



(10) **DE 10 2014 205 336 B4** 2021.05.27

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 205 336.6**

(22) Anmeldetag: **21.03.2014**

(43) Offenlegungstag: **02.10.2014**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **27.05.2021**

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

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

(30) Unionspriorität:  
**13/850,654                      26.03.2013      US**

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

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

(72) Erfinder:  
**Lawton, David John William, Stoney Creek,  
Ontario, CA; Kurceba, David R., Hamilton,  
Ontario, CA; Lee, Frank Ping-Hay, Oakville,  
Ontario, CA; McNeil, Daniel McDougall,  
Georgetown, Ontario, CA; Faucher, Santiago,  
Oakville, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>US</b>	<b>2011 / 0 250 535</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2012 / 0 183 898</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>1 752 830</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TONERTEILCHEN**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Toner-  
teilchen, wobei das Verfahren umfasst:

Bilden einer Suspension, welche Teilchen umfasst, durch  
Vermischen einer Emulsion, die umfasst:

einen Latex mindestens eines Polymerharzes,

gegebenenfalls eine Wachsdispersion,

gegebenenfalls eine Farbmitteldispersion, und

gegebenenfalls Additivdispersionen;

Aggregieren der Teilchen aus der Suspension;

optionales Zugabe eines zweiten Polymerlatex und Weiter-  
aggregieren der Teilchen, um einen Mantel auf den Teilchen  
zu bilden;

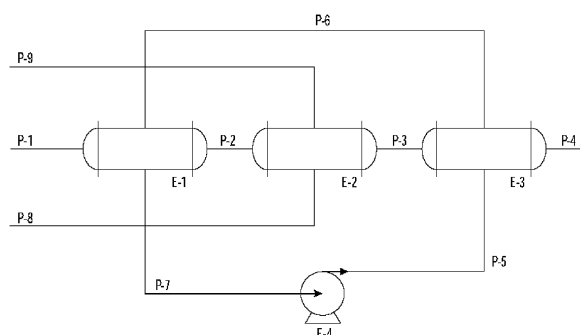
Tiefkühlen der Aggregation der Teilchen;

Koaleszieren der aggregierten Teilchen, um Tonerteilchen  
zu bilden, durch kontinuierliches Durchleiten der Teilchen  
durch ein System, das mindestens einen Wärmetauscher  
umfasst; und

Rückgewinnen der Tonerteilchen aus dem System, das min-  
destens einen Wärmetauscher umfasst; wobei  
die Temperatur des mindestens einen Wärmetauschers et-  
wa 100 °C bis etwa 150 °C beträgt,

die Rundheit der Teilchen vor ihrem Eintritt in das System,  
das mindestens einen Wärmetauscher umfasst, etwa 0,900  
bis etwa 0,940 beträgt, und die Rundheit der Tonerteilchen,  
die aus dem System rückgewonnen werden, etwa 0,940 bis  
etwa 0,999 beträgt, und

die Tonerteilchen nach dem Koaleszieren der aggregierten  
Teilchen, um Tonerteilchen zu bilden, abgekühlt werden.



**Beschreibung**

**[0001]** Diese Offenbarung betrifft im Allgemeinen Prozesse zur Herstellung von Tonerzusammensetzungen, wie beispielsweise Prozess zur Herstellung von Tonerzusammensetzungen, die kontinuierliche Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesse umfassen.

**[0002]** US 2012/0183898 A1 betrifft ein kontinuierliches Emulsionsaggregationsverfahren zur Herstellung von Partikeln, das eine Vielzahl von kontinuierlichen Rührkesselreaktoren umfasst. Die mehreren kontinuierlichen Rührkesselreaktoren umfassen einen ersten Reaktor und einen zweiten Reaktor zur Erleichterung eines Aggregationsprozesses; einen dritten Reaktor zur Erleichterung eines Schalenadditionsprozesses; einen vierten Reaktor zur Erleichterung eines Gefrierprozesses; einen fünften Reaktor zur Erleichterung eines Chelatbildungsprozesses; einen sechsten Reaktor zur Erleichterung eines Hochlaufprozesses; und einen siebten Reaktor zur Erleichterung eines Koaleszenzprozesses. Die Reaktoren sind nacheinander in einer Reihenkonfiguration aufgebaut, wobei jeder der Reaktoren mit einem Überkopfrührer zusammenarbeitet.

**[0003]** EP 1752830 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Tonerteilchen, das Folgendes umfasst: Mischen einer Latexemulsion, einer Farbstoffemulsion, einer optionalen Emulsion und optionalen Additiven in einem ersten Reaktor, um eine Aufschlammung zu bilden; Austragen der Aufschlammung aus dem ersten Reaktor in einen zweiten Reaktor durch einen Homogenisator; Erhitzen der Aufschlammung in dem zweiten Reaktor, um aggregierte Teilchen in der Aufschlammung zu bilden; Austragen der aggregierten Teilchen und der Aufschlammung aus dem zweiten Reaktor in einen dritten Reaktor; Erhitzen der aggregierten Teilchen und der Aufschlammung in dem dritten Reaktor, um die aggregierten Teilchen zu Tonerteilchen zu koaleszieren; Austragen der Tonerteilchen und der Aufschlammung aus dem dritten Reaktor in einen vierten Reaktor; Kühlen der Tonerteilchen; optionales Klassifizieren der Tonerteilchen, um grobe Teilchen zu entfernen; und optionales Waschen und Trocknen der Tonerteilchen, wobei der erste Reaktor, der zweite Reaktor, der dritte Reaktor und der vierte Reaktor mindestens zwei verschiedene Reaktoren sind.

**[0004]** US 2011/0250535 A1 stellt Verfahren zur Herstellung von Polyestertonern durch Emulsionsaggregation bereit, bei denen die resultierenden Tonerteilchen hohe Pigmentbeladungen und eine gewünschte Kreisförmigkeit aufweisen. Die Verfahren umfassen die Zugabe eines Metalls, in Ausführungsformen einer Metallverbindung, zu Beginn der Koaleszenz, die den Koaleszenzprozess beschleunigt und Tonerteilchen mit einer gewünschten Größe und Rundheit zur Verwendung in elektrophotographischen Abbildungssystemen erzeugt.

**Fig. 1** veranschaulicht ein System, das vier Wärmetauscher umfasst, zum Ausführen von Temperaturerhöhung/Koaleszenz in einem Emulsions- und Aggregationsprozess.

**Fig. 2** veranschaulicht ein System zum Ausführen von Temperaturerhöhung/Koaleszenz in einem Emulsions- und Aggregationsprozess, das drei Wärmetauscher umfasst und in dem die ersten und dritten Wärmetauscher in einem geschlossenen Kreis verbunden sind, um Energie aus dem Prozess zurückzugewinnen.

**[0005]** Der Begriff „kontinuierlich“ bezieht sich auf einen Prozess, der ohne Unterbrechung durchgeführt werden kann, wie beispielsweise einen Prozess, in welchem Rohmaterialien kontinuierlich zu Fertigprodukten verarbeitet werden. Es versteht sich von selbst, dass, obwohl ein kontinuierlicher Prozess demnach 24 Stunden am Tag 7 Tage die Woche durchgeführt werden kann, der Prozess periodisch, wie etwa zu Wartungszwecken, gestoppt werden kann.

**[0006]** „Hochglanz“ bezieht sich zum Beispiel auf den Glanz eines Materials, der 20 bis 100 Glanzeinheiten (GGU) oder 40 bis 70 oder 45 bis 75 GGU beträgt.

**[0007]** Die Emulsions-/Aggregations-Tonerteilchen, wobei es sich um Tonerteilchen mit einer Kern-Mantel-Struktur handeln kann, können mindestens ein Latexemulsionspolymerharz und eine Farbmitteldispersion umfassen, und sie können außerdem eine Wachsdispersion, ein Koagulationsmittel und andere Additive umfassen.

**[0008]** Geeignete Emulsions- und Aggregationsprozesse können ein Dispergieren eines Latex eines ersten Polymerharzes mit einer ersten Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) in Wasser und einer Farbmitteldispersion und Zugabe einer Wachsdispersion zur Emulsion und Mischen der Emulsion bei hoher Scherung zum Homogenisieren des Gemisches umfassen.

**[0009]** Ein Aggregatbildner kann dem Gemisch zugegeben werden, das auf eine vorbestimmte Aggregations-temperatur von 30 °C bis 60 °C oder 49 °C bis 54 °C erwärmt wird. Die Erwärmung kann bei einer kontrollierten Geschwindigkeit von 0,1 °C/Minute bis 2 °C/Minute erfolgen. Es kann jeder geeignete Aggregatbildner verwendet werden. Geeignete Aggregatbildner umfassen wässrige Lösungen eines zweiwertigen Kations oder eines mehrwertigen Kationenmaterials. Der Aggregatbildner kann dem Gemisch bei einer Temperatur zugegeben werden, die unter der  $T_g$  des Harzes ist.

**[0010]** Der Aggregatbildner kann in einer Menge von 0,01 Gew.% bis 8 Gew.% oder 0,15 Gew.% bis 0,8 Gew.% des Harzes im Gemisch zugegeben werden.

**[0011]** Der Aggregatbildner kann im Laufe der Zeit, wie beispielsweise 5 bis 240 min, in das Gemisch dosiert werden. Die Zugabe des Aggregatbildners kann erfolgen, während das Gemisch unter Rührbedingungen, wie beispielsweise 50 bis 1000 oder 200 bis 400 Umdrehungen/Minute, gehalten wird. Die Zugabe des Aggregatbildners kann außerdem erfolgen, während das Gemisch auf einer Temperatur gehalten wird, die unter der  $T_g$  des Harzes ist, wie beispielsweise 30 °C bis 90 °C oder 40 °C bis 65 °C.

**[0012]** Eine Teilchenzusammensetzung, welche die anfänglich vorbestimmten gewünschten Teilchen umfasst, kann vor Beginn der kontinuierlichen Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesse erhalten werden. Eine vorbestimmte gewünschte Größe bezieht sich auf die gewünschte Teilchengröße, die erhalten werden soll, wie vor der Bildung bestimmt, wobei die Teilchengröße während des Wachstumsprozesses überwacht wird, bis solch eine Teilchengröße erreicht ist. Die Aggregation zum Erhalten von Teilchen, auf welche die kontinuierlichen Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesse wirken können, kann durch Aufrechterhalten der erhöhten Temperatur oder langsames Erhöhen der Temperatur auf 40 °C bis 100 °C und Halten des Gemisches unter ständigem Rühren für 0,5 h bis 6 h oder 1 h bis 5 h auf dieser Temperatur erfolgen, um die anfänglich aggregierten Teilchen bereitzustellen. Die vorbestimmte gewünschte Teilchengröße kann innerhalb von 10 % oder 0,5 % des gewünschten Durchmessers der End-Tonerteilchen sein.

**[0013]** Das Wachstum und die Formgebung können unter Bedingungen durchgeführt werden, unter welchen Aggregation getrennt von jeglicher optionalen anfänglichen Koaleszenz stattfindet, was geschehen kann, bevor die kontinuierlichen Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesse auf die Teilchen wirken. Für getrennte Aggregations- und Koaleszenzstufen kann der Aggregationsprozess unter Scherbedingungen bei einer erhöhten Temperatur von 40 °C bis 90 °C durchgeführt werden, die unter der  $T_g$  sein kann.

**[0014]** Teilchen mit einer Kern-Mantel-Struktur können kontinuierlichen Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozessen unterzogen werden, um die End-Tonerteilchen zu erreichen.

**[0015]** Die Harze, die zum Bilden des Mantels verwendet werden, können in einer Emulsion sein, die beliebige bekannte Tenside umfasst. Die Emulsion, welche die Harze besitzt, kann mit den zuvor beschriebenen aggregierten Teilchen kombiniert werden, so dass sich der Mantel über den aggregierten Teilchen bildet. Der Mantel kann eine Dicke von bis zu 5 Mikrometern oder 0,1 bis 2 Mikrometer aufweisen.

**[0016]** Die Bildung des Mantels über den aggregierten Teilchen kann während der Erwärmung auf eine Temperatur von 30 °C bis 80 °C erfolgen.

**[0017]** Sobald die gewünschte Größe der Teilchen erreicht ist, kann der pH-Wert des Gemisches mit einer Base auf einen Wert von 3 bis 10 oder 5 bis 9 eingestellt werden, um das Tonerwachstum einzufrieren (zu stoppen). Die zum Stoppen des Tonerwachstums verwendete Base kann jede geeignete Base umfassen, wie beispielsweise Alkalimetallhydroxide.

**[0018]** Der pH der Suspension kann durch Zugabe einer wässrigen Säurelösung auf einen vorbestimmten Koaleszenz-pH reduziert werden. Das Einstellen des pH-Werts auf einen bestimmten Koaleszenz-pH kann die Sphäroisierung verbessern und die Teilchengrößenverteilung bewahren, indem die Rundheit basierend auf dem pH bei hohen Temperaturen kontrolliert wird..

**[0019]** Der Koaleszenzschritt kann durch kontinuierliches Durchleiten einer tiefgekühlten und/oder aggregierten Toner Suspension durch mindestens einen Wärmetauscher ausgeführt werden, wobei der mindestens eine Wärmetauscher auf eine Temperatur erwärmt wurde, die für Koaleszenz geeignet ist. Der mindestens eine Wärmetauscher kann auf 100 °C bis 150 °C oder 120 °C bis 140 °C erwärmt werden.

**[0020]** Da der mindestens eine Wärmetauscher auf eine Temperatur über dem Siedepunkt von Wasser bei atmosphärischem Druck erwärmt werden kann, kann das System mit Druck beaufschlagt werden (mit einem Druck, der höher als atmosphärischer Druck ist), um ein Sieden der Wasserkomponente der Tonersuspension zu vermeiden.

**[0021]** Das System kann mit Druck beaufschlagt werden, und demnach kann die Temperatur bei minimalen oder gar keinem Verlust von Wasser infolge eines Siedens der Wasserkomponente der Tonersuspension auf Temperaturen über dem atmosphärischen Siedepunkt von Wasser erhöht werden. Das System kann mit Druck beaufschlagt werden, wenn der mindestens eine Wärmetauscher auf 100 °C bis 150 °C oder 130 °C bis 140 °C erwärmt wird.

**[0022]** Die Rate der Sphäroisierung (Koaleszenz) kann derart erhöht werden, dass Koaleszenz innerhalb einer Verweilzeit in der Größenordnung von Minuten, wie etwa 1s bis 15 min oder 30 s bis 2 min, erfolgt. „Temperatur-Verweilzeit“ bezieht sich auf die Zeit, welche die Tonerzeit bei einer Zieltemperatur verbringt, die verschiedenen von der Zeit sein kann, welche die Tonersuspension innerhalb des Wärmetauschers verbringt. Die Tonersuspension kann auf eine Temperatur innerhalb eines Wärmetauschers erwärmt werden, und dann kann Koaleszenz durch derartiges Durchfließenlassen der Suspension durch eine isolierte Rohrleitungslänge, dass der Temperaturabfall minimiert wird, und für eine Verweilzeit von 1s bis 15 min oder 30 s bis 2 min erfolgen. Die Tonersuspension kann eine Temperatur am Auslass des Wärmetauschers erreichen. Die Tonersuspension kann eine Temperatur innerhalb des Körpers des Wärmetauschers erreichen.

**[0023]** Die tiefgekühlte und/oder aggregierte Teilchensuspension kann auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes vorgewärmt werden, bevor die Tonersuspension in dem mindestens einen Wärmetauscher auf die Koaleszenztemperatur erwärmt wird. Die Temperatur der Vorwärmung kann höher als die  $T_g$  des Harzes, aber niedriger als die Koaleszenztemperatur sein. Die Temperatur der Vorwärmung kann 5 °C bis 30 °C oder 10 °C bis 20 °C höher als die  $T_g$  des Harzes sein. Die Temperatur der Vorwärmung kann  $(T_g + 5 \text{ °C})$  bis  $(T_g + 30 \text{ °C})$  oder  $(T_g + 10 \text{ °C})$  bis  $(T_g + 20 \text{ °C})$  betragen. Die Tonersuspension kann auf 60 °C bis 110 °C oder 65 °C bis 75 °C erwärmt werden, oder die Tonersuspension kann auf 65 °C vorgewärmt werden.

**[0024]** Durch Erwärmen der Tonersuspension auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes vor dem Einführen der Tonersuspension in das Wärmetauschersystem erzeugt der kontinuierliche Koaleszenzprozess keine Feinanteile, was eine Änderung der geometrischen Größenverteilung (DSD für engl. geometric size distribution) des Toners verhindert. Der Begriff „Feinanteile“ bezieht sich auf Tonerteilchen mit einem mittleren Volumendurchmesser von weniger als etwa 3 µm. Wenn die Suspension in einem Chargenprozess auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes erwärmt wird, bevor die Suspension zum kontinuierlichen Koaleszieren der Teilchen in das Wärmetauschersystem eingeführt wird, produziert das System überhaupt keine Feinanteile.

**[0025]** Die vorgewärmte Tonersuspension kann unmittelbar nach ihrer Erwärmung auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes in das Wärmetauschersystem eingeführt werden, oder sie kann abgekühlt und/oder gelagert werden, bevor sie in das Wärmetauschersystem eingeführt wird. Sobald die Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension vorgewärmt wurde, kann sie dem Wärmetauschersystem bei einer Temperatur zugeführt werden, die höher oder niedriger als die  $T_g$  des Harzes ist.

**[0026]** Die Tonersuspension kann nach ihrer Einführung in das Wärmetauschersystem vorgewärmt werden, wie beispielsweise auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes. Die Tonersuspension kann durch ein Wärmetauschersystem durchgeleitet werden, das mindestens zwei Wärmetauscher umfasst, wobei der erste Wärmetauscher und der zweite Wärmetauscher auf die gleiche oder verschiedene Temperaturen erwärmt werden.

**[0027]** Der erste Wärmetauscher kann auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes, aber unter der Koaleszenztemperatur erwärmt werden, um die Tonersuspension auf eine Temperatur über der  $T_g$  des Harzes vorzuwärmen. Der erste Wärmetauscher kann auf  $(T_g + 5 \text{ °C})$  bis  $(T_g + 30 \text{ °C})$  oder  $(T_g + 10 \text{ °C})$  bis  $(T_g + 20 \text{ °C})$  erwärmt werden. Der erste Wärmetauscher kann auf 60 °C bis 110 °C oder 65 °C bis 75 °C erwärmt werden. Der zweite Wärmetauscher kann auf eine Temperatur erwärmt werden, die für Koaleszenz geeignet ist, wie beispielsweise 100 °C bis 150 °C oder 120 °C bis 140 °C.

**[0028]** Teilkoaleszenz im ersten Wärmetauscher kann 2 % bis 20 % oder 5 % bis 15 % des Koaleszenzprozesses darstellen. Die Teilkoaleszenz kann zu Teilchen führen, die eine mittlere Rundheit von 0,88 bis 0,94 oder 0,90 bis 0,93 aufweisen können.

**[0029]** Die Tonersuspension kann durch mindestens zwei Wärmetauscher durchgeleitet werden, welche auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden können. Ein erster Wärmetauscher kann auf einer niedrigeren Temperatur als ein zweiter Wärmetauscher sein, wie beispielsweise in dem zuvor erörterten Vorwärmsschritt. Der erste Wärmetauscher kann auf einer höheren Temperatur als ein zweiter Wärmetauscher sein. Der erste Wärmetauscher kann auf 100 °C bis 150 °C oder 120 °C bis 140 °C erwärmt werden. Der zweite Wärmetauscher kann die Temperatur auf 40 °C bis 90 °C oder 50 °C bis 70 °C unter der Koaleszenztemperatur senken. Die Temperatur kann auf eine Temperatur abgekühlt werden, die zur Entladung geeignet ist, z. B. eine Temperatur unter der  $T_g$  des Toners.

**[0030]** Die Verweilzeit innerhalb jedes einzelnen Wärmetauschers kann 0,1 bis 30 min oder 3 bis 10 min betragen. In **Fig. 1** können vier Wärmetauscher - ein erster Wärmetauscher **10**, ein zweiter Wärmetauscher **20**, ein dritter Wärmetauscher **30** und ein vierter Wärmetauscher **40** - verwendet werden, um eine Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension, auf eine Koaleszenztemperatur ansteigen zu lassen, die Teilchen zu koaleszieren und die Teilchen dann abzukühlen. Der Druck kann durch einen Gegendruckregler (nicht dargestellt) aufrechterhalten werden, der sich zum Beispiel zwischen dem zweiten Wärmetauscher **20** und dem dritten Wärmetauscher **30** gegebenenfalls vor mindestens einem statischen Mischer (nicht dargestellt) befindet, der ebenfalls zwischen dem zweiten Wärmetauscher **20** und dem dritten Wärmetauscher **30** angeordnet ist.

**[0031]** Der erste Wärmetauscher **10** kann unter Verwendung eines Wärmebades, das entlang eines Pfades P-6 über den Wärmetauscher **10** zu Pfad P-7 fließen gelassen wird, auf 100 °C bis 115 °C oder 105 °C bis 108 °C erwärmt werden. Der zweite Wärmetauscher **20** kann (durch ein Wärmebad, das von Pfad P-8 über den Wärmetauscher **20** zu Pfad P-9 fließen gelassen wird) auf 115 °C bis 150 °C oder 130 °C bis 140 °C erwärmt werden.

**[0032]** Ein Kühlbad kann verwendet werden, um den dritten Wärmetauscher **30** (durch Fließenlassen des Kühlbades von Pfad P-10 über den Wärmetauscher **30** zu Pfad P-11) auf einer Temperatur unter derjenigen des zweiten Wärmetauschers, wie beispielsweise von 40 °C bis 90 °C oder 60 °C bis 70 °C, zu halten. Die Tonerteilchen können z. B. auf eine zur pH-Einstellung geeignete Temperatur abgekühlt werden, indem sie nach dem Durchtreten durch den zweiten Wärmetauscher **20** (d. h. Durchtreten von Pfad P-3 über den Wärmetauscher **30** zu Pfad P-4) durch den dritten Wärmetauscher **30** durchtreten. Um den pH-Wert einzustellen, kann beispielweise nach dem zweiten Wärmetauscher **20** zwischen dem Gegendruckregler und dem mindestens einen statischen Mischer eine wässrige basische Lösung in die Tonersuspension eingespeist werden. Der mindestens eine statische Mischer kann dann die wässrige basische in die Suspension einmischen, bevor die Suspension in den vierten Wärmetauscher **40** eintritt, wo sie auf eine Temperatur abgekühlt werden kann, die zur Entladung geeignet ist, bevor die Tonersuspension durch Pfad P-5 austritt. Die Temperatur des Wärmetauschers **40** kann durch Fließenlassen eines Bades von Pfad P-12 über den Wärmetauscher **40** zu Pfad P-13 aufrechterhalten werden.

**[0033]** Ein System von Wärmetauschern kann derart verbunden sein, dass Energie aus dem Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzschritt rückgewonnen werden kann. Das System kann mindestens drei Wärmetauscher umfassen, wobei die ersten und dritten Wärmetauscher in einem geschlossenen Kreis verbunden sind, und der zweite Wärmetauscher auf eine Temperatur erwärmt werden kann, die für Koaleszenz geeignet ist. Der erste Wärmetauscher kann die ankommende Tonersuspension vorwärmen, bevor die Suspension durch den zweiten Wärmetauscher (mit einer höheren Temperatur) durchtritt, und der dritte Wärmetauscher kann die Tonersuspension nach ihrem Durchtritt durch den zweiten Wärmetauscher (mit der höheren Temperatur) abkühlen. Der erste Wärmetauscher kann die Temperatur der Tonersuspension von ihrer Anfangstemperatur auf 51 °C bis 95 °C oder 60 °C bis 79 °C erhöhen. Der zweite Wärmetauscher kann auf 100 °C bis 150 °C oder 120 °C bis 140 °C erwärmt werden. Der dritte Wärmetauscher kann die Tonersuspension auf 60 °C bis 100 °C, 75 °C bis 85 °C abkühlen.

**[0034]** Das System kann derart mit Druck beaufschlagt sein, dass ein mittlerer Druck zum Beispiel auf einem Wert gehalten werden kann, der höher als der Dampfdruck von Wasser ist.

**[0035]** Der mindestens eine Wärmetauscher kann auf etwa 100 °C bis etwa 150 °C, wie beispielsweise von etwa 110 °C bis etwa 145 °C oder von etwa 120 °C bis etwa 140 °C, erwärmt werden. Der Druck eines oder mehrerer der Wärmetauscher des Systems und/oder des gesamten Systems kann auf einer vorbestimmten Temperatur und einem vorbestimmten Druck gehalten werden, wobei der Druck um 10 % bis 30 % oder 15 % bis 25 % höher als der Dampfdruck von Wasser (bei der vorbestimmten Temperatur) sein kann. Für eine

bestimmte Temperatur kann der Druck eines oder mehrerer Wärmetauscher des Systems und/oder des gesamten Systems etwa 10 % höher als der Dampfdruck von Wasser sein.

**[0036]** Bei erhöhten Drücken über einem atmosphärischem Druck können ein oder mehrere der Wärmetauscher des Systems und/oder das gesamte System auf Temperaturen über dem Siedepunkt von Wasser bei atmosphärischem Druck (z. B. über etwa 100 °C oder etwa 100 °C bis 200 °C) erwärmt werden. Der Druck des Systems kann durch einen Gegendruckregler, eine peristaltische Pumpe, eine Zahnradpumpe oder eine Exzentrerschneckenpumpe auf einem vorbestimmten Druck gehalten werden. Das System kann einen vorbestimmten Druck durch Ablassen durch ein Membranventil des Gegendruckreglers, welches das Ablassen an die Atmosphäre ermöglicht, aufrechterhalten.

**[0037]** Hohe Temperaturen, wie beispielsweise 100 °C bis 150 °C oder 120 °C bis 140 °C, können in einem oder mehreren der druckbeaufschlagten Wärmetauscher des Systems zum Erhöhen der Sphäroisierungsrate verwendet werden, derart dass Koaleszenz innerhalb der zuvor beschriebenen Verweilzeiten (in der Größenordnung von Minuten) erfolgen kann.

**[0038]** Koaleszenz kann zur Gänze innerhalb eines oder mehrerer Wärmetauscher stattfinden; z. B. kann die Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension, kontinuierlich in den einen oder die mehreren Wärmetauscher eingeführt werden, und vollständig koaleszierte Teilchen mit einem Zielgrad von Sphäroisierung können kontinuierlich aus dem einen oder den mehreren Wärmetauscher (n) rückgewonnen werden.

**[0039]** Die koaleszierten Teilchen können periodisch auf ihre Rundheit gemessen werden, wobei Rundheit der Teilchen durch die folgende Formel beschrieben werden kann:

$$\text{Rundheit} = \frac{\text{Rundheit eines Kreises mit der gleichen Fläche wie das Teilchen}}{\text{Umfang des Teilchens}}$$

**[0040]** Eine Rundheit von 1,000 zeigt eine vollkommen runde Kugel an. Die durch die vorliegenden Verfahren erzeugten Tonerteilchen können eine mittlere Rundheit von 0,930 bis 0,990 oder 0,945 bis 0,980 aufweisen. Die mittlere Zielrundheit kann bei einer Temperatur-Verweilzeit von 1 s bis 15 min oder 30 s bis 2 min erreicht werden.

**[0041]** Der mindestens eine Wärmetauscher kann ein standardmäßiger Mantelröhrenwärmetauscher sein. Die Mantelseite des Wärmetauschers kann einem Bad mit einer gewünschten Temperatur ausgesetzt sein, um den Wärmetauscher auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen oder abzukühlen. Das Bad kann ein Wärmabad ein, um die Temperatur des mindestens einen Wärmetauschers zu erhöhen. Das Bad ist ein Ölbad, wie beispielsweise ein Glycolbad, oder ein Glycol/Wasser-Mischbad.

**[0042]** Es kann ein einziger Wärmetauscher verwendet werden, um den Koaleszenzschritt auszuführen. Die Tonersuspension kann während des Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesses durch mehr als einen Wärmetauscher durchgeleitet werden. Die Tonersuspension kann durch mindestens zwei Wärmetauscher durchgeleitet werden.

**[0043]** Die Suspension kann durch mindestens einen Wärmetauscher durchgeleitet werden, um die Teilchen auf eine gewünschte Koaleszenztemperatur zu erwärmen und bei dieser zu koaleszieren, wie zuvor beschrieben, und dann kann die Suspension durch den mindestens einen zusätzlichen Wärmetauscher durchgeleitet werden, um die Temperatur der Suspension nach der Koaleszenz abzukühlen. Nach der Koaleszenz kann das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Ein geeignetes Verfahren kann ein Einführen von kaltem Wasser zum Kühlen in einen Mantel um mindestens einen zusätzlichen Wärmetauscher umfassen. Nach dem Abkühlen können die Tonerteilchen optional mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch beliebige geeignete Trockenverfahren, die zum Beispiel Gefriertrocknen umfassen, bewerkstelligt werden.

**[0044]** Der Kühlprozess kann eine zusätzliche pH-Einstellung bei einer vorbestimmten pH-Kühltemperatur umfassen. Mindestens ein zusätzlicher Wärmetauscher kann die Temperatur der Tonersuspension von der Koaleszenztemperatur auf eine pH-Einstelltemperatur abkühlen. Die vorbestimmte pH-Einstelltemperatur kann in einem Bereich von 40 °C bis 90 ° unter der vorbestimmten Koaleszenztemperatur oder von 50 °C bis 70 °C unter der vorbestimmten Koaleszenztemperatur liegen. Der pH-Wert der Suspension kann auf einen

vorbestimmten Kühlungs-pH von 7,0 bis 10 oder von etwa 8,0 bis 9,0 eingestellt werden. Dies kann durch Zugabe einer wässrigen basischen Lösung geschehen. Die Temperatur der Suspension kann für eine beliebige Zeitdauer, wie beispielsweise eine Zeitdauer von etwa 0 Minuten bis etwa 60 Minuten oder etwa 5 bis etwa 30 Minuten, auf der vorbestimmten pH-Einstelltemperatur gehalten werden, worauf Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt. Das System kann ferner mindestens einen zusätzlichen Wärmetauscher zum weiteren Abkühlen der Temperatur der Tonersuspension von der pH-Einstelltemperatur auf eine Temperatur umfassen, die zur Entladung geeignet ist, wie beispielsweise Raumtemperatur.

**[0045]** Der Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozess kann auch in mehr als einem Wärmetauscher durchgeführt werden. Die Tonersuspension kann durch mindestens zwei Wärmetauscher durchgeleitet werden. Der erste der mindestens zwei Wärmetauscher kann auf einer niedrigeren Temperatur als der zweite der mindestens zwei Wärmetauscher gehalten werden. Der erste Wärmetauscher kann auf eine Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 115 °C oder von etwa 105 °C bis 108 °C erwärmt werden. Wenn demgemäß die Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension, durch diesen ersten Wärmetauscher durchgeleitet wird, kann der erste Wärmetauscher die Temperatur der Tonersuspension von ihrer Anfangstemperatur (z. B. etwa 50 °C) auf eine Temperatur von etwa 85 °C bis etwa 110 °C oder von etwa 92 °C bis 97 °C erhöhen. Der zweite der mindestens zwei Wärmetauscher kann auf eine Temperatur erwärmt werden, die höher als diejenige des ersten Wärmetauschers ist. Der zweite Wärmetauscher kann auf eine Temperatur von etwa 115 °C bis 150 °C oder von etwa 130 °C bis 140 °C erwärmt werden.

**[0046]** Die Wärmetauscher mit der niedrigeren Temperatur kann die Tonersuspension vorwärmen, bevor sie den zweiten Wärmetauscher erreicht, was den Temperaturschock der ankommenden Suspension verringert, wenn sie durch den Wärmetauscher mit der höheren Temperatur durchtritt. Ferner kann durch Erwärmen der Suspension von einer Anfangstemperatur (wie beispielsweise etwa 51 °C) auf eine vorbestimmte Koaleszenztemperatur (zum Beispiel etwa 130 °C) in zwei Wärmetauschern die Geschwindigkeit der Temperaturzunahme (°C/min) wie gewünscht verringert werden, wie beispielsweise Verringern der Geschwindigkeit der Temperatur (°C/Min) um die Hälfte. Das Durchleiten der Tonersuspension durch den Wärmetauscher mit der niedrigeren Temperatur vor ihrem Durchtritt durch den Wärmetauscher mit der höheren Temperatur ermöglicht außerdem eine gewisse Teilkoaleszenz (Aggregat-Teilverschmelzung) im ersten Wärmetauscher. Diese anfängliche Verschmelzung ergibt robustere End-Tonerteilchen nach dem Durchtreten der Tonersuspension durch den zweiten Wärmetauscher, wodurch die beträchtliche Erzeugung von Feinanteilen verhindert wird.

**[0047]** Das System kann mindestens einen zusätzlichen Wärmetauscher zum Abkühlen der Temperatur der Tonersuspension nach ihrem Austritt aus dem zweiten Wärmetauscher (mit der höheren Temperatur) umfassen. Mindestens ein Wärmetauscher kann die Temperatur der Tonersuspension von der Koaleszenztemperatur auf eine pH-Einstelltemperatur abkühlen. Der mindestens eine Wärmetauscher kann die Temperatur auf einen Bereich von etwa 40 °C bis 90 °C unter der Koaleszenztemperatur oder von etwa 50 °C bis 70 °C unter der Koaleszenztemperatur senken. Der pH kann dann durch Zugabe einer wässrigen basischen Lösung, wie beispielsweise NaOH, eingestellt werden. Der pH kann inline eingestellt werden. Das System kann ferner mindestens einen zusätzlichen Wärmetauscher zum weiteren Abkühlen der Temperatur der Tonersuspension von der pH-Einstelltemperatur auf eine Temperatur umfassen, die zur Entladung geeignet ist. Eine Temperatur, die zur Entladung geeignet ist, ist eine Temperatur, die niedriger als die  $T_g$  des Toners ist.

**[0048]** Die Gesamtverweilzeit der Tonersuspension in jedem Wärmetauscher beträgt etwa 1 Sekunde bis 15 Minuten oder 30 Sekunden bis 2 Minuten.

**[0049]** Das Verfahren kann ein Durchleiten von Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlten und aggregierten Tonersuspension, durch mindestens drei Wärmetauscher umfassen, wobei mindestens zwei Wärmetauscher so verbunden sind, dass Energie aus dem Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozess rückgewonnen wird. Tonersuspension, wie beispielsweise eine tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension, kann durch mindestens drei Wärmetauscher durchgeleitet werden, wobei die ersten und dritten Wärmetauscher in einem geschlossenen Kreis verbunden sind, und der zweite Wärmetauscher auf eine Temperatur erwärmt wird, die für Koaleszenz geeignet ist. Der zweite Wärmetauscher kann auf etwa 115 °C bis 150 °C oder etwa 130 °C bis 140 °C erwärmt werden. Der dritte Wärmetauscher kann die Tonersuspension nach der Koaleszenz abkühlen und Wärmeenergie, die der Tonersuspension im zweiten Wärmetauscher zugeführt wurde, rückgewinnen. Da die ersten und dritten Wärmetauscher in einem geschlossenen Kreis verbunden sind, kann diese rückgewonnene Wärmeenergie im ersten Wärmetauscher zum Vorwärmen des Tonergemisches verwendet werden, bevor sie durch den zweiten Wärmetauscher durchtritt. Daher kann der erste Wärmetauscher die Temperatur der Tonersuspension von ihrer Anfangstemperatur (z. B. etwa 50 °C) auf etwa 51 °C bis 99 °C oder etwa 60 °C bis 79 °C erhöhen. Der zweite Wärmetauscher kann dann die Tonersuspension auf

etwa 100 °C bis 150 °C oder etwa 120 °C bis etwa 140 °C erwärmen. Der dritte Wärmetauscher kann dann die Tonersuspension auf etwa 60 °C bis 100 °C oder etwa 75 °C bis 85 °C abkühlen.

**[0050]** Fig. 2 veranschaulicht, wie drei Wärmetauscher zur Hochtemperaturkoaleszenz mit Energierückgewinnung verbunden sein können. In Fig. 2 werden drei Wärmetauscher E-1, E-2, und E-3 zum Erwärmen einer Tonersuspension, wie beispielsweise einer tiefgeköhlten und aggregierten Tonersuspension, auf eine Koaleszenztemperatur, Koaleszieren der Teilchen und anschließendes Abkühlen der Suspension verwendet. Der zweite Wärmetauscher E-2 wird auf eine gewünschte Temperatur erwärmt (wie beispielsweise durch ein Bad, das von Pfad P-8 zu Pfad P-9 fließen gelassen wird), während der erste Wärmetauscher E-1 und der dritte Wärmetauscher E-3 in einem geschlossenen Kreis verbunden sind (d. h. ein Bad kann durch eine Pumpe E-4 entlang Pfad P-5 um den Wärmetauscher E-3 zu Pfad P-6 und dann um den Wärmetauscher E-1 fließen gelassen werden, indem es von Pfad P-6 zu Pfad P-7 verläuft), um Wärmeenergie aus dem Prozess rückzugewinnen, um die Energieanforderungen beim Vorwärmen der ankommenden Suspension zu verringern. Ein Bad kann erwärmt und über die Mantelseite des zweiten Wärmetauschers E-2 geleitet werden, während ein Bad über die Mantelseiten der ersten und dritten Wärmetauscher E-1 und E-3 in einem geschlossenen Kreis geleitet werden kann.

**[0051]** Da die ersten und dritten Wärmetauscher in einem geschlossenen Kreis verbunden sind, ist das System imstande, eine beträchtliche Menge Energie, die dem System zum Erwärmen der Suspension auf eine Temperatur von über etwa 120 °C zugeführt wurde, zurückzugewinnen. Wenn in Fig. 2 der erste Wärmetauscher E-1 die ankommende Suspension von etwa 51 °C auf Temperaturen von über etwa 79 °C erwärmte, der zweite Wärmetauscher E-2 die Suspension von etwa 79 °C auf über etwa 120 °C erwärmte, und der dritte Wärmetauscher E-3 die Suspension von etwa über 120 °C auf etwa 80 °C abkühlte, beträgt die Nettozunahme der Temperatur nur etwa 29 °C, da die Eingangstemperatur der Tonersuspension etwa 51 °C beträgt, und die Ausgangstemperatur etwa 80 °C beträgt.

**[0052]** Bei der Herstellung von Tonerteilchen ist es wünschenswert, die Größe von Tonerteilchen zu kontrollieren und sowohl die Menge feiner als auch grober Tonerteilchen im Toner zu begrenzen. Die Tonerteilchen können eine sehr enge Teilchengrößenverteilung mit einer zahlenmittleren unteren geometrischen Standardabweichung (GSDn) von 1,15 bis 1,30, wie beispielsweise ungefähr weniger als 1,25, aufweisen. Die Tonerteilchen können außerdem eine derartige Größe aufweisen, dass die volumenmittlere obere geometrische Standardabweichung (GSDv) im Bereich von 1,15 bis 1,30, wie beispielsweise von 1,18 bis 1,22 oder weniger als 1,25, liegt.

**[0053]** Der volumenmittlere Teilchendurchmesser  $D_{50v}$ , die GSDv, und die GSDn können mithilfe eines Messinstruments gemessen werden. GSDv bezieht sich auf die volumenmittlere (Konzentration von Grobanteilen) obere geometrische Standardabweichung (GSDv) für (D48/D50). GSDn bezieht sich auf die zahlenmittlere (Konzentration von Feinanteilen) geometrische Standardabweichung (GSDn) für (D50/D16). Die GSDv wird als (Volumen D84/Volumen D50) ausgedrückt. Die GSDn wird als (Zahl D50/Zahl D16) ausgedrückt.

**[0054]** Bekannte Emulsions- und Aggregations-/Koaleszenzprozesse für die Herstellung von Tonern können modifiziert werden, um die Temperaturerhöhungs- und Koaleszenzprozesse einzubeziehen.

## HARZE

**[0055]** Es kann jedes Monomer verwendet werden, dass zur Herstellung eines Latex zur Verwendung in einem Toner geeignet ist. Solche Latizes können durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden. Der Toner durch Emulsion/Aggregation hergestellt werden. Geeignete Monomere, die zur Bildung einer Latexemulsion und folglich der resultierenden Latexteilchen in der Latexemulsion verwendet werden können, umfassen Styrole, Acrylate, Methacrylate, Butadiene, Isoprene, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Acrylnitrile, Kombinationen davon und dergleichen.

**[0056]** In Ausführungsformen kann das Harz des Latex mindestens ein Polymer, wie beispielsweise etwa 1 bis etwa 20 Polymere oder etwa 3 bis etwa 10 Polymere, umfassen.

**[0057]** Ein Poly(styrol-butylacrylat) kann als der Latex verwendet werden. Die  $T_g$  des Latex kann etwa 35 °C bis etwa 75 °C, wie beispielsweise etwa 40 °C bis etwa 70 °C, betragen.

**[0058]** Farbmittel, Wachse und andere Additive, die zum Bilden von Tonerzusammensetzungen verwendet werden, können in Dispersionen sein, die Tenside umfassen. Außerdem können Tonerteilchen durch Emulsi-



ons- und Aggregationsverfahren gebildet werden, wobei das Harz und andere Komponenten des Toners in Kontakt mit einem oder mehreren Tensiden angeordnet werden, eine Emulsion gebildet wird, und Tonerteilchen aggregiert, koalesziert, optional gewaschen und getrocknet und rückgewonnen werden.

**[0059]** Tenside können in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.% der Tonerzusammensetzung oder von etwa 1 bis etwa 3 Gew.% der Tonerzusammensetzung vorhanden sein.

**[0060]** Initiatoren können in geeigneten Mengen, wie beispielsweise von etwa 0,1 bis etwa 8 Gewichtsprozent oder von etwa 0,2 bis etwa 5 Gewichtsprozent des Monomers, zugegeben werden.

**[0061]** Wenn verwendet, können Kettenübertragungsmittel in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsprozent, wie beispielsweise von etwa 0,2 bis etwa 5 Gewichtsprozent von Monomeren, vorhanden sein.

**[0062]** Ein Stabilisator kann in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsprozent des Toners, wie beispielsweise von etwa 0,05 bis etwa 2 Gewichtsprozent des Toners, zugegeben werden.

**[0063]** Ein pH-Einstellmittel kann zum Steuern der Geschwindigkeit des Emulsions- und Aggregationsprozesses zugegeben werden. Das pH-Einstellmittel kann eine beliebige Säure oder Base sein.

**[0064]** Die Harzemulsion kann so hergestellt werden, dass sie ein Wachs umfasst. Zusätzlich zum Polymerbinderharz können die Toner der außerdem ein Wachs, entweder einen einzigen Wachstyp oder eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Wachsen, enthalten.

**[0065]** Die Toner können das Wachs in beliebiger Menge von etwa 1 bis etwa 25 Gew.% des Toners auf Trockenbasis oder von etwa 5 bis etwa 11 Gew.% des Toners enthalten.

**[0066]** Ein Farbmittel, wie beispielsweise Kohleschwarz-, Cyan-, Magenta- und/oder Gelb-Farbmittel, kann in einer Menge eingemischt sein, um dem Toner die gewünschte Farbe zu verleihen. Im Allgemeinen wird das Pigment oder der Farbstoff in einer Menge eingesetzt, die im Bereich von etwa 1 bis etwa 35 Gew.% der Tonerteilchen auf Feststoffbasis oder von etwa 5 bis etwa 15 Gew.% liegt.

**[0067]** Während der Teilchenaggregation können Koagulationsmittel in die Tonerteilchen eingemischt werden. Das Koagulationsmittel kann in den Tonerteilchen, abgesehen von Additiven und auf Basis des Trockengewichts, in Mengen von 0 bis etwa 5 Gew.% der Tonerteilchen, wie beispielsweise von über 0 bis etwa 3 Gew.%, vorhanden sein.

**[0068]** Als Aggregatbildner kann jeder Aggregatbildner verwendet werden, der imstande ist, Komplexbildung zu bewirken, wie beispielsweise Erdalkalimetall- oder Übergangsmetallsalze. Ein organisches Sequestermittel kann dem Gemisch während der Aggregation der Teilchen zugegeben werden.

**[0069]** EDTA, ein Salz von Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ein Salz von Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS) können als Sequestermittel verwendet werden.

**[0070]** Die Menge des zugegebenen Sequestermittel kann etwa 0,25 pph bis etwa 4 pph, wie beispielsweise etwa 0,5 pph bis etwa 2 pph, betragen.

**[0071]** Der Toner kann bei einer Konzentration von etwa 1 Gewichts-% bis etwa 25 Gewichts-% des Entwicklers oder von etwa 2 Gewichts-% bis etwa 10 Gewichts-% in einen Entwickler formuliert werden.

**[0072]** Trägerteilchen umfassen jene Teilchen, die imstande sind, triboelektrisch eine Ladung von entgegengesetzter Polarität zu derjenigen der Tonerteilchen zu erhalten.

**[0073]** Die hierin beschriebenen Ausführungsformen wurden zum Bereitstellen von Kontrolle und Einheitlichkeit der Aggregation dargelegt, wobei die gewünschte Teilchengröße, die gewünschte Teilchengrößenverteilung und der gewünschte Formfaktor erreicht wurden.

**[0074]** Die hierin offenbarten Toner können in elektrostatischer (einschließlich elektrofotografischer) oder xerografischer Bildgebungsverfahren verwendet werden.

## BEISPIELE

## Synthesebeispiel 1

**[0075]** 207 g Styrol/Butylacrylatharzemulsion mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.%; 48 g wässrige Clariant PY74 Gelbpigmentlösung mit einem Pigmentanteil von 19 Gew.%; 465 g deionisiertes Wasser und 50 g wässrige IGI/Omnova D-1509 Wachsdispersion mit einem Feststoffgehalt von 31 Gew.% wurden in einen Reaktor gegeben und gemischt. Die Inhalte des Reaktors wurden dann unter Verwendung eines IKA Ultra Turrax T50 Homogenisators, der mit 4000 U/MIN betrieben wurde, homogenisiert, während tröpfchenweise 27 g Flockungsmittelgemisch zugegeben wurden, das aus 0,27 g Polyaluminiumchlorid, 2,4 g deionisiertem Wasser und 24 g von 0,02 M  $\text{HNO}_3$  bestand. Während das Flockungsmittelgemisch zugegeben wurde, wurde die Drehzahl des Homogenisators auf 5200 U/MIN erhöht; nach Abschluss der Zugabe des Flockungsmittelgemisches wurde das Gemisch für weitere 5 min homogenisiert. Nach der Homogenisierung wurde der Reaktor bei ungefähr 1 °C/min auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt und bis zu einer mit einem Coulter-Zähler gemessenen volumemittleren Teilchengröße ( $D_{50v}$ ) von 4,7 bis 4,9 Mikrometer auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erreichen dieser Teilchengröße wurden 103 g einer anderen Styrol/Butylacrylatharzemulsion mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.% in den Reaktor gegeben, und das Gemisch wurde bei 50 °C aggregieren gelassen, bis ein  $D_{50v}$  von 5,4 bis 5,6 Mikrometer erreicht wurde. Das Gemisch im Reaktor wurde dann auf einen pH von 3,3 eingestellt, wobei 1 M NaOH verwendet wurde, gefolgt von der Zugabe von etwa 3,6g Versene 100 (Ethylendiamintetraacetat (EDTA)) Chelatbildner, was zu einem pH von 4,5 bis 4,7 führte. Die Inhalte des Reaktors wurden dann für 15 min auf 65 °C erwärmt, bevor sie zur Verarbeitung durch kontinuierliche Koaleszenz entladen wurden.

## Synthesebeispiel 2

**[0076]** Es wurden ungefähr die gleichen Prozeduren verwendet, wie zuvor beschrieben, mit der Ausnahme, dass 203 g Styrol/Butylacrylatharzemulsion mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.%; 57 g wässrige Cabot Regal 330 Kohleschwarzpigmentlösung mit einem Pigmentanteil von 17 Gew.%; 515 g deionisiertes Wasser und 55 g wässrige Baker-Hughes POLYWAX 655 Wachsdispersion mit einem Feststoffgehalt von 31 Gew.% in einen Reaktor gegeben und gemischt wurden. Die Inhalte des Reaktors wurden dann wie zuvor beschrieben homogenisiert, während tröpfchenweise 27 g Flockungsmittelgemisch zugegeben wurden, das aus 0,27 g Polyaluminiumchlorid, 2,4 g deionisiertem Wasser und 24 g von 0,02 M  $\text{HNO}_3$  bestand. Nach Erreichen eines  $D_{50v}$  von 5,3 bis 5,5  $\mu\text{m}$  wurden etwa 103 g einer anderen Styrol/Butylacrylatharzemulsion mit einem Feststoffgehalt von etwa 42 Gew.% in den Reaktor gegeben, und das Gemisch wurde bei 50 °C aggregieren gelassen, bis ein  $D_{50v}$  von 6,4 bis 7,0 Mikrometer erreicht wurde. Das Gemisch im Reaktor wurde dann auf einen pH von etwa 4 eingestellt, wobei 1 M NaOH verwendet wurde, gefolgt von der Zugabe von etwa 1,2g Versene 100 Chelatbildner, was zu einem pH von 5,5 führte.

## Beispiel 1

**[0077]** Ein Glycolbad wurde auf 140 °C erwärmt und über die Mantelseite eines Wärmetauschers geleitet. Sobald die Temperatur erreicht war, wurde das System mit einem Druck von 60 psi beaufschlagt, und Wasser wurde durch eine peristaltische Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 90 ml/min durch den Wärmetauscher durchgeleitet, um einen stabilen Zustand zu erreichen und das System zu stabilisieren. Sobald Stabilität erreicht war, wurde die Pumpe auf die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension von Synthesebeispiel 1 umgeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 90 ml/min zugeführt wurde.

**[0078]** Proben des Tonersuspensionsprodukts wurden aus einer Öffnung stromaufwärts des druckbeaufschlagten Aufnahmegefäßes entnommen.

**[0079]** Die Teilchengröße und die Rundheit der End-Tonerteilchen im Vergleich zum Beschickungsmaterial sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Versuchsangaben und Ergebnisse von Beispiel 1

	Bad-Temp. (°C)	Temp. (°C)	Beschick. (ml/min)	FPIA-2100			Coulter-Zähler		
				Mittl. Rundh.	Rundh. SD	Rundh. CV	D <sub>50V</sub>	GSD <sub>V</sub> D <sub>84</sub> /D <sub>50</sub>	GSD <sub>n</sub> D <sub>50</sub> /D <sub>16</sub>
Beschick. material	N/A	22	N/A	0,91	0,059	6,49%	5,366	1,201	1,220
Beispiel 1	140	132	90	0,977	0,045	4,61%	5,255	1,207	1,266

## Beispiel 2 bis 7

**[0080]** Ein Glycolbad wurde auf 140 °C erwärmt und über die Mantelseite des zweiten Wärmetauschers geleitet. Die ersten und dritten Wärmetauscher waren in einem geschlossenen Kreis verbunden, um ein Glycol-Wasser-Gemisch auf der Mantelseite der ersten und zweiten Wärmetauscher zirkulieren zu lassen, um Energie aus dem Prozess rückzugewinnen und die zum Vorwärmen der ankommenden Suspension verwendete Energie zu verringern. Das System wurde bei Verwendung eines Membran-Gegendruckreglers mit einem Druck von 40 psi beaufschlagt. Wasser wurde durch eine peristaltische Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min durch das System durchgeleitet, um einen stabilen Zustand zu erreichen und das System zu stabilisieren. Sobald die Temperatur und Stabilität erreicht waren, wurde die Pumpe auf die tiefgeköhlte und aggregierte Toner Suspension von Synthesebeispiel 1 umgeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min zugeführt wurde.

**[0081]** Proben des Toner suspensionsprodukts wurde nach einem Zeitintervall von 6 Minuten (Beispiel 2), 9 Minuten (Beispiel 3), 12 Minuten (Beispiel 4), 15 Minuten (Beispiel 5), 18 Minuten (Beispiel 6) und 21 Minuten (Beispiel 7) aus dem Auslass des Gegendruckreglers entnommen.

**[0082]** Die Ergebnisse von Beispiel 2 bis 7 sind Tabelle 2 zusammengefasst (wobei sich HEX2 auf den zweiten Wärmetauscher bezieht).

Tabelle 2: Versuchsangaben und Ergebnisse von Beispiel 2 bis 7

	HEX 2: Röhren- seitige Temp. (°C)	HEX 2: Mantel- seitige Temp. (°C)	Durch- fl.men- ge (ml/ min)	FPIA-2100 (/3000)			Coulter		
				Mittl. Rundh. (2100/ 3000)	Rundh. SD	Rundh. CV	D <sub>50V</sub>	GSD <sub>V</sub> D <sub>84</sub> /D <sub>50</sub>	GSD <sub>n</sub> D <sub>50</sub> /D <sub>16</sub>
Be- schick. material	RT	N/A	Feed	0,908/-	0,059	6,47%	5,422	1,195	1,220
Beispiel 2	120	135	240	0,947	0,042	4,42%	5,390	1,207	1,266
Beispiel 3	120	135	240	0,947	0,040	4,27%	5,366	1,207	1,253
Beispiel 4	120	135	240	0,946	0,043	4,51%	5,369	1,207	1,253
Beispiel 5	120	135	240	0,947/ 0,964	0,041	4,31%	5,366	1,207	1,259
Beispiel 6	120	135	240	0,947	0,043	4,50%	5,366	1,201	1,259
Beispiel 7	120	135	240	0,947/ 0,965	0,041	4,34%	5,366	1,207	1,253

## Beispiel 8 bis 10

**[0083]** Es wurde ein System von vier standardmäßigen Mantelröhrenwärmetauschern vorbereitet. Ein Glycolbad wurde auf 105 °C erwärmt und über die Mantelseite des ersten Wärmetauschers geleitet. Ein zweites Glycolbad wurde auf 135 °C erwärmt und über die Mantelseite des zweiten Wärmetauschers geleitet. Ein Bad von gekühltem Brauchwasser wurde über die Mantelseite der dritten und vierten Wärmetauscher geleitet. Das System wurde mit einem Druck von 40 psi beaufschlagt. Konkret hielt das System den Druck durch Ablassen

durch ein Membranventil des Gegendruckreglers aufrecht, das ein Ablassen an die Atmosphäre ermöglichte und zwischen den dritten und vierten Wärmetauschern angeordnet war. Das System umfasste ferner zwei statische Mischer, die nach dem Membranventil des Gegendruckreglers zwischen den dritten und vierten Wärmetauschern angeordnet waren.

**[0084]** Wasser wurde mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min durch das System durchgeleitet, um einen stabilen Zustand zu erreichen und das System zu stabilisieren. Sobald das System stabil war, wurde die Pumpe auf die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension von Synthesebeispiel 1 umgeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min zugeführt wurde.

**[0085]** 1 M NaOH-Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 4 g/min zwischen dem Membranventil des Gegendruckreglers und dem ersten statischen Mischer eingespeist, um einen End-pH von 8,7 bis 8,9 zu ergeben.

**[0086]** Proben des Tonersuspensionsprodukts wurden aus dem Auslass des vierten Wärmetauschers entnommen.

**[0087]** Die Ergebnisse von Beispiel 8 bis 10 sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Versuchsangaben und Ergebnisse von Beispiel 8 bis 10

	HEX 1: Röhren- seitige Temp. (°C)	HEX 2: Röhren- seitige Temp. (°C)	Durch- fl.men- ge (ml/ min)	FPIA-2100 (/3000)			Coulter Counter		
				Mittl. Rundh. (2100/ 3000)	Rundh. SD	Rundh. CV	D <sub>50V</sub>	GSD <sub>V</sub> D <sub>84</sub> /D <sub>50</sub>	GSD <sub>n</sub> D <sub>50</sub> /D <sub>16</sub>
Be- schick. material	RT	N/A	Feed	0,907/-	0,056	6,14%	5,422	1,195	1,220
Bei- spiel 8	105	135	240	-/-	-	-	5,366	1,195	1,240
Bei- spiel 9	105	135	240	0,949/ 0,968	0,038	3,97%	5,422	1,201	1,240
Bei- spiel 10	105	135	240	0,949/ 0,969	0,037	3,94%	5,366	1,207	1,246

#### Beispiel 11

**[0088]** Die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension von Synthesebeispiel 1 wurde in einem Vorwärmgefäß auf eine Temperatur von 65 °C vorgewärmt.

**[0089]** Ein erster Wärmetauscher und ein zweiter Wärmetauscher wurden über eine gemeinsame Heizeinrichtung auf 130 °C erwärmt, die mit der Mantelseite der ersten und zweiten Wärmetauscher (gegen die Strömung) in Reihe geschaltet war. Ein dritter Wärmetauscher und ein vierter Wärmetauscher waren an gekühltes Brauchwasser angeschlossen, welches die auslassröhrenseitige Temperatur für den dritten Wärmetauscher auf 63 °C und für den zweiten Wärmetauscher auf 45 °C abkühlte. Das System enthielt ferner einen statischen Mischer, der sich zwischen den dritten und vierten Wärmetauschern befand.

**[0090]** Das System wurde unter Verwendung eines Membran-Gegendruckreglers, der nach dem vierten Wärmetauscher angeordnet war, mit einem Druck von 40 psi beaufschlagt. Das System wurde wie zuvor beschrieben, und die Pumpe wurde auf die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension mit einem pH von 4,5 umgeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min zugeführt wurde. Eine 1 M NaOH-Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 4 g/min vor dem statischen Mischer eingespeist, um einen End-pH von 8,7 bis 8,9 zu ergeben.

**[0091]** Proben des Tonersuspensionsprodukts wurden aus dem Auslass des Gegendruckreglers entnommen.

**[0092]** Die Ergebnisse von Beispiel 11 sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

TABELLE 4: Versuchsangaben und Ergebnisse von Beispiel 11

	Vorwärmtemp. (°C)	HEX 1/2: Mantelseitige Temp. (°C)	Durchfl.menge (ml/min)	FPIA-3000			Coulter Counter		
				Mittl. Rundh. FPIA-3000	Rundh. SD	Rundh. CV	D <sub>50V</sub>	GSD <sub>V</sub> D <sub>84</sub> /D <sub>50</sub>	GSD <sub>n</sub> D <sub>50</sub> /D <sub>16</sub>
Be-schick. material	65	N/A	Feed	-	-	-	6,411	1,182	1,246
Bei-spiel 11	65	130	240	0,969	0,026	2,69	6,212	1,182	1,246

## Beispiel 12

**[0093]** Die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension von Synthesebeispiel 2 wurde in einem Vorwärmgefäß auf eine Temperatur von 65 °C vorgewärmt.

**[0094]** Ein erster Wärmetauscher und ein zweiter Wärmetauscher wurden über eine gemeinsame Heizeinrichtung auf 130 °C erwärmt, die mit der Mantelseite der ersten und zweiten Wärmetauscher (gegen die Strömung) in Reihe geschaltet war. Ein dritter Wärmetauscher und ein vierter Wärmetauscher waren an gekühltes Brauchwasser angeschlossen, welches die auslassröhrenseitige Temperatur für den dritten Wärmetauscher auf 63 °C und für den zweiten Wärmetauscher auf 45 °C abkühlte. Das System enthielt ferner einen statischen Mischer, der sich zwischen den dritten und vierten Wärmetauschern befand. Das System enthielt ferner eine Rohrleitungslänge zwischen dem Wärmetauscher 2 und dem Wärmetauscher 3, derart dass das Volumen der Rohrleitung ungefähr 240 ml betrug.

**[0095]** Das System wurde durch Regeln von druckbeaufschlagtem Stickstoff zum Vorwärmgefäß, das mit dem Einlass des Wärmetauschers 1 verbunden war, mit einem Druck von 40 psi beaufschlagt; dieser Druck wurde durch Verwendung einer peristaltischen Dosierpumpe aufrechterhalten, welche mit dem Auslass des Wärmetauschers 4 verbunden war und welche die Suspension ohne Druckentlastung volumetrisch aus dem System dosierte. Das System wurde stabilisiert, wie zuvor beschrieben, und die Pumpe wurde auf die tiefgekühlte und aggregierte Tonersuspension mit einem pH von 4,6 umgeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 240 ml/min zugeführt wurde. Eine 1 M NaOH-Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 4 g/min vor dem statischen Mischer eingespeist, um einen End-pH von 8,7 bis 8,9 zu ergeben.

**[0096]** Proben des Tonersuspensionsprodukts wurden aus dem Auslass der peristaltischen Gegendruckregelpumpe entnommen.

**[0097]** Die Ergebnisse von Beispiel 12 sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

TABELLE 5: Versuchsangaben und Ergebnisse von Beispiel 12

	Vorwärmtemp. (°C)	HEX 1/2: Mantelseitige Temp. (°C)	Durchfl.menge (ml/min)	FPIA-3000			Coulter Counter		
				Mittl. Rundh. FPIA-3000	Rundh. SD	Rundh. CV	D <sub>50V</sub>	GSD <sub>V</sub> D <sub>84</sub> /D <sub>50</sub>	GSD <sub>n</sub> D <sub>50</sub> /D <sub>16</sub>
Be-schick. material	65	N/A	Feed	-	-	-	6,411	1,195	1,246
Bei-spiel 12	65	130	240	0,975	-	-	6,212	1,195	1,259

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Tonerteilchen, wobei das Verfahren umfasst:  
 Bilden einer Suspension, welche Teilchen umfasst, durch Vermischen einer Emulsion, die umfasst:  
 einen Latex mindestens eines Polymerharzes,  
 gegebenenfalls eine Wachsdispersion,  
 gegebenenfalls eine Farbmitteldispersion, und  
 gegebenenfalls Additivdispersionen;  
 Aggregieren der Teilchen aus der Suspension;  
 optionales Zugeben eines zweiten Polymerlatex und Weiteraggregieren der Teilchen, um einen Mantel auf den Teilchen zu bilden;  
 Tiefkühlen der Aggregation der Teilchen;  
 Koaleszieren der aggregierten Teilchen, um Tonerteilchen zu bilden, durch kontinuierliches Durchleiten der Teilchen durch ein System, das mindestens einen Wärmetauscher umfasst; und  
 Rückgewinnen der Tonerteilchen aus dem System, das mindestens einen Wärmetauscher umfasst; wobei die Temperatur des mindestens einen Wärmetauschers etwa 100 °C bis etwa 150 °C beträgt,  
 die Rundheit der Teilchen vor ihrem Eintritt in das System, das mindestens einen Wärmetauscher umfasst, etwa 0,900 bis etwa 0,940 beträgt, und die Rundheit der Tonerteilchen, die aus dem System rückgewonnen werden, etwa 0,940 bis etwa 0,999 beträgt, und  
 die Tonerteilchen nach dem Koaleszieren der aggregierten Teilchen, um Tonerteilchen zu bilden, abgekühlt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend nach dem Tiefkühlen der Aggregation der Teilchen, aber vor dem Koaleszieren der aggregierten Teilchen durch kontinuierliches Durchleiten der Teilchen durch ein System, das mindestens einen Wärmetauscher umfasst, ein Vorwärmen der aggregierten Teilchen auf eine Temperatur, die höher als die Glasübergangstemperatur des Harzes, aber niedriger als eine Koaleszenztemperatur ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Aggregieren der Teilchen, Tiefkühlen der Teilchen und Vorwärmen der Teilchen jeweils innerhalb des gleichen Gefäßes stattfinden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das System, das mindestens einen Wärmetauscher umfasst, mit einem Druck beaufschlagt wird, der etwa 1 % bis etwa 20 % höher als der Dampfdruck von Wasser bei der Temperatur des Wärmetauschers ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei  
 das System mindestens zwei Wärmetauscher umfasst;  
 ein erster Wärmetauscher der mindestens zwei Wärmetauscher auf eine Temperatur erwärmt wird, die höher als die Glasübergangstemperatur des Harzes, aber niedriger als die Temperatur eines zweiten Wärmetauschers ist, und  
 ein zweiter Wärmetauscher der mindestens zwei Wärmetauscher auf eine Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 150 °C erwärmt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Temperatur des ersten Wärmetauschers der mindestens zwei Wärmetauscher die Tonersuspension auf eine Temperatur von etwa 5 °C über der Glasübergangstemperatur des Harzes bis etwa 30 °C über der Glasübergangstemperatur des Harzes vorwärmt.
7. Verfahren nach wobei Anspruch 5, mindestens einer der mindestens zwei Wärmetauscher bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 115 °C ist, und mindestens einer der mindestens zwei Wärmetauscher bei einer Temperatur von etwa 115 °C bis etwa 150 °C ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei  
 das System mindestens drei Wärmetauscher umfasst;  
 ein erster Wärmetauscher der mindestens drei Wärmetauscher bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 115 °C ist;  
 ein zweiter Wärmetauscher der mindestens drei Wärmetauscher bei einer Temperatur von etwa 115 °C bis etwa 150 °C ist; und  
 ein dritter Wärmetauscher der mindestens drei Wärmetauscher bei einer Temperatur ist, welche die Temperatur der Tonersuspension nach ihrem Austritt aus dem zweiten Wärmetauscher abkühlt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verweilzeit der Teilchen in dem mindestens einen Wärmetauscher etwa 1 Sekunde bis etwa 15 Minuten beträgt.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

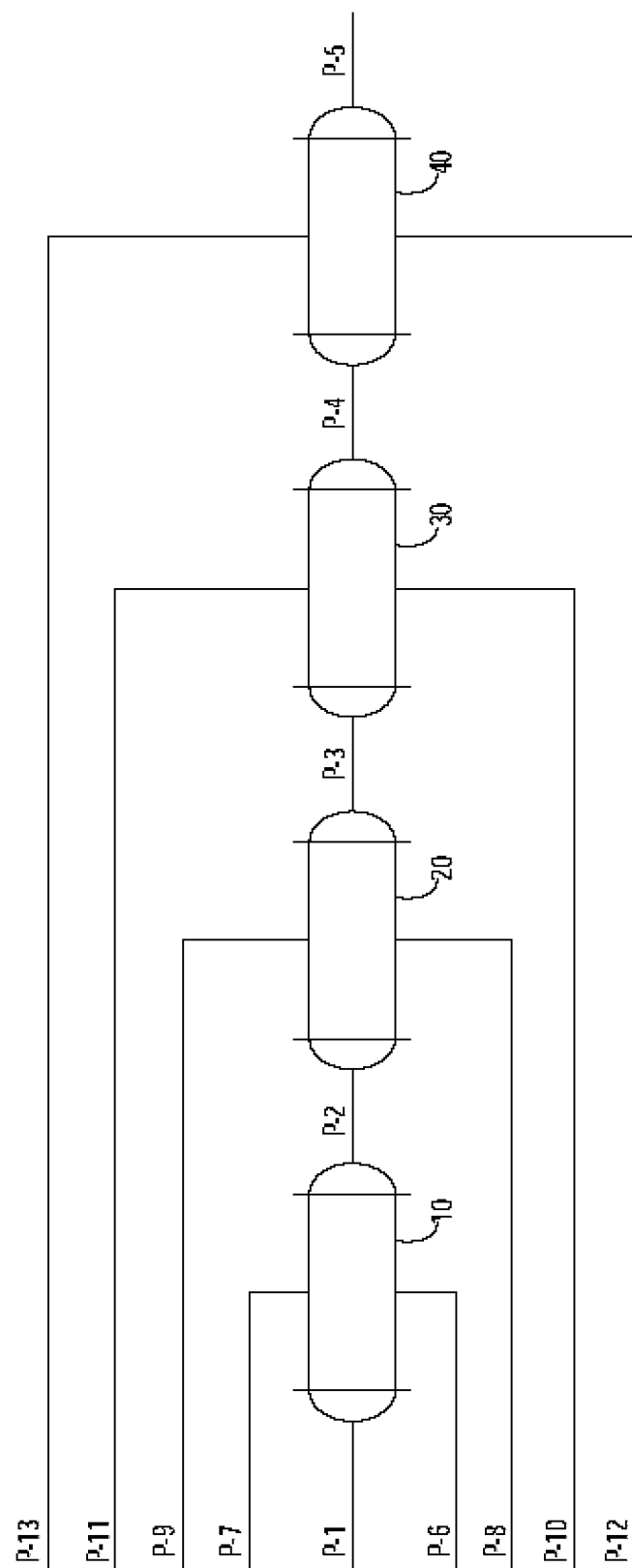


FIG. 1



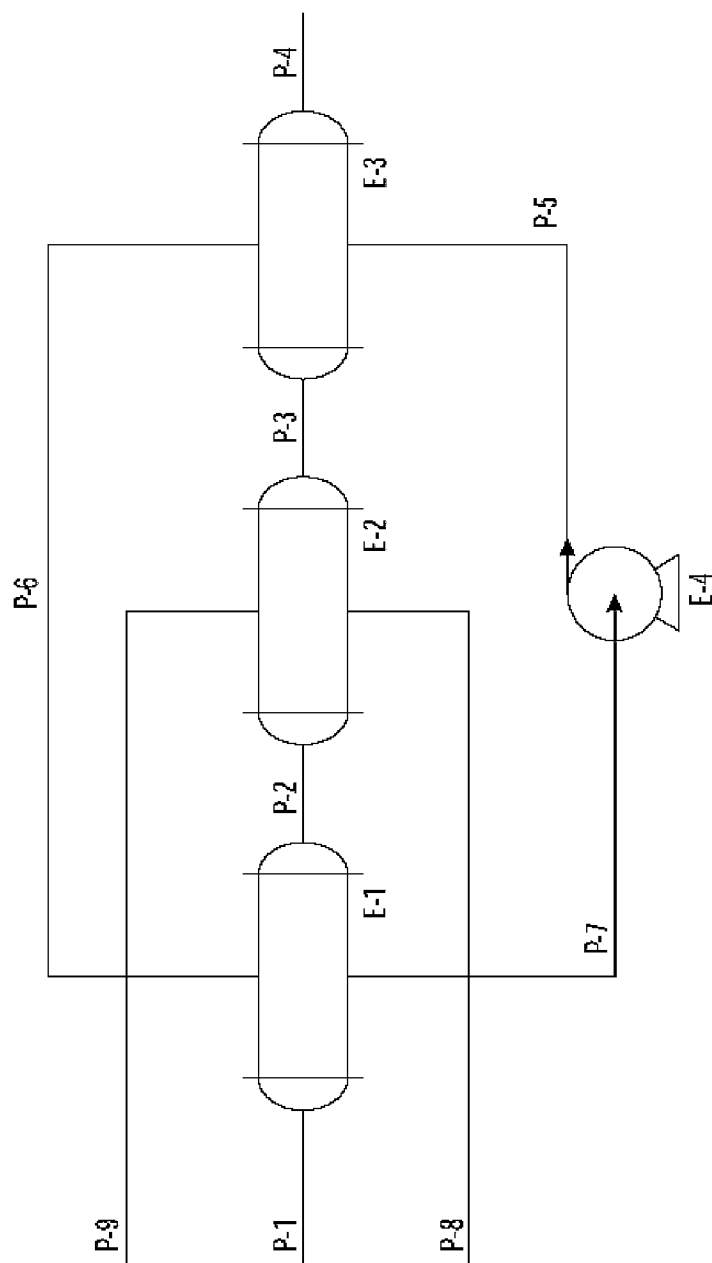


FIG. 2