(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 734 289**

(51) Int. CI.:

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2013 PCT/JP2013/055218**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13146045**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013 E 13768119 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2833206**

(54) Título: **Tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas**

(30) Prioridad:

28.03.2012 JP 2012073449

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

(73) Titular/es:

ZEON CORPORATION (100.0%)
6-2, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8246, JP

(72) Inventor/es:

JIN, HIROMICHI y
NAKATANI, HIROSHI

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas

Campo técnico

La presente invención hace referencia a un tóner para desarrollar imágenes electrostáticas, que está configurado para su uso en dispositivos de formación de imágenes que usan electrofotografía, tal como máquinas copiadoras, máquinas de facsímil e impresoras.

Antecedentes de la técnica

Los procedimientos de formación de imágenes deseadas por medio del desarrollo de una imagen electrostática latente con un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas (en lo sucesivo, "tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas" se puede denominar simplemente como "tóner") se han usado ampliamente.

Por ejemplo, en electrofotografía, se desarrolla una imagen latente electrostática formada sobre un fotoconductor con un tóner formado por partículas coloreadas que contienen opcionalmente otras partículas de un aditivo externo, vehículo, etc. Entonces, se transfiere la imagen desarrollada sobre un medio de registro tal como papel o lámina OHP y posteriormente se fija para obtener el producto impreso.

Existe una demanda creciente de dispositivos de formación de imágenes a color que usan electrofotografía, tal como máquinas copiadoras a color, máquinas de facsímil e impresoras a color. En la formación de imágenes a color por medio de electrofotografía a color completo, se reproducen los colores con tóneres de tres colores, que generalmente son amarillo, magenta y cian, o con tóneres de cuatro colores, que son los tres colores y negro. En el caso de copia a color, se forma un imagen por medio del procedimiento siguiente, por ejemplo: en primer lugar, se lee una imagen a color y se descompone en píxeles y posteriormente se convierte en señales digitales de imagen a color; se aplica luz sobre el fotoconductor cargado para formar una imagen latente electrostática; posteriormente, se desarrolla la imagen sobre el fotoconductor, usando tóneres de color que corresponden a las señales de imagen latente electrostática a color; finalmente, se transfiere la imagen sobre un medio de registro tal como papel o lámina OHP.

En general, los procedimientos para la producción de tóneres usados para el desarrollo se clasifican ampliamente en un procedimiento de pulverización y un procedimiento de polimerización.

En el procedimiento de pulverización, se producen partículas de resina coloreadas por medio de pulverización y clasificación del producto de resina coloreado sólido, que se obtiene por medio de amasado en estado fundido de una resina de aglutinante y un colorante.

El procedimiento de polimerización es un procedimiento para producir partículas de resina coloreadas mediante la formación y polimerización de gotas de una composición monomérica polimerizable que contiene un monómero polimerizable y un colorante. Mientras la forma de las partículas de resina coloreadas obtenidas por medio del procedimiento de pulverización no es uniforme, la forma de las partículas de resina coloreadas obtenidas por medio del procedimiento de polimerización es próxima a una forma esférica, y las partículas tienen un diámetro de partícula pequeño y una distribución estrecha de diámetro de partícula. Especialmente desde el punto de vista de mejora de las propiedades tal como reproducibilidad y finura, los tóneres con forma altamente controlada y distribución de diámetro de partícula, tal como los tóneres producidos por medio del procedimiento de polimerización (es decir, tóner polimerizado, se usan cada vez más.

Se requieren diversos tipos de propiedades de los tóneres, tales como estabilidad ambiental desde el punto de vista de evitar el deterioro de la imagen debido a cambios de temperatura, humedad, etc., durabilidad de la impresión desde el punto de vista de consumo de tóner, y aptitud de fijación a baja temperatura desde el punto de vista de consumo de energía.

En el caso de tóneres para el desarrollo de imágenes electrostáticas, se cargan las partículas de tóner que contienen partículas de resina coloreadas y un aditivo externo ligado a las mismas y posteriormente se suministran sobre un fotoconductor que tiene una imagen latente electrostática. O, se cargan las partículas de tóner y un miembro tal como una hoja de desarrollo entre ellas y posteriormente se suministra sobre un fotoconductor que tiene una imagen latente electrostática, o las partículas de tóner y el vehículo se cargan entre medias y posteriormente se suministra sobre un fotoconductor que tiene una imagen latente electrostática. En la presente etapa de suministro, el tóner en una cantidad que corresponde a la densidad de carga de la imagen latente electrostática se fija sobre el fotoconductor. Se forma un imagen de alta calidad cuando el tóner está cargado de forma apropiada.

Sin embargo, una vez tiene lugar una disminución o no uniformidad en la cantidad de carga del tóner por cambios ambientales tales como cambio de temperatura o cambio de humedad, no es posible desarrollar una imagen latente electrostática sobre el fotoconductor y esto tiene como resultado problemas tales como niebla, no uniformidad de las imágenes, y cambios en la densidad de la imagen.

Para evitar variaciones en la cantidad de carga del tóner debido a cambios ambientales, se han estudiado diversos

tipos de agentes de control de carga.

Una composición de tóner se desvela en la Bibliografía de Patente 1, conteniendo la composición de un 0,0001 a un 4 % en masa de dietil dimetil succinonitrilo. También en la Bibliografía de Patente 1, se desvela, como agente de control de carga, un tóner que contiene un complejo de cromo apto para carga negativa en "Ejemplos".

La Bibliografía de Patente 2 desvela un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas, conteniendo el tóner un agente específico de control de carga polimérico apto para carga positiva.

Sin embargo, el tóner desvelado en la Bibliografía de Patente 1 no es capaz de evitar de forma suficiente variaciones en la cantidad de carga del tóner debido a cambios ambientales. Especialmente a baja temperatura o baja humedad, el tóner se somete a cambios ambientales grandes y tiene como resultado un aumento de la producción de niebla y una disminución de la durabilidad. El tóner desvelado en la Bibliografía de Patente 2 puede evitar parcialmente las variaciones en la cantidad de carga del tóner debido a cambios ambientales. Sin embargo, existe el problema de que tras un largo período de almacenamiento, es probable que el tóner esté sometido a variaciones en la cantidad de carga del tóner debido a cambios ambientales.

Lista de citas

Referencia de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (JP-A) Nº. H08-62898 Bibliografía de Patente 2: JP-A No. H11-15192

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas, que está configurado para mantener una excelente estabilidad de almacenamiento resistente al calor, estabilidad de carga aumentada frente a los cambios ambientales y muestra excelente estabilidad incluso tras un largo período de almacenamiento.

Solución al problema

Como resultado de investigaciones diligentes, los inventores de la presente invención han encontrado que el objeto anterior se puede lograr incorporando un agente de control de carga apto para carga positiva en partículas de resina coloreadas e incorporando una pequeña cantidad de compuesto de hidrocarburo de bajo peso molecular que contenga un grupo ciano (es decir, un grupo funcional apto para carga negativa).

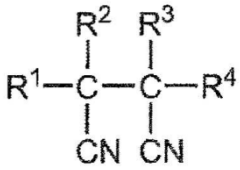
De acuerdo con la presente invención, se proporciona un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas, comprendiendo el tóner un aditivo externo y partículas de resina coloreadas que comprenden una resina de aglutinante, un colorante y un agente de control de carga, en el que el agente de control de carga es un agente de control de carga apto para carga positiva, y en el que el tóner además contiene de 80 a 500 ppm de un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano que tiene un peso molecular de 100 a 300.

En la presente invención, el agente de control de carga es preferentemente una resina de control de carga apta para carga positiva.

En la presente invención, el agente de control de carga es preferentemente una resina de control de carga que contiene una base de amonio cuaternario.

En la presente invención, el compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano tiene preferentemente una estructura molecular representada por medio de la siguiente fórmula general (1):

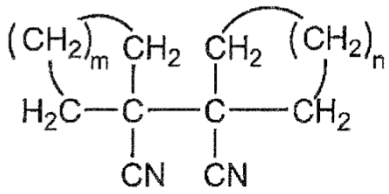
Fórmula General (1)



en la que R^1 a R^4 representan cada uno independientemente un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

En la presente invención, el compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano puede tener una estructura molecular representada por medio de la siguiente fórmula (2):

Fórmula General (2)



en la que "m" y "n" cada uno representan independientemente un número entero de 1 a 4.

En la presente invención, el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es preferentemente de 150 a 300 ppm.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, el tóner anteriormente mencionado para el desarrollo de imágenes electrostáticas, que es un tóner con excelente capacidad de almacenamiento y excelente estabilidad ambiental incluso tras un largo período de almacenamiento, se puede proporcionar de manera que incorpore un agente de control de carga apto para carga positiva en combinación con un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano que tiene una estructura molecular específica y una propiedad de carga negativa, que es una propiedad de carga opuesta a una propiedad de carga positiva.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista que muestra un ejemplo de un sistema usado para el tratamiento de separación.

Descripción de las realizaciones

El tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con la presente invención contiene un aditivo externo y partículas de resina coloreadas que comprenden una resina de aglutinante, un colorante y un agente de control de carga, en el que el agente de control de carga es un agente de control de carga apto para carga positiva, y en el que el tóner además contiene de 80 a 500 ppm de un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano que tiene un peso molecular de 100 a 300.

A partir de ahora en el presente documento, se explica el tóner de la presente invención. El tóner de la presente invención contiene: una resina de aglutinante, un colorante, un agente de control de carga polimérico apto para carga positiva, un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano y un aditivo externo.

A partir de ahora en el presente documento, se explica por orden el procedimiento de producción de partículas de resina coloreadas usadas en la presente invención, las partículas de resina coloreadas obtenidas por medio del procedimiento de producción, un procedimiento para la producción del tóner de la presente invención que contiene partículas de resina coloreadas, y el tóner de la presente invención.

1. El procedimiento para producir partículas de resina coloreadas

Las partículas de resina coloreadas de la presente invención se pueden producir por medio de un procedimiento húmedo o seco. De los procedimientos húmedos, se prefiere un procedimiento de polimerización en suspensión. El procedimiento de polimerización en suspensión se lleva a cabo preferentemente por medio del siguiente procedimiento.

(A) Procedimiento de polimerización en suspensión

(A-1) Etapa de preparación de la composición monomérica polimerizable

En primer lugar, se mezclan un monómero polimerizable, un colorante, un agente de control de carga polimérico apto para carga positiva, un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano y, según sea necesario, otro(s) aditivo(s) tal como un agente de liberación, para preparar la composición monomérica polimerizable. En la preparación de la composición monomérica polimerizable, la mezcla se lleva a cabo por medio de, por ejemplo, una máquina de dispersión de tipo medio.

En la presente invención, "monómero polimerizable" hace referencia a un monómero que tiene un grupo funcional polimerizable, y el monómero polimerizable se polimeriza para dar lugar a una resina de aglutinante. Preferentemente, se usa un monómero monovinílico como componente principal del monómero polimerizable. Los ejemplos de monómeros monovinílicos incluyen los siguientes: estireno; derivados de estireno tales como vinil tolueno y α-metilestireno; ácidos acrílicos y ácidos metacrílicos; ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de dimetilaminoetilo; ésteres metacrílicos tales

como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de dimetilaminoetilo; compuestos de nitrilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; compuestos de amida tales como acrilamida y metacrilamida; y olefinas tales como etileno, propileno y butileno. Estos monómeros monovinílicos se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. De estos monómeros monovinílicos, preferentemente se usa estireno, derivados de estireno, ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos.

Para evitar el desplazamiento en caliente y mejorar la estabilidad de almacenamiento, es preferible usar el monómero monovinílico y un monómero opcional polimerizable apto para reticulación. El monómero polimerizable apto para reticulación hace referencia a un monómero que tiene dos o más grupos funcionales polimerizables. Los ejemplos de monómeros polimerizables aptos para reticulación incluyen compuestos divinílicos aromáticos tales como divinilbenceno, divinilnaftaleno y derivados de los mismos; compuestos de éster tales como dimetacrilato de etilen glicol y dimetacrilato de dietilen glicol, en los cuales se esterifican dos o más ácidos carboxílicos que tienen un doble enlace carbono-carbono hasta un alcohol que tiene dos o más grupos hidroxílicos; otros compuestos divinílicos tales como N,N-divinilanilina y éter divinílico; y compuestos que tienen tres o más grupos vinílicos. Estos monómeros polimerizables aptos para reticulación se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

En la presente invención, el monómero polimerizable apto para reticulación generalmente se usa en una cantidad de 0,1 a 5 partes en masa, preferentemente de 0,3 a 2 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

También es preferible usar un macromonómero además como parte del monómero polimerizable, debido a que el tóner obtenido de este modo tiene un excelente equilibrio entre estabilidad de almacenamiento y aptitud de fijación a baja temperatura. Un macromonómero es uno que tiene un enlace doble insaturado carbono-carbono polimerizable en un extremo de una de las cadenas moleculares del mismo, y también es un oligómero o polímero que generalmente tiene un peso molecular promedio expresado en número de 1.000 a 30.000. Preferentemente, el macromonómero es uno que proporciona un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (en lo sucesivo denominada "Tg") más elevada que la del polímero obtenido por medio de polimerización del monómero monovinílico anteriormente mencionado. Preferentemente, el macromonómero se usa en una cantidad de 0,03 a 5 partes en masa, más preferentemente de 0,05 a 1 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

Se usa un colorante en la presente invención. En caso de producir un tóner de color, se pueden usar colorantes negro, cian, amarillo y magenta.

Como colorante negro, por ejemplo, se puede usar negro de carbono, negro de titanio y polvos magnéticos de óxido de hierro y cinc, óxido de hierro y níquel y similares.

Como colorante cian, por ejemplo, se pueden usar compuestos de ftalocianina de cobre, derivados de los mismos y compuestos de antraquinona. Los ejemplos concretos incluyen C.I. Pigmento Azul 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, 17:1 y 60.

Como colorante amarillo, por ejemplo, se pueden usar compuestos que incluyen pigmentos policíclicos de condensación y pigmentos basados en azo tales como pigmentos monoazo, pigmentos disazo, etc. Los ejemplos de los mismos incluyen C.I. Pigmento Amarillo 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 74, 83, 93, 97, 120, 138, 155, 180, 181, 185, 186 y 213.

Como colorante magenta, se pueden usar compuestos que incluyen pigmentos policíclicos de condensación y pigmentos basados en azo tales como pigmentos monoazo, pigmentos disazo, etc. Los ejemplos de los mismos incluyen C.I. Pigmento Violeta 19 y C.I. Pigmento Rojo 31, 48, 57:1, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 163, 170, 184, 185, 187, 202, 206, 207, 209, 237, 238, 251, 254, 255 y 269.

En la presente invención, se pueden usar colorantes solos o en combinación de dos o más tipos. Preferentemente, el colorante se usa en una cantidad de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

En la presente invención, para aumentar la propiedad de carga del tóner, se usa un agente de control de carga apto para carga positiva. Los ejemplos de agentes de control de carga aptos para carga positiva incluyen los siguientes: colorantes de nigrosina, sales de amonio cuaternario, compuestos de triaminotrifenilmetano, compuestos de imidazol, resinas de poliamina (que son las resinas de control de carga preferentemente usadas), copolímeros que contienen grupos amino terciario y copolímeros que contienen una base de amonio cuaternaria. De estos agentes de control de carga aptos para carga positiva, se usan preferentemente resinas de control de carga aptas para carga positiva, y es más preferible usar una resina de control de carga que contiene una base de amonio cuaternario.

En la presente invención, el agente de control de carga apto para carga positiva generalmente se usa en una cantidad de 0,01 a 20 partes en masa, preferentemente de 0,01 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0,03 a 8 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico. Cuando la cantidad de agente de control de carga apto para carga positiva añadido es menor de 0,01 partes en masa, se puede producir niebla. Cuando la cantidad de agente de control de carga apto para carga positiva añadido es mayor de 20 partes en masa, puede aparecer suciedad.

Una características principal de la presente invención consiste en el uso del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano que tiene un peso molecular de 100 a 300.

La estructura del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano usado en la presente invención no está particularmente limitada, con tal de que sea una estructura que tenga al menos una esqueleto, de hidrocarburo cíclico y de cadena lineal o cadena ramificada y que se haya sustituido al menos un hidrógeno en el esqueleto de hidrocarburo por un grupo ciano (-CN). En la presente invención, grupo ciano se usa simultáneamente con grupo nitrilo.

El compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano puede contener un grupo(s) funcional(es) diferente del grupo ciano, tal como grupo hidroxilo (-OH), grupo amino ($-NH_2$), grupo nitro ($-NO_2$), grupo fluoro (-F), grupo cloro (-Cl), grupo bromo (-Br), grupo yodo (-I), etc. No obstante, el número del otro(s) grupo(s) funcional(es) es preferentemente de dos o menos por molécula, más preferentemente de uno o menos por molécula. Es más preferible que el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano no contenga un grupo funcional diferentes del grupo ciano.

Preferentemente, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano contiene uno a tres grupos ciano por molécula, más preferentemente dos grupos ciano por molécula. Cuando están presentes cuatro o más grupos ciano por molécula, se puede producir niebla en un entorno de baja temperatura y baja humedad (L/L).

Preferentemente, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano tiene al menos un átomo de carbono cuaternario por molécula. Átomo de carbono cuaternario significa un átomo de carbono que está ligado a cuatro átomos de carbono diferentes por cuatro enlaces. En la presente invención, el átomo de carbono cuaternario puede estar unido a un átomo de carbono en el grupo ciano por un enlace directo.

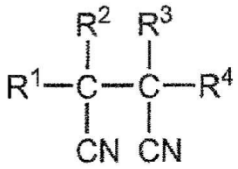
Preferentemente, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es un compuesto de diciano vecinal (vic-diciano). Un compuesto diciano vecinal significa un compuesto que tiene dos grupos ciano por molécula, cada uno de los cuales está ligado a dos átomos de carbono adyacentes. En este caso, los dos átomos de carbono adyacentes pueden ser átomos de carbono cuaternarios.

Cuando el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano tiene un peso molecular de menos de 100, la durabilidad y la estabilidad de almacenamiento pueden disminuir. Cuando el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano tiene un peso molecular de más de 300, los efectos de estabilidad ambiental pueden verse disminuidos.

Más preferentemente, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano tiene un peso molecular de 120 a 250, aún más preferentemente de 150 a 200.

Preferentemente, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano tiene una estructura de cadena ramificada representada por la siguiente fórmula general (1), cuya estructura cumple todas las condiciones siguientes mencionadas anteriormente: el número de grupos ciano; tiene un átomo de carbono cuaternario; es un compuesto diciano vecinal; y la condición de peso molecular anteriormente mencionada.

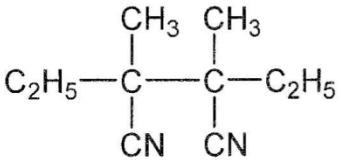
Fórmula General (1)



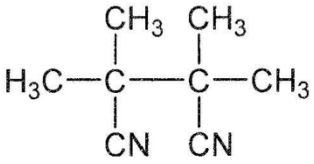
En la fórmula general (1), R^1 a R^4 representan cada uno independientemente un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos concretos del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano que tiene la estructura molecular representada por la fórmula general (1) incluye 2,3-dietil-2,3-dimetilbutanodinitrilo (N.º CAS 128903-20-8, peso molecular 164, la siguiente fórmula (1a)), 2,2,3,3-tetrametilbutanodinitrilo (Nº. CAS. 3333-52-6, peso molecular 136, la siguiente fórmula (1b)) y 2,3-dimetil-2,3-bis(2-metilpropil)butanodinitrilo (Nº. CAS 80822-82-8, peso molecular 220, la siguiente fórmula (1c)).

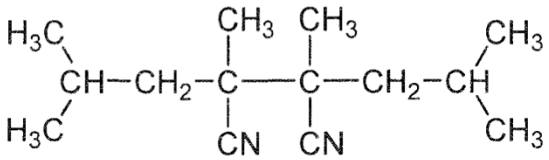
Fórmula (1a)



Fórmula (1b)

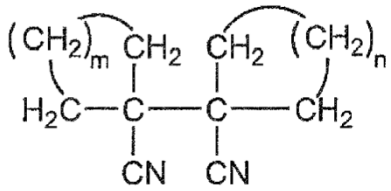


Fórmula (1c)



En la presente invención, se puede usar un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano que tiene estructura cíclica tal y como viene representado por la siguiente fórmula general (2):

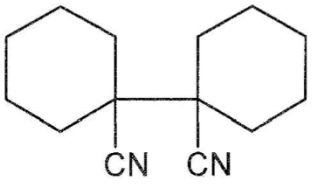
Fórmula General (2)



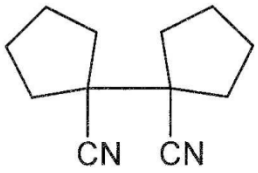
En la fórmula general (2), "m" y "n" cada uno representan independientemente un número entero de 1 a 4.

Los ejemplos concretos del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano que tiene la estructura molecular representada por la fórmula general (2) incluyen 1,1'- biciclohexil-1,1'-dicarbonitrilo (N.º CAS 18341-40-7, peso molecular 216, la siguiente fórmula (2a)), 1,1'-bicilopentil-1,1'-dicarbonitrilo (Nº. CAS. 85688-88-6, peso molecular 188, la siguiente fórmula (2b)), 1,1'-biciclobutil-1,1'-dicarbonitrilo (peso molecular 160, la fórmula siguiente (2c)) y 1,1'-bicicloheptil-1, 1'-dicarbonitrilo (N.º CAS 85688-89-7, peso molecular 244, la siguiente fórmula (2d)).

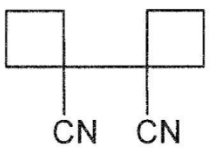
Fórmula (2a)



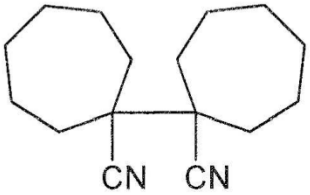
Fórmula (2b)



Fórmula (2c)



Fórmula (2d)



Los detalles de los efectos obtenidos mediante adición del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano, no están claros. Sin embargo, se presume que los efectos de la presente invención, es decir, excelente estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica y durabilidad de impresión, se pueden ejercer por ese compuesto de

hidrocarburo que contiene el grupo ciano y el agente de control de carga apto para carga positiva, que se encuentran junto al otro, y por una interacción entre los grupos funcionales del compuesto de hidrocarburo y las del agente de control de carga.

El compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano usado en la presente invención puede ser uno sintetizado por adelantado o un producto comercialmente disponible.

El procedimiento de síntesis del compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano no está particularmente limitado y puede ser cualquier procedimiento conocido. Como procedimiento para producir el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano, en particular como procedimiento para producir el compuesto que tiene la estructura de cadena ramificada representada por medio de la fórmula general (1) o el procedimiento para producir el compuesto que tiene la estructura cíclica representada por la fórmula general (2), se puede mencionar un procedimiento de producción del compuesto por medio de descomposición de un compuesto de azonitrilo tipificado por medio de azobisisobutironitrilo, por ejemplo. Los ejemplos del procedimiento para la producción del compuesto por medio de descomposición de un compuesto de azonitrilo incluyen los siguientes: procedimientos de descomposición térmica como se desvela en el documento públicamente conocido 1 (W. Barbe y col., Chem. Ber. 116, 1017-1041 (1983)), más específicamente, en los ejemplos que hacen referencia a compuestos 7a a 71, y procedimientos de descomposición térmica como se desvela en las Tablas 4 a 6 del documento públicamente conocido 2 (C. G. Overberger y col., J. Am. Chem. Soc., 1949, 71(8), pp. 2661-2666); y las relaciones tal y como se desvelan en el documento públicamente conocido 3 (M. C. Ford y col., J. Chem. Soc., 1952, 2240-2245), que son reacciones con agentes de halogenación tales como ωωω-tribromoquinaldina, N-bromosuccinimida, etc. Se piensa que el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano se puede sintetizar por medio de otros procedimientos además del procedimiento de síntesis descrito anteriormente por medio de descomposición del compuesto de azonitrilo, incluyendo los procedimientos uno desvelado en el esquema 1 de la bibliografía públicamente conocida 4 (W. Barbe y col., Chem. Ber. 116, 1042-1057 (1983)), que es isomerización por medio de escisión de radicales a partir de cetonimina (compuesto 3a).

Como compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano usado en la presente invención, por ejemplo, se pueden usar productos comercialmente disponibles en Achemica Corp., etc.

En el tóner de la presente invención, el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano está presente en una cantidad de 80 a 500 ppm. Cuando el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es menor de 80 ppm, como resulta evidente a partir de los resultados descritos anteriormente de los Ejemplos Comparativos 1 y 3, la estabilidad de carga se ve deteriorada. Por otra parte, cuando el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es mayor de 500 ppm, como resulta evidente a partir de los resultados descritos anteriormente de los Ejemplos Comparativos 2 y 4, el tóner es pobre tanto en estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica como en durabilidad de impresión.

En el tóner de la presente invención, el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es preferentemente de 100 a 400 ppm, más preferentemente de 120 a 300 moles, aún más preferentemente de 150 a 250 ppm.

Desde el punto de vista de mejora de las características de liberación del tóner a partir de un rodillo de fijación tras la fijación, es preferible añadir un agente de liberación a la composición monomérica polimerizable. El agente de liberación no está particularmente limitado con tal de que sea uno que se use generalmente como agente de liberación en el tóner.

Preferentemente, el agente de liberación contiene al menos uno de una cera de éster y una cera de hidrocarburo. Por medio del uso de estas ceras como agente de liberación, se puede obtener un equilibrio apropiado entre aptitud de fijación a baja temperatura y estabilidad de almacenamiento.

En la presente invención, preferentemente se usa una cera de éster polifuncional como agente de liberación. Los ejemplos del mismo incluyen: compuesto de éster de pentaeritritol tales como tetrapalmitato de pentaeritritol, tetrabehenato de pentaeritritol y tetraestearato de pentaeritritol; compuestos de éster de glicerina tales como tetrapalmitato y tetrabehenato de hexaglicerina, octabehenato de hexaglicerina, heptabehenato de pentaglicerina, hexabehenato de tetraglicerina, pentabehenato de triglicerina, tetrabehenato de diglicerina y tribehenato de glicerina; y compuestos de éster de dipentaeritritol tales como hexamiristato de dipentaeritritol y hexapalmitato de dipentaeritritol. De ellos, se prefieren los compuestos de éster de dipentaeritritol y se prefiere más hexamiristato de dipentaeritritol.

También en la presente invención, preferentemente se usa una cera de hidrocarburo como agente de liberación. Los ejemplos de la misma incluyen una poli(cera de etileno), una poli(cera de propileno), una cera de Fischer-Tropsch y una cera de petróleo. De ellos, se prefiere una cera de Fischer-Tropsch y una cera de petróleo, y se prefiere más una cera de petróleo.

Preferentemente, la cera de hidrocarburo tiene un peso molecular promedio expresado en número de 300 a 800, más preferentemente de 400 a 600. Preferentemente, la cera de hidrocarburo tiene una penetración de 1 a 10, más preferentemente de 2 a 7, que se mide de acuerdo con JIS K2235 5.4.

Además de los agentes de liberación anteriores, por ejemplo, se puede usar una cera natural tal como cera de yoyoba y una cera mineral tal como ozoquerita.

Como agente de liberación, se pueden usar las ceras anteriormente mencionadas solas o en combinación de dos o más tipos.

Preferentemente, el agente de liberación se usa en una cantidad de 0,1 a 30 partes en masa, más preferentemente de 1 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

También es preferible usar un modificador de peso molecular como otro aditivo, cuando se produce la polimerización del monómero polimerizable para dar lugar a una resina de aglutinante.

El modificador de peso molecular no está particularmente limitado, con tal de que sea una que generalmente se usa como modificador de peso molecular para tóner. Los ejemplos del mismo incluyen mercaptanos tales como t-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, n-octil mercaptano y 2,2,4,6,6-pentametilheptan-4-tiol; y disulfuros de tiurama tales como disulfuro de tetrametiltiurama, disulfuro de tetraetiltiurama, disulfuro de tetrabutiltiurama, disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difeniltiurama y disulfuro de N,N'-dioctadecil-N,N'-diisopropiltiurama. Estos modificadores de peso molecular se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

En la presente invención, el modificador de peso molecular se usa generalmente en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa, preferentemente de 0,1 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

(A-2) Etapa de suspensión para obtener una suspensión (etapa de formación de gotas)

En la presente invención, la composición monomérica polimerizable que contiene al menos un monómero polimerizable, el colorante, el agente de control de carga apto para carga positiva y el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano, se dispersan en un medio acuoso que contiene un estabilizador de dispersión. Tras añadir el iniciador de polimerización al mismo, se forma la composición monomérica polimerizable para dar lugar a gotas. El procedimiento de formación de gotas no está particularmente limitado. Por ejemplo, se usa una máquina que es susceptible de agitación fuerte, tal como un dispositivo de emulsionado (en línea) (nombre de producto: MILDER; fabricado por Ebara Corporation), un dispositivo de emulsionado de alta velocidad (nombre de producto: T.K. HOMO MIXER MARK II; fabricado por PRIMIX Corporation), etc.

Como el iniciador de polimerización, por ejemplo, se puede mencionar persulfatos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio; compuestos azo tales como 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida), 2,2'-azobis(2-amidinopropan)diclorhidrato, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobisisobutironitrilo; y peróxidos orgánicos tales como peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoílo, t-butilperoxi-2-etilhexanoato, t-butilperoxi-2-etilbutanoato, t-hexilperoxi-2-etilbutanoato, peroxidicarbonato de diisopropilo, di-t-butilperoxi isoftalato y t-butilperoxi isobutirato. Se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más tipos. De ellos, preferentemente se usan peróxidos orgánicos, ya que disminuyen los residuos monoméricos polimerizables y proporcionan excelente durabilidad de impresión.

De los peróxidos orgánicos, se prefieren los que no contienen grupos ciano, se prefieren más los peroxiésteres, y se prefieren aún más los peroxiéteres no aromáticos, es decir, peroxiésteres que no contienen anillo aromático, ya que pueden proporcionar excelente eficiencia de inicio de polimerización y disminuyen los residuos monoméricos polimerizables.

Como se ha descrito anteriormente, el iniciador de polimerización se puede añadir tras la dispersión de la composición monomérica polimerizable en el medio acuoso y antes de la formación de las gotas. O, se puede añadir a la composición monomérica polimerizable antes de la dispersión de la composición en el medio acuoso.

La cantidad añadida de iniciador de polimerización, que se usa para la polimerización de la composición monomérica polimerizable, es preferentemente de 0,1 a 20 partes en masa, más preferentemente de 0,3 a 15 partes en masa, aún más preferentemente de 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero monovinílico.

En la presente invención, "medio acuoso" hace referencia a un medio que principalmente consiste en agua.

En la presente invención, preferentemente el medio acuoso contiene un estabilizador de dispersión. Como estabilizador de dispersión, por ejemplo, se pueden mencionar los siguientes compuestos: compuestos inorgánicos que incluyen sulfatos tales como sulfato de bario y sulfato de calcio; carbonatos tales como carbonato de bario, carbonato de calcio y carbonato de magnesio; fosfatos tales como fosfato de calcio; óxidos metálicos tales como óxido de aluminio y óxido de titanio; e hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio e hidróxido de hierro (II); y compuestos orgánicos que incluyen polímeros solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico), metil celulosa y gelatina; tensioactivos aniónicos; tensioactivos no iónicos; y tensioactivos anfolíticos. Estos estabilizadores de dispersión se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

De los estabilizadores de dispersión anteriores, se prefieren los compuesto inorgánicos, y de forma particular se prefieren los coloides de hidróxidos metálicos apenas solubles en agua. Por medio del uso de dichos coloides, se

puede ajustar la distribución del diámetro de partícula de las partículas de resina coloreadas para que sea estrecha y, tras el lavado, la cantidad de residuos de estabilizador de dispersión puede disminuir. Por lo tanto, el tóner obtenido de este modo puede reproducir de forma fina un imagen y muestra excelente estabilidad ambiental.

(A-3) Etapa de polimerización

Se forman gotas como se ha descrito anteriormente en (A-2), y el medio de dispersión acuoso obtenido de este modo se calienta para iniciar la polimerización, produciendo de este modo una dispersión acuosa de partículas de resina coloreadas.

La temperatura de polimerización de la composición monomérica polimerizable es preferentemente de 50 °C o más, más preferentemente de 60 a 95 °C. El tiempo de reacción de polimerización es de 1 a 20 horas, más preferentemente de 2 a 15 horas.

Las partículas de resina coloreadas se pueden mezclar con un aditivo externo y posteriormente se pueden usar como tóner. Sin embargo, es preferible producir partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta (o cápsula), por medio del uso de las partículas de resina coloreadas como capa de núcleo y formación de una capa de cubierta exterior a la capa de núcleo. Mediante la cobertura con una capa de núcleo, que está formada por una sustancia que tiene un punto de reblandecimiento bajo, con una sustancia que tiene un punto de reblandecimiento elevado, las partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta pueden lograr un equilibrio entre la rebaja de la temperatura de fijación y el hecho de evitar la agregación durante el almacenamiento.

El procedimiento para producir partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta usando las partículas de resina coloreadas mencionadas anteriormente, no está particularmente limitado. Las partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta se pueden producir por medio de procedimientos convencionalmente conocidos. Desde el punto de vista de eficiencia de producción, se prefiere un procedimiento de polimerización in situ y un procedimiento de separación de fases.

A partir de ahora en el presente documento, se explica el procedimiento para producir partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta por medio del procedimiento de polimerización in situ.

En primer lugar, se añaden un monómero polimerizable para la formación de la capa de cubierta (monómero polimerizable para cubierta) y un iniciador de polimerización a un medio acuoso para la polimerización, en el que se dispersan las partículas de resina coloreadas, obteniéndose de este modo partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta.

Como monómero polimerizable para la cubierta, se pueden usar los monómeros polimerizables anteriormente mencionados. De ellos, es preferible usar monómeros que puedan proporcionar un polímero que tenga un Tg de más de 80 °C, tal como estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo, solos o en combinación de dos o más tipos.

Como iniciador de polimerización que se usa para la polimerización del monómero polimerizable para la cubierta, por ejemplo, se pueden mencionar iniciadores de polimerización solubles en agua que incluyen persulfatos metálicos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio; e iniciadores basados en azo tales como 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida) y 2,2'-azobis(2-metil-N-(1,1-bis(hidroximetil)2-hidroxietil)propionamida). Se pueden usar en solitario o en combinación de dos o más tipos. Preferentemente, el iniciador de polimerización usado en una cantidad de 0,1 a 30 partes en masa, más preferentemente de 1 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero polimerizable para la cubierta.

La temperatura de polimerización de la capa de cubierta es preferentemente de 50 °C o más, más preferentemente de 60 a 95 °C. El tiempo de reacción de polimerización es de 1 a 20 horas, más preferentemente de 2 a 15 horas.

(A-4) Etapas de lavado, filtración, deshidratación y secado

Tras completar la polimerización, preferentemente, se somete la dispersión acuosa de las partículas de resina coloreadas obtenidas por medio de polimerización a ciclos repetidos de filtración, lavado (para la retirada del estabilizador de dispersión), deshidratación y secado, según sea necesario, de acuerdo con un procedimiento conocido.

Antes de someter a ciclos de lavado, filtración, deshidratación y secado, la dispersión acuosa de las partículas de resina coloreadas se puede someter a una etapa de separación, con el fin de retirar las sustancias volátiles (principalmente tales como los componentes de éter y estireno) de las partículas de resina coloreadas.

A continuación, se explica un ejemplo de la etapa de separación. El tratamiento de separación se puede llevar a cabo como se muestra a continuación sobre la dispersión acuosa obtenida de este modo de las partículas de resina coloreadas por medio de un procedimiento de inyección de aire, usando un sistema de tratamiento de separación mostrado en la Figura 1.

En primer lugar, la dispersión acuosa de las partículas de resina coloreadas (en lo sucesivo denominada dispersión acuosa 4) se diluye con agua sometida a intercambio iónico a una concentración de sólidos predeterminada y

posteriormente se suministra a un evaporador 1. Según sea necesario, se coloca una cantidad predeterminada de agente de eliminación de espuma en el evaporador 1. Se inyecta gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno) o vapor de agua saturado en el evaporador 1 para sustituir la parte de fase gas dentro del evaporador por el gas inerte o vapor de agua saturado.

A continuación, se calienta el evaporador 1 suministrando agua caliente a una camisa 2, que se proporciona fuera y en contacto con el evaporador 1, al tiempo que se agita la dispersión acuosa 4, con un agitador 3 a una frecuencia de rotación predeterminada, estando el agitador provisto de hojas de agitación. Tras aumentar la temperatura del líquido de la dispersión acuosa 4 hasta una temperatura predeterminada, se arranca un dispositivo de soplado 6 para ajustar el caudal del gas inerte. A continuación, se retiran las sustancia volátiles de las partículas de resina coloreadas (tratamiento de separación) por medio de inyección del gas inerte en el interior de la dispersión acuosa 4 a través de un tubo de captación de gas 5, presentando el tubo una parte de captación de gas en forma de tubo recto. El tratamiento de separación se puede llevar a cabo al tiempo que se mantiene el nivel de espuma en la dispersión acuosa 4 en un 90 a 95 %.

Tras llevar a cabo el tratamiento de separación durante un período de tiempo predeterminado, se enfría la dispersión acuosa 4 suministrando agua de refrigeración a la camisa 2, que se proporciona fuera y en contacto con el evaporador 1, hasta que la temperatura del líquido alcanza 25 °C. La separación se completa cuando la temperatura alcanza 25 °C.

Preferentemente, el lavado se lleva a cabo por medio del procedimiento siguiente: en caso de uso del compuesto inorgánico como estabilizador de dispersión, mediante adición de un ácido o álcali a la dispersión acuosa, se disuelve el estabilizador de dispersión en agua y posteriormente se retira. En caso de usar un coloide de hidróxido inorgánico apenas soluble en agua como estabilizador de dispersión, es preferible añadir un ácido para ajustar el pH de la dispersión acuosa a un valor de pH 6,5 o menos. Como ácido añadido, se pueden usar ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, y ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético. De forma particular, se prefiere ácido sulfúrico, debido a la eficiencia de retirada grande y la presión pequeña en las instalaciones de producción.

La deshidratación y la filtración se pueden llevar a cabo por medio de diversos tipos de procedimientos conocidos, y los procedimientos no están particularmente limitados. Por ejemplo, se puede mencionar un procedimiento de filtración centrífuga, un procedimiento de filtración a vacío, un procedimiento de filtración a presión, etc. La deshidratación también se puede llevar a cabo por medio de diversos tipos de procedimiento, y los procedimientos no están particularmente limitados.

(B) Procedimiento de pulverización

En caso de producir partículas de resina coloreadas por medio del procedimiento de pulverización, se lleva a cabo el siguiente procedimiento.

En primer lugar, se mezclan una resina de aglutinante, un colorante, un agente de control de carga polimérico apto para carga positiva, un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano y, según sea necesario, otro(s) aditivo(s) tal como un agente de liberación, por medio de un mezclador tal como un molino de bolas, mezclador-V, HENSCHEL MIXER (nombre de producto), dispositivo de disolución de alta velocidad, mezclador interno, un dispositivo de burg completo, etc. A continuación, la mezcla obtenida de este modo se amasa por medio de un amasador a presión, extrusor de amasado biaxial, rodillo o similar, al tiempo que se calienta la mezcla. El producto amasado obtenido de este modo se pulveriza de forma gruesa por medio de un pulverizador tal como un molino de martillos, molino cortador, molino de rodillos, etc. Además, la fracción resultante se pulveriza de forma fina por medio de un pulverizador tal como un molino de chorros, pulverizador rotatorio de alta velocidad o similar y posteriormente se clasifica para dar lugar a un diámetro de partícula deseado por medio de clasificador tal como un clasificador neumático o clasificador de flujo de aire, obteniéndose de este modo partículas de resina coloreadas producidas por medio del procedimiento de pulverización.

Como materias primas usadas en el procedimiento de pulverización, es decir, como resina de aglutinante, se pueden usar el colorante, el agente de control de carga apto para carga positiva, el compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano y, según sea necesario, otro(s) aditivo(s) tal como un agente de liberación, los mencionados en (A) anterior. Se pueden usar el procedimiento de polimerización en suspensión. Como las partículas de resina coloreadas obtenidas por medio del procedimiento mencionado en "(A) Procedimiento de polimerización en suspensión", las partículas de resina coloreadas producidas por medio del procedimiento de pulverización se pueden formar también para dar lugar a partículas de resina coloreadas por medio del procedimiento de polimerización in situ, etc.

Como resina de aglutinante, también se pueden usar resinas que se han usado ampliamente en el tóner. Los ejemplos concretos de la resina de aglutinante usada en el procedimiento de pulverización incluyen poliestireno, copolímero de estireno-acrilato de butilo, poli(resina de éster) y resina epoxi.

2. Partículas de resina coloreadas

Se obtienen partículas de resina coloreadas por medio de los procedimientos de producción tales como los

mencionados anteriormente en "(A) Procedimiento de polimerización en suspensión" y "(B) Procedimiento de pulverización".

A partir de ahora en el presente documento, se explican las partículas de resina coloreadas que constituyen el tóner. Las partículas de resina coloreadas explicadas a continuación engloban tanto partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta como otros tipos de partículas de resina coloreadas.

Preferentemente, las partículas de resina coloreadas tienen un diámetro promedio de partícula en volumen (Dv) de 4 a 12 µm, más preferentemente de 5 a 10 µm. Cuando Dv es menor de 4 µm, la fluidez del tóner disminuye y puede tener como resultado una escasa aptitud de transferencia o disminución de la densidad de imagen. Cuando Dv es mayor de 12 µm, la resolución de la imagen puede verse disminuida.

Como para las partículas de resina coloreadas, la relación (Dv/Dn) del diámetro de partícula promedio en volumen (Dv) con respecto al diámetro de partícula promedio en número (Dn) es preferentemente de 1,0 a 1,3, más preferentemente de 1,0 a 1,2. Cuando Dv/Dn es mayor de 1,3, puede producirse una disminución de la aptitud de transferencia, densidad de imagen y resolución. El volumen y los diámetros de partícula promedios expresado en número de las partículas de resina coloreadas se pueden medir por medio de un analizador de tamaño de partícula (nombre de producto: Multisizer; fabricado por: Beckman Coulter, Inc.), por ejemplo.

Desde el punto de vista de reproducibilidad de la imagen, preferentemente las partículas de resina coloreadas de la presente invención tienen una circularidad promedio de 0,96 a 1,00, más preferentemente de 0,97 a 1,00, aún más preferentemente de 0,98 a 1,00.

Cuando las partículas de resina coloreadas tienen una circularidad promedio de menos de 0,96, la reproducibilidad en línea fina puede verse deteriorada.

En la presente invención, "circularidad" se define como un valor que se obtiene dividiendo la circunferencia de un círculo que tiene el mismo área proyectada que la de una imagen proyectada de un partícula entre la circunferencia de la imagen proyectada de la partícula. También en la presente invención, "circularidad promedio" se usa como procedimiento simple para describir cuantitativamente la forma de las partículas y es un indicador que muestra el grado de rugosidad superficial de las partículas de resina coloreadas. La circularidad promedio es 1 cuando las partículas de resina coloreadas son perfectamente esféricas, y se hace más pequeña a medida que la forma superficial de las partículas de resina coloreadas se vuelve más compleja.

3. Procedimiento de producción de tóner

En la presente invención, un aditivo externo se une a la superficie de las partículas de resina coloreadas por medio de mezcla de las partículas de resina coloreadas con un aditivo externo y agitación de las mismas, obteniéndose de este modo un tóner de un componente (desarrollador).

El tóner de un componente puede mezclarse además con partículas de vehículo y se puede agitar para obtener el desarrollador de dos componentes.

El agitador usado para la unión no está particularmente limitado, con tal de que sea un agitador que sea capaz de unir el aditivo externo a la superficie de las partículas de resina coloreadas. La unión se puede llevar a cabo por medio de un agitador que sea capaz de mezclar y agitar, tal como HENSCHEL MIXER (nombre de producto; fabricado por Mitsui Mining Co., Ltd.), FM Mixer (nombre de producto; fabricado por Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.), Super Mixer (nombre de producto; fabricado por Kawata Mfg. Co., Ltd.), Q Mixer (nombre de producto; fabricado por Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.), Mechanofusion system (nombre de producto; fabricado por Hosokawa Micron Corporation) o Mechanomill (nombre de producto; fabricado por Okada Seiko Co., Ltd.)

Como aditivo externo, se pueden mencionar partículas finas inorgánicas de sílice, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de estaño, carbonato de calcio, fosfato de calcio, óxido de cerio y similares, y partículas orgánicas de resina de poli(metacrilato de metilo), resina de silicona, resina de melamina y similares. De ellos, se prefieren partículas finas inorgánicas. De las partículas finas inorgánicas, se prefieren partículas finas inorgánicas de sílice y óxido de titanio y se prefieren de forma particular partículas finas inorgánicas de sílice.

Estos aditivos externos se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. Es particularmente preferible usar dos o más tipos de partículas de sílice que tengan diferentes diámetros de partícula.

En la presente invención, el aditivo externo se usa generalmente en una cantidad de 0,05 a 6 partes en masa, preferentemente de 0,2 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de las partículas de resina coloreadas. Cuando la cantidad de aditivo externo añadido es menor de 0,05 partes en masa, la aptitud de transferencia del tóner puede verse reducida. Cuando la cantidad de aditivo externo añadido es mayor de 6 partes en masa, se puede producir niebla.

4. Tóner de la presente invención

El tóner de la presente invención es un tóner que es capaz de mantener una excelente estabilidad de almacenamiento

con resistencia térmica, estabilidad de carga aumentada frente a los cambios ambientales y muestra excelente estabilidad incluso tras un largo período de almacenamiento.

Ejemplos

A partir de ahora en el presente documento, la presente invención se explicarán con mayor detalle, a modo de ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no queda limitada a los ejemplos. Todas las designaciones de parte(s) y % se expresan en base en masa, a menos que se indique otra cosa.

1. Producción de tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas

[Ejemplo 1]

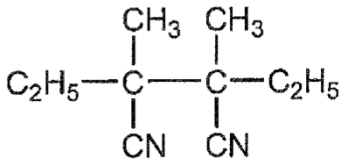
Se mezclaron las siguientes materias primas y se agitaron por medio de un agitador. A continuación, se dispersa la mezcla uniformemente por medio de una máquina de dispersión de tipo medio.

- Monómero monovinílico: 75 Partes de estireno y 25 partes de acrilato de n-butilo (el copolímero obtenido de este modo tiene un Tg de 44 °C)
- Colorante cian: 6 Partes de pigmento de ftalocianina de cobre (C.I. Pigmento Azul 15:3)
- Agente de control de carga apto para carga positiva: 0,5 Partes de una resina de control de carga apta para carga positiva (copolímero que contiene una base de amonio ("FCA-161P fabricada por Fujikura Kasei Co., Ltd., que es una resina acrílica estirénica que contiene un 8 % en masa de una unidad monomérica de (met)acrilato que contiene base de amonio cuaternario, Tg 60 °C, Mw 21.000))
- 0,25 Partes de un macromonómero de éster de poli(ácido metacrílico) ("AA6" fabricado por TOAGOSEI Co., Ltd., Tg 94 °C)

Se añadieron las siguientes materias primas a la mezcla, se mezcló y se disolvió, obteniéndose de este modo una composición monomérica polimerizable.

- Agentes de liberación: 5 Partes de hexamiristato de dipentaeritritol (solubilidad en estireno: 10 g o más/100 g, pico endotérmico 65 °C, peso molecular 1.514)
- Compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano: 0,016 Parte de 2,3-dietil-2,3-dimetilsuccinodinitrilo (también conocido como 2,3-dietil-2,3-dimetilbutanedinitrilo, peso molecular 164, en lo sucesivo denominado DEDMSN) representado por medio de la fórmula siguiente (1a)

Fórmula (1a)



Se añadió gradualmente una solución acuosa de 4,8 partes de hidróxido de sodio (hidróxido de metal alcalino) disuelta en 50 partes de agua sometida a intercambio iónico, con agitación, a una solución acuosa, de 8,6 partes de cloruro de magnesio (sal metálica polivalente soluble en agua) disuelta en 250 partes de agua sometida a intercambio iónico, preparando de este modo una dispersión de coloide de hidróxido de magnesio (dispersión de coloide de hidróxido metálico apenas soluble en agua).

La distribución de diámetro de partícula del coloide de hidróxido de magnesio se midió con un analizador de distribución de diámetro de partícula ("SALD" fabricado por Shimadzu Corporation). Como resultado, se encontró que el diámetro de partícula D50 (50 % del valor acumulado de la distribución de diámetro de partícula en número) era de 0,36 µm, mientras que se encontró que el diámetro de partícula D90 (90 % del valor acumulado de la distribución de diámetro de partícula en número) era de 0,80 µm.

A la dispersión de coloide de hidróxido de magnesio obtenida anteriormente, se añadió una composición monomérica polimerizable a temperatura ambiente y se agitó hasta las gotas se volvieron estables. A la fracción resultante, se añadieron las siguientes materias primas a la:

- Iniciador de polimerización: 5 Partes de t-butilperoxi-2-etilbutanoato ("Trigonox 27" fabricado por Akzo Nobel, pureza 98 %, peso molecular 188, temperatura de semi-vida de una hora 94 °C)
- Peso molecular del modificador: 1,2 Partes de t-dodecil mercaptano
- Monómero polimerizable apto para reticulación: 0,5 Partes de divinilbenceno

A continuación, se sometió la mezcla a agitación de alta cizalladura con un dispositivo de emulsionado en línea ("EBARA MILDER" fabricado por Ebara Corporation) a una frecuencia de rotación de 15.000 rpm durante 10 minutos, formándose de este modo gotas de composición monomérica polimerizable.

La suspensión obtenida de este modo en la cual se dispersaron las gotas de la composición monomérica polimerizable (dispersión de composición monomérica polimerizable) se colocó en un reactor equipado con hojas de agitación. Se aumentó la temperatura del reactor hasta 90 °C para iniciar la reacción de polimerización. Cuando la tasa de conversión de polimerización alcanzó un 95 %, se añadieron las siguientes materias primas a la misma.

- Monómero polimerizable para cubierta: 1 Parte de metacrilato de metilo
- Iniciador de polimerización para la cubierta: 0,1 Partes de 2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida) ("VA-086" fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) disuelto en 10 partes de agua sometida a intercambio iónico

El sistema se mantuvo a 90 °C durante 3 horas y se detuvo, obteniéndose de este modo una dispersión acuosa de partículas de resina coloreadas de núcleo-cubierta que tenía un pH de 9,5.

Se llevó a cabo el tratamiento de separación como se muestra a continuación sobre la dispersión acuosa de las partículas de resina coloreadas, por medio de un procedimiento de inyección de aire en el sistema de tratamiento de separación mostrado en la Figura 1.

En primer lugar, la dispersión acuosa de las partículas de resina coloreadas (en lo sucesivo denominada dispersión acuosa 4) se diluyó con agua sometida a intercambio iónico a una concentración de sólidos de un 20 % y posteriormente se suministró a un evaporador 1. A continuación, se colocaron 0,1 partes de agente desespumante ("SN Defoamer 180" fabricado por San Nopco Limited) en el evaporador 1. Se inyectó gas de nitrógeno en el evaporador 1 para sustituir la parte de fase gas del interior del evaporador por gas de nitrógeno.

A continuación, al tiempo que se agitaba con un agitador 3, la dispersión acuosa 4 se calentó hasta 80 °C, estando el agitador provisto de hojas de agitación. A continuación, se arranca un dispositivo de soplado 6 para ajustar el caudal del gas de nitrógeno a 0,6 $m^3/(h \cdot kg)$. Se retiran las sustancia volátiles de las partículas de resina coloreadas por medio de inyección del gas de nitrógeno a través de un tubo 5 de captación de gas, presentando el tubo una parte de captación de gas en forma de tubo recto.

Tras el tratamiento de separación, el gas de nitrógeno pasó a través de una línea 7 de circulación de gas y se introdujo en un condensador 8 y posteriormente en un tanque de condensación 9 para la condensación. El gas de nitrógeno condensado pasó a través de una línea 10 de circulación de gas y se introdujo en un dispositivo 11 de retirada de sustancias volátiles (una torre de adsorción rellena con carbono activado) para la retirada de sustancias volátiles del gas de nitrógeno. El gas de nitrógeno libre de sustancias volátiles pasó a través de una línea 12 de circulación de gas y se inyectó de nuevo en el evaporador 1, a través del dispositivo de soplado 6 y posteriormente a través de una línea 13 de circulación de gas.

Se llevó a cabo el tratamiento de separación en las siguientes condiciones.

- Temperatura de la dispersión acuosa 4: 80 °C
- Presión en el interior del evaporador 1: 101 kPa
- Caudal del gas de nitrógeno: 0,6 $m^3/(h\ kg)$
- Tiempo de tratamiento: 6 horas

Trascurridas seis horas de tratamiento, la dispersión acuosa 4 se enfrió a temperatura ambiente.

Posteriormente, se llevó a cabo el lavado con ácido sobre la dispersión acuosa 4, en el cual se añadió ácido sulfúrico a la dispersión acuosa para ajustar el pH de la dispersión acuosa en 6,5 o menos, al tiempo que se agitó la dispersión acuosa a temperatura ambiente. A continuación, se llevó a cabo el lavado sobre la misma, en el cual se separó agua de la dispersión acuosa 4 por medio de filtración, seguido de adición de otras 500 partes de agua sometida a intercambio iónico para convertir la dispersión de nuevo en una suspensión. Posteriormente, se llevó a cabo de forma adicional la deshidratación y el lavado con agua sobre la suspensión obtenida de este modo de forma repetida varias veces. Tras separar las partículas de resina coloreadas por medio de filtración, se colocaron las partículas separadas en un dispositivo de secado y se secaron a 30 °C durante un día.

Las partículas de resina coloreadas obtenidas de este modo tuvieron un diámetro promedio de partícula en volumen (Dv) de 9,5 µm y una distribución de diámetro de partícula (Dv/Dn) de 1,16. El espesor de la cubierta se calculó a partir del volumen del monómero polimerizable para la cubierta y el diámetro de partícula de las partículas del núcleo (partículas de resina coloreadas antes de someter a formación de cubierta) se encontró que fue de 0,03 µm. También, las partículas de resina coloradas tuvieron una esfericidad (Sc/Sr) de 1.2.

A 100 partes de las partículas de resina coloreadas obtenidas, se añadieron 0,6 partes de partículas de sílice finas hidrófobas ("TG820F" fabricadas por Cabot Corporation) y 1,0 partes de partículas de sílice finas hidrófobas ("NA50Y" fabricadas por Nippon Aerosil Co., Ltd.) y se mezcló con un agitador de alta velocidad ("HENSCHEL MIXER" fabricado por Mitsui Mining Co., Ltd.), produciendo de este modo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo 1, que es un tóner de un componente no magnético. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo 2]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo 2 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de DEDMSN añadida se modificó de 0,016 partes a 0,024 partes. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

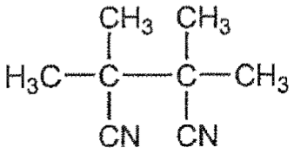
[Ejemplo 3]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo 3 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de DEDMSN añadida se modificó de 0,016 partes a 0,032 partes. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo 4]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo 4 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificaron 0,016 partes de DEDMSN por 0,028 partes de 2,2,3,3-tetrametilsuccinodinitrilo (también conocido como 2,2,3,3-tetrametilbutanedinitrilo, peso molecular 136, que se puede denominar en lo sucesivo como TMSN). El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación. TMSN viene representado por medio de la fórmula siguiente (1b):

Fórmula (1b)



[Ejemplo 5]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo 5 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó el agente de control de carga apto para carga positiva por 0,05 partes de colorante de nigrosina ("Bontron N-01" fabricado por Orient Chemical Industries, LTD.) a partir de 0,5 partes de copolímero que contiene base de amonio cuaternario. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo Comparativo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se añadió DEDMSN. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo Comparativo 2 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de DEDMSN añadida se modificó de 0,016 partes a 0,062 partes. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo Comparativo 3 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se añadió DEDMSN y, como agente de control de carga, 0,08 partes de un agente de control de carga apto para carga negativa ("Spilon Black TRH" fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.) se añadió de forma adicional. El tóner se usó en los ensayos mencionados a continuación.

[Ejemplo Comparativo 4]

Se produjo un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas del Ejemplo Comparativo 4 de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se añadió DEDMSN; se modificó el iniciador de polimerización a 2 partes de azobisisobutironitrilo a partir de 5 partes de t-butilperoxi-2-etilbutanoato; y se modificó la temperatura de polimerización a 80 °C desde 90 °C. Se usó el tóner en los ensayos mencionados a continuación.

2. Evaluación de tóneres para el desarrollo de imágenes electrostáticas

Los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 4 se evaluaron en cuanto a sus propiedades. Los detalles son los siguientes.

2-1. Cantidad de compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano restante en el tóner

Cada tóner se pesó de forma precisa (en miligramos) hasta 3 g. Al tóner de 3 g, se añadieron 27 g de acetato de etilo y se agitó durante 15 minutos. A continuación, se añadieron 13 g de metanol al mismo y se agitó durante 10 minutos. Se dejó la solución obtenida de este modo en reposo para que precipitasen las sustancias insolubles. El líquido sobrenadante de la solución se recogió como muestra de medición. A continuación, se inyectaron 2 µl de la muestra en un cromatógrafo de gases para determinar cuantitativamente la cantidad de compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano restante en el tóner. Los resultados se muestran en la Tabla

1. Las condiciones de medición de cromatografía de gases fueron las siguientes.

- Columna: "DB-5" fabricada por Agilent Technologies, diámetro interno 0,25 mm x longitud 30 m
- Temperatura de la columna: Se mantuvo la temperatura de la columna en 40 °C durante 3 minutos, se aumentó hasta 130 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, posteriormente se aumentó hasta 230 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.
- Temperatura de inyección: 200 °C
- Temperatura del detector FID: 250 °C
- Muestra convencional para determinación cuantitativa: Una solución del compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano en acetato de etilo y metanol

2-2. Estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica

En primer lugar, se colocaron 20 g de tóner en un recipiente. Se cerró herméticamente el recipiente, se sumergió en un baño de agua a temperatura constante a 60 °C durante 5 horas, y posteriormente se retiró del baño. Se retiró el tóner del recipiente en un tamiz de malla número 42, manteniendo el tóner sin vibración en la medida de lo posible, y ajustando después en un dispositivo de medición de polvo ("Powder Tester PT-R" fabricado por Hosokawa Micron Corporation). Se hizo vibrar el tamiz a una amplitud de 1,0 mm durante 30 segundos. Se midió la masa del tóner restante sobre el tamiz y se usó como masa del tóner agregado. Se calculó la estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica (%) del tóner a partir de la relación (% en masa) de la masa del tóner restante sobre el tamiz (que correspondió a la masa del tóner agregado) con respecto a la masa del tóner medido (20 g).

A medida que la estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica (%) del tóner se hizo más pequeña, la cantidad del tóner agregado disminuye y tiene como resultado mejor resistencia a la almacenamiento con resistencia térmica.

2-3. Ensayo de impresión

Se usó una impresora de desarrollo de un componente no magnética comercialmente disponible. Se ajustaron hojas de impresión en la impresora y se colocó el tóner en el cartucho de tóner de la impresora. Se dejó la impresora durante un día en un entorno de temperatura normal y humedad normal (N/N) a una temperatura de 23 °C y una humedad de un 50 %. A continuación, se midieron los valores de niebla como se muestra a continuación en un entorno de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) a una temperatura de 30 °C y una humedad de un 80 %.

Se llevó a cabo una impresión con patrón sólido (densidad de imagen un 0 %). Cuando la impresión se encontraba a la mitad, se detuvo la impresora. Se unión una cinta adhesiva ("Scotch Mending Tape 810-3-18" fabricada por Sumitomo 3M Limited) al tóner en un área sin imagen sobre el fotoconductor tras el desarrollo. A continuación, se retiró la cinta y se unión a una hoja de impresión. A continuación, se midió el tono de color de la hoja de impresión sobre la cual se había unido la cinta adhesiva, con un espectrocolorímetro ("SE-2000" fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). De la misma manera, como referencia, se unión una cinta adhesiva sin usar a la hoja de impresión y se midió el tono de color. Se usó una diferencia de color calculada a partir de los tonos de color como valor de niebla. A media que el valor de niebla disminuye, la niebla preferentemente disminuye.

Posteriormente, se retiró el cartucho de tóner de la impresora y se colocó en una bolsa de poli(cloruro de vinilo). Se cerró herméticamente la bolsa y se almacenó en un ambiente a una temperatura de 30 °C y una humedad de un 50 %, durante un período de tiempo prolongado de 60 días. A continuación, se midió el valor inicial de niebla en un ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) a una temperatura de 30 °C y una humedad de un 80 %, y también en un ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) a una temperatura de 10 °C y una humedad de un 20 %.

Tras el período prolongado de almacenamiento anteriormente mencionado, se llevó a cabo la impresión continua a una densidad de imagen de un 1 %, en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N) a una temperatura de 23 °C y una humedad de un 50 %. Se midió el valor de niebla cada 500 hojas. Se contó el número de hojas que tenían un valor de niebla de 1 o más (el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla). Se llevó a cabo el ensayo de durabilidad de impresión sobre 15.000 hojas impresas y se detuvo cuando el valor de niebla alcanzó 1.

Los resultados de medición y evaluación de los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 4 se muestran en la Tabla 1, junto con el tipo y compuestos de hidrocarburos que contienen grupo ciano y los agentes de control de carga. En la tabla 1, "HH inicial" significa el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) a una temperatura de 30 °C y una humedad de un 80 %, mientras que "LL inicial" significa el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) a una temperatura de 10 °C y una humedad de un 20 %. También en la Tabla 1, "CCR" hace referencia a resina de control de carga, mientras que "CCA"

hace referencia a agente de control de carga. En consecuencia, por ejemplo, "CCR positivo" hace referencia a resina de control de carga apta para carga positiva, mientras que "CCA negativo" hace referencia a agente de control de carga apto para carga negativa. También en la Tabla 1, "<25" hace referencia a la cantidad de compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano que queda en el tóner es menor de 25 ppm, que es un límite de detección, mientras que ">15.000" hace referencia al valor de niebla que es menor de 1 incluso cuando se imprimen de forma continua 15.000 hojas de impresión.

Tabla 1

	Compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano		Agente de control de carga	Estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica	Antes del período prolongado de almacenamiento	Después del período prolongado de almacenamiento		
	Tipo	Cantidad restante (ppm)			HH Inicial	HH Inicial	LL Inicial	Durabilidad (número de ensayos)
Ejemplo 1	DEDMSN	150	CCR positivo	0,6	0 6	0,9	0,8	> 15.000
Ejemplo 2	DEDMSN	220	CCR positivo	0 6	0 6	0 8	0,7	> 15.000
Ejemplo 3	DEDMSN	290	CCR positivo	0 7	0 5	0,9	1,0	> 15.000
Ejemplo 4	TMSN	250	CCR positivo	1,2	0 6	1,1	1 0	14.500
Ejemplo 5	DEDMSN	200	CCA positivo	0,6	0 6	1,2	1,3	13.500
Ejemplo comparativo 1	-	<25	CCR positivo	0,5	0 9	1,7	2,2	13.000
Ejemplo comparativo 2	DEDMSN	540	CCR positivo	1,2	0 6	1,9	1,8	13.000
Ejemplo comparativo 3	-	<25	CCR positivo & CCA negativo	0,4	0,5	1,1	1,2	13.000
Ejemplo comparativo 4	TMSN	2,100	CCR positivo	18	1,6	3 1	2,8	11.000

3. Evaluación de los tóneres

A partir de ahora en el presente documento, se estudia el resultado de evaluación de los tóneres para el desarrollo de imágenes electrostáticas con referencia a la Tabla 1.

De acuerdo con la Tabla 1, el tóner del Ejemplo Comparativo 1 es un tóner que no contiene ningún compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano y contiene la resina de control de carga apta para carga positiva. De acuerdo con la Tabla 1, en el tóner del Ejemplo Comparativo 1, la cantidad del tóner agregado es de un 0,5 % en masa. Por lo tanto, no existe problema alguno con al menos la estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica.

Sin embargo, para el tóner del Ejemplo Comparativo 1, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 0,9 y elevado; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,7 y elevado; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 2,2 y elevado. También, para el tóner del Ejemplo Comparativo 1, en el ensayo de durabilidad de impresión llevado a cabo en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla es de 13.000. Por lo tanto, resulta evidente que el tóner del Ejemplo Comparativo 1 que no contiene ningún compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano, es susceptible de generar niebla inicial y tiene escasa estabilidad de carga, con o sin un período de almacenamiento prolongado.

De acuerdo con la Tabla 1, el tóner del Ejemplo Comparativo 2 es un tóner que contiene 540 ppm de DEDMSN y una resina de control de carga apta para carga positiva. De acuerdo con la Tabla 1, para el tóner del Ejemplo Comparativo 2, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 0,6 y. Por lo tanto, no existe problema alguno con al menos la estabilidad de carga antes de un período prolongado de almacenamiento.

Sin embargo, para el tóner del Ejemplo Comparativo 2, la cantidad del tóner agregado es de un 1,2 % en masa y elevada; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,9 y elevado; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,8 y elevado. También, para el

tóner del Ejemplo Comparativo 2, en el ensayo de durabilidad de impresión llevado a cabo en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla es de 13.000. Por lo tanto, resulta evidente que el tóner del Ejemplo Comparativo 2 en el que el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano es mayor de 500 ppm, tiene escasa estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica y, como resultado, es probable que el tóner genere niebla inicial tras un largo período de almacenamiento y tenga escasa durabilidad de impresión.

De acuerdo con la Tabla 1, el tóner del Ejemplo Comparativo 3 es un tóner que no contiene ningún compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano y contiene la resina de control de carga apta para carga positiva y el agente de control de carga apto para carga negativa. De acuerdo con la Tabla 1, en el tóner del Ejemplo Comparativo 3, la cantidad del tóner agregado es de un 0,4 % en masa. También de acuerdo con la Tabla 1, para el tóner del Ejemplo Comparativo 3, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 0,5; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,1; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,2. Por lo tanto, para el tóner del Ejemplo Comparativo 3, no existe problema alguno con al menos la estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica y la niebla.

Sin embargo, para el tóner del Ejemplo Comparativo 3, en el ensayo de durabilidad de impresión llevado a cabo en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla es de 13.000. Por lo tanto, resulta evidente que el tóner del Ejemplo Comparativo 3 que no contiene ningún compuesto de hidrocarburo que contiene grupo ciano y que contiene la resina de control de carga apta para carga positiva y el agente de control de carga apto para carga negativa, muestra escasa estabilidad de carga después de un período prolongado de almacenamiento.

De acuerdo con la Tabla 1, el tóner del Ejemplo Comparativo 4 es un tóner que contiene TMSN en una cantidad de 2.100 ppm y la resina de control de carga apta para carga positiva.

De acuerdo con la Tabla 1, en el tóner del Ejemplo Comparativo 4, la cantidad de tóner agregado es de un 1,8 % en masa y elevada. Esta es la cantidad más alta entre los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4. También de acuerdo con la Tabla 1, para el tóner del Ejemplo Comparativo 4, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 1,6 y elevado; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 3,1 y elevado; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 2,8 y elevado. Estos tres valores iniciales de niebla son cada uno de ellos el más elevado entre los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 4. Como para el tóner del Ejemplo Comparativo 4, en el ensayo de durabilidad de impresión llevado a cabo en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla es de 11.000. Esta es la cantidad más baja entre los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4.

Por lo tanto, resulta evidente que el tóner del Ejemplo Comparativo 4 en el que está presente azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de polimerización y, con ello, TMSN está presente en una cantidad como máximo de 2.100 ppm, es extremadamente inferior tanto en estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica como en durabilidad de impresión.

De acuerdo con la Tabla 1, los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 son tóneres que contienen DEDMSN o TMSN en una cantidad de 150 a 290 ppm y el agente o resina de control de carga apta para carga positiva.

De acuerdo con la Tabla 1, en los tóneres de los Ejemplos 1 a 5, la cantidad del tóner agregado es de un 1,2 % en masa o menos y baja. También de acuerdo con la Tabla 1, como para los tóneres de los Ejemplos 1 a 5, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 0,6 y bajo; el valor de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,2 o menos y bajo; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,3 y bajo. También de acuerdo con la Tabla 1, como para los tóneres de los Ejemplos 1 a 5, en el ensayo de durabilidad de impresión llevado a cabo en un ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), el número de hojas impresas hasta la aparición de niebla es grande de 13.500 o más.

Por lo tanto, resulta evidente que los tóneres de los Ejemplos 1 a 5 que contienen el compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano en una cantidad de 80 a 500 ppm y el agente o resina de control de carga apta para carga positiva, son tóneres que son capaces de mantener una excelente estabilidad de almacenamiento con resistencia térmica, aumentar la estabilidad de carga aumentada frente a los cambios ambientales tales como cambio de temperatura o cambio de humedad, y mostrar excelente estabilidad incluso tras un período prolongado de almacenamiento.

De acuerdo con la Tabla 1, los tóneres de los Ejemplos 1 a 3 son tóneres que contienen DEDMSN en una cantidad

de 150 a 290 ppm y la resina de control de carga apta para carga positiva.

De acuerdo con la Tabla 1, en los tóneres de los Ejemplos 1 a 3, la cantidad del tóner agregado es de un 0,7 % en masa o menos y extremadamente baja. También de acuerdo con la Tabla 1, como para los tóneres de los Ejemplos 1 a 3, el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) antes de almacenamiento un período prolongado es de 0,6 y bajo; el valor de niebla en el ambiente de temperatura elevada y humedad elevada (H/H) después de almacenamiento un período prolongado es de 0,9 o menos y extremadamente bajo; el valor inicial de niebla en el ambiente de temperatura baja y humedad baja (L/L) después de almacenamiento un período prolongado es de 1,0 o menos y extremadamente bajo. También de acuerdo con la Tabla 1, como para los tóneres de los Ejemplos 1 a 3, el valor de niebla e menor de 1 incluso en el caso de impresión continua de 15.000 hojas en el ambiente de temperatura normal y humedad normal (N/N), de forma que los tóneres tienen excelente durabilidad de impresión.

Listado de Signos de Referencia

1. Evaporador
2. Camisa
3. Agitador equipado con hojas de agitación
4. Dispersión acuosa de partículas de resina coloreadas
5. Tubo de captación de gas
6. Dispositivo de soplado
7. Línea de circulación de gas
8. Condensador
9. Tanque de condensación
10 Línea de circulación de gas
11 Dispositivo de retirada de sustancias volátiles
12 Línea de circulación de gas
13 Línea de circulación de gas
14 Medidor de nivel de espuma sin contacto

REIVINDICACIONES

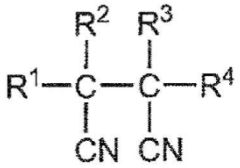
1. Un tóner para el desarrollo de imágenes electrostáticas, que comprende un aditivo externo y partículas de resina coloreadas que comprenden una resina aglutinante, un colorante y un agente de control de carga,
en el que el agente de control de carga es un agente de control de carga apto para ser cargado positivamente, y
en el que el tóner además contiene de un 80 a 500 ppm de un compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano que tiene un peso molecular de 100 a 300.

2. El tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de control de carga es una resina de control de carga apta para ser cargada positivamente.

3. El tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el agente de control de carga es una resina de control de carga que contiene una base de amonio cuaternario.

4. El tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano tiene una estructura molecular representada por medio de la siguiente fórmula general (1):

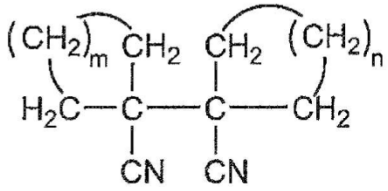
Fórmula General (1)



en la que R^1 a R^4 representan cada uno independientemente un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5. El tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de hidrocarburo que contiene un grupo ciano tiene una estructura molecular representada por medio de la siguiente fórmula general (2):

Fórmula General (2)



en la que "m" y "n" cada uno representan independientemente un número entero de 1 a 4.

6. El tóner para desarrollo de imágenes electrostáticas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de compuesto de hidrocarburo que contiene el grupo ciano es de 150 a 300 ppm.

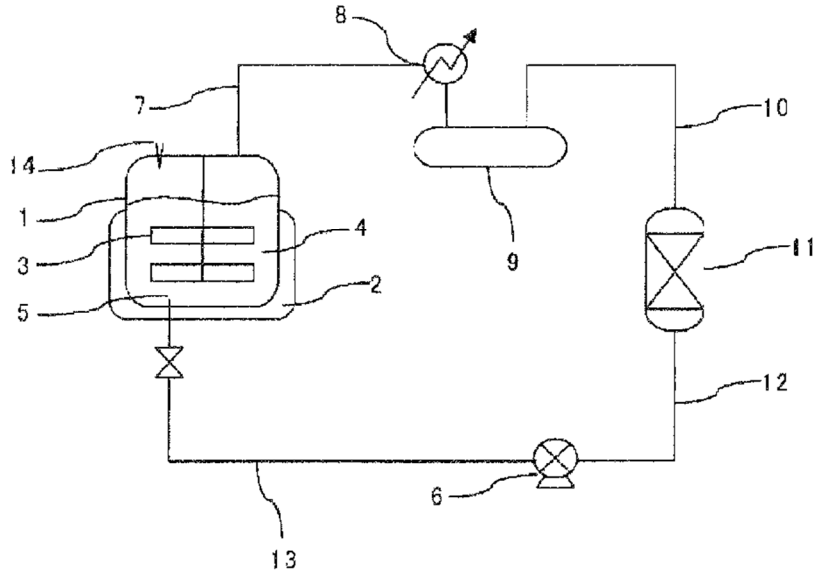



Fig. 1