



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2018/085483**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 005 577.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2017/059638**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.11.2017**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **11.05.2018**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **29.08.2019**

(51) Int Cl.: **G03G 9/097 (2006.01)**
G03G 9/093 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
62/417,496 04.11.2016 US

(72) Erfinder:
**Fomitchev, Dmitry, Billerica, Mass., US; Tu,
Hairuo, Billerica, MA, US; Palumbo, Paul S.,
Billerica, MA, US; Kumar, Samir, Lexington, MA,
US**

(71) Anmelder:
CABOT CORPORATION, Boston, Mass., US

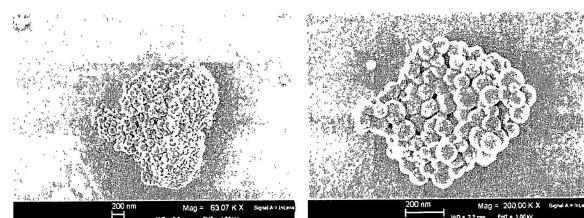
(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbH, 80802 München, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Nanokomposite, enthaltend kristallinen Polyester und Organosiliciumdioxid**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikel bereit, die einen Polyester, polymerisierte ethylenisch ungesättigte Silanverbindungen und gegebenenfalls eine hydrophobe Oberflächenbehandlung umfassen. Die Erfindung stellt des Weiteren ein Verbundpartikel bereit, das einen Polyester und eine radikalisch polymerisierte ethylenisch ungesättigte Silanverbindung umfasst.



Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Die elektrofotografische Bilderzeugung umfasst das einheitliche Aufladen der Oberfläche einer Photorezeptortrommel oder eines -bandes; Aussetzen der Photorezeptoroberfläche an Licht und Bildung eines Ladungsmusters auf der Photorezeptoroberfläche, d. h., ein latentes Bild, welches die in ein reales Bild zu übertragende Information spiegelt; Entwickeln des latenten Bildes mit elektrostatisch geladenen Tonerpartikel, umfassend einen Farbstoff, der in einem Bindemittelharz dispergiert ist; Übertragen des entwickelten Toners auf ein Substrat, z.B. Papier; Fixieren des Bildes auf ein Substrat; und Vorbereiten der Photorezeptoroberfläche für den nächsten Zyklus, durch Löschen der verbliebenen elektrostatischen Ladungen und Reinigen der verbleibenden Tonerpartikel.

[0002] Toner, die beim elektrofotografischen und elektrostatischen Drucken verwendet werden, umfassen ein Bindemittelharz und einen Farbstoff und können des Weiteren ein Mittel zur Ladungskontrolle, ein Mittel zur Ablagerungsvermeidung (offset-preventing) und weitere Additive umfassen. Externe Toneradditive, wie beispielsweise Metalloxidpartikel, werden oft mit Tonerpartikel kombiniert, um ausgewählte Eigenschaften der Tonerpartikel zu verbessern, umfassend Fluidität, Übertragungsfähigkeit, Fixierfähigkeit und Reinigungseigenschaften. Eine Auswahl an externen Additiven kann in einer einzelnen Tonerzusammensetzung verwendet werden, um verschiedene Eigenschaften des Toners zu steigern. Zum Beispiel können einige Additive ausgewählt werden, um die Aufladbarkeit zu verbessern, d. h. die triboelektrische Ladung. Andere können ausgewählt werden, um die Reinigungsleistung oder den Feuchtigkeitswiderstand zu verbessern. Selbstverständlich ist es bevorzugt, dass ein Toneradditiv, welches für eine Funktion optimiert ist, für die Funktionen, die durch verschiedene Additive eingeführt wurden, nicht nachteilig ist.

[0003] Eine Funktion, die durch Toneradditive verliehen wird, ist Abstand und die Beibehaltung der Fluidität. Wenn die Tonerpartikel aneinander kleben, fließen sie nicht so gut. Additive dienen dazu, die Kohäsion des Tonerpulvers zu reduzieren. Die Additivpartikel tendieren dazu, hart zu sein. Im Gegensatz dazu der Toner aus weicheren Polymeren gebildet und ist ein kohärentes Pulver. Die daraus resultierende Agglomeration der Tonerpartikel ist sowohl in Bezug auf den Betrieb des elektrofotografischen Apparates als auch in Bezug auf die Druckqualität schädlich. Da die Hersteller versucht haben, die zu Herstellung einer gedruckten Seite notwenige Energie zu reduzieren, haben sie sich weicheren Polymeren (d. h. Polymeren mit niedrigerem T_G) zugewandt, um die Menge an Wärme zu reduzieren, die zur Fixierung des Toners auf einem Substrat erforderlich ist. Die harten Additivpartikel können jedoch in die weicheren Tonerpartikel eingebettet werden, wodurch die Wirksamkeit des Additivs reduziert wird. Erhöhen der Größe der Additivpartikel reduziert das Einbetten; die größeren Partikel sind jedoch auch schwerer und weisen eine höhere Abfallrate (rate of drop-off) der Tonerpartikel auf. Natürlich können Additivpartikel, welche vom Toner abfallen, ihre Funktion als Teil der Tonerzusammensetzung nicht erfüllen. Daher ist es wünschenswert, ein Toneradditiv zu haben, welches als ein Abstandshalter zwischen Tonerpartikel dient und welches sowohl ein beschränktes Einbetten in die Tonerpartikel als auch ein beschränktes Abfallen zeigt, ohne einen nachteiligen Einfluss auf die triboelektrischen Ladungseigenschaften des Toners aufzuweisen.

[0004] Darüber hinaus ist es wünschenswert, dass der Tonerzusatz den Druckprozess nicht stört. Sobald der Toner auf dem Papier oder einem anderen Substrat abgeschieden ist, wird er mit Wärme verschmolzen, um die Tonerpartikel an sich selbst und das Papier zu binden. Um den Energieverbrauch beim Drucken zu senken, ist es wünschenswert, dass Tonerpartikel bei niedrigeren Temperaturen verschmelzen. Wenn das Additiv die Verschmelzung stört, koaleszieren die Tonerpartikel beim Verschmelzen möglicherweise nicht vollständig, was zur Bildung von Hohlräumen zwischen dem gedruckten Toner und dem Papier führt. Solche Hohlräume verringern die Haltbarkeit des gedruckten Bildes. Eine Lösung ist die Entwicklung von Additiven, die den Toner schützen, wenn er vom Tonerentwickler auf das Papier oder ein anderes Substrat übertragen wird, die jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt oder eine niedrigere Glasübergangstemperatur aufweisen, wenn sie dem Fixierereignis ausgesetzt werden, so dass sie formbarer werden oder sogar schmelzen und Schmelzen während des Schmelzvorganges induzieren. Neben der Förderung der Niedertemperaturverschmelzung oder -fixierung des Toners ist es jedoch auch notwendig, dass der Toner bei hohen Lagertemperaturen stabil ist. Daher ist es wünschenswert, ein Toneradditiv zu entwickeln, das die traditionellen Funktionen der Stabilisierung der triboelektrischen Ladung erfüllt, die Einbettung von Additiven verhindert und das freie Fließen des Toners auch nach längerer Lagerung erleichtert, während er gleichzeitig die gewünschten thermischen/physikalischen Eigenschaften aufweist, die beispielsweise für das Verschmelzen erforderlich sind.

[0005] Zusätzlich besitzen Toneradditive wünschenswerterweise eine ausreichende mechanische Festigkeit, um ihre strukturelle Integrität zu erhalten, wenn sie mechanischen Beanspruchungen im Zusammenhang mit der Herstellung und der Tonerentwicklung ausgesetzt sind. Toneradditive behalten zusätzlich die Integrität beim Erwärmen während der Tonerentwicklung bei und widerstehen der Bildung eines Films auf Druckgeräten.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0006] In einer Ausführungsform umfasst ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikel: (i) Bereitstellen einer Lösung, umfassend einen oder mehrere Polyester und bis zu 10 Massenteile pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters einer ersten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxysilangruppen in einem organischen Lösungsmittel; (ii) Zugeben von ausreichend Base zu der in Schritt (i) bereitgestellten Lösung, um Säuregruppen am Polyester in Lösung zu deprotonieren; (iii) Zugeben von Wasser zu der in Schritt (ii) erhaltenen Lösung, um eine Emulsion zu bilden; (iv) Destillieren mindestens eines Teils des Lösungsmittels und der Base aus der Emulsion, um die Emulsion auf einen pH-Wert von 5 bis 7 zu bringen; (v) Zugeben von bis zu 30 Massenteilen einer zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxysilangruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters zur Emulsion; (vi) radikalisches Polymerisieren der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung, um eine Dispersion von Kern-Schale-Partikeln bereitzustellen; und (vii) Vernetzen der polymerisierten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung durch Hydrolisieren und Kondensieren mindestens eines Teils der Alkoxysilangruppen. Die Kern-Schale-Verbundpartikel werden mit insgesamt mindestens 0,1 Teilen einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxysilangruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters hergestellt.

[0007] Das Verfahren kann ferner die Oberflächenbehandlung der Kern-Schale-Partikel mit einem hydrophobisierenden Mittel umfassen, beispielsweise einem Silan, einem Siloxan, einem Silazan, einem Silazan oder einer Kombination aus zwei oder mehreren dieser. Das hydrophobisierende Mittel kann ein Silan und/oder ein Silazan umfassen und die Vernetzung und Hydrophobierung kann gleichzeitig durchgeführt werden. Die ersten und zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen haben die gleiche Zusammensetzung.

[0008] Der Polyester kann mindestens einen kristallinen Polyester, mindestens einen amorphen Polyester oder eine Mischung aus einem kristallinen und einem amorphen Polyester umfassen. Der kristalline Polyester kann ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000 und/oder eine Säurezahl von ungefähr 1 mg KOH/ bis ungefähr 30 mg KOH/g aufweisen. Der amorphe Polyester kann ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 50.000 und/oder eine Säurezahl von ungefähr 5 mg KOH/ bis ungefähr 50 mg KOH/g aufweisen.

[0009] Ein Anteil der Alkoxysilangruppen der ersten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung kann vor der radikalischen Polymerisation hydrolysiert werden. Das Verfahren kann ferner das Zugeben eines Vinylmonomers, eines Acrylmonomers oder eines Alkoxysilans zu der Emulsion in Schritt (v) umfassen. Die Lösung aus Schritt (i) kann zwei kristalline Polyester umfassen. Die Emulsion kann eine Öl-in-Wasser-Emulsion sein. Mindestens ein Anteil eines Kerns des Verbundpartikels weist einen Schmelzpunkt von bis zu ungefähr 200 °C auf, beispielsweise von 25 bis 150 °C.

[0010] Der Prozess kann ferner das Isolieren der Kern-Schale-Partikel, das Waschen der Kern-Schale-Partikel mit Lösungsmittel und/oder das Trocknen der Kern-Schale-Partikel umfassen, um ein trockenes Pulver aus Kern-Schale-Partikeln bereitzustellen.

[0011] Die ersten und zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen können unabhängig voneinander eine Struktur $R^4SiR'_m(OR'')_n$ aufweisen, wobei R^4 entweder C2-C4 Alkenyl oder $R^3C(CH_2)(CO)OR^2-$ ist, R^3 entweder H oder C1-C6 Alkyl ist, R^2 C3-C22 Alkylen ist und R' und R'' unabhängig C1-C6 Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0-2 ist und n eine ganze Zahl von 1-3 ist, wobei $m+n=3$. Zum Beispiel kann eine oder beide der ersten und zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat sein. Das Polymerisieren der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung kann das Zugeben eines Radikalpolymerisationsinitiators zu der Emulsion umfassen.

[0012] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verbundpartikel nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt. Eine Tonerzusammensetzung kann Tonerpartikel und die Verbundpartikel umfassen.

[0013] In einer weiteren Ausführungsform umfasst ein Verbundpartikel einen Kern, der einen amorphen Polyester, einen kristallinen Polyester oder eine Mischung aus einem amorphen Polyester und einem kristallinen Polyester umfasst, und eine Schale, die ein Polymer oder Copolymer einer ethylenisch ungesättigten Silan-

verbindung umfasst. Weniger als 25 Mol-%, zum Beispiel weniger als 20 %, weniger als 15 %, bevorzugter weniger als 10 %, besonders bevorzugt weniger als 5 % des Kohlenstoffs in der Schale sind Teil einer ethylenisch ungesättigten Gruppe. Ein Anteil der T0- und T1-Gruppen im Verbundpartikel als Fraktion der gesamten T-Gruppen kann zwischen 5 und 20% liegen, gemessen mit der ^{29}Si DPMAS NMR-Spektroskopie.

[0014] Der kristalline Polyester kann ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000 und/oder eine Säurezahl von ungefähr 1 mg KOH/ bis ungefähr 30 mg KOH/g aufweisen. Der amorphe Polyester kann ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von ungefähr 10.000 bis ungefähr 50.000 und/oder eine Säurezahl von ungefähr 5 mg KOH/ bis ungefähr 50 mg KOH/g aufweisen.

[0015] Die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung kann eine Struktur $\text{R}^4\text{SiR}'_m(\text{OR}'')_n$ umfassen, wobei R^4 entweder C2-C4 Alkenyl oder $\text{R}^3\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CO})\text{OR}^{2-}$ ist, R^3 entweder H oder C1-C6 Alkyl ist, R^2 C3-C22 Alkylen ist und R' und R'' unabhängig C1-C6 Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0-2 ist und n eine ganze Zahl von 1-3 ist, wobei $m+n=3$. Verbundpartikel nach Anspruch 31, wobei die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat umfassen kann.

[0016] Die Oberfläche des Verbundpartikels kann mit einem hydrophobisierenden Mittel, beispielsweise einem Silan, einem Silan, einem Silazan, einem Siloxan oder einer Kombination davon, umgesetzt worden sein. Das Verbundpartikel kann einen auf das Volumen bezogenen mittleren Durchmesser (d50) von ungefähr 20 nm bis ungefähr 1000 nm aufweisen. Ein Massenverhältnis von Polyester: ethylenisch ungesättigte Silanverbindung kann von 1:0,1 bis 1:40 betragen. Mindestens ein Teil des Kerns des Verbundpartikels kann einen Schmelzpunkt bis zu 200 °C aufweisen, zum Beispiel von 25 bis 150 °C.

[0017] Das Verbundpartikel kann mit Tonerpartikeln in einer Tonerzusammensetzung verwendet werden. Alternativ kann das Verbundpartikel auch in einer Tintenstrahl-Tinte verwendet werden. Das Verbundpartikel kann Teil eines Aufzeichnungsmediums sein, beispielsweise in einer Beschichtung eines Aufzeichnungsmediums. Die Verbundpartikel können zusammen mit einem Polymer in eine Pulverzubereitung zum selektiven Lasersintern eingebracht werden.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform umfasst ein Verfahren zur Herstellung einer verkapselten chemischen Spezies das Entfernen einer Polyesterphase aus den Kern-Schale-Verbundpartikeln und das Inkubieren der resultierenden Schalen mit der zu verkapselnden chemischen Spezies. Die chemische Spezies kann eine pharmazeutische Zusammensetzung sein. Die inkubierten Schalen können isoliert und getrocknet werden, um ein Pulver der chemischen Spezies zu bilden, das von den Schalen verkapselt ist.

Figurenliste

[0019] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die einige Figuren in der Zeichnung beschrieben, in denen,

Fig. 1 eine Reihe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kern-Schale-Verbundpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung zeigt.

Fig. 2 eine Reihe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kern-Schale-Verbundpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung zeigt.

Fig. 3A ist ein Differential-Scanning-Kalorimetrie-Profil eines kristallinen Polyesters zeigt.

Fig. 3B ist ein Differential-Scanning-Kalorimetrie-Profil von Kern-Schale-Verbundpartikeln gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung unter Einbeziehung des kristallinen Polyesters, dessen DSC-Profil in **Fig. 3A** dargestellt ist, zeigt.

Fig. 4A und **Fig. 4B** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Modell-Toners mit Kern-Schale-Verbundpartikeln, die auf der Toneroberfläche verteilt sind, zeigt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Hier wird ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikeln beschrieben, umfassend: (i) Bereitstellen einer Lösung, umfassend einen oder mehrere Polyester und bis zu 10 Massenteile pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters einer ersten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxy silangruppen in einem organischen Lösungsmittel; (ii) Zugeben von ausreichend Base zu der in Schritt (i) bereitgestellten Lösung, um Säuregruppen am Polyester in Lösung zu deprotonieren; (iii) Zugeben von Wasser zu der in Schritt (ii) erhaltenen Lösung, um eine Emulsion zu bilden; (iv) Destillieren mindestens eines Teils des Lösungsmittels und der Base aus der Emulsion, um die Emulsion auf einen pH-Wert von 5 bis 7 zu bringen; (v) Zugeben von bis

zu 30 Massenteilen einer zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxy silangruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters zur Emulsion; (vi) radikalisches Polymerisieren der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung, um eine Dispersion von Kern-Schale-Partikeln bereitzustellen; und (vii) Vernetzen der polymerisierten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung durch Hydrolisieren und Kondensieren mindestens eines Teils der Alkoxy silangruppen. Die Kern-Schale-Verbundpartikel mit insgesamt mindestens 0,1 Teilen einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung werden mit Alkoxy silangruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters hergestellt.

[0021] In bestimmten Ausführungsformen werden ein oder mehrere kristalline Polyester zur Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet. Wie hier verwendet, bezieht sich der kristalline Polyester auf einen Polyester, der einen klaren endothermen Peak aufweist, entsprechend einem Schmelzübergang und nicht einer schrittweisen Änderung des Wärmeflusses oder der Wärmekapazität, gemessen mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Alternativ oder zusätzlich werden die Kern-Schale-Verbundpartikel aus einem oder mehreren amorphen Polyestern hergestellt. Der amorphe Polyester unterscheidet sich zumindest teilweise vom kristallinen Polyester, dadurch dass er keinen klaren endothermen Peak aufweist, der einem Schmelzübergang während der DSC entspricht. Mischungen aus amorphen und kristallinen Polyestern können ebenfalls in jedem Verhältnis eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl des in den Kern-Schale-Verbundpartikel verwendeten Polyesters mindestens 10. Es können jedoch Mischungen von Polyestern verwendet werden, bei denen die Säurezahl des einen Polyesters kleiner als 10 und die Säurezahl eines anderen Polyesters größer als 10 ist.

[0022] In einer Ausführungsform wird ein Polymerlatex aus dem Polyester hergestellt, beispielsweise durch Phasenumkehr. Der Polyester ist in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise eines, das das Polymer löslich macht und zumindest eine gewisse Löslichkeit in Wasser aufweist. So kann beispielsweise die Löslichkeit des organischen Lösungsmittels in Wasser größer als 1 g in 100 ml Wasser sein. Beispielhafte Lösungsmittel umfassen Alkohole, Ketone, Ester, Ether, chlorierte Lösungsmittel, stickstoffhaltige Lösungsmittel und Mischungen aus zwei oder mehr Lösungsmitteln, z.B. Aceton, Isopropylalkohol, Ethanol, Methanol, Methylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Ethylacetat, N,N-Dimethylformamid, Benzol, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Mischungen aus jedem der vorstehenden Lösungsmittel.

[0023] Die Polyester/Lösungslösung kann jede geeignete Menge an Polymer in Lösungsmittel beinhalten, z.B. von ungefähr 10 Gew.-% bis ungefähr 70 Gew.-%, von ungefähr 20 Gew.-% bis ungefähr 60 Gew.-% oder von ungefähr 30 Gew.-% bis ungefähr 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von Polymer und Lösungsmittel. Das Lösungsmittel kann eine Mischung von Lösungsmitteln umfassen, z.B. 20 Gew.-% Isopropylalkohol in Methylethylketon oder Ethylacetat. Eine schonende Erwärmung, z.B. weit unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, kann die Auflösung des Polymers erleichtern.

[0024] Die Lösung kann auch eine optionale erste ethylenisch ungesättigte Silanverbindung enthalten. In bestimmten Ausführungsformen haben ethylenisch ungesättigte Silanverbindungen zur Verwendung mit der Erfindung die Struktur $R^4SiR'_m(OR'')_n$, wobei R^4 entweder C2-C4 Alkenyl oder $R^3C(CH_2)(CO)OR^2$ ist, R^3 entweder H oder C1-C6 Alkyl ist, R^2 C3-C22 Alkylen ist und R' und R'' unabhängig C1-C6 Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0-2 ist und n eine ganze Zahl von 1-3 ist, wobei $m+n=3$ ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat verwendet.

[0025] Wenn die Polymer-Lösungsmittellösung eine erste ethylenisch ungesättigte Silanverbindung beinhaltet, kann die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung in der Lösung in einer Menge von bis zu 10 Teilen pro Teil Polyester (bezogen auf die Masse) vorhanden sein, beispielsweise von 0,1 bis 9 Teilen pro Teil Polyester, von 1 bis 8 Teilen pro Teil Polyester, von 2 bis 7 Teilen pro Teil Polyester, von 3 bis 6 Teilen pro Teil Polyester, von 4 bis 5 Teilen pro Teil Polyester oder von 5 bis 8 Teilen pro Teil Polyester. Das Massenverhältnis von Polyester zur ethylenisch ungesättigten Silanverbindung hängt zum Teil von der Größe der im Kern zu bildenden Polyesterpartikel, der gewünschten Dicke der Schale und der gewünschten Partikelgröße ab. Wenn die Menge an ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen zu hoch ist, können sich neben den Kern-Schale-Verbundpartikeln auch Partikel der Silanverbindung als Nebenprodukt bilden.

[0026] Anschließend wird eine Base zugegeben, um mindestens einen Teil der Säuregruppen am Polymer zu deprotonieren. Es sollte ausreichen Base zugegeben werden, um 179-892 μ mol Säuregruppen/g Polymer (Äquivalent von 10-50 mg KOH/g Polymer) zu deprotonieren, z.B. von 200 bis 850 μ mol Säuregruppen/g Polymer, von 300 bis 750 μ mol Säuregruppen/g Polymer, von 400 bis 650 μ mol Säuregruppen/g Polymer oder von 500 bis 600 μ mol Säuregruppen/g Polymer. Wenn ein Polymer eine Säurezahl von weniger als 10 aufweist,

kann es mit einem zweiten Polymer mit einer höheren Säurezahl kombiniert werden, um genügend Säuregruppen zum Deprotonieren bereitzustellen. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das deprotonierte Polymer als Tensid zur Stabilisierung der nachfolgend beschriebenen Emulsion dient. Wenn nicht genügend Säuregruppen deprotoniert werden, ist die Emulsion nicht stabil. Mit zunehmender Anzahl der deprotonierten Säuregruppen können stabile Emulsionen mit kleineren Polymertröpfchen (größere Oberfläche) hergestellt werden. Werden zu viele Säuregruppen deprotoniert, wird das Polymer im Wasser, aus dem die Emulsion hergestellt wird, löslich und es entsteht stattdessen eine Lösung. Die Base sollte in dem Lösungsmittel löslich sein, das zum Lösen des Polymers verwendet wird, und ausreichend flüchtig, um mit dem Lösungsmittel durch Destillation der nachfolgend beschriebenen Emulsion entfernt zu werden. Ein nicht beschränkendes Beispiel für eine geeignete Base ist Ammoniumhydroxid.

[0027] Nach Zugabe der Base sollte ausreichend Wasser zugegeben werden, um die Polymer/Lösungsmittelösung zu emulgieren; überschüssiges Wasser verdünnt lediglich die Dispersion. In einigen Implementierungen kann das Wasser in einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Lösungsmittel von ungefähr 10:1 bis ungefähr 3:1 zugegeben werden, beispielsweise von ungefähr 4:1 bis ungefähr 8:1 oder von ungefähr 5:1 bis ungefähr 7:1. Anfänglich führt die Zugabe von Wasser zu einer Wasser-in-Öl-Emulsion. Nach weiterer Zugabe von Wasser erfolgt die Phasenumkehr zur Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion. Der pH-Wert der Emulsion kann zwischen 7 und 10 liegen, beispielsweise zwischen 7,5 und 9,5 oder zwischen 8 und 9.

[0028] Nach der Bildung der Emulsion wird der pH-Wert gesenkt, um die Emulsion zu neutralisieren. Die Destillation zur Entfernung mindestens eines Teils der Lösungsmittelphase entfernt auch mindestens einen Teil der flüchtigen Base aus der Emulsion und senkt den pH-Wert auf 5 bis 7, beispielsweise von 6 bis 7 oder 6,5 bis 7. Die Destillationstemperatur kann über (oder unter) dem Glasübergangs- oder Schmelzpunkt des Polymers in der Emulsion liegen. Nach der Destillation kann der Emulsion eine zweite ethylenisch ungesättigte Silanverbindung zugegeben werden. Die zweite ethylenisch ungesättigte Silanverbindung kann die gleiche oder eine andere Zusammensetzung wie die erste ethylenisch ungesättigte Silanverbindung aufweisen. Alternativ oder zusätzlich können der Emulsion zwei ethylenisch ungesättigte Silanverbindungen zugegeben werden, von denen jede die gleiche Zusammensetzung wie die erste ethylenisch ungesättigte Silanverbindung aufweisen kann. Darüber hinaus können entweder eine nicht-radikalisch polymerisierbare Alkoxy silanverbindung, ein Vinyl- und/oder Acrylmonomer oder beide zusammen mit der zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung der Emulsion als Comonomer zugegeben werden. Die Gesamtmenge der zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung und der der Emulsion zugegebenen Comonomere kann bis zu 30:1 in Bezug auf die Masse bezogen auf den Polyester betragen, beispielsweise von 0,1:1 bis 19:1, von 1:1 bis 18:1, von 2:1 bis 17:1, von 3:1 bis 16:1, von 4:1 bis 15:1, von 5:1 bis 14:1, von 6:1 bis 13:1, von 7:1 bis 12:1, von 8:1 bis 10:1 oder von 10:1 bis 15:1. Es wird erwartet, dass ein kleiner Anteil der Alkoxy silangruppen der zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung vor der nachfolgend beschriebenen Radikalpolymerisation hydrolysiert wird. Das Ausmaß der Hydrolyse ist jedoch durch den neutralen pH-Wert der Emulsion begrenzt.

[0029] Wenn eine erste ethylenisch ungesättigte Silanverbindung verwendet wird, ist die zweite ethylenisch ungesättigte Silanverbindung optional und umgekehrt. Ein oder mehrere Vinyl-, Acryl- und/oder Alkoxy silan-Verbindungs-Comonomere können auch in Abwesenheit der zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung verwendet werden. Dennoch sollte die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung(en) mindestens 0,1 Massenteile, bezogen auf 1 Teil Polyester, betragen. Beispielhafte Silanverbindungen sind Alkyl- und Aryldimethoxy- und Trimethoxysilane, z.B. Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan oder Octyltrimethoxysilan, und die im Folgenden als hydrophobisierende Mittel aufgeführten nichthalogenierten Silanverbindungen. Beispielhafte Vinyl- oder Acrylmonomere sind Styrol, Methylacrylat, Benzylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat. Es können auch andere Silanverbindungen und radikalisch polymerisierbare Monomere verwendet werden.

[0030] Nach Zugabe der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung(en) und gegebenenfalls Vinyl- und/oder Acrylcomonomeren werden die ethylenisch ungesättigten Gruppen polymerisiert. Da die Emulsion vor der Zugabe der zweiten Silanverbindung neutralisiert wird, ist die Kondensation der Alkoxy silangruppen vor der radikalischen Polymerisation begrenzt. Die Polymerisation kann durch Einwirkung von UV-Strahlung eingeleitet werden. Alternativ oder zusätzlich kann der Emulsion ein Radikalpolymerisationsinitiator zugegeben werden, um die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung(en) zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen einzuleiten. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete Radikalinitiatoren sind Initiatoren vom Azo-Typ wie 2-2'-Azobis(dimethylvaleronitril), Azobis(isobutyronitril), Azobis(cyclohexannitrit), Azobis(methylbutyronitril), Mischungen davon und dergleichen, Peroxidinitiatoren wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Methylmethyketonperoxid, Isopropylperoxycarbonat, 2,5-Dienethyl-2,5-bis(2-Ethylhexanoylperoxy)hexan, Diert Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Persulfatinitiatoren wie Kaliumpersulfat, Ammoniumper-

sulfat und Mischungen davon. Eine effektive Menge des Polymerisationsinitiators beträgt im Allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 Gew.-% der Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Verbindungen in der Emulsion. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Polymerisationsinitiator Azobis(isobutyronitril) (AIBN). Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindungen erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von ungefähr 50 °C bis ungefähr 100 °C, z.B. 60 °C bis ungefähr 90 °C. Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung und aller radikalisch polymerisierbaren Comonomere führt zur Bildung einer Schale um den Polyesterkern. Vorzugsweise ist die radikalische Polymerisation im Wesentlichen abgeschlossen, so dass weniger als 5 Molprozent von ethylenisch gesättigtem Kohlenstoff in der Schale verbleiben, bezogen auf den gesamten Kohlenstoff in der Schale. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Rauheit des Kern-Schale-Verbundpartikels durch Einstellen der Menge des Initiators und/oder der Polymerisationstemperatur eingestellt werden kann, wobei eine schnellere Polymerisationskinetik zu einer glatteren Schale führt.

[0031] Nach der radikalischen Polymerisation können Alkoxy silangruppen aus der/den ethylenisch ungesättigten Silanverbindung(en) und allen weiteren Silancomonomeren hydrolysiert werden. Die aus der Hydrolyse resultierenden Silanole werden kondensiert, um die Schale zu vernetzen. Zum Beispiel kann der pH-Wert der Emulsion durch Zugabe von Ammoniumhydroxid oder einer anderen Base auf pH 7,5-10,5, z.B. pH 8-10,5, erhöht werden, wodurch die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxy silangruppen bewirkt wird. Alternativ oder zusätzlich kann Hexamethyldisilazan allein oder in Kombination mit einer zusätzlichen hydrophobierenden Silan- oder Silazanverbindung der Emulsion zugegeben werden, um Hydrolyse und Kondensation zu bewirken. Wenn ein zusätzliches hydrophobierendes Silan zugegeben wird, erleichtert die Zugabe eines wasserlöslichen Alkohols wie Isopropylalkohol die Auflösung des hydrophobisierenden Mittels. Die Reaktion des Restalkoxy silans (und der hydrolysierten Silanolgruppen) untereinander oder mit hydrophobierenden Silanen oder Silazanen reduziert die Silanolkonzentration an der Oberfläche des Verbundpartikels und erhöht die Hydrophobie. Die Reaktion der Alkoxy silangruppen kann jedoch unvollständig sein, wobei 5-20 Mol-% der Silangruppen unkondensiert bleiben. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die radikalische Polymerisation der Schale die Mobilität der hydrolysierten Silanolgruppen reduziert, die zu Seitenketten des Polymers werden, was die vollständige Kondensation erschwert. Wenn im Gegensatz dazu, die Emulsion vor der Zugabe der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung(en) und gegebenenfalls zusätzlicher Silanverbindung(en) auf einem saureren oder basischen pH-Wert gehalten wurde, würden die hydrolysierten Silanolgruppen vor der radikalischen Polymerisation kondensieren, was zur Bildung von Organosilica-Knötchen führt, die -(R₁SiO_{3/2})- umfassen, wobei R₁ eine organische Gruppe ist, die in ihrer chemischen und physikalischen Struktur dem Sol-Gel-Siliziumdioxid (Silica) näher kommen als ein Siloxanpolymer oder die Polymerschale der aktuellen Kern-Schale-Partikel. Dennoch können einige der Alkoxy silangruppen bereits vor der radikalischen Polymerisation hydrolysiert worden sein. Tatsächlich wird erwartet, dass ein erheblicher Teil der Alkoxy silangruppen sowohl auf der ersten als auch auf der zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung bereits hydrolysiert wurde.

[0032] Kristalline Polyester zur Verwendung wie hier beschrieben können jedes geeignete gewichtsmittlere Molekulargewicht aufweisen. Der kristalline Polyester kann ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 g/mol oder mehr aufweisen, beispielsweise ungefähr 20.000 g/mol oder mehr, ungefähr 24.000 g/mol oder mehr, ungefähr 26.000 g/mol oder mehr, ungefähr 28.000 g/mol oder mehr, ungefähr 30.000 g/mol oder mehr, ungefähr 40.000 g/mol oder mehr, ungefähr 50.000 g/mol oder mehr, ungefähr 55.000 g/mol oder mehr, ungefähr 60.000 g/mol oder mehr, oder ungefähr 70.000 g/mol oder mehr. Alternativ oder zusätzlich kann der kristalline Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 100.000 g/mol oder weniger aufweisen, beispielsweise ungefähr 90.000 g/mol oder weniger, ungefähr 80.000 g/mol oder weniger, ungefähr 75.000 g/mol oder weniger, ungefähr 70.000 g/mol oder weniger, ungefähr 65.000 g/mol oder weniger, ungefähr 60.000 g/mol oder weniger, ungefähr 55.000 g/mol oder weniger, ungefähr 50.000 g/mol oder weniger, ungefähr 40.000 g/mol oder weniger, oder ungefähr 30.000 g/mol oder weniger. Somit kann der kristalline Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht aufweisen, das durch zwei der oben genannten Endpunkte begrenzt ist. So kann beispielsweise das kristalline Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 100.000 g/mol aufweisen, z.B. ca. 20.000 g/mol bis ca. 90.000 g/mol, ca. 30.000 g/mol bis ca. 80.000 g/mol, ca. 40.000 g/mol bis ca. 75.000 g/mol, ca. 50.000 g/mol bis ca. 70.000 g/mol, ca. 55.000 g/mol bis ca. 60.000 g/mol, ca. 10.000 g/mol bis ca. 55.000 g/mol, ca. 20.000 g/mol bis ca. 50.000 g/mol, ca. 30.000 g/mol bis ca. 40.000 g/mol.

[0033] Der kristalline Polyester kann eine beliebige Säurezahl aufweisen. Der kristalline Polyester kann eine Säurezahl von ungefähr 1 oder mehr aufweisen, beispielsweise ungefähr 5 oder mehr, ungefähr 10 oder mehr, ungefähr 15 oder mehr, ungefähr 20 oder mehr, ungefähr 25 oder mehr. Alternativ oder zusätzlich kann der kristalline Polyester eine Säurezahl von ungefähr 30 oder weniger aufweisen, beispielsweise ungefähr 25 oder

weniger, ungefähr 20 oder weniger oder ungefähr 15 oder weniger. Somit kann der kristalline Polyester eine Säurezahl aufweisen, die durch zwei der beiden obigen Endpunkte begrenzt ist. So kann beispielsweise das kristalline Polymer eine Säurezahl von ungefähr 1 bis ungefähr 30 aufweisen, z.B. ungefähr 1 bis ungefähr 25, ungefähr 1 bis ungefähr 20, ungefähr 1 bis ungefähr 15, ungefähr 5 bis ungefähr 30, ungefähr 5 bis ungefähr 25, ungefähr 5 bis ungefähr 20 oder ungefähr 5 bis ungefähr 15. Wie hier verwendet, bezieht sich die Säurezahl auf die Masse des Kaliumhydroxids, mit der 1 Gramm des kristallinen Polyesters neutralisiert wird.

[0034] Amorphe Polyester zur Verwendung wie hier beschrieben können jedes geeignete gewichtsmittlere Molekulargewicht aufweisen. Der amorphe Polyester kann ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 g/mol oder mehr aufweisen, beispielsweise ungefähr 12.000 g/mol oder mehr, ungefähr 14.000 g/mol oder mehr, ungefähr 16.000 g/mol oder mehr, ungefähr 18.000 g/mol oder mehr, ungefähr 20.000 g/mol oder mehr, ungefähr 22.000 g/mol oder mehr, ungefähr 24.000 g/mol oder mehr, ungefähr 26.000 g/mol oder mehr, ungefähr 28.000 g/mol oder mehr, oder ungefähr 20.000 g/mol oder mehr. Alternativ oder zusätzlich kann der amorphe Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 50.000 g/mol oder mehr aufweisen, beispielsweise ungefähr 48.000 g/mol oder weniger, ungefähr 46.000 g/mol oder weniger, ungefähr 44.000 g/mol oder weniger, ungefähr 42.000 g/mol oder weniger, ungefähr 40.000 g/mol oder weniger, ungefähr 38.000 g/mol oder weniger, ungefähr 36.000 g/mol oder weniger, ungefähr 34.000 g/mol oder weniger, ungefähr 32.000 g/mol oder weniger, oder ungefähr 30.000 g/mol oder weniger. Somit kann der amorphe Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht aufweisen, das durch zwei der oben genannten Endpunkte begrenzt ist. So kann beispielsweise das amorphe Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol aufweisen, z.B. ungefähr 12.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol, ungefähr 14.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol, ungefähr 16.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol, ungefähr 18.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol, ungefähr 20.000 g/mol bis ungefähr 50.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 48.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 46.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 44.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 42.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 40.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 38.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 36.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 34.000 g/mol, ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 32.000 g/mol, oder ungefähr 10.000 g/mol bis ungefähr 30.000 g/mol.

[0035] Der amorphe Polyester kann eine beliebige Säurezahl aufweisen. Der amorphe Polyester kann eine Säurezahl von ungefähr 5 oder mehr aufweisen, beispielsweise ungefähr 10 oder mehr, ungefähr 15 oder mehr, ungefähr 20 oder mehr, ungefähr 25 oder mehr, ungefähr 30 oder mehr. Alternativ oder zusätzlich kann der amorphe Polyester eine Säurezahl von ungefähr 50 oder weniger aufweisen, beispielsweise ungefähr 45 oder weniger, ungefähr 40 oder weniger, ungefähr 35 oder weniger oder ungefähr 30 oder weniger. Somit kann der amorphe Polyester eine Säurezahl aufweisen, die durch zwei der beiden obigen Endpunkte begrenzt ist. So kann beispielsweise das amorphe Polymer eine Säurezahl von ungefähr 5 bis ungefähr 50 aufweisen, z.B. ungefähr 5 bis ungefähr 45, ungefähr 5 bis ungefähr 40, ungefähr 10 bis ungefähr 50, ungefähr 10 bis ungefähr 45, ungefähr 10 bis ungefähr 40, ungefähr 15 bis ungefähr 50, ungefähr 15 bis ungefähr 45 oder ungefähr 15 bis ungefähr 40. Wie hier verwendet, bezieht sich die Säurezahl auf die Masse des Kaliumhydroxids, mit dem 1 Gramm des amorphen Polyesters neutralisiert wird.

[0036] In bestimmten Ausführungsformen werden die Kern-Schale-Verbundpartikel mit einem Lösungsmittel gewaschen. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Lösungsmittelbehandlung jeden freien oder oberflächenadsorbierten Polyester an der Oberfläche der Kern-Schale-Verbundpartikel, z.B. der Außenfläche der Schale, löst. Jedes geeignete Lösungsmittel kann zum Waschen oder Behandeln der Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet werden. Ein Fachmann auf dem Gebiet wird erkennen, dass geeignete Lösungsmittel je nach Zusammensetzung der kristallinen und amorphen Polymere, die zur Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet werden, variieren können. Mischungen von zwei oder mehr Lösungsmitteln können ebenfalls verwendet werden. Zu den beispielhaften Lösungsmitteln gehören unter anderem Isopropylalkohol, Dimethylformamid, Methylethyketon, Aceton, Dichlormethan und Dimethylsulfoxid sowie deren Mischungen. Zum Beispiel können die Kern-Schale-Teilchen kurz mit Lösungsmittel gespült oder für 30 Minuten bis 1,5 Stunden in einem großen Überschuss inkubiert werden (z.B. mindestens 20-fach in Bezug auf das Gewicht, z.B. von 25-fach bis 35-fach in Bezug auf das Gewicht).

[0037] In bestimmten Ausführungsformen werden die Kern-Schale-Verbundpartikel mit einem hydrophobisierenden Mittel behandelt oder umgesetzt. Die Verbundpartikel können oberflächenbehandelt werden, bevor sie aus dem wässrigen Medium, in dem sie gebildet wurden, zurückgewonnen werden. So können beispielsweise die Techniken, offenbart in den US-Patenten und Publikationen Nr. 7811540, 8202502, 8435474, 8455165, 2008/0070146, 8945804 und 8895145, deren Inhalte hier durch Bezugnahme aufgenommen werden, verwendet werden, um die hier bereitgestellten Kern-Schale-Verbundpartikel zu hydrophobieren. Alternativ können

Wirbelbetten und andere Vorrichtungen, die einem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind, verwendet werden, um die Kern-Schale-Partikel nach dem Trocknen zu behandeln.

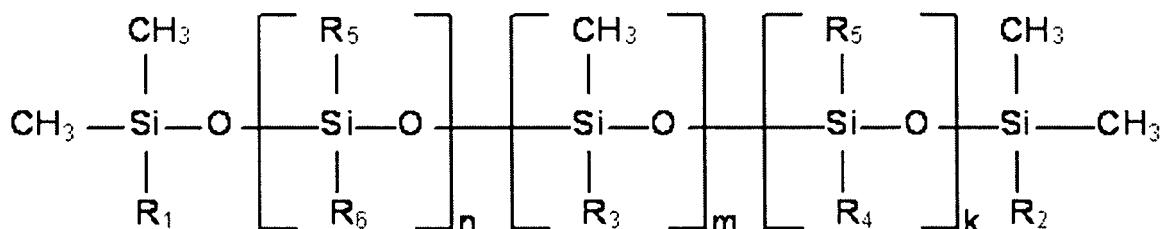
[0038] Die aus dem hydrophobisierenden Mittel abgeleiteten Hydrophobierungseinheiten können entweder kovalent oder nicht-kovalent an die Kern-Schale-Verbundpartikel gebunden sein. In bestimmten Ausführungsformen kann das hydrophobisierende Mittel eine Silikonflüssigkeit sein. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete Silikonflüssigkeiten sind Polydimethylsiloxane, Polydiethylsiloxane, Phenylmethylsiloxan-Copolymere, Fluoralkylsiloxan-Copolymere, Siloxane mit Hydroxyl-Endgruppen, Diphenylsiloxan-dimethylsiloxan-Copolymere, Phenylmethylsiloxan-dimethylsiloxan-Copolymere, Phenylmethylsiloxan-diphenylsiloxan-Copolymere, Methylhydrosiloxan-dimethylsiloxan-Copolymere, mit Polyalkylenoxid modifizierte Silikone, cyclische Polysiloxane der Typen D3, D4 und D5 und dergleichen.

[0039] In bestimmten Ausführungsformen umfasst das Hydrophobierungsmittel ein hydrophobierendes Silan. Zum Beispiel kann das hydrophobierende Silan eine Verbindung der Formel sein: $R^{3-4-n}SiX_n$, wobei n 1-3 ist, jedes R^3 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer C_1-C_{18} Alkylgruppe, einer C_3-C_{18} Halogenalkylgruppe und einer C_6-C_{14} aromatischen Gruppe, und jedes X unabhängig eine C_1-C_{18} Alkoxygruppe oder Halogen ist.

[0040] In bestimmten Ausführungsformen umfasst das hydrophobisierende Mittel ein Silazan. Zum Beispiel kann das hydrophobisierende Mittel Hexamethyldisilazan, Octamethyltrisilazan, ein cyclisches Silazan und dergleichen sein. In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen umfasst das hydrophobisierende Mittel Hexamethyldisilazan, Octyltrimethoxysilan oder eine Kombination davon.

[0041] In bestimmten Ausführungsformen umfasst das hydrophobisierende Mittel ein ladungsmodifizierendes Mittel, wie eines oder mehrere der in dem US-Patent Nr. 8945804 offenbarten, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Beispielhafte ladungsmodifizierende Mittel sind unter anderem Mittel mit der Formel: $An-Z_c-Y_b-Ar(EW)_a$, wobei Ar eine aromatische Gruppe darstellt, EW eine elektronenziehende Gruppe darstellt, Y eine Abstandshaltergruppe darstellt, Z eine Alkylengruppe darstellt, An eine Ankergruppe darstellt, über die das ladungsmodifizierende Mittel an die Oberfläche gebunden ist, a ist eine ganze Zahl von 1 bis 5, b ist 0 oder 1 und c ist 0 oder 1. Spezifische ladungsmodifizierende Mittel sind unter anderem 3-(2,4-Dinitrophenylamino)propyltriethoxysilan (DNPS), 3,5-Dinitrobenzamido-n-propyltriethoxysilan, 3-(Triethoxsilylpropyl)-p-nitrobenzamid (TESPNBA), Pentafluorphenyltriethoxysilan (PFPTES) und 2-(4-Chlorsulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilan (CSPES).

[0042] Alternativ oder zusätzlich können die Dimethylsiloxan-Copolymere, offenbart im US-Patent Nr. 8895145, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird, zur Behandlung der Verbundpartikel verwendet werden. Exemplarische Dimethylsiloxan-Copolymere beinhalten Copolymeren der Formel:



wobei R_1 = H, -CH₃, R_2 = -H, -CH₃, R_3 = -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH₂Ar, -CH₂CH₂Ar, -Ar, -CH₂CH₂CF₃ oder -CH₂CH₂-R_f ist, wobei R_f eine C₁ bis C₈ Perfluoralkylgruppe ist, R_4 = -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CF₃ oder -CH₂CH₂-R_f ist, wobei R_f eine C₁ bis C₈ Perfluoralkylgruppe ist, R_5 ist -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂Ar, -CH₂CH₂Ar oder -Ar, R_6 ist -H, -OH, -OCH₃ oder -OCH₂CH₃, Ar ist unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl ist, das mit einer oder mehreren Methyl-, Halogen-, Ethyl-, Trifluormethyl-, Pentafluorethyl- oder -CH₂CF₃ Gruppen substituiert ist, n, m und k sind ganze Zahlen, n ≥ 1, m ≥ 0 und k ≥ 0, und wobei das Copolymer ein Molekulargewicht von 208 bis ungefähr 20.000 aufweist.

[0043] Die Kern-Schale-Verbundpartikel können aus der Reaktionsmischung isoliert werden, die zur Herstellung der Partikel verwendet wird. Zum Beispiel können die Kern-Schale-Verbundpartikel durch Filtration, Zentrifugation oder Sprührocknung der zur Herstellung der Partikel verwendeten Reaktionsmischung isoliert werden. Die Kern-Schale-Verbundpartikel können in jeder geeigneten Reinheit oder Trockenheit bereitgestellt werden. In bestimmten Ausführungsformen können die Kern-Schale-Verbundpartikel getrocknet werden, um

ein trockenes Pulver aus Kern-Schale-Verbundpartikel zu erhalten. Geeignete Verfahren zum Trocknen der Kern-Schale-Verbundpartikel umfassen ohne Beschränkung das Erwärmen, Vakuum, Lufttrocknen und Behandeln mit einem trockenen Gasstrom, beispielsweise Stickstoff. Alternativ oder zusätzlich können die Kern-Schale-Verbundpartikel als Dispersion oder Suspension in jedem geeigneten Träger bereitgestellt werden. So kann beispielsweise der Träger das/die Lösungsmittel und/oder die erste oder zweite ethylenisch ungesättigte Silanverbindung umfassen, die bei der Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet wird/werden. In einigen Ausführungsformen kann das Lösungsmittel und/oder die erste oder zweite ethylenisch ungesättigte Silanverbindung durch einen oder mehrere andere flüssige Träger durch Verdampfen der Reaktionsmischung, gefolgt von einer Zugabe des flüssigen Trägers, ersetzt werden. Zum Beispiel können die Kern-Schale-Verbundpartikel in Wasser dispergiert werden, mit oder ohne ein wassermischbares Co-Lösungsmittel oder Tensid.

[0044] Die kristallinen und amorphen Polyester werden aus einer Säure (Dicarbonsäure oder Tricarbonsäure) und einem Alkohol (Diol) synthetisiert. Beispiele geeigneter kristalliner und amorpher Polyester finden sich in den Veröffentlichungen der US-Patentanmeldungen US2011/0065034, 2011/0053078 A1, 2011/0086301 A1, 2011/0053078 A1, 2015/0125790 A1, 2015/0037729 A1, 2016/0002396 A1, 2017/0285502 A1, 2017/0285503 A1 und 2017/0212441 A1; U.S. Patent 7,951,519 Veröffentlichungen der europäischen Patentanmeldung EP 2985303 A1, EP 2984118 A1, EP 2984119 A1 und EP 2833209 A1; Veröffentlichung der japanischen Patentanmeldung JP 2015059952; und Fukuri et al., Journal of Imaging Science and Technology, 2011, 55(1): 010509-010509-8, deren Inhalt hier durch Verweis aufgenommen wird. Alternativ oder zusätzlich kann einer oder beide der kristallinen und amorphen Polyester ein Copolymer sein, beispielsweise ein Copolymer aus kristallinen und amorphen Polyestern untereinander oder mit anderen Polymeren. Beispielhafte Copolymeren werden diskutiert in JP2016061875, JP2016033648, JP2015169784, JP2015166808, US20150132690, JP2015055848, US20150072287, US20150072278, US20150056549, JP2015001720, JP2014232169, JP2014186231, JP2014074892, US20140099579, US20140080050, JP2014048576, JP2013140339, JP2013134489; JP2013130824, US20130157193, EP2605070, JP2013097321, JP2013015771, US20130017481, JP2012255957, JP2011132500, JP2010107673, JP2010060651, US0100047706, JP2009300848, US20080050669, JP2005275234, JP2005049489, JP2003270853; JP2003177574, JP2001222138, JP04330459, JP04250462, JP04250464 und JP02198455.

[0045] Die Säure kann eine zweiwertige aliphatische Dicarbonsäure sein, zum Beispiel eine lineare Carbonsäure oder eine zweiwertige aromatische Dicarbonsäure. Die aliphatische Dicarbonsäure kann gesättigt oder ungesättigt sein und kann im ungesättigten Zustand eine oder mehrere olefinische Bindungen enthalten. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,9-Nonandicarbonsäure, 1,10-Dekandicarbonsäure, 1,11-Undecandicarbonsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, 1,13-Tridecandicarbonsäure, 1,14-Tetradecandicarbonsäure, 1,16-Hexadecandicarbonsäure, 1,18-Octadecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, n-Dodecenylysuccinsäure, Isododecenylysuccinsäure, n-Dodecylsuccinsäure, Isododecylsuccinsäure, n-Octenylsuccinsäure, n-Octylsuccinsäure, Isoctenylsuccinsäure und Isoctylsuccinsäure, niedere Alkylester davon und Säureanhydride davon.

[0046] Die Säure kann auch eine dreiwertige oder höherwertige Carbonsäure sein, und die Anhydride und niedere Alkylester davon. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete aliphatische und aromatische Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren sind 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 2,5,7-Naphthalintricarbonsäure, 1,2,4-Naphthalintricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 1,2,5-Hexantricarbonsäure, 1,3-Dicarboxyl-2-methyl-2-methylencarboxypropan, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, Tetra(methylencarboxyl)methan, 1,2,7,8-Octantetracarbonsäure, Pyromellitsäure und EMPOL-Trimersäure, Anhydride davon und niedere Alkylester davon.

[0047] Der Alkohol kann ein aliphatisches Diol sein, zum Beispiel lineare aliphatische Diole mit 2 bis 20, z.B. 2 bis 14 Kohlenstoffatome in der Hauptkette. und nicht beschränkende Beispiele dafür sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butendiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Dodecandiol, 1,12-Undecandiol, 1,13-Tridecandiol, 1,14-Tetradecandiol, 1,18-Octadecandiol und 1,20-Eicosandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, Alkylenoxidaddukte von Bisphenol A, z.B. Polyoxypropylen(2.2) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(3.3)2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxyethylen(2.0)2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, Polyoxypropylen(2.0)polyoxyethylen(2.0)2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan und

Polyoxypropylen(6)2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan. Nicht beschränkende Beispiele für drei- oder höherwertige wasserhaltige Alkohole umfassen Sorbit, 1,2,3,6-Hexantetrol, 1,4-Sorbitan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythritol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,5-Pantantriol, Glycerin, 2 Methylpropantriol, 2-Methyl-1,2,4-Butantriol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und 1,3,5-Trihydroxymethylbenzol.

[0048] Nicht beschränkende Beispiele für ungesättigte Diole sind 2-Buten-1,4-diol, 3-Buten-1,6-diol oder 4-Buten-1,8-diol.

[0049] Copolymeren einschließlich Esterbindungen können ebenfalls verwendet werden. So können beispielsweise Produkte wie Petronauba C, Petrolite C-7500 und Petrolite C-8500 von Baker Hughes, die sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen beinhalten, zur Herstellung der hier bereitgestellten Verbundpartikel verwendet werden. Alternativ oder zusätzlich können auch Polyester/Polyurethane verwendet werden, wie unter Neocryl (Avecia, Inc.), Quilastic (Merquinsa) und Dispercoll (z.B. Dispercoll U54-Polymer von Covestro), Emuldur (BASF) oder Luphen (BASF) vertrieben oder offenbart in US6306942 oder US2017/212441, deren Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0050] Das Verfahren zur Herstellung des Polyesterharzes, ob kristallin oder amorph, ist nicht besonders beschränkt, und das Harz kann durch ein allgemeines Polyester-Polymerisationsverfahren zur Reaktion einer Säurekomponente und einer Alkoholkomponente, wie beispielsweise ein direktes Polykondensationsverfahren oder ein Esteraustauschverfahren, hergestellt werden. Das Verfahren kann entsprechend dem Typ der Monomere entsprechend ausgewählt werden. Das Molverhältnis von Säurekomponente zu Alkoholkomponente (Säurekomponente/Alkoholkomponente) bei der Reaktion variiert abhängig von Reaktionsbedingungen und kann jeder geeignete Wert sein, typischerweise nahe 1/1. Die Herstellung des Polyesterharzes kann bei einer Polymerisationstemperatur von 180 bis 230 °C durchgeführt werden. Die Reaktion kann durchgeführt werden, indem das bei der Kondensation entstehende Wasser und der Alkohol entfernt werden und gegebenenfalls der Druck im Reaktionssystem reduziert wird, sofern notwendig.

[0051] Wenn sich die Monomere bei der Reaktionstemperatur nicht auflösen oder miteinander nicht verträglich sind, kann ein hochsiedendes Lösungsmittel als Auflösungsassistent zugegeben werden, um die Monomere aufzulösen. Das hochsiedende Hilfslösungsmittel kann während der Polykondensationsreaktion aus der Reaktionsmischung destilliert werden. Wenn es ein Monomer mit schlechter Kompatibilität in der Copolymerisationsreaktion gibt, kann das Monomer mit schlechter Kompatibilität zuerst entweder mit der Säure oder dem Alkohol kondensiert werden, der mit dem Monomer mit schlechter Kompatibilität polykondensiert werden soll, und dann kann das Kondensat weiter einer Polykondensation mit Hauptkomponenten unterzogen werden.

[0052] Katalysatoren, die bei der Herstellung des Polyesterharzes verwendbar sind, sind beispielsweise Alkalimetallverbindungen wie die von Natrium oder Lithium; Erdalkalimetallverbindungen wie die von Magnesium oder Calcium; Metallverbindungen wie die von Zink, Mangan, Antimon, Titan, Zinn, Zirkonium oder Germanium; und Phosphorsäureverbindungen, Phosphorsäureverbindungen und Aminverbindungen. Spezifische Beispiele dafür sind Natriumacetat, Natriumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumcarbonat, Calciumacetat, Calciumstearat, Manganacetat, Zinkacetat, Zinkstearat, Zinknaphthenat, Zinkchlorid, Manganacetat, Mangannaphthenat, Titan tetraethoxid, Titan tetrapropoxid, Titan tetraisopropoxid, Titan tetrabutoxid, Antimon trioxid, Triphenylantimon, Tributylantimon, Zinnformiat, Zinnoxalat, Tetraphenylzinn, Dibutylzinn dichlorid, Dibutylzinnoxid, Diphenyltinn-oxid, Zirkoniumtetrabutoxid, Zirkoniumnaphthenat, Zirkonylcarbonat, Zirkonylacetat, Zirkonyl stearat, Zirkonyloctylat, Germaniumoxid, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Triethylamin und Triphenylamin.

[0053] Typischerweise weist mindestens ein Teil des Kern-Schale-Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von weniger als 200 °C auf, beispielsweise von 25 bis 150 °C. Wie hier in Verbindung mit dem kristallinen Polyester diskutiert, zeigt die DSC eines kristallinen Polyesters einen deutlichen endothermen Peak (und nicht eine schrittweise Veränderung). Die Beobachtung eines klaren endothermen Peaks in einer endothermen Menge in der DSC des Kern-Schale-Verbundpartikels gibt das Vorhandensein einer kristallinen Phase im Kern-Schale-Verbundpartikel an, die aus dem Vorhandensein des kristallinen Polyesters im Kern-Schale-Verbundpartikel resultiert.

[0054] In anderen Ausführungsformen stellt die Erfindung ein Verbundpartikel bereit, das einen Polyesterkern umfasst, der mindestens einen aus einem kristallinen Polyester und einem amorphen Polyester umfasst, und eine Schale, die aus einer radikalisch polymerisierten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung gebildet ist. Die Schale umfasst ein Polymer oder Copolymer aus einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen. Vorzugsweise befinden sich weniger als 25 Mol-%, z.B. weniger als 20 %, weniger als 15 %, mehr

als 10 %, bevorzugter weniger als 10 %, besonders bevorzugt weniger als 5 % des Kohlenstoffs in der Schale in ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie durch ^{13}C DPMAS (Direct Polarization Magic Angle Spinning) NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spektroskopie beurteilt. Zum Beispiel ist weniger als 1 Mol-% des Kohlenstoffs in der Schale Teil einer ethylenisch ungesättigten Gruppe. Alternativ oder zusätzlich beträgt ein Anteil der T0- und T1-Gruppen als Fraktion der gesamten T-Gruppen 5 bis 20%, beispielsweise 10% bis 15%, gemessen mit der ^{29}Si DPMAS NMR-Spektroskopie. In einer Organosilikatverbindung haben T0-Gruppen die Struktur -CSi(OX)₃, wobei die Gruppen X nicht alle gleich sein müssen, aber kein an das Sauerstoffatom in der Gruppe OX gebundenes Silizium aufweisen dürfen. T1-Gruppen haben die Struktur -CSi(OX)₂(OSi)-, T2-Gruppen haben die Struktur -CSi(OX)(OSi-)(OSi), und T3-Gruppen haben die Struktur -CSi(OSi-)(OSi-)(OSi-)(OSi-)(OSi-).

[0055] In einigen Ausführungsformen verkapselt der amorphe Polyester mindestens einen Teil des kristallinen Polyesters. In anderen Ausführungsformen existiert der amorphe Polyester in getrennten und diskreten Bereichen oder Domänen des Verbundpartikels. Der kristalline Polyester, der amorphe Polyester, die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung und alle Comonomere (jede oder beide von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen und Silanverbindungen) können wie hier beschrieben in Verbindung mit dem Verfahren zur Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel sein. In einigen Ausführungsformen wurde die Oberfläche des Verbundpartikels reagiert oder mit einem hydrophobisierenden Mittel behandelt. Das hydrophobisierende Mittel kann wie hier beschrieben in Verbindung mit dem Verfahren für die Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet werden.

[0056] In bestimmten Ausführungsformen weist das Verbundpartikel einen auf das Volumen bezogenen mittleren Durchmesser (d50) von ungefähr 50 nm bis ungefähr 1000 nm auf, z.B. ungefähr 100 nm bis ungefähr 900 nm, ungefähr 200 nm bis ungefähr 800 nm, ungefähr 300 nm bis ungefähr 700 nm, ungefähr 400 nm bis ungefähr 600 nm oder ungefähr 100 nm oder 250 nm bis ungefähr 500 nm, gemessen mittels Scheibenzentrifuge oder dynamischer Lichtstreuung. Die Kern-Schale-Verbundpartikel können kugelförmig sein oder eine entleerte kugelförmige oder bikonkav Scheibenform aufweisen. Alternativ oder zusätzlich kann die Schale Hohlräume oder Lücke aufweisen oder anderweitig nicht 100% der Oberfläche des Kerns bedecken. Der Polyesteranteil kann erhöht werden, ohne die Dicke der Schale zu verändern, die sich aus der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung ergibt, indem der Partikeldurchmesser vergrößert wird.

[0057] In bestimmten Ausführungsformen weist mindestens ein Teil des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von ungefähr 25 °C oder mehr auf, beispielsweise ungefähr 30 °C oder mehr, ungefähr 35 °C oder mehr, ungefähr 40 °C oder mehr, ungefähr 45 °C oder mehr, ungefähr 50 °C oder mehr, ungefähr 55 °C oder mehr, ungefähr 60 °C oder mehr, ungefähr 65 °C oder mehr, ungefähr 70 °C oder mehr, ungefähr 75 °C oder mehr, ungefähr 80 °C oder mehr, ungefähr 85 °C oder mehr, ungefähr 90 °C oder mehr, ungefähr 95 °C oder mehr, oder ungefähr 100 °C oder mehr. Alternativ oder zusätzlich weist mindestens ein Teil des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von ungefähr 200 °C oder weniger auf, z.B. ungefähr 195 °C oder weniger, ungefähr 190 °C oder weniger, ungefähr 185 °C oder weniger, ungefähr 180 °C oder weniger, ungefähr 175 °C oder weniger, ungefähr 170 °C oder weniger, ungefähr 165 °C oder weniger, ungefähr 160 °C oder weniger, ungefähr 155 °C oder weniger, ungefähr 150 °C oder weniger, ungefähr 145 °C oder weniger, ungefähr 140 °C oder weniger, ungefähr 135 °C oder weniger, ungefähr 130 °C oder weniger, ungefähr 125 °C oder weniger, ungefähr 120 °C oder weniger, ungefähr 115 °C oder weniger oder ungefähr 110 °C oder weniger. Somit kann mindestens ein Teil des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt aufweisen, der durch zwei der obigen Endpunkte begrenzt ist. So hat beispielsweise mindestens ein Teil der Verbundpartikel einen Schmelzpunkt von ungefähr 25 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 30 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 35 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 40 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 45 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 50 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 55 °C bis ungefähr 200 °C, ungefähr 55 °C bis ungefähr 195 °C, ungefähr 60 °C bis ungefähr 190 °C, ungefähr 70 °C bis ungefähr 185 °C, ungefähr 55 °C bis ungefähr 180 °C, ungefähr 75 °C bis ungefähr 175 °C, ungefähr 55 °C bis ungefähr 170 °C, ungefähr 55 °C bis ungefähr 165 °C, ungefähr 80 °C bis ungefähr 160 °C, ungefähr 85 °C bis ungefähr 155 °C, oder ungefähr 55 °C bis ungefähr 150 °C. Der Schmelzpunkt, der mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie bestimmt werden kann, zeigt das Vorhandensein mindestens einer kristallinen Phase im Verbundpartikel an.

[0058] Die Erfindung stellt auch einen Toner zur Verfügung, der Tonerpartikel und die erforderlichen Kern-Schale-Verbundpartikel umfasst. Die Kern-Schale-Verbundpartikel können mit Tonerpartikeln kombiniert werden, um den Toner zu bilden. Herkömmliche Toner können durch eine Reihe bekannter Methoden hergestellt werden, wie z.B. das Mischen und Erwärmten eines Harzes, Pigmentpartikel, optionale Ladungsverstärkende Additive und andere Additive in herkömmlichen Schmelzextrusionsvorrichtungen und ähnlichen Geräten. Herkömmliche Vorrichtungen zum Trockenmischen von Pulvern können zum Mischen oder Vermischen der Rußpartikel mit dem Harz verwendet werden. Andere Verfahren umfassen Sprühtrocknung und dergleichen. Auf

die Verbindung des Pigments und anderer Bestandteile mit dem Harz erfolgt im Allgemeinen ein mechanischer Abrieb und eine Klassifizierung, um Tonerpartikel mit einer gewünschten Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung bereitzustellen. Chemische Toner, auch chemisch hergestellte Toner genannt, werden in einer flüssigen Phase hergestellt; die Harzpartikel werden in der Regel in Gegenwart des Farbstoffs gebildet. So wurde beispielsweise ein Verfahren entwickelt, bei dem Polymerlatex mit wässriger Pigmentdispersion kombiniert und mit einem Koaguliermittel zu Polymerteilchen agglomeriert wird. Ein weiteres Verfahren beinhaltet die wässrige Suspensionspolymerisation einer Pigmentdispersion in mindestens einem Monomer. Außerdem wurde eine Pigment-/Polyesterharzdispersion hergestellt und mit Wasser kombiniert, gefolgt von der Verdampfung des Lösungsmittels.

[0059] Die Kern-Schale-Verbundpartikel können mit Toner kombiniert werden, der als externes Additiv verwendet werden kann, indem der Toner mit dem Kern-Schale-Verbundpartikel unter Verwendung eines Henschelmixers oder eines anderen geeigneten Mischers trocken gemischt wird. Alternativ kann eine Dispersion der Kern-Schale-Verbundpartikel mit Tonerteilchen durch ein Nassmischverfahren kombiniert werden, wie es in der WO2014/153355 offenbart. So kann beispielsweise Toner mit einer Dispersion der Verbundpartikel beschallt werden, bis eine gut gemischte Dispersion erhalten wird. Die Tonerpartikel mit um ihre Oberfläche herum angeordneten oder verteilten Kern-Schale-Partikeln können dann aus der Dispersion gewonnen werden, z.B. durch Wirbelbildung und Trocknung oder durch andere Verfahren zur Rückgewinnung von Partikeln aus der Dispersion.

[0060] Die Kern-Schale-Partikel können den Tonerzusammensetzungen eine Vielzahl von Vorteilen bereitstellten. Die Verwendung der Kern-Schale-Partikel als externe Additive stellt zusätzlichen Polyester an der Oberfläche des Toners bereit, so dass weniger Polyester in den Tonerpartikeln selbst verwendet werden kann. Kern-Schale-Verbundpartikel können schmelzen, so dass Tonerpartikel miteinander verklebt oder verschmolzen werden können, ohne dass das weitaus größere Tonerpartikel vollständig geschmolzen werden muss, was eine niedrigere Fixiertemperatur des Toners ermöglicht. Die Kern-Schale-Partikeladditive können auch in einem pulverisierten konventionellen Toner verwendet werden, um die Fixiertemperatur zu senken, da das Additiv kristallinen Polyester an die Oberfläche liefert. Solche Partikel wären leichter zu reinigen, da sie unregelmäßig geformt sind und eine raue Oberfläche aufweisen. Die Kern-Schale-Partikel können auch verwendet werden, um Wachse zu verkapseln und an die Oberfläche von herkömmlichen pulverisierten Tonern zu bringen, wo sie ein schnelles Ausblühen von Wachs auf der Toneroberfläche unter Anwendung von Wärme ermöglichen können, was zu einer Verringerung der Reibung zwischen Papier und Fixierwalze führt und dadurch Papierstau und Heißversatzprobleme vermeidet.

[0061] Darüber hinaus können die Kern-Schale-Verbundpartikel auch in Tonerteilchen verwendet werden. Die Partikel können kristallinen Polyester an den Toner abgeben, wodurch die Schmelztemperaturen gesenkt werden, während Verträglichkeitsprobleme vermieden werden, die sich aus direkten Mischungen von kristallinen und amorphen Polyestern ergeben. Alternativ oder zusätzlich können die Kern-Schale-Partikel verwendet werden, um Wachse in den Tonerpartikeln zu verkapseln.

[0062] Die Kern-Schale-Verbundpartikel können in Tintenstrahlinten verwendet werden. Diese Partikel sind in der Regel nicht hydrophobiert, da die Farben typischerweise wässrig sind. Die Partikel können zur Abgabe von Polyester als Teil der Tintenzusammensetzung verwendet werden. Die Kern-Schale-Partikel können zum Verkapseln von Polymeren verwendet werden, die ansonsten Ablagerungen auf dem Widerstand in einem Tintenstrahlkopf bilden würden. Die Dicke und der Vernetzungsgrad in der Schale können optimiert werden, um die mechanische Integrität des Partikels in einem Tintenbehälter aufrechtzuerhalten, aber das Partikel kann während thermisch induzierter oder piezoelektrischer Strahlprozesse brechen. Das Polymer kann zusammen mit der gedruckten Tinte mit einer Heißwalze oder einer IR-Lampe erwärmt werden, um das Polymer zu schmelzen und freizusetzen. Nach dem Abkühlen härtet das Polymer aus und bildet einen Film oder eine dauerhafte Beschichtung auf dem Druckbild.

[0063] Alternativ oder zusätzlich können die Kern-Schale-Partikel in eine Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet und/oder als Beschichtung für ein Aufzeichnungsmedium verwendet werden. So können beispielsweise hydrophile Kern-Schale-Partikel in Kombination mit den Siliziumdioxidpartikeln in der Beschichtungszusammensetzung, offenbart in der US 6861112, deren Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird, verwendet werden oder diese teilweise oder vollständig ersetzen. Während des Druckvorgangs wird das Aufzeichnungsmedium mit einer Beschichtung aus Kern-Schale-Verbundpartikel beispielsweise mit einer beheizten Walze oder einer Infrarotlampe erwärmt. Die Hitze schmilzt und setzt das Polymer in den Kern-Schale-Partikeln frei. Nach dem Abkühlen härtet das Polymer zu einem Film oder einer dauerhaften Beschichtung aus.

[0064] Die hier beschriebenen Kern-Schale-Verbundpartikel können auch in anderen Anwendungen Vorteile bieten, bei denen, wie bei Toner, ein freier Pulverfluss oder Glätte in geschmolzenen Materialien wünschenswert ist. Zum Beispiel können die Kernschalenpartikel als Fließhilfe in Pulvern für das selektive Lasersintern verwendet werden. Die Schmelz- oder Glasübergangstemperatur des Kerns kann nahe an der des Polymerpulvers, z.B. Polyamid oder Polyurethan, liegen, um eine gleichmäßige Schmelzleistung beim 3D-Druck zu erreichen. Die Verwendung von Kern-Schale-Verbundpartikel gemäß den Ausführungsformen der Erfindung kann auch zu einer glatteren Oberflächenstruktur für das fertige Teil führen.

[0065] Alternativ oder zusätzlich können die Kern-Schale-Verbundpartikel für den Transport von Arzneimitteln oder anderen chemischen Verbindungen angepasst werden. Zum Beispiel kann der Polyesterkern mit geeigneten Lösungsmitteln oder durch Erhitzen der Kern-Schale-Partikel entfernt werden, um den Polyester zu zersetzen und zu entfernen. Jedes Verfahren, das Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind, um chemische Verbindungen auf Silica-Partikel zu laden, kann verwendet werden, um pharmazeutische oder andere Zusammensetzungen auf die nach dem Entfernen des Polyesters verbleibende Schale aufzubringen. So können beispielsweise die aus ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen abgeleiteten Schalen mit einer gewünschten pharmazeutischen Verbindung in einer geeigneten Lösung inkubiert, gespült, um Überschüsse zu entfernen, und dann getrocknet werden, um mit dem Arzneimittel beladene Partikel herzustellen. In einigen Ausführungsformen kann die gewünschte chemische Verbindung kovalent an den hier vorgesehenen Hohlschalen befestigt werden.

Beispiele

[0066] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, sollten jedoch nicht so ausgelegt werden, dass sie den Umfang in irgendeiner Weise beschränken.

[0067] Materialien: Alle Lösungsmittel wurden von Sigma-Aldrich erworben und wie erhalten verwendet. 3-(Trimethoxsilyl)propylmethacrylat (MPS), Vinyltrimethoxysilan (VTMS), Hexamethyldisilazan (HMDZ) und Octyltrimethoxysilan (OTMS) wurden von Gelest Inc. erworben. Dispercoll U54 kristallines Polymer wurde von der Covestro AG erhalten und bei erhöhter Temperatur in einem Ofen getrocknet. Der getrocknete, heiße Polyester hat eine gelartige Morphologie und wurde in kaltem Wasser abgeschreckt, um die Massenmessungen in den folgenden Verfahren zu erleichtern. Amorpher Polyester (APE), Finetone T6694, wurde von Reichhold Co. erworben und wie erhalten verwendet.

Beispiel 1

[0068] Dieses Beispiel zeigt eine Synthese von Kern-Schale-Verbundpartikel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0069] Partikelbildung (Schritt #1). 10 g eines amorphen Polyesters, 10 g eines kristallinen Polyesters, 20 g MPS, 10 g Methylmethyleketon (MEK) und 5 g Isopropanol (IPA) werden in einem 500 ml-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem Überkopfrührmotor, einem Kühler, einem Thermoelement, und einem Heizmantel, kombiniert. Um die Polymere aufzulösen, wird die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb ungefähr 20 Minuten auf 65 °C erhöht, bis die Lösung transparent wird. Um eine vollständige Auflösung der Polymere sicherzustellen, wird die Reaktionsmischung weitere 30 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung werden 1 g 5 M wässriges Ammoniumhydroxid zugegeben und für ~10 min reagieren gelassen. Anschließend werden unter Verwendung einer Spritzenpumpe 100 g entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 1,67 ml/min zugegeben, bis eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet wurde.

[0070] Neutralisierung (Schritt #2). Zu der in Schritt #1 hergestellten gerührten Dispersion wird entionisiertes Wasser (DI water) zugegeben, um die Feststoffkonzentration auf ungefähr 10 Gew.-% zu bringen. Die Temperatur wird auf 85 °C erhöht und für zwei Stunden mit der Reaktionsmischung unter Stickstoff gehalten. Das MEK, der Alkohol und das Ammoniumhydroxid werden durch Destillation unter Verwendung eines Dean-Stark-Heads entfernt, bis der pH-Wert ungefähr 6,5 bis 7 beträgt.

[0071] Polymerisation (Schritt #3). Die gerührte Dispersion wird auf Raumtemperatur gebracht, die Rührgeschwindigkeit auf 380 U/min eingestellt und anschließend mit einer Spritzenpumpe 20 g Vinyltrimethoxysilan zugegeben. Die Temperatur wird auf 80 °C gebracht und 0,2 g Radikalinitiator (AIBN) hinzugefügt. Die radikalische Polymerisation lässt man bei 80 °C für eine Stunde fortschreiten, danach wird 5 M Ammoniumhydroxid zugegeben, um den pH-Wert auf 9,0-9,5 zu bringen. Man lässt die Reaktion für eine weitere Stunde fortschreiten.

[0072] Oberflächenbehandlung (Schritt #4). Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 75 °C gesenkt, und 2 g HMDZ und 2 g OTMS zu der Reaktion zugegeben. Man lässt die Oberflächenbehandlung bei 75 °C für 8 Stunden forschreiten.

[0073] Partikelisolierung und -trocknung (Schritt #5). Die fertige Dispersion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Vakuum gefiltert und bei Raumtemperatur unter einem Luftstrom getrocknet.

Beispiel 2

[0074] Dieses Beispiel zeigt eine Synthese von Kern-Schale-Verbundpartikel gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0075] Partikelbildung (Schritt #1). 32 g eines ersten kristallinen Polyesters mit einer Säurezahl von weniger als 10, 8 g eines zweiten kristallinen Polyesters mit einer Säurezahl von mehr als 10, 10 g MPS, 20 g Methylmethylethylketon (MEK) und 10 g Isopropanol (IPA) wurden in 500 ml-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem Überkopfrührmotor, einem Kühler, einem Thermoelement, und einem Heizmantel kombiniert. Um die Polymere aufzulösen, wurde die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb ungefähr 20 Minuten auf 65 °C erhöht, bis die Lösung transparent wurde. Um sicherzustellen, dass die Polymere vollständig aufgelöst sind, wurde die Reaktionsmischung für weitere 30 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung wurden 2 g 5 M wässriges Ammoniumhydroxid zugegeben, um mindestens 179 µmol Säuregruppen/g Polymer zu deprotonieren und ungefähr 20 Minuten lang reagieren gelassen. Anschließend wurden mit einer Spritzenpumpe 100 g entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,3 ml/min zugegeben, bis sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet wurde. Die fertige Dispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Proben für die Partikelgrößenverteilung, ¹³C DPMAS nmR und TEM-Messungen entnommen. Die nmR-Ergebnisse zeigten, dass die Methoxysilangruppen vom MPS, das in diesem Schritt zugegeben wurde, kondensiert waren, die Methacrylseitenketten jedoch noch sehr beweglich waren und sich wahrscheinlich an der Oberfläche des Polyesters befanden.

[0076] Neutralisierung (Schritt #2). Zu der in Schritt #1 hergestellten gerührten Dispersion wurde entionisiertes Wasser zugegeben, um die Feststoffkonzentration auf ungefähr 10 Gew.-% zu bringen. Die Temperatur wurde auf 85 °C erhöht und für zwei Stunden mit der Reaktionsmischung unter Stickstoff gehalten. Das MEK, der Alkohol und das Ammoniumhydroxid wurden durch Destillation mit einem Dean-Stark-Head entfernt, bis der pH-Wert ungefähr 6,5-7 betrug.

[0077] Polymerisation (Schritt #3) Die 44 g Feststoffe enthaltende Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und auf einen Feststoffgehalt von 12 Gew.-% verdünnt. Die Rührleistung wurde auf 380 U/min eingestellt und der Mischung 22 g MPS zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine zweite 22 g Aliquote MPS zugegeben und die Mischung für weitere 30 Minuten gerührt. Die Temperatur wurde auf 80 °C und die Rührgeschwindigkeit auf 200 U/min eingestellt, und der Reaktionsmischung wurden 0,55 g AIBN zugegeben. Die radikalische Polymerisation durfte eine Stunde lang bei 80 °C durchgeführt werden, danach wurden 5 M Ammoniumhydroxid zugegeben, um den pH-Wert auf 9,0 zu bringen. Die Reaktion durfte eine weitere Stunde dauern.

[0078] Proben wurden für die NMR gesammelt, und ²⁹Si DPMAS NMR zeigte starke T0 und T1 Peaks, was auf eine große Anzahl von nicht kondensierten Silanol- oder Methoxysilangruppen hinweist. ¹³C DPMAS NMR zeigte keine Doppelbindungen die von MPS stammten, was darauf hindeutet, dass die radikalische Polymerisation sehr effektiv war. Die Behandlung bei einem pH-Wert von 9 förderte die Kondensation von Silanolgruppen, und die Größenordnung der T0 und T1 Peaks (-40 - -44 ppm bzw. -48 - -52 ppm) in der NMR des fertigen Produkts war signifikant geringer als nach Schritt #3.

[0079] Oberflächenbehandlung (Schritt #4). Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 75 °C gesenkt, und 10 g HMDZ und 10 g OTMS in 50 ml Isopropylalkohol wurden der Reaktion zugegeben. Die Oberflächenbehandlung konnte bei 75 °C für 10 h fortgesetzt werden.

[0080] Partikelisolierung und -trocknung (Schritt #5). Die fertige Dispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, unter Vakuum gefiltert, mit zusätzlichem IPA gespült und bei Raumtemperatur unter Vakuum mit einem langsamen Stickstoffstrom getrocknet.

[0081] Waschen (Schritt #6). Zu 15 g Trockenprodukt wurden je 188 ml Dichlormethan und MEK in einem 0,5 l Rundkolben zugegeben. Die Mischung wurde eine Stunde lang ruhen gelassen, danach wurde die feste Phase durch Zentrifugation getrennt und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0082] Chemische Tonerproben wurden mit 2 Gew.-% der Kern-Schale-Verbundpartikel und ausreichend schwarzem Polyester-Chemietoner (Partikelgröße 8-12 µm, geliefert von Sinonar Inc.) zusammengesetzt, um eine 80 g Probe herzustellen. Der Toner und der Zusatzstoff wurden in einer IKA M20 Universalmühle (IKA Works, Inc., Wilmington NC) für 45 s gemischt. Die Mühle wurde im Impulsbetrieb betrieben (drei Zyklen von 15 s Mischer ein und 15 s Mischer aus), um zu verhindern, dass der Toner über seine Glasübergangstemperatur erhitzt wird. Die Kern-Schale-Verbundpartikel waren mit minimaler Agglomeration gut über die Oberfläche der Tonerteilchen verteilt.

Beispiel 3

[0083] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikel, die einen amorphen Polyester (Finetone T6694 Polyester) enthalten.

[0084] Synthese des Partikelkerns: 20 g Fineton T6694, 5 g MPS, 10 g MEK und 5 g Isopropylalkohol (IPA) wurden in einem Rundkolben kombiniert. Der Kolbeninhalt wurde gerührt und die Temperatur auf 65 °C erhöht. Nachdem alle Polymere gelöst waren, wurden 1 g einer wässrigen Lösung von 5 M NH₄OH zugegeben und die Mischung für ca. 20 min gerührt, danach wurden 100 ml entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,33 ml/min zugegeben, bis sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet hatte. Der pH-Wert dieser Emulsion betrug 9.

[0085] Synthese der Partikelschale: Die Reaktionsmischung wurde mit entionisiertem Wasser auf ~10 Gew.-% Feststoffe verdünnt. Ein Dean-Stark-Destillationshead wurde auf den Kolben gesetzt, die Temperatur auf 85 °C eingestellt und ein langsamer Stickstoffstrom durch den Headspace eingeschaltet. MEK, IPA und Ammoniumhydroxid wurden durch Destillation entfernt. Am Ende der Destillation betrug der pH-Wert 6,4 und die Konzentration der Feststoffe ungefähr 15 Gew.-%.

[0086] Die Reaktionsmischung, die 23 g Feststoffe enthält, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit entionisiertem Wasser auf 10 Gew.-% verdünnt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 380 U/min eingestellt und 17 g MPS hinzugefügt. Nach 30 min wurden weitere 17 g MPS zugegeben, und die Mischung wurde für weitere 30 min gerührt, danach wurde die Temperatur auf 80 °C, die Rührgeschwindigkeit auf 200 U/min eingestellt und 0,34 g AIBN-Radikalinitiator zugegeben. Die radikalische Polymerisation konnte bei 80 °C für 1 Stunde forschreiten.

[0087] Oberflächenbehandlung und Trocknung: Die Temperatur wurde auf 75 °C gesenkt, und eine Mischung aus 4 g OTMS und 4 g HMDZ in 20 ml IPA zugegeben und für 10 h reagieren gelassen. Die fertige Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, gefiltert, mit IPA gespült und bei Raumtemperatur auf dem Filter unter Vakuum in einem langsamen Stickstoffstrom getrocknet. REM-Mikroskopaufnahmen dieser Partikel sind in **Fig. 1** dargestellt. Die Partikelgröße wurde durch dynamische Lichtstreuung mit einem NanotracTM 252 Gerät gemessen (d₁₀ = 69 nm, d₅₀ = 106 nm, d₉₀ = 147 nm, d₉₅ = 161 nm).

[0088] Der Polyestergehalt der Kern-Schale-Verbundpartikel wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) mit einem TGA Q500-Gerät von TA Instruments bestimmt. Die Probentemperatur wurde von 25 °C auf 850 °C unter Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min angehoben und für 5 min bei einer konstanten Temperatur von 850 °C gehalten, worauf die Stickstoffatmosphäre auf Luft umgestellt wurde und die Probe für weitere 20 min bei 850 °C gehalten wurde. Der Gewichtsverlust während der 20 min wurde als Wasser- oder Restlösungsmittelverlust interpretiert. Der Gesamtgewichtsverlust nach der Temperaturrampe und dem Luftverbrauch wurde von 20 min bis ca. 107 min bestimmt. Der Gewichtsprozentsatz der verbrannten Probe wurde nach Korrektur der Gewichtsabnahme durch Verdunstung von Wasser/Restlösungsmittel berechnet. Der gemessene Gewichtsverlust betrug 79,6 Gew.-%, in enger Übereinstimmung mit dem theoretischen Prozentsatz (80,4 Gew.-%) von Polyester, der zur Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel des Beispiels verwendet wird.

Beispiel 4

[0089] Dieses Beispiel zeigt die Synthese von Kern-Schale-Partikel, die Dispercoll U54 kristallines Polyester-Polyurethan enthalten.

[0090] Synthese des Polymerkerns: 20 g des getrockneten Dispercoll U54 Polyester-Polyurethan, 10 g MPS, 10 g MEK und 5 g IPA wurden in einem Rundkolben kombiniert. Der Kolbeninhalt wurde gerührt und die Temperatur auf 65 °C erhöht. Nachdem sich alle Polymere gelöst hatten, wurden 1,1 g wässrige Lösung von 5 M

NH4OH zugegeben und die Mischung ungefähr 20 Minuten lang gerührt, danach wurden 100 ml entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 1,67 ml/min zugegeben, bis sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet hatte. Der pH-Wert dieser Emulsion betrug 9,4.

[0091] Synthese der Partikelschale: Die Reaktionsmischung wurde mit entionisiertem Wasser auf ungefähr 10 Gew.-% Feststoffe verdünnt. Ein Dean-Stark-Destillationshead wurde auf den Kolben gesetzt, die Temperatur auf 85 °C eingestellt und ein langsamer Stickstoffstrom durch den Headspace eingeschaltet. MEK, IPA und Ammoniumhydroxid wurden durch Destillation entfernt. Am Ende der Destillation betrug der pH-Wert 6,9 und die Konzentration der Feststoffe ungefähr 11,5 Gew.-%.

[0092] Die Reaktionsmischung enthaltend 27,5 g Feststoffen wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit entionisiertem Wasser auf 10 Gew.-% verdünnt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 380 U/min eingestellt und 17 g MPS hinzugefügt. Nach 30 min wurden weitere 13 g MPS zugegeben und die Mischung weitere 30 min gerührt, danach wurde die Temperatur auf 80 °C, die Rührgeschwindigkeit auf 200 U/min eingestellt und 0,4 g AIBN Radikalinitiator zugegeben. Die radikalische Polymerisation konnte bei 80 °C für 2 h forschreiten.

[0093] Oberflächenbehandlung und Trocknung: Die Temperatur wurde auf 75 °C gesenkt, und eine Mischung aus 3 g OTMS und 3 g HMDZ in 25 ml IPA zugegeben und für 10 h reagiert. Die fertige Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, gefiltert, mit IPA gespült und bei Raumtemperatur auf dem Filter unter Vakuum in einem langsamen Stickstoffstrom getrocknet.

[0094] Waschen: Die Partikel wurden zwei Stunden lang bei 55 °C in MEK (10% Feststoff) inkubiert, danach wurde die Feststoffphase durch Zentrifugation getrennt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Partikelgröße wurde wie oben beschrieben gemessen: d10 = 157 nm; d50 = 295 nm; d90 = 452 nm, d95 = 517 nm. REM-Mikroskop-Aufnahmen sind in **Fig. 2** dargestellt. Die TGA wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Der tatsächliche Gewichtsverlust, 80,1 Gew.-%, steht in enger Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, 80,2 Gew.-%, bezogen auf die relativen Anteile von Polyester und anderen Komponenten, die zur Herstellung der Kern-Schale-Verbundpartikel verwendet wurden.

[0095] Die Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf 100 °C bei 20 °C/min erwärmt, 1 min bei 100 °C gehalten und anschließend auf -50 °C/min bei 20 °C/min abgekühlt und 1 min lang bei -50 °C gehalten. Der Heiz-/Kühlzyklus wurde 3 mal wiederholt.

[0096] Der DSC-Scan des sauberen Dispercoll U54-Polymers zeigt drei Peaks (**Fig. 3A**): einen breiten exothermen Peak durch Kristallisation während der Abkühlung (Beginn bei +16 °C) und einen exothermen Peak und einen endothermen Peak während der Erwärmung, die der Kristallisation und dem Schmelzen entsprechen (Onsets bei -23 °C bzw. +49 °C). Die Kristallisation beim Erwärmen ist nicht ungewöhnlich und resultiert aus einer relativ schnellen Abkühlung, die die Kristallisation der Probe behindert. **Fig. 3B** zeigt einen DSC-Scan für die Kern-Schale-Verbundpartikel dieses Beispiels. Die Figur zeigt die Kristallisation und das Schmelzen von Dispercoll U54 Polymer während des Erwärmens. Ein exothermer Peak durch Polymerkristallisation während der Abkühlung ist wahrscheinlich sehr breit und konnte nicht identifiziert werden. Insgesamt wird das Kristallisations- und Schmelzverhalten von Polymeren vermutlich dadurch beeinflusst, dass das Polymer in 50-500 nm Kapseln mit wärmeisolierenden Wänden eingeschlossen ist.

Beispiel 5

[0097] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikeln mit kristallinem Polyester, PE4-8, synthetisiert durch CM-Tec. Inc. (1 Innovation Way, Suite 100, Newark, DE 19711) mit 1,10-Dodecan-disäure und 1,10-Decandiol.

	PE-4-8
Mw	111000
Mn	62600
Säurezahl	14
Tm (C)	82

[0098] Synthese des Partikelkerns: 10 g PE4-8, 2,5 g MPS, 5 g MEK und 3 g Isopropylalkohol (IPA) wurden in einem Rundkolben kombiniert. Der Kolbeninhalt wurde gerührt und die Temperatur auf 65 °C erhöht. Nachdem alle Polymere gelöst waren, wurden 0,7 g einer wässrigen Lösung von 6M NH4OH zugegeben und die Mischung ungefähr 20 min lang gerührt, woraufhin 100 ml entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,33 ml/min zugegeben wurden, bis eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet wurde. Der pH-Wert dieser Emulsion betrug 9,9.

[0099] Synthese der Partikelschale: Die Reaktionsmischung wurde mit entionisiertem Wasser auf ~10 Gew.-% Feststoffe verdünnt. Ein Dean-Stark-Destillationshead wurde auf den Kolben gesetzt, die Temperatur auf 85 °C eingestellt und ein langsamer Stickstoffstrom durch den Headspace eingeschaltet. MEK, IPA und Ammoniumhydroxid wurden durch Destillation entfernt. Am Ende der Destillation betrug der pH-Wert 6,8 und die Konzentration der Feststoffe ungefähr 15 Gew.-%.

[0100] Die Reaktionsmischung, die 12 g Feststoffe enthielt, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit entionisiertem Wasser auf 10 Gew.-% verdünnt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 300 U/min eingestellt und 6g MPS hinzugefügt. Nach 30 min wurden weitere 5 g MPS zugegeben und die Mischung noch weitere 30 min gerührt, danach wurde die Temperatur auf 80 °C, die Rührgeschwindigkeit auf 160 U/min eingestellt und 0,11 g AIBN-Radikalinitiator zugegeben. Die radikalische Polymerisation konnte bei 80 °C für 1 Stunde fortschreiten.

[0101] Oberflächenbehandlung und Trocknung: Die Temperatur wurde auf 75 °C gesenkt, und eine Mischung aus 2 g OTMS und 2 g HMDZ in 10 ml IPA wurde zugegeben und 10 h lang reagiert. Die fertige Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, gefiltert, mit IPA gespült und bei Raumtemperatur auf dem Filter unter Vakuum in einem langsamen Stickstoffstrom getrocknet. Die Partikelgrößenverteilung wurde durch dynamische Lichtstreuung mit einem NanotracTM 252 Partikelgrößenmessgerät gemessen, bevor die Dispersion gefiltert und getrocknet wurde ($d_{10} = 149$ nm, $d_{50} = 271$ nm, $d_{90} = 424$ nm, $d_{95} = 482$ nm).

[0102] Das trockene Produkt wurde mit MEK gewaschen (~10 Gew.-% der Dispersion von Verbundpartikeln in MEK bei 55 °C wurden für -1,5 h gerührt), getrocknet und mit 2 Gew.-% Beladung mit einem Polyester-Modell-Toner, wie vorstehend beschrieben, gemischt. **Fig. 4** zeigt REM-Aufnahmen von Verbundpartikeln auf der Toneroberfläche.

BEISPIEL 6

[0103] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikeln mit einem handelsüblichen amorphen Polyester, Finetone T-382ES von Reichhold.

	T-382ES Polymer
Mw	13.900
Mn	4760
Säurezahl	21
Tg (C)	56

[0104] Synthese des Partikelkerns: 20g T-382ES-Polymer, 5 g MPS, 10 g MEK und 5 g Isopropylalkohol (IPA) wurden in einem Rundkolben kombiniert. Der Kolbeninhalt wurde gerührt und die Temperatur auf 65 °C erhöht. Nachdem alle Polymere gelöst waren, wurden 1,3 g einer wässrigen Lösung von 6M NH4OH zugegeben und die Mischung ungefähr 20 min lang gerührt, woraufhin 100 ml entionisiertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,33 ml/min zugegeben wurden, bis sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion gebildet hatte. Der pH-Wert dieser Emulsion betrug 9,5.

[0105] Synthese der Partikelschale: Die Reaktionsmischung wurde mit entionisiertem Wasser auf ~10 Gew.-% Feststoffe verdünnt. Ein Dean-Stark-Destillationshead wurde auf den Kolben gesetzt, die Temperatur auf 85 °C eingestellt und ein langsamer Stickstoffstrom durch den Headspace eingeschaltet. MEK, IPA und Ammoniumhydroxid wurden durch Destillation entfernt. Am Ende der Destillation betrug der pH-Wert 6,4 und die Konzentration der Feststoffe ungefähr 15 Gew.-%.

[0106] Die Reaktionsmischung, die 23 g Feststoffe enthielt, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit entionisiertem Wasser auf 10 Gew.-% verdünnt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 380 U/min eingestellt und 15g MPS hinzugefügt. Nach 30 min wurden weitere 10 g MPS zugegeben und die Mischung noch weitere

30 min gerührt, danach wurde die Temperatur auf 80 °C, die Rührgeschwindigkeit auf 160 U/min eingestellt und 0,12 g AIBN-Radikalinitiator zugegeben. Die radikalische Polymerisation konnte bei 80 °C für 1 Stunde forschreiten.

[0107] Oberflächenbehandlung und Trocknung: Die Temperatur wurde auf 75 °C gesenkt, und eine Mischung aus 5 g OTMS und 5 g HMDZ in 10 ml IPA wurde zugegeben und 10 h lang reagiert. Die fertige Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, gefiltert, mit IPA gespült und bei Raumtemperatur auf dem Filter unter Vakuum in einem langsamen Stickstoffstrom getrocknet. Die Partikelgrößenverteilung wurde durch dynamische Lichtstreuung mit einem NanotracTM 252 Gerät gemessen, bevor die Dispersion gefiltert und getrocknet wurde ($d_{10} = 106$ nm, $d_{50} = 214$ nm, $d_{90} = 353$ nm, $d_{95} = 401$ nm).

[0108] Alle hier zitierten Referenzen, einschließlich Veröffentlichungen, Patentanmeldungen und Patente, werden hiermit in gleichen Umfang aufgenommen, als ob jede Referenz einzeln und spezifisch angegeben wäre, um durch Verweis aufgenommen zu werden, und in ihrer Gesamtheit hier dargelegt würden.

[0109] Die Verwendung der Begriffe „ein“ und „eine“ und „der/die/das“ und „mindestens ein/eine/einer“ und ähnlicher Verweise im Zusammenhang mit der Beschreibung der Erfindung (insbesondere im Zusammenhang mit den folgenden Ansprüchen) ist so auszulegen, dass sie sowohl Singular als auch Plural umfasst, sofern hier nichts Anderes angegeben oder durch den Kontext eindeutig widerlegt ist. Die Verwendung des Begriffs „mindestens einer“ gefolgt von einer Liste von einem oder mehreren Elementen (z. B. „mindestens einer von A und B“) ist so zu verstehen, dass ein Element, ausgewählt aus den aufgeführten Elementen (A oder B) oder eine Kombination von zwei oder mehreren der aufgeführten Elementen (A und B), gemeint ist, sofern hier nichts Anderes angegeben oder den Kontext eindeutig widerlegt ist. Die Begriffe „umfassend“, „habend“, „einschließend“ und „enthaltend“ sind als offene Begriffe zu verstehen (d. h. sie bedeuten „umfassend, aber nicht beschränkt auf“), sofern nicht anders angegeben. Die Angabe von Wertebereichen soll lediglich als Kurzform für die individuelle Bezugnahme auf jeden einzelnen Wert, der in den Bereich fällt, dienen, sofern hier nicht anders angegeben, und jeder einzelne Wert wird in die Beschreibung aufgenommen, als ob er hier einzeln aufgeführt wäre. Alle hier beschriebenen Verfahren können in jeder geeigneten Reihenfolge durchgeführt werden, sofern hier nichts Anderes angegeben ist oder der Kontext eindeutig widerspricht. Die Verwendung aller hier enthaltenen Beispiele oder exemplarischen Formulierungen (z.B. „wie“) dient lediglich der besseren Erläuterung der Erfindung und stellt keine Einschränkung des Umfangs der Erfindung dar, sofern nichts Anderes angegeben wird. Die Wortwahl in der Beschreibung sollte so ausgelegt werden, dass sie jedes nicht beanspruchte Element angibt, das für die Praxis der Erfindung wesentlich ist.

[0110] Bevorzugte Ausführungsformen dieser Erfindung werden hier beschrieben, einschließlich des besten den Erfindern bekannten Modus zur Durchführung der Erfindung. Variationen dieser bevorzugten Ausführungsformen können Fachleuten auf diesem Gebiet beim Lesen der vorstehenden Beschreibung offensichtlich werden. Die Erfinder erwarten von qualifizierten Fachleuten, dass sie solche Variationen anwenden, und die Erfinder beabsichtigen, dass die Erfindung anders als hier ausdrücklich beschrieben, ausgeübt wird. Dementsprechend umfasst diese Erfindung alle Modifikationen und Äquivalente des Gegenstands, der in den beigefügten Ansprüchen aufgeführt ist, soweit dies nach geltendem Recht zulässig ist. Darüber hinaus wird jede Kombination der oben beschriebenen Elemente in allen möglichen Variationen davon von der Erfindung erfasst, sofern hier nichts Anderes angegeben ist oder der Kontext eindeutig widerspricht.

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 8945804 [0041]
- US 8895145 [0042]
- US 7951519 [0044]
- EP 2985303 A1 [0044]
- EP 2984118 A1 [0044]
- EP 2984119 A1 [0044]
- EP 2833209 A1 [0044]
- JP 2015059952 [0044]
- JP 2016061875 [0044]
- JP 2016033648 [0044]
- JP 2015169784 [0044]
- JP 2015166808 [0044]
- JP 2015055848 [0044]
- US 20150072287 [0044]
- US 20150072278 [0044]
- US 20150056549 [0044]
- JP 2015001720 [0044]
- JP 2014232169 [0044]
- JP 2014186231 [0044]
- JP 2014074892 [0044]
- US 20140099579 [0044]
- US 20140080050 [0044]
- JP 2014048576 [0044]
- JP 2013140339 [0044]
- JP 2013134489 [0044]
- JP 2013130824 [0044]
- US 20130157193 [0044]
- EP 2605070 [0044]
- JP 2013097321 [0044]
- JP 2013015771 [0044]
- US 20130017481 [0044]
- JP 2012255957 [0044]
- JP 2011132500 [0044]
- JP 2010107673 [0044]
- JP 2010060651 [0044]
- US 0100047706 [0044]
- JP 2009300848 [0044]
- US 20080050669 [0044]
- JP 2005275234 [0044]
- JP 2005049489 [0044]
- JP 2003270853 [0044]
- JP 2003177574 [0044]
- JP 2001222138 [0044]
- JP 04330459 [0044]
- JP 04250462 [0044]
- JP 04250464 [0044]
- JP 02198455 [0044]
- US 6306942 [0049]
- US 2017212441 [0049]
- WO 2014/153355 [0059]
- US 6861112 [0063]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Fukuri et al., Journal of Imaging Science and Technology, 2011, 55(1): 010509-010509-8 [0044]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Verbundpartikel, umfassend:

- (i) Bereitstellen einer Lösung, umfassend einen oder mehrere Polyester und bis zu 10 Massenteile pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters einer ersten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxysilangruppen in einem organischen Lösungsmittel;
- (ii) Zugeben von ausreichend Base zu der in Schritt (i) bereitgestellten Lösung, um Säuregruppen am Polyester in Lösung zu deprotonieren;
- (iii) Zugeben von Wasser zu der in Schritt (ii) erhaltenen Lösung, um eine Emulsion zu bilden;
- (iv) Destillieren mindestens eines Teils des Lösungsmittels und der Base aus der Emulsion, um die Emulsion auf einen pH-Wert von 5 bis 7 zu bringen;
- (v) Zugeben von bis zu 30 Massenteilen einer zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxy-silan gruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters zur Emulsion;
- (vi) radikalisches Polymerisieren der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung, um eine Dispersion von Kern-Schale-Partikeln bereitzustellen; und
- (vii) Vernetzen der polymerisierten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung durch Hydrolisieren und Kondensieren mindestens eines Teils der Alkoxysilangruppen, wobei die Kern-Schale-Verbundpartikel mit insgesamt mindestens 0,1 Teilen einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung mit Alkoxysilangruppen pro Teil der Gesamtmenge des Polyesters hergestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, des Weiteren umfassend das Oberflächenbehandeln der Kern-Schale-Partikel mit einem hydrophobisierenden Mittel.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das hydrophobisierende Mittel ein Silan, ein Siloxan, ein Silazan oder eine Kombination von zwei oder mehreren dieser ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das hydrophobisierende Mittel ein Silan und/oder ein Silazan umfasst und wobei Vernetzen und Hydrophobieren gleichzeitig durchgeführt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die erste und zweite ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Polyester mindestens einen kristallinen Polyester, mindestens einen amorphen Polyester oder eine Mischung aus einem kristallinen und einem amorphen Polyester umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der kristalline Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, wobei der kristalline Polyester eine Säurezahl von ungefähr 1 mg KOH/ bis ungefähr 30 mg KOH/g aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei der amorphe Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 50.000 aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei der amorphe Polyester eine Säurezahl von ungefähr 5 mg KOH/ bis ungefähr 50 mg KOH/g aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei ein Anteil der Alkoxysilangruppen der ersten ethylenisch ungesättigten Silanverbindung vor der radikalischen Polymerisation hydrolysiert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, des Weiteren umfassend das Zugeben eines Vinylmonomers, eines Acrylmonomers oder eines Alkoxysilans zu der Emulsion in Schritt (v).

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, wobei die Lösung aus Schritt (i) zwei kristalline Polyester umfasst.

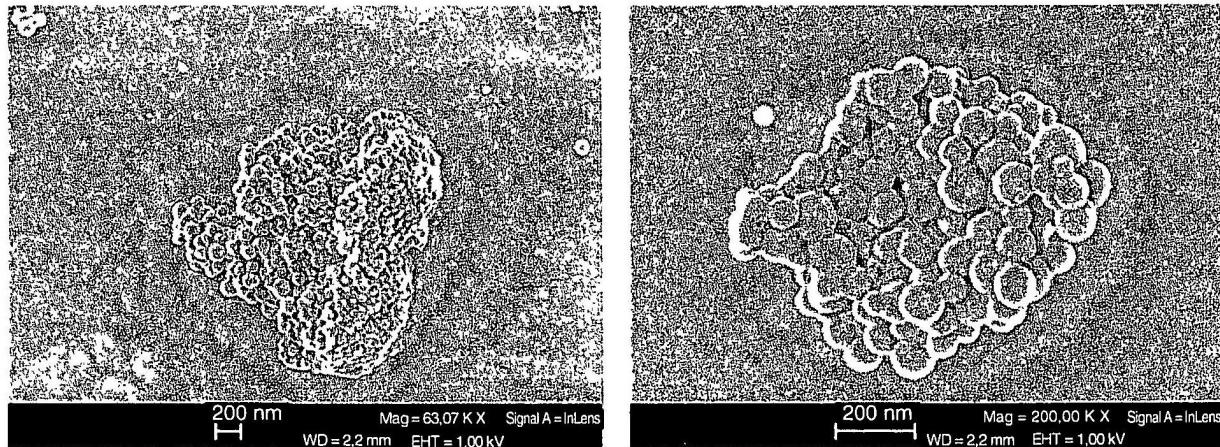
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Emulsion eine Öl-in-Wasser-Emulsion ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei mindestens ein Anteil eines Kerns des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von bis zu ungefähr 200 °C aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei mindestens ein Anteil des Kerns des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von 25 bis 150 °C aufweist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, des Weiteren umfassend das Isolieren der Kern-Schale-Partikel.
18. Verfahren nach Anspruch 17, des Weiteren umfassend das Waschen der Kern-Schale-Partikel mit Lösungsmittel.
19. Verfahren nach Anspruch 17, ferner umfassend das Trocknen der Kern-Schale-Partikel, um ein trockenes Pulver aus Kern-Schale-Partikel bereitzustellen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die ersten und zweiten ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen unabhängig voneinander eine Struktur $R^4SiR'_m(OR'')_n$ aufweisen, wobei R^4 entweder C2-C4 Alkenyl oder $R^3C(CH_2)(CO)OR^{2-}$ ist, R^3 entweder H oder C1-C6 Alkyl ist, R^2 C3-C22 Alkylen ist und R' und R'' unabhängig C1-C6 Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0-2 ist und n eine ganze Zahl von 1-3 ist, wobei $m+n=3$.
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die erste und zweite ethylenisch ungesättigten Silanverbindungen (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat sind.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei das Polymerisieren der ethylenisch ungesättigten Silanverbindung das Zugeben eines Radikalpolymerisationsinitiators zu der Emulsion umfasst.
23. Verbundpartikel, hergestellt nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 22.
24. Tonerzusammensetzung, umfassend Tonerpartikel und die durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 hergestellte Verbundpartikel.
25. Verbundpartikel, umfassend einen Kern, umfassend einen amorphen Polyester, einen kristallinen Polyester oder eine Mischung aus einem amorphen Polyester und einem kristallinen Polyester, und eine Schale, umfassend ein Polymer oder Copolymer einer ethylenisch ungesättigten Silanverbindung, wobei weniger als 25 Mol-% des Kohlenstoffs in der Schale Teil einer ethylenisch ungesättigten Gruppe sind.
26. Verbundpartikel nach Anspruch 25, wobei ein Anteil der T0 und T1 Gruppen als Fraktion der gesamten T-Gruppen 5 bis 20% beträgt, gemessen mittels ^{29}Si DPMAS NMR-Spektroskopie.
27. Verbundpartikel nach Anspruch 25, wobei der kristalline Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000 aufweist.
28. Verbundpartikel nach Anspruch 25 oder 27, wobei der kristalline Polyester eine Säurezahl von ungefähr 1 mg KOH/ bis ungefähr 30 mg KOH/g aufweist.
29. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei der amorphe Polyester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ungefähr 10.000 bis ungefähr 50.000 aufweist.
30. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 29, wobei der amorphe Polyester eine Säurezahl von ungefähr 5 mg KOH/ bis ungefähr 50 mg KOH/g aufweist.
31. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 30, wobei die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung eine Struktur $R^4SiR'_m(OR'')_n$ aufweist, wobei R^4 entweder C2-C4 Alkenyl oder $R^3C(CH_2)(CO)OR^{2-}$ ist, R^3 entweder H oder C1-C6 Alkyl ist, R^2 C3-C22 Alkylen ist und R' und R'' unabhängig C1-C6 Alkyl sind, m eine ganze Zahl von 0-2 ist und n eine ganze Zahl von 1-3 ist, wobei $m+n=3$.
32. Verbundpartikel nach Anspruch 31, wobei die ethylenisch ungesättigte Silanverbindung (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat ist.

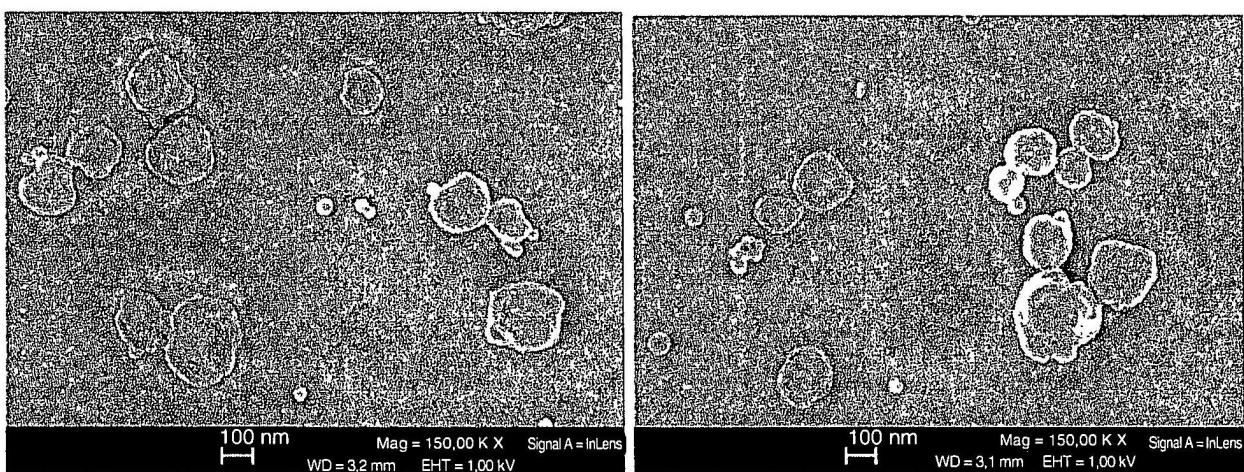
33. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 32, wobei die Oberfläche des Verbundpartikels mit einem hydrophobisierenden Mittel umgesetzt wurde.
34. Verbundpartikel nach Anspruch 33, wobei das hydrophobisierende Mittel ein Silan, ein Silazan, ein Siloxan oder eine Kombination dieser ist.
35. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 34, wobei das Verbundpartikel einen auf das Volumen bezogenen mittleren Durchmesser (d50) von ungefähr 10 nm bis ungefähr 1000 nm aufweist.
36. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 35, wobei ein Massenverhältnis von Polyester: ethylenisch ungesättigter Silanverbindung von 1:0,1 bis 1:40 beträgt.
37. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 36, wobei mindestens ein Anteil des Kerns des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt bis zu 200 °C aufweist.
38. Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 36, wobei mindestens ein Anteil des Kerns des Verbundpartikels einen Schmelzpunkt von 25 bis 150 °C aufweist.
39. Toner, umfassend Tonerpartikel und das Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 38.
40. Tintenstrahlintante, umfassend das Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 38.
41. Aufzeichnungsmedium, umfassend das Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 38.
42. Pulverpräparat zum selektiven Lasersintern, umfassend ein Polymerpulver und das Verbundpartikel nach einem der Ansprüche 25 bis 38.
43. Verfahren zur Herstellung einer verkapselten chemischen Spezies, umfassend: Entfernen einer Polyesterphase aus den Kern-Schale-Partikeln nach einem der Ansprüche 25 bis 38; und Inkubieren der resultierenden Schalen mit den zu verkapselnden chemischen Spezies.
44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei die chemische Spezies eine pharmazeutische Zusammensetzung ist.
45. Verfahren nach Anspruch 43 oder 44, des Weiteren umfassend das Isolieren und Trocknen der inkubierten Schalen, um ein von den Schalen verkapseltes Pulver der chemischen Spezies zu bilden.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

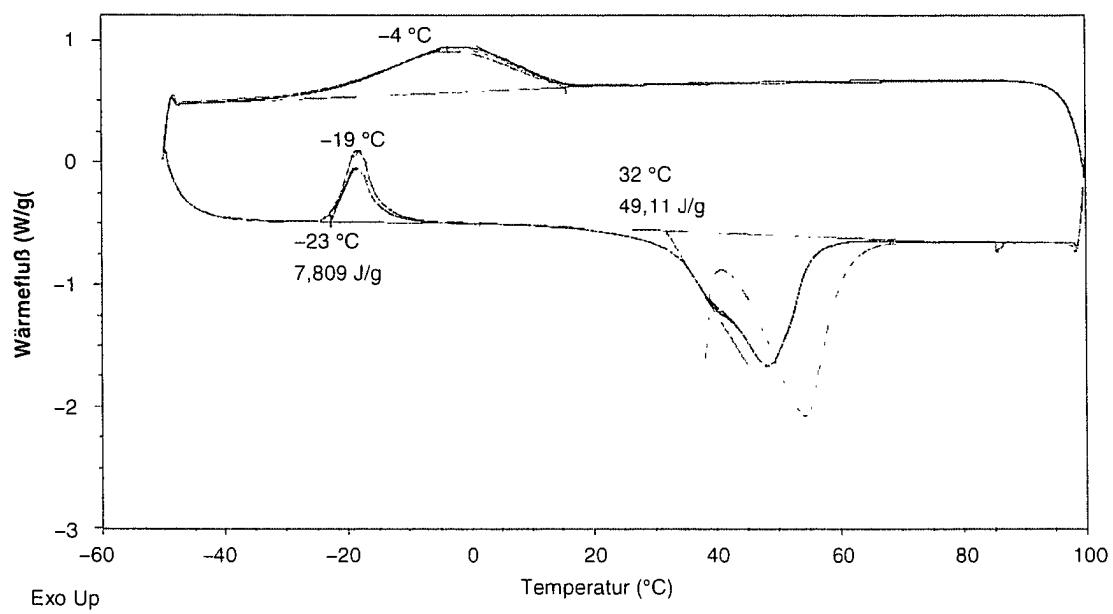
Anhängende Zeichnungen



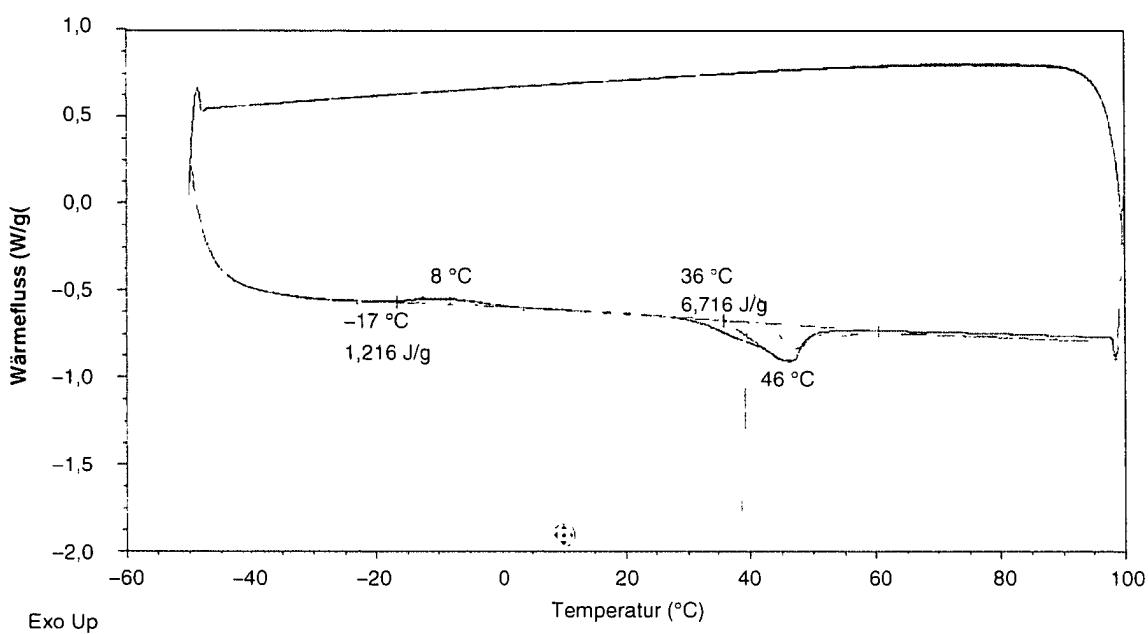
Figur 1



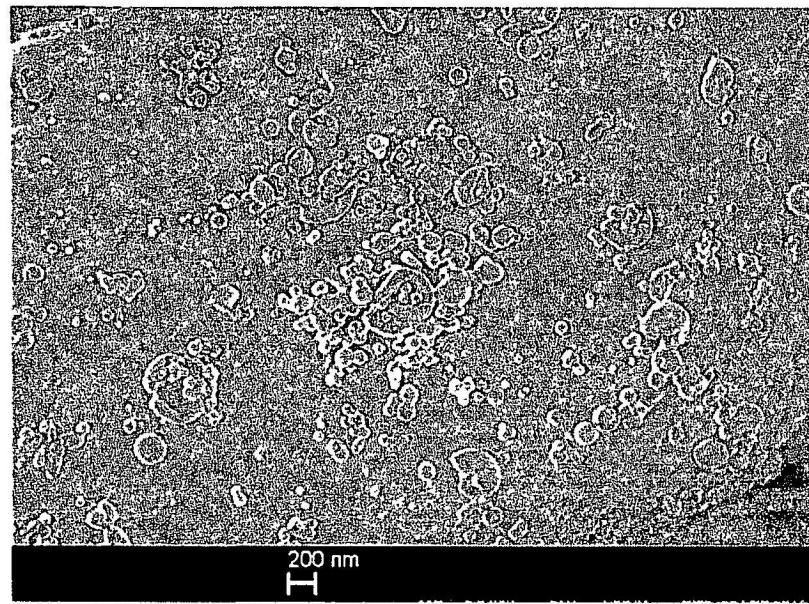
Figur 2



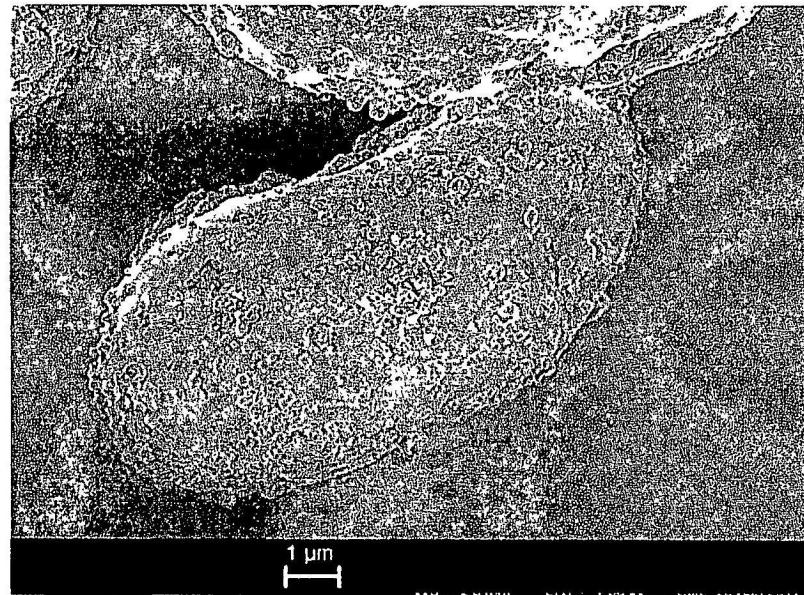
Figur 3A



Figur 3B



Figur 4A



Figur 4B