



(10) **DE 10 2015 220 450 A1** 2016.05.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 220 450.2**

(22) Anmeldetag: **20.10.2015**

(43) Offenlegungstag: **04.05.2016**

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

(30) Unionspriorität:

**14/527,032** **29.10.2014** **US**

(71) Anmelder:

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

(74) Vertreter:

**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
mbB, 80802 München, DE**

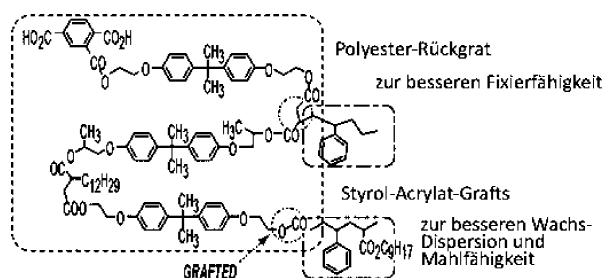
(72) Erfinder:

**Li, Shigeng, Penfield, N.Y., US; Wolfe, Christopher  
Michael, Rochester, N.Y., US; Zuo, Yanjia,  
Rochester, N.Y., US; Tin, Randy Pheav, Webster,  
N.Y., US; Pawlak, John L., Rochester, N.Y., US;  
Schneider, Jay Lee, Canandaigua, N.Y., US;  
Nguyen, Peter, Webster, N.Y., US; Frank, Jordan,  
West Henrietta, N.Y., US; Cheng, Chieh-Min,  
Rochester, N.Y., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Emulsion Aggregate-Toner, der ein Hybrid-Latex umfasst**

(57) Zusammenfassung: Ein Toner umfasst einen Kern, umfassend eine homogenisierte Mischung eines ersten Polyester-Latex, ein Styrol/Acrylat-Latex und ein kompatibilisierendes Latexmittel, das ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer und eine Hülle umfasst, die einen Polyester-Latex umfasst. Ein Prozess umfasst (1) Homogenisieren einer Mischung zur Bildung einer Mehrzahl von Kernpartikeln, wobei die Mischung einen ersten Polyester-Latex, einen Styrol/Acrylat-Latex und ein kompatibilisierendes Latexmittel umfasst, umfassend ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer umfasst, und (2) Zugabe eines Hüll-Polyester-Latex zu der Mehrzahl von Kernpartikeln, um eine Mehrzahl von Kern-Hüll-Strukturen zu bilden.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Offenbarung betrifft Toner. Insbesondere betrifft die vorliegende Offenbarung Polyester-basierte Toner, die Styrol/Acrylat-Latexe enthalten, um die Produktionskosten zu senken.

**[0002]** Versuche, Polyester-Latex-Anteile mittels Ersatz durch weniger teure Polystyrol/acrylat-Latexe in der Tonerpartikel-Herstellung zu verringern, wurden dadurch behindert, dass der letztere Latex entweder während der Aggregation bzw. der Verschmelzung oder während des Waschens abgestoßen wurde. Weiterhin wurden Versuche, diese offenbar unvereinbaren Harze zusammen zu verwenden, durch die Prozesskomplexität zu-nichte gemacht, die bei Aggregation/Verschmelzung erhebliche Veränderungen der Prozessparameter verursacht.

**[0003]** In einigen Erscheinungsformen betreffen hier vorliegende Ausführungsformen Toner, die einen Kern umfassen, der eine homogenisierte Mischung eines ersten Polymerlatex, eines Styrol/Acrylat-Latex und eines kompatibilisierenden Latexmittels umfasst, die ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer umfasst; und eine Hülle, umfassend ein Polyester-Latex.

**[0004]** In einigen Erscheinungsformen betreffen hier vorliegende Ausführungsformen Prozesse, umfassend das Homogenisieren einer Mischung, um eine Mehrzahl von Kernpartikeln zu bilden, wobei die Mischung einen ersten Polyester-Latex, ein Styrol/Acrylat-Latex und ein kompatibilisierendes Latexmittel umfasst, umfassend ein Graft-Polymer-Styrol/Acrylat-Copolymer, und das Zugeben eines Hüll-Polyester-Latex zu der Mehrzahl von Kernpartikeln, um eine Mehrzahl von Kern-Hüll-Strukturen zu bilden.

## KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

**[0005]** Im Folgenden werden hier verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung in Bezug auf die Figuren beschrieben, wobei

**[0006]** Fig. 1 ein Kompatibilisierungsmittel gemäß der vorliegenden Ausführungsformen zeigt.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0007]** Die Ausführungsformen hier stellen Zusammensetzungen und Verfahren bereit, die Polystyrol/acrylat-Latex als Teil von Kernpartikeln während des Aggregations/Verschmelzungsprozesses (A/C; Aggregation/Coalescence) enthalten, um die Gesamtkosten des Toners aufgrund der erheblich geringeren Kosten des Polystyrol/acrylat-Latex zu senken. Frühe Versuche, Polystyrol/acrylat-Latex in Polyester-Latex einzubauen, wurden durch Abstoßung des Polystyrols/acrylats in der Mutterlauge entweder in dem A/C-Prozess oder während des Waschens beeinträchtigt.

**[0008]** Ausführungsformen hierin überwinden dieses Abstoßungsproblem, indem ein Kompatibilisierungsmittel in Latexform zusammen mit Polyester und Polystyrol/acrylat-Latexen während eines Standard-A/C-Prozesses eingeschlossen wird. In Ausführungsformen umfasst das Kompatibilisierungsmittel ein Graft-Copolymer eines Polyesters und eines Styrols/Acrylats, wie in Fig. 1 ausgeführt. Unter Verwendung dieses Kompatibilisierungsmittels war das Filtrat der Mutterlauge in dem A/C-Prozess durchsichtig, was darauf hinwies, dass es zu keiner Latexabstoßung gekommen ist. Die Möglichkeit, einen Teil des Polyester-Latex durch Styrol/Acrylat zu ersetzen, stellt eine erhebliche Senkung der Latexkosten bereit. Weiterhin zeigen die resultierenden Tonerpartikel in ihrer gewünschten Tonerpartikel-Rolle gute Leistungen.

**[0009]** Fig. 1 zeigt die chemische Struktur eines beispielhaften Kompatibilisierungsmittels. Das Hybridharz umfasst ein Polyester-Rückgrat, das bessere Fixiereigenschaften bereitstellen kann, und Styrol/Acrylat-Grafts können die Wachsdispersion verbessern. Weiterhin kann das Kompatibilisierungsmittel Mahleigenschaften, Feuchtigkeitssensitivität und Flexibilität des Polymerdesigns verbessern. In Ausführungsformen kann das Verhältnis von Polyester zu Styrol/Acrylat-Graft leicht in Abhängigkeit der funktionellen Anforderungen des Harzes in dem Tonersystem kontrolliert werden. Entsprechend können sich die Harzeigenschaften (wie Tg, Tm und Säurewert) mit variierendem Polyester-zu-Styrol/Acrylat-Graft-Verhältnis ändern. Da die Mehrheit des Kompatibilisierungsmittels Polyester ist und sich die Styrol/Acrylat-Grafts am Ende der Polyesterketten befinden, bildet es leicht einen Latex sowohl mit Polyester als auch mit Polystyrol/acrylat auf der Partikeloberfläche. Es wird angenommen, dass dieses duale Oberflächendisplay die Kompatibilität zwischen Polyester und Polystyrol/acrylat-Latex-Partikeln verbessert, so dass die drei Latexe unter Standard-A/C-Bedingungen problemlos aggregieren und verschmelzen können.

**[0010]** In Ausführungsformen werden Toner bereitgestellt, die einen Kern umfassen, umfassend eine homogenisierte Mischung eines ersten Polyester-Latex, ein Styrol/Acrylat-Latex und ein kompatibilisierendes Latexmittel, umfassend ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer, wobei der Toner weiterhin eine Hülle umfasst, der ein Polyester-Latex umfasst.

**[0011]** Wie hier verwendet, betrifft "Latex" eine Flüssigkeit mit darin dispergierten Polymerharz-Partikeln. Latexe können direkt aus Phaseninversionsemulgierung hergestellt werden, optional mit gleichzeitiger Vakuumgestützter Entfernung des Lösungsmittels.

**[0012]** In Ausführungsformen kann der erste Polyester-Latex in einer Menge von ca. 70 bis ca. 90 Gew.-% des Kerns oder ca. 30 bis ca. 90 Gew.-% des Kerns oder ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% des Kerns oder ca. 50 bis ca. 70 Gew.-% des Kerns vorliegen.

**[0013]** In Ausführungsformen liegt das kompatibilisierende Latexmittel in einer Menge von ca. 5 bis ca. 15 Gew.-% des Kerns oder ca. 7 bis ca. 12 Gew.-% des Kerns oder ca. 9 bis ca. 11 Gew.-% des Kerns vor.

**[0014]** In Ausführungsformen liegt das Verhältnis von Polyester zu Styrol/Acrylat im Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer im Bereich von ca. 80:20 bis ca. 90:10 oder ca. 70:30 bis ca. 99:1 oder ca. 85:15 bis ca. 95:5.

**[0015]** In Ausführungsformen umfasst der Kern weiterhin einen zweiten Polyester-Latex. In Ausführungsformen umfasst der erste Polyester-Latex einen amorphen, hochmolekularen Polyester mit einem Massenmittel der Molekularmasse im Bereich von ca. 35 kDa bis ca. 150 kDa. In Ausführungsformen umfasst der zweite Polyester-Latex einen amorphen, niedermolekularen Polyester mit einem Massenmittel der Molekularmasse im Bereich von ca. 10 kDa bis ca. 30 kDa.

**[0016]** In Ausführungsformen können die Toner weiterhin einen kristallinen Polyester-Latex umfassen.

**[0017]** In Ausführungsformen können die Toner weiterhin eine Wachsdispersion umfassen.

**[0018]** In Ausführungsformen können die Toner weiterhin ein Farbmittel umfassen.

**[0019]** In Ausführungsformen können die Toner weiterhin ein Aggregationsmittel umfassen.

#### Harze

**[0020]** In Ausführungsformen umfasst das erste Polymer einen Polyester. In Ausführungsformen umfasst das zweite Polymer einen Polyester. In Ausführungsformen sind das erste Polymer und das zweite Polymer gleich. In Ausführungsformen umfasst das Polymer einen Polyester. In Ausführungsformen ist der erste oder zweite Polyester amorph. In Ausführungsformen ist der erste oder zweite Polyester kristallin. Allgemein werden zwei Typen amorpher saurer Polyesterharze (niedermolekulares Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A-Co-Terephthalat-Co-Fumarat-Co-dodeceny succinat) und hochmolekulares Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A-Co-Terephthalat-Co-dodeceny succinat-Co-trimellitit), Kao Corporation, Japan) in Ultra-Low-Melt(ULM)-Toner eingebaut, und diese Harze können ca. 75% bis zu ca. 78% der Tonerkomponenten ausmachen. Zur Herstellung eines ULM-Toners wird jedes Harz typischerweise in einer wässrigen Dispersion oder Emulsion (Latex) emulgiert. Hierin offenbarte Lösungsmittel-basierte PIE-Prozesse können eingesetzt werden, um die geforderten Polyesterharz-Emulsionen zur Herstellung solcher Toner zu bilden.

**[0021]** In einigen Ausführungsformen können der erste und der zweite amorphe Polyester in einer Gesamtmenge in einem Bereich von ca. 40 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-% des Latex vorliegen. In einigen Ausführungsformen liegen der erste amorphe Polyester und der zweite amorphe Polyester in einem Verhältnis von ca. 0,1:0,9 bis ca. 0,9:0,1 vor, umfassend ein beliebiges Verhältnis dazwischen. In einigen Ausführungsformen umfasst das Polyesterharz weiter einen kristallinen Polyester. In einigen Ausführungsformen liegt der kristalline Polyester in einer Menge im Bereich von ca. 1,0 Gew.-% bis ca. 35,0 Gew.-% des Latex vor. In einigen Ausführungsformen umfasst das Polyesterharz ein kristallines Harz, nicht jedoch ein amorphes Harz.

**[0022]** Zur Bildung einer Latexemulsion der vorliegenden Offenbarung kann ein beliebiges Harz genutzt werden. In Ausführungsformen können die Harze ein amorphes Harz, ein kristallines Harz und/oder eine Kombination davon sein. In Ausführungsformen kann das Harz ein kristallines Polyesterharz mit sauren Gruppen mit einer Säurezahl von ca. 1 mg KOH/g Polymer bis ca. 200 mg KOH/g Polymer sein, in Ausführungsformen

von ca. 5 mg KOH/g Polymer bis ca. 50 mg KOH/g Polymer. In weiteren Ausführungsformen kann das Harz ein Polyesterharz sein, umfassend die in den US-Patentschriften Nr. 6,593,049 und 6,756,176 beschriebenen. Geeignete Harze können auch eine Mischung eines amorphen Polyesterharzes und eines kristallinen Polyesterharzes umfassen, wie in US-Patentschrift Nr. 6,830,860 beschrieben. In Ausführungsformen kann das Harz ein Polyesterharz sein, das durch Reaktion eines Diols mit einer Disäure in Gegenwart eines optionalen Katalysators gebildet wird. Zur Bildung eines kristallinen Polyesters umfassen geeignete organische Diole aliphatische Diole mit ca. 2 bis ca. 36 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol und Ähnliche, umfassend ihre Strukturisomere. Das aliphatische Diol kann z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-Prozent gewählt werden, in Ausführungsformen von ca. 42 bis ca. 55 Mol-Prozent, in Ausführungsformen von ca. 45 bis ca. 53 Mol-Prozent, und ein zweites Diol kann in einer Menge von ca. 0 bis ca. 10 Mol-Prozent gewählt werden, in Ausführungsformen von ca. 1 bis ca. 4 Mol-Prozent des Harzes. Beispiele für organische Disäuren oder Diester, umfassend Vinyl-disäuren oder Vinyl-diester, die zur Herstellung der kristallinen Harze ausgewählt werden, umfassen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis-1,4-Diacetoxy-2-Buten, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalen-2,6-dicarboxylsäure, Naphthalen-2,7-dicarboxylsäure, Cyclohexandicarboxylsäure, Malonsäure und Mesaconinsäure, ein Diester oder Anhydrid davon. Die organische Disäure kann z.B. in Ausführungsformen in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-Prozent, in Ausführungsformen von ca. 42 bis ca. 52 Mol-Prozent, in Ausführungsformen von ca. 45 bis ca. 50 Mol-Prozent ausgewählt werden, und eine zweite Disäure kann in einer Menge von ca. 0 bis 10 Mol-Prozent des Harzes ausgewählt werden.

**[0023]** Beispiele für kristalline Harze umfassen Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyolefine, Polyethylen, Polybutylen, Polyisobutyrat, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polypropylen, Mischungen davon und Ähnliche. Bestimmte kristalline Harze können Polyester-basiert sein, wie z.B. Poly(ethylenadipat), Poly(propylenadipat), Poly(butylenadipat), Poly(pentylenadipat), Poly(hexylenadipat), Poly(octylenadipat), Poly(ethylensuccinat), Poly(propylensuccinat), Poly(butylensuccinat), Poly(pentylensuccinat), Poly(hexylensuccinat), Poly(octylensuccinat), Poly(ethylensebacat), Poly(propylensebacat), Poly(butylensebacat), Poly(pentylensebacat), Poly(hexylensebacat), Poly(octylensebacat), Poly(decylensebacat), Poly(decylendecanoat), Poly(ethylendecanoat), Poly(ethylendodecanoat), Poly(nonylensebacat), Poly(nonylendecanoat), Copoly(ethylenfumarat)-Copoly(ethylensebacat), Copoly(ethylenfumarat)-Copoly(ethylendecanoat), Copoly(ethylenfumarat)-Copoly(ethylendodecanoat), Copoly(2,2-dimethylpropan-1,3-diol-decanoat)-Copoly(nonylendecanoat), Poly(octylenadipat). Beispiele für Polyamide umfassen Poly(ethylenadipamid), Poly(propylenadipamid), Poly(butylenadipamid), Poly(pentylenadipamid), Poly(hexylenadipamid), Poly(octylenadipamid), Poly(ethylensuccinimid) und Poly(propylensebecamid). Beispiele für Polyimide umfassen Poly(ethylenadipimid), Poly(propylenadipimid), Poly(butylenadipimid), Poly(pentylenadipimid), Poly(hexylenadipimid), Poly(octylenadipimid), Poly(ethylensuccinimid), Poly(propylensuccinimid) und Poly(butylensuccinimid).

**[0024]** Das kristalline Harz kann z.B. in einer Menge von ca. 1 bis ca. 85 Gew.-% der Tonerkomponenten vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 5 bis ca. 50 Gew.-% der Tonerkomponenten. Das kristalline Harz kann verschiedene Schmelzpunkte aufweisen, z.B. von ca. 30 °C bis ca. 120 °C, in Ausführungsformen von ca. 50 °C bis ca. 90 °C. Das kristalline Harz kann ein Zahlenmittel der Molekularmasse ( $M_n$ ), wie mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) gemessen, von z.B. ca. 1.000 bis ca. 50.000, in Ausführungsformen von ca. 2.000 bis ca. 25.000, und ein Massenmittel der Molekularmasse ( $M_w$ ) von z.B. ca. 2.000 bis ca. 100.000, in Ausführungsformen von ca. 3.000 bis ca. 80.000, wie mittels GPC unter Verwendung von Polystyren-Standards bestimmt, aufweisen. Die Molekularmassenverteilung ( $M_w/M_n$ ) des kristallinen Harzes kann z.B. ca. 2 bis ca. 6, in Ausführungsformen ca. 3 bis ca. 4, betragen.

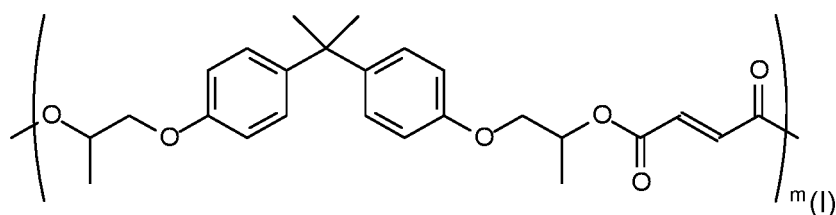
**[0025]** Beispiele für Disäuren oder Diester, umfassend Vinyl-disäuren oder Vinyl-diester, die zur Herstellung amorpher Polyester genutzt werden, umfassen Dicarboxylsäuren oder Diester, wie z.B. Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure, Trimellitinsäure, Dimethylfumarat, Dimethylitaconat, cis-1,4-Diacetoxy-2-buten, Diethylfumarat, Diethylmaleat, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimilinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Dimethylphthalat, Phthalsäureanhydrid, Diethylphthalat, Dimethylsuccinat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Dimethyldodecylsuccinat und Kombinationen davon. Die organischen Disäuren können z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-Prozent des Harzes, in Ausführungsformen von ca. 42 bis ca. 52 Mol-Prozent des Harzes, in Ausführungsformen von ca. 45 bis ca. 50 Mol-Prozent des Harzes vorliegen.

**[0026]** Beispiele für Diole, die zur Herstellung des amorphen Polyesters genutzt werden können, umfassen 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,3-Trimethylhexandiol, Heptandiol, Dodecandiol, Bis(hydroxyethyl)-bisphenol A, Bis(2-hydroxypropyl)-bisphenol A, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, Xylendimethanol, Cyclohexandiol, Diethylenglycol, Bis(2-hydroxyethyl)oxid, Dipropylenglycol, Dibutylen und Kombinationen davon. Die Menge des ausgewählten organischen Diols kann variieren und z.B. in einer Menge von ca. 40 bis ca. 60 Mol-Prozent des Harzes, in Ausführungsformen von ca. 42 bis ca. 55 Mol-Prozent des Harzes, in Ausführungsformen von ca. 45 bis ca. 53 Mol-Prozent des Harzes vorliegen.

**[0027]** Polykondensationskatalysatoren, die zur Bildung entweder der kristallinen oder der amorphen Polyester genutzt werden können, umfassen Tetraalkyltitanate, Dialkylzinnoxide, wie Dibutylzinnoxid, Tetraalkylzinne, wie Dibutylzinnildilaurat, und Dialkylzinnoxidhydroxide, wie Butylzinnoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxid, Zinnoxid oder Kombinationen davon. Solche Katalysatoren können z.B. in Mengen von ca. 0,01 Mol-Prozent bis ca. 5 Mol-Prozent bezogen auf die zur Erzeugung des Polyesterharzes verwendeten Ausgangs-Disäure bzw. den Ausgangsdiester genutzt werden.

**[0028]** In Ausführungsformen, wie oben vermerkt, kann ein amorphes Polyesterharz als ein Latexharz genutzt werden. Beispiele für solche Harze umfassen die in US-Patentschrift Nr. 6,063,827 offenbaren. Beispielhafte ungesättigte amorphe Polyesterharze umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Poly(propoxyliertes Bisphenol-Co-Fumarat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-Co-Fumarat), Poly(butyloxyliertes Bisphenol-Co-Fumarat), Poly(co-propoxyliertes Bisphenol co-ethoxyliertes Bisphenol-Co-Fumarat), Poly(1,2-propylenfumarat), Poly(propoxyliertes Bisphenol-Co-Maleat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-Co-Maleat), Poly(butyloxyliertes Bisphenol-Co-Maleat), Poly(co-propoxyliertes Bisphenol co-ethoxyliertes Bisphenol-Co-Maleat), Poly(1,2-propylenmaleat), Poly(propoxyliertes Bisphenol-Co-Itaconat), Poly(ethoxyliertes Bisphenol-Co-Itaconat), Poly(butyloxyliertes Bisphenol-Co-Itaconat), Poly(co-propoxyliertes Bisphenol-Co-ethoxyliertes Bisphenol-Co-Itaconat), Poly(1,2-propylenitaconat) und Kombinationen davon.

**[0029]** In Ausführungsformen kann ein geeignetes Polyesterharz ein amorpher Polyester sein, wie Poly(propoxyliertes Bisphenol A-Co-Fumarat)-Harz mit folgender Formel (I):

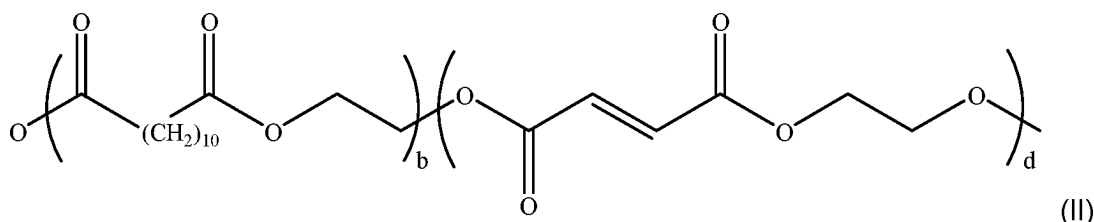


wobei m für ca. 5 bis ca. 1.000 stehen kann. Beispiele für solche Harze und Prozesse für ihre Herstellung umfassen die, die in US-Patentschrift Nr. 6,063,827 offenbart sind.

**[0030]** In Ausführungsformen kann ein geeignetes Polyesterharz ein amorpher Polyester basierend auf einer beliebigen Kombination von propoxyliertem Bisphenol A, ethoxyliertem Bisphenol A, Terephthalsäure, Fumarsäure und Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid sein. Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A-Co-Terephthalat-Co-Fumarat-Co-Dodecenylnsuccinat), erhältlich bei Kao Corporation, Japan, ist ein Beispiel für einen solchen amorphen Ester.

**[0031]** Ein Beispiel für ein unverzweigtes propoxyliertes Bisphenol A-fumarat-Harz, das als ein Latexharz genutzt werden kann, ist unter dem Markenzeichen SPARII von Resana S/A Industrias Químicas, Sao Paulo, Brasilien, erhältlich. Weitere nutzbare propoxylierte Bisphenol A-fumarat-Harze sind kommerziell erhältlich, umfassend GTUF und FPESL-2 von Kao Corporation, Japan, und EM181635 von Reichhold, Research Triangle Park, North Carolina, und Ähnliche.

**[0032]** Geeignete nutzbare kristalline Harze, optional in Kombination mit einem amorphen Harz, wie oben beschrieben, umfassen die in US-Patentanmeldung Nr. 2006/2006/0222991 offenbaren. In Ausführungsformen kann ein geeignetes kristallines Harz ein Harz umfassen, das aus Ethylenglykol eine Mischung Dodecandisäure und Fumarsäure-Co-Monomeren der folgenden Formel gebildet wird:



wobei b für ca. 5 bis ca. 2.000 und d für ca. 5 bis ca. 2.000 steht.

**[0033]** In Ausführungsformen kann z.B. ein Poly(propoxyliertes Bisphenol A-Co-Fumarat)-Harz der Formel I, wie oben beschrieben, mit einem kristallinen Harz der Formel II kombiniert werden, um eine Latexemulsion zu bilden.

**[0034]** Ein amorphes Harz kann z.B. in einer Menge von ca. 5 bis ca. 95 Gew.-% der Tonerkomponenten vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 30 bis ca. 80 Gew.-% der Tonerkomponenten. In Ausführungsformen kann das amorphe Harz oder die Kombination amorpher Harze in dem Latex eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von ca. 30 °C bis ca. 80 °C aufweisen, in Ausführungsformen von ca. 35 °C bis ca. 70 °C. In weiteren Ausführungsformen können die in dem Latex genutzten kombinierten Harze eine Schmelzviskosität von ca. 10 bis ca. 1.000.000 Pa·S bei ca. 130 °C aufweisen, in Ausführungsformen von ca. 50 bis ca. 100.000 Pa·S.

**[0035]** Es können ein, zwei oder mehr Harze verwendet werden. In Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr Harze verwendet werden, können die Harze in einem beliebigen geeigneten Verhältnis vorliegen (z.B. Gewichtsverhältnis), wie z.B. von ca. 1% (erstes Harz)/99% (zweites Harz) bis ca. 99% (erstes Harz)/1% (zweites Harz), in Ausführungsformen von ca. 10% (erstes Harz)/90% (zweites Harz) bis ca. 90% (erstes Harz)/10% (zweites Harz).

**[0036]** In Ausführungsformen kann das Harz saure Gruppen besitzen, die in Ausführungsformen am Ende des Harzes vorliegen können. Saure Gruppen, die vorliegen können, umfassen Carboxylsäuregruppen und Ähnliches. Die Anzahl von Carboxylsäuregruppen kann durch Einstellen der zur Bildung des Harzes verwendeten Materialien und der Reaktionsbedingungen kontrolliert werden.

**[0037]** In Ausführungsformen kann das amorphe Harz ein Polyesterharz mit einer Säurezahl von ca. 2 mg KOH/g Harz bis ca. 200 mg KOH/g Harz sein, in Ausführungsformen von ca. 5 mg KOH/g Harz bis ca. 50 mg KOH/g Harz. Das säurehaltige Harz kann in einer Tetrahydrofuran-Lösung gelöst sein. Die Säurezahl kann mittels Titration mit KOH/Methanol-Lösung bestimmt werden, die Phenolphthalein als Indikator enthält. Die Säurezahl kann dann basierend auf der Äquivalenzmenge des KOH/Methanols berechnet werden, die zur Neutralisation aller Säuregruppen am Harz erforderlich sind, welches als Endpunkt der Titration identifiziert wird.

#### Lösungsmittel

**[0038]** In Ausführungsformen wird das aprotische Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt, die aus einem Keton, einem Ester oder einem Nitril besteht. In einigen Ausführungsformen können die hier offenbarten Prozesse ein aprotisches Lösungsmittel einsetzen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methylethylketon, Aceton, Methylacetat, Acetonitril oder Tetrahydrofuran besteht. In Ausführungsformen ist das aprotische Lösungsmittel MEK. In bestimmten Ausführungsformen kann die Menge des aprotischen Lösungsmittel ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-% des Harzes betragen, in Ausführungsformen von ca. 2 Gew.-% bis ca. 50 Gew.-% des Harzes, in weiteren Ausführungsformen von ca. 5 Gew.-% bis ca. 35 Gew.-% des Harzes.

**[0039]** In Ausführungsformen kann das Verhältnis von aprotischem Lösungsmittel zu Harz ca. 0,1:10 bis ca. 20:10 betragen, in weiteren Ausführungsformen ca. 1,0:10 bis ca. 5:10.

**[0040]** In Ausführungsformen kann das aprotische Lösungsmittel im Wesentlichen mit Wasser mischbar sein. In Ausführungsformen kann das aprotische Lösungsmittel teilweise mit Wasser mischbar sein. In Ausführungsformen kann das aprotische Lösungsmittel eine geringe Mischbarkeit mit Wasser aufweisen. In Ausführungsformen kann das Lösungsmittel mit Wasser unmischbar sein und einen Siedepunkt von ca. 30 °C bis ca. 80 °C aufweisen.

## Neutralisierungsmittel

**[0041]** In Ausführungsformen ist das Neutralisierungsmittel aus der Gruppe ausgewählt, die aus Ammoniumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Triethylamin, Triethanolamin, Pyridin, Pyridin-Derivate, Diphenylamin, Diphenylamin-Derivate, Poly(ethylenamin), Poly(ethylenamin)-Derivate, Aminbasen und Piperazin, und Kombinationen davon besteht. In einigen Ausführungsformen können die hier offenbarten Prozesse einen ersten Teil eines Neutralisierungsmittels und einen zweiten Teil eines Neutralisierungsmittels einsetzen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Organoaminen und Kombinationen davon besteht.

**[0042]** In Ausführungsformen kann das Harz mit einer schwachen Base oder einem Neutralisierungsmittel gemischt werden. In Ausführungsformen kann das Neutralisierungsmittel verwendet werden, um Säuregruppen in den Harzen zu neutralisieren, so dass ein Neutralisierungsmittel hier auch als ein "basisches Neutralisierungsmittel" bezeichnet werden kann. Gemäß der vorliegenden Offenbarung kann ein beliebiges geeignetes Neutralisierungsmittel verwendet werden. In Ausführungsformen können geeignete basische Neutralisierungsmittel sowohl anorganische basische Agenzien als auch organische basische Agenzien umfassen. Geeignete basische Agenzien können Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kombinationen davon und Ähnliches umfassen. Geeignete basische Neutralisierungsmittel können auch monozyklische und polyzyklische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom umfassen, wie z.B. sekundäre Amine, die Aziridine, Azetidine, Piperazine, Piperidine, Pyridine, Bipyridine, Terpyridine, Dihydropyridine, Morpholine, N-Alkylmorpholine, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,8-Diazabicycloundecane, 1,8-Diazabicycloundecene, dimethylierte Pentylamine, trimethylierte Pentylamine, Pyrimidine, Pyrrole, Pyrrolidine, Pyrrolidinone, Indole, Indoline, Indanone, Benzindazole, Imidazole, Benzimidazole, Imidazolone, Imidazoline, Oxazole, Isoxazole, Oxazoline, Oxadiazole, Thiadiazole, Carbazoles, Chinoline, Isochinoline, Naphthyridine, Triazine, Triazole, Tetrazole, Pyrazole, Pyrazoline und Kombinationen davon. In Ausführungsformen können die monozyklischen und polyzyklischen Verbindungen an jedem Ringkohlenstoffatom unsubstituiert oder unsubstituiert sein.

**[0043]** Das basische Neutralisierungsmittel kann in einer Menge von ca. 0,001 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Harzes genutzt werden, in Ausführungsformen von ca. 0,01 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Harzes, von ca. 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Harzes. In Ausführungsformen kann das Neutralisierungsmittel in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden. In anderen Ausführungsformen kann das Neutralisierungsmittel in Form eines Feststoffs zugegeben werden.

**[0044]** Unter Nutzung des oben ausgeführten Neutralisierungsmittels in Kombination mit einem Harz mit Säuregruppen kann ein Neutralisierungsverhältnis von ca. 25% bis ca. 500% erzielt werden, in Ausführungsformen ca. 50% bis ca. 300%. In Ausführungsformen kann das Neutralisierungsverhältnis als das molare Verhältnis basischer Gruppen, die mit dem basischen Neutralisierungsmittel bereitgestellt werden, zu den in dem Harz vorhandenen Säuregruppen multipliziert mit 100% berechnet werden.

**[0045]** Wie oben vermerkt, kann das basische Neutralisierungsmittel zu einem Harz mit Säuregruppen gegeben werden. Die Zugabe des basischen Neutralisierungsmittels kann somit den pH-Wert einer Emulsion, die ein Harz mit Säuregruppen umfasst, auf ca. 5 bis ca. 12 anheben, in Ausführungsformen auf ca. 6 bis ca. 11. Die Neutralisation der Säuregruppen kann in Ausführungsformen die Bildung einer Emulsion verbessern.

## Tenside

**[0046]** In Ausführungsformen kann der Prozess der vorliegenden Offenbarung optional die Zugabe eines Tensids vor oder während der Auflösung zum Polyesterharz umfassen. In Ausführungsformen kann das Tensid vor der Auflösung des Polyesterharzes bei erhöhter Temperatur zugegeben werden. Wo genutzt, kann eine Harzemulsion ein, zwei oder mehrere Tenside umfassen. Die Tenside können aus ionischen und nicht-ionischen Tensiden ausgewählt werden. Der Begriff "ionische Tenside" umfasst anionische Tenside und kationische Tenside. In Ausführungsformen kann das Tensid als Feststoff oder als Lösung mit einer Konzentration von ca. 5 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-% (reines Tensid) zugegeben werden, in Ausführungsformen von ca. 10 Gew.-% bis ca. 95 Gew.-%. In Ausführungsformen kann das Tensid genutzt werden, so dass es in einer Menge von ca. 0,01 Gew.-% bis ca. 20 Gew.-% des Harzes vorliegt, in Ausführungsformen von ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 16 Gew.-% des Harzes, in weiteren Ausführungsformen von ca. 1 Gew.-% bis ca. 14 Gew.-% des Harzes.

**[0047]** Nutzbare anionische Tenside umfassen Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumdodecyl-naphthalinsulfat, Dialkylbenzylalkylsulfate und -sulfonate, Säuren, wie z.B. Abitinsäure, erhältlich von Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™, bezogen von Daiichi Kogyo Seiyaku, Kombinationen davon und Ähnliches. Weitere geeignete anionische Tenside umfassen in Ausführungsformen DOWFAX™ 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat von The Dow Chemical Company, und/oder TAYCA POWER BN2060 von Tayca Corporation (Japan), wobei es sich um verzweigte Natriumdodecylbenzolsulfonate handelt. In Ausführungsformen können Kombinationen dieser Tenside sowie beliebiger zuvor aufgeführter anionischer Tenside genutzt werden.

**[0048]** Beispiele für die kationischen Tenside, die üblicherweise positiv geladen sind, umfassen z.B. Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzylalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyltrimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C12, C15, C17 Trimethylammoniumbromide, Halogensalze quartärer Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL™ und ALKAQUAT™, erhältlich von Alkaryl Chemical Company, SANIZOL™ (Benzalkoniumchlorid), erhältlich von Kao Chemicals, und Ähnliches und Mischungen davon.

**[0049]** Beispiele für nicht-ionische Tenside, die für die hier dargestellten Prozesse nutzbar sind, umfassen z.B. Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetylother, Polyoxyethylenlaurylother, Polyoxyethylenoctylother, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylenesorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylother, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol, erhältlich von Rhone-Poulenc als IGEPALE CA-210™, IGEPALE CA-520™, IGEPALE CA-720™, IGEPALE CO-890™, IGEPALE CO-720™, IGEPALE CO-290™, IGEPALE CA-210™, ANTAROX 890™ und ANTAROX 897™. Weitere Beispiele für geeignete nicht-ionische Tenside können ein Blockcopolymer aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid umfassen, einschließlich der kommerziell erhältlichen SYNPERONIC PE/F, in Ausführungsformen SYNPERONIC PE/F 108. In Ausführungsformen können Kombinationen dieser Tenside und beliebiger zuvor aufgeführter Tenside genutzt werden.

#### Verarbeitung

**[0050]** In Ausführungsformen werden Prozesse bereitgestellt, umfassend das Homogenisieren einer Mischung zur Bildung einer Mehrzahl von Kernpartikeln, wobei die Mischung einen ersten Polyester-Latex, ein Styrol/Acrylat-Latex und ein kompatibilisierendes Latexmittel, umfassend ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer, umfasst, wobei der Prozess weiterhin die Zugabe eines Hüll-Polyester-Latex zu der Mehrzahl von Kernpartikeln zur Bildung einer Mehrzahl von Kern-Hüll-Strukturen umfasst.

**[0051]** In Ausführungsformen umfasst die Mischung weiterhin ein Wachs, einen kristallinen Polyester, ein Farbmittel und ein Aggregationsmittel.

**[0052]** In Ausführungsformen können die Prozesse weiterhin das Einstellen des pH-Werts umfassen.

**[0053]** In Ausführungsformen können die Prozesse weiterhin vor Zugabe des Hüll-Polyesters das Erhitzen der homogenisierten Mischung auf eine Temperatur von ca. 40 °C bis ca. 60 °C umfassen.

**[0054]** In Ausführungsformen besitzt die Mehrzahl von Kernpartikeln nach dem Homogenisierungsschritt einen Wirkdurchmesser im Bereich von ca. 3 µm bis ca. 7 µm. Die resultierenden Toneraggregate können auch eine Partikelgröße von ca. 3 µm bis ca. 15 µm als mittleren Volumendurchmesser oder von ca. 5 µm bis ca. 9 µm als mittleren Volumendurchmesser aufweisen. Der Fachmann erkennt, dass eine Wahl außerhalb dieses Bereichs für alternative Anwendungen erzielbar sind, umfassend Aggregate, die kleiner als 3 µm sind, wie z.B. 2 µm, 1 µm oder 0,5 µm. Gleichfalls sind Aggregate größer als ca. 15 µm in Abhängigkeit der gewünschten Downstream-Anwendung zugänglich.

**[0055]** Wie oben ausgeführt, kann der Prozess hier mehr als ein Polyester-Latex einsetzen. In einigen solchen Ausführungsformen können die Polyester-Latexe vor der Verarbeitung alle vorgemischt sein. In einigen Ausführungsformen kann ein Harz der Harzmischung ein kristalliner Polyester-Latex sein, und in dem Prozess können erhöhte Temperaturen eingesetzt werden, welches eine Temperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur des kristallinen Harzes ist. In weiteren Ausführungsformen kann das Harz eine Mischung aus amorphen und kristallinen Harzen sein, und die zur Auflösung eingesetzte Temperatur kann oberhalb des Tg der Mischung liegen.



**[0056]** In einigen Ausführungsformen kann das Emulgieren neutralisierter Polyesterharze die Zugabe von Wasser zur Lösung des neutralisierten Harzes bis zum Eintreten der Phaseninversion umfassen, um eine phaseninvertierte Latexemulsion zu bilden. Dem Emulgieren kann Destillieren des Latex folgen, um organisches Lösungsmittel, Wasser oder eine Mischung der beiden zu entfernen.

**[0057]** In Ausführungsformen umfasst das Neutralisierungsmittel, das in dem Prozess der vorliegenden Offenbarung nutzbar ist, die oben erwähnte Mittel. In Ausführungsformen kann ein in dem Prozess eingesetztes optionales Tensid ein beliebiges der Tenside sein, um zu gewährleisten, dass eine ordentliche Neutralisierung des Harzes eintritt und zu einem qualitativ hochwertigen Latex mit geringem Grobanteil führt.

**[0058]** In Ausführungsformen kann das Tensid zu einer oder mehreren Zutaten der Harzzusammensetzung vor, während oder nach einem Mischen zugegeben werden. In Ausführungsformen kann das Tensid vor, während oder nach Zugabe des Neutralisierungsmittels zugegeben werden. In Ausführungsformen kann das Tensid vor Zugabe des Neutralisierungsmittels zugegeben werden. In Ausführungsformen kann ein Tensid vor dem Auflösen zu einer vorgemischten Mischung gegeben werden.

**[0059]** In Ausführungsformen kann eine kontinuierliche phaseninvertierte Emulsion gebildet werden. Phaseninversion kann durch kontinuierliche Zugabe einer wässrigen alkalischen Lösung oder eines basischen Agens, optional von Tensid- und/oder Wasserzusammensetzungen, erhalten werden, um eine phaseninvertierte Emulsion zu erzeugen, die eine Dispersionsphase umfasst, umfassend Tröpfchen mit den geschmolzenen Zutaten der Harzzusammensetzung, sowie eine kontinuierliche Phase, umfassend eine Tensid- und/oder Wasserzusammensetzung.

**[0060]** Rühren, obwohl nicht erforderlich, kann genutzt werden, um die Bildung des Latex zu verbessern. Es kann eine beliebige Rührvorrichtung verwendet werden. In Ausführungsformen kann das Rühren bei einer Geschwindigkeit von ca. 10 Umdrehungen pro Minute (rpm) bis ca. 5.000 rpm erfolgen, in Ausführungsformen von ca. 20 rpm bis ca. 2.000 rpm, in weiteren Ausführungsformen von ca. 50 rpm bis ca. 1.000 rpm. Das Rühren muss nicht bei konstanter Geschwindigkeit erfolgen, sondern kann variieren. Wenn die Mischung z.B. gleichartig wird, kann die Rührgeschwindigkeit erhöht werden. In Ausführungsformen kann ein Homogenisator (d.h. eine Vorrichtung mit hoher Scherrate) genutzt werden, um die phaseninvertierte Emulsion zu bilden, aber in weiteren Ausführungsformen kann der Prozess der vorliegenden Offenbarung ohne Verwendung eines Homogenisators erfolgen. Wenn genutzt, kann der Homogenisator bei einer Geschwindigkeit von ca. 3.000 rpm bis ca. 10.000 rpm arbeiten.

**[0061]** Obwohl der Punkt der Phaseninversion in Abhängigkeit von Emulsionskomponenten, Heiztemperatur, Rührgeschwindigkeit und Ähnlichem variieren kann, kann die Phaseninversion eintreten, wenn basisches Neutralisierungsmittel, optionales Tensid und/oder Wasser zugegeben wurden, so dass das resultierende Harz in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% der Emulsion vorliegt, in Ausführungsformen von ca. 20 Gew.-% bis ca. 65 Gew.-% der Emulsion, in weiteren Ausführungsformen von ca. 30 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% der Emulsion.

**[0062]** Nach Phaseninversion können zusätzliches Tensid, Wasser und wässrige alkalische Lösung optional zugegeben werden, um die phaseninvertierte Emulsion zu verdünnen, obwohl dies nicht erforderlich ist. Nach Phaseninversion kann die phaseninvertierte Emulsion auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wenn Hitze eingesetzt wurde, z.B. auf ca. 20 °C bis ca. 25 °C.

**[0063]** In Ausführungsformen kann Destillation durchgeführt werden, um Harz-Emulsionspartikel als ein Latex mit einem mittleren Durchmesser von z.B. ca. 50 nm bis ca. 500 nm bereitzustellen, in Ausführungsformen von ca. 120 nm bis ca. 250 nm. In einigen Ausführungsformen kann das Destillat optional zur Verwendung in einem anschließenden PIE-Prozess recycelt werden.

**[0064]** In Ausführungsformen kann z.B. das Destillat vom Prozess der vorliegenden Offenbarung überwiegend MEK und optional etwas Isopropylalkohol (IPA) und nur geringen Mengen Wasser enthalten, wie z.B. weniger als ca. 10% oder weniger als ca. 25% oder weniger als ca. 35%. In alternativen Ausführungsformen kann die Menge Wasser höher als ca. 35% sein, wie z.B. ca. 50 bis ca. 60%. In Ausführungsformen kann die MEK-Wasser-Mischung für die nächste Phaseninversionscharge wiederverwendet werden. In einigen Ausführungsformen kann aprotisches Lösungsmittel mittels Vakuumdestillation entfernt werden.

**[0065]** Die emulgierten Polyesterharz-Partikel in dem wässrigen Medium können eine submikroskopische Größe aufweisen, z.B. ca. 1 µm oder weniger, in Ausführungsformen ca. 500 nm oder weniger, wie z.B. ca.

10 nm bis ca. 500 nm, in Ausführungsformen ca. 50 nm bis ca. 400 nm, in weiteren Ausführungsformen ca. 100 nm bis ca. 300 nm, in einigen Ausführungsformen ca. 200 nm. Einstellungen der Partikelgröße können mittels Modifizieren des Verhältnisses von Lösungsmittel zu Harz, des Neutralisierungsverhältnisses, der Lösungsmittelkonzentration und der Lösungsmittelzusammensetzung erfolgen.

**[0066]** Die Partikelgrößenverteilung einer der hier offenbarten Latexe kann ca. 30 nm bis ca. 500 nm betragen, in Ausführungsformen ca. 125 nm bis ca. 400 nm.

**[0067]** Der Grobanteil des Latex der vorliegenden Offenbarung kann 0,01 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% betragen, in Ausführungsformen ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 3 Gew.-%. Der Feststoffgehalt des Latex der vorliegenden Offenbarung kann ca. 10 Gew.-% bis ca. 50 Gew.-% betragen, in Ausführungsformen ca. 20 Gew.-% bis ca. 45 Gew.-%.

**[0068]** Der Prozess der vorliegenden Offenbarung zur Herstellung von Polyesteremulsionen unter Verwendung von PIE kann Abfallprodukt eliminieren oder minimieren und erstellt Partikel mit effizienterer Lösungsmittelabgabe, Lösungsmittelrückgewinnung und ermöglicht Recycling des Lösungsmittels.

**[0069]** Die Emulsion der vorliegenden Offenbarung kann genutzt werden, um Partikel herzustellen, die zur Bildung von Tonerpartikeln geeignet sind.

#### Toner

**[0070]** In Ausführungsformen umfassen die hier offenbarten Prozesse weiterhin die Bildung von Tonerpartikeln aus den durch PIE-Prozesse gebildeten Latexe. Wenn z.B. ein Polyesterharz in ein Latex umgewandelt wurde, kann er genutzt werden, um einen Toner mittels eines Prozesses nach Kenntnis eines Fachmanns zu bilden. Der Latex kann mit einem Farbmittel, optional in einer Dispersion, und weiteren Additiven in Kontakt gebracht werden, um einen Ultra-Low-Melt-Tonner mittels eines geeigneten Prozesses zu bilden, in Ausführungsformen eines Emulsionsaggregations- und Verschmelzungsprozesses.

**[0071]** In Ausführungsformen können die optionalen zusätzlichen Zutaten einer Tonerzusammensetzung, umfassend Farbmittel, Wachs und weitere Additive, vor, während oder nach Mischen des Harzes zur Bildung der Emulsion zugegeben werden. Die zusätzlichen Zutaten können vor, während oder nach Bildung des Latexemulsion zugegeben werden. In weiteren Ausführungsformen kann das Farbmittel vor Zugabe des Tensids zugegeben werden.

#### Farbmittel

**[0072]** Als zuzugebendes Farbmittel können verschiedene geeignete Farbmittel, wie z.B. Farbstoffe, Pigmente, Mischungen von Farbstoffen, Mischungen von Pigmenten, Mischungen von Farbstoffen und Pigmenten und Ähnliches, im Toner enthalten sein. In Ausführungsformen kann das Farbmittel im Toner in einer Menge von z.B. ca. 0,1 bis ca. 35 Gew.-% des Toners oder von ca. 1 bis ca. 15 Gew.-% des Toners oder von ca. 3 bis ca. 10 Gew.-% des Toners enthalten sein, obwohl die Menge Farbmittel außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0073]** Als Beispiele für geeignete Farbmittel können erwähnt werden die Carbon Black-ähnlichen REGAL 330® (Cabot), Carbon Black 5250 und 5750 (Columbian Chemicals), Sunspere Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals); Magnetite, wie z.B. Mobay-Magnetite MO8029™, MO8060™; Columbian Magnetite; MAPICO BLACKS™ und oberflächenbehandelte Magnetite; Pfizer-Magnetite CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; Bayer-Magnetite, BAYFERROX 8600™, 8610™; Northern Pigments-Magnetites, NP-604™, NP-608™; Magnox-Magnetite TMB-100™ oder TMB-104™; und Ähnliche. Als Farbpigmente können Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Braun, Blau oder Mischungen davon gewählt werden. Allgemein werden Cyan-, Magenta- oder Gelb-Pigment oder Farbstoffe oder Mischungen davon verwendet. Das oder die Pigmente werden allgemein als wasserbasierte Pigmentdispersionen verwendet.

**[0074]** Allgemein können geeignete Farbmittel Folgendes umfassen: Paliogen Violet 5100 und 5890 (BASF), Normandy Magenta RD-2400 (Paul Uhrlich), Permanent Violet VT2645 (Paul Uhrlich), Heliogen Green L8730 (BASF), Argyle Green XP-111-S (Paul Uhrlich), Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Uhrlich), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), Lithol Rubine Toner (Paul Uhrlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), NBD 3700 (BASF), Bon Red C (Dominion Color), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhrlich), Oracet Pink RF (Ciba Geigy), Paliogen Red 3340 und 3871K (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), Heliogen Blue D6840, D7080, K7090, K6910 und L7020

(BASF), Sudan Blue OS (BASF), Neopen Blue FF4012 (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Irgalite Blue BCA (Ciba Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan II, III and IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152 und 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Novaperm Yellow FGL (Hoechst), Permanerit Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunsperser Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb 1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Suco Fast Yellow D1165, D1355 und D1351 (BASF), Hostaperm Pink E<sup>TM</sup> (Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta<sup>TM</sup> (DuPont), Paliogen Black L9984 (BASF), Pigment Black K801 (BASF), Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer), Kombinationen der voranstehenden sowie Ähnliche.

**[0075]** Weitere geeignete wasserbasierte Farbmitteldispersionen umfassen kommerziell erhältliche von Clariant, z.B. Hostafine Yellow GR, Hostafine Black T und Black TS, Hostafine Blue B2G, Hostafine Rubine F6B und Magenta-Trockenpigment, wie z.B. Toner Magenta 6BVP2213 und Toner Magenta EO2, die vor Verwendung in Wasser und/oder Tensid dispergiert werden können.

**[0076]** Bestimmte Beispiele für Pigmente umfassen Sunsperser BHD 6011X (Blue 15 Type), Sunsperser BHD 9312X (Pigment Blue 15 74160), Sunsperser BHD 6000X (Pigment Blue 15:3 74160), Sunsperser GHD 9600X and GHD 6004X (Pigment Green 7 74260), Sunsperser QHD 6040X (Pigment Red 122 73915), Sunsperser RHD 9668X (Pigment Red 185 12516), Sunsperser RHD 9365X und 9504X (Pigment Red 57 15850:1, Sunsperser YHD 6005X (Pigment Yellow 83 21108), Flexiverse YFD 4249 (Pigment Yellow 17 21105), Sunsperser YHD 6020X und 6045X (Pigment Yellow 74 11741), Sunsperser YHD 600X und 9604X (Pigment Yellow 14 21095), Flexiverse LFD 4343 und LFD 9736 (Pigment Black 7 77226), Aquatone, Kombinationen davon und Ähnliche, wie z.B. wasserbasierte Pigmentdispersionen von Sun Chemicals, Heliogen Blue L6900<sup>TM</sup>, D6840<sup>TM</sup>, D7080<sup>TM</sup>, D7020<sup>TM</sup>, Pylam Oil Blue<sup>TM</sup>, Pylam Oil Yellow<sup>TM</sup>, Pigment Blue 1<sup>TM</sup>, erhältlich von Paul Uhlich & Company, Inc., Pigment Violet 1<sup>TM</sup>, Pigment Red 48<sup>TM</sup>, Lemon Chrome Yellow DCC 1026<sup>TM</sup>, E.D. Toluidine Red<sup>TM</sup> und Bon Red C<sup>TM</sup>, erhältlich von Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, Novaperm Yellow FGL<sup>TM</sup>, und Ähnliche. Allgemein sind wählbare Farbmittel Schwarz, Cyan, Magenta oder Gelb und Mischungen davon. Beispiele für Magentas sind 2,9-Dimethyl-substituierte Chinacridon- und Anthrachinon-Farbstoffe, gekennzeichnet in dem Color Index als CI 60710, CI Dispersed Red 15, Diazofarbstoff, gekennzeichnet in dem Color Index als CI 26050, CI Solvent Red 19, und Ähnliche. Veranschaulichende Beispiele für Cyane umfassen Kupfer-Tetra (octadecylsulfonamido)phthalocyanin, x-Kupfer-Phthalocyanin-Pigment, gekennzeichnet in dem Color Index als CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3 und Anthrathrene Blue, gekennzeichnet in dem Color Index als CI 69810, Special Blue X-2137, und Ähnliche.

**[0077]** Veranschaulichende Beispiele für Gelb sind Diarylide Yellow 3,3-Dichlorbenzidenacetoacetanilide, ein Monoazopigment, gekennzeichnet in dem Color Index als CI 12700, CI Solvent Yellow 16, ein Nitrophenylaminesulfonamid, gekennzeichnet in dem Color Index als Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-Dimethoxy-4-sulfonanilidphenylazo-4'-chlor-2,5-dimethoxyacetoacetanilid und Permanent Yellow FGL.

**[0078]** In Ausführungsformen kann das Farbmittel ein Pigment, einen Farbstoff, Kombinationen davon, Carbon Black, Magnetit, Schwart, Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Blau, Braun und Kombinationen davon in einer Menge umfassen, die geeignet ist, dem Toner die gewünschte Farbe zu verleihen. Es versteht sich, dass beruhend auf den vorliegenden Offenbarungen weitere nützliche Farbmittel offensichtlich werden.

**[0079]** In Ausführungsformen kann ein Pigment oder Farbmittel in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 35 Gew.-% der Tonerpartikel auf Feststoffbasis eingesetzt werden, in weiteren Ausführungsformen von ca. 5 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-%. In Ausführungsformen können jedoch auch Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden.

#### Wachs

**[0080]** Optional kann auch ein Wachs mit dem Harz und ein Farbmittel bei der Bildung von Tonerpartikeln kombiniert werden. Das Wachs kann in einer Wachsdispersion bereitgestellt werden, die einen einzigen Wachstyp oder eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Wachsen umfassen kann. Ein einzelnes Wachs kann z.B. zu Tonerformulierungen gegeben werden, um bestimmte Tonereigenschaften zu verbessern, wie z.B. Form der Tonerpartikel, Vorhandensein und Menge von Wachs of der Tonerpartikel-Oberfläche, Ladungs- und/oder Verschmelzungseigenschaften, Gloss, Stripping, Offset-Eigenschaften und Ähnliches. Alternativ kann eine Kombination von Wachsen zugegeben werden, um mehrere Eigenschaften für die Tonerzusammensetzung bereitzustellen.

**[0081]** Wenn enthalten, kann das Wachs in einer Menge von z.B. ca. 1 Gew.-% bis ca. 25 Gew.-% der Tonerpartikel vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 5 Gew.-% bis ca. 20 Gew.-% der Tonerpartikel, obwohl die Menge Wachs außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0082]** Wenn eine Wachsdispersion verwendet wird, kann die Wachsdispersion ein beliebiges der verschiedenen herkömmlich in Emulsion Aggregate Toner-Zusammensetzungen verwendeten Wachse umfassen. Wählbare Wachse umfassen z.B. Wachse mit einer mittleren Molekularmasse von ca. 500 bis ca. 20.000, in Ausführungsformen von ca. 1.000 bis ca. 10.000. Wachse können z.B. Folgendes umfassen: Polyolefine wie z.B. Polyethylen, umfassend unverzweigte Polyethylenwachse und verzweigte Polyethylenwachse, Polypropylen, umfassend unverzweigte Polypropylenwachse und verzweigte Polypropylenwachse, Polyethylen/amid, Polyethylentetrafluorethylen, Polyethylentetrafluorethylen/amid und Polybutenwachse, wie z.B. kommerziell erhältlich von Allied Chemical and Petrolite Corporation, z.B. POLYWAX™ Polyethylenwachse, wie z.B. kommerziell erhältlich von Baker Petrolite, Wachsemulsionen, erhältlich von Michaelman, Inc. and the Daniels Products Company, EPOLENE N-15™, kommerziell erhältlich von Eastman Chemical Products, Inc., und VISCOL 550-P™, ein Polypropylen mit niedriger mittlerer Molekularmasse, erhältlich von Sanyo Kasei K. K.; pflanzenbasierte Wachse, wie Carnauba-Wachs, Reiswachs, Candelilla-Wachs, Sumacs-Wachs und Jojoba-Öl; tierbasierte Wachse, wie z.B. Bienenwachs; mineralölbasierte Wachse und petroleumbasierte Wachse, wie z.B. Montan-Wachs, Ozokerit, Ceresin, Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs, wie z.B. Wachse, erhalten aus Destillation von Rohöl, Silicon-Wachse, Mercaptowachse, Polyesterwachse, Urethanwachse; modifizierte Polyolefinwachse (wie z.B. ein Carboxylsäure-terminiertes Polyethylenwachse oder ein Carboxylsäure-terminiertes Polypropylenwachse); Fischer-Tropsch-Wachs; Ester-Wachse, erhalten aus höheren Fettsäuren und höheren Alkoholen, wie z.B. Stearylstearat und Behenylbehenat; Ester-Wachse, erhalten aus höheren Fettsäuren und monovalenten oder multivalenten niederen Alkoholen, wie z.B. Butylstearat, Propyloleat, Glyceridmonostearat, Glyceriddistearat und Pentaerythritoltetrabehehenat; Ester-Wachse, erhalten aus höheren Fettsäuren und multivalenten Alkohol-Multimeren, wie z.B. Diethylenglycolmonostearat, Dipropylenglycoldistearat, Diglyceridistearat und Triglyceriltetrastearat; Sorbitan-höhere Fettsäure-Ester-Wachse, wie z.B. Sorbitanmonostearat und Cholesterin-höhere Fettsäure-Ester-Wachse, wie z.B. Cholesterylstearat. Beispiele für verwendbare funktionalisierte Wachse umfassen z.B. Amine, Amide, z.B. AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™, erhältlich von Micro Powder Inc., fluoridierte Wachse, z.B. POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™, erhältlich von Micro Powder Inc., gemischte fluoridierte Amidwachse, wie z.B. aliphatische, polare Amid-funktionalisierte Wachse; aliphatische Wachse, bestehend aus Estern hydroxylierter, ungesättigter Fettsäuren, z.B. MICROSPERSION 19™, ebenfalls erhältlich von Micro Powder Inc., Imide, Ester, quartäre Amine, Carboxylsäure- oder Acrylsäure-Polymeremulsion, z.B. JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ und 538™, alle erhältlich von SC Johnson Wax, und chlorierte Polypropylene und Polyethylene, erhältlich von Allied Chemical and Petrolite Corporation und SC Johnson Wax. In Ausführungsformen können auch Mischungen und Kombinationen der voranstehenden Wachse verwendet werden. In Ausführungsformen können die Wachse kristallin oder nicht-kristallin sein.

**[0083]** In Ausführungsformen kann das Wachs in den Toner in Form einer oder mehrerer wässriger Emulsionen oder Dispersionen von festem Wachs in Wasser eingebaut werden, wobei die Partikelgröße des festen Wachses im Bereich von ca. 100 bis ca. 300 nm liegt.

#### Tonerherstellung

**[0084]** Die Tonerpartikel können mittels eines beliebigen Prozesses im Bereich der Kenntnisse des Fachmanns hergestellt werden. Obwohl Ausführungsformen betreffend Tonerpartikel-Herstellung unten in Bezug auf Emulsion Aggregate-Prozesse beschrieben werden, kann ein beliebiger geeigneter Prozess zur Herstellung von Tonerpartikeln verwendet werden, einschließlich chemischer Prozesse, wie z.B. Suspensions- und Verkapselungsprozesse, offenbart in US-Patentschriften Nr. 5,290,654 und 5,302,486. In Ausführungsformen können Tonerzusammensetzungen und Tonerpartikel mittels Aggregations- und Verschmelzungsprozessen hergestellt werden, in denen kleine Harzpartikel zu der geeigneten Tonerpartikelgröße aggregiert und dann verschmolzen werden, um die endgültige Tonerpartikelform und -morphologie zu erhalten.

**[0085]** In Ausführungsformen können Tonerzusammensetzungen mittels Emulsion Aggregate-Prozessen hergestellt werden, wie z.B. Prozesse, umfassend das Aggregieren einer Mischung aus einem optionalen Farbmittel, einem optionalen Wachs und beliebiger weiterer gewünschter oder erforderlicher Additive, und Emulsionen, umfassend die oben beschriebenen Polyesterharze, optional in Tensiden, und dann Verschmelzen der Aggregat-Mischung. Eine Mischung kann durch Zugabe eines Farbmittels und optional eines Wachses oder eines anderen Materials, das auch optional in einer oder mehreren Dispersionen sein kann, umfassend ein Tensid, zu der Emulsion hergestellt werden, welche eine Mischung aus zwei oder mehr Emulsionen sein

kann, die das Harz enthält. Der pH-Wert der resultierenden Mischung kann mittels Säure eingestellt werden, wie z.B. Essigsäure, Salpetersäure oder Ähnliches. In Ausführungsformen kann der pH-Wert der Mischung auf ca. 2 bis ca. 5 eingestellt werden. Zusätzlich kann die Mischung in Ausführungsformen homogenisiert werden. Wenn die Mischung homogenisiert wird, kann das Homogenisieren durch Mischen bei ca. 600 bis ca. 6.000 Umdrehungen pro Minute erzielt werden. Homogenisierung kann mittels einer beliebigen geeigneten Vorrichtung erzielt werden, umfassend z.B. ein IKA ULTRA TURRAX T50-Sonden-Homogenisator.

**[0086]** Nach Herstellung obiger Mischung kann ein Aggregationsmittel zu der Mischung gegeben werden. Zur Bildung eines Toners kann ein beliebiges geeignetes Aggregationsmittel genutzt werden. Geeignete Aggregationsmittel umfassen z.B. wässrige Lösungen eines divalenten oder eines multivalenten Kationenmaterials. Das Aggregationsmittel kann z.B. ein anorganisches, kationisches Aggregationsmittel sein, wie z.B. Polyaluminiumhalogenide, wie z.B. Polyaluminiumchlorid (PAC) oder das entsprechende Bromid, Fluorid oder Iodid, Polyaluminiumsilikate, wie z.B. Polyaluminiumsulfosilicat (PASS), und wasserlösliche Metallsalze, umfassend Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrit, Calciumoxalat, Calciumsulfat, Magnesiumacetat, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Zinkacetat, Zinknitrat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Magnesiumbromid, Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kombinationen davon. In Ausführungsformen kann das Aggregationsmittel zu der Mischung bei einer Temperatur gegeben werden, die unter dem Tg des Harzes liegt.

**[0087]** Geeignete Beispiele für organische, kationische Aggregationsmittel umfassen z.B. Dialkylbenzolalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyltrimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C12, C15, C17 Trimethylammoniumbromide, Halogensalze quartärer Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, Kombinationen davon und Ähnliches.

**[0088]** Weitere geeignete Aggregationsmittel umfassen, ohne hierauf beschränkt zu sein, Tetraalkyltitanate, Dialkylzinnoxid, Tetraalkylzinnoxidhydroxid, Dialkylzinnoxidhydroxid, Aluminiumalkoxide, Alkylzink, Dialkylzink, Zinkoxide, Zinnoxid, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnoxidhydroxid, Tetraalkylzinn, Kombinationen davon und Ähnliche. Wo das Aggregationsmittel ein polyionisches Aggregationsmittel ist, kann das Agens eine geeignete Anzahl polyionischer Atome besitzen. In Ausführungsformen können z.B. Polyaluminium-Verbindungen ca. 2 bis ca. 13, in weiteren Ausführungsformen ca. 3 bis ca. 8, Aluminiumionen in der Verbindung aufweisen.

**[0089]** Das Aggregationsmittel kann zu der Mischung, die zur Bindung eines Toners genutzt wird, in einer Menge von z.B. ca. 0 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-%, in Ausführungsformen von ca. 0,2 Gew.-% bis ca. 8 Gew.-%, in weiteren Ausführungsformen von ca. 0,5 bis ca. 5 Gew.-% des Harzes in der Mischung gegeben werden. Dies sollte eine ausreichende Menge des Agens zur Aggregation bereitstellen.

**[0090]** Es kann ermöglicht werden, dass die Partikel bis zum Erhalten einer festgelegten, gewünschten Partikelgröße aggregieren. Eine festgelegte Partikelgröße betrifft die gewünschte zu erhaltene Partikelgröße, wie vor Bildung bestimmt, und dass die Partikelgröße während des Wachstumsprozesses überwacht wird, bis eine solche Partikelgröße erreicht ist. Proben können während des Wachstumsprozesses genommen und z.B. mit einem Coulter Counter auf mittlere Partikelgröße analysiert werden. Die Aggregation kann also fortschreiten durch Erhalten der erhöhten Temperatur oder durch langsames Erhöhen der Temperatur z.B. von ca. 40 °C auf ca. 100 °C und Halten der Mischung bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer von ca. 0,5 Stunden bis ca. 6 Stunden, in Ausführungsformen von ca. 1 Stunde bis ca. 5 Stunden, wobei Rühren aufrecht erhalten wird, um die aggregierten Partikel bereitzustellen. Wenn die festgelegt gewünschte Partikelgröße erreicht ist, wird der Hüll-Harz-Latex zugegeben.

#### Hüll-Harz

**[0091]** In Ausführungsformen kann nach der Aggregation aber vor dem Verschmelzen eine Harz-Beschichtung auf die aggregierten Partikel aufgetragen werden, um darauf eine Hülle zu bilden. In Ausführungsformen kann der Kern also ein kristallines Harz umfassen, wie oben beschrieben. Als Hülle kann ein beliebiges, oben beschriebenes Harz genutzt werden. In Ausführungsformen kann ein amorpher Polyesterharz-Latex, wie oben beschrieben, in der Hülle umfasst sein. In Ausführungsformen kann der oben beschriebene amorphe Polyesterharz-Latex mit einem verschiedenen Harz kombiniert werden und dann zu den Partikeln als eine Harz-Beschichtung gegeben werden, um eine Hülle zu bilden.

**[0092]** In Ausführungsformen umfassen Harze, die zur Bildung einer Hülle nutzbar sind, ohne hierauf beschränkt zu sein, ein oben beschriebener kristalliner Harz-Latex und/oder die oben beschriebenen amorphen

Harze. In Ausführungsformen umfasst ein amorphes Harz, das zur Bildung einer Hülle gemäß der vorliegenden Offenbarung nutzbar ist, einen amorphen Polyester, optional in Kombination mit einem oben beschriebenen kristallinen Polyesterharz-Latex. Es können mehrere Harze in beliebigen geeigneten Mengen genutzt werden. In Ausführungsformen kann ein erstes amorphes Polyesterharz, z.B. ein amorphes Harz nach oben stehender Formel I, in einer Menge von ca. 20 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-% des gesamten Hüll-Harzes vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 30 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% des gesamten Hüll-Harzes. In Ausführungsformen kann also ein zweites Harz in dem Hüll-Harz in einer Menge von ca. 0 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% des gesamten Hüll-Harzes vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 10 Gew.-% bis ca. 70 Gew.-% des Hüll-Harzes.

**[0093]** Das Hüll-Harz kann auf die aggregierten Partikel durch einen beliebigen Prozess nach Kenntnis des Fachmanns aufgetragen werden. In Ausführungsformen können die zur Bildung der Hülle genutzten Harze in einer Emulsion, umfassend ein beliebiges oben beschriebenes Tensid, vorliegen. Die Emulsion mit den Harzen, optional dem oben beschriebenen Polyesterharz-Latex, kann mit den oben beschriebenen aggregierten Partikeln kombiniert werden, so dass sich die Hülle auf den aggregierten Partikeln bildet.

**[0094]** Die Bildung der Hülle auf den aggregierten Partikeln kann während des Erhitzens auf eine Temperatur von ca. 30 °C bis ca. 80 °C auftreten, in Ausführungsformen von ca. 35 °C bis ca. 70 °C. Die Bildung der Hülle kann in einer Zeitspanne von ca. 5 Minuten bis ca. 10 Stunden erfolgen, in Ausführungsformen von ca. 10 Minuten bis ca. 5 Stunden.

**[0095]** Die Hülle kann in einer Menge von ca. 1 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% der Latexpartikel vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 10 Gew.-% bis ca. 40 Gew.-% der Latexpartikel, in weiteren Ausführungsformen von ca. 20 Gew.-% bis ca. 35 Gew.-% der Latexpartikel.

**[0096]** Wenn die gewünschte Endgröße der Tonerpartikel erreicht ist, kann der pH-Wert der Mischung mit einer Base auf einen Wert von ca. 3 bis ca. 10 eingestellt werden, in Ausführungsformen von ca. 5 bis ca. 9. Die Einstellung des pH-Werts kann genutzt werden, das Tonerwachstum einzufrieren, d.h. zu abbrechen. Die zum Abbrechen des Tonerwachstums genutzte Base kann eine beliebige geeignete Base umfassen, wie z.B. Alkalimetallhydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kombinationen davon und Ähnliche. In Ausführungsformen kann Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zur Unterstützung der Einstellung des pH-Werts auf die oben angeführten gewünschten Werte zugegeben werden.

**[0097]** In Ausführungsformen kann die Endgröße der Tonerpartikel ca. 2 µm bis ca. 12 µm betragen, in Ausführungsformen ca. 3 µm bis ca. 10 µm.

#### Verschmelzung

**[0098]** Nach Aggregation auf die gewünschte Partikelgröße und Auftragen einer optionalen Hülle können die Partikel dann zu der gewünschten Endform verschmolzen werden, wobei die Verschmelzung z.B. durch Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur von ca. 45 °C bis ca. 150 °C, in Ausführungsformen von ca. 55 °C bis ca. 90 °C, erzielt werden kann, welches bei oder oberhalb der Tg-Temperatur des zur Bildung der Tonerpartikel genutzten Harzes liegen kann, und durch Reduzieren des Rührvorgangs, z.B. von ca. 20 rpm bis ca. 1.000 rpm, in Ausführungsformen von ca. 30 rpm bis ca. 800 rpm. Verschmelzung kann über eine Zeitspanne von ca. 0,01 bis ca. 9 Stunden erzielt werden, in Ausführungsformen von ca. 0,1 bis ca. 4 Stunden.

**[0099]** Nach Aggregation und/oder Verschmelzung kann die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wie z.B. auf ca. 20 °C bis ca. 25 °C. Das Abkühlen kann ggf. schnell oder langsam erfolgen. Ein geeigneter Kühlprozess kann das Einführen von kaltem Wasser in einen Mantel um den Reaktor umfassen. Nach dem Kühlen können die Tonerpartikel optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann mittels eines geeigneten Prozesses zum Trocknen erzielt werden, umfassend z.B. Gefriertrocknung.

#### Additive

**[0100]** In Ausführungsformen können die Tonerpartikel wie gewünscht oder erforderlich auch weitere optionale Additive enthalten. Der Toner kann z.B. Agenzien zur Steuerung positiver oder negativer Ladungen umfassen, z.B. in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 10 Gew.-% des Toners, in Ausführungsformen von ca. 1 bis ca. 3 Gew.-% des Toners. Beispiele für geeignete Ladungssteuermittel (Charge Control Agents) umfassen quartäre Ammoniumverbindungen, umfassend Alkylpyridiniumhalogene; Bisulfate; Alkylpyridinium-Verbindungen, umfassend der in US-Patentschrift Nr. 4,298,672 offenbarten; organische Sulfat- und Sulfonat-Zusammensetzungen, umfassend der in US-Patentschrift Nr. 4,338,390; Cetylpyridiniumtetrafluorborate; Distearyl dimethyl-

ammoniummethylsulfat; Aluminiumsalze, wie BONTRON E84™ oder E88™ (Orient Chemical Industries, Ltd.) ; Kombinationen davon und Ähnliches.

**[0101]** Mit den Tonerpartikeln können nach Bildung auch externe Additivpartikel beigemischt werden, umfassend Fließhilfe-Additive, wobei die Additive auf der Oberfläche der Tonerpartikel vorliegen können. Beispiele für diese Additive umfassen Metalloxide, wie z.B. Titanoxid, Siliconoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zinnoxid, Mischungen davon und Ähnliches; kolloidale und amorphe Silicas, wie z.B. AEROSIL®, Metallsalze und Metallsalze von Fettsäuren, umfassend Zinkstearat, Calciumstearat, oder langkettige Alkohole, wie z.B. UNILIN 700, und Mischungen davon.

**[0102]** Allgemein kann Silica auf die Toneroberfläche für Tonerfluss, Tribo-Verstärkung, Beimischkontrolle, verbesserte Entwicklung und Übertragungsstabilität und höhere Tonerblockierungstemperatur aufgetragen werden. TiO<sub>2</sub> kann zur Stabilitätsverbesserung der relativen Luftfeuchte (RH), der Tribo-Steuerung und zur verbesserten Entwicklungs- und Übertragungsstabilität aufgetragen werden. Zinkstearat, Calciumstearat und/oder Magnesiumstearat können optional ebenfalls als ein externes Additiv verwendet werden, um Schmiereigenschaften, Entwicklerleitfähigkeit, Tribo-Verstärkung, Ermöglich höherer Tonerladung und Ladungsstabilität durch Erhöhen der Anzahl Kontakte zwischen Toner- und Trägerpartikeln bereitzustellen. In Ausführungsformen kann ein kommerziell erhältliches Zinkstearat, bekannt als Zinc Stearate L, erhältlich von Ferro Corporation, verwendet werden. Die externen Oberflächenadditive können mit oder ohne eine Beschichtung verwendet werden.

**[0103]** Jedes dieser externen Additive kann in einer Menge von ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% des Toners vorliegen, in Ausführungsformen von ca. 0,25 Gew.-% bis ca. 3 Gew.-% des Toners, obwohl die Menge der Additive außerhalb dieser Bereiche liegen kann. In Ausführungsformen können die Toner z.B. ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% Titania, ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 8 Gew.-% Silica und ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 4 Gew.-% Zinkstearat umfassen.

**[0104]** Geeignete Additive umfassen die in US-Patentschriften Nr. 3,590,000; 3,800,588 und 6,214,507 offenbaren.

**[0105]** Die folgenden Beispiele werden eingereicht, um Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung zu veranschaulichen. Diese Beispiele verstehen sich als rein veranschaulichend und nicht als den Umfang der vorliegenden Offenbarung beschränkend. Teile und Prozentangaben sind gewichtsbezogen, sofern dies nicht anders vermerkt ist. Wie hier verwendet, betrifft "Raumtemperatur" eine Temperatur von ca. 20 °C bis ca. 25 °C.

#### Beispiel 1

**[0106]** Dieses Beispiel beschreibt die Bildung eines Latex unter Verwendung eines Hybridharzes.

**[0107]** 6,0 Teile Methylethylketon (MEK) und 1,8 Teile Isopropylalkohol (IPA) wurden verwendet, um 10 Teile des in Fig. 1 gezeigten Hybridharzes HBA-1 (Polyester mit Styrol-Acrylat-Graft) aufzulösen (KAO Specialties Americas LLC). Ein kleiner Teil (6,25 Teile) Wasser mit 0,208 Teilen Ammoniak wurden zugegeben, um das Auflösen des Polyesters zu unterstützen. Nach Neutralisation mit 0,418 Teilen Ammoniak wurden 13,74 Teile Wasser langsam zugegeben, um den Latex bei 40 °C zu bilden. Tabelle 1 führt die Komponenten des HBA-1-Latex auf.

Tabelle 1

Chemikalien	Teile	Prozentsatz (%)
HBA-1-Harz (Fig. 1)	10	26,0
MEK	6	15,6
IPA	1,8	4,7
Wässriger Ammoniak (I)	0,208	0,5
Deionisiertes Wasser (I)	6,25	16,3

Wässriger Ammoniak (II)	0,418	1,1
DI-Wasser (II)	13.74	35.8
Total	38.42	100

**[0108]** Der Säurewert von HBA-1 betrug 24,3 mg KOH/g. Das Neutralisationsverhältnis in diesem PIE betrug 85%.

**[0109]** Dieser HBA-1-Latex wurde destilliert, um flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds; VOCs) unter 300 ppm zu reduzieren, um die Spezifikation zu erfüllen. Der endgültige Latex D<sub>50</sub>-Partikelgröße betrug 146,9 nm bei 130 nm Breite, wie mittels Nanotrac gemessen (bezeichnet den Durchmesser von 50% der Partikelverteilung). Dieser Latex stellt eine reduzierte Partikelgröße (Latex für typische Toneranwendungen liegt häufig bei ca. 200 ± 25 nm; 146,9 nm ist kleiner als das typische Partikel) bereit, um die Kontaktfläche mit Polyester und Poly(Styrol/Acrylat)-Latexpartikeln bei der Downstream-Tonerherstellung zu vergrößern. Es ist zu beachten, dass sich dieser HBA-1 Latex, mit sowohl Polyester als auch Poly(Styrol/Acrylat) auf der Partikeloberfläche, als Kompatibilisierungsmittel verhält, um die Kompatibilität zwischen Polyester (EP 33&34) und Poly(Styrol/Acrylat)(EP7)-Latexen bei Bildung gemischter Harz-Latex-Partikel zu verbessern. Es wurden 2,5 Teile pro Hundert (pph) Tensid (Dowfax 2A1, The Dow Chemical Company) zu destilliertem HBA-1-Latex gegeben, um die Partikel nach Destillation zu stabilisieren.

#### Beispiel 2

**[0110]** Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer Kontrolltoner-Charge im Labormaßstab ohne den HBA-1-Latex aus Beispiel 1 als Kompatibilisierungsmittel.

**[0111]** Kernpartikel wurden aus den in unten stehender Tabelle 2 angegebenen Materialien mittels Homogenisieren über insgesamt 30 Minuten und Einstellen der Aufschlämmung auf einen pH-Wert von 4,2 gebildet. Nach Homogenisieren wurde die Aufschlämmung in einen 2l-Reaktor ohne Prallblech übertragen und für 70 Minuten bei 49 °C inkubiert. Als die Ziel-Partikelgröße erreicht war, wurden die Hüll-Materialien aus Tabelle 3 zum Kern gegeben, um die Hülle zu bilden. Der Hüll-Latex kann aufgetragen werden, bis die gewünschte Endgröße der Tonerpartikel erreicht ist, in Ausführungsformen ca. 3 µm bis ca. 15 µm, in weiteren Ausführungsformen ca. 4 µm bis ca. 9 µm. In weiteren Ausführungsformen können die Tonerpartikel mittels in-situ-beimpfter semikontinuierlicher Emulsionscopolymerisation des Latex unter Zugabe des Hüll-Latex hergestellt werden, sobald sich aggregierte Partikel gebildet haben. Die Hüll-Materialien wurden über 10 Minuten bei einem pH-Wert von ca. 3,3 zugegeben. Nach 40 Minuten war der pH-Wert auf 7,8 erhöht, und die Temperatur auf 85 °C erhöht, bis die Zielgröße erhalten war.

Tabelle 2

Rohmaterial	Hersteller	Reagenzientyp	Gewicht(g)	Prozentsatz (%)
Wasser		Deionisiert (kontinuierliche Phase)	781,6	52,1
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-dodecenylnsuccinat-co-trimellitrat)-Harz-Latex (EP 34-Latex)	Kao Corporation Japan	amorpher, hochmolekularer Polyester	221,6	14,8
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-fumarat-co-dodecenylnsuccinat)-Harz-Latex (EP33-Latex)	Kao Corporation Japan	amorpher, niedermolekularer Polyester	221,6	14,8
Poly(dodecandisäure-co-nonandiol)	DIC Corporation	kristalliner Polyester-Latex	70,5	4,7



Cyan Pigment-Dispersion	Sun Chemical	Farbmittel	105,8	7,1
Wachs-Dispersion	International Group Inc.	Fischer Tropsch	92,3	6,2
ALS	Alesco	Aluminiumsulfat	5,4	0,4
Gesamt			1499	100

Tabelle 3

Rohmaterial	Gewicht (g)	Prozentsatz (%)
DI-Wasser	91,0	27,0
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-dodecenylsuccinat-co-trimellitat)-Harz-Latex (EP34-Latex)	122,5	36,5
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-fumarat-co-dodecenylsuccinat)-Harz-Latex (EP33-Latex)	122,5	36,5
Gesamt	336	100

Beispiel 3

**[0112]** Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer Kontrolltoner-Charge im Labormaßstab umfassend den HBA-1-Latex aus Beispiel 1 als ein Kompatibilisierungsmittel. Kernpartikel, gebildet aus den Materialien aus nachstehender Tabelle 4, wurden unter Verwendung eines Labor-Homogenisators für insgesamt 30 Minuten homogenisiert und die Aufschlämmung auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt. Nach Homogenisation wurde die Aufschlämmung in einem 2l-Reaktor ohne Prallblech übertragen und für 80 min bei 49 °C inkubiert. Als die Ziel-Partikelgröße erreicht war, wurden die Hüll-Materialien aus nachstehender Tabelle 5 über eine Zeitspanne von 10 Minuten bei einem pH-Wert von ca. 3,3 zugegeben. Nach 40 Minuten wurde der pH-Wert auf 7,9 und die Temperatur auf 85 °C erhöht, bis die Zielgröße erreicht war.

Tabelle 4

Rohmaterial	Gewicht (g)	Prozentsatz (%)
DI-Wasser	648,6	47,9
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-dodecenylsuccinat-co-trimellitat)-Harz-Latex (EP34-Latex)	177,3	13,1
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-fumarat-co-dodecenylsuccinat)-Harz-Latex (EP33-Latex)	177,3	13,1
Hybrid-HBA-1-Latex (Beispiel 1)	39,8	2,9
EP07-Latex (Styrol/Acrylat-Latex)	37,8	2,8
Poly(dodecanedisäure-co-nonandiol)-Latex	70,5	5,2
Cyan Pigment-Dispersion	105,8	7,8
Wachs-Dispersion	92,3	6,8
ALS	5,4	0,4
Gesamt	1355	100

Tabelle 5

Rohmaterial	Gewicht (g)	Prozentsatz (%)
DI-Wasser	91,0	27,0
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-dodecenylsuccinat-co- trimellitat)-Harz-Latex (EP34-Latex)	122,5	36,5
Poly(co-propoxyliertes Bisphenol A co-ethoxyliertes Bisphenol A co-terephthalat-co-fumarat-co-dodecenylsuccinat)-Harz-Latex (EP33-Latex)	122,5	36,5
Gesamt	336	100

## Vergleich von Beispiel 2 und Beispiel 3

**[0113]** Ohne das Kompatibilisierungsmittel wurde bei dem Latex aus Beispiel 1 erhebliche Latex-Abstoßung bei Versuchen beobachtet, EP07 (Polystyrol/Acrylat-Latex) in die Formulierung aus Beispiel 2 für einen direkten Kontrolltoner-Vergleich zu plazieren. Mit dem Kompatibilisierungsmittel umfasst, wie in Beispiel 3, wurde sehr geringe Latex-Abstoßung beobachtet. Dies wurde durch Messen der Menge Latex bestätigt, der in der Mutterlauge verblieben ist. Mit einer vergleichbaren Materialmenge in der Mutterlaugekontrolle von Beispiel 2 und Beispiel 3 mit Kompatibilisierungsmittel zeigte, dass der Polystyrol-Latex vollkommen eingebaut wurde, wie in nachstehender Tabelle 6 gezeigt, welche die Mutterlauge(ML)-Zusammensetzung anzeigt. Insgesamt ist der Einbau des Polystyren nahezu vollständig und es ist weniger Gesamt-Latex in der Mutterlauge zu sehen. Weniger freier Latex zeigt besseren Gesamteinbau.

Tabelle 6

Charge	Polyester-Latex in ML (mg/ml)	Polystyrol-Latex in ML (mg/ml)	Gesamt-Latex in ML (mg/ml)
Beispiel 2 ML	1,1	0	1,1
Beispiel 3 ML	0,78	0,062	0,842

**[0114]** Mit diesen Daten zur Mutterlaugezusammensetzung zusammen mit den beobachteten XPS(Oberflächenionen)-Daten (Tabelle 7) und Änderungen in der Rheologie (Tabelle 8) wurde der Einbau von Polystyren in die Latex-Formulierung über Kompatibilisierungsmittel HBA-1 bestätigt. Also kann durch Verwendung des Kompatibilisierungsmittels die Menge Polystyren in dem Kernpartikel erhöht werden, um Kosten zu sparen, während gleichzeitig die Gesamt-Rheologie-Eigenschaften mit der proportionalen Verwendung der Latex-geändert und dennoch nutzbare Partikel für die Tonerherstellung erzeugt werden. Tabelle 7 zeigt die XPS-Ergebnisse der Endpartikel-Chargen (trocken). Bei Verwendung der gleichen Wachsmenge konnte ein signifikanter Kohlenstoffanstieg beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde erwartet, da Polystyren keine Sauerstoffatome besitzt, während Polyester eine erhebliche Anzahl von Sauerstoffatomen in dem Polymer-Rückgrat besitzen.

Tabelle 7

Charge	XPS % C	XPS % O	XPS % Na
Beispiel 2	80,3	19,3	0,38
Beispiel 3	82,8	16,8	0,33

**[0115]** Tabelle 8 zeigt Rheologie-Daten bei 10 Radian pro Sekunde bei 100 °C. Aufgrund der kristallinen Natur des Polystyren gegenüber der amorphen Natur des Polyesters erwarten wir, dass  $G'$  und Viskosität ansteigen und  $\tan \delta$  unter Annahme derselben Mengen CPE/Pigment/Wachs abnimmt.

Tabelle 8

Charge	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\eta$ (Pa s)	$\tan \delta$
Beispiel 2	12.937	24.462	2.767	1,89
Beispiel 3	13.835	25.491	2.900	1,84

**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 [0022]
- US 6756176 [0022]
- US 6830860 [0022]
- US 6063827 [0028, 0029]
- US 5290654 [0084]
- US 5302486 [0084]
- US 4298672 [0100]
- US 4338390 [0100]
- US 3590000 [0104]
- US 3800588 [0104]
- US 6214507 [0104]

### Patentansprüche

1. Toner, umfassend:  
einen Kern, umfassend eine homogenisierte Mischung von:  
einem ersten Polyester-Latex;  
einem Styrol/Acrylat-Latex; und  
einem kompatibilisierenden Latexmittel, umfassend ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer; und  
eine Hülle, umfassend einen Polyester-Latex.
2. Toner nach Anspruch 1, wobei der erste Polyester-Latex in einer Menge von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-% des Kerns vorliegt.
3. Toner nach Anspruch 1, wobei der Styrol/Acrylat-Latex in einer Menge von ca. 1 bis ca. 70 Gew.-% des Kerns vorliegt.
4. Toner nach Anspruch 1, wobei das kompatibilisierende Latexmittel in einer Menge von ca. 5 bis ca. 15 Gew.-% des Kerns vorliegt.
5. Toner nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis von Polyester zu Styrol/Acrylat in dem Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer im Bereich von ca. 70:30 bis ca. 99:1 liegt.
6. Prozess, umfassend:  
Homogenisieren einer Mischung aus einer Mehrzahl von Kernpartikeln, wobei die Mischung Folgendes umfasst:  
einen ersten Polyester-Latex;  
einen Styrol/Acrylat-Latex; und  
ein kompatibilisierendes Latexmittel, umfassend ein Graft-Polyester-Styrol/Acrylat-Copolymer; und  
Zugabe eines Hüll-Polyester-Latex zu der Mehrzahl von Kernpartikeln, um eine Mehrzahl von Kern-Hüll-Strukturen zu bilden.
7. Prozess nach Anspruch 6, wobei die Mischung weiterhin ein Wachs umfasst.
8. Prozess nach Anspruch 6, wobei die Mischung weiterhin einen kristallinen Polyester umfasst.
9. Prozess nach Anspruch 6, wobei die Mischung weiterhin ein Farbmittel umfasst.
10. Prozess nach Anspruch 6, wobei die Mischung weiterhin ein Aggregationsmittel umfasst.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

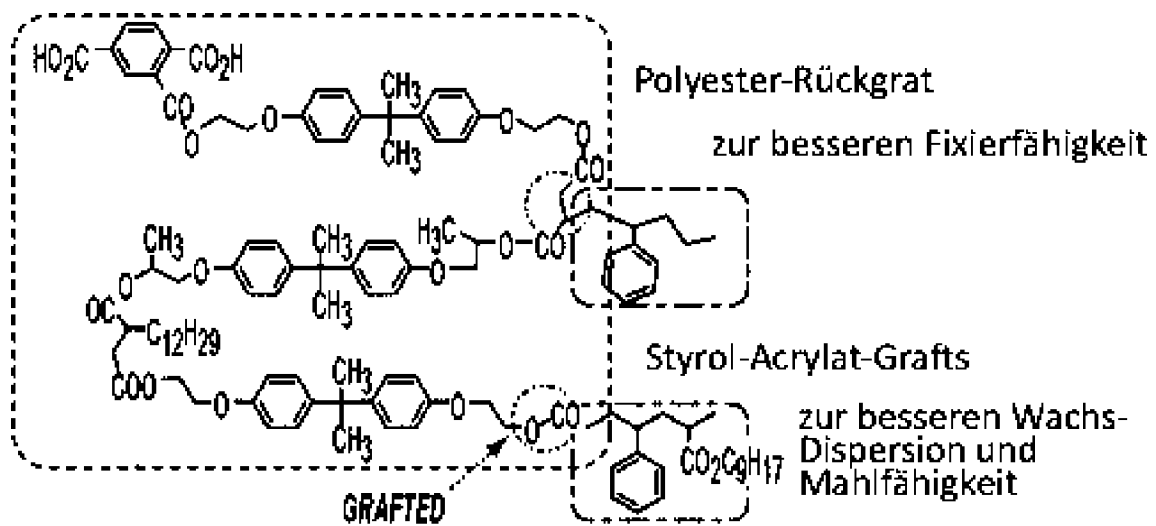


FIG. 1