



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

**(21) PI 1106164-2 A2**



(22) Data de Depósito: 26/10/2011  
(43) Data da Publicação: 12/11/2013  
(RPI 2236)

**(51) Int.Cl.:**  
**G03G 9/083**  
**C09D 11/10**  
**C08J 3/12**

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES DE TONER MAGNÉTICO

**(30) Prioridade Unionista:** 28/10/2010 US 12/914,159

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

**(72) Inventor(es):** James A. Winters, Kip L. Jogle

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES DE TONER MAGNÉTICO. A presente invenção refere-se a um processo para preparar uma composição de toner magnético à base de poliéster. A composição do toner inclui uma ou mais resinas amorfas aglutinantes de poliéster, opcionalmente, uma resina de poliéster cristalina, e partículas ferromagnéticas esféricas. Em modalidades, o toner é preparado a partir de partículas ferromagnéticas que tenham sido previamente encapsuladas em uma resina amorfa, uma resina cristalina ou uma cera. Em ainda outras modalidades, o processo pode ser realizado sob um gás inerte, como o argônio para evitar a oxidação das partículas ferromagnéticas durante a preparação do toner.

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

FUNDAMENTO

5 A presente invenção refere-se aos toners incluindo composições magnéticas para impressão.

Numerosos processos encontram-se na competência daqueles hábeis na técnica para a preparação de toners. A agregação de emulsão (EA) é um desses métodos. Estes toners podem ser formados através da agregação de um corante com um polímero de látex formado por polimerização em emulsão. Por exemplo, a Patente US nº 5853943, a divulgação da qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade, é direcionada a um processo de polimerização em emulsão semi-contínuo para preparar um látex ao formar primeiro uma semente de polímero. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners são ilustrados nas patentes US Nºs 5403693, 5418108, 5364729, 5346797 e, as divulgações de cada uma das quais são incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos estão divulgados na Patente dos EUA Nºs 5527658, 5585215, 5650255, 5650256 e 5501935, as divulgações de cada uma são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

20 Os métodos de impressão magnética empregam tintas ou toners contendo partículas magnéticas. As tintas magnéticas usadas para estes processos podem conter, por exemplo, partículas magnéticas, como a magnetita em um meio líquido e/ou um revestimento magnético de óxido de ferro, dióxido de cromo ou de materiais semelhantes dispersos em um veículo incluindo aglutinantes e plastificantes.

25 Os toners para aplicações de reconhecimento de caracteres de tinta magnética ("MICR") exigem um mínimo de remanência e retentividade magnética para permitir que o leitor/classificador de verificação leia o texto codificado magneticamente. Remanência é sinônimo de retentividade e é uma medida do magnetismo remanescente, quando a partícula magnética é removida do campo magnético, ou seja, o magnetismo residual. Quando os caracteres impressos com uma tinta ou um toner tendo uma retentividade

suficientemente alta são lidos, as partículas magnéticas produzem um sinal mensurável que pode variar em proporção à quantidade de material depositado sobre o documento que está sendo gerado.

Assim, um material magnético pode ser adicionado ao toner.

- 5 Magnetita (óxido de ferro) é muitas vezes usado com uma forma de cristal acicular. Por exemplo, as patentes US N<sup>o</sup>s 6617092 e 7282314, as divulgações de cada uma são incorporadas aqui por referência em sua totalidade, descrevem o uso destas magnetitas na formação de toners de MICR. As magnetitas aciculares são muitas vezes 0,1 x 0,6 microns ao longo do eixo
- 10 menor e maior em tamanho. Devido ao grande tamanho da dimensão longas dessas partículas, junto com a alta densidade da magnetita, essas partículas são difíceis de dispersar e se estabilizar, e também difícil de se incorporar ao toner, especialmente em um processo de toner de emulsão/agregação. Assim, altos níveis dessas magnetitas podem ser necessários, o que pode
- 15 causar dificuldades na agregação e na coalescência de um toner EA.

- O material magnético usado para a fabricação de tais toners é altamente reativo e instável na sua forma bruta. Mais especificamente, a exposição ao ar pode produzir uma reação exotérmica, resultando em incêndios. Necessidades extras de empacotamento podem ser, assim, necessários
- 20 para o transporte de magnetita. Por exemplo, em alguns casos, o tamanho do pacote pode ser limitado ou reduzido. A instabilidade da magnetita também pode impedir que os materiais sejam transportados por via aérea, ou outros meios semelhantes, os quais requerem longos prazos de entrega para as instalações de produção. Além das questões de segurança, a reatividade também impacta negativamente as propriedades magnéticas do material.
- 25

- Seria vantajoso fornecer materiais magnéticos para a formação de tintas e toners magnéticos que forneçam uma série de vantagens, incluindo, por exemplo, o processamento vantajoso dos materiais, incluindo a
- 30 salvaguarda dos materiais magnéticos para prevenir a degradação intencional dos mesmos.

## SUMÁRIO

A presente divulgação fornece processos para a produção de partículas ferromagnéticas adequadas para uso em composições de formação do toner. Em modalidades, um processo da presente divulgação inclui colocar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas em contato com pelo menos um agente de revestimento selecionado do grupo que consiste de uma resina amorfa, uma resina cristalina, uma cera, e suas combinações, para formar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas; colocar pelo menos uma resina amorfa em contato com uma resina cristalina opcional e a pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas para formar uma mistura; agregar a mistura em um pH de cerca de 7 a cerca de 9 para formar partículas; ajustar o pH da mistura de cerca de 7 a cerca de 12 para parar o crescimento das partículas; coalescer as partículas em um pH de cerca de 8 a cerca de 12 para formar partículas de toner, e recuperar as partículas de toner.

Em outras modalidades, um processo da presente divulgação inclui colocar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas em contato com pelo menos uma resina de encapsulamento selecionada do grupo consistindo de resinas amorfas, resinas cristalinas e suas combinações para formar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas; colocar pelo menos uma resina amorfa em contato com uma resina cristalina opcional e as partículas ferromagnéticas encapsuladas para formar uma mistura; agregar a mistura em um pH de cerca de 7 a cerca de 9 para formar partículas; ajustar o pH da mistura de cerca 8 a cerca de 12 para parar o crescimento das partículas; coalescer as partículas em um pH de cerca de 8 a cerca de 12 para formar partículas de toner, e recuperar as partículas de toner.

Em ainda outras modalidades, um processo da presente divulgação inclui colocar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas em contato com pelo menos uma cera para formar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas; colocar pelo menos uma resina amorfa em contato com pelo menos uma resina cristalina e a pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas para formar uma mistura; agregar a mistura em um pH de cerca de 7 a cerca de 9 para formar partículas; ajustar o pH da

mistura de cerca de 7 a cerca de 12 para parar o crescimento das partículas; coalescer as partículas em um pH de cerca de 8 a cerca de 12 para formar partículas de toner, e recuperar as partículas de toner.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

5                   A presente divulgação fornece partículas ferromagnéticas (por exemplo, a magnetita), que podem ser combinadas com um componente de toner, como uma resina adequada para a formação de um toner, ou um aditivo como uma cera. A resina ou a cera são usadas para encapsular as partículas ferromagnéticas e evitar a degradação que possa ocorrer após exposição ao meio ambiente.

As partículas ferromagnéticas encapsuladas podem, então, ser usadas para formar uma composição de toner EA MICR a base de poliéster incluindo uma ou mais resinas aglutinante amorfas de poliéster, opcionalmente, uma resina de poliéster cristalina, e partículas ferromagnéticas.

15                   A presente divulgação também fornece um processo para a preparação de toners EA MICR a base de poliéster contendo partículas ferromagnéticas. Em modalidades, a agregação do toner é conduzida a um pH de cerca de 7 a cerca de 9, sem o uso de um coagulante. Além disso, em modalidades, o congelamento (parando o crescimento de partículas) pode ser obtido pelo ajuste do pH de cerca de 7 a cerca de 12 e a coalescência das partículas de toner pode ser conduzida a um pH de cerca de 8 a cerca de 12. Em ainda outras modalidades, o processo E/A é conduzido sob um gás inerte como o argônio, nitrogênio, dióxido de carbono e suas misturas, para evitar a oxidação das partículas ferromagnéticas durante a preparação do toner.

25                   Em outras modalidades, outros componentes podem ser usados para isolar a magnetita da reação. Tais materiais devem ser tanto inertes em relação ao desempenho do produto final, em toner das modalidades, ou podem ser removidos usando o processamento subsequente. Por exemplo, em modalidades, um toner pode ser produzido usando técnicas convencionais de mistura de fusão. Nesse caso, a magnetita pode ser dispersa em gelo seco paletizado e adicionada ao misturador de fusão. Enquanto a fase de

gelo seco muda na mistura fundida, ele poderia ser removido do misturador na forma de CO<sub>2</sub> a partir de orifícios de vácuo.

Tais técnicas de mistura fundida incluem, por exemplo, os processos convencionais em que uma resina é fundida amassada ou extrudada com um pigmento, micronizada, e pulverizada para fornecer partículas de toner. São ilustrados nas Pat. US N<sup>os</sup> 5364729 e 5403693, as divulgações de cada uma são incorporadas aqui por referência em sua totalidade, métodos de preparação de partículas de toner misturando látex com partículas de pigmento. Também relevantes são Pat. US N<sup>os</sup> 4996127, 4797339 e 4983488, as divulgações de cada uma são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

Em modalidades, uma dispersão, incluindo as partículas ferromagnéticas encapsuladas aqui, torna-se prontamente incorporada na formulação de toner incluindo o material revestido (por exemplo, resina ou cera) sem afetar a morfologia das partículas.

#### Resinas

Materiais de revestimento para encapsular as partículas ferromagnéticas, bem como para uso na formação de toners da presente divulgação, podem incluir qualquer resina de látex apropriada para uso na formação de um toner. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero adequado. Monômeros adequados úteis na formação da resina incluem, mas não estão limitados a, acrilonitrilas, dióis, diácidos, diaminas, diésteres, diisocianatos, suas combinações, e assim por diante. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado dependendo do polímero específico a ser utilizado.

As resinas podem ser feitas por qualquer método de polimerização adequado. Em modalidades, a resina pode ser preparada por polimerização em emulsão. Em outras modalidades, a resina pode ser preparada por polimerização de condensação.

Em modalidades, o polímero utilizado para formar a resina pode ser uma resina de poliéster. As resinas de poliéster adequadas incluem, por exemplo, sulfonadas, não-sulfonadas, cristalinas, amorfas, suas combina-

ções, e assim por diante. As resinas de poliéster podem ser lineares, ramificadas, suas combinações, e assim por diante. As resinas de poliéster podem incluir, em modalidades, aquelas resinas descritas nas Patentes US N°s 6593049 e 6756176, as divulgações de cada um dos quais são incorporadas por referência em sua totalidade. Resinas adequadas pode também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfo e uma resina de poliéster cristalina como descrito na Patente dos EUA n° 6830860, as divulgações de cada uma são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

Os monômeros usados na fabricação da resina de poliéster amorfa selecionada não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer um ou mais, por exemplo, etileno, propileno, e assim por diante. Os agentes de transferência de cadeia conhecidos, por exemplo, dodecanotiol ou tetrabrometo de carbono, podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular do poliéster. Qualquer método adequado para a formação do poliéster amorfo ou cristalino dos monômeros pode ser usado sem restrição.

Em modalidades, uma resina utilizada na formação de um toner pode incluir uma resina de poliéster amorfa. Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada pela reação de um diol com um diácido ou diéster na presença de um catalisador opcional.

Exemplos de dióis orgânicos selecionados para a preparação de resinas amorfas incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, e similares; dióis sulfo-alifáticos alcalinos como sódio 2-sulfo-1,2-etanodiol, lítio 2-sulfo-1,2-etanodiol, potássio 2-sulfo-1,2-etanodiol, sódio 2-sulfo-1,3-propanodiol, lítio 2-sulfo-1,3-propanodiol, potássio 2-sulfo-1,3-propanodiol, mistura dos mesmos, e assim por diante. O diol alifático é, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50% mol de resina, e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10% mol da resina.

Exemplos de diácido ou diésteres selecionados para a preparação do poliéster amorfo incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres selecionados do grupo consistindo de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido dodecenilsuccínico, anidrido dodecenilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, diácido dodecano, dimetil tereftalato, dietil tereftalato, dimetilisoftalato, dietilisoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsuccinato, dimetil dodecenilsuccinato, e suas misturas. O diácido ou diéster orgânico é selecionado, por exemplo, de cerca de 45 a cerca de 52% mol da resina.

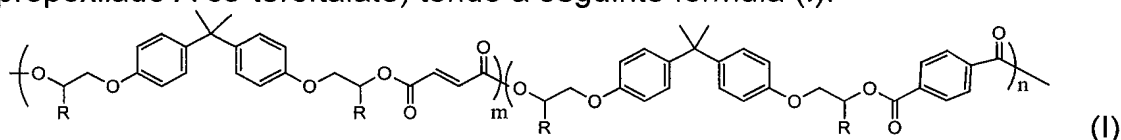
O catalisador de policondensação adequado para tanto as resinas amorfas de poliéster incluem titanatos de tetraalquila, óxido de dialquiltina como o óxido de dibutilestanho, tetraalquiltina como dibutilestanho dilaurate, hidróxido de óxido dialquiltina, como hidróxido de óxido de butiltina, alcóxidos de alumínio, zinco alquila, zinco dialquila, óxido de zinco, óxido de estanho, ou suas misturas; e em que catalisadores são selecionados em quantidades de, por exemplo, cerca de 0,01% mol a cerca de 5% mol com base no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, suas combinações, e assim por diante. Exemplos de resinas amorfas que podem ser utilizadas incluem resinas de poliéster amorfas. As resinas exemplares de poliéster amorfos incluem, mas não estão limitados a, poli(bisfenol propoxilado co-fumarato), poli(bisfenol etoxilado co-fumarato), poli(bisfenol butiloxilatado co-fumarato), poli(bisfenol co-propoxilado bisfenol co-etoxilado co-fumarato), poli(1,2-propileno fumarato), poli(bisfenol propoxilado co-maleato), poli(bisfenol etoxilado co-maleato), poli(bisfenol butiloxilatado co-maleato), poli(bisfenol co-propoxilado bisfenol co-etoxilado co-maleato), poli(1,2-propileno maleato), poli(bisfenol propoxilado co-itaco-



nato), poli(bisfenol etoxilado co-itaconato), poli(bisfenol butiloxilado co-itaconato), poli(bisfenol co-propoxilado bisfenol co-etoxilado co-itaconato), poli(1,2-propileno itaconato), um copoli(bisfenol propoxilado A co-fumarato)-copoli(bisfenol propoxilado A co-tereftalato), um terpoli(bisfenol propoxilado A co-fumarato)-terpoli(bisfenol propoxilado A co-tereftalato)-terpoli(bisfenol propoxilado A co-dodecilsuccinato), e suas combinações. Em modalidades, a resina amorfa utilizada no núcleo pode ser linear.

Em modalidades, uma resina amorfa adequada pode incluir bisfenol alcoxilado A fumarato/tereftalato à base de poliéster e resinas de copoliésteres. Em modalidades, uma resina de poliéster amorfa adequada pode ser uma resina copoli(bisfenol propoxilado A co-fumarato)-copoli(bisfenol propoxilado A co-tereftalato) tendo a seguinte fórmula (I):



onde R pode ser hidrogênio ou um grupo metila, e m e n representam unidades aleatórias do copolímero e m pode ser de cerca de 2 a 10, e n pode ser de cerca de 2 a 10. Exemplos de tais resinas e processos para a sua produção incluem aqueles divulgados na Patente US Nº 6063827, a divulgação da qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade.

Um exemplo de um copoli linear (bisfenol propoxilado A co-fumarato)-copoli(bisfenol propoxilado A co-tereftalato), que pode ser utilizado como uma resina de látex está disponível sob o nome comercial SPARII da Resana S/A Industrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas bisfenol propoxilado A fumarato que podem ser utilizadas e são comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL-2 de Kao Corporation, Japão, e EM181635 de Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte e assim por diante.

Em modalidades, a resina de poliéster amorfa pode ser uma resina de poliéster saturada ou insaturada amorfa. Exemplos ilustrativos de resinas de poliéster amorfas saturadas e insaturadas selecionados para o processo e as partículas da presente divulgação incluem qualquer um dos vários poliésteres amorfos, tais como polietileno-tereftalato, polipropileno-tereftalato, polibutileno-tereftalato, polipentileno-tereftalato, polihexileno-te-

reftalato, poliheptadeno-tereftalato, polioctaleno-tereftalato, polietileno-isoftalato, polipropileno-isoftalato, polibutileno-isoftalato, polipentileno-isoftalato, polihexaleno-isoftalato, poliheptadeno-isoftalato, polioctaleno-isoftalato, polietileno-sebacato, polipropileno-sebacato, polibutileno-sebacato, polietileno-  
 5 adipato, polipropileno adipato, polibutileno-adipato, polipentileno-adipato, polihexaleno-adipato, poliheptadeno-adipato, polioctaleno-adipato, polietileno-glutarato, polipropileno-glutarato, polibutileno-glutarato, polipentileno-glutarato, polihexaleno-glutarato, poliheptadeno-glutarato, polioctaleno-glutarato, polietileno-pimelato, polipropileno pimelato, polibutileno-pimelato, polipentileno-pimelato, polihexaleno-pimelato, poliheptadeno-pimelato, poli(bisfenol etoxilado A-fumarato), poli(bisfenol etoxilado A-succinato), poli(bisfenol etoxilado A-adipato), poli(bisfenol etoxilado A-glutarato), poli(bisfenol etoxilado A-tereftalato), poli(bisfenol etoxilado A-isoftalato), poli(bisfenol etoxilado A-dodecenilsuccinato), poli(bisfenol propoxilado A-fumarato), poli(bisfenol propoxilado A-succinato), poli(bisfenol propoxilado A-adipato), poli(bisfenol propoxilado A-glutarato), poli(bisfenol propoxilado A-tereftalato), poli(bisfenol propoxilado A-isoftalato), poli(bisfenol propoxilado A-dodecenilsuccinato), SPAR (Dixie Chemicals), BECKOSOL (Reichhold Inc), ARAKOTE (Ciba-Geigy Corporation), HETRON (Ashland Chemical), PARAPLEX (Rohm & Haas), POLYLITE (Reichhold Inc), PLASTHALL (Rohm & Haas), CYGAL (American Cyanamide), ARMCO (Armco Composites), ARPOL (Ashland Chemical), CELANEX (Celanese Eng), RYNITE (DuPont), STYPOL (Freeman Chemical Corporation) e suas combinações. As resinas também podem ser funcionalizadas, tais como carboxilada, sulfonada, ou algo semelhante,  
 25 e, particularmente, como sódio sulfonado, se desejar.

A resina de poliéster amorfa pode ser uma resina ramificada. Como usado aqui, os termos "ramificada" ou "ramificação" inclui resina ramificada e/ou resinas reticuladas. Agentes de ramificação podem ser usados para formar essas resinas ramificadas incluem, por exemplo, um poliácido multivalente tais como ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-me-  
 30

tileno-carboxilpropano, tetra(metileno-carboxil)metano e ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, anidridos de ácido dos mesmos, e ésteres de alquila inferior do mesmo, 1 a cerca de 6 átomos de carbono; um poliol multivalente tais como sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarose, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5 pentatriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,3,5 triidroximetilbenzeno, suas misturas, e assim por diante. O agente de ramificação e a quantidade selecionada são, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% mol da resina.

Os poliésteres insaturados lineares ou ramificados selecionados para reações incluem os diácidos (ou anidridos) e alcoóis diídricos (glicóis ou dióis) saturados e insaturados que podem conter. Os poliésteres insaturados resultantes são reativos (por exemplo, reticulável) em duas frentes: (i) sítios de insaturação (ligações duplas) ao longo da cadeia de poliéster, e (ii) grupos funcionais, tais como carboxila, hidróxi, e os grupos similares receptivos às reações ácido-base. As resinas de poliéster insaturadas típicas podem ser preparadas por policondensação em fusão ou outros processos de polimerização usando diácidos e/ou anidridos e dióis.

Em modalidades, uma resina amorfa apropriada utilizada em um toner da presente divulgação pode ser uma resina amorfa de baixo peso molecular, por vezes referido, em modalidades, como um oligômero, tendo um peso molecular ponderal médio (Mw) de cerca de 500 daltons a cerca de 10 mil daltons, em modalidades de cerca de 1000 daltons a cerca de 5000 daltons, em outras modalidades de cerca de 1500 daltons a cerca de 4000 daltons.

A resina amorfa de baixo peso molecular pode possuir uma temperatura de transição vítrea (Tg) entre cerca de 60°C a cerca de 66°C, em modalidades de cerca de 62°C a cerca de 64°C. Essas resinas amorfas de baixo peso molecular podem ser referidas, em modalidades, como uma resina amorfa de alta Tg.

A resina de baixo peso molecular amorfa pode possuir um ponto de amolecimento entre cerca de 105°C a cerca de 118°C, em modalidades

de cerca de 107°C a cerca de 109°C.

Em outras modalidades, uma resina amorfa utilizada na formação de um toner da presente divulgação pode ser uma resina amorfa de alto peso molecular. Como usado aqui, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter, por exemplo, um peso molecular médio numérico (Mn), medida pela cromatografia de permeação em gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1000 a cerca de 10 mil, em modalidades de cerca de 2000 a cerca de 9000, em modalidades de cerca de 3000 a cerca de 8000, e em modalidades de cerca de 6000 a cerca de 7000. O peso molecular médio ponderal (Mw) da resina é maior do que 45 mil, por exemplo, de cerca de 45 mil a cerca de 150 mil, em modalidades de cerca de 50 mil a cerca de 100 mil, em modalidades de cerca de 63 mil a cerca de 94 mil, e em modalidades de cerca de 68 mil a cerca de 85 mil, conforme determinado pela GPC usando poliestireno padrão. O índice de polidispersão (PD) é acima de cerca de 4, como, por exemplo, maior do que cerca de 4, em modalidades de cerca de 4 a cerca de 20, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 10, e em modalidades de cerca de 6 a cerca de 8, conforme medidas por GPC versus resinas de referência de poliestireno padrão. O índice de PD é a razão entre o peso molecular médio ponderal (Mw) e o peso molecular médio numérico (Mn). As resinas de poliéster amorfas de baixo peso molecular podem ter um valor de ácido de cerca de 8 a cerca de 20 mg KOH/g, em modalidades de cerca de 9 a cerca de 16 mg KOH/g, e em modalidades de cerca de 11 a cerca de 15 mg KOH/g. As resinas de poliéster amorfas de alto peso molecular, que estão disponíveis a partir de um número de fontes, podem possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 140°C, em modalidades de cerca de 75°C a cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 100°C a cerca de 125°C, e em modalidades de cerca de 115°C a cerca de 124°C.

As resinas amorfas de alto peso molecular podem possuir uma temperatura de transição vítrea de cerca de 53°C a cerca de 59°C, em modalidades de cerca de 54,5°C a cerca de 57°C. Essas resinas amorfas de alto peso molecular podem ser referidas, em modalidades, como uma resina

amorfa de Tg baixa.

Em modalidades, uma combinação de resinas amorfas de Tg baixa e Tg alta pode ser usada como um revestimento sobre uma partícula ferromagnética e/ou para formar um toner da presente divulgação. A proporção de resina amorfa de Tg baixa para resina amorfa de Tg alta pode ser de  
5       cerca de 0:100 a cerca de 100:0, em modalidades de cerca de 30:70 a cerca de 70:30. Em modalidades, as resinas amorfas combinadas podem ter uma viscosidade de fusão de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa\*S em cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 100.000 Pa\*S.

10       A resina amorfa geralmente está presente na composição do toner em várias quantidades adequadas, como de cerca de 60 a cerca de 90% em peso, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 65 por cento em peso, do toner ou dos sólidos.

Em modalidades, a composição do toner pode incluir pelo menos uma resina cristalina. Como usado aqui, "cristalina" refere-se a um poliéster com uma ordem tridimensional. "Resinas semicristalinas", conforme usadas aqui se referem a resinas com uma porcentagem cristalina, por exemplo, de cerca de 10 a cerca de 90%, em modalidades de cerca de 12 a cerca de 70%. Além disso, conforme usado aqui, "resinas de poliéster cristalinas" e "resinas cristalinas" abrangem tanto as resinas cristalinas quanto as  
15       resinas semicristalinas, salvo indicação em contrário.

Em modalidades, a resina de poliéster cristalina é uma resina de poliéster cristalina saturada ou uma resina de poliéster cristalina insaturado.

Para formar um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados  
25       incluem dióis alifáticos tendo de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, etileno glicol, suas combinações, e assim por diante. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade  
30       de cerca de 40 a cerca de 60% mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento mol da resina.

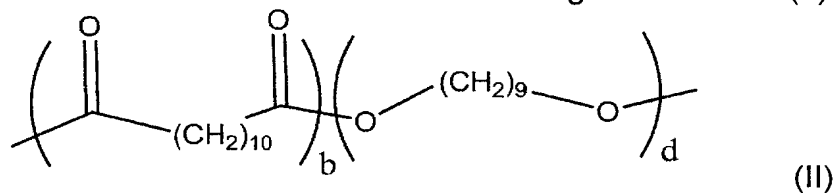
Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido dodecanodioico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido do mesmo, e suas combinações. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade de, por exemplo, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60% mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento mol.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, suas misturas, e assim por diante. Resinas cristalinas específicas podem ser à base de poliéster, tal 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 alcalino(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato), 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 suas combinações. A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50% em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 35 por cento em peso dos componentes do toner.

As resinas cristalinas de poliéster, que estão disponíveis a partir de um número de fontes, podem possuir vários pontos de fusão, por exem-

plo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. As resinas cristalinas podem ter, por exemplo, um peso molecular médio numérico (Mn), medido pela cromatografia de permeação em gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 15.000, e em modalidades de cerca de 6.000 a cerca de 12.000. O peso médio molecular ponderal (Mw) da resina é de 50.000 ou menos, por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 40.000, em modalidades de cerca de 10.000 a cerca de 30.000 e em modalidades de cerca de 21.000 a cerca de 24.000, conforme determinado pela GPC usando poliestireno padrão. A distribuição de peso molecular (Mw/Mn) da resina cristalina é, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 3 a cerca de 4. As resinas cristalinas de poliéster podem ter um valor de ácido de cerca de 2 a cerca de 20 mg KOH/g, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 15 mg KOH/g, e em modalidades de cerca de 8 a cerca de 13 mg KOH/g. O valor de ácido (ou número de neutralização) é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas que é necessário para neutralizar um grama de resina cristalina de poliéster.

As resinas cristalinas de poliéster adequadas incluem aquelas divulgadas na Patente US Nº 7329476 e Publicação de Aplicação de Patentes US Nos 2006/0216626, 2008/0107990, 2008/0236446 e 2009/0047593, cada uma das quais é incorporada aqui por referência em sua totalidade. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol ou nonanodiol e uma mistura de co-monômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula (II):



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

Se as resinas de poliéster semicristalinas são empregadas aqui,

a resina semicristalina pode incluir poli(3-metil-1-butenos), poli(carbonato de hexametileno), poli(etileno-p-carboxi fenoxi-butilato), poli (etileno-acetato de vinila), poli(acrilato de docosil), poli(acrilato de dodecil), poli(acrilato de octadecil), poli(metacrilato de octadecil), poli(metacrilato de behenilpolietoxietil),

5 poli(etileno adipato), poli(decametileno adipato), poli(decametileno azelato), poli(hexametileno oxalato), poli(decametileno oxalato), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de butadieno), poli(óxido de decametileno), poli(sulfeto de decametileno), poli(dissulfeto de decametileno), poli(etileno sebacato), poli(decametileno sebacato), poli(etileno suberate), poli(decametileno succinato), poli(eicosametileno malonato), poli(etileno-p-carboxi-fenoxi undecanoato), poli(etileno ditiofenoftalato), poli(tereftalato de metil etileno), poli(etileno-p-carboxi fenoxi-valerato), poli(hexametileno-4,4'-oxidibenzoato), poli(10-hidroxi ácido cáprico), poli(isoftalaldehído), poli(octametileno dodecanodioato), poli(dimetil siloxano), poli(dipropil siloxano), poli(tetrametileno diacetato de fenileno), poli(tetrametileno tritiodicarboxilato),

10 poli(trimetileno dodecano dioato), poli(m-xileno), poli(p-xilileno pimelamida), e combinações dos mesmos.

A resina de poliéster cristalina como um revestimento de uma partícula ferromagnética e/ou para uso em uma partícula de toner da presente divulgação pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 15% em peso, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 10 por cento em peso, e em modalidades de cerca de 6 a cerca de 8 por cento em peso, das partículas de toner (isto é, partículas de toner exclusivas de aditivos externos e água).

20

Como mencionado acima, em modalidades um toner da presente divulgação também pode incluir pelo menos um resina amorfa de poliéster ramificada ou reticulada de alto peso molecular. Esta resina de alto peso molecular pode incluir, em modalidades, por exemplo, uma resina amorfa ou poliéster amorfo ramificados, uma resina amorfa ou poliéster amorfo reticulados, ou suas misturas, ou uma resina de poliéster amorfa não reticulada que foi submetida à reticulação. De acordo com a presente divulgação, de cerca de 1% em peso a cerca de 100% em peso da resina de poliéster a-

25

30



morfa de alto peso molecular podem ser ramificadas ou reticuladas, em modalidades de cerca de 2% em peso a cerca de 50% em peso da resina de poliéster amorfa de alto peso molecular podem ser ramificadas ou reticuladas.

5                   Em modalidades, as partículas de toner da presente divulgação podem ter um núcleo incluindo de cerca de 0% em peso a cerca de 50% em peso de uma resina amorfa de baixo peso molecular e Tg alta, em modalidades de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso de uma resina amorfa de baixo peso molecular e Tg alta, em combinação com cerca de 0%  
10 em peso a cerca de 50% em peso de uma resina amorfa de alto peso molecular e Tg baixa, em modalidades de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso de uma resina amorfa de alto peso molecular Tg baixa. Tais partículas de toner também podem incluir uma casca, incluindo de cerca de 0% em peso a cerca de 35% em peso de uma resina amorfa de baixo peso molecular e Tg alta, em modalidades de cerca de 10% em peso a cerca de 25%  
15 em peso de uma resina amorfa de baixo peso molecular e Tg alta, opcionalmente em combinação com cerca de 0% em peso a cerca de 35% em peso de uma resina amorfa de alto peso molecular e Tg baixa, em modalidades de cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso de uma resina amorfa  
20 de alto peso molecular e Tg baixa.

A proporção de resina cristalina para resina amorfa pode estar na faixa de cerca de 1:99 a cerca de 40:60, em modalidades de cerca de 3:97 a cerca de 20:80, em modalidades de cerca de 5:95 a cerca de 15:85.

Como mencionado acima, em modalidades, a resina pode ser  
25 formada por métodos de agregação/emulsão. Utilizando esses métodos, a resina pode estar presente em uma emulsão de resina, que pode então ser combinada com outros componentes e aditivos para formar um toner da presente divulgação.

#### Toner

30                   A resina descrita acima pode ser utilizada para formar composições de toner. Tais composições de toner podem incluir partículas ferromagnéticas, corantes opcionais, ceras, e outros aditivos. Os toners podem ser

formados utilizando qualquer método da competência daqueles qualificados na técnica.

### Corantes

5 Como o corante opcional a ser adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como tintas, pigmentos, misturas de corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes e pigmentos, entre outros, podem ser incluídos no toner. O corante pode ser incluído no toner no montante de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35% em peso do toner, ou de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner, ou de cerca de 3 a cerca de 10  
10 por cento de peso do toner.

Como exemplos de corantes adequados, a menção pode se feita a carbono negro como REGAL 330<sup>®</sup>; magnetitas, como magnetitas Mobay MO8029<sup>™</sup>, MO8060<sup>™</sup>; magnetitas colombianas; MAPICO BLACKS<sup>™</sup> e superfície tratada com magnetitas; magnetitas Pfizer CB4799<sup>™</sup>, CB5300<sup>™</sup>,  
15 CB5600<sup>™</sup>, MCX6369<sup>™</sup>; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600<sup>™</sup>, 8610<sup>™</sup>; magnetitas Northern Pigments, NP-604<sup>™</sup>, NP-608<sup>™</sup>; magnetitas Magnox TMB-100<sup>™</sup>, ou TMB-104<sup>™</sup>, e assim por diante. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou suas misturas. Geralmente, pigmentos ou corantes ciano, magenta,  
20 ou amarelo, ou suas misturas, são usados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento à base de água.

Os exemplos específicos de pigmentos incluem SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE dispersões de pigmentos à base de água do SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900<sup>™</sup>, D6840<sup>™</sup>, D7080<sup>™</sup>,  
25 D7020<sup>™</sup>, PYLAM OIL BLUE<sup>™</sup>, PYLAM OIL YELLOW<sup>™</sup>, PIGMENT BLUE 1<sup>™</sup> disponível de Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1<sup>™</sup>, PIGMENT RED 48<sup>™</sup>, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026<sup>™</sup>, E.D. TOLUIDINE RED<sup>™</sup> e BON RED C<sup>™</sup> disponíveis de Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL<sup>™</sup>, HOSTAPERM  
30 PINK E<sup>™</sup> da Hoechst e CINQUASIA MAGENTA<sup>™</sup> disponível em E.I. DuPont de Nemours & Company, e assim por diante. Geralmente, os corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta ou amarelo, e suas

misturas. Exemplos de magentas são corantes quinacridona e antraquinona substituídos por 2,9-dimetil identificados no Índice de Cores como CI 60710, CI Dispersed Red 15, corante diazo identificado no Índice de Cores como CI 26050, CI Solvent Red 19, e assim por diante. Exemplos ilustrativos de cianos incluem os pigmentos cobre tetra(octadecil sulfonamida) ftalocianina, x-cobre ftalocianina listadas no Índice de Cores como CI 74160, CI Pigment Blue, pigmento azul 15:03, e Antraceno azul, identificados no Índice de Cores como CI 69810, Special Blue X-2137, e assim por diante. Exemplos ilustrativos de amarelos são diarilide amarelo 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazóico identificado no Índice de Cores como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma sulfonamida amina nitrofenil identificada no Índice de Cores como Foron YELLOW SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetoxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetoxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGL. Magnetitas coloridas, como misturas de MAPICO BLACK™, e componentes de ciano também podem ser selecionados como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), e corantes coloridos, como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunspers Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon

Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos anteriores, e assim por diante.

## 5 Cera

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

As ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio ponderal de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidade de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. As ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como ceras de polietileno, polipropileno, e polibuteno conforme comercialmente disponível de Allied Chemical e Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLYWAX™ de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e Daniels Products Company, EPOLENE N-15™ comercialmente disponível de Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P™, um polipropileno de baixo peso molecular médio ponderável disponível de Sanyo Kasei K.K.; ceras à base de plantas, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumacs e óleo de jojoba; ceras à base de animais, como cera de abelha; ceras de base mineral e ceras à base de petróleo, tais como cera de montan, ozocerite, ceresinas, parafina, cera microcristalina e cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácidos graxos superiores e de alcoóis superiores, tais como estearato estearílico e behenil behenato; ceras de éster obtidas de ácidos graxos superiores e alcoóis monovalentes ou polivalentes inferiores, tais como estearato de butila, propil oleato, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e pentaeritritol tetra behenato; ceras de éster obtidas de ácidos graxos superiores e multímeros de álcool polivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol,

diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de digliceril e tetrastearato de trigliceril; ceras de éster de sorbitano de ácido graxo superiores, tais como monoestearato de sorbitano e ceras de éster de colesterol de ácidos graxos superiores, como estearato de colesterol. Exemplos de ceras funcionaliza-

5 das que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponíveis de Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190™, POLYFLUO 200™, POLYSILK 19™, POLYSILK 14™ disponíveis de Micro Powder Inc., ceras amidas fluoradas misturada, por exemplo, MICROSPERSION

10 19™ também disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™, e 538™, todos disponíveis de SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis de Allied Chemical e da Petrolite Corporation e SC Johnson Wax. As misturas e com-

15 binações de ceras anteriores podem também ser usadas em modalidades. As ceras podem ser incluídas, por exemplo, como agentes de liberação de rolo fusor.

#### Surfactantes

Em modalidades, corantes, ceras, e outros aditivos utilizados para

20 formar as composições de toner podem estar em dispersões incluindo os surfactantes. Além disso, as partículas de toner podem ser formadas por métodos de agregação/emulsão, onde a resina e outros componentes do toner são colocados em um ou mais surfactantes, uma emulsão é formada, as partículas de toner são agregadas, coalescidas, opcionalmente, lavadas e

25 secadas, e recuperadas.

Um, dois, ou mais surfactantes podem ser utilizados. Os surfactantes podem ser selecionados de surfactantes iônicos e surfactantes não-iônicos. Os surfactantes aniônicos e os surfactantes catiônicos são abrangidos pelo termo "surfactantes iônicos". Em modalidades, o surfactante pode

30 ser utilizado de modo a estar presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 5% em peso da composição de toner, por exemplo, de cerca de 0,75% a cerca de 4% em peso da composição de toner, em moda-

lidades de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

Exemplos de surfactantes não-iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxí etil celulose, carboxi metil celulose, éter de polioxietileno cetílico, lauril éter de polioxietileno, éter octil de polioxietileno, éter octilfenil de polioxietileno, éter oleil de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, éter estearílico de polioxietileno, éter nonilfenil de polioxietileno, dialquilfenoxi poli (etilenoxi) etanol, 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 surfactantes não-iônicos adequados incluem um copolímero em bloco de óxido de polietileno e de óxido de polipropileno, incluindo aqueles disponíveis comercialmente como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

Os surfactantes aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos e sulfonatos dialquil benzenoalquila, ácidos como o ácido abítico disponível de Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN RK™, e/ou NEOGEN SC™ obtidos de Daiichi Kogyo Seiyaku, suas combinações, e assim por diante. Outros surfactantes aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX™ 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da The Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWDER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. As combinações destes surfactantes e qualquer um dos surfactantes aniônicos anteriores podem ser utilizadas em modalidades.

Exemplos de surfactantes catiônicos, que são geralmente carregados positivamente, incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaterniza-

das, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponível de Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponível de Chemicals Kao, similares, e suas misturas.

#### Partículas ferromagnéticas

5                   Em modalidades, pode ser desejável incorporar uma partícula ferromagnética à formulação de toner para assim formar um toner MICR. As partículas ferromagnéticas adequadas incluem nanopartículas de ferro (Fe), nanopartículas de cobalto (Co), manganês, níquel, bário, ligas Fe/Co, suas combinações, e assim por diante. Onde as partículas ferromagnéticas são  
10                   uma liga de ferro/cobalto, a quantidade de ferro para cobalto pode estar em uma relação molar de ferro para cobalto de cerca de 30:70 a cerca de 90:10, em modalidades de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, em modalidades, de cerca de 50:50 a cerca de 70:30, em outras modalidades, cerca de 60:40.

                    As partículas ferromagnéticas podem, em modalidades, ser na-  
15                   nopartículas de um tamanho de cerca de 1 nm a cerca de 1.000 nm de diâmetro, em modalidades de cerca de 1 nm a cerca de 200 nm de diâmetro, em modalidades de cerca de 2 nm para cerca de 100 nm de diâmetro.

                    As partículas ferromagnéticas podem estar presentes em um toner da presente divulgação em uma quantidade de cerca de 2% em peso a  
20                   cerca de 50% em peso das partículas de toner, em modalidades de cerca de 3% em peso a cerca de 30% em peso das partículas de toner, em modalidades de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso das partículas de toner.

#### Partículas ferromagnéticas de revestimento

25                   As partículas ferromagnéticas de acordo com a presente divulgação podem ser encapsuladas em um dos componentes (por exemplo, resina) ou aditivos (por exemplo, cera) usadas na formação do toner. Uma resina encapsulante usada para encapsular as partículas ferromagnéticas pode ser qualquer uma das resinas cristalinas ou amorfas, ou suas combina-  
30                   ções, conforme discutido acima. Em particular, as partículas ferromagnéticas podem ser pré-dispersas em qualquer resina adequada. A pré-dispersão pode ser constituída por mistura-fusão das partículas ferromagnéticas e a

resina para formar um revestimento sobre as partículas ferromagnéticas. Outros métodos para o revestimento de partículas ferromagnéticas incluem, por exemplo, revestimento de solução, revestimento de vapor, revestimento de pulverização, suas combinações, e assim por diante. A proporção da resina para as partículas ferromagnéticas na pré-dispersão pode ser de cerca de 40% em peso a cerca de 70% em peso das partículas ferromagnéticas, em modalidades de cerca de 50% em peso a cerca de 60% em peso das partículas ferromagnéticas.

As partículas ferromagnéticas resultantes podem possuir um revestimento de resina em uma quantidade de cerca de 0,1%, em peso a cerca de 40% em peso das partículas ferromagnéticas, em modalidades de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso das partículas ferromagnéticas.

As ceras adequadas para encapsular as partículas ferromagnéticas podem ser quaisquer ceras ou combinações das mesmas discutidas acima. Em particular, as partículas ferromagnéticas podem ser revestidas ao fundir inicialmente a cera e, em seguida, combinar a cera fundida com as partículas ferromagnéticas. Outros métodos para o revestimento das partículas ferromagnéticas incluem, por exemplo, revestimento de solução, revestimento de vapor, revestimento de pulverização, suas combinações, e assim por diante. A proporção da cera para as partículas ferromagnéticas na pré-dispersão pode ser de cerca de 40% em peso a cerca de 70% em peso da carga ferromagnética, em modalidades de cerca de 50% em peso a cerca de 60% em peso da carga ferromagnética.

As partículas ferromagnéticas resultantes podem possuir um revestimento de cera em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 40% em peso das partículas ferromagnéticas, em modalidades de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso das partículas ferromagnéticas.

#### Preparação do toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro da competência de um especialista na técnica. Embora modalidades relativas à produção de partículas de toner sejam descritas a seguir em relação a processos de agregação/emulsão, qualquer método adequado



de preparação de partículas de toner podem ser usados, incluindo os processos químicos, tais como processos de suspensão e de encapsulamento divulgados nas Patentes US Nº s 5290654 e 5302486, divulgações de cada uma das quais são incorporadas aqui por referência em sua totalidade. Em modalidades, as composições de toner e as partículas de toner podem ser preparadas pelos processos de agregação e de coalescência em que partículas de resina de pequeno tamanho são agregadas ao tamanho adequado de partículas de toner e, em seguida, se agregam para alcançar a forma e morfologia de partícula de toner final.

Em modalidades, as composições de toner podem ser preparadas por processos de emulsão/agregação, como um processo que inclui agregar uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou necessários, e emulsões, incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente, em surfactantes, conforme descrito acima, e depois coalescer a mistura agregada. Em modalidades, as partículas ferromagnéticas encapsuladas podem ser combinadas com outros componentes de toner, tal como outras resinas, e outros aditivos, como corantes, surfactantes, etc. Assim, a proporção do material de revestimento para as partículas ferromagnéticas pode ser ajustada durante o encapsulamento de partículas ferromagnéticas para obter uma quantidade desejada da resina e/ou da cera para que o toner resultante possua a quantidade desejada de resina e/ou cera com a adição de partículas ferromagnéticas encapsuladas para outros componentes de toner e/ou aditivos.

A mistura pode ser preparada por adição de um corante e, opcionalmente, uma cera ou outros materiais, que também pode ser opcionalmente, em uma dispersão, incluindo um surfactante, para a emulsão, que pode ser uma mistura de dois ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido, como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado de cerca de 4 a cerca de 5. Além disso, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada através da mistura em cerca de 600 a cerca de

4.000 rotações por minuto. A homogeneização pode ser realizada por qualquer meio adequado, incluindo, por exemplo, uma sonda homogeneizadora IKA ULTRA TURRAX T50.

5       Após a preparação da mistura acima, um agente de agregação podem ser adicionados à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Os agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou de um cátion polivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, haletos de polialumínio como o cloreto de polialumínio (PAC), ou os  
10       correspondentes brometo, flúor ou iodo, silicatos de polialumínio tais como sulfossilicatos de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água, incluindo o cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio,  
15       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 suas combinações. Em modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura a uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) da resina.

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

      A fim de controlar a agregação e posterior coalescência das partículas, em modalidades, o agente de agregação pode ser medido na mistura ao longo do tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura por um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades de  
30       cerca de 30 a cerca de 200 minutos. A adição do agente também pode ser feita enquanto a mistura é mantida sob condições agitadas, em modalidades de cerca de 50 rotações por minuto (rpm) a cerca de 1.000 rpm, em outras

modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm, e a uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição vítrea da resina como discutido acima, em modalidades de cerca de 30°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

5                   Em outras modalidades, o processo de agregação/emulsão pode ocorrer sem a adição de um agente de agregação. Em modalidades, o processo de agregação/emulsão pode ser conduzido sob um gás inerte como o argônio, nitrogênio, dióxido de carbono, suas combinações, e assim por diante, para evitar a oxidação das partículas ferromagnéticas durante a prepa-  
10               ração do toner.

                  As partículas podem ser permitidas para agregar até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Tal agregação pode ocorrer em um pH superior a cerca de 4, em modalidades de cerca de 4 a cerca de 10, em modalidades de cerca de 6 a cerca de 10, em modali-  
15               dades de cerca de 7 a cerca de 9. O tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes da formação, e o tamanho de partícula que está sendo monitorado durante o processo de crescimento até que tal tamanho de partícula seja alcançado. As amostras podem ser colhidas durante o processo de cresci-  
20               mento e analisadas, por exemplo, com um contador Coulter Counter, para o tamanho médio de partícula. A agregação, assim, pode continuar mantendo a temperatura elevada, ou aumentando lentamente a temperatura, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 99°C, e mantendo a mistura a esta temperatura por um tempo de cerca de 0,5 horas para cerca de 10 horas,  
25               em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto mantém a agitação, para fornecer as partículas agregadas. O crescimento e a definição da forma das partículas após a adição do agente de agregação podem ser realizados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e a definição da forma podem ser realizados sob condições em que a agre-  
30               gação ocorra separada da coalescência. Para estágios de agregação e coalescência separados, o processo de agregação pode ser realizado sob condições de cisalhamento a uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca

de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C, que pode ser abaixo da Tg da resina como discutido acima.

Uma vez que o tamanho final desejado das partículas de toner é alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de cerca de 6 a cerca de 14, e em modalidades de cerca de 7 a cerca de 12. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, ou seja, parar o crescimento do toner. A base utilizada para parar o crescimento do toner pode incluir qualquer base apropriada, como, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino, como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, suas combinações, e assim por diante. Em modalidades, o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) podem ser adicionado para ajudar a ajustar o pH para os valores desejados mencionados acima.

#### Resina da casca

Em modalidades, depois da agregação, mas antes da coalescência, uma casca pode ser aplicada às partículas agregadas. As resinas que podem ser utilizadas para formar a casca incluem, mas não limitado a, resinas amorfas descritas acima. Em modalidades, uma resina amorfa que pode ser usada para formar uma casca de acordo com a presente divulgação pode incluir um poliéster amorfo de fórmula I acima.

Em algumas modalidades, a resina amorfa utilizada para formar a casca pode ser reticulada. Por exemplo, a reticulação pode ser alcançada através da combinação de uma resina amorfa com um reticulador, às vezes referido aqui, em modalidades, como um iniciador. Exemplos de reticuladores apropriados incluem, mas não estão limitados a, por exemplo, radical livre ou iniciador térmico, tais como os peróxidos orgânicos e compostos azo acima descritos como adequados para a formação de um gel. Exemplos de peróxidos orgânicos adequados incluem peróxidos de diacil como, por exemplo, peróxido de decanoil, peróxido de lauroil e peróxido de benzoíla, peróxidos de cetonas como, por exemplo, peróxido de cicloexanona e metilacetona, peroxiésteres de alquila tais como, por exemplo, t-butil peroxi neodecanoate, 2,5-dimetil 2,5-di (2-etil hexanoil peroxi)hexano, t-amil peroxi 2-etil hexanoato, t-butil peroxi 2-etil hexanoato, t-butil peroxi acetato, t-amil

acetato de peroxi, t-butil peroxi benzoato, t-amil peroxi benzoato, oo-t-butil o-isopropil mono peroxi carbonato, 2,5-dimetil 2,5-di(benzoil peróxido) hexano, oo-t-butil o-(2-etil hexil) mono peroxi carbonato, e oo-t-amil o-(2-etil hexil) mono peroxi carbonato, peróxidos de alquila, tais como, por exemplo, peróxido de dicumil, 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peroxi) hexano, t-butil peróxido de cumil,  $\alpha$ - $\alpha$ -bis(t-butil peroxi) diisopropil benzeno, di-t-butil peróxido e 2,5-dimetil 2,5 di(t-butil peroxi)hexeno-3, hidroperóxidos de alquila, como, por exemplo, 2,5-dihidro peroxi 2,5-dimetil-hexano, hidroperóxido de cumeno, t-butil hidroperóxido e t-amil hidroperóxido e peroxicetaiss de alquila tais como, por exemplo, n-butil 4,4-di(t-butil peroxi) valerato, 1,1-di(t-butil peroxi) 3,3,5-trimetil ciclohexano, 1,1-di (t-butil peroxi) cicloexano, 1,1-di (t-amil peroxi) cicloexano, 2,2-di (t-butil peroxi) butano, etil 3,3-di (t-butil peroxi) butirato e etil 3,3-di (t-amil peroxi) butirato, e suas combinações. Exemplos de compostos azo adequados incluem a 2,2',-azobis (2,4-dimetilpentano nitrilo), azobis-isobutironitrila, 2,2'-azobis (isobutironitrila), 2,2'-azobis (2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis (metil butironitrila), 1,1'-azobis (ciano ciclohexano), outras compostos similares conhecidos, e suas combinações.

A resina reticuladora e amorfa pode ser combinada por um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para formar o gel de poliéster reticulado. Em modalidades, a resina reticuladora e amorfa pode ser aquecida a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, em modalidades de cerca de 30°C a cerca de 95°C, por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, em modalidades de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas, para formar uma resina de poliéster reticulada ou gel de poliéster adequado para uso como uma concha.

Onde utilizados, o reticulador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,001% em peso a cerca de 5% em peso da resina, em modalidades de cerca de 0,01% em peso a cerca de 1% em peso da resina. A quantidade de CCA pode ser reduzida na presença do agente reticulante ou iniciador.

Uma única resina de poliéster pode ser utilizada como casca ou, em modalidades, a primeira resina de poliéster pode ser combinada com

outras resinas para formar uma casca. Resinas múltiplas podem ser utilizadas em qualquer quantidade adequada. Em modalidades, uma resina de poliéster primeiro amorfa, por exemplo, uma resina amorfa de Tg alta descrita acima, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0% em peso a cerca de 100% em peso da resina da casca total, em modalidades de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina da casca total. Assim, em modalidades, uma segunda resina, em modalidades uma resina amorfa de Tg baixa, pode estar presente na resina da casca em uma quantidade de cerca de 0% em peso a cerca de 100% em peso da resina da casca total, em modalidades de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina da casca.

#### Coalescência

Após a agregação ao tamanho de partícula desejado e a aplicação da resina da casca conforme descrito acima, as partículas podem então ser coalescentes para a forma final desejada, a coalescência sendo alcançada, por exemplo, ao aquecer a mistura a uma temperatura adequada. Esta temperatura pode, em modalidades, ser de cerca de 0°C a cerca de 50°C maior do que o ponto de fusão inicial da resina de poliéster cristalina utilizada no núcleo, em outras modalidades de cerca de 5°C a cerca de 30°C maior do que o ponto de fusão inicial da resina de poliéster cristalina utilizada no núcleo. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser usadas, entendendo-se que a temperatura é uma função das resinas utilizadas.

A coalescência pode ocorrer em um pH de cerca de 9 ou maior que cerca de 9, em modalidades de cerca de 7 a cerca de 14, em modalidades de cerca de 8 a cerca de 13, em modalidades de cerca de 8 a cerca de 12.

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

Depois da coalescência, a mistura pode ser resfriada a tempera-

tura ambiente, como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método de resfriamento adequado pode incluir a introdução de água fria para uma jaqueta ao redor do reator. Após o resfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água, e depois secadas. A secagem pode ser realizada por qualquer método adequado para a secagem, incluindo, por exemplo, a liofilização.

Enquanto a disposição acima descreveu em detalhe as composições de toner EA MICR à base de poliéster, as partículas ferromagnéticas da presente divulgação podem ser utilizadas com qualquer toner dentro da competência daqueles habilitados na técnica. Assim, além dos toners de agregação/emulsão, como descritos anteriormente, em modalidades as partículas ferromagnéticas descritas aqui podem ser utilizadas com toners convencionais produzidos por resinas de mistura-fusão, opcionalmente com corantes e opcionalmente com ceras, formando partículas aglomeradas, e trituração ou similarmente tratando as partículas aglomeradas para formar partículas de toner. Em outras modalidades, as partículas ferromagnéticas descritas aqui podem ser utilizadas com toners produzidos por métodos de síntese química, incluindo toners produzidos em suspensões, por moagem química, suas combinações, e assim por diante.

#### Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner também podem conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou necessário. Por exemplo, podem ser misturadas com as partículas externas aditivas de toner, incluindo agentes de controle de carga (CCAs), aditivos auxiliares de fluxo, suas combinações, e assim por diante, cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de toner. Exemplos destes aditivos incluem óxidos metálicos, tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, suas misturas, e similares; sílicas coloidais e amorfas, como AEROSIL®, sais metálicos e sais metálicos de ácidos graxos, inclusive de estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério e suas misturas. Cada um destes aditivos externos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,1%

em peso a cerca de 5% em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do toner. Os aditivos adequados incluem aqueles divulgados nas Patentes US N<sup>os</sup> 3590000, 6214507, 7452646 e as divulgações de cada uma das quais são incorporadas aqui por referência em sua totalidade. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina da casca descrita acima ou após a aplicação da resina da casca.

Em modalidades, os toners da presente divulgação podem ser utilizados como toners de ultra baixa fusão (ULM). A adição das partículas ferromagnéticas não prejudica adversamente a morfologia das partículas de toner. Em modalidades, as partículas secas de toner da presente divulgação podem, exclusivas de aditivos de superfície externa, ter as seguintes características:

(1) Diâmetro médio de volume (também referido como "diâmetro médio de volume de partícula") de cerca de 3 a cerca de 25  $\mu\text{m}$ , em modalidades de cerca de 4 a cerca de 15  $\mu\text{m}$ , em outras modalidades de cerca de 5 a cerca de 12  $\mu\text{m}$ .

(2) Média geométrica de distribuição de tamanho numeral (GSDn) e/ou Média geométrica de distribuição de tamanho de volume (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, em modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,45.

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

As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer técnica e aparelhos adequados. O diâmetro médio de volume de partícula D50v, GSDv e GSDn podem ser medidos por meio de um instrumento de medição, como o Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. Amostragem representativa pode ocorrer da seguinte forma: uma pequena quantidade de amostra de toner, cerca de 1 grama, poderá ser obtida e filtrada através de uma tela de 25 micrômetros, em seguida, colocada em solução isotônica para obter uma con-



centração de cerca de 10%, com a amostra, em seguida, executada em um Beckman Coulter Multisizer 3.

Os toners produzidos de acordo com a presente divulgação podem possuir excelentes características de carga quando expostos às condições de extrema umidade relativa (UR). A zona de baixa umidade (zona C) pode ser cerca de 10°C/15% UR, enquanto a zona de alta umidade (zona A) pode ser cerca de 28°C/85% UR. Os toners da presente divulgação podem possuir uma carga de zona A de cerca de -3  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -60  $\mu\text{C/g}$ , em modalidades de cerca de -4  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -50  $\mu\text{C/g}$ , uma carga de toner original por razão massa (Q/M) de cerca de -3  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -60  $\mu\text{C/g}$ , em modalidades de cerca de -4  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -50  $\mu\text{C/g}$ , e uma carga final triboelétrica de cerca de -4  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -50  $\mu\text{C/g}$ , em modalidades de cerca de -5  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -40  $\mu\text{C/g}$ .

De acordo com a presente divulgação, o carregamento das partículas de toner pode ser melhorado, de modo que menos aditivos de superfície possam ser necessários, e o carregamento final do toner pode ser, assim, maior para atender às exigências da máquina de carregamento.

#### Reveladores

As partículas de toner obtidas assim podem ser formuladas em uma composição de reveladores. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas carreadoras para obter uma composição de revelação de dois componentes. A concentração de toner na revelação pode ser de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do revelador, em modalidades de cerca de 2% a cerca de 15% em peso do peso total do revelador.

#### Carreadores

Exemplos de partículas carreadoras que podem ser utilizadas para se misturarem com o toner incluem aquelas partículas que são capazes de obter triboeletricamente uma carga de polaridade oposta à das partículas de toner. Exemplos ilustrativos de partículas carreadoras adequadas incluem zircão granular, silicone granular, vidro, aço, níquel, ferrites, ferrites de ferro, dióxido de silício, e assim por diante. Outros carreadores incluem aqueles divulgados nas Patentes US N<sup>os</sup> 3847604, 4937166 e 4935326.

As partículas carregadoras selecionadas podem ser usadas com ou sem revestimento. Em modalidades, as partículas carregadoras podem incluir um núcleo com um revestimento por cima dele que pode ser formado a partir de uma mistura de polímeros que não estão em sua proximidade imediata nas séries triboelétricas. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de metil e/ou silanos, como trietoxi silano, tetrafluoroetilenos, outros revestimentos conhecidos e assim por diante. Por exemplo, revestimentos contendo fluoreto de polivinilideno, disponível, por exemplo, como KYNAR 301F™, e/ou polimetilmetacrilato, por exemplo, tendo um peso molecular médio ponderal de cerca de 300 mil para cerca de 350 mil, como comercialmente disponível de Soken, podem ser usados. Em modalidades, fluoreto de polivinilideno e polimetilmetacrilato (PMMA) podem ser misturados em proporções de cerca de 30 a cerca de 70% em peso de cerca de 70 a cerca de 30% em peso, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60% em peso de cerca de 60 a cerca de 40% em peso. O revestimento pode ter um peso de revestimento, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do carregador, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso do carregador.

Em modalidades, o PMMA pode opcionalmente ser copolimerizado com qualquer comonômero desejado, desde que o copolímero resultante mantenha um tamanho de partícula adequado. Comonômeros adequados podem incluir aminas monoalquila ou dialquila, tais como metacrilato de dimetilaminoetil, metacrilato de dietilaminoetil, metacrilato de diisopropilaminoetilmetacrilato, ou metacrilato de t-butilaminoetil, e assim por diante. As partículas carregadoras podem ser preparadas misturando o núcleo carregador com polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas carregadoras revestidas, até adesão das mesmas ao núcleo carregador pela impactação mecânica e/ou atração eletrostática.

Diversos meios adequados eficazes podem ser usados para a-

plicar o polímero à superfície das partículas carreadoras do núcleo, por exemplo, rolo misturador cascata, tamboração, moagem, agitação, pulverização eletrostática em nuvem de pó, leito fluidizado, processamento de disco eletrostático, cortina eletrostática, suas combinações, e assim por diante. A  
5 mistura de partículas carreadoras do núcleo e um polímero pode ser, então, aquecida para permitir que o polímero derreta e se funde com as partículas carreadoras do núcleo. As partículas carreadoras revestidas podem, então, ser resfriadas e, posteriormente, classificadas para um tamanho de partícula desejada.

10 Em modalidades, os carreadores adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 100  $\mu\text{m}$  em tamanho, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 75  $\mu\text{m}$  em tamanho, revestidos com cerca de 0,5% a cerca de 10 % em peso, em modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, de uma mistura de polímeros condutivos, in-  
15 cluindo, por exemplo, metilacrilato e carbono negro usando o processo descrito nas Patentes US N<sup>os</sup> 5236629 e 5330874.

As partículas carreadoras podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de toner. Entre-  
20 tanto, percentagens diferentes de toner e carreadores podem ser usadas para obter uma composição de desenvolvedor com as características desejadas.

#### Imagem

Os toners podem ser utilizados para processos eletrofotográficos, incluindo aqueles divulgados na Patente US N<sup>o</sup> 4295990, a divulgação da qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de desenvolvimento de imagem pode ser usado em um dispositivo de desenvolvimento de imagem, incluindo, por exemplo, desenvolvimento escova magnético, desenvolvimento pul-  
30 lando um único componente, desenvolvimento híbrido sem remoção (HSD), e assim por diante. Estes e outros sistemas de desenvolvimento estão dentro da competência daqueles especialistas na técnica.

Os processos de imagem incluem, por exemplo, preparar uma imagem com um dispositivo eletrofotográfico incluindo um componente de carga, um componente de imagem, um componente fotocondutor, um componente de desenvolvimento, um componente de transferência, e um componente de fusão. Em modalidades, o componente de desenvolvimento pode incluir um desenvolvedor preparado pela mistura de um carreador com uma composição de toner descrita aqui. O dispositivo eletrofotográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora preto e branco de alta velocidade, uma impressora colorida, e assim por diante.

Uma vez que a imagem é formada com toners/desenvolvedores através de um método adequado de desenvolvimento de imagem, como qualquer um dos métodos mencionados acima, a imagem pode então ser transferida para um meio de recepção de imagem como papel e similares. Em modalidades, os toners podem ser usados no desenvolvimento de uma imagem em um dispositivo de desenvolvimento de imagem utilizando um membro do rolo fusor. Membros do rolo fusor são dispositivos de contato de fusão que estão dentro da competência daqueles especialistas na técnica, nos quais o calor e a pressão do rolo possam ser utilizados para fundir o toner ao meio de recepção de imagem. Em modalidades, o membro fusor pode ser aquecido a uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner, por exemplo, a temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em modalidades de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades de cerca de 90°C a cerca de 140°C, depois ou durante a fusão para o substrato de recepção da imagem.

Em modalidades onde a resina do toner é reticulável, tal reticulação poderá ser realizada em qualquer forma adequada. Por exemplo, a resina do toner pode ser reticulada durante a fusão do toner ao substrato onde a resina do toner é reticulável à temperatura de fusão. A reticulação também pode ser afetada ao aquecer a imagem fundida a uma temperatura na qual a resina do toner será reticulada, por exemplo, em uma operação pós-fusão. Em modalidades, a reticulação pode ser efetuada a temperaturas de cerca de 160°C ou menos, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de

160°C, em outras modalidades de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

- Será apreciado que várias das características e funções divulgadas acima e outras, ou alternativas das mesmas, podem ser combinadas desejavelmente em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Do
- 5 mesmo modo, as várias alternativas, modificações, variações ou melhorias atuais imprevistas, podem ser feitas posteriormente por aqueles especialistas na técnica que também se destinam a ser abrangidas pelas reivindicações seguintes. A menos que especificamente recitado em uma reivindicação, as etapas ou os componentes das reivindicações não deve ser implícitos ou importados da especificação ou quaisquer outras reivindicações como
- 10 para qualquer ordem, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor ou material específicos.

## REIVINDICAÇÕES

### 1. Processo compreendendo:

colocar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas em contato com pelo menos um agente de revestimento selecionado do grupo que  
5 consiste de uma resina amorfa, uma resina cristalina, uma cera, e suas combinações, para formar uma pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas;

colocar pelo menos uma resina amorfa em contato com uma resina cristalina opcional e a pluralidade de partículas ferromagnéticas encapsuladas para formar uma mistura;  
10

agregar a mistura em um pH de cerca de 7 a cerca de 9 para formar partículas;

ajustar o pH da mistura de cerca de 7 a cerca de 12 para parar o crescimento das partículas;

15 coalescer as partículas em um pH de cerca de 8 a cerca de 12 para formar partículas de toner, e

recuperar as partículas de toner.

2. Processo da reivindicação 1, em que a pluralidade de partículas ferromagnéticas tem um diâmetro de cerca de 1 nm a cerca de 1.000 nm.

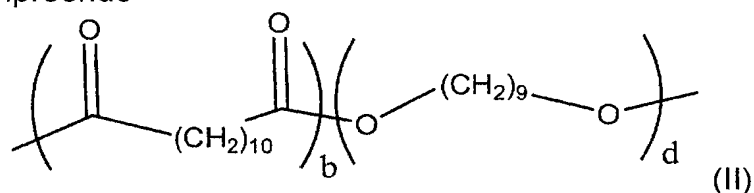
20 3. Processo da reivindicação 1, em que a pluralidade de partículas ferromagnéticas compreende um metal selecionado do grupo constituído por ferro, cobalto, níquel, manganês, bário, ligas de ferro-cobalto e suas combinações, em que a pluralidade de partículas ferromagnéticas tem um diâmetro de cerca de 1 nm a cerca de 1.000 nm.

25 4. Processo da reivindicação 4, em que a pluralidade de partículas ferromagnéticas compreendem uma liga de ferro-cobalto com uma razão molar de ferro para o cobalto de cerca de 30:70 a cerca de 90:10.

5. Processo da reivindicação 1, em que agregar a mistura e coalescer as partículas ocorrem sob um gás inerte.

30 6. Processo da reivindicação 1, em que pelo menos uma resina amorfa compreende um poliéster a base de bisfenol alcoxilado A fumara-to/tereftalato ou copoliéster de resina, e em que a pelo menos uma resina

cristalina compreende



onde b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000.

7. Processo da reivindicação 1, em que pelo menos o referido agente de revestimento é selecionado do grupo consistindo de resinas ambr-  
5 fas, resinas cristalinas e suas combinações.

8. Processo da reivindicação 1, em que pelo menos o referido agente de revestimento está presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso de partículas ferromag-  
néticas.

- 10 9. Processo da reivindicação 1, em que pelo menos o referido agente de revestimento compreende pelo menos uma cera.

10. Processo da reivindicação 9, em que pelo menos uma cera está presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso de partículas ferromagnéticas.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES DE TONER MAGNÉTICO**"

A presente invenção refere-se a um processo para preparar uma composição de toner magnético à base de poliéster. A composição do toner  
5 inclui uma ou mais resinas amorfas aglutinantes de poliéster, opcionalmente, uma resina de poliéster cristalina, e partículas ferromagnéticas esféricas. Em modalidades, o toner é preparado a partir de partículas ferromagnéticas que tenham sido previamente encapsuladas em uma resina amorfa, uma resina cristalina ou uma cera. Em ainda outras modalidades, o processo pode ser  
10 realizado sob um gás inerte, como o argônio para evitar a oxidação das partículas ferromagnéticas durante a preparação do toner.