



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1100076-7 A2



(22) Data de Depósito: 19/01/2011

(43) Data da Publicação: 31/03/2015
(RPI 2308)

(54) Título: PACOTE DE ADITIVOS PARA TONER

(51) Int.Cl.: G03G9/087; G03G9/08; C08F12/22

(30) Prioridade Unionista: 19/07/2010 US 12/689,429

(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

(72) Inventor(es): Chieh-Min Cheng, Christopher D. Blair,
Dennis A. Mattison Jr., Philip J. Dale, Zhaoyang Ou, Zhen
Lai

(57) Resumo: PACOTE DE ADITIVOS PARA TONER. A presente invenção refere-se a um pacote de aditivos para uso com toners. O pacote de aditivos pode ser utilizado com toners de fusão ultrabaixa formados por processos de agregação de emulsão. O pacote de aditivos da presente invenção fornece toners com uma temperatura de fusão mínima baixa para permitir a impressão em alta velocidade. Os toners que possuem o pacote de aditivos da presente invenção também possuem ampla extensão de fusão, boa liberação, alto brilho, temperatura de bloqueio elevada, partículas sólidas, excelentes propriedades de carga triboelétrica, e outros mais.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PACOTE DE ADITIVOS PARA TONER**".

ANTECEDENTES

5 A presente invenção refere-se aos processos para a produção de toners adequados para aparelhos eletrofotográficos.

Inúmeros processos estão dentro do alcance daqueles versados na técnica para a preparação do toners. A agregação em emulsão (EA) é um tal método. Estes toners podem ser formados através da agregação de um corante com um polímero de látex formado pela polimerização em emulsão.

10 Por exemplo, a Patente US nº 5.853.943, cuja invenção é por meio desta incorporada por referência em sua totalidade, é direcionada para um processo de polimerização em emulsão semicontínuo para a preparação de um látex mediante a formação em primeiro lugar de um polímero semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/aglutinação para a pre-

15 paração do toners são ilustrados nas Patentes US nºs 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729 e 5.346.797, cujas divulgações de cada uma são por meio desta incorporadas por referência na sua totalidade. Outros processos são divulgados nas Patentes US nºs 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, cujas divulgações de cada um são por meio desta incorporadas

20 por referência na sua totalidade.

Os processos de toner de EA incluem a coagulação de uma combinação de emulsões, isto é, emulsões incluindo um látex, cera, pigmento, e outros mais, com um floculante tal como cloreto de polialumínio e/ou sulfato de alumínio, para gerar uma pasta fluida de agregados primários que

25 depois passa por um processo controlado de agregação.

Os aditivos podem ser incluídos com composições de toner para melhorar certas características dos toners. Por exemplo, os aditivos podem promover a limpeza e desempenho de transferência melhorados, nível de carga adequado e estabilidade de carga, assim como a sensibilidade mínima

30 à umidade relativa.

Os métodos melhorados para a produção de toners, assim como os aditivos utilizados com tais toners, permanecem desejáveis. Tais proces-

tos podem reduzir os custos de produção com relação a tais toners e podem ser ambientalmente amigáveis.

SUMÁRIO

5 A presente invenção fornece toners e processos para a sua preparação. Em uma modalidade, um toner da presente invenção pode incluir partículas de toner que incluem pelo menos uma resina amorfa em combinação com pelo menos uma resina cristalina, um corante opcional, e uma cera opcional, e um pacote de aditivo de superfície incluindo: uma sílica tratada na superfície por polidimetilsiloxano presente em uma quantidade de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner; uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95% em peso das partículas de toner; uma sílica de sol-gel tratada na superfície por silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 1,5% em peso das partículas de toner; uma superfície de titânia tratada com um material tal como decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner; um óxido de metal tal como óxido de cério, óxido de estanho e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner; estearato de zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das partículas de toner.

25 Em outras modalidades, um toner da presente invenção pode incluir partículas de toner incluindo pelo menos uma resina amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 35000 a cerca de 150000, em combinação com uma resina amorfa de baixo peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 10000 a cerca de 35000, em combinação com pelo menos uma resina cristalina, um corante opcional, e uma cera opcional, e um pacote de aditivos de superfície, incluindo: uma sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano presente em uma quantidade

30

de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner; uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95% em peso das partículas de toner; uma sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano em uma
5 quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 3,0% em peso das partículas de toner; uma superfície de titânia tratada com um material tal como decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso das partículas de toner; um óxido de metal tal como óxido de cério, óxido de estanho
10 e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner; estearato de zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das
15 partículas de toner.

Um método da presente invenção pode incluir, nas modalidades, o contato das partículas de toner com um pacote de aditivos incluindo: uma sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano presente em uma quantidade de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas
20 de toner; uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95%, em peso das partículas de toner; uma sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 3,0% em peso das partículas de toner; uma superfície de titânia tratada com um material tal
25 como decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso das partículas de toner; um óxido de metal tal como óxido de cério, óxido de estanho e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner; estearato de
30 zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em

peso das partículas de toner; e mistura das partículas de toner com o pacote de aditivos em uma taxa de cerca de 500 rotações por minutos a cerca de 2000 rotações por minuto, durante um período de tempo de cerca de 2 a cerca de 20 minutos.

5 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Várias modalidades de presente invenção serão aqui descritas abaixo com referência às figuras em que:

a figura 1 é um gráfico que representa os efeitos que os parâmetros de mistura podem ter sobre a coesão de um pacote de aditivos da presente invenção para o toner;

a figura 2 é um gráfico que representa os efeitos que os parâmetros de mistura podem ter sobre a carga de partículas de toner incluindo um pacote de aditivos da presente invenção;

a figura 3A é uma micrografia eletrônica de varredura de um toner ciano que possui um pacote de aditivos da presente invenção;

a figura 3B é uma micrografia eletrônica de varredura de um toner amarelo que possui um pacote de aditivos da presente invenção;

a figura 3C é uma micrografia eletrônica de varredura de um toner magenta que possui um pacote de aditivos da presente invenção; e

a figura 3D é uma micrografia eletrônica de varredura de um toner preto que possui um pacote de aditivos da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente invenção fornece pacotes de aditivos adequados para uso na produção de partículas de toner. Nas modalidades, o pacote de aditivos contém múltiplos aditivos diferentes, a combinação dos quais fornece boa limpeza e bom desempenho de transferência, nível de carga adequado e estabilidade de carga, assim como a sensibilidade à umidade relativa (RH) mínima. Os benefícios adicionais das formulações propostas também incluem: redução do desgaste do fotorreceptor e exclusão; melhora da deterioração de carga da zona A ((28,33°C) 83 °F/85% RH); controle adequado de formação de película da zona C ((10°C) 50°F/15% RH); e prevenção do dano da lâmina. Os toners resultantes produzidos com um pacote de

aditivos da presente invenção possuem uma temperatura de fusão mínima baixa (MFT) para permitir a impressão em alta velocidade. Os toners que possuem o pacote de aditivos da presente invenção também possuem ampla extensão de fusão, boa liberação, alto brilho, temperatura de bloqueio
5 elevada, partículas sólidas, excelentes propriedades de carga triboelétrica, e assim por diante.

Nas modalidades, uma composição de toner da presente invenção pode incluir pelo menos uma resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular, pelo menos uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular, pelo menos uma resina de poliéster cristalina, pelo menos uma cera e
10 pelo menos um corante. A, pelo menos uma resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ter um peso molecular médio ponderado de cerca de 10000 a cerca de 35000, nas modalidades de cerca de 15000 a cerca de 30000, e pode estar presente na composição de toner em uma quantidade
15 de cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 22 a cerca de 45 por cento em peso. A, pelo menos uma, resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter um peso molecular médio ponderado de cerca de 35000 a cerca de 150000, nas modalidades de cerca de 45000 a cerca de 140000, e pode estar presente na composição de toner
20 em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 22 a cerca de 45 por cento em peso. A pelo menos uma resina de poliéster cristalina pode estar presente na composição de toner em uma quantidade de 1 a cerca de 15 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso. A relação da resina
25 amorfa de alto peso molecular para a resina amorfa de baixo peso molecular para a resina cristalina pode ser de cerca de 6:6:1 a cerca de 5:5:1, nas modalidades de cerca de 5,8:5,8:1 a cerca de 5,2:5,2:1. A pelo menos uma cera pode estar presente na composição de toner em uma quantidade de 1 a cerca de 15 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 11
30 por cento em peso. O pelo menos um corante pode estar presente na composição de toner em uma quantidade de 1 a cerca de 18 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 14 por cento em peso.

Resinas

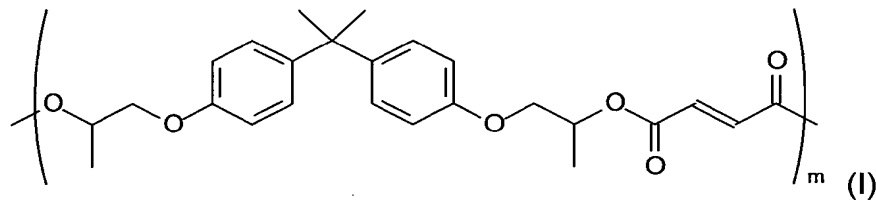
Qualquer resina de toner pode ser utilizada nos processos da presente invenção. Tais resinas, por sua vez, podem ser produzidas de qualquer monômero ou monômeros adequados através de qualquer método de polimerização adequado. Nas modalidades, a resina pode ser preparada por um método diferente da polimerização em emulsão. Em outras modalidades, a resina pode ser preparada pela polimerização de condensação.

A composição do toner inclui pelo menos uma resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular. As resinas de poliéster amorfas de baixo peso molecular, que são disponíveis de várias fontes, podem possuir vários pontos de fusão de, por exemplo, cerca de 30°C a cerca de 120°C, nas modalidades de cerca de 75°C a cerca de 115°C, nas modalidades de cerca de 100°C a cerca de 110°C, e/ou nas modalidades de cerca de 104°C a cerca de 108°C. Como aqui usado, a resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular possui, por exemplo, um peso molecular médio numérico (M_n), como medido pela cromatografia de permeação em gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1000 a cerca de 10000, nas modalidades de cerca de 2000 a cerca de 8000, nas modalidades de cerca de 3000 a cerca de 7000, e nas modalidades de cerca de 4000 a cerca de 6000. O peso molecular médio ponderado (M_w) da resina é de 50000 ou menos, por exemplo, nas modalidades de cerca de 2000 a cerca de 50000, nas modalidades de cerca de 3000 a cerca de 40000, nas modalidades de cerca de 10000 a cerca de 30000, e nas modalidades de cerca de 18000 a cerca de 21000, conforme determinado por GPC usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da resina amorfa de baixo peso molecular é, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 4. A resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ter um valor de ácido de cerca de 8 a 20 mg KOH/g, nas modalidades de cerca de 9 a cerca de 16 mg KOH/g, e nas modalidades de cerca de 10 a cerca de 14 mg KOH/g.

Exemplos das resinas de poliéster amorfas lineares incluem poli(bisfenol A cofumarato propoxilado), poli(bisfenol A cofumarato etoxilado), poli(bisfenol A cofumarato butiloxilado), poli(bisfenol A copropoxilado bisfe-

nol A coetoxilado cofumarato), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(bisfenol A comaleato propoxilado), poli(bisfenol A comaleato etoxilado), poli(bisfenol A comaleato butiloxilado), poli(bisfenol A copropoxilado bisfenol A coetoxilado comaleato), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(bisfenol A coitaconato propoxilado), poli(bisfenol A coitaconato etoxilado), poli(bisfenol A coitaconato butiloxilado), poli(bisfenol copropoxilado bisfenol A coetoxilado coitaconato), poli(itaconato de 1,2-propileno), e suas combinações.

Nas modalidades, uma resina de poliéster amorfa linear adequada pode ser uma resina de poli(bisfenol A cofumarato propoxilado) tendo a seguinte fórmula (I):



em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

Um exemplo de uma resina de bisfenol A fumarato linear propoxilado que pode ser utilizada como uma resina de látex é disponível sob o nome comercial SPARII® da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas adequadas lineares incluem aquelas divulgadas nas Patentes US nºs 4.957.774 e 4.533.614, que podem ser resinas de poliéster lineares incluindo o ácido tereftálico, ácido dodecilsuccínico, ácido trimelítico, ácido fumárico e bisfenol A alquioxilado, tal como, por exemplo, adutos de óxido de bisfenol-A etileno e adutos de óxido de bisfenol-A propileno. Outras resinas de bisfenol A tereftalato propoxilado que podem ser utilizadas e são comercialmente disponíveis incluem GTU-FC115, comercialmente disponível da Kao Corporation, Japan, e outras mais.

Nas modalidades, a resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ser uma resina de poliéster amorfa saturada ou insaturada. Exemplos ilustrativos de resinas de poliéster amorfas saturadas e insaturadas selecionadas para o processo e partículas da presente invenção incluem qualquer um dos vários poliésteres amorfos, tais como tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de

polipentileno, tereftalato de poli-hexaleno, tereftalato de polieptadeno, tereftalato de polioctaleno, isoftalato de polietileno, isoftalato de polipropileno, isoftalato de polibutileno, isoftalato de polipentileno, isoftalato de poli-hexaleno, isoftalato de polieptadeno, isoftalato de polioctaleno, sebacato de polietileno, sebacato de polipropileno, sebacato de polibutileno, adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno, adipato de polipentileno, adipato de poli-hexaleno, adipato de polieptadeno, adipato de polioctaleno, glutarato de polietileno, glutarato de polipropileno, glutarato de polibutileno, glutarato de polipentileno, glutarato de poli-hexaleno, glutarato de polieptadeno, glutarato de polioctaleno, pimelato de polietileno, pimelato de polipropileno, pimelato de polibutileno, pimelato de polipentileno, pimelato de poli-hexaleno, pimelato de polieptadeno, poli(bisfenol A fumarato etoxilado), poli(bisfenol A succinato etoxilado), poli(bisfenol A adipato etoxilado), poli(bisfenol A glutarato etoxilados), poli(bisfenol A tereftalato etoxilado), poli(bisfenol A isoftalato etoxilado), poli(bisfenol A dodecenilsuccinato etoxilado), poli(bisfenol A fumarato propoxilado), poli(bisfenol A succinato propoxilado), poli(bisfenol A adipato propoxilado), poli(bisfenol A glutarato propoxilado), poli(bisfenol A tereftalato propoxilado), poli(bisfenol A isoftalato propoxilado), (bisfenol A dodecenilsuccinato propoxilado), SPAR (Dixie Chemicals), BECKOSOL (Reichhold Inc), ARAKOTE (Ciba-Geigy Corporation), HETRON (Ashland Chemical), PARAPLEX (Rohm & Haas), POLYLITE (Reichhold Inc), PLASTHALL (Rohm & Haas), CYGAL (American Cyanamide), ARMCO (Armco Composites), ARPOL (Ashland Chemical), CELANEX (Celanese Eng), RYNITE (DuPont), STYPOL (Freeman Chemical Corporation) e combinações destes. As resinas também podem ser funcionalizadas, tais como carboxiladas, sulfonadas, ou coisa parecida, e particularmente tais como sódio sulfonado, se desejável.

As resinas amorfas de baixo peso molecular, lineares ou ramificadas, que são disponíveis de várias fontes, podem possuir várias temperaturas de transição vítrea (T_g) iniciais de, por exemplo, cerca de 40°C a cerca de 80°C , nas modalidades de cerca de 50°C a cerca de 70°C , e nas modalidades de cerca de 58°C a cerca de 62°C , como medido pela calorimetria de

varredura diferencial (DSC). As resinas de poliéster amorfos lineares e ramificadas, nas modalidades, podem ser uma resina saturada ou insaturada.

As resinas de poliéster amorfos lineares de baixo peso molecular são geralmente preparadas pela policondensação de um diol orgânico, um diácido ou diéster, e um catalisador de policondensação. A resina amorfa de baixo peso molecular está geralmente presente na composição de toner em várias quantidades adequadas, tal como de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 50 a cerca de 65 por cento em peso, do toner ou dos sólidos.

Exemplos de dióis orgânicos selecionados para a preparação de resinas de baixo peso molecular incluem dióis alifáticos com cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, e outros mais; dióis sulfo-alifáticos alcalinos tais como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de lítio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de potássio, mistura destes, e outros mais. O diol alifático é, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em molar da resina, e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento molar da resina.

Exemplos de diácido ou diésteres selecionados para a preparação do poliéster amorfo de baixo peso molecular incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres selecionados do grupo consistindo em ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido dodecenilsuccínico, anidrido dodecenilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, dodecanodiácido, tereftalato de dimetila, tereftalato de etila, dimetilisoftalato, dietilisoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dodecilsuccinato de dimetila, dodecenilsuccinato de dimetila, e misturas des-

tes. O diácido ou diéster orgânico é selecionado, por exemplo, de cerca de 45 a cerca de 52 por cento molar da resina.

Exemplos de catalisador de policondensação adequado para a resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular incluem titanatos de tetra-
5 tra-alkila, óxido de dialquilestanho tal como óxido de dibutilestanho, tetra-alkilestanho tal como dilaurato de dibutilestanho, óxido hidróxido de dialquilestanho tal como óxido hidróxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido de estanho, ou misturas destes; e em que os catalisadores são selecionados em quantidades de, por
10 exemplo, cerca de 0,01 por cento molar a cerca de 5 por cento molar com base na diácido ou de diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster.

A resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ser uma resina ramificada. Como aqui usado, o termo "ramificada" ou "ramificação" inclui a resina ramificada e/ou resinas reticuladas. Os agentes de ramificação
15 para utilização na formação destas resinas ramificadas incluem, por exemplo, um poliácido multivalente tal como o ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclo -hexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-metileno-carboxilpropano, tetra(metileno-carboxil)metano e ácido
20 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, anidridos de ácido destes, e os seus ésteres alquílicos inferiores, de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um poliol multivalente tal como sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarose, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentatriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil -1,2,4-butanotriol, trimetiloetano, trimetilolpropano,
25 1,3,5-tri-hidroximetilbenzeno, suas misturas, e outros mais. A quantidade de agente de ramificação selecionada é, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento molar da resina.

Os poliésteres insaturados lineares ou ramificados selecionados para as reações de pré-forma *in situ* entre os diácidos tanto saturados quanto insaturados (ou anidridos) e alcoóis di-hídricos (glicóis ou dióis). Os poli-
30 ésteres insaturados resultantes são reativos (por exemplo, reticuláveis) em duas frentes: (i) os sítios de insaturação (ligações duplas) ao longo da ca-

deia de poliéster, e (ii) os grupos funcionais tais como carboxilas, hidróxi, e outros grupos mais passíveis de reação de ácido-base. As resinas de poliéster insaturadas típicas são preparadas pela policondensação de fusão ou outros processos de polimerização usando diácidos e/ou anidridos e dióis.

5 Nas modalidades, a resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular ou uma combinação de resinas amorfas de baixo peso molecular pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Nas modalidades adicionais, as resinas amorfa combinadas podem ter uma viscosidade em
10 fusão de cerca de 10 a cerca de um 1000000 Pa*S ao redor de 130°C, nas modalidades de cerca de 50 a cerca de 100000 Pa*S.

 Os monômeros usados na fabricação da resina de poliéster amorfa selecionada não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer de um ou mais, por exemplo, etileno, propileno, e outros mais.
15 Os agentes de transferência de cadeia conhecidos, por exemplo, dodecanotiol ou tetrabrometo de carbono, podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular do poliéster. Qualquer método adequado para a formação do poliéster amorfo ou cristalino a partir dos monômeros pode ser usado sem restrição.

20 A quantidade de resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular em uma partícula de toner da presente invenção, quer no núcleo, estrutura quer em ambos, pode estar presente em uma quantidade de 25 a cerca de 50 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 30 a cerca de 45 por cento em peso, e nas modalidades de cerca de 35 a cerca de 43 por cento
25 em peso, das partículas de toner (isto é, partículas de toner exclusivas de aditivos externos e água).

 Nas modalidades, a composição de toner inclui pelo menos uma resina cristalina. Como aqui usado, "cristalina" refere-se a um poliéster com uma ordem tridimensional. As "resinas semicristalinas" como aqui utilizadas
30 referem-se às resinas com uma porcentagem cristalina de, por exemplo, cerca de 10 a cerca de 90%, nas modalidades de cerca de 12 a cerca de 70%. Além disso, como utilizado em seguida "resinas de poliéster cristalinas"

e "resinas cristalinas" englobarão as resinas cristalinas e resinas semicristalina, a não ser que de outra maneira especificada.

Nas modalidades, a resina de poliéster cristalina é uma resina de poliéster cristalina saturada ou uma resina de poliéster cristalina insaturada.

5 As resinas de poliéster cristalinas, que estão disponíveis de várias fontes, podem possuir vários pontos de fusão de, por exemplo, cerca de 30°C a cerca de 120°C, nas modalidades de cerca de 50° C a cerca de 90°C. As resinas cristalinas podem ter, por exemplo, um peso molecular médio numérico (M_n), como medido pela cromatografia de permeação em gel
10 (GPC) de, por exemplo, cerca de 1000 a cerca de 50000, nas modalidades de cerca de 2000 a cerca de 25000, nas modalidades de cerca de 3000 a cerca de 15000, e nas modalidades de cerca de 6000 a cerca de 12000. O peso molecular médio ponderado (M_w) da resina é de 50000 ou menos, por exemplo, de cerca de 2000 a cerca de 50000, nas modalidades de cerca de
15 3000 a cerca de 40000, nas modalidades de cerca de 10000 a cerca de 30000 e nas modalidades de cerca de 21000 a cerca de 24000, conforme determinado pela GPC usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da resina cristalina é, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 4. As resinas de poli-
20 éster cristalinas podem ter um valor de ácido de cerca de 2 a cerca de 20 mg KOH/g, nas modalidades de cerca de 5 a cerca de 15 mg KOH/g, e nas modalidades de cerca de 8 a cerca de 13 mg KOH/g. O valor de ácido (ou número de neutralização) é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas que é requerida para neutralizar um grama de resina de poliéster
25 cristalina.

Exemplos ilustrativos de resinas de poliéster cristalinas podem incluir qualquer um dos vários poliésteres cristalinos, tais como poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de pentileno), poli(adipato de hexileno), poli(adipato de octileno), po-
30 li(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli(succinato de butileno), poli(succinato de pentileno), poli(succinato de hexileno), poli(succinato de octileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), po-

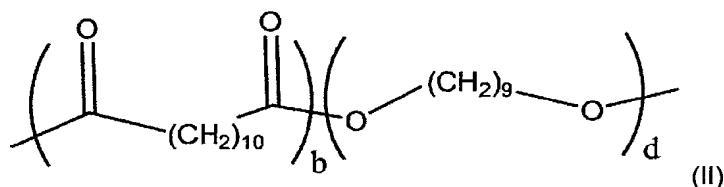
li(sebacato de butileno), poli(sebacato de pentileno), poli(sebacato de hexileno), poli(sebacato de octileno), poli(sebacato de nonileno), poli(sebacato de decileno), poli (sebacato de undecileno), poli(sebacato de dodecileno), poli (dodecanodioato de etileno), poli(dodecanodioato de propileno), poli(dodecanodioato de butileno), poli(dodecanodioato de pentileno), poli(dodecanodioato de hexileno), poli(dodecanodioato de octileno), poli(dodecanodioato de nonileno), poli(dodecanodioato de decileno), poli(dodecanodioato de undecileno), poli(dodecanodioato de dodecileno), poli(fumarato de etileno), poli(fumarato de propileno), poli(fumarato de butileno), poli(fumarato de pentileno), poli(fumarato de hexileno), poli(fumarato de octileno), poli(fumarato de nonileno), poli(fumarato de decileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (adipato de propileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de octileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de propileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (adipato de octileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de etileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de propileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de butileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de pentileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (succinato de hexileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de octileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (sebacato de etileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (sebacato de propileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de butileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de pentileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de hexileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de octileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli (adipato de propileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno) e suas combinações.

A resina cristalina pode ser preparada por um processo de policondensação mediante a reação de diol(s) orgânico(s) adequado(s) e diácido(s) orgânico(s) adequado(s) na presença de um catalisador de policondensação. Geralmente, uma relação equimolar estequiométrica de diol orgânico e diácido orgânico é utilizada, no entanto, em alguns casos, em que o ponto de ebulição do diol orgânica é de cerca de 180°C a cerca de 230°C, uma quantidade excessiva de diol pode ser utilizada e removida durante o processo de policondensação. A quantidade de catalisador utilizada varia, e pode ser selecionada em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 1 por cento molar da resina. Adicionalmente, no lugar do diácido orgânico, um diéster orgânico também pode ser selecionado, e onde um subproduto de álcool é gerado. Em outras modalidades, a resina de poliéster cristalina é um poli(dodecandiolacid-cononanodiol). Exemplos de dióis orgânicos selecionados para a preparação de resinas de poliéster cristalinas incluem dióis alifáticos com cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, e outros mais; dióis sulfo-alifáticos alcalinos tais como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de lítio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de potássio, mistura destes, e outros mais. O diol alifático é, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50 por cento molar da resina, e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento molar da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas de poliéster cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido destes, e um diácido sulfo-orgânico alcalino tal como o sal de sódio, lítio ou potássio

de dimetil-5-sulfo-isoftalato, anidrido dialquil-5-sulfo-isoftalato-4-sulfo-1,8-naftálico, ácido 4-sulfo-ftálico, dimetil-4-sulfo-ftalato, dialquil-4-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbomet-oxibenzeno, ácido sulfo-tereftálico, dimetil-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, ácido sulfo-p-hidroxibenzoico, etano sulfonato de N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino, ou misturas destes. O diácido orgânico é selecionado em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 40 a cerca de 50 por cento molar da resina, e o diácido sulfoalifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento molar da resina.

As resinas de poliéster cristalinas adequadas incluem aquelas divulgadas na Patente US nº 7.329.476 e Publ. do Pedido de Patente Nos. 2006/0216626, 2008/0107990, 2008/0236446 e 2009/0047593, cada um dos quais é por meio desta incorporado por referência na sua totalidade. Nas modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol ou nonanodiol e uma mistura de ácido dodecanodioico e comonômeros de ácido fumárico com a seguinte fórmula (II):



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

Se as resinas de poliéster semicristalinas forem aqui empregadas, a resina semicristalina pode incluir poli(3-metil-1-buteno), poli(carbonato de hexametileno), poli(etileno-p-carbóxi fenóxi-butirato), poli(acetato de etileno-vinila), poli(acrilato de docosila), poli(acrilato de dodecila), poli(acrilato de octadecila), poli(metacrilato de octadecila), poli(metacrilato de beenilpolietoxietila), poli(adipato de etileno), poli(adipato de decametileno), poli(azelaato de decametileno), poli(oxalato de hexametileno), poli(oxalato de decametileno), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de butadieno), poli(óxido de decametileno), poli(sulfeto de decametileno), poli(dissulfeto de

decametileno), poli(sebacato etileno), poli(sebacato de decametileno), poli(suberato de etileno), poli(succinato de decametileno), poli(malonato de eicosametileno, poli(etileno-p-carbóxi fenóxi-undecanoato), poli (ditioussulfato de etileno), poli(tereftalato de metil etileno), poli(etileno-p-carbóxi fenóxi-valerato), poli(hexametileno-4,4'-oxidibenzoato), poli(ácido 10-hidróxi cáprico), poli(isoftalaldeido), poli(dodecanodioato de octametileno), poli(dimetil siloxano), poli(dipropil siloxano), poli(diacetato de tetrametileno fenileno), poli(tritiodicarboxilato de tetrametileno), poli(dioate de trimetileno dodecano), poli(m-xileno), poli(p-xilileno pimelamida), e combinações destes.

10 A quantidade de resina de poliéster cristalina em uma partícula de toner da presente invenção, quer no núcleo, estrutura ou em ambos, pode estar presente em uma quantidade de 1 a cerca de 15 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 5 a cerca de 10 por cento em peso, e nas modalidades de cerca de 6 a cerca de 8 por cento em peso, das partículas
15 de toner (isto é, partículas de toner exclusivas de aditivos externos e água).

Como observado acima, nas modalidades um toner da presente invenção também pode incluir pelo menos uma resina de poliéster amorfa ramificada ou reticulada de alto peso molecular. Esta resina de alto peso molecular pode incluir, nas modalidades, por exemplo, uma resina amorfa
20 ramificada ou poliéster amorfo, uma resina amorfa reticulada ou poliéster amorfo, ou suas misturas, ou uma resina de poliéster amorfa não reticulada que foi submetida à reticulação. De acordo com a presente invenção, de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso da resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ser ramificada ou reticulada, nas modali-
25 dades de cerca de 2% em peso a cerca de 50% em peso da resina de poliéster amorfa de peso molecular mais elevado pode ser ramificada ou reticulada.

Como aqui usado, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter, por exemplo, um peso molecular médio numérico (M_n), medidos pela cromatografia de permeação em gel (GPC), por exemplo, de cerca
30 de 1000 a cerca de 10000, nas modalidades de cerca de 2000 a cerca de 9000, nas modalidades de cerca de 3000 a cerca de 8000, e nas modali-

des de cerca de 6000 a cerca de 7000. O peso molecular médio ponderado (M_w) da resina é maior do que 55000, por exemplo, de cerca de 55000 a cerca de 150000, nas modalidades de cerca de 60000 a cerca de 100000, nas modalidades de cerca de 63000 a cerca de 94000, e nas modalidades de cerca de 68000 a cerca de 85000, conforme determinado pela GPC usando o padrão de poliestireno. O índice de polidispersão (PD) é acima de 4, tal como, por exemplo, maior do que cerca de 4, nas modalidades de cerca de 4 a cerca de 20, nas modalidades de cerca de 5 a cerca de 10, e nas modalidades de cerca de 6 a cerca de 8, como medido pela GPC versus resinas de referência de poliestireno padrão. O índice de PD é a relação do peso molecular médio ponderado (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n). A resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ter um valor de ácido de cerca de 8 a 20 mg KOH/g, nas modalidades de cerca de 9 a cerca de 16 mg KOH/g, e nas modalidades de cerca de 11 a cerca de 15 mg KOH/g. As resinas de poliéster amorfa de alto peso molecular, que são disponíveis de várias fontes, podem possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 140°C, nas modalidades de cerca de 75°C a cerca de 130°C, nas modalidades de cerca de 100°C a cerca de 125°C, e nas modalidades de cerca de 115°C a cerca de 121°C.

As resinas amorfas de alto peso molecular, que são disponíveis de várias fontes, podem possuir várias temperaturas de transição vítrea iniciais (T_g), por exemplo, de cerca de 40°C a 80°C, nas modalidades de cerca de 50°C a cerca de 70°C, e nas modalidades de cerca de 54°C a cerca de 68°C, como medido pela calorimetria de varredura diferencial (DSC). As resinas de poliéster amorfas lineares e ramificadas, nas modalidades, podem ser uma resina saturada ou insaturada.

As resinas de poliéster amorfas de alto peso molecular podem ser preparadas mediante a ramificação ou reticulação das resinas de poliéster lineares. Os agentes de ramificação podem ser utilizados, tais como os monômeros trifuncionais ou multifuncionais, em que os agentes geralmente aumentam o peso molecular e a polidispersão do poliéster. Os agentes de ramificação adequados incluem, glicerol, trimetilol etano, trimetilol propano,

pentaeritritol, sorbitol, diglicerol, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, ácido piromelítico, anidrido piromelítico, ácido 1,2,4-ciclo-hexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, suas combinações, e outros mais. Estes agentes de ramificação podem ser utilizados em quantidades eficazes de cerca de 0,1 por cento molar a cerca de 20 por cento molar com base na diácido ou diéster de partida usado para produzir a resina.

As composições contendo resinas de poliéster modificadas com um ácido polibásico carboxílico que podem ser utilizadas na formação de resinas de poliéster de alto peso molecular incluem aquelas divulgadas na Patente US nº 3.681.106, assim como os poliésteres ramificados ou reticulados derivados de ácidos ou álcoois polivalentes como ilustrados nas Patentes US nºs 4.863.825, 4.863.824, 4.845.006, 5.143.809, 5.057.596, 4.988.794, 4.981.939, 4.980.448, 4.933.252, 4.931.370, 4.917.983 e 4.973.539, cujas divulgações de cada uma são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Nas modalidades, as resinas de poliéster reticuladas podem ser produzidas a partir de resinas de poliéster amorfas lineares que contêm sítios de insaturação que podem reagir sob condições de radical livre. Exemplos de tais resinas incluem aquelas divulgadas nas Patentes US nºs 5.274.60, 5.376.494, 5.480.756, 5.500.324, 5.601.960, 5.629.121, 5.650.484, 5.750.909, 6.326.119, 6.358.657, 6.359.105 e 6.593.053, cujas divulgações de cada uma são aqui incorporadas por referência na sua totalidade. Nas modalidades, as resinas de base de poliéster insaturadas adequadas podem ser preparadas a partir de diácidos e/ou anidridos tais como, por exemplo, anidrido maleico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido fumárico, e outros mais, e suas combinações, e dióis tais como, por exemplo, adutos de bisfenol-A etileno-óxido, adutos de bisfenol A-óxido de propileno, e outros mais, e suas combinações. Nas modalidades, um poliéster adequado é poli(bisfenol A coácido fumárico propoxilado).

Nas modalidades, um poliéster ramificado reticulado pode ser utilizado como uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular. Tais

resinas de poliéster podem ser formadas a partir de pelo menos duas composições de pré-gel, incluindo pelo menos um poliol tendo dois ou mais grupos de hidroxila ou seus ésteres, pelo menos um ácido alifático ou aromático polifuncional ou seu éster, ou uma mistura destes tendo pelo menos três grupos funcionais; e opcionalmente pelo menos um ácido carboxílico alifático de cadeia longa ou seu éster, ou ácido monocarboxílico aromático ou seu éster, ou misturas destes. Os dois componentes podem ser reagidos para a conclusão substancial em reatores separados para produzir, em um primeiro reator, uma primeira composição incluindo um pré-gel tendo grupos terminais de carboxila, e em um segundo reator, uma segunda composição incluindo um pré-gel tendo grupos terminais de hidroxila. As duas composições podem ser depois misturadas para criar uma resina de alto peso molecular de poliéster reticulada ramificada. Exemplos de tais poliésteres e métodos para sua síntese incluem aqueles divulgados na Patente US nº 6.592.913, cuja invenção é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Nas modalidades, os poliésteres reticulados ramificados para a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular podem incluir aqueles que resultam da reação de dimetiltereftalato, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol e pentaeritritol. Os polióis adequados podem conter de cerca de 2 a cerca de 100 átomos de carbono e ter pelo menos dois ou mais grupos de hidroxila, ou seus ésteres. Os polióis podem incluir glicerol, pentaeritritol, poliglicol, poliglicerol, e outros mais, ou suas misturas. O poliol pode incluir um glicerol. Os ésteres adequados de glicerol incluem palmitato de glicerol, sebacato de glicerol, adipato de glicerol, tripropionina de triacetina, e outros mais. O poliol pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20% a cerca de 30% em peso da mistura de reação, nas modalidades, de cerca de 22% a cerca de 26% em peso da mistura de reação.

Os ácidos polifuncionais alifáticos tendo pelo menos dois grupos funcionais podem incluir ácidos saturados e insaturados contendo de cerca de 2 a cerca de 100 átomos de carbono, ou seus ésteres, em algumas modalidades, de cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono. Outros ácidos polifuncionais alifáticos incluem malônico, succínico, tartárico, málico, cítrico,

fumárico, glutárico, adípico, pimélico, sebácico, subérico, azelaico, sebácico, e outros mais, ou suas misturas. Outros ácidos polifuncionais alifáticos que podem ser utilizados incluem ácidos dicarboxílicos contendo uma estrutura cíclica C₃ a C₆ e isômeros posicionais destes, e incluem o ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido ciclobutano dicarboxílico ou ácido ciclopropano dicarboxílico.

Os ácidos aromáticos polifuncionais tendo pelo menos dois grupos funcionais que podem ser utilizados incluem ácido tereftálico, isoftálico, trimelítico, piromelítico e naftaleno 1,4-, 2,3- e 2,6-dicarboxílico.

O ácido polifuncional alifático ou o ácido polifuncional aromático pode estar presente em uma quantidade de cerca de 40% a cerca de 65% em peso da mistura de reação, nas modalidades de cerca de 44% a cerca de 60% em peso da mistura de reação.

Os ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa ou ácidos monocarboxílicos aromáticos podem incluir aqueles contendo de cerca de 12 a cerca de 26 átomos de carbono, ou ésteres destes, nas modalidades, de cerca de 14 a cerca de 18 átomos de carbono. Os ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa podem ser saturados ou insaturados. Os ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa saturados adequados podem incluir láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, cerótico, e outros mais, ou suas combinações. Os ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa insaturados adequados podem incluir dodecilênico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolênico, erúcido, e outros mais, ou suas combinações. Os ácidos monocarboxílicos aromáticos podem incluir ácido benzoico, naftoico, e naftoico substituído. Os ácidos naftoicos substituídos adequados podem incluir ácidos naftoicos substituído com grupos de alquila lineares ou ramificados contendo de cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbono tais como ácido 1-metil-2 naftoico e/ou ácido 2-isopropil-1-naftoico. O ácido carboxílico alifático de cadeia longa ou os ácidos monocarboxílicos aromáticos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0% a cerca de 70% em peso da mistura de reação, nas modalidades de cerca de 15% a cerca de 30% em peso da mistura de reação.

Os polióis adicionais, as espécies iônicas, oligômeros, ou seus derivados, podem ser utilizados se desejável. Estes glicóis ou polióis adicionais podem estar presentes em quantidades de cerca de 0% a cerca de 50% em peso da mistura de reação. Os polióis adicionais ou seus derivados podem incluir propileno glicol, 1,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, neopentil glicol, triacetina, trimetilolpropano, pentaeritritol, éteres de celulose, ésteres de celulose, tais como acetato de celulose, acetato isobutirato de sacarose, e outros mais.

Nas modalidades, a resina de alto peso molecular, por exemplo, um poliéster ramificado, pode estar presente na superfície das partículas de toner da presente invenção. A resina de alto peso molecular na superfície das partículas de toner também pode ser particulada por natureza, com partículas de resina de alto peso molecular tendo um diâmetro de cerca de 100 nanômetros a cerca de 300 nanômetros, nas modalidades de cerca de 110 nanômetros a cerca de 150 nanômetros.

A quantidade de resina de poliéster amorfa de alto peso molecular em uma partícula de toner da presente invenção, quer no núcleo, na estrutura, quer em ambos, pode ser de cerca de 25% a cerca de 50% em peso do toner, nas modalidades de cerca de 30% a cerca de 45% em peso, em outras modalidades de cerca de 40% a cerca de 43% em peso de toner (isto é, partículas de toner exclusivas de aditivos externos e água).

A relação de resina cristalina para a resina amorfa de baixo peso molecular para a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode estar na faixa de cerca de 1:1:98 a cerca de 98:1:1 a cerca de 1:98:1, nas modalidades de cerca de 1:5:5 a cerca de 1:9:9, nas modalidades de cerca de 1:6:6 a cerca de 1:8:8.

Toner

A resina descrita acima pode ser utilizada para formar composições de toner. Tais composições de toner podem incluir corantes, ceras, e outros aditivos opcionais. Os toners podem ser formados utilizando qualquer método dentro da competência daqueles versados na técnica. As resinas

acima podem ser utilizadas para formar partículas de toner de fusão ultra-baixa em EA (ULM) que possuem temperatura de fixação mínima baixa, extensão ampla de fusão, boa liberação, alto brilho, alta temperatura de bloqueio, partículas sólidas, excelentes propriedades triboelétricas, e outros
5 mais. A este respeito, a fixação mínima mais baixa é definida como tendo uma MFT (temperatura de fixação mínima) de cerca de 22°C a cerca de 25°C mais baixa do que os projetos de toner correntes para permitir uma página por minuto (ppm) elevada de impressão e uma redução de energia de fusão. Estas propriedades são importantes quando as máquinas eletrofo-
10 tográficas correntes podem operar em velocidades de 70 ppm e acima.

Tensoativos

Nas modalidades, resinas, corantes, ceras e outros aditivos utilizados para formar composições de toner, podem estar em dispersões incluindo tensoativos. Além disso, as partículas de toner podem ser formadas por
15 métodos de agregação de emulsão onde a resina e outros componentes do toner são colocados em um ou mais tensoativos, uma emulsão é formada, partículas de toner são agregadas, aglutinadas, opcionalmente lavadas e secadas, e recuperadas.

Um, dois, ou mais tensoativos podem ser utilizados. Os tensoativos podem ser selecionados a partir de tensoativos iônicos e tensoativos não iônicos. Os tensoativos aniônicos e os tensoativos catiônicos são incluídos pelo termo tensoativos "iônicos". Nas modalidades, o tensoativo pode ser utilizado de modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 5% em peso da composição de toner, por exemplo, de
20 cerca de 0,75% a cerca de 4% em peso da composição de toner, nas modalidades de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

Exemplos de tensoativos não iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, éter polioxietileno cetílico, éter polioxietileno laurílico, éter polioxietileno octílico, éter polioxietileno octilfenílico, éter polioxietileno oleílico, monolaurato de polioxietileno sorbitano, éter polioxietileno estearílico, éter polioxietileno nonilfenílico, dial-
30

quilfenóxi poli (etilenoóxi) etanol, disponível da Rhone-Poulenc como IGE-
PAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®,
IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210®, ANTAROX 890®
e ANTAROX 897®. Outros exemplos de tensoativos não iônicos adequados
5 incluem um copolímero em bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropi-
leno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC
PE/F, nas modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

Os tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sul-
fatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato
10 de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil
benzenoalquila, ácidos tais como ácido abítico disponível da Aldrich, NEO-
GEN R®, NEOGEN SC® obtidos da Daiichi Kogyo Seiyaku, suas combina-
ções, e outros mais. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, nas
modalidades, DOWFAX® 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da The
15 Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporati-
on (Japão), que são sulfonatos de dodecil benzeno de sódio ramificados. As
combinações destes tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos
anteriores podem ser utilizadas nas modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos, que são geralmente carre-
20 gados de forma positiva, incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil
amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil
amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil
amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de trime-
til amônio C₁₂, C₁₅, C₁₇, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaterniza-
25 das, cloreto dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL® e ALKAQUAT®, dispo-
nível da Alkaril Chemical Company, SANIZOL® (cloreto de benzalcônio),
disponível da Kao Chemicals, e outros mais, e suas misturas.

Corantes

Como o corante a ser adicionado, vários corantes adequados
30 conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de
pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos, e outros mais, podem ser inclu-
ídos no toner. O corante pode ser incluído no toner em uma quantidade de,

por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, ou cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner, ou de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner. Como exemplos de corantes adequados, menção pode ser feita de negro de fumo como REGAL 330®; magnetitas, tais como magnetitas MoBay MO8029®, MO8060®; magnetitas Columbian; MAPICO BLACKS® e magnetita tratada na superfície; magnetitas Pfizer CB4799®, CB5300®, CB5600®, MCX6369®; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600®, 8610®; magnetitas Northern Pigments, NP-604®, NP-608®; magnetitas Magnox TMB-100®, ou TMB-104®; e outros mais. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas destes. Geralmente, os pigmentos ou tinturas ciano, magenta ou amarelo corantes, ou suas misturas, são utilizados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmentos à base de água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento à base de água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900®, D6840®, D7080®, D7020®, PYLAM OIL BLUE®, PYLAM OIL YELLOW®, PIGMENT BLUE 1® disponível da Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1®, PIGMENT RED 48®, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026®, E.D. TOLUIDINE RED® e BON RED C® disponível da Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL®, HOSTAPERM PINK E® da Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA® disponível da E.I. DuPont de Nemours & Company, e outros mais. Geralmente, os corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta, ou amarelo, e suas mistura. Exemplos de magentas são tintura de quinacridona e antraquinona substituída por 2,9-dimetila identificada no Color Index como CI 60710, CI Dispersed Red 15, tintura de diazo identificada no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19, e outros mais. Exemplos ilustrativos de cianos incluem pigmento de tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, ftalocianina de x-cobre listados no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, e Anthrathrene Blue, identificados no Color Index como CI 69810, Special Blue

X-2137, e outros mais. Exemplos ilustrativos de amarelos são 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas de amarelo diarilida, um pigmento de monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma amina sulfonamida de nitrofenila identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGL. As magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK®, e componentes de ciano também podem ser selecionados como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), e tinturas coloridas tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunspers Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos anteriores, e outros mais.

30 Cera

Opcionalmente, uma cera também pode ser combinada com a resina e o corante opcional na formação das partículas de toner. Quando

incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner, nas modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de toner.

5 Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio ponderado de cerca de 500 a cerca de 20000, nas modalidades de cerca de 1000 a cerca de 10000. As ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno tais como as comercialmente disponíveis da Allied Chemical e Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLYWAX® da Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis da Michaelman, Inc. e da Daniels Products Company, EPOLENE N-15® comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P®, um polipropileno de baixo peso médio molecular ponderado disponível da Sanio Kasei K. K.; ceras de origem vegetal, tais como a cera de carnaúba, 15 cera de arroz, cera de candelila, cera sumacs e óleo de jojoba; ceras de origem animal, tais como cera de abelha; ceras de origem mineral e ceras à base de petróleo, tais como cera montanha, ozocerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina e cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas 20 a partir de ácido graxo superior e álcool superior, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou polivalente, tal como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e tetra beenato de pentaeritritol; ceras éster obtidas a partir do ácido graxo 25 superior e multímeros de álcool polivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenglicol, diestearato de diglicerila e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido superior de sorbitano, tais como monoestearato de sorbitano, e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tais como estearato de colesterol. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por 30 exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550®, SUPERSLIP 6530® disponíveis da Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190®, POLY-

FLUO 200®, POLYSILK 19®, POLYSILK 14® disponíveis da Micro Powder Inc., ceras de amida fluoradas misturadas, por exemplo, MICROSPERSION 19® também disponível da Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão polimérica acrílica, por exemplo, 5 JONCRYL 74®, 89®, 130®, 537®, e 538®, todos disponíveis da SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e cera SC Johnson. Misturas e combinações das ceras anteriores também podem ser utilizadas nas modalidades. As ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação do rolo de 10 fundição.

Preparação de Toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro da competência de uma pessoa versada na técnica. Embora as modalidades relativas à produção de partículas de toner sejam descritas abaixo no que diz respeito aos processos de agregação de emulsão, qualquer 15 método adequado de preparação de partículas de toner pode ser utilizado, incluindo os processos químicos, tais como os processos de suspensão e encapsulamento divulgados nas Patentes US nºs 5.290.654 e 5.302.486, cujas divulgações de cada uma são por meio desta incorporadas por referência na sua totalidade. Nas modalidades, as composições de toner e as 20 partículas de toner podem ser preparadas pelos processos de agregação e aglutinação em que as partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho apropriado de partículas de toner e depois aglutinadas para alcançar a forma final da partícula de toner e morfologia.

25 Nas modalidades, as composições de toner podem ser preparadas pelos processos de agregação de emulsão, tais como um processo que inclui a agregação de uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos como descrito 30 acima, e depois a aglutinação da mistura de agregados. Uma mistura pode ser preparada mediante a adição de um corante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que também podem estar opcionalmente em uma dis-

persão, incluindo um tensoativo, para a emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou coisa parecida. Nas modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado de cerca de 4 a cerca de 5. Adicionalmente, nas modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, a homogeneização pode ser executada através da mistura em cerca de 600 a 4000 rotações por minuto. A homogeneização pode ser executada por qualquer meio adequado, incluindo, por exemplo, um homogeneizador sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Seguinte à preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Os agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um cátion divalente ou um material de cátion polivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, haletos de polialumínio tal como o cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio tais como sulfossilicato de polialumínio (PASS), e sais metálicos solúveis em água incluindo o cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de potássio alumínio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre e combinações destes. Nas modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg) da resina.

O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1% a cerca de 8% em peso, nas modalidades de cerca de 0,2% a cerca de 5% em peso, em outras modalidades de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, da resina na mistura. Isso fornece uma quantidade suficiente de agente para a agregação.

A fim de controlar a agregação e subsequente aglutinação das partículas, nas modalidades o agente de agregação pode ser medido na mistura ao longo do tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura ao longo de um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, nas modalidades de cerca de 30 a cerca de 200 minutos. A adição do agente também pode ser feita enquanto a mistura for mantida sob condições agitadas, nas modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1000 rpm, em outras modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm, e em uma temperatura que fica abaixo da temperatura de transição vítrea da resina conforme debatido acima, nas modalidades de cerca de 30°C a cerca de 90°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

As partículas podem ser deixadas agregar até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado se refere ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes da formação, e o tamanho da partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que o tamanho de partícula seja alcançado. As amostras podem ser tiradas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Coulter Counter, com relação ao tamanho médio de partícula. A agregação pode assim prosseguir mediante a manutenção da temperatura elevada, ou a elevação lenta da temperatura para, por exemplo, cerca de 30°C a cerca de 99°C, e a sustentação da mistura nesta temperatura durante um período de tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 10 horas, nas modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto mantém a agitação, para fornecer as partículas agregadas. Assim que o tamanho de partícula desejado predeterminado seja alcançado, então o processo de crescimento é interrompido. Nas modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado está dentro das faixas de tamanho de partícula do toner mencionadas acima.

O crescimento e a formação das partículas após a adição do agente de agregação podem ser executados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e a formação podem ser executados sob condições em que a agregação ocorre em separado da aglutinação. Pa-

ra os estágios de agregação e aglutinação separados, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, nas modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C, o que pode estar abaixo da temperatura de transição vítrea da resina como debatido acima.

Partículas

Assim que o tamanho final desejado das partículas de toner for alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com base em um valor de cerca de 3 a cerca de 10, e nas modalidades de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, para interromper, o crescimento do toner. A base utilizada para interromper o crescimento de toner pode incluir qualquer base adequada tal como, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino tais como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, suas combinações, e outros mais. Nas modalidades, o ácido etileno diamina tetracético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar o pH para os valores desejados observados acima.

Resina estrutural

Nas modalidades, após a agregação, mas antes da aglutinação, uma estrutura pode ser aplicada nas partículas agregadas.

As resinas que podem ser utilizados para formar a estrutura incluem, mas não são limitadas a elas, as resinas amorfas descritas acima para uso no núcleo. Uma tal resina amorfa pode ser uma resina de baixo peso molecular, uma resina de alto peso molecular, ou combinações destas. Nas modalidades, uma resina amorfa que pode ser usada para formar uma estrutura de acordo com a presente invenção pode incluir um poliéster amorfo da fórmula I acima.

Em algumas modalidades, a resina amorfa utilizada para formar a estrutura pode ser reticulada. Por exemplo, a reticulação pode ser alcançada através da combinação de uma resina amorfa com um reticulador, às vezes aqui referido, nas modalidades, como um iniciador. Exemplos de reticuladores adequados incluem, mas não são limitados a eles, por exemplo, iniciadores de radical livre ou térmicos tais como os peróxidos orgânicos e

compostos azo acima descritos como adequados para a formação de um gel no núcleo. Exemplos de peróxidos orgânicos adequados incluem peróxidos de diacila tais como, por exemplo, peróxido de decanoíla, peróxido lauroíla e peróxido de benzoíla, peróxidos de cetona tais como, por exemplo, peróxido de ciclo-hexanona e metil etil cetona, peroxiésteres alquílicos tais como, por exemplo, peróxi neodecanoato de t-butila, 2,5-dimetil 2,5-di(hexanoil peróxi de 2-etila) hexano, hexanoato de t-amil peróxi 2-etila, hexanoato de t-butil peróxi 2-etila, acetato de t-butil peróxi, acetato de t-amil peróxi, benzoato de t-butil peróxi, benzoato de t-amil peróxi, carbonato de oo-t-butil o-isopropil mono peróxi, 2,5-dimetil 2,5-di (peróxi de benzoíla) hexano, carbonato de oo-t-butil o-(2-etil hexila) mono peróxi, e carbonato de oo-t-amil o-(2-etil hexila) mono peróxi, peróxidos de alquila tais como, por exemplo, peróxido de di-cumila, 2,5-dimetil 2,5-di (t-butil peróxi) hexano, peróxido de t-butil cumila, α - α -bis (t-butil peróxi) di-isopropil benzeno, peróxido de di-t-butila e 2,5-dimetil 2,5-di (t-butil) hexina-3, hidroperóxidos de alquila tais como, por exemplo, 2,5-diidro peróxi 2,5-dimetil hexano, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butil e hidroperóxido de t-amila, e peroxicetáis de alquila tais como, por exemplo, n-butil 4,4-di (t-butil peróxi) valerato, 1,1-di (t-butil peróxi) 3,3,5-trimetil ciclo-hexano, 1,1-di (t-butil peróxi) ciclo-hexano, 1,1-di (t-amil peróxi) ciclo-hexano, 2,2-di (t-butil peróxi) butano, etil 3,3-di (t-butil peróxi) butirato e etil 3,3-di (t-amil peróxi) butirato, e combinações destes. Exemplos de compostos azo adequados incluem 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), azobis-isobutironitrila, 2,2'-azobis (isobutironitrila), 2,2'-azobis (2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis (metil butironitrila), 1,1'-azobis (ciano ciclo-hexano), outros compostos conhecidos similares, e suas combinações.

O reticulador e a resina amorfa podem ser combinados durante um tempo suficiente e em uma temperatura suficiente para formar o gel de poliéster reticulado. Nas modalidades, o reticulador e a resina amorfa podem ser aquecidos para uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, nas modalidades de cerca de 30°C a cerca de 95°C, durante um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, nas modalidades de cerca de

5 minutos a cerca de 5 horas, para formar uma resina de poliéster reticulada ou gel de poliéster adequado para uso como uma estrutura.

Onde utilizado, o reticulador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,001% em peso a cerca de 5% em peso da resina, nas modalidades de cerca de 0,01% em peso a cerca de 1% em peso da resina. A quantidade de CCA pode ser reduzida na presença de reticulador ou iniciador.

Uma resina de poliéster isolada pode ser utilizada como a estrutura ou, como observado acima, nas modalidades uma primeira resina de poliéster pode ser combinada com outras resinas para formar uma estrutura. Múltiplas resinas podem ser utilizadas em qualquer quantidade adequada. Nas modalidades, uma primeira resina de poliéster amorfa, por exemplo, uma resina amorfa de baixo peso molecular de fórmula I, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina estrutural total, nas modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina estrutural total. Assim, nas modalidades uma segunda resina, nas modalidades uma resina amorfa de alto peso molecular, pode estar presente na resina estrutural em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina estrutural total, nas modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina estrutural.

Aglutinação

Seguinte à agregação com o tamanho de partícula desejado e aplicação de uma resina estrutural opcional descrita acima, as partículas podem então ser aglutinadas na forma final desejada, a aglutinação sendo alcançada, por exemplo, mediante o aquecimento da mistura para uma temperatura adequada. Esta temperatura pode, nas modalidades, ser de cerca de 40°C a cerca de 99°C, nas modalidades de cerca de 50°C a 95°C. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser utilizadas, ficando entendido que a temperatura é uma função das resinas utilizadas.

A aglutinação também pode ser realizada com agitação, por exemplo, em uma velocidade de cerca de 50 rpm a cerca de 1000 rpm, nas

modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 600 rpm. A aglutinação pode ser executada durante um período de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, nas modalidades de cerca de 5 minutos a cerca de 10 horas.

5 Após a aglutinação, a mistura pode ser esfriada para a temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O esfriamento pode ser rápido ou lento, como desejável. Um método de esfriamento adequado pode incluir a introdução de água fria em um envoltório ao redor do reator. Após o esfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e depois secadas. A secagem pode ser executada por
10 qualquer método adequado para a secagem incluindo, por exemplo, a secagem por congelamento.

Aditivos

Nas modalidades, as partículas de toner também podem conter outros aditivos, conforme o desejado ou requerido. Por exemplo, podem ser
15 misturadas com as partículas de toner as partículas de aditivo externas incluindo os aditivos auxiliares de fluxo, cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de toner.

Nas modalidades, um pacote de aditivos para adição ao toner de acordo com a presente invenção pode incluir uma combinação de compo-
20 nentes. Um primeiro componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir uma sílica que possui um tratamento de superfície, nas modalidades, um tratamento com um siloxano tal como siloxano de polidimetila, tetrassiloxano de octametilciclo, suas combinações, e outros mais. Tais sílicas incluem, nas modalidades, uma superfície
25 da sílica tratada com siloxano de polidimetila, tal como RY50L disponível da Evonik (Nippon Aerosil). Tais sílicas podem ser de um tamanho de cerca de 5 a cerca de 100 nanômetros, nas modalidades de cerca de 10 a cerca de 90 nanômetros. Tais sílicas podem estar presentes em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2,5% em peso
30 do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,75% em peso a cerca de 2% em peso do pacote de aditivos. O primeiro componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em uma quantidade de cerca de

1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 1,2% em peso a cerca de 1,35% em peso das partículas de toner.

Um segundo componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos de presente invenção pode incluir uma sílica que possui um tratamento de superfície, nas modalidades, um tratamento com um silazano tal como hexametildissilazano, silazano cíclica, suas combinações e outros mais. Tais sílicas incluem, nas modalidades, uma sílica de superfície tratada com hexametildissilazano, tal como RX50 disponível da Evonik (Nippon Aerosil). Tais sílicas podem ser de um tamanho de cerca de 5 a cerca de 100 nanômetros, nas modalidades de cerca de 10 a cerca de 90 nanômetros. Tais sílicas podem estar presentes em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,3% em peso a cerca de 2% do peso do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,5% em peso a cerca de 1,75% em peso do pacote de aditivos. O segundo componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95% em peso das partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,76% em peso a cerca de 0,94% em peso das partículas de toner.

Um terceiro componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir uma sílica de sol-gel que possui um tratamento de superfície, nas modalidades, um tratamento com um silazano tal como hexametildissilazano, silazano cíclico, suas combinações e outros mais. Tais sílicas incluem, nas modalidades, a superfície de sílica de sol-gel tratada com hexametildissilazano que pode ser utilizada inclui X24-9163A disponível da Nisshin Chemical Kogyo. Tais sílicas de sol-gel podem ser de um tamanho de cerca de 50 a cerca de 300 nanômetros, nas modalidades de cerca de 70 a cerca de 250 nanômetros. Tais sílicas de sol-gel podem estar presentes em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 3% em peso do pacote de aditivo, nas modalidades de cerca de 0,3% em peso a cerca de 2,8% em peso do pacote de aditivos. O terceiro componente do pacote de aditivos pode assim estar pre-

sente em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 2,5% em peso das partículas de toner incluindo o tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,6% em peso a cerca de 2,3% em peso das partículas de toner, nas modalidades de cerca de 0,7% em peso a cerca de 2,2% em peso das partículas de toner.

Um quarto componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir um titânio que possui um tratamento de superfície, nas modalidades, um tratamento com silano tal como decilsilano, deciltrimetoxissilano, butiltrimetoxissilano, octilsilano, isobutiltrimetoxissilano, combinações destes e outros mais. Tal titânio inclui, nas modalidades, uma superfície de titânio tratada com butiltrimetoxissilano, tal como STT100H, disponível da Titan Koygo. Tal titânio pode ser de um tamanho de cerca de 10 a cerca de 150 nanômetros, nas modalidades de cerca de 20 a cerca de 140 nanômetros. Tal titânio pode estar presente em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 2% em peso do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,9% em peso do pacote de aditivos. O quarto componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso de partículas de toner incluindo o tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,3% em peso a cerca de 1,1% em peso das partículas de toner, nas modalidades de cerca de 0,35% em peso a cerca de 1,05% em peso das partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos.

Um quinto componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir um óxido de metal tal como dióxido de cério, óxido de estanho, suas combinações e outros mais. Nas modalidades, um tal óxido de metal pode incluir o dióxido de cério, tal como E10, disponível da Mitsui Mining & Smelting. Tais óxidos de metal podem estar presentes em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1% em peso do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,95% em peso do pacote de aditivos. O quinto componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em

uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso de partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,22% em peso a cerca de 0,33% em peso das partículas de toner.

Um sexto componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir sais de metal e sais de metal de ácidos graxos inclusivos de sais tais como estearato de zinco, estearato de cálcio, suas combinações e outros mais. Tais sais de metal incluem um estearato de zinco tal como ZnFP, comercialmente disponível da NOF. Tal sal de metal pode ser de um tamanho de cerca de 0,2 a cerca de 20 microns, nas modalidades de cerca de 0,4 a cerca de 18 microns. Tal sal de metal pode estar presentes em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 1% em peso do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,1% em peso a cerca de 0,95% em peso do pacote de aditivos. O sexto componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,17% em peso a cerca de 0,23% em peso das partículas de toner.

Um sétimo componente que pode ser utilizado em um pacote de aditivos da presente invenção pode incluir um polímero baseado em um acrilato, metacrilato, suas combinações, e outros mais. Tais polímeros incluem partículas de polímero de poli(metacrilato de metila) (PMMA), incluindo aqueles vendidos como MP116CF da Soken. Um tal polímero pode estar presente em um pacote de aditivos em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,5% em peso do pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,4% em peso do pacote de aditivos. O sétimo componente do pacote de aditivos pode assim estar presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das partículas de toner incluindo tal pacote de aditivos, nas modalidades de cerca de 0,42% em peso a cerca de 0,58% em peso das partículas de toner.

Nas modalidades, um pacote de aditivo exemplar da presente invenção pode incluir os seguintes componentes:

1. uma superfície de sílica tratada com polidimetilsiloxano, tal como RY50L disponível da Evonik (Nippon Aerosil);

2. uma superfície de sílica tratada com hexametildissilazano, tal como RX50 disponível da Evonik (Nippon Aerosil);

5 3. uma superfície de sílica de sol-gel tratada com hexametildissilazano, tal como X24-9163A disponível da Nisshin Chemical Kogyo;

4. uma superfície de titânio tratada com butiltrimetoxissilano, tal como STT100H disponível da Titan Kogyo;

10 5. um dióxido de cério, tal como E10 disponível na Mitsui Mining & Smelting;

6. um estearato de zinco, tal como ZnFP disponível da NOF; e

7. partículas de polímero de PMMA, tais como MP116CF disponível da Soken.

15 A tabela 1 abaixo resume um pacote de aditivos exemplar da presente invenção.

TABELA 1

Aditivos de Toner					
aditivo	% em peso	Faixa funcional, % em peso	Tamanho de partícula (D50v)	Funções no projeto de toner	
RY50L	1,28	1,15 – 1,40	40 nm	Permitir uma boa transferência, diminuir o caráter vazioso	
RX50	0,86	0,76 – 0,95	40 nm	Diminuir a deterioração da carga, permitir uma boa transferência	
X24	0,73	0,65 – 1,90	93 - 130 nm	Permitir uma boa transferência & melhorar a limpeza da lâmina	
STT100H	0,88	0,44 – 0,98	10 - 25 nm	Controlar o fluxo, a carga (A/C), a distribuição de carga	
ZnFP	0,18	0,14 – 0,22	4 - 6 µm	Impedir a formação de película, reduzir o desgaste de fotorreceptor	
E10	0,28	0,22 – 0,33	0,5 – 0,8 µm	remover o produto da descarga	
MP116CF	0,50	0,40 – 0,60	0,36 – 0,5 µm	Impedir a formação de película, diminuir o dano das lâminas	

As proporções relativas destes aditivos podem ser selecionadas para otimizar o comportamento de carga das partículas de toner incluindo tais aditivos, e para proporcionar o desempenho ideal de um toner em uma máquina eletrofotográfica. Por exemplo, as quantidades dos materiais acima
5 podem ser otimizadas como se segue:

(1) otimizar o teor de dióxido de titânio e cério para adequadamente controlar a formação de película da zona C ((10°C) 50°F/15% RH) e evitar o dano das lâmina, reduzindo assim o desgaste e anulação do fotorreceptor;

10 (2) utilizar a superfície de titânio tratada com butiltrimetoxissilano para melhorar a deterioração de carga da zona A ((28,33°C) 83 °F/85% RH); e

(3) introduzir lubrificantes tais como estearato de zinco e partículas de polímero para reduzir o desgaste e anulação do fotorreceptor.

15 O pacote de aditivos da presente invenção pode ser aplicado simultaneamente com a resina estrutural descrita acima ou após a aplicação da resina estrutural.

Nas modalidades, o pacote de aditivos da presente invenção pode ser aplicado através da mistura com partículas de toner pré-formadas.
20 Tal mistura pode ser conduzida utilizando dispositivos de combinação e mistura comercialmente disponíveis e dentro da competência daqueles versados na técnica. Tal combinação e/ou mistura pode ocorrer em uma taxa de cerca de 500 rotações por minuto (rpm) a cerca de 2000 rpm, nas modalidades de cerca de 600 rpm a cerca de 1900 rpm, durante um período de tempo
25 de cerca de 2 a cerca de 20 minutos, nas modalidades de cerca de 4 a cerca de 18 minutos.

Assim, de acordo com a presente invenção, a combinação e/ou mistura dos aditivos com as partículas de toner pode utilizar uma potência específica de cerca de 60 watts por libra (W/lb) de toner e aditivos a cerca de
30 100 W/lb de toner e aditivos, nas modalidades de cerca de 62 W/lb de toner e aditivos a cerca de 98 W/lb de toner e aditivos. A energia específica aplicada na combinação e/ou mistura dos aditivos com as partículas de toner

pode ser de cerca de 6,7 horas watt por libra (W-h/lb) de toner e aditivos a cerca de 20 W-h/lb de toner e aditivos, nas modalidades de cerca de 7,2 W-h/lb de toner e aditivos a cerca de 19 W-h/lb de toner e aditivos. Nas modalidades, os aditivos podem ser aplicados nas partículas de toner mediante a
5 mistura com uma potência específica de cerca de 80 W/lb de toner e aditivos e uma energia específica de cerca de 13,3 W-h/lb de toner e aditivos.

Nas modalidades, os toners da presente invenção podem ser utilizados como toners de fusão ultrabaixa fusão (ULM). Nas modalidades, as partículas de toner incluindo o pacote de aditivos da presente invenção po-
10 dem ter as seguintes características:

(1) diâmetro médio de volume (também referido como "diâmetro médio da partícula em volume") de cerca de 3 a cerca de 25 μm , nas modalidades de cerca de 4 a cerca de 15 μm , em outras modalidades de cerca de 5 a cerca de 12 μm .

15 (2) Distribuição de Tamanho Geométrico Médio Numérico (GSDn) e/ou Distribuição de Tamanho Geométrico Médio em Volume (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, nas modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,4.

(3) Circularidade de cerca de 0,93 a cerca de 1, nas modalidades de cerca de 0,95 a cerca de 0,99 (medido com, por exemplo, um anali-
20 sador Sysmex FPIA 2100).

(4) um brilho de cerca de 20 Gardner Gloss Units (ggu) a cerca de 80 ggu, nas modalidades de cerca de 30 ggu a cerca de 70 ggu.

As características das partículas de toner podem ser determina-
das por qualquer técnica e mecanismo adequados. O diâmetro médio de
25 partícula em volume D_{50v} , GSDv e GSDn pode ser medido por meio de um instrumento de medição tal como um da Beckman Coulter Multisizer 3, operado em conformidade com as instruções do fabricante. Amostragem representativa pode ocorrer como se segue: uma pequena quantidade de amostra de toner, cerca de 1 grama, podem ser obtida e filtrada através de uma tela
30 de 25 micrômetros, depois colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra depois operando em um Beckman Coulter Multisizer 3.

Os toners produzidos em conformidade com a presente invenção podem possuir excelentes características de carga quando exposto às condições extremas de umidade relativa (RH). A zona de baixa umidade (zona C) pode ser de cerca de 10 °C/15% RH, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) pode ser de cerca de 28 °C/85% RH. OS toners da presente invenção podem possuir carga de zona A de cerca de -3 µC/g a cerca de -60 µC/g, nas modalidades de cerca de -4 µC/g a cerca de -50 µC/g, uma carga de toner de origem por relação de massa (Q/M) de cerca de -3 µC/g a cerca de -60 µC/g, nas modalidades de cerca de -4 µC/g a cerca de -50 µC/g, e uma carga triboelétrica final de -4 µC/g a cerca de -50 µC/g, nas modalidades de cerca de -5 µC/g a cerca de -40 µC/g.

Reveladores

As partículas de toner assim obtidas podem ser formuladas em uma composição de revelador. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas portadoras para conseguir uma composição de revelador de dois componentes. A concentração de toner no revelador pode ser de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do revelador, nas modalidades de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do revelador.

Portadores

Exemplos de partículas portadoras que podem ser utilizadas para misturar com o toner incluem aquelas partículas que são capazes de triboelectricamente obter uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Exemplos ilustrativos de partículas portadoras adequadas incluem zircão granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, dióxido de silício, e outros mais. Outros portadores incluem aqueles divulgados nas Patentes US nºs 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

As partículas portadoras selecionadas podem ser usadas com ou sem revestimento. Nas modalidades, as partículas portadoras podem incluir um núcleo com um revestimento sobre ele que pode ser formado a partir de uma mistura de polímeros que não estão na sua proximidade imediata da série triboelétrica. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de

metila e/ou silanos, tais como o silano de trietóxi, tetrafluoroetilenos, outros revestimentos conhecidos e assim por diante. Por exemplo, os revestimentos contendo fluoreto de polivinilideno, disponível, por exemplo, como KY-NAR 301F®, e/ou metacrilato de polimetila, por exemplo, tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 300000 a cerca de 350000, tal como comercialmente disponível da Soken, podem ser utilizados. Nas modalidades, fluoreto de polivinilideno e metacrilato de polimetila (PMMA) podem ser misturados em proporções de cerca de 30 a cerca de 70% em peso a cerca de 70 a cerca de 30% em peso, nas modalidades de cerca de 40 a cerca de 60% em peso a cerca de 60 a cerca de 40% em peso. O revestimento pode ter um peso de revestimento, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do portador, nas modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso do portador.

Nas modalidades, o PMMA pode opcionalmente ser copolimerizado com qualquer comonômero desejado, contanto que o copolímero resultante retenha um tamanho adequado de partícula. Os comonômeros adequados podem incluir aminas de monoalquila ou dialquila, tais como metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopropilaminoetila ou metacrilato de t-butilaminoetila, e outros mais. As partículas portadoras podem ser preparadas através da mistura do núcleo do portador com o polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas portadoras revestidas, até a sua aderência ao núcleo do portador mediante o impacto mecânico e/ou atração eletrostática.

Vários meios adequados eficazes podem ser usados para aplicar o polímero na superfície das partículas portadoras do núcleo, por exemplo, mistura em rolo de cascata, queda, moagem, agitação, pulverização com nuvem de pó eletrostática, leiteo fluidizado, processamento de disco eletrostático, cortina eletrostática, suas combinações, e outros mais. A mistura de partículas portadoras do núcleo e polímero pode depois ser aquecida para permitir que o polímero se dissolva e se funda nas partículas portadoras

do núcleo. As partículas portadoras revestidas podem então ser esfriadas e depois disso, classificadas para um tamanho de partícula desejado.

5 Nas modalidades, os portadores adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 100 μm em tamanho, nas modalidades de cerca de 50 a cerca de 75 μm em tamanho, revestido com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, nas modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, de uma mistura polimérica condutiva incluindo, por exemplo, acrilato de metila e negro de fumo usando o processo descrito nas Patentes US n^{os} 5.236.629 e 5.330.874.

10 As partículas portadoras podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de toner. No entanto, diferentes porcentagens de toner e portador podem ser usadas para obter uma composição de revelador com as características desejadas.

15 Formação de Imagem

Os toners podem ser utilizados para os processos eletrofotográficos ou xerográficos, incluindo aqueles divulgados na Patente US n^o 4.295.990, cuja invenção é por meio desta incorporada por referência em sua totalidade. Nas modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de desenvolvimento de imagem pode ser utilizado em um dispositivo de desenvolvimento de imagem, incluindo, por exemplo, o desenvolvimento de pincel magnético, desenvolvimento de um único componente de sobressalto, desenvolvimento de limpeza híbrido (HSD), e outros mais. Estes sistemas de desenvolvimento e similares estão dentro da competência daqueles versados na técnica.

25 Os processos de formação de imagem incluem, por exemplo, a preparação de uma imagem com um dispositivo xerográfico incluindo um componente de carga, um componente de formação de imagem, um componente fotocondutor, um componente de desenvolvimento, um componente de transferência, e um componente de fusão. Nas modalidades, o componente de desenvolvimento pode incluir um revelador preparado pela mistura de um portador com uma composição de toner aqui descrita. O dispositivo

xerográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade em preto e branco, uma impressora colorida, e outras mais.

Depois que a imagem é formada com toners/reveladores através de um método adequado de desenvolvimento de imagem tal como qualquer
5 um dos métodos acima mencionados, a imagem pode então ser transferida para um meio receptor de imagem tal como papel e outros mais. Nas modalidades, os toners podem ser utilizados no desenvolvimento de uma imagem em um dispositivo de desenvolvimento de imagem utilizando um membro do
10 rolo de fusão. Os membros de rolo de fusão são dispositivos de fusão de contato que estão dentro da competência daqueles versados na técnica, em que o calor e a pressão do rolo podem ser utilizados para fundir o toner no meio receptor de imagem. Nas modalidades, o membro de fusão pode ser aquecido para uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner,
15 por exemplo, em temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, nas modalidades de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades de cerca de 90°C a cerca de 140°C, após ou durante a fusão no substrato de recepção da imagem.

Os exemplos que seguem são apresentados para ilustrar as
20 modalidades da presente invenção. Estes exemplos são destinados a serem meramente ilustrativos e não são destinados para limitar o escopo da presente invenção. Da mesma forma, as partes e porcentagens são em peso a não ser que de outra maneira indicada. Como aqui usado, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

25 EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Preparação de Resina de Poliéster Amorfa de Baixo Peso Molecular (Látex A). Uma dispersão de um látex de resina amorfa poli(bisfenol A-coácido fumárico propoxilado) foi preparada através de um processo de e-
30 mulsificação em fase de imersão (PIE) utilizando a seguinte formulação: 10/5/1/0,1/20 (Resina/metil etil cetona (MEK)/álcool isopropílico (IPA), amônia/água deionizada. O reator foi aquecido com um ponto de fixação de en-

voltório de 60 °C. Um antiespumante, TEGO FOAMEX 830 (aproximadamente 700 ppm), foi adicionado de forma incremental ao reator através de uma porta de carga. Assim que o reator atingiu uma temperatura de cerca de 58 °C, a destilação a vácuo começou. Após cerca de 36 minutos, o reator alcançou uma pressão de cerca de 74 mm de Hg. A dispersão de resina de Látex A foi então rapidamente destilada, o que reduziu a temperatura do reator para cerca de 45 °C. A quantidade total de tempo para atingir a quantidade desejada de solventes residuais (< 100 ppm) foi de cerca de 14 a cerca de 16 horas. Após a secagem, o Látex A possuía um Mw de cerca de 19,8 Kpse, Mn de cerca de 4,9 Kpse, uma Tm de cerca de 115,7°C e uma Tg de cerca de 59,2°C, com um tamanho médio de partícula, D50, ao redor de 170 nm.

Preparação de Resina Poliéster Amorfa de Alto Peso Molecular (Látex B). Uma dispersão de resina de um látex de resina amorfa poli(bisfenol A-coácido fumárico propoxilado) foi preparada através de um processo de emulsificação em fase de imersão (PIE) utilizando a seguinte formulação: 10/5/1/0,1/20 (Resina/metil etil cetona (MEK)/álcool isopropílico (IPA), amônia/água deionizada. O reator foi aquecido com um ponto de fixação de envoltório de 60°C. Um antiespumante, TEGO FOAMEX 830 (aproximadamente 700 ppm), foi adicionado de forma incremental ao reator através de uma porta de carga. Assim que o reator atingiu uma temperatura de cerca de 56,4°C, a destilação a vácuo começou. Após cerca de 45 minutos, o reator alcançou uma pressão de cerca de 116 mm de Hg. A dispersão de resina de Látex B foi então rapidamente destilada, o que reduziu a temperatura do reator para cerca de 44,5°C. A quantidade total de tempo para atingir a quantidade desejada de solventes residuais (< 100 ppm) foi de cerca de 14 a cerca de 16 horas. Após a secagem, o Látex B possuía um Mw de cerca de 93,9 Kpse, Mn de cerca de 6,3 Kpse, uma Tm de cerca de 128,6°C e uma Tg de cerca de 56,1°C, com um tamanho médio de partícula, D50, ao redor de 170 nm.

Preparação de Resina de Poliéster Cristalina (Látex C). Uma extrusora ZSK-53, equipada com um funil de alimentação e orifícios de admissão de injeção de líquido, foi aquecida para aproximadamente 95°C e ali-

mentada com uma mistura de 0,1 a 5,0 partes de hidróxido de sódio, cerca de 0,1 a 10 partes de um tensoativo, DOWFAX 2A1, e cerca de 100 partes de uma resina de poliéster cristalina (poli(dodecandioicácido-cononandiol). A água aquecida para cerca de 80 a 95°C foi alimentada no primeiro orifício de admissão de injeção da extrusora em uma taxa de alimentação de cerca de 3 a 5 litros/minuto, utilizando uma bomba de diafragma, em que a mistura começou a emulsificar. A emulsão de resina de poliéster tinha um tamanho médio de partícula numérico e em volume de 58 nm e 67 nm, respectivamente. Após a secagem, as propriedades moleculares do látex foram um Mw de cerca de 23,9 Kpse e um Mn de cerca de 11,1 Kpse, e o látex de poliéster possuía um tamanho médio de partícula, D50, de cerca de 160 nm.

EXEMPLO 2

Preparação de Toner. Em um reator de 6000 galões, cerca de 14 partes de Látex A (teor de sólidos ao redor de 35 por cento em peso), cerca de 14 partes de Látex B (teor de sólidos ao redor de 35 por cento em peso), cerca de 4,7 partes de Látex C (teor de sólidos ao redor de 30 por cento em peso), todos do exemplo 1, foram combinados com cerca de 5,8 partes de cera de polietileno IGI, (teor de sólidos de 30 por cento em peso), cerca de 6,7 partes de um pigmento ciano, Pigment Blue 15:3 (teor de sólidos de 17 por cento em peso), cerca de 0,3 partes de tensoativo DOWFAX® 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da DOW Chemical Company, e 47 partes de água deionizada foram combinados. O pH da mistura foi ajustado para cerca de 3,2 utilizando uma solução 0,3 M de ácido nítrico (HNO₃). Em seguida, 1,0 parte de uma solução de sulfato de alumínio com 10 por cento em peso (Al₂(SO₄)₃) homogeneizada utilizando um homogeneizador de bancada (Model ULTRA-TURRAX® T50 Basic da IKA) a 2000 RPM foi adicionada durante um período de 5 minutos. O reator foi depois agitado para cerca de 50 RPM e aquecido para cerca de 48°C para agregar as partículas de toner.

Quando o tamanho das partículas de toner foi determinado para ser ao redor de 5,0 µm, uma estrutura foi revestida sobre as partículas de toner. A mistura estrutural incluiu cerca de 7,6 partes de Látex A, 7,6 partes

de Látex B, 0,1 parte de tensoativo DOWFAX® 2A1 e 100 partes de água deionizada. Após o aquecimento do reator para 50°C, o tamanho das partículas de toner foi reduzido para 5,8 µm e o pH da solução foi ajustado para 5 usando uma solução de hidróxido de sódio a 4%. As RPM do reator foi depois diminuídas para cerca de 45 RPM, seguido pela adição de 0,7 parte de ácido etilenodiaminotetracético (VERSENE 100). Após o ajuste e manutenção constante do pH da solução de partículas de toner em 7,5, a solução de partículas de toner foi aquecida a uma temperatura de aglutinação de 85°C. Assim que a solução de partículas de toner alcançou a temperatura de aglutinação, o pH foi reduzido para um valor de 7,3 para permitir a esferoidização (aglutinação) do toner. Após cerca de 1,5 a 3 horas, as partículas de toner possuíam a circularidade desejada ao redor de 0,964 e foi extinta em uma temperatura menor do que 45 °C utilizando um trocador térmico. Após o esfriamento, os toners foram lavados para remover qualquer tensoativo residual e/ou qualquer íon residual, e secados para um teor de umidade abaixo de 1,2 por cento em peso.

EXEMPLO 3

Processo de Mistura de Toner Ideal para o Pacote de Aditivos. Um processo de mistura foi testado para determinar seus efeitos sobre o desempenho do toner. O pacote de aditivos incluiu sete materiais e/ou constituintes. Especificamente, o pacote de aditivos incluiu o que segue (todas as quantidades são por cento em peso das partículas de toner):

1) cerca de 1,28 por cento em peso de uma superfície de sílica tratada com polidimetilsiloxano, tal como RY50L disponível da Evonik (Nippon Aerosil);

2) cerca de 0,86 por cento em peso de uma superfície de sílica tratada com hexametildissilazano, tal como RX50 disponível da Evonik (Nippon Aerosil);

3) cerca de 0,73 por cento em peso de uma superfície de sílica de sol-gel tratada com hexametildissilazano, tal como X24-9163A disponível da Nisshin Chemical Kogyo;

4) cerca de 0,88 por cento em peso de uma superfície de titânio tratada com butiltrimetoxissilano, tal como STT100H disponível da Titan Koygo;

5) cerca de 0,28 por cento em peso de dióxido de cério, tal como E10 disponível da Mitsui Mining & Smelting;

6) cerca de 0,18 por cento em peso de um estearato de zinco, tal como ZnFP disponível da NOF; e

7) cerca de 0,50 por cento em peso de partículas de polímero PMMA, tais como MP116CF disponível da Soken.

Observou-se que a força de mistura específica e a energia de mistura específica foram parâmetros importantes para a funcionalidade do toner. Os fatores que controlaram estes parâmetros foram a velocidade do instrumento e tempo de mistura, respectivamente. Uma visão geral da energia e força observadas de fornecer propriedades adequadas de toner é resumida na tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Energia Específica (W.hr/lb)	20	x	x	x
	13.3	x	x	x
	6.7	x	x	x
		80	95	110
		Força Específica (W/lb)		

O x na tabela 2 significa que um toner foi testado na Energia Específica e Força Específica.

As condições de mistura otimizadas são apresentadas na tabela 2. Para a carga de toner máxima tanto de coesão mais baixa quanto inicial mais elevada (q/d), a energia específica foi observada ter um efeito significativo conforme mostrado nas figuras 1 e 2.

As condições otimizadas para o pacote de aditivos resultaram em uma coesão mais baixa, assim como posição máxima q/d mais elevada. Observou-se que as condições desejáveis para a mistura de aditivos foram:

Força de Mistura Específica: 80 W/lb

Energia de Mistura Específica: 13,3 W-hr/lb

Carga do Recipiente: 0,33 lb de toner/L

EXEMPLO 4

5 Além do toner ciano descrito no exemplo 2, um toner amarelo foi produzido seguindo o procedimento do exemplo 2, usando cerca de 6,8 partes de um pigmento PY17; um toner magenta foi produzida seguindo o procedimento do exemplo 2, usando cerca de 10,9 partes de pigmentos PR122/26; e um toner preto foi produzido após o procedimento do exemplo
10 2, utilizando cerca de 8,3 partes de pigmentos Nipex 35/PB 15:03.

Aditivos foram adicionados a cada um dos toners em partes por cem (HPP) em relação ao peso do toner de origem, e foram sílica RY50L (1,29%), sílica RX50 (0,86%), sílica de sol-gel X24 (0,73%), titânia STT100H (0,88%), óxido de cério E10 (0,275%), estearato de zinco ZnFP (0,18%), e
15 PMMA MP116CF (0,50%).

Os toners foram misturados com os aditivos em um misturador Henschel de 10 litros usando 3,3 libras de partículas de toner em cerca de 2640 rpm durante cerca de 10 minutos. Os toners adicionais foram misturados com aditivos em um misturador de produção Henschel de 1200 litros
20 usando cerca de 500 libras de partículas de toner em cerca de 865 rpm durante cerca de 10 minutos. Os toners foram peneirados utilizando um mecanismo de peneira Alpine Jet peneira e uma tela de 45 μ m.

As imagens de micrografia eletrônica de varredura dos toners resultantes, com aditivos, foram obtidas com um microscópio eletrônico de
25 varredura de emissão de campo Hitachi ou Amray. Os resultados são apresentados nas figuras 3A (ciano), 3B (amarelo), 3C (magenta) e 3D (preto).

Avaliação da cor. Os toners foram testados através de um método de teste de deposição úmida e a diferença de cor (Delta E) foi comparada com um toner EA Eco comercialmente disponível da Fuji Xerox. A diferença
30 de cor foi ≤ 2 unidades Delta E.

Avaliação de fusão. Os toners foram testados com um dispositivo de fusão de bancada Patriot (FBNF), utilizando os procedimentos de fu-

são padrão de operação em cerca de 220 mm/segundo, ao redor de 34 milissegundos de tempo de interrupção, quando aplicados a um papel CX+ com menos óleo (90 gsm não revestido). A massa alvo por unidade de área foi de cerca de 1 mg/cm². Em comparação com o toner EA Eco da Fuji Xerox,

5 os toners da presente invenção:

(1) tinham curvas de brilho similares aos toners da Fuji Xerox com uma temperatura de transição vítrea de cerca de 136°C a cerca de 140°C e um brilho máximo de cerca de 68 Gardner Gloss Units (ggu).

10 (2) tinham MFT fixa de aumento ligeiramente menor, em comparação com os toners da Fuji Xerox. Os toners testados tiveram uma MFT(Crease Area=80) de cerca de 127°C, que foi mais baixa do que o toner da Fuji Xerox (MFT(Crease Area=80)) de cerca de 132°C.

15 (3) tinham desempenho de compensação quente similares com uma extensão (Compensação quente - MFT) de cerca de 73°C a cerca de 84°C em comparação com a extensão de fusão do toner da Fuji Xerox ao redor de 78°C.

20 Teste de Máquina. Os toners ciano e amarelo acima descritos foram comparados com o toner da Fuji Xerox mediante a sua execução através de uma máquina de Xerox 700 Digital Color Press, tanto nas zonas A quanto nas zonas J. A Extensão de Concentração do Toner foi avaliada. Desempenho semelhante foi verificado nos toners tanto de ciano quanto amarelo. Os toners ciano da presente invenção apresentaram melhor Densidade 100% do que o toner da Fuji Xerox (o toner da Fuji Xerox medido duas vezes no limite superior da especificação). Os resultados são resumidos nas tabelas 3A-3B e 4A-4B abaixo.

25

Tabela 3A

Toner Ciano

Ciano	Desempenho da Zona A	Método	Mesma formulação de aditivo como Controle				Toner de sílica de sol gel inferior
			Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	
Métrica							
Densidade 100%		Densitômetro	1,65	1,64	1,71	1,75	1,51
Densidade 60%		Densitômetro	1,17	1,1	1,26	1,25	0,93
Densidade 20%		Densitômetro	0,26	0,24	0,3	0,29	0,18
L-star		IQAF	53,24	53,49	52,94	54,47	52,7
C-star		IQAF	60,29	60,04	60,59	59,03	60,33
Brilho		Medidor de brilho 75°	48,6	45,5	53,5	52,2	51,4
Fusão		Crease	20	20	20	20	20
Bkg		Visual	1	1	1	1	1
Bkg deltaE		IQAF	4,02	4,08	4,2	4,4	4,01
Direção Lateral de Coligação unif		IQAF	0,63	0,55	0,44	0,53	0,52
Direção do Processo de Coligação unif		IQAF	0,66	0,61	0,57	0,59	0,66
Mosqueado		Visual	2	2	2	2	2
Granulação		Visual	2	2	2	2	2
Inanição		Visual	2	2	2	2	2
TC		ROBOT	8,17	7,66	7,46	8,23	7,46
Tribo		ROBOT	23,73	24,23	21,04	18,29	22,07
A(t)		Calc	288,79	282,52	241,12	223,69	252,7

L-star = luminosidade

C-star = saturação

Bkg = segundo plano

Bkg deltaE = diferença de cor do segundo plano

5 Direção Lateral de Coligação unif = coligação observada na direção lateral

Direção do Processo de Coligação unif = coligação observada na direção do processo

TC = concentração de toner

Tribo = carga triboelétrica

$A(t) = (TC+4)*Tribo$

10 Tabela 3B

Ciano

Desempenho da Zona A								
Métrico	Método	Specs	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle
Densidade 100%	Densitômetro	1,27 - 1,77	1,64	1,77	1,75	1,77	1,77	1,77
Densidade 60%	Densitômetro	0,86 - 1,36	1,1	1,26	1,21	1,21	1,18	1,18
Densidade 20%	Densitômetro	0,11 - 0,39	0,24	0,3	0,25	0,25	0,22	0,22
L-star	IQAF	n/a	52,26	52,67	53,26	53,26	53,7	53,7
C-star	IQAF	n/a	61,23	60,8	60,28	60,28	59,84	59,84

Tabela 3B -continuação-

Ciano

Desempenho da Zona A									
Métrico	Método	Specs	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle
Brilho	Medidor d Brilho 75°	ciano 40 - 60	45,5	52,7	54,9	54,1			
Fusão	Crease	80	20	20	20	20			
Bkg	Visual	≤ G2	1	1	1	1			
Bkg deltaE	IQAF	n/a	3,67	3,85	4,14	4,24			
Direção Lateral de Coligação unif	IQAF	n/a	0,58	0,68	0,5	0,5			
Direção do Processo de Coligação unif	IQAF	n/a	0,72	0,62	0,65	0,54			
Mosqueado	Visual	≤ G4	2	2	2	2			
Granulação	Visual	≤ G3	2	2	2	2			
Inanição	Visual	≤ G3	2	2	2	2			
TC	ROBOT	tbd	7,79	7,7	7,89	7,52			
Tribo	ROBOT	tbd	23,39	21,42	21,73	20,69			
A(t)	Calc	tbd	275,77	250,61	258,37	238,35			

Tabela 4A

Amarelo	Desempenho da Zona A	Método	Mesma formulação de aditivo como Controle		Toner de sílica de sol gel inferior	
			Amostra 5	Amostra 6		
Métrico					Amarelo	
Densidade 100%		Densitômetro	1,5	1,48	1,44	1,32 - 1,82
Densidade 60%		Densitômetro	1,19	1,23	1,1	0,9 - 1,4
Densidade 20%		Densitômetro	0,31	0,28	0,22	0,1 - 0,38
L-star		IQAF	89,31	89,37	89,26	n/a
C-star		IQAF	94,04	91,83	90,78	n/a
Brilho		Medidor de Brilho 75°	54,3	52	52,6	40 - 60
Fusão		Crease	20	20	20	80
Bkg		Visual	1	1	1,7	≤ G2
Bkg deltaE		IQAF	3,85	3,69	3,9	n/a
Direção Lateral de Coligação unif		IQAF	0,68	0,63	0,58	n/a
Direção do Processo de Ligação unif		IQAF	0,62	0,75	0,61	n/a
Mosqueado		Visual	2	2	2	≤ G4
Granulação		Visual	2	2	2	≤ G3

Tabela 4A -continuação-

Amarelo	Mesma formulação de aditivo		Toner de sílica de sol gel inferior
	como Controle		
Desempenho da Zona A			
Métrico	Método	Amostra 5	Amarelo
Inanição	Visual	0	≤ G3
TC	ROBOT	7,17	8,22
Tribo	ROBOT	25,46	24,03
A(t)	Calc	284,39	293,50

Tabela 4B

Amarelo								
Desempenho da Zona A								
Métrico	Método	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle
Densidade 100%	Densitômetro	1,5	1,48	1,48	1,55	1,55	1,55	1,55
Densidade 60%	Densitômetro	1,17	1,2	1,24	1,26	1,26	1,26	1,26
Densidade 20%	Densitômetro	0,26	0,28	0,34	0,31	0,31	0,31	0,31
L-star	IQAF	89,3	89,26	89,3	89,39	89,39	89,39	89,39

Tabela 4B -continuação-

Amarelo

Desempenho da Zona A	Método	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle	Controle
Métrico							
C-star	IQAF	94,36	97,03	94,41	90,91	90,91	90,91
Brilho	Medidor de Brilho 75°	50,3	49,6	55,1	50,8	50,8	50,8
Fusão	Crease	20	20	20	20	20	20
Bkg	Visual	1	1	1	1	1	1
Bkg deltaE	IQAF	4,02	4,08	4,2	4,4	4,4	4,4
Direção Lateral de Coligação unif	IQAF	0,63	0,55	0,44	0,53	0,53	0,53
Direção do Processo de Coligação unif	IQAF	0,66	0,61	0,57	0,59	0,59	0,59
Mosqueado	Visual	2	2	2	2	2	2
Granulação	Visual	2	2	2	2	2	2
Inanição	Visual	0	0	0	0	0	0
TC	ROBOT	7,61	7,37	7,13	7,74	7,74	7,74
Tribo	ROBOT	25,24	24,22	23,4	21,08	21,08	21,08
A(t)	Calc	293,04	275,38	260,44	247,48	247,48	247,48

Resumo do Teste de amadurecimento. Resultados comparáveis foram encontrados entre os toners da presente invenção e o toner da Fuji Xerox. Características de carga semelhantes foram observadas para todos os toners. Os toners tinham um máximo q/d similar, mas os toners da Fuji Xerox apresentaram ampliação da distribuição q/d com o amadurecimento.

O segundo plano foi moderado para todos os toners. A implementação de glóbulos portadores (BCO) foi insignificante para todos os toners. Tensão de desenvolvimento manteve-se estável. Todos os toners apresentaram boa qualidade de imagem durante todo o teste de amadurecimento. Eficiências de transferência similares (T.E.) foram observadas para todos os toners, com os toners da presente invenção produzindo em média 78% de T.E., e o toner da Fuji Xerox produzindo em média 75% de T.E.

Resumo do Teste de extensão Tc (TCL). Em geral, resultados semelhantes foram observados para os toners. Carga de toner muito similar por relação de massa (Q/m). A carga de toner multiplicada pela concentração de toner (A) para os toners da presente invenção foi insignificante mais estável. q/d inferior (e conseqüente amplitude de distribuição de carga limitada) para os toners da presente invenção. Início similar de toner de sinal errado (em aproximadamente 11% TC). O início do segundo plano, na limpeza de campos próximos ao ponto de fixação nominal (-50Vclean mostrou segundo plano muito elevado) para ambos os toners. BCO foi insignificante para todos os toners. Eficiências de transferência similares: os toners da presente invenção apresentaram uma média de 77% de T.E., o toner da Fuji Xerox apresentou uma média de 75% de T.E.

Resumo do Teste em Modo de Falha. Em geral, resultados bastante similares entre os materiais em Aerosol Clouding, Automatic Toner Concentration (ATC) Sensor Response, Developer Clogging, Trim-bar Clogging, assim como n Cor delta E.

Será observado que as variações dos aspectos e funções divulgados acima e outros, ou alternativas destes, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas, modificações, variações ou melhorias atualmente

imprevistas ou não antecipadas nesse particular podem ser subsequentemente efetuadas por aqueles versados na técnica que também se destinam a ser incluídas pelas reivindicações que seguem. A não ser que especificamente declarado formalmente em uma reivindicação, as etapas ou componentes das reivindicações não devem ser envolvidas ou expressas do relatório descritivo ou quaisquer outras reivindicações assim como a qualquer ordem particular, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor ou material.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner compreendendo:

partículas de toner que compreende pelo menos uma resina amorfa em combinação com pelo menos uma resina cristalina, um corante
5 opcional, e uma cera opcional; e

pacote de aditivos de superfície, compreendendo:

uma sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano presente em uma quantidade de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner;

10 uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95% em peso das partículas de toner;

uma sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 1,5% em peso
15 das partículas de toner;

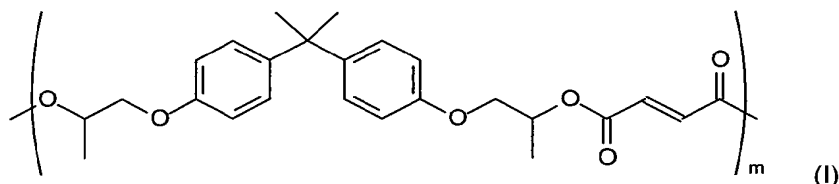
uma superfície de titânia tratada com um material selecionado do grupo consistindo em decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner;

20 um óxido de metal selecionado do grupo consistindo em óxido de cério, óxido de estanho e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner;

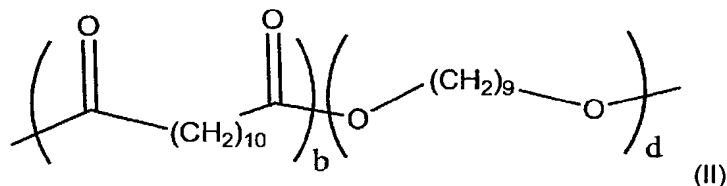
estearato de zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e

25 um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das partículas de toner.

2. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina amorfa é da fórmula:



em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000, e a resina cristalina é da fórmula:



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

- 5 3. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina amorfa compreende uma resina amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 35000 a cerca de 150000 em combinação com uma resina amorfa de baixo peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 10000 a cerca de 35000.
- 10 4. Toner de acordo com a reivindicação 3, em que a relação de resina amorfa de alto peso molecular para a resina amorfa de baixo peso molecular para a resina cristalina é de cerca 6:6:1 a cerca de 5:5:1.
- 15 5. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano está presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2,5% em peso das partículas de toner, a sílica tratada na superfície com silazano está presente em uma quantidade de cerca de 0,3% em peso a cerca de 2,0% em peso das partículas de toner, a sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano está presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 3,0% em peso das
- 20 partículas de toner, a titânia compreende superfície de titânia tratada com butiltrimetoxissilano e está presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso das partículas de toner, o óxido de metal compreende óxido de cério presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner, o estearato de
- 25 zinco está presente em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner, e o metacrilato de polimetila está presente em uma quantidade de cerca de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,5% em peso das partículas de toner.

6. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que o toner possui uma carga triboelétrica ao redor da carga triboelétrica final de $-4 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-50 \mu\text{C/g}$.

5 7. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que o toner possui um brilho de cerca de 30 ggu a cerca de 80 ggu.

8. Toner que compreende:

10 partículas de toner compreendendo pelo menos uma resina amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 35000 a cerca de 150000, em combinação com uma resina amorfa de baixo peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 10000 a cerca de 35000, em combinação com pelo menos uma resina cristalina, um corante opcional, e uma cera opcional; e

um pacote de aditivos de superfície compreendendo:

15 uma sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano presente em uma quantidade de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner;

uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95% em peso das partículas de toner;

20 uma sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 3,0% em peso das partículas de toner;

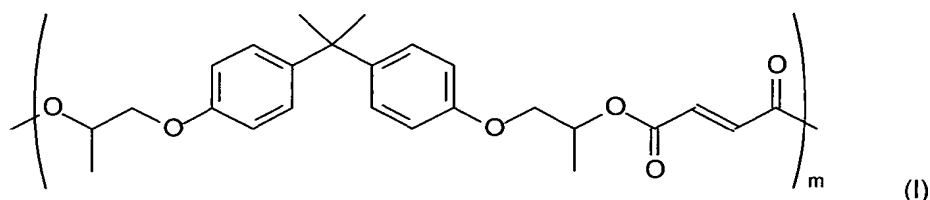
25 uma superfície de titânia tratada com um material selecionado do grupo consistindo de decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso das partículas de toner;

30 um óxido de metal selecionado do grupo consistindo de óxido de cério, óxido de estanho e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner;

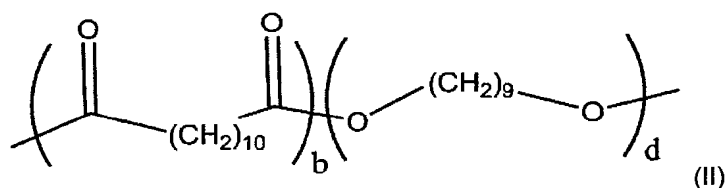
estearato de zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e

um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das partículas de toner.

9. Toner de acordo com a reivindicação 8, em que a resina amorfa de alto peso molecular amorfo, a resina amorfa de baixo peso molecular, ou ambas, são da fórmula:



em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000, e a resina cristalina é da fórmula:



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

10. Toner de acordo com a reivindicação 8, em que a relação de resina amorfa de alto peso molecular para a resina amorfa de baixo peso molecular para a resina cristalina é de cerca 6:6:1 a cerca de 5:5:1.

11. Toner de acordo com a reivindicação 8, em que a sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano está presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2,5% em peso das partículas de toner, a sílica tratada na superfície com silazano está presente em uma quantidade de cerca de 0,3% em peso a cerca de 2,0% em peso das partículas de toner, a sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano está presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 3,0% em peso das partículas de toner, a titânia compreende superfície de titânia tratada com butiltrimetoxissilano e está presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 2,0% em peso das partículas de toner, o óxido de metal compreende óxido de cério presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner, o estearato de

zinco está presente em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 1,0% em peso das partículas de toner, e o metacrilato de polimetila está presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,5% em peso das partículas de toner.

5 12. Toner de acordo com a reivindicação 8, em que o toner possui uma carga triboelétrica ao redor da carga triboelétrica final de $-4 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-50 \mu\text{C/g}$.

 13. Toner de acordo com a reivindicação 8, em que o toner possui um brilho de cerca de 30 ggu a cerca de 80 ggu.

10 14. Método que compreende:

 o contato das partículas de toner com um pacote de aditivos compreendendo:

 uma sílica tratada na superfície com polidimetilsiloxano presente em uma quantidade de cerca de 1,15% em peso a cerca de 1,4% em peso das partículas de toner;

15 uma sílica tratada na superfície com silazano presente em uma quantidade de cerca de 0,75% em peso a cerca de 0,95%, em peso das partículas de toner;

 uma sílica de sol-gel tratada na superfície com silazano em uma quantidade de cerca de 0,45% em peso a cerca de 3,0% em peso das partículas de toner;

20 uma superfície de titânia tratada com um material selecionado do grupo consistindo de decilsilano, deciltrimetoxissilano e butiltrimetoxissilano presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 1,2% em peso das partículas de toner;

25 um óxido de metal selecionado do grupo consistindo de óxido de cério, óxido de estanho e suas combinações, presente em uma quantidade de cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,35% em peso das partículas de toner;

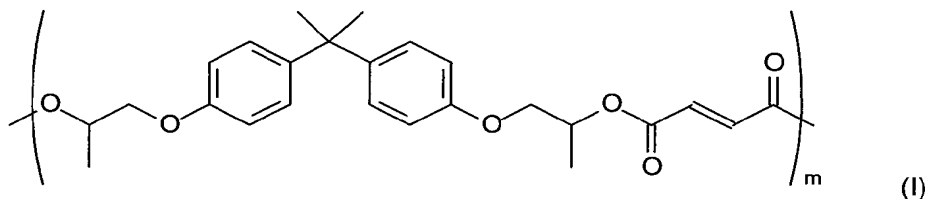
30 estearato de zinco presente em uma quantidade de cerca de 0,15% em peso a cerca de 0,25% em peso das partículas de toner; e

um metacrilato de polimetila presente em uma quantidade de cerca de 0,4% em peso a cerca de 0,6% em peso das partículas de toner; e mistura das partículas de toner com o pacote de aditivos em uma taxa de cerca de 500 rotações por minutos a cerca de 2000 rotações por minuto, durante um período de tempo de cerca de 2 a cerca de 20 minutos.

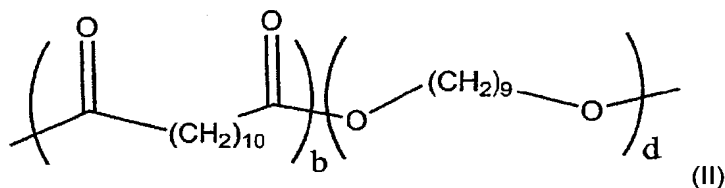
15 15. Método de acordo com a reivindicação 14, em que mistura das partículas de toner e do pacote de aditivos utiliza uma potência específica de cerca de 60 watts por libra de toner e aditivos ao redor de 100 watts por libra de toner e aditivos.

16. Método de acordo com a reivindicação 14, em que mistura das partículas de toner e do pacote de aditivos aplica uma energia específica de cerca de 6,7 horas watt por libra de toner e aditivos ao redor de 20 horas watt por libra de toner e aditivos.

15 17. Método de acordo com a reivindicação 14, em que a resina amorfa é da fórmula:



em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000, e a resina cristalina é da fórmula:



20 em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

18. Método de acordo com a reivindicação 14, em que a resina amorfa compreende uma resina amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 35000 a cerca de 150000 em combinação com

uma resina amorfa de baixo peso molecular tendo um peso molecular de cerca de 10000 a cerca de 35000.

19. Método de acordo com a reivindicação 14, em que a relação de resina amorfa de alto peso molecular para a resina amorfa de baixo peso molecular para a resina cristalina é de cerca 6:6:1 a cerca de 5:5:1.

20. Método de acordo com a reivindicação 14, em que o toner possui uma carga triboelétrica ao redor da carga triboelétrica final de $-4 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-50 \mu\text{C/g}$.

A barra y marginal significa o traço de coesão

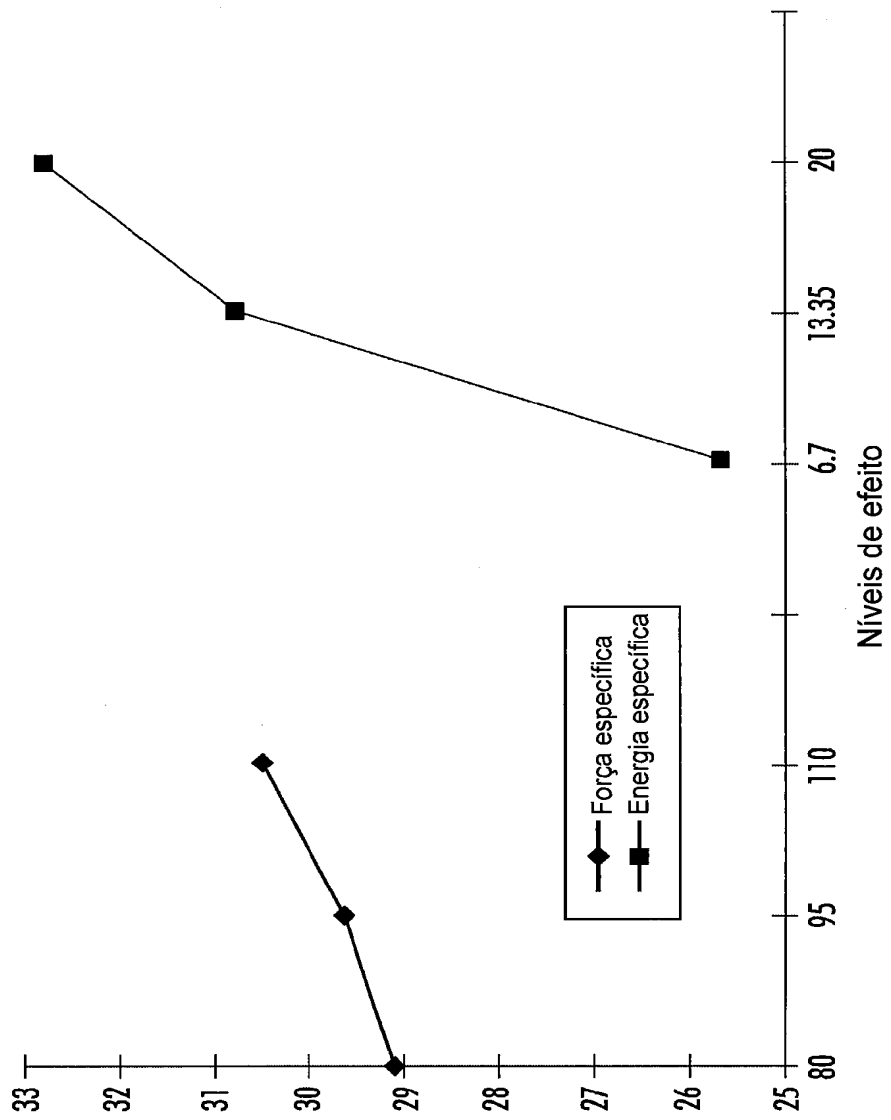


FIG. 1

A barra y marginal signfica o traço do pico inicial q/d

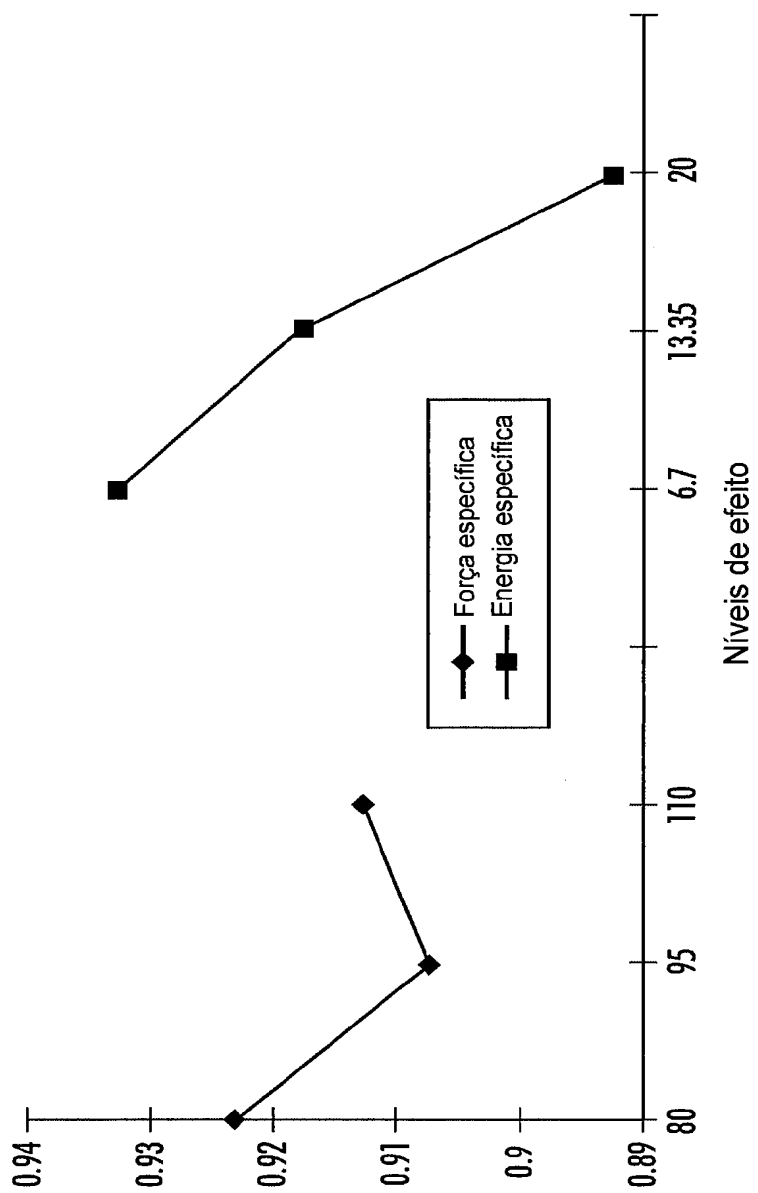


FIG. 2

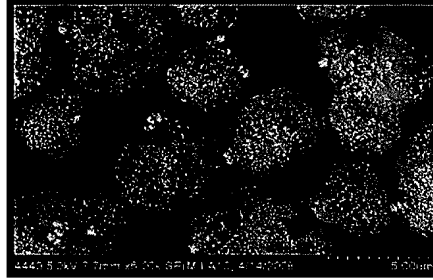


FIG. 3A

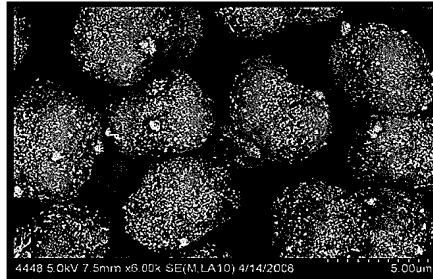


FIG. 3B

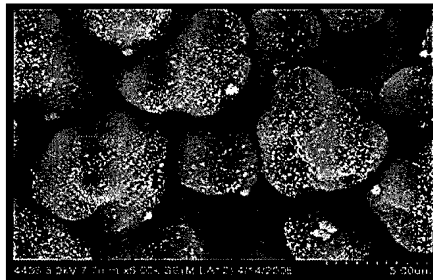


FIG. 3C

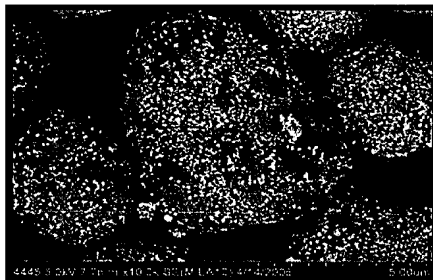


FIG. 3D

RESUMO

Patente de Invenção: **"PACOTE DE ADITIVOS PARA TONER"**.

A presente invenção refere-se a um pacote de aditivos para uso com toners. O pacote de aditivos pode ser utilizado com toners de fusão ultrabaixa formados por processos de agregação de emulsão. O pacote de aditivos da presente invenção fornece toners com uma temperatura de fusão mínima baixa para permitir a impressão em alta velocidade. Os toners que possuem o pacote de aditivos da presente invenção também possuem ampla extensão de fusão, boa liberação, alto brilho, temperatura de bloqueio elevada, partículas sólidas, excelentes propriedades de carga triboelétrica, e outros mais.