



(10) **DE 10 2013 221 780 A1** 2014.05.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 221 780.3**

(22) Anmeldetag: **25.10.2013**

(43) Offenlegungstag: **08.05.2014**

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

(30) Unionspriorität:

**13/667,448**                      **02.11.2012**    **US**

(71) Anmelder:

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

(74) Vertreter:

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

(72) Erfinder:

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

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **POLYMERISIERTER, LADUNGSSTEIGERNDER SPACER PARTICLE**

(57) Zusammenfassung: Ein Tonerpartikel weist einen Kern auf und eine Hülle umgibt den Kern, wobei die Hülle einen polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel enthält, der ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels und eines Monomers ist. Ein Verfahren zur Herstellung von Tonerpartikeln enthält die Bildung eines Gemischs durch Zusammenmischen einer ersten Emulsion, die ein Harz enthält, optional eines Wachses, optional eines Farbstoffs, optional eines Tensids, optional eines Fällungsmittels sowie eines oder mehrerer zusätzlicher optionaler Zusatzmittel, Erhitzen des Gemischs, um aggregierte Partikel im Gemisch zu bilden, die Bildung einer zweiten Emulsion, die ein Monomer und ein Ladungskontrollmittel enthält, das Polymerisieren der zweiten Emulsion, um ein Copolymer des Monomers und des Ladungskontrollmittels zu bilden und das Einarbeiten des Copolymers in die Tonerpartikel, wobei die aggregierten Partikel einen Kern aus den Tonerpartikeln bilden.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Offenbarung betrifft im Allgemeinen Tonerverfahren und insbesondere die Emulsionsaggregation und Koaleszenzverfahren sowohl als auch Tonerzusammensetzungen, die durch solche Verfahren gebildet werden, und Entwicklungsprozesse, die solche Toner einsetzen.

**[0002]** Bei einer Reihe von elektrofotografischen Motoren und Prozesse werden Tonerabbildungen auf Substrate abgelegt. Die Toner können dann auf dem Substrat durch Erhitzen des Toners mit einer Kontaktfixiereinheit oder einer Nicht-Kontaktfixiereinheit auf dem Substrat aufgeschmolzen werden, wobei die übertragene Hitze die Tonermischung auf das Substrat aufschmelzt. Die Qualität der entwickelten Abbildung kann jedoch unter anderem von den Merkmalen der Tonerzusammensetzung, dem Alter des Toners (gemessen an der Anzahl von fertiggestellten Druckzyklen, welche die Tonerzusammensetzung eingesetzt haben) und davon abhängen, wie die Tonerzusammensetzung auf die Veränderungen der Betriebsbedingungen reagiert, wie z.B. die Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit.

**[0003]** Viele der derzeitigen Tonerformulierungen zeigen eine Ladung, die temperatur- und feuchtigkeitsspezifisch ist. Viele Tonerformulierungen haben z.B. unter den Bedingungen von Raumtemperatur (70 °F, 20 % LF) und niedriger Temperatur, niedriger Luftfeuchtigkeit (60 °F, 10 % LF) eine mittelmäßige Leistung, deren Leistung wird jedoch unter den Bedingungen hoher Temperatur, hoher Luftfeuchtigkeit (80 °F, 80 % LF) zunehmend schlechter. Eine zufriedenstellende Leistung über einen weiteren Bereich an Betriebsbedingungen ist erwünscht, da die Tonerzusammensetzung einem Bereich von verschiedenen Betriebsbedingungen ausgesetzt werden kann, während trotzdem eine hohe Druckqualität gefordert wird.

**[0004]** Die bisher vorgeschlagenen Lösungen zu diesem Problem beinhalteten das Einarbeiten eines Ladungskontrollmittels (CCA) in die Tonerzusammensetzung, entweder durch Hinzufügen eines Ladungskontrollmittels als ein externer Zusatzstoff zur Tonerpartikeloberfläche, an der das Ladungskontrollmittel auf der Oberseite der Tonerpartikel vermischt wird, oder durch Hinzufügen des Ladungskontrollmittels direkt in die Tonerpartikel als ein interner Zusatzstoff. Das Einarbeiten in den Toner verbesserte jedoch die Ladung nicht ausreichend und der Zusatz als ein externer Zusatzstoff führte nicht mit der Zeit zu konsistenten Ladungsmerkmalen bei einer alternden Tonerzusammensetzung. Keiner dieser Ansätze stellte eine effektive Lösung der Bereitstellung einer mit der Zeit konsistenten Tonerpartikelladung.

**[0005]** Dieses Problem wird wiederum durch die zunehmenden Bedürfnisse erschwert, die an den Entwicklungsprozess des Toners gestellt werden. Es werden z.B. elektrofotografische Motoren und Prozesse implementiert, die höhere Druckzahlen erfordern, wobei die Tonerzusammensetzung eine bezüglich der Anzahl der Abbildungszyklen erhöhte Haltbarkeitsdauer aufweist. Bei vielen der Tonerzusammensetzung hat der Bedarf nach höheren Druckzahlen jedoch zu dem Problem geführt, dass sich der Einschlag in die Oberfläche der Tonerpartikel erhöht, was das Ziel der längeren Druckhaltbarkeit nachteilig beeinflusst. Während der Toner über 10.000, 20.000 und sogar 30.000 Drucke hinaus altert, werden die Zusatzstoffe derart in die Toneroberfläche eingeschlagen, sodass Ladungen reduziert und Druckerstörungen erhöht werden.

**[0006]** Es besteht deshalb ein Bedarf nach Tonerzusammensetzungen, die konsistentere Ladungsmerkmale über die Haltbarkeitsdauer des Toners bereitstellen. Es besteht ebenso ein Bedarf nach Tonerzusammensetzungen, bei welchen die Zusatzstoffe nicht derart in die Tonerpartikeloberfläche eingeschlagen werden, bevor das Ende der Kassettenehaltbarkeit erreicht worden ist, wodurch somit eine bessere Druckleistung und Konsistenz in einem weiteren Bereich an Temperatur-/Luftfeuchtigkeitszonen und eine verbesserte Kassettenehaltbarkeit erreicht werden.

**[0007]** Die vorliegende Offenbarung stellt einen Tonerpartikel bereit, umfassend eine Hülle, die den Kern umgibt, wobei die Hülle einen polymerisierten ladungssteigernden Distanzpartikel umfasst, umfassend ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels und eines Monomers.

**[0008]** Die vorliegende Offenbarung stellt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Tonerpartikeln bereit, wobei das Verfahren folgendes umfasst:

Bilden eines Gemisches durch Vermischen von zunächst einer ersten Emulsion, die ein Harz, optional ein Wachs, optional einen Farbstoff, optional ein Tensid, optional Fällungsmittel sowie einen oder mehrere zusätzliche optionale Zusatzstoffe enthält;

Erhitzen des Gemisches, um aggregierte Partikel im Gemisch zu bilden;

Bilden einer zweiten Emulsion, umfassend:

ein Monomer; und

ein Ladungskontrollmittel;

Polymerisieren der zweiten Emulsion, um ein Copolymer des Monomers und des Ladungskontrollmittels zu bilden; und

Einarbeiten des Copolymers in die Tonerpartikel, wobei die aggregierten Partikel einen Kern aus Tonerpartikeln bilden.

**[0009]** Die vorliegende Offenbarung stellt ferner einen Toner bereit, umfassend Tonerpartikel, die einen Kern und eine Hülle umfassen, die den Kern umgibt, wobei die Hülle einen polymerisierten ladungssteigernden Distanzpartikel umfassen, der ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels und eines Monomers umfasst.

**[0010]** Die vorliegende Offenbarung stellt ein Tonerpartikel bereit, umfassend einen Kern und eine Hülle, wobei die Hülle einen polymerisierten ladungssteigernden Distanzpartikel umfasst. Das polymerisierte ladungssteigernde Distanzpartikel enthält ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels (CCA) und eines Monomers. Daher wird das CCA in die Tonerpartikel eingearbeitet und ist Teil der Hülle derselben. Dies führt zu einer Reihe von Vorteilen gegenüber Tonerzusammensetzungen, bei denen das CCA in den Kern der Tonerpartikel eingearbeitet wird, und gegenüber Tonerzusammensetzungen, bei denen das CCA als ein externer Zusatzstoff zu den Tonerpartikeln hinzugefügt wird.

**[0011]** Das Einarbeiten des CCA in die Hüllendistanzpartikel durch Co-Polymerisierung reduziert die Wechselwirkung des Ladungskontrollmittels mit den Carbonsäuregruppen bei der Emulsionsaggregation und den Koaleszenzprozessen, wodurch der Verlust des CCA aus den Tonerpartikeln reduziert wird. Dies verbessert die negative Ladung des Toners ferner, was zu einem Toner mit ausgezeichneten Ladungsmerkmalen führt und die Haltbarkeitsdauer des Toners verlängert. Da das Einarbeiten des CCA in die Hüllendistanzpartikel die Menge an herkömmlichen Oberflächenzusatzstoffen reduziert, die zum Einstellen der reibungselektrischen Ladung erforderlich sind, kann dieses Einarbeiten ebenfalls zu einer Kostenersparnis führen.

**[0012]** Bei der Herstellung des Toners kann jedes beliebige Monomer eingesetzt werden, das für die Herstellung eines Latex zur Verwendung in einem Toner geeignet ist.

**[0013]** Das Latexpolymer kann ein einzelnes Polymer oder eine Mischung aus Polymeren enthalten. Zu den geeigneten Polymeren zählen Styrolacrylate, Styrolbutadiene, Styrolmethacrylate und insbesondere Poly(styrol-alkylacrylate), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-1,3-dien-acrylsäure), Poly(styrol-alkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-1,3-dien-acrylnitril-acrylsäure), Poly(alkylacrylat-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly(styrol-butadien-acrylsäure), Poly(styrol-butadien-methacrylsäure), Poly(styrol-butadien-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-butylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-butylacrylat-methacrylsäure), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril-acrylsäure), Poly(styrol-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(styrol-butylmethacrylat), Poly(styrol-butylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-butylmethacrylat-acrylsäure), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), Poly(butylmethacrylat-acrylsäure), Poly(acrylnitril-butylacrylat-acrylsäure) sowie Kombinationen davon. Die Polymere können Block-, Random- oder alternierende Copolymere sein.

**[0014]** Es können ebenfalls Polyesterharze verwendet werden, um ein Latexpolymer zu bilden. Das Polyesterharz kann zusätzlich zu den oben beschriebenen Latexpolymeren enthalten sein oder kann für das Latexpolymer substituiert sein.

**[0015]** Es kann ein beliebiges Polyesterharz für die Herstellung von Polyesterlatex eingesetzt werden. Das Harz kann dabei ein nichtkristallines Harz, ein kristallines Harz und/oder eine Kombination davon sein. Das Harz kann ein Polyesterharz, wie in den U.S.-Patenten Nr. 6,593,049 und 6,756,176 beschrieben, sein. Zu den geeigneten Harzen zählen ebenfalls Mischungen aus einem nichtkristallinen Polyesterharz und einem kristallinen Polyesterharz, wie im U.S.-Patent Nr. 6,830,860 beschrieben.

**[0016]** Das Polyesterharz kann aus den Reaktionsprodukten von Bis Phenol A und Propylenoxid oder Propylencarbonat sowohl aus auch aus den Polyestern erhalten werden, die durch Reaktion mit diesen Reaktionsprodukten mit Fumarsäure erhalten werden, wie im U.S.-Patent Nr. 5,227,460 offenbart, und mit verzweigten Polyesterharzen, die aus der Reaktion von Dimethylterephthalat mit 1,3-Butandiol, 1,2-Propandiol und Pentaerythritol resultieren.

**[0017]** Falls das Polymer nicht als Emulsion gebildet wird, erfordert der Emulsionsaggregationsprozess (EA), dass Polymere zuerst in Latexemulsionen durch ein Lösungsmittel formuliert werden, das Batch-Verfahren beinhaltet, wie z.B. eine Lösungsmittel-Flash-Emulgierung und/oder eine Phaseninversionsemulgierung auf Lösungsmittelbasis.

**[0018]** Das quervernetzte Harz kann ein quervernetztes Polymer sein, wie z.B. quervernetzte Styrolacrylate, Styrolbutadiene und/oder Styrolmethacrylate. Geeignete quervernetzte Harze sind quervernetzte Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-butadien-acrylsäure), Poly(styrol-isopren-acrylsäure), Poly(styrolalkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(alkalmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkalmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-acrylsäure), Poly(styrol-alkylacrylat-acrylnitrilacrylsäure), quervernetzte Poly(alkylacrylat-acrylnitril-acrylsäure) sowie Mischungen davon.

**[0019]** Ein Quervernetzer, wie z.B. Divinylbenzen oder ein anderes Divinyl aromatisches oder Divinylacrylat oder Methacrylatmonomere, können ebenfalls zum Quervernetzen des Polymers verwendet werden Ein Quervernetzer kann in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 25 Gew.-% des quervernetzten Harzes vorhanden sein, wie z.B. von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% oder von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%.

**[0020]** Die quervernetzten Harzpartikel können im Toner in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% des Toners vorhanden sein, wie z.B. von etwa 4 bis etwa 15 Gew.-% oder von etwa 5 bis etwa 14 Gew.-%.

**[0021]** Das zur Bildung des Toners verwendete Harz kann eine Mischung aus einem Gelharz und einem nichtquervernetzten Harz sein. Ein Gellatex kann zu dem im Tensid suspendierten, nichtquervernetzten Harz hinzugefügt werden. Ein Gellatex bezieht sich z.B. auf ein Latex, das quervernetztes Harz oder Polymer oder Mischungen davon enthält, oder auf ein nichtquervernetztes Harz, das einer Quervernetzung ausgesetzt worden ist.

**[0022]** Das Gellatex kann quervernetzte Submikron-Harzpartikel enthalten, die eine Größe von etwa 10 bis etwa 200 nm an Durchschnittsvolumendurchmesser aufweisen, wie z.B. von etwa 20 bis etwa 100 nm oder von etwa 30 bis etwa 80 nm. Das Gellatex kann in einer wässrigen Phase von Wasser suspendiert sein, das ein Tensid enthält, wobei das Tensid in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtfeststoffe vorhanden sein kann, wie z.B. von etwa 0,7 bis etwa 2 Gew.-% oder von etwa 0,75 bis 1,5 Gew.-%.

**[0023]** Farbstoffe, Wachse und andere Zusatzstoffe, die zur Bildung der Tonerzusammensetzungen verwendet werden, können in den Dispersionen vorhanden sein, einschließlich Tensiden. Weiterhin können Tonerpartikel durch Emulsionsaggregatsverfahren gebildet werden, wobei das Harz und die anderen Komponenten des Toners in ein oder mehrere Tenside gegeben werden, eine Emulsion gebildet wird, die Tonerpartikel aggregiert, koalesziert, optional gewaschen und getrocknet, und zurückgewonnen werden.

**[0024]** Es können ein, zwei oder mehr Tenside verwendet werden. Geeignete Tenside sind ionische oder nichtionische Tenside. Das Tensid kann derart verwendet werden, sodass es in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 15 Gew.-% der Tonerzusammensetzung vorhanden ist, oder von etwa 0,75 bis etwa 4 Gew.-% oder von etwa 1 bis etwa 3 Gew.-%.

**[0025]** Geeignete nichtionische Tenside sind z.B. Alkohole, Säuren und Ether.

**[0026]** Geeignete anionische Tenside sind Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecyl-naphthalensulfat, Dialkylbenzenalkylsulfate und Sulfonate, Säuren, wie z.B. Abietinsäure sowie Kombinationen davon.

**[0027]** Beispiele geeigneter kationischer Tenside sind Alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzenalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyl-dimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub><sup>-</sup>, C<sub>17</sub>-Trimethylammoniumbromide, Cetylpyridiniumbromidhalidsalze der quaternisierten Polyoxyethylalkylamine, Dodecylbenzyltriethyl-

ammoniumchlorid, MIRAPOL™ und ALKAQUAT™, erhältlich von der Alkaryl Chemical Company, SANIZOL™ (Benzalkoniumchlorid), erhältlich von Kao Chemicals, sowie Mischungen davon.

**[0028]** Die Wahl der bestimmten Tenside oder Kombinationen davon sowohl als auch die jeweilig zu verwendende Menge derer, liegt innerhalb des Ermessens des Fachmanns auf dem Gebiet.

**[0029]** Es können Initiatoren zur Bildung des Latexpolymers verwendet werden. Die Initiator können in einer beliebigen geeigneten Menge hinzugefügt werden, wie z.B. von etwa 0,1 bis etwa 8 Gew.-% des Monomers, von etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-% oder von etwa 0,3 bis 4 Gew.-%.

**[0030]** Kettenübertragungstoffe können ebenfalls bei der Bildung des Latexpolymers verwendet werden. Die Kettenübertragungstoffe können in einer beliebigen geeigneten Menge hinzugefügt werden, z.B. von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% des Monomers, von etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-% oder von etwa 0,3 bis etwa 4 Gew.-%.

**[0031]** Geeignete Farbstoffe, wie z.B. Färbemittel, Pigmente, Mischungen aus Färbemitteln, Mischungen aus Pigmenten, Mischungen aus Färbemitteln und Pigmenten, können im Toner in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 35 Gew.-% des Toners, von etwa 1 bis etwa 15 Gew.-% oder von etwa 3 bis etwa 10 Gew.-% enthalten sein.

**[0032]** Die Toner können optional ein Wachs enthalten, das entweder eine einzelne Wachsort oder eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Wachsen ist. Wenn enthalten, kann das Wachs in einer Menge von z.B. etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% der Tonerpartikel, von etwa 2 bis etwa 25 Gew.-% oder von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-% vorhanden sein.

**[0033]** Geeignete Wachse sind Wachse mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 20.000, wie z.B. von etwa 700 bis etwa 15.000 oder von etwa 1.000 bis etwa 10.000. Zu den Wachsen zählen z.B. Fixierrollen-Trennmittel.

**[0034]** Die Tonerpartikel können durch ein beliebiges Verfahren im Ermessen des Fachmanns auf dem Gebiet hergestellt werden. Toner können z.B. durch Kombinieren eines Latexpolymer-Bindemittels, einem optionalen Wachs, einem optionalen Farbstoff sowie anderen optionalen Zusatzstoffen hergestellt werden. Obwohl Emulsionsaggregationsprozessen bereits oben beschrieben sind, kann ein beliebiges Verfahren zur Herstellung von Tonerpartikeln eingesetzt werden, einschließlich chemische Prozesse, wie z.B. die Suspensions- und Verkapselungsprozesse, die in den U.S.-Patenten Nr. 5,290,654 und 5,302,486 offenbart sind. Tonerzusammensetzungen und Tonerpartikel können durch Aggregations- und Koaleszenzprozesse hergestellt werden, bei denen kleine Harzpartikel in die entsprechende Tonerpartikelgröße aggregiert und dann koalesziert werden, um die endgültige Tonerpartikelform und -morphologie zu erreichen.

**[0035]** Tonerzusammensetzungen können durch Emulsionsaggregationsprozesse hergestellt werden, wie z.B. durch einen Prozess, der die Aggregation einer Mischung aus einem optionalen Wachs und beliebigen anderen gewünschten oder erforderlichen Zusatzstoffen sowie Emulsionen, welche die oben beschriebenen Harze enthalten, optional in Tensiden, wie oben beschrieben, und dann das Koaleszieren der Aggregatmischung beinhalten. Eine Mischung kann durch Hinzufügen eines optionalen Wachses oder anderer Materialien hergestellt werden, die ebenfalls optional in Dispersion(en) enthalten sein können, zur Emulsion, die eine Mischung aus zwei oder mehr Emulsionen sein kann, welche die Harze enthalten.

**[0036]** Beim Emulsionspolymerisierungsprozess können die Reaktanten zu einem geeigneten Reaktor, wie z.B. einem Mischbehälter, hinzugefügt werden. Die entsprechende Menge wenigstens eines Monomers, z.B. von 1 bis etwa 10 Monomeren, Tensid(en), optionalem funktionellem Monomer, optionalem Initiator und optionalem Kettenübertragungsmittel, kann im Reaktor kombiniert und der Emulsionspolymerisierungsprozess dann eingeleitet werden. Die zum Bewirken der Emulsionspolymerisierung ausgewählten Reaktionsbedingungen beinhalten Temperaturen von etwa 45 °C bis etwa 120 °C, wie z.B. von etwa 60 °C bis etwa 90 °C oder von etwa 65 °C bis etwa 85 °C.

**[0037]** Die Polymerisierung kann fortgesetzt werden, bis die Partikel in der gewünschten Größe gebildet worden sind. Die Partikel können von etwa 40 bis etwa 800 nm an durchschnittlichem Volumendurchmesser aufweisen, wie z.B. von etwa 100 bis etwa 400 nm oder von etwa 140 bis etwa 350 nm, wie z.B. durch einen Microtrac UPA150 Partikelgrößenanalysator festgestellt.

**[0038]** Der pH-Wert der resultierenden Mischung kann durch eine Säure eingestellt werden. Der pH-Wert der Mischung kann auf von etwa 2 bis etwa 8, wie z.B. von etwa 2,5 bis etwa 5,5 oder von etwa 2,5 bis etwa 4, 5 eingestellt werden. Die Mischung kann homogenisiert werden. Falls die Mischung homogenisiert wird, kann die Homogenisierung durch Mischen bei etwa 600 bis etwa 8000 Umdrehungen pro Minute (U/m) oder bei etwa 2000 bis etwa 7000 U/m oder bei etwa 4000 bis etwa 6000 U/m erreicht werden. Die Homogenisierung kann auf beliebige geeignete Weise erreicht werden.

**[0039]** Nach der Herstellung der oben genannten Mischung kann ein Aggregationsmittel zur Mischung hinzugefügt werden. Geeignete Aggregationsmittel sind wässrige Lösungen eines divalenten Kations oder ein multivalentes Kationsmaterial. Das Aggregationsmittel kann bei einer Temperatur zur Mischung hinzugefügt werden, die unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Harzes liegt.

**[0040]** Das Aggregationsmittel kann zu der zum Bilden eines Toners verwendeten Mischung in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,25 Teilen pro Hundert (pph), von etwa 0,11 bis etwa 0,20 pph oder von etwa 0,12 bis etwa 0,18 pph des Harzes in der Mischung hinzugefügt werden.

**[0041]** Der Glanz eines Toners kann durch die Menge an zurückgehaltenem Metallion beeinflusst werden, wie z.B.  $Al^{3+}$ , im Partikel. Die Menge an zurückgehaltenem Metallion kann weiter durch den Zusatz von Materialien, wie z.B. EDTA, eingestellt werden. Die Menge an zurückgehaltenem Quervernetzungsmittel, wie z.B.  $Al^{3+}$ , in den Tonerpartikeln kann von etwa 0,1 bis etwa 1 pph, von etwa 0,25 bis etwa 0,8 pph oder etwa 0,5 pph betragen.

**[0042]** Um die Aggregation und Koaleszenz der Partikel zu kontrollieren, kann das Aggregationsmittel über einen Zeitraum hinweg dosiert werden. Das Mittel kann über einen Zeitraum von etwa 5 bis etwa 240 Minuten, von etwa 30 bis etwa 200 Minuten oder von etwa 40 bis etwa 120 Minuten in die Mischung dosiert werden. Der Zusatz des Mittels kann ebenfalls stattfinden, während die Mischung unter gerührten Bedingungen aufrechterhalten wird, z.B. von etwa 50 bis etwa 1.000 U/m, von etwa 100 bis etwa 500 U/m oder von etwa 125 bis etwa 450 U/m, und bei einer Temperatur, die sich unterhalb der Glasübergangstemperatur des Harzes, wie oben erörtert, befindet, z.B. von etwa 30 °C bis etwa 90 °C, von etwa 35 °C bis etwa 70 °C oder von etwa 40 °C bis etwa 65 °C.

**[0043]** Die Partikel können aggregieren, bis eine vorbestimmte, erwünschte Partikelgröße erreicht worden ist. Eine vorbestimmte, erwünschte Größe bezieht sich auf die erwünschte Partikelgröße, die wie vor der Formulierung bestimmt erhalten werden soll und die die Partikelgröße, die während dem Wachstumsprozess überwachet wird, bis eine solche Partikelgröße erreicht worden ist. Proben können während dem Wachstumsprozess entnommen und auf die durchschnittliche Partikelgröße analysiert werden. Die Aggregation kann somit durch Aufrechterhalten der erhöhten Temperatur oder durch langsames Steigern der Temperatur auf z.B. von etwa 40 °C bis etwa 100 °C, von etwa 45 °C bis etwa 75 °C oder von etwa 50 °C bis etwa 65 °C sowie das Halten der Mischung bei dieser Temperatur für einen Zeitraum von etwa 30 bis etwa 360 Minuten, von etwa 50 bis etwa 300 Minuten oder von etwa 60 bis etwa 120 Minuten fortfahren, während das Rühren aufrechterhalten wird, um die aggregierten Partikel bereitzustellen. Wenn die vorbestimmte, erwünschte Partikelgröße erreicht worden ist, wird der Wachstumsprozess angehalten. Die vorbestimmte, erwünschte Partikelgröße kann innerhalb der oben erwähnten Tonerpartikelgrößenbereiche liegen.

**[0044]** Es kann eine Hülle auf die gebildeten aggregierten Tonerpartikel aufgebracht werden. Dafür ist kann als Hüllharz ein wie oben beschriebenes Harz verwendet werden, das als Kernharz geeignet ist. Das Hüllharz kann ein oder mehrere nichtkristalline Harze umfassen oder daraus bestehen. Das Hüllharz kann nach Ermessen des Fachmanns auf dem Gebiet durch ein beliebiges Verfahren auf die aggregierten Partikel aufgetragen werden. Das Hülllatex kann aufgetragen werden, bis die erwünschte endgültige Größe der Tonerpartikel erreicht worden ist. Die endgültige Größe der Tonerpartikel kann von etwa 2 bis etwa 15 Mikron, wie z.B. von etwa 3 bis etwa 10 Mikron oder von etwa 3,5 bis etwa 8 Mikron betragen.

**[0045]** Es kann ein nichtkristallines Polyester verwendet werden, um eine Hülle über den Aggregaten zu bilden, um Tonerpartikel zu bilden, die eine Kern-Hüllen-Konfiguration aufweisen. Alternativ kann ein Styrol-n-butylacrylat-Copolymer verwendet werden, um das Hülllatex zu bilden. Das zum Bilden der Hülle verwendete Latex kann eine Glasübergangstemperatur von etwa 35 °C bis etwa 75 °C, wie z.B. von etwa 40 °C bis etwa 70 °C oder von etwa 45 °C bis etwa 65 °C aufweisen. Die Hülle kann ein zweites nichtquervernetztes Polymer enthalten, wie z.B. ein Styrol, ein Acrylat, ein Methacrylat, ein Butadien, ein Isopren, Acrylsäuren, eine Methacrylsäure, ein Acrylnitril, ein Polyester oder Kombinationen davon.

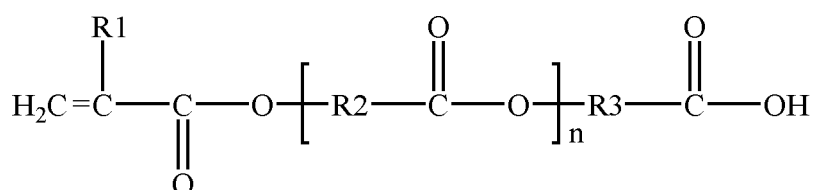
**[0046]** Wenn eine Hülle auf den gebildeten aggregierten Tonerpartikeln aufgetragen wird, kann das Hüllenlatex in einer Menge von etwa 20 bis etwa 40 Gew.-% des trockenen Tonerpartikels, wie z.B. von etwa 26 bis etwa 36 Gew.-% oder von etwa 28 bis etwa 34 Gew.-% hinzugefügt werden.

**[0047]** Die im Hüllenbildungsprozess eingesetzte Harzemulsion enthält im Allgemeinen Partikel mit einer Größe von etwa 100 bis 260 nm, von etwa 105 bis etwa 155 nm oder etwa 110 nm und weist im Allgemeinen eine Feststoffladung von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% an Feststoffen, etwa 15 bis etwa 40 Gew.-% an Feststoffen oder etwa 35 Gew.-% an Feststoffen auf.

**[0048]** Die Tonerpartikel enthalten polymerisierte, ladungssteigernde Distanzpartikel auf, die ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels und eines Monomers umfassen.

**[0049]** Geeignete Ladungskontrollmittel sind die Metallkomplexe von Alkylderivaten von Säuren, wie z.B. Salizylsäure, andere Säuren, wie z.B. Dicarbonsäurederivate, Benzoesäure, Oxynaphthoesäure, Sulfonsäuren, andere Komplexe, wie z.B. Polyhydroxyalkanoat quaternäres Phosphoniumtrihalozinkat, die Metallkomplexe von Dimethylsulfoxid sowie Kombinationen davon. Die zur Bildung solcher Komplexe verwendeten Metalle sind Zink, Mangan, Eisen, Kalzium, Zirkonium, Aluminium, Chrom sowie Kombinationen davon. Alkylgruppen, die zur Bildung von Derivaten von Salizylsäure verwendet werden können, sind Methyl, Butyl, t-Butyl, Propyl, Hexyl sowie Kombinationen davon. Beispiele solcher Ladungskontrollmittel sind diejenigen, die gewerblich erhältlich sind, wie z.B. BONTRON® E-84 und BONTRON® E-88 (gewerblich erhältlich von Orient Chemical). BONTRON® E-84 ist ein Zinkkomplex von 3,5-di-tert-Butylsalizylsäure in Pulverform. BONTRON® E-88 ist eine Mischung aus Hydroxylaluminium-bis[2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzoat] und 3,5-di-tert-Butylsalizylsäure. Andere geeignete Ladungskontrollmittel sind der Kalziumkomplex von 3,5-di-tert-Butylsalizylsäure, ein Zirkoniumkomplex von 3,5-di-tert-Butylsalizylsäure und ein Aluminiumkomplex von 3,5-di-tert-Butylsalizylsäure, wie in den U.S.-Patenten Nr. 5,223,368 und 5,324,613 offenbart, sowie Kombinationen davon.

**[0050]** Geeignete Monomere sind funktionelle Monomere mit einer Carbonsäurefunktionalität, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  $\beta$ -CEA, Poly(2-carboxyethyl) acrylat, 2-Carboxyethylmethacrylat, Acrylsäure und ihre Derivate sowie Kombinationen davon. Funktionelle Monomere können z.B. von der folgenden Formel (I) sein:



(I)

wobei R1 eine Wasserstoff- oder eine Methylgruppe ist; R2 und R3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkylgruppen, enthaltend von etwa 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen, oder eine Phenylgruppe; n von etwa 0 bis etwa 20 ist, wie z.B. von etwa 1 bis etwa 10 oder von etwa 2 bis etwa 8. Geeignete funktionelle Monomere enthalten Betacarboxyethylacrylat ( $\beta$ -CEA), Poly(2-arboxyethyl) acrylat, 2-Carboxyethylmethacrylat sowie Kombinationen davon.

**[0051]** Funktionelle Monomere mit einer Carbonsäurefunktionalität können ebenfalls eine geringe Menge an Metallionen enthalten, wie z.B. Natrium, Kalium und/oder Kalzium, um bessere Emulsionspolymerisierungsergebnisse zu erzielen. Die Metallione können in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 10 Gew.-%, z.B. von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% oder von etwa 1,0 bis etwa 3,5 Gew.-% des funktionellen Monomers mit der Carbonsäurefunktionalität vorhanden sein.

**[0052]** Das funktionelle Monomer kann in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% des Toners, wie z.B. von etwa 0,05 bis etwa 2 Gew.-% oder von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% hinzugefügt werden.

**[0053]** Die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel können ein oder mehrere CCAs sowie ein oder mehrere Monomere umfassen. Das CCA kann z.B. eine zinkartige Salizylsäure oder eine aluminiumartige Salizylsäure sein und das Monomer kann Methylmethacrylat sein.

**[0054]** Das Monomer kann in einer Menge von etwa 99,9 bis etwa 80,0 Gew.-% des Gesamtgewichts der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel vorhanden sein, wie z.B. von etwa 99,6 bis etwa 85,0

Gew.-% oder von etwa 99,0 bis etwa 92,0 Gew.-%. Das CCA kann in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 20,0 Gew.-% des Gesamtgewichts der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel vorhanden sein, wie z.B. von etwa 0,1 bis etwa 15,0 Gew.-% oder von etwa 0,5 bis etwa 8,0 Gew.-%.

**[0055]** Die Bedingungen zur Bildung der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel liegen im Ermessen des Fachmanns auf dem Gebiet. Die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel können durch Kombinieren und Auflösen des Ladungskontrollmittels („CCA“), des funktionellen Monomers, des zusätzlichen Monomers, des Kettenübertragungsmittels und des optionalen Tensids in einem geeigneten Behälter, wie z.B. einem Mischbehälter, gebildet werden. Die entsprechende Menge des Impfmomers, der funktionellen Monomere und dergleichen, kann dann in einem Reaktor kombiniert werden, der eine entsprechende Menge an Wasser und Tensid enthält, gefolgt vom Zusatz einer entsprechenden Menge an Initiator, um den Prozess der Lateximpfbildung zu beginnen. Wenn die Impfpartikel einmal gebildet worden sind, wird die Impfmomermischung, die das aufgelöste CCA enthält, zu starten, um die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel in der erwünschten Partikelgröße zu züchten.

**[0056]** Die Mischung kann z.B. durch Polymerisierung, Suspensionspolymerisierung, Dispersionspolymerisierung sowie Kombinationen davon polymerisiert werden.

**[0057]** Die Reaktionsbedingungen, die zur Bildung der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel ausgewählt werden, beinhalten Temperaturen von z.B. etwa 30 °C bis etwa 90 °C, wie z.B. von etwa 40 °C bis etwa 75 °C oder von etwa 45 °C bis etwa 70 °C. Das Mischen kann bei einer Rate von etwa 75 bis etwa 450 Umdrehungen pro Minute (U/m) stattfinden, wie z.B. von etwa 120 bis etwa 300 U/m oder von etwa 150 bis etwa 250 U/m. Die Reaktion kann fortfahren, bis sich die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel gebildet haben, was von etwa 100 bis etwa 660 Minuten, wie z.B. von etwa 200 bis etwa 400 Minuten dauern kann, oder bis der Monomerumsatz fertiggestellt ist, um den Betrag an restlichen flüchtigen Bestandteilen gering zu halten.

**[0058]** Es können beliebige der oben beschriebenen Tenside zur Bildung der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel verwendet werden. Ein Tensid kann in einer Menge von etwa 0,25 bis etwa 1,25 Gew.-% der Polymerisierungsmischung vorhanden sein, wie z.B. von etwa 0,37 bis etwa 0,85 Gew.-% oder von etwa 0,45 bis etwa 0,7 Gew.-%.

**[0059]** Die zur Bildung der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel ausgewählten Reaktionsbedingungen beinhalten Temperaturen von etwa 30 °C bis etwa 100 °C, von etwa 40 °C bis etwa 90 °C oder von etwa 45 °C bis etwa 80 °C. Das Mischen kann bei einer Rate von etwa 75 bis etwa 450 Umdrehungen pro Minute (U/m), von etwa 100 bis etwa 450 U/m oder von etwa 120 bis etwa 300 U/m stattfinden. Mischen kann bei einer Rate von etwa 75 bis etwa 450 Umdrehungen pro Minute (U/m) stattfinden, wie z.B. von etwa 120 bis etwa 300 U/m oder von etwa 150 bis etwa 250 U/m. Die Reaktion kann fortfahren, bis sich die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel gebildet haben, was von etwa 100 bis etwa 660 Minuten, wie z.B. von etwa 200 bis etwa 400 Minuten oder von 225 bis etwa 300 Minuten dauern kann, oder bis der Monomerumsatz fertiggestellt ist, um den Betrag an restlichen flüchtigen Bestandteilen gering zu halten.

**[0060]** Die resultierenden polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel können eine Partikelgröße von etwa 250 bis etwa 1000 nm, wie z.B. von etwa 300 bis etwa 650 nm oder etwa 325 bis etwa 500 nm aufweisen.

**[0061]** Die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel können in die Tonerpartikelhülle durch den Zusatz der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel zum Hüllenlatex vor dem Hinzufügen des Hüllenlatex zum Kern, dem Zusatz der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel zu dem wenigstens 10, 20 oder 30 % des restlichen Hüllenlatex, dem Zusatz der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel am Ende der Hüllenlatexbildung eingearbeitet werden oder durch Vermischen der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel auf der Oberfläche eines trockenen Partikels.

**[0062]** Während dem Hüllenbildungsprozess können die polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel an jedem beliebigen Punkt auf/in die Hülle bei Fertigstellung der Hüllenbildung eingearbeitet werden. Das Einarbeiten der Distanzpartikel auf/in die Tonerpartikel ist z.B. im U.S.-Patent Nr. 7,276,320 beschrieben.

**[0063]** Die Tonerpartikel können ebenfalls andere optionale Zusatzstoffe enthalten. Der Toner kann z.B. positive oder negative Ladungskontrollmittel enthalten, die separat von den oben beschriebenen polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel sind, und zwar in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, von etwa 1 bis etwa 3 Gew.-% oder von 1,5 bis etwa 2,5 Gew.-% des Toners. Geeignete Ladungskontrollmittel sind



quaternäre Ammoniumverbindungen, inklusive Alkylpyridiniumhalide; Bisulfate; Alkylpyridiniumverbindungen, einschließlich derer, die im U.S.-Patent Nr. 4,298,672 offenbart sind; organische Sulfat- und Sulfonatzusammensetzungen, einschließlich derer, die im U.S.-Patent Nr. 4,338,390 offenbart sind; Cetylpyridiniumtetrafluorborate; Distearyl dimethylammoniummethylsulfat; Aluminiumsalze, wie z.B. BONTRON E84™ oder E88™ (Hodogaya Chemical); sowie Kombinationen davon. Solche Ladungskontrollmittel können gleichzeitig mit dem oben beschriebenen Hüllharz oder nach Auftragen des Hüllharzes angewendet werden.

**[0064]** Es können auch externe Zusatzstoffpartikel mit den Tonerpartikeln vermischt sein, einschließlich Fließhilfszusatzstoffe, wobei diese Zusatzstoffe auf der Oberfläche der Tonerpartikel vorhanden sein können. Jeder dieser externen Zusatzstoffe kann in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% des Toners, von etwa 0,15 bis etwa 3 Gew.-% oder etwa 1,5 bis etwa 2,5 Gew.-% vorhanden sein. Geeignete Zusatzstoffe sind diejenigen, die in den U.S.-Patenten Nr. 3,590,000, 3,590,000, 3,800,588 und 6,214,507 offenbart sind.

**[0065]** Die Merkmale der Tonerpartikel können durch beliebige geeignete Techniken und Apparate festgestellt werden. Der durchschnittliche Volumenpartikeldurchmesser ( $D_{50v}$ ), die durchschnittliche geometrische Volumenstandardabweichung (GSDv) und die durchschnittliche geometrische Zahlenstandardabweichung (GSDn) können durch ein Messinstrument gemessen werden, wie z.B. ein Beckman Coulter Multisizer 3, das gemäß den Herstelleranweisungen betrieben wird.

**[0066]** Die hergestellten Tonerpartikel weisen ausgezeichnete Ladungscharakteristiken auf, wenn diese extremen relativen Luftfeuchtigkeitsbedingungen (RH) ausgesetzt werden. Die niedrige Luftfeuchtigkeitszone (C-Zone) kann etwa 10 °C, 15 % RH, wie z.B. etwa -50 µC/g oder etwa -100 µC/g betragen, während die hohe Luftfeuchtigkeitszone (A-Zone) etwa 28 °C, 85 % RH, wie z.B. etwa -15 µC/g oder etwa -40 µC/g betragen kann. In der niedrigen Luftfeuchtigkeitszone können die Tonerpartikel eine Ladung von etwa -45 µC/g, wie z.B. etwa -65 µC/g oder etwa -85 µC/g aufnehmen und in der hohen Luftfeuchtigkeitszone können die Tonerpartikel eine Ladung von etwa -15 µC/g, wie z.B. etwa -25 µC/g oder etwa -45 µC/g aufnehmen.

**[0067]** Die Toner können ebenfalls eine Tonerelternladung pro Massenverhältnis (Q/M) von etwa -3 bis etwa -45 µC/g, von etwa -10 bis etwa -40 µC/g oder von etwa -15 bis etwa -35 µC/g und eine endgültige Tonerladung nach dem Vermischen des Oberflächenzusatzstoffs von -10 bis etwa -85 µC/g, wie z.B. von etwa -15 bis etwa -65 µC/g oder von etwa -20 bis etwa -55 µC/g aufweisen.

**[0068]** Die Tonerpartikel weisen eine Tonerelternladung pro Massenverhältnis (Q/M) von über etwa -35 µC/g in der A-Zone auf (80 °F, 80-85 % RH), wie z.B. etwa -35 bis etwa -80 µC/g oder etwa -40 bis etwa -70 µC/g; über etwa -65 µC/g in der B-Zone (70 °F, 50 % RH), wie z.B. etwa -65 bis etwa -100 µC/g oder etwa -45 bis etwa -85 µC/g und über etwa -80 µC/g in der J-Zone (70 °F, 10 % RH), wie z.B. etwa -80 bis etwa -120 µC/gm oder etwa -75 bis etwa -90 µC/g.

**[0069]** Unter Verwendung der Verfahren gemäß der vorliegenden Offenbarung können erwünschte Glanzwerte erhalten werden. Daher weisen die Glanzwerte des Toners einen Glanz auf, der durch die Gardner Glanzeinheiten (ggü) von etwa 10 bis etwa 100 ggü, von etwa 50 bis etwa 95 ggü oder von etwa 15 bis etwa 65 ggü gemessen werden.

**[0070]** Die trockenen Tonerpartikel, exklusive der externen Oberflächenzusatzstoffe, können die folgenden Charakteristiken aufweisen:

- (1) durchschnittlicher Volumendurchmesser (auch als „durchschnittlicher Volumenpartikeldurchmesser“ bezeichnet) von etwa 2,5 bis etwa 20 Mikron, von etwa 2,75 bis etwa 10 Mikron oder von etwa 3 bis etwa 9 Mikron.
- (2) Durchschnittliche geometrische Zahlenstandardabweichung (GSDn) und/oder durchschnittliche geometrische Volumenstandardabweichung (GSDv) von etwa 1,05 bis etwa 1,55, von etwa 1,1 bis etwa 1,4 oder von etwa 1,16 bis etwa 1,26.
- (3) Rundheit von etwa 0,9 bis etwa 1 (z.B. gemessen mit einem Sysmex FPIA 2100 Analysator), von etwa 0,93 bis etwa 0,99 oder von etwa 0,95 bis etwa 0,98.
- (4) Glasübergangstemperatur von etwa 45 °C bis etwa 65 °C, z.B. von etwa 48 °C bis etwa 62 °C oder von etwa 49 °C bis etwa 60 °C.
- (5) Die Tonerpartikel können einen Oberflächenbereich aufweisen, gemessen durch das wohlbekanntes BET-Verfahren, von etwa 0,5 bis etwa 6,5 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. etwa 0,8 bis etwa 1,8 m<sup>2</sup>/g oder etwa 0,9 bis etwa 1,5 m<sup>2</sup>/g. Bei z.B. Cyan-, gelben, Magenta- und schwarzen Tonerpartikeln kann der BET-Oberflächenbereich weniger als 1 m<sup>2</sup>/g betragen, wie z.B. von etwa 0,8 bis etwa 1,8 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. etwa 0,85 bis etwa 1,6 m<sup>2</sup>/g oder etwa 0,9 bis etwa 1,2 m<sup>2</sup>/g.

**[0071]** Es kann wünschenswert sein, dass die Tonerpartikel separate kristalline Polyester- und Wachs-Schmelzpunkte und eine amorphe Polyester-Glasübergangstemperatur, wie durch DSC gemessen, aufweisen und dass die Schmelztemperaturen und die Glasübergangstemperatur nicht wesentlich durch die Plastifizierung der amorphen oder kristallinen Polyester oder durch die beliebigen optionalen Wachse abgesenkt werden. Um eine Nichtplastifizierung zu erhalten, kann es wünschenswert sein, die Emulsionsaggregation bei einer Koaleszenztemperatur von niedriger als dem Schmelzpunkt der kristallinen Komponente und den Wachs-komponenten durchzuführen.

**[0072]** Die Tonerpartikel können direkt als ein Einzelkomponentenentwickler verwendet werden, d.h. ohne einen separaten Träger, oder die Tonerpartikel können mit Trägerpartikeln gemischt werden, um eine Zweikomponenten-Entwicklungszusammensetzung zu erhalten. Die Tonerkonzentration im Entwickler kann dabei von etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% des Gesamtgewichts des Entwicklers betragen, von etwa 2 bis etwa 15 Gew.-% oder von etwa 3 bis etwa 9 Gew.-%.

**[0073]** Beispiele von Trägerpartikeln, die zum Mischen mit dem Toner verwendet werden können, sind solche Partikel, die in der Lage sind eine Ladung der entgegengesetzten Polarität von derjenigen der Tonerpartikel reibungselektrisch zu erhalten.

**[0074]** Polymethylmethacrylate (PMMA) können optional mit einem beliebigen erwünschten Comonomer copolymerisiert werden, solange das resultierende Copolymer eine geeignete Partikelgröße beibehält. Die Trägerpartikel können dabei durch Mischen des Trägerkerns mit Polymer in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%, von etwa 0,01 bis etwa 3 Gew.-% oder von etwa 0,5 bis etwa 2,5 Gew.-% basierend auf dem Gewicht der beschichteten Trägerpartikel hergestellt werden, bis diese durch mechanischen Einschlag und/oder elektrostatische Anziehung am Trägerkern anhaften.

**[0075]** Verschiedene effektive, geeignete Mittel können verwendet werden, um das Polymer an der Oberfläche der Trägerkernpartikel aufzutragen, wie z.B. Kaskadenrollmischen, Trommeln, Walzen, Schütteln, elektrisches Pulverwolkenprühen, Fließbett, elektrostatische Scheibenverarbeitung, elektrostatischer Abdichtung sowie Kombinationen davon. Die Mischung der Trägerkernpartikel und des Polymers kann dann erhitzt werden, um es dem Polymer zu ermöglichen, zu schmelzen und sich mit den Trägerkernpartikeln zu verschmelzen. Die beschichteten Trägerpartikel können dann abgekühlt werden und danach einer erwünschten Partikelgröße zugeordnet werden.

**[0076]** Geeignete Träger können ein Stahlkern von etwa 25 bis etwa 100  $\mu\text{m}$ , von etwa 50 bis etwa 75  $\mu\text{m}$  oder von etwa 30 bis etwa 60  $\mu\text{m}$  sein, beschichtet mit etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, von etwa 0,7 bis etwa 5 Gew.-% oder von etwa 0,8 bis etwa 2,5 Gew.-% einer leitfähigen Polymermischung, einschließlich z.B. Methylacrylat und Kohlen schwarz unter Verwendung der im U.S.-Patent Nr. 5,236,629 und 5,330,874 beschriebenen Prozesses.

**[0077]** Die Trägerpartikel können mit den Tonerpartikeln in verschiedenen geeigneten Kombinationen gemischt werden. Die Konzentrationen können von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% der Tonerzusammensetzung betragen, wie z.B. von etwa 2 bis etwa 15 Gew.-% oder von etwa 4 bis etwa 10 Gew.-%.

**[0078]** Die Toner können für elektrofotografische Prozesse verwendet werden, einschließlich denjenigen, die im U.S.-Patent Nr. 4,295,990 offenbart sind. Es kann jede beliebige Art von bekanntem Abbildungsentwicklungssystem in einem Abbildungsentwicklungsgerät eingesetzt werden.

**[0079]** Abbildungsprozesse sind z.B. das Herstellen einer Abbildung mit einem elektrofotografischen Gerät, einschließlich einer Ladungskomponenten, einer Abbildungskomponente, einer fotoleitfähigen Komponente, einer Entwicklungskomponente einer Übertragungskomponente und einer Fixierkomponente. Die Entwicklungskomponente kann einen Entwickler enthalten, der durch Mischen eines Trägers mit einer hierin beschriebenen Tonerzusammensetzung hergestellt wird.

**[0080]** Wenn die Abbildung einmal mit den Tonern/Entwicklern über ein geeignetes Abbildungsentwicklungsverfahren gebildet worden ist, kann die Abbildung dann auf ein Abbildungsempfangsmedium übertragen werden. Die Toner können bei der Entwicklung einer Abbildung in einem Abbildungsentwicklungsgerät verwendet werden, das ein Fixierrollelement einsetzt. Das Fixierelement kann auf eine Temperatur über der Fixiertemperatur des Toners erhitzt werden, z.B. auf Temperatur von etwa 70 °C bis etwa 160 °C, von etwa 80 °C bis etwa 150 °C oder von etwa 90 °C bis etwa 140 °C, und zwar vor oder während dem Aufschmelzen auf das Abbildungsempfangssubstrat.

**[0081]** Das Fixieren der Tonerabbildung kann durch beliebige herkömmliche Mittel durchgeführt werden. Es kann ebenfalls eine Bestrahlung im selben Fixiergehäuse und/oder -schritt eingesetzt werden, bei dem ein herkömmliches Fixieren durchgeführt wird, oder es kann in einem separaten Bestrahlungs-Fixiermechanismus und/oder -schritt durchgeführt werden. Dieser Bestrahlungsschritt kann eine kontaktlose Fixierung des Toners bereitstellen, sodass eine herkömmliche Druckfixierung entfällt.

**[0082]** Die Bestrahlung kann im selben Fixiergehäuse und/oder -schritt eingesetzt werden, bei dem ein herkömmliches Fixieren durchgeführt wird. Das Bestrahlungsfixieren kann im Wesentlichen gleichzeitig mit dem herkömmlichen Fixieren durchgeführt werden, wie z.B. durch Lokalisieren einer Bestrahlungsquelle unmittelbar vor oder unmittelbar hinter einem erhitzten Druckrollenbausatz. Es ist wünschenswert, dass sich eine solche Bestrahlung unmittelbar hinter dem erhitzten Druckrollenbausatz befindet, sodass eine Quervernetzung in der bereits fixierten Abbildung stattfindet.

**[0083]** Die Bestrahlung kann im selben Fixiergehäuse und/oder -schritt aus einem herkömmlichen Fixiergehäuse und/oder -schritt durchgeführt werden. Das Bestrahlungsfixieren kann in einem Gehäuse durchgeführt werden, das separat vom herkömmlichen ist, wie z.B. dem erhitzten Druckrollenfixieren. Das Bestrahlungsfixieren kann als ein optionaler Schritt durchgeführt werden, wie z.B. um Abbildungen durch Bestrahlen zu härten, die verbesserte Hochtemperatur-Dokument-Offset-Merkmale erfordern, aber nicht zum Härten von Abbildungen durch Bestrahlen, die keine solche verbesserten Hochtemperatur-Dokument-Offset-Merkmale erfordern.

**[0084]** Die Tonerabbildung kann durch Bestrahlung und optional Hitze ohne herkömmliches Druckfixieren fixiert werden. Dies kann auch als kontaktloses Fixieren bezeichnet werden. Das Bestrahlungsfixieren kann durch ein beliebiges geeignetes Bestrahlungsgerät und unter geeigneten Parametern durchgeführt werden, um das erwünschte Ausmaß an Quervernetzung des ungesättigten Polymers zu bewirken.

**[0085]** Das kontaktlose Fixieren kann durch Aussetzen des Toners an Infrarotlicht bei einer Wellenlänge von etwa 800 bis etwa 1000  $\text{cm}^{-1}$ , von etwa 800 bis etwa 950  $\text{cm}^{-1}$  oder von etwa 850 bis etwa 900  $\text{cm}^{-1}$ , über einen Zeitraum von etwa 5 Millisekunden bis etwa 2 Sekunden, von etwa 50 Millisekunden bis etwa 1 Sekunde oder von etwa 100 Millisekunden bis etwa 0,5 Sekunden stattfinden.

**[0086]** Wird auch Hitze angewendet, kann die Abbildung durch Bestrahlung fixiert werden, wie z.B. Infrarotlicht, in einer erwärmten Umgebung, wie z.B. von etwa 100 °C bis etwa 250 °C, von etwa 125 °C bis etwa 225 °C oder von etwa 150 °C bis etwa 190 °C.

**[0087]** Beispielhafte Apparate zur Herstellung dieser Abbildungen können diejenigen sein, die im U.S.-Patent Nr. 7,141,761 offenbart sind.

**[0088]** Wenn die Bestrahlungsfixierung auf die Tonerzusammensetzung angewendet wird, wird die resultierende fixierte Abbildung mit Nicht-Dokument-Offset-Merkmalen bereitgestellt, d.h. die Abbildung weist kein Dokument-Offset bei einer Temperatur von bis zu etwa 90 °C, wie z.B. bis zu etwa 85 °C oder bis zu etwa 80 °C auf. Die resultierende fixierte Abbildung kann ebenfalls eine verbesserte Abriebfestigkeit und Kratzfestigkeit im Vergleich zu herkömmlichen fixierten Tonerabbildungen aufweisen. Die nachfolgenden Beispiele dienen dazu, die Ausführungen der vorliegenden Offenbarung darzustellen.

#### Beispiel 1 – Herstellung von Latex durch Einarbeiten eines Ladungskontroll-Zusatzstoffs

**[0089]** Eine Monomermischung aus etwa 1498,0 Gew.-Teilen Styrol, erhalten von Scientific Polymer Products, und etwa 358,0 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, erhalten von Scientific Polymer Products, in einem Gewichtsverhältnis von etwa 81:19, wurde mit etwa 27,0 Gew.-Teilen 1-Dodecanthiol, erhalten von Sigma-Aldrich, in einer Menge von etwa 1,38 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht von Styrol/n-Butylacrylat und etwa 74,0 Gew.-Teilen 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure, Zinksalz-CCA, erhalten von Orient Corporation of America, in einer Menge von etwa 4 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht des Styrol/n-Butylacrylats, kombiniert. Zu dieser Mischung, an einem Punkt, an welchem das CCA nicht vollständig löslich war, wurden etwa 56,0 Gew.-Teile  $\beta$ -Carboxyethylacrylat ( $\beta$ -CEA), erhalten von Bimax, in einer Menge von etwa 3 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht des Styrol/n-Butylacrylat, hinzugefügt. Nach Rühren der Monomermischung für etwa 20 Minuten wurden die 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure und das Zinksalz vollständig aufgelöst und in die Monomermischung eingearbeitet.

**[0090]** Es wurde eine Impfmomermischung aus etwa 34,0 Gew.-Teilen Styrol, etwa 8,0 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, etwa 0,6 Gew.-% 1-Dodecanthiol und etwa 1,26 Gew.-Teilen  $\beta$ -CEA hergestellt.

**[0091]** Es wurde eine Tensidausgangslösung aus etwa 750 Gew.-Teilen destilliertem Wasser und etwa 48,0 Gew.-Teilen DOWFAX™ 2A1, einem Alkyldiphenyloxiddisulfonat der Dow Chemical Company, hergestellt.

**[0092]** Ein Latexharz wurde durch Emulsionspolymerisierung der oben genannten Monomermischungen wie folgt hergestellt.

**[0093]** Ein 8-Liter ummantelter Glasreaktor wurde mit semi-axialem Flussflügel mit 45°-Winkel aus Edelstahl, einer Thermal-Kopplungstemperatursonde, einem wassergekühlten Kondensator mit Stickstoffauslass, einem Stickstoffeinlass, internen Kühlmöglichkeiten und einem Heißwasser-Zirkulationsbad ausgerüstet. Nach Erreichen einer Ummantelungstemperatur von etwa 83 °C und einer kontinuierlichen Stickstoffspülung wurde der Reaktor mit etwa 1925 Gew.-Teilen destilliertem Wasser und etwa 7,0 Gew.-Teilen DOWFAX™ 2A1, einem Alkyldiphenyloxiddisulfonat von der Dow Chemical Company, beladen. Der Rührstab wurde auf etwa 170 Umdrehungen pro Minute (U/m) eingestellt und bei dieser Geschwindigkeit etwa 1 Stunde lang gehalten, bis der Reaktorinhalt unter Verwendung des internen Kühlungs-systems bei einer Temperatur von etwa 75 °C konstant gehalten wurde.

**[0094]** Die Impfmonomermischung wurde in den Reaktor übertragen und etwa 20 Minuten lang gerührt, um eine stabile Emulsion aufrechtzuerhalten und es dem Reaktorinhalt zu erlauben, sich bei etwa 75 °C abzugleichen. Eine Initiatorlösung, die aus etwa 37,0 Gew.-Teilen Ammoniumpersulfat, erhalten von FMC, und etwa 129,0 Gew.-Teilen destilliertem Wasser hergestellt worden war, wurde über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten hinzugefügt. Das Rühren wurde etwa 20 Minuten lang fortgeführt, um die Impfpartikelbildung fertigzustellen. Die resultierenden Impfpartikel wiesen eine Größe von etwa 48 nm auf, wie durch ein Honeywell MICROTRAC® UPA 150 Lichtstreuungsinstrument gemessen.

**[0095]** An diesem Zeitpunkt wurde die Haupt-Monomerzufuhr der Monomermischung, welche die aufgelöste 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure enthielt, und das Zinksalz bei einer Zufuhr-rate von etwa 7,5 Gew.-% pro Minute mit gleichzeitigem Zusatz der Tensidausgangslösung bei einer Zufuhr-rate von etwa 3,0 Gew.-Teilen pro Minute hinzugefügt.

**[0096]** Die Monomer- und Tensidzufuhr wurde fortgeführt und nach 135 Minuten oder nach etwa 1013 Gew.-Teilen der oben genannten Monomermischung, welche die aufgelöste 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure enthielt, wurde das Zinksalz hinzugefügt, wobei die Partikelgröße etwa 158 nm betrug, wie durch ein Honeywell MICROTRAC® UPA 150 Lichtstreuungsinstrument gemessen.

**[0097]** Die Monomerzufuhr und Tensidzufuhr wurden etwa 270 Minuten lang fortgeführt, bis insgesamt etwa 2011,0 Gew.-Teile der Monomerzufuhr und insgesamt etwa 798,0 Teile der Tensidzufuhr hinzugefügt wurden, was den Monomer- und Tensidzusatz abschloss. Der Reaktorinhalt wurde dann weitere 240 Minuten bei etwa 75 °C während unter einer kontinuierlichen Stickstoffatmosphäre gerührt, um den Monomerumsatz fertigzustellen.

**[0098]** An diesem Punkt wurden der Reaktor und der Inhalt auf Raumtemperatur abgekühlt und das Latex wurde entfernt und gefiltert.

**[0099]** Die resultierende Latexpartikelgröße wies einen durchschnittlichen Volumendurchmesser von etwa 204 nm auf, wie durch ein Honeywell MICROTRAC® UPA 150 Lichtstreuungsinstrument gemessen, was anzeigt, dass die Partikelgröße durch weiteren Zusatz von Monomer erhöht werden kann.

#### Vergleichsbeispiel 1 – Herstellung eines Vergleichslatex unter Einarbeitung eines Ladungskontroll-Zusatzstoffs

**[0100]** Ein Latex wurde durch dasselbe Verfahren wie das in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit einem erhöhten Zusatz einer Haupt-Monomerzufuhr der oben genannten Monomermischung, welche die aufgelöste 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure und das Zinksalz enthielt, mit gleichzeitigem Zusatz einer Tensid-Ausgangslösung, um das Wachstum des Latexpartikels fortzuführen.

**[0101]** Die Gesamtzufuhrzeit erhöhte sich auf über 270 Minuten mit entsprechend erhöhter Tensidzufuhr, bis die erwünschte Partikelgröße von 300 bis 500 Nanometer, wie durch ein Honeywell MICROTRAC® UPA 150 Lichtstreuungsinstrument gemessen, erreicht war.

Beispiel 3 – Herstellung von Latex unter Einarbeitung  
eines Ladungskontroll-Zusatzstoffs mit Methylmethacrylat

**[0102]** Ein Latex wurde durch dasselbe Verfahren wie das im Vergleichsbeispiel 2 hergestellt; wobei jedoch das Styrol/n-Butylacrylatmonomer durch ein Methylmethacrylatmonomer ersetzt wurde und der Zusatz der Haupt-Monomer-Ausgangslösung der oben genannten Monomermischung, welche die aufgelöste 3,5 di-tert-Butylsalizylsäure und Zinksalz enthielt, mit gleichzeitigem Zusatz einer Tensid-Ausgangslösung erhöht wurde, um das Wachstum des Latexpartikels fortzuführen.

**[0103]** Als ein Beispiel wird die Gesamtzufuhrzeit auf über 270 Minuten mit entsprechend erhöhter Tensidzufuhr erhöht, bis die erwünschte Partikelgröße von 300 bis 500 nm, wie durch ein Honeywell MICROTRAC® UPA 150 Lichtstreuungsinstrument gemessen, erreicht wird.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- US 6593049 [0015]
- US 6756176 [0015]
- US 6830860 [0015]
- US 5227460 [0016]
- US 5290654 [0034]
- US 5302486 [0034]
- US 5223368 [0049]
- US 5324613 [0049]
- US 7276320 [0062]
- US 4298672 [0063]
- US 4338390 [0063]
- US 3590000 [0064]
- US 3800588 [0064]
- US 6214507 [0064]
- US 5236629 [0076]
- US 5330874 [0076]
- US 4295990 [0078]
- US 7141761 [0087]

**Patentansprüche**

1. Tonerpartikel, umfassend:  
einen Kern; und  
eine Hülle, die den Kern umgibt, wobei die Hülle einen polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel umfasst, der ein Copolymer eines Ladungskontrollmittels und ein Monomer umfasst.
2. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Ladungskontrollmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Ammoniumverbindungen, organischen Sulfat- und Sulfonatverbindungen, Cetylpyridiniumtetrafluorboraten, Distearyl dimethylammoniummethylsulfat, Aluminiumsalzen, Zinksalzen und Triarylamminen.
3. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Monomer ein funktionelles Monomer ist.
4. Tonerpartikel nach Anspruch 3, wobei das funktionelle Monomer eine Carbonsäurefunktionalität aufweist.
5. Tonerpartikel nach Anspruch 3, wobei das funktionelle Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure,  $\beta$ -Carbonacrylat, Poly(2-Carboxyethyl) acrylat, 2-Carboxyethylmethacrylat sowie Kombinationen davon.
6. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Ladungskontrollmittel eine zinkartige Salizylsäure oder eine aluminiumartige Salizylsäure ist und das Monomer Methylmethacrylat ist.
7. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei das Ladungskontrollmittel im polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 20 Gew.% des Gesamtgewichts des polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikels vorhanden ist und das Monomer im polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel in einer Menge von etwa 80 bis etwa 99,9 Gew.-% des Gesamtgewichts des polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikels vorhanden ist.
8. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der polymerisierten, ladungssteigernden Distanzpartikel eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 250 bis etwa 1  $\mu\text{m}$  aufweist.
9. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Tonerpartikel eine reibungselektrische Ladung von etwa  $-10 \mu\text{C/g}$  bis etwa  $-40 \mu\text{C/g}$  aufweist.
10. Tonerpartikel nach Anspruch 1, wobei der Tonerpartikel eine Partikelladung von über etwa  $-50 \mu\text{C/g}$  in einer Umgebung von etwa  $10^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % aufnimmt und der Tonerpartikel eine Partikelladung von über etwa  $-15 \mu\text{C/g}$  in einer Umgebung von etwa  $28^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 85 % aufnimmt.

Es folgen keine Zeichnungen