



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

(11) PI 0502473-0 B1

(22) Data do Depósito: 28/06/2005

(45) Data de Concessão: 09/05/2017



(54) Título: TONERS E MÉTODO DE PREPARAR PARTÍCULAS DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08J 3/02; G03G 11/00

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2004 US 10/876,557

(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

(72) Inventor(es): KAREN A. MOFFAT; DAVID J. SANDERS; ENNO E. AGUR; DARYL VANBESIEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"TONERS E MÉTODO DE PREPARAR PARTÍCULAS DOS MESMOS"**.

Antecedentes da Invenção

1. Campo da Invenção

[001] Esta invenção refere-se a "toners" e reveladores contendo toners para emprego na formação e desenvolvimento de imagens de boa qualidade e brilho, e em particular a "toners" tendo novas combinações de componentes de cera para fornecer a qualidade de impressão desejada e alto brilho.

2. Descrição da Técnica Relacionada

[002] Toners de agregação de emulsão são excelentes "toners" para uso na formação de impressão e/ou imagens xerográficas, em que os "toners" podem ser preparados para ter tamanhos uniformes e em que os "toners" são ambientalmente propícios. As Patentes dos Estados Unidos que descrevem "toners" de agregação de emulsão incluem, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos nºs 5.370.963, 5.418.108, 5.290.654, 5.278.020, 5.308.734, 5.344.738, 5.403.693, 5.364.729, 5.346.797, 5.348.832, 5.405.728, 5.366.841, 5.496.676, 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256, 5.501.935, 5.723.253, 5.744.520, 5.763.133, 5.766.818, 5.747.215, 5.827.633, 5.853.944, 5.804.349, 5.840.462 e 5.869.215.

[003] Dois tipos principais de "toners" de agregação de emulsão são conhecidos. O primeiro é um processo de agregação de emulsão que forma com base em acrilato, por exemplo, acrilato de estireno, partículas de toner. Veja, por exemplo, a Patente dos Estados Unidos nº 6.120.967, como um exemplo de um tal processo. O segundo é um processo de agregação de emulsão que forma poliéster, por exemplo, poliéster sulfonatado de sódio. Veja, por exemplo, a Patente dos Estados Unidos nº 5.916.725, incorporada aqui por referência em sua totalidade, como um exemplo de tal processo.

[004] Técnicas de agregação de emulsão tipicamente envolvem a formação de uma emulsão de látex das partículas de resina, cujas partículas têm um tamanho pequeno, a partir de, por exemplo, cerca de 5 a cerca de 500 nanômetros de diâmetro, aquecendo-se a resina, opcionalmente com solvente se necessário, em água, ou preparando-se um látex em água empregando-se uma polimerização de emulsão. Uma dispersão colorante, por exemplo, de um pigmento disperso em água, opcionalmente também com resina adicional, é separadamente formada. A dispersão colorante é adicionada à mistura de emulsão de látex, e um agente de agregação ou agente de complexação é então adicionado para formar partículas de toner agregadas. As partículas de toner agregadas são aquecidas para possibilitar a coalescência/fusão, desse modo obtendo partículas de toner fundidas, agregadas.

[005] A Patente dos Estados Unidos nº 5.462.828 descreve uma composição de toner que inclui uma resina de copolímero de acrilato de n-butila/estireno, tendo um peso molecular médio de número de menos do que cerca de 5.000, um peso molecular médio de peso de cerca de 10.000 a cerca de 40.000, e uma distribuição de peso molecular maior do que 6, que fornece excelentes propriedades de brilho e fixação elevada, em uma baixa temperatura de fusão.

[006] O que é ainda desejado é um toner de agregação de emulsão tipo acrilato de estireno que pode obter excelente qualidade de impressão, particularmente brilho, para todas as cores.

Sumário da Invenção

[007] A presente invenção compreende um toner tendo uma combinação de ceras especificadas que possibilitem o toner alcançar os objetivos da invenção, principalmente para obter um toner exibindo excelentes propriedades de brilho e excelente liberação de toner.

[008] Nas modalidades, a presente invenção fornece um toner

compreendendo partículas de uma resina, um colorante opcional, e uma combinação de pelo menos duas ceras poliméricas cristalinas, onde as referidas partículas de toner são preparadas por um processo de agregação de emulsão. A combinação de ceras poliméricas cristalinas inclui pelo menos uma cera polimérica cristalina de polietileno linear e pelo menos outra cera polimérica cristalina selecionada do grupo consistindo em ceras funcionalizadas de amida polar alifática, ceras de polietileno terminadas por ácido carboxílico, ceras alifáticas consistindo em ésteres de ácidos graxo insaturados hidroxilados, e ceras de ácido forte.

[009] Nas modalidades, a presente invenção também fornece métodos para preparar tais "toners".

Breve Descrição dos Desenhos

[0010] Um entendimento mais completo da presente invenção pode ser obtido por referência aos desenhos de acompanhamento onde:

[0011] A Figura 1 é um gráfico mostrando brilho de imagem em temperatura de fusão de cera simples contendo "toners" descritos nos Exemplos Comparativos 1 a 5.

[0012] A Figura 2 é um gráfico mostrando força da separação da imagem colorida em temperatura de fusão de cera simples contendo "toners" descritos nos Exemplos Comparativos 1 a 5.

[0013] A Figura 3a é um gráfico mostrando brilho de imagem em temperatura de fusão de cera de dois componentes contendo "toners" descritos nos Exemplos 1 a 5, conduzida em Papel de Brilho Lustroso a 0,40 TMA.

[0014] A Figura 3b é um gráfico mostrando brilho de imagem em temperatura de fusão de cera de dois componentes contendo "toners" descritos nos Exemplos 1 a 5, conduzido em Papel de Brilho Lustroso a 1,05 TMA.

[0015] A Figura 4 é um gráfico mostrando força da separação da

imagem colorida em temperatura de fusão de cera de dois componentes contendo "toners" descritos nos Exemplos 1 a 5, conduzida em S-Paper a 1,25 TMA.

[0016] O toner da invenção é compreendido de partículas de toner compreendidas de pelo menos uma resina de polímero de emulsão de látex e uma dispersão colorante. As partículas de toner preferivelmente também incluem pelo menos uma dispersão de cera, uma coagulante e uma sílica coloidal.

[0017] Exemplos ilustrativos de látex para resina, polímero ou polímeros selecionados para o toner da presente invenção incluem, por exemplo, 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 acril-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 de isopreno), poli(propil-metacrilato isopreno), poli(butil-metacrilato isopreno), poli(metil-acrilato isopreno), poli(etil-acrilato isopreno), poli(propil-acrilato isopreno), e 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 metacrilato), poli(estireno butil-acrilato acrilonitrila), poli(estireno butil-acrilato acrilonitrila ácido acrílico), e outros polímeros similares.

[0018] Como o polímero de emulsão de látex do toner da invenção, preferivelmente um estireno alquil-acrilato é empregado. Mais preferivelmente, o estireno alquil-acrilato é uma resina de copolímero estireno/n-butil-acrilato, e o mais preferido, um polímero estireno butil-acrilato beta-carboxietila.

[0019] O polímero de látex está preferivelmente presente em uma quantidade de cerca de 70 a cerca de 95% em peso das partículas de toner (isto é, partículas de toner exclusivas de aditivos externos) em uma base de sólidos, preferivelmente de cerca de 75 a cerca de 85% em peso do toner.

[0020] Os monômeros empregados na preparação do polímero selecionado não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer um ou mais de, por exemplo, estireno, acrilatos, tais como metacrilatos, butilacrilatos, β -carbóxi etil-acrilato (β -CEA), etc., butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, benzenos, tais como divinilbenzeno, etc., e similares. Agentes de transferência de cadeia conhecidos, por exemplo, tetrabrometo de carbono ou dodecanotiol, podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular do polímero. Qualquer método adequado para formar o polímero de látex dos monômeros pode ser empregado sem restrição.

[0021] Vários colorantes adequados podem ser empregados em "toners" da presente invenção, incluindo pigmentos coloridos adequados, corantes, e misturas destes, incluindo negro de fumo, tal como negro de fumo REGAL 330, negro de acetileno, lâmpada negra, negro anilina, Amarelo Cromo, Amarelo Zinco, Amarelo SICOFAS, Amarelo SUNBRITE, Amarelo LUNA, Amarelo NOVPERM, Laranja Cromo, Laranja BAYPLST, Vermelho Cádmio, Escarlata LITHOL, Vermelho

HOSTAPERM, Rosa FANAL, Rosa HOSTAPERM, Rosa LUPRETON, Vermelho LITHOL, RHODAMINE Lacustre B, Carmim Brilhante, Azul HELIOGEN, Azul HOSTAPERM, Azul NEOPAN, Azul Escuro PV, Verde CINQUASSI, Verde HOSTAPERM, dióxido de titânio, cobalto, níquel, pó de ferro, SICOPUR 4068 FF, e óxidos de ferro tais como Preto MAPICO (Columbia) NP608 e NP604 (Pigmento do Norte), BAYFERROX 8610 (Bayer), M08699 (Mobay), TMB 100 (Magnox), misturas destes, e similares.

[0022] O colorante, preferivelmente colorante negro de fumo, ciano, magenta e/ou amarelo, é incorporado em uma quantidade suficiente para conferir a cor desejada ao toner. Em geral, o pigmento ou corante é empregado em uma quantidade variando de cerca de 2% a cerca de 35% em peso das partículas de toner em uma base de sólidos, preferivelmente de cerca de 5% a cerca de 25% em peso, e mais preferivelmente de 5 a cerca de 15% em peso.

[0023] Como os colorantes para cada cor são diferentes, a quantidade de colorante presente em cada tipo de toner colorido tipicamente é diferente. Por exemplo, em modalidades preferidas da presente invenção, um toner ciano pode incluir cerca de 3 a cerca de 11% em peso de colorante (preferivelmente Pigmento Azul 15:3 de SUN), um toner magenta pode incluir cerca de 3 a cerca de 15% em peso de colorante (preferivelmente Pigmento Vermelho 122, Pigmento Vermelho 185, Pigmento Vermelho 238, e/ou misturas destes), um toner amarelo pode incluir cerca de 3 a cerca de 10% em peso de colorante (preferivelmente Pigmento Amarelo 74), e um toner preto pode incluir cerca de 3 a cerca de 10% em peso de colorante (preferivelmente negro de fumo).

[0024] Além do aglutinante de polímero de látex e do colorante, os "toners" da invenção também contêm uma dispersão de cera. A cera é adicionada à formulação de toner a fim de ajudar a liberação do toner

do cilindro fusor, particularmente em modelos de fusor de baixo óleo ou menos óleo. Para os "toners" de emulsão/agregação (E/A), por exemplo, "toners" E/A de estireno-acrilato, tem sido convencional adicionar ceras de polietileno linear, tais como linha de ceras POLYWAX® de Baker Petrolite, à composição de toner. POLYWAX® 725 tem sido uma cera particularmente preferida, para uso com "toners" E/A de estireno-acrilato.

[0025] Entretanto, a fim de fornecer composições de toner melhoradas, tal como exibindo propriedades de impressão ou brilho melhoradas, aperfeiçoamentos composicionais são requeridos. Uso de outros materiais de cera, ou sozinhos, ou em combinação com materiais de cera convencionais, fornece estes resultados melhorados.

[0026] Em modalidades da presente invenção, uma dispersão de cera, incluindo uma combinação de duas ou mais ceras cristalinas, fornece os resultados desejados de qualidade de alta impressão e alto brilho. Por "ceras poliméricas cristalinas" entende-se que um material de cera contém uma disposição ordenada de cadeias de polímero dentro de uma matriz polímera, que pode ser caracterizada por uma temperatura de transição de ponto de fusão cristalina, T_m . A temperatura de fusão cristalina é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de uma amostra de polímero. Isto está em contraste com a temperatura de transição vítrea, T_g , que caracteriza a temperatura na qual a cadeia polimérica começa a fluir para as regiões amorfas dentro de um polímero. De acordo com a invenção, esta combinação de duas ou mais ceras poliméricas cristalinas preferivelmente inclui um componente de cera (A) e um componente de cera (B), ambos os quais são ceras poliméricas cristalinas.

[0027] Para componentes de cera (A), uma cera de polietileno convencional é empregada. O componente de cera (A) é uma cera de polietileno cristalina, preferivelmente uma cera polimérica cristalina de

polietileno linear. Outras ceras de poliolefina polimérica cristalinas, tais como cera polimérica de polipropileno cristalina, podem também ser empregadas, embora a cera de polietileno polimérica cristalina seja preferida em algumas modalidades. Exemplos de ceras de polietileno poliméricas cristalinas incluem, porém não estão limitados à, a linha de ceras POLYWAX®, disponibilizada pela Baker Petrolite. Outras ceras de polietileno cristalina adequadas são também feitas e disponibilizadas pela Baker Petrolite, bem como outros fabricantes. Por exemplo, POLYWAX® 725 e/ou POLYWAX® 850 são particularmente ceras preferidas para uso como o componente de cera (A) da presente invenção. POLYWAX® 725 e POLYWAX® 850 diferem no peso molecular das cadeias polímeras. Esta diferença em comprimento de cadeia é também evidente na diferença entre as temperaturas de ponto de fusão cristalino destes dois materiais. Baker Petrolite e outros fabricantes também produzem outras ceras de polietileno de peso molecular inferior ou superior, que podem também ser empregadas na presente invenção.

[0028] Preferivelmente, em modalidades da presente invenção, o componente de cera (A) não contém uma cera de polietileno modificada (por exemplo, uma cera de polietileno terminada por ácido carboxílico). Desse modo, em modalidades, o componente de cera (A) é substancialmente livre, ou preferivelmente completamente livre, de qualquer cera de polietileno modificada, ou pelo menos de qualquer cera de polietileno polimérica cristalina, que é uma cera de polietileno terminada por ácido carboxílico.

[0029] Para o componente de cera (B), uma cera polimérica cristalina diferente (exceto uma cera de polietileno linear) é empregada. As ceras poliméricas cristalinas preferidas para componente de cera (B) incluem um ou mais materiais selecionados do grupo de ceras funcionalizadas de amida polar alifática, ceras de polietileno terminadas por

ácido carboxílico, ceras alifáticas consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, ceras de ácido forte, e misturas destes. Por "ceras de ácido forte" entende-se um material de cera que tem um elevado conteúdo de ácido.

[0030] Exemplos adequados de ceras funcionalizadas de amida polar alifáticas cristalinas incluem, porém não estão limitados a, estearamidas, lauramidas, palmitamidas, beenamidas, oleamidas, erucamidas, recinoleamidas, misturas destas, e similares. Exemplos específicos de ceras funcionalizadas de amida polar alifáticas cristalinas incluem, porém não estão limitadas a, estearamida de estearila, beenamida de beenila, beenamida de estearila, estearamida de beenila, oleamida de oleíla, estearamida de oleíla, oleamida de estearila, erucamida de estearila, palmitamida de oleíla; amida de metilol, tal como estearamida de metilol ou beenamida de metilol, misturas destas, e similares. Por exemplo, uma cera funcionalizada de amida polar alifática cristalina particularmente adequada é a cera de estearamida de estearila KEMAMIDA E® S-180, disponibilizada pelo Witco, USA. Outros tipos de nitrogênio contendo ceras de grupo funcional adequadas para uso na presente invenção incluem amidas, imidas e aminas quaternárias, tais como aquelas disponibilizadas como ceras JONCRYL® pela Johnson Diversey Inc.

[0031] Exemplos adequados de ceras de polietileno terminadas por ácido carboxílico incluem, porém não estão limitadas a, misturas de cadeias de carbono com a estrutura $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$, onde existe uma mistura de comprimentos de cadeia, n , onde o comprimento de cadeia médio é preferivelmente na faixa de cerca de 16 a cerca de 50, e polietileno linear de baixo peso molecular, de comprimento de cadeia média similar. Exemplos adequados de tais ceras incluem, porém não estão limitados a, UNICID® 550, com n aproximadamente igual a 40, e UNICID® 700, com n aproximadamente igual a 50. Por

exemplo, uma cera de polietileno terminada por ácido carboxílico cristalina particularmente adequada é a UNICID® 550, disponibilizada pela Baker Petrolite, (USA). A UNICID® 550 consiste em 80% de funcionalidade de ácido carboxílico, com o restante sendo um polietileno de baixo peso molecular, linear, de um comprimento de cadeia similar, e um índice de acidez de 72 mg de KOH/g e ponto de fusão de cerca de 101°C. Outras ceras adequadas têm uma estrutura $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$, tal como um ácido palmítico ou hexadecanóico com $n=16$, ácido heptadecanóico ou margárico ou datúrico com $n=17$, ácido octadecanóico ou esteárico com $n=18$, ácido eicosanóico ou araquídico com $n=20$, ácido docosanóico ou beênico com $n=22$, ácido tetracosanóico ou lignocérico com $n=24$, ácido hexacosanóico ou cerótico com $n=26$, ácido heptacosanóico ou carbocérico com $n=27$, ácido octacosanóico ou montânico com $n=28$, ácido triacontanóico ou melíssico com $n=30$, ácido dotriacontanóico ou laceróico com $n=32$, ácido tritriacontanóico ou ceromelíssico ou psílico, com $n=33$, ácido tetratriacontanóico ou géddico com $n=34$, ácido pentatriacontanóico ou ceroplástico com $n=35$.

[0032] Exemplos adequados de ceras alifáticas cristalinas consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, são aqueles tendo um comprimento de cadeia de carbono de cerca de 8 ou menos a cerca de 20 ou mais ou cerca de 30 ou mais. Para as ceras alifáticas cristalinas consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, qualquer comprimento de cadeia adequado pode ser empregado, contanto que a funcionalidade permaneça presente e efetiva. Em uma modalidade particular, por exemplo, as ceras alifáticas cristalinas consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados têm um comprimento de cadeia de preferivelmente cerca de 10 a cerca de 16. Especialmente preferido em modalidades são aquelas tendo um comprimento de cadeia de carbono de aproximadamente 12 unidades,

tais como de cerca de 11 a cerca de 13. Exemplos de tais ceras incluem, porém não estão limitados a, cera de Carnaúba e similares. Por exemplo, uma cera alifática cristalina particularmente adequada consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados é a cera de Carnaúba RC-160, disponibilizada pela Toa Kasei, Japão.

[0033] Exemplos adequados de ceras de ácido forte são as ceras de ácido tendo um conteúdo de ácido elevado de, por exemplo, mais do que cerca de 50% de ácido funcionalizado. As ceras de ácido forte preferidas são ceras de ácido forte alifáticas de cadeia longa linear, onde uma cadeia longa é uma cadeia com 16 ou mais unidades de CH_2 . Ceras alifáticas, saturadas, lineares, preferivelmente tendo ácido carboxílico de extremidade funcionalizada, são as particularmente preferidas. São também preferidas as ceras de ácido forte com índice de acidez maior do que cerca de 50 mg de KOH/g. Em modalidades, a cera de ácido forte é preferivelmente uma cera montana, ácido n-octacosanóico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{-COOH}$, em torno de 100% funcionalizada por ácido. Exemplos de tais ceras montana adequadas incluem, porém não estão limitadas a, Licowax®S, fabricada pela Clariant, GmbH (Alemanha), com um índice de Acidez de 127 a 160 mg de KOH/g, Licowax®SW com índice de acidez de 115 a 135, Licowax®UL com um índice de acidez de 100 a 115 mg de KOH/g e Licowax® X101 com índice de acidez de 130 a 150. Outras ceras de ácido forte adequadas incluem ceras de ácido montânico parcialmente esterificada, onde um pouco da terminação de ácido foi esterificado, tal como Licowax® U com um índice de acidez de 72 a 92 mg de KOH/g. Tais ceras de ácido forte são preferidas, porque foi descoberto que elas fornecem adequada estabilidade de carga à composição de toner, uma vez que a maioria das composições de toner de emulsão/agregação tem um conteúdo de ácido forte (devido a seus materiais de resina constituintes) e desse modo uma carga negativa resultante.

[0034] Para incorporar a cera no toner, é preferível para a cera estar na forma de uma emulsão aquosa ou dispersão de cera sólida em água, onde o tamanho de partícula de cera sólida é usualmente na faixa de cerca de 100 a cerca de 500 nm.

[0035] Os "toners" podem conter, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 15% em peso de toner, em uma base seca, da cera. Preferivelmente, os "toners" contêm de cerca de 5 a cerca de 11% em peso de cera. Em modalidades onde o componente de cera é uma combinação de duas ou mais ceras poliméricas cristalinas A e B, é preferido que o componente de cera convencional (A), tal como cera de polietileno linear, esteja presente em uma proporção de cerca de 10:1 a cerca de 1:1 quando comparado ao segundo (ou mais) componente de ceras poliméricas cristalinas (B).

[0036] Além disso, os "toners" da invenção podem também opcionalmente, conter um coagulante e um agente de fluxo, tal como sílica coloidal. Os coagulantes opcionais adequados incluem qualquer coagulante conhecido ou empregado na técnica, incluindo os coagulantes bem conhecidos cloreto de polialumínio (PAC) e/ou sulfosilicato de polialumínio (PASS). Um coagulante preferido é o cloreto de polialumínio. O coagulante está presente nas partículas de toner, exclusive de aditivos externos e em uma base de peso seco, em quantidades de 0 a cerca de 3% em peso das partículas de toner, preferivelmente de cerca de mais do que 0 a cerca de 2% em peso das partículas de toner. O agente de fluxo, se presente, pode ser qualquer sílica coloidal tal como a sílica coloidal SNOWTEX OL, sílica coloidal SNOWTEX OS, e/ou misturas destas. A sílica coloidal está presente nas partículas de toner, exclusive de aditivos externos e em uma base de peso seco, em quantidades de 0 a cerca de 15% em peso das partículas de toner, preferivelmente de cerca de mais do que 0 a cerca de 10% em peso das partículas de toner.

[0037] O toner pode também incluir aditivos de carga positiva ou negativa adicionais, conhecidos, em quantidades adequadas efetivas, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso do toner, tal como compostos de amônio quaternário inclusive de composições de haletos de alquil-piridínio, bissulfatos, sulfato orgânico e sulfonato tal como descrito na Patente dos Estados Unidos nº 4.338.390, tetrafluoroboratos de cetil-piridínio, sulfato de metil-amônio dimetil-diestearila, sais de alumínio ou complexos, e similares.

[0038] Além disso, em preparação do toner pelo procedimento de agregação de emulsão, um ou mais tensoativos podem ser empregados no processo. Exemplos adequados incluem tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos.

[0039] Tensoativos aniônicos incluem dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil-benzenolquila, sulfatos e sulfonatos, ácido abítico, e a marca NEOGEN de tensoativos aniônicos. Um exemplo de um tensoativo aniônico preferido é o NEOGEN RK, disponibilizado pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd., ou TAYC POWER BN2060, pela Tayca Corporation (Japão), que consiste primariamente em dodecilbenzeno sulfonato de sódio ramificado.

[0040] Exemplos de tensoativos catiônicos incluem cloreto de dialquilbenzeno alquil-amônio, cloreto de lauril-trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil-dimetil amônio, brometo de alquilbenzil-dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil-piridínio, brometos de amônio C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetila, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil-trietil amônio, MIRAPOL e ALKAQUAT, disponibilizadas pela Alkaril Chemical Company, SANISOL (cloreto de benzalcônio), disponibilizada pela Kao Chemicals, e similares. Um exemplo de um tensoativo catiônico preferido é o SANISOL B 50 disponibilizado pela Kao Corp., que consiste primariamente em clore-

to de benzil-dimetil alcônio.

[0041] Exemplos de tensostivos não-iônicos incluem álcool de polivinila, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, éter de cetil - polioxietileno, éter de lauril - polioxietileno, éter de octil - polioxietileno, éter de octilfenil - polioxietileno, éter de oleil - polióxietileno, monolaurato de sorbitan - polióxietileno, éter de estearil - polióxietileno, éter de nonilfenil - polióxietileno, dialquilfenóxi poli(etilenóxi) etanol, disponibilizados pela Rhone Poulenc Inc, 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. Um exemplo de um tensoativo não-iônico preferido é o ANTAROX 897, disponibilizado pela Rhone Poulenc Inc., que consiste primariamente em alquilfenol etoxilato.

[0042] Qualquer procedimento de agregação de emulsão adequado pode ser empregado na formação das partículas de toner de agregação de emulsão, sem restrição. Estes procedimentos tipicamente incluem as etapas de processo básicas de pelo menos agregar uma emulsão contendo aglutinante, um ou mais colorantes, opcionalmente um ou mais tensoativos, opcionalmente uma emulsão de cera, opcionalmente um coagulante e um ou mais aditivos opcionais adicionais para formar agregados, subsequentemente coalescendo ou fundindo os agregados, e em seguida recuperando, opcionalmente lavando e opcionalmente secando as partículas de toner de agregação de emulsão obtidas.

[0043] Um exemplo de processo de emulsão/agregação/coalescimento preferivelmente inclui formar um mistura de aglutinante de látex, dispersão colorante, emulsão de cera, coagulante opcional e água deionizada em um vaso. A mistura é então agitada empregando-se um homogeneizador até tornar-se homogeneizada e em seguida transferi-

da para um reator onde a mistura homogeneizada é aquecida para uma temperatura de, por exemplo, cerca de 50°C e mantida em tal temperatura durante um período de tempo para permitir a agregação de partículas de toner para o tamanho desejado. Uma vez que o tamanho desejado de partículas de toner agregadas é obtido, o pH da mistura é ajustado, a fim de inibir outra agregação de toner. As partículas de toner são também aquecidas para uma temperatura de, por exemplo, cerca de 90°C e o pH reduzido a fim de possibilitar as partículas coalescerem e esferodizarem. O aquecedor é então desligado e a mistura de reator deixada resfriar para a temperatura ambiente, ponto no qual as partículas de toner agregadas e coalescidas são recuperadas e opcionalmente lavadas e secadas.

[0044] Mais preferivelmente, seguindo a coalescência e agregação, as partículas são peneiradas úmidas através de um orifício de um tamanho desejado a fim de remover partículas de um tamanho muito grande, lavadas e tratadas para um pH desejado, e em seguida secada para um conteúdo de umidade de, por exemplo, menos do que 1% em peso.

[0045] As partículas de toner da invenção são preferivelmente feitas para ter as seguintes propriedades físicas, quando nenhum aditivo externo está presente nas partículas de toner.

[0046] As partículas de toner preferivelmente têm uma área de superfície, como avaliado pelo método BET bem conhecido, de cerca de 1,3 a cerca de 6,5 m²/g. Mais preferivelmente, para partículas de toner ciano, amarelo ou preto, área de superfície BET é menor do que 2 m²/g, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 1,8 m²/g, e para o toner magenta, de cerca de 1,4 a cerca de 6,3 m²/g.

[0047] É também desejável controlar o tamanho da partícula de toner e limitar a quantidade tanto de partículas de toner finas, quanto grossas, no toner. Em uma modalidade preferida, as partículas de to-

ner têm uma distribuição de tamanho de partícula muito rigorosa, com um desvio padrão geométrico de relação de número inferior (GSD) de aproximadamente 1,15 a aproximadamente 1,30, mais preferivelmente aproximadamente menor do que 1,25. As partículas de toner da invenção também preferivelmente têm um tamanho tal que o desvio padrão geométrico superior (GSD) por volume é na faixa de cerca de 1,15 a cerca de 1,30, preferivelmente de cerca de 1,18 a cerca de 1,22, mais preferivelmente menor do que 1,25. Estes valores GSD para as partículas de toner da invenção indicam que as partículas de toner são preparadas para ter uma distribuição de tamanho de partícula muito rigorosa.

[0048] O fator formato é também um importante parâmetro do processo de controle associado com o toner, sendo capaz de obter desempenho de máquina ideal. As partículas de toner da invenção preferivelmente têm um fator formato de cerca de 105 a cerca de 170, mais preferivelmente cerca de 110 a cerca de 160, SF1*a. O microscópio eletrônico de varredura (SEM) é empregado para determinar a análise de fator formato dos "toners" por SEM e a análise de imagem (IA) é testada. Os formatos de partícula médios são quantificados empregando-se o seguinte fator formato (SF1*a), fórmula $SF1*a = 100 \pi d^2 / (4A)$, onde A é a área da partícula e d é seu maior eixo. Uma partícula perfeitamente circular ou esférica tem um fator formato de exatamente 100. O fator formato SF1*a aumenta quando o formato torna-se mais irregular ou alongado em forma, com uma área de superfície maior. Além de avaliar o fator formato SF, outro métrico para medir a circularidade de Partícula está sendo empregado em uma base regular. Este é um método mais rápido para quantificar o formato da partícula. O instrumento empregado é um FPIA-2100 fabricado pela Sysmex. Para uma esfera completamente circular a circularidade seria 1,000. As partículas de toner da invenção preferivelmente têm circula-

ridade de cerca de 0,920 a 0,990 e preferivelmente de cerca de 0,940 a cerca de 0,975.

[0049] Além dos anteriores, as partículas de toner da presente invenção também têm as seguintes propriedades reológicas e de fluxo. Primeiro, as partículas de toner preferivelmente têm os seguintes valores de peso molecular, cada qual como determinado por cromatografia de permeação (GPC), como conhecido na técnica. O aglutinante das partículas de toner preferivelmente tem um peso molecular médio de peso, Mw, de cerca de 15.000 dáltons a cerca de 90.000 dáltons.

[0050] Em geral, as partículas de toner da invenção preferivelmente têm um peso molecular médio de peso (Mw) na faixa de cerca de 17.000 a cerca de 60.000 dáltons, um peso molecular médio de número (Mn) de cerca de 9.000 a cerca de 18.00 dáltons, e um MWD de cerca de 2,1 a cerca de 10. MWD é uma relação de Mw para Mn das partículas de toner, e é um medida da polidispersidade, ou largura, do polímero. Para os "toners" ciano e amarelo, as partículas de toner preferivelmente exibem um peso molecular médio de peso (Mw) de cerca de 22.000 a cerca de 38.000 dáltons, um peso molecular médio de número (Mn) de cerca de 9.000 a cerca de 13.000, e um MWD de cerca de 2,2 a cerca de 10. Para preto e magenta, as partículas de toner preferivelmente exibem um peso molecular médio de peso (Mw) de cerca de 22.000 a cerca de 38.000 dáltons, um peso molecular médio de número (Mn) de cerca de 9.000 a cerca de 13.000 dáltons, e um MWD de cerca de 2,2 a cerca de 10.

[0051] Além disso, os "toners" da presente invenção preferivelmente têm um ligação especificada entre o peso molecular do aglutinante de látex e o peso molecular das partículas de toner obtidas seguindo o procedimento de agregação de emulsão. Como entendido na técnica, o aglutinante sofre reticulação durante o processamento, e a extensão de reticulação pode ser controlada durante o processo. A

ligação pode melhor ser observada com respeito aos valores de pico molecular para o aglutinante. O pico molecular é o valor que representa o pico mais elevado do peso molecular médio de peso. Na presente invenção, o aglutinante preferivelmente tem um pico molecular (Mp) na faixa de cerca de 22.000 a cerca de 30.000 dáltons, preferivelmente de cerca de 22.500 a cerca de 29.000 dáltons. As partículas de toner preparadas de tal aglutinante podem exibir um pico molecular elevado, por exemplo, de cerca de 23.000 a cerca de 32.000, preferivelmente cerca de 23.500 a cerca de 31.500 dáltons, indicando que o pico molecular é controlado pelas propriedades do aglutinante em vez de outro componente, tal como o colorante.

[0052] Outra propriedade dos "toners" da presente invenção é a coesividade das partículas, antes da inclusão de quaisquer aditivos externos. Quanto maior a coesividade, menos partículas de toner são capazes de fluir. A coesividade das partículas de toner, antes da inclusão de quaisquer aditivos externos, pode ser de, por exemplo, cerca de 55 a cerca de 98% para todas as cores do toner. A coesividade foi medida colocando-se uma massa conhecida de toner, duas gramas, sobre o topo de um grupo de três telas, por exemplo, com malhas de tela de 53 microns, 45 microns, e 38 microns, em ordem do topo para a base, e vibrando as telas e o toner durante um tempo fixo, em uma amplitude de vibração fixa, por exemplo durante 90 segundos em uma amplitude de vibração de 1 milímetro. Um dispositivo para executar esta medição é um Hosokawa Powders Tester, disponibilizado pela Micron Powders Systems. O valor de coesão do toner está relacionado com a quantidade de toner restante sobre cada uma das telas ao final do tempo, e é calculado pela fórmula:

$$\% \text{ de coesão} = 50 \cdot a + 30 \cdot B + 10 \cdot C,$$

[0053] onde A, B e C são, respectivamente, o peso do toner restante sobre as telas de 53 microns, 45 microns, e 38 microns, respec-

tivamente. Um valor de coesão de 100% corresponde a todo o toner restante sobre a tela de topo ao final da etapa de vibração e um valor de coesão de zero corresponde a todo o toner que passou através de todas as três telas, isto é, nenhum toner restante sobre qualquer uma das três telas ao final da etapa de vibração. Quanto maior o valor de coesão, menor a capacidade de fluxo do toner.

[0054] Finalmente, as partículas de toner preferivelmente têm uma densidade de carga de cerca de 0,22 a cerca de 0,34 g/cc e uma compressibilidade de cerca de 33 a cerca de 51.

[0055] As partículas de toner da invenção são preferivelmente misturadas com aditivos externos, seguindo formação. Quaisquer aditivos de superfície adequados podem ser empregados na presente invenção. Mais preferidos, na presente invenção, são um ou mais de SiO₂, óxidos de metais, tais como, por exemplo, TiO₂ e óxido de alumínio, e um agente de lubrificação, 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, como aditivos de superfície externos. Em geral, a sílica é aplicada à superfície do toner por causa do fluxo do toner, melhora do atrito, controle da mistura, desenvolvimento melhorado e estabilidade de transferência, e temperatura de bloqueio de toner mais elevada. TiO₂ é aplicado para estabilidade de umidade relativa melhorada (RH), controle do atrito e desenvolvimento e estabilidade de transferência melhorados. O estearato de zinco é preferivelmente também empregado como um aditivo externo para os "toners" da invenção, o estearato de zinco fornecendo propriedades de lubrificação. O estearato de zinco fornece condutividade de revelador e melhora do atrito, ambos devido a sua natureza lubrificante. Além disso, o estearato de zinco possibilita carga de toner maior e estabilidade da carga, aumentando-se o número de contatos entre o toner e as partículas. O estearato de cálcio e estearato de magnésio

fornecem funções similares. Mais preferido é um estearato de zinco comercialmente disponível conhecido como Estearato de Zinco L, obtido da Ferro Corporation. Os aditivos de superfície externa podem ser empregados com ou sem um revestimento.

[0056] Mais preferivelmente, os "toners" contêm de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso de titânio, cerca de 0,1 a cerca de 8 por cento em peso de sílica, e cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento em peso de esterato de zinco.

[0057] As partículas de toner da invenção podem opcionalmente ser formuladas em uma composição de revelador misturando-se as partículas de toner com partículas portadoras. Exemplos ilustrativos de partículas veículos que podem ser selecionadas, misturando-se com a composição de toner preparada de acordo com a presente invenção, incluem aquelas partículas que são capazes de triboelectricamente obter uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Conseqüentemente, em uma modalidade, as partículas veículo podem ser selecionada a fim de ser de polaridade negativa, a fim de que as partículas de toner, que são positivamente carregadas, aderirão e circundarão as partículas veículo. Exemplos ilustrativos de tais partículas veículo incluem ferro, ligas de ferro, aço, níquel, ferrita, incluindo ferrita que incorporem estrôncio, magnésio, manganês, cobre, zinco, e similares, magnetitas, e similares. Adicionalmente, aí podem ser selecionadas como partículas portadoras, os veículos de grãos de níquel como descrito na Patente dos Estados Unidos nº 3.847.604, compreendidas de contas nodulares veículo de níquel, caracterizadas por superfícies de recessos de recorrência e protuberâncias desse modo fornecendo partículas com uma área externa relativamente grande. Outros veículos são descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 4.937.166 e 4.935.326.

[0058] As partículas veículo selecionadas podem ser empregadas

com ou sem um revestimento, o revestimento geralmente sendo compreendido de polímeros metacrílicos e acrílicos, tais como metacrilato de metila, copolímeros metacrílicos e acrílicos com fluoropolímeros ou com monoalquila ou dialquilaminas, fluoropolímeros, poliolefinas, poli-estirenos, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metil-metacrilato, e um silano, tal como trietóxi-silano, tetrafluoroetileno, outros revestimentos conhecidos, e similares.

[0059] As partículas veículo podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. A concentração de toner é usualmente em torno de 2% a cerca de 10% em peso de toner e cerca de 90% a cerca de 98% em peso de veículo.

[0060] Os toners da presente invenção podem ser empregados em métodos de formação de imagem eletrostatográficos conhecidos. Desse modo, por exemplo, os "toners" ou reveladores da invenção podem ser carregados, por exemplo, triboelectricamente, e aplicados a uma imagem latente opostamente carregada, sobre uma parte de formação de imagem, tal como um fotoreceptor ou receptor ionográfico. A imagem de toner resultante pode então ser transferida, ou diretamente, ou por meio de uma parte de transporte intermediária, para um suporte tal como papel ou uma folha de transparência. A imagem de toner pode então ser fundida ao suporte por aplicação de calor e/ou pressão, por exemplo, com um cilindro fusor aquecido.

[0061] É considerado que os "toners" da presente invenção podem ser empregados em qualquer procedimento para formar uma imagem com o toner, incluindo em aplicações diferentes de aplicações xerográficas.

Exemplos

Exemplo Comparativo 1:

[0062] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno contendo 9% em peso de cera de polietileno

(POLYWAX® 725) é preparado como segue.

[0063] Etapa 1: Preparação de Emulsão de Látex. Uma emulsão de látex compreendida de partículas de polímero geradas da polimerização de emulsão semi-contínua de estireno, acrilato de n-butila e acrilato beta carbóxi de etila (β -CEA) é preparada como segue. Esta formulação de reação é preparada em um reator Buchi de 2 litros, que pode ser facilmente graduado em uma escala de 100 galões (378,54 l) ou maior, ajustando-se as quantidades de materiais correspondentemente.

[0064] Uma solução tensoativa consistindo em 0,9 gramas de Dowfax 2A1 (emulsificante aniônico) e 514 gramas de água deionizada são preparados misturando-se durante 10 minutos em um tanque de retenção de aço inoxidável. O tanque de retenção é então purgado com nitrogênio durante 5 minutos antes de transferir para dentro do reator. O reator é então continuamente purgado com nitrogênio, ao mesmo tempo que sendo agitado a 300 RPM. O reator é então aquecido até 76°C em uma velocidade controlada, e mantida constante. Em um recipiente separado, 81,1 gramas de iniciador de persulfato de amônio são dissolvidos em 45 gramas de água deionizada. Também em um segundo recipiente separado, a emulsão de monômero é preparada da seguinte maneira; 426,6 gramas de estireno, 113,4 gramas de acrilato de n-butila e 16,2 gramas de β -CEA, 11,3 gramas de 1-dodecanotiol, 1,89 grama de ADOD, 10,59 gramas de Dowfax (tensoativo aniônico) e 257 gramas de água deionizada são misturados para formar uma emulsão. A razão de monômero de estireno para monômero de acrilato de n-butila em peso é de 79 a 21 por cento. Um por cento da emulsão acima é então lentamente alimentado ao reator contendo a fase de tensoativo aquoso a 76°C para formar as "sementes", enquanto sendo purgado com nitrogênio. A solução iniciadora é então lentamente carregada no reator e, após 20 minutos, o resto da emul-

são é continuamente alimentado, empregando-se bombas de medição. Uma vez que toda a emulsão de monômero é carregada no reator principal, a temperatura é mantida a 76°C durante um adicional de 2 horas, para completar a reação. Resfriamento total é então aplicado e a temperatura de reator é reduzida para 35°C. O produto é coletado em um tanque de retenção após a filtração, através de uma bolsa filtrante de 1 micron. Após secar uma porção do látex, as propriedades moleculares são medidas serem $M_w = 24.751$, $M_n = 8.245$ e a T_g inicial é 51,46°C. O tamanho de partícula médio do látex quando medido por Disc Centrífugo, é de 203 nanômetros e o monômero residual quando medido por GC, como < 50 ppm para estireno e < 100 ppm para acrilato de n-butila. Este látex é empregado para preparar partículas de toner de emulsão/agregação como abaixo descrito.

[0065] Etapa 2: Preparação de partículas de toner de Emulsão de Látex A contendo 9% de POLYWAX® 725. Em um reator de vidro de 4 litros equipado com um agitador no topo e manta de aquecimento, são dispersos 639,9 gramas da Emulsão de Látex A acima tendo um teor de sólidos de 41,76 por cento, 135,53 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,63 por cento, 92,6 gramas de uma dispersão de Pigmento Azul PB 15:3 tendo um teor de sólidos de 26,49 por cento em 1462,9 gramas de água com agitação de cisalhamento por meio de um "politron". A esta mistura são adicionados 54 gramas de uma solução de coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(aluminiocloreto), PAC e 90% em peso de solução de 0,02 M de HNO₃. A solução de PAC é adicionada, gota a gota, em baixo rpm e como a viscosidade da mistura de látex pigmentada aumenta, o rpm do aparelho "politron" também aumenta para 5.000 rpm, durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel consistindo em partículas de látex de tamanho nanométrico, 9% de cera e 5% de pigmento

para o núcleo das partículas. O látex pigmentado/pasta fluida de cera é aquecido em uma velocidade controlada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 52°C e mantida nesta temperatura, ou ligeiramente superior para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Uma vez que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns é alcançado, 308,9 gramas da Emulsão de Látex A são então introduzidos no reator, ao mesmo tempo que agitando. Após um adicional de 30 minutos a 1 hora, o tamanho de partícula medido é de 5,7 microns, com um GSD de 1,20. O pH da mistura resultante é então ajustado de 2,0 para 7,0 com solução de base aquosa de 4 por cento de hidróxido de sódio, e deixado agitar durante um adicional de 15 minutos. Subsequentemente, a mistura resultante é aquecida para 93°C, a 1,0°C por minuto e o tamanho de partícula medido é de 5,98 microns, com um GSD por volume de 1,22 e GSD por número de 1,22. O pH é então reduzido para 5,5 empregando-se uma solução de ácido nítrico a 2,5%. A mistura resultante é então deixada coalescer durante 2 horas em uma temperatura de 93°C. A morfologia das partículas é macia e a forma de "batata". O tamanho de partícula final após resfriamento porém antes da lavagem é de 5,98 microns com um GSD por volume de 1,21. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a primeira lavagem é conduzida em pH de 10 a 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente a última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secadas é de 5,77 microns com $GSD_v = 1,21$ e $GSD_n = 1,25$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 49,4°C.

[0066] As partículas são misturadas secas com um pacote aditivo padrão, consistindo em RY50 da Nippon Aerosil, JMT2000 de Tayca, X-24 de Shin-Etsu, partículas de látex EA de tamanho de 1 a 5 mí-

crons, e partículas de cera Unilin de Baker-Petrolite, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados em 5% de concentração de toner em peso, empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é condicionado durante a noite em zona A e zona C. O revelador é avaliado em um sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

[0067] A fusão de brilho de imagem resultante da composição de toner obtida em um acessório Imari-MF FBNF são fornecidos na Figura 1 e comparados com outros "toners" contendo cera simples, empregando-se a mesma Emulsão de Látex. Isto inclui a composição de toner do Exemplo Comparativo 2 (9% de cera KEMAMIDA E® S-180), a composição de toner do Exemplo Comparativo 3 (9% de cera de Carnaúba RC-160), a composição de toner do Exemplo Comparativo 4 (9% de POLYWAX® 850), a composição de toner do Exemplo Comparativo 5 (9% de LICOWAX® S) e a composição de toner do Exemplo Comparativo 6 (9% de cera UNICID® 550), em vez de POLYWAX® 725. Os resultados da Força de remoção são fornecidos na Figura 2 para este grupo de 6 "toners". A linha tracejada para força de remoção em 25 gramas de força indica especificação para um nível aceitável de força. O nível desejado deve ser abaixo de 25 gramas de força (gf).

[0068] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno convencional, contendo 9% de cera KEMAMIDA E® S180, é preparado como segue.

[0069] A Emulsão de Látex A é empregada para preparar esta composição de toner. A síntese deste látex é fornecida no Exemplo Comparativo 1, Etapa 1. O procedimento de agregação/coalescência empregado para preparar este toner é similar àquele fornecido no Exemplo Comparativo 1, Etapa 2, exceto a dispersão aquosa POLI-

WAX® 725 que é substituída com o percentual em peso equivalente de cera KEMAMIDA E® S180 também na forma de dispersão aquosa. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 5,91 microns com $GSD_v = 1,22$ e $GSD_n = 1,22$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter Tg (inicial) = 45,8°C.

[0070] As partículas são misturadas secas com o pacote aditivo padrão acima descrito para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo Comparativo 3 :

[0071] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno convencional, contendo 9% de Cera de Carnaúba RC 160, é preparado como segue.

[0072] Emulsão de Látex A é empregada para preparar esta composição de toner. A síntese deste látex é fornecida no Exemplo Comparativo 1, Etapa 1. O procedimento de coalescência/agregação empregado para preparar este toner é similar àquele fornecido no Exemplo Comparativo 1, Etapa 2, exceto a dispersão aquosa POLYWAX® 725 que é substituída com o percentual em peso equivalente de cera de carnaúba RC 160 também na forma de dispersão aquosa. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 6,06 microns, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,25$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter Tg (inicial) = 43,4°C.

[0073] As partículas são misturadas secas com o pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Em se-

guida, 805 gramas de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo Comparativo 4 :

[0074] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno convencional, contendo 9% de Cera de polietileno (POLYWAX® 850), é preparado como segue.

[0075] Emulsão de Látex A é empregada para preparar esta composição de toner. A síntese deste látex é fornecida no Exemplo Comparativo 1, Etapa 1. O procedimento de coalescência/agregação empregado para preparar este toner é similar àquele fornecido no Exemplo Comparativo 1, Etapa 2, exceto a dispersão aquosa POLYWAX® 725, que é substituída com o percentual em peso equivalente de cera de POLYWAX® 850, também na forma de dispersão aquosa. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 6,21 microns, com $GSD_v = 1,21$ e $GSD_n = 1,23$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 49,9°C.

[0076] As partículas são misturadas secas com um segundo pacote aditivo padrão consistindo em RY50 de Nippon Aerosil, JMT3103 de Tayca, X 24 de Shin Etsu para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 gramas de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo Comparativo 5 :

[0077] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-

butila/estireno convencional, contendo 9% de LICOWAX® S, é preparado como segue.

[0078] Emulsão de Látex A é empregada para preparar esta composição de toner. A síntese deste látex é fornecida no Exemplo Comparativo 1, Etapa 1. O procedimento de coalescência/agregação empregado para preparar este toner é similar àquele fornecido no Exemplo Comparativo 1, Etapa 2, exceto a dispersão aquosa POLYWAX® 725, que é substituída com o percentual de peso equivalente de cera de LICOWAX® S, também na forma de dispersão aquosa. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 5,98 microns, com $GSD_v = 1,21$ e $GSD_n = 1,37$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 43,7°C.

[0079] As partículas são misturadas secas com um segundo pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 gramas de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo Comparativo 6 :

[0080] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno convencional contendo 9% de Cera de UNICID® 550, é preparado como segue.

[0081] Emulsão de Látex A é empregada para preparar esta composição de toner. A síntese deste látex é fornecida no Exemplo Comparativo 1, Etapa 1. O procedimento de coalescência/agregação empregado para preparar este toner é similar àquele fornecido no Exemplo Comparativo 1, Etapa 2, exceto a dispersão aquosa POLYWAX® 725 que é substituída com o percentual de peso equivalente de cera de UNICID® 550, também na forma de dispersão aquosa. O tamanho

de partícula médio final das partículas secas é de 6,05 microns com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,22$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 45,6°C.

[0082] As partículas são misturadas secas com um segundo pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 gramas de revelador são preparadas empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

[0083] O brilho de imagem fundida de 6 "toners" é ilustrado na Figura 1 (exemplos Comparativos 1-6), todos contendo diferentes ceras poliméricas cristalinas no mesmo peso percentual de carga do toner. As composições de toner dos Exemplos Comparativos 1 e 4 contêm POLYWAX® 725 e POLYWAX® 850, respectivamente. O brilho de imagem das composições de "toners" de Exemplos Comparativos 1 e 4 é significativamente menor do que os outros 4 "toners" contendo ceras poliméricas cristalinas de realce de brilho LICOWAX® S, cera de Carnaúba RC-160, KEMAMIDE® S180 e UNICID® 550. A avaliação da Força de Remoção é demonstrada na Figura 2 como uma função da temperatura de fusão. Os "toners" requerendo uma força de remoção maior do que 25 gramas de força geralmente não atingem as especificações atuais. Apenas os "toners" contendo POLYWAX® 725 ou POLYWAX® 850 demonstram bom desempenho de força de remoção. Os outros "toners" de brilho elevado, contendo as ceras de realce de brilho, têm desempenho de força de remoção muito elevada, e desse modo, não atendem aos requisitos para alguns sistemas de fusão. Portanto, a presente invenção é a combinação de boas ceras de formação da força de remoção; ou POLYWAX® 725 ou POLYWAX® 850 com uma outra cera polimérica cristalina, tal como as quatro ceras de real-

ce de brilho; KEMAMIDE® S 180, ou RC-160 Carnaúba, ou LICOWAX® S, ou UNICID® 550.

Exemplo 1:

[0084] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno de controle, contendo 9% de POLIWAX® 725 e Sílica, é preparado como segue.

[0085] Em um reator de vidro de 4 litros, equipado com um agitador de topo e manta de aquecimento, são dispersos 235,0 gramas de Emulsão de Látex B preparados de uma maneira similar ao Látex de Emulsão A descrito acima tendo um teor de sólidos de 41,40 por cento, 53,98 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,76 por cento, 57,7 gramas de um Pigmento Azul PB 15:3 tendo um teor de sólidos de 17,0 por cento em 531,4 gramas de água com agitação de alto cisalhamento por meio de um politron. A esta mistura após a agitação durante 20 minutos são primeiro adicionados 17,14 gramas de sílica coloidal SNOWTEX OL e 25,71 gramas de sílica coloidal SNOWTEX OS misturados com 10,80 gramas de uma solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90 por cento em peso de solução de HNO₃ 0,02 M. Após a mistura de sílica ser misturada no látex, cera e mistura de pigmento, a solução de PAC restante é adicionada gota a gota em baixo rpm, consistindo em 21,6 gramas de uma solução de coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio)(PAC) e 90% em peso de solução de HNO₃ 0,02M. Quando a viscosidade da mistura de látex pigmentada aumenta, o rpm do aparelho politron também aumenta para 5.000 rpm, durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel, consistindo em partículas de látex de tamanho nanométrico, 9% de cera e 5% de pigmento para o núcleo das partículas. A pasta fluida de látex pigmentado/cera é aquecida em uma velocidade contro-

lada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 51°C e mantido nesta temperatura ou ligeiramente superior para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Assim que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns for alcançado, 124,1 gramas de Emulsão de Látex B são então introduzidos no reator, ao mesmo tempo que agitando. Após um adicional de 30 minutos a 1 hora o tamanho de partícula medido é de 6,38 microns, com um GSD de 1,20. O pH da mistura resultante é então ajustado de 2,0 para 6,5, com solução de base aquosa de 4 por cento de hidróxido de sódio e deixado agitar durante mais 15 minutos. Subsequentemente, a mistura resultante é aquecida para 96°C, a 1,0°C por minuto, e o tamanho de partícula medido é de 7,19 microns, com um GSD por volume de 1,22 e GSD por número de 1,27. O pH é então reduzido para 6,3, empregando-se 2,5 por cento de uma solução de ácido nítrico. A mistura resultante é então deixada coalescer durante 5 horas em uma temperatura de 96°C. A morfologia das partículas é macia e forma de "batata". O tamanho de partícula final após o resfriamento, porém antes da lavagem, é de 6,64 microns, com um GSD por volume de 1,20. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a primeira lavagem é conduzida em pH de 10 a 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente uma última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 6,64 microns, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,24$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 49,3°C. A produção de partículas secas é de 157,2 gramas e a circularidade medida é de 0,956.

[0086] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 g de revelador são preparados, empregando-se 76,5 gra-

mas deste toner e 773,5 gramas de veículo xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF, operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

[0087] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno de controle, contendo 9% de POLIWAX® 725 mais 3% de LICOWAX®S e nenhuma sílica, é preparado como segue.

[0088] Em um reator de vidro de 4 litros, equipado com um agitador de topo e manta de aquecimento, são dispersos 243,8 gramas de Emulsão de Látex B tendo um teor de sólidos de 41,40 por cento, 53,98 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,76 por cento, 28,48 gramas de dispersão de LICOWAX®S tendo um teor de sólidos de 18,96 por cento, 57,7 gramas de uma dispersão de Pigmento Azul PB 15:3 tendo um teor de sólidos de 17,00 por cento em 549,0 gramas de água, com agitação de alto cisalhamento, por meio de um politron. A esta mistura são adicionados 32,4 gramas de uma solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90 por cento em peso de solução de HNO₃ 0,02M. A solução de PAC restante é adicionada, gota a gota, em baixo rpm e, quando a viscosidade da mistura de látex pigmentada aumenta, o rpm do aparelho de politron também aumenta para 5.000 rpm durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel consistindo em partículas de látex de tamanho nanométrico, 12% de cera e 5% de pigmento para o núcleo das partículas. A pasta fluida de látex pigmentado/cera é aquecida em uma velocidade controlada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 51°C e mantido nesta temperatura, ou ligeiramente superior, para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Assim que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns for alcançado, 124,1 gramas de Emulsão de Látex B são então introduzidos no rea-

tor, ao mesmo tempo que agitando. Após um adicional de 30 minutos a 1 hora, o tamanho de partícula medido é de 5,51 microns, com um GSD de 1,20. O pH da mistura resultante é então ajustado de 2,0 para 6,5, com solução de base aquosa de 4 por cento de hidróxido de sódio, e deixado agitar durante mais 15 minutos. Subseqüentemente, a mistura resultante é aquecida para 96°C, a 1,0°C por minuto, e o tamanho de partícula medido é de 5,97 microns, com um GSD por volume de 1,21 e GSD por número de 1,24. O pH é então reduzido para 6,3, empregando-se 2,5 por cento de uma solução de ácido nítrico. A mistura resultante é então deixada coalescer durante 5 horas, em uma temperatura de 96°C. A morfologia das partículas é macia e em forma de "batata". O tamanho de partícula final após o resfriamento, porém antes da lavagem, é de 5,97 microns, com um GSD por volume de 1,21. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a primeira lavagem é conduzida em pH de 10 a 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente a última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 5,89 microns, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,24$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 48,5°C. A produção de partículas secas é de 140,1 gramas e a circularidade medida é de 0,974.

[0089] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 de revelador são preparados, empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF, operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo 3:

[0090] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno de controle, contendo 9% de POLIWAX® 725 mais 6% de LICOWAX®S e nenhuma sílica, é preparado como segue.

[0091] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo do Exemplo 2, exceto o percentual em peso do LICOWAX®S é aumentado de 3 por cento para 6 por cento, o que resulta em uma redução da Emulsão de Látex B de núcleo em 3 por cento. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 6,13 microns, com $GSD_v = 1,22$ e $GSD_n = 1,25$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 44,74°C. A produção de partículas secas é de 161,2 gramas. A circularidade destas partículas é de 0,945.

[0092] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão acima descrito, para produzir um toner de fluxo livre. Então, 805 de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF operando, em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Exemplo 4:

[0093] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno de controle, contendo 9% de POLIWAX® 725 mais 3% de LICOWAX®S e sílica, é preparado como segue.

[0094] Em um reator de vidro de 4 litros, equipado com um agitador de topo e manta de aquecimento, são dispersos 221,7 gramas de Emulsão de Látex B tendo um teor de sólidos de 41,40 por cento, 53,98 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,76 por cento, 28,48 gramas de dispersão de LICOWAX®S tendo um teor de sólidos de 18,96 por cento, 57,7 gramas de Pigmento Azul PB 15:3 tendo um teor de sólidos de 17,0 por cento em 526,8

gramas de água, com agitação de alto cisalhamento, por meio de um politron. A esta mistura, após agitar durante 20 minutos, são primeiro adicionados 17,14 gramas de sílica coloidal SNOWTEX OL e 25,71 gramas de sílica coloidal SNOWTEX OS, misturados com 10,80 gramas de uma solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90 por cento em peso de solução de HNO_3 0,02M. Após a mistura de sílica ser misturada no látex, mistura de cera e pigmento na solução de PAC restante é adicionada, gota a gota em baixo rpm, consistindo em 21,6 gramas de uma solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio), PAC e 90% em peso de solução de HNO_3 0,02M. Quando a viscosidade da mistura de látex pigmentada aumenta, o rpm do aparelho politron também aumenta para 5.000 rpm, durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel consistindo em partículas de látex de tamanho nanométrico, 12% de cera e 5% de pigmento, para o núcleo das partículas. A pasta fluida de látex pigmentado/cera é aquecida em uma velocidade controlada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 51°C e mantido nesta temperatura, ou ligeiramente superior, para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Assim que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns for alcançado, 124,1 gramas de Emulsão de Látex B são então introduzidos no reator, ao mesmo tempo que agitando. Após um adicional de 30 minutos a 1 hora, o tamanho de partícula medido é de 5,81 microns com um GSD de 1,19. O pH da mistura resultante é então ajustado de 2,0 para 6,5 com solução de base aquosa de 4 por cento de hidróxido de sódio e deixado agitar durante mais 15 minutos. Subseqüentemente, a mistura resultante é aquecida para 96°C, a 1,0°C por minuto, e o tamanho de partícula medido é de 6,30 microns, com um GSD por volume de 1,22 e GSD por número de 1,25. O pH é então reduzido para 6,3, empregando-se 2,5 por cento de uma

solução de ácido nítrico. A mistura resultante é então deixada coalescer durante 5 horas, em uma temperatura de 96°C. A morfologia das partículas é macia e em forma de "batata". O tamanho de partícula final após o resfriamento, porém antes da lavagem, é de 6,20 microns, com um GSD por volume de 1,20. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a primeira lavagem é conduzida em pH de 10 a 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente a última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secadas é de 6,21 microns, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,24$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = 45,97°C. A produção de partículas secas é 155,6 gramas e a circularidade medida foi 0,940.

[0095] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito acima, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados empregando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado em um sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/seg.

Exemplo 5:

[0096] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 6% de LICOWAX®S e sílica coloidal, é preparado como segue.

[0097] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo como o Exemplo 4, exceto que o percentual em peso da LICOWAX®S é aumentado de 3 por cento para 6 por cento, o que resulta em uma redução de núcleo da Emulsão Látex B de 3 por cento. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 6,13 mí-

crons, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,28$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e descoberta ter T_g (inicial) = $40,47^\circ\text{C}$. A produção de partículas secas é de 138,1 gramas. A circularidade medida dessas partículas é de 0,951.

[0098] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito acima, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados usando-se 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado em um sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundo.

Discussão dos Exemplos 1 a 5

[0099] Ilustrados nas Figuras 3a e 3b estão os valores de brilho de imagem fundida dos 5 "toners" descritos nos Exemplos 1 até 5 em uma monocamada de Massa Total por Área unitária (TMA) ($0,40 \text{ mg/cm}^2$) e um processo negro TMA ($1,05 \text{ mg/cm}^2$), respectivamente, sobre Papel Revestido por Brilho Lustroso. Todos os "toners" são feitos da mesma Emulsão Látex B, e todos contêm 9% em peso de POLYWAX® 725. A composição de toner do Exemplo 1 é o toner de controle feito com 5% de Sílica e nenhuma cera de realce de brilho adicional. O brilho na temperatura de funcionamento FBNF de 160°C representa o valor de brilho típico obtido pela máquina na velocidade de processo de cor total de 104 mm/seg. Para uma imagem de monocamada (isto é, cor simples), este valor é cerca de 40 gu, enquanto para um Processo Negro TMA, é ainda apenas de cerca de 45 gu. É desejável que o brilho de imagem deva ser pelo menos tão alto quanto o brilho do substrato de papel, que para o papel de Brilho Lustroso é de cerca de 70 gu. A composição do toner do Exemplo 4 tem a mesma formulação como o Exemplo 1, com a inclusão de 3% de LICOWAX®-S. Seu valor de brilho a 160°C é de cerca de 15 gu maior do que o

Exemplo 1 em TMA baixa, e cerca de 20 gu maior do que o Exemplo 1 em TMA alta. O exemplo 5 tem a mesma formulação como o Exemplo 1, com a inclusão de 6% de LICOWAX® S. Seu valor de brilho a 160°C é de cerca de 30 gu maior do que o Exemplo 1 em TMA baixa, e cerca de 40 gu maior do que o Exemplo 1 em TMA alta. Este toner também alcança o nível de brilho alvo de ≥ 70 gu a 160°C em ambas TMA baixa e alta.

[00100] Sílica é incluída na formulação do Exemplo 1 para aumentar o nível de brilho superior aquele de um toner similar feito sem sílica. Entretanto, a sílica introduz despesa considerável e complicação no processo de fabricação de toner de EA. Note que o brilho do Exemplo 2 feito com 3% de LICOWAX® S, porém nenhuma sílica, tem quase o mesmo, ou levemente maior brilho do que o toner de controle de Exemplo 1. Portanto, a inclusão de 3% de LICOWAX® S mais do que compensa a redução no brilho devido a remoção de sílica da formulação. Além disso, o brilho do Exemplo 3 com 6% de LICOWAX® S e nenhuma sílica é quase o mesmo como o Exemplo 5 (6% de LICOWAX® S, com sílica). Portanto, empregando-se LICOWAX® S, pode ser possível alcançar os níveis de brilho elevado alvejado, ainda sem o uso de sílica na formulação. Note também que nenhuma das curvas de brilho terminam antes da temperatura FBNF máxima de 200°C, devido à Impressão Térmica da imagem do toner, como foi o caso do toner contendo somente 9% de LICOWAX® S, e nenhuma cera POLYWAX® 725 (Exemplo comparativo 5) como mostrado na Figura 1.

[00101] Ilustrado na Figura 4 estão os valores de Força de remoção para o mesmo grupo de 5 "toners" descritos nos Exemplos 1 até 5. As Forças de remoção Máximas para todos os 5 "toners" estão bem abaixo do valor máximo especificado de 25 gf. Os valores de Força de remoção para todos os "toners" feitos com 9% de cera POLYWAX® 725

com 3% ou 6% de LICOWAX® S, (com ou sem sílica), são da mesma ordem de magnitude daqueles do toner de controle, Exemplo 1, feito com apenas com 9% de POLYWAX® 725 e nenhum LICOWAX®S. Isto está em contraste ao toner feito com apenas 9% LICOWAX®S e nenhuma cera POLYWAX® 725 (Exemplo Comparativo 5, mostrado na Figura 2, que tem uma Força de remoção mínima que é mais do que 3X maior do que a Força de remoção máxima objetivada. Portanto, combinando-se uma cera de realce de brilho, tal como LICOWAX®S, com uma cera que fornece boa liberação, tal como POLYWAX® 725, no mesmo toner, a presente invenção atinge o objetivo estabelecido de obter o nível de brilho elevada alvejado, sem nenhuma redução na Temperatura de Impressão Térmica e nenhum aumento significativo na Força de remoção.

Exemplo 6 :

[00102] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno de controle, contendo 9% de POLIWAX® 725 mais 3% Cera de Carnaúba RC-160 e nenhuma sílica, é preparado como segue.

[00103] Em um reator de vidro de 4 litros, equipado com um agitador de topo e manta de aquecimento, são dispersos 243,8 gramas de Emulsão de Látex B tendo um teor de sólidos de 41,40 por cento, 53,98 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,76 por cento, 29,57 gramas de dispersão de cera de carnaúba de RC-160 tendo um teor de sólidos de 18,26 por cento, 57,7 gramas de Pigmento Azul PB 15:3, tendo um teor de sólidos de 17,0 por cento em 549,0 gramas de água, com agitação de alto cisalhamento, por meio de um "politron". A esta mistura são adicionados 32,4 gramas de uma solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90 por cento em peso de solução de HNO₃ 0,02M. A solução de PAC é adicionada, gota a gota, em baixo rpm, e quando a viscosidade da mistura de látex pigmentada

aumenta, o rpm do aparelho politron também aumenta para 5.000 rpm, durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel consistindo em partículas de látex de tamanho nanométrico, 12% de cera e 5% de pigmento, para o núcleo das partículas. A pasta fluida de látex pigmentado/cera é aquecida em uma velocidade controlada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 51°C e mantida nesta temperatura ou ligeiramente superior, para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Assim que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns for alcançado, 124,1 gramas de Emulsão de Látex B são então introduzidos no reator, ao mesmo tempo que agitando. Após um adicional de 30 minutos a 1 hora, o tamanho de partícula medido é de 6,85 microns com um GSD de 1,20. O pH da mistura resultante é então ajustado de 2,0 para 6,5 com solução de base aquosa de 4 por cento de hidróxido de sódio e deixado agitar durante mais 15 minutos. Subseqüentemente, a mistura resultante é aquecida a 96°C em 1,0°C por minuto, e o tamanho de partícula medido é 7,10 microns, com um GSD em volume de 1,19 e GSD em número de 1,25. O pH é em seguida reduzido para 6,3 empregando uma solução de ácido nítrico a 2,5 por cento. A mistura resultante é em seguida permitida coalescer durante 5 horas, em uma temperatura de 96°C. A morfologia das partículas é lisa e em forma de "batata". O tamanho de partícula final depois do resfriamento, porém antes da lavagem, é de 5,97 microns, com um GSD em volume de 1,21. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a 1ª lavagem é conduzida em pH de 10 em 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente a última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secadas é 7,00 microns, com $GSD_v = 1,19$ e $GSD_n = 1,26$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e cons-

tatada ter T_g (início) = 46,36°C. A produção das partículas secadas é 155,3 gramas. A circularidade média destas partículas é de 0,939.

[00104] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari-MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

[00105] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno, contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 6% de Cera de Carnaúba RC 160 e nenhuma sílica é preparado como segue.

[00106] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo como o Exemplo 6, exceto que o percentual em peso da cera de Carnaúba RC 160 é aumentado de 3 para 6 por cento, o que resulta em uma redução de núcleo da Emulsão de Látex B de 3 por cento. O tamanho de partícula médio final das partículas é de 5,89 microns, com $GSD_v = 1,19$ e $GSD_n = 1,24$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e constatada ter T_g (início) = 43,61°C. A produção das partículas secadas é 137,8 gramas. A circularidade média destas partículas é 0,954.

[00107] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

Exemplo 8:

[00108] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-

butila/estireno, contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 3% de Cera de Carnaúba RC 160 e sílica coloidal, é preparado como segue.

[00109] Em um reator de vidro de 4 litros, equipado com um agitador de topo e a manta de aquecimento, é disperso em 221,7 gramas de Emulsão de Látex B tendo um teor de sólidos de 41,40 por cento, 53,98 gramas de dispersão de POLYWAX® 725 tendo um teor de sólidos de 30,76 por cento, 30,31 gramas de dispersão de cera de carnaúba RC 160 tendo um teor de sólidos de 18,26 por cento, 57,7 gramas de uma dispersão de 15:3 de Pigmento Azul PB tendo um teor de sólidos de 17,0 por cento em 526,8 gramas de água, com agitação de alto cisalhamento, por meio de um "politron". A esta mistura, depois de agitar durante 20 minutos, é primeiro adicionado 17,14 gramas de sílica coloidal SNOWTEX OL e 25,71 gramas de sílica coloidal SNOWTEX, misturada com 10,80 gramas de solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90% em peso de solução de HNO₃ 0,02M. Depois que a mistura de sílica é misturada na mistura de látex, cera e pigmento, a solução de PAC restante é adicionada, gota a gota, em baixo rpm, consistindo em 21,6 gramas de solução coagulante consistindo em 10 por cento em peso de poli(cloreto de alumínio) (PAC) e 90% em peso de solução de HNO₃ 0,02M. Quando a viscosidade da mistura de látex pigmentada aumenta, a rpm do aparelho politron da mesma forma aumenta para 5.000 rpm, durante um período de 2 minutos. Isto produz uma floculação ou heterocoagulação de partículas em gel, consistindo em partículas de látex de tamanho de nanométrico, 12% de cera e 5% de pigmento do núcleo das partículas. A pasta fluida de látex/cera pigmentada é aquecida em uma velocidade controlada de 0,5°C/minuto até aproximadamente 51°C e sustentada nesta temperatura, ou levemente superior, para desenvolver as partículas para aproximadamente 5,0 microns. Logo que o tamanho de partícula médio de 5,0 microns é obtido, 124,1

gramas da Emulsão de Latex B são em seguida introduzidos no reator, enquanto agitando. Depois de 30 minutos a 1 hora adicionais, o tamanho de partícula medido é de 5,84 microns, com um GSD de 1,18. O pH da mistura resultante é em seguida ajustado de 2,0 para 6,5 com solução de base aquosa de hidróxido de sódio a 4 por cento e permitido agitar durante um adicional de 15 minutos. Subseqüentemente, a mistura resultante é aquecida a 96°C em 1,0°C por minuto, e o tamanho de partícula medido é 6,06 microns, com um GSD em volume de 1,20 e GSD em número de 1,22. O pH é em seguida ajustado para 6,3 empregando uma solução de ácido nítrico a 2,5 por cento. A mistura resultante é em seguida permitida coalescer durante 5 horas, em uma temperatura de 96°C. A morfologia das partículas é lisa e em forma de "batata". O tamanho de partícula final depois do resfriamento, porém antes da lavagem, é de 6,06 microns com um GSD em volume de 1,18. As partículas são lavadas 6 vezes, onde a 1ª lavagem é conduzida em pH de 10 em 63°C, seguido por 3 lavagens com água deionizada em temperatura ambiente, uma lavagem realizada em um pH de 4,0 a 40°C, e finalmente a última lavagem com água deionizada em temperatura ambiente. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 5,97 microns, com $GSD_v = 1,19$ e $GSD_n = 1,23$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e constatada ter T_g (inicial) = 45,96°C. A produção das partículas secadas é de 147,2 gramas e a circularidade média é de 0,958.

[00110] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas de revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF) operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

Exemplo 9:

[00111] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 6% de Cera de Carnaúba RC 160 e sílica coloidal, é preparado como segue.

[00112] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo como o Exemplo 8, exceto que o percentual em peso da cera de Carnaúba RC 160 é aumentado de 3 por cento para 6 por cento, o que resulta em uma redução de núcleo da emulsão de Látex B de 3 por cento. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 7,38 microns, com $GSD_v = 1,20$ e $GSD_n = 1,36$. A temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e constatada ter T_g (inicial) = 45,08°C. A produção das partículas secas é de 148,0 gramas. A circularidade média destas partículas é de 0,930.

[00113] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas do revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

Exemplo 10:

[00114] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de n-butila/estireno, contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 6% de UNICID® 500 e sílica coloidal, é preparado como segue.

[00115] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo do Exemplo 9, exceto que a dispersão de cera de Carnaúba RC 160 consistindo em 18,26 por cento de teor de sólidos, é substituída por dispersão de cera UNICID® 550 consistindo em 19,15 por cento de conteúdo de sólidos. O tamanho de partícula médio final das partículas secas é de 5,91 microns, com $GSD_v = 1,21$ e $GSD_n = 1,27$. A

temperatura de transição vítrea desta amostra é medida por DSC e constatada ter T_g (inicial) = 46,00°C. A produção das partículas secas é de 148,5 gramas.

[00116] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas do revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste *toner* e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

Exemplo 11:

[00117] Um toner de agregação/emulsão de acrilato de *n*-butila/estireno, contendo 9% de POLYWAX® 725 mais 6% de KEMAMIDE® S 180 e sílica coloidal, é preparado como segue.

[00118] O procedimento seguido para preparar este toner é o mesmo como o Exemplo 9, exceto que a dispersão de cera de Carnaúba RC 160, consistindo em 18,26 por cento de teor de sólidos, é substituída por dispersão de cera KENAMIDE® S180, consistindo em 19,15 por cento de teor de sólidos. O tamanho de partícula médio final das partículas secadas é 8,00 microns, com $GSD_v = 1,21$ e $GSD_n = 1,29$. A produção das partículas secadas é 148,6 gramas.

[00119] As partículas são misturadas secas com o segundo pacote aditivo padrão descrito anteriormente, para produzir um toner de fluxo livre. Em seguida, 805 gramas do revelador são preparados empregando 76,5 gramas deste toner e 773,5 gramas de veículo Xerox DocuColor 2240 de 35 microns. O revelador é avaliado no sistema fusor de alinhamento de correia livre Imari MF (FBNF), operando em uma velocidade de processo de 104 mm/segundos.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner compreendendo partículas de uma resina, um colorante opcional, uma primeira cera polimérica cristalina e uma segunda cera polimérica cristalina,

em que a primeira cera polimérica cristalina é uma cera de polietileno cristalina,

em que as partículas de toner são preparadas por um processo de agregação de emulsão;

caracterizado pelo fato de que a segunda cera polimérica cristalina consiste em uma cera com um alto índice de acidez de 127 a 160 mg de KOH/g.

2. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a primeira cera polimérica cristalina compreende uma cera cristalina de polietileno linear.

3. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina compreende uma cera funcionalizada de amida polar alifática.

4. Toner, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de que** segunda cera polimérica cristalina compreende uma estearamida de estearila.

5. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina compreende uma cera de polietileno terminada por ácido carboxílico.

6. Toner, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina tem pelo menos uma funcionalidade de ácido carboxílico de 50%.

7. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina compreende uma cera alifática consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados.

8. Toner, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina tem um comprimento de cadeia de carbono de 8 a 30 ou maior.

9. Toner, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina é uma cera de carnaúba.

10. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina compreende uma cera de ácido forte.

11. Toner, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina é uma cera montana.

12. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** a segunda cera polimérica cristalina compreende uma mistura de ceras.

13. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende:

cisalhar um primeiro tensoativo iônico com uma emulsão de cera compreendendo a primeira cera polimérica cristalina e a segunda cera polimérica cristalina, e uma mistura de látex compreendendo (a) um tensoativo contra-iônico com uma polaridade de carga de sinal oposto àquele do primeiro tensoativo iônico, (b) um tensoativo não-iônico, (c) uma resina, e (d) um colorante opcional, desse modo causando floculação ou heterocoagulação de partículas formadas de resina para formar agregados eletrostaticamente ligados;

aquecer os agregados eletrostaticamente ligados para formar agregados de 1 micron em diâmetro de partícula médio.

14. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende :

preparar uma dispersão colorante em um solvente, cuja dis-

persão compreende um colorante e um primeiro tensoativo iônico;

cisalhar a dispersão colorante com uma emulsão de cera compreendendo a primeira cera polimérica cristalina e a segunda cera polimérica cristalina, e uma mistura de látex compreendendo (a) um tensoativo contrai-ônico com uma polaridade de carga de sinal oposto àquele do primeiro tensoativo iônico, (b) um tensoativo não-iônico, e (c) uma resina, desse modo causando floculação ou heterocoagulação de partículas formadas de colorante e resina para formar agregados eletrostaticamente ligados; e

aquecer os agregados eletrostaticamente ligados para formar agregados de 1 micrometro em diâmetro de partícula médio.

15. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende :

cisalhar um tensoativo iônico com uma emulsão de cera compreendendo a primeira cera polimérica cristalina e a segunda cera polimérica cristalina, e uma mistura de látex compreendendo (a) um agente de floculação, (b) um tensoativo não-iônico, e (c) uma resina, desse modo causando floculação ou heterocoagulação de partículas formadas de colorante e resina, para formar agregados eletrostaticamente ligados;

aquecer os agregados eletrostaticamente ligados para formar agregados de 1 micrometro em diâmetro de partícula médio.

16. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende :

preparar uma dispersão colorante em um solvente, cuja dispersão compreende um colorante e um tensoativo iônico;

cisalhar a dispersão colorante com uma dispersão de cera compreendendo a primeira cera polimérica cristalina e a segunda cera polimérica cristalina, e uma mistura de látex compreendendo (a) um agente de floculação, (b) um tensoativo não-iônico, e (c) uma resina,

desse modo causando floculação ou heterocogulação de partículas formadas de colorante e resina, para formar agregados eletrostaticamente ligados; e

aquecer os agregados eletrostaticamente ligados para formar agregados de 1 micrão em diâmetro de partícula médio.

17. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende:

preparar uma solução coloidal compreendendo uma resina, a primeira cera polimérica cristalina, a segunda cera polimérica cristalina e um colorante opcional, e

adicionar à solução coloidal uma solução aquosa contendo um agente de coalescência compreendendo um sal de metal iônico para formar partículas de toner.

18. Toner, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o processo de agregação de emulsão compreende :

fornecer uma dispersão de resina de látex de uma resina em uma solução de tensoativo iônico aquoso;

fornecer uma dispersão de pigmento em água de um pigmento disperso em água, um dispersante opcional, e um tensoativo opcional;

fornecer uma dispersão de cera compreendendo a primeira cera polimérica cristalina e a segunda cera polimérica cristalina;

misturar a dispersão cisalhada de resina de látex com a dispersão de pigmento, e a dispersão de cera sob alto cisalhamento, para formar uma mistura de cera de pigmento de resina;

aquecer a mistura cisalhada em temperaturas abaixo de uma temperatura de transição vítrea (T_g) da resina, ao mesmo tempo em que continuamente se agitar para formar partículas de agregado;

aquecer as partículas de agregado em temperaturas acima da T_g da resina seguido por redução do pH para formar partículas coales-

cidas de uma composição de toner; e

opcionalmente separar e secar a composição de toner.

19. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 18, **caracterizado pelo fato de que** ainda compreende sílica coloidal.

20. Método de preparar partículas de toner compreendendo as etapas de:

cisalhar um primeiro tensoativo iônico com uma emulsão de cera compreendendo uma primeira cera polimérica cristalina e uma segunda cera polimérica cristalina, e a mistura de látex compreendendo (a) um tensoativo contra-iônico com uma polaridade de carga de sinal oposto àquele do primeiro tensoativo iônico, (b) um tensoativo não-iônico, e (c) uma resina, desse modo causando floculação ou heterocoagulação de partículas formadas de resina, para formar agregados eletrostaticamente ligados; e

aquecer os agregados eletrostaticamente ligados para formar agregados de 1 micrometro em diâmetro de partícula médio,

em que a primeira cera polimérica cristalina é uma cera de polietileno cristalina,

caracterizado pelo fato de que a segunda cera polimérica cristalina consiste em uma cera com um alto índice de acidez de 127 a 160 mg de KOH/g.

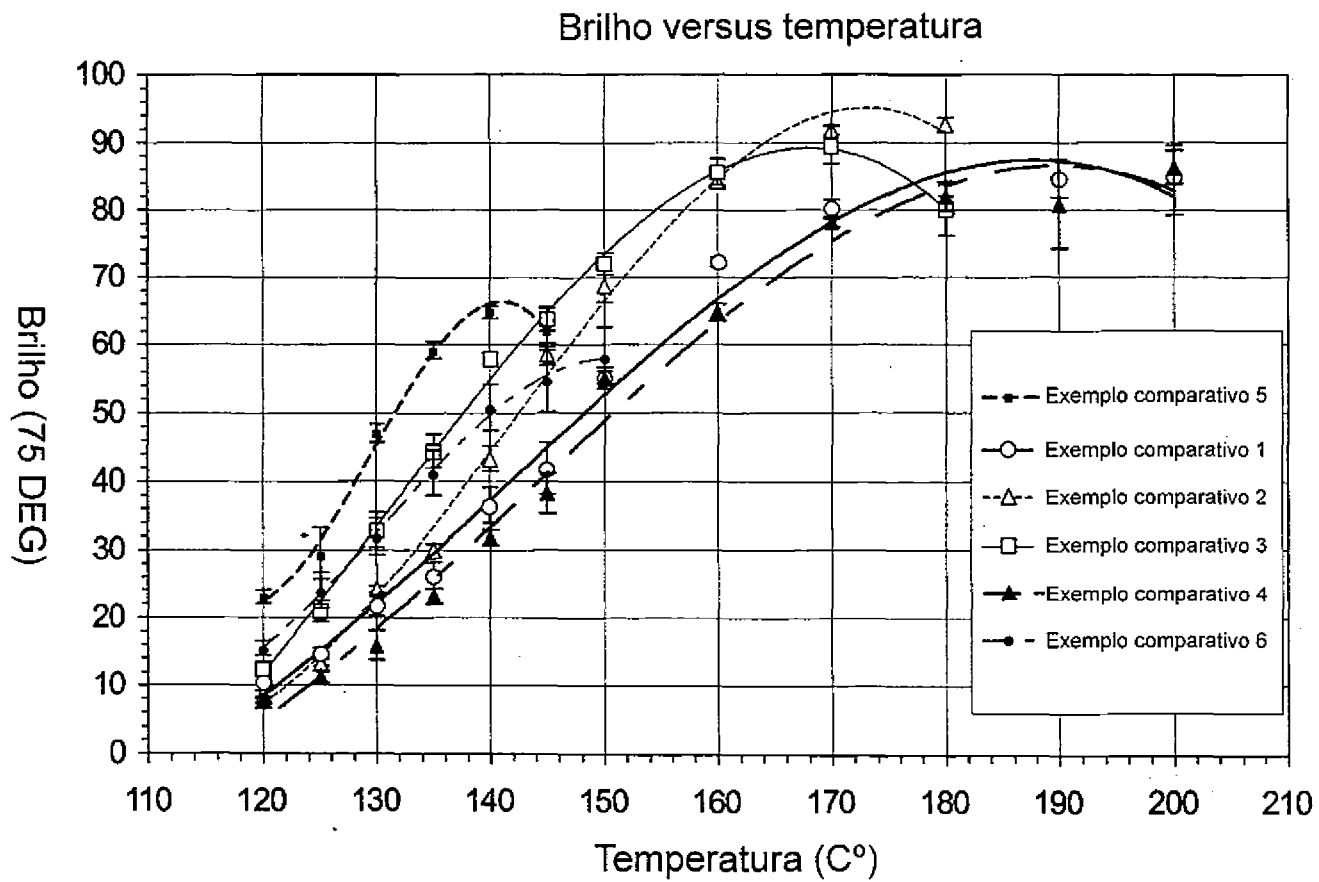


FIG. 1

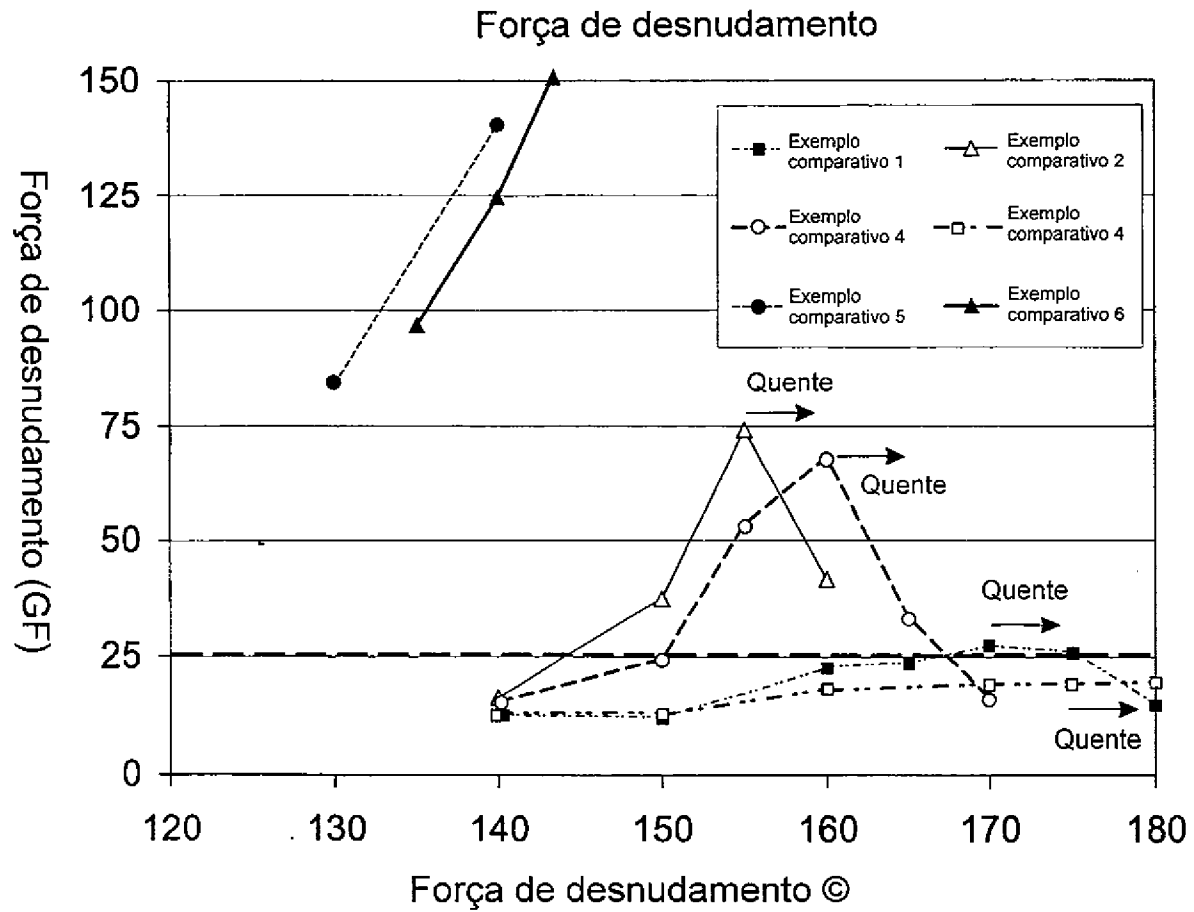


FIG. 2

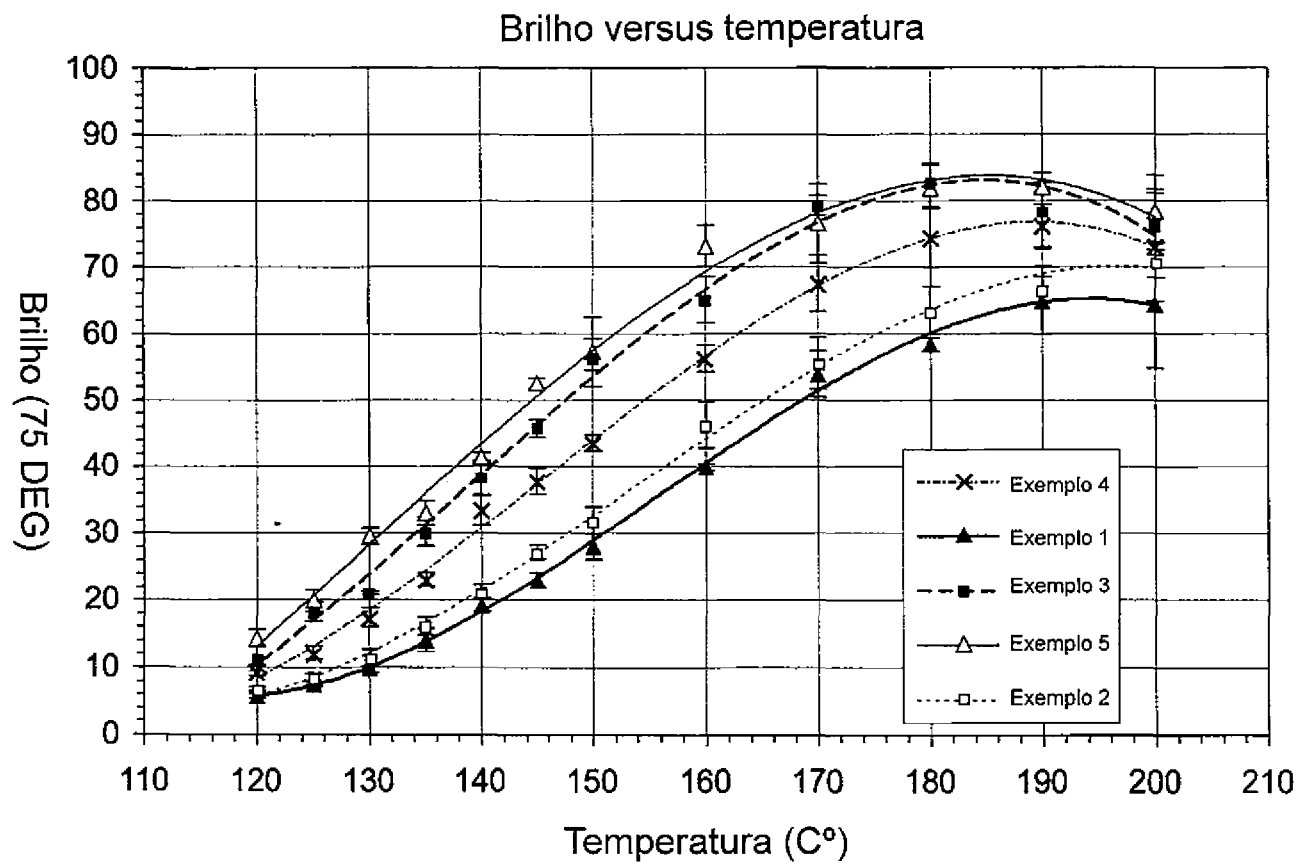


FIG. 3A

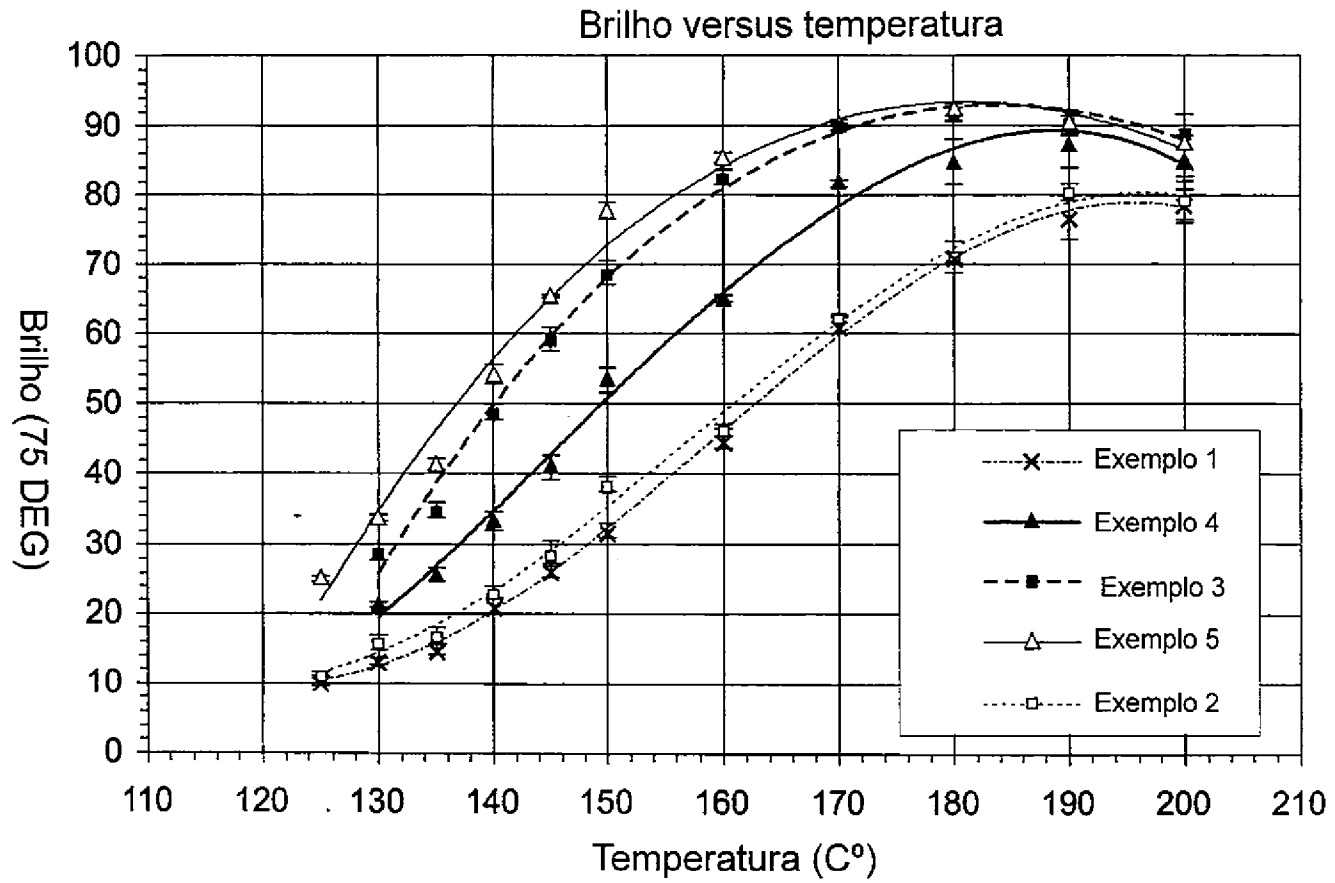


FIG. 3B

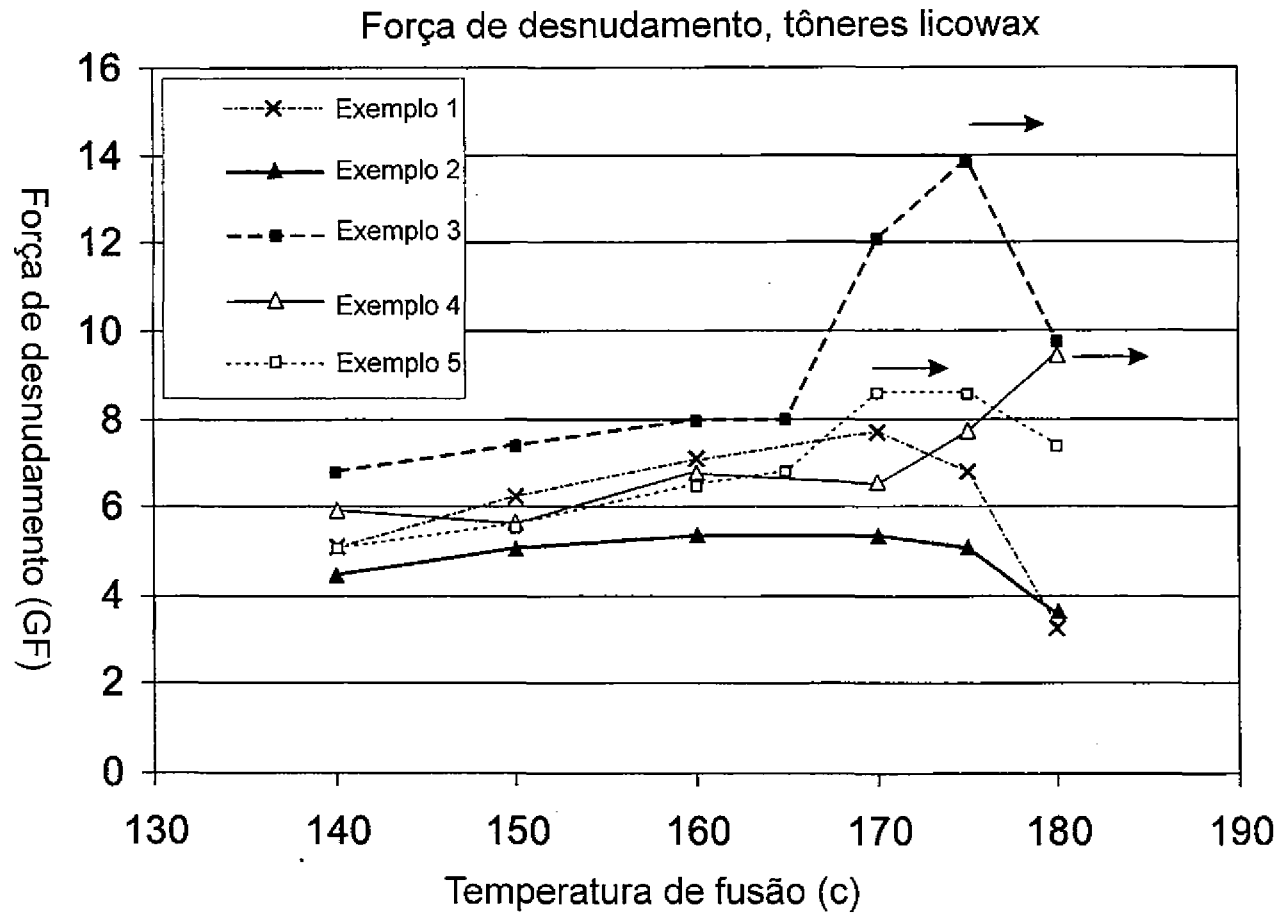


FIG. 4