



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

(21) **PI 1101285-4 A2**

(22) Data de Depósito: 04/03/2011  
(43) Data da Publicação: 25/09/2012  
(RPI 2177)



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

(54) **Título:** TONER TENDO RESINA DE POLIÉSTER

(30) **Prioridade Unionista:** 09/03/2010 US 12/720,038

(73) **Titular(es):** Xerox Corporation

(72) **Inventor(es):** Biritawit Asfaw, Daryl W. Vanbesien, Guerino  
G. Sacripante, Rosa M. Duque, Sonja Hadzidedic

(57) **Resumo:** TONER TENDO RESINA DE POLIÉSTER. A presente invenção refere-se a modalidades incluindo um toner tendo uma resina de poliéster derivada de diácidos e diésteres, em combinação com pelo menos um diol, nas modalidades um diol cicloalifático, uma resina cristalina opcional, um corante opcional, e uma cera opcional.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TONER  
TENDO RESINA DE POLIÉSTER".

ANTECEDENTES

A presente descrição refere-se em geral a toners incluindo resinas de poliéster, e em modalidades, a toners feitos por processos de emulsão-agregação (EA) e de coalescência. Os toners aqui, em modalidades, são ambientalmente amigáveis, visto que não usam o disruptor endócrino bisfenol A. Os toners aqui, em modalidades, fornecem razões melhoradas de carbono/oxigênio e, em modalidades, exibem carga estável e sensibilidade à umidade relativa baixa.

Propriedades térmicas são uma consideração no projeto de um toner adequado. Toners deveriam ser projetados para ajudar a impedir a ocorrência de *hot offset*". A resina útil no toner deveria ser amorfa, em modalidades, com uma temperatura de transição vítrea de cerca de 50°C a cerca de 65°C, em modalidades de cerca de 52°C a cerca de 60°C. O ponto de amolecimento, quando medido por um aparelho de ponto de amolecimento Mettler, deve ser de cerca de 108°C a cerca de 112°C para aplicação de brilho alto, ou maior que cerca de 125°C para aplicações de fosco.

Muitos toners com base em poliéster atuais são derivado do monômero bisfenol A. Bisfenol A foi identificado como um disruptor endócrino e possível carcinógeno, resultando em efeitos adversos de saúde de crescimento.

Toners que não usam resinas de poliéster de bisfenol-A são conhecidos, tais como aqueles derivados de glicóis alifáticos e ácidos tereftálicos. Embora estas resinas possam fornecer desempenho de fusão adequado, os toners podem exibir desempenho elétrico fraco devido à sua natureza hidrófila e razão baixa de carbono/oxigênio (A/C). Como uma regra de projeto para se obter desempenho elétrico bom, um modelo bem-sucedido que foi usado em resinas de poliéster é calcular a razão de A/C da resina. Por exemplo, toners conhecidos usando resinas com base em bisfenol A e/ou estireno mostraram ter uma razão de A/C de cerca de 4,2 a cerca de 5,5. Estes toners mostram carga estável e sensibilidade à RH baixa. Projetos

anteriores usando resinas com base em tereftálico-glicol mostraram uma razão de A/C de cerca de 1,5 a cerca de 2, e exibiram resultados elétricos e de sensibilidade à RH ruins.

5 Permanece desejável fornecer um toner incluindo uma resina de poliéster que não seja derivada do disruptor endócrino bisfenol A. É ainda desejável fornecer um toner de resina de poliéster que tenha uma temperatura de transição vítrea, ponto de amolecimento, razão de A/C adequados, características elétricas melhoradas, e sensibilidade à RH.

### SUMÁRIO

10 A presente descrição provê toners e processos para fazer os toners. Em modalidades, um toner da presente descrição pode incluir uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente tal como diácidos e diésteres, em combinação com pelo menos um diol tal como 2,2-etil-butil-1,3-propanodiol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,4,4-trimetilpentanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, e combinações dos mesmos; uma resina cristalina; um corante opcional; e uma cera opcional.

15

20

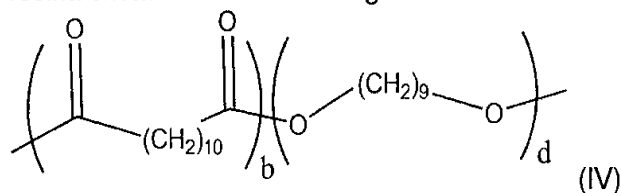
Em outras modalidades, um toner da presente descrição pode incluir uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente tal como diácidos e diésteres, em combinação com pelo menos um diol tal como 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,4,4-trimetilpentanodiol, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), e combinações dos mesmos; uma resina cristalina; um corante opcional; e uma cera opcional.

25

Em ainda outras modalidades, um toner da presente descrição pode incluir uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente tal como ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, 1,4-butanodiol, poli-

30

tetrametileno glicol, anidrido trimelítico, ciclo-hexano-1,4 dicarboxilato de dimetila, decalin-2,6 dicarboxilato de dimetila, decalin dimetanol, 2,6-dicarboxilato de decaidronaftalano, 2,6-di-hidroximetil-decaidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico, e combinações dos mesmos, em combinação com pelo menos um diol tal como 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,4,4-trimetilpentanodiol, e combinações dos mesmos; pelo menos uma resina cristalina da fórmula seguinte:



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000; um corante opcional; e uma cera opcional.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Nas modalidades, são descritos toners incluindo resinas de poliéster, e em modalidades, toners feitos por métodos convencionais tais como processos de policondensação por fundição como também emulsão-agregação (EA) e de coalescência. Os toners aqui, em modalidades, são ambientalmente amigáveis, visto que não usam o disruptor endócrino bisfenol A. As resinas aqui, em modalidades, fornecem razões de carbono/oxigênio melhoradas e, em modalidades, exibem carga estável e sensibilidade à umidade relativa baixa. Em modalidades, os toners também incluem uma cera.

#### RESINA

O toner aqui inclui uma resina. A resina aqui pode estar presente em várias quantidades eficazes, tais como de cerca de 70 por cento em peso a cerca de 98 por cento em peso, e mais especificamente, cerca de 80 por cento em peso a cerca de 92 por cento em peso, com base no peso total do toner.

Em modalidades, um reator de esterificação e um reator de policondensação podem ser fornecidos para produzir a resina. O monômero é produzido no reator de esterificação e é depois alimentado para o reator de policondensação para produzir a resina de polímero. Em outras modalidades,

des, o reator de policondensação forma uma unidade integrante com o reator de esterificação. Os reagentes são introduzidos na porção de esterificação do reator e o produto de resina de poliéster final é obtido da porção de policondensação do reator.

5 O processo é aplicável para qualquer poliéster. Tais poliésteres incluem pelo menos um resíduo de ácido dicarboxílico e pelo menos um resíduo de diol; neste contexto, resíduo deve ser considerado em um sentido vasto, como por exemplo, um resíduo de ácido dicarboxílico pode ser formado usando um ácido dicarboxílico ou por meio de permuta de éster usando  
10 um diéster.

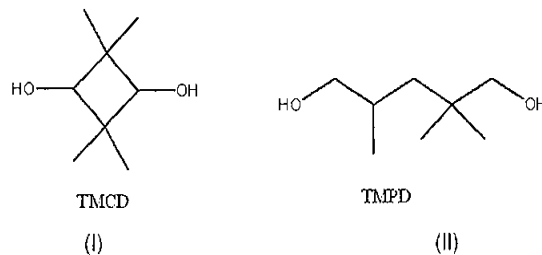
Em modalidades, ácidos dicarboxílicos adequados incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos, em modalidades, aqueles tendo de cerca de 8 a cerca de 14 átomos de carbono, em modalidades de cerca de 9 a cerca de 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos tendo de cerca de 4 a  
15 cerca de 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tendo de cerca de 8 a cerca de 12 átomos de carbono, em modalidades de cerca de 9 a cerca de 11 átomos de carbono. Como observado acima, em modalidades, os diésteres destes ácidos dicarboxílicos podem ser usados.

Exemplos de ácidos dicarboxílicos e/ou diésteres que podem ser  
20 utilizados incluem ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difeni-3,4'-dicarboxílico, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, ácido 2-dodecenilsuccínico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido sebácico, ácido  
25 ftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, anidrido trimelítico, ácido trimelítico, combinações dos mesmos, e outros.

Exemplos de dióis adequados que podem ser utilizados na formação do poliéster incluem dióis cicloalifáticos tendo de cerca de 6 a cerca  
30 de 20 átomos de carbono, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 16 átomos de carbono, ou dióis alifáticos tendo de cerca de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, em modalidades de cerca de 7 a cerca de 16 átomos de

carbono. Exemplos de tais dióis incluem etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, etano diol, butanodiol, ciclo-hexanodiol, propileno glicol, propanodiol, 2,2-etil-butyl-1,3-propanodiol, ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,4,4-trimetilpentanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, combinações dos mesmos, e outros. Poliésteres podem ser preparados de um ou mais dos dióis do tipo acima.

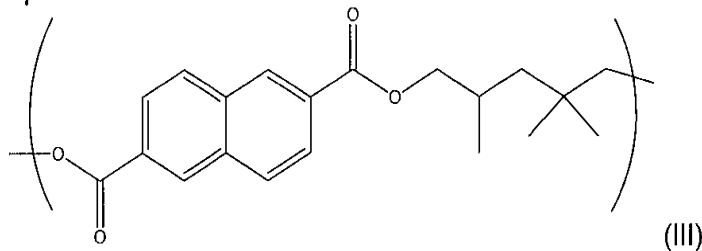
Em modalidades, o diol pode ser 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol (TMCD), 2,4,4-trimetilpentanodiol (TMPD), 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, ou combinações dos mesmos. As estruturas de alguns destes dióis estão expostas como I e II abaixo.



Em modalidades, comonômeros adequados para formar um poliéster com TMCD e/ou TMPD incluem ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol (CHDM), 1,4-butanodiol, politetrametileno glicol, trans-DMCD, anidrido trimelítico, ciclo-hexano-1,4 dicarboxilato de dimetila, decalin-2,6 dicarboxilato de dimetila, decalin dimetanol, 2,6-dicarboxilato de decaidronaftalano, 2,6-di-hidroximetil-decaidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico, combinações dos mesmos, e outros. Comonômeros bifuncionais (tipo A-B, onde as terminações não são as mesmas), tais como ácido

hidroxibenzoico podem também ser incluídos.

Em modalidades, um poliéster adequado inclui um formado pela reação de TMPD com dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato. A estrutura deste poliéster é exposta abaixo como fórmula III:



5

A A/C calculada para esta resina é cerca de 5. Outros monômeros poderiam ser adicionados a estes para ainda ajustar os valores térmicos, reológicos e de A/C.

Em modalidades, pode ser desejável converter os grupos terminais de hidroxila na resina de poliéster para grupos terminais de ácido. Exemplos específicos do componente de anidrido orgânico ou de anidridos ácidos para converter a resina de poliéster com grupos terminais de hidroxila para resinas de poliéster com grupos terminais de ácido incluem anidrido ftálico, anidrido trimelítico, anidrido succínico, anidrido maleico, anidrido glutárico, anidrido de ácido 1,2,4,5-benzenodicarboxílico, misturas dos mesmos e outros, e este componente é selecionado em várias quantidades eficazes, por exemplo, de cerca de 0,5 por cento em peso de resina a cerca de 5 por cento em peso de resina.

A resina de poliéster acima tem uma razão de A/C mais alta maior que cerca de 4,0, em modalidades de cerca de 4,0 a cerca de 5,5, em modalidades de cerca de 4,5 a cerca de 5. A razão de carbono para oxigênio pode ser facilmente calculada utilizando-se a fórmula:

$$A/C = \Sigma (C_i / O_i)$$

em que A/C é a razão de carbono para oxigênio,  $C_i$  é a soma dos átomos de carbono presentes na resina, e  $O_i$  é a soma do átomo de oxigênio presente na resina.

A resina de poliéster descrita acima é amorfa, e tem uma temperatura de transição vítrea de cerca de 50°C a cerca de 70°C, em modalidades de cerca de 52°C a cerca de 68°C, em modalidades cerca de 65°C.

A resina de poliéster aqui tem um ponto de amolecimento, quando medido por aparelho de ponto de amolecimento Mettler, de cerca de 102°C a cerca de 115°C, ou de cerca de 108°C a cerca de 112°C para aplicações de brilho alto; ou maior que cerca de 125°C, ou de cerca de 125°C a cerca de 150°C, ou de cerca de 130°C a cerca de 145°C para aplicações de fosco. Um Testador de Fluxo Shimadzu para outros parâmetros similares, tais como Tf1, pode ser usado em vez do ponto de amolecimento. Reologia pode ser usada para medir a correlação de Brilho, e até certo ponto, para Dobra MFT.

10 Foi também descoberto que um polímero com um valor ácido baixo pode fornecer características desejáveis às partículas de toner, incluindo bom desempenho de carga. Por exemplo, o valor ácido do polímero pode ser de cerca de 0 a cerca de 40 mg de polímero de KOH/g, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 30 mg de polímero de KOH/g, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 25 mg de polímero de KOH/g, em outras modalidades cerca de 7 a cerca de 14 mg de polímero de KOH/g.

20 A resina de poliéster aqui tem um peso molecular médio em peso (Mw) de cerca de 2.000 a cerca de 20.000, ou de cerca de 2.500 a cerca de 10.000; e um peso molecular médio em número (Mn) de cerca de 1.000 a cerca de 10.000, ou de cerca de 1.500 a cerca de 7.500.

Em modalidades, a resina de poliéster amorfa descrita acima pode ser usada para formar partículas de toner. A resina de poliéster acima pode ser usada por si só ou, em modalidades, pode ser combinada com pelo menos uma resina cristalina para formar partículas de toner. Como aqui usado, "cristalina" refere-se a um poliéster com uma ordem tridimensional. "Resinas semicristalinas", como aqui usado, refere-se às resinas com uma porcentagem cristalina de, por exemplo, cerca de 10 a cerca de 90%, em modalidades de cerca de 12 a cerca de 70%. Ainda, como usado doravante, "resinas de poliéster cristalinas" e "resinas cristalinas" abrangem resinas cristalinas e resinas semicristalinas, a menos que do contrário especificado.

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

As resinas de poliéster cristalinas que estão disponíveis de várias fontes podem possuir vários pontos de fundição, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. As resinas cristalinas podem ter, por exemplo, um peso molecular médio em número (Mn), quando medido por cromatografia de permeação em 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, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 15.000, e em modalidades de cerca de 6.000 a cerca de 12.000. O peso molecular médio em peso (Mw) da resina é 50.000 ou menos, por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 40.000, em modalidades de cerca de 10.000 a cerca de 30.000 e em modalidades de cerca de 21.000 a cerca de 24.000, como determinado por GPC usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (Mw/Mn) da resina cristalina é, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 3 a cerca de 4. As resinas de poliéster cristalinas podem ter um valor ácido cerca de 2 a cerca de 20 mg de polímero de KOH/g, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 15 mg de polímero de KOH/g, e em modalidades de cerca de 8 a cerca de 13 mg de polímero de KOH/g. O valor ácido (ou valor de neutralização) é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas que é requerida para neutralizar um grama da resina de poliéster cristalina.

Exemplos ilustrativos de resinas de poliéster cristalinas podem incluir quaisquer dos vários poliésteres, tais como poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-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-dodecanodioato), poli(propileno-dodecanodioato), poli(butileno-dodecanodioato), poli(pentileno-dodecanodioato), poli(hexileno-

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

A resina cristalina pode ser preparada por um processo de policondensação reagindo diol(óis) orgânico(s) adequado(s) e diácido(s) orgânico(s) adequado(s) na presença de um catalisador de policondensação. Em geral, uma razão equimolar estequiométrica de diol orgânico e diácido orgânico é utilizada, porém, em algumas circunstâncias, em que o ponto de ebulição do diol orgânico é de cerca de 180°C a cerca de 230°C, uma quantidade

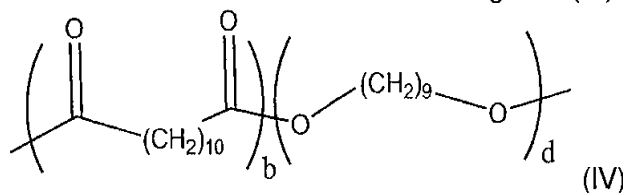
de em excesso de diol pode ser utilizada e removida durante o processo de policondensação. A quantidade de catalisador utilizada varia, e pode ser selecionada em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 1 por cento em mol da resina. Adicionalmente, no lugar do diácido orgânico, um diéster orgânico pode também ser selecionado, e onde um subproduto de álcool é gerado. Em outras modalidades, a resina de poliéster cristalina é um poli(ácido dodecanodioico-co-nonanodiol).

Exemplos de dióis orgânicos selecionados para a preparação das resinas de poliéster cristalinas 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-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, e outros; dióis sulfo-alifáticos de álcali tais como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de lítio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de potássio, mistura dos mesmos, e outros. O diol alifático é, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol da resina, e o diol sulfo-alifático de álcali pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas de poliéster cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos; e um diácido sulfo-orgânico de álcali tal como o sal de sódio, lítio ou potássio de dimetil-5-sulfo-isoftalato, anidrido de dialquil-5-sulfo-isoftalato-4-sulfo-1,8-naftálico, ácido 4-sulfo-ftálico, dimetil-4-sulfo-ftalato, dialquil-4-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfo-tereftálico, dimetil-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, ácido sulfo-p-hidroxibenzoico, N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino etano sulfonato, ou misturas dos mesmos. O diáci-

do orgânico é selecionado em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 40 a cerca de 50 por cento em mol da resina, e o diácido sulfoalifático de álcali pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

- 5 Resinas de poliéster cristalinas adequadas incluem aquelas descritas na patente U. S.Nº 7.329.476 e Publicação do Pedido de Patente U. S.Nºs 2006/0216626, 2008/0107990, 2008/0236446 e 2009/0047593. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol ou nonanodiol e uma mistura de ácido dodecanodioico e comonômeros de ácido fumárico com a fórmula seguinte (IV):



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

- Se as resinas de poliéster semicristalinas forem empregadas aqui, a resina semicristalina pode incluir poli(3-metil-1-buteno), poli(carbonato de hexametileno), poli(fenóxi-butilato de etileno-p-carbóxi), poli(etileno-acetato de vinila), poli(acrilato de docosila), poli(acrilato de dodecila), poli(acrilato de octadecila), poli(metacrilato de octadecila), poli(metacrilato de beenilpolietoxietila), poli(adipato de etileno), poli(adipato de decametileno), poli(azelato de decametileno), poli(oxalato de hexametileno), poli(oxalato de decametileno), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de butadieno), poli(óxido de decametileno), poli(sulfeto de decametileno), poli(dissulfeto de decametileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de decametileno), poli(suberato de etileno), poli(succinato de decametileno), poli(malonato de eicosametileno), poli(fenóxi-undecanoato de etileno-p-carbóxi), poli(ditionasoftalato de etileno), poli(tereftalato de etileno de metila), poli(fenóxi-valerato de etileno-p-carbóxi), poli(hexametileno-4,4'-oxidibenzoato), poli(ácido 10-hidróxi cáprico), poli(isoftalaldeído), poli(dodecanodioato de octametileno), poli(dimetil siloxano), poli(dipropil siloxano), poli(diacetato de tetrametileno fenileno), poli(tritiodicarboxilato de tetra-

metileno), poli(trimetileno dodecano dioato), poli(m-xileno), poli(p-xilileno pimelamida), e combinações dos mesmos.

A quantidade da resina de poliéster cristalina em uma partícula de toner da presente descrição, se no núcleo, qualquer invólucro presente, ou ambos, pode ser de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 10 por cento em peso, e em modalidades de cerca de 6 a cerca de 8 por cento em peso, das partículas de toner (ou seja, partículas de toner exclusivas de aditivos externos e água).

Uma, duas, ou mais resinas podem ser usadas na formação de um toner. Em modalidades onde duas ou mais resinas são usadas, as resinas podem estar em qualquer razão adequada (por exemplo, razão de peso) tais como, por exemplo, de cerca de 1% (primeira resina)/99% (segunda resina) a cerca de 99% (primeira resina)/1% (segunda resina), em modalidades de cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

A resina de poliéster amorfa pode estar presente em uma quantidade de cerca de 65 a cerca de 95 por cento em peso, ou de cerca de 75 a cerca de 85 por cento em peso das partículas de toner (ou seja, partículas de toner exclusivas de aditivos externos) em uma base de sólidos. A razão de resina cristalina para resina amorfa pode ser na faixa de cerca de 1:99 a cerca de 30:70, tais como de cerca de 5:95 a cerca de 25:75.

### TONER

A resina de poliéster descrita acima, opcionalmente em combinação com uma resina cristalina, pode ser utilizada para formar composições de toner. O toner pode ser uma partícula de toner de poliéster. Processos de emulsão/agregação (EA) gerais são ilustrados para a formação de toners em várias patentes, tais como patente U. S.Nº 5.593.807, patente U. S.Nº 7.402.371, Publicação do Pedido de Patente U. S.Nºs 2008/0107989 e 2008/0236446, as descrições de cada um destes são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

Tais composições de toner podem incluir corantes, ceras, e outros aditivos opcionais. Toners podem ser formados utilizando qualquer mé-

todo dentro da esfera daqueles versados na técnica incluindo, mas não limitados a, métodos de emulsão-agregação.

### TENSOATIVOS

Em modalidades, as resinas descritas acima, como também quaisquer corantes, ceras, e outros aditivos utilizados para formar as composições de toner, podem estar em dispersões incluindo tensoativos. Além disso, as partículas de toner podem ser formadas por métodos de emulsão-agregação em 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 restabelecidas.

Um, dois, ou mais tensoativos podem ser utilizados. Os tensoativos 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 forma que 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 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, hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de sorbitan de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, poli(dialquilfenóxi etilenóxi) etanol, disponíveis de Rhone-Poulenc como I-GEPAL CA-210™, IGEPAI CA-520™, IGEPAI CA-720™, IGEPAI CO-890™, IGEPAI CO-720™, IGEPAI CO-290™, IGEPAI CA-210™, ANTAROX 890™ e ANTAROX 897™. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados incluem um copolímero de bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos

e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos tais como ácido abótico disponível de Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™ obtidos de Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e outros. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX™ 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido de The Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfonatos de dodecil benzeno de sódio ramificado. Combinações destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser utilizados nas modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos que são usualmente carregados positivamente incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto dialquil benzenoalquil amônio, cloreto lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, C12, C15, C17 brometos de trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponíveis de Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponível de Kao Chemicals, e outros, e misturas dos mesmos.

## 20 CORANTES

Como o corante a ser adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos, e outros, podem ser incluídos no toner. O corante pode ser incluído no toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, ou 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 corantes adequados, menção pode ser feita de negro-de-fumo como REGAL 330®; magnetita, tal como magnetita da Mobay MO8029™, MO8060™; magnetita columbinas; MAPICO BLACKS™ e magnetita tratada na superfície; magnetita da Pfizer CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; magnetita da Bayer, BAYFERROX 8600™, 8610™;

magnetita da Northern Pigments, NP-604™, NP-608™; magnetita da Magnox TMB-100™, ou TMB-104™; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Em geral, pigmentos ou tinturas ciano, magenta, ou amarelo, ou misturas dos mesmos, são usados. O pigmento ou pigmentos são em geral usados como dispersões de pigmento com base em água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento com base em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™ disponíveis de 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, Ltd., Toronto, Ontário, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ da Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA™ disponíveis da E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Em geral, corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta, ou amarelo, e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são tintura de quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituídas identificadas no Índice de Cor como CI 60710, CI Dispersed Vermelho 15, tintura de diazo identificou no Índice de Cor como CI 60710, CI Dispersed Red 15, tintura de diazo identificada no Índice de Cor como CI 26050, CI Solvent Red 19, e outros. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianine de x-cobre listado no Índice de Cor como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, e Anthrathrene Blue, identificado no Índice de Cor como CI 69810, Special Blue X-2137, e outros. Exemplos ilustrativos de amarelos são diarilida amarelo 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento de monoazo identificado no Índice de Cor como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma sulfonamida de nitrofenil amina identificada no Índice de Cor como Foron SE/GLN Yellow, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetoxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetoxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGL.

Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK™, e componentes de ciano podem também ser selecionadas como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), e tinturas coloridas tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunspers Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet para Thermo-plast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann do Canadá), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações do antecedente, e similares.

#### CERA

Além da resina de poliéster, os toners da presente descrição também opcionalmente contêm uma cera que pode ser um tipo simples de cera ou uma mistura de duas ou mais ceras diferentes. Uma cera simples pode ser adicionada às formulações de toner, por exemplo, para melhorar as propriedades particulares do toner, tais como forma da partícula de toner, presença e quantidade de cera na superfície da partícula de toner, características de carga e/ou fundição, brilho, separação, propriedades de ofsete, e similares. Alternativamente, uma combinação de ceras pode ser adicionada

para fornecer propriedades múltiplas à composição de toner.

Opcionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e qualquer corante utilizado na formação das partículas de toner. Quando inclusa, a cera pode estar presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 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 médio em peso 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 tais como comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo ceras de polietileno POLYWAX™ de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e a Daniels Products Company, EPOLENE N-15™ comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P™, um polipropileno de baixo peso molecular médio em peso disponível da Sanyo Kasei K. K.; ceras com base em plantas, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagres, e óleo de jojoba; ceras com base em animais, tais como cera de abelha; ceras com base em minerais e ceras com base em petróleo, tais como cera de montana, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, e cera de Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool superior, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tais como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e beenato de tetra pentaeritritol; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo de sorbitan superior, tais como monoestearato de sorbitan, e ceras de éster de ácido graxo de colesterol superior, tais como estearato de colesterila. Exemplos de

ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponíveis da Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™ disponíveis da  
5 Micro Powder Inc., ceras de amida fluorada misturada, por exemplo MICROSPERSION 19™ também disponível da Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo JONCRIL 74™, 89™, 130™, 537™, e 538™, todas disponíveis de SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson Wax. Mistu-  
10 ras e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas nas modalidades. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação dos rolos fusores.

#### PREPARAÇÃO DO TONER

15 As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro da esfera de alguém versado na técnica. Embora as modalidades sejam descritas abaixo com relação à produção da partícula de toner com respeito aos processos de emulsão-agregação, qualquer método adequado de preparar as partículas de toner pode ser usado, incluindo proces-  
20 sos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulação descritos nas patentes U. S.Nºs 5.290.654 e 5.302.486, as descrições de cada uma destas são por este meio incorporadas por referência em sua totalidade. Em modalidades, as composições de toner e partículas de toner podem ser pre-  
25 paradas por processos de agregação e coalescência em que as partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e depois coalescidas para alcançar a forma e a morfologia da partícula de toner final.

Em modalidades, as composições de toner podem ser prepara-  
das por processos de emulsão-agregação, tais como um processo que inclui  
30 agregar uma mistura de uma cera opcional e qualquer outro aditivo desejado ou requerido, e emulsões incluindo a(s) resina(s) descrita(s) acima, opcionalmente em tensoativos como descritos acima, e depois coalescer a mistu-

ra agregada. Uma mistura pode ser preparada adicionando uma cera opcional ou outros materiais, que pode também ser opcionalmente em uma(s) dispersão(ões) incluindo um tensoativo, à emulsão que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo mais de uma resina ou a(s) resina(s) e uma cera, corante, combinações dos mesmos, e outros. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para de cerca de 2 a cerca de 4,5. Adicionalmente, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, homogeneização pode ser realizada misturando em cerca de 600 a cerca de 4.000 revoluções por minuto. Homogeneização pode ser realizada por quaisquer meios adequados, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Seguindo a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou um de cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, haletos de polialumínio tais como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto, ou iodeto correspondentes, silicatos de polialumínio tais como sulfossilicato de polialumínio (PASS), e sais de metais solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio de 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, sulfato 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 seja abaixo da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) 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 8% em peso, em modalidades de cerca de 0,2% a cerca de 5% em

peso, em outras modalidades de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, da resina na mistura, embora as quantidades possam ser fora destas faixas. Isto provê uma quantidade suficiente de agente para agregação.

5 O brilho de um toner pode ser influenciado pela quantidade de íon de metal retido, tal como  $Al^{3+}$ , na partícula. A quantidade de íon de metal retido pode ser ainda ajustada pela adição de EDTA. Em modalidades, a quantidade de reticulador retido, por exemplo  $Al^{3+}$ , nas partículas de toner da presente descrição pode ser de cerca de 0,1 pph a cerca de 1 pph, em modalidades de cerca de 0,25 pph a cerca de 0,8 pph, em modalidades cerca  
10 de 0,5 pph.

A fim de controlar a agregação e a coalescência das partículas, em modalidades o agente de agregação pode ser medido na mistura com o passar do tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura em um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades de cerca de  
15 30 a cerca de 200 minutos, embora mais ou menos tempo possa ser usado conforme desejado ou requerido. A adição do agente pode também ser feita enquanto a mistura é mantida sob condições agitadas, em modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em outras modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm, e em uma temperatura que seja abaixo da  
20 temperatura de transição vítrea da resina como debatido acima, em modalidades de cerca de 30 °C a cerca de 90 °C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70 °C.

As partículas podem ser permitidas se agregar até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser  
25 obtido como determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que tais tamanho de partícula seja alcançado. Amostras podem ser tiradas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo com um Contador Coulter, para tamanho de partícula médio. A agregação desse modo pode prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou lentamente elevando a temperatura para,  
30 por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e retendo a mistura nesta

temperatura durante um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de hora 1 a cerca de 5 horas, mantendo agitação, para fornecer as partículas agregadas. Uma vez o tamanho de partícula desejado predeterminado é alcançado, então o processo de crescimento é detido.

- 5 Em modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado é dentro das faixas de tamanho da partícula de toner mencionadas acima.

O crescimento e configuração das partículas seguindo adição do agente de agregação podem ser realizados sob qualquer condição adequada. Por exemplo, o crescimento e configuração podem ser conduzidos sob condições em que a agregação ocorre separada da coalescência. Para estágios de agregação e de coalescência separados, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C que podem ser abaixo da temperatura de transição vítrea da resina como debatido acima.

10

15

#### RESINA DO INVÓLUCRO

Em modalidades, um invólucro opcional pode ser aplicado às partículas de toner agregadas formadas. Qualquer resina descrita acima como adequada para a resina do núcleo, pode ser utilizada como a resina do invólucro. A resina do invólucro pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método dentro da esfera daqueles versados na técnica. Em modalidades, a resina do invólucro pode ser em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas com a dita emulsão de forma que a resina forme um invólucro nos agregados formados. Em modalidades, um poliéster amorfo pode ser utilizado para formar um invólucro nos agregados formar as partículas de toner tendo uma configuração de núcleo-invólucro.

20

25

A resina do invólucro pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento a cerca de 30 por cento em peso das partículas de toner, em modalidades de cerca de 24 por cento a cerca de 28 por cento em peso das partículas de toner.

30

Emulsões da presente descrição incluindo as resinas e aditivos

opcionais descritos acima podem possuir partículas tendo um tamanho de cerca de 100 nm a cerca de 260 nm, em modalidades de cerca de 105 nm a cerca de 185 nm.

5 Emulsões incluindo estas resinas podem ter uma carga de sólidos de cerca de 10% em peso de sólidos a cerca de 25% em peso de sólidos, em modalidades de cerca de 12% em peso de sólidos a cerca de 20% em peso de sólidos, em modalidades de cerca de 17% em peso de sólidos.

10 Uma vez o tamanho final desejado das partículas de toner é alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base em um valor de cerca de 6 a cerca de 10, e em modalidades de cerca de 6,2 a cerca de 7. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, ou seja parar, o crescimento do toner. A base utilizada para parar o crescimento do toner pode incluir qualquer base adequada tal como, por exemplo, hidróxidos de metais alcalinos tais como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e outros. Em modalidades, ácido etileno diamina tetra- acético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar o pH acima aos valores desejados observados. A base pode ser adicionada em quantidades de cerca de 2 a cerca de 25 por cento em peso da mistura, em modalidades de cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso da  
15  
20 mistura.

#### COALESCÊNCIA

Seguindo agregação para o tamanho de partícula desejado, com a formação de um invólucro opcional como descrito acima, as partículas podem ser depois coalescidas à forma final desejada, a coalescência sendo  
25 alcançada, por exemplo, aquecendo a mistura para uma temperatura de cerca de 55°C a cerca de 100°C, em modalidades de cerca de 65°C a cerca de 75°C, em modalidades de cerca de 70°C que podem ser abaixo do ponto de fundição da resina cristalina para impedir plasticização. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser usadas, sendo entendido que a temperatura  
30 é uma função das resinas usadas para o aglutinante.

Coalescência pode prosseguir e ser concluída em um período de cerca de 0,1 a cerca de 9 horas, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de

4 horas, embora períodos de tempo fora destas faixas possam ser usados.

Após coalescência, a mistura pode ser esfriada para temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O esfriamento pode ser rápido ou reduzido, como desejado. Um método de esfriamento adequado pode incluir introduzir água fria a uma camisa ao redor do reator. Após esfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água, e depois secas. Asecagem pode ser realizada por qualquer método adequado para secar incluindo, por exemplo, secagem por congelação.

#### ADITIVOS

10 Em modalidades, as partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais, como desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positivos ou negativos, 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  
15 toner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quaternário inclusivos de haletos de alquil piridínio; bissulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles descritos na patente U. S.Nº 4.298.672, a descrição desta é por este meio incorporada por referência em sua totalidade; composições sulfato e sulfonato orgânicos, incluindo  
20 aquelas descritas na patente U. S.Nº 4.338.390, a descrição desta é por este meio incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluoroboratos de cetil piridínio; sulfato de metila de diestearil dimetil amônio; sais de alumínio tais como BONTRON E84™ ou E88™ (Hodogaya Chemical); combinações dos mesmos, e similares. Tais agentes de controle de carga podem ser aplica-  
25 dos simultaneamente com a resina do invólucro descrita acima ou após aplicação da resina do invólucro.

Pode também ser misturado com as partículas de toner, as partículas aditivas externas incluindo aditivos de ajuda de fluxo cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de toner. Exemplos destes 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, tais como AEROSIL®, sais de metais e sais de metais de ácidos

graxos inclusivo de estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério, e misturas dos mesmos. Cada um destes aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 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, embora quantidades fora destas faixas possam ser usadas. Aditivos adequados incluem aqueles descritos nas patentes U. S.N<sup>o</sup>s 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507, as descrições de cada uma destas são por este meio incorporadas por referência em sua totalidade. Novamente, estes aditivos podem ser aplicados simultaneamente com uma resina do invólucro descrita acima ou após aplicação da resina do invólucro.

As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer técnica e aparelho adequados. Diâmetro de partícula médio em volume  $D_{50v}$ ,  $GSDv$ , e  $GSDn$  pode ser medido por meio de um instrumento medidor tal como um Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. Amostragem representativa pode ocorrer como segue: uma quantidade pequena da amostra do toner, cerca de 1 grama, pode ser obtida e filtrada através de uma tela de 25 micrômetros, depois colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra depois passada em um Beckman Coulter Multisizer 3. Toners produzidos de acordo com a presente descrição podem possuir características de carga excelentes quando expostos a condições de umidade relativa (RH) extremas. A zona de umidade baixa (zona de C) pode ser cerca de 10°C/15% de RH, enquanto a zona de umidade alta (zona A) pode ser cerca de 28°C/85% de RH. Toners da presente descrição podem também possuir uma razão de carga para massa (Q/M) do toner de origem de cerca de -3  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -45  $\mu\text{C/g}$ , em modalidades de cerca de -10  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -40  $\mu\text{C/g}$ , e uma carga de toner final após mistura de aditivos da superfície de -10  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -45  $\mu\text{C/g}$ .

Utilizando os métodos da presente descrição, os níveis de brilho desejável podem ser obtidos. Desse modo, por exemplo, o nível de brilho de um toner da presente descrição pode ter um brilho quando medido por Uni-

dades de Brilho de Gardner (ggu) de cerca de 20 ggu a cerca de 100 ggu, em modalidades de cerca de 50 ggu a cerca de 95 ggu, em modalidades de cerca de 60 ggu a cerca de 90 ggu.

Em modalidades, os toners da presente descrição podem ser utilizados como toners de fundição ultrabaixa (ULM). Em modalidades, as partículas de toner secas, exclusivas dos aditivos de superfície externa, podem ter as características seguintes:

(1) Diâmetro médio em volume (também referido como "diâmetro de partícula médio em volume") de cerca de 2,5 a cerca de 20 microns, em modalidades de cerca de 2,75 a cerca de 10 microns, em outras modalidades de cerca de 3 a cerca de 7 microns.

(2) Desvio-padrão Geométrico Médio em Número (GSDn) e/ou Desvio-padrão Geométrico Médio em Volume (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, em modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,4.

(3) Circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1 (medida com, por exemplo, um analisador de Sysmex FPIA 2100), em modalidades de cerca de 0,93 a cerca de 0,99, em outras modalidades de cerca de 0,95 a cerca de 0,98.

(4) Temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 62°C, em modalidades de cerca de 47°C a cerca de 60°C.

Pode ser desejável em modalidades que a partícula de toner possua pontos de fundição de poliéster cristalino e cera separados e temperatura de transição vítrea de poliéster amorfo quando medido por DSC, e que as temperaturas de fundição e temperatura de transição vítrea não sejam diminuídas substancialmente pela plasticização dos poliésteres amorfos ou cristalinos, ou qualquer cera opcional. Para alcançar não-plasticização, pode ser desejável realizar a emulsão-agregação em uma temperatura de coalescência de menos que o ponto de fundição do componente cristalino e componentes de cera.

### 30 REVELADORES

As partículas de toner desse modo formadas podem ser formuladas em uma composição . As partículas de toner podem ser misturadas

com partículas de veículo para alcançar uma composição de dois componentes. A concentração de toner no pode ser de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do , em modalidades de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do

5 VEÍCULOS

Exemplos de partículas de veículo que podem ser utilizadas para misturar com o toner incluem aquelas partículas que são capazes de triboelectricamente obter uma carga de polaridade oposta à das partículas de toner. Exemplos ilustrativos de partículas de veículo adequadas incluem zircão granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, dióxido de silício, e similares. Outros veículos incluem aqueles descritos nas patentes U. S.Nºs 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 que pode ser formado de uma mistura de polímeros que não estão em proximidade íntima a este na série triboelétrica. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de metila, e/ou silanos, tais como trietoxisilano, tetrafluoroetileno, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, revestimentos contendo polivinilideno fluoreto, disponíveis, por exemplo, como KYNAR 301F™, e/ou polimetilmetacrilato, por exemplo tendo um peso molecular médio em peso de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tais como comercialmente disponíveis de Soken, podem ser usados. Em modalidades, polivinilideno fluoreto e polimetilmetacrilato (PMMA) podem ser misturados em proporções de cerca de 30 a cerca de 70 % em peso a cerca de 70 a cerca de 30 % em peso, 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 de 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 veículo.

Em modalidades, PMMA pode ser opcionalmente copolimerizado com qualquer comonômero desejado, desde que o copolímero resultante

retenha um tamanho de partícula adequado. Comonômeros adequados podem incluir monoalquila, ou dialquilaminas, tais como um metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopropilaminoetila, ou metacrilato de t-butilaminoetila, e similares. As partículas de veículo podem ser preparadas misturando o 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 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas de veículo revestidas, até aderência dos mesmos ao núcleo de veículo através de impacto mecânico e/ou atração eletrostática.

Vários meios adequados eficazes podem ser usados para aplicar o polímero à superfície das partículas de núcleo de veículo, por exemplo, mistura de rolo em cascata, tombamento, moagem, agitação, pulverização eletrostática de nuvem de pó, leito fluidizado, processamento de disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos, e outros. A mistura das partículas de núcleo de veículo e polímero pode ser depois aquecida para permitir o polímero a derreter-se e fundir-se às partículas do núcleo de veículo. As partículas de veículo revestidas podem ser depois esfriadas e depois disso 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  $\mu\text{m}$  em tamanho, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 75  $\mu\text{m}$  em tamanho, revestidos 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 de polímero condutiva incluindo, por exemplo, metilacrilato e negro-de-fumo usando o processo descrito nas patentes U. S.N<sup>o</sup>s 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. Porém, porcentagens diferentes de toner e de veículo podem ser usadas para alcançar uma composição descritora com características desejadas.

#### IMAGEAMENTO

Os toners podem ser utilizados para processos eletrofotográficos, incluindo aqueles descritos na patente U. S.Nº 4.295.990, a descrição desta é por este meio incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de revelação de imagem pode ser usado em um dispositivo de revelação de imagem, incluindo, por exemplo, revelação de escova magnética, revelação de componente simples por pulos, sem depuração híbrido (HSD), e similares. Estes e sistemas de são similares estão dentro da esfera daqueles versados na técnica.

Processos de imageamento incluem, por exemplo, preparar uma imagem com um dispositivo eletrofotográfico incluindo um componente de carga, um componente de imageamento, um componente fotocondutor, um componente de revelação, um componente de transferência, e um componente de fundição. Em modalidades, o componente de revelação pode incluir preparado misturando um veículo com uma composição de toner descrita aqui. O dispositivo eletrofotográfico pode incluir uma impressora de velocidade alta, uma impressora de velocidade alta em preto e branco, uma impressora a cores, e similares.

Uma vez a imagem é formada com toners/ por meio de um método de de imagem adequado tal como qualquer um dos métodos acima mencionados, a imagem pode ser depois transferida para um meio receptor de imagem tal como papel e similares. Em modalidades, os toners podem ser usados na de uma imagem em um dispositivo de imagem que utiliza um membro fusor. O membro fusor pode ser de qualquer configuração desejada ou adequada, tal como um tambor ou rolo, uma correia ou rede, uma superfície plana ou prato de prensa, ou outros. O membro fusor pode ser aplicado à imagem por qualquer método desejado ou adequado, tal como passando o substrato gravador final através de um aperto formado pelo membro fusor e um membro traseiro que pode ser de qualquer configuração desejada ou efetiva tal como um tambor ou rolo, uma correia ou rede, uma superfície plana ou prato de prensa, ou similares. Em modalidades, um rolo fusor pode ser usado. Membros de rolo fusor são dispositivos fusores de contato que estão dentro da esfera daqueles versados na técnica em que a pressão do rolo,

opcionalmente com a aplicação de calor, pode ser usada para fundir o toner ao meio de recebimento da imagem. Opcionalmente, uma camada de um líquido tal como um óleo fusor pode ser aplicada ao membro fusor antes da fundição. Em outras modalidades, onde o toner incluir uma cera, pode não ser requerido um óleo fusor.

Os Exemplos a seguir estão sendo submetidos para ainda definir várias espécies da presente descrição. Estes Exemplos são intencionados ser ilustrativos apenas e não são intencionados limitar o escopo da presente descrição. Também, partes e porcentagens são em peso a menos que do contrário indicado.

### EXEMPLOS

#### EXEMPLO 1

Síntese da resina de poliéster derivada de dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato e 2,4,4-trimetilpentanodiol. Um reator Parr de 1 litro, equipado com um agitador mecânico, válvula de dreno no fundo, e aparelho de destilação, foi carregado com cerca de 276 gramas de dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, cerca de 245 gramas de 2,4,4-trimetilpentanodiol, cerca de 90 gramas de propileno glicol, e cerca de 0,6 grama de catalisador de óxido de dibutil estanho (comercialmente disponível como FASCAT 4201). Os conteúdos foram aquecidos para cerca de 165°C e agitados em cerca de 200 revoluções por minuto (rpm) em cerca de um período de 2 horas. A temperatura foi aumentada gradualmente para cerca de 190°C em cerca de um período de duas horas, e mantida por um adicional de 2 horas, em que o metanol foi colhido no aparelho de destilação.

A temperatura foi depois aumentada para cerca de 200°C, e a pressão reduzida para cerca de 0,1 mm de Hg em cerca de um período de 30 minutos. Após um adicional de duas horas, o produto foi descarregado do vaso. A resina de poliéster resultante tinha uma temperatura de transição vítrea (Tg) de cerca de 65°C; um peso molecular médio em número (Mn) de cerca de 1639; um peso molecular médio em peso (Mw) de cerca de 2867; um valor ácido de cerca de 12,5; e um ponto de amolecimento de cerca de 122,7°C.

Uma emulsão aquosa incluindo a resina acima em um conteúdo de sólidos de cerca de 22% foi preparada como segue. A resina de poliéster acima (cerca de 250 gramas) foi dissolvida em cerca de 1,0 litro de acetato de etila. A mistura dissolvida foi depois adicionada a cerca de 1,4 litro de água contendo cerca de 3,4 gramas de bicarbonato de sódio e cerca de 2,5 gramas de dodecilbenzenossulfonato de sódio, e a mistura foi homogeneizada durante cerca de 20 minutos a cerca de 8000 revoluções por minuto (rpm). O acetato de etil foi depois removido através de destilação, junto com um pouco de água em cerca de 80 a cerca de 90°C com agitação. A mistura aquosa foi depois esfriada para formar uma emulsão com um conteúdo de sólidos de cerca de 22%, e um tamanho de partícula de cerca de 195 nm.

#### EXEMPLO 2

Um toner de emulsão-agregação foi preparado incluindo a resina de poliéster do Exemplo 1 acima e cerca de 3,8% de pigmento de ciano. Em um vaso de reator de 2 litros, cerca de 376 gramas do poliéster do Exemplo 1 em uma emulsão (cerca de 22% de sólidos), cerca de 29,2 gramas de pigmento de ciano, Pigmento Azul 15:3 (PB 15:3) tendo uma carga de sólidos de cerca de 17 % em peso, cerca de 26 gramas de HNO<sub>3</sub> a 0,3M, e cerca de 345 gramas de água deionizada, foram adicionados e agitados usando um homogeneizador IKA Ultra TURRAX®T50 operando em cerca de 4.000 rpm. Depois disso, foram adicionados cerca de 71,685 gramas de uma mistura de floculante contendo cerca de 2,581 gramas de sulfato de alumínio e cerca de 69,104 gramas de água deionizada a gotas em um período de cerca de 5 minutos. Como a mistura de floculante foi adicionada a gotas, a velocidade do homogeneizador foi aumentada para cerca de 5.200 rpm e homogeneizada por um adicional de 5 minutos.

Depois disso, a mistura foi agitada em cerca de 480 rpm e aquecida em um aumento de temperatura de 1°C por minuto para uma temperatura de cerca de 47°C, e mantida lá durante um período de cerca de 1,5 hora a cerca de 2 horas, resultando em partículas de toner tendo um diâmetro de partícula médio em volume de cerca de 7,4 microns quando medido com um Contador Coulter. Um adicional de 155 gramas do poliéster do Exemplo 1

em uma emulsão como descrita acima foi adicionado à mistura do reator e deixada agregar durante um período adicional de cerca de 30 minutos, resultando em partículas de toner tendo um volume diâmetro de partícula médio de cerca de 8,3 microns. O pH da mistura do reator foi ajustado para cerca de 5 com uma solução de hidróxido de sódio a 1,0M, seguido pela adição de cerca de 4,6 gramas de VERSENE 100 (um agente quelante de ácido etileno diamina tetraacético (EDTA)). O pH da mistura do reator foi depois ajustado para cerca de 7,5 com uma solução de hidróxido de sódio a 1,0M, e a agitação foi reduzida para cerca de 170 rpm. A mistura do reator foi depois aquecida em um aumento de temperatura de cerca de 1°C por minuto para uma temperatura de cerca de 80°C. O pH da mistura foi depois ajustado para cerca de 6,8 com um tampão de solução de acetato de sódio. A mistura do reator foi depois suavemente agitada em cerca de 85°C durante cerca de 2,5 horas para coalescer e tornar esféricas as partículas. O aquecedor de reator foi depois desligado e a mistura foi vertida em um recipiente com cubos de gelo deionizado. As partículas de toner resultantes tinham um diâmetro de partícula médio em volume de cerca de 9,4 microns, e uma distribuição de tamanho de grão (GSD) de cerca de 1,21, e um circularidade de cerca de 0,980. As partículas foram lavadas 3 vezes com água deionizada em temperatura ambiente e depois secas por congelamento.

Será apreciado que várias características e funções debatidas acima, e outras, ou alternativas das mesmas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas, modificações, variações ou melhorias presentemente imprevistas ou inesperadas podem ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica que são também intencionadas ser abrangidas pelas reivindicações a seguir.

**REIVINDICAÇÕES**

## 1. Toner compreendendo:

uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente selecionado do grupo que consiste em diácidos e diésteres, em combinação  
5 com pelo menos um diol selecionado do grupo que consiste em 2,2-etil-butil-1,3-propanodiol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,4,4-trimetilpentanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etil-hexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-  
10 ciclobutano, 2,2,4,4-tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, e combinações dos mesmos;

uma resina cristalina;

um corante opcional; e

15 uma cera opcional.

2. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que o diácido ou diéster é selecionado do grupo que consiste em ácido tereftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-  
20 dicarboxílico, ácido difeni-3,4'-dicarboxílico, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, ácido 2-dodecenilsuccínico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, anidrido trimelítico, ácido trimelítico, tereftalato de dimetila, e combinações dos mesmos.

25 3. Toner de acordo com a reivindicação 3, em que a razão de carbono/oxigênio é de cerca de 4 a cerca de 5,5.

4. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura de transição vítrea da resina de poliéster é de cerca de 50°C a cerca de 70°C.

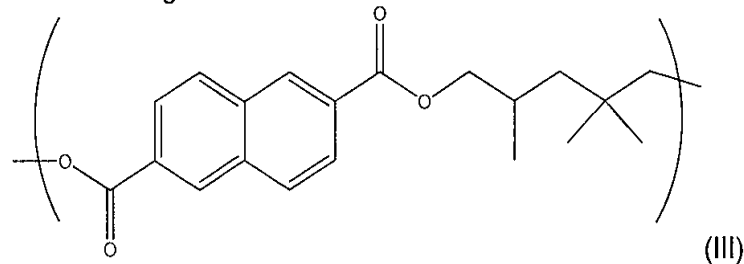
30 5. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster tem um peso molecular médio em peso de cerca de 2.000 a cerca de 20.000, e um peso molecular médio em número de cerca de 1.000 a cer-

ca de 10.000.

6. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster tem um ponto de amolecimento de cerca de 102°C a cerca de 115°C.

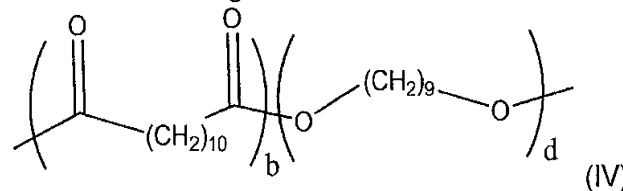
5 7. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster tem um ponto de amolecimento de cerca de 125°C a cerca de 150°C.

8. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster é da fórmula seguinte:



10

9. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina cristalina opcional é da fórmula seguinte:



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

15

10. Toner compreendendo:

uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente selecionado do grupo que consiste em diácidos e diésteres, em combinação com pelo menos um diol selecionado do grupo que consiste em 2,2,4,4-Tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,4,4-trimetilpentanodiol, 2,4-di-hidróxi-  
20 1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), e combinações dos mesmos;

uma resina cristalina;

um corante opcional; e

25

uma cera opcional.

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

componente é selecionado do grupo que consiste em ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, 1,4-butanodiol, politetrametileno glicol, anidrido trimelítico, ciclo-hexano-1,4 dicarboxilato de dimetila, decalin-2,6 dicarboxilato de dimetila, decalin dimetanol, 2,6-dicarboxilato de decaidronaftalano, 2,6-di-hidroximetil-decaidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico, e combinações dos mesmos.

12. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a razão de carbono/oxigênio é de cerca de 4 a cerca de 5,5.

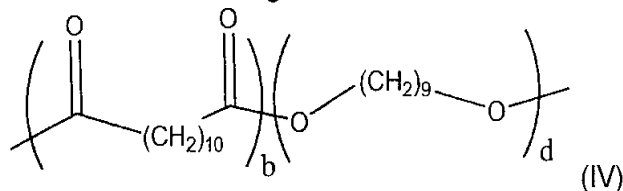
13. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a temperatura de transição vítrea da resina de poliéster é de cerca de 52°C a cerca de 68°C.

14. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a resina de poliéster tem um peso molecular médio em peso que é de cerca de 2.500 a cerca de 10.000, e um peso molecular médio em número de cerca de 1.500 a cerca de 7.500.

15. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a resina de poliéster tem um ponto de amolecimento de cerca de 108°C a cerca de 112°C.

16. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a resina de poliéster tem um ponto de amolecimento de cerca de 130°C a cerca de 145°C.

17. Toner de acordo com a reivindicação 10, em que a resina cristalina opcional é da fórmula seguinte:

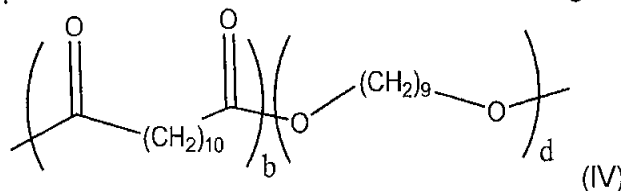


em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

18. Toner compreendendo:  
uma resina de poliéster derivada de um primeiro componente se-

lecionado do grupo que consiste em ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, 1,4-butanodiol, politetrametileno glicol, anidrido trimelítico, ciclo-hexano-1,4 dicarboxilato de dimetila, decalin-2,6 dicarboxilato de dimetila, decalin dimetanol, 2,6-dicarboxilato de decaidronaftalano, 2,6-di-hidroximetil-decaidronaftaleno, hidroquinona, ácido hidroxibenzoico, e combinações dos mesmos, em combinação com pelo menos um diol selecionado do grupo que consiste em 2,2,4,4-Tetrametil 1,3-ciclobutanodiol, 2,4,4-trimetilpentanodiol, e combinações dos mesmos;

pelo menos uma resina cristalina da fórmula seguinte:

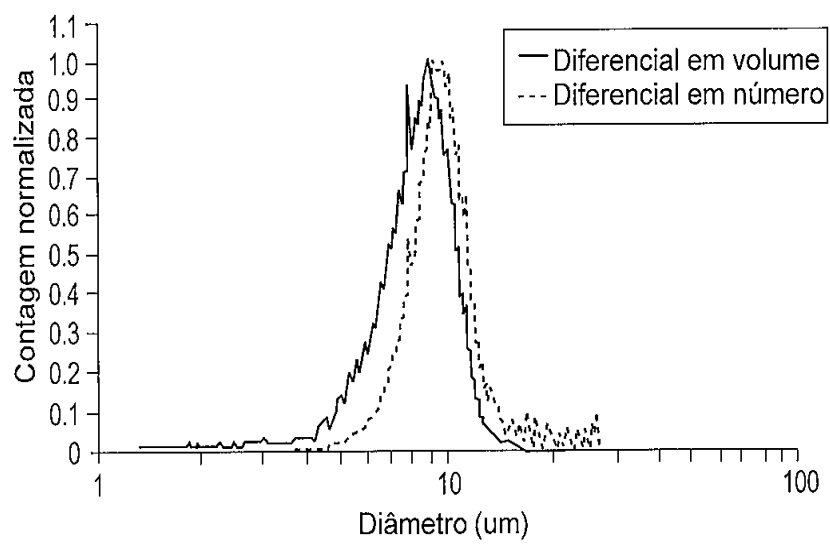


em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000;

um corante opcional; e  
uma cera opcional.

19. Toner de acordo com a reivindicação 18, em que a razão de carbono/oxigênio da resina de poliéster é de cerca de 4 a cerca de 5.5 e uma temperatura de transição vítrea da resina de poliéster é de cerca de 50°C a cerca de 70°C.

20. Toner de acordo com a reivindicação 18, em que a resina de poliéster tem um peso molecular médio em peso de cerca de 2.000 a cerca de 20.000, e um peso molecular médio em número de cerca de 1.000 a cerca de 10.000.



**FIG. 1**

## RESUMO

Patente de Invenção: **"TONER TENDO RESINA DE POLIÉSTER"**.

A presente invenção refere-se a modalidades incluindo um toner tendo uma resina de poliéster derivada de diácidos e diésteres, em combinação com pelo menos um díol, nas modalidades um díol cicloalifático, uma  
5 resina cristalina opcional, um corante opcional, e uma cera opcional.