



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

(21) **BR 10 2012 031726-5 A2**



(22) **Data de Depósito:** 12/12/2012

(43) **Data da Publicação:** 21/01/2015
(RPI 2298)

(54) **Título:** TONERS COLORIDOS

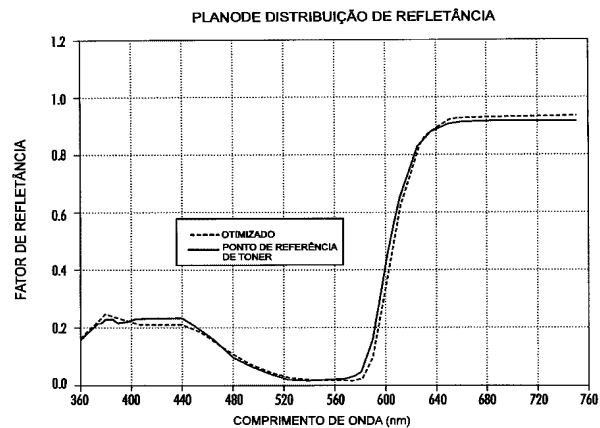
(51) **Int.Cl.:** G03G9/09; G03G9/08

(30) **Prioridade Unionista:** 15/12/2011 US 13/327,497

(73) **Titular(es):** Xerox Corporation

(72) **Inventor(es):** Grazyna E. Kmiecik-Lawrynowicz,
Kirk L. Stamp, Mark E. Mang, Maura A. Sweeney,
Robert D. Bayley

(57) **Resumo:** TONERS COLORIDOS. A presente invenção refere-se a uma composição de toner compreendendo: (a) uma resina; e (b) um corante que compreende: (1) pigmento vermelho 269; (2) pigmento vermelho 185; e(3) pigmento vermelho 122.



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

Antecedentes

Enquanto composições e processos conhecidos são apropriados para seus propósitos pretendidos, uma necessidade permanece para toners com gama de cor melhorada. Além disso, permanece uma necessidade para toners exibindo uma cor "rosa-vermelha" que melhora os tons da carne em imagens de cor. Ainda, permanece uma necessidade de toners com desempenho de impressão melhorado. Adicionalmente, permanece uma necessidade de toners com desempenho de densidade de área sólida otimizada. Há também uma necessidade de toners de agregação de emulsão com as vantagens acima. Além disso, existe uma necessidade de toners de agregação de emulsão com as vantagens acima que também têm morfologia de partícula desejada. Ainda, existe uma necessidade, particularmente, de toners de agregação de emulsões, com as vantagens acima tendo valores de distribuição de tamanho de partículas pequeno.

Sumário

A presente invenção refere-se a uma composição de toner compreendendo: (a) uma resina; e (b) um corante que compreende: (1) Pigmento Vermelho 269; (2) Pigmento Vermelho 185; e (3) Pigmento Vermelho 122. Está também descrito aqui um toner tendo: (a) um valor L^* de cerca de 42 a cerca de 48; (b) um valor a^* de cerca de 79 a cerca de 83; (c) um valor b^* de cerca de 10 a cerca de 30; e (d) um valor C^* de cerca de 81 a cerca de 85 para uma amostra de $0,45 \text{ g/cm}^2$ do toner em membrana de nitrocelulose branca de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$. Ainda descrita aqui está uma composição de toner compreendendo: (a) uma resina; e (b) um corante que compreende: (1) Pigmento Vermelho 269 em uma quantidade de cerca de 35 a cerca de 55 por cento em peso do corante; (2) Pigmento Vermelho 185 em uma quantidade de cerca de 26 a cerca de 46 por cento em peso do corante; e (3) Pigmento Vermelho 122 em uma quantidade de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso do corante; em que a amostra de $0,45 \text{ g/cm}^2$ do toner em membrana de nitrocelulose branca de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ tem: (c) um valor L^* de cerca de

42 a cerca de 48; (d) um valor a^* de cerca de 79 a cerca de 83; (e) um valor b^* de cerca de 10 a cerca de 30; e (f) um valor C^* de cerca de 81 a cerca de 85.

Breve Descrição dos Desenhos

5 Figura 1 é uma distribuição de refletância para o toner preparado no Exemplo I e um material de ponto de referência comparativo.

 Figuras 2 a 5 são gráficos de valores de CIE $L^*a^*b^*$ para toners preparados no Exemplo I e um material de ponto de referência comparativo.

Descrição Detalhada

10 Resinas

 Os toners descritos aqui podem ser preparados quaisquer resinas desejadas ou apropriadas para uso na formação de um toner. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero ou monômeros apropriados. Monômeros apropriados úteis na formação de resina incluem, mas não são limitados a, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, metácidos acrílicos, acrilonitrilas, ésteres, dióis, diácidos, diaminas, diésteres, diisocianatos, misturas dos mesmos, e similares.

 Exemplos de resinas de poliéster apropriadas incluem, mas não são limitados a, sulfonado, não sulfonado, cristalino, amorfo, combinações dos mesmos, e similares. As resinas de poliéster podem ser lineares, ramificadas, combinações das mesmas, e similares. Resinas de poliéster podem incluir aquelas resinas descritas nas Patentes dos Estados Unidos 6.593.049 e 6.756.176. Resinas apropriadas também incluem misturas de resinas amorfas de poliéster e resinas cristalinas de poliéster como descrito na Patente dos EUA 6.830.860.

 Outros exemplos de poliésteres apropriados incluem aqueles formados reagindo um diol com um diácido ou diéster na presença de um catalisador opcional. Para formar um poliéster cristalino, dióis orgânicos apropriados incluem, mas não são limitados a, dióis alifático com de 2 a 36 átomos de carbono, como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, etileno glicol, combinações

dos mesmos, e similares. O diol alifático pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 40, 42, ou 45 moles por cento, e em várias modalidades não mais do que 60 55, ou 53 moles por cento, e o diol de álcali sulfo-alifático pode ser selecionado em qualquer outra quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade 0 mol por cento, e em outra modalidade não mais do que 1 mol por cento, e em várias modalidades não mais do que 10, ou 4 moles por cento da resina, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos apropriados para preparação de resinas cristalinas incluem, mas não são limitados a, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido dodecanedióico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos, e similares, como também combinações dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 40, 42, ou 45 moles por cento, e em várias modalidades não mais do que 60 55, ou 53 moles por cento, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Exemplos de resinas cristalinas apropriadas incluem, mas não são limitados a, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinila, polipropileno, e similares, como também misturas dos mesmos. Resinas cristalinas específicas podem ser baseadas em poliéster, 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-sulfoisoftalóil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, poli(decileno-sebacato),

poli(decileno-decanoato), poli-(etileno-decanoato), poli-(etileno-dodecanoato), poli(nonileno-sebacato), poli (nonileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-sebacato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-dodecanoato), e similares, como também misturas dos mesmos. A resina cristalina pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 5 ou 10 por cento em peso dos componentes de toner, e em várias modalidades não mais do que 50, ou 35 por cento em peso dos componentes de toner, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

5

10 A resina cristalina pode possuir qualquer ponto de fusão desejado ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 30°C ou 50°C, e em várias modalidades não mais do que 120°C ou 90°C, embora o ponto de fusão pode ser fora dessas faixas. A resina cristalina pode ter qualquer número de peso molecular médio desejado ou eficaz (Mn), como medido pela cromatografia de permeação de gel (GPC), em várias modalidades pelo menos 1.000 ou 2.000, e em várias modalidades não mais do que 50.000 ou 25.000, embora o Mn pode ser fora dessas faixas, e qualquer peso molecular de peso médio desejado ou eficaz (Mw), em várias modalidades pelo menos 2.000 ou 3.000, e em várias modalidades não mais do que 100.000 ou 80.000, embora o Mw

15

20 pode ser fora dessas faixas, como determinado pela Cromatografia de Permeação de Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (Mw/Mn) da resina cristalina pode ser de qualquer número desejado ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 2 ou 3, e em várias modalidades não mais do que 6 ou 4, embora a distribuição de peso molecular pode

25 ser fora dessas faixas.

Exemplos de diácidos ou diésteres apropriados para preparação de poliésteres amorfos incluem, mas não são limitados a, ácidos dicarboxílicos, anidridos, ou diésteres, como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido, dodecanodiácido, dimetil tereftalato, dietil

30

tereftalato, dimetilisofalato, dietilisofalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsuccinato, e similares, como também misturas dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 40, 42, ou 45 moles por cento, e em várias modalidades não mais do que 60, 55, ou 53 moles por cento da resina, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Exemplos de dióis apropriados para gerar poliésteres amorfos incluem, mas não são limitados a, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietyl)-bisfenol A, bis(2-hidroxietyl)-bisfenol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido bis(2-hidroxietyl), dipropileno glicol, dibutileno glicol, e similares, como também misturas dos mesmos. O diol orgânico pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 40, 42, ou 45 moles por cento, e em várias modalidades não mais do que 60, 55, ou 53 moles por cento da resina, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Catalisadores de policondensação que podem ser usados para preparação de poliésteres cristalino ou amorfos incluem, mas não são limitados a, titanatos de tetralquila como butóxido de titânio (iv) ou iso-propóxido de titânio (iv), óxidos de dialquiltina como óxido de dibutiltina, tetralquiltinas como dilaurato de dibutiltina, hidróxidos de óxido de dialquiltina como hidróxido de óxido de butiltina, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de dialquila, óxido de zinco, óxido estanoso, e similares, como também misturas dos mesmos. Tais catalisadores podem ser usados em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 0,001 mol por cento, e em uma modalidade não mais do que cerca de 5 moles por cento baseado no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster, embora as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Exemplos de resinas amorfas apropriadas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinila, polipropileno, e similares, como também misturas dos mesmos. Exemplos

5 específicos de resinas amorfas que podem ser usadas incluem, mas não são limitadas a, resinas de poli(estireno-acrilato), ligação cruzada, por exemplo, de 10 por cento a 70 por cento, resinas de poli(estireno-acrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) de ligação cruzada, resinas de poli(estireno-butadieno), resinas de poli(estireno-

10 butadieno) de ligação cruzada, resinas de poliéster sulfonado de álcali, resinas de poliéster sulfonado de álcali ramificadas, resinas de poliimida de álcali sulfonado, resinas de poliimida sulfonada de álcali ramificadas, resinas de poli(estireno-acrilato) de álcali sulfonado, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonado de ligação cruzada, resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas

15 de poli(estireno-metacrilato) sulfonado de álcali de ligação cruzada, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonado de álcali, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonado de álcali de ligação cruzada, e similares, como também misturas dos mesmos. Resinas de poliéster sulfonado de álcali podem ser úteis em modalidades, como os sais de metal ou álcali de copoli(etileno-

20 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(propoxilado bisfenol-A-fumarato)-

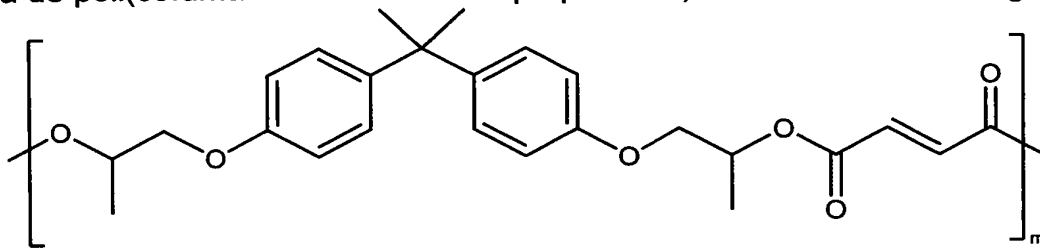
25 copoli(propoxilado bisfenol A-5-sulfo-isoftalato), e similares, como também misturas dos mesmos.

Resinas de poliéster não saturadas podem também ser usadas. Exemplos de tais resinas incluem aqueles descritos na Patente dos EUA 6.063.827. Resinas de poliéster não saturadas exemplares incluem, mas

30 não são limitadas a, poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado debisfenol co-propoxilado), po-

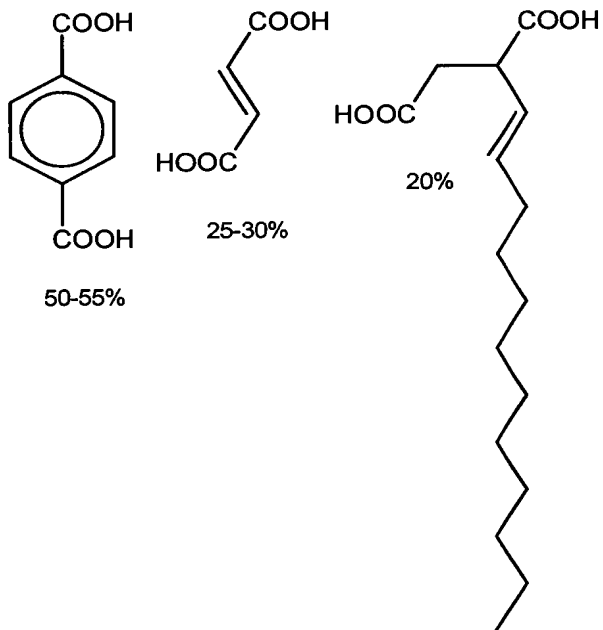
li(fumarato de 1,2-propileno), poli(co-maleato de bisfenol propoxilado), poli(co-maleato de bisfenol etoxilado), poli(co-maleato de bisfenol de butiloxilado), poli(co-maleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado co-propoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno), e similares, como também misturas dos mesmos.

Uma resina de poliéster amorfo apropriada específica é uma resina de poli(cofumarato de bisfenol A propoxilado) tendo a fórmula a seguir:

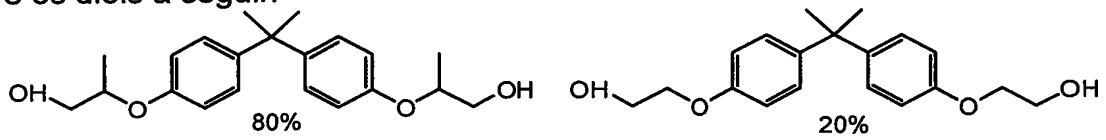


em que m pode ser de 5 a 1000, embora m pode estar fora dessa faixa. Exemplos de tais resinas e processos para a produção delas incluem aqueles descritos na Patente dos EUA 6.063.827. Em uma modalidade específica, uma mistura de duas resinas amorfas dessa estrutura é selecionada, uma tendo peso molecular de peso médio (M_w) de 16.000 a 30.000 e peso molecular de número médio (M_n) de 3.500 a 4.500, e outro tendo M_w de 60.000 a 100.000 e M_n de 3.000 a 4.000, embora os valores de M_w e M_n podem estar fora dessas faixas.

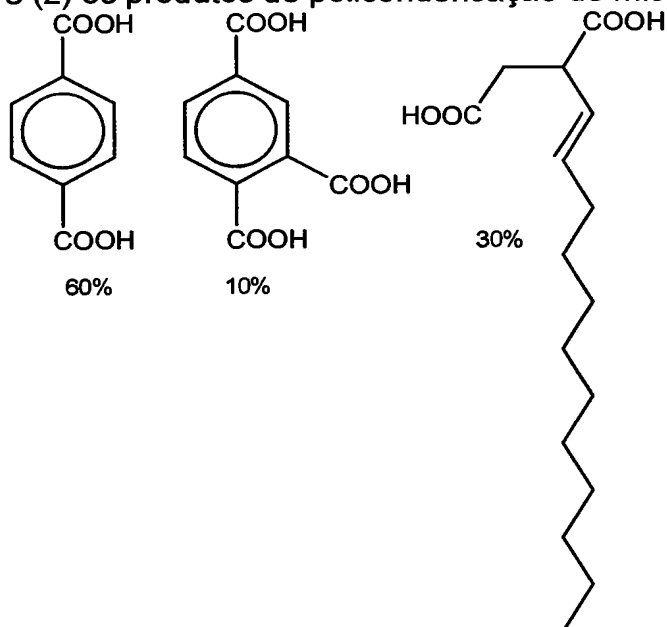
Também apropriadas são as resinas de poliéster descritas na Patente dos EUA 7.528.218. Exemplos apropriados de resinas apropriadas incluem (1) os produtos de policondensação de misturas dos diácidos a seguir:



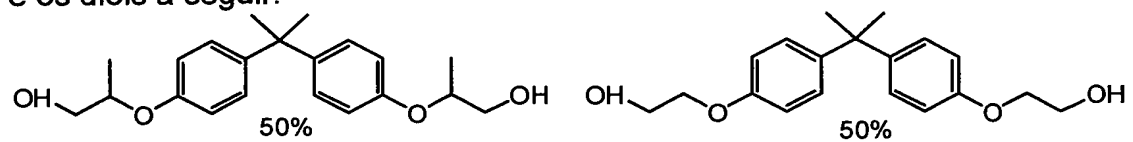
e os dióis a seguir:



e (2) os produtos de policondensação de misturas dos diácidos a seguir:



e os dióis a seguir:

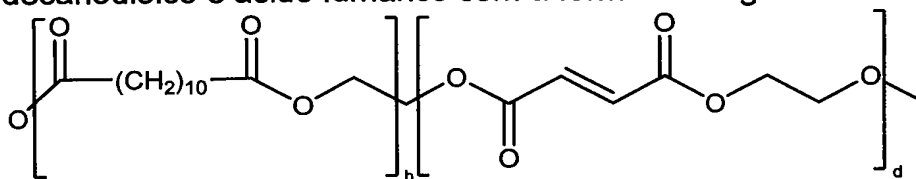


Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol propoxilado linear que pode ser usado como uma resina de látex está disponível sob o nome comercial SPARII de Resana S/A Indústrias Químicas, Sao Paulo Brazil. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser usadas e estão comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL-2 de

5 Kao Corporation, Japão, e EM181635 de Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte, e similares.

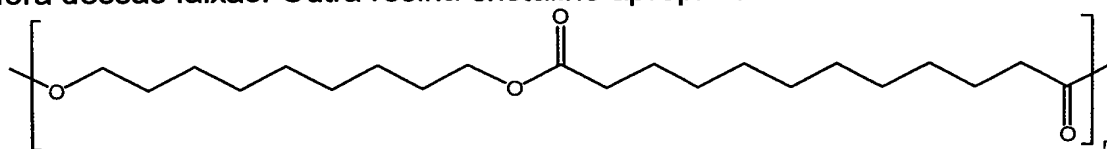
Resinas cristalinas apropriadas também incluem aquelas descritas na Patente dos EUA 7.329.476. Uma resina cristalina apropriada específica compreende etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido do-

10 decanodióico e ácido fumárico com a fórmula a seguir:



em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000, embora os valores de b e d podem estar fora dessas faixas. Em uma modalidade específica, o Mw é de

15 20.000 a 25.000 e o Mn é de 6.000 a 8.000, embora Mw e Mn podem estar fora dessas faixas. Outra resina cristalino apropriada é da fórmula



em que n representa o número de unidades de monômero repetidas.

Exemplos de outros látex apropriados resinas ou polímeros que podem ser utilizados, mas não são limitados a, poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metil metacrilato-butadieno), poli(etil metacrilato-butadieno), poli(propil metacrilato-butadieno), poli(butil metacrilato-butadieno), poli(metil acrilato-butadieno), poli(etil acrilato-butadieno), poli(propil acrilato-butadieno), poli(butil acrilato-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metil metacrilato-isopreno), poli(etil metacrilato-isopreno), poli(propil metacrilato-isopreno), poli(butil metacrilato-isopreno), poli(metil acrilato-isopreno), poli(etil acrilato-isopreno), poli(propil acrilato-isopreno), poli(butil acrilato-isopreno); poli(estireno-propil a-

20

25

crilato), poli(estireno-butil acrilato), poli(ácido de estireno-butadieno-acrílico), poli(estireno-butadieno-metácido acrílico), poli(ácido de estireno-butadieno-acrilonitrila-acrílico), poli(ácido acrílico de estireno-butil acrilato), poli(estireno-butil acrilato-metácido acrílico), poli(estireno-butil acrilato-acrilonitrila), poli(ácido acrílico de estireno-butil acrilato), poli(carbóxi etil acrilato de estireno-butil beta-acrilato), e similares, como também misturas dos mesmos. Os polímeros podem ser blocos, aleatórios, ou copolímeros alternados, como também combinações dos mesmos. Em uma modalidade específica, o polímero é um copolímero de estireno/n-butil acrilato/ β -carboxietil acrilato em que a proporção molar dos monômeros é de 69 a 90 partes de estireno, de 9 a 30 partes de n-butil acrilato, e de 1 a 10 partes de acrilato de β -carboxietil, em que o valor de Mw é de 30.000 a 40.000, e em que o valor de Mn é de 8.000 a 15.000, embora a proporção molar dos monômeros, Mw, e Mn pode estar fora dessas faixas.

15 Emulsificação

A emulsão para preparar partículas de agregação de emulsão pode ser preparada por qualquer método desejado ou eficaz, como um método de emulsificação sem solvente ou processo de inversão de fase como descrito em, por exemplo, Publicações de Patentes dos EUA 2007/0141494 e 2009/0208864. Como descrito em 2007/0141494, o processo inclui formar uma emulsão compreendendo uma fase dispersa incluindo uma primeira composição aquosa e uma fase contínua incluindo derreter um ou mais ingredientes de uma composição de toner, em que está ausente um solvente de resina de toner na fase contínua; realizando uma inversão de fase criar uma emulsão de fase inversa compreendendo uma fase dispersa incluindo gotículas de tamanho do toner compreendendo derreter um ou mais ingredientes da composição de toner e uma fase contínua incluindo uma segunda composição aquosa; e solidificando as gotículas de toner calibrado para resultar em partículas de toner. Como descrito em 2009/0208864, o processo inclui fundir misturando uma resina na ausência de um solvente orgânico, opcionalmente adicionando um tensoativo para a resina, opcionalmente adicionando um ou mais ingredientes adicionais de uma composição de toner

para a resina, adicionando para a resina um agente básico e água, realizando uma inversão de fase para criar uma emulsão de fase inversa incluindo uma fase dispersa compreendendo gotículas de toner calibrado incluindo uma resina derretida e os ingredientes opcionais da composição de toner, e
5 solidificando a gotículas de toner calibrado para resultar em partículas de toner.

Também apropriado para preparar a emulsão é o método de solvente instantâneo, como descrito em, por exemplo, Patente dos EUA 7.029.817. Como descrito a esse respeito, o processo inclui dissolver a resina em um solvente orgânico miscível de água, misturando com água quente,
10 e depois disso removendo o solvente orgânico da mistura por métodos instantâneos, desse modo formando uma emulsão da resina na água. O solvente pode ser removido por destilação e reciclado para emulsificações futuras.

15 Qualquer outro processo de emulsificação desejado ou eficaz pode também ser usado.

Toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método desejado ou eficaz. Embora modalidades relacionadas à produção de
20 partículas de toner sejam descritas abaixo com respeito aos processos de agregação de emulsão, qualquer método apropriado para preparar partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes dos EUA 5.290.654, 6.365.312, 4.937.167, e 5.302.486, processos de mistura de fusão e extrusão convencionais, trituração de bolas, secagem por spray, o método de
25 Banbury, ou similares. Composição de toners e partículas de toners podem ser preparadas através dos processos de agregação e coalescência em que partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e depois coalescido para alcançar a forma e
30 morfologia finais da partícula de toner.

Composições de toner podem ser preparadas pelos processos de agregação de emulsão que incluem agregar uma mistura de um corante

opcional, uma cera opcional, quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas selecionadas descritas acima, opcionalmente em tensoativos, e depois coalescendo a mistura de agregados. Uma mistura pode ser preparada adicionando um corante opcional e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também ser opcionalmente em uma (s) dispersão(ões) incluindo um tensoativo, para a emulsão, que pode também ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina.

Tensoativos

Exemplos de tensoativos não iônicos incluem ácido poliacrílico, metalose, celulose de metila, celulose de etila, celulose de propila, celulose de hidróxi etila, celulose de metil carbóxi, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, polioxietileno de octilfenil éter, polioxietileno de oleil éter, polioxietileno de sorbitan monolaurato, polioxietileno de estearil éter, polioxietileno de nonilfenil éter, etanol de dialquilfenóxi poli(etilenóxi), disponíveis 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 em bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, como SYNPERONIC PE/F 108.

Tensoativos aniônicos incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos como ácido abítico disponível de Aldrich, NEOGEN R[®], NEOGEN SC[®] disponível de Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos apropriados incluem DOWFAX[®] 2A1, um disulfonato de alquildifenilóxido de Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfonatos de dodecil benzeno de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser usados.

Exemplos de tensoativos catiônicos, que são normalmente positivamente carregados, incluem cloreto de amônio dimetila alquilbenzila, cloreto de amônio de benzenoalquila dialquila, cloreto de trimetil amônio de laurila, cloreto de metil amônio de benzila, brometo de dimetil amônio de alquila benzila, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de trimetil amônio C₁₂, C₁₅, C₁₇, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de trietil amônio de dodecilbenzila, MIRAPOL[®] e ALKAQUAT[®], disponíveis de Alkaril Chemical Company, SANIZOL[®] (cloreto de benzalcônio), disponível de Kao Chemicals, e similares, como também misturas dos mesmos.

Cera

Opcionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e outros componentes de toner, para formar partículas de toner. Quando incluída, a cera pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 1 ou 5 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 25 ou 20 por cento em peso, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas. Exemplos de ceras apropriadas incluem (mas não são limitadas a) àquelas tendo um peso molecular de peso médio, várias modalidades, de pelo menos 500 ou 1.000, e em várias modalidades não mais do que 20.000 ou 10.000, embora o peso molecular de peso médio pode estar fora dessas faixas. Exemplos de ceras apropriadas incluem, mas não são limitadas a, poliolefinas, como ceras de polietileno, polipropileno, e polibuteno, incluindo aquelas comercialmente disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, POLI-WAX[®] ceras de polietileno de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e Daniels Products Company, EPOLENE N-15[®] comercialmente disponíveis de Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P[®], um polipropileno de peso molecular de peso médio baixo disponível de Sanyo Kasei K. K e similares; ceras baseadas em plantas, como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagres, óleo de jojoba, e similares; ceras baseadas em animais, como cera de abelha e similares; ceras baseadas em minerais e ceras baseadas em petróleo, como cera

Montana, ozoquerite, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, cera Fischer-Tropsch, e similares; ceras de éster obtidas de ácidos gordurosos mais elevados e alcoóis mais elevados, como estearato de estearila, beenil beenato (behenyl behenate), e similares; ceras de éster obtidas de ácido graxo mais alto e alcoóis monovalentes ou multivalentes inferiores, como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, pentaeritritol tetrabeenato, e similares; ceras de éster obtidas de ácidos graxos superiores e multímeros de alcoóis multivalentes, como monoesterato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, tetraestearato de triglicerila, e similares; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitan, como monoestearato de sorbitan e similares; e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, como estearato de colesterila e similares; e similares, como também misturas dos mesmos. Exemplos de ceras funcionalizadas apropriadas incluem, mas não são limitados a, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550[®], SUPERSLIP 6530[®] disponível de Micro Powder Inc., ceras fluorinadas, por exemplo, POLIFLUO 190[®], POLIFLUO 200[®], POLISILK 19[®], POLISILK 14[®] disponível de Micro Powder Inc., ceras de amida fluorinada misturada, por exemplo, MICROSPERSION 19[®] disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsões de polímero de acrílico, por exemplo, JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®], e 538[®], todos disponíveis de SC Johnson Wax, polipropilenos e polietilenos clorinados disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation e cera SC Johnson, e similares, como também misturas das mesmas. Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de rolo fusor. Quando incluída, a cera pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 1 ou 5 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 25 ou 20 por cento em peso, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas.

Corantes

Os toners descritos aqui contêm um corante que compreende

uma mistura de Pigmento Vermelho 269, Pigmento Vermelho 185, e Pigmento Vermelho 122. Esses números são números do Índice de Cores.

Em uma modalidade específica, os pigmentos estão presentes em quantidades relativas, em peso, como a seguir: 2,5 partes de Pigmento Vermelho 269, 2 partes Pigmento Vermelho 185, e 1 parte de Pigmento Vermelho 122, $\pm 10\%$ de cada valor, embora as quantidades relativas podem ser fora dessas faixas.

Em outra modalidade específica, o Pigmento Vermelho 269 está presente na mistura de três pigmentos em uma quantidade de várias modalidades pelo menos 35, 40, ou 45 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 55, 52, ou 50 por cento em peso, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas. Nessa modalidade, o Pigmento Vermelho 185 está presente na mistura de três pigmentos em uma quantidade em várias modalidades pelo menos 26, 30, ou 36 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 46, 40, ou 38 por cento em peso, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas. Nessa modalidade, o Pigmento Vermelho 122 está presente na mistura de três pigmentos em uma quantidade de várias modalidades pelo menos 10, 14, ou 18 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 30, 26 ou 22 por cento em peso, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas.

As coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ de uma cor indicam sua luminosidade ou escuridão (em que $L^*=0$ indica negro e $L^*=100$ indica branco) e seu tiz (em que a^* indica posição na escala vermelho/magenta e verde, com valores negativos indicando verde e valores positivos indicando magenta, e em que b^* indica posição nas escalas azul e amarela, com valores negativos indicando azul e valores positivos indicando amarela). C^* é uma medida de saturação, ou a vivacidade de uma cor; em termos de representação gráfica o valor é uma representação do quanto à cor está longe do ponto de origem de 0,0. Uma amostra de 0,45 grama por centímetro quadrado do toner, como descrito aqui, quando suspenso em solução, filtrado em uma membrana branca de 0,22 μm de nitrocelulose (Millipore #GSWP04700), seca, e depois fundida em um envelope de fusão, tem um valor L^* em várias modalidades

de pelo menos 42, 43, ou 44, e em várias modalidades não mais do que 48, 47, ou 46. Essa mesma amostra tem um valor a* valor em várias modalidades de pelo menos 79, 80, ou 81, e em várias modalidades não mais do que 84, 83, ou 82. Essa mesma amostra tem um valor b* valor em várias modalidades de pelo menos 10, 15, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 20, e em uma modalidade não mais do que cerca de 30, em uma outra modalidade não mais do que cerca de 28, e em ainda uma outra modalidade não mais do que cerca de 25, embora o valor pode estar fora dessas faixas. Essa mesma amostra tem um valor C* em várias modalidades de pelo menos 81, 82, ou 83, e em várias modalidades não mais do que 85, 84, ou 83, embora o valor possa estar fora dessas faixas.

A mistura de corante está presente no toner em uma quantidade total desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 1 ou 2 por cento em peso do toner, e em várias modalidades não mais do que 25 ou 15 por cento em peso do toner, embora a quantidade pode estar fora dessas faixas.

Preparação do Toner

O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido, como ácido acético, ácido nítrico, ou similares. Em modalidades específicas, o pH da mistura pode ser ajustado para 2 a 4,5, embora o pH pode estar fora dessa faixa. Adicionalmente, se desejado, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada misturando de 600 a 4.000 revoluções por minuto, embora a velocidade de mistura possa estar fora dessa faixa. A homogeneização pode ser realizada por qualquer método desejado ou eficaz, por exemplo, com um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Em seguida à preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado para a mistura. Qualquer agente de agregação desejado ou eficaz pode ser usado para formar um toner. Agentes de agregação apropriados incluem, mas não são limitados a, soluções aquosas de cátions divalentes ou um cátion multivalente. Exemplos específicos de agentes de agregação incluem haletos de polialumínio como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicato de

polialumínio, como sulfossilicato de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água, incluindo cloreto de alumínio, nitreto de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitreto de cálcio, oxalato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, 5 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 similares, como também misturas dos mesmos. Em modalidades específicas, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura abaixo da temperatura de transição 10 de gelo (Tg) da resina.

O agente de agregação pode ser adicionado à mistura usada para formar um toner em quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 0,1, 0,2, ou 0,5 por cento em peso, e em várias modalidades não mais do que 8 ou 5 por cento em peso da resina na mistura, embora 15 as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Para controlar agregação e coalescência das partículas, o agente de agregação pode, se desejado, ser medido na mistura no decorrer do tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura durante um período, em várias modalidades, de pelo menos 5, ou 30 minutos, e em várias 20 modalidades não mais do que 240 ou 200 minutos, embora mais ou menos tempo pode ser usado. A adição do agente pode também ser realizada enquanto a mistura é mantida sob condições de agitação, em várias modalidades pelo menos 50 ou 100 rpm, e em várias modalidades não mais do que 1.000 ou 500 rpm, embora a velocidade da mistura pode estar fora dessas 25 faixas, e, em algumas modalidades específicas, em uma temperatura que é abaixo da temperatura de transição do gelo da resina como discutido acima, em várias modalidades específicas pelo menos 30°C ou 35°C, e em várias modalidades específicas não mais do que 90°C ou 70°C, embora a temperatura poder estar fora dessas faixas.

30 As partículas podem ser permitidas agregar até um tamanho de partícula desejado, pré-determinado, ser obtido. Um tamanho desejado pré-determinado se refere ao tamanho de partícula desejado a ser obtido como

determinado antes da formação, com o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até esse tamanho de partícula ser alcançado. Amostras podem ser tiradas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Coulter Counter, para o tamanho médio da partícula. A agregação pode, desse modo, prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou lentamente elevando a temperatura, por exemplo, para de 40°C a 100°C (embora a temperatura pode estar fora dessa faixa), e mantendo a mistura nessa temperatura por um tempo de 0,5 hora a 6 horas, em modalidades de 1 hora a 5 horas (embora períodos de tempo fora dessas faixas podem ser usados), enquanto mantendo a agitação para prover as partículas agregadas. Uma vez o tamanho de partícula desejado pré-determinado é alcançado, o processo de crescimento é interrompido. Em modalidades, o tamanho de partícula desejado pré-determinado dentro das faixas de tamanho da partícula de toner mencionadas acima.

O crescimento e formato das partículas em seguida à adição do agente de agregação pode ser realiado sob quaisquer condições apropriadas. Por exemplo, o crescimento e formato podem ser conduzidos sob condições em que a agregação ocorre separada da coalescência. Para estágios de agregação e coalescência separados, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo, de 40°C a 90°C, em modalidades de 45°C a 80°C, que podem ser abaixo da temperatura de transição de gelo da resina como discutido acima.

Formação de Invólucro

Um invólucro pode ser aplicado para as partículas de toner agregadas formadas. Qualquer resina descrita acima, como apropriada para a resina do núcleo, pode ser usada como a resina do invólucro. A resina do invólucro pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método desejado ou eficaz. Por exemplo, a resina do invólucro pode ser uma emulsão, incluindo um tensoativo. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas com a dita emulsão da resina do invólucro de maneira que a resina do invólucro forma um invólucro sobre os agregados formados.

Em uma modalidade específica, um poliéster amorfo pode ser usado para formar um invólucro sobre os agregados para formar partículas de toner tendo uma configuração de invólucro de núcleo.

5 Em uma modalidade específica, o invólucro compreende a mesma resina amorfa ou resinas que são encontradas no núcleo. Por exemplo, se o núcleo compreende uma, duas ou mais resinas amorfas e um, dois ou mais resinas cristalinas, nesta modalidade o invólucro compreenderá a mesma resina amorfa ou mistura de resinas amorfas encontradas no núcleo. Em algumas modalidades, a proporção de resinas amorfas pode ser
10 diferente no núcleo do que no invólucro.

Desde que o tamanho final desejado das partículas de toner é alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor em uma modalidade de 6 a 10, e em uma outra modalidade de 6,2 a 7, embora um pH fora dessas faixas pode ser usado. O ajuste do pH pode ser
15 usado para congelar, isto é, para interromper o crescimento do toner. A base usada para interromper o crescimento do toner pode incluir qualquer base apropriada, como hidróxidos de metal de álcali, incluindo hidróxido de sódio de hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e similares. Em modalidades específicas, ácido de etileno diamina tetraacético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar ajustar o pH para os valores de-
20 sejados citados acima. Em modalidades específicas, a base pode ser adicionada em quantidades de 2 a 25 por cento em peso da mistura, e em modalidades mais específicas de 4 a 10 por cento em peso da mistura, embora quantidades fora dessas faixas podem ser usadas.

25 Coalescência

Em seguida à agregação do tamanho de partícula desejado, com a formação do invólucro descrito acima, as partículas podem depois ser coalescidas para a forma final desejada, a coalescência sendo realizada, por exemplo, aquecendo a mistura para qualquer temperatura desejada ou efi-
30 caz, em várias modalidades pelo menos 55°C ou 65°C, e em várias modalidades não mais do que 100°C, 75°C, ou 70°C, embora temperaturas fora dessas faixas podem ser usadas, que podem ser abaixo do ponto de fusão

da resina cristalina para evitar plastificação. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser usadas, sendo compreendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante.

5 A coalescência pode prosseguir e ser realizada durante qualquer período de tempo desejado ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 0,1 ou 0,5 horas, e em várias modalidades não mais do que 9 ou 4 horas, embora períodos de tempo fora dessas faixas podem ser usados.

10 Depois da coalescência, a mistura pode ser refrigerada para a temperatura ambiente, tipicamente de cerca de 20°C a cerca de 25°C (embora temperaturas fora dessa faixa podem ser usadas). A refrigeração pode ser rápida ou lenta, como desejado. Um método de refrigeração apropriado pode incluir introduzir água fria a um invólucro ao redor do reator. Depois de refrigerar, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e depois secas. A secagem pode ser realizada por qualquer método apropriado
15 para secagem incluindo, por exemplo, secagem por congelamento.

Aditivos Opcionais

As partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais como desejado. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positivos ou negativos em qualquer quantidade desejado ou eficaz,
20 em várias modalidades em uma quantidade de pelo menos 0,1 ou 1 por cento em peso do toner, e em várias modalidades não mais do que 10 ou 3 por cento em peso do toner, embora quantidades fora dessas faixas podem ser usadas. Exemplos de agentes de controle de carga apropriados incluem, mas não são limitados a, compostos de amônio quaternário inclusive de ha-
25 letos de alquila piridínio; bissulfatos; compostos de alquila de piridínio, incluindo aqueles descritos na Patente dos EUA 4.298.672; composições de sulfato e sulfonato orgânicas, incluindo aquelas descritas na Patente dos EUA 4.338.390; tetrafluoroboratos de cetil piridínio; sulfato de metil amônio de dimetil distearila; sais de alumínio como BONTRON E84[®] ou E88[®] (Hodogaya
30 Chemical); e similares, como também misturas dos mesmos. Tais agentes de controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina de invólucro descrita acima ou depois da aplicação da resina de invólucro.

Podem ser também misturadas com as partículas de toner, partículas aditivas externas, incluindo fluxo de aditivos auxiliares, que podem estar presente nas superfícies das partículas de toner. Exemplos desses aditivos incluem, mas não são limitados a, óxidos de metal, como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, e similares, como também misturas dos mesmos; sílicas coloidais e amorfas, como AEROSIL[®], sais de metal e sais de metal de ácidos graxos incluindo estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos cério, e similares, como também misturas dos mesmos. Cada um desses aditivos externos pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em várias modalidades pelo menos 0,1 ou 0,25 por cento em peso do toner, e em várias modalidades não mais do que 5 ou 3 por cento em peso do toner, embora quantidades fora dessas faixas podem ser usadas. Aditivos apropriados incluem, mas não são limitados a, àqueles descritos nas Patentes dos EUA 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina de invólucro descrita acima ou depois da aplicação da resina de invólucro.

As partículas de toner podem ser formuladas em uma composição de revelador. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas de veículo para realiar a composição de revelador de dois componentes. A concentração de toner no revelador pode ser de qualquer concentração desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 1 por cento, e em outra modalidade pelo menos cerca de 2 por cento, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 por cento, e em uma outra modalidade não mais do que cerca de 15 por cento em peso do peso total do revelador, embora quantidades fora dessas faixas podem ser usadas.

As partículas de toner têm uma circularidade em várias modalidades de pelo menos 0,920, 0,940, 0,962, ou 0,965, e em várias modalidades não mais do que 0,999, 0,990, ou 0,980, embora o valor pode estar fora dessas faixas. Uma circularidade de 1.000 indica uma esfera completamente circular. A circularidade pode ser medida com, por exemplo, um analisador Sysmex FPIA 2100.

Processos de agregação de emulsão provêm maior controle so-

bre a distribuição de tamanhos de partícula de toner e podem limitar a quantidade de ambas as partículas de toner, finas e grossas, no toner. As partículas de toner podem ter uma distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita com um desvio de padrão geométrico de proporção de número (GSDn) em várias modalidades de, pelo menos, 1,15, 1,18, ou 1,20, e em 5 várias modalidades não mais do que 1,40, 1,35, 1,30, ou 1,25, embora o valor pode estar fora dessas faixas.

As partículas de toner podem ter um diâmetro médio e volume (também referido como "diâmetro de partícula de volume médio" ou " D_{50v} ") 10 em várias modalidades de, pelo menos, $3\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, ou $5\mu\text{m}$, e em várias modalidades não mais do que $25\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, ou $12\mu\text{m}$, embora o valor pode estar fora dessas faixas. D_{50v} , GSDv, e GSDn podem ser determinados usando um instrumento de medição como um Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. Amostragem representativa 15 pode ocorrer como a seguir: uma pequena quantidade de amostra de toner, 1 grama, pode ser obtida e filtrada através de uma tela de 25 micrometros, depois colocada em solução isotônica para obter uma concentração de 10%, com a amostra depois executada em um Beckman Coulter Multisizer 3.

20 As partículas de toner podem ter um fator de forma em várias modalidades de pelo menos 105 ou 110, e em várias modalidades não mais do que 170 ou 160, SF1*a. Microscopia de elétron por escaneamento (SEM) pode ser usada para determinar a análise do fator de forma dos toners por SEM e análise de imagem (IA). As formas de partículas médias são quantificadas empregando a fórmula do fator de forma a seguir (SF1*a): SF1*a = 25 $100\pi d^2/(4A)$, em que A é a área da partícula e d é seu eixo maior. Uma partícula perfeitamente circular ou esférica tem um fator de forma de exatamente 100. O fator de forma SF1*a aumenta quando a forma se torna de forma mais irregular ou alongada com área de superfície mais alta.

30 As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer técnica e aparelho apropriados e não são limitadas aos instrumentos e técnicas indicados aqui acima.

Nas modalidades em que a resina de toner é reticulável, tal reticulação pode ser realizada por qualquer maneira desejada ou eficaz. Por exemplo, a resina do toner pode ser reticulada durante a fusão do toner ao substrato, quando a resina do toner é reticulável à temperatura de fusão. A reticulação pode também ser efetuada aquecendo a imagem fundida até uma temperatura em que a resina de toner será reticulada, por exemplo, em uma operação pós-fusão. Em modalidades específicas, a reticulação pode ser efetuada em temperaturas, em várias modalidades, de 160°C ou menos, de 70°C a 160°C, de 80°C a 140°C, embora temperaturas fora dessas faixas podem ser usadas.

As partículas de toner podem ter um valor de perda dielétrica, que é uma medida de condutividade das partículas de toner, em várias modalidades de não mais do que 70, 50, ou 40, embora o valor pode estar fora dessas faixas.

15 Exemplo Comparativo (Toner C)

Um toner de agregação de emulsão de magenta contendo pigmentos duais (Pigmento Vermelho 269 e Pigmento Vermelho 122) foi preparado em um reator de vidro revestido com camisa 2L. Mistura para o reator foi provida por um elemento de misturar com diâmetro de 4 polegadas 1 polegada acima do fundo do reator. O reator foi carregado com matérias primas para render 250g de partículas de toner secas. Os pesos secos alvos dos componentes são mostrados na tabela abaixo. As adições de floculante, ácido, e base não são contadas no peso seco.

Ingrediente	Amt. (gramas)	Amt. (% em peso)
Resina Grossa	152.5	61
Resina de Invólucro	70	28
PR269	11.25	4.5
PR122	3.75	1.5
Cera de Parafina	12.5	5

Para o reator 381,9 g de uma dispersão de 41% de látex de acrilato de butila de poliestireno sólidos foi adicionada. Em adição à dispersão de látex, 69,71g de uma dispersão de 17% de sólidos PR269, 23,7g de uma

dispersão de 17% de sólidos PR122, e 775g de água desionizada foram adicionadas. Um homogeneizador IKA-T50 ajustado para 4.000 rpm foi inserido no reator. 30 segundos depois do homogeneizador ter sido ligado, 42,33g de uma dispersão de 30% de cera sólida foram adicionadas lentamente (durante 1 minuto). Como a mistura continuou para ser homogeneizada, o floculante foi adicionado. Neste caso o floculante foi 3,5g de cloreto de polialumínio diluído em 31,5g de uma solução de 0,02M HNO₃. A mistura de floculante foi adicionada lentamente durante 3 minutos.

O homogeneizador foi depois removido e o elemento de mistura foi estabelecido para 300 rpm. O envoltório do reator foi estabelecido para 67°C. O tamanho de partícula foi monitorado com um Coulter Counter até as partículas alcançarem um tamanho de partícula de volume médio de 5,6 microns. Essas foram as partículas de núcleo. Para as partículas de núcleo 175g de 41% de dispersão de látex de acrilato de butila de poliestireno sólidos foram adicionados durante 11 minutos. Essa segunda adição de látex formou o invólucro de modo que as partículas resultantes tinham uma estrutura de núcleo-invólucro. A mistura continuou a ser misturada por 20 minutos depois de todo o látex do invólucro ser adicionado. No fim dos 20 minutos o pH da pasta fluída foi ajustado com 1M NaOH para um pH de 4,7. Nessa hora a temperatura do envoltório do reator foi aumentada de modo que os conteúdos do reator alcançaram 96°C para a coalescência de partículas agregadas. Durante a espiral de temperatura o pH da pasta fluida foi novamente ajustado para 4,0 com 0,3M HNO₃ quando a temperatura da pasta fluida atingiu 90°C. Quando a pasta fluida atingiu uma temperatura de 96°C, a circularidade das partículas foi monitorada com um Sysmex 3000 até que um fator de forma de 0,984 foi alcançado. Quando o fator de forma desejado foi alcançado, os conteúdos do reator foram refrigerados para 63°C. O pH da pasta fluida foi novamente ajustado para 10 usando 1M NaOH. A pasta fluida de toner foi depois refrigerada para a temperatura ambiente, separada por peneiração (20µm de aço inoxidável de peneira de aço obtida de Fisher Scientific) e filtrada, seguida por lavagem e secagem por congelamento das partículas de toner resultantes.

EXEMPLO I (Toner A)

Um toner foi preparado como descrito no Exemplo Comparativo A exceto que ele continha três pigmentos em vez de dois, o terceiro pigmento sendo Pigmento Vermelho 185. A quantidade total de pigmentos nesse toner foi 6,7 por cento em peso do toner. Os pesos de alvos secos dos componentes são mostrados na tabela abaixo.

Ingrediente	Amt. (gramas)	Amt. (% em peso)
Resina Grossa	143.25	57.3
Resina de Invólucro	70	28
PR185	6	2.4
PR269	7.525	3.01
PR122	3.225	1.29
Cera de Parafina	20	8

O toner foi suspenso em solução e depois filtrado em uma membrana de 0,22 μm (deposição úmida). Múltiplas amostras foram geradas variando a massa. As amostras foram secas e depois fundidas em um envelope de fusão. O envelope de fusão garantiu uma topografia uniforme para cada amostra de tal maneira que o polimento permaneceu constante e não um fator quando da medição da cor de cada amostra. As massas para as amostras foram 0,25, 0,35, 0,45, 0,55, 0,65, 0,75, 0,85, 0,95, 1,0, e 1,1 mg/cm^2 .

Três dos toners desse modo preparados foram submetidos à análise de cor CIE $L^*a^*b^*$. Os resultados são mostrados nas Figuras 2 até 5, mostrando os resultados dos três toners comparados a dois resultados de pontos de referência desejados, em que a Figura 2 mostra C^* vs. área de massa de toner (TMA, mg/cm^2). Figura 3 mostra L^* vs. TMA, Figura 4 mostra L^* vs. C^* , e Figura 5 mostra a^* vs. b^* .

Delta E (ΔE) é uma medida de diferenças de cor. Em geral, um valor de ΔE de 2.00 indica uma diferença de cor percebida visualmente humanamente, enquanto que um valor de ΔE de menos de 2,00 indica nenhuma diferença de cor significativa e visualmente parecem idênticas. Quando comparada a um padrão, valores de ΔE inferiores indicam uma melhor combinação. Delta E pode ser calculado por fórmulas diferentes; os valores re-

portados aqui foram calculados pela fórmula ΔE_{2000} , comparando os valores de L^* , a^* , e b^* obtidos por um espectrofotômetro de cor X-RITE 939. O L^* (iluminação), a^* (espaço de cor amarela/azul), e b^* (espaço de cor verde/vermelha) foram calculados para cada amostra. Os resultados foram comparados para um ponto de referência desejado selecionado usando a fórmula Delta E2000. O valor de ΔE_{2000} foi 0,62, que foi bem abaixo do início de detecção de ser humano.

Uma distribuição de reflectância foi gerada para as mesmas amostras. O fator de reflectância é uma medição da proporção da intensidade de luz refletida da amostra para a intensidade de luz refletida de um perfeito refletor difuso branco. O significado desta medição é que a cor pode ser examinada como uma função de comprimento de onda, que é um método muito perspicaz para diferenciação entre as cores. A medição da cor é uma medida da imagem (depósito de toner) em uma membrana de nitrocelulose (0,22 μm de porosidade, Millipore #GSWP04700). Diversas amostras são preparadas em massas crescendo para prover uma ampla compreensão de como a iluminação e a saturação são afetadas. O fator de brilho anulado por manter a topografia constante de amostra para amostra. O iluminado usado foi D50, o ângulo do observador foi de 0/45 graus. Os resultados são mostrados na Figura 1. Como os resultados indicam, o toner desse modo preparado, mostrado por uma linha sólida, foi uma combinação espectral muito próxima para o material do ponto de referência selecionado, mostrado por uma linha pontilhada.

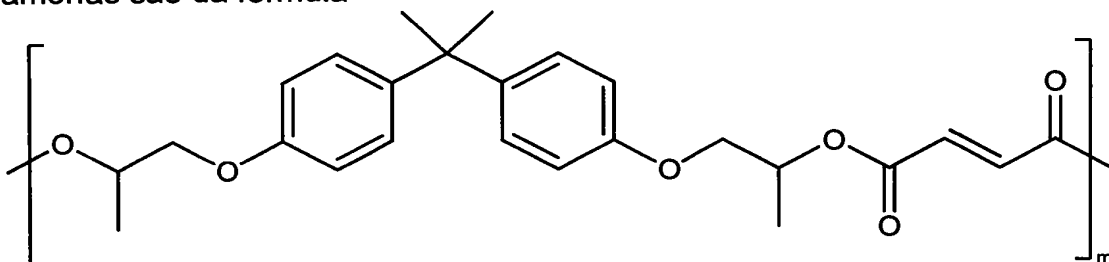
EXEMPLO II (Toner B)

O processo do Exemplo I foi repetido com exceção de que o toner continha os ingredientes nas quantidades relativas a seguir:

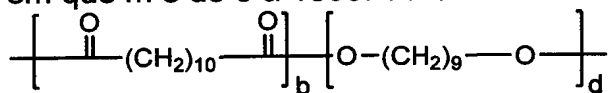
Ingrediente	Amt. (grams)	Amt. (% em peso)
Resina Grossa	145.775	58.31
Resina de Invólucro	70	28
PR185	5.1	2.04
PR269	6.4	2.56
PR122	2.725	1.09
Cera de Polietileno	20	8

EXEMPLO III

Um toner de agregação de emulsão é preparado em uma escala de referência de 2L (175 g de toner teoricamente seco). Duas emulsões de poliésteres amorfos (97 g de uma resina de poliéster amorfo em uma emulsão (emulsão de poliéster A), tendo logo no começo um Mw de 19,400, um Mn de 5,000, e um Tg de 60°C, e 35% de sólidos e 101 g de uma resina de poliéster amorfo em uma emulsão (emulsão B de poliéster), tendo um peso molecular de peso médio (Mw) de 86.000, um peso molecular de número médio (Mn) de 5.600, uma temperatura de início de transição de vidro (início de Tg) de 56°C, e 35% de sólidos), 34 g de uma emulsão cristalina de poliéster (tendo um Mw de 23.300, um Mn de 10.500, uma temperatura de fusão (Tm) de 71°C, e 35,4% de sólidos), 5,06g de tensoativo (DOWFAX 2A1), 51g de cera de polietileno em uma emulsão, tendo um Tm de 90°C, e 30% de sólidos, e 112g de dispersão de pigmento são misturados. Ambas as resinas amorfas são da fórmula



em que m é de 5 a 1000. A resina cristalina é da fórmula



em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000. A dispersão de pigmento contém 48 em por cento peso de Pigmento Vermelho 269, 35 por cento em peso de Pigmento Vermelho 185, e 17 por cento em peso de Pigmento Vermelho 122.

Depois disso, o pH é ajustado para 4,2 usando 0,3 M de ácido nítrico. A pasta fluida é depois homogeneizada por um total de 5 minutos a 3000–4000 rpm enquanto adicionando no coagulante (3,14g Al₂(SO₄)₃ misturado com 36,1g de água desionizada). A pasta fluida é depois transferida para o reator 2L Buchi e estabelecendo a mistura em 460 rpm.

Depois disso, a pasta fluida é agregada em uma temperatura de batelada de 42°C. Durante a agregação, um invólucro compreendendo as mesmas emulsões amorfas como no núcleo tem o pH ajustado para 3,3 com ácido nítrico e adicionado à batelada. A batelada depois continua para alcançar o tamanho de partícula alvejado. Uma vez o tamanho de partícula alvo com ajuste do pH para 7,8 usando NaOH e EDTA, a etapa de agregação é congelada. O processo prossegue com a temperatura do reator sendo aumentada para alcançar 85°C; na temperatura desejada, o pH é ajustado para 6,5 usando pH de tampão de 5,7 de acetato de sódio/ácido acético, em que as partículas começam a coalescer. Depois de duas horas as partículas realizam uma circularidade de >0,965 e são resfriadas-congeladas com gelo. O toner é lavado com três lavagens de água desionizada à temperatura ambiente e seco usando uma unidade de secagem por congelamento.

15 EXEMPLO IV

Uma composição de desenvolvimento de magenta é preparada como a seguir. 92 Partes em peso de uma resina de estireno-n-butilmetacrilato, 6 partes em peso de uma mistura de pigmento de magenta (a dita mistura de pigmento de magenta contendo 47 por cento em peso de Pigmento Vermelho 269, 34 por cento em peso de Pigmento Vermelho 185, e 19 por cento em peso de Pigmento Vermelho 122), e duas partes em peso de cloreto de cetil piridínio são fundidos misturados em um extrusor em que ao molde é mantido em uma temperatura de entre 130-145°C e a temperatura barril varia de 80-100°C, seguida pela micronização e classificação de ar para render partículas de toner de um tamanho de 12 µm em diâmetro médio de volume. Subsequentemente, partículas de veículo são preparadas pela solução revestindo um núcleo de Hoeganoes Anchor Steel com uma faixa de diâmetro de partícula de 75-150 microns, disponível de Hoeganoes Company, com 0,4 partes em peso de um revestimento compreendendo 20 partes em peso de carbono negro Vulcano, disponível de Cabot Corporation, homogeneamente disperso em 80 partes em peso de um copolímero de cloreto de clorotrifluoroetileno-vinila, comercialmente disponível como OXY 461

de Occidental Petroleum Company, cujo revestimento é solução revestida de um solvente de metil etil cetona. O desenvolvimentista de magenta é depois preparado misturando 97,5 partes em peso das partículas de veículo revestidas com 2,5 partes em peso do toner, em uma Lodge Blender por 10 minutos.

5

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de toner compreendendo:
 - (a) uma resina; e
 - (b) um corante que compreende:
 - 5 (1) Pigmento Vermelho 269;
 - (2) Pigmento Vermelho 185; e
 - (3) Pigmento Vermelho 122.
2. Toner como definida na reivindicação 1, ainda contendo um tensoativo.
- 10 3. Toner como definida na reivindicação 1, em que o corante compreende:
 - (a) Pigmento Vermelho 269 em uma quantidade de 35 a 55 por cento em peso do corante;
 - (b) Pigmento Vermelho 185 em uma quantidade de 26 a 46
15 por cento em peso do corante; e
 - (c) Pigmento Vermelho 122 em uma quantidade de 10 a 30 por cento em peso do corante.
- 20 4. Toner como definida na reivindicação 1, em que o corante compreende:
 - (a) Pigmento Vermelho 269 em uma quantidade de 40 a 52 por cento em peso do corante;
 - (b) Pigmento Vermelho 185 em uma quantidade de 30 a 40 por cento em peso do corante; e
 - (c) Pigmento Vermelho 122 em uma quantidade de 14 a 26
25 por cento em peso do corante.
- 30 5. Toner como definida na reivindicação 1, em que o corante compreende o Pigmento Vermelho 269, Pigmento Vermelho 185, e Pigmento Vermelho 122 em quantidades relativas, em peso, de 2,5 partes de Pigmento Vermelho 269, 2 partes de Pigmento Vermelho 185, e uma parte de Pigmento Vermelho 122, $\pm 10\%$ de cada pigmento.
6. Toner como definida na reivindicação 1, em que a mistura do corante está presente no toner em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de

25 por cento em peso do toner.

7. Toner como definida na reivindicação 1, em que o toner é um toner de agregação de emulsão.

8. Toner como definida na reivindicação 1, em que a resina compreende um copolímero de acrilato de estireno-butila.

9. Toner como definida na reivindicação 1, em que a resina compreende um poli(acrilato de carbóxi etila de estireno-butil beta acrilato).

10. Toner de acordo com a reivindicação 9, em que:

(a) a proporção molar de monômeros é de cerca de 69 a cerca de 90 partes de estireno, de cerca de 9 a cerca de 30 partes de acrilato de n-butila, e de cerca de 1 a cerca de 10 partes de acrilato de β -carboxietila;

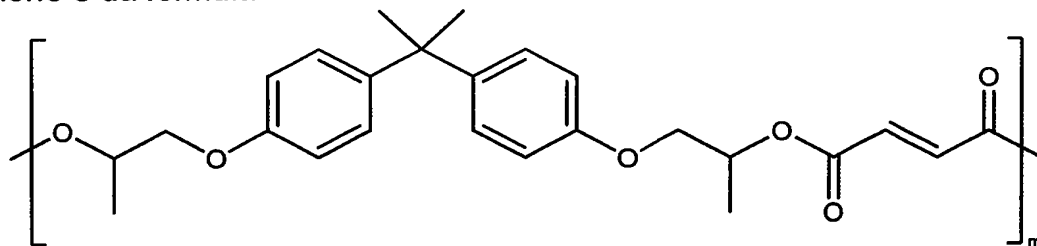
(b) o valor de Mw é de cerca de 30.000 a cerca de 40.000; e

(c) o valor de Mn é de cerca de 8.000 a cerca de 15.000.

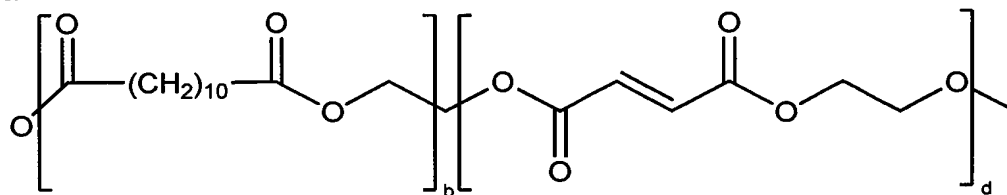
11. Toner como definida na reivindicação 1, em que a resina compreende um poliéster.

12. Toner como definida na reivindicação 1, em que a resina compreende um poliéster amorfo e um poliéster cristalino.

13. Toner de acordo com a reivindicação 12, em que o poliéster amorfo é da fórmula



em que m é de cerca de 5 a cerca de 1000 e o poliéster cristalino é da fórmula



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

14. Toner de acordo com a reivindicação 13, em que:

(a) o poliéster amorfo compreende uma mistura de duas resinas,

(i) a primeira tendo:

(A) Mw de 16.000 a 30.000; e

5

(B) Mn de 3.500 a 4.500; e

(ii) a segunda tendo:

(A) Mw de 60.000 a 100.000; e

(B) Mn de 3.000 a 4.000; e

(b) o poliéster cristalino tendo:

10

(i) Mw de 20.000 a 25.000; e

(ii) Mn de 6.000 a 8.000.

15. Toner como definida na reivindicação 1, em que o toner ainda compreende uma cera.

15 16. Toner como definida na reivindicação 1, em que o toner é encapsulado por um invólucro.

17. Toner como definida na reivindicação 1, em que uma amostra de $0,45 \text{ g/cm}^2$ do toner em $0,22\mu\text{m}$ de membrana de nitrocelulose branca tem:

20

(a) um valor de L^* de 42 a 48;

(b) um valor de a^* de 79 a 83;

(c) um valor de b^* de 10 a 30; e

(d) um valor de C^* de 81 a 85.

18. Toner tendo:

25

(a) um valor de L^* de 42 a 48;

(b) um valor de a^* de 79 a 83;

(c) um valor de b^* de 10 a 30; e

(d) um valor de C^* de 81 a 85

para uma amostra de $0,45 \text{ g/cm}^2$ do toner em $0,22\mu\text{m}$ de membrana de nitrocelulose branca.

30

19. Composição de toner compreendendo:

(a) uma resina; e

(b) um corante que compreende:

(1) Pigmento Vermelho 269 em uma quantidade de 35 a 55 por cento em peso do corante;

(2) Pigmento Vermelho 185 em uma quantidade de 26 a 46 por cento em peso do corante; e

5 (3) Pigmento Vermelho 122 em uma quantidade de 10 a 30 por cento em peso do corante;

em que uma amostra de $0,45 \text{ g/cm}^2$ do toner em $0,22\mu\text{m}$ de membrana de nitrocelulose branca tem:

- 10 (c) um valor de L^* de 42 a 48;
(d) um valor de a^* de 79 a 83;
(e) um valor de b^* de 10 a 30; e
(f) um valor de C^* de 81 a 85.

15 20. Toner como definida na reivindicação 19, em que o corante compreende o Pigmento Vermelho 269, Pigmento Vermelho 185, e Pigmento Vermelho 122 em quantidades relativas, em peso, de cerca de 2,5 partes de Pigmento Vermelho 269, cerca de duas partes de Pigmento Vermelho 185, e cerca de uma parte de Pigmento Vermelho 122, $\pm 10\%$ de cada pigmento.

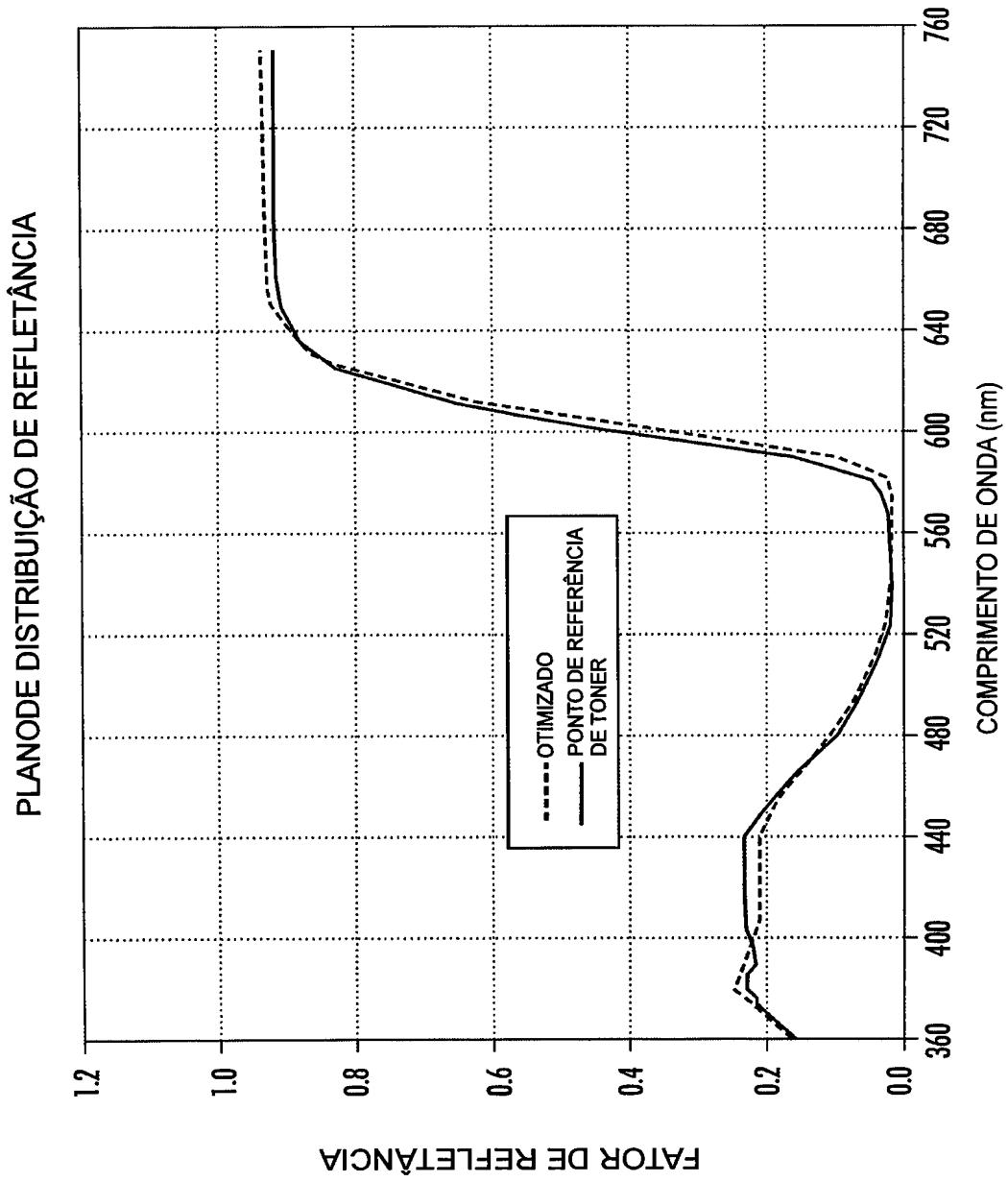


FIG. 1

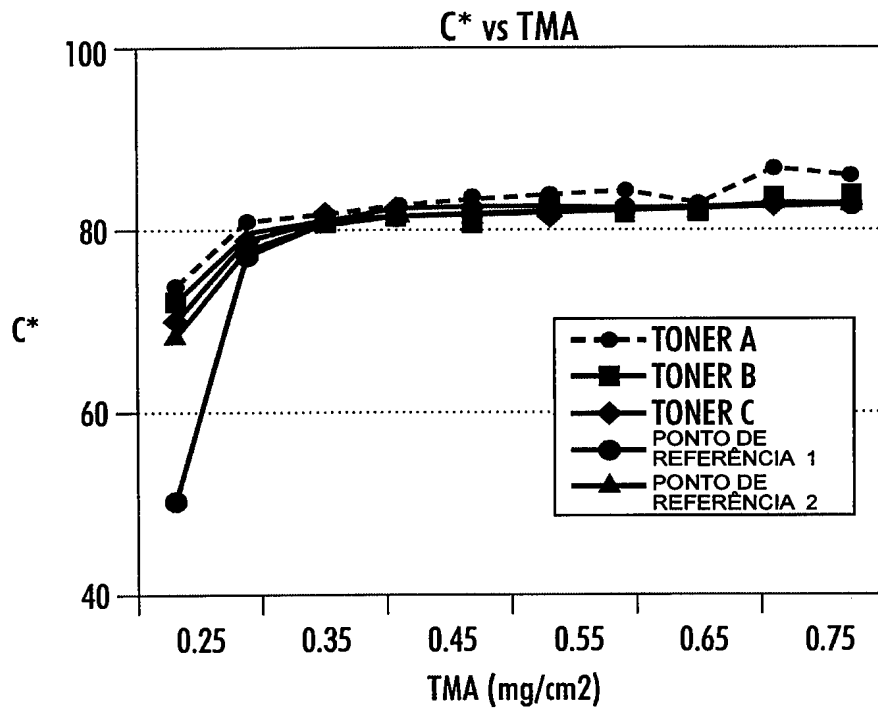


FIG. 2

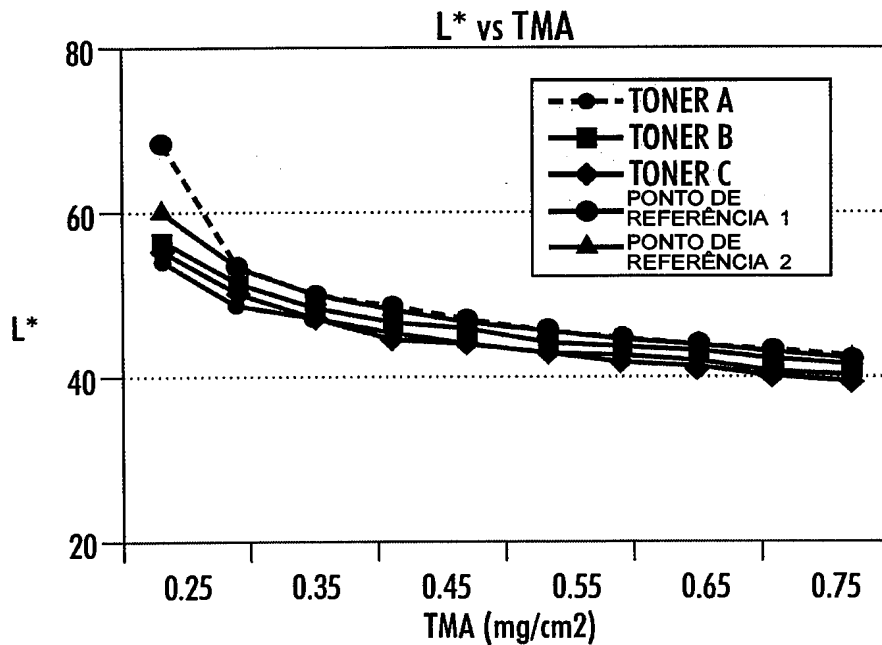


FIG. 3

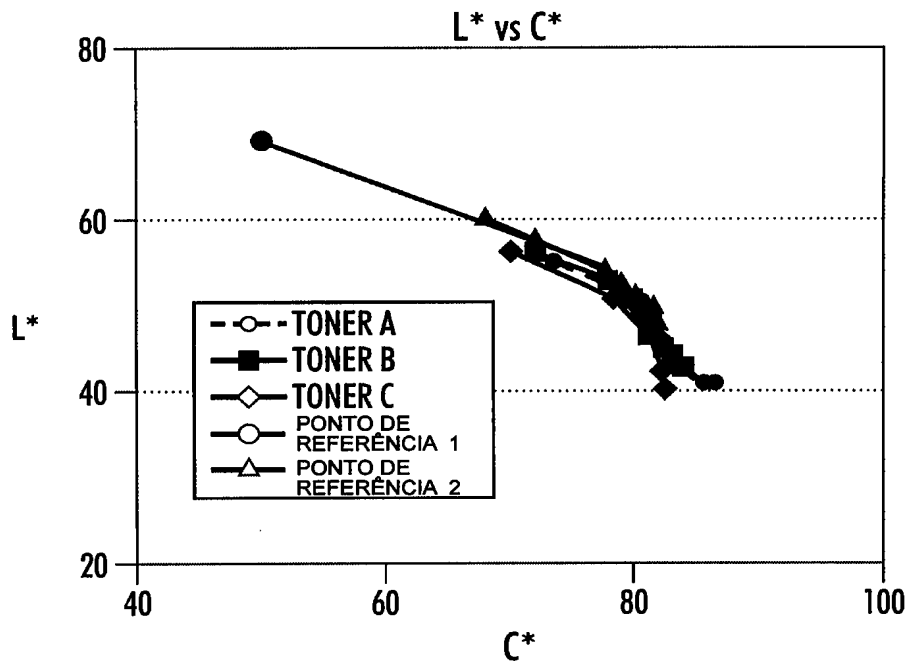


FIG. 4

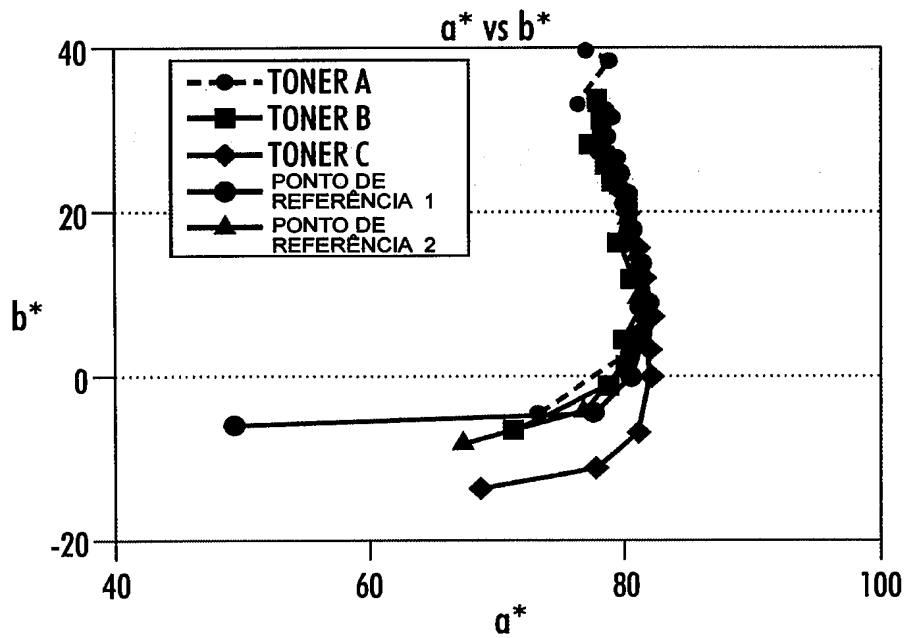


FIG. 5

RESUMO

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

A presente invenção refere-se a uma composição de toner compreendendo: (a) uma resina; e (b) um corante que compreende: (1) Pigmento Vermelho 269; (2) Pigmento Vermelho 185; e (3) Pigmento Vermelho 122.