

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

(21) PI0904998-3 A2



(22) Data de Depósito: 01/12/2009  
(43) Data da Publicação: 03/11/2010  
(RPI 2078)

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

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE TONER

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2008 US 12/325,396

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Daryl W. Vanbesien, Edward G. Zwartz, John Pawlak, Karen A. Moffat, Ke Zhou, Maria N V. McDougall, Paul J. Gerroir, Richard P.N. Veregin, Suxia Yang

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE TONER. A presente invenção refere-se a partículas de toner que são proporcionadas, as quais podem, em modalidades, incluir um poliéster ramificado ou reticulado de elevado peso molecular para diminuir o brilho da imagem e aumentar a elasticidade do toner para prevenir impacto por aditivos na superfície. Em modalidades, as partículas de toner podem ter uma configuração de núcleo-envoltório, com o poliéster de elevado peso molecular no núcleo, envoltório ou ambos.



PI0904998-3

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÕES DE TONER".

ANTECEDENTES

A presente invenção refere-se a toners adequados para aparelhos eletrofotográficos.

Numerosos processos estão dentro da visão daqueles versados na técnica para o preparo de toners. Agregação de emulsão (EA) é um de tais métodos. Esses toners podem ser formados através de agregação de um colorante com um polímero de látex formado através de polimerização em emulsão. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 5.853.943, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade, é dirigida a um processo de polimerização em emulsão para o preparo de um látex primeiro através de formação de um polímero de semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para o preparo de toners são ilustrados nas Patentes U.S. Nos. 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729 e 5.346.797, as descrições das quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos são descritos nas Patentes U.S. Nos. 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, as descrições das quais são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

Toners EA de fusão ultrabaixa (ULM) de poliéster têm sido preparados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas. Embora esses toners possam exibir excelentes propriedades de fusão, incluindo temperatura de fixação mínima em enrugamento (MFT) e latitude de fusão, o brilho de pico desses toners pode ser inaceitavelmente alto. Esses toners podem exibir pobres características de carregamento, as quais podem ser em virtude do componente de resina cristalina migrando para a superfície durante coalescência, bem como pobre fluxo de toner e pobre bloqueio. Toners aprimorados, assim, permanecem desejáveis.

SUMÁRIO

A presente invenção proporciona toners e métodos para sua produção. Em modalidades, um toner da presente invenção pode incluir pelo menos um poliéster linear, pelo menos um poliéster cristalino e pelo menos

um poliéster de alto peso molecular tendo um  $M_w$  maior do que cerca de 15.000 e um índice de polidispersividade de mais de cerca de 4, em que o poliéster linear e o poliéster de alto peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1.

5 Em outras modalidades, um toner da presente invenção pode incluir pelo menos uma resina de poliéster linear, pelo menos uma resina de poliéster cristalina e um ou mais ingredientes opcionais selecionados do grupo consistindo em colorantes, ceras opcionais e combinações dos mesmos; e pelo menos um poliéster de alto peso molecular tendo um  $M_w$  de  
10 cerca de 20.000 a cerca de 100.000 e um índice de polidispersividade de cerca de 4 a cerca de 100, em que o poliéster linear e o poliéster de elevado peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1.

15 Processos da presente invenção podem incluir, por exemplo, contato de pelo menos uma resina linear com pelo menos uma resina de poliéster cristalina em uma emulsão compreendendo pelo menos um tensativo; contato da emulsão com pelo menos um poliéster de alto peso molecular tendo um  $M_w$  maior do que cerca de 15.000 e um índice de polidispersividade de mais de cerca de 4, em que o poliéster linear e o poliéster de alto  
20 peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1, um colorante opcional e uma cera opcional; agregação de pequenas partículas para formar uma pluralidade de agregados maiores; coalescência dos agregados maiores para formar partículas; e recuperação das partículas.

25 **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

Várias modalidades da presente invenção serão descritas aqui abaixo com referência à figura, em que:

30 A Figura 1 é um gráfico representando valores de brilho obtidos para um toner da presente invenção produzido nos Exemplos comparado com um toner feito sem uma resina de poliéster de elevado peso molecular e um toner de controle convencionalmente extrudado;

A Figura 2 é um gráfico comparando o carregamento (na zona A

e zona C) de toners da presente invenção com um controle e um toner comparativo;

A Figura 3 é um gráfico comparando as propriedades de fluxo e coesão de um toner da presente invenção com uma resina de elevado peso molecular no núcleo, um toner de controle e um toner comparativo; e

A Figura 4 é um gráfico representando as propriedades de bloqueio do toner e coesão de um toner da presente invenção com uma resina de elevado peso molecular no núcleo, um toner de controle e toner comparativo.

10 **DESCRÍÇÃO DETALHADA**

A presente invenção proporciona partículas de toner tendo propriedades de carregamento, fluxo, bloqueio e brilho desejáveis. As partículas de toner podem possuir uma configuração de envoltório-núcleo, com uma resina ramificada ou uma resina parcialmente reticulada no núcleo, envoltório ou ambos.

15 **Resinas de Núcleo**

Em modalidades, o polímero utilizado para formar o núcleo de resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. Nos. 6.593.049 e 6.756.176, as descrições de cada uma das 20 quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfosa e uma resina de poliéster cristalina, conforme descrito na Patente U.S. Nº 6.830.860, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

25 Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada através de reação de um diol com um diácido na presença de um catalisador opcional. Para formação de um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol e similares; 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, misturas dos mesmos e similares. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60% em mol, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 42 a cerca de 55% em mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53% em mol e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10% em mol, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 4% em mol da resina.

Exemplos de diácidos orgânicos ou diésteres, incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila selecionados para o preparo das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaíco, ácido sebálico, ácido undecanodílico, ácido dodecanodílico, ácido 1,11-undecano dicarboxílico, ácido 1,12-dodecano dicarboxílico, ácido 1,13-tridecano dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecano dicarboxílico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis-1,4-diacetóxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, 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 dos mesmos; 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-dicarbometóxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometóxibenzeno, ácido sulfo-tereftálico, dimetil-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, sulfoetanodiol, 2-sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfohexanodiol, 3-sulfo-2-metilpentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilpentanodiol, ácido sulfo-p-hidróxibenzoico, N,N-bis(2-hidróxietil)-2-amino etano sulfonato ou misturas dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade, por exemplo, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60% em mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 52% em mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 50% em mol e o diácido sulfo-alifático alcalino pode

ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10% em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, misturas dos mesmos e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser baseadas em poliéster, tais como (poli)etileno-adipato, (poli)propileno-adipato, (poli)butileno-adipato, (poli)pentileno-adipato, (poli)hexileno-adipato, (poli)octileno-adipato, (poli)nonileno-adipato, (poli)decileno-adipato, (poli)undecileno-adipato, (poli)dodecileno-adipato, (poli)etileno-succinato, (poli)propileno-succinato, (poli)butileno-succinato, (poli)pentileno-succinato, (poli)hexileno-succinato, (poli)octileno-succinato, (poli)nonileno-succinato, (poli)decileno-succinato, (poli)undecileno-succinato, (poli)dodecileno-succinato, (poli)etileno-sebacato, (poli)propileno-sebacato, (poli)butileno-sebacato, (poli)pentileno-sebacato, (poli)hexileno-sebacato, (poli)octileno-sebacato, (poli)nonileno-sebacato, (poli)decileno-sebacato, (poli)undecileno-sebacato, (poli)dodecileno-sebacato, (poli)etileno-dodecanedioato, (poli)propileno-dodecanedioato, (poli)butileno-dodecanedioato, (poli)pentileno-dodecanedioato, (poli)hexileno-dodecanedioato, (poli)octileno-dodecanedioato, (poli)nonileno-dodecanedioato, (poli)decileno-dodecanedioato, (poli)undecileno-dodecanedioato, (poli)dodecileno-dodecanedioato, (poli)etileno-fumarato, (poli)propileno-fumarato, (poli)butileno-fumarato, (poli)pentileno-fumarato, (poli)hexileno-fumarato, (poli)octileno-fumarato, (poli)nonileno-fumarato, (poli)decileno-fumarato, copolímeros tais como co(poli)etileno-fumarato-co(poli)etileno-dodecanedioato e similares, co(poli)5-sulfoisotaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisotaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isotaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino,

co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-succinato alcalino, 5 co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)pentileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)hexileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)octileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-sebacato alcalino, 10 co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, 15 co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, em que o álcali é um metal tal como sódio, lítio ou potássio. Exemplos de poliamidas incluem (poli)etileno-adipamida, (poli)propileno-adipamida, (poli)butileno-adipamida, (poli)pentileno-adipamida, (poli)hexileno-adipamida, 20 (poli)octileno-adipamida, (poli)etileno-succinamida e (poli)propileno-sebecamida. Exemplos de poli-imidas incluem (poli)etileno-adipimida, (poli)propileno-adipimida, (poli)butileno-adipimida, (poli)pentileno-adipimida, (poli)hexileno-adipimida, (poli)octileno-adipimida, (poli)etileno-succinimida, (poli)propileno-succinimida e (poli)butileno-succinimida.

25 A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 35 por cento em peso dos componentes do toner. A resina cristalina pode possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades 30 de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular numérico médio ( $M_n$ ), conforme medido através de cromatografia de permeação de gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de

50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000 e um peso molecular gravimétrico médio ( $M_w$ ), por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado através de Cromatografia por Permeação de Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 2 a cerca de 4.

10 Exemplos de diácidos ou diésteres, incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila selecionados para o preparo de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres, tais como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis-1,4-diacetóxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, anidrido succínico, ácido dodecil-succínico, anidrido dodecil-succínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, 15 ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaíco, dodecanodiácido, tereftalato de dimetila, tereftalato de dietila, isoftalato de dimetila, isoftalato de dietila, ftalato de dimetila, anidrido ftálico, ftalato de dietila, succinato de dimetila, fumarato de dimetila, maleato de dimetila, glutarato de dimetila, adipato de dimetila, dodecil-succinato de dimetila e combinações. O diácido 20 orgânico ou diéster pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60% em mol da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 52% em mol da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 50% em mol da resina.

25 Exemplos de dióis utilizados na geração do poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxipropil)-bisfenol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido de 30 bis(2-hidroxietila), dipropileno glicol, dibutileno e combinações dos mesmos. A quantidade de diol orgânico selecionada pode variar e pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60% em mol

da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55% em mol da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53% em mol da resina.

Catalisadores de policondensação os quais podem ser utilizados para os poliésteres amorfos ou cristalinos incluem titanatos de tetra-alquila, 5 óxidos de dialquilestanho, tal como óxido de dibutilestanho, tetra-alquilestanhos, tal como dilaurato de dibutilestanho e hidróxidos de óxido de dialquilestanho, tal como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alquil zinco, óxido de dialquil zinco, óxido estanoso ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades, 10 por exemplo, de cerca de 0,01% em mol a cerca de 5% em mol, baseado no diácido ou diéster de iniciação usado para gerar a resina de poliéster.

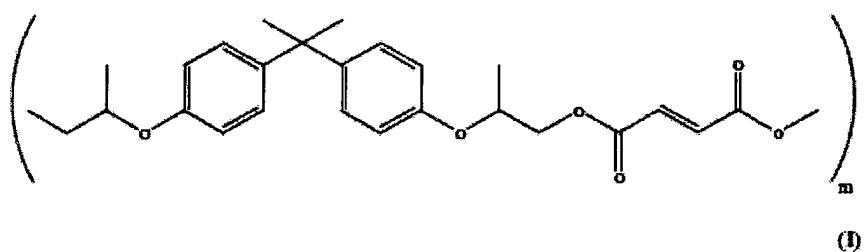
Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato 15 de vinila, polipropileno, combinações dos mesmos e similares. Exemplos de resinas amorfas as quais podem ser utilizadas incluem resinas de acrilato de (poli)estireno, reticuladas, por exemplo, de cerca de 10 por cento a cerca de 70 por cento, resinas de acrilato de (poli)estireno, resinas de metacrilato de (poli)estireno, resinas de metacrilato de (poli)estireno reticuladas, resinas de 20 butadieno de (poli)estireno, resinas de butadieno de (poli)estireno reticuladas, resinas de poliéster sulfonado alcalinas, resinas de poliéster sulfonado alcalinas ramificadas, resinas de poli-imida sulfonada alcalinas, resinas de poli-imida sulfonada alcalinas ramificadas, resinas de acrilato de (poli)estireno sulfonado 25 alcalinas reticuladas, resinas de metacrilato de (poli)estireno, resinas de metacrilato de (poli)estireno sulfonado alcalinas reticuladas, resinas de (poli)estireno-butadieno sulfonado alcalinas e resinas de (poli)estireno-butadieno sulfonado alcalinas reticuladas. Resinas de poliéster sulfonado alcalinas podem ser úteis em modalidades, tais como os sais alcalinos ou de 30 metal de co(poli)etileno-tereftalato-co(poli)etileno-5-sulfo-isoftalato, co(poli)propileno-tereftalato-co(poli)propileno-5-sulfo-isoftalato, co(poli)dietileno-tereftalato-co(poli)dietileno-5-sulfo-isoftalato,

co(poli)propileno-dietileno-tereftalato-co(poli)propileno-dietileno-5-sulfoisofthalato, co(poli)propileno-butileno-tereftalato-co(poli)propileno-butileno-5-sulfo-isofthalato, fumarato de bisfenol A co(poli)propoxilado-5-sulfo-isofthalato de bisfenol A co(poli)propoxilado, fumarato de bisfenol A

5 co(poli)etoxilado-5-sulfo-isofthalato de bisfenol A co(poli)etoxilado e maleato de bisfenol A co(poli)etoxilado-5-sulfo-isofthalato de bisfenol A co(poli)etoxilado e em que o metal alcalino é, por exemplo, um íon de sódio, litio ou potássio.

Em modalidades, uma resina de poliéster insaturado pode ser usada como uma resina de látex. Exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 6.063.827, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Resinas de poliéster insaturado exemplificativas incluem, mas não estão limitadas a, cofumarato de bisfenol (poli)propoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)etoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)butiloxilado, cofumarato de bisfenol (poli)co-propoxilado bisfenol co-etoxilado, fumarato de (poli)1,2-propileno, co-maleato de bisfenol (poli)propoxilado, co-maleato de bisfenol (poli)etoxilado, co-maleato de bisfenol (poli)butiloxilado, co-maleato de bisfenol (poli)co-propoxilado bisfenol co-etoxilado, maleato de (poli)1,2-propileno, co-itaconato de bisfenol (poli)propoxilado, co-itaconato de bisfenol (poli)etoxilado, co-itaconato de bisfenol (poli)butiloxilado, co-itaconato de bisfenol (poli)co-propoxilado bisfenol co-etoxilado, itaconato de (poli)1,2-propileno e combinações dos mesmos.

Em modalidades, uma resina de poliéster adequada pode ser uma resina de cofumarato de bisfenol A (poli)propoxilada tendo a seguinte fórmula (I):

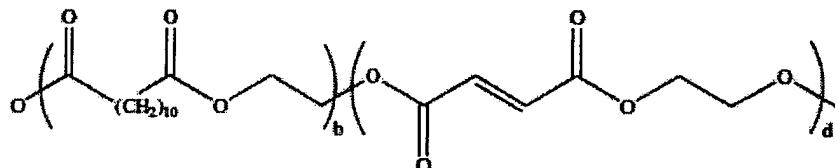


em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxila-

da linear a qual pode ser utilizada como uma resina de látex está disponível sob a marca comercial SPARI™ da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas lineares adequadas incluem aquelas descritas nas Patentes U.S. Nos. 4.533.614, 4.957.774 e 4.533.614, as quais podem ser resinas de poliéster lineares incluindo anidrido dodecil-succínico, ácido tereftálico e bisfenol A alquiloxilado. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxiladas que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis incluem GTU-FC115, comercialmente disponível da Kao Corporation, Japão e similares.

10 Resinas cristalinas adequadas incluem aquelas descritas na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol e uma mistura de co-monômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico 15 com a seguinte fórmula:



(III)

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

Por exemplo, em modalidades, uma resina de cofumarato de bisfenol A (poli)propoxilada de fórmula I, conforme descrito acima, pode ser combinada com uma resina cristalina de fórmula II para formar um núcleo.

20 Em modalidades, a resina amorfou ou combinação de resinas amorfas utilizadas no núcleo pode ter uma temperatura de transição do vidro de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Em outras modalidades, as resinas combinadas utilizadas no núcleo podem ter uma viscosidade de fundido de cerca de 10 a cerca de 25 1.000.000 Pa\*S a cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 100.000 Pa\*S.

Uma, duas ou mais resinas de toner podem ser usadas. Em modalidades onde duas ou mais resinas de toner são usadas, as resinas de

toner podem estar em qualquer proporção adequada (por exemplo, proporção em peso) tal como, por exemplo, cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

Em modalidades, a resina pode ser formada através de métodos 5 de polimerização por condensação.

Resina de elevado peso molecular

Em modalidades, as resinas de núcleo descritas acima podem ser combinadas com uma resina reticulada ou ramificada de elevado peso molecular. Essa resina de elevado peso molecular pode incluir, em modalidades, por exemplo, uma resina ou polímero ramificado, uma resina ou polímero reticulado ou misturas dos mesmos e uma resina não reticulada que 10 tenha sido submetida à reticulação. De acordo com a presente descrição, de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso da resina de maior peso molecular podem ser ramificados ou reticulados, em modalidades de cerca 15 de 2% em peso a cerca de 50% em peso da resina de maior peso molecular podem ser ramificados ou reticulados. Conforme usado aqui, o termo "resina de elevado peso molecular" se refere a uma resina em que o peso molecular gravimétrico médio ( $M_w$ ) da fração solúvel em clorofórmio da resina está acima de cerca de 15.000 e o índice de polidispersividade (PD) acima de cerca 20 de 4, conforme medido através de cromatografia por permeação de gel versus resinas de referência de poliestireno padrão. O índice PD é a proporção do peso molecular gravimétrico médio ( $M_w$ ) e do peso molecular numérico médio ( $M_n$ ).

As resinas de poliéster de elevado peso molecular podem ser 25 preparadas através de ramificação ou reticulação de resinas de poliéster lineares. Agentes de ramificação podem ser utilizados, tais como monômeros trifuncionais ou multifuncionais, agentes os quais usualmente aumentam o peso molecular e polidispersividade do poliéster. Agentes de ramificação adequados podem incluir glicerol, trimetilol etano, trimetilol propano, pentae-30 ritritol, 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, combinações dos

mesmos e similares. Esses agentes de ramificação podem ser utilizados nas quantidades eficazes de cerca de 0,1 mol por cento a cerca de 20% em mol, baseado no diácido ou diéster inicial usado para fazer a resina.

Composições contendo resinas de poliéster modificadas com um ácido carboxílico polibásico as quais podem ser utilizadas na formação de resinas de poliéster de elevado peso molecular incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 3.681.106, bem como poliésteres ramificados ou reticulados derivados de ácidos polivalentes ou álcoois, conforme ilustrado nas Patentes U.S. Nos. 4.298.672; 4.863.825; 4.863.824; 4.845.006; 4.814.249; 4.693.952; 4.657.837; 5.143.809; 5.057.596; 4.988.794; 4.981.939; 4.980.448; 4.960.664; 4.933.252; 4.931.370; 4.917.983 e 4.973.539, as descrições de cada uma das quais são incorporadas por referência em sua totalidade.

Em modalidades, resinas de poliéster reticulado podem ser feitas a partir de resinas de poliéster linear que contêm sítios de insaturação que podem reagir sob condições de radical livre. Exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas nas Patentes U.S. Nos. 5.227.460; 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, as descrições de cada uma das quais são incorporadas por referência em sua totalidade. Em modalidades, resinas de base de poliéster insaturadas adequadas podem ser preparadas a partir de diácidos e/ou anidridos tais como, por exemplo, anidrido maleico, ácido fumárico e similares e combinações dos mesmos e dióis tais como, por exemplo, bisfenol A propoxilado, propileno glicol e similares e combinações dos mesmos. Em modalidades, um poliéster adequado é fumarato de bisfenol A (poli)propoxilado.

Em modalidades, a resina de poliéster reticulada ou ramificada de elevado peso molecular tem um  $M_w$  de mais de cerca de 15.000, em modalidades de cerca de 15.000 a cerca de 1.000.000, em outras modalidades de cerca de 20.000 a cerca de 100.000 e um índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) de mais de cerca de 4, em modalidades de cerca de 4 a cerca de 100, em outras modalidades de cerca de 6 a cerca de 50, conforme medido

através de GPC versus resinas de referência de poliestireno padrão.

Em modalidades, um poliéster ramificado ou reticulado que não é completamente compatível com a resina primária linear pode ser usado para a formação das partículas de toner. Quando o Parâmetro de Solubilidade de Delta ( $\Delta SP$ ) entre a resina de elevado peso molecular e a resina linear é de cerca de 0,1 a cerca de 1, a resina de elevado peso molecular pode ser encontrada próximo de ou na superfície das partículas de toner. Como um resultado, a superfície do toner pode possuir maior elasticidade e pode resultar em desempenho preferido do toner, tal como uma redução no impacto aditivo, fluxo aprimorado de toner durante uso xenográfico e uma tendência reduzida de bloqueio do toner durante transporte e armazenamento, particularmente sob condições de alta temperatura e alta umidade. Em modalidades, o  $\Delta SP$  pode ser de cerca de 0,2 a cerca de 0,6.

Conforme usado aqui, um valor de SP (parâmetro de solubilidade) significa um valor obtido através do método de Fedors. O valor de SP pode ser definido pela seguinte equação:

$$SP = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i}}$$

Na equação, SP representa um parâmetro de solubilidade,  $\Delta E$  representa uma energia de coesão (cal/mol),  $V$  representa o volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $\Delta e_i$  representa uma energia de vaporização de um  $i^{\circ}$  átomo ou porção atômica (cal/átomo ou porção atômica),  $\Delta v_i$  representa um volume molar de um  $i^{\circ}$  átomo ou porção atômica ( $\text{cm}^3/\text{átomo ou porção atômica}$ ) e  $i$  representa um número inteiro de 1 ou mais.

O valor de SP representado pela equação acima pode ser obtido de modo que sua unidade se torne  $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$  como um padrão e seja expressa sem dimensão. Além disso, uma vez que uma diferença relativa no valor de SP ( $\Delta SP$ ) entre uma resina de elevado peso molecular e a resina linear utilizada na formação de um toner é significativa, a diferença nos valores de SP,  $\Delta SP$ , é também expressa sem dimensão.

Quando o valor de  $\Delta SP$  é menor do que cerca de 0,1, o poliéster

ramificado ou reticulado de elevado peso molecular pode ser muito compatível com a resina linear e, assim, pode não estar próximo ou na superfície da partícula após coalescência. Quando o  $\Delta SP$  é maior do que cerca de 1, o poliéster ramificado ou reticulado pode ser rejeitado e não incorporado na 5 partícula final.

Em modalidades, um poliéster reticulado ou ramificado pode ser utilizado como uma resina de elevado peso molecular. Tais resinas de poliéster podem ser formadas a partir de pelo menos duas composições pré-gel incluindo pelo menos um poliol tendo dois ou mais grupos hidroxila ou ésteres dos mesmos, pelo menos um ácido alifático ou aromático polifuncional ou éster do mesmo ou uma mistura dos mesmos tendo pelo menos três grupos funcionais; e opcionalmente pelo menos um ácido carboxílico alifático de cadeia longa ou éster do mesmo ou ácido monocarboxílico aromático ou éster do mesmo ou misturas dos mesmos. Os dois componentes podem ser 10 reagidos até término substancial em reatores separados para produzir, no primeiro reator, uma primeira composição incluindo um pré-gel tendo grupos terminais carboxila e, em um segundo reator, uma segunda composição incluindo um pré-gel tendo grupos terminais hidroxila. As duas composições podem, então, ser misturadas para criar uma resina de poliéster ramificado 15 reticulado de elevado peso molecular. Exemplos de tais poliésteres e métodos para sua síntese incluem aqueles descritos na Patente U.S. Nº 6.592.913, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua 20 totalidade.

Em modalidades, poliésteres ramificados podem incluir aqueles 25 resultantes da reação de tereftalato de dimetila, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol e pentaeritritol.

Polióis adequados podem conter de cerca de 2 a cerca de 100 átomos de carbono e ter pelo menos dois ou mais grupos hidroxíli ou ésteres dos mesmos. Polióis podem incluir glicerol, pentaeritritol, poliglicol, poliglicerol e similares ou misturas dos mesmos. O poliol pode incluir um glicerol. 30 Ésteres de glicerol adequados incluem palmitato de glicerol, sebacato de glicerol, adipato de glicerol, tripropionina de triacetina e similares. O poliol

pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20% a cerca de 30% em peso da mistura de reação, em modalidades, de cerca de 20% a cerca de 26% em peso da mistura de reação.

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 ésteres dos mesmos, em algumas modalidades, de cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono. Outros ácidos polifuncionais alifáticos incluem ácido malônico, succínico, tartárico, málico, cítrico, fumárico, glutárico, adípico, pimélico, sebácico, subérico, aze-  
laico, sebácico e similares ou misturas dos mesmos. Outros ácidos polifuncionais alifáticos os quais podem ser utilizados incluem ácidos dicarboxílicos contendo uma estrutura cílica C3 a C6 e isômeros posicionais dos mesmos e incluem ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido ciclobutano dicarboxílico ou ácido ciclopropano dicarboxílico.

Ácidos polifuncionais aromáticos tendo pelo menos dois grupos funcionais os quais podem ser utilizados incluem ácido tereftálico, isoftálico, trimelítico, piromelítico e naftaleno 1,4-, 2,3- e 2,6- dicarboxílicos.

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

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 dos mesmos, em modalidades de cerca de 14 a cerca de 18 átomos de carbono. Ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa podem ser saturados ou insaturados. Ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa saturados adequados podem incluir ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, cerótico e similares ou combinações dos mesmos. Ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa insaturados adequados podem incluir ácido dodecilênico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolênico, erúcico e similares ou combinações dos mesmos. Ácidos monocarboxílicos aromáticos podem incluir ácido benzoico, naftoico e naftoico

substituído. Ácidos naftoicos substituídos adequados podem incluir ácidos naftoicos substituídos por grupos alquila linear ou ramificada contendo de cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, tais como ácido 1-metil-2-naftoico e/ou 2-isopropil-1-naftoico. O ácido carboxílico alifático de cadeia longa ou ácidos monocarboxílicos aromáticos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0% a cerca de 70% em peso da mistura de reação, em modalidades, de cerca de 15% a cerca de 30% em peso da mistura de reação.

10 Polióis adicionais, espécies iônicas, oligômeros ou derivados dos mesmos podem ser usados se desejado. Esses glicóis ou polióis adicionais podem estar presentes em quantidades de cerca de 0% a cerca de 50% em peso por cento da mistura de reação. Polióis adicionais ou derivados dos mesmos podem incluir propileno glicol, 1,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol dietíleno glicol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-15 hexanodimetanol, neopentil glicol, triacetina, trimetilolpropano, pentaeritritol, éteres de celulose, ésteres de celulose, tais como acetato de celulose, isobutirato de acetato de sacarose e similares.

20 A quantidade da resina de elevado peso molecular em uma partícula de toner da presente invenção, seja no núcleo, no envoltório ou ambos, pode ser de cerca de 1% a cerca de 30% em peso do toner, em modalidades de cerca de 2,5% a cerca de 20% em peso ou de cerca de 5% a cerca de 10% em peso do toner.

25 Em modalidades, a resina de elevado peso molecular, por exemplo, um poliéster ramificado, pode estar presente sobre a superfície de partículas de toner da presente invenção. A resina de elevado peso molecular sobre a superfície das partículas de toner também pode ser de uma natureza em partículas, com partículas de resina de elevado peso molecular tendo um diâmetro de cerca de 100 nanômetros a cerca de 300 nanômetros, em modalidades de cerca de 110 nanômetros a cerca de 150 nanômetros.

30 As partículas de resina de elevado peso molecular podem cobrir de cerca de 10% a cerca de 90% da superfície do toner, em modalidades de cerca de 20% a cerca de 50% da superfície do toner.

### Toner

A resina descrita acima pode ser utilizada para formar composições de toner. Tais composições de toner podem incluir colorantes opcionais, ceras e outros aditivos. Toners podem ser formados utilizando qualquer 5 método dentro da visão daqueles versados na técnica.

### Tensoativo

Em modalidades, colorantes, ceras e outros aditivos utilizados para formar as composições de toner podem estar em dispersões incluindo tensoativos. Além disso, partículas de toner podem ser formadas através de 10 métodos de agregação em 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, coalescidas, opcionalmente lavadas e secas e recuperadas.

Um, dois ou mais tensoativos podem ser utilizados. Os tensoativos 15 podem ser selecionados de tensoativos iônicos e tensoativos não-iônicos. Tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos são abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos". Em 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 cerca de 20 0,75% a cerca de 4% em peso da composição de toner, em 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, polioxietileno 25 cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octil-fenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de sorbitano de polioxietileno, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenóxi (poli)etilenóxi etanol, disponíveis da Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210<sup>TM</sup>, IGEPAL CA-520<sup>TM</sup>, IGEPAL CA-720<sup>TM</sup>, IGEPAL CO-890<sup>TM</sup>, IGEPAL CO-30 720<sup>TM</sup>, IGEPAL CO-290<sup>TM</sup>, IGEPAL CA-210<sup>TM</sup>, ANTAROX 890<sup>TM</sup> e ANTAROX 897<sup>TM</sup>. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados incluem um copolímero em bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno,

incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

Tensoativos aniónicos os quais podem ser utilizados incluem os sulfatos e sulfonatos, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfonato de sódio, dodecil naftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquil sulfatos e sulfonatos e ácidos, tal como ácido abítico, o qual pode ser obtido da Aldrich ou NEOGEN R™, NEOGEN SC™, NEOGEN RK™, o qual pode ser obtido da Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos e similares. Outros tensoativos aniónicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX™ 2A1, um dissulfonato de óxido de alquildifenila da The Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), os quais são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniónicos precedentes podem ser utilizadas em modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos os quais são usualmente positivamente carregados 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, C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> brometos de trimetil amônio, sais de haleto de polioxietil alquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponíveis da Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponível da Kao Chemicals e similares e misturas dos mesmos.

#### Colorantes

Como o colorante a ser adicionado, vários colorantes conhecidos adequados, tais como corantes, pigmentos, misturas de corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes e pigmentos e similares podem ser incluídos no toner. O colorante pode ser incluído no toner em uma quantidade, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner ou de 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 colorantes adequados, menção pode ser

feita a negro-de-carvão, tal como REGAL 330®; magnetitas, tais como as magnetitas da Mobay MO8029™, MO8060™; magnetitas da Columbian; MAPICO BLACKS™ e magnetitas com superfície tratada; magnetitas da Pfizer CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; magnetitas da Bayer,

5 BAYFERROX 8600™, 8610™; magnetitas da Northern Pigments, NP-604™, NP-608™; magnetitas da Magnox TMB-100™ ou TMB-104™; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, azul, marrom ou misturas dos mesmos. Geralmente, pigmentos ou corantes ciano, magenta ou amarelo ou misturas dos mesmos

10 são usadas. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento baseadas em água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento baseadas em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™,

15 D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™ disponíveis da Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ e BON RED C™ disponíveis da Dominion Color Corporation, Ltda., Toronto, Ontário, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM

20 PINK E™ da Hoechst e CINQUASIA MAGENTA™ disponível da E.I. DuPont de Nemours & Company e similares. Geralmente, colorantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta ou amarelo e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são os corantes de quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituída identificados no Color Index como CI 60710, CI Dispersed

25 Red 15, o corante diazo identificado no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19 e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, o pigmento de ftalocianina de x-cobre listado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3 e Anthrathrene Blue, identificado no Color Index como CI 69810,

30 Special Blue X-2137 e similares. Exemplos ilustrativos de amarelo são amarelo de diarilida de 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento de monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16,

uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenila-  
zo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetacetanilida e Permanent Yellow FGL. Magneti-  
tas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK™ e componentes cia-  
5 no também podem ser selecionados como colorantes. Outros colorantes co-  
nhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Ba-  
yer) e Sunperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) e corantes colo-  
ridos, tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue  
B2G01 (American Hoechst), Sunperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals),  
10 Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Ma-  
theson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Ma-  
theson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220  
(BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange ou 2673 (Paul Uhlich),  
Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Pali-  
15 ogen Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1  
(Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow  
D0790 (BASF), Sunperse 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  
20 Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD  
PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Ru-  
bine 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), Li-  
25 thol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos precedentes e similares.

Cera

Opcionalmente, uma cera também pode ser combinada com a  
resina e um colorante na formação de partículas de toner. Quando incluída,  
a cera pode estar presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1  
30 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner,  
em modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento  
em peso das partículas de toner.

Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular gravimétrico médio de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas, tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno, tal como comercialmente disponível da Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo ceras de polietileno POLIWAX™ 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™, 5 um polipropileno de baixo peso molecular gravimétrico médio disponível da Sanyo Kasei K. K.; ceras baseadas em planta, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera sumacs e óleo de jojoba; ceras baseadas em animal, tal como cera de abelha; ceras baseadas em mineral e ceras baseadas em petróleo, tais como cera Montana, ozoquerita, ceresina, cera 10 de parafina, cera microcristalina e cera de Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool graxo superior, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tais como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerí- 15 deo e tetra beenato de pentaeritritol; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropileno glicol, diestearato de diglicerila e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitano, tais como monoestearato de sorbitano e ceras de éster de ácido graxo 20 superior de colesterol; tal como estearato de colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponível da Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLIFLUO 190™, POLIFLUO 200™, POLISILK 19™, POLISILK 14™ disponível da Micro 25 Powder Inc., ceras de amida fluoradas, por exemplo MICROSPERSION 19™ também disponível da Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, 30

JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™ e 538™, todas disponíveis da SC Johnson Wax e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson wax. Misturas e combinações das ceras precedentes também podem ser usadas em modalidades. Ceras 5 podem ser incluídas, por exemplo, como agentes de liberação do rolo fusor.

Preparo de toner

As partículas de toner podem ser preparadas através de qualquer método dentro da visão daqueles versados na técnica. Embora modalidades referentes à produção de toner sejam descritas abaixo com relação a

10 processos de emulsão-agregação, qualquer método adequado de preparo de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes U.S. Nós 5.290.654 e 5.302.486, as descrições de cada uma das quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Em modalidades, composições 15 de toner e partículas de toner podem ser preparadas através de processos de agregação e coalescência nos quais partículas de resina de pequeno tamanho são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e, então, coalescidas para obter o formato e morfologia finais da partícula de toner.

20 Em modalidades, as composições de toner podem ser preparadas através de processos de emulsão-agregação, tal como um processo que inclui agregação de uma mistura de um colorante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos e emulsões incluindo as resinas e/ou resinas reticuladas de elevado peso molecular descritas acima, opcionalmente em tensoativos conforme descrito acima e, então, 25 coalescência da mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada através da adição de um colorante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, os quais também podem estar opcionalmente em uma dispersão incluindo um tensoativo, à emulsão, a qual pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado através de um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similar. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para de cerca de 2

a cerca de 5. Adicionalmente, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, homogeneização pode ser realizada através de mistura em torno de 600 a cerca de 6.000 revoluções por minuto. Homogeneização pode ser realizada através de qualquer meio adequado incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Após o preparo da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um cátion divalente ou um material de cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, halatos de polialumínio, tal como cloreto de polialumínio (PAC) ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio, tal como sulfo-silicato de polialumínio (PASS) e sais de metal solúveis em água, incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio potássio, 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, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre e combinações dos mesmos. Em modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição do vidro (Tg) da resina.

O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,2% a cerca de 8% em peso, em outras modalidades de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso da resina na mistura. Isso proporcionaria uma quantidade suficiente de agente para agregação.

As partículas podem ser deixadas agregar até que um tamanho predeterminado de partícula seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado se refere ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes de formação e o tamanho de partícula sendo monitorado

durante o processo de crescimento até que tal tamanho de partícula seja atingido. Amostras podem ser tomadas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Contador Coulter, com relação ao tamanho médio de partícula. A agregação, assim, pode ser processada mantendo 5 a temperatura elevada ou elevando lentamente a temperatura, por exemplo, para de cerca de 40 °C a cerca de 100 °C e mantendo a mistura nessa temperatura durante um período de cerca de 0,5 hora a cerca 6 horas, em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto se mantém a agitação, para proporcionar partículas agregadas. Uma vez que o tamanho 10 de partícula desejado predeterminado é atingido, então, o processo de crescimento é interrompido.

O crescimento e formatação das partículas após adição do agente de agregação podem ser realizados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e formatação podem ser conduzidos sob 15 condições nas quais agregação ocorre separadamente da coalescência. Para estágios distintos de agregação e coalescência, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C, o que pode estar abaixo da temperatura de 20 transição do vidro da resina, conforme discutido acima.

Uma vez que o tamanho final desejado das partículas de toner é obtido, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de cerca de 3 a cerca de 10 e, em modalidades, de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, cessar o crescimento 25 de toner. A base utilizada para cessar 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, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, ácido etileno diamina tetra-acético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar 30 o pH para os valores desejados mencionados acima.

#### Resina de envoltório

Em modalidades, após agregação, mas antes de coalescência,

um revestimento de resina pode ser aplicado às partículas agregadas para formar um envoltório sobre as mesmas. Qualquer resina descrita acima como adequada para formação da resina de núcleo pode ser utilizada como o envoltório. Em modalidades, uma resina de látex de elevado peso molecular conforme descrito acima pode ser incluída no envoltório. Em ainda outras modalidades, a resina de látex de elevado peso molecular descrita acima pode ser combinada com uma resina que pode ser utilizada para formar o núcleo e, então, adicionada às partículas como um revestimento de resina para formar um envoltório.

10 Em modalidades, resinas as quais podem ser utilizadas para formar um envoltório incluem, mas não estão limitadas a, uma resina de látex de elevado peso molecular descrita acima e/ou as resinas amorfas descritas acima para uso como o núcleo. Em modalidades, a resina amorf a qual pode ser utilizada para formar um envoltório de acordo com a presente

15 invenção inclui um poliéster amorf o, opcionalmente em combinação com uma resina de látex de elevado peso molecular descrita acima. Por exemplo, em modalidades, uma resina amorf a de fórmula I acima pode ser combinada com uma resina de látex de elevado peso molecular descrita acima. Por exemplo, em modalidades, uma resina amorf a de fórmula I acima pode ser

20 combinada com uma resina de látex de acrilato de elevado peso molecular para formar um envoltório de resina de elevado peso molecular. Múltiplas resinas podem ser utilizadas em quaisquer quantidades adequadas. Em modalidades, uma primeira resina de poliéster amorf a, por exemplo, uma resina amorf a de fórmula I acima, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina de

25 envoltório total, em modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina de envoltório total. Assim, em modalidades, uma segunda resina pode estar presente na resina de envoltório em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina total do envoltório, em modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina do envoltório.

A resina de envoltório pode ser aplicada às partículas agregadas

através de qualquer método dentro da visão daqueles versados na técnica. Em modalidades, as resinas utilizadas para formar o envoltório podem estar em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. A emulsão possuindo as resinas, opcionalmente com a resina de látex de elevado peso molecular descrita acima, pode ser combinada com as partículas agregadas descritas acima, de modo que o envoltório se forma sobre as partículas agregadas.

5

A formação do envoltório sobre as partículas pode ocorrer enquanto aquece para uma temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 80°C, 10 em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. A formação do envoltório pode ocorrer durante um período de tempo de cerca de 5 minutos a cerca de 10 horas, em modalidades de cerca de 10 minutes a cerca de 5 horas.

#### Coalescência

Após agregação para o tamanho de partícula desejado e aplicação de qualquer envoltório opcional, as partículas podem, então, ser coalescidas no formato final desejado, a coalescência sendo obtida, por exemplo, através de aquecimento da mistura para uma temperatura de cerca de 45 °C a cerca de 100 °C, em modalidades de cerca de 55 °C a cerca de 99 °C, a qual pode estar em ou acima da temperatura de transição de vidro das resinas utilizadas para formar as partículas de toner e/ou reduzindo a agitação, 15 por exemplo, para cerca de 100 rpm a cerca de 1.000 rpm, em modalidades de cerca de 200 rpm a cerca de 800 rpm. Temperaturas maiores ou menores podem ser usadas, sendo entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante. A coalescência pode ser realizada durante um período de cerca de 0,01 a cerca de 9 horas, em modalidades de cerca de 0,1 a cerca de 4 horas.

20

25

Após agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser esfriada para a temperatura ambiente, tal como de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método de 30 resfriamento adequado pode incluir introdução de água quente em uma camisa em torno do reator. Após esfriar, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e, então, secas. Secagem pode ser realizada

através de qualquer método adequado para secagem incluindo, por exemplo, liofilização.

Em modalidades, uma resina de elevado peso molecular em uma resina de envoltório pode ser capaz de impedir qualquer resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner. Além disso, as resinas no envoltório podem ser menos compatíveis com a resina cristalina utilizada na formação do núcleo, o que pode resultar em uma maior temperatura de transição do vidro (Tg) do toner e, assim, características aprimoradas de bloqueio e carregamento podem ser obtidas, incluindo carregamento na zona A.

Além disso, os toners da presente invenção tendo uma resina de látex de elevado peso molecular no núcleo e/ou envoltório podem exibir excelentes características de desempenho de offset de documento, bem como brilho de pico reduzido, em modalidades de cerca de 5 unidades de brilho Gardner (ggu) a cerca de 100 ggu, em outras modalidades de cerca de 10 ggu a cerca de 80 ggu, o que pode ser desejável para reprodução de textos e imagens, uma vez que alguns usuários objetivam alto brilho e o diferencial pode ocorrer entre baixo brilho e alto brilho.

Onde o núcleo, o envoltório ou ambos incluem uma resina de elevado peso molecular ramificada conforme descrito acima, a presença da resina de elevado peso molecular pode impedir a resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner. Isso pode ocorrer especialmente onde a resina de elevado peso molecular está presente no envoltório. Além disso, a(s) resina(s) do envoltório pode(m) ser menos compatível(is) com a resina cristalina utilizada na formação do núcleo, o que pode resultar em uma maior temperatura de transição do vidro (Tg) e, assim, características de bloqueio e carregamento aprimoradas podem ser obtidas, incluindo carregamento na zona A. Além disso, a resina de elevado peso molecular utilizada na formação de uma partícula de núcleo pode ter uma alta viscosidade, de mais de cerca de 10.000.000 Poise, em modalidades de mais de cerca de 50.000.000 Poise, a qual pode ser capaz de impedir qualquer resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner e, assim, melhorar o carregamento da zona A.

Em modalidades, a resina de elevado peso molecular utilizada na formação do núcleo e/ou envoltório pode estar presente em uma quantidade de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso das partículas de toner seco, em modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner seco.

5 Partículas de toner possuindo um núcleo ou envoltório possuindo uma resina de elevado peso molecular conforme descrito acima podem ter uma temperatura de transição do vidro de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

#### 10 Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner também podem conter aditivos opcionais, conforme desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes para controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do toner. Exemplos de agentes para controle de carga adequados incluem compostos de amônio quaternário, incluindo haletos de alquil piridínio; bis-sulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº 4.298.672, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade; composições de sulfato e sulfonato orgânico, incluindo aquelas descritas na Patente U.S. Nº 4.338.390, a descrição de cada uma das quais é incorporada por referência aqui em sua totalidade; tetrafluoroboratos de cetil piridínio; metil sulfato de diestearil dimetil amônio; sais de alumínio, tais como BONTRON E84™ ou E88™ (Hodogaya Chemical); combinações dos mesmos e similares. Tais agentes para controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina de envoltório descrita acima ou após aplicação da resina de envoltório.

Também podem ser misturadas com as partículas de toner partículas aditivas externas incluindo aditivos auxiliares de fluxo, aditivos os quais podem estar presentes sobre a superfície das partículas de toner. Exemplos desses aditivos incluem óxidos de metal, tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, misturas dos mesmos e similares; sílicas

coloidais e amorfas, tal como AEROSIL®, sais de metal e sais de metal de ácidos graxos, incluindo estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério e misturas dos mesmos. Cada um desses aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 5 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do toner. Aditivos adequados incluem aqueles mencionados nas Patentes U.S. Nos. 3.590.000, 3.800.588 e 6.214.507, as descrições das quais são, cada uma, incorporadas aqui por referência em sua totalidade. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina de envoltório descrita acima ou após a 10 aplicação da resina de envoltório.

Em outras modalidades, um óxido de metal em "sol-gel" pode ser usado como a resina de elevado peso molecular de acordo com a presente descrição. O óxido de metal em sol-gel pode ser produzido através de 15 um processo de sol-gel, quando comparado com aquele produzido através de outros processos bem conhecidos, tal como fumegação. Descobriu-se que o processo de sol-gel confere diferentes propriedades ao produto de óxido de metal resultante. Por exemplo, descobriu-se que óxidos de metal formados através de um processo de sol-gel são mais esféricos do que óxidos de metal formados através de outros processos. Assim, por exemplo, uma sílica em sol-gel pode ser uma sílica sintetizada através da hidrólise controlada e condensação de tetraetóxi-silano e outros materiais de iniciação adequados. O processo em sol-gel pode ser realizado em solventes alcoólicos com solutos de homopolímero adicionados para controlar a estrutura do 20 25 produto de dióxido de silício precipitado.

Qualquer material de base de óxido de metal em sol-gel pode ser usado. Óxidos de metal adequados incluem, mas não estão limitados a, sílica, titânia, céria, zircônia, alumina, misturas dos mesmos e similares. Por exemplo, produtos de óxido de metal em sol-gel adequados incluem KEP-10 30 e KEP-30, ambos os quais são sílicas em sol-gel disponíveis da ESPRIT, Inc. e X24 disponível da Shin-Etsu Chemical Co.

Em modalidades, o óxido de metal em sol-gel pode ter um tama-

nho primário de partícula de cerca de 100 nanômetros a cerca de 600 nanômetros. Em virtude do fato de óxidos de metal em sol-gel dispersarem, tipicamente como partículas primárias, a tendência para coesão interpartícula via entrelaçamentos de cadeia é minimizado. Contudo, em modalidades, 5 materiais de óxido de metal em sol-gel tendo tamanhos fora dessas faixas podem ser usados.

Em modalidades, os toners da presente descrição podem ser utilizados como toners de fusão ultra baixa (ULM). Em modalidades, as partículas de toner seco tendo um núcleo e/ou envoltório incluindo a resina de 10 elevado peso molecular da presente descrição podem, excluindo os aditivos de superfície externa, ter as seguintes características:

(1) Diâmetro volumétrico médio (também referido como "diâmetro volumétrico médio de partícula) de cerca de 3 a cerca de 25  $\mu\text{m}$ , em modalidades de cerca de 4 a cerca de 15  $\mu\text{m}$ , em outras modalidades de cerca 15 de 5 a cerca de 12  $\mu\text{m}$ .

(2) Distribuição de Tamanho Geográfico Numérica Média (GSDn) e/ou Distribuição de Tamanho Geográfico Volumétrica Média (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, em modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,4.

20 (3) Circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1, em modalidades de cerca de 0,93 a cerca de 0,98 (medida, por exemplo, com um analisador Sysmex FPIA 2100).

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

Toners produzidos de acordo com a presente descrição podem possuir excelentes características de carga quando expostos à condições de umidade relativa extrema (RH). A zona de baixa umidade (zona C) pode ter cerca de 10°C/RH de 15%, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) 5 pode ter cerca de 28°C/RH de 85%. Toners da presente descrição podem possuir uma proporção de carga por massa do toner precursor (Q/M) em condições ambientes (zona B) de cerca de 21°C/RH de 50% de cerca de -3 µC/g a cerca de -50 µC/g, em modalidades de cerca de -5 µC/g a cerca de - 10 40 µC/g e um carregamento final do toner após mistura do aditivo de superfície de -10 µC/g a cerca de -50 µC/g, em modalidades de cerca de -20 µC/g a cerca de -40 µC/g.

#### Reveladores

As partículas de toner podem ser formuladas em uma composição reveladora. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas 15 de veículo para obter uma composição reveladora com 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, em modalidades de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do revelador.

#### Veículos

20 Exemplos de partículas de veículo que podem ser utilizadas para mistura com o toner incluem aquelas partículas que são capazes de obter triboeletricamente uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Exemplos ilustrativos de partículas de veículo adequadas incluem zircônio granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, 25 dióxido de silício e similares. Outros veículos incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. Nós 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

As partículas de veículo selecionadas podem ser usadas com ou sem um revestimento. Em modalidades, as partículas de veículo podem incluir um núcleo com um revestimento sobre o mesmo o qual pode ser formado de uma mistura de polímeros que não estão em proximidade íntima 30 com os mesmos na série triboelétrica. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de esti-

reno, metacrilato de metila e/ou silanos, tal como trietóxi silano, tetrafluoroe-tilenos, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, revestimentos contendo fluoreto de polivinilideno disponível, por exemplo, como KYNAR 301F® e/ou polimetilmacrilato, por exemplo, tendo um peso mole-  
5 cular gravimétrico médio de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tal como comercialmente disponível da Soken, podem ser usados. Em modalidades, fluoreto de polivinilideno e polimetilmacrilato (PMMA) podem ser mistura-  
10 dos em proporções de cerca de 30 a cerca de 70% em peso a cerca de 70 a cerca de 30% em peso, em 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 do revestimento, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do veículo, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso do veí-  
15 culo.

Em modalidades, PMMA pode opcionalmente ser copolimeriza-  
15 do com qualquer comonômero desejado, na medida em que o copolímero resultante retenha um tamanho de partícula adequado. Co-monômeros ade-  
quados podem incluir monoalquil ou dialquil aminas, tais como metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopro-  
20 pilaminoetila ou metacrilato de t-butilaminoetila e similares. As partículas de veículo podem ser preparadas através de mistura do núcleo de veículo com polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, baseada no peso das partículas de veículo revestidas, até aderência das mesmas ao núcleo de veículo através de impacto mecânico e/ou atração  
25 eletrostática.

Vários meios adequados eficazes podem ser usados para apli-  
car o polímero à superfície das partículas de núcleo de veículo, por exemplo, mistura com rolo em cascata, turbilhonamento, trituração, agitação, pulveri-  
zação de névoa com energia eletrostática, leito fluidizado, processamento  
30 em disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos e si-  
milares. A mistura das partículas de núcleo de veículo e polímero pode, en-  
tão, ser aquecida para permitir que o polímero derreta e venha a se fundir às

partículas de núcleo de veículo. As partículas de veículo revestidas podem, então, ser esfriadas e, após o que, classificadas em um tamanho de partícula desejado.

Em modalidades, veículos adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo de cerca de 25 a cerca de 100  $\mu\text{m}$  de tamanho, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 75  $\mu\text{m}$  de tamanho, revestido com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso de uma mistura polimérica condutiva incluindo, por exemplo, metilacrilato e negro-de-fumo, usando o processo descrito nas Patentes U.S. Nºs 5.236.629 e 5.330.874.

As partículas de veículo 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. Contudo, diferentes percentuais de toner e veículo podem ser usados para obter uma composição reveladora com características desejadas.

#### Formação de imagem

Os toners podem ser utilizados para processos eletrostatográficos ou xerográficos, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº 4.295.990, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo de sistema de revelação de imagem pode ser usado em um dispositivo de revelação de imagem incluindo, por exemplo, revelação com escova magnética, revelação com um único componente por pulso, revelação sem remoção híbrida (HSD) e similares. Esses e sistemas de revelação similares estão dentro da visão daqueles versados na técnica.

Processos de formação de imagem incluem, por exemplo, preparo de uma imagem com um dispositivo xerográfico incluindo um componente de carregamento, um componente de formação de imagem, um componente fotocondutivo, um componente de revelação, um componente de transferência e um componente de fusão. Em modalidades, o componente de revelação pode incluir um revelador preparado através de mistura de um veículo com uma composição de toner descrita aqui. O dispositivo xerográfico

co pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade em branco e preto, uma impressora colorida e similares.

Uma vez que a imagem é formada com toners/reveladores via um método de revelação de imagem adequado, tal como qualquer um dos 5 métodos antes mencionados, a imagem pode, então, ser transferida para um meio de recebimento de imagem, tal como papel e similares. Em modalidades, os toners podem ser usados na revelação de uma imagem em um dispositivo de revelação de imagem utilizando um elemento de rolo fusor. Elementos de rolo fusor são dispositivos de fusão por contato que estão dentro 10 da visão daqueles versados na técnica, nos quais calor e pressão do rolo podem ser usados para fundir o toner ao meio de recebimento de imagem. Em modalidades, o elemento fusor pode ser aquecido para uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner, por exemplo, para temperaturas de cerca de 70 °C a cerca de 160 °C, em modalidades de cerca de 80 °C a cerca 15 de 150 °C, em outras modalidades de cerca de 90 °C a cerca de 140 °C, após ou durante fusão sobre o substrato de recebimento de imagem.

Os Exemplos a seguir são fornecidos para ilustrar modalidades da presente descrição. Esses Exemplos se destinam a ser ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente descrição. Também, 20 as partes e percentuais são em peso, a menos que de outro modo indicado. Conforme usado aqui, "temperatura ambiente" se refere a uma temperatura de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C.

### EXEMPLOS

Uma série de poliésteres foi sintetizada, com um sumário de suas 25 propriedades mostrado abaixo na Tabela 1. PE-1 é descrita em detalhes abaixo para o preparo do Toner Comparativo 1. PE-2 e PE-3 eram produtos da policondensação de ácido tereftálico e uma mistura a 1:1 de bisfenol A etoxilado (2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano) e bisfenol A propoxilado que foi ramificada com ácido trimelítico. PE-4 era um produto da policondensação 30 de ácido isoftálico, ácido tereftálico, bisfenol A etoxilado (2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano) e bisfenol A propoxilado, com ácido trimelítico como um agente de ramificação. Poliéster reticulado PE-5 foi preparado a partir de

PE-1 conforme descrito, por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.227.460, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Tabela 1

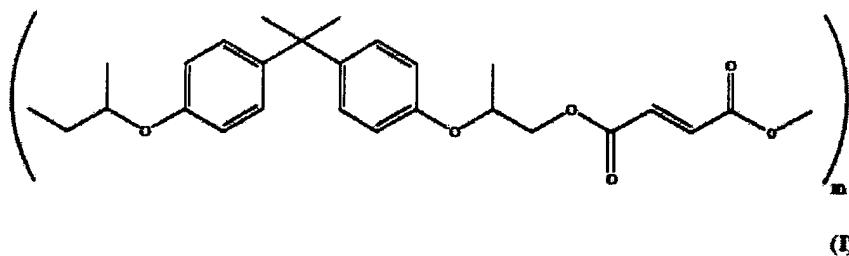
ID de resina	Tipo	Parâmetro de solubilidade	$M_n$	$M_p$	$M_w$	PD ( $M_w/M_n$ )
PE-1	Poliéster de baixo $M_w$	9,91	4,096	7,773	13,575	3,5
PE-2	Poliéster de elevado $M_w$	10,05	6,681	18,426	35,641	5,3
PE-3	Poliéster de elevado $M_w$	10,11	4,235	13,297	31,882	7,4
PE-4	Poliéster de elevado $M_w$	10,11	7,767	15,320	27,511	4,5
PE-5	Poliéster de elevado $M_w$	9,91	3,970	6,684	17,061	4,6

Os parâmetros de solubilidade foram calculados conforme descrito por Fedors (Polymer Engineering and Science, Fevereiro de 1974, Volume 14, Nº 2, páginas 147-154 e Polymer Engineering and Science, Fevereiro de 1974, Volume 14, Nº 6, página 472). Os pesos moleculares do polímero foram determinados através de cromatografia por permeação de gel (GPC) da fração solúvel em clorofórmio (filtro de 0,2 micron) sobre um instrumento disponível da Shimadzu Scientific Instruments Corporation usando 2 colunas PL Mixed-C disponíveis da Polimer Laboratories (Varian, Inc.) contra padrões de poliestireno que oscilavam de 590 a 841,700 g/mol. Valores para  $M_n$ ,  $M_p$  e  $M_w$  foram calculados automaticamente pelo software disponível da Polimer Laboratories.

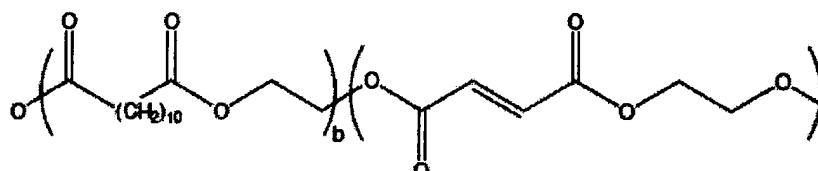
**15 EXEMPLO COMPARATIVO 1: Toner 1**

Cerca de 397,99 gramas de uma resina amorfá linear PE-1 em uma emulsão (cerca de 17,03% em peso de resina) foram adicionados a um

béquer de 2 litros. A resina amorfã linear era da seguinte fórmula:



em que m era de cerca de 5 a cerca de 1000 e foi produzido seguindo os procedimentos descritos na Patente U.S. Nº 6.063.827, a descrição da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Cerca de 74,26 gramas 5 de uma resina de poliéster cristalina insaturado (UCPE) composta de etileno glicol e uma mistura de co-monômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



(II)

em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000 em uma emulsão (cerca de 19,98% em peso de resina), sintetizada seguindo os procedimentos descritos na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, a descrição da qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade e cerca de 29,24 gramas de um pigmento ciano, Pigment Blue 15:3, (cerca de 17% em peso) foram adicionados ao béquer. Cerca de 36 gramas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (cerca de 1% em peso) foram adicionados como um floculante sob homogeneização 10 através de mistura em cerca de 3000 a 4000 rpm. A mistura foi substancialmente transferida para um reator Buchi de 2 litros e aquecida para cerca de 45,9° C para agregação e misturada em uma velocidade de cerca de 750 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com um Contador Coulter até 15 que o tamanho das partículas atingissem um tamanho de partícula volumétrico médio de cerca de 6,83  $\mu\text{m}$  com uma Distribuição de Tamanho Geométrico ("GSD") de cerca de 1,21. Cerca de 198,29 gramas de emulsão PE-1 foram, então, adicionados às partículas para formar um envoltório sobre as mesmas, resultando em partículas possuindo uma estrutura de núcleo/envoltório com um tamanho médio de partícula de cerca de 8,33  $\mu\text{m}$  e 20

uma GSD de cerca de 1,21. Após o que, o pH da pasta fluida de reação foi aumentado para cerca de 6,7 através da adição de NaOH, seguido pela adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (baseado no toner seco) para congelar, isto é, cessar o crescimento do toner. Após cessar o crescimento do toner, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 69° C e mantida nessa temperatura durante cerca de 1 hora para coalescência. As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula volumétrico médio final de cerca de 8,07, uma GSD de cerca de 1,22 e uma circularidade de cerca de 0,976. A pasta fluida de toner foi, então, esfriada para a temperatura ambiente, separada através de peneiramento (utilizando uma peneira de 25  $\mu\text{m}$ ) e filtrada, seguido por lavagem e liofilização.

#### EXEMPLO COMPARATIVO 2: Toner 2

Em um béquer de 2 litros, foram adicionados cerca de 128,223 gramas de uma emulsão de resina amorfa linear PE-1 (43,45% em peso), cerca de 48,39 gramas de uma emulsão de resina UCPE (UCPE, 29,76% em peso), cerca de 57,12 gramas de uma emulsão de PE-2 (21,12% em peso) e cerca de 28,53 gramas de um pigmento ciano (Pigment Blue 15:3) (17,42% em peso). Cerca de 35,84 gramas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (cerca de 1% em peso) foram adicionados como um floculante sob homogeneização. A mistura foi substancialmente transferida para um reator Buchi de 2 litros e aquecida para cerca de 45,3 °C para agregação em torno de 700 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com um Contador Coulter até que as partículas de núcleo atingissem um tamanho de partícula volumétrico médio de cerca de 7,04  $\mu\text{m}$ , com uma GSD de cerca de 1,23 e, então, cerca de 77,72 gramas da emulsão de resina PE-1 acima foram adicionados como envoltório, resultando em partículas com uma estrutura de núcleo-envoltório com um tamanho médio de partícula de cerca de 8,33 microns e uma GSD de cerca de 1,21. Após o que, o pH da pasta fluida de reação foi, então, aumentado para cerca de 7,15 usando NaOH para cessar o crescimento de toner. Após cessar, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 69,1 °C para coalescência. O toner tinha um tamanho de partícula final de cerca de 8,87 microns e uma GSD de cerca de 1,25. A pasta fluida de toner foi, então, esfriada pa-

ra a temperatura ambiente, separada através de peneiramento (25 µm), filtração, seguido por lavagem e liofilização.

#### EXEMPLOS COMPARATIVOS 3 e 4: Toner 5 e Toner 6

O Toner 5 e Toner 6 foram feitos conforme descrito para o Toner 5 1 no Exemplo Comparativo 1 acima.

#### EXEMPLO COMPARATIVO 5: Toner 7

Toner 7 foi feito através de um processo de extrusão por fusão-mistura convencional a partir de uma mistura de comercialmente disponível de cerca de 70% de resina de poliéster PE-1 e cerca de 30% de resina de 10 poliéster reticulada PE-5, que tinha sido feita via um processo de extrusão reativa, conforme descrito nas Patentes U.S. Nºs 5.227.460, 5.376.494, 5.601.960, 6.359.105.

#### EXEMPLO 1

Preparo de uma emulsão de resina de elevado peso molecular.

15 Cerca de 919 gramas de acetato de etila e cerca de 125 gramas de resina de poliéster de elevado Mw PE-2 foram adicionados a um bêquer de 2 litros. A mistura foi misturada em uma velocidade de cerca de 250 rpm e aquecida para cerca de 67 °C para dissolver a resina e iniciador no acetato de etila, desse modo, formando uma solução de resina. Cerca de 3,05 gramas de 20 bicarbonato de sódio e cerca de 1,34 gramas (cerca de 46,8% em peso) de DOWFAX foram adicionados a um reator de frasco de vidro Pyrex de 4 litros contendo cerca de 708 gramas de água desionizada e aquecidos para cerca de 67 °C, desse modo, formando uma solução aquosa. Homogeneização da solução aquosa no reator de vidro de 4 litros foi iniciada usando um homogeneizador IKA Ultra Turrax T50 através de mistura da mistura em torno de 4000 rpm. A solução de resina aquecida foi, após o que, lentamente entornada na solução aquosa à medida que a mistura continuava a ser homogeneizada e a velocidade do homogeneizador foi aumentada para cerca de 10.000 rpm durante cerca de 30 minutos. Após homogeneização estar completa, o reator de vidro e seus conteúdos foram colocados em uma manta de aquecimento e conectados a um dispositivo de destilação. A mistura foi agitada em torno de 300 rpm e a temperatura da mistura foi aumentada para 25 30

cerca de 80 °C em torno de 1 °C por minuto para destilar o acetato de etila da mistura. A mistura foi agitada em torno de 80 °C durante mais 120 minutos e, após o que, esfriada em torno de 2 °C por minuto para a temperatura ambiente. O produto foi, então, peneirado através de uma peneira de 20 microns. A emulsão de resina resultante incluía 18% em peso de sólidos em água e as partículas na emulsão tinham um diâmetro volumétrico médio de cerca de 151 nanômetros, conforme medido por um analisador de tamanho de partícula Honeywell Microtrac® UPA150.

## EXEMPLO 2: Toner 3

mantida nessa temperatura durante cerca de 1 hora para coalescência. As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula volumétrico médio final de cerca de 8,77  $\mu\text{m}$  e uma GSD de cerca de 1,23. A pasta fluida de toner foi, então, esfriada para a temperatura ambiente, separada através de 5 peneiramento (utilizando uma peneira de 25  $\mu\text{m}$ ) e filtrada, seguido por lavagem e liofilização.

#### EXEMPLO 3: Toner 4

Toner 4, tendo cerca de 10% de PE-4 com resina de elevado peso molecular no núcleo do toner, foi preparado conforme descrito no Exemplo 2.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um sumário das propriedades de toner é mostrado na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Id do Toner	Tipo de Exemplo	Tipo de toner	Resina de baixo $M_w$	Resina de elevado $M_w$	Parâmetro de solubilidade Delta	Aparência do toner precursor
Toner 1	Comparativo	Precursor	PE-1	Nenhuma	NA	Uniforme
Toner 2	Comparativo	Precursor	PE-1	PE-2	0,14	Uniforme
Toner 3	da invenção	Precursor	PE-1	PE-3	0,20	Partículas de 100-200 microns
Toner 4	da invenção	Precursor	PE-1	PE-4	0,20	Partículas de 100-200
Toner 5	Comparativo	Precursor	PE-1	Nenhuma	NA	Uniforme
Toner 6	Comparativo	Precursor	PE-1	Nenhuma	NA	Uniforme
Toner 7	Comparativo	Precursor	PE-1	PE-5	0,00	Uniforme

mente tratada e titânia e estearato de zinco, conforme é descrito no Exemplo 9 da Patente U.S. Nº 6.365.316 e opcionalmente com cerca de 0,9% de X24 em peso do toner precursor (X24 é sol-gel de sílica em grande tamanho de partícula comercialmente disponível da Shinetsu Chemical Co. Ltda.). Os 5 sumários para esses toners são apresentados abaixo na Tabela 3 (o "B", por exemplo, do "Toner 1B", significa um misturado com aditivos).

Tabela 3

ID do To- ner	Tipo de E- xemplo	Tipo de toner	Sílica X24	Aparência do toner misturado
Toner 1B	Comparativo	Aditivo misturado	Não	Partículas < 50 mí- crons
Toner 2B	Comparativo	Aditivo misturado	Não	Partículas < 50 mí- crons
Toner 3B	da invenção	Aditivo misturado	Não	Partículas de 100- 200 mícrons
Toner 4B	da invenção	Aditivo misturado	Não	Partículas de 100- 200 mícrons
Toner 5B	Comparativo	Aditivo misturado	Não	Partículas < 50 mí- crons
Toner 6B	Comparativo	Aditivo misturado	Sim	Partículas de 100- 200 mícrons
Toner 7B	Comparativo	Aditivo misturado	Não	Partículas < 50 mí- crons

Aparência da superfície de Partícula

Exame das características de superfície dos toners precursores 10 e misturados foi feito usando um microscópio de exploração eletrônica Jeol 6300F (SEM). Isso mostrou que os toners precursores são substancialmente uniformes, com pouca aparência de partículas sobre as superfícies antes de mistura do aditivo. Subsequentemente à mistura, toners misturados comparativos Toner 1B, Toner 2B, Toner 5B e Toner 7B pareciam todos muito simi- 15 lares, com apenas pequenas partículas de menos de cerca de 50 mícrons evidentes sobre a superfície. Os toners da invenção Toner 3B e Toner 4B pareciam muitos similares ao toner comparativo Toner 6B, o qual tinha sido misturado com aditivo X24, uma partícula inorgânica de sol-gel de sílica cri-

ada para melhorar as propriedades de envelhecimento xerográfico, conforme é descrito na Publicação de Patente U.S. Nº 2007/0254230. Micrografias por SEM do Toner 3B, Toner 4B e Toner comparativo 6B mostraram todas partículas esféricas de cerca de 140 nm de tamanho médio.

5           Acredita-se que a resina de poliéster de elevado peso molecular da presente descrição, com a diferença de parâmetro de solubilidade especificada com relação à resina de poliéster de baixo peso molecular, migrou para a superfície durante a etapa de coalescência de formação de partícula, resultando em pequenas partículas que estavam presas à partícula principal  
10          de um modo similar quando um grande espaçador em partículas, tal como sol-gel de sílica X24, foi usado como um aditivo de superfície em uma operação de mistura. Assim, os toners da presente descrição têm o potencial de custo reduzido e facilidade aprimorada de processamento de toner durante mistura de aditivo.

15          Brilho

As características de fusão em uma máquina de um toner da invenção (Toner 3B), toner comparativo EA sem qualquer resina de poliéster de elevado peso molecular (Toner 1B) e um toner de controle convenientemente extrudado (Toner 7B) foram simuladas realizando uma elevação de temperatura e medindo o brilho resultante usando um aparelho de fixação por fusão. Conforme mostrado na Figura 1, o brilho à impressão (unidades de brilho Gardner ou "ggu") foi medido usando um medidor de brilho 75° BYK Gardner para imagens de toner que foram fundidas em um toner fixo por área unitária sobre papel Xerox Digital Color Elite Gloss. Conforme observado na Figura 1, o toner comparativo Toner 1B exibiu brilho de pico de mais de cerca de 90 ggu. Toners feitos desse modo tinham brilho inaceitavelmente alto para muitas aplicações comerciais, por exemplo, aquelas objetivadas à produção de cauções de marketing com técnica gráfica de qualidade fotográfica. Por exemplo, um toner substituto do Toner 7B teria de ser  
20          compatível com as características de brilho do toner de controle atualmente demandado pelo mercado e, além do Brilho, teria de ser sintonizado a diferentes níveis através de design do toner. É evidente, a partir da Figura 1,  
25  
30

que a adição da resina de elevado peso molecular da invenção é um meio eficaz para controlar o brilho.

#### Desempenho de Carregamento

As características de carregamento foram determinadas testando reveladores feitos através de combinação de cerca de 4,5 gramas de toner com cerca de 100 gramas de veículo (núcleo de aço de 65 micrões, Hogaes Corporation) revestido com cerca de 1% em peso de polimetilmetacrilato. Os reveladores foram colocados em uma jarra de vidro e misturados usando um agitador de tinta em torno de 715 ciclos por minuto sob as condições especificadas de tempo, temperatura e umidade relativa. Os resultados são apresentados nas Figuras 2 e 3, as quais incluem plotagens do carregamento dos toners da presente descrição (Toner 3B) com os toners comparativos Toner 5B (sem resina de poliéster de elevado  $M_w$ ) e Toner 6B (conforme o Toner 5B, mas misturado com aditivo externo X24). Testes em baixa umidade (C-Z) foram feitos em torno de 10°C e RH de cerca de 15%, enquanto que testes em alta umidade (A-Z) foram feitos em torno de 28°C e RH de cerca de 85%.

Conforme ilustrado na Figura 2, o toner da invenção Toner 3B era muito similar aos toners de controle que não contêm resina de poliéster de elevado peso molecular para desempenho preferido de brilho. Sob alta umidade, condições de alta temperatura (A-Z) que desfavorecem a triboeletrificação do toner contra o veículo, o toner da invenção Toner 3B mostrou essencialmente a mesma carga que os toners de controle. Sob baixa umidade, condições de baixa temperatura (C-Z) que favorecem a triboeletrificação, o Toner 3B da invenção mostrou carga ligeiramente maior e menos movimento de carga com o tempo do que os toners comparativos. Assim, do ponto de vista da triboeletrificação, os toners da presente descrição com a resina de poliéster de elevado peso molecular proporcionaram desempenho equivalente aos toners convencionais e carregamento aprimorado versus um toner comparativo feito com um espaçador de grande partícula inorgânica caro que era conhecido por proporcionar propriedades aprimoradas de envelhecimento do revelador em virtude de impacto de aditivo reduzido durante

uso da máquina.

Fluxo de Toner

É desejável ter um toner com baixa coesão para permitir fluxo eficaz do toner. Toners da invenção e comparativos foram testados em um 5 Hosokawa Powder Flow Tester usando uma série de peneiras de 53 (A), 45 (B) e 38 (C) micrões empilhadas juntas, com o peso das peneiras registrado antes de adição, à peneira superior, de cerca de 2 gramas de toner, com o tempo de vibração ajustado a 90 segundos em uma vibração de cerca de 1 mm. Após vibração, as peneiras foram removidas e pesadas para determinar 10 o peso do toner (peso antes - peso depois = peso do toner retido). A Coesão % foi calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{Coesão \%} = (R_1 / T_i) \times 100\% + (R_2 / T_i) \times 60\% + (R_3 / T_i) \times 20\%$$

em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são as quantidades de toner retido nas peneiras A, B e C, respectivamente e  $T_i$  é a quantidade inicial de toner.

15 Conforme é observado na Figura 3, foi observado que a adição da resina de elevado peso molecular, conforme descrito acima no Exemplo 2, proporcionou um toner desejável com baixa coesão, isto é, coesão partícula a partícula diminuída. Por exemplo, o Toner 3 precursor da invenção era muito menos coeso do que o Toner precursor comparativo 5. Isto é, as 20 propriedades de fluxo de toner dos toners da invenção eram superiores ao toner da técnica anterior.

Bloqueio de Toner

É desejável ter um toner com um desempenho de bloqueio eficaz. O bloqueio foi avaliado através de aquecimento de cerca de 5 gramas 25 de toner durante cerca de 20 horas em uma RH em torno de 50% em uma temperatura de cerca de 54 °C a cerca de 59 °C, seguido por testagem do fluxo do toner sobre um Hosokawa Powder Flow Tester. Após aquecimento, uma peneira maior de 1000 micrões (Peneira D) e uma de 106 micrões (Peneira E) foram empilhadas juntas, com cerca de 5 gramas de toner entornados sobre a peneira superior, expostos ao calor e, após esfriar, um tempo de vibração ajustado para 90 segundos em uma vibração em torno de 1 mm. O peso da peneira foi registrado antes e após o teste, a Coesão % de bloqueio 30

foi calculada como segue: Coesão % =  $[(R_4 + R_5) / T_i] \times 100\%$  em que  $R_4$  e  $R_5$  são as quantidades de toner retido nas peneiras D e E, respectivamente e  $T_i$  é a quantidade inicial de toner. Um baixo resultado de Coesão % indica-va excelente desempenho de bloqueio do toner, enquanto que um resultado 5 de alta Coesão % indicava pobre desempenho de bloqueio do toner.

Conforme ilustrado na Figura 4, foi observado que a adição da resina de elevado peso molecular em um toner da presente descrição proporcionou um toner desejável com baixo bloqueio. Por exemplo, o Toner 3B da invenção não mostrou essencialmente bloqueio até uma temperatura de 10 cerca de 59 °C, o qual era similar ao Toner comparativo 6B, com o aditivo de partícula inorgânica de sílica grande caro e muito melhor com relação ao Toner comparativo 5B feito sem a adição da resina de poliéster de elevado  $M_w$ . Isso seria especialmente importante para desempenho adequado de toners que possam ter sido submetidos à condições de estresse em dias 15 quentes e úmidos durante transporte e distribuição.

Assim, para resumir, os toners da presente descrição permitiram controle eficaz de brilho, proporcionaram excelentes propriedades de triboeletroficação, ao mesmo tempo em que também proporcionam características preferidas de fluxo e bloqueio de toner com relação a toners comparativos 20 sem qualquer resina de elevado peso molecular adicionada. Acredita-se que a formação de partículas sobre a superfície do toner precursor seja a chave para os aprimoramentos observados com relação ao fluxo e bloqueio e essa propriedade foi demonstrada com relação a uma diferença do parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1 entre a resina de poliéster principal 25 e a resina de poliéster de elevado peso molecular.

De modo interessante, descobriu-se que o brilho poderia ser eficazmente controlado sem qualquer impacto prejudicial sobre os níveis de carregamento. Também descobriu-se que a incorporação da resina de poliéster ramificado de elevado peso molecular proporcionou desempenho de 30 coesão e bloqueio aprimorado dos toners da invenção sem a necessidade de usar partículas inorgânicas caras para a mesma finalidade.

Será apreciado que várias das características e funções descri-

tas acima e outras ou alternativas das mesmas podem, desejavelmente, ser combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também, várias alternativas, modificações, variações ou aprimoramentos presentemente imprevistos ou não observados podem ser subsequentemente feitos

5    por aqueles versados na técnica, os quais se destinam a ser abrangidos pelas reivindicações a seguir. A menos que especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes das reivindicações não deverão ser implicados ou importados da especificação ou quaisquer outras reivindicações, assim como qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato,

10    ângulo, cor ou material em particular.

## REIVINDICAÇÕES

1. Toner compreendendo:
  - pelo menos um poliéster linear;
  - pelo menos um poliéster cristalino; e
  - 5 pelo menos um poliéster de elevado peso molecular tendo um  $M_w$  maior do que cerca de 15.000 e um índice de polidispersividade maior do que cerca de 4,
    - em que o poliéster linear e o poliéster de elevado peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade cerca de 0,1 a cerca de 1.
- 10 2. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que:
  - a pelo menos uma resina linear compreende um poliéster selecionado do grupo consistindo em cofumarato de bisfenol (poli)propoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)etoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)butiloxilado, cofumarato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, fumarato de (poli)1,2-propileno, comaleato de bisfenol (poli)propoxilado, comaleato de bisfenol (poli)etoxilado, comaleato de bisfenol (poli)butiloxilado, comaleato de bisfenol (poli)co-propoxilado bisfenol coetoxilado, maleato de (poli)1,2-propileno, coitaconato de bisfenol (poli)propoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)etoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)butiloxilado, coitaconato de bisfenol (poli)copropoxilado de bisfenol coetoxilado, itaconato de (poli)1,2-propileno e combinações dos mesmos e
  - em que a pelo menos uma resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo consistindo em (poli)etileno-adipato, (poli)propileno-adipato, (poli)butileno-adipato, (poli)pentileno-adipato, (poli)hexileno-adipato, (poli)octileno-adipato, (poli)nonileno-adipato, (poli)decileno-adipato, (poli)undecileno-adipato, (poli)dodecileno-adipato, (poli)etileno-succinato, (poli)propileno-succinato, (poli)butileno-succinato, (poli)pentileno-succinato, (poli)hexileno-succinato, (poli)octileno-succinato, (poli)nonileno-succinato, (poli)decileno-succinato, (poli)undecileno-succinato, (poli)dodecileno-succinato, (poli)etileno-sebacato, (poli)propileno-sebacato, (poli)butileno-sebacato, (poli)pentileno-sebacato, (poli)hexileno-sebacato, (poli)octileno-sebacato, (poli)nonileno-sebacato, (poli)decileno-sebacato, (poli)undecileno-sebacato, (poli)

li)dodecileno-sebacato, (poli)etileno-dodecanodioato, (poli)propileno-dodecanodioato, (poli)butileno-dodecanodioato, (poli)pentileno-dodecanodioato, (poli)hexileno-dodecanodioato, (poli)octileno-dodecanodioato, (poli)nonileno-dodecadioato, (poli)decileno-dodecadioato, (poli)undecileno-dodecadioato, (poli)dodecileno-dodecadioato, (poli)etileno-fumarato, (poli)propileno-fumarato, (poli)butileno-fumarato, (poli)pentileno-fumarato, (poli)hexileno-fumarato, (poli)octileno-fumarato, (poli)nonileno-fumarato, (poli)decileno-fumarato, copolímeros tais como co(poli)etileno-fumarato-co(poli)etileno-dodecadioato e similares, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)-butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)pentileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)hexileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)octileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)-butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino em que o álcali compreende um metal selecionado do grupo consistindo em

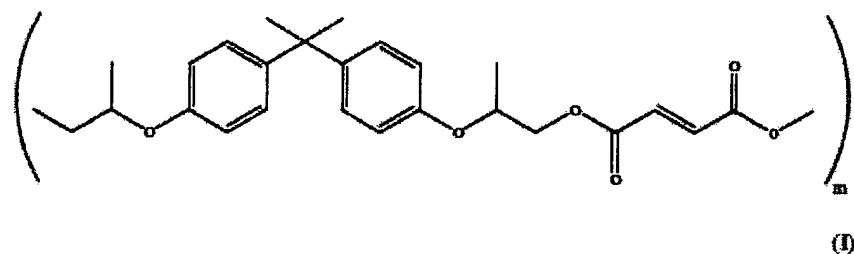
sódio, lítio e potássio.

3. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner compreendem um núcleo com um envoltório sobre o mesmo e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 30% em peso do toner.

4. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner compreendem um núcleo com um envoltório sobre o mesmo e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente no núcleo e no envoltório.

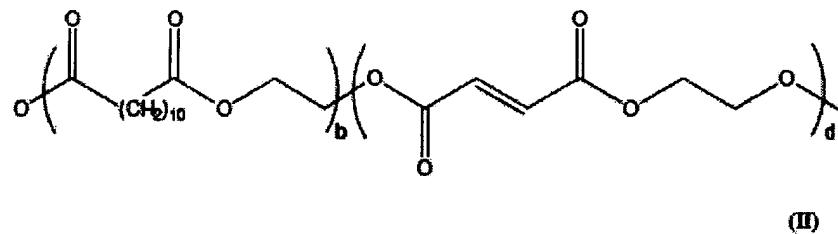
10 5. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner compreendem um núcleo com um envoltório sobre o mesmo e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente no núcleo em uma quantidade de cerca de 5% a cerca de 25% em peso do toner.

15 6. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina linear compreende uma resina de cofumarato de bisfenol A (poli)propoxilado da fórmula:



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

em que pelo menos uma resina cristalina é da fórmula:



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

20 7. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso do poliéster de elevado peso molecular são reticulados, e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 30% em peso dos

outros monômeros utilizados para formar o toner.

8. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner são de um tamanho de cerca de 3  $\mu\text{m}$  a cerca de 25  $\mu\text{m}$ , possuem uma proporção de carga de toner por massa de cerca de -10  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -50  $\mu\text{C/g}$  a 21°C/RH de 50% e possuem um brilho, após fusão, de cerca de 5 ggu a cerca de 80 ggu.

9. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos uma porção do poliéster ramificado está localizada sobre a superfície, como as partículas tendo um diâmetro de cerca de 100 nanômetros a cerca de 300 nanômetros, e em que as partículas cobrem de cerca de 10% a cerca de 90% da superfície do toner.

10. Toner, compreendendo:

pelo menos uma resina de poliéster linear, pelo menos uma resina de poliéster cristalino e um ou mais ingredientes opcionais selecionados do grupo consistindo em colorantes, ceras opcionais e combinações dos mesmos; e

pelo menos um poliéster de elevado peso molecular tendo um  $M_w$  de cerca de 20.000 a cerca de 100.000 e um índice de polidispersividade de cerca de 4 a cerca de 100,

20 em que o poliéster linear e o poliéster de elevado peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1.

11. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que:

a pelo menos uma resina linear compreende um poliéster selecionado do grupo consistindo em cofumarato de bisfenol (poli)propoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)etoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)butiloxilado, cofumarato de bisfenol (poli)copropoxilado de bisfenol coetoxilado, fumarato de (poli)1,2-propileno, comaleato de bisfenol (poli)propoxilado, comaleato de bisfenol (poli)etoxilado, comaleato de bisfenol (poli)butiloxilado, comaleato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, maleato de (poli)1,2-propileno, coitaconato de bisfenol (poli)propoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)etoxilado, coitaconato de bisfenol

(poli)butiloxilado, coitaconato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol co-  
etoxilado, itaconato de (poli)1,2-propileno e combinações dos mesmos e  
em que a pelo menos uma resina cristalina compreende um poliéster sele-  
cionado do grupo consistindo em (poli)etileno-adipato, (poli)propileno-  
5 adipato, (poli)butileno-adipato, (poli)pentileno-adipato, (poli)hexileno-adipato,  
(poli)octileno-adipato, (poli)nonileno-adipato, (poli)decileno-adipato, (po-  
li)undecileno-adipato, (poli)dodecileno-adipato, (poli)etileno-succinato, (po-  
li)propileno-succinato, (poli)butileno-succinato, (poli)pentileno-succinato, (po-  
li)hexileno-succinato, (poli)octileno-succinato, (poli)nonileno-succinato, (po-  
li)decileno-succinato, (poli)undecileno-succinato, (poli)dodecileno-succinato,  
10 (poli)etileno-sebacato, (poli)propileno-sebacato, (poli)butileno-sebacato, (po-  
li)pentileno-sebacato, (poli)hexileno-sebacato, (poli)octileno-sebacato, (po-  
li)nonileno-sebacato, (poli)decileno-sebacato, (poli)undecileno-sebacato, (po-  
li)dodecileno-sebacato, (poli)etileno-dodecanedioato, (poli)propileno-  
15 dodecanedioato, (poli)butileno-dodecanedioato, (poli)pentileno-dodecano-  
dioato, (poli)hexileno-dodecanedioato, (poli)octileno-dodecanedioato, (po-  
li)nonileno-dodecanedioato, (poli)decileno-dodecanedioato, (poli)undecileno-  
dodecanedioato, (poli)dodecileno-dodecanedioato, (poli)etileno-fumarato, (po-  
li)propileno-fumarato, (poli)butileno-fumarato, (poli)pentileno-fumarato, (po-  
li)hexileno-fumarato, (poli)octileno-fumarato, (poli)nonileno-fumarato, (po-  
li)decileno-fumarato, copolímeros tais como co(poli)etileno-fumarato-  
20 co(poli)etileno-dodecanedioato e similares, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)-  
etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-adipato  
alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-  
25 sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-  
co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-  
adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino,  
co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-  
30 isoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)-  
pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato  
alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-  
sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-

co(poli)propileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)pentileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)hexileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)octileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, e em que o álcali compreende um metal selecionado do grupo consistindo em sódio, lítio e potássio.

12. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que as partículas de toner compreendem um núcleo com um envoltório sobre o mesmo e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente no núcleo, no envoltório ou ambos.

20 13. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso do poliéster de elevado peso molecular são reticulados e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 30% em peso dos outros monômeros utilizados para formar o toner.

25 14. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que as partículas de toner são de um tamanho de cerca de 3 µm a cerca de 25 µm, possuem uma proporção de carga de toner por massa de cerca de -10 µC/g a cerca de -50 µC/g a 21°C/RH de 50% e possuem um brilho, após fusão, de cerca de 5 ggu a cerca de 80 ggu.

30 15. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que pelo menos uma porção do poliéster de elevado peso molecular está localizada sobre a superfície, as partículas tendo um diâmetro de cerca de 100 nanômetros a

cerca de 300 nanômetros e em que as partículas cobrem de cerca de 10% a cerca de 90% da superfície do toner.

16. Processo, compreendendo:

5 contato de pelo menos uma resina linear com pelo menos uma resina de poliéster cristalino em uma emulsão compreendendo pelo menos um tensoativo;

10 contato da emulsão com pelo menos um poliéster de elevado peso molecular tendo um  $M_w$  maior do que cerca de 15.000 e um índice de polidispersividade de mais de cerca de 4, em que o poliéster linear e o poliéster de elevado peso molecular têm uma diferença no parâmetro de solubilidade de cerca de 0,1 a cerca de 1, um colorante opcional e uma cera opcional;

15 agregação das pequenas partículas para formar uma pluralidade de agregados maiores;

16 coalescência dos agregados maiores para formar partículas; e recuperação das partículas.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que a pelo menos uma resina linear compreende um poliéster selecionado do grupo consistindo em cofumarato de bisfenol (poli)propoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)etoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)butiloxilado, cofumarato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, fumarato de (poli)1,2-propileno, comaleato de bisfenol (poli)propoxilado, comaleato de bisfenol (poli)etoxilado, comaleato de bisfenol (poli)butiloxilado, comaleato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, maleato de (poli)1,2-propileno, coitaconato de bisfenol (poli)propoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)etoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)butiloxilado, coitaconato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, itaconato de (poli)1,2-propileno e a pelo menos uma resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo consistindo em (poli)etileno-adipato, (poli)propileno-adipato, (poli)butileno-adipato, (poli)pentileno-adipato, (poli)hexileno-adipato, (poli)octileno-adipato, (poli)nonileno-adipato, (poli)decileno-adipato, (poli)undecileno-adipato, (poli)dodecileno-adipato, (poli)etileno-succinato, (poli)

li)propileno-succinato, (poli)butileno-succinato, (poli)pentileno-succinato, (poli)hexileno-succinato, (poli)octileno-succinato, (poli)nonileno-succinato, (poli)decileno-succinato, (poli)undecileno-succinato, (poli)dodecileno-succinato, (poli)etileno-sebacato, (poli)propileno-sebacato, (poli)butileno-sebacato, (poli)pentileno-sebacato, (poli)hexileno-sebacato, (poli)octileno-sebacato, (poli)nonileno-sebacato, (poli)decileno-sebacato, (poli)undecileno-sebacato, (poli)dodecileno-sebacato, (poli)etileno-dodecanedioato, (poli)propileno-dodecanedioato, (poli)butileno-dodecanedioato, (poli)pentileno-dodecanedioato, (poli)hexileno-dodecanedioato, (poli)octileno-dodecanedioato, (poli)nonileno-dodecanedioato, (poli)decileno-dodecanedioato, (poli)undecileno-dodecanedioato, (poli)dodecileno-dodecanedioato, (poli)etileno-fumarato, (poli)propileno-fumarato, (poli)butileno-fumarato, (poli)pentileno-fumarato, (poli)hexileno-fumarato, (poli)octileno-fumarato, (poli)nonileno-fumarato, (poli)decileno-fumarato, copolímeros tais como co(poli)etileno-fumarato-co(poli)etileno-dodecanedioato e similares, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isoftaloil-co(poli)octileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)pentileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)hexileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)octileno-succinato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)etileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)propileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)butileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfoisoftaloil-co(poli)pentileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-

isofaltoil-co(poli)hexileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-co(poli)-octileno-sebacato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-co(poli)etileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-co(poli)propileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-co(poli)butileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-5 co(poli)pentileno-adipato alcalino, co(poli)5-sulfo-isofaltoil-co(poli)hexileno-adipato alcalino, e  
em que o álcali compreende um metal selecionado do grupo consistindo em sódio, lítio e potássio.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16, ainda compreendendo contato das pequenas partículas com o poliéster de elevado peso molecular para formar um revestimento de resina sobre as pequenas partículas antes de coalescência das pequenas partículas.

19. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso do poliéster de elevado peso molecular são reticulados e em que o poliéster de elevado peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 30% em peso dos outros monômeros utilizados para formar o toner.

20. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que pelo menos uma porção do poliéster de elevado peso molecular está localizada sobre a superfície como partículas tendo um diâmetro de cerca de 100 nanômetros a cerca de 300 nanômetros, e em que as partículas cobrem de cerca de 10% a cerca de 90% da superfície do toner.

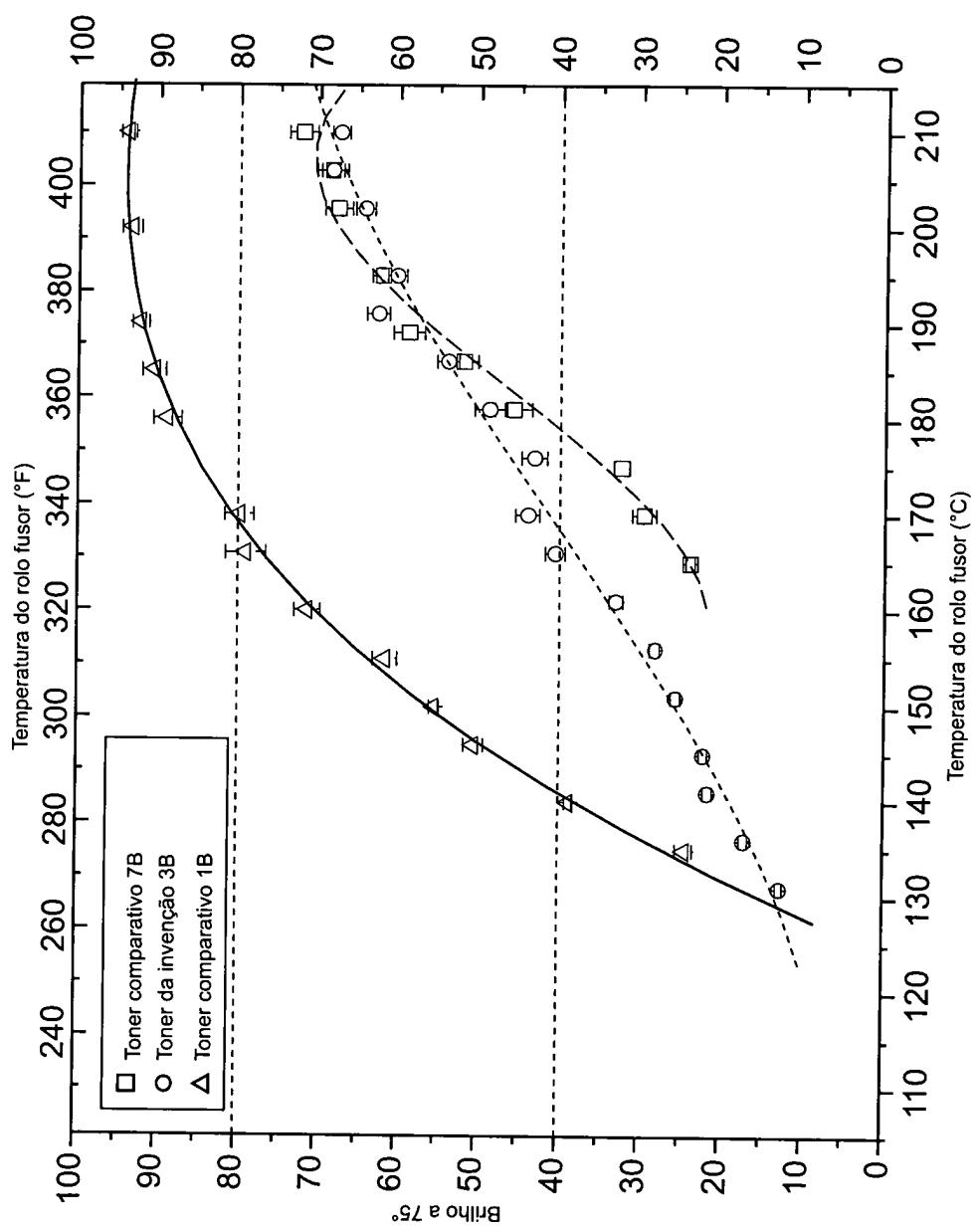


FIG. 1

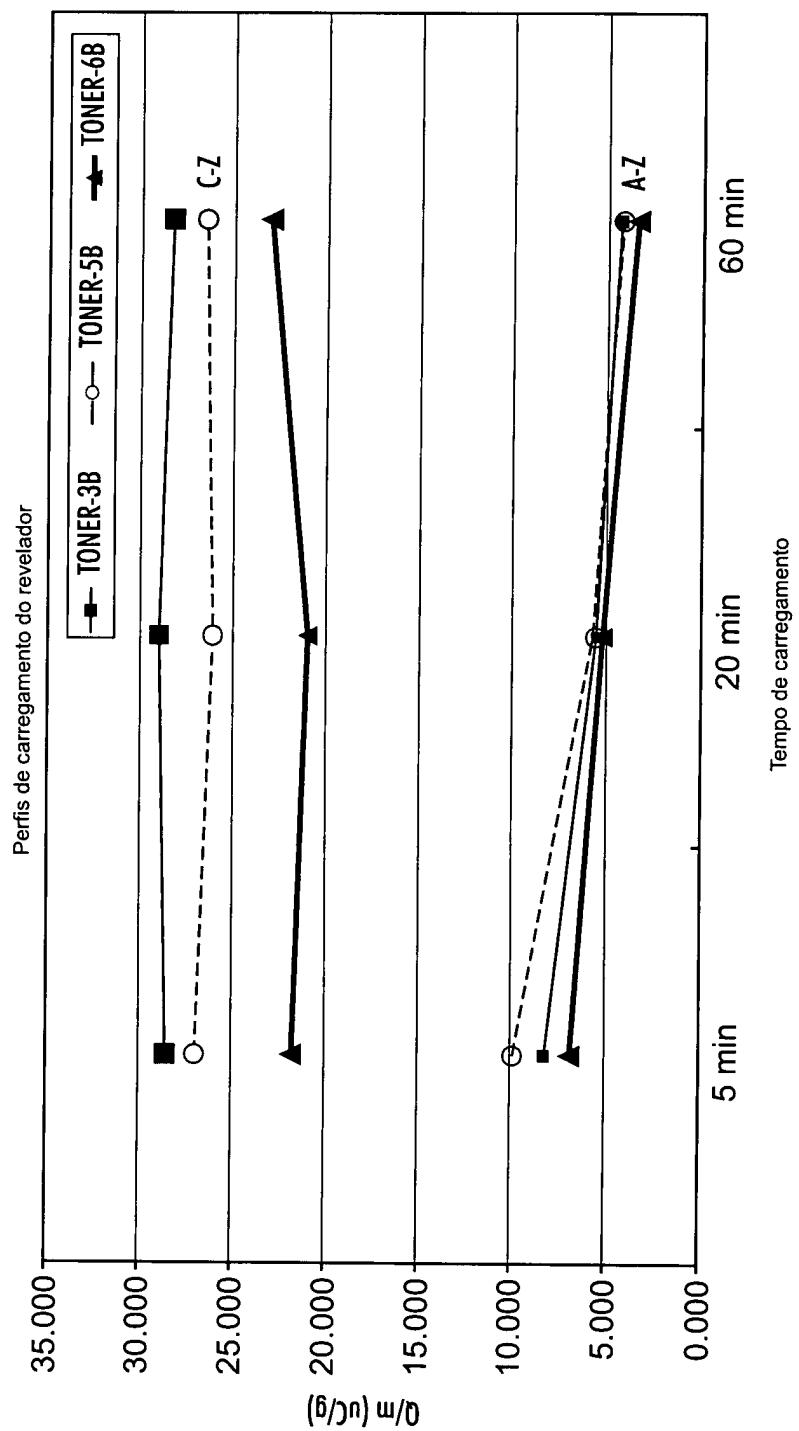


FIG. 2

3/3

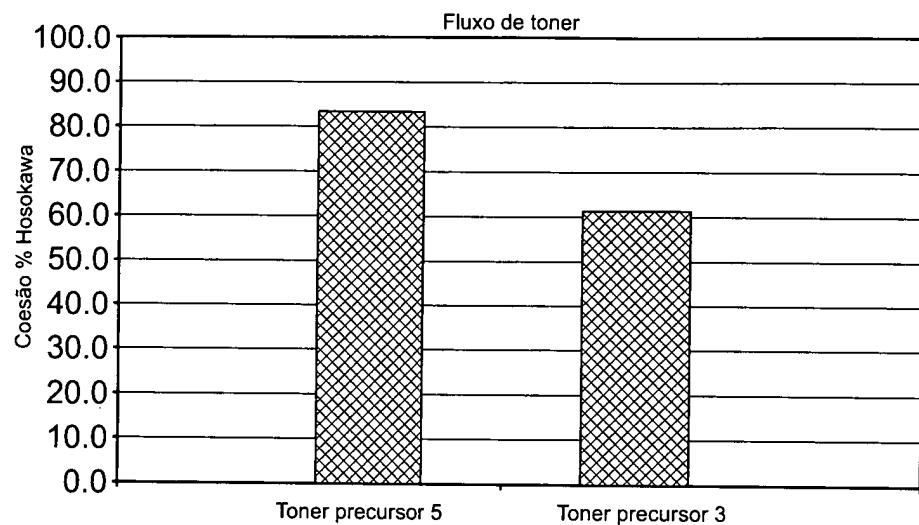


FIG. 3

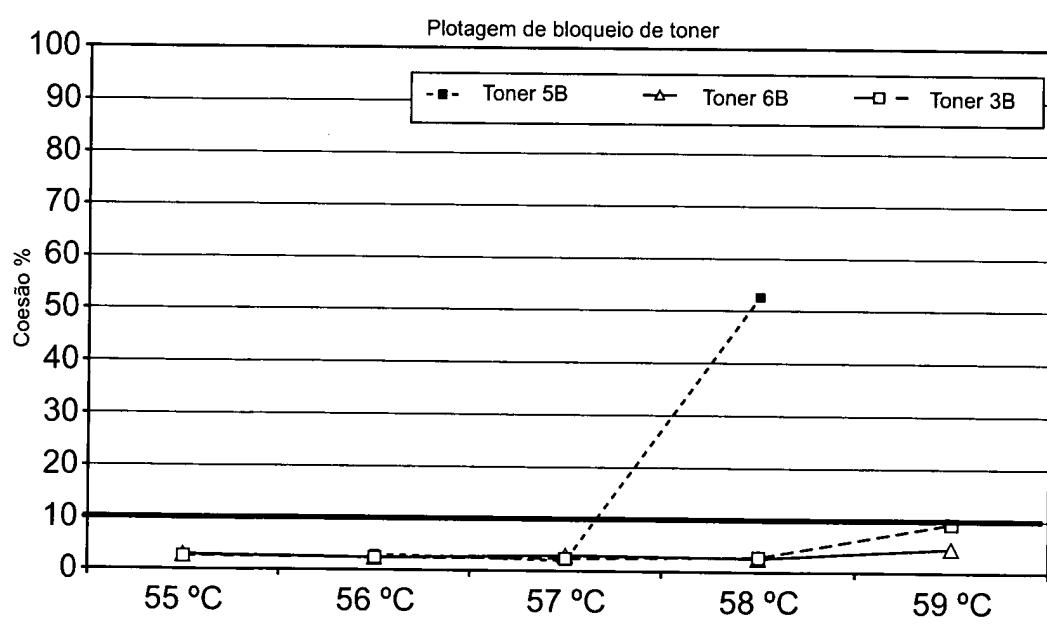


FIG. 4

## RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÕES DE TONER".

A presente invenção refere-se a partículas de toner que são proporcionadas, as quais podem, em modalidades, incluir um poliéster ramificado ou reticulado de elevado peso molecular para diminuir o brilho da imagem e aumentar a elasticidade do toner para prevenir impacto por aditivos na superfície. Em modalidades, as partículas de toner podem ter uma configuração de núcleo-envoltório, com o poliéster de elevado peso molecular no núcleo, envoltório ou ambos.