



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G03G 9/0821 (2018.02); G03G 9/08759 (2018.02); G03G 9/08782 (2018.02); G03G 9/08797 (2018.02); G03G 9/09733 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2014144657, 07.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2014

Дата регистрации:
28.04.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.11.2013 US 14/077024

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2016 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 28.04.2018 Бюл. № 13

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский бульвар, дом 11,
"Гоулингз Интернэшнл Инк.", Т.Н. Лыу

(72) Автор(ы):

Восник Джордан Г. (СА),
Чжоу Кэ (СА),
Фарруджиа Валери М. (СА),
Моримицу Кэнтаро (СА),
Шварц Эдвард Дж. (СА)

(73) Патентообладатель(и):

Зирокс Корпорейшн (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2386158 C1, 10.04.2010. RU
2427866 C2, 27.08.2011. RU 2011108230 A,
10.09.2012. US 2005014084 A1, 20.01.2005. US
2008153027 A1, 26.06.2008. US 2006222991 A1,
05.10.2006.

(54) ТОНЕР С ОЧЕНЬ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ЗАКРЕПЛЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к тонеру, полученному методом эмульсионной агрегации (ЕА), применяемому в электрофотографии. ЕА тонер содержит аморфную полимерную смолу, необязательно краситель и низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение из группы ароматических простых эфиров формулы $R_1-O-[(CH_2)_2O]_p-R_2$, где R_1 и R_2 - алкил, арилалкил, алкиларил, ароматическая группа, и где по меньшей мере один из R_1 и R_2 является ароматической группой, p равен 0 или 1. Смесь аморфной полимерной смолы и указанного кристаллического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования

аморфной полимерной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу указанного кристаллического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии. Измеренная энтальпия плавления указанного кристаллического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого кристаллического соединения. Изобретение обеспечивает ЕА тонер с улучшенными характеристиками минимальной температуры закрепления (МТП) при закреплении с фальцовкой и соответственно снижении энергозатрат для термофиксатора. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 14 ил., 7 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)*G03G 9/087* (2006.01)*G03G 9/097* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G03G 9/0821 (2018.02); *G03G 9/08759* (2018.02); *G03G 9/08782* (2018.02); *G03G 9/08797* (2018.02); *G03G 9/09733* (2018.02)

(21)(22) Application: **2014144657, 07.11.2014**

(24) Effective date for property rights:
07.11.2014

Registration date:
28.04.2018

Priority:

(30) Convention priority:
11.11.2013 US 14/077024

(43) Application published: **10.06.2016** Bull. № 16(45) Date of publication: **28.04.2018** Bull. № 13

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, dom 11,
"Goulingz Interneshnl Ink.", T.N. Lyu**

(72) Inventor(s):

**Vosnik Dzhordan G. (CA),
Chzhou Ke (CA),
Farrudzhia Valeri M. (CA),
Morimitsu Kentaro (CA),
Shvarts Edvard Dzh. (CA)**

(73) Proprietor(s):

Ziroks Korporejshn (US)

(54) VERY LOW FUSION TEMPERATURE TONER CONTAINING LOW-MOLECULAR PLASTICISERS

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to a toner obtained by the emulsion aggregation (EA) method used in electrophotography. EA toner contains an amorphous polymer resin, optionally a dye and a low molecular weight crystalline organic compound from the group of aromatic ethers of formula $R_1-O-[(CH_2)_2O]_p-R_2$, where R_1 and R_2 – alkyl, arylalkyl, alkylaryl, an aromatic group, and where at least one of R_1 and R_2 is an aromatic group, p is 0 or 1. Mixture of an amorphous polymeric resin and said crystalline compound is characterised by a reduction in the glass transition temperature relative to the glass transition temperature

of the amorphous polymer resin and the absence of a significant peak in the transition from the solid to the liquid phase of said crystalline compound, as determined by differential scanning calorimetry. Measured enthalpy of fusion of said crystalline compound included in the mixture is less than 10% of the enthalpy of fusion of the pure crystalline compound.

EFFECT: invention provides an EA toner with improved minimum fusing temperature (MFT) characteristics when fused with folding and, accordingly, a reduction in power consumption for the fuser.

16 cl, 14 dwg, 7 tbl, 7 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[001] Варианты реализации, предложенные в настоящем описании, в целом относятся к тонерным композициям, содержащим низкомолекулярные пластификаторы. Более конкретно, варианты реализации, предложенные в настоящем описании, относятся к тонерным композициям, содержащим низкомолекулярные кристаллические органические соединения, которые совместимы со связующими смолами, входящими в состав тонера, для обеспечения низкой минимальной температуры закрепления при закреплении с фальцовкой.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[002] Электрофотографию, представляющую собой способ визуализации информации путем получения скрытого электростатического изображения, в настоящее время применяют в различных областях. Термин «электростатический» в целом используют взаимозаменяемо с термином «электрофотографический». В целом электрофотография включает получение скрытого электростатического изображения на фоторецепторе с последующим проявлением изображения при помощи девелопера, содержащего тонер, с дальнейшим переносом изображения на материал для перевода, такой как бумага или печатный лист, и закреплением изображения на материале для переноса с использованием нагрева, растворителя, давления и/или т.п. для получения устойчивого изображения.

[003] Минимальная температура закрепления, МТП (англ. crease fix Minimum Fusing Temperature, MFT) при закреплении с фальцовкой является мерой, определяющей рабочие характеристики и энергоэффективность конкретного тонера в комбинации с конкретным типом бумаги и конкретным термофиксатором (который закрепляет тонер на бумаге). МТП при закреплении с фальцовкой измеряют следующим образом: фальцуют бумагу в зоне со сплошным изображением и затем прокатывают ролик с определенной массой через фальцованную зону. Бумагу также можно фальцевать с использованием коммерчески доступной фальцевальной машины, такой как фальцевальная машина для бумаги Duplo D-590. Получают несколько листов бумаги, содержащих изображения, термически закрепленные при широком диапазоне температур закрепления. Затем листы бумаги удаляют из фальцевальной машины и тонер, который не прикрепился к листу бумаги, удаляют с поверхности. Затем проводят визуальное сравнение фальцованной зоны со стандартной картой, на которой определен приемлемый уровень адгезии тонера; в качестве альтернативы фальцованную зону можно оценивать количественно с использованием компьютерного анализа изображений. Чем меньше зона, в которой отсутствует тонер, тем лучше адгезия тонера, и температуру, требуемую для достижения приемлемого уровня адгезии, определяют как МТП при закреплении с фальцовкой.

[004] Тонер с очень низкой температурой закрепления (ULM, англ. Ultra-Low-Melt), полученный методом эмульсионной агрегации (ЕА, англ. emulsion aggregation), такой как описан в патенте США №7547499, например, имеет эталонную на настоящее время МТП при закреплении с фальцовкой, составляющую примерно -20°C по сравнению с ЕА тонерами на основе стирола/акрилата. Указанные улучшенные характеристики МТП при закреплении с фальцовкой обеспечивают уменьшение энергозатрат для термофиксатора и улучшенный срок использования в термофиксаторе по сравнению с ЕА тонерами. Существует потребность в дальнейшем уменьшении МТП, например, еще на 10 – 20°C.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

[005] В некоторых вариантах реализации предложен тонер, полученный методом

эмульсионной агрегации (ЕА), содержащий: аморфную полимерную смолу; необязательно краситель; и низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение, имеющее молекулярную массу менее 1000 г/моль и температуру плавления ниже температуры закрепления тонера, полученного методом эмульсионной агрегации; где смесь аморфной полимерной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения, характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования аморфной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу указанного низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления указанного низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

[006] В другом варианте реализации предложен способ получения частиц тонера, получаемого методом эмульсионной агрегации, включающий: смешение эмульсии полимерной аморфной смолы, необязательно эмульсии по меньшей мере одного красителя, необязательно эмульсии воска и эмульсии низкомолекулярного кристаллического органического соединения, где низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение, имеет молекулярную массу менее 1000 г/моль и температуру плавления ниже температуры закрепления частиц тонера, получаемого методом эмульсионной агрегации, с получением композитной эмульсии; и добавление агрегирующего агента в композитную эмульсию с получением частиц тонера, получаемого методом эмульсионной агрегации; где смесь аморфной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования полимерной аморфной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[007] На фигуре 1 приведена кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) расплавленной смеси ди-трет-бутилизофталата и аморфной смолы на основе сложного полиэфира.

[008] На фигуре 2 приведена кривая ДСК расплавленной смеси дифенилового сложного эфира изофталевой кислоты и аморфной смолы на основе сложного полиэфира.

[009] На фигуре 3 приведена кривая ДСК расплавленной смеси дистеарилового сложного эфира терефталевой кислоты и аморфной смолы на основе сложного полиэфира.

[0010] На фигуре 4 приведена кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) простого бензил-2-нафтилового эфира.

[0011] На фигуре 5 приведена кривая ДСК расплавленной смеси простого бензил-2-нафтилового эфира и аморфной смолы на основе сложного полиэфира.

[0012] На фигурах 6 и 7 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) 2-нафтилбензоата после первого нагревания и охлаждения и после второго нагревания, соответственно.

[0013] На фигуре 8 приведена кривая ДСК расплавленной смеси 2-нафтилбензоата и аморфной смолы на основе сложного полиэфира.

[0014] На фигуре 9 приведен график зависимости уровня глянца от температуры ролика термофиксатора в тонере, содержащем N-бензилфталимид; и

[0015] На фигуре 10 приведен график зависимости площади фальцованной зоны от температуры ролика термофиксатора, по которому определяют МТП при закреплении с фальцовкой в тонере, содержащем N-бензилфталимид.

[0016] На фигуре 11 приведен график зависимости уровня глянца от температуры ролика термофиксатора в тонере, содержащем простой бензил-2-нафтиловый эфир.

[0017] На фигуре 12 приведен график зависимости площади фальцованной зоны от температуры ролика термофиксатора, по которому определяют МТП при закреплении с фальцовкой в тонере, содержащем простой бензил-2-нафтиловый эфир.

[0018] На фигуре 13 приведен график зависимости площади фальцованной зоны от температуры ролика термофиксатора, по которому определяют МТП при закреплении с фальцовкой в тонере, содержащем 2-нафтилбензоат.

[0019] На фигуре 14 приведен график зависимости уровня глянца от температуры ролика термофиксатора в тонере, содержащем 2-нафтилбензоат.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0020] Согласно настоящему изобретению предложены тонеры, полученные методом эмульсионной агрегации (ЕА), содержащие низкомолекулярные кристаллические органические соединения. В некоторых вариантах реализации тонер может содержать низкомолекулярные кристаллические органические соединения и аморфную полимерную смолу, где смесь аморфной полимерной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования по сравнению с температурой стеклования аморфной полимерной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии. Например, отсутствие значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу может быть продемонстрировано тем, что измеренная энтальпия плавления низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 20% от обычного для указанного органического соединения значения, в некоторых вариантах реализации менее 10% от обычного значения, а в некоторых вариантах реализации менее 5% от обычного значения, где указанное обычное значение представляет собой энтальпию плавления молекул низкомолекулярного соединения, измеренную независимо; этим характеризуется совместимость низкомолекулярных кристаллических органических соединений с аморфной полимерной смолой. Кроме того, в некоторых вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения могут иметь температуру плавления ниже температуры закрепления ЕА тонера. Согласно некоторым вариантам реализации тонеры, полученные методом эмульсионной агрегации, содержащие низкомолекулярные кристаллические органические соединения, могут иметь МТП при закреплении с фальцовкой по меньшей мере сравнимую с существующими ULM ЕА тонерами, такими как, например, тонер Xerox® 700 Digital Color Press (DCP), доступный в Xerox Corp., и даже более низкую, например, ниже по меньшей мере на 5°C, или от 10 до 20°C.

[0021] Смолы

[0022] В способах согласно настоящему изобретению можно применять любые смолы для тонеров. Указанные смолы, в свою очередь, можно получать из любого подходящего

мономера или мономеров при помощи любого подходящего способа полимеризации. В некоторых вариантах реализации смолу можно получать при помощи способа, отличного от эмульсионной полимеризации. В дополнительных вариантах реализации смолу можно получать путем конденсационной полимеризации.

5 [0023] В некоторых вариантах реализации смола может представлять собой сложный полиэфир, полиимид, полиолефин, полиамид, поликарбонат, эпоксидную смолу и/или их сополимеры. В некоторых вариантах реализации смола может представлять собой аморфную смолу, кристаллическую смолу и/или смесь кристаллической и аморфной смол. Кристаллическая смола может содержаться в смеси кристаллической и аморфной
10 смол, например, в количестве от 0 до примерно 50 процентов по массе от общей массы смолы для тонера, в некоторых вариантах реализации от 5 до примерно 35 процентов по массе от массы смолы для тонера. Аморфная смола может содержаться в смеси, например, в количестве от примерно 50 до примерно 100 процентов по массе от общей массы смолы для тонера, в некоторых вариантах реализации от 95 до примерно 65
15 процентов по массе от массы смолы для тонера.

[0024] В некоторых вариантах реализации аморфная смола может быть выбрана из группы, состоящей из сложного полиэфира, полиамида, полиимида, полистирол-акрилата, полистирол-метакрилата, полистирол-бутадиена или сложный полиэфир-имида и их смесей. В некоторых вариантах реализации кристаллическая смола может
20 быть выбрана из группы, состоящей из сложного полиэфира, полиамида, полиимида, полиэтилена, полипропилена, полибутилена, полиизобутирата, сополимера этилена и пропилен или сополимера этилена и винилацетата и их смесей. В дополнительных вариантах реализации смола может представлять собой кристаллическую и/или аморфную смолу на основе сложного полиэфира. В некоторых вариантах реализации
25 полимер, применяемый для получения смолы, может представлять собой смолу на основе сложного полиэфира, включая смолы, описанные в патентах США №6593049 и 6756176. Подходящие смолы также могут включать смесь аморфной смолы на основе сложного полиэфира и кристаллической смолы на основе сложного полиэфира, такую как описано в патенте США №6830860.

30 [0025] В некоторых вариантах реализации смола может представлять собой смолу на основе сложного полиэфира, полученную путем взаимодействия диола с двухосновной кислотой необязательно в присутствии катализатора. Диолы, подходящие для получения кристаллического сложного полиэфира, включают алифатические диолы, содержащие от примерно 2 до примерно 36 атомов углерода, такие как 1,2-этандиол,
35 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, 1,12-додекандиол, их комбинации и т.д. Выбранное количество алифатического диола, например, может составлять от примерно 40 до примерно 60 мольных процентов, в некоторых вариантах реализации от примерно 42 до примерно 55 мольных процентов, в некоторых вариантах реализации от примерно
40 45 до примерно 53 мольных процентов от количества смолы.

[0026] Примеры органических двухосновных кислот или сложных диэфиров, выбранных для получения кристаллических смол, включают щавелевую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, субериновую кислоту, азелаиновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, додекандионовую
45 кислоту, себационовую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту, нафталин-2,7-дикарбоновую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, малоновую кислоту и мезаконовую кислоту, их сложный диэфир или ангидрид и их комбинации. Выбранное количество органической

двухосновой кислоты может составлять, например, от примерно 40 до примерно 60 мольных процентов, в некоторых вариантах реализации от примерно 42 до примерно 55 мольных процентов, в некоторых вариантах реализации от примерно 45 до примерно 53 мольных процентов.

5 [0027] Примеры кристаллических смол включают сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, полиолефины, полиэтилен, полибутилен, полиизобутират, сополимеры этилена и пропилена, сополимеры этилена и винилацетата, полипропилен, их смеси и т.д. Конкретные кристаллические смолы могут представлять собой смолы на основе сложных полиэфиров, такие как поли(этилен-адипат), поли(пропилен-адипат), поли (10 (бутилен-адипат), поли(пентилден-адипат), поли(гексилден-адипат), поли(октилен-адипат), поли(этилен-сукцинат), поли(пропилен-сукцинат), поли(бутилен-сукцинат), поли(пентилден-сукцинат), поли(гексилден-сукцинат), поли(октилен-сукцинат), поли(этилен-себакат), поли(пропилен-себакат), поли(бутилен-себакат), поли(пентилден-себакат), поли(гексилден-себакат), поли(октилен-себакат), щелочная соль сополимера (5-15 сульфоизофталатил)-(этилен-адипата), поли(децилен-себакат), поли(децилен-декандиоат), поли(этилен-декандиоат), поли(этилен-додекандиоат), поли(нонилден-себакат), поли(нонилден-декандиоат), поли(нонилден-додекандиоат), поли(децилен-додекандиоат), сополимер (этилен-фумарат)-(этилен-себаката), сополимер (этилен-фумарат)-(этилен-декандиоата) и сополимер (этилен-фумарат)-(этилен-додекандиоата). Кристаллическая 20 смола, если ее используют, может, например, содержаться в количестве от примерно 5 до примерно 50 процентов по массе от массы компонентов тонера, в некоторых вариантах реализации от примерно 10 до примерно 35 процентов по массе от массы компонентов тонера.

[0028] Кристаллическая смола может иметь различные температуры плавления, 25 например, от примерно 30 до примерно 120°C, в некоторых вариантах реализации от примерно 50 до примерно 90°C. Кристаллическая смола может иметь среднечисловую молекулярную массу (M_n), измеренную путем гельпроникающей хроматографии (ГПХ), составляющую, например, от примерно 1000 до примерно 50000, в некоторых вариантах реализации от примерно 2000 до примерно 25000, и среднемассовую молекулярную 30 массу (M_w), составляющую, например, от примерно 2000 до примерно 100000, в некоторых вариантах реализации от примерно 3000 до примерно 80000, определенную путем гельпроникающей хроматографии с использованием стандартов полистирола. Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) кристаллической смолы может 35 составлять, например, от примерно 2 до примерно 6, в некоторых вариантах реализации от примерно 2 до примерно 4.

[0029] Примеры двухосновных кислот или сложных диэфиров, выбранных для получения аморфных сложных полиэфиров, включают двухосновные карбоновые кислоты или сложные диэфиры, такие как терефталевая кислота, фталевая кислота, 40 изофталевая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, янтарная кислота, итаконовая кислота, янтарная кислота, ангидрид янтарной кислоты, додеценилъянтарная кислота, ангидрид додеценилъянтарной кислоты, глутаровая кислота, ангидрид глутаровой кислоты, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, додекандиовая кислота, диметилтерефталат, диэтилтерефталат, диметилизофталат, диэтилизофталат, диметилфталат, фталевый ангидрид, диэтилфталат, 45 диметилсукцинат, диметилфумарат, диметилмалеат, диметилглутарат, диметиладипат, диметилдодеценилсукцинат и их комбинации. Органические двухосновные кислоты или сложные диэфиры могут содержаться, например, в количестве от примерно 40 до примерно 60 мольных процентов от количества смолы, в некоторых вариантах

реализации от примерно 42 до примерно 55 мольных процентов от количества смолы, в некоторых вариантах реализации от примерно 45 до примерно 53 мольных процентов от количества смолы.

[0030] Примеры диолов, используемых для получения аморфного сложного полиэфира, включают 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, пентандиол, гександиол, 2,2-диметилпропандиол, 2,2,3-триметилгександиол, гептандиол, додекандиол, бис(гидроксиэтил)бисфенол А, бис(2-гидроксипропил)бисфенол А, 1,4-циклогександиметанол, 1,3-циклогександиметанол, ксилолдиметанол, циклогександиол, диэтиленгликоль, бис(2-гидроксиэтилен)оксид, дипропиленгликоль, дибутиленгликоль и их комбинации. Количество выбранного органического диола может быть различным и составляет, например, от примерно 40 до примерно 60 мольных процентов от количества смолы, в некоторых вариантах реализации от примерно 42 до примерно 55 мольных процентов от количества смолы, в некоторых вариантах реализации от примерно 45 до примерно 53 мольных процентов от количества смолы.

[0031] В некоторых вариантах реализации для получения сложных полиэфиров можно применять катализаторы поликонденсации. Катализаторы поликонденсации, которые можно применять для получения кристаллических или аморфных сложных полиэфиров, включают тетраалкилтитанаты, оксиды диалкилолова, такие как оксид дибутилолова, тетраалкилолово, такое как дилаурат дибутилолова, и смешанные оксиды-гидроксиды диалкилолова, такие как оксид-гидроксид бутилолова, октоат олова, алкоксиды алюминия, алцилцинк, диалкилцинк, оксид цинка, оксид олова (II) или их комбинации. Указанные катализаторы можно применять в количестве, например, от примерно 0,01 мольного процента до примерно 5 мольных процентов относительно количества исходной двухосновной кислоты или сложного диэфира, используемых для получения смолы на основе сложного полиэфира.

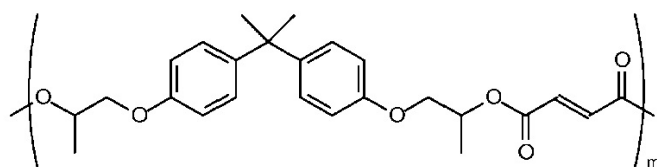
[0032] В некоторых вариантах реализации подходящие аморфные смолы включают сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, полиолефины, полиэтилен, полибутилен, полиизобутират, сополимеры этилена и пропилена, сополимеры этилена и винилацетата, полипропилен, их комбинации и т.д. Примеры аморфных смол, которые можно применять, включают щелочные сульфонируемые смолы на основе сложного полиэфира, разветвленные щелочные сульфонируемые смолы на основе сложного полиэфира, щелочные сульфонируемые полиимидные смолы и разветвленные щелочные сульфонируемые полиимидные смолы. Для некоторых вариантов реализации могут подходить щелочные сульфонируемые смолы на основе сложного полиэфира, такие как соли металла или щелочного металла и сополимера (этилен-терефталат)-(этилен-5-сульфоизофталата), сополимера (пропилен-терефталат)-(пропилен-5-сульфоизофталата), сополимера (диэтилен-терефталат)-(диэтилен-5-сульфоизофталата), сополимера (пропилен-диэтилен-терефталат)-(пропилен-диэтилен-5-сульфоизофталата), сополимера (пропилен-бутилен-терефталат)-(пропилен-бутилен-5-сульфоизофталата) и сополимера (пропоксилированный бисфенол А-фумарат)-(пропоксилированный бисфенол А-5-сульфоизофталата).

[0033] В некоторых вариантах реализации можно применять ненасыщенную аморфную смолу на основе сложного полиэфира, такую как латексная смола. Примеры указанных смол включают те, что предложены в патенте США №6063827. Типовые ненасыщенные аморфные смолы на основе сложного полиэфира включают, но не ограничиваются ими, поли(пропоксилированный бисфенол-фумарат), поли(этоксифицированный бисфенол-фумарат), поли(бутоксифицированный бисфенол-фумарат),

поли(пропоксилированный бисфенол-этоксифилованный бисфенол-фумарат), поли(1,2-пропиленфумарат), поли(пропоксилированный бисфенол-малеат), поли(этоксифилованный бисфенол-малеат), поли(бутоксифилованный бисфенол-малеат), поли(пропоксилированный бисфенол-этоксифилованный бисфенол-малеат), поли(1,2-пропиленмалеат), поли(пропоксилированный бисфенол-итаконат), поли(этоксифилованный бисфенол-итаконат), поли(бутоксифилованный бисфенол-итаконат), поли(пропоксилированный бисфенол-этоксифилованный бисфенол-итаконат), поли(1,2-пропилен-итаконат) и их комбинации.

[0034] Аморфная смола может иметь различные температуры стеклования ($T_{ст}$), составляющие, например, от примерно 40 до примерно 100°C, в некоторых вариантах реализации от примерно 45 до примерно 70°C, в некоторых вариантах реализации от примерно 50 до примерно 65°C. Кристаллическая смола может иметь среднечисловую молекулярную массу (M_n), например, от примерно 1000 до примерно 50000, в некоторых вариантах реализации от примерно 2000 до примерно 25000, в некоторых вариантах реализации от примерно 2000 до примерно 10000, и среднемассовую молекулярную массу (M_w), например, от примерно 2000 до примерно 100000, в некоторых вариантах реализации от примерно 3000 до примерно 80000, в некоторых вариантах реализации от примерно 4000 до примерно 20000, определенные путем гелпроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием стандартов полистирола. Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) кристаллической смолы, например, может составлять от примерно 2 до примерно 6, в некоторых вариантах реализации от примерно 2 до примерно 5, а в некоторых вариантах реализации от примерно 2 до примерно 4.

[0035] Например, в некоторых вариантах реализации аморфная смола на основе сложного полиэфира может представлять собой смолу на основе сополимера (пропоксилированный бисфенол А-фумарата), имеющую следующую формулу (1)



(1)

где m может составлять от примерно 5 до примерно 1000, в некоторых вариантах реализации от примерно 10 до примерно 500, в других вариантах реализации от примерно 15 до примерно 200. Примеры указанных смол и способов их получения включают те, что предложены в патенте США №6063827.

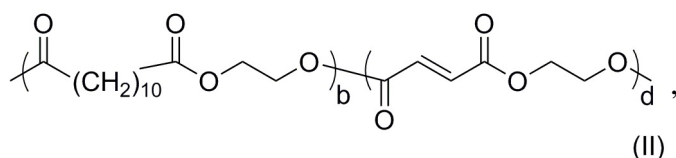
[0036] Один из примеров линейной смолы на основе пропоксилированного бисфенол А-фумарата, которую можно применять в качестве смолы для тонера, доступен под торговой маркой SPARII производства Resana S/A Industrias Quimicas, Сан-Паулу, Бразилия. Другие смолы на основе пропоксилированного бисфенол А-фумарата, которые можно применять и которые коммерчески доступны, включают GTUF и FPESL-2 производства Као Corporation, Япония, и EM181635 производства Reichhold, Research Triangle Park, Северная Каролина, США и т.д.

[0037] В некоторых вариантах реализации аморфная смола на основе сложного полиэфира может представлять собой сополимер алкоксилированного бисфенола А по меньшей мере с одной двухосновной кислотой. Алкоксилированный бисфенол А может включать этоксилированный бисфенол А, пропоксилированный бисфенол А и/

или этоксилированный-пропоксилированный бисфенол А. Подходящие двухосновные кислоты включают фумаровую кислоту, терефталевую кислоту, додецениллантарную кислоту и/или тримеллитовую кислоту.

[0038] В некоторых вариантах реализации для получения тонера можно использовать комбинацию аморфных смол с низкой Mw и высокой Mw. Смолы с низкой Mw могут иметь среднемассовую молекулярную массу от примерно 10 кг/моль до примерно 20 кг/моль и среднечисловую молекулярную массу от примерно 2 кг/моль до примерно 5 кг/моль. Смолы с высокой Mw могут иметь среднемассовую молекулярную массу от примерно 90 кг/моль до примерно 160 кг/моль и среднечисловую молекулярную массу от примерно 4 кг/моль до примерно 8 кг/моль. Отношение, по массе, аморфных смол с низкой Mw к смолам с высокой Mw может составлять от примерно 0:100 до примерно 100:0, в некоторых вариантах реализации от примерно 70:30 до примерно 30:70, а в некоторых вариантах реализации от примерно 60:40 до примерно 40:60.

[0039] Дополнительные примеры кристаллических смол, которые необязательно можно применять в комбинации с аморфной смолой, такой как описано в настоящей заявке, включают смолы, предложенные в опубликованной заявке на патент США №2006/0222991. В некоторых вариантах реализации подходящая кристаллическая смола может содержать смолу, полученную из этиленгликоля и смеси сомономеров додекандиовой кислоты и фумаровой кислоты, имеющую следующую формулу (2)



где b составляет от примерно 5 до примерно 2000, и d составляет от примерно 5 до примерно 2000.

[0040] Например, в некоторых вариантах реализации для получения смолы, подходящей для получения тонера, смолу на основе поли(пропоксилированного бисфенола А-фумарата), имеющую формулу I, описанную выше, можно объединять с кристаллической смолой формулы II.

[0041] Примеры других смол или полимеров, которые можно применять в тонерах, включают смолы и полимеры на основе стиролов, акрилатов, метакрилатов, бутадиенов, изопренов, акриловых кислот, метакриловых кислот, акрилонитрилов и их комбинаций. Типовые дополнительные смолы или полимеры включают, но не ограничиваются ими, поли(стирол-бутадиен), поли(метилстирол-бутадиен), поли(метилметакрилат-бутадиен), поли(этилметакрилат-бутадиен), поли(пропилметакрилат-бутадиен), поли(бутилметакрилат-бутадиен), поли(метилакрилат-бутадиен), поли(этилакрилат-бутадиен), поли(пропилакрилат-бутадиен), поли(бутилакрилат-бутадиен), поли(стирол-изопрен), поли(метилстирол-изопрен), поли(метилметакрилат-изопрен), поли(этилметакрилат-изопрен), поли(пропилметакрилат-изопрен), поли(бутилметакрилат-изопрен), поли(метилакрилат-изопрен), поли(этилакрилат-изопрен), поли(пропилакрилат-изопрен), поли(бутилакрилат-изопрен); поли(стирол-пропилакрилат), поли(стирол-бутилакрилат), поли(стирол-бутадиен-акриловую кислоту), поли(стирол-бутадиен-метакриловую кислоту), поли(стирол-бутадиен-акрилонитрил-акриловую кислоту), поли(стирол-бутилакрилат-акриловую кислоту), поли(стирол-бутилакрилат-метакриловую кислоту), поли(стирол-бутилакрилат-акрилонитрил) и поли(стирол-бутилакрилат-акрилонитрил-акриловую кислоту) и их комбинации. Полимер может представлять собой блочные, статистические или чередующиеся сополимеры.

[0042] В дополнительных вариантах реализации смолы, применяемые для тонера,

могут иметь вязкость расплава от примерно 10 до примерно 1000000 паскаль-секунд (Па·с) примерно при 130°C, в некоторых вариантах реализации от примерно 20 до примерно 100000 Па·с.

[0043] Можно применять одну, две или более смол для тонера. В тех вариантах реализации, где применяют две или более смол для тонера, смолы для тонера могут присутствовать в любом подходящем отношении (например, массовом отношении), таком как, например, от примерно 10% (первая смола)/90% (вторая смола) до примерно 90% (первая смола)/10% (вторая смола).

[0044] В некоторых вариантах реализации полимерный латекс можно получать при помощи способов эмульсификации. При использовании указанных способов смола может быть представлена в виде эмульсии смолы, которую затем можно объединять с другими компонентами и добавками для получения тонера согласно настоящему изобретению.

[0045] Содержание полимерной смолы может составлять от примерно 65 до примерно 95 процентов по массе, в некоторых вариантах реализации от примерно 70 до примерно 90 процентов по массе, а в некоторых вариантах реализации от примерно 75 до примерно 85 процентов по массе в пересчете на общее количество твердых частиц тонера (то есть частиц тонера, не содержащих внешних добавок). Если смола представляет собой комбинацию кристаллической смолы и одной или более аморфных смол, то отношение кристаллической смолы к аморфной(ым) смоле(ам) может в некоторых вариантах реализации составлять от примерно 1:99 до примерно 30:70, в некоторых вариантах реализации от примерно 5:95 до примерно 25:75, в некоторых вариантах реализации от примерно 5:95 до примерно 15:85.

[0046] Поверхностно-активные вещества

[0047] В некоторых вариантах реализации смолы, красители, воски и другие добавки, применяемые для получения композиций тонера, могут находиться в виде дисперсий, содержащих поверхностно-активные вещества. Кроме того, частицы тонера можно получать при помощи способов эмульсионной агрегации, где смолу и другие компоненты тонера помещают в одно или более поверхностно-активных веществ, получают эмульсию, происходит агрегация частиц тонера, частицы слипаются, их необязательно промывают, сушат и выделяют.

[0048] Можно применять одно, два или более поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества могут быть выбраны из ионных поверхностно-активных веществ и неионных поверхностно-активных веществ. Термином «ионные поверхностно-активные вещества» охвачены анионные поверхностно-активные вещества и катионные поверхностно-активные вещества. В некоторых вариантах поверхностно-активное вещество можно применять в таких количествах, чтобы его содержание составляло от примерно 0,01 до примерно 5% по массе от массы тонерной композиции, например, от примерно 0,75 до примерно 4% по массе от массы тонерной композиции, в некоторых вариантах реализации от примерно 1 до примерно 3% по массе от массы тонерной композиции.

[0049] Примеры неионных поверхностно-активных веществ, которые можно применять, включают, например, полиакриловую кислоту, метгалозу, метилцеллюлозу, этилцеллюлозу, пропицеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, простой цетиловый эфир полиоксиэтилена, простой лауриловый эфир полиоксиэтилена, простой октиловый эфир полиоксиэтилена, простой октилфениловый эфир полиоксиэтилена, простой олеиловый эфир полиоксиэтилена, полиоксиэтилен сорбитана монолаурат, простой стеариловый эфир полиоксиэтилена, простой нонилфениловый

эфир полиоксиэтилена, диалкилфенокси-поли(этиленокси)этанол, доступный в Rhone-Poulenc как IGEPAL CA-210™, IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL CO-720™, IGEPAL CO-290™, IGEPAL CA-210™, ANTAROX 890™ и ANTAROX 897™. Другие примеры подходящих неионных поверхностно-активных веществ

5 включают блоксополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида, включая те, что являются коммерчески доступными как SYNPERONIC PE/F, в некоторых вариантах реализации как SYNPERONIC PE/F 108.

[0050] Анионные поверхностно-активные вещества, которые можно применять, включают сульфаты и сульфонаты, додецилсульфат натрия (SDS),

10 додецилбензолсульфонат натрия, додецилнафталинсульфат натрия, диалкилбензолалкилсульфаты и сульфонаты, кислоты, такие как абиетиновая кислота, доступная в Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™, полученные в Daiichi Kogyo Seiyaku, их комбинации и т.д. Другие подходящие анионные поверхностно-активные вещества включают в некоторых вариантах реализации DOWFAX™ 2A1, дисульфонат

15 алкилдифенилоксида производства The Dow Chemical Company, и/или TAYCA POWER BN2060 производства Тауса Corporation (Япония), которые представляют собой разветвленные додецилбензолсульфонаты натрия. В некоторых вариантах реализации можно применять комбинации указанных поверхностно-активных веществ и любых вышеуказанных анионных поверхностно-активных веществ.

[0051] Примеры катионных поверхностно-активных веществ, которые, как правило, являются положительно заряженными, включают, например, хлорид

20 алкилбензилдиметиламмония, хлорид диалкилбензолалкиламмония, хлорид лаурилтриметиламмония, хлорид алкилбензилметиламмония, бромид алкилбензилдиметиламмония, хлорид бензалкония, бромид цетилпиридиния, бромиды

25 C₁₂, C₁₅, C₁₇ триметиламмония, галогенидные соли четвертичных полиоксиэтилалкиламинов, хлорид додецилбензилтриэтиламмония, MIRAPOL™ и ALKAQUAT™, доступные в Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (хлорид бензалкония), доступный в Kao Chemicals и т.д. и их смеси.

[0052] Красители

[0053] В качестве необязательно добавляемого красителя тонер может содержать различные известные подходящие красители, такие как вещества-красители, пигменты, смеси веществ-красителей, смеси пигментов, смеси веществ-красителей и пигментов и

30 т.д. Количество красителя в тонере может составлять, например, от примерно 0,1 до примерно 35 процентов по массе от массы тонера или от примерно 1 до примерно

35 1 процентов по массе от массы тонера или от примерно 3 до примерно 10 процентов по массе от массы тонера.

[0054] Среди примеров подходящих красителей следует отметить сажу типа REGAL 330®; магнетиты, такие как магнетиты Mobay MO8029™, MO8060™; магнетиты

40 Columbian; MAPICO BLACKS™ и магнетиты с обработанной поверхностью; магнетиты Pfizer CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; магнетиты Bayer, BAYFERROX 8600™, 8610™; магнетиты Northern Pigments, NP-604™, NP-608™; магнетиты Magnox TMB-100™ или TMB-104™; и т.д. В качестве красящих пигментов можно выбирать голубой, пурпурный, желтый, красный, зеленый, коричневый, синий или их смеси. В

45 целом, применяют голубые, пурпурные или желтые пигменты или красители или их смеси. Пигмент или пигменты обычно используют в виде дисперсий пигментов на водной основе.

[0055] Конкретные примеры пигментов включают дисперсии пигментов на водной основе SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE и AQUATONE производства SUN Chemicals,

HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™, доступные в Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D.

TOLUIDINE RED™ и BON RED C™, доступные в Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto,

Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ производства Hoechst и CINQUASIA MAGENTA™, доступный в E.I. DuPont de Nemours & Company, и т.п. В

целом, красители, которые могут быть выбраны, представляют собой черный, голубой, пурпурный или желтый и смеси указанных красителей. Примерами пурпурных красителей являются 2,9-диметил-замещенный хинакридоновый краситель и

антрахиноновый краситель, определенный цветовым индексом CI 60710, CI дисперсионный красный 15, диазокраситель, определенный цветовым индексом CI

26050, CI растворимый красный 19 и т.п. Иллюстративные примеры голубых красителей включают тетра(октадецилсульфонамидо)фталоцианин меди, медный фталоцианиновый пигмент, определенный цветовым индексом CI 74160, CI пигмент голубой, пигмент

голубой 15:3, Anthrathrene Blue, определенный цветовым индексом CI 69810, Special Blue X-2137 и т.п. Иллюстративные примеры желтых красителей включают диарилидные

желтые 3,3-дихлорбензиденацетоацетанилиды, моноазопигмент, определенный цветовым индексом CI 12700, CI растворимый желтый 16, нитрофениламинсульфонамид,

определенный цветовым индексом Foron Yellow SE/GLN, CI дисперсионный желтый 33

2,5-диметокси-4-сульфонанилид фенилазо-4'-хлор-2,5-диметоксиацетоацетанилид и постоянный желтый FGL. Красящие магнетиты, такие как смеси MAPICO BLACK™, и

голубые компоненты также могут быть выбраны в качестве красителей. Могут быть выбраны другие известные красители, такие как Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) и

Sunsperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), и красящие вещества, такие как неопен

синий (BASF), судан синий OS (BASF), PV прочный синий B2G01 (American Hoechst), Sunsperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), иргалит синий BCA (Ciba-Geigy), палиоген

синий 6470 (BASF), судан III (Matheson, Coleman, Bell), судан II (Matheson, Coleman, Bell), судан IV (Matheson, Coleman, Bell), судан оранжевый G (Aldrich), судан оранжевый 220

(BASF), палиоген оранжевый 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), палиоген

желтый 152, 1560 (BASF), литоль прочный желтый 0991K (BASF), палиотол желтый 1840 (BASF), неопен желтый (BASF), новоперм желтый FG 1 (Hoechst), постоянный

желтый YE 0305 (Paul Uhlich), люмоген желтый D0790 (BASF), Sunsperse Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), хостаперм

розовый E (American Hoechst), фаналь розовый D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont),

литоль алый D3700 (BASF), толуидин красный (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. толуидин красный (Aldrich), литоль-рубиновый

тонер (Paul Uhlich), литоль алый 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Company), королевский бриллиантовый красный RD-8192 (Paul Uhlich), орацет розовый RF (Ciba-Geigy), палиоген красный 3871K (BASF), палиоген красный 3340 (BASF), литоль прочный

алый L4300 (BASF), комбинации вышеуказанных пигментов и т.д.

[0056] Воск

[0057] Необязательно можно также сочетать со смолой и необязательно красителем воск для получения частиц тонера. При введении количество воска может составлять,

например, от примерно 1 процента по массе до примерно 25 процентов по массе от массы частиц тонера, в некоторых вариантах реализации от примерно 5 процентов по массе до примерно 20 процентов по массе от массы частиц тонера.

[0058] Воски, которые могут быть выбраны, включают воски, имеющие, например, среднемассовую молекулярную массу (Mw) от примерно 500 до примерно 20000, в

некоторых вариантах реализации от примерно 1000 до примерно 10000. Воски, которые можно применять, включают, например, полиолефины, такие как полиэтиленовые, полипропиленовые и полибутеновые воски, такие, как коммерчески доступные в Allied Chemical and Petrolite Corporation, например, полиэтиленовые воски POLYWAX™

5 производства Baker Petrolite, эмульсии восков, доступные в Michaelman, Inc. и the Daniels Products Company, EPOLENE N-15™, коммерчески доступная в Eastman Chemical Products, Inc., и VISCOL 550-P™, полипропилен с низкой среднemasсовой молекулярной массой, доступный в Sanyo Kasei K. K.; растительные воски, такие как карнаубский воск, рисовый воск, канделильский воск, сумаховый воск и масло жожоба; животные воски, такие как

10 пчелиный воск; минеральные воски и нефтяные воски, такие как горный воск, озокерит, церезин, парафиновый воск, микрокристаллический воск и воск Фишера-Тропша; восковые эфиры, полученные из высших жирных кислот и высших спиртов, такие как стеарилстеарат и бегенилбегенат; восковые эфиры, полученные из высших жирных кислот и одноатомных или многоатомных низших спиртов, такие как бутилстеарат,

15 пропилолеат, глицеридмоностеарат, глицериддистеарат и пентаэритриттетрабегенат; восковые эфиры, полученные из высших жирных кислот и многоатомных мультимеров спиртов, такие как диэтиленгликольмоностеарат, дипропиленгликольдистеарат, диглицериддистеарат и триглицеридтетрастеарат; воски на основе сложных сорбитановых эфиров высших жирных кислот, такие как сорбитан моностеарат, и воски

20 на основе сложных холестериновых эфиров высших жирных кислот, такие как холестерилстеарат. Примеры функционализированных восков, которые можно применять, включают, например, амины, амиды, например, AQUA SUPERSLIP 6550™ и SUPERSLIP 6530™, доступный в Micro Powder Inc., фторированные воски, например, POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™, доступные в

25 Micro Powder Inc., смешанные фторированные, амидные воски, например, MICROSPERSION 19™, также доступный в Micro Powder Inc., эмульсии имидов, сложных эфиров, четвертичных аминов, карбоновых кислот и акриловых полимеров, например, JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ и 538™, все из которых доступны в SC Johnson Wax, и хлорированные полипропилены и полиэтилены, доступные в Allied Chemical and

30 Petrolite Corporation и SC Johnson wax. В некоторых вариантах реализации также можно применять смеси и комбинации вышеуказанных восков. Воски можно включать, например, в виде агентов для высвобождения ролика термофиксатора.

[0059] Смолы для покрытий

[0060] В некоторых вариантах реализации на полученные агрегированные частицы

35 тонера можно наносить оболочку. В качестве смолы для покрытия можно использовать любую смолу, описанную выше и подходящую в качестве смолы для ядра. Смолы для покрытий можно наносить на агрегированные частицы при помощи любого способа, который находится в рамках компетенции специалистов в данной области техники. В некоторых вариантах реализации смола для покрытий может находиться в виде

40 эмульсии, содержащей любое поверхностно-активное вещество, описанное выше. Агрегированные частицы, описанные выше, можно объединять с указанной эмульсией, чтобы таким образом смола образовывала оболочку поверх полученных агрегатов. В некоторых вариантах реализации для получения оболочки поверх агрегатов с образованием частиц тонера, имеющих конфигурацию ядро-оболочка, можно применять

45 по меньшей мере одну аморфную смолу на основе сложного полиэфира. В некоторых вариантах реализации для получения оболочки поверх агрегатов с образованием частиц тонера, имеющих конфигурацию ядро-оболочка, можно применять аморфную смолу на основе сложного полиэфира и кристаллическую смолу. В некоторых вариантах

реализации подходящая оболочка может содержать по меньшей мере одну аморфную смолу на основе сложного полиэфира, присутствующую в количестве от примерно 10 процентов до примерно 90 процентов по массе от массы оболочки, в некоторых вариантах реализации от примерно 20 процентов до примерно 80 процентов по массе от массы оболочки, в некоторых вариантах реализации от примерно 30 процентов до примерно 70 процентов по массе от массы оболочки.

[0061] Смола для покрытий может присутствовать в количестве от примерно 5 процентов до примерно 40 процентов по массе от массы частиц тонера, в некоторых вариантах реализации от примерно 24 процентов до примерно 30 процентов по массе от массы частиц тонера.

[0062] После достижения желаемого конечного размера частиц тонера можно регулировать pH смеси с использованием основания для обеспечения значения от примерно 5 до примерно 10, а в других вариантах реализации от примерно 6 до примерно 8. Регулировку pH можно применять для блокировки, т.е. прекращения, роста тонера. Основание, применяемое для прекращения роста тонера, может включать любое подходящее основание, такое как, например, гидроксиды щелочных металлов, такие как, например, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид аммония, их комбинации и т.д. Основание можно добавлять в количестве от примерно 2 до примерно 25 процентов по массе от массы смеси, в некоторых вариантах реализации от примерно 4 до примерно 10 процентов по массе от массы смеси. Кроме того, для блокировки роста оболочки можно добавлять раствор ЭДТА. В некоторых вариантах реализации для блокировки роста частиц тонера можно использовать комбинацию раствора ЭДТА и раствора основания.

[0063] Низкомолекулярные кристаллические органические соединения

[0064] В некоторых вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения, которые представляют собой кристаллические твердые вещества при комнатной температуре, добавляют в тонер для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера. В отдельных вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения добавляют в тонеры, полученные методом эмульсионной агрегации (ЕА), для полной или частичной замены кристаллического полимерного компонента, если его используют, где низкомолекулярные кристаллические органические соединения совместимы с аморфной (ыми) связующей(ими) смолой(ами) для тонера. Совместимость может быть показана при помощи исследования расплавленной смеси аморфной смолы и низкомолекулярного (ых) кристаллического(их) органического(их) соединения(ий) – аморфную смолу и низкомолекулярное(ые) кристаллическое(ие) органическое(ие) соединение(я), рассматривают как совместимые, если расплавленная смесь характеризуется уменьшением температуры стеклования по сравнению с температурой стеклования аморфной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу низкомолекулярного(ых) кристаллического(их) органического(их) соединения (ий), что определяют путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 20% от обычного значения, в некоторых вариантах реализации менее 10% от обычного значения, а в некоторых вариантах реализации менее 5% от обычного значения, где указанное обычное значение представляет собой измеренную независимо энтальпию плавления низкомолекулярного органического соединения. Кроме того, в некоторых вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения имеют температуру

закрепления ниже температуры закрепления ЕА тонера. Согласно некоторым вариантам реализации тонеры, полученные методом эмульсионной агрегации, содержащие низкомолекулярные кристаллические органические соединения, могут иметь МТП при
 5 тонерами, такими как тонер Xerox® 700 DP, доступный в Xerox Corp., например, или даже более низкую, например, ниже по меньшей мере на 5°C или на 10– 20°C.

[0065] В некоторых вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения имеют молекулярную массу менее 1000 г/моль; в дополнительных вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические
 10 органические соединения имеют молекулярную массу менее 750 г/моль; а в других вариантах реализации низкомолекулярные кристаллические органические соединения имеют молекулярную массу менее 500 г/моль.

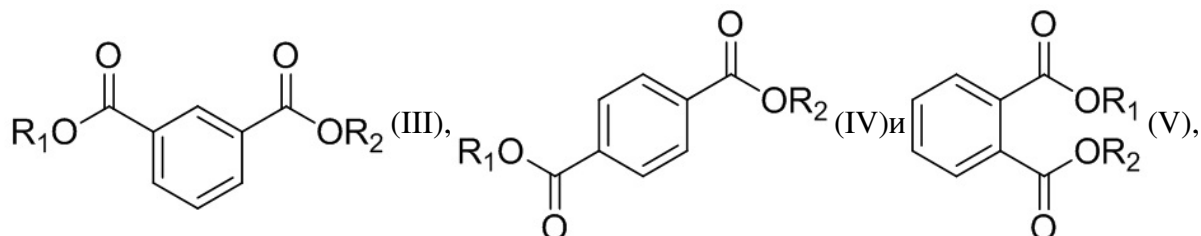
[0066] Вкратце, испытание на совместимость аморфной смолы и низкомолекулярных кристаллических соединений проводили следующим образом. Низкомолекулярное
 15 кристаллическое соединение смешивали с аморфной смолой в отношении, схожем с тем, которое используют непосредственно в тонере. Смесь нагревали по меньшей мере до температуры, превышающей температуру плавления кристаллического компонента, в течение времени, достаточного для полного плавления, при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученный материал анализировали путем
 20 ДСК. Согласно указанному исследованию полагают, что молекулы низкомолекулярного соединения, не совместимые со смолой, перекристаллизуются из расплавленной смеси при ее охлаждении, и на полученной кривой ДСК (1) содержится четкий пик плавления, соответствующий молекулам низкомолекулярного соединения, и (2) температура стеклования является обычной для аморфной смолы (при этом может
 25 присутствовать или отсутствовать сдвиг в сторону слегка более низкой температуры). При включении в ЕА тонер молекулы низкомолекулярного соединения, обладающие указанными характеристиками, как правило, не обеспечивают свойство низкой температуры плавления тонеров. В противоположность этому, молекулы низкомолекулярного соединения, совместимые со смолой, в целом, не
 30 перекристаллизуются из расплавленной смеси. В указанных случаях на полученных кривых ДСК (1) содержится небольшой пик плавления, или он отсутствует, (2) температура стеклования является уменьшенной и/или присутствует ее сдвиг, что указывает на пластификацию аморфной смолы молекулами низкомолекулярного соединения. При включении в ЕА тонер указанные молекулы низкомолекулярного
 35 соединения, в целом, обеспечивают свойства тонеров с низкой температурой плавления, если температура плавления низкомолекулярных соединений ниже обычной температуры закрепления тонера (от примерно 110 до 120°C для типового ULM ЕА тонера, такого как, например, тонер Xerox® 700 DCP). Кроме того, для измерения степени совместимости можно измерять энтальпию кристаллизации – в случае полной
 40 совместимости получают значение менее 5% от обычного значения, тогда как в случае полной несовместимости получают значение более 20% от обычного значения, где обычное значение представляет собой энтальпию плавления низкомолекулярного соединения, измеренную независимо.

[0067] В настоящей заявке предложены некоторые примеры групп
 45 низкомолекулярных кристаллических органических соединений, которые могут подходить для добавления в тонер для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера. Предполагается, что указанные примеры не являются ограничивающими – для добавления в тонер для снижения минимальной температуры

закрепления (МТП) тонера также могут подходить другие группы органических соединений, такие как алифатические сложные эфиры и диэфиры, алифатические простые эфиры, амиды, кетоны, альдегиды и т.д.

[0068] Низкомолекулярные кристаллические ароматические сложные диэфирные соединения

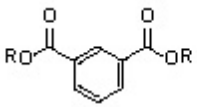
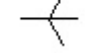
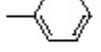
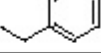
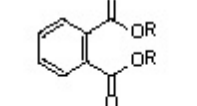
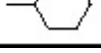
[0069] В некоторых вариантах реализации для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера в тонер добавляют низкомолекулярные кристаллические ароматические сложные диэфирные соединения. Примеры подходящих ароматических сложных диэфиров включают соединения формулы (3, 4, 5)



где R_1 и R_2 могут быть одинаковыми или различными. В некоторых вариантах реализации R_1 и R_2 могут быть выбраны из группы, состоящей из арила, алкила, арил-алкила и алкил-арильных групп. В конкретных вариантах реализации ароматический сложный диэфир имеет отношение углерод-кислород от 3,5 до 6, которое является схожим с отношением углерод-кислород в смолах, используемых в тонере. Термические свойства указанных ароматических сложных диэфиров для конкретных примеров R_1 и R_2 приведены в таблице 1.

[0070] Таблица 1. Термические свойства ароматических сложных диэфиров.

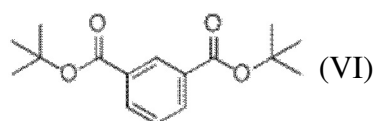
#	Структура ядра	-R	$T_{пл} (^{\circ}C)^*$	$T_{крист} (^{\circ}C)^*$	$T_{пл} - T_{крист} (^{\circ}C)$
T1		-CH ₃	143	132	11
T2			88	42	46
T3			117	75	42
T4			191	**	
T5			95	39	56
T6			32	**	
T7			45	**	

T8			107	62	45
II		-CH ₃	68	29	39
I2			**	**	
I3			83		
I4			138	88	50
I5			149	38	111
P1		-CH ₃	2	**	
P2			65	**	

*T_{пл}=температура плавления, а T_{крист}=температура кристаллизации, определенные путем ДСК со скоростью 10°C/мин.

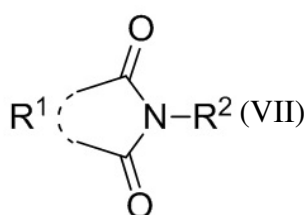
** Данные недоступны, или их не измеряли.

[0071] В конкретном варианте реализации ароматический сложный диэфир представляет собой ди-трет-бутилизфталат (отношение углерод-кислород составляет 4, температура плавления 83°C), имеющий формулу (6)



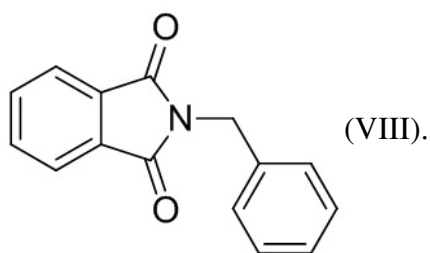
[0072] Низкомолекулярные кристаллические имиды

[0073] В некоторых вариантах реализации для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера в тонер добавляют низкомолекулярные кристаллические имиды. Примеры подходящих имидов включают имиды, имеющие общую структуру (7):



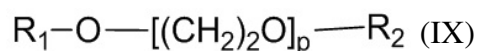
где R¹ представляет собой необязательное связующее звено (непосредственно связь в случае сукцинимидов, метиленовое звено в случае глутаримидов, 1,2-фениленовое звено в случае фталимидов или схожее связующее звено), а R² представляет собой алкильное или арильное звено, такое как бензил, фенил, метил, этил или родственную структуру. имиды, конкретно указанные в настоящем описании, включают циклические алифатические имиды (например, сукцинимиды) и ароматические имиды (например, фталимиды), а также ациклические имиды, содержащие или не содержащие алкильные или арильные заместители при центральном атоме азота.

[0074] В конкретном варианте реализации низкомолекулярный кристаллический имид представляет собой N-бензилфталимид (т.пл. 119°C) формулы (8):



[0075] Низкомолекулярные кристаллические ароматические простые эфирные соединения

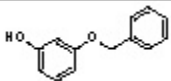
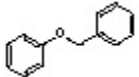
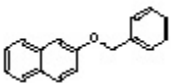
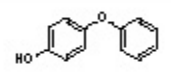
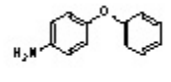
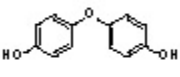
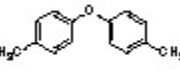
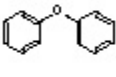
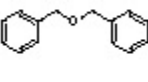
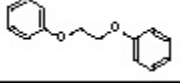
10 [0076] В некоторых вариантах реализации для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера в тонер добавляют низкомолекулярные кристаллические ароматические простые эфирные соединения. Примеры подходящих ароматических простых эфиров включают соединения формулы (9):



15 где R_1 и R_2 независимо выбраны из группы, состоящей из (i) алкильной группы; (ii) арилалкильной группы; (iii) алкиларильной группы и (iv) ароматической группы; и их смесей при условии, что по меньшей мере один из R_1 и R_2 представляет собой ароматическую группу; а p равен 0 или 1. Термические свойства указанных ароматических простых эфиров для конкретных примеров R_1 и R_2 приведены в таблице 2.

[0077] Таблица 2. Термические свойства ароматических простых эфиров.

№ соединения	Структура	$T_{пл}$ (°C)*	$T_{крист}$ (°C)*	$T_{пл} - T_{крист}$ (°C)
1		121	100	21
2		90	77	13
3		97 (1-е Н) и 81 (2-е Н)***	36	61

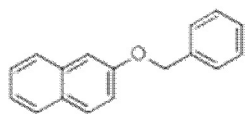
4		50	**	**
5		39	**	**
6		102	65	37
7		88	4 (2-e H)***	84
8		85	29	56
9		168	**	**
10		48	**	**
11		26 - 30	**	**
12		4	**	**
13		98	77	21

* Определяли путем ДСК со скоростью 10°C/мин или по данным о температурах плавления, доступным в коммерческом источнике.

** Данные недоступны, или их не измеряли.

*** Второе нагревание

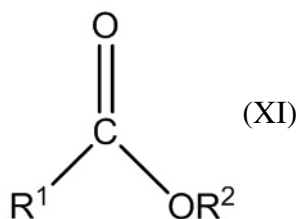
[0078] В конкретном варианте реализации ароматический простой эфир представляет собой бензил-2-нафтиловый эфир (температура плавления 102°C) формулы (10):



(X)

[0079] Низкомолекулярные кристаллические ароматические сложные моноэфирные соединения

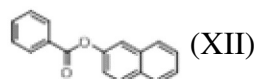
[0080] В некоторых вариантах реализации для уменьшения минимальной температуры закрепления (МТП) тонера в тонер добавляют низкомолекулярные кристаллические ароматические сложные моноэфирные соединения. Примеры подходящих ароматических сложных моноэфиров включают соединения формулы (11)



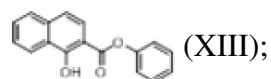
где R¹ и R² могут быть одинаковыми или различными, и по меньшей мере один из

R^1 и R^2 представляет собой ароматическую группу. В некоторых вариантах реализации R^1 и R^2 могут быть выбраны из группы, состоящей из арила, алкила, арил-алкила и алкил-арильных групп. В конкретных вариантах реализации ароматический сложный моноэфир имеет отношение углерод-кислород от 3,5 до 6, которое является схожим с диапазоном отношения углерод-кислород в смолах, применяемых в тонере.

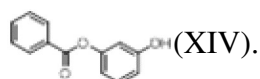
[0081] В конкретном варианте реализации ароматический сложный моноэфир представляет собой 2-нафтилбензоат (температура плавления 107°C) формулы (12)



Другие подходящие ароматические сложные моноэфиры могут включать, например, фенил-1-гидрокси-2-нафтоат (температура плавления 95°C) формулы (13)



и 3-гидроксифениловый эфир бензойной кислоты (температура плавления 136°C) формулы (14)



[0082] Получение тонера

[0083] Частицы тонера можно получать при помощи любого способа, входящего в рамки компетенции специалиста в данной области техники. Несмотря на то, что варианты реализации, относящиеся к получению частиц тонера, описаны ниже как способы эмульсионной агрегации, можно применять любой подходящий способ получения частиц тонера, включая химические способы, такие как способы суспендирования и инкапсулирования, предложенные, например, в патентах США №5290654 и 5302486. В некоторых вариантах реализации тонерные композиции и частицы тонера можно получать при помощи способов агрегации и слипания, в которых частицы смолы небольших размеров агрегируют до достижения соответствующего размера частиц тонера, а затем слипаются с получением конечной формы и морфологии частиц тонера.

[0084] В некоторых вариантах реализации тонерные композиции можно получать при помощи способов эмульсионной агрегации, таких как способы, включающие агрегацию смеси, необязательно содержащей краситель, воск и любые другие желательные или требуемые добавки, и эмульсий, содержащих смолы и по меньшей мере одно или более низкомолекулярных кристаллических органических соединений, описанных выше, необязательно в поверхностно-активных веществах, описанных выше, и последующее слипание агрегированной смеси. Примеры возможных подходящих красителей, восков и/или других добавок описаны выше. В некоторых вариантах реализации низкомолекулярное(ые) кристаллическое(ие) органическое(ие) соединение(я) составляет(ют) от примерно 5 до примерно 25% в пересчете на сухую массу тонера, не содержащего какие-либо внешние добавки, в некоторых вариантах реализации от примерно 10 до примерно 20%, а в некоторых вариантах реализации низкомолекулярное(ые) кристаллическое(ие) органическое(ие) соединение(я) составляет(ют) примерно 15% в пересчете на сухую массу тонера. В некоторых вариантах реализации сначала получают эмульсии каждого из компонентов, а затем их объединяют. Кроме того, в некоторых вариантах реализации тонер содержит низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение и кристаллическую смолу. Например, кристаллическая смола может представлять собой кристаллическую смолу на основе сложного полиэфира,

описанную выше, и/или любую из других кристаллических смол, описанных в настоящей заявке. В некоторых вариантах реализации кристаллическая смола составляет от примерно 3 до примерно 20% в пересчете на сухую массу тонера, не содержащего какие-либо внешние добавки, в некоторых вариантах реализации от примерно 5 до примерно 15%, а в некоторых вариантах реализации низкомолекулярное(ые) кристаллическое(ие) органическое(ие) соединение(я) составляет(ют) от примерно 5 до примерно 10% в пересчете на сухую массу тонера.

[0085] Смесь можно получать путем необязательного добавления красителя(ей), воска(ов) и/или других материалов, которые также необязательно могут быть в виде дисперсии(й), содержащей(их) поверхностно-активное вещество, в эмульсию, которая может представлять собой смесь двух или более эмульсий, содержащих смолу. При необходимости можно регулировать pH полученной смеси.

[0086] После получения указанной выше смеси в смесь можно добавлять агрегирующий агент или флокулянт. Для получения тонера можно применять любой подходящий агрегирующий агент. Подходящие агрегирующие агенты включают, например, водные растворы двухвалентного катионного или поливалентного катионного материала. Агрегирующий агент, например, может представлять собой галогениды полиалюминия, такие как хлорид полиалюминия (РАС) или соответствующий бромид, фторид или йодид, силикаты полиалюминия, такие как сульфосиликат полиалюминия (PASS), и водорастворимые соли металлов, включая хлорид алюминия, нитрит алюминия, сульфат алюминия, сульфат алюминия-калия, ацетат кальция, хлорид кальция, нитрит кальция, оксилат кальция, сульфат кальция, ацетат магния, нитрат магния, сульфат магния, ацетат цинка, нитрат цинка, сульфат цинка, хлорид цинка, бромид цинка, бромид магния, хлорид меди, сульфат меди и их комбинации. В некоторых вариантах реализации агрегирующий агент можно добавлять в смесь при температуре ниже температуры стеклования ($T_{ст}$) смолы.

[0087] Частицы можно оставлять для агрегации до достижения предварительно определенного желаемого размера частиц. Предварительно определенный желаемый размер частиц относится желаемому размеру частиц, который необходимо получать и который был определен перед их получением, где размер частиц отслеживают во время роста до достижения указанного размера частиц. Во время роста можно отбирать образцы и анализировать средний размер частиц, например, с использованием анализатора Coulter. Для получения агрегированных частиц, таким образом, агрегацию можно проводить, поддерживая повышенную температуру, или путем медленного увеличения температуры при необходимости, выдерживая смесь при указанной температуре в течение времени, требуемого для достижения желаемого размера частиц, при перемешивании. После достижения предварительно определенного желаемого размера частиц для нанесения оболочки добавляют эмульсии смол, что тем самым обеспечивает частицы, имеющие структуру ядро-оболочка. Оболочку наносят до достижения желаемого размера частицы тонера, имеющего структуру ядро-оболочка, затем процесс роста прерывают путем увеличения pH реакционной суспензии, добавляя основание, такое как NaOH, а затем раствор ЭДТА.

[0088] После прерывания роста частиц реакционную смесь нагревают, например, до 85°C, для слипания частиц. Затем суспензию тонера охлаждают до комнатной температуры, частицы тонера разделяют путем просеивания и фильтрования, после чего промывают и лиофилизируют.

[0089] Характеристики частиц тонера можно определять при помощи любого подходящего способа и устройства, что более подробно описано ниже.

ПРИМЕРЫ

[0090] Примеры, приведенные ниже в настоящем описании, иллюстрируют различные композиции и условия, которые можно применять для осуществления вариантов реализации настоящего изобретения. Все отношения приведены в пересчете на массу, если не указано иное. Тем не менее, следует понимать, что варианты реализации настоящего изобретения можно осуществлять с применением различных типов композиций, и они могут иметь множество различных применений согласно приведенному выше описанию и информации, приведенной далее.

[0091] Исследования совместимости примеров вышеуказанных групп низкомолекулярных кристаллических органических соединений и аморфной связующей смолы на основе сложного полиэфира для тонера проводили путем смешения полученных отдельно расплавов низкомолекулярных кристаллических органических соединений и линейной аморфной смолы А с низкой Mw (сложный полиэфир алкоксилированного бисфенола А и фумаровой, терефталевой и додеценилтантарной кислот). Смешение расплавов проводили на горячей плитке при 150°C в течение 20 минут, после чего их охлаждали и исследовали путем ДСК. В таблице 3 сведены полученные экспериментальные данные. Кроме того, для определения свойств низкой температуры плавления исследовали тонеры, полученные с использованием указанных низкомолекулярных кристаллических органических соединений (где молекулы низкомолекулярного соединения составляют примерно 15 процентов в пересчете на сухую массу частиц тонера, не включающих внешние добавки), таких как описано в настоящей заявке.

[0092] Таблица 3: Описание свойств плавления молекул низкомолекулярного соединения, совместимости с аморфной смолой на основе сложного полиэфира и свойств низкой температуры плавления полученного тонера.

Название молекулы	Темп. плавления ^a °C	Исследование совместимости: наличие пика плавления кристаллического вещества ^b	Исследование совместимости: наличие сдвига T _{ст} аморфной смолы ^c	Имеет ли тонер низкую температуру плавления? ^d
N-бензилфталимид	119	нет	незначительный	да
Дифенилизофталат	138	нет	незначительный	нет
Ди-трет-бутилизфталат	85	нет	незначительный	да
Нафтилбензоат	107	нет	>5°C	да
Бензилнафтиловый эфир	102	нет	>10°C	да
НВРА диацетат	138	нет	незначительный	нет
Дистеарилтерефталат	89	есть	незначительный	нет

^a Температура плавления чистого низкомолекулярного соединения

^b Исследование плавления молекул низкомолекулярного соединения после нагревания и смешения в расплаве с линейной аморфной смолой А с низкой Mw

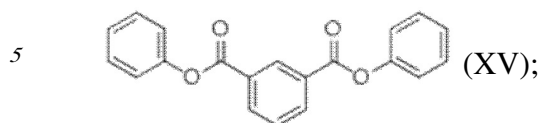
^c Сдвиг температуры стеклования линейной аморфной смолы А с низкой Mw после нагревания и смешения в расплаве

^d Тонер имеет МТП, равную или более низкую по сравнению с МТП тонера Xerox® 700 DCP при измерении с использованием термофиксатора Xerox® DCP.

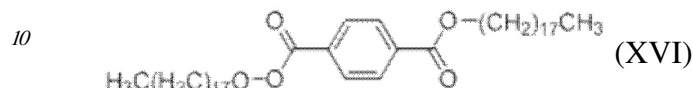
[0093] Некоторые конкретные примеры графиков ДСК приведены на фигурах 1-7. Эти график более подробно обсуждают далее.

[0094] Ароматический сложный диэфир, используемый в одном из примеров, описанных в настоящей заявке, представляет собой ди-трет-бутилизфталат (отношение углерод-кислород 4, температура плавления 83°C) формулы (6). В примерах сравнения

используют два других ароматических сложных диэфира: дифениловый эфир
изофталевой кислоты (отношение углерод-кислород 5, температура плавления 138°C)
формулы (15)



и дистеариловый эфир терефталевой кислоты (отношение углерод-кислород 11,
температура плавления 89°C) формулы (16):



[0095] Совместимость указанных ароматических сложных диэфиров с линейной
аморфной смолой А на основе сложного полиэфира исследовали путем ДСК.

15 Низкомолекулярные кристаллические ароматические сложные диэфирные соединения
имели пики плавления примерно при 83°C, 138°C и 89°C, соответственно; линейная
аморфная смола А имела температуру стеклования, $T_{ст}$, примерно 60°C. На фигуре 1
приведена кривая ДСК смешанного расплава ди-трет-бутилизофталата и линейной
аморфной смолы А на основе сложного полиэфира. $T_{ст}$ смолы А уменьшалась от
20 примерно 60 до примерно 48,9°C, пик перехода из твердой в жидкую фазу
кристаллического соединения не наблюдали, это указывает на то, что ди-трет-
бутилизофталат является полностью совместимым с линейной аморфной смолой А на
основе сложного полиэфира. На фигуре 2 приведена кривая ДСК смешанного расплава
дифенилового эфира изофталевой кислоты и линейной аморфной смолы А на основе
25 сложного полиэфира. $T_{ст}$ смолы А уменьшалась от примерно 60 до примерно 46,4°C,
пик перехода из твердой в жидкую фазу кристаллического соединения не наблюдали,
это указывает на то, что дифениловый эфир изофталевой кислоты является полностью
совместимым с линейной аморфной смолой А на основе сложного полиэфира. На
фигуре 3 приведена кривая ДСК смешанного расплава дистеарилового эфира
30 терефталевой кислоты и линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира.
Энтальпия кристаллизации составляет более 20% от обычного значения для
дистеарилового эфира терефталевой кислоты, что указывает на полную
несовместимость.

[0096] Низкомолекулярный кристаллический имид, используемый в настоящем
35 примере, представлял собой N-бензилфталимид формулы (8). Исследования
совместимости указанного имида и аморфной связующей смолы А на основе сложного
полиэфира для тонера проводили путем ДСК. Низкомолекулярный кристаллический
имид имел выраженный пик плавления при 119°C и перекристаллизации при 72°C;
линейная аморфная смола А имела температуру стеклования, $T_{ст}$, примерно 60°C.
40 Смесь низкомолекулярного кристаллического имида, N-бензилфталимида, и линейной
аморфной смолы А на основе сложного полиэфира, имела температуру стеклования
примерно 29°C, пик плавления на кривой ДСК не наблюдали, что указывает на их
полную совместимость.

[0097] Ароматический простой эфир, используемый в одном из примеров, описанных
45 в указанной заявке, представлял собой бензил-2-нафтиловый эфир (температура
плавления 102°C) формулы (10). Для определения термических свойств бензил-2-
нафтилового эфира использовали дифференциальную сканирующую калориметрию
(ДСК) – на фигуре 4 показаны очень четкие пики плавления и перекристаллизации

примерно при 102°C и 63°C, соответственно. На фигуре 5 приведена кривая ДСК смешанного расплава бензил-2-нафтилового эфира и линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира. $T_{ст}$ смолы А уменьшалась от примерно 60 до примерно 37,1°C, пик перехода из твердой в жидкую фазу кристаллического соединения не наблюдали, это указывает на то, что бензил-2-нафтиловый эфир является полностью совместимым с линейной аморфной смолой А на основе сложного полиэфира.

[0098] График ДСК ароматического сложного моноэфира, 2-нафтилбензоата (температура плавления 107°C) формулы (12), показан на фигурах 6 и 7. Для определения термических свойств 2-нафтилбензоата использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – на фигуре 6 показаны очень четкие пики плавления и перекристаллизации примерно при 107°C и 63°C, соответственно, после первого нагревания и охлаждения; на фигуре 7 показан четкий пик плавления примерно при 107°C после второго нагревания. Следует отметить, что второе нагревание использовали для комплексных материалов, при этом на первом скане определяют термическую историю, а второй скан лучше подходит для проведения сравнения.

[0099] Как показано на фигурах 6 и 7, низкомолекулярное кристаллическое ароматическое сложное моноэфирное соединение, 2-нафтилбензоат, имело пик плавления примерно при 107°C; линейная аморфная смола А имела температуру стеклования, $T_{ст}$, примерно 60°C. На фигуре 8 приведена кривая ДСК смешанного расплава 2-нафтилбензоата и линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира. $T_{ст}$ смолы уменьшалась от примерно 60°C до примерно 42°C, пик перехода из твердой в жидкую фазу кристаллического соединения не наблюдали, это указывает на то, что 2-нафтилбензоат является полностью совместимым с линейной аморфной смолой А на основе сложного полиэфира.

[00100] Пример сравнения 1

[00101] Получение тонера, содержащего 15% дифенилового эфира изофталевой кислоты

[00102] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, добавляли 227,72 г дисперсии дифенилового эфира изофталевой кислоты (7,18 мас.%, получена путем измельчения на шаровой мельнице дифенилового эфира изофталевой кислоты, полученного в Sigma-Aldrich Chemical Company, и 9% анионного поверхностно-активного вещества), 61,54 г линейной аморфной смолы В на основе сложного полиэфира с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 62,34 г линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 30,56 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group, Inc., 30,19 мас.%) и 34,83 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Линейная аморфная смола В представляет собой сополимерный сложный полиэфир алкоксилированного бисфенола А с терефталевой и додеценилантарной кислотами. Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 3,58 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 40°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 4,35 микрон, среднеобъемное GSD (распределение зерен по размерам) 1,36, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 40,55 г и 41,07 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 6,21 микрон, среднеобъемное GSD 1,27. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 8,5 при помощи 4 мас.% раствора NaOH,

затем 7,69 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 8,4. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 7,66 микрон, среднеобъемное GSD 1,37, среднечисловое GSD 1,35, уровень округлости 0,967. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00103] Пример сравнения 2

[00104] Получение тонера, содержащего 15% дистеарилового эфира терефталевой кислоты

[00105] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, добавляли 488,12 г эмульсии, содержащей дистеариловый эфир терефталевой кислоты, линейную аморфную смолу А с высокой Mw и линейную аморфную смолу В с низкой Mw в отношении 15:21,3:21,3 (12 мас.%, полученной путем совместной эмульсификации) 30,15 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group, Inc., 30,19 мас.%) и 34,39 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 1,18 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 38,2°C для агрегации частиц при перемешивании при 300 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 5,25 микрон, среднеобъемное GSD 1,38, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 40,55 г и 40,03 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 5,83 микрон, среднеобъемное GSD 1,23. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 8 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 7,6 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 7. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 6,41 микрон, среднеобъемное GSD 1,25, среднечисловое GSD 1,31, уровень округлости 0,958. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00106] Пример сравнения 3

[00107] Получение диацетата гидрированного бисфенола А

[00108] В 1 л колбе при перемешивании 60 г 4,4'-изопропилидендициклогексанола (также известного как гидрированный бисфенол А), полученного в Sigma-Aldrich, объединяли с 63,7 г уксусного ангидрида. Затем добавляли восемь капель концентрированной серной кислоты, после чего наблюдали выделение теплоты, и твердая реакционная смесь становилась гомогенной. Смесь перемешивали в течение 2,5 ч, затем выливали примерно в 500 г измельченного льда. После перемешивания в течение ночи смесь фильтровали и сушили на воздухе. Полученное твердое вещество дважды перекристаллизовывали из кипящего метанола, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C с получением 25,3 г диацетата гидрированного бисфенола А. Структуру подтверждали путем спектроскопии 1H и ^{13}C ЯМР (ядерный магнитный резонанс).

[00109] Пример сравнения 4

[00110] Получение тонера, содержащего 15% диацетата гидрированного бисфенола А

[00111] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, добавляли 310,8 г дисперсии диацетата гидрированного бисфенола А (5,3

мас.%, получена путем измельчения на шаровой мельнице материала, полученного в примере сравнения 3, и 9% анионного поверхностно-активного вещества), 61,54 г линейной аморфной смолы В на основе сложного полиэфира с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 62,34 г линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 30,56 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group, Inc., 30,19 мас.%) и 34,83 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 3,58 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 40°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 4,2 микрон, среднеобъемное GSD 1,26, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 40,55 г и 41,07 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 5,90 микрон, среднеобъемное GSD 1,26. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 8,0 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 7,69 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 7,8. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 7,34 микрон, среднеобъемное GSD 1,30, среднечисловое GSD 1,33, уровень округлости 0,948. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00112] Пример 1

[00113] Получение дисперсии N-бензилфталимида

[00114] В 250 мл пластиковую бутылку, содержащую примерно 700 г дробы из нержавеющей стали, добавляли 10,33 грамма N-бензилфталимида, полученного в TCI America, 1,98 г неионного поверхностно-активного вещества DOWFAX, доступного в The Dow Chemical Co. (47 мас.%), и 70 г деионизованной воды (DIW). Затем содержимое бутылки измельчали в течение 7 дней. Получали дисперсию частиц со средним диаметром 414 нм.

[00115] Пример 2

[00116] Получение дисперсии бензил-2-нафтилового эфира

[00117] В 250 мл пластиковую бутылку, содержащую примерно 700 г дробы из нержавеющей стали, добавляли 20 граммов бензил-2-нафтилового эфира, полученного в TCI America, 3,34 г неионного поверхностно-активного вещества DOWFAX, доступного в The Dow Chemical Co. (47 мас.%), и 70 г деионизованной воды (DIW). Затем содержимое бутылки измельчали в течение 7 дней. Получали дисперсию частиц со средним диаметром 367 нм.

[00118] Пример 3

[00119] Получение дисперсии 2-нафтилбензоата

[00120] В 250 мл пластиковую бутылку, содержащую примерно 700 г дробы из нержавеющей стали, добавляли 17,45 грамма 2-нафтилбензоата, полученного в TCI America, 3,34 г неионного поверхностно-активного вещества DOWFAX, доступного в The Dow Chemical Co. (47 мас.%), и 70 г деионизованной воды (DIW). Затем содержимое бутылки измельчали в течение 7 дней. Получали дисперсию частиц со средним диаметром 484 нм.

[00121] Пример 4

[00122] Получение тонера, содержащего 15% ди-трет-бутилизофталата

[00123] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной

мешалкой, добавляли 417,33 г дисперсии ди-трет-бутилизофталата (2,86 мас.%, получена путем измельчения на шаровой мельнице с 9% анионным поверхностно-активным веществом), 44,93 г линейной аморфной смолы В на основе сложного полиэфира с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 45,51 г линейной аморфной смолы А на основе сложного полиэфира с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 22,31 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group, Inc., 30,19 мас.%) и 25,43 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 2,62 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 41,1°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 3,96 микрон, среднеобъемное GSD 1,26, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 29,60 г и 29,98 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 6,48 микрон, среднеобъемное GSD 1,27. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 7,8 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 5,62 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 8,4. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 7,50 микрон, среднеобъемное GSD 1,31, среднечисловое GSD 1,33, уровень округлости 0,960. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00124] Пример 5

[00125] Получение тонера, содержащего 15% N-бензилфталимида

[00126] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, добавляли 493,32 г дисперсии N-бензилфталимида, полученной в примере 1 (2,32 мас.%), 43,08 г линейной аморфной смолы В с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 43,63 г линейной аморфной смолы А с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 21,39 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group Inc., 30,19 мас.%) и 24,38 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 2,51 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 43°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 4,05 микрон, среднеобъемное GSD 1,30, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 28,38 г и 28,75 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 6,21 микрон, среднеобъемное GSD 1,25. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 8 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 5,39 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 7,7. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 8,15 микрон, среднеобъемное GSD 1,36, среднечисловое GSD 1,35. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00127] Пример 6

[00128] Получение тонера, содержащего 15% бензил-2-нафтилового эфира

[00129] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной

мешалкой, добавляли 165,99 г дисперсии бензил-2-нафтилового эфира, полученного в примере 2 (9,85 мас.%), 61,54 г линейной аморфной смолы В с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 62,34 г линейной аморфной смолы А с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 30,56 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group Inc., 30,19 мас.%) и 34,83 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 3,58 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 39,4°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 4,40 микрон, среднеобъемное GSD 1,26, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 40,55 г и 41,07 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 5,96 микрон, среднеобъемное GSD 1,33. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 8 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 7,69 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 8. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 6,34 микрон, среднеобъемное GSD 1,32, среднечисловое GSD 1,30. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00130] Пример 7

[00131] Получение тонера, содержащего 15% 2-нафтилбензоата

[00132] В 2-литровый стеклянный реактор, оборудованный верхнеприводной мешалкой, добавляли 225,21 г дисперсии 2-нафтилбензоата, полученного в примере 3 (7,26 мас.%), 61,54 г линейной аморфной смолы В с высокой Mw в виде эмульсии (35,22 мас.%), 62,34 г линейной аморфной смолы А с низкой Mw в виде эмульсии (34,84 мас.%), 30,56 г дисперсии воска (воска, доступного в International Group Inc., 30,19 мас.%) и 34,83 г голубого пигмента PB15:3 (17,21 мас.%). Во время гомогенизации при 3500 об/мин в качестве флокулянта отдельно добавляли 3,58 г $Al_2(SO_4)_3$ (27,85 мас.%). Смесь нагревали до 45,3°C для агрегации частиц при перемешивании при 200 об/мин. Размер частиц отслеживали с использованием анализатора Coulter до тех пор, пока размер ядра частиц не достигал среднего размера 4,05 микрон, среднеобъемное GSD 1,22, а затем в качестве материала покрытия добавляли смесь 40,55 г и 41,07 г, соответственно, вышеуказанных эмульсий смолы А и смолы В, что приводило к получению частиц, имеющих структуру ядро-оболочка, со средним размером 5,96 микрон, среднеобъемное GSD 1,27. После этого, для прекращения роста частиц тонера pH реакционной суспензии увеличивали до 7,8 при помощи 4 мас.% раствора NaOH, затем 7,69 г ЭДТА (39 мас.%). После прекращения роста реакционную смесь нагревали до 85°C, частицы тонера оставляли слипаться при 85°C, pH 7,8. После слипания тонер гасили, что приводило к получению конечного размера частиц 6,97 микрон, среднеобъемное GSD 1,35, среднечисловое GSD 1,32, уровень округлости 0,951. Затем суспензию тонера охлаждали до комнатной температуры, разделяли путем просеивания (25 мкм), фильтровали, после чего промывали и лиофилизировали.

[00133] Результаты закрепления

[00134] Тонеры согласно примерам 4 и 7, примерам сравнения 1 и 2, а также контрольные тонеры оценивали с использованием термофиксатора принтера Xerox® 700 Digital Color Press. Тонеры наносили со скоростью 220 мм/с на бумагу Xerox® Color

Xpressions® для определения уровня глянца, МТП, характеристик при холодной офсетной печати и характеристик при горячей офсетной печати. Характеристики закрепления тонеров приведены в таблицах 4-7. В качестве контрольных тонеров применяли тонер Xerox® 700 DCP, содержащий кристаллическую смолу с температурой плавления от 65 до 85°C, и тонер Xerox® EA с высоким уровнем глянца (high-gloss, HG) такой, как используют в принтере Xerox® DC250. Термофиксатор представлял собой термофиксатор принтера Xerox® 700 Digital Color Press.

[00135] Таблица 4. Результаты закрепления тонеров, содержащих дифениловый эфир изофталевой кислоты или дистеариловый эфир изофталевой кислоты

	ULM контроль (тонер Xerox® 700 DCP)	Пример сравнения 1	Пример сравнения 2
Кристаллический материал	Кристаллическая смола	15% дифенилового эфира изофталевой кислоты	15% дистеарилового эфира терефталевой кислоты
Холодная офсетная печать (CO) на CX+	113	110	120
Уровень глянца при МТП на CX+	17,6	20,0	13,8
Максимум глянца на CX+	65,6	52,8	51,9
Т(глянец, 50) на CX+	144	175	166
МТП _{CA=80} (экстраполированное значение МТП)	112	135	126
ΔМТП (относительно EA тонера с высоким уровнем глянца Xerox®, который закрепляли в тот же день)	-26	-3	-12
Неравномерная/горячая офсетная печать (НО) CX+220 мм/с	185 /190	210 />210	210 />210
Диапазон температур закрепления НО-МТП на DCX+	72 /77	>75 />75	>84 />84

CX+и DCX+являются используемыми типами бумаги, доступными в Xerox Corp. Т (глянец, 50) представляет собой температуру, при которой достигают уровня глянца, составляющего 50 единиц по шкале Gardner (ggu)

МТП_{CA=80} представляет собой МТП при фальцованной зоне 80 единиц

EA тонер с высоким уровнем глянца Xerox®, такой как используют в принтере Xerox® DC250

[00136] Как показано в таблице 4, МТП при закреплении с фальцовкой тонеров, содержащих дифениловый эфир изофталевой кислоты или дистеариловый эфир терефталевой кислоты, были выше по сравнению с контрольным ULM EA тонером. МТП контрольного тонера составляла 112°C, тогда как в образцах, содержащих молекулы низкомолекулярного соединения, МТП составляла от 117 и до 135°C. Два тонера согласно примерам сравнения, содержащие молекулы низкомолекулярного соединения, не обладали свойствами низкой температуры плавления.

[00137] В случае дифенилового эфира изофталевой кислоты, даже несмотря на то, что он является совместимым с аморфными смолами на основе сложного полиэфира, как описано выше, и имеет отношение углерода к кислороду, составляющее 5 (для сравнения отношения углерод-кислород в аморфных смолах А и В на основе сложного полиэфира составляют 4,85 и 4,95, соответственно), он имеет температуру плавления 138°C, которая является очень высокой, чтобы обеспечивать плавление кристаллического ароматического сложного диэфира при закреплении тонера. Что касается дистеарилового эфира терефталевой кислоты, он имеет температуру плавления 83°C, но является слишком гидрофобным и имеет отношение углерода к кислороду 11, что делает его несовместимым с аморфными смолами на основе сложного полиэфира, что описано выше.

[00138] Таблица 5. Результаты закрепления тонеров, содержащих ди-трет-бутилизофталат

	Пример 4	ULM контроль (тонер Xerox® 700 DCP)
5	15% ди-трет-бутилизофталата	Кристаллическая смола
	Кристаллический материал	
	Холодная офсетная печать на CX+	102
	Уровень глянца при МТП на CX+	129
	Максимальный глянец на CX+	8,2
	Т(глянец, 50) на CX+	53,5
	МТП _{CA=80} (экстраполированное значение МТП)	158
10	ΔМТП (относительно ЕА тонера с высоким уровнем глянца Xerox®, который закрепляли в тот же день)	140
	Неравномерная/горячая офсетная печать на CX+220 мм/с	111
	Диапазон температур закрепления НО-МТП/СО на CX+	122*
15		-32
		-23*
		210/>210
		200/210
		97/>97
		71/81

[00139] Как показано в таблице 5, включение ди-трет-бутилизофталата в тонер обеспечивает сдвиг температуры холодной офсетной печати (100°C относительно 129°C) и МТП при закреплении с фальцовкой (111°C относительно 122°C) в сторону
 20 значительно более низких температур по сравнению с тонером Xerox® 700 DCP. (Значения МТП при закреплении с фальцовкой приведены с точностью примерно ±3 или 4 градуса Цельсия.) Температура неравномерной/горячей офсетной печати была выше (210°C относительно 200°C), что приводило к значительно более широкому
 25 диапазону температур закрепления (97°C относительно 71°C).

[00140] Оценку тонера согласно примеру 5 и контрольных тонеров проводили с использованием термофиксатора принтера Xerox® 700 Digital Color Press. Тонеры
 25 закрепляли со скоростью 220 мм/с на бумаге Color Xpressions® (90 г/кв.м), где масса тонера на единицу площади (ТМА) составляла 1,00 мг/см², для определения уровня глянца, МТП, характеристик холодной офсетной печати и характеристик горячей
 30 офсетной печати. Температура ролика термофиксатора для измерений уровня глянца и фальцованной зоны изменялась от температуры, используемой для холодной офсетной печати, до температуры горячей офсетной печати (до 210°C). Характеристики
 35 закрепления тонеров показаны на фигурах 9 и 10.

[00141] На фигурах 9 и 10 показаны графики зависимости уровня глянца после печати и фальцованной зоны после печати, соответственно, от температуры закрепления для
 35 тонера согласно примеру 5, содержащего 15% N-бензилфталимида, тонера Xerox® с высоким уровнем глянца и ULM ЕА тонера Xerox® 700 DCP. По сравнению с контролем тонер, содержащий N-бензилфталимид, имел несколько более низкий уровень глянца и уменьшенную МТП при закреплении с фальцовкой. Следует отметить, что
 40 экспериментальный тонер имел очень низкую температуру холодной офсетной печати и высокую температуру горячей офсетной печати, что обеспечивает неожиданно широкий диапазон температур закрепления.

[00142] Оценку тонера согласно примеру 6 и контрольных тонеров проводили с использованием термофиксатора принтера Xerox® 700 Digital Color Press. Тонеры
 45 закрепляли со скоростью 220 мм/с на бумаге Color Xpressions® (90 г/кв.м), где масса тонера на единицу площади (ТМА) составляла 1,00 мг/см², для определения уровня глянца, МТП, характеристик холодной офсетной печати и характеристик горячей офсетной печати. Температура ролика термофиксатора для измерений уровня глянца

и фальцованной зоны изменялась от температуры, используемой для холодной офсетной печати, до температуры горячей офсетной печати (до 210°C). Характеристики закрепления тонеров показаны на фигурах 11 и 12 и в таблице 6.

[00143] В таблице 6 показаны результаты закрепления тонера согласно примеру 6, содержащего низкомолекулярный кристаллический бензил-2-нафтиловый эфир, и их сравнение с результатами для тонера Xerox® 700 DCP, применяемого в качестве контрольного тонера, содержащего кристаллическую смолу. Термофиксатор представлял собой термофиксатор принтера Xerox® 700 Digital Color Press.

[00144] Таблица 6. Результаты закрепления тонеров, содержащих бензил-2-нафтиловый эфир

	ULM контроль (тонер Xerox® 700 DCP)	Пример 6
Кристаллический материал	Кристаллическая смола	15% бензил-2-нафтилового эфира
Холодная офсетная печать на CX+	113	100
Уровень глянца при МТП на CX+	13,1	14,0
Максимальный глянец на CX+	66,0	64,7
Т(глянец, 50) на CX+	143	144
МТП _{CA=80} (экстраполированное значение МТП)	117	104
ΔМТП (относительно ЕА тонера с высоким уровнем глянца Xerox®, которые закрепляли в тот же день)	-28	-41
Неравномерная/горячая офсетная печать на CX+220 мм/с	190 />210	200 />210
Диапазон температур закрепления НО-МТП на DСХ+	73/>93	96 />106

[00145] Как показано в таблице 6, включение бензил-2-нафтилового эфира в тонер обеспечивало сдвиг температуры холодной офсетной печати (100°C относительно 113°C) и МТП при закреплении с фальцовкой (104°C относительно 117°C) в сторону значительно более низких температур по сравнению с тонером Xerox® 700 DCP. (Значения МТП при закреплении с фальцовкой приведены с точностью примерно ±3 или 4 градуса Цельсия.) Температура неравномерной/горячей офсетной печати была выше (200°C относительно 190°C), что приводило к значительно более широкому диапазону температур закрепления (96°C относительно 73°C).

[00146] На фигурах 11 и 12 показаны графики зависимости уровня глянца при печати и фальцованной зоны при печати, соответственно, от температуры закрепления тонера согласно примеру 6, содержащего 15% бензил-2-нафтилового эфира, тонера с высоким уровнем глянца Xerox® и ULM ЕА тонера Xerox® 700 DCP. По сравнению с контрольным ULM ЕА тонером тонер, содержащий бензил-2-нафтиловый эфир, обладал несколько более низким уровнем глянца, а также имел более низкую МТП при закреплении с фальцовкой по сравнению с обоими контрольными тонерами.

[00147] Оценку тонера согласно примеру 7 и контрольных тонеров проводили с использованием термофиксатора принтера Xerox® 700 Digital Color Press. Тонеры закрепляли со скоростью 220 мм/с на бумаге Color Xpressions® (90 г/кв.м), где масса тонера на единицу площади (ТМА) составляла 1,00 мг/см², для определения уровня глянца, МТП, характеристик холодной офсетной печати и характеристик горячей офсетной печати. Температура ролика термофиксатора для измерений уровня глянца и фальцованной зоны изменялась от температуры, используемой для холодной офсетной печати, до температуры горячей офсетной печати (до 210°C). Характеристики закрепления тонеров показаны на фигурах 13 и 14 и в таблице 7.

[00148] В таблице 7 показаны результаты закрепления тонера согласно примеру 7,

содержащего низкомолекулярный кристаллический 2-нафтилбензоат, и их сравнение с тонером Xerox® 700 DCP, применяемого в качестве контрольного тонера, содержащего кристаллическую смолу. Термофиксатор представлял собой термофиксатор принтера Xerox® 700 Digital Color Press.

[00149] Таблица 7. Результаты закрепления тонеров, содержащих 2-нафтилбензоат

	ULM контроль (тонер Xerox® 700 DCP)	Пример 7
Кристаллический материал	Кристаллическая смола	15% 2-нафтилбензоата
Холодная офсетная печать на CX+	129	100
Уровень глянца при МТП на CX+	30,0	8,2
Максимальный глянец на CX+	67,8	53,5
Т(глянец, 50) на CX+	140	158
МТП _{CA=80} (экстраполированное значение МТП)	122	111
Δ МТП (относительно ЕА тонера с высоким уровнем глянца Xerox®, который закрепляли в тот же день)	-23	-34
Неравномерная/горячая офсетная печать на CX+220 мм/с	200/210	210 />210
Диапазон температур закрепления НО-МТП на CX+	71/81	99 />99

[00150] Как показано в таблице 7 и на фиг.13, включение 2-нафтилбензоата в тонер обеспечивало сдвиг температуры холодной офсетной печати (100°C относительно 129°C) и МТП при закреплении с фальцовкой (111°C относительно 122°C) в сторону значительно более низких температур по сравнению с тонером Xerox® 700 DCP. (Значения МТП при закреплении с фальцовкой приведены с точностью примерно ± 3 или 4 градуса Цельсия.) Температура неравномерной/горячей офсетной печати была выше (>210°C относительно 210°C), что приводило к значительно более широкому диапазону температур закрепления (99°C относительно 71°C).

[00151] На фигурах 13 и 14 показаны графики зависимости фальцованной зоны при печати и уровня глянца при печати, соответственно, от температуры закрепления тонера согласно примеру 2, содержащего 15% 2-нафтилбензоата, тонера с высоким уровнем глянца Xerox® и ULM ЕА тонера Xerox® 700 DCP. По сравнению с контрольным ULM ЕА тонером тонер, содержащий 2-нафтилбензоат, обладал несколько более низким уровнем глянца, а также имел более низкую МТП при закреплении с фальцовкой по сравнению с обоими контрольными тонерами.

[00152] Результаты введения в девелопер

[00153] Образцы тонера, описанного выше, смешивали с добавками Xerox® 700 DCP и носителем для обеспечения образцов девелопера. Образцы девелопера выдерживали в течение ночи в зонах А и J, а затем заряжали с использованием смесителя Turbula в течение примерно 60 мин. Зона А представляла собой зону с высокой влажностью с температурой примерно 28°C и относительной влажностью (отн.вл.) 85%, а зона J представляла собой зону с низкой влажностью с температурой примерно 21°C и отн.вл. 10%. Заряд тонера (Q/d) измеряли с использованием спектрометра, определяющего заряженные частицы, с полем 100 В/см, и его определяли визуально как среднее значение распределения заряда тонера. Отношение заряда тонера к массе (Q/m) измеряли при помощи способа определения суммарного заряда продувочным методом путем измерения заряда в клетке Фарадея, содержащей девелопер, после удаления тонера путем продувки потоком воздуха. Общий заряд, накопленный в клетке, делили на массу тонера, удаляемого путем продувки, определяемую путем взвешивания клетки до и после продувки, и получали отношение Q/m.

[00154] Исследовали тонеры согласно примерам 4-7, обнаружили, что результаты исследования зарядов были приемлемыми и схожими с результатами для стандартного ULM тонера, используемого в качестве контроля. Кроме того, зарядные свойства тонеров можно оптимизировать, улучшая, например, Q/m и Q/d, путем: регулировки

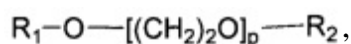
толщины оболочки тонера; изменения массового содержания кристаллического материала; включения низкомолекулярных кристаллических органических соединений и кристаллического полимера и оптимизации их отношения; регулировки способа агломерации/слипания тонера, например, путем регулировки температуры слипания.

[00155] Следует понимать, что варианты предложенных выше и иных отличительных признаков и функций или их альтернативные варианты можно объединять в виде многих других различных систем или способов применения. Специалисты в данной области техники впоследствии могут проводить различные не указанные или не предусмотренные в настоящем описании альтернативные варианты, модификации, изменения или усовершенствования, предполагается, что они также будут охвачены объемом

следующей формулы изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Тонер, полученный методом эмульсионной агрегации (ЕА), содержащий: аморфную полимерную смолу, необязательно краситель и низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение, выбранное из группы, состоящей из низкомолекулярных кристаллических ароматических простых эфиров, имеющих формулу



где R_1 и R_2 независимо выбраны из группы, состоящей из алкильной группы, арилалкильной группы, алкиларильной группы и ароматической группы, где по меньшей мере один из R_1 и R_2 представляет собой ароматическую группу, а p равен 0 или 1;

где смесь аморфной полимерной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования аморфной полимерной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу указанного низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления указанного низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

2. ЕА тонер по п. 1, отличающийся тем, что аморфная полимерная смола представляет собой смолу на основе сложного полиэфира.

3. ЕА тонер по п. 2, отличающийся тем, что смола на основе сложного полиэфира включает поли(пропоксилированный бисфенол А - фумарат).

4. ЕА тонер по п. 1, отличающийся тем, что измеренная энтальпия плавления низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 5% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

5. ЕА тонер по п. 1, дополнительно содержащий воск.

6. ЕА тонер по п. 1, отличающийся тем, что низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение имеет отношение углерод-кислород от 3,5 до 6.

7. ЕА тонер по п. 1, отличающийся тем, что низкомолекулярное кристаллическое

органическое соединение составляет от примерно 5 до примерно 25% в пересчете на сухую массу тонера, полученного методом эмульсионной агрегации.

8. ЕА тонер по п. 1, дополнительно содержащий кристаллическую полимерную смолу.

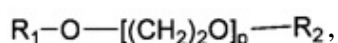
9. ЕА тонер по п. 8, отличающийся тем, что кристаллическая полимерная смола представляет собой кристаллическую смолу на основе сложного полиэфира.

10. ЕА тонер по п. 1, отличающийся тем, что он выполнен таким образом, что его минимальная температура закрепления при закреплении с фальцовкой ниже или равна примерно -20°C.

11. ЕА тонер по п. 10, отличающийся тем, что минимальная температура закрепления при закреплении с фальцовкой тонера по меньшей мере на 5°C ниже, чем -20°C.

12. Способ получения частиц тонера, полученного методом эмульсионной агрегации, включающий:

смешивание эмульсии аморфной полимерной смолы, необязательно эмульсии по меньшей мере одного красителя, необязательно эмульсии воска и эмульсии низкомолекулярного кристаллического органического соединения, причем низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение выбрано из группы, состоящей из низкомолекулярных кристаллических ароматических простых эфиров, имеющих формулу



где R_1 и R_2 независимо выбраны из группы, состоящей из алкильной группы, арилалкильной группы, алкиларильной группы и ароматической группы, где по меньшей мере один из R_1 и R_2 представляет собой ароматическую группу, а p равен 0 или 1; и

добавление агрегирующего агента в композитную эмульсию с получением частиц тонера, получаемого методом эмульсионной агрегации;

где смесь аморфной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования аморфной полимерной смолы и отсутствием значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение составляет от примерно 5 до примерно 25% в пересчете на сухую массу тонера, полученного методом эмульсионной агрегации.

14. Способ по п. 12, отличающийся тем, что смешивание дополнительно включает смешивание с эмульсией кристаллической полимерной смолы.

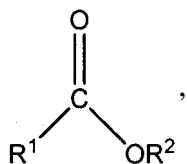
15. Способ по п. 12, отличающийся тем, что эмульсия аморфной полимерной смолы представляет собой эмульсию смолы на основе сложного полиэфира.

16. Тонер, полученный методом эмульсионной агрегации (ЕА), содержащий:

аморфную полимерную смолу,

необязательно краситель и

низкомолекулярное кристаллическое органическое соединение, выбранное из группы, состоящей из низкомолекулярных кристаллических сложных моноэфиров, имеющих формулу

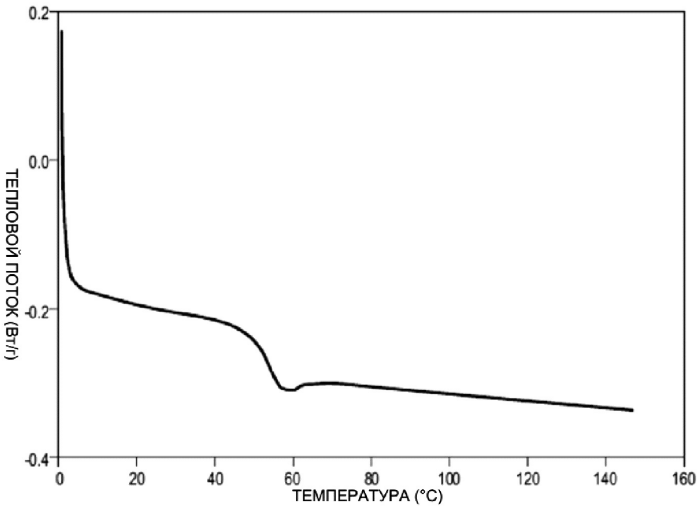


где R^1 и R^2 представляют собой ароматические группы;

где смесь аморфной полимерной смолы и низкомолекулярного кристаллического органического соединения характеризуется уменьшением температуры стеклования относительно температуры стеклования аморфной полимерной смолы и отсутствием
значительного пика перехода из твердой в жидкую фазу указанного низкомолекулярного кристаллического органического соединения, что определено путем дифференциальной сканирующей калориметрии, где измеренная энтальпия плавления указанного
низкомолекулярного кристаллического органического соединения, входящего в состав смеси, составляет менее 10% от энтальпии плавления чистого низкомолекулярного кристаллического органического соединения.

1

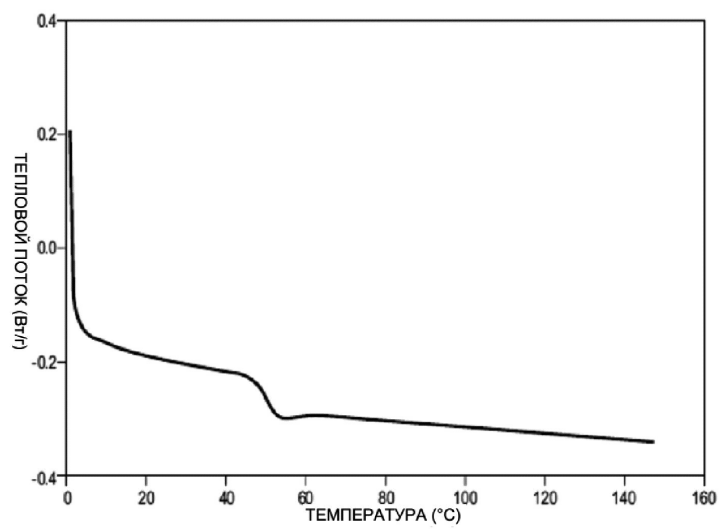
1/14



ФИГ.1

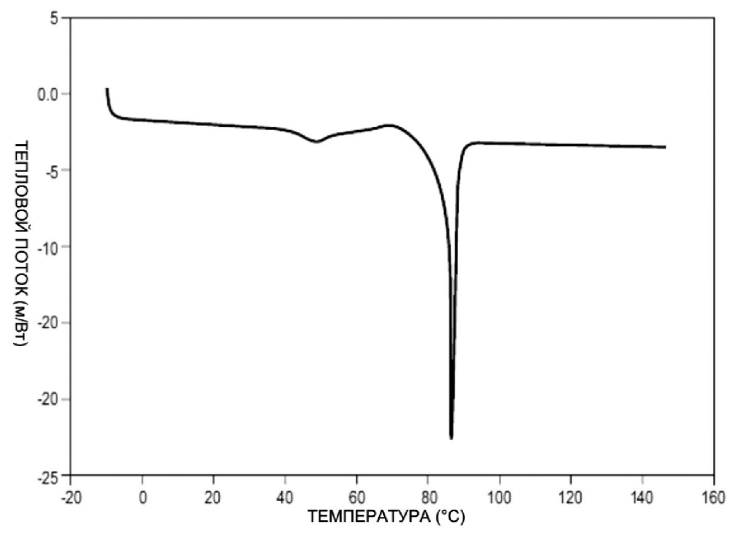
2

2/14



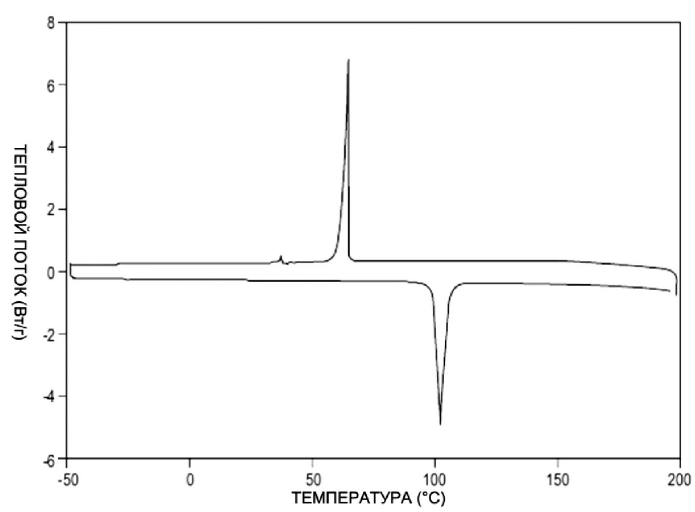
ФИГ.2

3/14



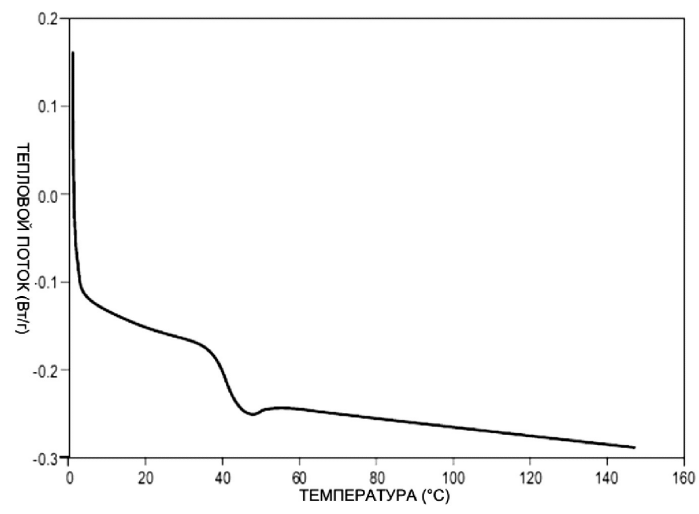
ФИГ.3

4/14



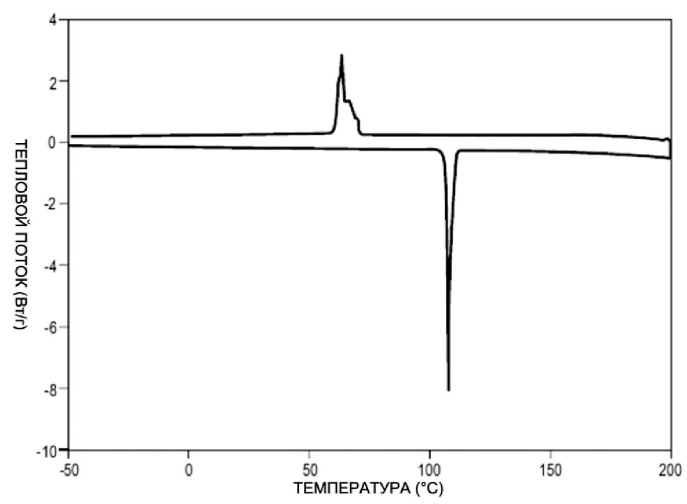
ФИГ.4

5/14



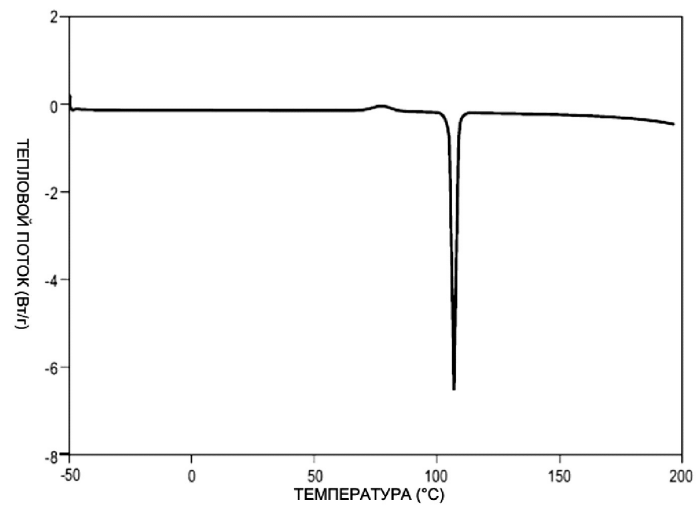
ФИГ.5

6/14



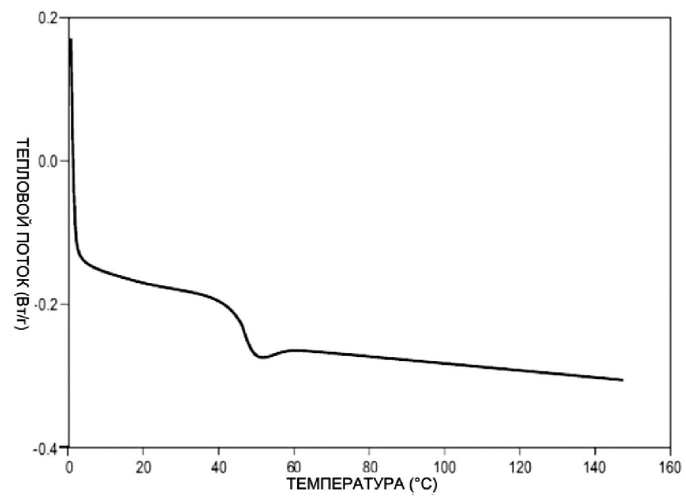
ФИГ.6

7/14



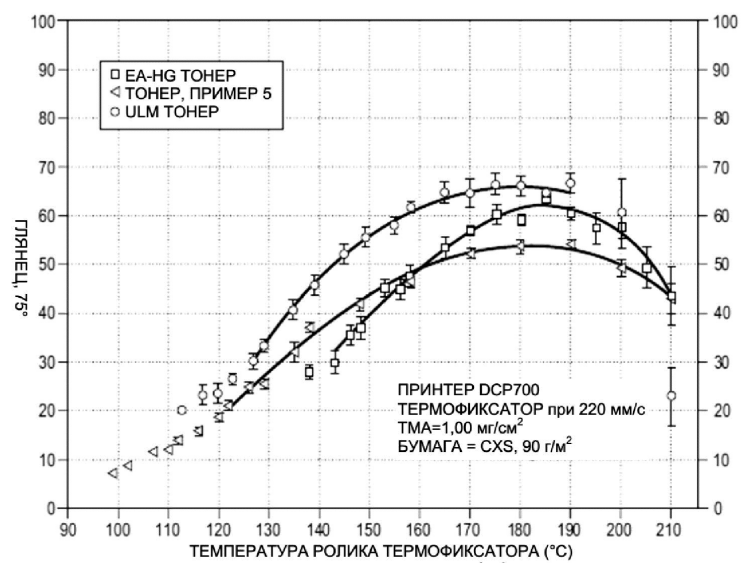
ФИГ.7

8/14



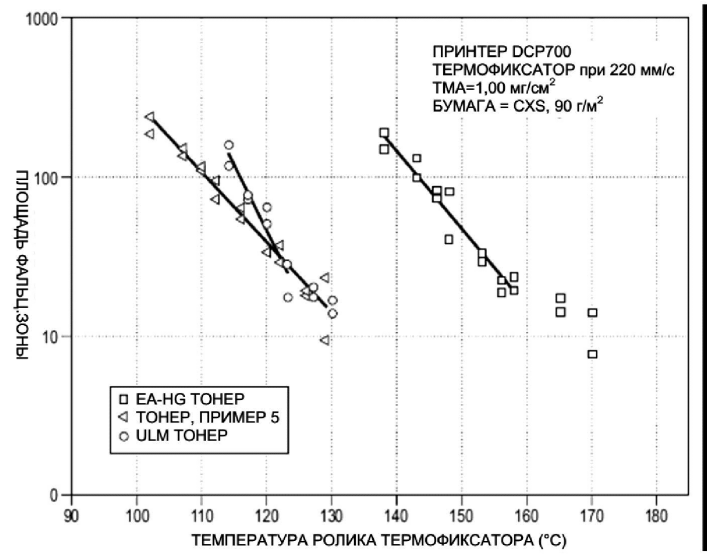
ФИГ.8

9/14



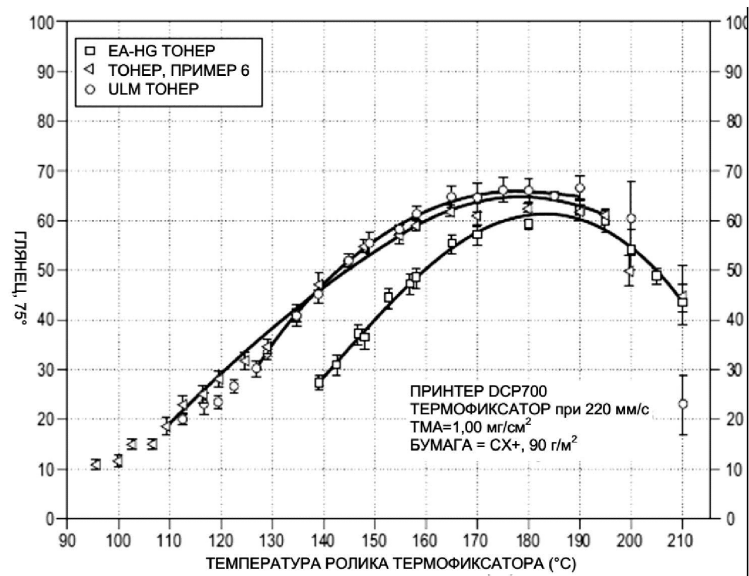
ФИГ.9

10/14



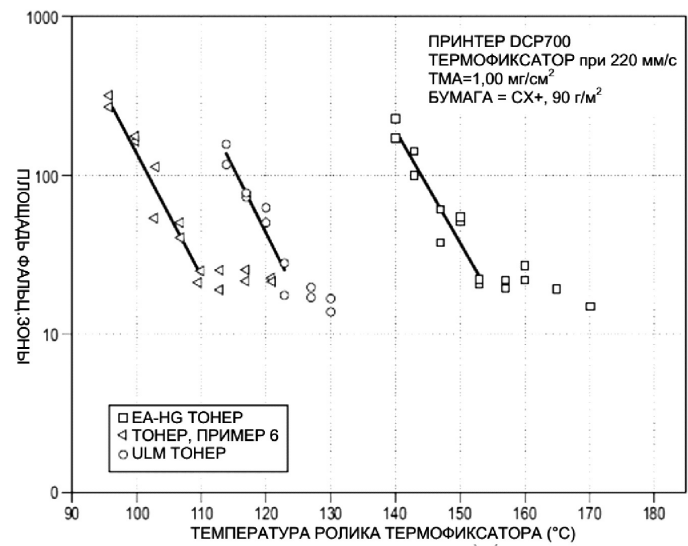
ФИГ.10

11/14



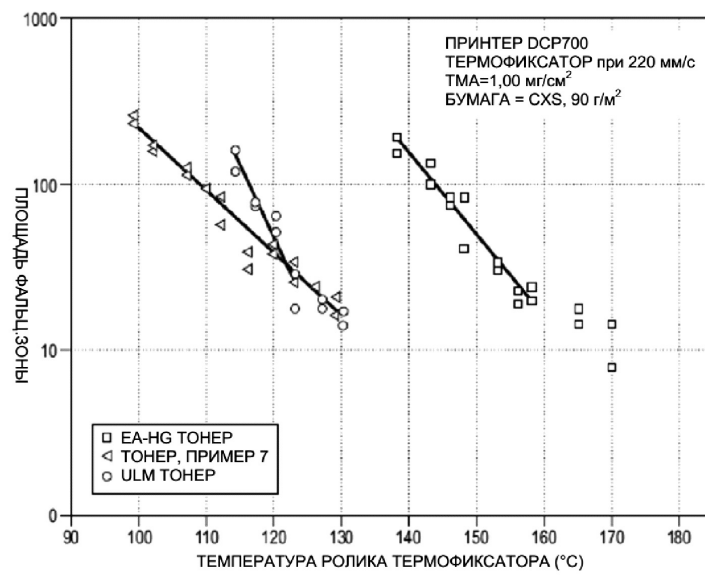
ФИГ.11

12/14



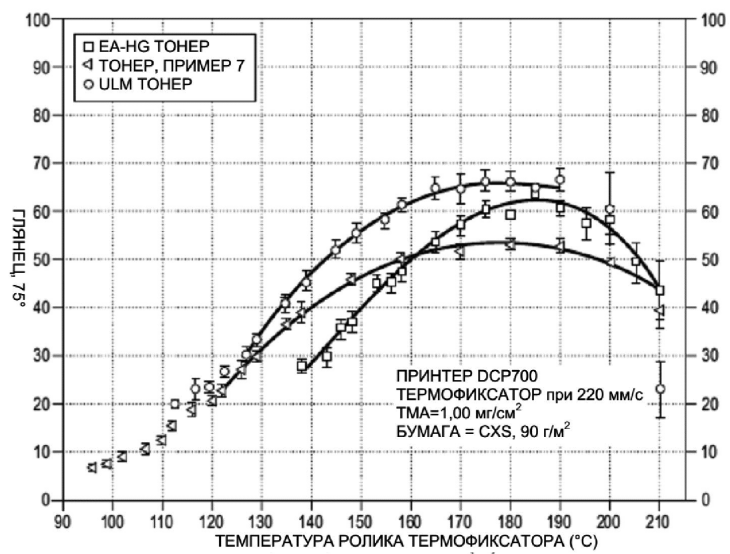
ФИГ.12

13/14



ФИГ.13

14/14



ФИГ.14