



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

(11) PI 0604295-3 B1

(22) Data do Depósito: 17/10/2006

(45) Data de Concessão: 12/06/2018



(54) Título: TONER E MÉTODO PARA FAZER UM TONER

(51) Int.Cl.: G03G 9/087

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2005 US 11/250,568

(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

(72) Inventor(es): RAJ D. PATEL; DARYL W. VANBESIEN; DAVID J. SANDERS; ALLAN K. CHEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TONER E MÉTODO PARA FAZER UM TONER".

Antecedentes

5 A presente invenção refere-se a toners de alto brilho, e reveladores contendo os toners, para uso em formação e revelação de imagens de boa qualidade e alto brilho, o toner incluindo, nele, uma sílica aluminizada utilizada como um coagulante durante a etapa de agregação em emulsão da formação do toner com uma baixa concentração final de metal (alumínio) no toner.

10 Toners com agregação em emulsão são toners excelentes para uso em imagens formadas quando em impressão e/ ou imagens xerográficas nas quais os toners podem ser confeccionados para tamanhos uniformes e nas quais os toners não agredem o meio-ambiente.

Um tipo principal de toner com agregação em emulsão inclui toners com agregação em emulsão com base de acrilato, por exemplo, partículas de toner de estireno acrilato. Vide, por exemplo, Patente U.S. nº 6.120.967, como um exemplo.

Técnicas de agregação em emulsão envolvem tipicamente a formação de uma emulsão de látex das partículas de resina, partículas essas que têm um tamanho pequeno de, por exemplo, cerca de 5 a cerca de 500 nanômetros de diâmetro, pelo aquecimento da resina, opcionalmente com solvente, se necessário, em água, ou pela fabricação de um látex em água utilizando-se polimerização por emulsão. É formada separadamente uma dispersão corante, por exemplo, de um pigmento disperso em água, 25 opcionalmente também com resina adicional. A dispersão corante é adicionada à mistura de emulsão de látex, e um agente agregante ou agente complexante é, então, adicionado para formar partículas de toner agregadas. As partículas de toner agregadas são opcionalmente aquecidas para permitir a coalescência/ fusão, dessa forma alcançando-se partículas de toner fundidas, agregadas. 30

A Patente U.S. nº 5.462.828 descreve uma composição de toner que inclui uma resina de copolímero de estireno/ acrilato de n-butila com um

número de peso molecular médio menor do que cerca de 5000, um peso de peso molecular médio de cerca de 10,000 a cerca de 40,000 e uma distribuição de peso molecular maior do que 6 que fornece brilho e propriedades de alta fixação excelentes a uma baixa temperatura de fusão.

5 A Patente U.S. nº 6,416,920, aqui incorporada por referência na sua totalidade, descreve um processo para a preparação de toner pela mistura, por exemplo, de um corante, um látex, opcionalmente uma cera e, como um coagulante, uma sílica solubilizada em água com um revestimento de alumina ou uma sílica aluminizada. Vide o resumo. No entanto, essa patente
10 não descreve ou sugere as vantagens associadas com o uso de um coagulante de sílica aluminizada no toner com agregação em emulsão específico aqui descrito. Essa patente também não descreve o desejo de limitar a concentração de metal (alumínio) no toner final, por exemplo, por submeter o toner a uma etapa de extração depois de sua formação.

15 O que se deseja é um toner com agregação em emulsão de estireno acrilato que possa alcançar brilho e qualidade de impressão excelentes.

Sumário

 Em concretizações, é descrito um toner compreendendo partículas de toner com agregação em emulsão que compreendem um ligante incluindo um polímero estireno-acrilato não-reticulado, no mínimo um corante,
20 no mínimo uma cera, e sílica aluminizada, em que quantidade final de alumínio nas partículas de toner ser de cerca de 50 ppm a cerca de 600 ppm.

 Em outras concretizações, é descrito um toner compreendendo partículas de toner com agregação em emulsão que compreendem um núcleo e um envoltório, em que o núcleo consiste em um ligante incluindo um polímero estireno-acrilato não-reticulado, no mínimo um corante, no mínimo uma cera, e sílica aluminizada, e caracterizadas pelo envoltório consistir em
25 um segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado com uma temperatura de transição vítrea maior do que a temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo.
30

 Em outras concretizações, ainda é descrito um método de fabricação de um toner compreendendo partículas de toner com agregação em

emulsão que compreendem um ligante incluindo um polímero estireno-acrilato não-reticulado, no mínimo um corante, no mínimo uma cera, e sílica aluminizada, em que quantidade final de alumínio nas partículas de toner é de cerca de 50 ppm a cerca de 600 ppm, o método compreendendo:

5 obter um látex do polímero estireno-acrilato não-reticulado, uma dispersão aquosa de no mínimo um corante, uma dispersão aquosa de no mínimo uma cera, e uma dispersão aquosa da sílica aluminizada,

formar uma mistura do látex do polímero estireno-acrilato não-reticulado, da dispersão aquosa de no mínimo um corante, e da dispersão
10 aquosa de no mínimo uma cera,

adicionar algumas ou todas as dispersões aquosas da sílica aluminizada à mistura, agitar a mistura e aquecer a mistura a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado, sendo adicionada à mistura, durante o aquecimento, qual-
15 quer porção remanescente da dispersão aquosa da sílica aluminizada,

manter a temperatura de aquecimento para formar partículas de toner agregadas,

adicionar uma solução de um agente seqüestrante, seguindo-se parada de outras agregações e elevação da temperatura a menos do que
20 cerca de 80 °C para coalescer as partículas agregadas, e

resfriar em seguida, lavar opcionalmente, e recuperar as partículas de toner com agregação em emulsão, em que o agente seqüestrante é adicionado em uma quantidade para extrair íons de alumínio da solução de tal forma que o teor final de alumínio no toner seja de cerca de 50 ppm a
25 cerca de 600 ppm.

Descrição Detalhada das Concretizações

As partículas de toner aqui descritas consistem em ligante, no mínimo um corante, no mínimo uma cera, e sílica aluminizada, com um teor final de alumínio no toner menor do que 600 ppm, por exemplo de cerca de
30 50 ppm a cerca de 600 ppm, de cerca de 50 ppm a cerca de 500 ppm, de cerca de 50 ppm a cerca de 400 ppm. Cada um desses componentes das partículas de toner é descrito abaixo com maior detalhe.

Em concretizações, o ligante consiste de um polímero não-reticulado. O(s) polímero(s) do ligante podem ser um polímero contendo acrilato, por exemplo um polímero estireno-acrilato. Exemplos ilustrativos de polímeros específicos para o ligante incluem, por exemplo, poli(estireno - acrilato de alquila), poli(estireno - metacrilato de alquila), poli(estireno-acrilato de alquila - ácido acrílico), poli(estireno - metacrilato de alquila - ácido acrílico), poli(metacrilato de alquila - acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila - acrilato de arila), poli(metacrilato de arila - acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila - ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de alquila - acrilonitrila - ácido acrílico), poli(acrilato de alquila - acrilonitrila- ácido acrílico), poli(metacrilato de metila - butadieno), poli(metacrilato de etila - butadieno), poli(metacrilato de propila - butadieno), poli(metacrilato de butila - butadieno), poli(acrilato de metila - butadieno), poli(acrilato de etila - butadieno), poli(acrilato de propila - butadieno), poli(acrilato de butila - butadieno), poli(estireno - isopreno), poli(metil estireno - isopreno), poli(metacrilato de metila - isopreno), poli(metacrilato de etila - isopreno), poli(metacrilato de propila - isopreno), poli(metacrilato de butila - isopreno), poli(acrilato de metila - isopreno), poli(acrilato de etila - isopreno), poli(acrilato de propila - isopreno), poli(acrilato de butila - isopreno), poli(estireno - acrilato de propila), poli(estireno - acrilato de butila), poli(estireno - acrilato de butila - ácido acrílico), poli(estireno - acrilato de butila - ácido metacrílico), poli(estireno - acrilato de butila - acrilonitrila), poli(estireno - acrilato de butila - acrilonitrila - ácido acrílico), e outros polímeros similares. O grupo alquila nos polímeros acima mencionados podem ser qualquer grupo alquila, e em particular podem ser um grupo alquila $C_1 - C_{12}$, por exemplo, incluindo metila, etila, propila e butila. Para o grupo arila, pode ser utilizado qualquer grupo arila.

Em concretizações, o polímero não-reticulado é estireno - acrilato de alquila, mais particularmente um polímero estireno - acrilato de butila tal como um polímero estireno - acrilato de butila - acrilato de β - carboxietila.

Os monômeros utilizados para fabricar o polímero ligante não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer um ou mais, por exemplo, estireno, acrilatos tais como metacrilatos, butilacrilatos,

acrilato de β - carbóxi-*etila* (β -CEA), etc, butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, benzenos tais como divinilbenzeno, etc, e similares. Em uma concretização, os monômeros para fabricar o polímero podem incluir, neles, um monômero ácido carboxílico, por exemplo selecionado dentre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilato de β -carboxietila, ácido fumárico, ácido maléico e ácido cinâmico. Quando presente, o ácido carboxílico pode ser incluído em uma quantidade de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso dos componentes dos monômeros.

Agentes de transferência de cadeia conhecidos podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular do polímero. Exemplos de agentes de transferência de cadeia incluem dodecanotiol, dodecilmercaptano, octanotiol, tetrabrometo de carbono, tetracloreto de carbono, e similares, presentes em várias quantidades adequadas, por exemplo de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do total de monômeros, tal como cerca de 0,1 a cerca de 8 por cento em peso ou de cerca de 0,2 a cerca de 5 por cento em peso do total de monômeros.

Em concretizações, as partículas de toner podem ter uma estrutura núcleo-envoltório. Em tais concretizações, o núcleo consiste de ligante de polímero não-reticulado discutido acima, assim como de corante(s), cera(s) opcional(is) e sílica aluminizada conforme será discutido abaixo. Uma vez que é formada a partícula núcleo e agregada a um tamanho desejado, é formada, então, um envoltório externo fino sobre a partícula núcleo. O envoltório pode consistir em apenas um material de polímero não-reticulado com uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais alta do que a T_g do material de polímero não-reticulado do ligante do núcleo, embora outros componentes possam ser incluídos no envoltório se desejado. T_g mais alta significa que a T_g do ligante é mais alta em valor por qualquer quantidade. Por exemplo, a T_g do polímero não-reticulado do envoltório é mais alta do que a T_g do polímero não-reticulado do núcleo por, no mínimo, cerca de 2°C ou por, no mínimo, cerca de 4 °C, tal como de cerca de 2 °C a cerca de 15 °C, por exemplo por cerca de 4 °C a cerca de 10 °C ou de cerca de 3 °C a cerca de 6

°C. É desejável que o envoltório tenha uma Tg mais alta do que Tg do polímero não-reticulado do núcleo de forma a evitar bloqueio, isto é, aglomeração ("clumping") do toner, tal como pode ocorrer em ambientes de temperatura (tal como 28 °C ou mais) e/ ou umidade (tal como 75% ou mais) superiores sem o envoltório de Tg mais alta. O material do envoltório pode consistir do mesmo estireno acrilato, por exemplo estireno – acrilato de butila tal como estireno – acrilato de butila – acrilato de β - carboxietila, como o ligante do núcleo, estando a diferença na Tg do material do envoltório quando comparada à Tg do material do núcleo.

Para conseguir o polímero estireno acrilato não-reticulado com uma Tg mais alta do que a Tg do polímero estireno acrilato não-reticulado do ligante do núcleo, o sistema de monômeros pode ser feito para incluir uma quantidade maior de estireno ao acrilato e/ ou incluir menores quantidades de agentes de transferência de cadeia. Por exemplo, um sistema de monômero de cerca de 70% a cerca de 80% de estireno e cerca de 20% a cerca de 30% de um acrilato, tal como acrilato de butila, pode ser feito para ter uma Tg de cerca de 50°C, enquanto um sistema de monômeros de cerca de 80% a cerca de 90% de estireno e cerca de 10% a cerca de 20% de um acrilato, tal como acrilato de butila, pode ser feito para ter uma Tg de cerca de 60°C. O polímero não-reticulado do envoltório pode ter uma Tg de, no mínimo, 50°C, por exemplo de cerca de 50°C a cerca de 70°C tal como de cerca de 55°C a cerca de 65°C. O polímero não-reticulado do núcleo pode ter uma Tg de cerca de 45°C a cerca de 65°C, tal como de cerca de 49°C a cerca de 58°C ou de cerca de 50°C a cerca de 55°C. Além disso, o polímero não-reticulado do núcleo pode ter um peso molecular médio (Mw) de cerca de 10,000 a cerca de 100,000, tal como de cerca de 10,000 a cerca de 50,000 ou de cerca de 25,000 a cerca de 40,000, e o polímero não-reticulado do envoltório pode ter um de cerca de 10,000 a cerca de 150,000, tal como de cerca de 15,000 a cerca de 60,000 ou de cerca de 30,000 a cerca de 45,000, embora tais faixas sejam meramente para exemplo.

O látex do envoltório, quando presente, pode ser adicionado aos agregados da partícula de toner do núcleo em uma quantidade de cerca de 5

a cerca de 40 por cento em peso do total de materiais ligantes, por exemplo em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso ou de cerca de 7 a cerca de 25 por cento em peso do total de materiais ligantes. O envoltório ou revestimento nos agregados do toner pode ser formado para
5 ter uma espessura de cerca de 0,2 a cerca de 2 μm , tal como de cerca de 0,2 a cerca de 1,5 μm ou de cerca de 0,5 a cerca de 1 μm .

Devido à presença de partículas de gel com ligações cruzadas tende a reduzir o brilho que pode ser atingido por um toner, os sistemas de monômeros dos polímeros podem ser isentos de agentes de ligações cruza-
10 das tais como divinilbenzeno. Os materiais ligantes do toner resultantes são, assim, substancialmente isentos de polímero com ligações cruzadas.

A quantidade total de ligante, incluindo núcleo e envoltório se presentes, pode compreender uma quantidade de cerca de 60 a cerca de 95% em peso das partículas de toner (isto é, partículas de toner exclusivas
15 de aditivos externos) em uma base sólida, por exemplo de cerca de 70 a cerca de 90% em peso do toner.

Em concretizações, o polímero para os ligantes do núcleo e do envoltório podem ser formados, cada um, em um látex para uso no processo subsequente de formação de partícula de toner com agregação em emulsão.
20 Tal pode ser feito misturando-se os componentes monômeros, incluindo quaisquer agentes aditivos conforme discutido acima, em uma fase aquosa, opcionalmente na presença de um ou mais tensoativos e, então, polimerizando os monômeros, por exemplo com o uso de um iniciador, para formar partículas de semente de pequenas dimensões. É derivado um látex tendo,
25 nele, uma fase aquosa com partículas de polímero de pequenas dimensões, por exemplo na ordem de cerca de 5 nm a cerca de 500 nm, tal como de cerca de 50 nm a cerca de 300 nm. Qualquer método adequado para formação do látex a partir de monômeros pode ser utilizado.

Podem ser empregados vários corantes adequados, incluindo
30 pigmentos coloridos adequados, tinturas e suas misturas. Exemplos adequados incluem, por exemplo, negro-de-fumo tal como negro-de-fumo REGAL 330, negro-de-fumo de acetileno, negro-de-fumo de lamparina, negro-

de-anilina, Amarelo de Cromo, Amarelo de Zinco, Amarelo SICOFAST, Amarelo SUNBRITE, Amarelo LUNA, Amarelo NOVAPERM, Alaranjado de Cromo, Alaranjado BAYPLAST, Vermelho de Cádmio, Escarlata LITHOL, Vermelho HOSTAPERM, ROSA FANAL, Rosa HOSTAPERM, Rosa LUPRETON, Vermelho LITHOL, Lake B RHODAMINE, Carmim Brilhante, Azul HELIOGEN, Azul HOSTAPERM, Azul NEOPAN, PV Fast Blue, Verde CINQUASSI, Verde HOSTAPERM, dióxido de titânio, cobalto, níquel, pó de ferro, SICOPUR 4068 FF e óxidos de ferro tais como Negro MAPICO (Colúmbia) NP608 E NP604 (Northern Pigment), BAYFERROX 8610 (Bayer), M08699 (Mobay), TMB-100 (Magnox), suas misturas e similares.

O corante, por exemplo negro-de-fumo, cian, magenta e/ ou corante amarelo, é incorporado em uma quantidade suficiente para conferir a cor desejada ao toner. Em geral, é empregado pigmento ou tintura em uma quantidade variando de cerca de 2% a cerca de 35% em peso das partículas de toner em uma base sólida, tal como de cerca de 2% a cerca de 25% em peso ou de cerca de 2% a cerca de 10% em peso das partículas de toner em uma base sólida. Certamente, como os corantes são diferentes para cada cor, pode ser diferente a quantidade de corante presente em cada tipo de cor de toner.

Para incorporar o(s) corante(s) ao toner, o corante pode estar na forma de emulsão aquosa ou dispersão do corante em água, opcionalmente com o uso de um tensoativo tal como um tensoativo aniônico ou não-iônico, onde o corante seja, em concretizações, um pigmento com um tamanho de partícula de cerca de 50 nm a cerca de 3000 nm, tal como de cerca de 100 nm a cerca de 2000 nm ou de cerca de 50 nm a cerca de 1000 nm.

Exemplos de tensoativos aniônicos que podem ser selecionados para os processos aqui ilustrados incluem, por exemplo, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, dialquil benzenoalquil, sulfatos e sulfonatos, ácido abítico, disponibilizado por Aldrich, NEOGEN RK[®], NEOGEN SC[®] de Kao e similares. Uma concentração efetiva do tensoativo aniônico geralmente empregado é, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 10 por cento em peso, tal

como de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, da dispersão.

Exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser selecionados para os processos aqui ilustrados incluem, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, 5 hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, éter octil-fenílico de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, éter nonil-fenílico de polioxietileno, dialquilfenoxipoli(oxietileno)etanol, disponibilizado pela Rhodia como IGEPAL CA- 10 210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210®, ANTAROX 890® e ANTAROX 897®. Uma concentração adequada do tensoativo não iônico é, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 10 por cento em peso e, mais especificamente, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso da dispersão.

15 Em adição ao polímero ligante e ao corante, os toners podem também conter uma dispersão de cera. A cera pode ser adicionada à formulação do toner para ajudar a resistência ao offset do toner, por exemplo a liberação do toner do cilindro fusor, particularmente em projetos de fusores com pouco óleo ou isentos de óleo.

20 Ceras que podem ser selecionadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno tais como as disponibilizadas comercialmente pela Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo ceras de polietileno POLYWAX® de Baker Petrolite, emulsões de cera disponibilizadas por Michaelman, Inc. and Daniels Products 25 Company, EPOLENE N-15® disponibilizado comercialmente por Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P®, um propileno de peso molecular médio baixo disponibilizado por Sanyo Kasei K.K. Acredita-se que os polietilenos disponíveis comercialmente selecionados possuem um peso molecular Mw de cerca de 500 a cerca de 15,000, enquanto acredita-se que os polipropilenos disponíveis comercialmente tenham um peso molecular de cerca 30 de 3,000 a cerca de 7,000. Ceras adicionais que podem ser utilizadas incluem, por exemplo, ceras com base de plantas, tais como cera de carnaúba,

cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagre e óleo de jojoba; ceras com base animal, tais como cera de abelha; ceras com base mineral e ceras com base de petróleo, tais como cera de montan (linhita), ozocerite, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina e cera Fischer-Tropsch; ceras de

5 ésteres obtidas de ácidos graxos superiores e álcoois superiores, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de ésteres obtidas de ácidos graxos superiores e álcoois inferiores monovalentes ou polivalentes, tais como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo e tetra beenato de pentaeritritol; ceras de ésteres

10 obtidas de ácidos graxos superiores e multímeros de álcool polivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo superior sorbitano, tais como monoestearato de sorbitano, e ceras de éster de ácido graxo superior colesterol, tais como estearato de colesterila.

15 Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser utilizadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo AQUA SUPERSLIP 6550[®], SUPERSLIP 6530[®] disponibilizada por Micro Powder Inc, ceras fluoradas, por exemplo POLYFLUO 190[®], POLYFLUO 200[®], POLYSILK 19[®], POLYSILK 14[®] disponibilizadas por Micro Powder Inc, ceras de amida, misturadas, fluo-

20 radas, por exemplo MICROSPERSION 19[®] também disponibilizada por Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®] e 538[®], todos disponibilizados por SC Johnson Wax, e polietilenos e polipropilenos clorados disponibilizados por Allied Chemical and Petrolite Corporation

25 e SC Johnson Wax. Também podem ser utilizadas misturas de ceras.

Para toners com agregação em emulsão (EA), por exemplo toners EA estireno acrilato, são úteis as ceras de polietileno linear tais como a linha de ceras POLIWAX[®] disponibilizada por Baker Petrolite, por exemplo POLYWAX 725 ou POLYWAX 850. A cera pode ter um ponto de fusão de

30 cerca de 70 °C a cerca de 100 °C, tal como de cerca de 85 °C a cerca de 95 °C.

Para incorporar a cera ao toner, a cera pode estar na forma de

uma emulsão aquosa ou dispersão de cera sólida em água, onde a dimensão da partícula de cera sólida está usualmente na faixa de cerca de 100 a cerca de 500 nm.

Os toners podem conter, por exemplo, de cerca de 3,5% a cerca de 15% em peso do toner, em uma base sólida, da cera, tal como de cerca de 5% a cerca de 12% em peso da cera.

Adicionalmente, os toners contêm uma quantidade de sílica aluminizada como um coagulante no processo de formação de partícula de toner com agregação em emulsão. A inclusão da sílica é vantajosa uma vez que essa pode agir como um agente de escoamento para o toner e, dessa forma, reduzir a quantidade de sílica para adicionar, na forma de um aditivo externo, a uma superfície externa da partícula de toner, o que resulta em economia de custos. Coagulantes convencionais utilizados na técnica de agregação em emulsão têm incluído coagulantes de íons polivalentes tais como cloreto de polialumínio (PAC) e/ ou sulfosilicato de polialumínio (PASS). Foi descoberto, entretanto, que o uso de sílica aluminizada como um coagulante é igualmente eficaz e tem as vantagens adicionais discutidas acima.

Sílica aluminizada conforme aqui utilizada se refere, por exemplo, a uma sílica tratada com alumínio, isto é, uma sílica, e em particular uma sílica coloidal, na qual, no mínimo, uma maioria dos átomos de silício na superfície da sílica tenham sido substituídos por alumínio. Maioria se refere, por exemplo, a uma quantidade maior do que 50%, por exemplo de cerca de 51% a cerca de 100%, tal como de cerca de 51% a cerca de 95%. A sílica aluminizada resultante pode ser caracterizada por ter um revestimento de alumina sobre a superfície da sílica. Sílica aluminizada é disponibilizada comercialmente por vários fabricantes, incluindo DuPont, Nalco e EKA Chemicals. Sílica coloidal tratada com alumínio difere da sílica pura uma vez que a superfície rica em alumina confere uma carga positiva ao material coloidal em meios aquosos deionizados ou acídicos. A diferença de polaridade confere comportamentos coloidais vantajosos e diferentes às partículas pequenas.

A sílica aluminizada está presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,1 pph a cerca de 50 pph em peso do toner, tal como de cerca de 0,1 a cerca de 20 pph ou de cerca de 1 pph a cerca de 5 pph em peso do toner.

5 Portanto, o toner pode consistir em cerca de 70% a cerca de 95% em peso do polímero estireno acrilato não-reticulado, incluindo tanto núcleo quanto envoltório, se presentes, de cerca de 5% a cerca de 15% em peso da cera, de cerca de 2% a cerca de 10% em peso do corante, e de cerca de 0,1 a cerca de 50 pph da sílica aluminizada.

10 O toner, aqui, pode exibir um brilho alto, o que, em concretizações, se refere a um brilho de, no mínimo, cerca de 30 GGU (Gardiner Gloss Units = Unidades de Brilho Gardiner), tal como de cerca de 30 GGU a cerca de 70 GGU ou de cerca de 40 GGU a cerca de 70 GGU, em papel liso (tal como um Xerox 90 gsm COLOR XPRESSIONS + papel) e de, no mínimo,
15 cerca de 40 GGU, tal como cerca de 40 GGU a cerca de 80 GGU ou de cerca de 50 GGU a cerca de 80 GGU, em papéis revestidos (tal como um Xerox 120 gsm Digital Coated Gloss Paper = Papel Brilhante Revestido Digitalmente).

 Para brilho alto, não é desejável a presença do metal alumínio e/
20 ou íons metálicos na partícula final de toner porque o alumínio esconde o brilho que pode ser obtido (quanto mais alto o teor de alumínio, menor o brilho do toner, por exemplo devido a ligações cruzadas), e assim o alumínio deveria ser substancialmente extraído das partículas de toner formadas. Embora tal extração possa ser feita por qualquer método adequado, o método nas concretizações compreende adicionar um agente seqüestrante às
25 partículas de toner agregadas para extrair íons de alumínio delas de forma controlada, isto é, de uma forma tal que possa ser controlado o teor final de alumínio presente no toner. Para agente seqüestrante, deve ser feita menção a ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) (disponível comercialmente
30 como VERSENE 100), solução de silicato de sódio e similares.

 O agente seqüestrante pode ser adicionado em uma quantidade efetiva para extrair íons de alumínio da solução de tal forma que o teor final

de alumínio no toner seja menor do que cerca de 600 ppm, por exemplo de cerca de 50 ppm a cerca de 600 ppm, tal como de cerca de 50 ppm a cerca de 500 ppm ou de cerca de 50 ppm a cerca de 400 ppm. A quantidade de agente seqüestrante adicionada pode ser de cerca de 0,01% a cerca de 10% em peso da solução, por exemplo de cerca de 0,01% a cerca de 5% ou de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso da solução. Em concretizações, o agente seqüestrante está substancialmente ausente do toner final e, então, é adicionado em uma quantidade substancialmente igual à quantidade necessária para atingir a quantidade de alumínio no toner final mencionada acima, e não está substancialmente em excesso em tal quantidade de forma que o excesso de agente seqüestrante não é retido no toner.

O agente seqüestrante pode ser adicionado próximo ao fim da etapa de agregação no processo de formação da partícula de toner com agregação em emulsão, embora tal extração possa também ser feita a qualquer momento subsequente à agregação e antes de qualquer etapa de coalescência.

O toner pode incluir, também, cargas aditivas conhecidas positivas ou negativas em quantidades efetivas adequadas de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso do toner, tal como compostos quaternários de amônio, inclusive de composições de haleto, bisulfatos, sulfato orgânico e sulfonato de alquil piridíneo tal como descrito na Patente U.S. 4.338.390, tetrafluoroboratos de cetil piridíneo, sulfato de metil diestearil dimetil amônio, sais ou complexos de alumínio, e similares.

Para preparar o toner pelo procedimento de agregação em emulsão, podem ser utilizados no processo um ou mais tensoativos. Tensoativos adequados incluem tensoativos aniônicos, catiônicos e não iônicos. Os tensoativos aniônicos e não iônicos podem ser qualquer um dos descritos acima.

Exemplos de tensoativos catiônicos, os quais, usualmente, são carregados positivamente, selecionados para os toners e processos incluídos aqui, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquil-

benzil metil amônio, brometo de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridíneo, brometos de C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternárias, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL[®] e ALKAQUAT[®], disponibilizados por Alkaril Chemical Company, SANIZOL[®] (cloreto de benzalcônio), disponibilizado por Kao Chemicals, e similares, e suas misturas. Pode ser selecionada uma quantidade adequada de tensoativo catiônico, tal como cerca de 0,2 a cerca de 5 por cento em peso da solução.

Qualquer procedimento de agregação em emulsão adequado pode ser usado na formação das partículas de toner com agregação em emulsão. Esses procedimentos incluem tipicamente as etapas de processo básicas de, no mínimo, agregar uma emulsão aquosa de látex contendo o(s) polímero(s) ligante(s), corante(s), cera(s), opcionalmente um ou mais tensoativos, coagulante e quaisquer aditivos adicionais opcionais para formar agregados, opcionalmente formando o envoltório nas partículas núcleo agregadas pela adição de um látex do material do envoltório, opcionalmente extraindo metal (alumínio) das partículas, opcionalmente em seguida coalescendo ou fundindo os agregados, e então revestindo, opcionalmente lavando e opcionalmente secando as partículas obtidas de toner com agregação em emulsão.

Um exemplo de processo de emulsão/ agregação/ coalescência inclui a formação de um látex polimérico não-reticulado, por exemplo consiste de um polímero estireno acrilato, formando uma dispersão de cera e formando uma dispersão de corante, misturando o látex polimérico não-reticulado, látex polimérico reticulado, dispersão de cera e dispersão de corante, e adicionando à mistura sílica aluminizada como um coagulante. A mistura pode ser agitada utilizando-se um homogeneizador até ficar homogênea e, então, ser transferida para um reator onde a mistura homogênea é aquecida a uma temperatura abaixo da T_g dos polímeros ligantes, por exemplo, de, no mínimo, 40 °C, e mantida em tal temperatura por um período de tempo que permita a agregação das partículas de toner no tamanho desejado. Sílica aluminizada adicional pode ser adicionada à mistura durante

aquecimento/ agregação, conforme desejado ou requerido. Látex ligante adicional, por exemplo o látex polimérico não-reticulado de alta Tg, pode então ser adicionado para formar o envoltório sobre as partículas núcleo agregadas. Uma vez que o tamanho desejado das partículas de toner agregadas é alcançado, (1) a solução de agente seqüestrante pode ser adicionada para extrair o metal alumínio da sílica aluminizada e toner, e (2) pode-se parar agregação adicional por quaisquer meios desejados, por exemplo pela elevação do pH da mistura para inibir agregação adicional do toner, por exemplo elevando-se o pH de cerca de 2 a cerca de 3 para cerca de 7 a cerca de 8 ou de cerca de 2 a cerca de 2,8 para cerca de 7 a cerca de 7,5 pela adição de um agente de pH adequado de, por exemplo, silicato de sódio dissolvido em hidróxido de sódio para promover a estabilização das partículas agregadas e para prevenir/ minimizar o crescimento de tamanho dos toners e perda de GSD durante aquecimento adicional, por exemplo, elevando-se a temperatura cerca de 10 °C a cerca de 50 °C acima da Tg da resina. As partículas de toner, então, são novamente aquecidas a uma temperatura de, por exemplo, no mínimo, cerca de 90 °C, e o pH é reduzido, por exemplo, a menos de cerca de 5 ou cerca de 4,5, de forma a possibilitar as partículas coalescerem e se tornarem esféricas. O aquecedor é, então, desligado e deixa-se a mistura do reator resfriar a temperatura ambiente, nesse ponto as partículas de toner agregadas e coalescidas são revestidas e opcionalmente lavadas e secas.

Na preparação do látex polimérico não-reticulado para o núcleo, o polímero pode consistir, no mínimo, em estireno, acrilato de butila e acrilato de β -carboxietil (β -CEA). Em concretizações, a composição dos monômeros é de cerca de 70% a cerca de 80% de estireno, cerca de 20% a cerca de 30% de acrilato de butila e cerca de 0,5 a cerca de 3,0 pph de β -CEA, embora os monômeros, conforme estabelecido, não estejam limitados a faixa ou tipo particulares conforme discutido acima. O látex polimérico é formado por uma polimerização por emulsão, na presença de um iniciador, um agente de transferência de cadeia e tensoativo. A quantidade de iniciador, tal como persulfato de sódio, potássio ou amônio, pode estar na faixa de cerca de 0,5

a cerca de 5% em peso dos monômeros. A quantidade de agente de transferência de cadeia utilizada pode estar na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 5% em peso de estireno e acrilato de butila. O tensoativo utilizado pode ser um tensoativo aniônico, embora não se limite a esse, e estar na faixa de 0,7 a cerca de 5% em peso da fase aquosa. A polimerização por emulsão em concretizações pode ser conduzida sob forma de polimerização por emulsão com alimentação gradual do monômero (starve fed) para fornecer partículas de resina de látex que estejam na faixa de tamanho de, por exemplo, cerca de 100 nm a cerca de 300 nm.

10 Na preparação do látex polimérico não-reticulado, de Tg alta, do envoltório, o polímero pode consistir, no mínimo, de estireno, acrilato de butila e acrilato de β -carboxietil (β -CEA). Em concretizações, a composição dos monômeros é de cerca de 80% a cerca de 90% de estireno, cerca de 10% a cerca de 20% de acrilato de butila e cerca de 0,5 a cerca de 3,0 pph de β -CEA, embora os monômeros, conforme estabelecido, não estejam limitados a faixa ou tipo particulares conforme discutido acima. O látex polimérico é formado por uma polimerização por emulsão, na presença de um iniciador, um agente de transferência de cadeia e tensoativo. A quantidade de iniciador, tal como persulfato de sódio, potássio ou amônio, pode estar na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 5% em peso dos monômeros. A quantidade de agente de transferência de cadeia utilizada pode estar na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 3% em peso de estireno e acrilato de butila. O tensoativo utilizado pode ser um tensoativo aniônico, embora não se limite a esse, e estar na faixa de 0,7 a cerca de 5% em peso da fase aquosa. A polimerização por emulsão em concretizações pode ser conduzida sob forma de polimerização por emulsão com alimentação gradual do monômero (starve fed) para fornecer partículas de resina de látex que estejam na faixa de tamanho de cerca de 100 a cerca de 300 nm.

30 Na preparação da dispersão de cera, a cera pode ser uma cera de polietileno ou polipropileno, cera de carnaúba, cera de parafina ou uma cera funcionalizada, por exemplo com um ponto de fusão de cerca de 70 °C a cerca de 110 °C, por exemplo de cerca de 85 °C a cerca de 105 °C. A cera

pode ter um diâmetro de partícula na faixa de cerca de 100 a cerca de 500 nm. O tensoativo utilizado para dispersar a cera pode ser um tensoativo aniônico, embora não se limite a esse. A quantidade de cera adicionada pode estar na faixa de cerca de 5 a cerca de 15% em peso dos monômeros.

- 5 Na preparação da dispersão de corante, pode ser preparada uma dispersão do corante, por exemplo como um pigmento. A dispersão de corante pode ter uma partícula de pigmento na faixa de tamanho de cerca de 50 a cerca de 300 nm. O tensoativo utilizado para dispersar o corante pode ser um tensoativo aniônico e/ ou não iônico, embora não se limite a esses.
- 10 Para fornecer a dispersão de pigmento, pode ser usado equipamento adequado, por exemplo, um ultimizer, media mill, etc.

- As partículas de toner compostas podem ser formadas pela mistura de látex polimérico não-reticulado do núcleo com dispersões de cera e de corante. Um coagulante de uma sílica aluminizada é adicionado à mistura
- 15 enquanto está sendo preparada, por exemplo, utilizando-se um politron ou qualquer outro equipamento adequado. A mistura resultante, por exemplo, com um pH de cerca de 2 a cerca de 3, é então agregada pelo aquecimento a uma temperatura abaixo da T_g da resina do polímero não-reticulado para fornecer o tamanho dos agregados do toner. O aquecimento pode ser a uma
- 20 temperatura de cerca de 40 °C a cerca de 65 °C. Uma vez obtido um tamanho inicial de agregados desejado, o látex polimérico não-reticulado com T_g mais alta pode, então, ser adicionado aos agregados formados, sendo que essa última adição de látex fornece o envoltório sobre os agregados pré-formados. A agregação continua até que o envoltório seja de uma espessura
- 25 desejada e os agregados tenham formado um tamanho total desejado. O pH da mistura é, então, alterado, por exemplo pela adição de uma solução de hidróxido de sódio, a cerca de 4. Uma solução do agente seqüestrante, tal como EDTA ou silicato de sódio, pode então ser adicionada para extrair os íons de metal alumínio e, no mínimo, removê-los parcialmente do toner. O
- 30 pH resultante pode ser de cerca de 6 a cerca de 7 ou ser ajustado para esses valores. Nesse pH, o ácido carboxílico se torna ionizado para fornecer carga negativa adicional aos agregados, dessa forma conferindo estabilida-

de e prevenindo as partículas de crescimento adicional ou de uma elevação do GSD quando aquecidas acima da Tg da resina de látex. A temperatura, daí por diante, é elevada a no mínimo cerca de 80 °C, por exemplo a no mínimo cerca de 90 °C, para coalescer ou fundir os agregados. O pH da mistura pode, então, ser reduzido a cerca de 4 a cerca de 5, por exemplo por adição de ácido tal como ácido nítrico. As partículas podem ser medidas para fator de tamanho ou circularidade, utilizando-se um analisador Sysmex FPIA 2100, e permite-se que a coalescência prossiga até que se alcance uma forma desejada. O pH pode ser ajustado a cerca de 7 e o calor continuado, por exemplo, por cerca de 1 a cerca de 5 horas, tal como cerca de 3 horas. Permite-se que as partículas sejam resfriadas à temperatura ambiente e sejam opcionalmente lavadas. Em concretizações, a lavagem inclui uma primeira lavagem conduzida a um pH de cerca de 10 e a uma temperatura de cerca de 63 °C, seguida por uma lavagem com água deionizada a temperatura ambiente, seguida por uma lavagem a um pH de cerca de 4 e a uma temperatura de cerca de 40 °C, seguida por uma lavagem final com água deionizada. O toner é então seco e revestido. O agente seqüestrante é adicionado de forma a extrair os íons de metal alumínio presentes na solução como um resultado do uso de sílica aluminizada e de forma a atingir o teor final de metal alumínio/ íon no toner.

Em concretizações, as partículas de toner são fabricadas para um tamanho médio de partícula de cerca de 1 a cerca de 15 micrometros, tal como de cerca de 2 a cerca de 10 micrometros e de cerca de 2 a cerca de 7 micrometros, com um fator de forma de cerca de 120 a cerca de 140 e uma circularidade média de cerca de 0,93 a cerca de 0,98. O tamanho de partícula pode ser determinado utilizando-se qualquer dispositivo adequado, por exemplo um contador Coulter convencional. O fator de forma e circularidade pode ser determinado utilizando-se um Analisador de Imagem de Partícula em Escoamento Malvern Sysmex FPIA-2100. A circularidade é uma medida da proximidade das partículas a uma esfera perfeita. Uma circularidade de 1,0 identifica uma partícula com a forma circular perfeita de uma esfera.

A coesão das partículas de toner está associada, em algum

grau, com a morfologia da superfície das partículas. Quanto mais redonda/lisa a superfície da partícula, menor a coesão e maior o escoamento. À medida que a superfície se torna menos redonda/ mais rugosa, o escoamento piora e a coesão aumenta.

5 As partículas de toner também podem ter uma distribuição de tamanho tal que o desvio padrão geométrico de volume (GSDv) para (D84/D50) esteja na faixa de cerca de 1,15 a cerca de 1,25. Os diâmetros de partícula aos quais se atem uma porcentagem cumulativa de 50% do total das partículas de toner são definidos como volume D50 e os diâmetros de
10 partícula aos quais se atem uma porcentagem cumulativa de 84% do total das partículas de toner são definidos como volume D84. Esses índices de distribuição de volume de tamanho médio de partícula acima mencionados GSDv podem ser expressos pela utilização de D50 e D84 em distribuição cumulativa, caracterizada pelo índice de distribuição de volume de tamanho
15 médio de partícula GSDv ser expresso como (volume D84/ volume D50). O valor de GSDv para as partículas de toner indica que as partículas de toner são feitas para uma distribuição de tamanho de partícula muito estreita.

 As partículas de toner também podem ser misturadas com aditivos externos em seguida a sua formação. Podem ser usados quaisquer aditivos de superfície adequados. Os aditivos externos podem incluir, por exemplo, um ou mais dentre SiO_2 , óxidos de metal tais como, por exemplo, TiO_2 e óxido de alumínio, e um agente lubrificante tal como, por exemplo, um sal de metal de um ácido graxo (por exemplo, estearato de zinco (ZnSt), estearato de cálcio) ou álcoois de cadeia longa tal como UNILIN 700. Em geral,
20 a sílica é aplicada à superfície do toner para escoamento do toner, reforço de tribo (eletricidade estática), controle de mistura, revelação aprimorada e estabilidade de transferência e temperatura de bloqueio do toner mais alta. TiO_2 é aplicado para aprimorar estabilidade da umidade relativa (RH), controle de tribo (eletricidade estática) e revelação aprimorada e estabilidade de
25 transferência. Estearato de zinco também pode ser usado como um aditivo externo para os toners da invenção, o estearato de zinco conferindo propriedades lubrificantes. O estearato de zinco fornece condutividade do revelador
30

e reforço de tribo (eletricidade estática), ambos devido a sua natureza lubrificante. Adicionalmente, o estearato de zinco possibilita carga de toner e estabilidade de carga mais altas pelo aumento do número de contatos entre o toner e as partículas de arraste. Estearato de cálcio e estearato de magnésio conferem funções similares. Um estearato de zinco comercialmente disponível é conhecido como Estearato de Zinco L, obtido da Ferro Corporation. Os aditivos de superfície externa podem ser usados com ou sem um revestimento.

Os toners podem conter de, por exemplo, cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso de titânia (tamanho de cerca de 10 nm a cerca de 50 nm, por exemplo de cerca de 40 nm), cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso de sílica (tamanho de cerca de 10 nm a cerca de 50 nm, por exemplo de cerca de 40 nm), cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso de sílica sol-gel e cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento em peso de estearato de zinco.

As partículas de toner podem, opcionalmente, ser formuladas em uma composição reveladora pela mistura de partículas de toner com partículas de arraste. Exemplos ilustrativos de partículas de arraste que podem ser selecionadas para misturar com a composição de toner incluem aquelas partículas que são capazes de obter, por atrito, uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Portanto, em uma concretização, as partículas de arraste podem ser selecionadas de forma a ser de uma polaridade positiva para que as partículas de toner que são carregadas negativamente possam aderir às partículas de arraste e cercá-las. Exemplos ilustrativos de tais partículas de arraste incluem zircão granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferrites de ferro, dióxido de silício, e similares. Adicionalmente, podem ser selecionadas como partículas de arraste berry de níquel de arraste, conforme descrito na Patente U.S. no. 3.847.604, consistindo de gotas de arraste nodulares de níquel, caracterizadas pelas superfícies de reentrâncias e protuberâncias recorrentes, dessa forma fornecendo partículas com uma área externa relativamente grande. Outros elementos de arraste estão descritos nas Patentes dos EUA nºs 4.937.166 e 4.935.326.

As partículas de arraste selecionadas podem ser utilizadas com ou sem um revestimento, geralmente o revestimento consistindo de fluoro polímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de metila e um silano, tal como trietóxi silano, tetraflouroetilenos, outros revestimentos conhecidos e similares.

Um agente de arraste adequado, aqui, é um núcleo de aço, por exemplo de cerca de 50 a cerca de 75 μm de tamanho, revestido com cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, por exemplo cerca de 1% em peso, de uma mistura de polímero condutiva, consistindo de metacrilato e negro-de-fumo, utilizando-se um processo descrito na Patente U.S. nº 5.236.629 e na Patente U.S. nº 5.330.874.

As partículas de arraste podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações são usualmente de cerca de 1% a cerca de 20% em peso de toner e de cerca de 80% a cerca de 99% em peso de agente de arraste. Entretanto, a pessoa versada na técnica vai reconhecer que diferente percentagens de toner e de agente de arraste podem ser usadas para atingir uma composição reveladora com características desejadas.

Os toners podem ser usados em métodos gráfico- eletrostáticos de imagem. Assim, por exemplo, os toners ou reveladores podem ser carregados, por exemplo, por atrito, e aplicados a uma imagem latente carregada de forma oposta ou a um dispositivo de imagem tal como um fotoreceptor ou receptor ionográfico. O toner/ revelador pode ser fornecido a partir do invólucro do dispositivo de imagem. A imagem do toner resultante pode, então, ser transferida, tanto diretamente como através de um dispositivo de transporte intermediário, para um substrato receptor de imagem tal como um papel ou uma folha de transparência. A imagem do toner resultante pode, então, ser fundida ao substrato receptor de imagem pela aplicação de calor e/ ou pressão, por exemplo, com um cilindro fusor aquecido.

30 Exemplo

Preparação de látex polimérico A não-reticulado para núcleo: foi preparada, conforme a seguir, uma emulsão de látex consistindo de partícu-

las de polímero geradas da polimerização por emulsão de estireno, acrilato de n-butila e β -CEA. Uma solução de tensoativo consistindo de 605 gramas de DOWFAX 2A1 (emulsificante aniônico) e 387 kg de água deionizada foi preparada por mistura, durante 10 minutos, em um tanque de retenção de aço inoxidável. O tanque de retenção foi, então, purgado com nitrogênio durante 5 minutos antes da transferência para o reator. O reator foi, então, purgado continuamente com nitrogênio enquanto sob agitação a 100 rpm. O reator foi, então, aquecido até 80 °C a uma taxa controlada. Separadamente, 6,1 kg de iniciador persulfato de amônio foram dissolvidos em 30,2 kg de água deionizada. Também separadamente, foi preparada a emulsão de monômero pela mistura de 311,4 kg de estireno, 95,6 kg de acrilato de butila e 12,21 kg de β -CEA, junto com 2,88 kg de 1-dodecanotiol, 1,42 kg de diacrilato de decanodiol (ADOD), 8,04 kg de DOWFAX 2A1 (tensoativo aniônico), e 193 kg de água deionizada para formar uma emulsão. Um por cento da emulsão acima é, então, alimentada lentamente ao reator contendo a fase aquosa de tensoativo a 80 °C para formar as partículas sementes enquanto ocorre purga com nitrogênio. A solução de iniciador é, então, carregada lentamente no reator e, depois de 10 minutos, o resto da emulsão é continuamente alimentado em uma bomba de dosagem em uso a uma taxa de 0,5%/min. Uma vez que toda a emulsão de monômero é carregada no reator principal, a temperatura é mantida a 80 °C por mais 2 horas para completar a reação. Então é aplicado resfriamento pleno e a temperatura do reator é reduzida a 35 °C. O produto é coletado em um tanque de retenção. Depois da secagem do látex, as propriedades moleculares foram $M_w = 36200$, $M_n = 10900$ e T_g inicial = 51 °C. O tamanho médio de partícula foi de 254 nm.

Preparação de solução de sílica aluminizada C: 20 g de sílica aluminizada de 40 nm (disponibilizada por Eckart) com carga de sólidos de 44,6% foram adicionadas a água deionizada. A solução resultante (Solução C) apresentou uma concentração de 0,047 g/ ml.

Preparação de partícula de toner: 340 g de látex não-reticulado (Látex A) com carga de sólidos de 40% em peso e 53 g de dispersão de cera POLYWAX 725 com carga de sólidos de 30% são adicionados a 630 g de

água deionizada, em um vaso, e agitados utilizando-se um homogeneizador IKA Ultra Turrax® T750 operando a 4000 rpm. Depois disso, 20 g de dispersão de pigmento cian SUN PIGMENT BHD 6000 (PB 15:3) com uma carga de sólidos de 50,9% em peso são adicionados ao reator, seguindo-se adição gota a gota de 60 g da solução C acima. À medida que a solução C é adicionada gota a gota, a velocidade do homogeneizador é aumentada para 5200 rpm e procede-se a homogeneização por uns 5 minutos adicionais. A mistura é, então, aquecida a 1 °C por minuto até 50 °C, tempo durante o qual foram adicionados mais 60 g de solução C e em que se deixou que o conteúdo se agregasse a 50 °C. Depois de cerca de 1,5 a 2 horas, o tamanho de partícula obtido foi de 5,0 µm. Durante o período de aquecimento, o agitador é posto em operação a cerca de 250 rpm e, 10 minutos depois de ser atingida a temperatura de ajuste, a velocidade do agitador é reduzida para 220 rpm. São adicionados 134,6 g de resina de látex A à mistura do reator e deixa-se que a agregação prossiga por um período adicional de cerca de 30 minutos a 51 °C, resultando em um volume de diâmetro de partícula médio de cerca de 5,7 microns. Foram adicionados ao reator 5 g de EDTA (VERESEN 100) com uma carga de sólidos de 39%, seguindo-se adição de hidróxido de sódio até que o pH da mistura fosse de 4,5. O pH da mistura do reator é, então, ajustado para pH 7,0 com solução de hidróxido de sódio 1,0 M. Depois disso, a mistura do reator é aquecida a 1 °C por minuto a uma temperatura de 95 °C. O pH da mistura foi então reduzido a 5,0 com ácido nítrico a 4%. Depois disso, a mistura do reator é agitada, lentamente, a 95 °C por 5 horas para possibilitar às partículas coalescerem e tomarem a forma esférica. O aquecedor do reator é, então, desligado e deixa-se que a mistura do reator resfrie a temperatura ambiente a uma taxa de 1 °C por minuto. O toner dessa mistura compreende cerca de 88% em peso de estireno/ resina A de polímero de acrilato, cerca de 4,7% em peso de pigmento PB 15:3 e cerca de 7,3% em peso de cera POLYWAX 725, e tem um volume de diâmetro de partícula médio de cerca de 5,7 microns e um GSDv de cerca de 1,19.

Exemplos Comparativos

Foi preparado um primeiro toner comparativo com 10% de sílica

e cloreto de polialumínio como o coagulante. 431 g de água deionizada com 181,3 g de látex estireno/ acrilato de butila (40% de sólidos), 31,8 g de pigmento cian PB 15:3 (25,76% de sólidos) e 39,8 g de cera POLYWAX 725 (30,92% de sólidos) foram carregados em um reator Buchi de aço inoxidável de 2 litros. A mistura foi, então, mexida e homogeneizada a 6000 rpm por uma sonda homogeneizadora Turrax durante 10 minutos. Durante a etapa de mistura com alta tensão de cisalhamento, foi adicionada uma mistura de sílica gel pré-misturada contendo 21,4 g de sílica OL de 8 nm (21,07% de sólidos), 49,7 g de sílica OS de 40 nm (21,13% de sólidos), 3 g de cloreto de polialumínio e 27 g de ácido clorídrico 0,02 M. Então o reator foi aquecido a 51 °C. O crescimento de partícula foi monitorado durante o aquecimento. O tamanho de partícula do toner foi verificado de tempos em tempos. Quando a temperatura do reator atingiu 51 °C, as partículas de toner começaram a crescer lentamente a uma temperatura constante. Em 3 horas, aproximadamente, o tamanho de partícula era de cerca de 4,8 microns. Nessa etapa, 103,6 g de látex do envoltório (mesmo que o do núcleo) foram adicionados à lama do toner. O tamanho de partícula do toner continuou a aumentar com a adição de látex do envoltório. Após ser alcançado o tamanho alvo de partícula de toner, o pH do conteúdo do reator foi modificado de cerca de 2,0 para cerca de 7,0 com solução de NaOH a 4%. Em seguida, o conteúdo do reator foi aquecido até cerca de 90 °C para coalescer os agregados sem novo aumento no tamanho da partícula. Ao atingir a temperatura de coalescência, o pH foi reduzido a cerca de 5,0 com ácido nítrico a 4% e deixou-se proceder a coalescência por 5 horas a 90 °C. O tamanho de partícula obtido foi de 5,7 microns com um GSDv de 1,18. O conteúdo do reator foi resfriado e descarregado.

Foi preparado um segundo toner para exemplo comparativo utilizando-se cloreto de polialumínio apenas com o Látex A acima e as mesmas condições de processo.

Em resultados de fusão (brilho e área de enfraquecimento), o toner do exemplo exibiu brilho muito melhor e área de enfraquecimento reduzida em relação ao toner do exemplo comparativo 2. O toner do exemplo

também exibiu o mesmo brilho, ou superior, na faixa de temperatura de 130 °C a 190 °C em relação ao toner do exemplo comparativo 1, e cerca da mesma área de enfraquecimento em tal faixa de temperatura.

Toner/ Propriedades	Exemplo 1	Toner Comparativo
Brilho (75 graus) a 160 °C	62	42
Enfraquecimento (Log CA) 1,5	158°C	156°C

- Será apreciado que várias das características e funções descritas acima e outras, ou suas alternativas, possam ser combinadas de forma desejável em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas não previstas ou não antecipadas aqui, modificações, variações ou aprimoramentos dessas, possam ser feitos, em seguida, pelos versados na técnica, pretendendo essas estar englobadas nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner, caracterizado pelo fato de que compreende partículas de toner com agregação em emulsão que compreendem um núcleo e um envoltório, em que o núcleo consiste em um ligante incluindo um polímero
5 estireno-acrilato não-reticulado, no mínimo um corante, no mínimo uma cera, e sílica aluminizada, e em que o envoltório consiste em um segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado com uma temperatura de transição vítrea maior do que a temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo, e em que quantidade de alumínio nas partículas de
10 toner é de 50 ppm a 600 ppm, em que o polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo tem uma temperatura de transição vítrea de 45°C a 65°C, o segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado do envoltório tem uma temperatura de transição vítrea de 50°C a 65°C, e em que a temperatura de transição vítrea do segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado
15 do envoltório é no mínimo cerca de 4°C mais alta do que a temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo que compreende de 70% a 95% em peso do polímero estireno-acrilato não-reticulado, de 5% a 15% em peso da cera, de 2% a 10% em peso do corante, e de 0,5 a 50 pph da sílica aluminizada em peso do toner.
20
2. Toner de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo e o segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado do envoltório são derivados do mesmo conjunto de monômeros.
3. Toner de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado
25 pelo fato de que compreende um agente sequestrante para o alumínio.
4. Toner de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o polímero estireno-acrilato não-reticulado é um copolímero estireno e butil-acrilato e opcionalmente ainda acrilato de β -carboxietil.
- 30 5. Toner de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as partículas de toner têm um tamanho de partícula médio de 2 μm a 10 μm , uma circularidade média de 0,93 a 0,98,

medido pelo analisador Sysmex FPIA 2100, um fator de forma de 120 a 140, medido pelo analisador Sysmex FPIA 2100, e um desvio padrão geométrico de volume para (D84/D50) na faixa de 1,15 a 1,25, em que o volume D50 é o diâmetro de partícula no qual se atem uma porcentagem cumulativa de 50% do total das partículas de toner e o volume D84 é o diâmetro de partícula no qual se atem uma porcentagem cumulativa de 84%.

6. Método para fazer um toner, como definido na reivindicação 1, compreendendo partículas de toner com agregação em emulsão, o método caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

10 formar uma mistura de um látex do polímero estireno-acrilato não-reticulado formando o ligante do núcleo, uma dispersão aquosa do pelo menos um corante, e uma dispersão aquosa da pelo menos uma cera,

 adicionar uma dispersão aquosa da sílica aluminizada à mistura, agitar a mistura e aquecer a mistura a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado, opcionalmente adicionar uma porção adicional de dispersão aquosa da sílica aluminizada à mistura durante o aquecimento,

20 manter a temperatura de aquecimento para formar partículas de toner agregadas,

 adicionar uma solução de um agente sequestrante, seguindo-se por parar mais agregações e elevar a temperatura a pelo menos 80 °C para coalescer as partículas agregadas, e

25 adicionar um látex de um segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado às partículas de toner com agregação para formar um envoltório sobre ela, em que o segundo polímero estireno-acrilato não-reticulado possui uma temperatura de transição vítrea maior do que a temperatura de transição vítrea do polímero estireno-acrilato não-reticulado do núcleo das partículas de toner com agregação,

30 resfriar subsequentemente, opcionalmente lavar e recuperar as partículas de toner com agregação em emulsão, em que o agente sequestrante é adicionado em uma quantidade para extrair íons de alumínio a partir

da solução de modo que a quantidade final de alumínio no toner seja de 50 ppm a 600 ppm.