich (70 °F, 10 % relative Feuchtigkeit), wie z.B. ungefähr 80 µC/gm bis ungefähr 120 µC/gm;

**[0065]** Durch Verwendung der Methoden der vorliegenden Offenbarung können gewünschte Glanzniveaus erhalten werden. So kann z.B. das Glanzniveau eines Toners der vorliegenden Offenbarung einen Glanz aufweisen, wie durch Gardner Gloss Units (ggu) gemessen, von ungefähr 10 ggu bis ungefähr 100 ggu, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 50 ggu bis ungefähr 95 ggu, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 15 ggu bis ungefähr 65 ggu.

**[0066]** In Ausführungsbeispielen können die trockenen Tonerpartikel, die keine externen Oberflächenhilfsstoffe aufweisen, die folgenden Eigenschaften haben:

- (1) Volumengemittelter Durchmesser (auch als „volumengemittelter Partikeldurchmesser“ bezeichnet) von ungefähr 2,5 bis ungefähr 20 Mikrometern, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 2,75 bis ungefähr 10 Mikrometern, in weiteren Ausführungsbeispielen von ungefähr 3 bis ungefähr 9 Mikrometern.
- (2) Zahlengemittelte geometrische Standardabweichung (GSD<sub>n</sub>) und/oder volumengemittelte geometrische Standardabweichung (GSD<sub>v</sub>) von ungefähr 1,05 bis ungefähr 1,55, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 1,1 bis ungefähr 1,4.
- (3) Zirkularität von ungefähr 0,9 bis ungefähr 1 (z.B. gemessen mit einem Sysmex FPIA 2100-Analysator), in Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,93 bis ungefähr 0,99, in weiteren Ausführungsbeispielen von ungefähr 0,95 bis ungefähr 0,98, .
- (4) Glasübergangstemperatur von ungefähr 45 °C bis ungefähr 60 °C.

(5) Die Tonerpartikel können einen Oberflächenbereich, wie durch das gut bekannte BET-Methoden gemessen, von ungefähr 1,3 bis ungefähr 6,5 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Zum Beispiel kann für zyanfarbene, gelbe, magentafarbene und schwarze Tonerpartikel der BET-Oberflächenbereich weniger als 1 m<sup>2</sup>/g betragen, wie z.B. von ungefähr 0,8 bis ungefähr 1,8 m<sup>2</sup>/g.

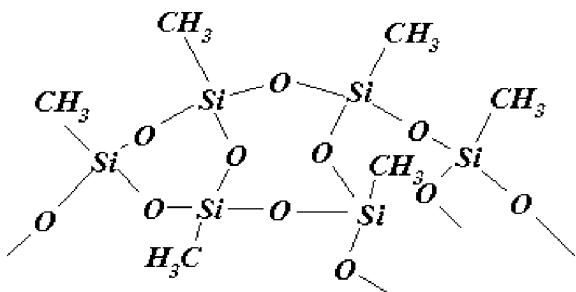
**[0067]** Es kann in Ausführungsbeispielen wünschenswert sein, dass die Tonerpartikel getrennte Schmelzpunkte für kristallines Polyester und Wachs und eine Glasübergangstemperatur des amorphen Polyesters aufweisen, wie von DSC gemessen, und dass die Schmelztemperaturen und die Glasübergangstemperatur im Wesentlichen nicht durch die Plastifizierung des amorphen oder des kristallinen Polyesters oder durch jedes optionale Wachs gesenkt werden.

**[0068]** Um die Nicht-Plastifizierung zu erzielen, kann es wünschenswert sein, die Emulsionsaggregation bei einer Koaleszenztemperatur von weniger als dem Schmelzpunkt der kristallinen Komponente und der Wachskomponente durchzuführen.

**[0069]** In einigen Ausführungsbeispielen können die Tonerpartikel direkt als ein Einkomponentenentwickler verwendet werden, d.h. ohne einen getrennten Träger. In weiteren Ausführungsbeispielen können die so gebildeten Tonerpartikel in eine Entwicklerzusammensetzung formuliert werden. Die Tonerpartikel können mit Trägerpartikeln gemischt werden, um eine Zweikomponentenentwickler-Zusammensetzung zu erzielen. Die Tonerkonzentration im Entwickler kann von ungefähr 1 Gew.% bis ungefähr 25 Gew.% des gesamten Gewichts des Entwicklers betragen, in Ausführungsbeispielen von ungefähr 2 Gew.% bis ungefähr 15 Gew.% des gesamten Gewichts des Entwicklers.

**[0070]** Die Toner können für elektrophotographische Prozesse verwendet werden, darin eingeschlossen diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,295,990 offenbart werden. In Ausführungsbeispielen kann jede bekannte Art von Bildentwicklungssystem in einer Bildentwicklungsvorrichtung verwendet werden, darin eingeschlossen z.B. Magnetbürstenentwicklung, springende Einkomponentenentwicklung, hybride berührungslose Entwicklung (HSD) und dergleichen. Diese und ähnliche Entwicklungssysteme liegen im Bereich der Fachleute.

**[0071]** Mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel wurden wie folgt gebildet: 3% Alkyltrialkoxysilan-Abstandshaltepartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße oder einem durchschnittlichen Partikel-durchmesser von 500 nm der allgemeinen Struktur



wurden in eine 1%-ige Lösung aus Aluminium 3,5-Di-tertbutylsalicylsäure gegeben und gemischt, bis sie vollständig dispergiert waren. Die behandelten Abstandshaltepartikel wurden getrocknet, wie z.B. durch einen Ofen, durch einen Rotationsverdampfer oder durch eine andere Trocknungsmethode. Das Ergebnis waren mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel, umfassend den Alkyltrialkoxysilan-Abstandshaltepartikel mit Aluminium 3,5-di-tertbutylsalicylsäure-Ladesteuermittelpartikeln auf der Silanpartikeloberfläche.

**[0072]** Tonerpartikel mit den mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikeln wurden wie folgt zubereitet: Die Partikel von Beispiel 1 wurden in einer Lösung aus 1,5%-igem Natrium-Lauryl-Sulfat-Tensid in entionisiertem Wasser erneut dispergiert. Emulsions-/Aggregationspartikel wurden hergestellt, indem zuerst Styren-/Butylacrylat-Harzlatek mit einer Pigmentdispersion, einer Paraffinwachsdispersion, ebenso wie Polyaluminiumchlorid (PAC) bei oder bei ungefähr 20–30 °C homogenisiert wurde. Die Mischung wurde dann auf die geringfügig unter dem Tg des Harzes (45–65 °C) liegende Temperatur während des Mischens erhitzt, um Partikelkerne auf die gewünschte Größe (4,8–5,8 µm) wachsen zu lassen. Die äußere Hülle wurde dann zugegeben, und die geeignete Partikelgröße (je nach der gewünschten endgültigen Partikelgröße) wurde erzielt. 3/4 der Hülle wurden zugegeben, dann wurde 1/4 der Hülle, mit dem eingebauten behandelten Abstandshalter von Beispiel 1, zugegeben. Um ein weiteres Wachstum des Partikels nach der Zugabe der äußeren Hülle zu verhindern, wurde Natriumhydroxidlösung zugegeben, und die Temperatur im Reaktor wurde erhöht, um die

Koaleszenz zu erzielen. Bei einer Zirkularität von 0,963–0,973 wurde Base einem erhöhten pH zugegeben und 20 min lang gehalten, dann abgekühlt. Partikel wurden nass gesiebt, durch Filtration gewaschen und getrocknet. Es wurde darauf geachtet, weniger Säure zu verwenden, um zu vermeiden, dass das Ladesteuermittel impaktiert wurde. Die sich ergebenden Partikel wurden dann durch einen Bankprozess getestet. Die Partikel wiesen eine Morphologie auf, wie in der Fig. gezeigt.

**[0073]** Die Tonerpartikel wurden wie in Beispiel 2 gebildet, mit der Ausnahme, dass die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel von Beispiel 1 durch unbehandelte Abstandshaltepartikel ersetzt wurden (die gleichen Partikel, jedoch ohne die Behandlung mit Ladesteuermittel).

**[0074]** Die Tonerpartikel wurden wie in Beispiel 2 gebildet, mit der Ausnahme, dass die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel von Beispiel 1 weggelassen wurden.

**[0075]** Proben der Tonerpartikel von Beispiel 2 und den vergleichenden Beispielen 1 und 2 wurden auf Lade-eigenschaften im A- und im B-Bereich getestet. Eine Probe wurde im A-Bereichs-Umfeld von 80 °F, 80–85 % relative Feuchtigkeit, konditioniert, und die andere wurde im B-Bereichs-Umfeld von 70 °F, 50 % relative Feuchtigkeit, konditioniert. Die Proben wurden über Nacht in den entsprechenden Umfeldern gehalten, um sich vollständig auszugleichen. Am nächsten Tag wurden die Toner durch die Rührung der Proben während 60 Minuten in einem Turbula-Mischer in ihrem entsprechenden Bereich geladen. Die q/d-Ladung auf den Tonerpartikeln wurde unter Verwendung eines Ladespektrographen gemessen. Die Tonerladung wurde als der Mittelpunkt der Tonerladespur von CSG berechnet. Q/d wird in Millimetern der Entfernung von der Nulllinie angegeben. Die entsprechende Q/d in  $\mu\text{C/g}$  wurde für die Probe ebenfalls gemessen. Die Ergebnisse wurden in der folgenden Tabelle gezeigt:

	A-Bereich	B-Bereich
Beschreibung	( $\mu\text{C/gm}$ )	( $\mu\text{C/gm}$ )
Steuerung	24.03	79.7
Tospearl auf der Oberfläche	33.24	82.2
CCA-beschichtetes Tospearl auf der Oberfläche	37.47	100.23

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

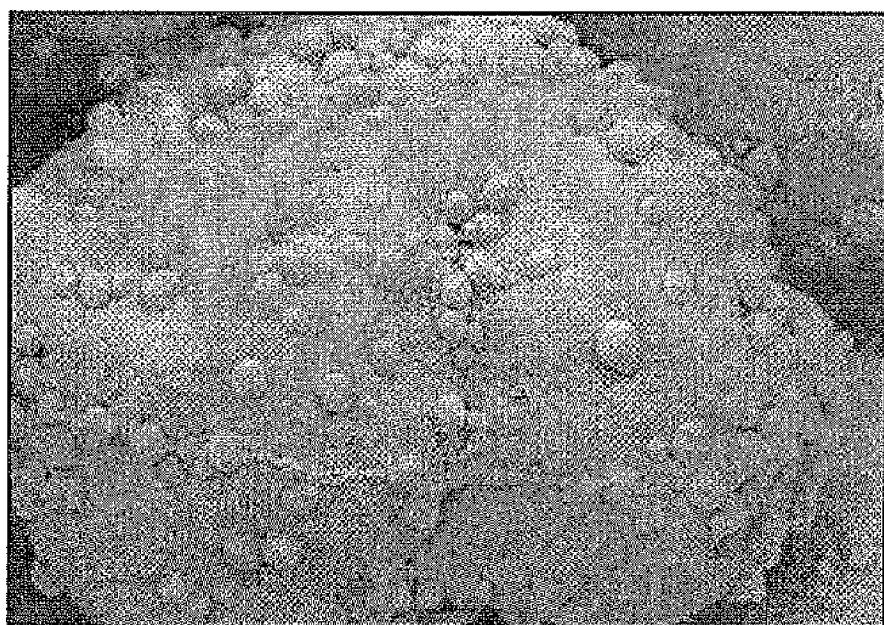
- US 6593049 [[0013](#)]
- US 6756176 [[0013](#)]
- US 6830860 [[0013](#)]
- US 7452646 [[0035](#)]
- US 3944493 [[0040](#)]
- US 4007293 [[0040](#)]
- US 4079014 [[0040](#)]
- US 4394430 [[0040](#)]
- US 4560635 [[0040](#)]
- US 7833684 [[0040](#)]
- US 4298672 [[0041](#)]
- US 4338390 [[0041](#)]
- US 4295990 [[0070](#)]

**Patentansprüche**

1. Tonerpartikel, umfassend eine Hülle und einen Kern, wobei die Hülle mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel umfasst, die Vorsprünge aus der Oberfläche des Tonerpartikels hervorrufen.
2. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Tonerpartikel eine Partikelladung von mehr als 35 µC/gm in einem Umfeld von 80 °F und 80–85 % relativer Feuchtigkeit aufnimmt, mehr als ungefähr 65 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 50 % relativer Feuchtigkeit, und mehr als ungefähr 85 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 10 % relativer Feuchtigkeit.
3. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei die Abstandshaltepartikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Latexpartikeln, Polymerpartikeln und Alkyltrialkoxysilanpartikeln.
4. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Ladesteuermittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Ammoniumverbindungen, organischen Sulfat- und Sulfonatverbindungen, Cetylpyridiniumtetrafluorboraten, Distearyldimethylammoniummethysulfaten; Aluminiumsalzen, Zinksalzen und Triarylaminen.
5. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikel eine durchschnittliche Partikelgröße von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 nm aufweisen.
6. Tonerpartikel, umfassend einen Kern, eine Hülle und mit Ladesteuermittel behandelte Abstandshaltepartikel, wobei der Tonerpartikel eine Partikelladung von mehr als 35 µC/gm in einem Umfeld von 80 °F und 80–85 % relativer Feuchtigkeit aufnimmt, mehr als ungefähr 75 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 50 % relativer Feuchtigkeit, und mehr als ungefähr 85 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 10 % relativer Feuchtigkeit.
7. Methode zur Herstellung von Tonerpartikeln, wobei die Methode Folgendes umfasst:  
Bildung eines Schlamms durch die Mischung einer ersten Emulsion mit einem Harz, optional einem Wachs, optional einem Farbstoff, optional einem oberflächenaktiven Stoff, optional einem Gerinnungsmittel, mit einem oder mit mehreren zusätzlichen optionalen Hilfsstoffen;  
Erhitzung des Schlamms, um aggregierte Partikel im Schlamm zu bilden,  
Bildung einer Hülle auf den aggregierten Partikeln durch die Zugabe einer zweiten Emulsion, umfassend ein Harz, zum Schlamm,  
während des Schritts des Bildens einer Hülle, Zugabe von mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshaltepartikeln, um Vorsprünge in der Hülle zu bilden,  
Einfrieren der Aggregation von Partikeln durch die Einstellung des pH;  
Erhitzung der aggregierten Partikel im Schlamm, um die Partikel in Tonerpartikel zu koaleszieren; und  
optional Waschung und Trocknung der Tonerpartikel.
8. Methode nach Anspruch 7, wobei die Tonerpartikel ein Partikelladung von mehr als 35 µC/gm in einem Umfeld von 80 °F und 80–85 % relativer Feuchtigkeit aufnehmen, mehr als ungefähr 65 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 50 % relativer Feuchtigkeit, und mehr als ungefähr 85 µC/gm in einem Umfeld von 70 °F und 10 % relativer Feuchtigkeit.
9. Methode nach Anspruch 7, wobei die mit Ladesteuermittel behandelten Abstandshalterpartikel im Schritt des Bildens einer Hülle zum Schlamm zugegeben werden, nachdem ein erster Abschnitt der Hülle gebildet wurde, jedoch bevor die gesamte Hülle gebildet ist.
10. Methode nach Anspruch 7, wobei die Abstandshaltepartikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Latexpartikeln, Polymerpartikeln und Alkyltrialkoxysilanpartikeln.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**



**FIGUR**