



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

**(11) PI 0604759-9 B1**

**(22) Data do Depósito: 14/11/2006**

**(45) Data de Concessão: 12/12/2017**



\* B R F I 0 6 0 4 7 5 9 B 1 \*

---

**(54) Título: TONER**

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

**(30) Prioridade Unionista: 14/11/2005 US 11/273,751**

**(73) Titular(es): XEROX CORPORATION**

**(72) Inventor(es): RAJ D. PATEL; DAVID J. SANDERS; TIE HWEE NG; STEPHAN V. DRAPPEL; SANDRA J. GARDNER; SONJA HADZIDEDIC; LOUIS V. ISGANITIS; TIMOTHY L. LINCOLN; KEVIN F. MARCELL**

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TONER".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

FUNDAMENTOS

A presente descrição é geralmente relacionada a toners con-  
5 tendo ceras destiladas ou fracionadas referidas aqui como cera ou ceras,  
e mais especificamente a toners preparados por processos de agregação  
de emulsão (EA) e de coalescência. As ceras em questão são ceras cris-  
talinas e têm um grau de cristalização. Os toners resultantes podem ser  
selecionados para processos eletrofotográficos, eletrostatográficos, xe-  
10 rográficos conhecidos, e para processos de formação de imagem, incluín-  
do cópia, impressão, fax, varredura, e máquinas semelhantes, e incluindo  
processos digitais, de imagem-em-imagem, de cor, de litografia, e seme-  
lhantes.

Em tecnologias reprográficas, tais como dispositivos xerográfi-  
15 cos e ionográficos, é desejado fornecer toners com alto brilho. Também é  
desejado fornecer toners que podem ser usados em um meio ambiente livre  
de óleo e a baixas temperaturas mínimas de fusão. Ainda é desejado forne-  
cer toners que podem ser usados em impressão e/ou cópia de alta - veloci-  
dade e máquinas semelhantes.

20 Toners de acordo com estes modalidades, fornecem caracte-  
rísticas de fusão desejadas incluindo, por exemplo, características de des-  
prendimento, tais como força de extração menor do que cerca de 30, até  
menor do que cerca de 5 gramas de força; características de bloqueio tais  
como elevada temperatura de bloqueio de cerca de 45°C a cerca de 65° C;  
25 características de offset de documentos tais como um offset de documento  
de cerca de 2,0 até cerca de 5,0; características de offset de vinila tais co-  
mo offset de vinil de cerca de 3,0 até cerca de 5,0; e características de car-  
ga triboelétrica. Além disso toners, nos modalidades aqui mencionados,  
permitem o uso de temperaturas de fusão de imagem com mínimo menor,  
30 tais como de 120°C até cerca de 170°C, permitem impressão de alta velo-  
cidade, tal como para máquinas funcionando a mais do que cerca de 35  
páginas por minuto. Além disso, os toners atuais, em seus modalidades,

permitem imagem de alto brilho, tal como em um sistema de fusão livre de óleo, ao mesmo tempo em que ainda retêm uma temperatura de alto bloqueio, alto brilho de imagem compreendendo, por exemplo de 30 até cerca de 60 unidades de brilho (GGU), conforme medido pela unidade de medição  
5 de brilho Gardner, por exemplo em um papel revestido, tal como papéis digitais revestidos com brilho (Digital Coated Gloss papers) da Xerox 120 gsm.

Estão ilustrados na Patente U.S. 5 994 020, cuja descrição está totalmente anexada aqui como referência, os processos de preparação de toner, e mais especificamente um processo para a preparação de toner  
10 compreendendo: (i) a preparação ou fornecimento de uma dispersão colorante; (ii) a preparação, ou fornecimento de uma dispersão de cera funcionalizada composta de uma cera funcionalizada em uma mistura de dispersante, composta por um agente tensoativo não-iônico, um agente tensoativo iônico, ou suas misturas; (iii) o cisalhamento da mistura resultante da dispersão de cera funcionalizada (ii) e a dispersão do colorante (i) com um látex ou  
15 mistura de emulsão composta de resina contida em uma mistura de um agente tensoativo aniônico e um agente tensoativo não-iônico; (iv) o aquecimento da mistura de cisalhamento resultante de (iii) abaixo de cerca da temperatura de transição de vidro (Tg) das partículas de resina; (v) opcionalmente, a adição do agente tensoativo aniônico adicional para a suspensão  
20 agregada resultante de (iv) para evitar, ou minimizar, o crescimento adicional dos agregados de partículas de tamanho de toner resultantes, eletrostaticamente ligadas durante a coalescência (iv); aquecimento da mistura resultante de (v) acima cerca da Tg da resina; e, opcionalmente, (viii) separando-as  
25 partículas de toner.

Processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners são ilustrados em uma série de patentes da Xerox, cujas descrições foram totalmente anexadas aqui como referência.

Além disso, as seguintes patentes US referem-se a processos  
30 de agregação de emulsão para formação de composições de toner, cujas descrições estão totalmente anexadas aqui como referência.

A Patente U.S. 5 922 501 descreve um processo para a prepa-

ração de toner compreendendo a mistura de uma dispersão colorante aquosa e uma emulsão de resina de látex, e cuja resina de látex é gerada a partir de um ácido acrílico dimérico, um ácido acrílico oligomérico ou suas misturas e um monômero; aquecimento da mistura resultante a uma temperatura aproximadamente igual a ou menor do que a temperatura de transição de vidro (Tg) da resina de látex para formar agregados; o aquecimento dos agregados resultantes a uma temperatura aproximadamente igual a, ou acima da Tg da resina de látex para efetuar a coalescência e fusão dos agregados; e opcionalmente isolamento do produto toner, lavagem e secagem.

10 A Patente U.S 5 482 812 descreve um processo para a preparação de composições de toner ou partículas de toner compreendendo (i) o fornecimento de uma dispersão de pigmento aquoso composta de um pigmento, um agente tensoativo iônico, e opcionalmente um agente de controle de carga; (ii) fornecimento de uma dispersão de cera composta de cera, um  
15 dispersante composto de agente tensoativo não-iônico, agente tensoativo iônico ou suas misturas; (iii) cisalhamento de uma mistura da dispersão de cera e a dispersão do pigmento com uma mistura de látex ou mistura de emulsão composta de resina, um agente tensoativo contra-iônico com uma polaridade de carga de sinal oposto àquele do referido agente tensoativo  
20 iônico, e um agente tensoativo não-iônico; (iv) aquecimento da mistura cisalhada abaixo de cerca da temperatura de transição de vidro (Tg) da resina para formar agregados de tamanho de toner ligados eletrostaticamente com uma distribuição estreita de tamanho de partícula;

(v) adição de agente tensoativo iônico adicional à suspensão agregada de (iv) para assegurar que nenhum crescimento de partícula adicional, ou um um crescimento mínimo de agregados de tamanho de toner ligados eletrostaticamente ocorre em um aumento adicional da temperatura para coalescer os agregados nas partículas de toner (vi); (vi) aquecimento da mistura de (v) com agregados ligados acima de cerca ou na Tg da resina; e op-  
25 cionalmente (vii) separação das partículas de toner da lama aquosa por filtração e posteriormente opcionalmente lavagem.

A Patente U.S. 5 622 806 descreve um processo, por exemplo,

para a preparação de composição de toner com tamanho de partícula controlado compreendendo (i) a preparação de uma dispersão de pigmento em água, cuja dispersão é composta de um pigmento, um agente tensoativo iônico em quantidades de cerca de 0,5 até cerca de 10 por cento em peso  
5 de água, e um agente de controle de carga opcional; (ii) cisalhamento da dispersão de pigmento com uma mistura de látex composta de um agente tensoativo contra-iônico com uma polaridade de carga de sinal oposto àquele do agente tensoativo iônico, um agente tensoativo não-iônico, e partículas de resina, causando assim uma floculação ou heterocoagulação das partículas  
10 formadas de pigmento, resina, e agente de controle de carga; e (iii) agitação.

O Pedido de Patente 2004/0130054 A1 divulga ceras empregadas em tintas e toners. As ceras têm um ponto de fusão de 50 até 120°C, e uma faixa de fusão de 5 até cerca de 65°C.

#### 15 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Pode ser feita referência aos desenhos anexos, que incluem:

A figura 1 é uma curva DSC (calorímetros de varredura) de fluxo de aquecimento versus a temperatura para uma cera de acordo com um modalidade divulgado aqui.

20 A figura 2 é uma difração de raio x da intensidade versus 2-teta (°) para uma cera de acordo com um modalidade divulgado aqui.

A figura 3 é um gráfico da viscosidade versus temperatura e ilustra as faixas de temperaturas de coalescência úteis e a inclinação fornece uma viscosidade para uma dada temperatura conforme definido por uma equação de acordo com um modalidade divulgado aqui.  
25

A figura 4 é um gráfico de porcentagem em peso versus o número de carbono para uma cera de acordo com um modalidade divulgado aqui.

#### SUMÁRIO

30 Modalidades incluem um toner compreendendo uma cera destilada contendo de cerca de 30 até cerca de 62 unidades de carbono, um grau de cristalinidade conforme calculado por aquecimento de fusão e conforme

medido por DSC de cerca de 55 até cerca de 100 por cento, um peso molecular ( $M_w$ ) de cerca de 500 até cerca de 800, e uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 1 até cerca de 1,05.

5 Modalidades também incluem um toner compreendendo uma cera cristalina contendo de cerca de 30 até cerca de 62 unidades de carbono, um grau de cristalinidade conforme calculado por aquecimento do fundido e conforme medido por DSC de cerca de 55 até cerca de 100 por cento, um  $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_p$  todos na faixa de cerca de 640 até cerca de 725, e uma polidispersidade de cerca de 1 até cerca de 1,05.

10 Além disso, modalidades incluem um toner compreendendo uma cera cristalina destilada contendo de cerca de 30 até cerca de 62 unidades de carbono, uma viscosidade de cerca de 100 até cerca de 10 000 centipoise a 92°C, um grau de cristalinidade conforme calculado por aquecimento de fusão e conforme medido por DSC de cerca de 55 até cerca de  
15 100 por cento, um  $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_p$  todos os três na faixa de cerca de 640 até cerca de 725, e uma polidispersidade de cerca de 1 até cerca de 1,05.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Nos modalidades é divulgado um toner compreendendo uma cera fracionada ou destilada e mais especificamente uma cera cristalina. A  
20 cera pode ser selecionada, por exemplo, de uma cera de poliolefina, uma cera de alquileno, uma cera de polietileno, uma cera de polipropileno, uma cera de parafina, uma cera de Fischer Tropsch, uma cera cristalina, cera de carnaúba, cera de jojoba, cera de arroz, cera de abelha, cera de éster de ácido montânico, cera de mamona, ou suas misturas. Nas modalidades, a cera é  
25 uma cera de polietileno ou uma cera de Fischer Tropsch, e em modalidades específicos, cera de polietileno fracionada, cristalina e/ou destilada. A cera de polietileno, em execuções, é derivada da polimerização de etileno.

A cera pode ser preparada empregando diferentes catalisadores incluindo Ziegler-Natta, Fischer Tropsch, metaloceno, e catalisadores seme-  
30 lhantes. Detalhes de como a cera pode ser preparada podem ser encontrados no pedido de patente US Nº 200050130054 A1 e Patente U.S. 5 500 321, cujo assunto principal é anexado aqui como referência na sua totalida-

de para ambas essas referências.

Nas modalidades, o número de unidades de carbono para a cera varia na faixa de cerca de 30 até cerca de 62 carbonos, e o pico de cerca de 42 até cerca de 55. Em 30 unidades de carbono, a porcentagem em peso é de cerca de 0,5 por cento em peso; enquanto em 60 unidades de carbono, a porcentagem em peso é de cerca de 0,5 por cento em peso. A porcentagem em peso é menor ou igual a 20 por cento ou de cerca de 1 até cerca de 15 por cento, conforme medido por um cromatógrafo a gás. A figura 4 representa um esquema de distribuição, bem como faixas de pico das unidades de carbono repetidas.

Em modalidades, a cera tem um grau de cristalinidade ( $X_c$ ) conforme calculado por calor de fusão ou aquecimento de fusão ou entalpia, conforme medido por DSC, de cerca de 55 até cerca de 100 por cento, ou de cerca de 60 até cerca de 98 por cento, ou de cerca de 70 até cerca de 98 por cento, ou de cerca de 75 até cerca de 90 por cento.

Durante o DSC (Differential Scanning Calorimetry), a taxa de aquecimento é de cerca de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e a entalpia de fusão é maior do que cerca de  $150 \text{ J/g}$  e medida durante a segunda varredura, conforme mostrado na figura 1. A porcentagem de cristalização é calculada a partir da seguinte expressão:

$$[\text{Calor da entalpia (Hm) J/g} / 294 \text{ J/g}] \times 100 = \text{grau de cristalinidade (Xc)}$$

A cera também tem um grau de cristalinidade conforme medido no ciclo de resfriamento ou ciclo de recristalização, de cerca de 55 até cerca de 100 por cento, ou de cerca de 60 até cerca de 98 por cento, ou de cerca de 70 até cerca de 95 por cento, ou de cerca de 75 até cerca de 90 por cento. A cristalinidade é medida usando o calor de recristalização, e onde o grau de cristalinidade é calculado usando a seguinte fórmula:

$$[\text{Calor de recristalização (Hrc) J/g} / 294 \text{ J/g}] \times 100 = \text{grau de cristalinidade (Xc)}$$

Em modalidades, há uma diferença entre a cristalinidade medida usando o calor da entalpia acima, e a cristalinidade conforme medido u-

sando o calor de recristalização acima não maior do que cerca de 15 por cento, ou de cerca de 0,01 até cerca de 15 por cento; não maior do que cerca de 10 por cento, ou de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento; não maior do que cerca de 5 por cento, ou de cerca de 0,01 até cerca de 5 por cento; ou não maior do que cerca de 1 por cento, ou de cerca de 0,01 até cerca de 1 por cento.

A cera tem um grau de cristalinidade conforme medida por difração de raio X ( $X_c$ ) de cerca de 55 até cerca de 100 por cento, ou de cerca de 60 até cerca de 98 por cento, ou de cerca de 70 até cerca de 95 por cento, ou de cerca de 75 até cerca de 90 por cento. A cristalinidade é medida usando difração por raio X, e o grau de cristalinidade é calculado usando a seguinte fórmula:

$$X_c = [S_c / (S_c + S_a)] \times 100\%$$

sendo que  $S_c$  é uma área de pico de difração de um componente cristalino da cera e o  $S_a$  é uma área de pico de difração de um componente amorfo da cera.

Durante a coalescência dos agregados compreendendo resina, colorante e cera, a temperatura está acima da  $T_g$  da resina. Portanto, a faixa de temperatura selecionada resulta em uma viscosidade que permite a cera fluir na matriz da resina, permitindo que os domínios da cera sejam formados. Os domínios da cera podem ser maiores (por exemplo, de cerca de 0,5 até cerca de 2 microns) do que o tamanho de partida (por exemplo, de cerca de 0,15 até cerca de 0,8 microns). A faixa de temperatura útil para a etapa de coalescência/fusão é de cerca de 92 até cerca de 100°C. Ceras que têm as propriedades de escoamento para formar os domínios da cera desejados têm viscosidades que variam como uma função da temperatura tal que elas satisfazem as exigências da seguinte equação:

$$\eta \text{ (cp)} \leq 10^{27-0,25T} \text{ onde } 92^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$$

Esta equação define o limite superior para a viscosidade de ceras, especialmente ceras fracionadas ou destiladas, pela faixa de temperatura de coalescência útil (ver figura 3). Em modalidades, a cera tem uma relação viscosidade versus temperatura que vai de encontro com as exigências

da equação.

A viscosidade de fusão da cera, por exemplo a 92°C, é menor do que ou cerca de 10 000 centipoise, ou de cerca de 10 até cerca de 10 000 centipoise, e a viscosidade a 100°C é menor do que ou igual a 100 centipoise, ou de cerca de 1 até cerca de 100 centipoise, sem depender do ciclo de aquecimento ou de fusão. Além disso, a temperatura útil da etapa de coalescência/fusão pode ser menor do que 92°C, por exemplo tão baixa quanto 88°C, quando o número do pico de carbono é menor do que ou igual a 45. Isto deveria fornecer uma viscosidade de fusão ( $\eta$ ) menor do que ou igual a 10 000 cps. Em modalidades, a cera satisfaz os critérios que se adequam à equação. Além disso, em modalidades, a cera satisfaz a entalpia ( $H_c$ ) ou a recristalização ( $H_{rc}$ ).

A cera tem uma temperatura limiar de cerca de 65 até cerca de 70°C, e uma temperatura final de cerca de 95 até cerca de 100°C, durante o ciclo de aquecimento (isto é, fusão), conforme medido por uma DSC quando a taxa de aquecimento é de 10°C/min.

O ponto de penetração da agulha da cera é de cerca de 0,1 até cerca de 10, ou de cerca de 0,5 até cerca de 8, ou de cerca de 1 até cerca de 5 dmm (decimilímetro). O ponto de penetração da agulha pode ser medido de acordo com ASTM 1321, usando um instrumento penetrômetro digital k95500 Koehler, ou pode ser medido de outras modos conhecidos.

A cera está presente em um material toner, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 6 até cerca de 30 por cento, ou de cerca de 7 até cerca de 20 por cento em peso, baseado no peso total da composição.

Exemplos de ceras incluem aqueles ilustrados aqui, tais como aqueles dos pedidos de patente co-pendentes anteriormente mencionados, poliolefinas tais como polipropilenos, polietilenos, e semelhantes, tais como aqueles comercialmente disponíveis na Allied Chemical and Baker Petrolite Corporation, emulsões de cera disponíveis na Michaelman Inc. e a Daniels Products Company, Epoleno N-15<sup>®</sup> comercialmente disponíveis na Eastman Chemical Products, Inc., Viscol 550-P<sup>®</sup>, um polipropileno de baixo peso molecular médio disponível na Sanyo Kasei K. K., e materiais similares. Exem-

plos de ceras funcionalizadas incluem aminas, amidas, por exemplo Aqua Superslip 6550<sup>®</sup>, Superslip 6530<sup>®</sup> disponível na Micro Powder Inc.; ceras fluoradas, por exemplo Polyfluo 190<sup>®</sup>, Polyfluo 200<sup>®</sup>, Polyfluo 523XF<sup>®</sup>, Aqua Polyfluo 411<sup>®</sup>, Aqua Polysilk 19<sup>®</sup>, Polysilk 14<sup>®</sup> disponíveis na Micro Powder Inc.; ceras de amida mistas, fluoradas, por exemplo Microspersion 19<sup>®</sup> também disponível na Micro Powder Inc.; imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão polimérica acrílica, por exemplo Joncryl 74<sup>®</sup>, 89<sup>®</sup>, 130<sup>®</sup>, 537<sup>®</sup> e 538<sup>®</sup>, todos disponíveis na SC Johnson Wax; polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis na Allied Chemical and Petrolite Corporation, e na SC Johnson Wax. Tais ceras podem opcionalmente ser fracionadas ou destiladas para fornecer cortes específicos que vão de encontro aos critérios de viscosidade e/ou de temperatura, onde o limite superior da viscosidade é 10 000 cps e o limite superior da temperatura é de 100°C.

Em modalidades, a cera compreende uma cera na forma de uma dispersão compreendendo, por exemplo, uma cera contendo um diâmetro de partícula de cerca de 100 nanômetros até cerca de 500 nanômetros, ou cerca de 100 nanômetros até cerca de 300 nanômetros, água, e um agente tensoativo aniônico ou um estabilizador polimérico e opcionalmente um agente tensoativo não-iônico. Em modalidades, a cera compreende partículas de cera de polietileno, tais como POLYWAX<sup>®</sup> 655, ou POLYWAX<sup>®</sup> 725 (as ceras POLYWAX<sup>®</sup> sendo comercialmente disponíveis na Baker Petrolite) e, por exemplo, ceras fracionadas/ destiladas que são cortes de POLYWAX<sup>®</sup> 655 comercial designadas aqui como X1214, X1240, X1242, X1244, e semelhantes, mas não estão limitadas a cortes de POLYWAX<sup>®</sup> 655. Podem ser empregadas ceras que fornecem um corte específico, que satisfazem os critérios de viscosidade/temperatura, onde o limite superior de viscosidade é 10 000 cps e o limite superior da temperatura é 100°C. As ceras podem ter um diâmetro de partícula na faixa de cerca de 100 até cerca de 500 nanômetros, apesar de não estar limitado a esta faixa. Outros exemplos incluem ceras FT-100 da Shell (SMDA), e FPN0092 da Nippon Seiro. O agente tensoativo empregado para dispersar a cera pode ser um agente tenso -ativo aniônico, apesar de não estar limitado a ele, tal como, por e-

xemplo, Neogen RK® comercialmente disponível na Daiichi Kogyo Seiyaku ou TAYCAPOWER® BN2060 comercialmente disponível na Tayca Corporation, ou Dowfax disponível na DuPont.

5 Em modalidades, a cera tem um limiar de temperatura de fusão de cerca de 65 até cerca de 75°C, ou de cerca de 95 até cerca de 100°C.

Em modalidades, a cera tem um Mn, Mw, e Mp e cada e todos podem estar dentro das faixas de cerca de 500 até cerca de 800, ou de cerca de 600 até cerca de 750, ou de cerca de 640 até cerca de 725. A cera tem uma polidispersidade (Mw/Mn) de cerca de 1 até cerca de 1,05.

10 Toners aqui podem incluir resinas. As partículas de resina podem ser, em modalidades, acrilatos de estireno, estireno butadienos, metacrilatos de estireno, ou poliésteres, presentes em várias quantidades eficazes, tais como de cerca de 70 por cento em peso até cerca de 98 por cento em peso, e mais especificamente cerca de 80 por cento em peso a cerca de 15 92 por cento em peso, baseado no peso percentual total do toner. A resina pode ter um tamanho médio de partícula pequeno, tal como de cerca de 0,01 micron até cerca de 1 micron de diâmetro de volume médio conforme medido pelo analisador de partícula de nanotamanho Brookhaven. Outras quantidades eficazes de resina podem ser selecionadas.

20 Conforme usado aqui, uma resina não-reticulada é uma resina que é substancialmente livre de reticulação, por exemplo, uma resina contendo substancialmente cerca de zero por cento de reticulação até cerca de 0,2 por cento de reticulação, ou uma resina contendo menos do que cerca de 0,1 por cento de reticulação. Uma resina reticulada refere-se por exemplo 25 a uma resina ou gel reticulada compreendendo, por exemplo, cerca de 0,3 até cerca de 20 por cento de reticulação.

Em modalidades, a resina selecionada pode ser uma resina não-reticulada tal como, por exemplo, uma resina não-reticulada compreendendo estireno:acrilato de butila: acrilato de beta-carboxietila, apesar de não 30 estar limitada a esses monômeros, sendo que, por exemplo, os monômeros de resina não-reticulados estão presentes em uma quantidade de cerca de 40 até cerca de 95 por cento de estireno, de cerca de 5 até cerca de 60 por

cento de acrilato de butila, e cerca de 0,05 parte por cento até cerca de 10 partes por cento de acrilato de beta-carboxietila; ou de cerca de 60 até cerca de 85 por cento de estireno, de cerca de 15 até cerca de 40 por cento de acrilato de butila, e de cerca de 1 parte por cento até cerca de 5 partes por cento de acrilato de carboxietila, em peso, baseado no peso total dos monômeros.

Por exemplo, a resina pode ser selecionada para conter um grupo de ácido carboxílico selecionado, por exemplo, do grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilato de beta carbóxi etila (beta:CEA), ácido fumárico, ácido maleico, e ácido cinâmico, e onde, por exemplo, um ácido carboxílico é selecionado em uma quantidade de cerca de 0,1 até cerca de 10 por cento em peso do peso total da resina.

Em modalidades, um segundo látex pode ser uma resina com elevada temperatura de transição de vidro (alta Tg) compreendendo de cerca de 40 até cerca de 95 por cento de estireno, de cerca de 5 até cerca de 60 por cento de acrilato de butila, e de cerca de 0,05 parte por cento até cerca de 10 partes por cento de acrilato de beta-carboxietila; ou de cerca de 65 até cerca de 90 por cento de estireno, de cerca de 10 até cerca de 35 por cento de acrilato de butila, e de cerca de 1 parte por cento até cerca de 5 partes por cento de acrilato de beta - carboxietila em peso, baseado no peso total dos monômeros.

Em outras modalidades, o processo fornece uma primeira resina (resina A) compreendendo uma resina não-reticulada contendo uma primeira Tg de cerca de 46°C até cerca de 56°C, cerca de 48 °C até cerca de 54°C, ou cerca de 51°C, e uma segunda resina não-reticulada (resina B) contendo uma alta Tg (alta Tg sendo por exemplo uma temperatura de transição de vidro que é de cerca de 5°C até cerca de 10°C maior do que a Tg da primeira resina) de por exemplo, a uma Tg de cerca de 54°C até cerca de 65°C, cerca de 56°C até cerca de 64°C, ou cerca de 59°C.

Exemplos ilustrativos do polímero de látex ou partículas de resina incluem polímeros conhecidos selecionados do grupo que consiste de acrilatos de estireno, metacrilatos de estireno, butadienos, isoprenos, acrílo-

nitrila, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de beta-carbóxi etila, poliésteres, poli(estireno-butadieno), poli(metil estireno-butadieno), poli(metacrilato de metila-butadieno), poli(metacrilato de etila-butadieno), poli(metacrilato de propila-butadieno), poli(metacrilato de butila-butadieno), poli(acrilato de metila-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli (acrilato de propil butadieno, poliacrilato de butil butadieno poli(estireno-isopreno), poli(metil estireno-isopreno), poli(metacrilato de metila-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil- isopreno), poli(metacrilato de butila-isopreno), poli(acrilato de etila-isopreno), poli(acrilato de propila-isopreno), poli(acrilato de butila-isopreno); poli(acrilato de propil-isopreno) poli(estireno-acrilato de propila), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butila- ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico), e terpolímeros de estireno/acrilato de butila/ácido carboxílico, terpolímeros de estireno/acrilato de butila/acrilato de 3-carbóxi etila, PLIOTONE<sup>®</sup> disponível na Goodyear, e suas misturas. A emulsão de resina de látex e a segunda resina de látex opcional selecionada podem compreender a mesma resina ou diferentes resinas.

As partículas de resina selecionadas podem ser preparadas, por exemplo, por técnicas de polimerização por emulsão, incluindo métodos de polimerização de emulsão semicontínuos, e os monômeros empregados em tais processos podem ser selecionados de, por exemplo, estireno, acrilatos, metacrilatos, butadieno, isopreno, e opcionalmente monômeros olefinicos ácidos ou básicos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, haleto de amônio quaternário de dialquil, ou trialquil acrilamidas ou metacrilamidas, vinilpiridinas, vinilpirrolidonas, cloreto de vinil-N-metilpiridínio, e semelhantes. A presença de grupos ácido ou básicos na resina monomérica ou polimérica é opcional, e tais grupos podem estar presentes em várias quantidades, de cerca de 0,1 até cerca de 10 por cento em peso da resina polimérica. Agentes de transferência de cadeia, tais como dodecanotiol ou tetrabrometo de carbono, também podem ser selecionados

quando se prepara partículas de resina por polimerização por emulsão. Outros processos de obtenção de partículas de resina de cerca de 0,01 microns até cerca de 1 micron podem ser selecionados a partir de um processo de microsuspensão polimérica, tal como ilustrado na Patente U.S. 3 674 736, cuja descrição é totalmente anexada aqui como referência, processo de microsuspensão de solução polimérica, tal como divulgado na Patente U.S. 5 290 654, cuja descrição é totalmente anexada aqui como referência, processo de trituração mecânica, ou outros processos conhecidos.

Em alguns modalidades, os processos de toner divulgados aqui compreendem a preparação de uma resina de látex não - reticulada (resina A), compreendendo, por exemplo, estireno: acrilato de butila: acrilato de beta-carboxietila (monômeros A, B, e C), por polimerização de emulsão, na presença de um iniciador, um agente de transferência de cadeia, e agente tensoativo. A quantidade e composição dos monômeros de resina compreendem, por exemplo, de cerca de 70 até cerca de 90 por cento de estireno, de cerca de 10 até cerca de 30 por cento de acrilato de butila, e de cerca de 0,5 até cerca de 10 partes por cento de acrilato de  $\beta$  carboxietila, ou de cerca de 76,5 por cento de estireno, e 3 partes 23,5 por cento de acrilato de butila, por cento de acrilato de beta-carboxietila. As quantidades de iniciador, tal como por exemplo persulfato de sódio, persulfato de potássio, ou persulfato de amônio, podem ser selecionadas na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 5,0 por cento em peso dos monômeros. As quantidades do agente de transferência de cadeia usado podem ser selecionadas na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 5,0 por cento em peso dos monômeros A e B. O agente tensoativo pode ser um agente tensoativo aniônico, e pode ser selecionado na faixa de cerca de 0,7 até cerca de 5,0 por cento em peso da fase aquosa. Por exemplo, os monômeros são polimerizados sob condições de subalimentação conforme referido nas patentes da Xerox, tais como a patente U.S. 6 447 974, a patente U. S. 6 576 389, a patente U.S. 6 617 092, e a patente U. S. 6 664. 017, que são totalmente anexadas aqui como referência, fornecendo partículas de resina de látex com um diâmetro na faixa de cerca de 100 até cerca de 300 nanômetros. O peso molecular da resina A de

látex pode ser de, por exemplo, 30 000 até 37 000, apesar de não estar limitado a esses valores. O limiar da temperatura de transição de vidro (Tg) da resina A é de cerca de 46°C até cerca de 56°C, de cerca de 48°C até cerca de 54°C ou cerca de 51°C. A quantidade de grupos ácido carboxílico pode ser selecionada de cerca de 0,05 até cerca de 5,0 partes por cento dos monômeros da resina A e B. O peso molecular da resina A obtido é de cerca de 34000, e o número molecular é cerca de 11 000, fornecendo uma resina de látex A não-reticulada contendo um pH de cerca de 2.0.

Uma resina de latex não reticulada de alta Tg (resina B) pode ser selecionada compreendendo estireno: acrilato de butila: beta acrilato de carboxietila, novamente denominados aqui monômeros A, B e C, por uma polimerização de emulsão, na presença de iniciador, um agente de transferência de cadeia e agente tensoativo. Em modalidades, a composição dos monômeros A:B:C pode ser selecionada como compreendendo de cerca de 70 até cerca de 90 por cento de estireno, de cerca de 10 até cerca de 30 por cento de acrilato de butila, e de cerca de 0,05 partes por cento até cerca de 10 partes por cento de beta acrilato de carboxietila, ou cerca de 81,7 % de estireno, cerca de 18,3% de acrilato butila, e cerca de 3,0 partes por cento de beta acrilato de carboxietila. As quantidades de iniciador, tal como persulfato de sódio ou amônio, podem ser selecionadas, por exemplo, na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 3,0 por cento em peso dos monômeros. A quantidade de agente de transferência de cadeia empregada pode ser selecionada, por exemplo, na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 3,0 por cento em peso baseado no peso dos monômeros A e B. O agente tensoativo empregado pode ser qualquer agente tensoativo aniônico, e pode ser selecionado na faixa de cerca de 0,7 até cerca de 5,0 por cento em peso da fase aquosa. A emulsão de polimerização é conduzida sob condições de subalimentação de polimerização (starve fed polymerization) conforme referido, por exemplo, nas patentes da Xerox relacionadas acima, para fornecer partículas de resina de látex que são selecionadas na faixa de tamanho de cerca de 100 nanômetros até cerca de 300 nanômetros de diâmetro de volume médio de partícula. O peso molecular da resina de látex B é de cerca de 30 000 até

cerca de 40 000, ou de cerca de 34000, o número molecular é de cerca de 11000, fornecendo uma resina B de látex não reticulada contendo um pH de cerca de 2,0. A Tg limiar da resina B de alta Tg é de cerca de 5°C até cerca de 10°C maior do que a Tg da resina A, ou alternativamente, de cerca de 54°C até cerca de 65°C, de cerca de 56°C até cerca de 64°C, ou cerca de 59°C. A quantidade de grupos ácido carboxílico pode ser selecionada de cerca de 0,05 até cerca de 5,0 partes por cento dos monômeros A e B da resina.

Exemplos de agentes tensoativos aniônicos apropriados para uso na dispersão da resina de látex podem incluir, por exemplo, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquila, sulfatos e sulfonatos, ácido adípico, disponível na Aldrich, NEOGEN RK<sup>®</sup>, NEOGEN SC<sup>®</sup> de Daiichi Kogyo Seiyaku ou TAYCAPOWER BN2060 comercialmente disponível na Tayca Corporation ou Dowfax disponível na DuPont e semelhantes. Uma concentração eficaz de agente tensoativo aniônico geralmente empregada pode ser, por exemplo, de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento em peso, e mais especificamente, de cerca de 0,1 até cerca de 5 por cento em peso dos monômeros usados para preparar a resina polimérica de toner.

Exemplos de agentes tensoativos não-iônicos que podem estar incluídos na dispersão da resina de látex incluem, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carboximetil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, sorbitano monolaurato de polioxietileno, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenoxipoli(etilenoóxi) etanol, disponível na Rhodia como IGEPAL CA-210<sup>®</sup>, IGEPAL CA-520<sup>®</sup>, IGEPAL CA-720<sup>®</sup>, IGEPAL CO-890<sup>®</sup>, IGEPAL CO-720<sup>®</sup>, IGEPAL CO-290<sup>®</sup>, IGEPAL CA-210<sup>®</sup>, ANTAROX 890<sup>®</sup> e ANTAROX 897<sup>®</sup>. Uma concentração apropriada do agente tensoativo não-iônico pode ser, por exemplo, de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 até cerca de 5 por cento em peso de monômeros usados para preparar a resina polimérica de toner.

A dispersão de pigmentos pode compreender partículas de pigmentos dispersas em um meio aquoso com um dispersante/agente tensoativo não-iônico. Um dispersante contendo a mesma polaridade do que aquela da dispersão da resina de látex também pode ser empregado.

5                   Exemplos de agentes tensoativos adicionais, que podem ser adicionados opcionalmente à suspensão de agregado antes ou durante a coalescência, por exemplo, para evitar que os agregados cresçam em tamanho, ou para estabilizar o tamanho dos agregados, com aumento da temperatura pode ser selecionado de agentes tensoativos aniônicos tais como dodecil-  
10   benzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquila, sulfatos e sulfonatos, ácido adípico, disponível na Aldrich, NEOGEN R<sup>®</sup>, NEOGEN SC<sup>®</sup> disponível na Daiichi Kogyo Seiyaku, e semelhantes, entre outros.

                  Exemplos dos ácidos que podem ser empregados incluem, por  
15   exemplo, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido trifluoroacético, ácido succínico, ácido salicílico e semelhantes, e cujos ácidos são utilizados em modalidades em uma forma diluída na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 10 por cento em peso de água, ou na faixa de cerca de 0,7 até cerca de 5 por cento em peso por peso de água.

20                   A introdução do componente seqüestrante ou complexador compreende, em modalidades, a introdução de um componente complexador orgânico selecionado do grupo que consiste de ácido etileno diamino tetracético, gluconal, gluconato de sódio, citrato de potássio, citrato de sódio, sal de nitrotriacetato, ácido húmico, e ácido fúlvico; sais de ácido etileno di-  
25   amino tetracético, gluconal, gluconato de sódio, citrato de potássio, citrato de sódio, sal de nitrotriacetato, ácido húmico, e ácido fúlvico; sais de sódio de ácido etileno diamino tetracético, gluconal, gluconato de sódio, ácido tartárico, ácido glucônico, ácido oxálico, poliacrilatos, acrilatos de açúcar, ácido cítrico, citrato de potássio, citrato de sódio, sal de nitrotriacetato, ácido húmi-  
30   co e ácido fúlvico; sais de potássio de ácido etileno diamino tetracético, gluconal, gluconato de sódio, citrato de potássio, citrato de sódio, sal de nitrotriacetato, ácido húmico, e ácido fúlvico; e sais de cálcio de ácido etileno dia-

mino tetracético, gluconal, gluconato de sódio, citrato de potássio, citrato de sódio, sal de nitrotriacetato, ácido húmico, ácido fúlvico, dehidrato de cálcio dissódio tetracetato de etileno diamina, ácido diamônio metileno diamino tetracético, sal de sódio de ácido pentassódio dietileno triamina pentacético, 5 trissódio N-(hidroxietil)-etileno diamino triacetato, ácido poliaspárico, pentaacetato de dietileno triamina, 3-hidróxi-4-piridinona, dopamina, eucalipto, ácido iminodissucínico, dissucinato de etilenodiamino, polisacarídeo, etileno dinitril tetracetato de sódio, sal de sódio de ácido nitril tetracético, pirofosfato de tiamina, pirofosfato de farnesil, 2-aminoetilpirofosfato, ácido hidroxil etileno-1,1-difosfônico, ácido aminotrimetilenofosfônico, ácido dietileno triamino-10 pentametileno fosfônico, ácido etilenodiamina tetrametileno fosfônico, e suas misturas. Por exemplo, a introdução do seqüestrante ou componente complexador em (vii) pode compreender, em modalidades, a introdução de um componente complexador orgânico compreendendo ácido etilenodiamino 15 tetracético e semelhantes.

Componentes complexadores inorgânicos podem ser selecionados do grupo que consiste em silicato de sódio, silicato de potássio, silicato de sulfato de magnésio, hexametafosfato de sódio, polifosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, trimetafosfato de sódio, pirofosfato de sódio, bentonita, 20 e talco e semelhantes. Componentes complexadores orgânicos e inorgânicos podem ser selecionados em uma quantidade de cerca de 0,01 por cento em peso até cerca de 10,0 por cento em peso, ou de cerca de 0,4 por cento em peso até cerca de 4,0 por cento em peso, baseado no peso total do toner.

Outros exemplos de coagulantes incluem agente tensoativo catiônico, por exemplo, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, C12, C15, C17 brometos de trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas 30 quaternizadas, dodecilbenzil trietil cloreto de amônio, MIRAPOL e ALKAQUAT disponíveis na Alkaril Chemical Company, SANIZOL B (cloreto de benzalcônio), disponível na Kao Chemicals, e semelhantes, e suas misturas.

Coagulantes catiônicos inorgânicos incluem, por exemplo, cloreto de polialumínio (PAC), sulfossilicato de polialumínio, sulfato de alumínio, sulfato de zinco, sulfato de magnésio, cloretos de magnésio, cálcio, zinco, berílio, alumínio, sódio, outros haletos metálicos incluindo haletos monovalentes e divalentes. O coagulante pode estar presente em um meio aquoso em uma quantidade de, por exemplo, 0,05 até cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 0,075 até cerca de 5,0 por cento em peso dos sólidos totais no toner. O coagulante também pode conter quantidades menores de outros componentes, por exemplo ácido nítrico.

Em um outro aspecto da invenção, o coagulante pode compreender uma mistura de ambos o coagulante inorgânico e orgânico incluindo, por exemplo, PAC e SANIZOL B, sulfato de alumínio e SANIZOL B, etc. Tais misturas de coagulantes também são de preferência empregadas em um meio aquoso, cada um presente em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,05 até cerca de 5,0 por cento em peso dos sólidos totais no toner.

Uma dispersão colorante é selecionada, por exemplo, compreendendo uma dispersão de cada cor de pigmento ciano, magenta, amarelo, ou preto, em um agente tensoativo aniônico ou opcionalmente uma dispersão não-iônica para fornecer, por exemplo, partículas de pigmento contendo um tamanho de diâmetro de volume de partícula média selecionado de cerca de 50 nanômetros até cerca de 500 nanômetros. O agente tensoativo empregado para dispersar cada colorante, pode ser, por exemplo, um agente tensoativo aniônico tal como Neogen RK<sup>®</sup>. Um equipamento Ultimaizer pode ser empregado para fornecer a dispersão de pigmento, apesar de um moinho de meios ou outros meios poderem ser utilizados.

O toner também pode compreender um colorante. Colorantes apropriados incluem pigmentos, corantes, misturas de pigmento e corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes, e semelhantes. Em modalidades, o colorante compreende negro-de-fumo, magnetita, preto, ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, azul, marrom, suas misturas, selecionadas por exemplo em uma quantidade de cerca de 1 até cerca de 25 por cento em peso, baseado no peso total da composição.

Colorantes podem ser selecionados na forma de uma dispersão de pigmento compreendendo pigmentos contendo um tamanho na faixa de cerca de 50 até cerca de 500 nanômetros, água e um agente tensoativo ani-  
ônico ou estabilizador polimérico.

5 Em alguns casos, pigmentos são disponíveis na torta úmida ou na forma concentrada contendo água, e podem ser facilmente dispersos utilizando-se um homogeneizador, ou simplesmente por agitação, trituração a bola, atrito ou meio de trituração de meio. Em outros casos, estão disponíveis pigmentos somente em uma forma seca, onde a dispersão em água é  
10 efetuada por microfluidização utilizando-se, por exemplo, um microfluidificador M-110 ou um Ultimaizer e passando a dispersão de pigmento de cerca de 1 até cerca de 10 vezes através da câmara, ou por sonicação tal como empregando-se um sonicador Branson 700, ou um homogeneizador, trituração com bola, atrito, ou trituração de meios com a adição opcional de agen-  
15 tes dispersantes, tais como os agentes tensoativos iônicos ou não-iônicos anteriormente mencionados. No caso da preparação de pigmento de negro-de-fumo ou outra dispersão de pigmento, as técnicas acima também podem ser aplicadas na presença de um agente tenso -ativo.

Colorantes específicos que podem ser utilizados incluem, Paliogen Violet 5100 e 5890 (BASF). Normandy Magenta RD-2400 (Paul Ulrich),  
20 Permanent Violet VT2645 (Paul Ulrich), Heliogen Green L8730 (BASF), Argyle Green XP-111-S (Paul Ulrich), Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Ulrich), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Ulrich), Lithol Scarlet  
25 4440, NBD 3700 (BASF), Bon Red C (Dominion Color), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Ulrich), Oracet Pink RF (Ciba Geigy), Paliogen Red 3340 e 3871K (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), Heliogen Blue D6840, D7080, K7090, K6910, e L7020 (BASF), Sudan Blue OS (BASF), Neopen Blue FF4012 (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Irgalite Blue  
30 BCA (Ciba Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan II, III e IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Ulrich), Paliogen

Yellow 152 e 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K(BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Novaperm Yellow FGL (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Ulrich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Suco-Gelb 1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Suco Fast Yellow D1165, D1355 e D1351 (BASF),  
 5 Hostaperm Pink E (Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Paliogen Black L9984 (BASF), Pigment Black K801 (BSF), e particularmente negros de fumo tais como REGAL ® 330 (Cabot), Carbon Black 5250 e 5750 (Columbian Chemicals), e semelhantes ou suas misturas.

Colorantes úteis adicionais incluem pigmentos em dispersões à  
 10 base de água, tais como aqueles comercialmente disponíveis na Sun Chemical, por exemplo SUNSPERSE BHD 6011 (Tipo Blue 15), SUNSPERSE BHD 9312 (Piquet Blue15), SUNSPERSE BHD 6000 (Pigment Blue 15:3 74160), SUNSPERSE GHD 9600 e GHD 6004 (Pigment Green 7 74260), SUNSPERSE QHD 6040 (Pigment Red 122), SUNSPERSE RHD 9668  
 15 (Pigment Red 185), SUNSPERSE RHD 9365 e 9504 (Pigment Red 57, SUSPERSE YHD 6005 (Pigment Yellow 83), FLEXIVERSE YFD 4249 (Pigment Yellow 17), SUNSPERSE YHD 6020 e 6045 (Pigment Yellow 74), SUNSPERSE YDH 600 e 9604 (Pigment Yellow 14), FLEXIVERSE LFD 4343 e LFD 9736 (Pigment Black 7) e semelhantes ou suas misturas. Outras  
 20 dispersões à base de água úteis incluem aquelas comercialmente disponíveis na Clariant, por exemplo, HOSTAFINE Yellow GR, HOSTAFINE Black T e Black TS, HOSTAFINE Blue B2G, HOSTAFINE Rubine F6B e pigmento seco magenta tal como Toner Magenta 6BVP2213 e Toner Magenta EO2, que podem ser dispersos em água e/ou agente tensoativo antes do uso.

25 Outros colorantes úteis incluem magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029, MO8960; magnetitas columbianas, MAPICO BLACKS e magnetitas com superfície tratada; magnetitas Pfizer CB4799, CB5300, CB5600, MCX6369; magnetitas da Bayer, BAYFERROX 8600, 8610; magnetitas da Northern Pigments, NP-604, NP-608; magnetitas da Magnox TMB-  
 30 100 ou TMB-104; e semelhantes ou suas misturas. Exemplos adicionais específicos de pigmentos incluem ftalocianina HELIOGEN BLUE L6900, D6840, D7080, D7020, PYLAM OIL BLUE, PYLAM OIL YELLOW, PIGMENT

BLUE 1 disponível na Paul Ulrich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1, PIGMENT RED 48, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026, E.D. TOLUIDINE RED e BON RED c disponível na Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL, HOSTAPERM PINK E da Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA disponível na E.I. DuPont de Nemours & Company, e semelhantes. Exemplos de magentas incluem, por exemplo, tintura de quinacridonas e antraquinonas 2,9-dimetil substituídas identificadas no índice de cores como CI 60710, CI Dispersed Red 15, corantes diazo identificados no índice de cor como CI 26050, CI Solvent Red 19, e semelhantes ou suas misturas. Exemplos ilustrativos de cianos incluem cobre tetra(octadecil sulfonamida) ftalocianina, o pigmento cobre x ftalocianina listado no índice de cor como C174160, CI Pigment Blue e Anthrathrene Blue identificado no índice de cor como DI 69810, Special Blue X-2137, e semelhantes ou suas misturas. Exemplos ilustrativos de amarelos que podem ser selecionados incluem amarelo diarilid 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no índice de cor como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificado no índice de cor como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,4-dimetóxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGL. Magnetitas coloridas tais como misturas de MAPICO BLACK e componentes de ciano também podem ser selecionados como pigmentos.

O toner também pode incluir aditivos de carga conhecidos em quantidades eficazes, tais como de cerca de 0,1 até cerca de 5 por cento em peso, tal como haletos de alquil piridínio, bissulfatos, os aditivos de controle de carga das patentes U.S. 3 944 493; 4 007 293; 4 079 014; 4 394 430 e 4 560 635. Aditivos tensoativos que podem ser adicionados às composições de toner após a lavagem ou secagem incluem, por exemplo, sais de metal, sais de metal de ácidos graxos, sílicas coloidais, óxidos metálicos, suas misturas e semelhantes, cujos aditivos estão usualmente presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 até cerca de 2 por cento em peso, sendo feita referência às patentes U.S. 3 590 000, 3 720 617, 3 655 374 e 3 983 045. Exemplos de aditivos apropriados incluem estearato de zinco e AEROSIL

R972® disponível na Degussa em quantidades de cerca de 0,1 até cerca de 2 por cento, que pode ser adicionado durante o processo de agregação ou misturado no produto toner formado.

São também fornecidos aqui o revelador e processos de ima-  
gem, incluindo um processo para preparação de um revelador compreen-  
5 dendo a preparação de uma composição de toner com os processos de to-  
ner ilustrados aqui, e misturação da composição de toner resultante com um  
carreador. Composições reveladoras podem ser preparadas por misturação  
dos toners obtidos com os processos da presente descrição com partículas  
10 carreadoras conhecidas, incluindo carreadores revestidos tais como aço,  
ferritas, e semelhantes, referência Pat. U. S. N<sup>os</sup> 4 937 166 e 4 935 326 em-  
pregando, por exemplo, de cerca de 2 até cerca de 8 por cento de concen-  
tração de toner. Os carreadores selecionados também podem conter disper-  
sos no revestimento polimérico um composto condutor, tal como um negro-  
15 de-fumo condutor e onde o composto condutor está presente em várias  
quantidades apropriadas, tais como de cerca de 15 até cerca de 65, ou de  
cerca de 20 até cerca de 45 por cento em peso por peso dos sólidos totais.

Métodos de formação de imagem também são vistos como parte  
da presente descrição, é feita referência por exemplo a uma série de pa-  
20 tentes mencionadas aqui e à patente U.S. 4 265 660. Processos de forma-  
ção de imagem compreendem, por exemplo, a preparação de uma imagem  
com um dispositivo eletrofotográfico ou xerográfico compreendendo um  
componente de carga, um componente de imagem, um componente foto-  
condutor, um componente revelador, um componente de transferência e um  
25 componente de fusão; e onde o componente revelador compreende um re-  
velador preparado por misturação de um carreador de misturação com uma  
composição de toner preparada de acordo com os processos de toner ilus-  
trados aqui; um processo de formação de imagem compreendendo a prepa-  
ração de uma imagem com um dispositivo eletrofotográfico ou xerográfico  
30 compreendendo um componente de carga, um componente de imagem, um  
componente fotocondutor, um componente revelador, um componente de  
transferência, e um componente de fusão; onde o componente revelador

compreende um revelador preparado por misturação de um carreador com uma composição de toner preparada de acordo com os processos de toner ilustrados aqui; e onde o dispositivo eletrofotográfico ou xerográfico compreende uma impressão a alta velocidade, uma impressora em preto e branco de alta velocidade, uma impressora a cores, ou suas combinações.

O tamanho das partículas de toner pode ser, por exemplo, de cerca de 1 até cerca de 25 microns, de cerca de 3 microns até cerca de 9 microns, mais especificamente de cerca de 4 microns até cerca de 6 microns, ou cerca de 5 microns.

Os seguintes exemplos estão sendo submetidos para melhor definir várias espécies da presente descrição. Esses exemplos são pretendidos como ilustrativos somente e não são pretendidos como limitantes do âmbito da presente descrição. Também, partes e porcentagens são em peso a menos que indicado de outro modo.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo I

##### Teste da Cera para distribuições de pesos moleculares

Ceras de polietileno comerciais, tais como POLYWAX® 655, POLYWAX® 550, POLYWAX® 725, e semelhantes, disponíveis na Baker Petrolite, e em particular amostras de POLYWAX® 655, foram fracionadas/destiladas para fornecer os seguintes exemplos. Os exemplos incluem X1211, X1241, X1240, X1242, X1244, e X 1214 (não mostrado aqui), da Baker Petrolite. As amostras de cera foram então dissolvidas em 1,2,4 – triclorobenzeno (TCB) a 120°C e injetado como dissolvido (cerca de 7 mg/ml). O tamanho da injeção foi de cerca de 100 microlitros. As amostras foram mantidas a 90°C no autoclássificador e depois aquecidas até 140°C por cerca de 2 horas antes da injeção.

Uma fase móvel do 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e duas colunas de laboratório E - misturadas de 3 microns foram usadas para a separação. As amostras foram analisadas no sistema Polymer Labs 220HT usando detecção do índice de refração para a distribuição de peso molecular. O sistema como um todo foi aquecido até 140°C. Os resultados são mostrados na

tabela 1.

TABELA 1

Amostras	Mp	Mn	Mw	PDI
X 1211	714	693	709	1,02
X 1240	645	632	646	1,02
X 1242	676	655	671	1,02
X 1244	699	675	692	1,02

Exemplo 2

Teste de Cera quanto ao Grau de Cristalinidade Empregando Ciclo de Resfriamento

5 A cera fracionada e/ou destilada também foi determinada como tendo um grau de cristalinidade conforme medido no ciclo de resfriamento de cerca de 100 até cerca de 55°C. Essas medições foram efetuadas sob condições nas quais a taxa de resfriamento foi igual ou maior do que 2°C/min (primeira varredura). O calor de recristalização (Hrc) em J/g durante o resfriamento foi igual ou maior do que 150 J/g (ver figura 1). A porcentagem de cristalinidade foi então calculada a partir da seguinte expressão:

10 
$$[\text{calor de recristalização (Hrc) J/g} / 295 \text{ J/g}] \times 100 = \text{grau de cristalinidade (Xc)}.$$

15 Na figura 1 o calor despreendido durante a recristalização é de 231,2 J/g quando integrado entre as temperaturas especificadas. Isto resultou em uma cristalinidade de 78,4%.

Teste de Cera quanto ao Grau de Cristalinidade Segundo Calor – Calor de Entalpia (Hm)

20 A cera também foi determinada como tendo um grau de cristalinidade conforme medido no ciclo de resfriamento de cerca de 60 até cerca de 100°C. Essas medições foram efetuadas sob as condições nas quais a taxa de aquecimento era igual a ou maior do que 10°C/min (segunda varredura). O calor de entalpia (Hm) em J/g durante o aquecimento era igual a ou maior do que 150 J/g (ver Figura 1). A porcentagem de cristalinidade foi então calculada a partir da seguinte expressão:

25 
$$[\text{Entalpia de calor (Hm) j/g} / 294 \text{ (j/g)}] \times 100 = \text{grau de cristalinida-}$$

de ( $X_c$ )

Na figura 1, o calor da entalpia durante o aquecimento foi de 229,0 J/g quando integrado entre as temperaturas especificadas. Isto resultou em uma cristalinidade de 77,9 por cento.

5 A figura 1 demonstra os resultados do teste de BP X1214 da Baker Petrolite.

### Exemplo 3

#### Teste de Cera quanto ao Grau de Cristalinidade usando difração de Raio X

Três amostras de ceras foram testadas quanto ao grau de cristalinidade empregando difração de raio X. As amostras foram Polywax 655, X1214 e X1242 (todas as três são ceras de polietileno cristalinas da Baker Petrolite). As ceras tinham um grau de cristalinidade conforme medido por difração de raio X ( $X_c$ ) de cerca de 55 até cerca de 100 por cento de cristalinidade usando um instrumento Rigaku Miniflex, fabricado pela Rigaku Corporation. O instrumento foi equipado com um alvo de cobre e operado a uma voltagem de tubo de 3KV com uma corrente de tubo de saída de 30 mA. A faixa de medição estava entre  $5^\circ$  2-teta até cerca de  $35^\circ$  2-teta. É claro que os dois picos agudos que aparecem em cerca de  $21,5^\circ$  2 – teta e cerca de  $23,7^\circ$  2-teta (ver figura 2 e tabela 2), são atribuídos ao alto grau de cristalinidade, já que não é observado nenhum alargamento dos picos, o que estaria tipicamente associado com uma parte amorfa da cera. O grau de cristalinidade foi calculado por cálculo/integração da contagem das intensidades sob os picos ( $21,5^\circ$  e  $23,7^\circ$  2-teta). Verificou-se que o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para a cera destilada/não destilada é maior do que 85 por cento conforme medido por um equipamento de difração por raio X conforme indicado acima, e foi calculado como se segue:

$$X_c = [S_c / (S_c + A_s)] \times 100\%$$

onde  $S_c$  é a área de difração do pico de componente cristalino para ambos os picos, representados por 2 picos agudos de alta intensidade em  $21,5^\circ$  2-teta e cerca de  $23,7^\circ$  2-teta, e  $A_s$  é a área de difração do pico do componente amorfo, representado por uma baixa intensidade do pico muito baixa abrangendo uma área na base dos 2 picos cristalinos. A área total, em

contagem de raio x por segundo, cps, é obtida para os picos cristalinos e o pico amorfo e colocado na equação na figura 2 para obter cristalinidade percentual.

**TABELA 2**

P 655 Powder = Pó P655		
Cristalinidade = 96%		
@ 2 Teta	Área sob o pico cps	Intensidade, % do máximo
21,4 (S <sub>a1</sub> )	42230	3
23,8 (S <sub>c1</sub> )	328280	60
21,5 (S <sub>c2</sub> )	721456	100
X 1214		
Cristalinidade = 98%		
@ 2 Teta	Área sob o pico cps	Intensidade, % do máximo
22,0 (S <sub>a</sub> )	16800	3
21,6 (S <sub>c1</sub> )	687814	100
23,9 (S <sub>c2</sub> )	317821	60
X1242		
Cristalinidade = 87%		
@ 2 Teta	Área sob o pico cps	
21,8 (S <sub>a</sub> )	111574	6
21,4 (S <sub>c1</sub> )	523221	100
23,7 (S <sub>c2</sub> )	211054	50

5 Exemplo 4

Teste da Cera quanto à viscosidade.

A viscosidade da cera foi medida empregando uma varredura de temperatura conduzida a 2°C/min, conforme medido em um espectrômetro de fluidos preométricos científico RFS 3 equipado com uma célula de Peltier

e usando o cone e geometria de placa a um espaço nominal de 53 microns e um cone de 0,04 radianos e 50 mm. Matematicamente, a relação entre a viscosidade / temperatura pode ser representada por:

$$\eta(\text{cp}) \leq 10^{27-0,25T} \text{ onde } 92^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$$

5 A figura 3 representa as faixas de temperatura de coalescência bem como as faixas de viscosidade. O procedimento experimental foi um teste de Degraus de Temperatura Dinâmico. O procedimento experimental foi iniciado a uma temperatura inicial de 100°C, seguido por uma diminuição na temperatura até 84°C, e de novo a 100°C, em etapas de 2°C. O tempo de embebição entre cada temperatura foi de 150 segundos para permitir o equilíbrio da temperatura. A amplitude da tensão foi variada para manter os dados dentro dos limites de operação do transdutor. A equação define a inclinação e qual deveria ser a viscosidade da cera para uma dada temperatura de coalescência. Por exemplo, se a temperatura de coalescência foi de 15 94°C, então usando a equação acima, viscosidade da cera (cp) é calculada como sendo  $\leq 103,5$ . E decorre disso ajuste da inclinação.

#### Exemplo 5

#### Medição do Componente da Cadeia de Carbono em Unidades de Carbono

Soluções de cera foram preparadas por dissolução de cera de 20 40 até cerca de 60 mg de cera em 15 ml de tolueno quente (80°C). Esta solução foi injetada quente (80°C) usando uma seringa quente. Identificação da distribuição de alceno foi obtida por injeção de misturas de alceno de C13, 15, 20 e 36.

#### Condições de CG (cromatógrafo a gás): Hewlett Packard HP 6890

25 Forno: 50°C por 1 minuto, 15°C/min até 400°C, mantido por 10 min

Detector FID: 425°C

Coluna: MXT®-1 Coluna de aço tratado Silcostell (6 m x 0,28 mm di, 0,1 µm de espessura de filme).

30 Injetor: Sistema de Injeção CIS4 programável resfriado Gerstel.

Temperatura Inicial: 10°C, mantida por 0,1 min, rampa a 12°C/ms até 400°C . Mantido por 1 minuto.

Fluxo dividido 60 ml/min

Pressão da coluna: 0,3 bar (5 psi), pressão constante

Autoclassificador: Classificador Gerstel MPS2 de múltiplo propósito com seringa aquecida.

5 Temperatura da seringa 85°C

Volume de injeção: 5 µl.

Os resultados são indicados na figura 4. Informação adicional, tal como as propriedades moleculares empregando o procedimento acima é reportada na Tabela 3 mencionada.

10 Tabela 3

Lote	X - 1214	X - 1240
Número	505393	505394
Mw	649,2	626,3
Mn	639,1	617,0
MWD	1,02	1,02
Mp	C46	C44
Mp	646	618

Lote	X - 1242	X - 1244
Número	505395	505396
Mw	654,2	656,5
Mn	644,1	644,0
MWD	1,02	1,02
Mp	C48	C48

15 Será observado que várias das características e funções acima discutidas e outras, ou suas alternativas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos de outros sistemas diferentes ou aplicações. Também, que várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos atualmente não previstos ou não antecipados aqui podem ser subsequentemente preparados por aqueles com conhecimento no assunto, que também são pretendidos para ser abrangidos pelas seguintes reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Toner, caracterizado pelo fato de que compreende uma cera cristalina destilada contendo de 30 até 62 unidades de carbono, um grau de cristalinidade conforme calculado por aquecimento do fundido e conforme  
5 medido por DSC de 55 até 100 por cento, um Mw de 500 até 800, e uma polidispersidade (Mw/Mn) de 1 até 1,05.

2. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido grau de cristalinidade é de 60 até 98 por cento.

3. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato  
10 de que a cera tem de 42 até 55 unidades de carbono.

4. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida cera tem uma viscosidade de 10 até 10.000 centipoise a 92°C.

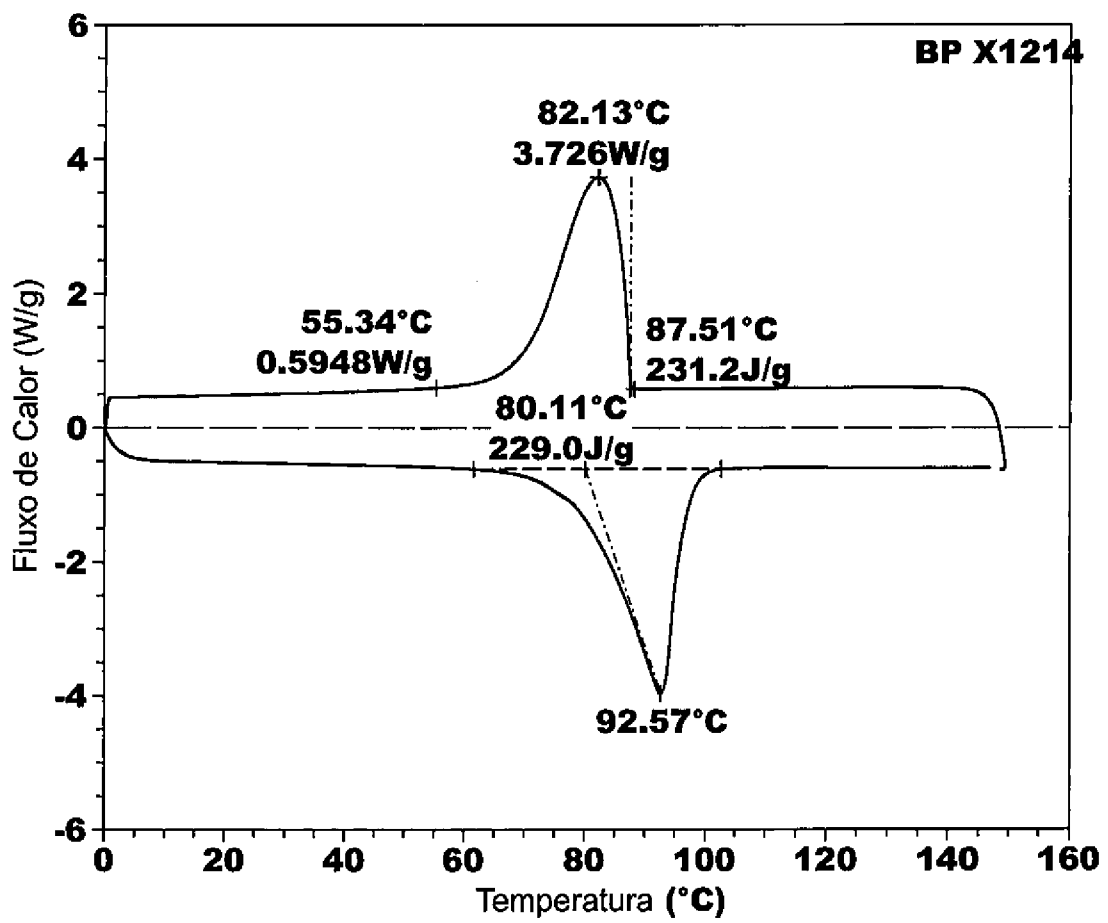
5. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato  
15 de que a referida cera compreende um material selecionado do grupo que consiste de polietileno, polipropileno, parafina, Fischer-Tropsch, cera microcristalina, cera de carnaúba, cera de jojoba, cera de arroz, cera de abelhas, cera de éster de ácido montânico, cera de mamona, e suas misturas.

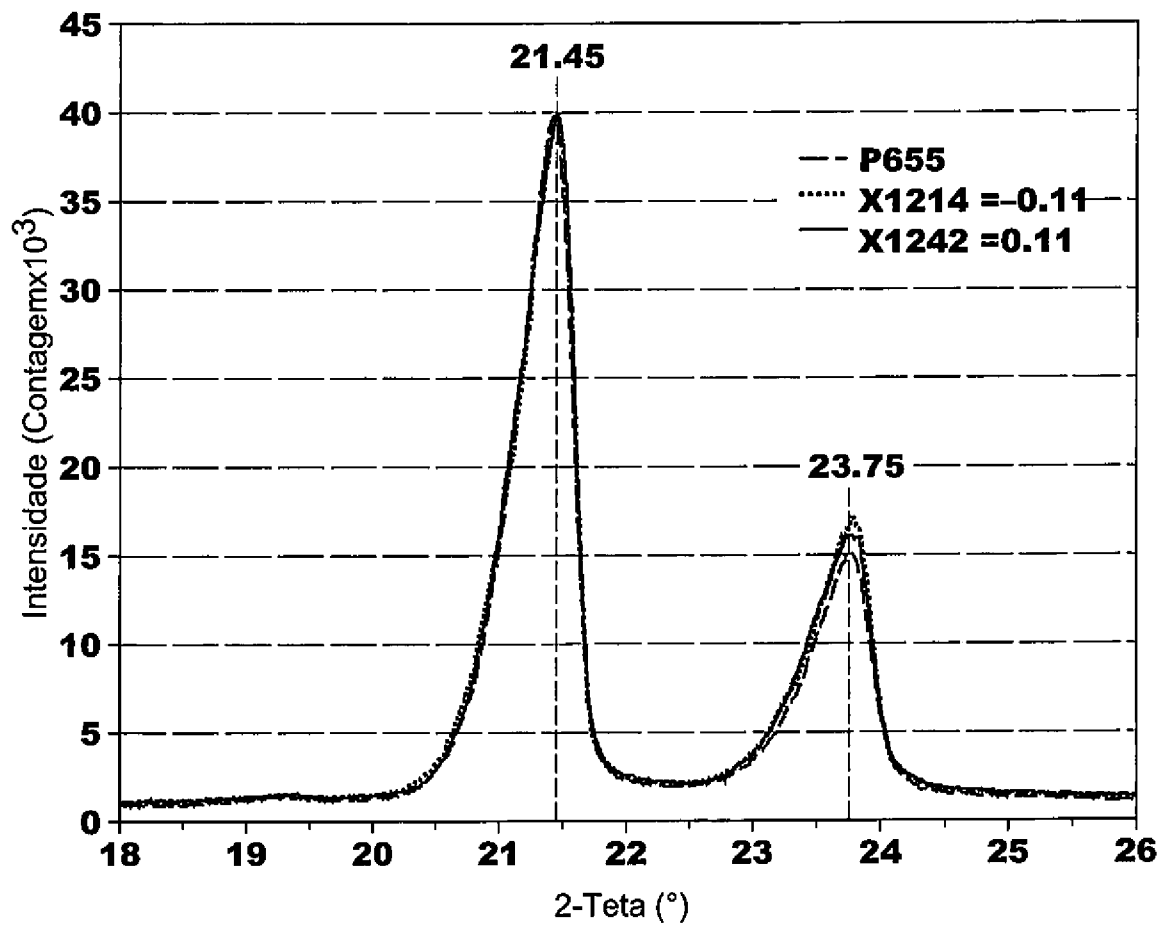
6. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato  
20 de que a referida cera tem um ponto de penetração de agulha de 0,1 até 10 dmm.

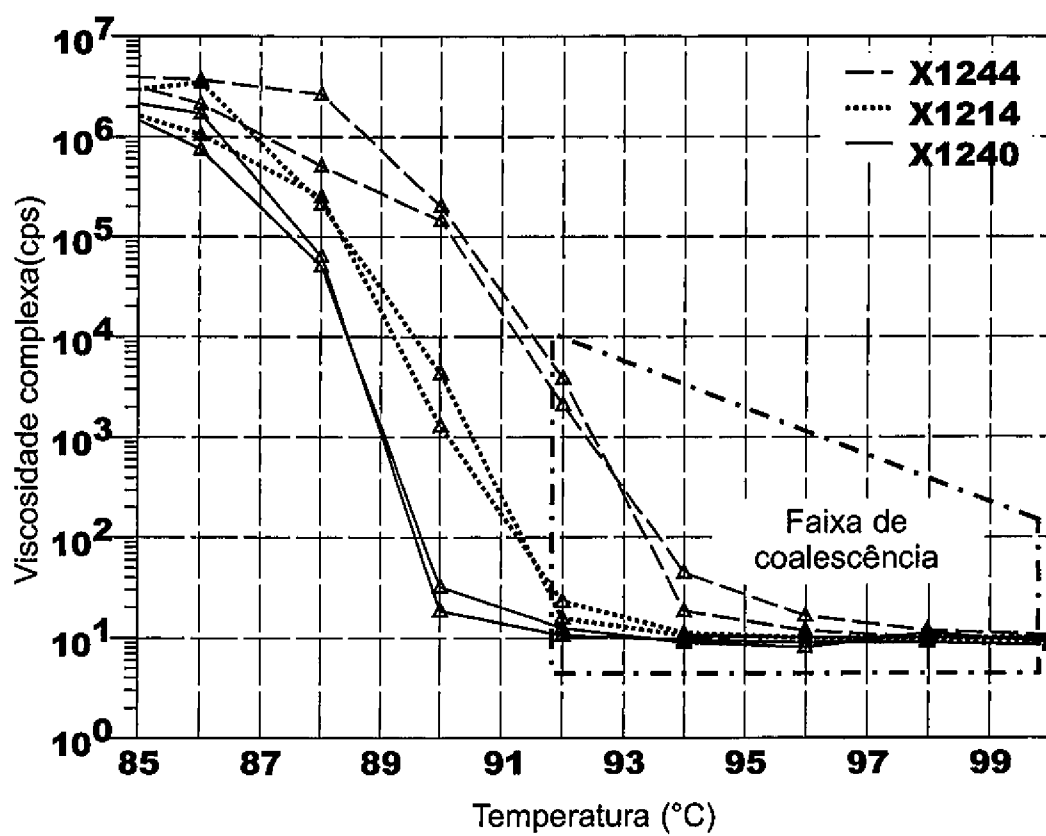
7. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido Mw é de 600 até 750.

8. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato  
25 de que a referida cera tem um Mn e um Mp ambos na faixa de 500 até 800.

9. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende uma cera cristalina destilada contendo de 30 até 62 unidades de carbono, um grau de cristalinidade conforme calculado por calor de fusão e conforme medido por DSC de 55 até 100 por cento, um Mw, Mn, e  
30 Mp todos os três na faixa de 640 até 750, e uma polidispersidade de 1 até 1,05.

**FIG. 1**

**FIG. 2**

**FIG. 3**

**FIG. 4**