



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014100986, 14.01.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.01.2014Дата регистрации:
08.09.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.01.2013 US 13/741,628

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2015 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 08.09.2017 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж
3, Гоулингз Интернэшнл Инк., Лыу Т.Н.

(72) Автор(ы):

РИЧАРДС-ДЖОНСОН Роксан (СА),
ВОСНИК Джордан Н. (СА),
МОФФАТ Карен А. (СА),
ЗВАРТЗ Эдвард Грэхам (СА),
АСФО Биритавит (СА),
ВЕРЕГИН Ричард П.Н. (СА),
ВОН Цон (СА),
РОТБЕРГ Эрик (СА)

(73) Патентообладатель(и):

КСЕРОКС КОРПОРЕЙШН (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2009/0214972 A1 27.08.2009. US
5800602 A1 01.09.1998. US 3398099 A
20.08.1968. US 2007/0042286 A1 22.02.2007. RU
2386158 C1 10.04.2010.

(54) ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЙ КРАСНЫМ ЦВЕТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЕА-ТОНЕР

(57) Реферат:

Изобретение раскрывает тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий пигмент, содержащий комплекс лантанидов в количестве по меньшей мере около 3% по весу, по меньшей мере одну аморфную смолу, необязательно кристаллическую смолу, агрегирующий агент, стабилизатор, который не образует комплексов металлических ионов, где стабилизатор содержит соль глюконовой кислоты, выбранную из глюконата натрия или глюконата калия, необязательно поверхностно-активное вещество и необязательно воск, при этом тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм. Также раскрывается прозрачный тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий пигмент, содержащий

комплекс европия(III) в количестве по меньшей мере около 3% по весу, по меньшей мере одну аморфную смолу, необязательно кристаллическую смолу, агрегирующий агент, стабилизатор, который не образует комплексов металлических ионов, где стабилизатор содержит соль глюконовой кислоты, выбранную из глюконата натрия или глюконата калия, необязательно поверхностно-активное вещество и необязательно воск, при этом тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм. Технический результат заключается в получении тонеров, которые являются прозрачными в условиях видимого света, но при этом обеспечивают хорошо видимое красное изображение под действием соответствующего падающего света. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 10 пр., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)*C09D 11/00* (2014.01)*G03G 9/097* (2006.01)*C09K 11/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014100986, 14.01.2014**(24) Effective date for property rights:
14.01.2014Registration date:
08.09.2017

Priority:

(30) Convention priority:
15.01.2013 US 13/741,628(43) Application published: **20.07.2015** Bull. № 20(45) Date of publication: **08.09.2017** Bull. № 25

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, 11, etazh 3,
Goulingz Interneshnl Ink., Lyu T.N.**

(72) Inventor(s):

**RICHARDS-DZHONSON Roksan (CA),
VOSNIK Dzhordan N. (CA),
MOFFAT Karen A. (CA),
ZVARTZ Edvard Grekham (CA),
ASFO Biritavit (CA),
VEREGIN Richard P.N. (CA),
VON Tson (CA),
ROTBERG Erik (CA)**

(73) Proprietor(s):

KSEROKS KORPOREJSHN (US)**(54) FLUORESCENTING RED COLOUR UNDER ACTION OF ULTRAVIOLET RADIATION OF EA-TONER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention discloses a toner that fluoresces red under UV radiation, comprising a pigment comprising a lanthanide complex in an amount of at least about 3 wt %, at least one amorphous resin, optionally a crystalline gum, an aggregating agent, a stabiliser that does not forms metal ion complexes where the stabiliser contains a gluconic acid salt selected from sodium gluconate or potassium gluconate, optionally a surfactant and optionally a wax, the toner having a wavelength λ_{Max} of absorption from about 330 to 380 nm and wavelength λ_{Max} of radiation from about 612 to 618 nm. Also, a transparent toner is disclosed, fluorescing with red colour under UV radiation action, comprising a pigment containing a

complex of europium (III) in an amount of at least about 3 wt % of at least one amorphous resin, optionally a crystalline resin, an aggregating agent, a stabiliser, which does not form complexes of metal ions, wherein the stabiliser comprises a salt of gluconic acid, selected from sodium gluconate or potassium gluconate, optionally surfactant and optionally a wax, wherein the toner them a wavelength λ_{Max} absorption from about 330 to 380 nm and wavelength λ_{Max} radiation from about 612 to 618 nm.

EFFECT: obtaining toners that are transparent under visible light, but at the same time provide a clearly visible red image under the influence of the corresponding incident light.

15 cl, 10 ex, 2 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к тонерам, применимым в электрофотографических устройствах, и способам изготовления таких тонеров, которые могут являться прозрачными в условиях видимого света, но обеспечивают хорошо видимое красное изображение под действием соответствующего падающего света. Тонеры могут применяться в целях обеспечения безопасности.

Уровень техники

Несмотря на доступность флуоресцентных чернил, применение тонеров для печати элементов защиты является отчасти ограниченным. Кроме того, доступные флуоресцентные тонеры могут выглядеть цветными в условиях видимого света, что делает их неприменимыми в качестве скрытого или невидимого элемента защиты.

Сохраняется потребность в усовершенствованных способах изготовления тонеров, применимых для использования в продукции, снабженной элементами защиты.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении предложен прозрачный в условиях нормального видимого света тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, в котором используется комплекс лантанидов, а также способы изготовления такого тонера с использованием стабилизатора в качестве альтернативы связывающего ионы средства, такого как ЭДТК, которая широко применяется для прекращения роста частиц, во избежание образования комплекса ионов лантанидов, и с использованием сниженных температуры агрегации и коалесценции, при этом получаемые частицы имеют более высокую нагрузку флуоресцентным пигментом, узкое распределение по крупности и хорошие ксерографические характеристики.

Предложен тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий комплекс лантанидов и сахарид или сахарную кислоту, при этом тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм.

Предложен прозрачный тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий комплекс европия (III) и глюконовую кислоту или ее соль, при этом комплекс европия (III) включает трис(дibenзоилацетонато)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(5-аминофенантролин)-европий (III); трис(динафтоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(4-бромбензоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дифеноилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-дифенилфенантролин)-европий (III); и трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-диметилфенантролин)-европий (III) и т.п., а тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм.

Предложен способ изготовления тонера, флуоресцирующего красным цветом под действием УФ-излучения, включающий агрегацию при температуре около 35°C; введение смеси в контакт с солью глюконовой кислоты; затем коалесценцию смеси при температуре около 70°C; и восстановление полученных частиц флуоресцентного тонера.

Подробное описание изобретения

В изобретении предложены тонеры, флуоресцирующие красным цветом под действием УФ-излучения, содержащие пигменты, которые содержат комплексы лантанидов. Эти пигменты имеют цвет от белого до беловатого в условиях видимого света, но способны флуоресцировать красным цветом под действием падающего УФ-излучения с

соответствующей длиной волны (315-400 нм).

Применение ЭДТК в качестве хелатообразующего агента для удаления Al^{3+} во время прекращения агрегации в известных тонерах с ультранизкой температурой агрегации эмульсии (EA-ULM), флуоресцирующих красным цветом под действием УФ-излучения, приводит к образованию в пигменте комплекса ионов лантанида, таких как ионы европия (III), и снижению интенсивности флуоресценции тонера красным цветом. Это снижение интенсивности флуоресценции также наблюдается при повышении температуры реакции до температур коалесценции (т.е. около 85°C).

При синтезе тонера без ЭДТК с использованием только условий высокого pH для прекращения агрегации получают тонер со средним размером частиц, например, около 10 мкм, с нагрузкой 4% пигментом DFKY-C7 (флуоресцирующим красным цветом красителем производства компании Risk Reactor, шт. Калифорния, США) при температуре коалесценции 85°C и с заметно сниженной интенсивностью флуоресценции красным цветом.

Предложена композиция прозрачного в условиях нормального видимого света тонера, флуоресцирующего красным цветом под действием УФ-излучения. Композиция тонера имеет увеличенную нагрузку флуоресцирующим под действием УФ-излучения пигментом (например, 10% по весу LUREDП7), частицы размером от 5,8 до 7 мкм, узкое распределение по крупности и хорошие ксерографические характеристики. Способ изготовления включает снижение температуры агрегации до около 35°C и уменьшение количества флокулянта до около 0,3 части металлических ионов на сто частей тонера. Результатом этого является медленный, регулируемый рост частиц тонера. При применении вместо ЭДТК в качестве хелатообразующего агента стабилизатора, в частности, сахара или сахарной кислоты или ее соли, такой как, глюконовая кислота и поддержании pH на уровне от около 7,8 до около 8,9 получают частицы тонера, имеющие размер (d_{50}) 6,15, GSD_v 1,37 и GSD_n 1,41. Кроме того, при снижении температуры коалесценции до около 70°C получают частицы тонера с приемлемой округлостью, наблюдаемой при помощи оптического микроскопа, без снижения интенсивности флуоресценции красным цветом.

Если не указано иное, подразумевается, что ко всем используемым в описании и формуле изобретения числам, выражающим количества, состояния и т.п., во всех случаях относится термин "около". "Около" подразумевает отклонение не более, чем на 20% от указанного значения. Также используемые в заявке термины "эквивалентный", "сходный", "по существу", "преимущественно", "приблизительно" и "соответствующий" или их грамматические формы имеют общепринятое значение или по меньшей мере подразумевается, что они имеют такое же значение, как и "около".

Термины "в условиях видимого света", "в условиях нормального света" и "в условиях окружающего света" используются взаимозаменяемо в качестве эквивалентов и означают зрительное представление объекта в условиях солнечного или дневного света или его эквивалента с использованием внутреннего освещения, такого как флуоресцентное освещение или освещение лампами накаливания, и в целом преимущественно электромагнитное излучение на всех волнах длиной от 380 нм до 740 нм.

В описанных способах может использоваться любой мономер, применимый для получения латекса. Мономеры, применимые для получения латекса и, соответственно, образующихся частиц латекса, включают без ограничения стиролы, акрилаты, метакрилаты, бутadiены, изопрены, акриловые кислоты, метакриловые кислоты, акрилонитрилы, их смеси и т.п. Любой применяемый мономер может выбираться в

зависимости от конкретного используемого латексного полимера.

В вариантах осуществления латексная смола может содержать по меньшей мере один полимер, в вариантах осуществления от около одного до около 20 полимеров и в вариантах осуществления от около трех до 10 полимеров.

5 Примеры латексных смол или полимеров, которые могут использоваться, включают без ограничения, 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),
 10 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),
 15 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 сочетания. Полимер может представлять собой блочные, неупорядоченные или чередующиеся сополимеры.

20 В вариантах осуществления полимером, используемым для получения латекса, может являться полиэфирная смола. Тонеры также могут содержать смесь аморфной полиэфирной смолы и кристаллической полиэфирной смолы.

Смолы может являться полиэфирная смола, получаемая путем введения в реакцию диола с двухосновной кислотой в присутствии необязательного катализатора.

25 Органические диолы, применимые для получения кристаллического сложного полиэфира, включают алифатические диолы, содержащие от около 2 до около 36 атомов углерода, такие как 1,2-этандиол, 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 смеси и т.п.; щелочные сульфоалифатические диолы, такие как натр-
 30 2-сульфо-1,2-этандиол, литио-2-сульфо-1,2-этандиол, калие-2-сульфо-1,2-этандиол, натр-2-сульфо-1,3-пропандиол, литио-2-сульфо-1,3-пропандиол, калие-2-сульфо-1,3-пропандиол, их смеси и т.п. Диол может выбираться в количестве от около 45 до около 60 мол.% смолы.

Примеры органических двухосновных кислот или сложных эфиров двухосновных
 35 кислот, выбираемых для получения кристаллических смол, включают щавелевую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, додекандикарбоновую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту, нафталин-2,7-
 40 дикарбоновую кислоту, циклогександикарбоновую кислоту, малоновую кислоту и мезаконовую кислоту, их смеси, сложный эфир двухосновной кислоты или ангидрид и щелочную соль сульфоорганической поликислоты, такую как натриевая, литиевая или калиевая соль диметил-5-сульфоизофталата, диалкил-5-сульфоизофталат-4-сульфо-1,8-нафтольный ангидрид, 4-сульфофталевая кислота, диметил-4-сульфофталат, диалкил-
 45 4-сульфофталат, 4-сульфобензил-3,5-дикарбометоксибензол, 6-сульфо-2-нафтил-3,5-дикарбометоксибензол, сульфотерефталевая кислота, диметилсульфотерефталат, 5-сульфоизофталевая кислота, диалкилсульфотерефталат, сульфэтандиол, 2-сульфопропандиол, 2-сульфобутандиол, 3-сульфопентандиол, 2-сульфогександиол, 3-

сульфо-2-метилпентандиол, 2-сульфо-3,3-диметилпентандиол, сульфо-р-гидроксибензойная кислота, N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфонат или их смеси. Органическая двухосновная кислота может выбираться в количестве, например, от около 40 до около 50 мол.% смолы.

5 Применимые кристаллические смолы включают смолы, описанные в заявке US 2006/0222991, содержание которой во всей полноте в порядке ссылки включено в настоящую заявку. В вариантах осуществления применимая кристаллическая смола может состоять из этиленгликоля и смеси сомономеров додекандикарбоновой кислоты и фумаровой кислоты.

10 В вариантах осуществления кристаллическая смола, используемая в тонере согласно настоящему изобретению, может иметь среднечисловую молекулярную массу (M_n) от около 500 до около 3000, в вариантах осуществления от около 1000 до около 2000.

Примеры аморфных смол, которые могут использоваться, включают поли(стирол-акрилатные) смолы, например, поли(стирол-акрилатные) смолы, поли(стирол-метакрилатные) смолы, сшитые поли(стирол-метакрилатные) смолы, поли(стирол-бутадиеновые) смолы, сшитые поли(стирол-бутадиеновые) смолы, полиэфирные смолы, разветвленные полиэфирные смолы, щелочные сульфонируемые полиэфирные смолы, разветвленные щелочные сульфонируемые полиэфирные смолы, щелочные сульфонируемые полиимидные смолы, разветвленные щелочные сульфонируемые полиимидные смолы, щелочные сульфонируемые поли(стирол-акрилатные) смолы, сшитые щелочные сульфонируемые поли(стирол-акрилатные) смолы, поли(стирол-метакрилатные) смолы, сшитые щелочные сульфонируемые поли(стирол-метакрилатные) смолы, щелочные сульфонируемые полистирол-бутадиеновые смолы и сшитые щелочные сульфонируемые полистирол-бутадиеновые смолы. В вариантах осуществления могут применяться такие полиэфирные смолы, как поли(этилентерефталат), поли(пропилентерефталат), поли(диэтилентерефталат), поли(пропилен-диэтилентерефталат), поли(пропилен-бутилентерефталат), поли(пропоксилированный бисфенол-А фумарат), поли(этоксилированный бисфенол-А-фумарат), сополи(этоксилированный бисфенол-А-малеат) и т.п. Смолы могут являться сшитыми. Смолы могут использоваться в количествах от около 25% до около 70% всей используемой смолы. Примеры двухосновных кислот или сложных эфиров двухосновных кислот, выбираемых для получения аморфных сложных полиэфиров, включают дикарбоновые кислоты или сложные эфиры двухосновных кислот, такие как терефталевая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, янтарная кислота, итаконовая кислота, янтарный ангидрид, додеценил-янтарная кислота, додеценил-янтарный ангидрид, глутаровая кислота, глутаровый ангидрид, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, пробковая кислота, азелаиновая кислота, додекандикарбоновая кислота, диметилтерефталат, диэтилтерефталат, диметилизофталат, диэтилизофталат, диметилфталат, фталевый ангидрид, диэтилфталат, диметилсукцинат, диметилфумарат, диметилмалеат, диметилглутарат, диметиладипат, диметилдодеценилсукцинат и их сочетания. Органическая двухосновная кислота или сложный эфир двухосновной кислоты может выбираться в количестве, например, от около 45 до около 52 мол.% смолы.

Примеры диолов, используемых при получении аморфного сложного полиэфира, включают 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, пентандиол, гександиол, 2,2-диметилпропандиол, 2,2,3-триметилгексанидиол, гептандиол, додекандиол, бис(гидроксиэтил)-бисфенол А, bis(2-гидроксипропил)-бисфенол А, 1,4-циклогександиметанол, 1,3-циклогександиметанол,

ксилолдиметанол, циклогександиол, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, дибутилен и их сочетания. Количество выбираемого органического диола может варьировать и составлять, например, от около 45 до около 52 мол.% смолы.

Катализаторы поликонденсации, которые могут использоваться для получения кристаллических или аморфных сложных полиэфиров, включают тетраалкилтитанаты, оксиды диалкилолова, такие как оксид дибутилолова, тетраалкилолово, такое как дилаурат дибутилолова, гидроксидоксиды диалкилолова, такие как гидроксидоксид бутилолова, алкоксиды алюминия, алкилцинк, диалкилцинк, окись цинка, окись олова или их сочетания. Такие катализаторы могут использоваться в количестве, например, от около 0,01 до около 5 мол.% в пересчете на исходную поликислоту или сложный эфир двухосновной кислоты, используемый для получения полиэфирной смолы.

Применимой аморфной смолой, используемой в тонере согласно настоящему изобретению, может являться низкомолекулярная аморфная смола, иногда называемая в вариантах осуществления олигомером, со среднемассовой молекулярной массой (Mw) от около 10 кг/моль до около 25 кг/моль, от около 15 кг/моль до около 20 кг/моль. Олигомер может иметь температуру стеклования (Tg) от около 50°C до около 65°C, от около 55°C до около 60°C. Олигомер может иметь температуру размягчения (Ts) от около 90°C до около 105°C, от около 95°C до около 100°C.

Тонер согласно настоящему изобретению может содержать высокомолекулярную аморфную смолу с Mw от около 50 кг/моль до около 80 кг/моль, от около 60 кг/моль до около 70 кг/моль, Tg от около 50°C до около 65°C, от около 55°C до около 60°C и Ts от около 105°C до около 150°C, от около 110°C до около 130°C.

Кроме того, также могут использоваться полиэфирные смолы, получаемые в путем реакции бисфенола А с окисью пропилена или карбонатом пропилена, такие как сложные полиэфиры, и последующей реакции полученного продукта с фумаровой кислотой (как описано в патенте US 5227460, содержание которого во всей полноте в порядке ссылки включено в настоящую заявку), разветвленные полиэфирные смолы, получаемые в путем реакции диметилтерефталата с 1,3-бутандиолом, 1,2-пропандиолом, пентаэритритом, триметилолэтаном, триметилолпропаном, 1,3,5-тригидроксиметилбензолом, сорбитом, 1,2,3,6-гексантиролом, 1,4-сорбитаном, пентаэритритом, дипентаэритритом, трипентаэритритом, 1,2,4-бутантриолом, 1,2,5-пентантриолом, глицерином, 2-метилпропантриолом, 2-метил-1,2,4-бутантриолом и другими содержащими три или более замещаемых атома водорода составляющими многоатомных спиртов.

В вариантах осуществления в качестве латексной смолы может использоваться ненасыщенная полиэфирная смола. Примеры таких смол включают смолы, описанные в патенте US 6063827, содержание которого во всей полноте в порядке ссылки включено в настоящую заявку. Примеры ненасыщенных полиэфирных смол включают без ограничения сополимер пропоксигированного бисфенола А и фумарата, сополимер этоксилированного бисфенола А и фумарата, сополимер бутилоксилированного бисфенола А и фумарата, тройной сополимер пропоксигированного бисфенола А, этоксилированного бисфенола А и фумарата, поли(1,2-пропилен фумарат), сополимер пропоксигированного бисфенола А и малеата, сополимер этоксилированного бисфенола А и малеата, сополимер бутилоксилированного бисфенола А и малеата, тройной сополимер пропоксигированного бисфенола А, этоксилированного бисфенола А и малеата, поли(1,2-пропилен малеат), сополимер пропоксигированного бисфенола А и итаконата, сополимер этоксилированного бисфенола А и итаконата, сополимер бутилоксилированного бисфенола А и итаконата, тройной сополимер

пропоксилированного бисфенола А, этоксилированного бисфенола А и итаконата, поли(1,2-пропилен итаконат) и их сочетания.

В вариантах осуществления применимой полиэфирной смолой, которая может использоваться, может являться сополимер пропоксилированного бисфенола А и фумарата со степенью полимеризации от около 12 до около 240.

Ненасыщенная полиэфирная смола может быть получена путем (i) введения в реакцию органического диола с циклическим алкиленкарбонатом в присутствии первого катализатора, в результате чего образуется полиалкоксидиол, (ii) необязательно добавления к нему дополнительного количества циклического алкиленкарбоната в присутствии второго катализатора и (iii) затем поликонденсации полученной смеси с помощью дикарбоновой кислоты.

В вариантах осуществления может использоваться разветвленная полиэфирная смола. Такие смолы включают смолы, описанные в патенте US 6291122, содержание которого во всей полноте в порядке ссылки включено в настоящую заявку. Такая разветвленная смола может содержать ветвящийся компонент, такой как многоатомный спирт, такой как триметилолэтан, триметилолпропан, 1,3,5-тригидроксиметилбензол, сорбит, 1,2,3,6-гексантетролом, 1,4-сорбитан, пентаэритрит, дипентаэритрит, трипентаэритрит, 1,2,4-бутантриол, 1,2,5-пентантриол, глицерин, 2-метилпропантриол, 2-метил-1,2,4-бутантриол и другие содержащие три или более замещаемых атома водорода составляющие многоатомных спиртов. В вариантах осуществления разветвленной полиэфирной смолой может являться разветвленный сополимер пропоксилированного бисфенола А и фумарата, основная цепь которого имеет общую степень полимеризации от около 12 до около 240, разветвленный участок имеет общую степень полимеризации от около 1 до около 240.

Для получения тонера может использоваться одна, две или более смол. В вариантах осуществления, в которых используются две или более смол, смолы могут содержаться в любом применимом соотношении (например, по весу), таком как, например, от около 1% (первой смолы)/99% (второй смолы) до около 99% (первой смолы)/1% (второй смолы), в вариантах осуществления от около 10% (первой смолы)/90% (второй смолы) до около 90% (первой смолы)/10% (второй смолы).

Полимерная смола может содержаться в количестве от около 65 до около 95% по весу, от около 75 до около 85% по весу частиц тонера (то есть частиц тонера за исключением внешних добавок) в пересчете на твердое вещество. При использовании кристаллической смолы соотношение кристаллической смолы и аморфной смола может составлять от около 1:99 до около 30:70, например, от около 5:95 до около 25:75, от около 5:95 до около 15:95.

При использовании двух аморфных полиэфирных смол одной из аморфных полиэфирных смол может являться высокомолекулярная (НМВ) смола, а другой аморфной полиэфирной смолой может являться низкомолекулярная (ЛМВ) смола.

НМВ аморфная смола может иметь среднемассовую молекулярную массу (M_w), например, более около 55000, например, от около 55000 до около 150000, от около 50000 до около 100000, от около 60000 до около 95000, от около 70000 до около 85000, определенную методом гель-проникающей хроматографии (GPC) с использованием стандартов на полистиролы.

НМВ аморфная полиэфирная смола может иметь показатель кислотности от около 8 до около 20 мг КОН/грамм, от около 9 до около 16 мг КОН/грамм, от около 11 до около 15 мг КОН/грамм. НМВ аморфные полиэфирные смолы, предлагаемые на рынке множеством изготовителей, могут иметь различные температуры плавления, например,

от около 30°C до около 140°C, от около 75°C. до около 130°C, от около 100°C до около 125°C, от около 115°C до около 121°C.

LMW аморфная полиэфирная смола имеет M_w , например, 50000 или менее, от около 2000 до около 50000, от около 3000 до около 40000, от около 10000 до около 30000, от
 5 около 15000 до около 25000, определенную методом GPC с использованием стандартов на полистиролы. LMW аморфные полиэфирные смолы, предлагаемые на рынке, могут иметь показатель кислотности от около 8 до около 20 мг КОН/грамм, от около 9 до около 16 мг КОН/грамм, от около 10 до около 14 мг КОН/грамм. LMW аморфны смолы могут иметь начальную T_g от около 40°C до около 80°C, от около 50°C до около 70°C,
 10 от около 58°C до около 62°C, определенную, например, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC).

Латексная смола может быть получена любым способом. Для получения латексной смолы могут применяться процессы эмульсионной полимеризации. В случае
 15 эмульсионной полимеризации реагент для получения смолы могут добавляться в соответствующий реактор, такой как смеситель. В реакторе может быть смешано соответствующее количество мономеров, необязательного стабилизатора, поверхностно-активного вещества (веществ), инициатора, если он применяется, регулятора степени полимеризации, если он применяется, и воска, если он применяется, и т.п., и может быть
 20 начата эмульсионная полимеризация. Условия реакции, выбираемые для осуществления эмульсионной полимеризации, включают температуры, например, от около 45°C до около 120°C, в вариантах осуществления от около 60°C до около 90°C. Полимеризация может происходить при повышенных температурах в пределах около 10% температуры плавления любого присутствующего воска, от около 60°C до около 85°C, в вариантах
 25 осуществления от около 65°C до около 80°C, чтобы позволить воску размягчиться и тем самым способствовать его дисперсии и внедрению в эмульсию.

Могут быть получены предварительно сформованные смолы, которые используются для изготовления тонеров способами, находящимися в компетенции специалиста в данной области техники.

30 Смолы необязательно могут содержать дополнительные функциональные группы (например, карбоксильные, карбонильные, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры, амины, амиды, сульфогруппы, алкильные группы и т.п.). Кроме того, тонер может содержать смолы, сшитые до степени образования геля.

В вариантах осуществления смолы и другие компоненты, используемые для получения
 35 флуоресцентных средств, могут находиться в дисперсиях, содержащих поверхностно-активные вещества. Кроме того, содержащие флуоресцентные средства частицы могут быть получены эмульсионными методами, включающими помещение смолы и других компонентов флуоресцентного средства в одно или несколько поверхностно-активных веществ и получение эмульсии. Затем поверхностно-активное вещество может быть
 40 удалено путем дистилляции.

Может использоваться одно два или более поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества могут выбираться из ионных поверхностно-активных веществ и неионных поверхностно-активных веществ или их сочетаний. Термином
 45 "ионные поверхностно-активные вещества" обозначаются анионные поверхностно-активные вещества и катионные поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активное вещество может использоваться в количестве от около 0,01% до около 5% по весу композиции флуоресцентных добавок, от около 0,75% до около 4% по весу композиции флуоресцентных добавок, в вариантах осуществления от около 1% до около 3% по весу композиции флуоресцентных добавок.

Примеры неионных поверхностно-активных веществ, которые могут использоваться, включают, например, полиакриловую кислоту, металлозу, метилцеллюлозу, этилцеллюлозу, пропилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, полиоксиэтиленцетиловый простой эфир, полиоксиэтиленлауриловый простой эфир, полиоксиэтиленоктиловый простой эфир, полиоксиэтиленоктилфениловый простой эфир, полиоксиэтиленолеиловый простой эфир, полиоксиэтиленсорбитан монолаурат, полиоксиэтиленстеариловый простой эфир, полиоксиэтиленнонилфениловый простой эфир, диалкилфеноксиполи(этиленокси)этанол, предлагаемый компанией Rhone-Poulenc под названиями IGEPAI CA-210™, IGEPAI CA-520™, IGEPAI CA-720™, IGEPAI C0890™, ANTAROX 890™, ANTAROX 890™, IGEPAI C0720™, IGEPAI C0290™ и IGEPAI CA-210™. Другие примеры применимых неионных поверхностно-активных веществ включают блок-сополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида, включая предлагаемый на рынке под названием SYNPERONIC PE/F, в вариантах осуществления SYNPERONIC PE/F 108.

Анионные поверхностно-активные вещества, которые могут использоваться, включают сульфаты и сульфонаты, додецилсульфат натрия (SDS), додецилбензолсульфат натрия, додецилнафталинсульфат натрия, диалкилбензолалкилсульфаты и сульфонаты, кислоты, такие как абиетиновая кислота производства компании Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™ производства компании Daiichi Kogyo Seiyaku, их сочетания и т.п. В вариантах осуществления другие применимые анионные поверхностно-активные вещества включают алкилдифенилоксиддисульфат, предлагаемый под названием DOWFAX™ 2A1 компанией Dow Chemical, и(или) под названием TAYCA POWER BN2060 компанией Тауса Corporation (Япония), которые представляют собой разветвленные додецилбензолсульфонаты натрия.

Примеры катионных поверхностно-активных веществ, которые обычно являются положительно заряженными, включают, например, алкилбензилдиметиламмония хлорид, диалкилбензолалкиламмония хлорид, лаурилтриметиламмония хлорид, алкилбензилмететиламмония хлорид, алкилбензилдиметиламмония бромид, бензалкония хлорид, цетилпиридиния бромид, C₁₂, C₁₅, C₁₇ триметиламмония бромиды, галоидные соли четвертичных полиоксиэтилалкиламинов, додецилбензилтриэтилламмония хлорид, MIRAPOL™ и ALKAQUAT™ производства компании Alkaril Chemical, SANIZOL™ (бензалкония хлорид) производства компании Kao Chemicals и т.п. и их смеси.

В вариантах осуществления могут использоваться сочетания этих поверхностно-активных веществ.

Флуоресцентные пигменты (средства) включают флуоресцирующие комплексы редкоземельных металлов (например, лантанидов). Такие комплексы содержат хелатизированные органические лиганды, например, координационные комплексы редкоземельных металлов. Вне связи с какой-либо теорией или механизмом, предполагается, что хелатизированные комплексы редкоземельных металлов поглощают поступающие фотоны в основном посредством лиганда. Электроны в возбужденном состоянии в основном на лиганде неизлучающим путем переносятся в центр металла. Там происходит релаксация электронов (в случае лантанидов) посредством процесса, известного как переход от синглета ⁵D₀ к триплету ⁷F₂, с излучением при этом (видимой) энергии фотонов. В вариантах осуществления центры редкоземельных металлов включают тербий, диспрозий, европий и самарий. Эти металлы отличаются высокой квантовой эффективностью (>0,5), и существует немного конкурирующих неизлучающих путей для этого перехода.

Редкоземельные компоненты на основе европия предлагаются на рынке. В патенте US 5837042 приведено множество конкретных примеров флуоресцентных соединений редкоземельных элементов и лигандов. Примерами структур могут служить соединения American Dye Source, Inc., включающие трис(дibenзоилацетонато)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(5-аминофенантролин)-европий (III); трис(динафтоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(4-бромбензоилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дифеноилметан)-моно(фенантролин)-европий (III); трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-дифенилфенантролин)-европий (III); и трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-диметилфенантролин)-европий (III). Хотя эти соединения флуоресцируют на волне длиной около 612 нм, при незначительных изменениях лиганда максимумы поглощения могут варьировать от 330 до 380 нм. Лиганды других применимых общих классов включают лиганды, содержащие оксо-, amino-, пиридино- или сульфоксолиганды, такие как, β -дикетонаты; бипиридины; макроциклические бипиридины; макроциклические простые эфиры; окиси фосфина; и сульфонаты. Дополнительные лиганды могут содержать циклопентадиенил-анион.

Поглощение, излучение, спектры излучения и т.п. соединений, изображений и т.п. могут определяться, например, с использованием системы анализа изображений PIAS-II производства Quality Engineering Associates, Inc. (QEA) (Биллерика, шт. Массачусетс, США). Система PIAS-II, имеющая устройство визуализации и программное обеспечение для анализа изображений, способна обеспечивать, например, значения яркости света, такие как L^* , и значения интенсивности красного/зеленого цвета A^* и синего/желтого цвета b^* . L^* может являться важным показателем флуоресценции и представления флуоресценции в количественной форме. Таким образом, значение L^* является показателем интенсивности флуоресценции. Соответствующий тонер имеет L^* более 50, более 55, более 60.

Пигментом может являться флуоресцентный пигмент LURED7 (LuminoChem, Будапешт, Венгрия), представляющий собой порошок, практически невидимый на бумаге, но у которого под действием UV-A и/или синего света (оптимальный эффект достигается на волне длиной приблизительно 380 нм) становится видна флуоресценция красным цветом (излучение на волне длиной приблизительно 618 нм).

Нагрузкой пигментом в пересчете на вес является количество, составляющее по меньшей мере около 3% по весу тонера, по меньшей мере около 5% по весу тонера, по меньшей мере около 10% по весу тонера, наконец, около 15% по весу тонера или более.

При получении частиц тонера согласно настоящему изобретению используются агрегаторы (флокулирующие агенты или флокулянты). При получении тонера может использоваться любой агрегатор, способный вызывать комплексообразование. В вариантах осуществления для агрегации полиэфирных коллоидов и получения частиц тонера могут использоваться многовалентные соли. Примеры солей или катионов металлов, которые могут использоваться в качестве агрегатора, включают ацетаты ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, железа, рутения, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия или серебра; ацетоацетаты ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, железа, рутения, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия или серебра; сульфаты ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, железа, рутения, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия или серебра; и соли алюминия, такие как ацетат алюминия, галоидные соединения алюминия, такие как хлорид полиалюминия, их смеси и т.п. Примеры металлических солей включают полигалоидные соединения, такие как хлорид полиалюминия (PAC) или

соответствующий бромид, фторид или йодид, силикаты полиалюминия, такие как сульфосиликат полиалюминия (PASS), и растворимые в воде металлические соли, включающие хлорид алюминия, нитрит алюминия, сульфат алюминия, калийалюминийсульфат, ацетат кальция, хлорид кальция, нитрит кальция, оксалат кальция, сульфат кальция, ацетат магния, нитрат магния, сульфат магния, ацетат цинка, нитрат цинка, сульфат цинка, их сочетания и т.п. В вариантах осуществления применимые коагулянты включают полиметаллическую соль, такую как, например, хлорид полиалюминия (PAC), бромид полиалюминия или сульфосиликат полиалюминия. Полиметаллическая соль может находиться в растворе азотной кислоты и разведенных растворах других кислот, таких как серная кислота, соляная кислота, лимонная кислота или уксусная кислота. Коагулянт может добавляться в количествах от около 0,01 части до около 0,5 части, от около 0,2 части до около 0,4 части, от около 0,25 части до около 0,37 части металлических ионов на сто весовых частей тонера. В вариантах осуществления агрегатором является содержащий алюминий материал, способствующий приданию блеска, такой как сульфат алюминия, присутствующий в количестве от около 0,20 части до около 0,5 части, от около 0,25 части до около 0,45 части на сто, от около 0,3 части до около 0,4 части на сто частей тонера.

До, во время или после завершения агрегации может вводиться стабилизатор на биологической основе, чтобы способствовать прекращению агрегации и росту частиц. Стабилизатор на биологической основе содержит, например, полиол, описанный в изобретении или известный из техники, или полигидроксильированную органическую кислоту или кислую соль, такую как альдопентоза, альдогексоза и т.п. Соответствующие стабилизаторы не образуют комплексов, например, металлических ионов.

Следовательно, с целью регулирования блеска используются другие реагенты или средства регулирования, например, содержания металлических ионов в тонере.

Применимые полиолы могут выбираться, например, из сахаров, сахаридов, олигосахаридов, полисахаридов, полигидроксикислот и сахарных спиртов и участков таких полимеров. Их примеры включают адонит, арабит, сорбит, маннит, галактозу, галактит, лактозу, фруктозу, глюконовую кислоту, лактобионовую кислоту, изомальтозу, инозит, лактит, ксилит, мальтит, 1-метил-глюкопиранозид, 1-метил-галактопиранозид, 1-метил-маннопиранозид, эритрит, диглицерин, полиглицерин, сахарозу, глюкозу, амилозу, нистозу, кестозу, трегалозу, рафинозу, гентианозу, их сочетания и т.п. Кроме того, может использоваться гликоген, крахмал, целлюлоза, деминерализованный или немодифицированный хитин, декстрин, желатин, декстроза или другие такие полисахариды или их фракции. Эти соединения обычно предлагаются на рынке или могут быть получены известными способами из природных источников, таких как раковины ракообразных, растения и т.п.

Применимые органические кислоты включают, например карбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты и т.п., которые могут содержать любое число остатков основной углеродной цепи, такое как, например, 4 или более атомов углерода, 5 или более атомов углерода, 6 или более атомов углерода, или большее число. Такие применимые карбоновые кислоты включают, например, альдопентозы, альдогексозы, альдогептозы и т.п. и их соли, такие как лимонная кислота, щавелевая кислота, бензойная кислота, глюкуроновая кислота, меллитовая кислота, винная кислота, их изомеры и т.п. Соответственно, одним из примеров является глюконовая кислота или любые ее производные, включая без ограничения глюконовую кислоту, глюконат натрия, глюконо-Δ-лактон, глюконат кальция и глюконат калия.

В эмульсию добавляют стабилизатор в количествах по меньшей мере около 0,5 части,

по меньшей мере около 1 части, по меньшей мере около 2 частей, по меньшей мере 3 частей или более на сто частей сухого вещества эмульсии.

Тонеры могут содержать краситель красящее вещество. Такие красящие вещества включают, например, различные известные применимые красящие вещества, такие как красители, пигменты, смеси красителей, смеси пигментов, смеси красителей и пигментов и т.п. Красящее вещество может включаться в тонер в количестве, например, от около 0,1% до около 35%, от около 1% до около 15%, от около 3% до около 10% по весу тонера.

Помимо связующей полимерной смолы тонеры согласно настоящему изобретению также необязательно содержат воск, которым может являться воск одного типа или сочетание двух или более восков различных типов.

При включении воска он может содержаться в количестве, например, от около 1% до около 25%, в вариантах осуществления от около 5% по весу до около 20% по весу частиц тонера.

Применимые воски включают воски со средней молекулярной массой, например, от около 500 до около 20000, в вариантах осуществления от около 1000 до около 10000. Применимые воски включают, например, полиолефины, такие как полиэтиленовые, полипропиленовые и полибутеновые воски, такие как предлагаются на рынке компанией Allied Chemical and Petrolite Corporation, например, POLYWAX™, полиэтиленовые воски производства компании Baker Petrolite, парафиновые эмульсии производства компаний Michaelman, Inc. и Daniels Products, EPOLENE N-15™, предлагаемый на рынке компанией Eastman Chemical Products, Inc., и полипропилен с низкой среднемассовой молекулярной массой VISCOL 550-P™ производства компании Sanyo Kasei K. K.; воски на растительной основе, такие как карнаубский воск, рисовый воск, канделильский воск, сумаховый воск и масло хохобы; воски на животной основе, такие как пчелиный воск; воски на минеральной основе и воски на нефтяной основе, такие как горный воск, озокерит, церезин, парафиновый воск, микрокристаллический воск и воск, получаемый синтезом Фишера-Тропша; сложноэфирные воски, получаемые из высших жирных кислот и высших спиртов, такие как стеарилстеарат и бегенилбегенат; сложноэфирные воски, получаемые из высших жирных кислот и одновалентных или многовалентных низших спиртов, такие как бутилстеарат, пропилолеат, глицеридмоностеарат, глицериддистеарат и пентаэритритолтетрабегенат; сложноэфирные воски, получаемые из высших жирных кислот и многовалентных мультимерных спиртов, такие как диэтиленгликольмоностеарат, дипропиленгликольдистеарат, диглицерилдистеарат и триглицерилтетрастеарат; воски на основе сложного эфира сорбита и высшей жирной кислоты, такие как сорбитмоностеарат, и воски на основе сложного холестерилового эфира высшей жирной кислоты, такие как холестерилстеарат. Примеры функционализированных восков, которые могут использоваться, включают, например, амины, амиды, например AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ производства компании Micro Powder Inc., фторированные воски, например POLYFLUO 19™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™ производства компании Micro Powder Inc., фторированные амидные воски, например, MICROSPERSION 19™ также производства компании Micro Powder Inc., имиды, сложные эфиры, четвертичные амины, карбоновые кислоты или акриловую полимерную эмульсию, например, JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ и 538™ во всех случаях производства компании SC Johnson Bock, и хлорированные полипропилены и полиэтилены производства компаний Allied Chemical and Petrolite Corporation и SC Johnson. В вариантах осуществления также могут использоваться смеси и сочетания перечисленных восков. Воски могут использоваться,

например, в качестве антиадгезионных средств в валиках для термического закрепления.

В вариантах осуществления воском является воск, применимый в тонере с низкой температурой агрегации эмульсии, с ультранизкой температурой агрегации эмульсии, со сверхнизкой температурой агрегации эмульсии и т.п. В вариантах осуществления применяется воск с более низкой температурой плавления, чем максимальная температура, используемая в процессе формирования частиц тонера.

Дополнительные необязательные добавки, которые могут сочетаться с тонером, включают любую добавку, усиливающую свойства композиций тонера. Они включают поверхностные добавки, цветовые добавки и т.д. Поверхностные добавки, которые могут включаться в композиции тонера после промывания или сушки, включают, например, металлические соли, металлические соли жирных кислот, коллоидные кремнеземы, окиси металлов, титанаты стронция, их сочетания и т.п., при этом каждая из добавок обычно присутствует в количестве от около 0,1 до около 10%, в вариантах осуществления от около 0,5 до около 7% по весу тонера.

Композиции, содержащие флуоресцентное средство, могут быть получены путем эмульсионной агрегации. Путем добавления одной или нескольких аморфных смол, по меньшей мере одной кристаллической смолы или других материалов, которые также могут находиться в дисперсии(-ях), содержащих поверхностно-активное вещество, в эмульсию, которой может являться смесь двух или более эмульсий, содержащих смолу, может быть получена смесь. Величина pH полученной смеси может регулироваться кислотой, такой как, например, уксусная кислота, азотная кислота и т.п. Величина pH смеси может регулироваться в пределах от около 2 до около 4,5. Кроме того, смесь может быть гомогенизирована. Если смесь гомогенизируется, гомогенизация может осуществляться путем смешивания с частотой вращения от около 130 до около 135, от около 130 до около 150, от около 150 до около 160 оборотов в минуту.

Флуоресцентная добавка может быть получена путем нагрева аморфной смолы и добавления флуоресцентного средства с целью получения первого раствора, который затем смешивают с водным раствором, содержащим поверхностно-активное вещество и основание. Водный раствор также может быть нагрет и гомогенизирован. В процессе гомогенизации второго раствора добавляют первый раствор аморфной смолы и флуоресцентного средства с целью получения эмульсии, которая может быть гомогенизирован, в результате чего получают стабильный латекс.

После получения эмульсии смесь может быть дистиллирована с целью удаления растворителя. Эмульсия может быть охлаждена примерно до комнатной температуры или ниже, такой как от около 20°C до около 25°C. После охлаждения частицы флуоресцентного латекса необязательно могут быть профильтрованы. Сушка может осуществляться любым применимым способом.

Затем смесь латекса, комплекса лантанидов, необязательно воска и необязательно дополнительного красящего вещества может быть подвергнута обработке с целью формирования частиц тонера.

Величина pH смеси может регулироваться в пределах от около 2,5 до около 6, в вариантах осуществления от около 3,3 до около 5,5, например, кислотой. Применимые кислоты включают, например, азотную кислоту, серную кислоту, соляную кислоту, лимонную кислоту или уксусную кислоту. Количество добавляемой кислоты может составлять от около 4% до около 30%, в вариантах осуществления от около 5% до около 15% по весу смеси.

В вариантах осуществления при формировании частиц тонера согласно настоящему изобретению используются агрегирующие (флокулирующие) агенты. Агрегатор может

добавляться в течение от около 1 минуты до около 60 минут, в вариантах осуществления от около 1,25 минуты до около 20 минут в зависимости от условий обработки.

Во время агрегации поддерживают температуру, которая обеспечивает постепенное длительное увеличение размеров частиц, чтобы обеспечить соответствующую нагрузку пигментом. Соответственно, температура во время агрегации составляет менее около 40°C, менее около 37°C, менее около 35°C.

Частицы могут снабжаться оболочкой путем добавления смолы к сформированной сердцевине частиц с дополнительной инкубацией, описанной в изобретении или известной из техники. Температура инкубации может быть постепенно повышена до уровня, превышающего температуру агрегации, например, на около 3°C, около 4°C, около 5°C или более.

После агрегации частиц до желаемого размера изменяют условия, чтобы прекратить увеличение размера частиц. Соответственно, увеличение размера частиц может быть ограничено путем повышения pH реакционной смеси. Значение pH может регулироваться в пределах от около 7,0 до около 9,5, от около 7,25 до около 9,25, от около 7,5 до около 9,0 с использованием, например, разбавленного основания, включая, например, без ограничения, NaOH, или буфера, такого как ацетат натрия. В суспензию может добавляться стабилизатор, способствующий прекращению увеличения размера частиц. Для прекращения увеличения размера частиц тонера может использоваться повышение pH и стабилизатор.

После агрегации частицы могут быть подвергнуты коалесценции для придания им более выгодных физических свойств. Коалесценция может осуществляться путем нагрева смеси до температуры от около 64°C до около 80°C, от около 66°C до около 75°C, от около 68°C до около 73°C в течение от около 0,5 до около 6 часов, от около 2 до около 5 часов.

Когда частицы имеют желаемый размер, форму, округлость и т.п., процесс коалесценции может быть прекращен обычно путем снижения температуры смеси. Смесь может быть охлаждена, и частицы просеяны, отфильтрованы, промыты и высушены. Охлаждение может осуществляться при температуре от около 0°C до около 20°C, от около 22°C до около 40°C, в вариантах осуществления от около 22°C до около 30°C в течение от около 1 часа до около 8 часов, в вариантах осуществления от около 1,5 часа до около 5 часов.

Охлаждение подвергнутой коалесценции суспензии тонера может включать закалку путем добавления охлаждающей среды, такой как, например, лед, сухой лед и т.п., чтобы осуществить быстрое охлаждение до температуры от около 0°C до около 20°C, от около 20°C до около 40°C, в вариантах осуществления от около 22°C до около 30°C.

Затем подвергнутый коалесценции тонер может быть промыт. Промывание может осуществляться при pH от около 6,5 до около 6,8, в вариантах осуществления pH от около 6,0 до около 7,0. Промывание осуществляется при температуре от около 20°C до около 25°C. Промывание может включать фильтрацию и повторное суспендирование в деионизированной воде осадка на фильтре, содержащего частицы тонера. Осадок на фильтре может один или несколько раз промываться деионизированной водой и с необязательным последующим промыванием один или несколько раз деионизированной водой.

Затем промытая суспензия может быть высушена. Сушка может осуществляться при температуре от около 20°C до около 75°C, в вариантах осуществления от около 45°C до около 60°C. Сушка может продолжаться до достижения содержания влаги в частицах ниже заданного уровня около 1% по весу, в вариантах осуществления менее

около 0,7% по весу.

В других вариантах осуществления для получения частиц тонера может применяться инверсия фазы. Такой процесс может включать формирование эмульсии, имеющей дисперсную фазу, которая представляет собой первую композицию, и непрерывную фазу, содержащую расплавленный один или несколько ингредиентов композиции тонера, осуществление инверсии фазы с целью получения фазоинвертированной эмульсии, имеющей дисперсную фазу из капель размером с частицы тонера, содержащую расплавленный один или несколько ингредиентов композиции тонера, и непрерывную фазу, которая представляет собой вторую композицию, и отверждение капель размером с частицы тонера с целью получения частиц тонера. Дисперсная и непрерывная фазы могут содержать растворители, включающие кетоны и/или спирты для растворения смолы, или в вариантах осуществления могут не содержать растворителя, и в этом случае могут использоваться водные композиции. Такая фазоинвертированная эмульсия может иметь дисперсную фазу из капель размером с частицы тонера, содержащую расплавленные ингредиенты композиции тонера, и непрерывную фазу, которая представляет собой водную композицию.

Эмульсия полиэфирной смолы может быть получена методом мгновенного испарения растворителя, например, путем растворения сложного полиэфира в растворителе, таком как кетоны и/или спирты. В других вариантах осуществления сложный полиэфир может быть растворен в смешиваемом с водой растворителе, таком как ацетон, тетрагидрофуран, их сочетания и т.п. В вариантах осуществления смола растворитель могут быть смешаны с водой при температуре, например, от около 30°C менее около 70°C, в вариантах осуществления от около 35°C до около 70°C, удаляют растворитель путем его дистилляции, в результате чего получают сложный полиэфир в воде в виде стабильной эмульсии, после чего смешивают сложный полученный полиэфир с красящим веществом и осуществляют его агрегацию и коалесценцию.

Частицы тонера, полученные с использованием латекса согласно настоящему изобретению, могут иметь размер от около 4,5 мкм до около 9 мкм, в вариантах осуществления от около 5 мкм до около 8,5 мкм, в вариантах осуществления от около 5,5 мкм до около 8 мкм; округлость от около 0,9 до около 0,99, в вариантах осуществления от около 0,92 до около 0,98, определенную известными из техники методами, такими как с использованием проточного анализатора изображений частиц Sysmex, такого как FPIA 2100 или 3000; среднеобъемный диаметр (также называемый среднеобъемным диаметром частиц) от около 3 до около 20 мкм, в вариантах осуществления от около 4 до около 15 мкм, в вариантах осуществления от около 5 до около 13 мкм; и среднечисловое стандартное геометрическое отклонение (GSD_n) и/или среднеобъемное стандартное геометрическое отклонение (GSD_v) от около 1,34 до около 1,49, в вариантах осуществления от около 1,32 до около 1,41.

Характеристики частиц тонера могут быть определены любым применимым методом и устройством. Среднеобъемный диаметр частиц D_{50v} , GSD_v и GSD_n могут определяться с помощью измерительного прибора, такого как Beckman Coulter Multisizer 3.

В вариантах осуществления в композиции тонера может добавляться ионный сшивающий агент с целью дополнительной корректировки желаемого блеска композиций тонера. Такие ионные сшивающие агенты включают, например, сшивающие агенты на основе Al^{3+} , включающие сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$), хлорид полиалюминия, сульфосиликат полиалюминия и их сочетания. На степень ионного сшивания может влиять количество удерживаемых частицей металлических ионов, таких как Al^{3+} . В

вариантах осуществления количество сшивающего агента, например Al^{3+} , удерживаемого частицами тонера согласно настоящему изобретению, может составлять от около 50 частей на миллион (част./млн.) до около 1000 част./млн., в вариантах осуществления от около 500 част./млн. до около 800 част./млн.

В вариантах осуществления получаемым тонером может являться прозрачный в нормальном свете тонер с низким и регулируемым уровнем блеска, содержащий материалы, которые флуоресцируют красным цветом в видимой области спектра под действием соответствующего УФ-излучения. Соответственно, применение материалов и способов согласно настоящему изобретению позволяет получать невидимые оттиски путем согласования уровня блеска тонера и подложки, на которую должен наноситься тонер. Так, например, уровень блеска тонера согласно настоящему изобретению может корректироваться в пределах от матового до лощеного на бумаге с показателем блеска в единицах шкалы Гарднера (ег) от около 5 ег до около 90 ег, в вариантах осуществления от около 15 ег до около 80 ег.

Электрофотографическое изображение, получаемое с помощью тонера согласно настоящему изобретению, может являться невидимым под действием видимого света и преимущественно без различий блеска тонера и бумаги, на которую наносится тонер, при этом тонер становится видимым под действием УФ-излучения, как описано выше. Получаемые изображения становятся видимыми под действие световых волн длиной от около 200 нм до 400 нм, в вариантах осуществления от около 250 нм до 375 нм. Используемый термин "без различий блеска" означает, различие блеска подложки, такой как бумага, и тонера может составлять менее около 15 ег, в вариантах осуществления менее около 10 ег, в вариантах осуществления менее около 5 ег.

Преимущества тонеров согласно настоящему изобретению включают их применение в твердом виде, а не в виде используемых в настоящее время жидких чернил, в качестве невидимых в условиях окружающего света водяных знаков, которые становятся видимыми под действием соответствующего УФ-излучения, упрощенную конструкцию электрографического печатающего устройства и возможность применять тонеры согласно настоящему изобретению в таком электрографическом печатающем устройстве.

Из сформированных таким способом частиц тонера может быть получена композиция проявителя. Частицы тонера могут быть смешаны с частицами носителя с целью получения двухкомпонентной композиции проявителя. Содержание тонера в проявителе может составлять от около 1% до около 25%, в вариантах осуществления от около 2% до около 15% в пересчете на общий вес проявителя.

Примеры частиц носителя, которые могут использоваться для смешивания с тонером, включают частицы, способные за счет трибоэлектрического эффекта приобретать заряд с полярностью, противоположной заряду частиц тонера. Наглядные примеры применимых частиц носителя включают гранулированный циркон, гранулированный кремний, стекло, сталь, никель, ферриты, ферриты железа, двуокись кремния и т.п. Другие носители включают носители, описанные в патентах US 3847604, 4937166 и 4935326.

Выбранные частицы носителя могут использоваться с покрытием или без покрытия. Частицы носителя могут иметь сердцевину с частично или полностью нанесенным на нее покрытием, которое может состоять из смеси полимеров, не находящихся вблизи полимеров сердцевин в трибоэлектрическом ряду. Покрытие может содержать фторполимеры, такие как поливинилиденфториды, тройные сополимеры стирола, метилметакрилат и/или силаны, такие как триэтоксисилан, тетрафторэтилены, другие

известные покрытия и т.п.. Например, могут использоваться покрытия, содержащие поливинилиденфторид, например, такой как KYNAR 301F™, и/или полиметилметакрилат, например, со среднемассовой молекулярной массой от около 300000 до около 350000, такой как предлагается на рынке компанией Soken. В вариантах осуществления поливинилиденфторид и полиметилметакрилат (ПММА) могут быть смешаны в соотношениях от около 30% на около 70% по весу до около 70% на около 30% по весу, в вариантах осуществления от около 40 на около 60% по весу до около 60 на около 40% по весу. Покрытие может иметь вес, например, от около 0,1% до около 5%, в вариантах осуществления от около 0,5% до около 2% по весу носителя.

Для нанесения полимера на поверхность частиц сердцевин-носителя могут использоваться различные эффективные применимые средства, например, каскадное валковое смешивание, обработка в барабане, дробление, встряхивание, электростатическое распыление пылевого облака, псевдооживленный слой, электростатическая дисковая обработка, электростатическая завеса и их сочетания. Затем смесь частиц сердцевин-носителя и полимера может быть нагрета, чтобы полимер расплавился и закрепился на частицах сердцевин-носителя. После этого частицы носителя с покрытием могут быть охлаждены и затем отнесены к желаемому размеру.

В вариантах осуществления применимые носители могут быть снабжены стальной сердцевиной размером, например, от около 25 мкм до около 100 мкм, в вариантах осуществления от около 50 мкм до около 75 мкм, покрытой от около 0,5% до около 10%, в вариантах осуществления от около 0,7% до около 5% по весу проводящей смеси полимеров, включающей, например, метилакрилат и необязательно проводящий материал, такой как углеродная сажа, способом, описанным в патентах US 5236629 и 5330874.

Частицы носителя могут быть смешаны с частицами тонера в различных применимых сочетаниях. Их содержание может составлять от около 1% до около 20% по весу композиции тонера. Тем не менее, для получения композиции проявителя с желаемыми характеристиками могут использоваться различные процентные содержания тонера и носителя.

Тонеры могут применяться в электрофотографических процессах или с использованием таких процессов и устройств. В устройстве проявления изображений может использоваться система проявления изображений любого известного типа, включая, например, проявление магнитной кистью, "прыгающее" однокомпонентное проявление, гибридное проявление без промывки (HSD) и т.п.

Если не указано иное, содержание в долях и процентах указано по весу. Используемый термин "комнатная температура" означает температуру от около 20°C до около 30°C. "Смола А" и "Смола В" означают различные аморфные сополимеры алкоксилированного бисфенола А и сомономеров фумаровой кислоты, терефталевой кислоты и алкенилянтарной кислоты. Например, смола А имеет $M_w=19400$ и начальную $T_g=60^\circ\text{C}$.

Примеры

Сравнительный пример 1

Тонер с нагрузкой пигментом 3,38%, содержащий 0,25 части А1 на сто частей тонера, 1 часть натриевой соли глюконовой кислоты на сто частей тонера, и имеющий температуру коалесценции 70°C

Получили эмульсию, состоящую из смолы А и пигмента LUREDП7 (LuminoChem, Будапешт, Венгрия) (26,5 г смолы и 3,38 г пигмента) в соотношении 8:1, латексной

смолы В (75 г), латексного кристаллического сложного полиэфира (18 г), Dowfax 2A1 (1,8 г), дисперсии воска IGI (31 г) и деионизированной воды (320 г), и довели ее pH до 4,2 с помощью разбавленной HNO_3 . Перемешали смесь в условиях высокого сдвига с помощью гомогенизатора IKA ULTRA TURRAX, а затем медленно добавили 0,9 г раствора сульфата алюминия (28%) в 24 г деионизированной воды. Поместили полученную более вязкую смесь в нагреватель и перемешивали со скоростью 190-210 оборотов в минуту с медленным нагревом до 45°C. Добавили смесь оболочки, состоящую из латексной смолы А (43,5 г), латексной смолы В (39,5 г), Dowfax 2A1 (0,3 г) и деионизированной воды (29 г), и довели ее pH до 4,0 с помощью разбавленного NaOH, когда средний размер частиц достиг приблизительно 5,0 мкм. Довели скорость до 230 оборотов в минуту, и продолжили медленный нагрев, пока средний размер частиц не достиг 5,9 мкм. Затем довели pH до 7,8 с помощью разбавленного NaOH, добавили раствор 1 г натриевой соли глюконовой кислоты в 25 г деионизированной воды, и снизили скорость перемешивания до 150 оборотов в минуту. Медленно повысили температуру до 70°C. При температуре 60°C довели pH до уровня 8,4, который поддерживали при коалесценции. Поддерживали температуру коалесценции в течение 40 минут, после чего довели pH смеси до 6,8 путем медленного добавления 6М буфера из ацетата натрия. Прекратили нагрев, когда частицы достигли желаемой округлости (при рассматривании в оптический микроскоп), и влили смесь в дробленый лед.

Просеяли охлажденную реакционную смесь через металлическое сито с ячейками размером 25 мкм, профильтровали и повторно суспендировали в деионизированной воде. Дважды повторили промывание. Профильтровали промытые частицы тонера и подвергли сублимационной сушке с получением исходных частиц тонера со сниженной интенсивностью флуоресценции (бледно-розовой флуоресценцией под действием УФ-излучения), средним размером частиц (d_{50}) 6,55 мкм, GSD_v 1,39 и GSD_n 1,32.

Сравнительный пример 2

Тонер с нагрузкой пигментом 3,3%, содержащий 0,25 части А1 на сто частей тонера, 1 часть натриевой соли глюконовой кислоты на сто частей тонера, и имеющий температуру коалесценции 70°C

Осуществили общую процедуру из Сравнительного примера 1, но во время прекращения агрегации довели pH до уровня 7,5, который поддерживали при коалесценции. Исходные частицы тонера имели сниженную интенсивность флуоресценции (бледно-розовую флуоресценцию под действием УФ-излучения), средний размер частиц (d_{50}) 8,28 мкм, GSD_v 1,49 и GSD_n 1,34.

Сравнительный пример 3

Тонер с нагрузкой пигментом 3,47%, содержащий 0,5 части А1 на сто частей тонера, 3 части ЭДТК на сто частей тонера, и имеющий температуру коалесценции 85°C

Использовали материалы и методы из Сравнительного примера 1 за исключением следующих изменений. Получили эмульсию, состоящую из смолы А и пигмента LUREDП7 (26,4 г смолы и 3,47 г пигмента) в соотношении 7,6:1, латексной смолы В (73 г), латексного кристаллического сложного полиэфира (20 г), Dowfax 2A1 (1,8 г), дисперсии воска IGI (31 г) и деионизированной воды (354 г), и довели ее pH до 4,2 с помощью разбавленной HNO_3 . Добавили смесь оболочки, состоящую из латексной смолы А (43 г), латексной смолы В (39 г), Dowfax 2A1 (0,3 г) и деионизированной воды (30 г), когда средний размер частиц достиг приблизительно 5,1 мкм. Добавили около 7,7 г VERSENE, снизили скорость перемешивания до 150 оборотов в минуту, и затем довели pH до 7,5 с помощью разбавленного NaOH. Повысили температуру до 85°C. При 60°C средний

размер частиц достиг 6,1 мкм. Тем не менее, при температуре от 60°C до 70°C рост частиц был таким быстрым, что они стали слишком крупными и не проходили через металлическое сито с размером ячеек 25 мкм. Интенсивность флуоресценции также снизилась и стала бледно-розовой.

5 Пример 1

Тонер с нагрузкой пигментом 10%, содержащий 0,3 части A1 на сто частей тонера, 1,7 части натриевой соли глюконовой кислоты на сто частей тонера, и имеющий температуру коалесценции 70°C

Использовали материалы и методы из Сравнительного примера 1 за исключением
10 следующих изменений. Смешали латексную смолу А (64 г), латексную смолу В (62 г), латексный кристаллический сложный полиэфир (19 г), Dowfax 2A1 (0.6 г), дисперсию воска IGI (30 г), деионизированную воду (372 г) и дисперсию пигмента LUREDП7 (59 г), и довели ее pH до 4,2 с помощью разбавленной HNO₃. Медленно добавили 1,1 г раствора сульфата алюминия (28%) в 29 г деионизированной воды. Температура
15 агрегации составляла около 35°C. При 31°C добавили смесь оболочки, состоящую из латексной смолы А (39 г), латексной смолы В (38 г), Dowfax 2A1 (0,3 г) и деионизированной воды (36 г), и довели ее pH до 4,0 с помощью разбавленного NaOH, когда средний размер частиц достиг приблизительно 5,0 мкм. Продолжили медленный
нагрев, пока средний размер частиц не достиг 5,8 мкм при 33°C. Добавили 1,7 г натриевой
20 соли глюконовой кислоты в 25 г деионизированной воды, и снизили скорость перемешивания до 135 оборотов в минуту. Медленно повысили температуру до 70°C. При 50°C повысили pH до уровня 8,9, который поддерживали при коалесценции. Прекратили нагрев, когда частицы достигли желаемой округлости (при рассматривании в оптический микроскоп), и влили смесь в дробленый лед.

25 Профильтровали промытые частицы тонера и подвергли сублимационной сушке с получением флуоресцирующих красным цветом исходных частиц тонера со средним размером частиц (d₅₀) 6,15 мкм, GSD_v 1,37 и GSD_n 1,41.

Пример 2

30 Тонер с нагрузкой пигментом 10%, содержащий 0,3 части A1 на сто частей тонера, 1,2 части натриевой соли глюконовой кислоты на сто частей тонера, и имеющий температуру коалесценции 70°C

Использовали материалы и методы из Сравнительного примера 1 за исключением
35 следующих изменений. Добавили раствор 1,2 г натриевой соли глюконовой кислоты в 25 г деионизированной воды, и снизили скорость перемешивания до 130 оборотов в минуту. Медленно повысили температуру до 70°C. При 45°C повысили pH до уровня 8,9, который поддерживали до достижения температуры коалесценции.

Профильтровали промытые частицы тонера и подвергли сублимационной сушке с
40 получением флуоресцирующих красным цветом исходных частиц тонера со средним размером частиц (d₅₀) 6,61 мкм, GSD_v 1,33 и GSD_n 1,43.

Пример 3

Тонер с нагрузкой пигментом 10%, содержащий 0,36 части A1 на сто частей тонера, 1,4 части натриевой соли глюконовой кислоты на сто частей тонера, и имеющий
температуру коалесценции 70°C

45 Осуществили общую процедуру из Примера 2, но при 50°C повысили pH до уровня 8,4, который поддерживали при коалесценции. В результате получили флуоресцирующие красным цветом исходные частицы тонера со средним размером частиц (d₅₀) 8,47 мкм, GSD_v 1,38 и GSD_n 1,39.

Пример 4

Оценка термического закрепления

Чтобы оценить образцы двух экспериментальных тонеров, на трех подложках для испытания: на бумаге Digital Color Elite Gloss (Xerox), бумаге Color Expressions Plus (Xerox) и синтетической подложке на основе полиолефина получили незакрепленные изображения с массой тонера на единицу площади (ТМА) 0,5. Затем закрепили образцы с использованием предлагаемого на рынке автономного устройства термического закрепления. В качестве контроля использовали предлагаемый на рынке черный тонер.

Тонеры из Сравнительных примеров 1 и 2 на всех подложках имели меньший блеск, чем контрольный черный тонер. Оба экспериментальных образца при всех температурах имели меньший блеск на подложке из DCEG и больший блеск на синтетической подложке. Оба экспериментальных образца имели широкий интервал термического закрепления (низкую температуру холодного офсета без признаков горячего офсета).

Оценка зарядки

Тонер из Примера 3 имел меньший заряд, чем контрольный черный тонер. Экспериментальный тонер из Примера 3 с нагрузкой пигментом, увеличенной до 10%, имел больший заряд, чем флуоресцирующий красным цветом контрольный тонер с нагрузкой пигментом DFKY-C7 (Risk Reactor) из частиц размером 10,9 мкм, составляющей 4%.

Измерения интенсивности флуоресценции

Как показано далее в таблице, тонер из Примера 2 имел значение L^* приблизительно 60, что значительно выше, чем у тонера из Сравнительного примера 2 и флуоресцирующего красным цветом контрольного тонера. Тонер из Примера 2 имел интенсивность флуоресценции на 50% выше, чем у контрольного образца. Температура термического закрепления и наслоение не оказывали влияния на интенсивность флуоресценции.

Таблица 1		
Интенсивность флуоресценции		
Образец	L^* при наблюдении в УФ-свете	Нагрузка пигментом, % по весу
Пример 2	60	10
Сравнительный пример 2	32	3,3
Контрольный флуоресцирующий красным цветом тонер	29	4

Сравнение зависимостей блеска оттиска и температуры термического закрепления продемонстрировало более низкие уровни блеска на подложках DCEG, CX+ и синтетической подложке по сравнению с контрольным черным тонером. Тонер из Примера 3 с увеличенной нагрузкой пигментом имел лучшую зарядку, чем флуоресцирующий красным цветом контрольный тонер.

Пример 5

Осуществили общую процедуру из Примера 2 за исключением того, что вместо натриевой соли глюконовой кислоты использовали 5 г гидроксиминодиянтарной кислоты (HIDS). Уровень pH реакции составлял 8,1 и поддерживался в течение 30 минут при температуре 70°C, после чего медленно добавили разбавленную азотную кислоту, чтобы снизить pH до 6,9 в течение приблизительно одного часа. Готовые частицы имели средний размер (D_{50}) 5,71 мкм, GSD_v 1,24 и GSD_n 1,25.

Пример 6

Осуществили общую процедуру из Примера 4 за исключением того, что масштаб реакции был увеличен приблизительно в 35 раз. Готовые частицы имели средний размер

(D50) 5,15 мкм, GSDv 1,24, GSDn 1,25 и среднюю округлость 0,950.

Пример 7

В силу ограничений спектрометрии в случае очень ярких флуоресцентных оттисков, интенсивность флуоресценции можно успешно измерять в одном едином цветовом канале с использованием фильтра нейтральной плотности (ND). Соответственно, интенсивность флуоресценции на участках сплошного фона оттисков, полученных с использованием тонеров из Примеров 4 и 5, измеряли в канале красного цвета системы QEA PIAS-II с использованием 0,9 ND-фильтра. В Таблице 2 приведены данные соотношения наблюдавшейся флуоресценции тонера и фоновой флуоресценции бумажной подложки.

Таблица 2		
Интенсивность флуоресценции		
Образец	Соотношение интенсивностей флуоресценции	Нагрузка пигментом в % по весу
Пример 4	4,1	10
Пример 5	4,5	10

(57) Формула изобретения

1. Тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий пигмент, содержащий комплекс лантанидов в количестве по меньшей мере около 3% по весу, по меньшей мере одну аморфную смолу, необязательно кристаллическую смолу, агрегирующий агент, стабилизатор, который не образует комплексов металлических ионов, где стабилизатор содержит соль глюконовой кислоты, выбранную из глюконата натрия или глюконата калия, необязательно поверхностно-активное вещество и необязательно воск, при этом тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм.

2. Тонер по п. 1, в котором комплексом лантанидов является комплекс европия(III), выбранный из группы, состоящей из трис(дibenзоилацетонато)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(5-аминофенантролин)-европия(III); трис(динафтоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(4-бромбензоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дибифеноилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-дифенилфенантролин)-европия(III); и трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-диметилфенантролин)-европия(III).

3. Тонер по п. 1, являющийся прозрачным в нормальном свете.

4. Тонер по п. 1, в котором солью глюконовой кислоты является глюконат натрия.

5. Тонер по п. 1, в котором аморфную смолу выбирают из группы, состоящей из сложных полиэфиров, полиамидов, полиимидов, полиолефинов, полиэтилена, полибутилена, полиизобутирата, сополимеров этилена и пропилена, сополимеров этилена и винилацетата, полипропилена и их сочетаний.

6. Тонер по п. 1, содержащий кристаллическую смолу, которую выбирают из группы, состоящей из сложных полиэфиров, полиамидов, полиимидов, полиолефинов, полиэтилена, полибутилена, полиизобутирата, сополимеров этилена и пропилена, сополимеров этилена и винилацетата, полипропилена и их сочетаний.

7. Тонер по п. 1, частицы которого имеют конфигурацию сердцевина-оболочка.

8. Тонер по п. 7, в котором оболочка содержит по меньшей мере одну аморфную смолу.

9. Тонер по п. 8, в котором оболочка и сердцевина содержат по меньшей мере одну

одинаковую аморфную смолу.

10. Тонер по п. 1, в котором комплекс лантанидов имеет длину волны λ_{\max} поглощения около 380 и длину волны λ_{\max} излучения около 618 нм.

11. Тонер по п. 1, имеющий показатель L^* по меньшей мере около 50.

12. Прозрачный тонер, флуоресцирующий красным цветом под действием УФ-излучения, содержащий пигмент, содержащий комплекс европия(III) в количестве по меньшей мере около 3% по весу, по меньшей мере одну аморфную смолу, необязательно кристаллическую смолу, агрегирующий агент, стабилизатор, который не образует комплексов металлических ионов, где стабилизатор содержит соль глюконовой кислоты, выбранную из глюконата натрия или глюконата калия, необязательно поверхностно-активное вещество и необязательно воск, при этом комплекс европия(III) выбирают из группы, состоящей из трис(дibenзоилацетоната)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(5-аминофенантролин)-европия(III); трис(динафтоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(4-бромбензоилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дифеноилметан)-моно(фенантролин)-европия(III); трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-дифенилфенантролин)-европия(III) и трис(дibenзоилметан)-моно(4,7-диметилфенантролин)-европия(III), а тонер имеет длину волны λ_{\max} поглощения от около 330 до 380 нм и длину волны λ_{\max} излучения от около 612 до 618 нм.

13. Прозрачный тонер по п. 12, являющийся прозрачным в нормальном свете.

14. Прозрачный тонер по п. 12, в котором солью глюконовой кислоты является глюконат натрия.

15. Прозрачный тонер по п. 12, имеющий показатель L^* по меньшей мере около 50.