



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

(21) **PI0902784-0 A2**

(22) Data de Depósito: 26/08/2009
(43) Data da Publicação: 13/07/2010
(RPI 2062)



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

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE TONER**

(30) Prioridade Unionista: 27/08/2008 US 12/199,115

(73) Titular(es): Xerox Corporation.

(72) Inventor(es): Edward G. Zwartz, Karen A. Moffat, Ke Zhou,
Maria N.V. Mcdougall, Paul J. Gerroir

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a partículas de toner que, em modalidades, incluem um núcleo e um revestimento, um dos quais ou ambos podem incluir um gel de poliéster. O gel no revestimento e/ou núcleo pode impedir que uma resina cristalina no núcleo migre para a superfície do toner.



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

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

Este pedido está relacionado aos Pedidos U.S. N^{os} de Série
5 12/198.981 e 12/198.999 copedentes, ambos depositados em 27 de agosto de 2008, cujas descrições inteiras estão, em cada caso, incorporadas integralmente ao presente por referência.

Antecedentes

A presente invenção refere-se a toners apropriados para aparelhos eletrofotográficos.
10

Numerosos processos estão dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica para a preparação de toners. A agregação de emulsão (EA) é um desses métodos. Esses toners podem ser formados agregando um corante com um polímero de látex formado por polimerização de emulsão. Por exemplo, a Patente U.S. N^o 5.853.943, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência, esta refere-se a um processo de polimerização de emulsão semicontínuo para preparar um látex, formando primeiramente um polímero em grãos. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners
15 estão ilustrados nas Patentes U.S. N^{os} 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729 e 5.346.797, cujas descrições estão, em cada caso, incorporadas integralmente ao presente por referência. Outros processos estão descritos nas Patentes U.S. N^{os} 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, cujas descrições estão, em cada caso, incorporadas integralmente ao presente por
20 referência.
25

Toners de poliéster de EA de fusão ultra-baixa (ULM) foram preparados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas. Embora esses toners possam apresentar excelentes propriedades de fusão, incluindo temperatura mínima de fixação para ocorrer dobramento (MFT) e latitude de fusão, o brilho de pico desses toners pode ser inaceitavelmente alto. Portanto, toners aperfeiçoados continuam sendo desejáveis.
30

Sumário

A presente descrição põe à disposição composições apropriadas para a formação de toners e métodos para produção dos mesmos. Em modalidades, um toner da presente descrição pode incluir um núcleo, incluindo pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina, e um ou mais ingredientes opcionais, tais como corantes opcionais, ceras opcionais, e combinações dos mesmos; e um revestimento, que inclui pelo menos uma resina amorfa, tal como poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno), e combinações dos mesmos, sendo que a resina amorfa no núcleo, a resina amorfa no revestimento, ou os dois, incluem um gel de poliéster.

Em outras modalidades, um toner da presente invenção pode incluir um núcleo, que inclui pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina e um ou mais ingredientes opcionais, tais como corantes opcionais, ceras opcionais, e combinações dos mesmos; e um revestimento, que inclui um gel de poliéster, que inclui pelo menos uma resina amorfa, tal como poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno), e

combinações dos mesmos, em que cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso do gel de poliéster estão reticulados.

Em modalidades, um processo da presente descrição pode incluir por em contato pelo menos uma resina amorfa com pelo menos uma resina cristalina em uma dispersão, que inclui pelo menos um tensoativo; por em contato a dispersão com um corante opcional, pelo menos um tensotivo, e uma cera opcional, para formar partículas pequenas; agregar as partículas pequenas; por em contato as partículas pequenas com um látex de gel de poliéster, que inclui pelo menos uma resina amorfa, tal como poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno), e combinações dos mesmos, para formar um revestimento sobre as partículas pequenas; coalescer as partículas pequenas que possuem o revestimento para formar partículas de toner; e recuperar as partículas de toner.

Breve Descrição dos Desenhos

Diversas modalidades da presente descrição são descritas abaixo, no presente, com referência à figura, na qual:

figura 1 é um gráfico, que compara a viscosidade de um toner da presente invenção, que possui um gel de poliéster no revestimento, com um toner de controle; e

figura 2 é um gráfico que compara a carga (tanto na zona A como na zona C) de um toner da presente descrição, que possui um gel de poliéster no revestimento, com um toner de controle.

Descrição Detalhada

A presente descrição põe à disposição partículas de toner, com

propriedades de carga e brilho desejáveis. As partículas de toner possuem uma configuração de núcleo-revestimento, com um gel de poliéster ou poliéster parcialmente reticulado no núcleo, no revestimento, ou em ambos. O brilho do toner resultante pode estar reduzido pela presença do poliéster reticulado no núcleo e/ou no revestimento.

Resinas de núcleo

Qualquer resina de látex pode ser utilizada na formação de um núcleo de toner da presente descrição. Essas resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero apropriado. No caso de a resina de núcleo deva ser reticulada, pode ser utilizada qualquer resina de látex reticulável. Monômeros apropriados, úteis na formação da resina, incluem, mas não estão limitados a, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, diol, diácido, diamina, diéster, misturas dos mesmos, e similares. Qualquer monômero usado pode ser selecionado dependendo do polímero específico a ser utilizado.

Em modalidades, o polímero utilizado para formar o núcleo de resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. Nºs 6.593.049 e 6.756.176, cujas descrições estão, em cada caso, incorporadas integralmente ao presente por referência. Resinas apropriadas também podem incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina, tal como descrito na Patente U.S. Nº 6.830.860, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência.

Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada por reação de um diol com um diácido, na presença de um catalisador opcional. Para formar um poliéster cristalino, dióis orgânicos apropriados incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol e similares, dióis sulfo-alifáticos alcalinos, tais como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,2-propanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-

etandiol de lítio, 2-sulfo-1,3-etandiol de potássio, mistura dos mesmos e similares. O diol alifático pode, por exemplo, ser selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades, de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, em modalidades, de cerca de 45 a
 5 cerca de 53 por cento em mol, e o diol sulfo-alifático de álcoi pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol, em modalidades, de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos, incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila, selecionados para a preparação das resinas
 10 cristalinas, incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis,1,4-diacetoxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6 dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7 dicarboxílico, ácido ciclo-
 15 hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesocônico, um diácido ou anidrido dos mesmos; e um diéster sulfo-orgânico alcalino, tal como o sal de sódio, lítio ou potássio de dimetil-5-sulfo-isoftalato, anidrido dialquil-5-sulfo-isoftalato-4-sulfo-1,8-naftálico, ácido 4-sulfo-ftálico, dimetil-4-sulfo-ftalato, dialquil-4-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-
 20 3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfotereftálico, dimetil-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfotereftalato, sulfoetanodiol, 2-sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfo-hexanodiol, 3-sulfo-metilpentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilpentanodiol, ácido sulfo-p-hidroxibenzoico, sulfonato N,N-bis(2-hidroxi-
 25 etil)-2-aminoetano, ou misturas dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado, em modalidades, em uma quantidade de, por exemplo, de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades, de cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol, em modalidades, de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol, e o diácido sulfoalifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de
 30 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros

de etileno-propileno, copolímeros acetato de etileno-vinila, polipropileno, misturas dos mesmos e similares. Resinas cristalinas específicas podem estar baseadas em poliéster, tais como poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, poli(octileno-adipato) álcali, sendo que álcali é um metal, tal como sódio, lítio ou potássio. Exemplos de poliamidas incluem

poli(etileno-adipamida), poli(propileno-adipamida), poli(butileno-adipamida), poli(pentileno-adipamida), poli(hexileno-adipamida), poli(octileno-adipamida), poli(etileno-succinamida), poli(etileno-sebecamida). Exemplos de poli-imidas incluem poli(etileno-adipimida), poli(propileno-adipimida), poli(butileno-adipimida), poli(pentileno-adipimida), poli(hexileno-adipimida), poli(octileno-adipimida), poli(etileno-succinimida), poli(propileno-succinimida), e poli(butileno-succinimida).

A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes de toner, em modalidades, de cerca de 5 a cerca de 35 por cento em peso dos componentes de toner. A resina cristalina pode possuir diversos pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular de média numérica (M_n), tal como medido por cromatografia de permeação de gel (GPC) de, por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades, de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio em peso (M_w), de, por exemplo, cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades, de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, tal como determinado por Cromatografia de Permeação de Gel, usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular M_w/M_n da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades, de cerca de 2 a cerca de 4.

Exemplos de diácidos ou diésteres, incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila, selecionados para a preparação de poliésteres amorfos, incluem ácidos ou diésteres dicarboxílicos, tais como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis,1,4-diacetóxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aze-laico, diácido dodecânico, tereftalato de dimetila, tereftalato de dietila, dimetilisoftalato, dietilisoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetil-

succinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, diemtiladipato, dodecilsuccinato de dimetila, e combinações dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, em modalidades, de
5 cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol da resina, em modalidades, de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol da resina.

Exemplos de dióis utilizados para gerar o poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentenodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetil-
10 hexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis (hidroxietil)-bisfenol A, bis (2-hidroxipropil)-bisferol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietilenoglicol bis(hidroxietil)óxido, dipropileno glicol, dibutileno e combinações dos mesmos. A quantidade do diol selecionado pode variar e pode estar presente,
15 por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, em modalidades, de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol da resina, em modalidades, de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da resina.

Catalisadores de policondensação, que podem ser utilizados
20 tanto para poliésteres cristalinos como amorfos, incluem titanatos de tetralquila, óxido de dialquilestanho, tal como óxido de dibutilestanho, tetraalquilestanhos, tal como dilaurato de dibutilestanho, e hidróxidos de óxido de dialquilestanho, tal como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alquilzinco, dialquilzinco, óxido de zinco, óxido estanhoso, ou com-
25 binações dos mesmos. Esses catalisadores podem ser usados em quantidades de, por exemplo, de cerca de 0,01 por cento em mol a cerca de 5 por cento em mol, com base no diácido ou diéster básico, usado para gerar a resina de poliéster.

Em modalidades, resinas amorfas incluem, poliésteres, poliamidas,
30 das, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinil, polipropileno, combinações dos mesmos e similares. Exemplos de resinas amorfas,

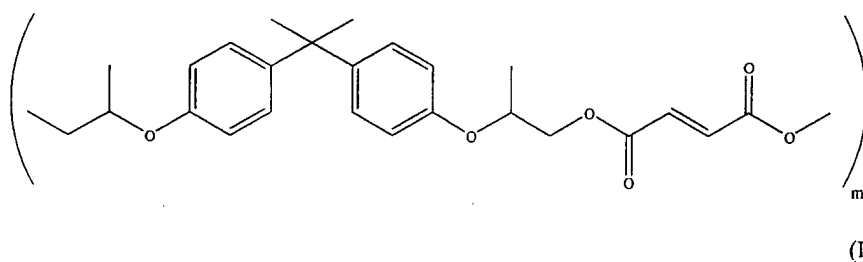
que podem ser utilizadas, incluem resinas de poli(estireno-acrilato), reticuladas, por exemplo, de cerca de 10 por cento a cerca de 70 por cento, resinas de poli(estireno-acrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) resinas de poli(estireno-metacrilato) reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno), resinas de poli(estireno-butadieno) reticuladas, resinas de poliéster sulfonadas de álcali, resinas de poliéster sulfonadas de álcali, ramificadas, resinas de poli-imida sulfonadas de álcali, resinas de poli-imida sulfonadas de álcali, ramificadas, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas de álcali, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas de álcali, reticuladas, resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) sulfonadas de álcali, reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno)sulfonadas de álcali, e resinas de poli(estireno-butadieno)sulfonadas de álcali, reticuladas. Resinas de poliéster sulfonadas de álcali, podem ser úteis em modalidades, tais como os sais metálicos ou de álcali de copoli(etileno-tereftalato)-copoli(etileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propileno-tereftalato)-copoli(propileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(dietileno-tereftalato)-copoli(dietileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propileno-dietileno-tereftalato)-copoli(propileno-dietileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propileno-butileno-tereftalato)-copoli(propileno-butileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(fumarato de bisfenol A propoxilado)-copoli(sulfo-isoftalato de bisfenol-A-5-propoxilado), copoli(fumarato de bisfenol-A-etoxilado)-copoli(sulfo-isoftalato de bisfenol-A-5-etoxilado) e copoli(maleato de bisfenol-A-etoxilado)-copoli(sulfo-isoftalato de bisfenol-A-5-etoxilado), e em que o metal de álcali é, por exemplo, um íon de sódio, lítio ou potássio.

Exemplos e outras resinas de látex ou polímeros apropriados, que podem ser utilizados, incluem, mas não estão limitados a, poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metacrilato de metilabutadieno), poli(metacrilato de etilabutadieno), poli(metacrilato de propilabutadieno), poli(metacrilato de butilabutadieno), poli(acrilato de metilabutadieno), poli(acrilato de etilabutadieno), poli(acrilato de propilabutadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metacrilato de metilaisopreno), poli(metacrilato de etilaisopreno), po-

li(metacrilato de propila-isopreno, poli(metacrilato de butila-isopreno), poli(acrilato de metila-isopreno), poli(acrilato de etila-isopreno), poli(acrilato de propila-isopreno), poli(acrilato de butila-isopreno); poli(estireno-acrilato de propila), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), [poli (estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-ácido acrílico) poli(estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila), e poli(acrilato de estireno-butila-acrilonitrila-ácido acrílico) e combinações dos mesmos. O polímero pode ser copolímeros de bloco, rando-
 5
 10

Em modalidades, uma resina de poliéster insaturado pode ser utilizada como uma resina de látex. Exemplos dessas resinas incluem os descritos na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja invenção está incorporada integralmente ao presente por referência. Exemplos de resinas de poliéster
 15 insaturado incluem, mas não estão limitados a, poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(copropoxilado de bisfenol bisfenol cofumarato coetoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno, poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(copropoxilado de bisfenol comaleato de bisfenol coetoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno, poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol-etoxilado), poli coitaconato de bisfenol butiloxilado)
 20 poli(copropoxilado de bisfenol coitaconato de bisfenol coetoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno) e combinações dos mesmos.

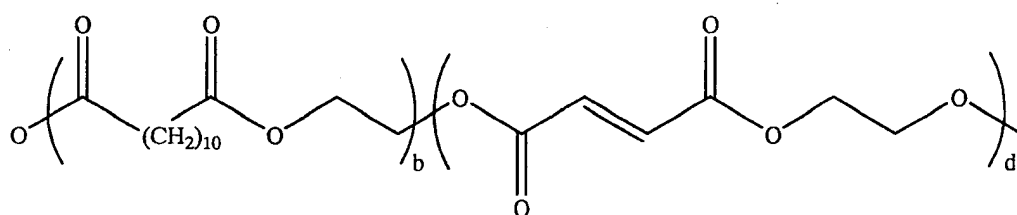
25 Em modalidades, uma resina de poliéster apropriada pode ser um poliéster amorfo, tal como uma resina de poli (bisfenol A cofumarato propoxilado), com a seguinte fórmula (I):



na qual m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

Um exemplo de uma resina de bisfenol A fumarato propoxilado, linear, que pode ser utilizada como uma resina de látex, está disponível sob o nome comercial de SPARII de Resana S/A Industrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas de bisfenol A fumarato propoxilado, que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis, incluem GTUF e FPESL-2 de Kao Corporation, Japão, e EM181635 de Reichold, Research Triangle Park, North Carolina e similares.

Resinas cristalinas apropriadas incluem as descritas na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência. Em modalidades, uma resina cristalina apropriada pode incluir uma resina composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



(II)

15

na qual b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000.

Por exemplo, em modalidades, uma resina de poli(bisfenol A cofumarato propoxilado) da fórmula I, tal como descrita acima, pode ser combinada com uma resina cristalina da fórmula II para formar um núcleo.

20

Em modalidades, uma resina utilizada para formar o núcleo pode estar parcialmente reticulada, o que pode ser chamado, em modalidades, de uma "resina de poliéster parcialmente reticulada" ou um "gel de poliéster". Em modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso do gel de poliéster podem estar reticulados, em modalidades, cerca de 5% em peso a cerca de 35% em peso do gel de poliéster podem estar reticulados.

25

Em modalidades, as resinas amorfas descritas acima podem estar parcialmente reticuladas para formar um núcleo. Por exemplo, uma

resina amorfa, que pode estar reticulada e é usada para formar uma partícula de toner de acordo com a presente descrição, pode incluir um poliéster amorfo, reticulado, da fórmula I acima. Métodos para formar o gel de poliéster incluem os que estão dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica. Por exemplo, a reticulação pode ser obtida combinando uma resina amorfa com um reticulador, algumas vezes chamado no presente, em modalidades, de um iniciador. Exemplos de reticuladores apropriados incluem, mas não estão limitados a, por exemplo, iniciadores de radicais livres ou térmicos, tais como peróxidos orgânicos e compostos de azo. Exemplos de peróxidos orgânicos apropriados incluem peróxidos de diacila, tais como, por exemplo, peróxido de decanoíla, peróxido de lauroíla e peróxido de benzoíla, peróxido de cetona, tais como, por exemplo, peróxido de ciclo-hexanona e metiletil cetona, peroxiésteres de alquila, tais como, por exemplo, neodecanoato de t-butil peróxi, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etil hexanoil peróxi)hexano, hexanoato de t-amil peróxi 2-etila, hexanoato de t-butila peróxi-2-etil, acetato de t-butil peróxi, acetato de t-amil peróxi, benzoato de t-butil peróxi, benzoato de t-amil peróxi, carbonato de oo-t-butil o-isopropil monoperóxi, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoil peróxi)hexano, carbonato de oo-t-butil o(2-etil hexil)mono peróxi, e carbonato de oo-t-amil, o-(2-etil hexil)mono carbonato, peróxidos de alquila, tais como, por exemplo, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peroxi)hexano, t-butil cumil peróxido, α,α -bis(t-butil peróxi)di-isopropil benzeno, di-t-butil peróxido e 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peróxi)hexina-3, hidroperóxidos de alquila, tais como, por exemplo, 2,5-di-hidro peróxi 2,5-dimetil hexano, hidroperóxido de cumeno, t-butil hidroperóxido e t-amil hidroperóxido, e peroxicetais de alquila, tais como, por exemplo, valerato de n-butil-4,4-di(t-butil peróxi), 1,1-di(t-butil peróxi)3,3,5-trimetil ciclo-hexano, 1,1-di(t-butil peróxi)ciclo-hexano, 1,1-di(t-amil peróxi)ciclo-hexano, 2,2-di(t-butil peróxi)butano, etil 3,3-di(t-butil peróxi)butirato e etil 3,3-di(t-amil peróxi)butirato, e combinações dos mesmos. Exemplos de compostos azo apropriados incluem 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), azobis-isobutironitrila, 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valerónitrila), 2,2'-azobis(metil butironitrila), 1,1'-azobis(ciano ciclo-hexano), outros compostos similares

conhecidos e combinações dos mesmos.

Embora qualquer iniciador apropriado possa ser usado, em modalidades, o iniciador pode ser um iniciador orgânico que é solúvel em qualquer solvente presente, mas não solúvel em água. Por exemplo, curvas características de meia-vida/temperatura para VAZO® 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), comercialmente obtível de E.I. du Pont de Nemours and Company, USA) mostra uma meia-vida maior do que cerca de 90 minutos, a cerca de 65°C e menos do que cerca de 20 minutos, a cerca de 80°C.

Quando utilizado, o reticulador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da resina, em modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso da resina.

O reticulador e a resina amorfa podem ser combinados por um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para formar o gel de poliéster reticulado. Em modalidades, o reticulador e a resina amorfa podem ser aquecidos para uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, em modalidades, de cerca de 40°C a cerca de 95°C, por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, em modalidades, de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas, para formar uma resina de poliéster reticulada ou gel de poliéster, apropriada para formar partículas de toner.

Em modalidades, as resinas amorfas combinadas utilizada no núcleo podem ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades, de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Em outras modalidade, as resinas combinadas utilizadas no núcleo podem ter uma viscosidade de fusão de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa*S, a cerca de 130°C, em modalidades, de cerca de 20 a cerca de 100.000 Pa*S;.

Podem ser usadas uma, duas ou mais resinas de toner. Em modalidades, onde duas ou mais resinas de toner são usadas, as resinas de toner podem estar em qualquer relação apropriada (por exemplo, relação em peso), tal como, por exemplo, cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

Em modalidades, a resina pode ser formada por métodos de po-

limerização de emulsão.

Toner

A resina descrita acima pode ser utilizada para formar composições de toner. Essas composições de toner podem incluir corantes, ceras e outros aditivos opcionais. Os toners podem ser formados utilizando qualquer método dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica.

Tensoativos

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

Podem ser utilizados um, dois ou mais tensoativos. Os tensoativos podem ser selecionados de tensoativos iônicos e tensoativos não-iônicos. Tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos estão abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos". Em modalidades, o tensoativo pode ser utilizado de tal modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 5% em peso da composição de toner, por exemplo, de cerca de 0,75% em peso a cerca de 4% em peso da composição de toner, em modalidades, de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

Exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de polioxietileno sorbitano, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenóxi poli(etilenoxi)etanol, obtenível de Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210®, ANTAROX 890® e ANTAROX

897®. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos apropriados incluem um copolímero de bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo os comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, em modalidades, SYNPERONIC PE/F 108.

5 Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos de sulfonados de dialquil benzenoalquila, ácidos, tais como ácido abítico, disponível de Aldrich, NEO-
10 GEN R®, NEOGEN SC®, obtido de Daiichi Koyo Seiyaku, combinações dos mesmos e similares. Outros tensoativos aniônicos apropriados incluem, em modalidades, DOWFAX® 2A1, um dissulfonato de óxido de alquildifenila da The Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são sulfonatos de dodecilbenzeno de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos
15 precedentes podem ser utilizados em modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos, que normalmente estão carregados positivamente, incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquilbenzil diemtil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C₁₂, C₁₅, C₁₇ tri-
20 metil amônio, sais haletos de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL® e ALKAQUAT®, obtenível de Alkaryl Chemical Company, SANIZOL® (cloreto de benzalcônio), obtenível de Kao Chemicals, e similares e misturas dos mesmos.

25 **Corantes**

Quanto ao corante a ser adicionado, diversos corantes apropriados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos, e similares, podem estar incluídos no toner. O corante pode estar incluído no toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner,
30 ou de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner, ou de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner.

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

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento baseadas em água, SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE de SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900[®], D6840[®], D7080[®], PYLAM OIL BLUE[®], PYLAM OIL YELLOW[®], PIGMENT BLUE 1[®], obteníveis de Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1[®], PIGMENT RED 48[®], LEMON CHROME YELLOW DCC 1206[®], E.D. TOLUIDINE RED[®] e BOM RED c[®], obteníveis de Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontário, NOVAPERM YELLOW FGL[®], HOSTAPERM PINK E[®], de Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA[®], obténivel de E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Em geral, os corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta ou amarelo, e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são tintura de quinacridona substituída com 2,9-dimetila e antraquinona, identificada no Color Index como CI 60710, CI Dispersed Red 15, tintura de diazo, identificada no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19, e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem pigmento de cobre tetra(octadecil sulfonamido)ftalocianina, x-cobre ftalocianina, relacionado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, e Anthra-threne Blue, identificado no Color Index como CI 69810, Special Blue X-2137, e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são diarilida amarela 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sul-

fonamida, identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, Ci Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonânida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGLj. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK®, e componentes de ciano também podem ser selecionadas como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) e tinturas coloridas, tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG1 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunspers Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD OS PA (Ugine Kuhlmann do Canadá), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bom Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos precedentes, e similares.

Cera

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

Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras com, por exemplo, um peso molecular em média de peso de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades, de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas, tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno, tais como obteníveis comercialmente de Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, POLYWAX®, ceras de polietileno de Baker Petrolite, emulsões de cera obteníveis de Michaelman, Inc. e Daniels Products Company, EPOLENE N-15®, obtenível comercialmente de Eastman Chemical Products, Inc. e VISCOL 550-P®, um polipropileno de peso molecular em média de peso baixa, obtenível de Sanyo Kasei K.K; ceras de origem vegetal, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagre e óleo de jojoba; ceras baseadas em animais, tais como cera de abelha; ceras baseadas em minerais e ceras baseadas em petróleo, tais como cera de montana, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina e cera de Fischer-Tropsch; ceras de ésteres, obtidas de ácido graxo alto e álcool alto, tais como estearil estearato e behenil behenato; ceras de ésteres obtidas de ácido graxo alto e álcool baixo monovalente ou multivalente, tais como butil estearato, propil oleato, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e pentaeritritol tetra-behenato; ceras de ésteres obtidas de ácido graxo alto e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila e tetraestearato de triglicerila; ceras de ésteres de ácido graxo alto de sorbitano, tal como monoestearato de sorbitano, e ceras de ésteres de ácido graxo alto de colesterol, tal como estearato de colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas, que podem ser usadas, incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550®, SUPERSLIP 6530®, obtenível de MicroPowder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190®, POLYFLUO 200®, POLYSILK 19®, POLYSILF 14®, obtenível de Micro Powder Inc., ceras mistas de amida, fluoradas, por exemplo, MICROSPERSION 19®, também obtenível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74®, 89®, 130®,

537® e 538®, todos obteníveis de SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados, obteníveis de Allied Chemical e Petrolite Corporation e SC John Wax. Misturas e combinações das ceras precedentes também podem ser usadas em modalidades. Ceras podem estar incluídas, por exemplo, como agentes de liberação de rolo de fusão.

Preparação de toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro da esfera de ação de alguém versado na técnica. Embora modalidades referentes à produção de partículas de toner estejam descritas abaixo com relação a processos de emulsão-agregação, qualquer método apropriado para preparar partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulamento, descritos nas Patentes U.S. N^{os} 5.290.654 e 5.302.486, cujas descrições estão, em cada caso, incorporadas integralmente ao presente por referência. Em modalidades, composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência, nos quais partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas para o tamanho de partícula de toner apropriado e depois coalescidas, para obter o formato e morfologia de partícula de toner final.

Em modalidades, composições de toner podem ser preparadas por processos de emulsão-agregação, tal como um processo que inclui agregar uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejado ou necessários, e emulsões, que incluem as resinas descritas acima, opcionalmente, em tensoativos, tais como descritos acima, e depois coalescer a mistura do agregado. Uma mistura pode ser preparada adicionando um corante e, opcionalmente, uma cera ou outros materiais, que também podem estar, opcionalmente, em uma dispersão(ões), incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões que contém a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido, tais como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para cerca de 4 a cerca de 5. Além disso, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a

mistura for homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada por mistura a cerca de 600 a cerca de 4.000 revoluções por minuto. A homogeneização pode ser realizada por qualquer meio apropriado, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de amostras IKA ULTRA TURRAX T50.

5 Após a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação apropriado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação apropriados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, hale-
10 tos de polialumínio, tais como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio, tal como sulfossilicato de polialumínio (PASS), e sais metálicos solúveis em água, incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumí-
15 nio de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre e combinações dos mesmos. Em modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura a uma temperatura que está abaixo da
20 temperatura de transição vítrea (T_g) da resina.

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

A fim de controlar a agregação e subsequente coalescência das partículas, em modalidades, o agente de agregação pode ser dosado à mistura ao longo do tempo. Por exemplo, o agente pode ser dosado à mistura
30 sobre um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades, de cerca de 30 a cerca de 200 minutos, embora mais ou menos tempo possa ser usado, conforme desejado ou necessário. A adição do agente tam-

bém pode ser feita enquanto a mistura é mantida sob condições de agitação, em modalidades, de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em outras modalidades, de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm, e a uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição vítrea da resina, tal como descrito acima, em modalidades, de cerca de 30°C a cerca de 90°C, em modalidades, de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

As partículas podem ser deixadas agregar-se até que seja obtido um tamanho de partícula desejado, predeterminado. Um tamanho desejado, predeterminado, refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido tal como determinado previamente à formação e o tamanho de partícula é monitorado durante o processo de crescimento, até que esse tamanho de partícula seja atingido. Amostras podem ser tiradas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Coulter Counter, para o tamanho de partícula médio. Portanto, a agregação pode continuar mantendo a temperatura elevada ou aumentando lentamente a temperatura, por exemplo, de cerca de 30°C para cerca de 99°C, e mantendo a mistura a essa temperatura por um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 10 horas, em modalidades, de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto a agitação é mantida, para obter as partículas agregadas. Quando o tamanho de partícula desejado, predeterminado, é alcançado, então o processo de crescimento é cessado. Em modalidades, o tamanho de partícula desejado, predeterminado, está dentro dos âmbitos de tamanho de partículas de toner mencionados acima.

O crescimento e a formação das partículas após a adição do agente de agregação podem ser realizados sob quaisquer condições apropriadas. Por exemplo, o crescimento e a formação podem ser realizados sob condições, nas quais ocorre a agregação, separada da coalescência. Para estágios de agregação e coalescência separados, o processo de agregação pode ser realizado sob condições de cisalhamento, a uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades, de cerca de 45°C a cerca de 80°C, que pode estar abaixo da temperatura de transição vítrea da resina, tal como descrito acima.

Quando o tamanho final desejado das partículas de toner é alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de cerca de 3 a cerca de 10, e em modalidades, de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, parar, o crescimento do toner. A base utilizada para parar o crescimento do toner pode incluir qualquer base apropriada, tais como, por exemplo hidróxidos de metal de álcoi, tais como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e similares. Em modalidades, ácido tetra-acético de etilenodiamina (EDTA) pode ser adicionado, para ajustar o pH para os valores desejados indicados acima.

Resina de revestimento

Em modalidades, depois da agregação, mas antes da coalescência, um revestimento pode ser aplicado às partículas agregadas. Em modalidades, uma resina utilizada para formar o revestimento pode estar parcialmente reticulada, que pode ser chamada, em modalidades, de uma "resina de poliéster parcialmente reticulada" ou um "gel de poliéster". A parte reticulada do gel pode ser determinada por qualquer método apropriado dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica, por exemplo, o gel pode ser dissolvido em um solvente apropriado, tal como tolueno, depois o peso dos insolúveis pode ser medido.

Em modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso da resina de revestimento podem estar reticulados, em modalidades, de cerca de 5% em peso a cerca de 35% em peso da resina de revestimento podem estar reticulados.

Resinas que podem ser utilizadas para formar um gel de poliéster como um revestimento incluem, mas não estão limitadas às resinas amorfas descritas acima para uso no núcleo. Em modalidades, uma resina amorfa, que pode ser reticulada e usada como um gel de poliéster para formar um revestimento de acordo com a presente descrição, pode incluir um poliéster amorfo, reticulado, da fórmula I acima. Métodos para formar o gel de poliéster incluem aqueles dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica. Por exemplo, a reticulação pode ser obtida combinando uma re-

sina amorfa com um reticulador, algumas vezes chamado, no presente, em modalidades, de um iniciador. Exemplos de reticuladores apropriados incluem, mas não estão limitados a, por exemplo, iniciadores de radicais livres ou térmicos, tais como peróxidos orgânicos e compostos de azo, descritos acima como apropriados para formar um gel no núcleo. Exemplos de peróxidos orgânicos apropriados incluem peróxidos de diacila, tais como, por exemplo, peróxido de decanoíla, peróxido de lauroíla e peróxido de benzoíla, peróxidos de cetona, tais como, por exemplo, peróxido de ciclo-hexanona e metiletil cetona, peroxiésteres de alquila, tais como, por exemplo, neodecanoato de t-butil peróxi, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etil hexanoil peróxi)hexano, hexanoato de t-amil peróxi 2-etil, hexanoato de t-butil peróxi-2-etil, acetado de t-butil peróxi, acetato de t-amil peróxi, benzoato de t-butil peróxi, benzoato de t-amil peróxi, carbonato de oo-t-butil o-isopropil monoperóxi, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoil peróxi)hexano, carbonato de oo-t-butil o(2-etil hexil)mono peróxi, e carbonato de oo-t-amil o-(2-etil hexil)mono peróxi, peróxidos de alquila, tais como, por exemplo, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peroxi)hexano, t-butil cumil peróxido, α,α -bis(t-butil peróxi)di-isopropil benzeno, di-t-butil peróxido e 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peróxi)hexina-3, hidroperóxidos de alquila, tais como, por exemplo, 2,5-di-hidro peróxi 2,5-dimetil hexano, hidroperóxido de cumeno, t-butil hidroperóxido e t-amil hidroperóxido, e peroxicetais de alquila, tais como, por exemplo, n-butil-4,4-di(t-butil peróxi)valerato, 1,1-di(t-butil peróxi)3,3,5-trimetil ciclo-hexano, 1,1-di(t-butil peróxi)ciclo-hexano, 1,1-di(t-amil peróxi)ciclo-hexano, 2,2-di(t-butil peróxi)butano, butirato de etil 3,3-di(t-butil peróxi) e butirato de etil 3,3-di(t-amil peróxi), e combinações dos mesmos. Exemplos de compostos azo apropriados incluem 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), azobis-isobutironitrila, 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valerionitrila), 2,2'-azobis(metil butironitrila), 1,1'-azobis(ciano ciclo-hexano), outros compostos similares conhecidos e combinações dos mesmos.

Embora qualquer iniciador apropriado possa ser usado, em modalidades, o iniciador pode ser um iniciador orgânico que é solúvel em qualquer solvente presente, mas não solúvel em água. Por exemplo, curvas ca-

racterísticas de meia-vida/temperatura para VAZO® 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), comercialmente obtenível de E.I. du Pont de Nemours and Company, USA) mostram uma meia-vida maior do que cerca de 90 minutos, a cerca de 65°C e menos do que cerca de 20 minutos, a cerca de 80°C.

Quando utilizado, o reticulador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da resina, em modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso da resina.

O reticulador e a resina amorfa podem ser combinados por um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para formar o gel de poliéster reticulado. Em modalidades, o reticulador e a resina amorfa podem ser aquecidos para uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, em modalidades, de cerca de 30°C a cerca de 95°C, por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, em modalidades, de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas, para formar uma resina de poliéster reticulada ou gel de poliéster, apropriada para o uso como um revestimento.

Uma única resina de poliéster reticulada pode ser usada como o revestimento ou, em modalidades, uma primeira resina de poliéster reticulada pode ser combinada com outras resinas para formar um revestimento. Por exemplo, em modalidades, uma resina amorfa reticulada pode ser combinada com resinas amorfas adicionais, para formar um revestimento de gel de poliéster. Múltiplas resinas podem ser utilizadas em quaisquer quantidades apropriadas. Em modalidades, uma primeira resina de poliéster amorfa, reticulada, por exemplo, uma resina amorfa reticulada da fórmula I acima, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina de revestimento total, em modalidades, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina de revestimento total. Desse modo, em modalidades, uma segunda resina pode estar presente na resina de revestimento em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina de revestimento total, em modalidades, de cerca de 10 por cento em peso a

cerca de 70 por cento em peso da resina de revestimento.

A resina de revestimento reticulada pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica. Em modalidades, a resina de poliéster reticulado, utilizada para formar o revestimento, pode ser combinada com um tensoativo descrito acima, para formar uma emulsão. A emulsão que possui a resina de poliéster reticulado pode ser combinada com as partículas agregadas descritas acima, de modo que o revestimento é formado sobre as partículas agregadas. Quando o gel está em uma emulsão, a emulsão de gel pode possuir de cerca de 1 por cento de sólidos em peso da emulsão a cerca de 80 por cento de sólidos em peso da emulsão, em modalidades, de cerca de 5 por cento de sólidos em peso da emulsão a cerca de 60 por cento em peso de sólidos em peso da emulsão.

A formação do revestimento sobre as partículas agregadas pode ocorrer durante o aquecimento para uma temperatura elevada, em modalidades, de cerca de 35°C a cerca de 99°C, em modalidades, de cerca de 40°C a cerca de 80°C. A formação do revestimento pode ocorrer por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 5 horas, em modalidades, de cerca de 5 minutos a cerca de 3 horas.

Utilizando o gel de poliéster para formar um revestimento permite o uso de temperaturas altas na formação do revestimento e a subsequente coalescência das partículas de toner, desse modo, expandindo a latitude do processo, enquanto impede o poliéster cristalino de migrar para a superfície das partículas de toner.

25 **Coalescência**

Subsequentemente à agregação para o tamanho de partícula desejado e aplicação da resina de revestimento descrita acima, as partículas podem então ser coalescidas para o formato final desejado, sendo que a coalescência é obtida, por exemplo, por aquecimento da mistura para uma temperatura apropriada. Essa temperatura pode ser, em modalidades, de cerca de 0°C a cerca de 50°C mais alta do que o início do ponto de fusão da resina de poliéster cristalina utilizada no núcleo, em outras modalidades, de

cerca de 5°C a cerca de 30°C mais alta do que o início do ponto de fusão da resina de poliéster cristalina utilizada no núcleo. Por exemplo, utilizando o gel de poliéster na formação de um revestimento, tal como descrito acima, em modalidades, a temperatura para a coalescência pode ser de cerca de 40°C a cerca de 99°C, em modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 95°C. Podem ser usadas temperaturas mais altas ou mais baixas, sendo que entende-se que a temperatura é uma função das resinas usadas.

A coalescência também pode ser realizada com agitação, por exemplo, a uma velocidade de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em modalidades, de cerca de 100 rpm a cerca de 600 rpm. A colascência pode ser realizada sobre um período de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, em modalidades, de cerca de 5 minutos a cerca de 10 horas.

Após a coalescência, a mistura pode ser resfriada para temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método de resfriamento apropriado pode incluir introduzir água fria em uma camisa em torno do reator. Depois do resfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água, e depois secas. A secagem pode ser realizada por qualquer método apropriado para secagem, incluindo, por exemplo, secagem por congelamento.

Como a resina de poliéster utilizada para formar o revestimento é um gel, a resina de revestimento pode ser capaz de impedir qualquer resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner. Além disso, a resina de revestimento pode ser menos compatível com a resina cristalina utilizada na formação do núcleo, o que pode resultar em uma temperatura de transição vítrea (Tg) mais alta do toner. Por exemplo, partículas de toner com um revestimento da presente invenção podem ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades, de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Essa Tg mais alta, em modalidades, pode aperfeiçoar características de bloqueamento e carga das partículas de toner, incluindo carga da zona A.

O gel utilizado para formar o revestimento também pode ter uma

alta viscosidade, de cerca de 10.000.000 Poise a cerca de 50.000.000 Poise, à temperatura de coalescência de, por exemplo de 60°C a cerca de 90°C, em modalidades, de cerca de 65°C a cerca de 80°C, o que também pode ser importante para impedir a resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner e, desse modo, aperfeiçoar a carga da zona A. Como a resina de poliéster utilizada para formar o revestimento está reticulada e na forma de um gel, a resina de revestimento pode ser capaz de impedir qualquer resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner.

Além disso, toners da presente invenção, com um gel no revestimento, podem apresentar excelentes características de trabalho de impressão em offset de documentos, bem como brilho de pico reduzido, em modalidades, de cerca de 20 unidades de brilho de Gardner (ggu) a cerca de 100 ggu, em outras modalidades, de cerca de 40 ggu a cerca de 80 ggu, o que pode ser desejável para reprodução de texto e imagens, uma vez que alguns usuários fazem objeção ao alto brilho e ao diferencial que pode ocorrer entre baixo brilho e alto brilho. Embora não limitado por qualquer teoria, a redução no brilho de pico pode dever-se à viscosidade mais alta das composições de toner, que, tal como observado acima, pode dever-se à viscosidade mais alta do gel utilizado para formar o revestimento. Toners da presente invenção também tem excelentes propriedades de dobramento MFT.

Em modalidades, o gel de poliéster utilizado para formar o revestimento pode estar presente em uma quantidade de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso das partículas de toner secas, em modalidades, de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 35 por cento em peso das partículas de toner secas.

Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner também podem conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou necessário. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do toner, em modalidades, de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do toner. Exemplos de agentes de controle de carga apropriados inclu-

em compostos de amônio quaternários, inclusive de haletos de alquilpiridínio; bissulfatos; compostos de alquilpiridínio, incluindo os descritos na Patente U.S. Nº 4.298.672, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência; composições de sulfato e sulfonato orgânicas, incluindo
5 as descritas na Patente U.S. Nº 4.338.390 cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência; tetrafluorboratos de cetilpirínio; diestearildimetilamônio metilsulfato; sais de alumínio, tais como BONTRON E84® ou E88® (Hodogaya Chemical); combinações dos mesmos, e similares. Esses agentes de controle de casrga podem ser simultaneamente com
10 a resina de revestimento descrita acima ou após a aplicação da resina de revestimento.

Também podem ser adicionadas às partículas de toner partículas de aditivo externo, incluindo aditivos auxiliares de fluxo, aditivos esses que podem estar presentes na superfície das partículas de toner. Exemplos
15 desses aditivos incluem óxidos metálicos, tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, misturas dos mesmos, e similares; sílicas coloidais e amorfas, tal como AEROSIL®, sais metálicos e sais metálicos de ácidos graxos, inclusive de estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério, e misturas dos mesmos. Cada um desses aditivos externos pode estar
20 presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso do toner, em modalidades, de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do toner. Aditivos apropriados incluem os descritos nas Patentes U.S. Nºs 3.590.000, 3.800.588 e 6.214.507, cujas descrições estão incorporadas integralmente ao presente por referên-
25 cia. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina de revestimento descrita acima ou após a aplicação da resina de revestimento.

Em modalidades, toners da presente descrição podem ser utilizados como toners de fusão ultrabaixa (ULM). Em modalidades, as partículas de toner seco com o revestimento da presente descrição podem ter, excluindo os aditivos de superfície externos, as seguintes características:
30

(1) Diâmetro médio volumétrico (também chamado de "diâmetro

de partícula médio volumétrico") de cerca de 3 a cerca de 25 μm , em modalidades, de cerca de 4 a cerca de 15 μm , em outras modalidades, de cerca de 5 a cerca de 12 μm .

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

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

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

Toners produzidos de acordo com a presente invenção podem possuir excelentes características de carga, quando expostos a condições de umidade relativa (RH) extremas. A zona de baixa umidade (zona C) pode ser de cerca de 10°C/15% de RH, enquanto a zona de alta umidade (zona A) pode ser de cerca de 28°C/85% de RH. Toners da presente invenção podem possuir uma carga de zona A de cerca de -3 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -35 $\mu\text{C/g}$, em modalidades, de cerca de -4 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -30 $\mu\text{C/g}$, uma carga de toner de origem por relação em massa (Q/M) de cerca de -3 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -35 $\mu\text{C/g}$, em modalidades, de cerca de -4 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -30 $\mu\text{C/g}$, e uma carga triboelétrica final de -10 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -45 $\mu\text{C/g}$, em modalidades, de cerca de -12 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -40 $\mu\text{C/g}$.

De acordo com a presente invenção, a carga das partículas de

toner pode ser aumentada, de modo que menos aditivos de superfície possam ser necessários, e a carga final de toner pode, desse modo, ser mais alta para satisfazer as necessidades de carga da máquina.

Reveladores

5 As partículas de toner obtidas desse modo podem ser formuladas para uma composição de revelador. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas de veículo, para obter uma composição de revelador de dois componentes. A concentração de toner no revelador pode ser de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do revelador, em
10 modalidades, de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do revelador.

Veículos

 Exemplos de partículas de veículo que podem ser utilizadas para mistura com o toner incluem as partículas que são capazes de obter triboeletricamente uma carga de polaridade oposta à das partículas do toner. Exemplos ilustrativos de partículas de veículo apropriadas incluem zircônio granulado, silício granulado, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, dióxido de silício e similares. Outros veículos incluem os descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

20 As partículas de veículo selecionadas podem ser usadas com ou sem um revestimento. Em modalidades, as partículas de veículo podem incluir um núcleo com um revestimento sobre o mesmo, que pode ser formado por uma mistura de polímeros, que não estão em proximidade imediata na série triboelétrica. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, tais como
25 resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de metila, e/ou silanos, tais como trietóxi silano, tetrafluoretilenos, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, revestimentos que contêm fluoreto de polivinilideno, obtentíveis, por exemplo, como KYNAR 301F®, e/ou polimetilmetacrilato, por exemplo, com um peso molecular médio ponderal de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tal como obtível comercialmente de Soken, podem ser usados. Em modalidades, fluoreto de polivinilideno e polimetilmetacrilato (PMMA) podem ser misturados em proporções
30

de cerca de 30 para cerca de 70% em peso, a cerca de 70 para cerca de 30% em peso, em modalidades, de cerca de 40 para cerca de 60% em peso, a cerca de 60 para cerca de 40% em peso. O revestimento pode ter um peso de revestimento de, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do veículo, em modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso do veículo.

Em modalidades, PMMA pode estar opcionalmente copolimerizado com qualquer comonômero desejado, desde que o copolímero resultante conserve um tamanho de partícula apropriado. Comonômeros apropriados podem incluir monoalquil- ou dialquilaminas, tais como metacrilato de diemtilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopropilaminoetila ou metacrilato de t-butilaminoetila ou similares. As partículas de veículo podem ser preparadas misturando o núcleo de veículo com polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades, de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas de veículo revestidas, até a aderência das mesmas no núcleo de veículo por impacto mecânico e/ou atração eletrostática.

Diversos meios apropriados, eficientes, podem ser usados para aplicar o polímero à superfície das partículas de núcleo de veículo, por exemplo, mistura por rolamento de cascata, tombamento, trituração, agitação, pulverização de nuvem de pó eletrostática, leito fluidificado, processamento por disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos, e similares. A mistura das partículas de núcleo de veículo e polímero pode depois ser aquecida para possibilitar ao polímero fundir-se e unir-se às partículas de núcleo de veículo. As partículas de veículo revestidas podem depois ser resfriadas e, depois, classificadas para um tamanho de partícula desejado.

Em modalidades, veículos apropriados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, com 25 a cerca de 100 μm de tamanho, em modalidades, com cerca de 50 a cerca de 75 μm de tamanho, revestidas com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades, com cerca de 0,7% a

cerca de 5% em peso, de uma mistura de polímero condutor, incluindo, por exemplo, metacrilato e negro-de-fumo, usando o processo descrito nas Patentes U.S. N^{os} 5.236.629 e 5.330.874.

5 As partículas de veículo podem ser misturadas com as partículas de toner em diversas combinações apropriadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de toner. Mas, diferentes toners e porcentagens de veículo podem ser usados para obter uma composição de revelador com características desejadas.

Formação de imagens

10 Os toners podem ser utilizados para processos eletrostatográficos ou xerográficos, incluindo os descritos na Patente U.S. N^o 4.295.990, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência. Em modalidades, qualquer tipo de sistema de revelação de imagens pode ser usado em um dispositivo de revelação de imagens, incluindo, por exemplo, 15 revelação por escova magnética, revelação por "jumping" de um componente, revelação híbrida sem remoção (HSD) e similares. Esses e sistemas de revelação similares estão dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica.

Processos de formação de imagens incluem, por exemplo, preparar uma imagem com um dispositivo xerográfico, incluindo um componente 20 de carga, um componente de formação de imagem, um componente fotocondutor, um componente revelador, um componente de transferência e um componente de fusão. Em modalidades, o componente revelador pode incluir um revelador preparado por mistura de um veículo com uma composição 25 de toner descrita no presente. O dispositivo xerográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade em preto e branco, uma impressora a cores, e similares.

Quando a imagem está formada com toners/reveladores por meio de um método de revelação de imagem apropriado, tal como qualquer 30 um dos métodos acima mencionados, a imagem pode depois ser transferida para um meio receptor de imagem, tal como papel e similar. Em modalidades, os toners podem ser usados na revelação de uma imagem em um dis-

positivo de revelação de imagem utilizando um elemento de rolamento de fusão. Elementos de rolamento de fusão são dispositivos de fusão de contato, que estão dentro da esfera de ação dos que são versados na técnica, nos quais o calor e a pressão do rolo podem ser usados para fundir o toner no meio receptor de imagem. Em modalidades, o elemento de fusão pode ser aquecido para uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner, por exemplo, para temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em modalidades, de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades, de cerca de 90°C a cerca de 140°C, depois ou durante a fusão sobre o substrato receptor da imagem.

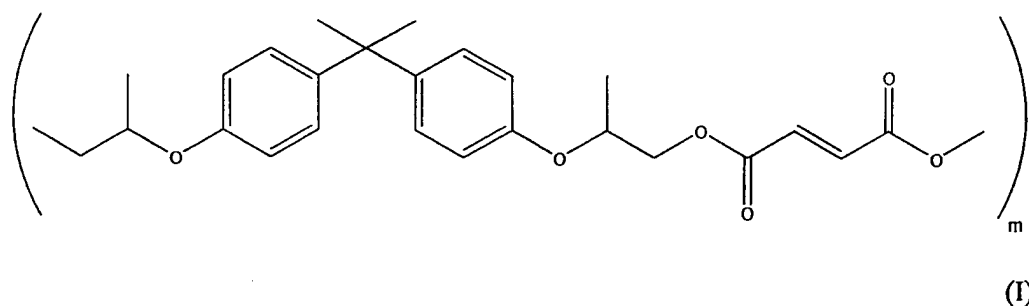
Em modalidades, quando a resina de toner é reticulável, essa reticulação pode ser realizada em qualquer modo apropriado. Por exemplo, a resina de toner pode ser reticulada durante a fusão do toner no substrato, onde a resina de toner é reticulável à temperatura de fusão. A reticulação também pode ser efetuada por aquecimento da imagem fundida para uma temperatura, à qual a resina de toner é reticulada, por exemplo, em uma operação de pós-fusão. Em modalidade, a reticulação pode ser efetuada à temperatura de cerca de 160°C ou menos, em modalidades, de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em outras modalidades, de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

Os exemplos abaixo estão sendo apresentados para ilustrar modalidades da presente invenção. Esses exemplos pretendem ser apenas ilustrativos e não pretendem limitar o alcance da presente descrição. Também, partes e porcentagens são em peso, a não ser quando indicado de outro modo. Tal como usada no presente, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

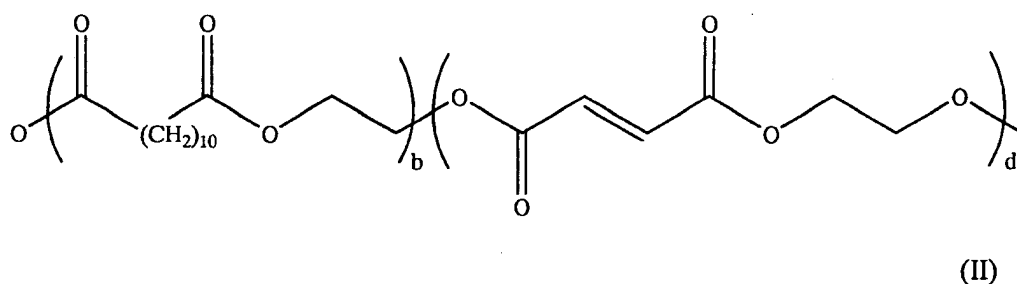
Exemplos

Exemplo comparativo 1

Cerca de 397,99 gramas de uma resina amorfa lienar em uma emulsão (cerca de 17,03% em peso de resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. A resina amorfa linear era da seguinte fórmula:



na qual m era de cerca de 5 a cerca de 1000 e foi produzida seguindo os procedimentos descritos na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência. Cerca de 74,27 gramas de uma resina de poliéster cristalino insaturado, composta de etilenoglicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodióico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



na qual b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000 em uma emulsão (cerca de 19,98% em peso de resina), sintetizada seguindo os procedimentos descritos na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição está incorporada integralmente ao presente por referência, e cerca de 29,24 gramas de um pigmento ciano, Pigment Blue 15:3 (cerca de 17% em peso) foram adicionados ao béquer. Cerca de 36 gramas de $Al_2(SO_4)_3$ (cerca de 1% em peso) foram adicionados como agente floculação, sob homogeneização, misturando a mistura a cerca de 3000 a 4000 rpm.

A mistura foi subsequentemente transferida para um reator de Buchi de 2 litros, e aquecida para cerca de 45,9°C para agregação e misturada a uma velocidade de cerca de 750 rpm. O tamanho das partículas foi monitorado com um Coulter Counter, até que o tamanho das partículas atingisse o tamanho de partícula volumétrico médio de cerca de 6,83 μm , com uma Distribuição de Tamanho Geométrica ("GSD") de cerca de 1,21.

Cerca de 198,29g da emulsão acima, com a resina de fórmula I,

foram então adicionados nas partículas, para formar uma casca nas mesmas, resultando em partículas que possuam uma estrutura de núcleo/casca de tamanho médio de partícula de cerca de 8,33 μM , e GSD de cerca de 1,21.

5 Depois, o pH da pasta fluida de reação foi aumentado para cerca de 6,7 por adição de NaOH, seguida da adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base em toner seco), para congelar, isto é, parar, o crescimento do toner. Depois de parar o crescimento do toner, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 69°C e mantida a essa temperatura por cerca de 1 hora
10 para coalescência.

As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula volumétrico, médio, final de cerca de 8,07, uma GSD de cerca de 1,22 e uma circularidade de cerca de 0,976.

A pasta fluida de toner foi depois resfriada para temperatura ambiente, separada por peneiramento (utilizando uma peneira de 25 μm) e filtrada, seguida de lavagem e secagem por congelação.

Exemplo 1

Um látex de gel foi preparado do seguinte modo. Cerca de 125 gramas da resina de fumarato de bisfenol A propoxilada, amorfa, da fórmula
20 I, tal como descrita no Exemplo Comparativo 1, acima, com um número de ácido de cerca de 17, tal como medido por titulação com KOH, foram combinados com cerca de 3,75 gramas de iniciador térmico de radicais livres VAZO®52 (E.I. du Pont de Nemours and Company, USA) em um béquer de 2
litros, contendo cerca de 919 gramas de acetato de etila. A mistura foi agitada a cerca de 250 revoluções por minuto (rpm) e aquecida para cerca de
25 67°C para dissolver a resina e o iniciador no acetato de etila.

Cerca de 4,37 gramas de bicarbonato de sódio e cerca de 1,34 grama (46,8% em peso) de DOWFAX®2A1, um dissulfonato de alquildifenol óxido (da The Dow Chemical Company, Midland, MI) foram carregados em
30 um reator de balão de vidro Pyrex, contendo cerca de 708 gramas de água deionizada e aquecidos para cerca de 67°C. A homogeneização dessa solução de água aquecida no reator de balão de vidro de 4 litros ocorreu utili-

zando um homogeneizador IKA Ultra Turrax T50, a cerca de 4.000 revoluções por minuto por cerca de 30 minutos. A resina aquecida e a solução de iniciador foram depois despejadas lentamente na solução de água ao longo de um período de cerca de 10 minutos. A velocidade do homogeneizador foi aumentada para cerca de 10.000 revoluções por minuto e a homogeneização continuou por cerca de 30 minutos. Ao ser completada a homogeneização, o reator de frasco de vidro e seu conteúdo foram colocados em uma camisa de aquecimento e ligados a um dispositivo de destilação. A mistura foi agitada a cerca de 400 revoluções por minuto e a temperatura da mistura foi aumentada para cerca de 80°C a cerca de 1°C por minuto, para destilar o acetato de etila da mistura. A agitação continuou a cerca de 8°C por cerca de 120 minutos, seguida de resfriamento, a uma velocidade de cerca de 2°C por minuto, até que a mistura estivesse à temperatura ambiente.

A quantidade da parte reticulada do gel foi medida por um método de solubilidade de tolueno, que foi o seguinte. Aproximadamente 40 mg da emulsão de gel acima, que foi primeiramente seca, foram carregados em um frasco de cintilação de vidro, ao qual foram adicionados cerca de 20 ml de tolueno. A amostra foi agitada por cerca de quatro horas na regulagem baixa em um agitador de caixa. A dissolução da amostra em tolueno foi seguida de uma filtração no vácuo. A membrana coletora foi seca sob vácuo a cerca de 65°C por cerca de quatro horas e pesada para a % de gel retida. Cerca de 6% do gel produzido acima no Exemplo 1 foi determinada como estando reticulada.

O produto foi peneirado através de uma peneira de 20 microns e o pH foi ajustado para cerca de 7 com a adição de cerca de hidróxido de sódio a 1N. A emulsão de gel resultante incluiu cerca de 32,72 por cento em peso de sólidos em água, e tinha um diâmetro médio volumétrico de cerca de 153 nanômetros, tal como medido com um analisador de tamanhos de partículas HONEYWELL MICROTRAC® UPA150. A temperatura de transição vítrea inicial era de cerca de 61,9°C, tal como medida por DSC.

Exemplo 2

Esse exemplo produziu partículas de toner, que possuíam uma

configuração de núcleo/revestimento, com cerca de 28% em peso de um gel de poliéster do Exemplo 1 no revestimento.

Cerca de 296,34 gramas da resina amorfa linear da fórmula I, tal como descrita no Exemplo Comparativo 1 acima, em uma emulsão (cerca de 17,02% em peso de resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. Cerca de 62,99 gramas da resina de poliéster cristalina, insaturada, mostrada como fórmula II no Exemplo Comparativo 1 acima, em uma emulsão (cerca de 17,53% em peso de resina) e cerca de 21,76 gramas de um pigmento ciano, Pigment Blue 15:3 (cerca de 17% em peso) foram adicionados ao béquer. Cerca de 26,79 gramas de $Al_2(SO_4)_3$ (cerca de 1% em peso) foram adicionados como agente de floculação, sob homogeneização, misturando a mistura a cerca de 3000 a 4000 rpm.

A mistura foi subsequentemente transferida para um reator de Buchi de 2 litros, e aquecida para cerca de 40°C para agregação e misturada a uma velocidade de cerca de 750 rpm. O tamanho das partículas foi monitorado com um Coulter Counter, até que o tamanho das partículas atingisse o tamanho de partícula volumétrico médio de cerca de 7,42 μm , com uma Distribuição de Tamanho Geométrica ("GSD") de cerca de 1,23.

Cerca de 76,8 gramas da emulsão de gel do Exemplo 1 acima foram adicionados como revestimento, resultando em partículas estruturadas como núcleo-revestimento, com um tamanho de partícula médio de cerca de 8,96 microns, e uma GSD de cerca de 1,23.

Depois, o pH da pasta fluida de reação foi aumentado para cerca de 6,13, usando NaOH, seguida da adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base em toner seco), para congelar, isto é, parar, o crescimento do toner. Depois de parar o crescimento do toner, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 90°C e mantida a essa temperatura por cerca de 0,5 hora para coalescência.

As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula final de cerca de 8,24 e uma GSD de cerca de 1,29 e uma circularidade de cerca de 0,953.

A pasta fluida de toner foi depois resfriada para temperatura

ambiente, separada por peneiramento (utilizando uma peneira de 25 μm) e filtrada, seguida de lavagem e secagem por congelação.

A reologia dos toners desse exemplo e do toner de controle do Exemplo Comparativo 1 acima foi determinada por método da etapa de temperatura dinâmica usando um Dynamic Stress Rheometer SR 5000, produzido por Maple Instruments Inc., seguindo as instruções do fabricante. Os resultados são apresentados na figura 1. Tal como pode ser visto na figura 1, a viscosidade do toner da presente descrição, que possui um gel de poliéster no revestimento, era muito mais alta do que a do toner do Exemplo Comparativo 1 (que tinha um poliéster, mas não um gel de poliéster no revestimento), a temperaturas mais elevadas (de cerca de 130°C a cerca de 160°C). A viscosidade aumentada nesse âmbito de temperatura possibilitou a redução do brilho de pico durante a fusão.

Características de fusão dos toners produzidos no Exemplo Comparativo 1 e nos exemplos também foram determinadas por testes de área de dobramento, temperatura de fixação mínima, brilho, impressão em offset de documentos e ensaios de impressão de vinil em offset.

Área de dobramento

A imagem de toner apresenta propriedades mecânicas, tal como dobramento, tal como determinado dobrando uma parte do substrato, tal como um papel com uma imagem de toner sobre o mesmo e quantificando o grau ao qual o toner na dobra se separa do papel. Uma boa resistência ao dobramento pode ser considerada um valor de menos de 1 mm, sendo que a largura média da imagem dobrada é medida imprimindo uma imagem sobre papel, seguida de (a) dobrando para dentro a área impressa na imagem, (b) passando sobre a imagem dobrada um rolo de cobre revestido de TEFLON padrão pesando cerca de 860 gramas, (c) desdobrando o papel e esfregando a tinta de solda da superfície com a imagem dobrada com um esfregão de algodão, e (d) medindo a largura média da área dobrada livre de tinta com um analisador de imagem. O valor do dobramento também pode ser informado em termos de área, especialmente quando a imagem é suficientemente dura para romper-se irregularmente no dobramento; medido em

termos de área, valores de dobramento de 100 milímetros correspondem a cerca de 1 mm em largura. Além disso, as imagens apresentam coeficientes de fratura, por exemplo, maiores do que a unidade. Da análise de imagem da área dobrada, é possível determinar se a imagem mostra uma única linha de rachadura pequena ou se é mais quebradiça e rachada mais facilmente. Uma única linha de rachadura na área dobrada dá um coeficiente de fratura de uma unidade, enquanto um dobramento altamente rachado apresenta um coeficiente de fratura maior do que a unidade. Quanto maior a rachadura, tanto maior o coeficiente de fratura. Toners, que apresentam propriedades mecânicas aceitáveis, que são apropriados para documentos de escritório, podem ser obtidos utilizando as resinas termoplásticas mencionadas acima. Mas, também há uma necessidade de aplicações xerográficas digitais para embalagens flexíveis sobre diversos substratos. Para aplicações de embalagens flexíveis, os materiais de toner precisam satisfazer muitas necessidades exigentes, tais como ser capaz de resistir às condições de altas temperaturas às quais são expostas no processo de embalagem e possibilitando uma resistência à pressão a quente das imagens. Outras aplicações, tais como livros e manuais, requerem que a imagem não seja impressa em offset de documento sobre a imagem adjacente. Essas exigências adicionais requerem sistemas de resina alternativos, por exemplo, que possuam propriedades de termofixação, de modo que resulte uma resina reticulada depois da fusão ou pós-fusão sobre a imagem de toner.

Temperatura de Fixação Mínima

A medição da Temperatura de Fixação Mínima (MFT) envolve dobrar uma imagem sobre papel fundida a uma temperatura específica, e rolar um peso padrão sobre a dobra. A imagem também pode ser dobrada usando um dobrador obtível comercialmente, tal como o dobrador de papel Duplo D-590. A imagem dobrada é depois desdobrada e analisada sob o microscópio e é determinado um grau numérico, com base na quantidade de dobramento mostrada na dobra. Esse procedimento é repetido a diversas temperaturas, até que seja obtida a temperatura de fusão mínima (que mostra muito pouco dobramento).

Brilho

O brilho da imagem (unidades de brilho de Gardner ou "ggu" foi medido usando um medidor de brilho BYK Gardner 75° para imagens de toner que foram fundidas a um âmbito de temperatura de rolo de fusão de cerca de 120°C a cerca de 210°C (o brilho da amostra era dependente do toner, da massa de toner por área de unidade, do substrato de papel, do rolo de fusão, e da temperatura de rolo de fusão).

Impressão em Ofsete de Documentos

Um procedimento de mapeamento de offset de documento padrão foi realizado do seguinte modo. Amostras de teste de cinco centímetros (cm) por cinco cm foram cortadas de imagens, tomando cuidado para que as folhas quando colocadas face a face, fornecessem tanto contato de toner para toner como de toner para papel. Um sanduíche de toner para toner e toner para papel foi colocado sobre uma placa de vidro limpa. Uma peça corrediça de vidro foi colocada sobre as amostras e depois um peso, com uma massa de 2000 gramas foi colocado sobre a peça corrediça de vidro. A placa de vidro foi depois inserida em uma câmara ambiental, a uma temperatura de 60°C, onde a umidade relativa foi mantida constante a 50%. Depois de 7 dias, as amostras foram removidas da câmara e deixadas esfriar para temperatura ambiente, antes de o peso ser removido. As amostras removidas foram separadas cuidadosamente. As amostras separadas foram montadas sobre uma folha de amostra e depois avaliadas visualmente com um Grau de Offset de Documento de 5,0 a 1,0, sendo que um grau mais baixo indica progressivamente mais offset de toner, vaiando de nenhum (5,0) a grave (1,0). O Grau 5,0 indica nenhuma offset de toner e nenhuma aderência de uma folha na outra. O Grau 4,5 indica uma aderência perceptível, mas nenhum offset de toner. O Grau 4 indica um offset de toner em quantidade muito pequena para a outra folha. O Grau 3 indica um offset da imagem de toner de menos de 1/3 para a outra folha, enquanto o Grau 1,0 indica um offset de imagem de toner de 1/2 para a outra folha. Em geral, uma avaliação de mais de ou igual a 3,0 é considerada como um offset mínimo aceitável, e uma avaliação de mais do que ou igual a 4,0 é desejável.

Impressão de Vinil em Offset

A impressão de vinil em offset foi avaliada do seguinte modo. Imagens de toner foram cobertas com um pedaço de vinila padrão (32% de plastificador de ftalato de dioctila), colocadas entre placas de vidro, carregadas com um peso de 250 gramas e colocadas em um forno ambiental, a uma pressão de 10 g/cm², 50°C e 50% de umidade relativa (RH). Depois de cerca de 24 horas, as amostras foram removidas do forno e deixadas esfriar para temperatura ambiente. A vinila e a imagem de toner foram cuidadosamente separadas, e avaliadas com referência a um procedimento de graduação de avaliação de vinil em offset, tal como descrito acima para offset de documento, sendo que os Graus 5,0 a 1,0 indicam quantidade progressivamente mais altas de offset de toner sobre a vinila, de nenhum (5,0) a grave (1,0). O Grau 5,0 indica nenhum offset de toner visível sobre o vinil e nenhuma deterioração do brilho a imagem. O Grau 4,5 não indica nenhum offset de toner, mas alguma deterioração do brilho da imagem. Uma avaliação maior do que ou igual a 4,0 é considerada como um grau aceitável.

Os resultados estão resumidos abaixo na Tabela 1.

Tabela 1

	Meta	Exemplo Comparativo 1	Exemplo 2
DCX+ (90gsm)papel			
Ofsete a Frio		113	125
Offset a Quente	>210	>210	>210
Tg40	≤175°C	142	N/A
Brilho@MFT	40ggu	38,0	22,7
Brilho@185°C	≥40	72,5	32,8
Brilho de Pico	≥50	72,6	36,1
MFT _{CA=855}	≤169°C	140	157
ΔMFT _{CA=85}	Brilho 40 & CA = 85	-34	-22
MFT/ΔMFT		142/34	N/A
FC _{CA=85}		4,34	4,55
Offset de Documento	≥1	1,00 (15,1)	1,50 (4,7)

(Toner-Toner) SIR (msLA)			
Offset de Documento	≥ 1	1,00 (1,5)	1,25 (2,1)
(Toner-Papel) SIR (% de toner)			
DC EG (120 gsm) papel			
T_{G40}	$\leq 175^{\circ}\text{C}$ 40ggu	141	196
Brilho@MFT		31,5	22,2
Brilho@185°C	≥ 40	80,2	33,8
Brilho de Pico	≥ 50	94,1	48,9
$MFT_{CA=85}$	$\leq 169^{\circ}\text{C}$	137	162
$\Delta MFT_{CA=85}$		-34	-20

MFT = Temperatura de fixação mínima (temperatura mínima à qual ocorre uma aderência aceitável do toner ao meio de suporte)

DCX = papel de Xerox não-revestido

DCEG = papel de Xerox revestido

5 gsm = gramas por metro quadrado

CA = área de dobramento

T_{G40} = Temperatura de fusão para atingir 40 unidades de brilho

Tal como pode ser visto dos dados acima na Tabela 1, os resultados de fusão demonstraram que o brilho da imagem foi dramaticamente reduzido com o gel de poliéster no revestimento do toner, embora ainda satisfazendo as especificações de MFT de dobramento.

Foram obtidas imagens de Micrografias Eletrônicas de Varredura (SEM). As imagens de SEM do toner que continha gel de poliéster no revestimento, produzido nesse Exemplo 2, que foi coalescido a 90°C, mostraram que o revestimento de alta viscosidade impediu o poliéster cristalino no núcleo de migrar para a superfície das partículas de toner, embora a temperatura de coalescência fosse muito mais alta do que o ponto de fusão do poliéster cristalino (em torno de 81°C). Em contraste, imagens de SEM do toner de controle do Exemplo Comparativo 1, que tinha em seu revestimento um poliéster que não estava reticulado, demonstraram que a coalescência teve de ser realizada a uma temperatura muito mais baixa do que o ponto de fusão do poliéster cristalino, para impedir que o poliéster cristalino se fundisse

ou chegasse à superfície do toner.

Também foram determinadas as características de carga do toner da presente descrição, com gel no revestimento, e do toner do Exemplo Comparativo I (sem gel). Os resultados são apresentados na figura 2, que compara a carga do toner da presente descrição com o toner do Exemplo Comparativo 1 (sem látex de gel), tanto na zona A como na zona C (na figura 2, Q/m é carga, AZ é zona A, CZ é zona C, 5M são 5 minutos, e 60M são 60 minutos). Tal como pode ser visto na figura 2, a adição de gel de poliéster aumentou dramaticamente a carga de toner na zona A e na zona C, em comparação com o toner do Exemplo Comparativo 1 (sem gel), o que mostra que adicionar um gel ao revestimento do toner, tal como descrito no presente, é muito melhor para impedir que o poliéster cristalino no núcleo migre para a superfície das partículas do toner, em comparação com o revestimento de controle, que não era um gel, independentemente da temperatura de coalescência.

Entende-se que diversas outras características e funções, além das descritas acima, ou alternativas das mesmas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que diversas alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos, atualmente não previstos ou não-esperados, podem ser feitos pelos que são versados na técnica, que também podem estar abrangidos pelas reivindicações abaixo. A não ser quando especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes das reivindicações não devem ser subentendidos ou implicados na descrição ou quaisquer outras reivindicações, no que se refere a qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor ou material específicos.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner, que compreende:

um núcleo, que compreende pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina e um ou mais ingredientes opcionais, selecionados do grupo que consiste em corantes opcionais, ceras opcionais e combinações dos mesmos; e

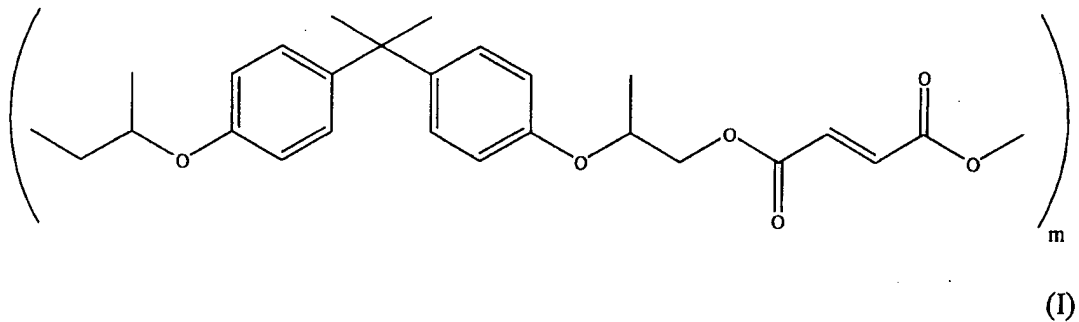
um revestimento, que compreende pelo menos uma resina amorfa, selecionada do grupo que consiste em poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno maleato), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno itaconato), e combinações dos mesmos, em que a resina amorfa no núcleo, a resina amorfa no revestimento, ou ambos, incluem um gel de poliéster.

2. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina amorfa do núcleo compreende um poliéster, selecionado do grupo que consiste em poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno maleato), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno itaconato), e combinações dos mesmos, e em que a resina amorfa do núcleo e a resina amorfa do revestimento podem ser iguais ou diferentes.

3. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo que consiste em poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, poli(octileno-adipato) álcali, em que álcali compreende um metal, selecionado do grupo que consiste em

sódio, lítio e potássio.

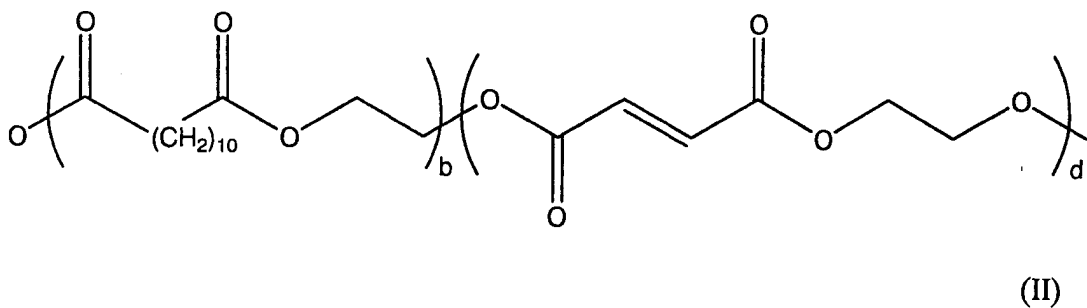
4. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos uma resina amorfa do revestimento compreende uma resina de poli(cofumarato de bisfenol A propoxilado) da fórmula:



5 na qual m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

5. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso do gel de poliéster estão reticulados.

6. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina cristalina é da fórmula:



10

na qual b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000.;

7. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que o corante compreende tinturas, pigmentos, combinações de tinturas, combinações de pigmentos e combinações de tinturas e pigmentos, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, e em que a cera é selecionada do grupo que consiste em poliolefinas, cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de su-
 magre, óleo de jojoba, cera de abelha, cera de montana, ozoquerita, cersi-
 na, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, estearato
 de estearila, beenato de beenila, estearato de butila, oleato de propila, mo-

15

20

noestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, pentarritrol tetrabeena-
to, monoestearato de dietilenglicol, diestearato de dipropilenglicol, diesteara-
to de diglicerila e tetraestearato de triglicerila, monoestearato de sorbitano,
estearato de colesterila, e combinações dos mesmos, presentes em uma
5 quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em
peso do toner.

8. Toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas
de toner são de um tamanho de cerca de 3 a 25 μm , possuem uma circulari-
dade de cerca de 0,93 a cerca de 1, possuem uma carga de toner de origem
10 por relação em massa de cerca de $-3 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-35 \mu\text{C/g}$, e possuem
um brilho de cerca de 20 ggu a cerca de 100 ggu.

9. Toner, que compreende

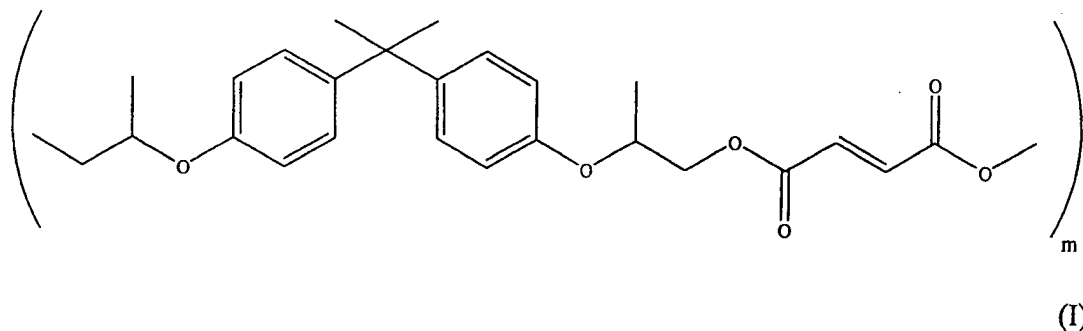
um núcleo, que compreende pelo menos uma resina amorfa,
pelo menos uma resina cristalina e um ou mais ingredientes opcionais, sele-
15 cionados do grupo que consiste em corantes opcionais, ceras opcionais e
combinações dos mesmos; e

um revestimento, que compreende pelo menos uma resina a-
morfa, selecionada do grupo que consiste em poli(cofumarato de bisfenol
propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bis-
20 fenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copro-
poxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(comaleato de bisfenol propoxila-
do), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxi-
lado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), po-
li(1,2-propileno maleato), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), po-
25 li(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado),
poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-
propileno itaconato), e combinações dos mesmos,

em que de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso do
gel de poliéster estão reticulados.

30 10. Toner de acordo com a reivindicação 9, em que a pelo menos
uma resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo que
consiste em poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-

adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, poli(octileno-adipato), em que álcali compreende um metal, selecionado do grupo que consiste em sódio, lítio e potássio, e em que a pelo menos uma resina amorfa do revestimento compreende uma resina de poli(cofumarato de bisfenol A propoxilado) da fórmula:



na qual m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

11. Toner de acordo com a reivindicação 9, em que o corante compreende tinturas, pigmentos, combinações de tinturas, combinações de pigmentos e combinações de tinturas e pigmentos, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, e em que a cera é selecionada do grupo que consiste em

5 poliolefinas, cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagre, óleo de jojoba, cera de abelha, cera de montana, ozoquerita, cerasina, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, estearato de estearila, beenato de beenila, estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, tetrabeenato de pentae-

10 ritritol, monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenglicol, diestearato de diglicerila tetraestearato de triglicerila, monoestearato de sorbitano, estearato de colesterila, e combinações dos mesmos, presentes em uma

15 quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso do toner.

12. Toner de acordo com a reivindicação 9, em que as partículas de toner são de um tamanho de cerca de 3 a 25 μm , possuem uma circularidade de cerca de 0,93 a cerca de 1, possuem uma carga de toner de origem por relação em massa de cerca de $-3 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-35 \mu\text{C/g}$, e possuem um brilho de cerca de 20 ggu a cerca de 100 ggu.

20

13. Toner de acordo com a reivindicação 9, em que a pelo menos uma resina amorfa no núcleo compreende um gel de poliéster.

14. Processo que compreende:

25 pôr em contato pelo menos uma resina amorfa com pelo menos uma resina

- cristalina em uma dispersão, que compreende pelo menos um tensoativo;
pôr em contato a dispersão com um corante opcional, pelo menos um tensoativo, e uma cera opcional, para formar partículas pequenas;
agregar as partículas pequenas;
- 5 pôr em contato as partículas pequenas com um látex de gel de poliéster, que compreende pelo menos uma resina amorfa, selecionada do grupo que consiste em poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno fumarato),
10 poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno maleato), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno itaconato), e combinações dos mesmos, para formar um revestimento sobre as partículas pequenas;
15 coalescer as partículas pequenas que possuem o revestimento, para formar partículas de toner; e
- 20 recuperar as partículas de toner.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a resina amorfa do núcleo é selecionada do grupo que consiste em poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno maleato), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno itaconato), e combinações dos mesmos,
30 em que a resina amorfa das partículas pequenas e a resina a-

morfa do revestimento podem ser iguais ou diferentes, e

em que a pelo menos uma resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo que consiste em poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) álcali, poli(octileno-adipato),

em que álcali compreende um metal, selecionado do grupo que consiste em sódio, lítio e potássio.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a resina amorfa nas partículas pequenas compreende um gel de poliéster.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que de cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso do gel de poliéster do revestimento estão reticulados e consistem em cerca de 2 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso do toner.

10 18. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o corante opcional compreende tinturas, pigmentos, combinações de tinturas, combinações de pigmentos e combinações de tinturas e pigmentos, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, e a cera opcional é selecionada do grupo que consiste em poliolefinas, cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagre, óleo de jojoba, 15 cera de abelha, cera de montana, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, estearato de estearila, beaato de beenila, estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, tetrabeenato de pentaeritritol, monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, 20 tetraestearato de triglicerila, monoestearato de sorbitano, estearato de colesterila, e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso do toner.

19. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que as partículas de toner são de um tamanho de cerca de 3 a 25 μm , possuem uma 25 circularidade de cerca de 0,93 a cerca de 1, possuem uma carga de toner de origem por relação em massa de cerca de $-3 \mu\text{C/g}$ a cerca de $-35 \mu\text{C/g}$, e possuem um brilho de cerca de 20 ggu a cerca de 100 ggu.

20. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a pelo menos uma resina amorfa nas partículas pequenas compreende um látex de 30 gel.

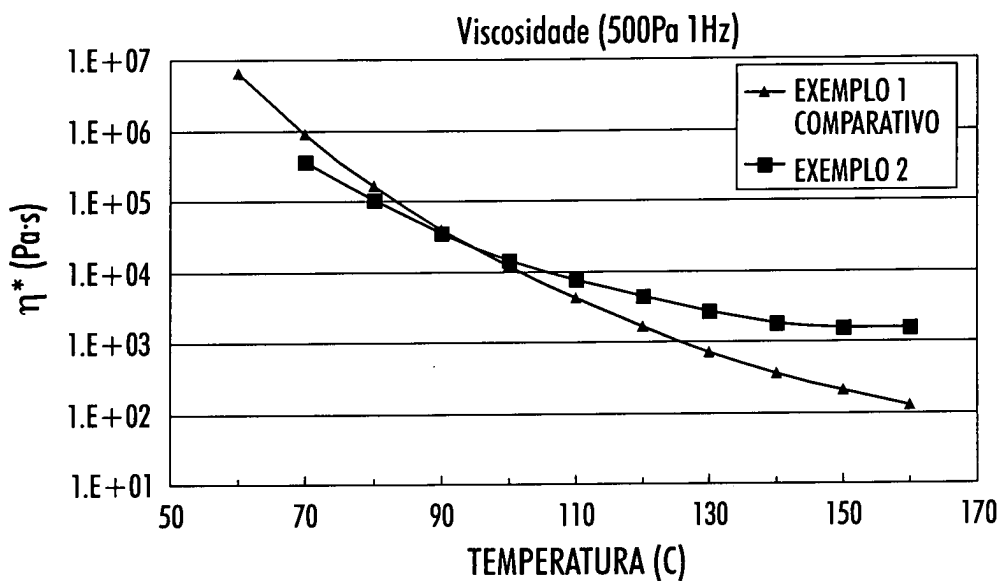


FIG. 1

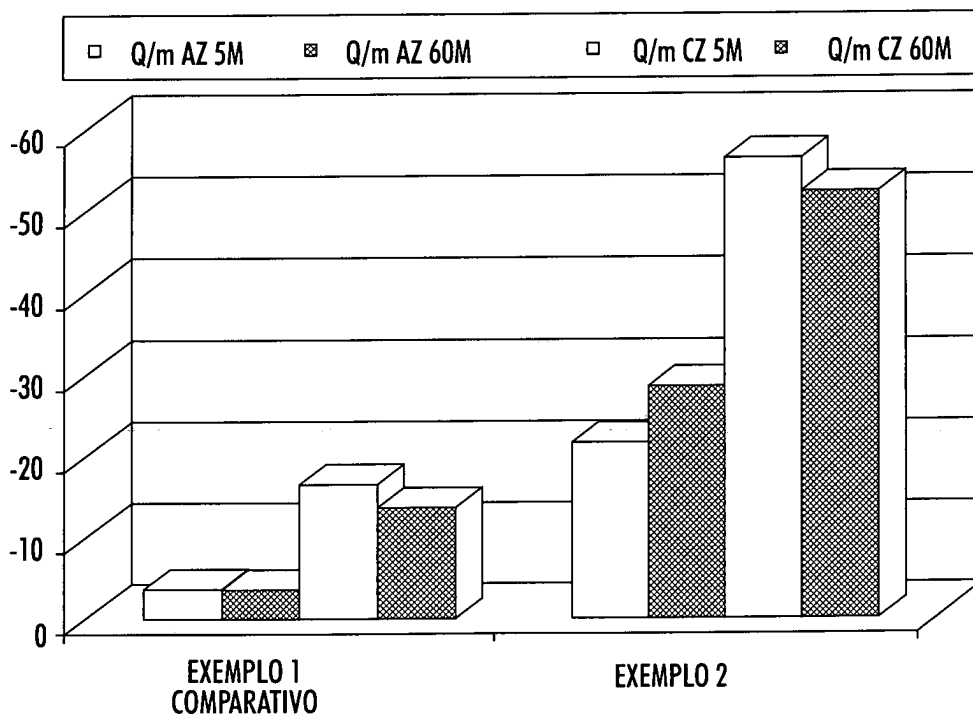


FIG. 2

P10902784-0

RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÕES DE TONER".

A presente invenção refere-se a partículas de toner que, em modalidades, incluem um núcleo e um revestimento, um dos quais ou ambos
5 podem incluir um gel de poliéster. O gel no revestimento e/ou núcleo pode impedir que uma resina cristalina no núcleo migre para a superfície do toner.