



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

(21) **PI0904008-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/10/2009  
(43) Data da Publicação: 20/07/2010  
(RPI 2063)



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

---

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE TONER**

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2008 US 12/248,939

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Cuong Vong, Daryl W. Vanbesien, Jordan Wosnick, Karen A. Moffat, Richard P. N. Veregin, Suxia Yang, Yi Xin Gong

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a processos para produzir toners através da agregação de emulsão, onde as partículas de toner resultantes têm cargas de alto pigmento e circularidade desejada. Os métodos incluem adicionar um metal, em modalidade um sal de metal, no começo da coalescência, o que surpreendentemente acelera o processo de coalescência e produz partículas de toner que têm um tamanho e circularidade desejados para uso em sistemas de formação de imagem eletrofotográfica.



PI0904008-0

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

### Antecedentes

5 A presente descrição refere-se a processos úteis para proporcionar toners adequados para aparelhos eletrofotográficos, incluindo aparelhos xerográficos, tais como aparelhos digitais, aparelhos de imagem-sobre-imagem e aparelhos similares.

10 Numerosos processos são conhecidos para a preparação de toners, tais como, por exemplo, processos convencionais em que uma resina é extrudada ou misturada por fusão com um pigmento, micronizada e pulverizada para proporcionar partículas de toner. O toner também pode ser produzido por métodos de agregação de emulsão. Métodos de preparar um toner do tipo agregação de emulsão (AE) estão dentro do alcance daqueles versados na técnica, e toners podem ser formados pela agregação de um  
15 corante com um polímero de látex formado por polimerização de emulsão. Por exemplo, a Patente US No. 5.853.943, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade, é direcionada a um processo semicontínuo de polimerização de emulsão para a preparação de um látex primeiro formando-se um polímero de semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescente para a preparação de toners estão ilustrados  
20 nas Patentes US N°s 5.403.693; 5.418.108; 5.634.729 e 5.346.797; cuja descrição de cada uma está aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros processos estão descritos nas Patentes US N°s 5.527.658; 5.585.215; 5.650.255; 5.650.256 e 5.501.93; cuja descrição de cada uma  
25 está aqui incorporada por referência em sua totalidade.

O desenvolvimento de toners altamente pigmentados pode afetar o processo de formação do toner, com dificuldades decorrentes da formação de partículas de toner tendo um tamanho e formato desejados.

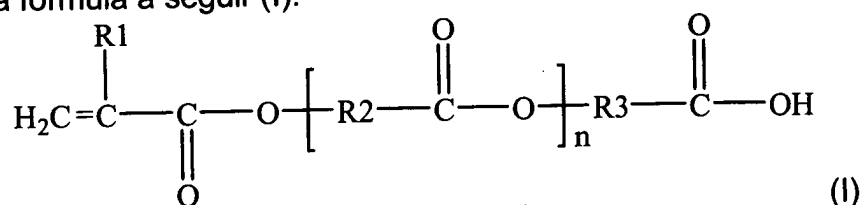
Métodos melhorados para a produção de toner continuam desejáveis.  
30

### Sumário

A presente descrição proporciona processos para a produção de

toners. Em modalidades, um processo da presente descrição pode incluir colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um corante, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar uma emulsão que possui pequenas partículas; agregar as pequenas partículas; adicionar  
 5 um sal de metal selecionado a partir do grupo que consiste em cobre, ferro e ligas dos mesmos às partículas pequenas; coalescer as partículas agregadas para formar partículas de toner e recuperar as partículas de toner.

Em outras modalidades, um processo da presente descrição pode incluir colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um  
 10 corante, pelo menos um tensoativo, e cera opcional, e um estabilizante opcional da fórmula a seguir (I):



em que R<sub>1</sub> é hidrogênio ou um grupo metila, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são independentemente ou grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono ou um grupo fenila, e n é de cerca de 0 a cerca de 20, para formar uma  
 15 emulsão que possui pequenas partículas. As partículas pequenas estão agregadas, e um sal de metal incluindo um metal tal como cobre, ferro e ligas dos mesmos, e um sal incluindo nitratos, sulfatos, haletos, acetatos, fosfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e combinações dos mesmos são adicionados às pequenas partículas. As partículas agregadas são coalescidas para for-  
 20 mar partículas de toner e as partículas de toner são recuperadas.

Em outras modalidades, um processo da presente descrição inclui colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um tensoativo, uma cera opcional, pelo menos um corante e um estabilizante, tal como beta acritalo de carboxietila (β-CEA), acrilato de poli(2-carboxietila), metacri-  
 25 lato de 2-carboxietila e combinações dos mesmos, para formar uma emulsão que possui pequenas partículas; agregar as pequenas partículas; adicionar às pequenas partículas um metal tal como cobre, ferro e ligas dos mesmos e um sal tal como nitratos, sulfatos, haletos, acetatos, fosfatos, óxidos, hidróxi-  
 dos, carbonatos e combinações dos mesmos; coalescer as partículas agre-

gadas para formar partículas de toner por um período de tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 12 horas; e recuperar as partículas de toner, em que o corante compreende tinturas, pigmentos, combinações de tinturas, combinações de pigmentos e combinações de tinturas e pigmentos, em uma quantidade de cerca de 8 a cerca de 40 por cento em peso de toner, e em que as partículas de toner têm uma circularidade de cerca de 0,95 a cerca de 0,998.

#### Breve Descrição das Figuras

Várias modalidades da presente descrição serão descritas aqui abaixo com referência às figuras em que:

10 A figura 1 é um gráfico que representa a quantidade de cobre adicionada a um toner da presente descrição em comparação com o cobre retido no toner final, conforme determinado por Espectroscopia de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP);

15 A figura 2 é um gráfico que representa a carga principal de partículas de toner dos Exemplos 1 - 5 e Exemplo Comparativo 1, conforme determinado por uma espectrografia de carga (CSG);

A figura 3 é um gráfico que representa carga de máquina de partículas de toner com aditivos para Exemplos 1, 5 e Exemplo Comparativo 1, conforme determinado por uma espectrografia de carga (CSG);

20 A figura 4 é um gráfico que ilustra efeito de carga de pigmento em Delta E2000 e Massa Transferida por Área (MTA), conforme determinado por um método de teste-padrão usando Spectrolino (0/45 geometricamente, com modo de medição de refletância, fonte de luz D50, observador de 2-graus, abertura de 4,5 mm, sem filtro no lugar, Densidade Padrão: ANSI A, base branca: Abs) para toners dos Exemplos 1 e 5 da presente descrição; e

A figura 5 é um gráfico que ilustra carga principal de partículas de toner de Exemplo 6, conforme determinado por uma espectrografia de carga (CSG).

#### 30 Descrição Detalhada de Modalidades

A presente descrição proporciona processos para a preparação de partículas de toner que podem evitar problemas decorrentes da formação

de partículas altamente pigmentadas. Em modalidades, um pó de metal de transição e / ou um sal de metal de transição pode ser adicionado a partículas de toner durante uma síntese de agregação de emulsão para facilitar a rápida coalescência das partículas de toner, com as partículas de toner possuindo um alto grau de circularidade.

5 Toners da presente descrição podem incluir uma resina de látex em combinação com um pigmento. Embora a resina de látex possa ser preparada através de qualquer método dentro do alcance daqueles versados na técnica, em modalidades a resina de látex pode ser preparada através de métodos de polimerização de emulsão, incluindo polimerização de emulsão semicontínua, e o toner pode incluir toners de agregação de emulsão. Agregação de emulsão envolve a agregação de ambas partículas de pigmento e látex de submícron em partículas de tamanho de toner, onde o crescimento em tamanho de partícula é, por exemplo, em modalidade de cerca de 0,1 10 15 microns a cerca de 15 microns.

Qualquer monômero adequado para preparar um látex para uso em um toner pode ser utilizado. Tais látexes podem ser produzidos por métodos convencionais. Como notado acima, em modalidades o toner pode ser produzido por agregação de emulsão. Monômeros adequados úteis na formação de uma emulsão de látex, e assim as partículas de látex resultantes na emulsão de látex, incluem, mas não estão limitados a, estireno, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, combinações dos mesmos e similares.

— Em modalidades, a resina do látex pode incluir pelo menos um 25 polímero. Em modalidades, pelo menos um pode ser de cerca de um a cerca de 20 e, em modalidades, de cerca de três a cerca de dez. Polímeros exemplares incluem acrilatos de estireno, estireno butadienos, metacrilatos de estireno e, mais especificamente, poli(estireno-acrilato de alquila), poli(estireno-1,3-dieno), poli(estireno- metacrilato de alquila), poli (estireno-acrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli 30 (estireno-metacrilato de aquila-ácido acrílico), poli(metacrilato de alquila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-acrilato de arila), po-

li(metacrilato de arila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-ácido  
 acrílico), poli(estireno-acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), po-  
 li(estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(acrilato de alquila-  
 acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-  
 5 butadieno), poli(metacrilato de metila-butadieno), poli(metacrilato de propila-  
 butadieno), poli(metacrilato de butila-butadieno), poli(acrilato de metila-  
 butadieno), poli(acrilato de etila-butadieno), poli(acrilato de propila-  
 butadieno), poli(acrilato de butila-butadieno), poli(estireno-isopreno), po-  
 li(metilestireno-isopreno), poli(metacrilato de metila-isopreno), po-  
 10 li(metacrilato de etila-isopreno), poli(metacrilato de propila-isopreno), po-  
 li(metacrilato de butila-isopreno), poli(acrilato de metila-isopreno), poli(acrilato  
 de etila-isopreno), poli(acrilato de propila-isopreno), poli(acrilato de butila-  
 isopreno), poli(estireno-acrilato de propila), poli(estireno-acrilato de butila),  
 poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacríli-  
 15 co), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato  
 de butila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico),  
 poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila), poli(estireno-acrilato de butila-  
 acrilonitrila, ácido acrílico), poli(estireno-butadieno), poli(estireno-isopreno),  
 poli(estireno-metacrilato de butila), poli(estireno-acrilato de butila-ácido acrí-  
 20 lico), poli(estireno-metacrilato de butila-ácido acrílico), poli(metacrilato de  
 butila-acrilato de butila), poli(metacrilato de butila-ácido acrílico), po-  
 li(acrilonitrila-acrilato de butila-ácido acrílico) e combinações dos mesmos. O  
 polímero pode ser copolímeros em bloco, randômicos ou alternados.

25 Em modalidades, um poli(estireno-acrilato de butila) pode ser  
 utilizado como o látex. A temperatura de transição vítrea deste látex pode  
 ser de cerca de 35 °C a cerca de 75 °C, em modalidades de cerca de 40 °C  
 a cerca de 70 °C.

#### Tensoativos

30 Em modalidades, o látex pode ser preparado em uma fase a-  
 quosa contendo um tensoativo ou cotensativo. Tensoativos que podem ser  
 utilizados com a resina para formar uma dispersão de látex podem ser ten-  
 soativos iônicos ou não-iônicos em uma quantidade de cerca de 0,01 a cerca

de 15 por cento em peso dos sólidos, e em modalidades de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso dos sólidos.

Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos de benzenoalquila e sulfonatos de dialquila, ácidos tal como ácido abiético disponível pela Aldrich, NEOGER R<sup>®</sup>, NEOGEN SC<sup>®</sup> obtidos da Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., combinações dos mesmos e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX<sup>®</sup> 2A1, um dissulfonato de óxido de alquildifenila da The Dow Chemical Company, e / ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações destes tensoativos e qualquer dos tensoativos aniônicos acima mencionados podem ser utilizados em modalidades.

Exemplos de tensoativos catiônicos incluem, mas não estão limitados a, amônios, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de diaquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometos de C12, C15, C17 trimetil amônio, combinações dos mesmos e similares. Outros tensoativos catiônicos incluem brometo de cetil piridínio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL e ALKAQUAT disponíveis pela Alkaryl Chemical Company, SANISOL (cloreto de benzalcônio), disponível pela Kao Chemicals, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, um tensoativo catiônico adequado inclui SANISOL B-50 disponível pela Kao Corp., que é primariamente um cloreto de bezil dimetil alcônio.

Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem, mas não estão limitados a, álcoois, ácidos e éteres, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de polioxietileno sorbitano, polioxietileno estearil éter, poli-

oxietileno nonilfenil éter, dialquilfenóxi poli(etilenoóxi)etanol, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, tensoativos comercialmente disponíveis da Rhone-Poulenc, tal como IGEPAL CA-210<sup>®</sup>, IGEPAL CA-520<sup>®</sup>, IGEPAL CA-720<sup>®</sup>, IGEPAL CO-890<sup>®</sup>, IGEPAL CO-720<sup>®</sup>, IGEPAL CO-290<sup>®</sup>,  
 5 IGEPAL CA-210<sup>®</sup>, ANTAROX 890<sup>®</sup> e ANTAROX 897<sup>®</sup> podem ser utilizados.

A escolha de tensoativos particulares ou combinações dos mesmos, assim como as quantidades de cada a ser usada, estão dentro do alcance daqueles versados na técnica.

### Iniciadores

10 Em modalidades, iniciadores podem ser adicionados para a formação do látex. Exemplos de iniciadores adequados incluem iniciadores solúveis em água, tal como persulfato de amônio, persulfato de sódio e persulfato de potássio, e iniciadores solúveis orgânicos incluindo peróxidos orgânicos e compostos azo incluindo peróxidos Vazo, tal como VAZO 64<sup>®</sup>, 2-metil  
 15 2,2'-azobis propanonitrila, VAZO 88<sup>®</sup>, 2,2'-azobis de-hidrato de isobutiramida, e combinações dos mesmos. Outros iniciadores solúveis em água que podem ser utilizados incluem compostos de azoamidina, por exemplo, dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metil-N-fenilpropionamidina), dicloridrato de 2,2'-azobis[N-(4-clorofenil)-2-metilpropionamidina], dicloridrato de 2,2'-azobis[N-(4-hidroxifenil)-2-metil-propionamidina], tetracloridrato de 2,2'-azobis[N-(4-amino-fenil)-2-metilpropionamidina], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-metil-N(fenilmetil)propionamidina, dicloridrato de 2,2'-azobis[2-metil-N-2-propenilpropionamidina], dicloridrato de 2,2'-azobis[N-(2-hidróxi-etil)2-metilpropionamidina], dicloridrato de 2,2'-azobis[2(5-metil-2-imidazolin-2-  
 20 il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(4,5,6,7-tetrahidro-1H-1,3-diazepin-2-il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-(5-hidróxi-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-il)propano], dicloridrato de 2,2'-azobis[2-[1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}, combinações  
 30 dos mesmos e similares.

Iniciadores podem ser adicionados em quantidades adequadas, tal como de cerca de 0,1 a cerca de 8 por cento em peso, e em modalidades

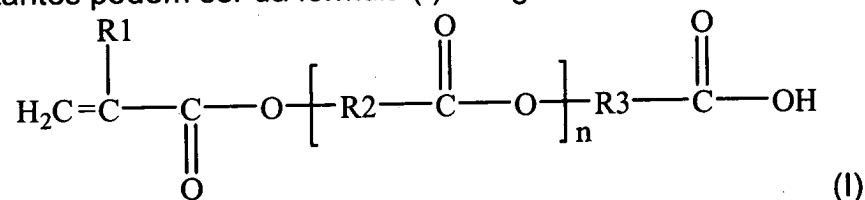
de cerca de 0,2 a cerca de 5 por cento em peso dos monômeros.

#### Agentes de Transferência de Cadeia

Em modalidades, agentes de transferência de cadeia também podem ser utilizados na formação do látex. Agentes de transferência de cadeia adequados incluem dodecano tiol, octano tiol, tetrabrometo de carbono, combinações dos mesmos e similares. Onde utilizados, agentes de transferência de cadeia podem estar presentes em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento e, em modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 5 por cento em peso de monômeros, para controlar as propriedades de peso molecular do polímero, quando a polimerização de emulsão é realizada de acordo com a presente descrição.

#### Estabilizantes

Em modalidades, pode ser vantajoso incluir um estabilizante quando da formação das partículas de látex. Estabilizantes adequados incluem monômeros que têm uma funcionalidade de ácido carboxílico. Tais estabilizantes podem ser da fórmula (I) a seguir:



onde R<sub>1</sub> é hidrogênio ou um grupo metila; R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são independentemente selecionados a partir de grupos alquila que contêm de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono ou um grupo fenila; n é de cerca de 0 a cerca de 20, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 10. Exemplos de tais estabilizantes incluem beta-acrilato de carboxietila (β-CEA), acrilato de poli(2-carboxietila), metacrilato de 2-carboxietila, combinações dos mesmos e similares. Outros estabilizantes que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido acrílico e seus derivados.

Em modalidades, o estabilizante que tem funcionalidade de ácido carboxílico também pode conter uma pequena quantidade de íons metálicos, tal como sódio, potássio e / ou cálcio, para alcançar melhores resultados de polimerização de emulsão. Os íons metálicos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso do

estabilizante que tem funcionalidade de ácido carboxílico, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso do estabilizante que tem funcionalidade de ácido carboxílico.

5 Onde presente, o estabilizante pode ser adicionado em quantidades de cerca de 0,01 a cerca de 5 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,05 a cerca de 2 por cento em peso do toner.

Estabilizantes adicionais que podem ser utilizados nos processos de formulação de toner incluem bases, tais como hidróxidos de metal, incluindo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio e  
10 opcionalmente combinações dos mesmos. Também útil como um estabilizante é carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio, carbonato de potássio, carbonato de amônio, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, um estabilizante pode incluir uma composição que contém silicato de sódio dissolvido em hidróxido de sódio.

#### 15 Agente de Ajuste do pH

Em algumas modalidades, um agente de ajuste do pH pode ser adicionado para controlar a proporção do processo de agregação de emulsão. O agente de ajuste do pH utilizado nos processos da presente descrição pode ser qualquer ácido ou base que afete de modo adverso os produtos sendo produzidos. Bases adequadas podem incluir hidróxidos de metal,  
20 tal como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio e opcionalmente combinações dos mesmos. Ácidos adequados incluem ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido cítrico, ácido acético e opcionalmente combinações dos mesmos.

#### 25 Condições de Reação

No processo de agregação de emulsão, os reagentes podem ser adicionados a um reator adequado, tal como um recipiente de mistura. A quantidade apropriada de pelo menos dois monômeros, em modalidades de cerca de dois a cerca de dez monômeros, estabilizante, tensoativo(s), iniciador, se algum, agente de transferência de cadeia, se algum, e cera, se alguma, e similares podem ser combinados no reator e o processo de agregação de emulsão pode ser deixado iniciar. Ceras adequadas são descritas em  
30

maiores detalhes abaixo, como um componente a ser adicionado na formação de uma partícula de toner; tais ceras também podem ser úteis, em modalidades, na formação de um látex. As condições de reação selecionadas para efetuar a polimerização de emulsão incluem temperaturas de, por exemplo, de cerca de 45 °C a cerca de 120 °C, em modalidades de cerca de 5 60 °C a cerca de 90 °C. Em modalidades, a polimerização pode ocorrer em temperaturas elevadas dentro de cerca de 10 por cento do ponto de fusão de qualquer cera presente, por exemplo, de cerca de 60 °C a cerca de 85 °C, em modalidades de cerca de 65 °C a cerca de 80 °C, para permitir que a 10 cera amoleça, desse modo promovendo a dispersão e incorporação da emulsão.

Partículas de tamanho nanométrico podem ser formadas, de cerca de 50 nm a cerca de 800 nm em diâmetro médio de volume, em modalidades de cerca de 10 nm a cerca de 440 nm em diâmetro médio de volume, como determinado, por exemplo, por um analisador de partículas de 15 tamanho nanométrico Brookhaven.

Após a formação das partículas de látex, as partículas de látex podem ser utilizadas para formar um toner. Em modalidades, os toners podem ser um toner do tipo agregação de emulsão que são preparados através da agregação e fusão das partículas de látex da presente descrição com 20 um corante, e um ou mais aditivos, tais como tensoativos, coagulantes, ceras, aditivos de superfície e opcionalmente combinações dos mesmos.

### Corantes

As partículas de látex produzidas conforme descrito acima podem ser adicionadas a um corante para produzir um toner. Em modalidades, 25 o corante pode estar em uma dispersão. A dispersão de corante pode incluir, por exemplo, partículas de corante de submícron que têm um tamanho de, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 500 nanômetros em diâmetro médio de volume e, em modalidades, de cerca de 100 a cerca de 400 nanômetros em diâmetro médio de volume. As partículas de corante podem estar sus- 30 pensas em uma fase aquosa de água contendo um tensoativo aniônico, um tensoativo não-iônico, ou combinações dos mesmos. Tensoativos adequa-

dos incluem qualquer daqueles tensoativos descritos acima. Em modalidades, o tensoativo pode ser iônico e pode estar presente em uma dispersão em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 25 por cento em peso do corante, e em modalidades de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do corante.

5 Corantes úteis na formação de toners de acordo com a presente descrição incluem pigmentos, tinturas, misturas de pigmentos e tinturas, misturas de pigmentos, mistura de tinturas e similares. O corante pode ser, por exemplo, negro de carbono, ciano, amarelo, magenta, vermelho, laranja, marrom, verde, azul, violeta ou misturas dos mesmos.

10 Em modalidades em que o corante é um pigmento, o pigmento pode ser, por exemplo, negro de carbono, ftalocianinas, quinacridonas ou tipo RHODAMINE B<sup>®</sup>, vermelho, verde, laranja, marrom, violeta, amarelo, corantes fluorescentes e similares.

15 Corantes exemplares incluem negro-de-fumo como magnetitas REGAL 330<sup>®</sup>; magnetitas da Mobay incluindo MO8029<sup>®</sup>, MO8060<sup>®</sup>; magnetitas da Columbian; MAPICO BLACKS<sup>®</sup> e magnetitas tratadas de superfície; magnetitas da Pfizer incluindo CB4799<sup>®</sup>, CB5300<sup>®</sup>, CB5600<sup>®</sup>, MCX6369<sup>®</sup>, magnetitas da Bayer incluindo BAYFERROX 8600<sup>®</sup>, 8610<sup>®</sup>; magnetitas da Northern Pigments incluindo NP-604<sup>®</sup>, NP-608<sup>®</sup>; magnetitas da Magnox incluindo TMB-100<sup>®</sup>, ou TMB-104<sup>®</sup>, HELIOGEN BLUE L6900<sup>®</sup>, D6840<sup>®</sup>, D7080<sup>®</sup>, D7020<sup>®</sup>, PYLAM OIL BLUE<sup>®</sup>, PYLAM OIL YELLOW<sup>®</sup>, PIGMENT BLUE 1<sup>®</sup> disponíveis pela Paul Uhlichand Company, Inc.; PIGMENT VIOLET 1<sup>®</sup>, PIGMENT RED 48<sup>®</sup>, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026<sup>®</sup>, E.D. TO-  
 20 LUIDINE RED<sup>®</sup> e BOM RED C<sup>®</sup> disponíveis pela Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontário; NOVAPERM YELLOW FGL<sup>®</sup>, HOSTAPERM PINK E<sup>®</sup> da Hoechst; e CINQUASIA MAGENTA<sup>®</sup> disponível pela E.I. DuPont de Nemours and Company. Outros corantes incluem tintura quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituída identificada no Índice de Cor (Color Index)  
 25 como CI 60710, CI Dispersed Red 15, tintura diazo identificada no Índice de Cor como CI 26050, CI Solvent Red 19, tetra(octadecil sulfonamido)ftalocianina de cobre, pigmento ftalociano de x-cobre listado no Índice de

Cor como CI 74160, CI Pigment Blue, Anthrathrene Blue identificado no Índice de Cor como CI 69810, Special Blue X-2137, acetoacetanilidas de 3,3-diclorobenzideno amarelo diarilida, um pigmento monoazo identificado no Índice de Cor como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Índice de Cor como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33, 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilzo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, Yellow 180 e Permanent Yellow FGL.

Tinturas solúveis orgânicas tendo um elevado grau de pureza para os fins da gama de cores que podem ser utilizadas incluem Neopen Yellow 075, Neopen Yellow 159, Neopen Orange 252, Neopen Red 336, Neopen Red 335, Neopen Red 366, Neopen Blue 808, Neopen Black X53, Neopen Black X55, em que as tinturas são selecionadas em várias quantidades adequadas, por exemplo, de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso do toner, em modalidades, de cerca de 5 a cerca de 18 por cento em peso do toner.

Em modalidades, exemplos de corantes incluem Pigment Blue 15:3 que tem um Número de Constituição de Índice de Cor de 74160, Magenta Pigment Red 81:3 que tem um Número de Constituição de Índice de Cor de 45160:3, Yellow 17 que tem um Número de Constituição de Índice de Cor de 21105, e tinturas conhecidas, tais como tinturas para alimentos, tinturas amarelas, azuis, verdes, vermelhas, magenta e similares.

Em outras modalidades, um pigmento magenta, Pigment Red 122 (2,9-dimetilquinacridona), Pigment Red 185, Pigment Red 192, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 235, Pigment Red 269, combinações dos mesmos e semelhantes podem ser utilizados como o corante.

Em modalidades, toners da presente descrição podem ter altas cargas de pigmento. Como usado aqui, altas cargas de pigmento incluem, por exemplo, toners que têm um corante em uma quantidade de cerca de 8 por cento em peso do toner a cerca de 40 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 10 por cento em peso do toner a cerca de 18 por cento em peso do toner. Estas altas cargas de pigmento podem ser importantes para certas cores, tal como PANTONE® Orange, Process Blue, PAN-

TONE® yellow e semelhantes. (As cores PANTONE® referem-se a um dos mais populares guias de cor que ilustram diferentes cores, em que cada cor é associada com uma formulação específica de corantes, e é publicado por PANTONE, Inc., de Moonachie, NJ.) Um tecido com alta carga de pigmento é aquele que pode reduzir a capacidade das partículas de toner de esferoidizar, ou seja, de se tornarem circulares, durante a etapa de coalescência, mesmo a um pH muito baixo.

O látex resultante, opcionalmente em uma dispersão, e dispersão de corante podem ser agitados e aquecidos a uma temperatura de cerca de 35 °C a cerca de 70 °C, em modalidades, de cerca de 40 °C a cerca de 65 °C, resultando em agregados de toner de cerca de 2 microns e cerca de 10 microns e diâmetro médio de volume, e em modalidades de cerca de 5 microns e cerca de 8 microns em diâmetro médio de volume.

#### Coagulantes

Em modalidades, um coagulante pode ser adicionado durante, ou antes, de agregar o látex e a dispersão aquosa de corante. O coagulante pode ser adicionado por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 60 minutos, em modalidades de cerca de 1,25 minutos a cerca de 20 minutos, dependendo das condições de processamento.

Exemplos de coagulantes adequados incluem haletos de polialumínio, tal como cloreto de polialumínio (PAC), ou o correspondente brometo, fluoreto ou iodeto, silicatos de polialumínio, tal como sulfo silicato de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio e potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, combinações dos mesmos e similares. Um coagulante adequado é PAC, que está comercialmente disponível e pode ser preparado através hidrólise controlada de cloreto de alumínio com hidróxido de sódio. De modo geral, PAC pode ser preparado através da adição de dois moles de uma base a um mol de cloreto de alumínio. A espécie é solúvel e estável quando dissolvido e armazenada sob con-

dições ácidas, se o pH é menos do que cerca de 5. Acredita-se que a espécie em solução contenha a fórmula  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$  com cerca de 7 cargas elétricas positivas por unidade.

Em modalidades, coagulantes adequados incluem um sal de polimetálico tal como, por exemplo, cloreto de polialumínio (PAC), brometo de polialumínio ou sulfossilicato de polialumínio. O sal de polimetálico pode estar em uma solução de ácido nítrico ou outras soluções de ácido diluídas, tal como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido cítrico ou ácido acético. O coagulante pode ser adicionado em quantidades de cerca de 0,01 a cerca de 5 por cento em peso do toner e, em modalidades, de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em peso do toner.

#### Cera

Dispersões de cera também podem ser adicionadas durante a formação de um látex ou toner em uma síntese de agregação de emulsão. Ceras adequadas incluem, por exemplo, partículas de cera de submicron na faixa de tamanho de cerca de 50 a cerca de 1000 nanômetros, em modalidades, de cerca de 100 a cerca de 500 nanômetros em diâmetro médio de volume, suspensas em uma fase aquosa de água e um tensoativo iônico, tensoativo não-iônico ou combinações dos mesmos. Tensoativos adequados incluem aqueles descritos acima. O tensoativo iônico ou tensoativo não-iônico pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso, e em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 15 por cento em peso da cera.

A dispersão de cera, de acordo com modalidades da presente descrição, pode incluir, por exemplo, uma cera vegetal natural, cera animal natural, cera mineral e / ou cera sintética. Exemplos de ceras vegetais naturais incluem, por exemplo, cera de carnaúba, cera de candelila, cera do Japão e cera de bayberry. Exemplos de ceras animais naturais incluem, por exemplo, cera de abelha, cera púnica, lanolina, cera *lac*, cera *shellac* e cera de espermacete. Ceras minerais incluem, por exemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Montana, cera ozocerite, cera de ceresina, cera de petrolato e cera de petróleo. Ceras sintéticas da presente descrição in-

cluem, por exemplo, cera Fischer-Tropsch, cera de acrilato, cera de amida de ácido graxo, cera de silicone, cera de politetrafluoroetileno, cera de polietileno, cera de polipropileno e combinações dos mesmos.

Exemplos de ceras de polipropileno e polietileno incluem aquelas comercialmente disponíveis pela Allied Chemicals and Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis pela Michelman Inc. e The Daniels Products Company, EPOLENE N-15 comercialmente disponível pela Eastman Chemical Products, Inc., VISCOL 550-P, um polipropileno de baixo peso molecular médio disponível pela Sanyo Kasel K.K., e materiais similares. Em modalidades, ceras de polietileno comercialmente disponíveis possuem um peso molecular (Pm) de cerca de 100 a cerca de 5000, e em modalidades de cerca de 250 a cerca de 2500, enquanto as ceras de polipropileno comercialmente disponíveis têm um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 10.000, e em modalidades de cerca de 400 a cerca de 5000.

Em modalidades, as ceras podem ser funcionalizadas. Exemplos de grupos adicionados às ceras funcionalizadas incluem aminas, amidas, imidas, ésteres, aminas quaternárias e / ou ácidos carboxílicos. Em modalidades, as ceras funcionalizadas podem ser emulsões de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74, 89, 130, 537 e 538, todas disponíveis pela Johnson Diversey, Inc., ou polipropilenos e polietilenos clorados comercialmente disponíveis pela Allied Chemical, Baker Petrolite Corporation e Johnson Diversey, Inc.

A cera pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 30 por cento em peso do toner, e em modalidades de cerca de 2 a cerca de 20 por cento em peso do toner.

#### Agentes agregantes

Qualquer agente agregante capaz de causar complexação pode ser usado na formação de toners da presente descrição. Ambos sais de metal de transição e metal alcalino-terroso podem ser utilizados como agentes de agregação. Em modalidades, sais de alcalino-terrosos podem ser selecionados para agregar colóides de resina de látex com um corante para possibilitar a formação de um composto de toner. Tais sais incluem, por exem-

plo, cloreto de berílio, brometo de berílio, iodeto de berílio, acetato de berílio,  
 sulfato de berílio, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto de  
 magnésio, acetato de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio,  
 brometo de cálcio, iodeto de cálcio, acetato de cálcio, sulfato de cálcio, clore-  
 5 to de estrôncio, brometo de estrôncio, iodeto de estrôncio, acetato de es-  
 trôncio, sulfato de estrôncio, cloreto de bário, brometo de bário, iodeto de  
 bário e opcionalmente combinações dos mesmos. Exemplos de sais de me-  
 tal de transição ou ânions que podem ser utilizados como agente de agrega-  
 ção incluem acetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstê-  
 10 nio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou pra-  
 ta; acetoacetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio,  
 manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; sul-  
 fatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês,  
 ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; e sais de alumí-  
 15 nio, tal como acetato de alumínio, haletos de alumínio, tal como cloreto de  
 polialumínio, combinações dos mesmos e semelhantes.

#### Agentes de Ajuste do pH

Em algumas modalidades, um agente de ajuste do pH pode ser  
 adicionado ao látex, corante e aditivos opcionais para controlar a proporção  
 20 do processo de agregação de emulsão. O agente de ajuste do pH utilizado  
 no processo da presente descrição pode ser qualquer ácido ou base que  
 afetem de modo adverso os produtos sendo produzidos. Bases adequadas  
 podem incluir hidróxidos de metal, tal como hidróxido de sódio, hidróxido de  
 potássio, hidróxido de amônio e opcionalmente combinações dos mesmos.  
 25 Ácidos adequados incluem ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, áci-  
 do cítrico, ácido acético e opcionalmente combinações dos mesmos.

Por exemplo, uma vez que o tamanho final desejado das partícu-  
 las de toner é alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base  
 para um valor de cerca de 3,5 a cerca de 7, e em modalidades de cerca de 4  
 30 a cerca de 6,5. A base pode incluir qualquer base adequada tal como, por  
 exemplo, hidróxidos de metal alcalino tal como, por exemplo, hidróxido de  
 sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de amônio. O hidróxido de metal

alcalino pode ser adicionado em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 30 por cento em peso da mistura, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 15 por cento em peso da mistura.

5 A combinação resultante de látex, opcionalmente em uma dispersão, estabilizante, cera opcional, dispersão de corante, coagulante opcional e agente de agregação opcional pode então ser agitada e aquecida a uma temperatura abaixo da Tg do látex, em modalidades de cerca de 30 °C a cerca de 70 °C, em modalidades de cerca de 40 °C a cerca de 65 °C, por um período de tempo de cerca de 0,2 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de 0,3 hora a cerca de 5 horas, para formar partículas agregadas.  
10

Em modalidades, uma casca opcional pode então ser formada nas partículas agregadas. Qualquer látex descrito acima para formar o látex pode ser utilizado para formar o látex de casca. Em modalidades, um copolímero de acrilato de estireno-n-butila pode ser utilizado para formar o látex de casca. Em modalidades, o látex utilizado para formar a casca pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35 °C a cerca de 75 °C, em modalidades de cerca de 40 °C a cerca de 70 °C.  
15

Quando usado, o látex de casca pode ser aplicado por qualquer método dentro do alcance daqueles versados na técnica, incluindo imersão, pulverização e similares. Em modalidades, uma casca pode ser aplicada através da adição de um látex adicional às partículas agregadas e deixando este látex adicional agregar na superfície das partículas, desse modo formando uma casca sobre o mesmo. Qualquer resina dentro do alcance daqueles versados na técnica, incluindo aquelas resinas descritas acima, pode ser utilizada como um látex de casca. O látex de casca pode ser aplicado até que o tamanho final desejado das partículas de toner seja alcançado, em modalidades de cerca de 2 microns a cerca de 10 microns, em outras modalidades de cerca de 4 microns a cerca de 8 microns.  
20

### 30 Agentes Sequestrantes

Em modalidades, um agente seqüestrante orgânico pode ser adicionado à mistura durante a agregação das partículas. Tais agentes se-



(MGDA), ou um sal de ácido etilenodiamina dissuccínico (EDDS) pode ser utilizado como um agente sequestrante.

A quantidade de agente sequestrante adicionada pode ser de cerca de 0,25 pph a cerca de 4 pph, em modalidades de cerca de 0,5 pph a cerca de 2 pph. O agente sequestrante mistura-se ou quelata com o íon de metal coagulante, tal como alumínio, desse modo extraíndo o íon de metal das partículas agregadas de toner. A quantidade de íon de metal extraído pode ser variada com a quantidade de agente sequestrante, desse modo proporcionando reticulação controlada. Por exemplo, em modalidades, adicionar 0,5 pph do agente sequestrante (tal como EDTA) por peso de toner pode extrair de cerca de 40 a cerca de 60 por cento dos íons de alumínio, embora o uso de cerca de 1 pph do agente sequestrante (tal como EDTA) possa resultar na extração de cerca de 95 a cerca de 100 por cento do alumínio.

#### 15 Coalescência

A mistura de látex, corante, cera opcional e quaisquer aditivos é subsequentemente coalescida. Coalescer pode incluir aquecimento e agitação a uma temperatura de cerca de 80 °C a cerca de 99 °C, por um período de cerca de 0,5 a cerca de 12 horas, e em modalidades de cerca de 1 a cerca de 6 horas. A coalescência pode ser acelerada por agitação adicional.

Como notado acima, um tecido com alta carga de pigmento para toners da presente descrição é aquele que reduz a capacidade do toner de esferoidizar durante a etapa de coalescência, mesmo a um pH muito baixo. Desse modo, em modalidades, um pó de metal de transição e / ou um sal de metal de transição pode ser adicionado à mistura do látex, corante, cera opcional e quaisquer aditivos no começo do processo de coalescência. Metais adequados incluem, por exemplo, cobre, zinco, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, manganês, cromo, vanádio e / ou titânio, assim como ligas de metal, tais como ligas de cobre e / ou zinco.

Em outras modalidades, cobre elemental ou sais de cobre, ferro ou sais de ferro ou combinações dos mesmos podem ser utilizados para acelerar a coalescência e obter a circularidade desejada de partícula para

um toner da presente descrição. Exemplos de tais sais de cobre e / ou ferro incluem nitratos, sulfatos, haletos, acetatos, fosfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, o sal pode ser insolúvel. O grau de solubilidade pode ser, por exemplo:

- |    |  |
|----|--|
| 5  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitratos - solúveis</li> <li>• Sulfatos - solúveis</li> <li>• Haletos - solúveis</li> <li>• Acetatos - solúveis</li> <li>• Fosfatos - insolúveis</li> </ul> |
| 10 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Óxidos - insolúveis</li> <li>• Hidróxidos - insolúveis</li> <li>• Carbonatos - insolúveis</li> </ul>  |

Em modalidades, um nitrato de cobre, tal como nitrato de cobre II, pode ser utilizado como o sal de metal. Em outras modalidades, um sal de ferro, tal como nitrato de ferro, pode ser utilizado como o sal de metal.

A quantidade de pó de metal adicionada à mistura pode ser de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 4 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,09 a cerca de 1 por cento em peso. A quantidade de sal de metal adicionada à mistura pode ser de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 4 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,09 a cerca de 1 por cento em peso.

A coalescência pode ocorrer por um período de tempo de cerca de 0,1 hora a cerca de 10 horas, em modalidades de cerca de 0,5 hora a cerca de 3,5 horas.

Surpreendentemente, a presença do pó de metal de transição e / ou sal de metal de transição pode facilitar a rápida coalescência do toner para alcançar uma circularidade de mais do que cerca de 0,95. Sem este processo melhorado, a circularidade de toner alcançada em um toner EA altamente pigmentado é menos do que cerca de 0,94. A adição do pó de metal de transição insolúvel e / ou a adição do sal de metal não atribui propriedades detrimenais às partículas de toner. De fato, muito pouco do metal permanece no toner final.

### Tratamentos Subsequentes

- 5 Em modalidades, após coalescência, o pH da mistura pode então ser diminuído para cerca de 3,5 a cerca de 6 e, em modalidades, de cerca de 3,7 a cerca de 5,5 com, por exemplo, um ácido, para coalescer adicionalmente os agregados de toner. Ácidos adequados incluem, por exemplo, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico e / ou ácido acético. A quantidade de ácido adicionada pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 30 por cento em peso da mistura, e em modalidades de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso da mistura.
- 10 A mistura pode ser resfriada, lavada e seca. O resfriamento pode ser a uma temperatura de cerca de 20 °C a cerca de 40 °C, em modalidades de cerca de 22 °C a cerca de 30 °C, por um período de tempo de cerca de 1 hora a cerca de 8 horas, em modalidades de cerca de 1,5 horas a cerca de 5 horas.
- 15 Em modalidades, resfriar uma pasta fluida de toner coalescida pode incluir arrefecimento através da adição de um meio de resfriamento, tal como, por exemplo, gelo, gelo seco e similar, para efetuar rápido resfriamento para uma temperatura de cerca de 20 °C a cerca de 40 °C, em modalidades de cerca de 22 °C a cerca de 30 °C. Arrefecer pode ser viável para pequenas quantidades de toner, tal como, por exemplo, menos do que cerca de 2 litros, em modalidades de cerca de 0,1 litro a cerca de 1,5 litros. Para processos de larga escala, tal como, por exemplo, mais do que cerca de 10 litros em tamanho, o rápido resfriamento da mistura de toner pode não ser viável ou prático, nem através da introdução de um meio de resfriamento na
- 25 mistura nem através do uso de resfriamento por reator jaquetado.
- A pasta fluida de toner pode então ser lavada. A lavagem pode ser realizada a um pH de cerca de 7 a cerca de 12, em modalidades a um pH de cerca de 9 a cerca de 11. A lavagem pode ser a uma temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 70 °C, em modalidades de cerca de 40 °C a cerca de 67 °C. A lavagem pode incluir filtragem e relavagem de um bolo de filtro incluindo partículas de toner em água deionizada. O bolo de filtro pode ser
- 30 lavado uma ou mais vezes em água deionizada, ou lavado em uma única

lavagem de água deionizada a um pH de cerca de 4, em que o pH da pasta fluída é ajustado com um ácido, e opcionalmente seguida por uma ou mais lavagens de água deionizada.

5 A secagem pode ser realizada a uma temperatura de cerca de 35°C a cerca de 75°C, e em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 60°C. A secagem pode ser continuada até que o nível de umidade das partículas esteja abaixo de uma meta estabelecida de cerca de 1% por peso, em modalidades de menos do que cerca de 0,7% por peso.

10 O toner da presente descrição pode possuir partículas que têm um tamanho de cerca de 3,5 a cerca de 10 microns, em modalidades de cerca de 4,5 a cerca de 8,5 microns. Como notado acima, as partículas de toner resultantes podem ter uma circularidade maior do que cerca de 0,95, em modalidades de cerca de 0,95 a cerca de 0,998, em modalidade de cerca de 0,955 a cerca de 0,97. Quando as partículas de toner esféricas têm uma  
15 circularidade nesta faixa, as partículas de toner esféricas que permanecem na superfície do membro de fixação da imagem (P.25) passam entre as porções de contato do membro de fixação da imagem e o carregador de contato, a quantidade de toner deformado é pequena, e portanto a geração de película de toner pode ser impedida, de modo que uma qualidade de ima-  
20 gem estável sem defeitos pode ser obtida por um longo período.

#### Aditivos

O toner também pode incluir aditivos de carga em quantidades eficazes de, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso  
25 do toner. Aditivos de carga adequados incluem haletos de alquil piridínio, bissulfetos, os aditivos de controle de carga das Patentes US Nos. 3.944.493; 4.007.293; 4.079.017; 4.394.430 e 4.560.635, cuja descrição de cada uma está aqui incorporada por referência em sua totalidade, aditivos melhoradores de carga negativa como complexos de alumínio, quaisquer  
30 outros aditivos de carga, combinações dos mesmos e similares.

Outros aditivos adicionais incluem qualquer aditivo para melhorar as propriedades de composições de toner. Incluídos estão aditivos de

superfície, melhoradores de cor e similares. Aditivos de superfície que podem ser adicionados às composições de toner após lavagem ou secagem incluem, por exemplo, sais de metal, sais de metal de ácidos graxos, sílicas coloidais, óxidos de metal, titanatos de estrôncio, combinações dos mesmos e similares, cujos aditivos estão, cada um, usualmente presentes em uma  
5 quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso do toner. Exemplos de tais aditivos incluem, por exemplo, aqueles descritos nas Patentes US N<sup>os</sup> 3.590.000; 3.720.617; 3.655.374 e 3.983.045, cuja descrição de cada uma  
10 está aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros aditivos incluem estearato de zinco e AEROSIL R972<sup>®</sup> disponível pela Degussa. As sílicas revestidas da Patente US No. 6,190815 e Patente US No. 6,004,714, cuja descrição de cada uma está aqui incorporada por referência em sua totalidade, também podem ser selecionadas em quantidades, por exemplo,  
15 de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso do toner, cujos aditivos podem ser adicionados durante a agregação ou combinação no produto de toner formado.

### Usos

20 O toner de acordo com a presente descrição pode ser usado em uma variedade de dispositivos de imagem, incluindo impressoras, máquinas de cópia e similares. Os toners gerados de acordo com a presente descrição são excelentes para processos de formação de imagem, especialmente processos xerográficos, os quais podem operar com uma eficiência de transferência de toner em excesso de cerca de 90 por cento, tais como aqueles com um modelo compacto de máquina sem um limpador ou aqueles que são modelados para proporcionar imagens coloridas de alta qualidade com excelente resolução de imagem, proporção aceitável de sinal-para-ruído e uniformidade de imagem. Além disso, os toners da presente descrição podem  
25 ser selecionados para processos de impressão e formação de imagem eletrofotográfica, tais como sistemas e processos de formação de imagem digital.  
30

O processo de formação de imagem inclui a geração de uma imagem em um aparelho de impressão eletrônico e, depois disso, desenvolvimento da imagem com uma composição de toner da presente descrição. A formação e desenvolvimento de imagens sobre a superfície de materiais fotocondutivos por meio eletrostático estão dentro do alcance daqueles versados na técnica. O processo xerográfico básico envolve colocar uma carga eletrostática uniforme sobre uma camada isolante fotocondutora, expondo a camada a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga sobre as áreas da camada expostas à luz, e desenvolver a imagem eletrostática latente resultante por deposição sobre a imagem de um material eletroscópico finamente dividido referido na técnica como "toner". O toner será normalmente atraído para as áreas descarregadas da camada, desse modo formando uma imagem de toner que corresponde à imagem eletrostática latente. Esta imagem de pó pode então ser transferida para uma superfície de apoio, tal como papel. A imagem transferida pode subsequentemente ser permanentemente fixada a esta superfície de apoio como por calor.

Composições reveladoras podem ser preparadas através da mistura dos toners obtidos com as modalidades da presente descrição com partículas carreadoras conhecidas, incluindo veículos revestidos, tal como aço, ferrita e similares. Veja, por exemplo, as Patentes US N<sup>o</sup>s 4.937.166 e 4.935.326, cuja descrição de cada uma está aqui incorporada por referência em sua totalidade. A proporção de massa de toner para veículo de tais reveladores pode ser de cerca de 2 a cerca de 20 por cento, e em modalidades de cerca de 2,5 a cerca de 5 por cento da composição reveladora. As partículas carreadoras podem incluir um núcleo com um revestimento de polímero sobre o mesmo, tal como polimetilmetacrilato (PMMA), que tem disperso no mesmo um componente condutor como negro-de-fumo condutor. Revestimentos carreadores incluem resinas, tais como metil silsesquioxanos; fluoropolímeros, tal como fluoreto de polivinilideno; misturas de resinas não próximas às séries triboelétricas, tal como fluoreto de polivinilideno e acrílicos; resinas termocuradas, tais como acrílicos, misturas dos mesmos e outros componentes conhecidos.

A revelação pode ocorrer através do desenvolvimento da área de descarga. No desenvolvimento da área de descarga, o fotorreceptor é carregado e então as áreas a serem reveladas são descarregadas. Os campos de revelação e cargas de toner são de modo que o toner é repelido pelas áreas carregadas sobre o fotorreceptor e atraído para as áreas descarregadas. Este processo de revelação é usado em scanners a laser.

A revelação também pode ser realizada através do processo de revelação de pincel magnético descrito na Patente US Nº 2.874.063, cuja descrição está aqui incorporada por referência em sua totalidade. Este método implica no transporte de um material revelador contendo toner da presente descrição e partículas carreadoras magnéticas por um ímã. O campo magnético do ímã causa o alinhamento dos veículos magnéticos em uma configuração tipo pincel, e este "pincel magnético" é colocado em contato com a superfície que porta a imagem eletrostática do fotorreceptor. As partículas de toner são passadas do pincel para a imagem eletrostática através de atração eletrostática às áreas descarregadas do fotorreceptor, e resulta na revelação da imagem. Em modalidades, o processo de pincel magnético condutor é usado, em que o revelador compreende partículas carreadoras condutoras e é capaz de conduzir uma corrente elétrica entre o ímã polarizado através das partículas carreadoras para o fotorreceptor.

#### Formação de Imagem

Métodos de formação de imagem também estão vislumbrados com os toners descritos aqui. Tais métodos incluem, por exemplo, algumas das patentes mencionadas acima e Patentes US Nºs 4.265.990; 4.858.884; 4.584.253 e 4.563.408, cuja descrição de cada uma está aqui incorporada por referência em sua totalidade. O processo de formação de imagem inclui a geração de uma imagem em um aparelho de identificação de caráter de imagem magnético de impressão eletrônica e, depois disso, a revelação da imagem com uma composição de toner da presente descrição. A formação e revelação de imagens sobre a superfície de materiais fotocondutores por meio eletrostático estão dentro do alcance daqueles versados na técnica. O processo xerográfico básico envolve colocar uma carga eletrostática unifor-

me sobre uma camada isolante fotocondutora, expor a camada a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga sobre as áreas da camada expostas à luz, e revelar a imagem eletrostática latente resultante por deposição sobre a imagem de um material eletroscópico finamente dividido, por exemplo, toner. O toner será normalmente atraído para aquelas áreas da  
5 camada que retêm uma carga, desse modo formando uma imagem de toner que corresponde à imagem eletrostática latente. Esta imagem de pó pode então ser transferida para uma superfície de apoio, tal como papel. A imagem transferida pode subsequentemente ser permanentemente fixa à superfície de apoio por calor. Em vez da formação de imagem latente uniformemente carregando a camada fotocondutora então expondo a camada a uma  
10 imagem de luz e sombra, a mesma pode formar a imagem latente diretamente carregando a camada em configuração de imagem. Depois disso, a imagem de pó pode ser fixada à camada fotocondutora, eliminando a transferência de imagem de pó. Outros meios de fixação adequados, tal como  
15 tratamento por solvente ou sobre revestimento, podem substituir a etapa de fixação por calor acima mencionada.

Os exemplos a seguir estão sendo apresentados para ilustrar modalidades da presente descrição. Estes exemplos se destinam a ser apenas  
20 ilustrativos e não se destinam a limitar o escopo da presente descrição. Ainda, partes e porcentagens são por peso, a menos que de outro modo indicado. Como usado aqui, "temperatura ambiente" se refere a uma temperatura de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C.

## EXEMPLOS

### 25 Exemplos 1 - 8

Preparação de resina de látex A. Uma emulsão de látex incluindo partículas de polímero geradas a partir da polimerização de emulsão de estireno, acrilato de n-butila e  $\beta$ -CEA foi preparada conforme a seguir. Um  
30 tensoativo que tem cerca de 605 gramas de um dissulfonato de óxido de alquildifenila (tensoativo aniônico) (comercialmente disponível como DOW-FAX<sup>®</sup> 2A1) e cerca de 387 kg de água deionizada foi preparado através da mistura por cerca de 10 minutos em um tanque de armazenamento de aço

inoxidável. O tanque de armazenamento foi então purgado com nitrogênio por cerca de 5 minutos antes da transferência a um reator. O reator foi então continuamente purgado com nitrogênio enquanto é agitado a cerca de 100RPM. O reator foi então aquecido a uma proporção de tara controlada para cerca de 80 °C, e mantido assim. De modo separado, cerca de 6,1 kg de iniciador de persulfato de amônio foram dissolvidos em cerca de 30,2 kg de água deionizada.

A emulsão de monômero foi separadamente preparada da maneira a seguir. Cerca de 311,4 kg de estireno, cerca de 95,6 kg de acrilato de butila, cerca de 12,21 kg de  $\beta$ -CEA, cerca de 2,88 kg de 1-dodecanotiol, cerca de 1,42 kg de dicrilato de dodecanotiol (ADOD); cerca de 8,04 kg de DOWFAX 2A1 (tensoativo aniônico) e cerca de 193 kg de água deionizada foram misturados para formar uma emulsão. Cerca de 1% da emulsão acima foi então lentamente alimentado a um reator contendo a fase aquosa de tensoativo a cerca de 80 °C para formar partículas de semente, enquanto é purgado com nitrogênio. A solução iniciadora foi então lentamente carregada ao reator e após cerca de 10 minutos o resto da emulsão foi continuamente alimentado usando uma bomba dosadora a uma proporção de cerca de 0,5%/min. Uma vez que toda a emulsão de monômero foi carregada ao reator principal, a temperatura foi mantida a cerca de 80 °C por 2 horas adicionais para completar a reação. Resfriamento completo foi então aplicado e a temperatura de reação foi reduzida para cerca de 35 °C. O produto foi coletado em um tanque de armazenamento. Após secagem do látex, as propriedades moleculares eram:  $P_m$  foi de cerca de 35,419,  $M_n$  foi de cerca de 11,354 e a  $T_g$  de início foi de cerca de 51 °C.

Preparação da resina de látex B. Uma emulsão de látex incluindo partículas de polímero geradas a partir da polimerização de emulsão de estireno, acrilato de n-butila e  $\beta$ -CEA foi preparada conforme a seguir. Uma solução de tensoativo incluindo cerca de 605 gramas de DOWFAX 2A1 (emulsificante aniônico) e cerca de 387 kg de água deionizada foi preparada através de mistura por cerca de 10 minutos em um tanque de armazenamento de aço inoxidável. O tanque de armazenamento foi então purgado

com nitrogênio por cerca de 5 minutos antes da transferência para um reator. O reator foi então continuamente purgado com nitrogênio enquanto é agitado a cerca de 100 RPM. O reator foi então aquecido a uma temperatura controlada para cerca de 80 °C, e mantido assim. De modo separado, cerca de 6,1 kg de iniciador de persulfato de amônio foram dissolvidos em cerca de 30,2 kg de água deionizada.

A emulsão de monômero foi separadamente preparada da seguinte maneira: cerca de 332,5 kg de estireno, cerca de 74,5 kg de acrilato de butila, cerca de 12,21 kg de  $\beta$ -CEA, cerca de 2,88 kg de 1-dodecanotiol, cerca de 1,42 kg de diacrilato de dodecanotiol (ADOD), cerca de 8,04 kg de DOWFAX 2A1 (tensoativo aniônico) e cerca de 193 kg de água deionizada foram misturados para formar uma emulsão. Cerca de 1% da emulsão acima foi então lentamente alimentada ao reator contendo a fase aquosa de tensoativo a cerca de 80 °C para formar partícula de semente, enquanto é purgado com nitrogênio. A solução iniciadora foi então lentamente carregada ao reator e após cerca de 10 minutos o resto da emulsão foi continuamente alimentado usando uma bomba dosadora a uma proporção de cerca de 0,5%/min. Uma vez que toda a emulsão de monômero foi carregada ao reator principal, a temperatura foi mantida a cerca de 80 °C por duas horas adicionais para completar a reação. Resfriamento total foi então aplicado e a temperatura do reator foi reduzida para cerca de 35 °C. O produto foi coletado em um tanque de armazenamento. Após secagem do látex, as propriedades moleculares eram  $P_m$  de cerca de 33.700,  $M_n$  de cerca de 10,900 e a  $T_g$  de início era de cerca de 58,6 °C.

Cerca de 272 gramas (para Exemplos 7 - 8, cerca de 215,2 gramas) de látex A tendo uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cerca de 51 °C, uma carga de sólidos de cerca de 41,99 % por peso e cerca de 69,5 gramas de emulsão de cera POLYWAX 725 (uma cera de polietileno comercialmente disponível pela Baker Petrolite) tendo uma carga de sólidos de cerca de 29,22 % por peso foram adicionados a cerca de 543 gramas de água deionizada em um recipiente e agitados usando um homogeneizador IKA Ultra Turrax T50 que opera a cerca de 4.000 rpm. Depois disso, cerca

de 85,7 (para Exemplos 7 - 8, cerca de 116,24 gramas), gramas de uma dispersão de pigmento laranja, PO34, comercialmente disponível pela Sun Chemical, tendo uma carga de sólidos de cerca de 21,47 % por peso seguida por adição gota a gota de cerca de 32,4 gramas de uma mistura floculenta contendo cerca de 3,24 gramas de cloreto de polialumínio e cerca de 29,16 gramas de solução de ácido nítrico a cerca de 0,02 molar. Na medida em que a mistura floculenta era adicionada gota a gota, a velocidade do homogeneizador foi aumentada para cerca de 5.200 rpm e homogeneizada por 5 minutos adicionais. Depois disso, a mistura foi aquecida a cerca de 1 °C por minuto para uma temperatura de cerca de 49 °C e mantida assim por um período de cerca de 1,5 hora a cerca de 2 horas, resultando em um diâmetro de partícula médio de volume de cerca de 5 microns, como medido com um Contador Coulter. Durante o período de aquecimento, o agitador foi executado a cerca de 250 rpm por cerca de 10 minutos. Depois que a temperatura de ajuste de cerca de 49 °C foi alcançada, a velocidade do agitador foi reduzida para cerca de 220 rpm.

Adicionalmente, cerca de 118 gramas de látex B de Tg de 58,6 °C foram adicionados à mistura do reator e deixados agregar por um período adicional de cerca de 30 minutos a cerca de 49 °C, resultando em um diâmetro de partícula médio de volume de cerca de 5,7 microns. Neste ponto, o pH foi aumentado para cerca de 4 usando uma solução de NaOH a 4% e cerca de 4,34 gramas de solução de EDTA VERSENE 100 tendo uma carga de sólidos de cerca de 39%, que foi adicionada à mistura resultando em um pH de cerca de 5,4.

Depois disso, a mistura do reator foi aquecida a cerca de 1 °C por minuto para uma temperatura de cerca de 95 °C. Após isso, o pH foi ajustado e uma quantidade prescrita de pó de malha de cobre -200, comercialmente disponível pela Sigma Aldrich, foi adicionada ao reator (para Exemplo 7, uma quantidade prescrita de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  foi adicionada ao reator e, para Exemplo 8, uma quantidade prescrita de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  foi adicionada ao reator). O pH e cobre estão descritos na Tabela 1 abaixo, e a mistura do reator foi suavemente agitada a 95 °C para deixar as partículas coalescerem e esfe-

roidizarem. O aquecedor do reator foi então desligado e a mistura do reator foi coletada rápido através do uso de um trocador de calor.

Seis exemplos, Exemplos 1 - 6, foram preparados seguindo os procedimentos acima; leves modificações notadas acima foram feitas para a síntese dos Exemplos 7 - 8.

#### Exemplos Comparativos 1 - 2

Dois exemplos comparativos, que não utilizaram o pó de metal conforme descrito acima nos Exemplos 1 - 8, também foram preparados. Exemplo Comparativo 1 foi uma escala de 20 litros seguindo a mesma síntese descrita acima para Exemplos 1 - 6. Exemplo Comparativo 2 usou uma formulação similar; entretanto o pH da coalescência foi diminuído para 3, o menor pH possível sem deixar o reator com incrustação e com formação de aspereza. Detalhes dos toners produzidos nos Exemplos 1 - 8 e Exemplos Comparativos 1 - 2 estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1

	Aditivo (% por Peso de Toner)	pH de Coalescência	Tempo Total de Coalescência	Circularidade
Exemplo 1	0,1 de Cobre	4,0	2,5 Horas	0,963
Exemplo 2	0,25 de Cobre	4,0	2 Horas	0,965
Exemplo 3	0,5 de Cobre	4,0	1,5 Horas	0,960
Exemplo 4	0,75 de Cobre	4,0	1,5 Horas	0,966
Exemplo 5	1 de Cobre	4,0	1,5 Horas	0,970
Exemplo 6	0,1 de Cobre	4,0	2,5 Horas	0,963
Exemplo 7	0,1% de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,0	1,2 Horas	0,965
Exemplo 8	0,1 de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	4,0	3,0 Horas	0,961
Exemplo Comparativo 1	0	4,0	3 Horas	0,937
Exemplo Comparativo 2	0	3,0	3 Horas	0,938

Propriedades adicionais de toner estão mostradas na Tabela 2 abaixo. D50 é o diâmetro de partícula médio de volume, como determinado com um Coulter Multisizer (fabricado por Coulter Electronics, Inc. e GSDv/n é a proporção de Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Volume (GSDv) para Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Número (GSDn), como determinado com um Coulter Multisizer (fabricado por Coulter Electronics, Inc. ICP é a quantidade de cobre (Cu), sódio (Na) ou alumínio (Al) encontrada nas partículas de toner, como determinado por Espectroscopia de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP).

Tabela 2. Propriedades de Toner

	Aditivo (% por Peso de Toner)	D50	GSDv/n	Tg	ICP Cu	ICP Na	ICP Al
Exemplo 1	0,1	5,71	1,182/1,220	53,5	29	343	278
Exemplo 2	0,25	5,71	1,182/1,220	54,1	41	317	276
Exemplo 3	0,5	5,65	1,182/1,182	53,7	109	365	296
Exemplo 4	0,75	5,60	1,170/1,182	54,0	468	362	293
Exemplo 5	1	5,60	1,182/1,195	54,1	770	374	302
Exemplo 6	0,1	5,71	1,195/1,182	54,0	123	279	296
Exemplo 7	0,1 % de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,96	1,195/1,195	53,8	14	316	368
Exemplo 8	0,1 de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,01	1,170/1,170	53,8	17 (Fe)	346	454
Exemplo Comparativo 1	0	6,08	1,195/1,246	53,9	0	325	298
Exemplo Comparativo 2	0	5,70	1,182/1,195	53,6	0	269	285

Como pode ser visto a partir dos dados demonstrados na Tabela 1, a adição de pó de cobre, nitrato de cobre (II) ou nitrato de ferro (III) ao reator no começo da coalescência resultou em toner que tem circularidade muito alta em comparação a toners com nenhum cobre presente. Todos toners tendo cobre adicionado tiveram uma circularidade de pelo menos 0,96. O Exemplo Comparativo 1 foi uma escala de laranja de 75,7 litros (20 galões) tendo uma circularidade final de cerca de 0,937. O Exemplo Comparativo 2, executado no pH baixo de 3, teve uma circularidade de apenas 0,938. Fica claro a partir dos dados que, sem pó de cobre adicionado no começo da coalescência, a circularidade não estaria dentro das especificações. O mais notável foi que apenas 0,1% do pó de metal foi necessário para obter o impacto sobre a coalescência.

A quantidade de cobre remanescente nas partículas de toner foi medida usando Espectroscopia de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). A Figura 1 mostra um gráfico de cobre adicionado por peso de toner versus o cobre retido no toner final, como medido usando ICP. A Figura 1 mostra que muito pouco cobre foi retido no toner final. De fato, como a Tabela 1 sugere, 0,1% de cobre foi suficiente para coalescer as partículas com êxito. ICP mostrou que o toner resultante apenas continha cerca de 29 ppm de cobre no toner.

A carga principal para as partículas de toner foi determinada por espectrografia de carga (CSG) e os resultados estão demonstrados na Figura 2, comparando Exemplos 1 - 5 e Exemplo Comparativo 1. ( $Q/D$  é a distribuição de carga média de toner, em que  $Q$  é a carga na partícula de toner, e  $D$  é o diâmetro da partícula (em mm).) Os dados mostram que a carga de bancada principal não foi afetada pela adição de cobre ao processo. De fato, a carga da Zona A aumentou levemente com um aumento na quantidade de cobre adicionado.

Os dados de carga da máquina foram obtidos por espectrografia de carga (CSG). Cada amostra de toner foi combinada em um moinho de amostra por cerca de 30 segundos a cerca de 15000 rpm. Amostras reveladoras foram preparadas com cerca de 0,5 gramas da amostra de toner e

cerca de 10 gramas do veículo. Um par de amostra reveladora duplicada foi preparado conforme acima para cada toner que foi avaliado. Um revelador do par foi condicionado de um dia para o outro na zona A (28 °C / 85% de umidade relativa (UR)), e o outro foi condicionado de um dia para o outro na

5 câmara ambiental da zona C (10 °C / 15% de UR). No dia seguinte, as amostras reveladoras foram seladas e agitadas por cerca de 2 minutos e depois cerca de 58 minutos usando um misturador Turbula. Após cerca de 2 minutos e cerca de 58 minutos de mistura, a tribocarga de toner foi medida usando um espectrógrafo de carga que usa um campo de 100 V/cm. A carga

10 de toner (Q/D) foi visualmente medida como o ponto médio da distribuição de carga de toner. (Os resultados mostram a carga em milímetro de deslocamento a partir da linha zero.) Após uma hora de mistura, 0,5 grama adicional de amostra de toner foi adicionado ao revelador já carregado, e misturado por mais 15 segundos, onde um deslocamento Q/D foi novamente me-

15 dido, e então misturado por mais 45 segundos (total de cerca de 1 minuto de mistura), e novamente um deslocamento Q/D foi medido. Os resultados estão demonstrados na Figura 3, comparando o toner em escala do Exemplo Comparativo 1 (Figura 3) com os toners do Exemplo 1 (0,1% de Cu adicionado, Figura 3B) e Exemplo 5 (1% de Cu adicionado, Figura 3C). Nas figu-

20 ras, a abscissa representa deslocamento de carga em milímetros, e a ordenada representa tempo de mistura em minutos. Os dados da Figura 3 demonstram que o uso de cobre não teve nenhum impacto sobre a carga da máquina.

A resistividade e perda dielétrica dos toners dos Exemplos 1, 3 e

25 5, assim como Exemplo Comparativo 1, foram obtidas primeiro criando um pélete de toner em ajuste personalizado. A amostra de toner foi colocada em um molde carregado por mola que tem um diâmetro de 5,1 cm (2 polegadas) e pressionada por um êmbolo aterrado por precisão a cerca de 2000 psi por cerca de 2 minutos. Enquanto mantém contato com o êmbolo (que agiu como um eletrodo), o pélete foi então forçada para fora do molde sobre um

30 apoio carregado por mola, que manteve o pélete sob pressão e também agiu como o eletrodo contador. Usando um HP4263B LCR Meter através de ca-

5 bos BNC blindados de 1 metro, dielétrico e perda dielétrica foram determinados medindo-se a capacitância ( $C_p$ ) e o fator de perda ( $D$ ) a 100 KHz de frequência e 1 VAC. A resistividade do pélete foi determinada medindo-se a resistência usando um HO High Resistance Meter. Os resultados estão resumidos na Tabela 3 abaixo. Como a Tabela 3 mostra, não houve efeito de cobre sobre a resistividade ou perda elétrica.

Tabela 3

Amostra ID	Resistividade de pélete (ohm-cm)	Propriedades Dielétricas	
		E'	E''*1000
Exemplo Comparativo 1	5,5E+12	2,6	15
Exemplo 1	7,0E+12	2,5	12
Exemplo 3	6,5E+12	2,6	10
Exemplo 5	7,6E+12	2,5	10

Altas cargas de pigmento. A figura 4 é um gráfico de DeltaE2000 VERSUS Massa Transferida por Área (TMA) para toners dos Exemplos 1 e 5. Os dados foram obtidos com um método de teste-padrão usando um espectrofotômetro Spectrolino da MacBeth Gretag (0/45 geometria, com modo de medição de refletância, fonte de luz D50, observador 2 graus, abertura de 4,5 mm, sem filtro no lugar, Densidade-Padrão: ANSI A, base branca: Abs). Os toners dos Exemplos tentaram alcançar um  $\Delta E_{2000} < 2$  a uma TMA de 0,45. A Figura 4 mostra que uma carga de pigmento de cerca de 9,38 por cento em peso era muito baixa, quando o  $\Delta E$  era  $> 2$ . Foi calculado que uma carga de pigmento de cerca de 12,72% era necessária para conseguir um Pantone correspondente a Laranja. Este toner foi preparado conforme o Exemplo 6 na Tabela 1. Este toner foi preparado usando apenas 0,1% por peso de cobre adicionado no começo da coalescência e a circularidade resultante foi 0,963 após apenas 2,5 horas de coalescência a um pH de cerca de 4 e uma temperatura de cerca de 95 °C. Esta circularidade podia não ter sido alcançável sem o uso de um pó de metal. A cor resultante foi medida e os resultados estão demonstrados na Figura 4. Verificou-se que o  $\Delta E_{2000}$  era  $< 1$ .

Por fim, a Figura 5 mostra a carga de bancada principal do toner

altamente pigmentado no Exemplo 6, como determinada pelo espectrógrafo de carga (CSG). Foi verificado que o alto carregamento de pigmento laranja não teve impacto detrimental sobre a carga, devido, pelo menos em parte, ao fato de que as partículas de toner resultantes eram altamente esféricas.

- 5                   Será apreciado que várias das características e funções acima descritas e outras, ou alternativas das mesmas, podem ser desejavelmente combinadas de muitos outros sistemas e aplicações diferentes. Também, que várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos atualmente imprevistos ou não antecipados aqui podem ser subsequentemente
- 10 feitos por aqueles versados na técnica, os quais também se destinam a estarem abrangidos pelas reivindicações a seguir. A menos que especificamente definidos em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não devem estar implícitos ou importados do relatório descritivo ou quaisquer outras reivindicações quanto à ordem, número, posição, tamanho, for-
- 15 ma, ângulo, cor ou material particulares.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo:

colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um corante, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar uma emulsão que possui partículas pequenas;

agregar as partículas pequenas;

adicionar um sal de metal selecionado a partir do grupo que consiste em cobre, ferro e ligas dos mesmos às partículas pequenas;

coalescer as partículas agregadas para formar partículas de to-

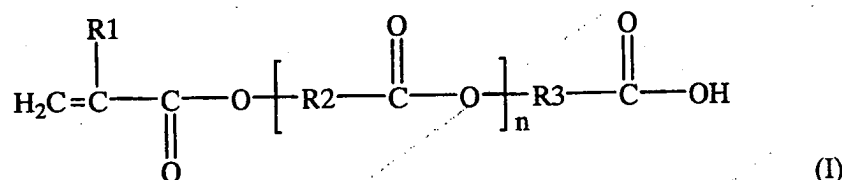
ner; e

recuperar as partículas de toner.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o sal de metal é selecionado a partir do grupo que consiste em nitrato de cobre II e nitrato de ferro.

3. Processo compreendendo:

colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um corante, pelo menos um tensoativo, uma cera opcional e um estabilizador opcional da fórmula (I) a seguir:



em que R<sub>1</sub> é hidrogênio ou um grupo metila, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são independentemente selecionados a partir de grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono ou um grupo fenila, e n é de cerca de 0 a cerca de 20, para formar uma emulsão que possui pequenas partículas;

agregar as partículas pequenas;

adicionar às partículas pequenas um sal de metal incluindo um metal selecionado a partir do grupo que consiste em cobre, ferro e ligas dos mesmos, e um sal selecionado a partir do grupo que consiste em nitratos, sulfatos, haletos, acetatos, fosfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e combinações dos mesmos;

coalescer as partículas agregadas para formar partículas de toner; e

recuperar as partículas de toner.

4. Processo compreendendo:

5 colocar pelo menos uma resina em contato com pelo menos um tensoativo, uma cera opcional, pelo menos um corante e um estabilizante selecionado a partir do grupo que consiste em beta acrilato de carboxietila ( $\beta$ -CEA), acrilato de poli(2-carboxietila), metacrilato de 2-carboxietila e combinações dos mesmos, para formar uma emulsão que possui pequenas partículas;

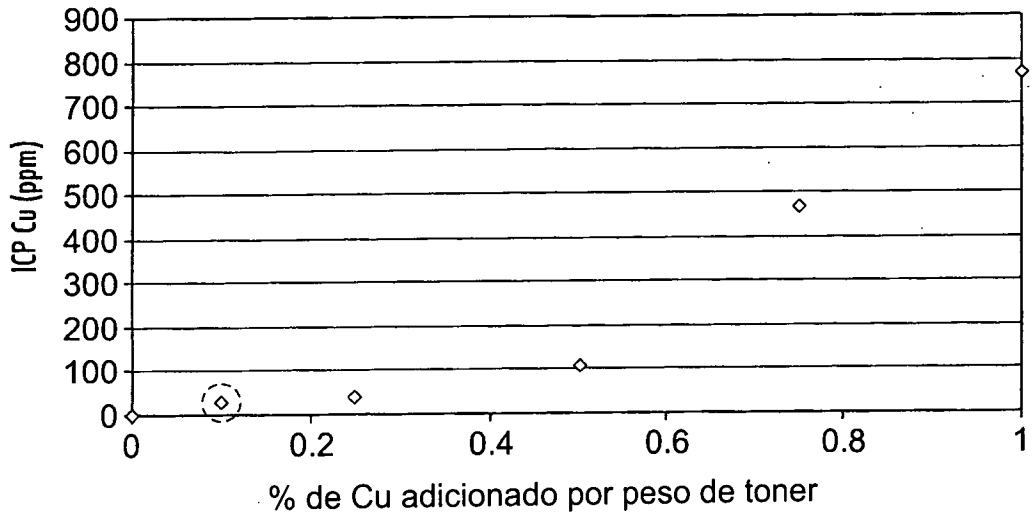
agregar as pequenas partículas;

15 adicionar às pequenas partículas um metal selecionado a partir do grupo que consiste em cobre, ferro e ligas dos mesmos e um sal selecionado a partir do grupo que consiste em nitratos, sulfatos, haletos, acetatos, fosfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e combinações dos mesmos;

coalescer as partículas agregadas para formar partículas de toner por um período de tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 12 horas; e

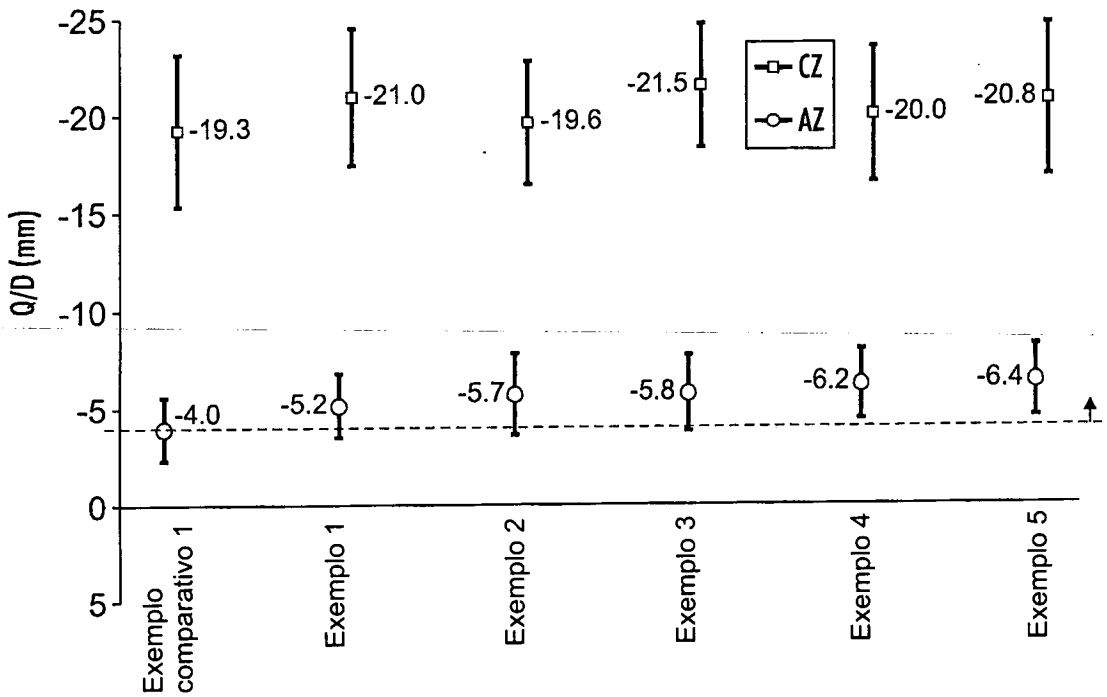
recuperar as partículas de toner,

20 em que o corante compreende tinturas, pigmentos, combinações de tinturas, combinações de pigmentos e combinações de tinturas e pigmentos, em uma quantidade de cerca de 8 a cerca de 40 por cento em peso de toner, e em que as partículas de toner têm uma circularidade de cerca de 0,95 a cerca de 0,998.



**FIG. 1**

Carga principal de laranja com pó de cobre



**FIG. 2**

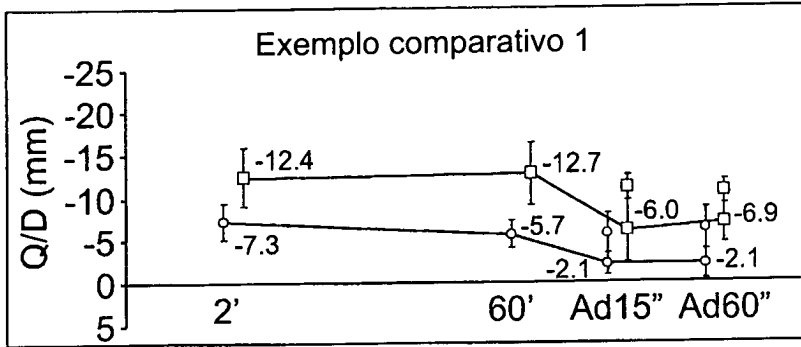


FIG. 3A

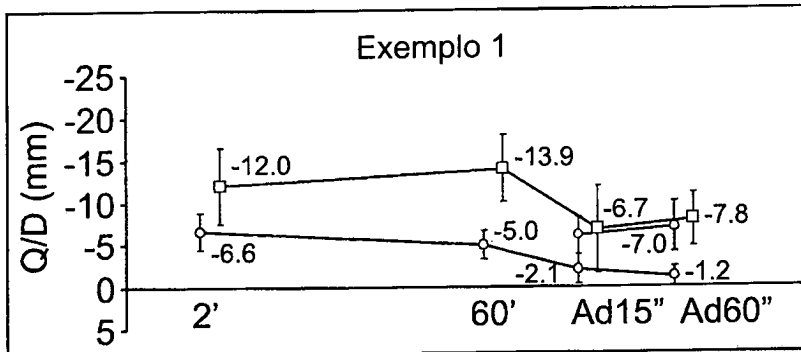


FIG. 3B

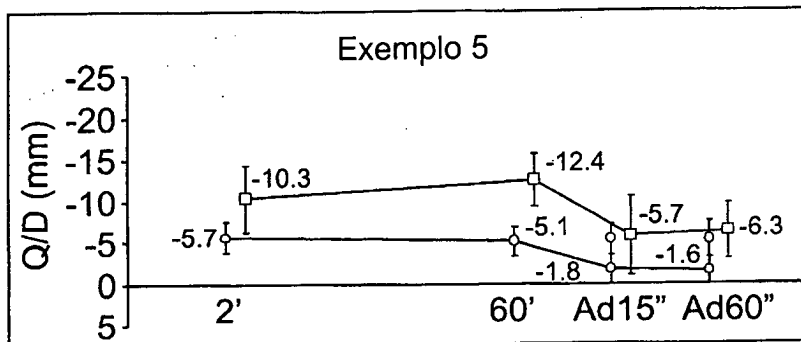


FIG. 3C

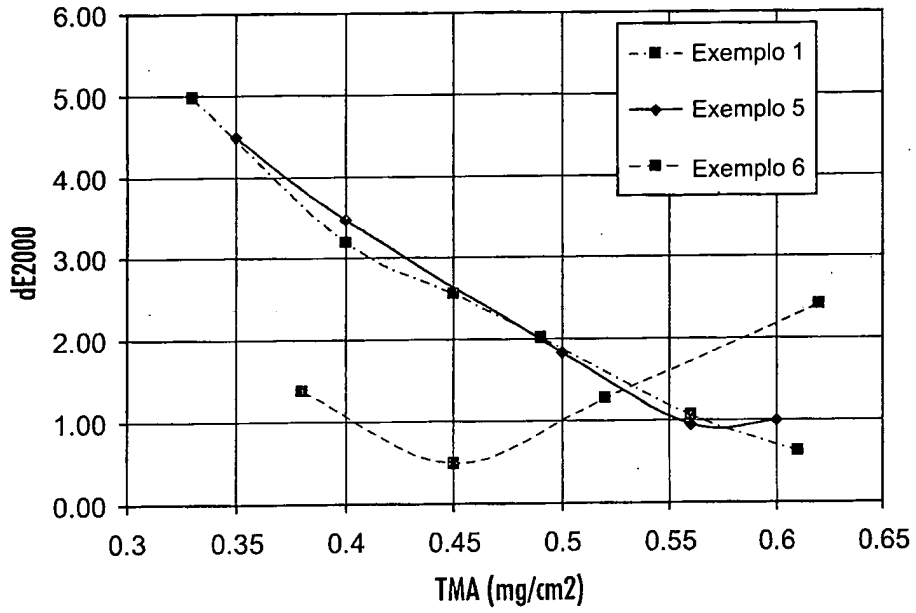


FIG. 4

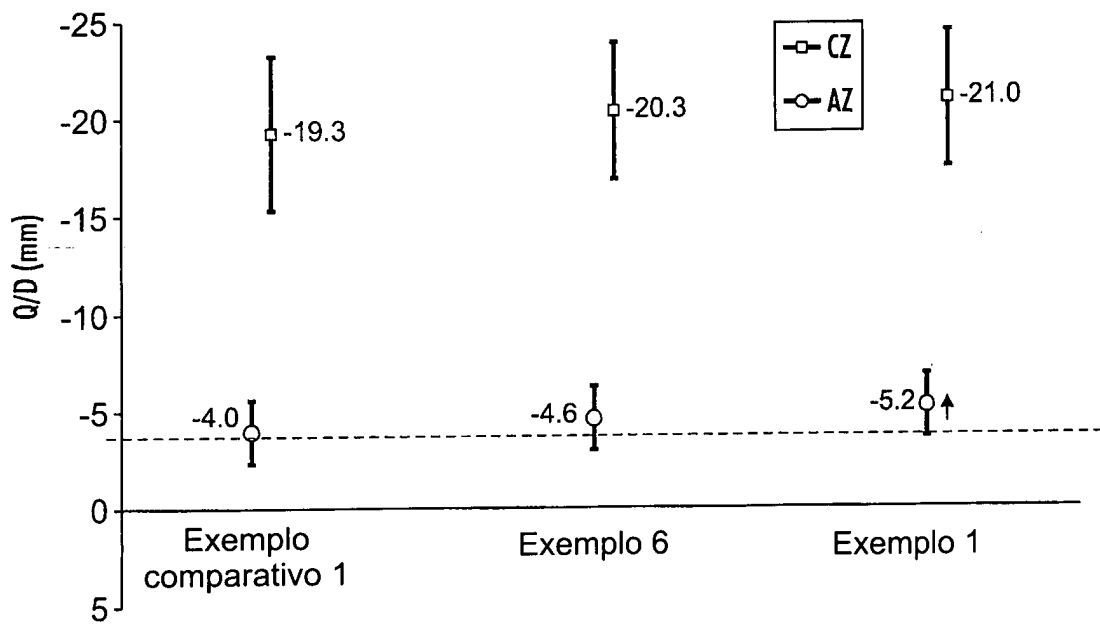


FIG. 5

**RESUMO**

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

A presente invenção refere-se a processos para produzir toners através da agregação de emulsão, onde as partículas de toner resultantes têm cargas de alto pigmento e circularidade desejada. Os métodos incluem adicionar um metal, em modalidade um sal de metal, no começo da coalescência, o que surpreendentemente acelera o processo de coalescência e produz partículas de toner que têm um tamanho e circularidade desejados para uso em sistemas de formação de imagem eletrofotográfica.