



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

(21) PI 1100618-8 A2



(22) Data de Depósito: 18/01/2011
(43) Data da Publicação: 14/05/2013
(RPI 2210)

(51) Int.Cl.:
C09D 11/02

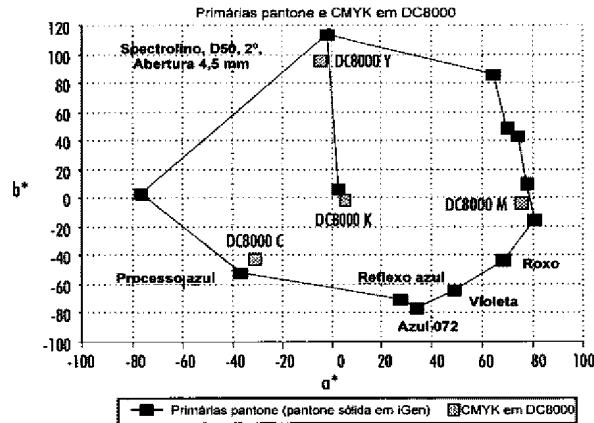
(54) Título: TONERS COLORIDOS

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2010 US 12/690,360

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Eric Rotberg, Jordan Wosnick, Richard P.n. Veregin

(57) Resumo: TONERS COLORIDOS. A presente invenção refere-se a toners azuis e métodos para sua produção. Em modalidades, os métodos da presente invenção incluem sistemas que podem ser utilizados para prever as propriedades de cor de um toner azul, desta maneira permitindo ajuste da carga do pigmento e/ou da massa de toner por área unitária.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TONERS
COLORIDOS".

ANTECEDENTES

A presente invenção refere-se a produção de composições de
5 toner colorido e, em modalidades, um sistema e um método para previsão
de propriedades coloridas de composições de toner.

No mundo dos negócios e científico de hoje, a cor se tornou es-
sencial um componente de comunicação. A cor facilita o compartilhamento
de conhecimento e ideias. As companhias envolvidas no desenvolvimento
10 de máquinas de impressão coloridas digitais estão continuamente procuran-
do por meios para aprimorar a qualidade de imagem de seus produtos. Um
dos elementos que afeta a qualidade da imagem é a habilidade em produzir
consistentemente a mesma imagem em uma impressora de um dia para o
outro, de uma semana para a seguinte, mês após mês. Os usuários se acos-
15 tumaram com impressoras e copiadoras que produzem resultados de escala
colorida e cinza de alta qualidade. Os usuários agora esperam ser capazes
de reproduzir uma imagem colorida com qualidade consistente em qualquer
dispositivo de impressão compatível, incluindo outro dispositivo dentro de
uma organização, um dispositivo em casa ou um dispositivo usado em qual-
20 quer outro lugar no mundo.

As imagens coloridas são geralmente representadas como uma
ou mais separações, cada separação compreendendo um conjunto de sinais
de densidade de cor para uma cor primária ou secundária única. Os sinais
de densidade de cor são geralmente representados como pixels cinza ou
25 *contone* digitais, variando em magnitude de um mínimo a um máximo, com
vários gradientes correspondendo à densidade de bit do sistema. Desta ma-
neira, um sistema de 8 bits comum provê 256 matizes de cada cor primária.
Uma cor pode então ser considerada a combinação de magnitudes de cada
pixel, que quando vistos juntos, apresentam a cor da combinação.

30 CMYK é um modelo de cor onde todas as cores são descritas
como uma mistura de quatro cores de processo (por exemplo, ciano, magen-
ta, amarelo e preto). CMYK é o modelo de cor padrão usado em impressão

de *offset* para documentos coloridos. Devido ao fato de tal impressão usar tintas dessas quatro cores básicas, ela é frequentemente chamada impressão colorida e é um modelo de cor subtrativo. O modelo CMYK funciona mascarando parcialmente ou totalmente certas cores na base tipicamente
5 branca (isto é, absorvendo comprimentos de onda de luz particulares). Tal modelo é chamado subtrativo porque as tintas "subtraem" o brilho do branco. Em modelos de cor aditivos tal como RGB (isto é, vermelho, verde, azul), o branco é a combinação "aditiva" de todas as luzes coloridas primárias, enquanto o preto é a ausência de luz. No modelo CMYK, é justamente o opo-
10 to. Em outras palavras, branca é a cor natural do papel ou outra base, enquanto o preto resulta de uma combinação integral de tintas coloridas. Para economizar dinheiro com tinta e produzir tons pretos mais fortes, cores insaturadas e escuras são produzidas substituindo o preto pela combinação de ciano, magenta e amarelo.

15 Há maneiras diferentes de representar cor. Uma maneira que a cor é descrita consiste em parâmetros que seguem: tonalidade, clareza e saturação. Tonalidade representa o comprimento de onda de cor real (vermelho, azul, etc.); clareza corresponde ao teor de branco; enquanto saturação captura a riqueza ou amplitude em cor. Outra maneira de descrever cores usa as três cores primárias dominantes: vermelho, verde e azul (RGB).
20 Ao combinar essas cores primárias, em intensidades diferentes, a maioria das cores visíveis a humanos pode ser reproduzida.

Enquanto o espaço de cor de CMYK é o espaço de cor padrão usado por impressoras de produção, o espaço de cor Vermelho-Verde-Azul
25 (RGB) (Red-Green-Blue) é o espaço de cor nativo do computador pessoal. Como resultado, dispositivos de exibição geralmente usam um modelo de cor diferente, a saber, o modelo TGB. Um dos aspectos mais difíceis de edição de *desktop* colorido é a combinação de cores, que é apropriadamente conversão das cores RGB em cores CMYK de maneira que o que é impres-
30 so pareça o mesmo que aparece no monitor.

Uma questão com espaço de cor CMYK é que o conjunto de cor CMYK padrão por si só provê representação relativamente pobre de tons

azuis saturados.

Métodos aperfeiçoados para produção de toners coloridos, incluindo sistemas que não são dependentes de dispositivo, permanecem desejáveis.

5

SUMÁRIO

A presente invenção provê tones coloridos e processos para produção dos mesmos. Em modalidades, a presente invenção provê um toner azul incluindo pelo menos uma resina; uma cera opcional; e um sistema de coloração incluindo um pigmento violeta tal como Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, em combinação com um pigmento ciano tal como Pigment Blue 61, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, e combinações dos mesmos, onde o toner azul combina com a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

10
15

Em outras modalidades, um toner azul da presente invenção inclui pelo menos uma resina de poliéster amorfa em combinação com pelo menos uma resina de poliéster cristalina; uma cera; e um sistema de coloração incluindo um pigmento violeta tal como Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, em combinação com um pigmento ciano tal como Pigment Blue 61, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, e combinações dos mesmos, onde o toner azul combina a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

20

25

Um processo da presente invenção pode incluir, em modalidades, contato de pelo menos uma resina e pelo menos um tensoativo para formar uma emulsão; contato da emulsão com uma cera opcional e um sistema de coloração incluindo um pigmento violeta tal como Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1,7 a cerca de 3,8 por cento em peso do toner, em combinação com um pigmento ciano tal como Pigment Blue 61, Pigment

30

Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de a partir de cerca de 1,9 a cerca de 4,0 por cento em peso do toner, para formar uma pasta fluida primária; agregação de pelo menos uma resina e do sistema de coloração com um agente de agregação para formar partículas agregadas; coalescência das partículas agregadas para formar partículas de toner; e recuperação de partículas de toner, onde o toner azul combina a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Várias modalidades da presente invenção serão descritas abaixo com referência às figuras na qual:

A figura 1 é um gráfico CIELAB a^*-b^* (a^* corresponde ao valor vermelho/verde e b^* significa a quantidade de amarelo/azul) de cores primárias Pantone e cores CMYK disponíveis para formação de um toner azul;

A figura 2 é um gráfico de contorno de clareza (L^*) como uma função de cargas de Pigment Violet 23 (PV 23) e Pigment Blue 15:3 (PB 15-3) em um toner de acordo com a presente invenção, depositadas a 0,45 mg/cm²;

A figura 3 é um gráfico de contorno de croma (C) como uma função de cargas de Pigment Violet 23 (PV 23) e Pigment Blue 15:3 (PB 15-3) em um toner de acordo com a presente invenção, depositadas a 0,45 mg/cm²; e

A figura 4 é um gráfico de contorno de tonalidade (h) como uma função de cargas de Pigment Violet 23 (PV 23) e Pigment Blue 15:3 (PB 15-3) em um toner de acordo com a presente invenção, depositadas a 0,45 mg/cm.

É notado que os desenhos da presente invenção não estão em escala. Os desenhos pretendem mostrar apenas modalidades típicas da presente invenção e, então, não devem ser considerados como limitantes do escopo da presente invenção. Nos desenhos, numerações iguais represen-

tam elementos iguais entre os desenhos.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente invenção provê toner e sistemas que podem incluir tais toners. Em modalidades, um toner da presente invenção pode incluir um toner azul adequado para uso em um sistema de impressão de cor, como um corante adicional além de um ciano, magenta, amarelo e/ou preto.

A presente invenção usa um espaço de cor independente de dispositivo para consistentemente separar em faixas um conjunto de cores. L^* , a^* , b^* são os padrões de cor da CIE (*Commission Internationale de L'eclairage*) utilizados na modelagem. L^* define clareza, a^* corresponde ao valor vermelho/verde e b^* significa a quantidade de amarelo/azul, que corresponde à maneira que as pessoas percebem cor. Uma cor neutra é uma cor onde $a^*=b^*=0$.

Resina

Os toners da presente invenção podem incluir qualquer resina látex adequada para uso na formação de um toner. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero adequado. Monômeros adequados úteis em formação da resina incluem, mas não estão limitados a, estirenos, acrilato, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, dióis, diácidos, diaminas, diésteres, diisocianato, combinações dos mesmos e similares. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado dependendo do polímero particular a ser utilizado.

Em modalidades, a resina pode ser uma resina de polímero incluindo, por exemplo, resinas baseadas em estireno acrilato, estireno butadienos, estireno metacrilatos e, mais especificamente, poli(estireno-alquil acrilato), poli(estireno-1,3-dieno), poli(estireno-alquil metacrilato), poli(estireno-alquil acrilato-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli(estireno-alquil metacrilato-ácido acrílico), poli(alquil metacrilato-alquil acrilato), poli(alquil metacrilato-aril acrilato), poli(aril metacrilato-alquil acrilato), poli(alquil metacrilato-ácido acrílico), poli(estireno-alquil acrilato-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico),

poli(alquil acrilato-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metil metacrilato-butadieno), poli(etil metacrilato-butadieno), poli(propil metacrilato-butadieno), poli(butil metacrilato-butadieno), poli(metil acrilato-butadieno), poli(etil acrilato-butadieno), poli(propil acrilato-butadieno), poli(butil acrilato-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metil metacrilato-isopreno), poli(etil metacrilato-isopreno), poli(propil metacrilato-isopreno), poli(butil metacrilato-isopreno), poli(metil acrilato-isopreno), poli(etil acrilato-isopreno), poli(propil acrilato-isopreno), poli(butil acrilato-isopreno), poli(estireno-propil acrilato), poli(estireno-butil-acrilato), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-butil acrilato-ácido acrílico), poli(estireno-butil acrilato-ácido metacrílico), poli(estireno-butil acrilato-acrilonitrila), poli(estireno-butil acrilato-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(estireno-butil metacrilato), poli(estireno-butil acrilato-ácido acrílico), poli(estireno-butil metacrilato-ácido acrílico), poli(butil metacrilato-butil acrilato), poli(butil metacrilato-ácido acrílico), poli(acrilonitrila-butil acrilato-ácido acrílico) e combinações dos mesmos. Os polímeros podem ser em bloco, aleatórios ou copolímeros alternados.

Em outras modalidades, o polímero utilizado para formar a resina pode ser uma resina de poliéster. Resinas de poliéster adequadas incluem, por exemplo, sulfonadas, não sulfonadas, cristalinas, amorfas, combinações das mesmas e similar. As resinas de poliéster podem ser lineares, ramificadas, combinações das mesmas e similares. As resinas de poliéster podem incluir, em modalidades, aquelas resinas descritas nas Patentes U.S. Nos. 6.593.049 e 6.756.176, cujos relatórios de cada uma são aqui incorporados a título de referência em sua totalidade. Resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina conforme descrito na Patente U.S. Nº 6.830.860, cujo relatório descritivo é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade.

Em uma modalidade, a resina pode ser uma resina de poliéster

formada através da reação de um diol com um diácido ou diéster na presença de um catalisador opcional. Para formação de um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos tendo de a partir 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, etileno glicol, combinações dos mesmos e similar. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de a partir de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades de a partir de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, em modalidades de a partir de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido málico, ácido dodecanodioico, 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 combinações dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade de, por exemplo, em modalidades de a partir de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades de a partir de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, em modalidades de a partir de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol.

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 à base de poliéster, 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), po-

li(octileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)copoli(etileno-adipato), poli(decileno-sebacato), poli(decileno-decanoato), poli-(etileno-decanoato), poli(etileno-dodecanoato), poli(nonileno-sebacato), poli(nonileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-sebacato), copoli(etileno-fumarato)-
5 copoli(etileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-dodecanoato) e combinações dos mesmos.

A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de a partir de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes de toner, em modalidades de a partir de cerca de 10 a cerca
10 de 35 por cento em peso dos componentes de toner. A resina cristalina pode possuir vários pontos fusões de, por exemplo, a partir de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades de a partir de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico (Mn), conforme medido através de cromatografia de permeação em gel (GPC)
15 (*Gel Permeation Chromatography*) de, por exemplo, a partir de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades de a partir de cerca de 2.000 a cerca de 25.000 e um peso molecular ponderal médio (Mw) de, por exemplo, a partir de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de a partir de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado através de
20 Cromatografia de Permeação em Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (Mw/Mn) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de a partir de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de a partir de cerca de 3 a cerca de 4.

Exemplos de diácidos ou diésteres selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres tais
25 como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, do-
30 decanodiácido, dimetil tereftalato, dietil tereftalato, dimetilsoftalato, dietilisof-
talato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfu-
marato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsucci-

nato e combinações dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de a partir de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, em modalidades de a partir de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol da resina, em modalidades de a partir de
5 cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da resina.

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-trimetil hexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietyl)bisfenol A, bis(2-
10 hidroxipropil)-bisfenol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxietyla), 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 a partir de cerca de 40 a cerca de
15 60 por cento em mol da resina, em modalidades de a partir de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol da resina, em modalidades de a partir de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da resina.

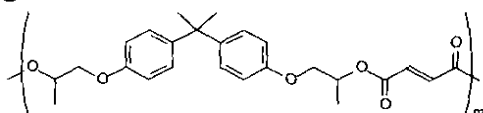
Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados para os poliésteres ou cristalinos ou amorfos incluem tetra-alkuil titanatos, óxi-
20 dos de dialquilestanho tal como óxido de dibutilestanho, tetra-alkuilestanhos tal como dilaurato de dibutilestanho e hidróxidos de óxido de dialquilestanho tais como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alkul zinco, dialkyl zinco, óxido de zinco, óxido estanhoso ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades de, por
25 exemplo, a partir de cerca de 0,01 por cento em mol a cerca de 5 por cento em mol no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-
30 isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno e combinações dos mesmos e similares. Exemplos de resinas amorfas que podem ser utilizadas incluem resinas de poliéster álcali-

sulfonadas, resinas de poliéster álcali sulfonadas ramificadas, resinas de poli-imida álcali sulfonadas e resinas de poli-imida álcali sulfonadas ramificadas. Resinas de poliéster álcali sulfonadas podem ser úteis em modalidades, tais como os sais metálicos ou alcalinos de copol(etileno-tereftalato)-
 5 copoli(etileno-5-sulfoisofalato), copoli(propileno-tereftalato)-copoli(propileno-5-sulfo-isofalato), copoli(dietileno-tereftalato)-copoli(dietileno-5-sulfo-isofalato), copoli(propileno-dietileno-tereftalato)-copoli(propileno-dietileno-5-sulfoisofalato), copol(propileno-butileno-tereftalato)-copoli(propileno-butileno-5-sulfo-isofalato) e copoli(bisfenol-A-fumarato propoxilado)-
 10 copoli(bisfenol-A-propoxilado-5-sulfo-isofalato).

Em modalidades, uma resina de poliéster amorfa, insaturada, pode ser utilizada como uma resina de látex. Exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cujo relatório descritivo é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade. Resinas de poli-
 15 éster amorfas insaturadas exemplares incluem, mas não estão limitadas a, poli(bisfenol cofumarato propoxilado), poli(bisfenol cofumarato etoxilado), poli(bisfenol cofumarato butiloxilado), poli(bisfenol copropoxilado bisfenol cofumarato coetoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(bisfenol comaleato propoxilado), poli(bisfenol comaleato etoxilado), poli(bisfenol comaleato
 20 butoxilado), poli(bisfenol copropoxilado bisfenol comaleato coetoxilado), poli(1,2-propileno maleato), poli(bisfenol coitaconato propoxilado), poli(bisfenol coitaconato etoxilado), poli(bisfenol coitaconato butiloxilado), poli(bisfenol copropoxilado bisfenol coitaconato coetoxilado), poli(1,2-propileno itaconato) e combinações dos mesmos. Em modalidades, a resina amorfa utilizada no
 25 núcleo pode ser linear.

Em modalidades, uma resina de poliéster amorfa adequada pode ser uma resina de poli(bisfenol A cofumarato propoxilado) tendo a fórmula (II) que segue:



(I)

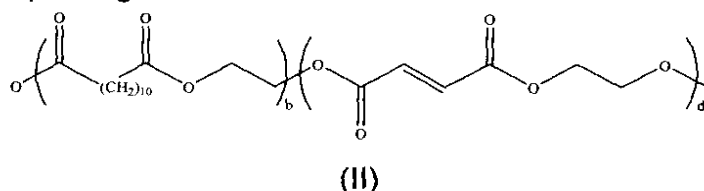
em que m pode ser de a partir de cerca de 5 a cerca de 1000.

30 Exemplos de tais resinas e processos para sua produção incluem aqueles

descritos na Patente U.S. Nº 6.063.827, cujo relatório descritivo é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade.

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado linear que pode ser utilizada como uma resina de látex está disponível sob a marca registrada SPARII da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis incluem GTFU e FPESL-2 da Kao Corporation, Japão, e EM181635 da Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte e similar.

Resinas cristalinas adequadas incluem aquelas descritas na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cujo relatório descritivo é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode ser composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a fórmula que segue:



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

Em modalidades, uma resina cristalina adequada utilizada em um toner da presente invenção pode ter um peso molecular de a partir de cerca de 10.000 a cerca de 100.000, em modalidades de a partir de cerca de 15.000 a cerca de 30.000.

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 em peso) tal como, por exemplo, de a partir de cerca de 1% (primeira resina)/99% (segunda resina) a cerca de 99% (primeira resina)/1% (segunda resina), em modalidades de a partir de cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

Conforme acima mencionado, em modalidades, a resina pode

ser formada através de métodos de agregação de emulsão. Utilizando tais métodos, a resina pode estar presente em uma emulsão de resina, que pode então ser combinada com outros componentes e aditivos para formar um toner da presente invenção. A resina de polímero pode estar presente em
5 uma quantidade de a partir de cerca de 65 a cerca de 95 por cento em peso ou preferivelmente de a partir de cerca de 75 a cerca de 85% por cento em peso das partículas de toner (isto é, partículas de toner exclusivas para aditivos externos) em uma base de sólidos. A razão de resina cristalina para resina amorfa pode estar na faixa de a partir de cerca de 1:99 a cerca de
10 30:70, tal como de a partir de cerca de 5:95 a cerca de 25:75, em algumas modalidades de a partir de cerca de 5:95 a cerca de 15:95.

Toner

As resinas descritas acima, em modalidades uma combinação de resinas de poliéster, por exemplo, uma resina amorfa e uma resina cristali-
15 na, podem ser utilizadas para formar composições de toner. Tais composições de toner podem incluir corantes, ceras e outros aditivos opcionais. Toners podem ser formados utilizando qualquer método dentro do escopo daqueles versados na técnica incluindo, mas não limitado a, métodos de agregação de emulsão.

Tensoativos

Em modalidades, corantes, ceras e outros aditivos utilizados para formar composições de toner podem estar em dispersões incluindo tenso-
20 ativos. Além disso, partículas de toner podem ser formadas através de métodos de agregação de emulsão onde a resina e outros componentes do toner são postos em um ou mais tensoativos, uma emulsão é formada, parti-
25 culas de toner são agregadas, coalescidas, opcionalmente lavadas e secas e recuperadas.

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 compreendidos pelo
30 termo "tensoativos iônicos". Em modalidades, o tensoativo pode ser utilizado de maneira que esteja presente em uma quantidade de a partir de cerca de

0,01% a cerca de 5% em peso da composição de toner, por exemplo, de a partir de cerca de 0,75% a cerca de 4% em peso da composição de toner, em modalidades de a partir de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

5 Exemplos de tensoativos não iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carboxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, polioxietileno sorbitano monolaurato, polio-
10 xietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenoxi poli(etileno-óxi)etanol, disponíveis da Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210[®], IGEPAL CA-520[®], IGEPAL CA-720[®], IGEPAL CO-890[®], IGEPAL CO-720[®], IGEPAL CO-290[®], IGEPAL CA-210[®], ANTAROX 890[®] e ANTAROX 897[®]. Outros exemplos de tensoativos não iônicos adequados incluem um copolímero em
15 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), dodecilbenzeno sulfonato de
20 sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzoalquil sulfatos e sulfonatos, ácidos tal como ácido abítico da Aldrich, NEOGEN R[®], NEOGEN SC[®] obtido da Daiichi Kogyo Seiyakum, combinações dos mesmos e similar. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX[®] 2A1, um alquildifenilóxido sulfonato da The Dow Chemical Company e/ou
25 TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos acima podem ser utilizadas em modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos, que são geralmente positi-
30 vamente 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, brometos de C12, C15, C17 trimetilamônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL[®] e ALKAQUAT[®], disponíveis da Alkaril Chemical Company, SANIZOL[®] (cloreto de benzalcônio), disponível da Kao Chemicals, e similar, e misturas dos mesmos.

Corantes

Como o corante a ser adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como corantes, pigmentos, misturas de corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes e pigmentos, e similar, 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 a partir de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner ou de a partir de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner.

Como exemplos de corantes adequados, menção pode ser feita a negro de fumo tal com REGAL 330[®]; magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029[®], MO8060[®]; magnetitas Columbian; MAPICO BLACKS[®] e magnetitas tratadas na superfície; magnetitas Pfizer CB4799[®], CB5300[®], CB5600[®], MCX6369[®]; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600[®], 8610[®]; magnetitas Northern Pigments, NP-604[®], NP-608[®]; magnetitas Magnox TMB-100[®] ou TMB-104[®]; e similar. Como pigmentos coloridos podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Em geral, pigmentos ciano, magenta ou amarelo, ou misturas dos mesmos, são usados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento à base de água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento à base de água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900[®], D6840[®], D7080[®], D7020[®], PYLAM OIL BLUE[®], PYLAM OIL YELLOW[®], PIGMENT BLUE 1[®] 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, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW GFL[®], HOSTAPERM PINK E[®] da Hoechst e CIN-

QUASIA MAGENTA[®] disponível da E.I. Du Pont Nemours & Company e similar. Em geral, os corantes que podem ser selecionados incluem preto, ciano, magenta ou amarelo ou misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são corante quinacridona e antraquinona substituídas com 2,9-dimetila identificado no Índice de Cor como CI 60710, CI Dispersed Red 15, corante diazo identificado no Índice de Cor como CI 26050, CI Solvent Red 19 e similar. Exemplos ilustrativos de cianos incluem ftalocianina de tetra(octadecil sulfonamido) de cobre, pigmento de ftalocianina de cobre x listado no Índice de Cor como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4 e Anthrathrene Blue, identificado no Color Index como CI 69810, Special Blue X-2137 e similar. Exemplos ilustrativos de amarelos são amarelo diarilida 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no Índice de cor como CI 12700, CI Solvente Yellow 16, uma nitrofenil amida sulfonamida identificada no Índice de Cor como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetoxi-1-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetoxi acetoacetanilida e Permanent Yellow FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK[®], e componentes ciano podem ser também selecionados como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Lavanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspere Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) e corantes coloridos tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspere 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), Sunspere 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 Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Ora-
5 cet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos mesmos e similar.

Toner azul

Em modalidades, os toners da presente invenção incluem toners
10 azuis. Toners azuis da presente invenção podem incluir um sistema de coloração incluindo mais de uma cor. Na presente invenção, é provido um modelo que pode ser usado para prever as concentrações de pigmento requeridas para produzir um dado conjunto de valores CIELAB, em modalidades, para um toner azul. Tal modelo pode ser então usado para derivar a formulação
15 exata necessária para combinar com o padrão de cor azul PANTONE®, PANTONE® Blue 072 e/ou PANTONE® Reflex Blue ou matizes intimamente relacionadas com o azul.

A precisão de cor é geralmente quantificada usando o fator de erro de cor ΔE_{2000} , que converte dados de cor CIELAB (L^* , a^* e b^*) em um
20 par de cor em um número único expressando a "distância" entre essas cores. A fórmula para ΔE_{2000} usa ponderação para compensar a variação na habilidade do olho humano em discriminar matizes intimamente relacionadas dentro de regiões particulares do espectro visível. Quando $\Delta E_{2000} < 3$, as duas cores são geralmente aceitas como indistinguíveis para o olho humano.

25 O PANTONE® Matching System de 14 cores primárias inclui duas variantes azuis que se encontram entre o ciano e o violeta na roda de cores. Essas cores, PANTONE® Blue 072 e PANTONE® Reflex Blue, se encontram dentro de 2,5 ΔE_{2000} unidades uma da outra no Solid Pantone no livro de amostra de cor provido com fotocopadora iGen3® da Xerox Corpora-
30 tion significando que elas são amplamente indistinguíveis a olho nu. Quando da revisão da figura 1, um gráfico CIELAB a^*-b^* de cores primárias PANTONE® e cores MCYK disponível para uma impressora comercialmente dispo-

nível, a impressora DocuColor 8000 da Xerox, um toner projetado para combinar com uma dessas cores azuis primárias também combina com a outra com um ΔE_{2000} razoavelmente baixo, enquanto provendo cobertura de faixas de cores de cores azuis para aplicações de cor sob medida.

5 Antes de descrever a presente invenção em mais detalhes, será providencial primeiro definir vários termos que serão usados na discussão que segue. Por exemplo:

10 O termo "cor" pode se referir à representação de um vetor de valores que caracterizam toda ou uma porção da informação de intensidade de imagem. Ele poderia representar intensidades de vermelho, verde e azul em um espaço de cor RGB ou uma luminosidade única em um espaço de cor de Escala cinza. Alternativamente, ele poderia representar informação alternativa tais como intensidades de CMY, CMYK, PANTONE[®], raio x, infravermelho e raio gama de várias faixas de comprimento de onda espectrais.

15 A menos que de outra maneira indicado, todos os números expressando quantidades, condições e outros usados no relatório e reivindicações devem ser compreendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo "cerca de". Neste pedido, o uso do singular inclui o plural a menos que especificamente de outra maneira indicado. Neste pedido, o uso de "ou" significa "e/ou" a menos que de outra maneira indicado. Ainda, o uso do termo "incluindo", bem como outras formas, tais como "inclui" e "incluía", não é limitante.

25 A presente invenção descreve equações que relacionam valores CIELAB de um toner azul com sua composição de pigmento. Relações diferentes existem dependendo da natureza do substrato (por exemplo, liso versus rugoso) e do método de deposição de toner (por exemplo, xenográfico versus filtragem). Essas relações foram derivadas de análise estatística de amostras de cor feita de toners preparados com misturas de pigmento.

30 A presente invenção propõe ainda uma formulação de toner azul que combina com a cor de PANTONE[®] Blue 072 dentro de um ΔE_{2000} de 3 e uma formulação de toner azul que combina com a cor de PANTONE[®] Reflex Blue dentro de um ΔE_{2000} de cerca de 3, em modalidades acima de 3, onde

os pigmentos incluem pelo menos PV 23 e PB 15:3, e onde as cargas de pigmento PB 23 e PB 15:3 e massa de toner de impressão por área unitária (TMA) do azul são descritas por um número de equações para pelo menos

5 ções são descritos abaixo, onde V representa a densidade impressa de PV 23 em mg/cm^2 e B representa a densidade impressa de PB 15:3 em mg/cm^2 .

$$L^* = 44,6 - 1425V - 662B + 21838VB$$

$$\text{Croma} = 75,9 + 629V - 56B + 6681VB$$

$$\text{Ângulo de tonalidade} = 287,4 + 876V - 383B + 17550VB$$

10 Os valores de croma e ângulo de tonalidade podem ser matematicamente convertidos em valores a^* e b^* através de equações dentro do escopo daqueles versados na técnica.

Em modalidades, por exemplo, o agente de coloração utilizado para prover um toner azul pode incluir pelo menos um pigmento violeta em

15 combinação com pelo menos um pigmento ciano. Pigmentos violeta adequados para formação do toner azul incluem, mas não estão limitados a, pigmentos violeta tais como Pigment Violet 23 (PV23), Pigment Violet 3 (PV3) e combinações dos mesmos. O pigmento violeta pode estar presente em quantidades de a partir de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de

20 10 por cento em peso do sistema de coloração, em modalidades de a partir de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 8 por cento em peso do sistema de coloração, em modalidades de a partir de cerca de 1,7 por cento em peso a cerca de 3,8 por cento em peso do sistema de coloração. O sistema de coloração pode também incluir um pigmento ciano. Pigmentos ciano adequados

25 incluem Pigment Blue 61 (PB61), Pigment Blue 15:3 (PB15:3), Pigment Blue 15:4 (PB15:4), Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:3, e combinações dos mesmos, em quantidades de a partir de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso do sistema de coloração, em modalidades de a partir de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 5 por

30 cento em peso do sistema de coloração, em modalidades de a partir de cerca de 1,9 por cento em peso a cerca de 4,0 por cento em peso do sistema de coloração.

O sistema de coloração da presente invenção pode estar presente em um toner em uma quantidade de a partir de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso do toner, em modalidades de a partir de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 8 por cento em peso do toner.

Os toners da presente invenção podem ser capazes de obter uma massa de toner por área (TMA) (*Toner Mass per Area*) de a partir de cerca de 0,2 mg/cm² a cerca de 1,5 mg/cm², em modalidades de a partir de cerca de 0,3 mg/cm² a cerca de 0,7 mg/cm².

Um toner azul da presente invenção pode ter uma clareza (L*) de a partir de cerca de 19 a cerca de 27, em modalidades de a partir de cerca de 20 a cerca de 24.

Um toner azul da presente invenção pode ter um ângulo de tonalidade de a partir de cerca de 291 graus a cerca de 299 graus, em modalidades de a partir de cerca de 292 graus a cerca de 296 graus.

Cera

Em adição à resina ligante de polímero e corantes descritos acima, os toners da presente invenção também contêm opcionalmente uma cera, que pode ser ou um único tipo de cera ou uma mistura de duas ou mais ceras diferentes. Uma cera única pode ser adicionada a formulações de toner, por exemplo, para aprimorar as propriedades do toner particulares, tais como formato de partícula, do toner, presença e quantidade de cera na superfície da partícula do toner, características de carga e/ou fusão, brilho, esvaziamento, propriedades de *offset* e similar. Alternativamente, uma combinação de ceras pode ser adicionada para prover propriedades múltiplas às composições de toner.

Onde utilizada, a cera pode ser combinada com a resina em formação de partículas de toner. Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, a partir de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas, em modalidades de a partir de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de toner.

As ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular ponderal médio de a partir de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades de a partir de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. As ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno tal com comercialmente disponível da Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLYWAX[®] da Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis da Michaelman, Inc. e Daniels Products Company, EPOLENE N-15[®] comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P[®], um polipropileno de peso molecular médio baixo disponível da Sanyo Kasei K.K.; ceras à base de planta, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagre e óleo de jojoba; ceras de base animal, tal como cera de abelha; ceras de base mineral e ceras à base de petróleo, tal como cera montana, ozokerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina e cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool superior, tal como estearato de estearila e behenato de behenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tal como butil estearato, propil oleato, glicerídeo monoestearato, glicerídeo diestearato e pentaeritritol tetra behenato; ceras de éster obtidas de ácidos graxos superiores e multimeros de álcool multivalentes, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropileno-glicol, digliceril diestearato e trigliceril tetraestearato; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitano, tal como monoestearato de sorbitano e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tal como estearato de colesterol.

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, POLYFLUO 190[®], POLYFLUO 200[®], POLYSILK 19[®], POLYSILK 14[®] disponível da Micro Powder Inc., ceras de amida fluoradas, mistas, por exemplo, MICROSPERSION 19[®] também disponível da Micro Powder Inc., emulsão de imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®] e 538[®], todas

disponíveis da SC Johnson Wax e polipropilenos e polietilenos disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson wax. Misturas e combinações das ceras acima podem ser também usadas em modalidades. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de rolo
5 de fusão.

Preparação do Toner

As partículas de toner podem ser preparadas através de qualquer método dentro do escopo do versado na técnica. Embora modalidades se relacionando com produção de partícula de toner sejam descritas abaixo
10 com relação a processos de agregação de emulsão, qualquer método adequado de preparação de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes U.S. Nos. 5.290.654 e 5.302.486, cujos relatórios são aqui incorporados a título de referência em sua totalidade. Em modalidades,
15 composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas através de processos de agregação e coalescência onde partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e então coalescidas para atingir o formato e a morfologia de partícula de toner finais.

20 Em modalidades, composições de toner podem ser preparadas através de processos de agregação de emulsão, tal como um processo que inclui agregação de uma mistura de uma cera óptica e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos conforme acima descrito, e então coalescência da mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada através da
25 adição de uma cera opcional ou outros materiais, que podem também estar em uma dispersão(ões) incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a(s) resina(s). 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
30 mistura pode ser ajustado para de a partir de cerca de 2 a cerca de 4,5. Ainda, 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 através de qualquer meio adequado incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

5 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 cátion divalente ou um material de cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, haletos de polialumínio tal como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio tal como polialumínio sulfossilicato (PASS) e sais de metal solúveis incluindo cloreto de alumínio, nitreto 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 está abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da resina).

20 O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade de, por exemplo, a partir de cerca de 0,1 parte por centena (pph) a cerca de 1 pph, em modalidades de a partir de cerca de 0,25 pph a cerca de 0,75 pph, em algumas modalidades cerca de 0,5 pph. Isto provê uma quantidade suficiente de agente para agregação.

25 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 ajustada mais através da adição de EDTA. Em modalidades, a quantidade de reticulante retida, por exemplo, Al_3^+ , em partículas de toner da presente invenção pode ser a partir de cerca de 0,1 pph a cerca de 1 pph, em modalidades de a partir de cerca de 0,25 pph a cerca de 0,8 pph, em modalidades cerca 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 tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura durante um período de a partir de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades de a partir de cerca de 30 a cerca de 200 minutos. A adição do agente pode ser também feita enquanto a mistura é mantida sob condições agitadas, em modalidades de a partir de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em outras modalidades de a partir de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm e em uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição vítrea da resina conforme acima discutido, em modalidades de a partir de cerca de 30°C a cerca de 90°C, em modalidades de a partir de cerca de 35°C a creca de 70°C.

As partículas podem ser deixadas agregar até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que o tamanho de partícula seja atingido. As amostras podem ser obtidas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Coulter Counter, quanto ao tamanho de partícula médio. A agregação então pode prosseguir através da manutenção da temperatura elevada ou lentamente aumentando a temperatura para, por exemplo, de a partir de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo a mistura nesta temperatura por um tempo de a partir de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de a partir de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto mantendo agitação, para prover as partículas agregadas. Uma vez atingido o tamanho de partícula desejado predeterminado, então o processo de crescimento é parado. Em modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado está dentro das faixas de tamanho de partícula de toner mencionadas acima.

A formação e a modelagem das partículas seguindo adição do agente de agregação podem ser realizadas sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, a formação e a modelagem podem ser conduzidas

sob condições onde a agregação acontece separada da coalescência. Para estágios de agregação e coalescência separados, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo, de a partir de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em
5 modalidades de a partir de cerca de 45°C a cerca de 80°C, que podem estar abaixo da temperatura de transição vítrea da resina conforme acima discutido.

Em modalidades, as partículas agregadas podem ser de um tamanho de menos do que cerca de 3 microns, em modalidades de a partir de
10 cerca de 2 microns a cerca de 3 microns, em modalidades de a partir de cerca de 2,5 microns a cerca de 2,9 microns.

Resina de revestimento

Em modalidades, um revestimento opcional pode ser aplicado às partículas de toner agregadas formadas. Qualquer resina descrita acima
15 como adequada para a resina de núcleo pode ser utilizada como a resina de revestimento. A resina de revestimento pode ser aplicada às partículas agregadas através de qualquer método dentro do escopo daqueles versados na técnica. Em modalidades, a resina de revestimento pode estar em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. As partículas agrega-
20 das descritas acima podem ser combinadas com a dita emulsão de maneira que a resina forma um revestimento sobre os agregados formados. Em modalidades, um poliéster amorfo pode ser utilizado para formar um revestimento sobre os agregados para formar partículas de toner tendo uma configuração núcleo-casca. Em algumas modalidades, uma resina amorfa de pe-
25 so molecular baixo pode ser utilizada para formar um revestimento sobre os agregados formados.

A resina de revestimento pode estar presente em uma quantidade de a partir de cerca de 10 por cento a cerca de 32 por cento em peso das partículas de toner, em modalidades de a partir de cerca de 24 por cento a
30 cerca de 30 por cento em peso das partículas de toner.

Uma vez atingido o tamanho final desejado das partículas de toner, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de a

partir de cerca de 6 a cerca de 10 e em modalidades de a partir de cerca de 6,2 a cerca de 7. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, pa-
rar, o desenvolvimento do toner. A base utilizada para parar o desenvolvi-
mento do toner pode incluir qualquer base adequada tal como, por exemplo,
5 hidróxidos de metal alcalino tais como, por exemplo, hidróxido de sódio, hi-
dróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos e simi-
lar. Em modalidades, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) pode ser
adicionado para ajudar a ajustar o pH para os valores desejados menciona-
dos acima. A base pode ser adicionada em quantidades de a partir de cerca
10 de 2 a cerca de 25 por cento em peso da mistura, em modalidades de a partir
de cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso da mistura.

Coalescência

Seguindo a agregação para o tamanho de partícula desejado,
com a formação de um revestimento opcional conforme acima descrito, as
15 partículas podem então ser coalescidas para o formato final desejado, a coa-
lescência sendo conseguida, por exemplo, aquecendo a mistura para uma
temperatura de a partir de cerca de 55°C a cerca de 100°C, em modalidades
de a partir de cerca de 65°C a cerca de 75°C, em modalidades cerca de
70°C, que podem estar abaixo do ponto de fusão da resina cristalina para
20 prevenir plastificação. Temperaturas maiores ou menores podem ser usa-
das, sendo compreendido que a temperatura é uma função das resinas usa-
das para o ligante.

A coalescência pode ser continuada e ser realizada durante um
período de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 9 horas, em modalidades de a
25 partir de cerca de 0,5 a cerca de 4 horas.

Após a coalescência, a mistura pode ser esfriada para tempera-
tura ambiente, tal como de a partir de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O es-
friamento pode ser rápido e lento, conforme desejado. Um método de esfri-
amento adequado pode incluir introdução de água fria em um revestimento
30 em torno do reator. Após o esfriamento, as partículas de toner podem ser
opcionalmente lavadas com água e então secas. A secagem pode ser reali-
zada através de qualquer meio adequado para secagem incluindo, por e-

xemplo, secagem por congelamento.

Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir quaisquer aditivos de carga conhecidos em quantidades de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso e em modalidades de a partir de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso do toner. Exemplos de tais aditivos de carga incluem haletos de alquil piridínio, bissulfatos, os aditivos de controle de carga das Patentes U.S. Nos. 3.944.493, 4.007.293, 4.079.014, 4.394.430 e 4.560.635, cujos relatórios são aqui incorporados a título de referência em sua totalidade, aditivos de aumento de carga negativos tais como complexos de alumínio e similar.

Aditivos de superfície podem ser adicionados às composições de toner da presente invenção após lavagem ou secagem. Exemplos de tais aditivos de superfície incluem, por exemplo, sais de metal, sais de metal de ácidos graxos, sílicas coloidais, óxidos de metal, titanatos de estrôncio, misturas dos mesmos e similar. Aditivos de superfície podem estar presentes em uma quantidade de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso e em modalidades de a partir de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso do toner. Exemplos de tais aditivos incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. Nos. 3.590.000, 3.720.617, 3.655.374 e 3.983.045, cujos relatórios são aqui incorporados a título de referência em sua totalidade. Outros aditivos incluem estearato de zinco e AEROSIL R972[®] disponíveis da Degussa. As sílicas revestidas das Patentes U.S. Nos. 6.190.815 e 6.004.714, cuja descrição de cada uma são aqui incorporadas a título de referência em sua totalidade, podem também estar presentes em uma quantidade de a partir de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento e em modalidades de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento do toner, aditivos que podem ser adicionados durante a agregação ou mistura no produto de toner formado.

As características das partículas de toner podem ser determinadas através de quaisquer técnica e aparelho adequados. O diâmetro de partícula médio em volume (D50v), a Distribuição de Tamanho Média Geométrica

ca em Volume (GSDv) e a Distribuição de Tamanho Média Geométrica Numérica (GSDn) podem ser medidas 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 acontecer como segue: uma quantidade pequena de amostra de toner, cerca de 1 grama, pode ser obtida e filtrada através de uma peneira de 25 micrometros, então posta em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra então levada para um Beckman Coulter Multisizer 3. Os toners produzidos de acordo com a presente invenção podem possuir excelentes características de carga quando expostos a condições de umidade relativa extrema (RH). A zona de umidade baixa (zona C) pode ser cerca de 10°C/15% RH, enquanto a zona de umidade alta (zona A) pode ser cerca de 28°C/85% RH. O toners da presente invenção podem também possuir uma razão de carga de toner para massa de origem (Q/M) de a partir de cerca de -5 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -90 $\mu\text{C/g}$ e uma carga de toner final após mistura do aditivo de superfície de a partir de -15 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -80 $\mu\text{C/g}$.

Utilizando os métodos da presente invenção, níveis de brilho desejáveis podem ser obtidos. Desta maneira, por exemplo, o nível de brilho de um toner da presente invenção pode ter um brilho conforme medido através de Gardner Gloss Units (ggu) de a partir de cerca de 20 ggu a cerca de 100 ggu, em modalidades de a partir de cerca de 50 ggu a cerca de 95 ggu, em modalidades de a partir de cerca de 60 ggu a cerca de 90 ggu.

Em modalidades, os toners da presente invenção podem ser utilizados como toners de fusão ultrabaixa (ULM) (*Ultra Low Melt*). Em modalidades, as partículas de toner, exclusivas de aditivos de superfície externos, podem ter as características que seguem.

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

(2) Desvio Padrão Médio Geométrico Numérico (GSDn) e/ou Desvio Padrão Médio Geométrico em Volume (GSDv) de a partir de

cerca de 1.18 a cerca de 1.30. em modalidades de a partir de cerca de 1,19 a cerca de 1,24.

(3) Circularidade de a partir de cerca de 0,9 a cerca de 1 (medida com, por exemplo, um analisador Sysmex FPIA 2100) em modalidades de a partir de cerca de 0,95 a cerca de 0,985, em outras modalidades de a partir de cerca de 0,96 a cerca de 0,98.

Desenvolvedores

As partículas de toner então formadas podem ser formuladas em uma composição desenvolvedora. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas carreadoras para obter uma composição desenvolvedora de dois componentes. A concentração de toner no desenvolvedor pode ser de a partir de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do desenvolvedor, em modalidades de a partir de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do desenvolvedor.

Carreadores

Exemplos de partículas carreadoras 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 carreadoras adequadas incluem zircônio granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, dióxido de silício e similar. Outros carreadores incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. Nos. 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

As partículas carreadoras selecionadas podem ser usadas com ou sem um revestimento. Em modalidades, as partículas carreadoras podem incluir um núcleo com um revestimento sobre ele que pode ser formado a partir de uma mistura de polímeros que não estão em proximidade íntima com ele em séries triboelétricas. O revestimento pode incluir fluorpolímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metil metacrilato e/ou silanos, tal como trietoxi silano, tetrafluoretilenos, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, revestimentos contendo fluoreto de polivinilideno, disponíveis, por exemplo, como KYNAR 301[®] e/ou polimetilmetacrilato, por exemplo, tendo um peso molecular médio ponderal

de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tal como comercialmente disponível da Soke, podem ser usados. Em modalidades, fluoreto de polivinilideno e polimetilmetacrilato (PMMA) podem ser misturados em proporções de a partir de cerca de 30 a cerca de 70% em peso a cerca de 70 a cerca de 30% em peso, em modalidades de a partir 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 de, por exemplo, a partir de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do carreador, em modalidades de a partir de cerca de 2% em peso do carreador.

10 Em modalidades, PMMA pode ser opcionalmente copolimerizado com qualquer comonômero desejado, contanto que o copolímero resultante retenha um tamanho de partícula adequado. Comonômeros adequados podem incluir monoalquila ou dialquil aminas, tais como dimetilaminoetil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato, diisopropilaminoetil metacrilato ou t-butilaminoetil metacrilato e similar. As partículas carreadoras podem ser preparadas misturando o núcleo do carreador com polímero em uma quantidade de a partir de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades de a partir de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas carreadoras revestidas, até sua aderência ao núcleo do carreador 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 do carreador, por exemplo, mistura de rolo em cascata, tombamento, moagem, agitação, pulverização de nuvem de pó eletrostática, leito fluidizado, processamento de disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos e similar. A mistura de partículas de núcleo carreadoras e polímero pode então ser aquecida para permitir que o polímero derreta e seja fundido com as partículas do núcleo do carreador. As partículas de carreador revestidas podem então ser esfriadas e em seguida classificadas para um tamanho de partícula desejado.

Em modalidades, carreadores adequados podem incluir um nú-

cleo de aço, por exemplo, de a partir de cerca de 25 a cerca de 100 µm de tamanho, em modalidades de a partir de cerca de 50 a cerca de 75 µm de tamanho, revestidos com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades de a partir de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, de uma mistura
5 de polímero condutora 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 carreadoras podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações podem ser de a partir de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de
10 toner. No entanto, porcentagens de toner e carreador diferentes podem ser usadas para obter uma composição desenvolvedora com características desejadas.

Imagem

Os toners podem ser utilizados para processos eletroestatográficos ou eletrofotográficos, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº
15 4.295.990, cujo relatório é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de desenvolvimento de imagem pode ser usado em um dispositivo de desenvolvimento de imagem, incluindo, por exemplo, desenvolvimento de escova magnética, desenvolvimento de componente único de salto, desenvolvimento sem
20 sequestrante híbrido (HSD) (*Hybrid Scavengeless Development*) e similar. Esses sistemas de desenvolvimento e similares estão dentro do escopo daqueles versados na técnica.

Processos de imagem incluem, por exemplo, preparação de uma
25 imagem com um dispositivo eletrofotográfico incluindo um componente de carregamento, um componente de imagem, um componente fotocondutor, um componente de desenvolvimento, um componente de transferência e um componente de fusão. Em modalidades, o componente de desenvolvimento pode incluir um desenvolvedor preparado através de mistura de um carreador com uma composição de toner descrita aqui. O dispositivo eletrofotográfico pode incluir uma impressora de velocidade alta, uma impressora de velocidade alta preta e branca, uma impressora colorida e similar.
30

Uma vez formada a imagem com toners/desenvolvedores através de um método de desenvolvimento de imagem adequado tais como quaisquer um dos métodos mencionados acima, a imagem pode então ser transferida para um meio de recepção de imagem tal como papel e similar.

5 Em modalidades, os toners podem ser usados em desenvolvimento de uma imagem em um dispositivo de desenvolvimento de imagem utilizando um membro de fusão. O membro de fusão pode ser de qualquer configuração desejada ou adequada, tal como um tambor ou rolo, uma correia ou rede, uma superfície plana ou carretel ou similar. O membro de fusão pode ser
10 aplicado à imagem através de qualquer método desejado ou adequado, tal como passando o substrato de gravação final através de uma pinça formada pelo membro de fusão e um membro traseiro, que pode ser de qualquer configuração desejada ou eficaz, tal como um tambor ou rolo, uma correia ou trama, uma superfície plana ou carretel ou similar. Em modalidades, um rolo
15 de fusão pode ser usado. Membros de rolo de fusão são dispositivos de fusão por contato que estão dentro do escopo daqueles versados na técnica, onde pressão do rolo, opcionalmente com a aplicação de calor, pode ser usada para fundir o toner ao meio de recepção de imagem. Opcionalmente, uma camada de um líquido tal como um óleo de fusão pode ser aplicada ao
20 membro de fusão antes da fusão.

Em modalidades, um aparelho eletrostatográfico adequado para uso com um toner da presente invenção pode incluir um alojamento definindo uma câmara para armazenamento de um fornecimento de toner ao mesmo; um membro de avanço para avanço do toner sobre a sua superfície
25 a partir da câmara do dito alojamento em uma primeira direção para direção de uma imagem latente; uma estação de transferência para transferência de toner para um substrato, em modalidades um substrato flexível, a estação de transferência incluindo um membro de auxílio de transferência para provisão de contato substancialmente uniforme entre o dito substrato de impressão e
30 o membro de retenção de imagem; uma unidade de desenvolvimento possuindo toner para desenvolvimento da imagem latente; e um membro de fusão para fusão do dito toner ao dito substrato flexível.

Tradicionalmente, impressoras coloridas têm usado quatro alojamentos para gerar imagens de coloridas com base em preto mais as cores de impressão padrão ciano, magenta e amarelo. Este sistema de impressão de quatro cores é capaz de imprimir uma ampla faixa de tonalidades com resultados geralmente bons. No entanto, em modalidades alojamentos adicionais podem ser desejáveis, incluindo impressoras possuindo cinco alojamentos, seis alojamentos ou mais, desta maneira dando a habilidade à impressora de uma faixa ampla de cores (faixas de cores estendidas). Por exemplo, um sistema de seis alojamentos poderia incluir laranja e azul como cores prioritárias para os dois alojamentos adicionais.

Com plataformas de impressora com alojamentos de cor adicionais, pode ser desejável que as cores recém introduzidas (isto é, laranja e azul) sejam combinadas com as primárias padrão PANTONE® (PANTONE® Orange e PANTONE® Blue 072 e/ou PANTONE® Reflex Blue) devido à prevalência do sistema PANTONE® nas indústrias de impressão e arte gráfica.

Com relação à presente invenção, os pigmentos, ou misturas de pigmentos, selecionados para cada toner são notáveis, e o conjunto de combinação, ou faixas de cores de toners, tais como o toner ciano, o toner magenta, o toner laranja, o toner azul, o toner amarelo e o toner preto, com esses pigmentos, seus tamanhos e processos dos mesmos são permitidas as vantagens da presente invenção ilustrada aqui e incluindo excelentes características triboelétricas, propriedades de mistura estáveis aceitáveis, resolução de cor superior, a capacidade de obtenção de qualquer cor desejada, isto é, uma faixa de cores, por exemplo, milhares de cores diferentes e imagens de cor desenvolvidas diferentes, insensibilidade de toner substancial com para umidade relativa, toners que não são substancialmente adversamente afetados por mudanças ambientais de temperatura, umidade e similar, a provisão de toners sem mistura separados, tais como toners preto, ciano, magenta, amarelo, laranja e azul, e misturas dos mesmos, com as vantagens ilustradas aqui, e toners que podem ser selecionados quanto a desenvolvimento multicolorido de imagens eletrostáticas. A seleção específica de toners coloridos com pigmentos excepcionalmente bem dispersos permite

uma faixa de cor ampla que assegura que milhares de cores possam ser produzidas.

As modalidades da presente invenção podem incluir um aparelho de imagem e impressão eletrofotográficas incluindo, em relação operativa, pelo menos um componente de membro de imagem, um componente de 5
carreamento, seis componentes de desenvolvimento, um componente de transferência e um componente de fusão. Em modalidades, os componentes de desenvolvimento incluem um carreador e seis toners, respectivamente. Os seis toners podem ser qualquer combinação de toners coloridos, toners 10
claros, toners fluorescentes e similares. Em modalidades, os seis toners podem incluir um toner ciano, um toner magenta, um toner amarelo, um toner laranja, um toner azul e um toner preto. Cada um dos toners pode incluir, por exemplo, uma resina e pigmentos conforme aqui ilustrado. Em modalidades, os componentes de desenvolvimento podem estar em seis alojamentos se- 15
parados, onde um alojamento contém o toner ciano e o segundo alojamento contém um toner magenta, o terceiro alojamento contém o toner amarelo, o quarto alojamento contém o toner preto, o quinto alojamento contém o toner laranja e o sexto alojamento contém o toner azul. Conforme acima mencionado, outros toners coloridos, toners claros, toners fluorescentes, combina- 20
ções dos mesmos e similar podem ser incluídos nos alojamentos.

Os exemplos que seguem são para ilustrar as modalidades da presente invenção. Esses exemplos pretendem ser ilustrativos apenas e não pretendem limitar o escopo da presente invenção. Também, partes e porcentagens estão em peso a menos que de outra maneira indicado. Conforme 25
aqui usado, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de a partir de cerca de 20°C a cerca de 30°C.

EXEMPLO 1

Um toner foi preparado como segue. Uma mistura de cerca de 302 partes de polímeros de látex de poli(estireno-cobutil acrilato) (cerca de 30
42% de sólidos), cerca de 80 partes de uma dispersão de cera de polietileno (cerca de 32% de sólidos), cerca de 53 partes de uma dispersão de Pigment Blue 15:3 (cerca de 17% de sólidos), cerca de 35 partes de dispersão de

Pigment Violet 23 (cerca de 17,5% de sólidos) e cerca de 680 partes de água foi combinada em temperatura ambiente. Uma mistura de cerca de 4 partes de cloreto de poli(alumínio) e cerca de 32 partes de HNO₃ 0,02N foi lentamente adicionada a ela enquanto homogeneizando em cerca de 4.000
5 revoluções por minuto (RPM) com um homogeneizador IKA Turrax T-50. A mistura resultante foi agitada e aquecida lentamente para cerca de 55°C para agregar a mistura, ponto onde o tamanho de partícula (conforme medido em um Beckman-Coulter Counter) era cerca de 5,5 µm.

Cerca de 155 partes de um polímero de látex de poli(estireno-cobutil acrilato) (cerca de 41% de sólidos) foram adicionadas à mistura. Quando o tamanho de partícula atingiu cerca de 6,2 µm, cerca de 5,4 partes de uma solução de ácido etileno diamino tetra-acético (EDTA) (VERSENE 100) foram adicionadas a ela, o pH da mistura foi ajustado para cerca de 5,4 e a temperatura da mistura foi aumentada para cerca de 95°C. Quando a
15 temperatura da mistura de toner atingiu cerca de 95°C, cerca de 100 ml de solução de Cu(NO₃)₂ 0,1% foram adicionados e a mistura foi mantida para cerca de 95°C por cerca de 3 horas.

Após esfriar para temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e as partículas de toner foram lavadas com água três vezes e secas. As partículas resultantes tinham cerca de 2,5% de Pigment Violet 23 e cerca de
20 3,7% de Pigment Blue 15:3 com um tamanho de partícula de cerca de 6,1 µm, um Desvio Padrão Geométrico Médio em Volume (GSDv) de cerca de 1,19, um Desvio Padrão Geométrico Médio Numérico (GSDn) de cerca de 1,24 e uma circularidade de cerca de 0,96.

25 EXEMPLO 2

Preparação de amostras de cor de deposição a úmido ("dep-úmido"). Uma suspensão do toner do exemplo 1 foi preparada em água contendo uma pequena quantidade de tensoativo TRITON-X 100. Uma quantidade desta suspensão, correspondendo a cerca de 4,32 mg de partículas de
30 toner, foi passada através de uma membrana de filtro de nitrocelulose através de um copo com uma área de superfície exposta de cerca de 9,62 cm². As partículas retidas e o papel filtro foram secos em temperatura ambiente,

então desenvolvidas em película Mylar e passadas por um conjunto laminador GBC para uma temperatura de cerca de 135°C.

Pigment Violet 23 (PV 23) e Pigment Blue 15:3 (PB 15:3) foram usados em quantidades variáveis para preparar um toner azul da presente invenção. 6 amostras com quantidades variáveis dos dois pigmentos foram preparadas. As cargas de pigmento incluíam PV 23 em uma quantidade de a partir de cerca de 2% a cerca de 3,5% e PB 15:3 em uma quantidade de a partir de cerca de 2,2% a cerca de 3,7%.

As amostras fundidas de toners foram preparadas em uma deposição de cerca de 0,45 mg/cm² de toner por área de massa (TMA) usando a técnica de deposição a úmido e os valores de cor foram medidos. A dependência dos valores CIELAB L*, a* e b* (ou L*, croma e ângulo de tonalidade) da concentração de pigmento foi calculada. Os conteúdos dos toners e os resultados gerados são sumarizados abaixo na tabela 1.

15 Tabela 1

| Nº da Amostra | % PV 23 | % PB 15:3 | L* | A* | b* | C | h |
|---------------|---------|-----------|------|------|-------|------|-------|
| 1 | 2,00 | 2,20 | 27,4 | 31,7 | -75,0 | 81,5 | 292,9 |
| 2 | 2,00 | 3,70 | 24,3 | 29,7 | -75,9 | 81,5 | 291,4 |
| 4 | 3,50 | 3,70 | 17,1 | 42,2 | -75,4 | 86,5 | 299,3 |
| 5 | 3,40 | 2,35 | 19,6 | 42,1 | -74,8 | 85,8 | 299,4 |
| 6 | 2,77 | 3,00 | 20,3 | 38,5 | -75,5 | 84,7 | 297,0 |

Os dados então obtidos foram processados no *software* SigmaZone DOE PRO para prover funções de transferência para L*, croma e ângulo de tonalidade como uma função de carga de pigmento. O pacote de *software* DOE PRO está comercialmente disponível da SigmaZone e provê projeto, análise e otimização experimentais.

Os gráficos de contorno resultantes então obtidos para as amostras são apresentados como figura 2 (L*), figura 3 (croma) e figura 4 (ângulo de tonalidade) como uma função de cargas de Pigment Violet 23 e Pigment Blue 15:3.

25 O DOE PRO Multiple Response optimizer foi usado para prever cargas de pigmento que combinariam com o ângulo de tonalidade e L* de

Pantone Blue 072 com o croma mais alto possível. O toner contendo 2,5% de PV e 3,7% de PB 15:3 do exemplo 1 foi previsto combinar com Pantone Blue 0,72 com um ΔE_{2000} de 0,4.

O toner foi preparado e amostras fundidas foram geradas a 0,45 gm/cm² de TMA com a técnica dep-úmido para medição de cor. A Tabela 2 tem os valores previsto e real de CIELAB para o toner do exemplo 1 contendo 2,5% de Pigment Violet 23 e 3,7% de Pigment Blue 15:3. Os valores CIELAB de PANTONE® Blue 072 e PANTONE® Reflex Blue são providos para referência.

10 Tabela 2

| | L* | a* | B* | C | H | ΔE_{2000} rel. para Blue 072 | ΔE_{2000} rel. para Reflex Blue |
|--|------|------|-------|------|-------|--------------------------------------|---|
| Previsão para toner com 2,5% de PV 23, 3,7% de PB 15:3 | 21,6 | 34,2 | -76,0 | 83,3 | 294,2 | 0,40 | 2,54 |
| Toner do Exemplo 1 com 2,5% de PV 23, 3,7% de PB 15:3 | 22,0 | 33,8 | -75,2 | 82,4 | 294,2 | 0,63 | 2,70 |
| Pantone Blue 072 | 21,6 | 34,4 | -77,3 | 84,6 | 294,0 | -- | 2,49 |
| Pantone Reflex Blue | 19,6 | 27,7 | -70,4 | 75,7 | 291,5 | 2,49 | -- |

Conforme demonstrado na tabela 2, o toner do exemplo 1 com cerca de 2,5% de PV 23 e cerca de 3,7% de PB 15:3 foi uma excelente combinação para PANTONE® Blue 0,72, provendo ângulo de tonalidade quase idêntico, L* idêntico e croma combinou muito próximo com o padrão Pantone. O valor ΔE_{2000} para este toner com relação a PANTONE® Blue 072 era cerca de 0,63, bem dentro do limite de diferenciação de cor pelo olho humano ($\Delta E_{2000}=3$). Um tanto surpreendente, esta amostra de cor de dep-úmido também combinou com PANTONE® Reflex Blue com um ΔE_{2000} de cerca de 2,7.

20 EXEMPLO 3

O toner do exemplo 1, possuindo cerca de 2,5% de PV e cerca de 3,7% de PB 15:3, foi usado para preparar cerca de 230 gramas de de-

desenvolvedor em concentração de toner de cerca de 12% (TC) (*Toner Concentration*). O desenvolvidor foi condicionado da noite para o dia em zona B, carregado em um misturador TURBULA Tipo T2C operando a 100 rpm por cerca de 10 minutos e impresso em uma máquina Xerox WCP3545.

- 5 A energia do diodo a laser (LD) (*Laser Diodo*) da máquina foi controlada para obter impressões em níveis de massa de toner por área unitária (TMA) de 0,7, 0,63, 0,55, 0,45 e 0,39 mg/cm². As impressões foram geradas em cada nível de TMA em papel DCEG (papel revestido, comercialmente disponível da Xerox). Os dados para impressão gerados em TMA
- 10 0,45 mg/cm² (nominal) são sumarizados abaixo na Tabela 3, que inclui valores CIELAB, brilho e ΔE_{2000} para dep-úmido e impressões do toner do Exemplo 1, bem como valores CIELAB para Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue.

Tabela 3

| | Bri- lho | L* | a* | b* | C | h | ΔE_{2000} rel. para PAN- TONE Blue 072 | ΔE_{2000} rel. para PANTO- NE Re- flex Blue |
|---------------------------------------|-------------|------|------|-------|------|-------|--|---|
| Toner do Exemplo 1 dep-úmida | -- | 22,0 | 33,8 | -75,2 | 82,4 | 294,2 | 0,63 | 2,70 |
| Toner do Exemplo 1, impressoras | 60,1 | 23,7 | 29,0 | -68,8 | 74,7 | 292,8 | 2,33 | 3,25 |
| PANTONE® Blue 072 | -- | 21,6 | 34,4 | -77,3 | 84,6 | 294,0 | -- | 2,49 |
| PANTONE® Reflex Blue | -- | 19,6 | 27,7 | -70,4 | 75,7 | 291,5 | 2,49 | -- |

- 15 Como pode ser visto a partir dos dados na tabela 3, uma leve mudança no ângulo de tonalidade e L* foi observada com relação a valores dep-úmido, junto com uma diminuição significativa em croma, conforme esperado a partir do brilho reduzido de uma impressão eletrofotográfica. No entanto, os valores CIELAB das impressões de máquina com relação a
- 20 PANTONE® Blue 072 indicaram que essas diferenças eram muito pequenas para serem detectadas pelo olho humano ($\Delta E_{2000}=2,33$). A cor das impressões de máquina combinaram com PANTONE® Reflex Blue dentro de um

ΔE_{2000} de 3,25, uma diferença que seria muito pouco detectável para observadores treinados. Será compreendido que várias das características e funções reveladas acima e outras, ou suas alternativas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes.

- 5 Também que várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos não previstos ou não antecipados aqui podem ser subsequentemente feitos por aqueles versados na técnica que também pretendem ser compreendidos pelas reivindicações apensas. A menos que especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações
- 10 não devem ser implicados ou importados do relatório ou quaisquer outras reivindicações para nenhuma ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor ou material particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner azul compreendendo:

pelo menos uma resina;

uma cera opcional; e

5 um sistema de coloração compreendendo um pigmento violeta selecionado do grupo consistindo em Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, em combinação com um pigmento ciano selecionado do grupo consistindo em Pigment Blue 61, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2 e
10 combinações dos mesmos,

onde o toner azul combina com a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

2. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que pelo me-
15 nos uma resina compreende estirenos, acrilato, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas e combinações dos mesmos.

3. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que pelo me- nos uma resina compreende uma resina de acrilato estireno-butila.

20 4. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que pelo me- nos uma resina compreende pelo menos uma resina de poliéster amorfa, opcionalmente em combinação com pelo menos uma resina de poliéster cristalina.

25 5. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que o pig- mento violeta está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1,7 a cerca de 3,8 por cento em peso do sistema de coloração e o pigmento ciano está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1,9 a cerca de 4,0 por cento em peso do sistema de coloração.

30 6. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que o siste- ma de coloração está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner e em que o toner tem uma massa de toner por área unitária de a partir de cerca de 0,2 mg/cm² a cerca de 1,5

mg/cm².

7. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que a cera está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner.

5 8. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas compreendendo o toner são de um tamanho de a partir de cerca de 2,5 microns a cerca de 20 microns.

9. Toner azul de acordo com a reivindicação 1, em que o toner tem uma clareza (L*) de a partir de cerca de 19 a cerca de 27 e um ângulo de tonalidade de a partir de cerca de 291 graus a cerca de 299 graus.

10. Toner azul compreendendo:

pelo menos uma resina de poliéster amorfa em combinação com pelo menos uma resina de poliéster cristalina;

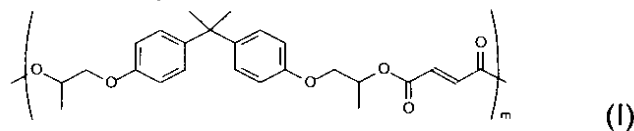
uma cera; e

15 um sistema de coloração compreendendo um pigmento violeta selecionado do grupo consistindo em Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, em combinação com um pigmento ciano selecionado do grupo consistindo em Pigment Blue 61, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, e

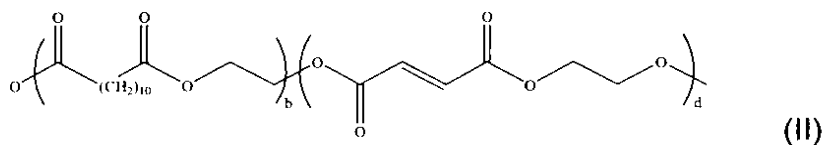
20 combinações dos mesmos,

em que o toner azul combina com a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

25 11. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que pelo menos uma resina de poliéster amorfa é da fórmula:



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



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

5 12. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que o pigmento violeta está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1,7 a cerca de 3,8 por cento em peso do sistema de coloração e o pigmento ciano está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1,9 a cerca de 4,0 por cento em peso do sistema de coloração.

10 13. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que o sistema de coloração está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner.

14. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que o toner tem uma massa de toner por área unitária de a partir de cerca de 0,2 mg/cm² a cerca de 1,5 mg/cm².

15 15. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que a cera está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner.

16. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que as partículas compreendendo o toner são de um tamanho de a partir de cerca de 2,5 microns a cerca de 20 microns.

20 17. Toner azul de acordo com a reivindicação 10, em que o toner tem uma clareza (L*) de a partir de cerca de 19 a cerca de 27 e um ângulo de tonalidade de a partir de cerca de 291 graus a cerca de 299 graus.

18. Método compreendendo:

25 contato de pelo menos uma resina e pelo menos um tensoativo para formar uma emulsão;

30 contato da emulsão com uma cera opcional e um sistema de coloração compreendendo um pigmento violeta selecionado do grupo consistindo em Pigment Violet 23, Pigment Violet 3, e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de a partir de cerca de 1,7 a cerca de 3,8 por cento em peso do toner, em combinação com um pigmento ciano selecionado do grupo consistindo em Pigment Blue 61, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 1, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, e

combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de a partir de cerca de 1,9 a cerca de 4,0 por cento em peso do toner, para formar uma pasta fluida primária;

5 agregação de pelo menos uma resina e do sistema de coloração com um agente de agregação para formar partículas agregadas;

 coalescência das partículas agregadas para formar partículas de toner; e

 recuperação das partículas de toner;

10 em que o toner azul combina com a cor de um azul selecionado do grupo consistindo em Pantone Blue 072 e Pantone Reflex Blue dentro de um limite de percepção humana (ΔE_{2000}) de menos do que cerca de 3.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, em que a carga de pigmento do sistema de coloração pode ser determinada usando um conjunto de equações previsíveis selecionadas do grupo consistindo em

15 $L^* = 44,6 - 1425V - 662B + 21838VB$

 Croma = $75,9 + 629V - 56B + 6681VB$

 Ângulo de tonalidade = $287,4 + 876V - 383B + 17550VB$

20 e combinações dos mesmos, em que L^* define clareza, V representa a densidade impressa do pigmento violeta em mg/cm^2 e B representa a densidade impressa do pigmento azul em mg/cm^2 .

25 20. Método de acordo com a reivindicação 18, em que o sistema de coloração está presente em uma quantidade de a partir de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner e em que o toner tem uma massa de toner por área unitária de a partir de cerca de $0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ a cerca de $1,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

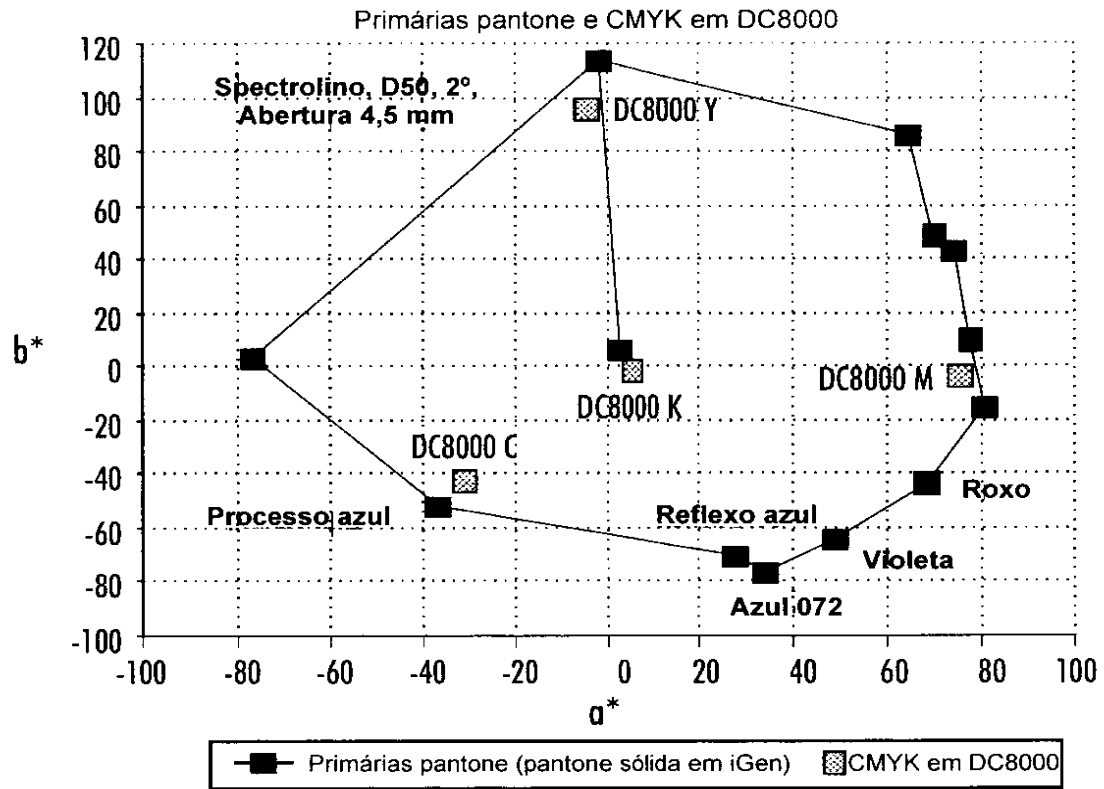


FIG. 1

L*

Gráfico de contorno Y-hat PV 23 vs PB 15-3

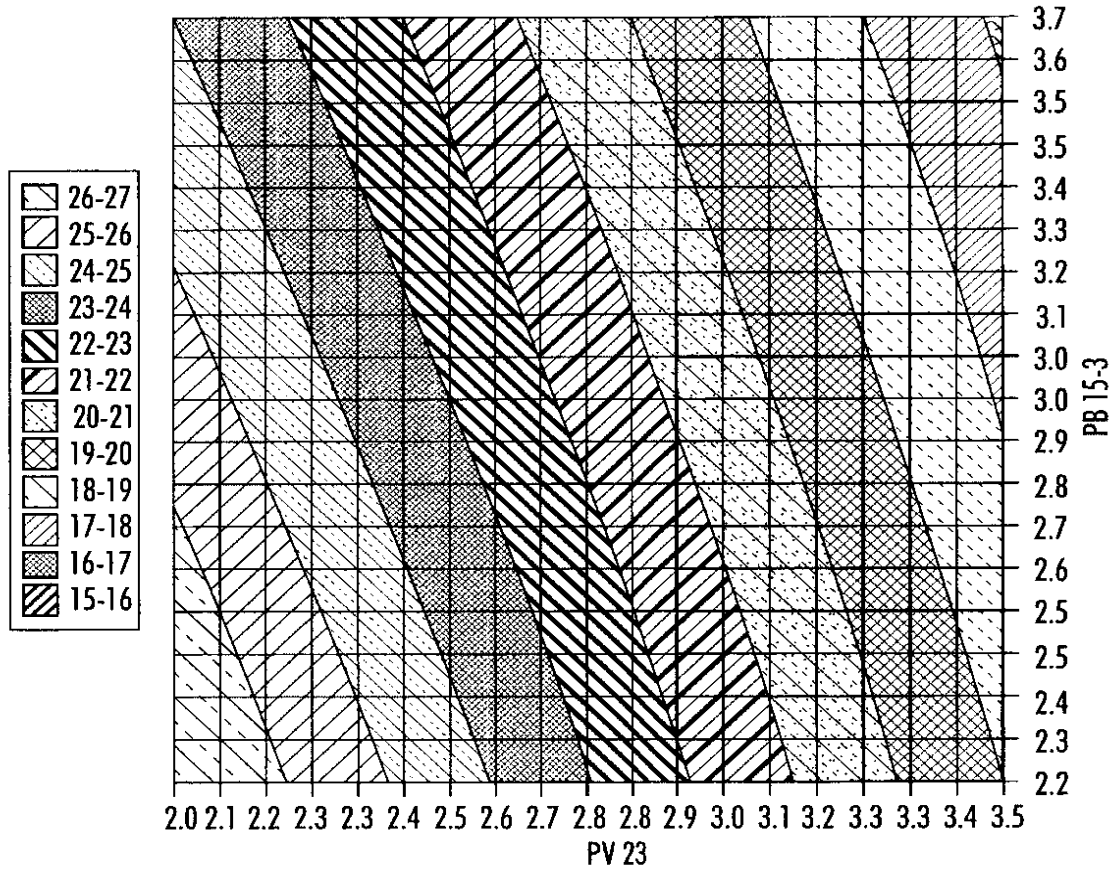


FIG. 2

Chroma

Gráfico de contorno Y-hat PV 23 vs PB 15-3

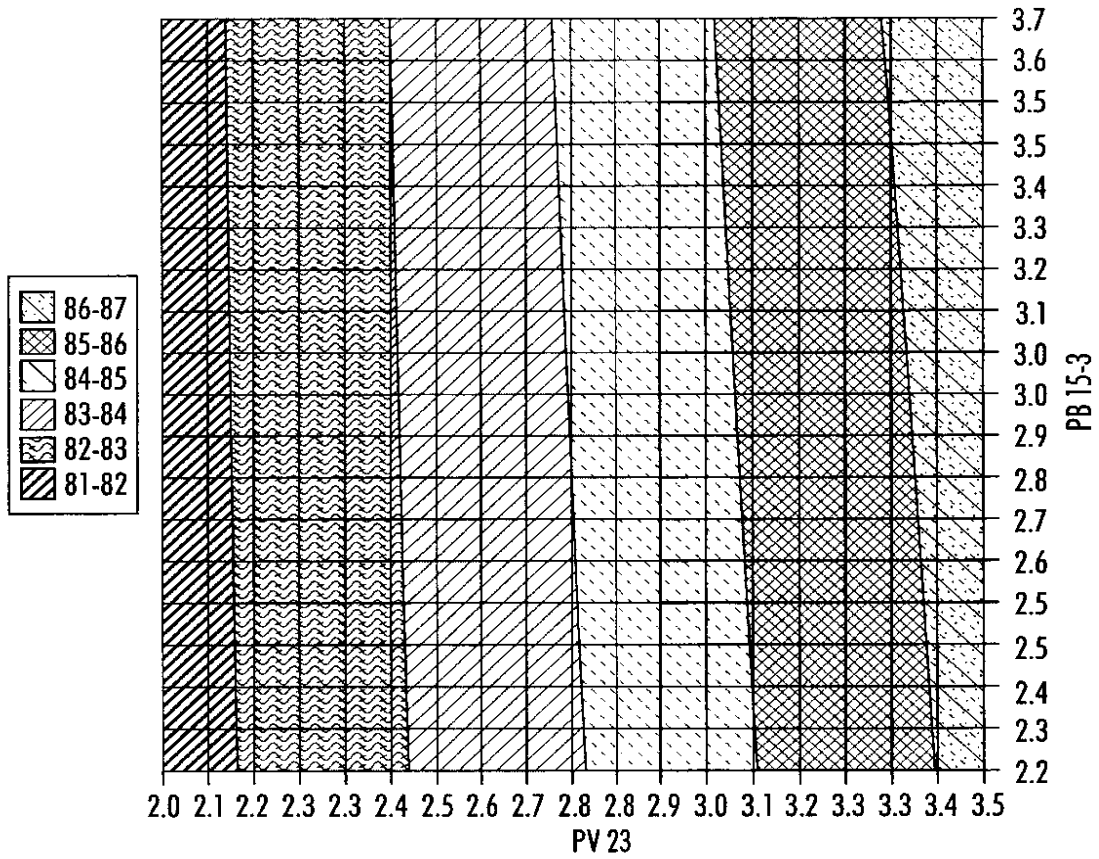


FIG. 3

Ângulo de tonalidade
Gráfico de contorno Y-hat PV 23 vs PB 15-3

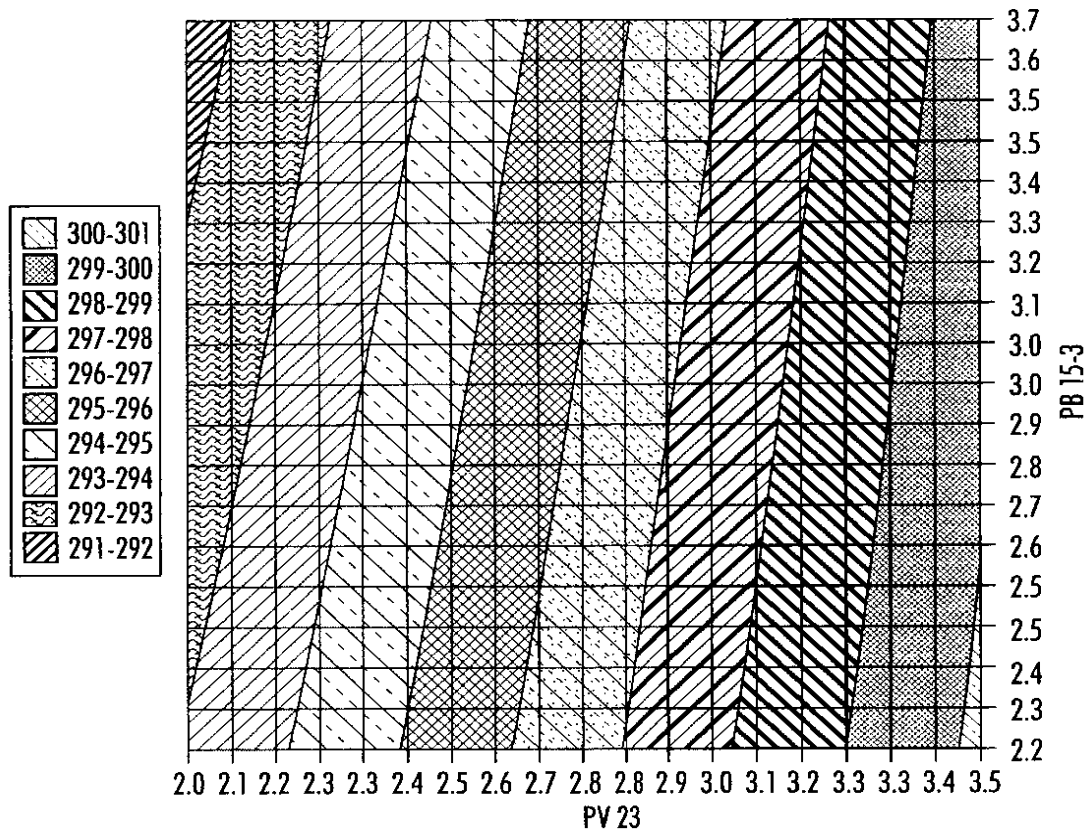


FIG. 4

RESUMO

Patente de Invenção: **"TONERS COLORIDOS"**.

A presente invenção refere-se a toners azuis e métodos para sua produção. Em modalidades, os métodos da presente invenção incluem sistemas que podem ser utilizados para prever as propriedades de cor de um toner azul, desta maneira permitindo ajuste da carga do pigmento e/ou da massa de toner por área unitária.