



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

(21) **PI0708594-0 A2**

(22) Data de Depósito: 05/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*
G03G 9/087 2006.01
G03G 9/08 2006.01

(54) Título: **TONER, RECIPIENTE COM O TONER, REVELADOR, APARELHO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM E CARTUCHO DE PROCESSO E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM**

(30) Prioridade Unionista: 06/03/2006 JP 2006-058825

(73) Titular(es): Ricoh Company, Ltd.

(72) Inventor(es): Akinori Saitoh, Junichi Awamura, Masahide Yamada, Masahiro Ohki, Naohiro Watanabe, Osamu Uchinokura, Ryota Inoue, Shigeru Emoto, Tsunemi Sugiyama, Yohichiroh Watanabe

(74) Procurador(es): Di Blasi, Parente, Vaz e Dias & Al

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007054748 de 05/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/105664de 20/09/2007

(57) Resumo: TONER, RECIPIENTE COM O TONER, REVELADOR, APARELHO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM E CARTUCHO DE PROCESSO E METODO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM. Um toner e um revelador os quais são excelentes quanto à propriedade de limpeza e propriedade de fixação em baixa temperatura e capazes de formar imagens com alta qualidade são fornecidos. Um toner preparado pela dispersão e/ou emulsificação de uma fase oleosa ou uma fase monomérica compreendendo uma composição de toner e/ou um precursor de composição de toner em um meio à base de água para granular, em que o toner tem uma circularidade média de 0,925 a 0,970 e a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tem um material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no material inorgânico em camadas foi trocada por íons orgânicos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **"TONER, RECIPIENTE COM O TONER, REVELADOR, APARELHO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM E CARTUCHO DE PROCESSO E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM"**.

5 Campo Técnico

A presente invenção se refere a um toner usado em um revelador para revelar uma imagem de carga eletrostática em eletrografias, gravações eletrostáticas e impressões eletrostáticas, e a um aparelho de revelação eletrográfica usando o toner. Mais particularmente, a presente invenção se refere a um toner para eletrografias usado em máquinas copiadoras, impressoras a laser e fac-símiles de papel plano, usando um sistema de revelação eletrográfico direto ou indireto e um método de formação de imagem.

15 Técnica Anterior

Em um exemplo de métodos eletrográficos, uma imagem eletrostática latente é formada sobre um elemento de suporte de imagem através de carga elétrica e exposição e, subseqüentemente, revelada por um revelador contendo toner para formar uma imagem de toner. Além disso, a imagem de toner é transferida para um material de gravação e é então fixada. Enquanto isso, o toner restante sobre o elemento de suporte de imagem, o qual não foi transferido para o material de gravação, é limpo por um elemento de limpeza,

tal como uma lâmina disposta através de soldagem com pressão sobre a superfície do elemento de suporte de imagem.

Como um método para produção do toner, um método de pulverização é conhecido. O método de pulverização é um método para produção de toner através de fusão e amassamento de um toner obtido através da adição de um corante, e aditivos são usados, se necessário, a uma resina termoplástica na forma de uma resina aglutinante e, subseqüentemente, pulverização e classificação. Contudo, o toner obtido dessa forma tem tamanhos de partícula grandes e é difícil formar imagens de alta definição usando tal toner.

Assim, os métodos para produção do toner usando um método de polimerização ou um método de dispersão de emulsificação são conhecidos. Como o método de polimerização, é conhecido um método de polimerização em suspensão no qual um monômero, um iniciador de polimerização, o corante e um agente para controle de carga são adicionados em um meio à base de água contendo um dispersante com agitação para formar gotículas de óleo e, então, a polimerização é realizada. Um método de associação de aglutinação e fusão-ligação das partículas obtido usando a polimerização por emulsificação e a polimerização por

suspensão é também conhecido.

Contudo, nesses métodos, embora o diâmetro de partícula do toner possa ser reduzido, não é possível produzir o toner contendo uma resina de poliéster ou resina epóxi adequada para um toner colorido como um componente principal da resina aglutinante, em virtude do fato do principal componente na resina aglutinante estar limitado a um polímero obtido através de polimerização por radical.

Assim, o método para produção do toner usando o método de dispersão de emulsificação no qual uma mistura de resina aglutinante, corante e semelhantes são misturados com o meio à base de água para emulsificar é conhecido (veja o pedido de patente japonês depositado e publicado (JP-A) No. 05-066600 e JP-A No. 08-211655). Isso pode reduzir o diâmetro de polimerização do toner e, adicionalmente, expandir uma faixa de escolhas para a resina aglutinante. Contudo, quando tal método é usado, partículas finas são produzidas e ocorre perda de emulsificação.

Assim, o método para produção do toner através de emulsificação e dispersão da resina de poliéster e, subseqüentemente, aglutinação e fusão-ligação das partículas resultantes é conhecido (veja os documentos JP-A No. 10-020552 e JP-A No. 11-007156). Isso pode inibir a ocorrência das partículas finas e reduzir a perda de

emulsificação.

Contudo, o toner obtido usando o método de polimerização ou o método de emulsificação tende a tomar um formato esférico em virtude de uma tensão interfacial das gotas de líquido produzidas em uma etapa de dispersão. Assim, há um problema que, quando um sistema de limpeza com lâmina é usado, o toner esférico dificilmente é limpo porque o toner esférico gira entre uma lâmina de limpeza e um fotocondutor para entrar nos espaços.

Assim, o método de fabricação de partículas amorfas realizando uma agitação em alta velocidade antes do término da polimerização para adicionar uma força mecânica às partículas é conhecido (veja o documento JP-A No. 62-266560). Contudo, quando tal método é usado, há o problema de que o estado de dispersão se torna instável e as partículas são facilmente integradas umas às outras.

O método para obtenção de partículas de associação tendo diâmetros de partícula de 5 a 25 μm usando álcool polivinílico tendo um grau de saponificação em particular como o dispersante e aglutinação das partículas é também conhecido (veja o documento JP-A No. 02-51164). Contudo, há o problema de que a partícula associada obtida dessa forma facilmente tem um maior diâmetro de partícula.

O método para fabricação da partícula amorfa através

da adição de um preenchedor junto com uma composição de toner a um solvente orgânico também é conhecido (veja o documento JP-A No. 02-51164). Contudo, quando o preenchedor é adicionado ao toner, a viscoelasticidade do toner é aumentada e um limite mínimo de fixação é inibido. Quando o preenchedor está presente sobre a superfície do toner, a viscoelasticidade do toner dificilmente é aumentada, mas quando uma substância, tal como um preenchedor, está presente em uma camada da superfície do toner, permeação de cera e fusão da resina aglutinante são inibidas, bem como a propriedade de fixação em uma temperatura constante e a propriedade de ofsete a quente também são inibidas.

Além disso, um agente de controle de carga obtido através da troca de íons, tais como íons metálicos presentes em uma entre as camadas de um material inorgânico em camadas com íons orgânicos, foi desenvolvido e foi proposto usar o mesmo no toner para eletrografias (veja os documentos JP-A No. 2003-515795, JP-A No. 2006-500605, JP-A No. 2006-503313, JP-A No. 2003-202708 e JP-A No. 2006-267911).

Um toner para eletrografias produzido através de um método de inversão de fase foi proposto (veja o documento JP-A No. 2006-267911). Quando o material inorgânico em camadas trocado com o íon orgânico é usado para as

eletrografias de toner produzido através do método de inversão de fase, ele não é suficiente como o agente de controle de carga e o formato também se torna esférico. Embora a razão seja desconhecida, acredita-se que o material inorgânico em camadas trocado com o íon orgânico esteja relativamente presente de modo uniforme na proximidade da fase aquosa antes da inversão de fase, mas nenhuma partícula uniforme é feita quando da inversão de fase; o material inorgânico em camadas está presente de modo não uniforme sobre a superfície das partículas de toner e isso é em virtude de sua não uniformidade.

Divulgação da Invenção

Os problemas da presente invenção são como segue.

(1) São fornecidos um toner e um aparelho de formação de imagem capazes de obter uma qualidade de imagem a qual é excelente quanto à reprodutibilidade de pontos finos e é de alto grau.

(2) São fornecidos um toner e aparelho de formação de imagem capaz de obter alta confiabilidade, particularmente quanto à limpeza.

(3) São fornecidos um toner e um aparelho de formação de imagem tendo uma excelente propriedade de fixação em baixa temperatura.

(4) São fornecidos um toner e um aparelho de formação

de imagem os quais podem resolver os problemas de (1) a (3) de modo equivalente.

(5) São fornecidos um toner seco e um aparelho de formação de imagem os quais são excelentes quanto à eficiência de transferência e reduzem a quantidade de toner restante após transferência e pelos quais uma imagem de alto grau pode ser obtida.

(6) É fornecido um toner seco sem óleo o qual equilibra a estabilidade de carga e a propriedade de fixação em baixa temperatura.

(7) É fornecido um novo toner usando consumo de energia em baixo nível e o qual equilibra uma alta propriedade de transferência requerida para uma imagem colorida e uma permeabilidade OHP em alta dimensão.

Os presentes inventores conduziram a conclusão da presente invenção para resolver os problemas antes mencionados. Isto é, de acordo com a presente invenção, toners, métodos e aparelhos para formação das imagens mostradas abaixo são fornecidos.

(1) Um toner preparado através da dispersão e/ou emulsificação de uma fase oleosa ou uma fase monomérica compreendendo uma composição de toner e/ou um precursor de composição de toner em um meio à base de água para granular, em que o toner tem uma circularidade média de

0,925 a 0,970 e a composição de toner e/ou o precursor de
composição de toner tem um material inorgânico em camadas
no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no
material inorgânico em camadas foram trocados por íons
5 orgânicos.

(2) Um toner preparado através da dispersão e/ou
emulsificação de uma fase oleosa compreendendo uma
composição de toner e/ou um precursor de composição de
toner ou uma fase monomérica em um meio à base de água para
10 granular, em que o toner tem uma circularidade média de
0,925 a 0,970 e a referida composição de toner e/ou
precursor de composição de toner tem um material inorgânico
em camadas no qual pelo menos uma parte dos íons entre as
camadas no material inorgânico em camadas foi trocado por
15 íons orgânicos.

(3) O toner de acordo com (1) ou (2) acima em que o
referido material inorgânico em camadas trocado é um
material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte
dos íons entre as camadas no material inorgânico em camadas
20 foi trocado por cátions orgânicos.

(4) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (3)
acima em que o referido toner é preparado através de uma
fase oleosa a qual é uma solução e/ou uma dispersão na qual
a composição de toner e/ou o precursor de composição de

toner compreendendo uma resina aglutinante e/ou um precursor de resina aglutinante tenha sido dissolvido e/ou disperso.

(5) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (4) acima em que a resina aglutinante contida no referido toner contém pelo menos dois tipos de resinas aglutinantes.

(6) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (5) acima em que a primeira resina aglutinante contida na referida resina aglutinante é uma resina tendo uma estrutura de poliéster.

(7) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (6) acima em que a primeira resina aglutinante é uma resina de poliéster.

(8) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (7) acima em que a referida resina de poliéster é uma resina de poliéster não modificada.

(9) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (8) acima em que o referido precursor de resina aglutinante é uma resina à base de poliéster modificado.

(10) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (9) acima, obtido através da dissolução ou dispersão de pelo menos a referida primeira resina aglutinante, o referido precursor de resina aglutinante, um composto estendido ou reticulado com o referido precursor de resina aglutinante,

um corante, um agente de liberação e o referido material inorgânico em camadas trocado em um solvente orgânico, reticulação e/ou extensão da solução ou da dispersão em um meio à base de água e remoção do solvente da dispersão
5 resultante.

(11) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (10) acima, em que a proporção (D_v/D_n) do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) é de 1,00 a 1,30 e a circularidade é de
10 0,950 ou menos no toner, compreendendo 20% a 80% de todas as partículas de toner.

(12) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (11) acima em que o material inorgânico em camadas trocado com o íon orgânico está contido em 0,05% a 10% em um teor de
15 sólidos na solução ou dispersão descrita acima.

(13) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (12) acima em que a proporção do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) no toner é de 1,20 ou menos.

20 (14) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (13) acima, em que partículas de 2 μm ou menos no toner são de 1% em número a 20% em número.

(15) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (14) acima em que o teor do componente de resina de poliéster

contido na referida resina aglutinante é de 50% em peso a 100% em peso.

(16) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (15) acima em que o peso molecular gravimétrico médio de uma
5 fração solúvel em THF do referido componente de resina de poliéster é de 1.000 a 30.000.

(17) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (16) acima, em que o valor de ácido da referida primeira resina aglutinante é de 1,0 (mg de KOH/g) a 50,0 (mg de KOH/g).

10 (18) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (17) acima, em que o ponto de transição vítrea da referida primeira resina aglutinante é de 35°C a 65°C.

(19) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (18) acima em que o referido precursor de resina aglutinante tem
15 um sítio capaz de reação com um composto tendo um grupo hidrogênio ativo e o peso molecular gravimétrico médio de um polímero do referido precursor de resina aglutinante é de 3.000 a 20.000.

(20) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (19)
20 acima em que o valor ácido do toner é de 0,5 (mg de KOH/g) a 40,0 (mg de KOH/g).

(21) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (20) acima em que o ponto de transição vítrea do toner é de 40°C a 70°C.

(22) O toner de acordo com qualquer um de (1) a (21) acima, em que o toner é usado para um revelador com dois componentes.

(23) Um recipiente com um toner em que o recipiente
5 tem o toner de acordo com qualquer um de (1) a (22) acima.

(24) Um revelador em que o revelador contém o toner de acordo com qualquer um de (1) a (23) acima.

(25) Um aparelho de formação de imagem em que uma imagem é formada usando o revelador de acordo com (24).

10 (26) Um cartucho de processo tendo uma unidade de revelação e um elemento de suporte imagem em que a unidade de revelação tem o revelador de acordo com (24).

(27) Um método de formação de imagem em que uma imagem é formada usando o revelador de acordo com (24).

15 (28) Um método para produção de toner em que uma fase oleosa e/ou uma fase monomérica contendo a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tendo um material inorgânico em camadas trocado, em que pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no material inorgânico
20 em camadas foi trocada por íons orgânicos, é dispersa e/ou emulsificada em um meio à base de água para granular para ter uma circularidade média de 0,925 a 0,970.

(29) O método para produção do toner de acordo com (28) em que um pó tendo uma circularidade média de 0,925 a

0,970 é obtido através da dissolução ou dispersão de pelo menos uma resina aglutinante, um precursor da resina aglutinante, um composto estendido ou reticulado com o precursor de resina aglutinante, um corante, um agente de
5 liberação e o material inorgânico em camadas trocado em um solvente orgânico, reticulação e/ou extensão da solução ou da dispersão em um meio à base de água e remoção do solvente da dispersão resultante.

(30) O método para produção do toner de acordo com
10 (28) ou (29) em que a composição de toner contém pelo menos dois tipos de resinas aglutinantes.

(31) O método para produção do toner de acordo com (29) em que a primeira resina aglutinante na resina aglutinante é uma resina tendo uma estrutura de poliéster.

15 (32) O método para produção do toner de acordo com (30) em que a primeira resina aglutinante é uma resina de poliéster.

Melhor Modo para Realização da Invenção

A circularidade média do toner da presente invenção é,
20 de preferência, de 0,925 a 0,970 e, mais preferivelmente, de 0,945 a 0,965. A circularidade é representada por um valor obtido dividindo-se o comprimento da circunferência de um círculo o qual tem uma área igual a uma área projetada de uma amostra pelo comprimento da circunferência

da amostra. É preferível que o volume de partículas tendo uma circularidade de menos de 0,925 no toner seja de 15% ou menos. Quando a circularidade média é menor do que 0,925, uma propriedade de transferência satisfatória e uma imagem de alta definição sem nenhum pó são obtidas em alguns casos. Quando ela excede a 0,970, um fotocondutor e uma correia de transferência não são limpos com sucesso, e manchas sobre a imagem ocorrem em alguns casos em um aparelho de formação de imagem empregando limpeza com lâmina. Por exemplo, quando a imagem, tal como uma imagem fotográfica tendo uma alta taxa de área de imagem é formada, o toner o qual formou uma imagem não transferida em virtude de defeito de fornecimento de papel é acumulado sobre o fotocondutor para causar escumação sobre a imagem ou contaminar o rolo de carga elétrica o qual carrega o fotocondutor em contato, levando a ser incapaz de exercer sua capacidade de carregamento original.

A circularidade média pode ser medida através de uma técnica de zona de detecção óptica, a qual passa uma suspensão contendo o toner através da zona de detecção com seção de captação de imagem sobre uma placa plana, detecta opticamente uma imagem em partículas por uma câmera CCD e analisa, e pode ser medida usando um aparelho de análise de imagem em partículas do tipo fluxo FPIA-2100 (fornecido

pela Sysmex).

Subseqüentemente, um material inorgânico em camadas trocado usado na presente invenção será descrito.

O material inorgânico em camadas se refere a um mineral inorgânico formado através da sobreposição de camadas com uma espessura de vários nm e sua troca se refere ao fato de que íons orgânicos são introduzidos em íons presentes em uma intercamada do mesmo. Especificamente, ele é descrito nos documentos JP-A No. 2006-500605, JP-A No. 2006-503313 e JP-A No. 2003-202708 acima. Isso é referido como intercalação em um sentido amplo. Como o material inorgânico em camadas, o grupo das esmectitas (montmorilonita, saponita e semelhantes), o grupo dos caulins (caolinita e semelhantes), magadiita e canemita são conhecidos. O material inorgânico em camadas trocado é altamente hidrofílico em virtude de sua estrutura em camadas trocada. Assim, se o material inorgânico em camadas sem troca é disperso no meio à base de água para uso no toner a ser granulado, o material inorgânico em camadas migra para o meio à base de água e o toner não pode ter o formato alterado. Contudo, através da troca com o íon orgânico, a hidrofobicidade apropriada aparece, o material inorgânico em camadas trocado está abundantemente presente nas proximidades da superfície da partícula de toner e o

toner tem o formato facilmente alterado quando da granulação, disperso para se tornar um pó fino e exerce suficientemente uma função de controle de carga. O material inorgânico em camadas dificilmente contribui para a

5 propriedade de fixação em baixa temperatura do toner. Assim, quando ele está abundantemente presente na porção superficial do toner, acredita-se que a fixação em baixa temperatura é inibida. Contudo, uma vez que o material inorgânico em camadas trocado em uma quantidade

10 extremamente pequena exerce as funções de alteração de formato e controle de carga, se torna possível equilibrar o controle de formato, a função de controle de carga e a fixação em baixa temperatura.

O material inorgânico em camadas trocado usado na

15 presente invenção é, desejavelmente, aquele obtido através da troca por um tendo uma estrutura cristalina básica à base de esmectita com o cátion orgânico. O mineral de argila de esmectita carrega uma carga negativa na camada e o cátion está presente entre as camadas para compensar

20 isso. Um composto entre as camadas pode ser formado através da troca de íons desse cátion e absorção de moléculas polares. O íon metálico pode ser introduzido através da substituição de uma parte do metal bivalente no material inorgânico em camadas com o metal trivalente. Contudo,

quando o íon metálico é introduzido, a hidrofili-
cidade se torna alta. Assim, o material inorgânico em camadas obtido
através da troca de pelo menos uma parte dos íons metálicos
pelos ânions orgânicos é desejável. Isso o faz ter a
5 hidrofobicidade apropriada.

No material inorgânico em camadas no qual pelo menos
uma parte dos íons do material inorgânico em camadas foi
trocada pelos íons orgânicos, um agente de troca de íons
orgânicos inclui sais de alquil amônio quaternário, sais de
10 fosfônio e sais de imidazólio, e sais de alquil amônio
quaternário são desejáveis. O alquil amônio quaternário
inclui trimetilestearil amônio, dimetilestearilbenzil
amônio, dimetiloctadecil amônio e oleilbis(2-
hidróxi-*etil*)metil amônio.

15 Como o material inorgânico em camadas trocado, é
possível usar caolinita, sais de fosfato em camadas e
hidróxido duplo em camadas. Nesse caso, como o agente de
troca, o agente de troca de íon orgânico pode ser
apropriadamente selecionado dependendo da carga da fase.
20 Quando a camada é negativamente carregada, os agentes de
troca de íons orgânicos acima são incluídos. Quando a
camada é positivamente carregada, o agente de troca de íons
orgânicos inclui sais de sulfato, sais de sulfonato, sais
de carboxilato ou sais de fosfato tendo alquila ramificada,

não ramificada ou cíclica (C1 a C44), alquinila (C1 a C22), alcóxi (C8 a C32), hidróxialquila (C2 a C22), óxido de etileno e óxido de propileno. Ácido carboxílico tendo uma estrutura de óxido de etileno é desejável.

5 Através da troca de pelo menos uma parte do material inorgânico em camadas por íons orgânicos, o toner tem a hidrofobicidade apropriada, a fase oleosa compreendendo a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tem uma viscosidade não-Newtoniana e o toner pode ter o
10 formato alterado. Nesse momento, o teor de material inorgânico em camadas trocado no qual uma parte foi trocada por íons orgânicos é, de preferência, de 0,05% em peso a 10% em peso e, mais preferivelmente, de 0,05% em peso a 5% em peso no material de toner. Aqui, "composição de toner"
15 se refere a vários materiais os quais compõem o toner e "precursor de composição de toner" se refere à substâncias/materiais os quais se tornam os materiais os quais compõem o toner através de reação.

 O material inorgânico em camadas trocado no qual uma
20 parte foi trocada por íons orgânicos pode ser apropriadamente selecionado e inclui montmorilonita, bentonita, hectorita, atapulgita, sepiolita e misturas das mesmas. Dentre essas, montmorilonita ou bentonita organicamente trocada são preferíveis porque elas não

afetam as propriedades do toner, a viscosidade pode ser facilmente controlada e a quantidade das mesmas a ser adicionada pode ser pequena.

Produtos comercialmente disponíveis do material inorgânico em camadas no qual uma parte foi trocada por cátions orgânicos incluem bentonita quaternária 18, tal como Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V (fornecidas pela Rheox), Tixogel VP (fornecida pela United Catalyst), Clayton 34, Clayton 40, Clayton XL (fornecidas pela Southern Clay); bentonita de estearalcônio, tal como Bentone 27 (fornecida pela Rheox), Tixogel LG (fornecida pela United Catalyst), Clayton AF, Clayton APA (fornecidas pela Southern Clay); e bentonita de benzalcônio/quaternária 18, tais como Clayton HT e Clayton PS (fornecidas pela Southern Clay). Clayton AF e Clayton APA são particularmente preferíveis. Como o material inorgânico em camadas no qual uma parte foi trocada por ânions orgânicos, aqueles obtidos através da modificação de DHT-4A (fornecido pela Kyowa Chemical Industry Co., Ltda.) com os ânions orgânicos representados pela fórmula geral (1) a seguir são particularmente preferíveis. A fórmula geral a seguir inclui, por exemplo, Hitenol 330T (fornecido pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.).

Fórmula geral (1): $R_1(OR_2)_nOSO_3M$,

em que R_1 representa um grupo alquila tendo 13 átomos de carbono, R_2 representa um grupo alquilenos tendo de 2 a 6 átomos de carbono, n representa um número inteiro de 2 a 10 e M representa um elemento metálico monovalente.

5 Usando o material inorgânico em camadas trocado é possível ter a hidrofobicidade apropriada, fazer com que a fase oleosa compreendendo a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tenha uma viscosidade não-Newtoniana no processo para produção do toner e alterar o
10 formato do toner.

No toner da presente invenção, a proporção (D_v/D_n) do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) é de 1,00 a 1,30. Isso permite obter o toner com alta resolução e alta
15 qualidade de imagem. Além disso, no revelador com dois componentes, mesmo quando o toner é consumido e fornecido durante um longo tempo, a variação de diâmetros de partícula do toner no revelador é baixa, bem como em agitação durante um longo tempo em um aparelho de
20 revelação, uma propriedade de revelação boa e estável se torna possível. Quando D_v/D_n excede a 1,30, a variação dos diâmetros de partícula em partículas de toner individuais se torna grande, a variação no comportamento do toner ocorre quando da revelação, a reprodutibilidade de pontos

finos é prejudicada e uma imagem de alto grau não é obtida. Mais preferivelmente, D_v/D_n está na faixa de 1,00 a 1,20 e uma melhor imagem é obtida.

No toner da presente invenção, o diâmetro volumétrico médio de partícula é, de preferência, de 3,0 μm a 7,0 μm . Geralmente, é dito que quanto menor o diâmetro de partícula do toner, mais vantajoso ele é para a obtenção de uma imagem com alta resolução e alta qualidade, mas, inversamente, isso é desvantajoso para a propriedade de transferência e para a propriedade de limpeza. Quando o diâmetro volumétrico médio de partícula é menor do que a faixa acima no revelador com dois componentes, na agitação durante um longo tempo no aparelho de revelação o toner é ligado por fusão sobre a superfície de um veículo para reduzir a capacidade de carga elétrica e, no revelador com um único componente, ocorre facilmente formação de filme do toner sobre um rolo de revelação e ligação-fusão do toner sobre um elemento, tal como uma lâmina, para tornar o toner fino. O teor de pós finos está grandemente envolvido nesse fenômeno e, em particular, quando o teor das partículas de 2 μm ou menos excede a 20%, o toner é aderido ao veículo e se torna um problema quando a segurança da carga elétrica é experimentada em alto nível. Inversamente, quando o

diâmetro de partícula do toner é maior do que a faixa acima, se torna difícil obter uma imagem com alta resolução e alta qualidade de imagem, bem como a variação dos diâmetros de partícula do toner freqüentemente se torna grande quando o toner é consumido e fornecido no revelador. Também, quando a proporção do diâmetro volumétrico médio de partícula para o diâmetro numérico médio de partícula é maior do que 1,30, foi mostrado que resultados similares também são produzidos.

10 Conforme descrito acima, o toner tendo diâmetros de partícula pequenos e diâmetros de partícula uniformes causa dificuldade na propriedade de limpeza. Assim, é preferível que partículas tendo uma circularidade de 0,850 ou menos ocupem 20% a 80% de todas as partículas de toner.

15 Primeiro, uma relação entre o formato do toner e a propriedade de transferência será descrita. Quando uma máquina copiadora totalmente colorida com transferência através de revelação de múltiplas cores é usada, comparada com o caso do toner preto o qual é a única cor usada em uma máquina copiadora monocromática, a quantidade de toner sobre o fotocondutor é aumentada e é difícil intensificar a eficiência de transferência usando apenas o toner amorfo convencional. Além disso, quando o toner amorfo comum é usado, em virtude da força de escapamento e da força de

20

atrito entre o fotocondutor e o elemento de limpeza, entre um elemento de transferência intermediário e o elemento de limpeza e/ou entre o fotocondutor e o elemento de transferência intermediário, a fusão-ligação e formação de filme do toner sobre a superfície do fotocondutor e a superfície do elemento de transferência intermediário ocorrem para deteriorar facilmente a eficiência de transferência. Na geração de uma imagem totalmente colorida, imagens de toner com quatro cores dificilmente são transferidas uniformemente. Além disso, quando o elemento de transferência intermediário é usado, o problema facilmente ocorre em termos de não uniformidade de cor e equilíbrio de cor e não é fácil produzir estavelmente a imagem totalmente colorida com alta qualidade.

Considerando o equilíbrio entre a limpeza com lâmina e a eficiência de transferência, as partículas tendo uma circularidade de 0,950 ou menos ocupam 20% a 80% de todas as partículas de toner. Isso permite o equilíbrio entre a propriedade de limpeza e de transferência. As propriedades de limpeza e transferência estão grandemente associadas ao material e a um modo de aplicação da lâmina, e a transferência varia dependendo da condição de processo. Assim, o projeto dependendo do processo na faixa acima, se torna possível. Contudo, quando o teor de partículas tendo

circularidade de 0,950 ou menos é menor do que 20% de todas as partículas de toner, se torna difícil realizar a limpeza pela lâmina. Quando o teor de partículas tendo uma circularidade de 0,950 ou menos excede a 80% de todas as

5 partículas de toner, se torna difícil realizar a limpeza através da lâmina. Quando o teor de partículas tendo uma circularidade de 0,950 ou menos excede a 80% de todas as partículas de toner, a propriedade de transferência anteriormente mencionada é deteriorada. Esse fenômeno é

10 causado porque o toner altera excessivamente de formato, assim, a migração do toner quando da transferência (superfície do fotocondutor para o papel de transferência, superfície do fotocondutor para a correia de transferência intermediária, primeira correia de transferência

15 intermediária para a segunda correia de transferência intermediária) se torna não uniforme e, ainda, a variação no comportamento entre as partículas de toner ocorre, assim, uma eficiência de transferência uniforme e elevada não é obtida. Além disso, o fenômeno para fazer o pó fino

20 ocorre no revelador, o que se torna um fator que reduz a durabilidade do revelador.

Métodos para medição do formato do toner da presente invenção serão mostrados abaixo.

(Diâmetro de partícula de 2 μm ou menos, circularidade)

Uma taxa de partículas de 2 μm ou menos, a circularidade e a circularidade média do toner da presente invenção podem ser medidos através de um aparelho de análise de imagem de partículas do tipo fluxo EPIA-2000 (fornecido pela Toa Medical Electronics Co. Ltd.). No método de medição específico, 0,1 mL a 0,5 mL de um tensoativo como um dispersante, de preferência um sal de alquilbenzeno sulfonato, é adicionado a 100 mL a 150 mL de água da qual impurezas tenham sido previamente removidas em um recipiente, e 0,1 g a 0,5 g de uma amostra a ser medida é ainda adicionado ao mesmo. Uma dispersão na qual a amostra tenha sido dispersa é tratada para dispersar usando uma máquina de dispersão ultra-sônica durante cerca de 1 a 3 minutos para fazer uma concentração de dispersão de 3.000 a 10.000/ μL e o formato e a distribuição do toner são medidos usando o aparelho anteriormente mencionado.

(Diâmetro de partícula do toner)

O diâmetro médio de partícula e a distribuição de tamanho de partícula do toner foram medidos através do método Coulter Counter. Um aparelho de medição para a distribuição de tamanho de partícula das partículas de toner inclui o Coulter Counter TA-II e Coulter Multisizer II (ambos são fornecidos pela Coulter). Na presente

invenção, a medição foi realizada usando o Coulter Counter TA-II e conectando uma interface (The Institute of Japanese Union of Scientists & Engineers - Instituto da União Japonesa de Cientistas e Engenheiros) a qual produz a
5 distribuição numérica e a distribuição volumétrica e um computador pessoal PC9801 (fornecido pela NEC).

O método para medição será descrito abaixo.

Primeiro, 0,1 mL a 5 mL do tensoativo como o dispersante (de preferência, sal de alquilbenzeno
10 sulfonato) são adicionados a 100 mL a 150 mL de uma solução aquosa eletrolítica. Aqui, a solução eletrolítica é uma solução aquosa de NaCl a cerca de 1% preparada usando cloreto de sódio de primeiro grau e, por exemplo, ISOTON-II (fornecida pela Coulter) pode ser usada. Aqui, 2 mg a 20 mg
15 de uma amostra a ser medida são adicionados. Um tratamento de dispersão é fornecido à solução eletrolítica na qual a amostra foi dispersa durante cerca de 1 a 3 minutos usando uma máquina de dispersão ultra-sônica, e as partículas de toner ou o volume e a quantidade do toner são medidos
20 usando uma abertura de 100 μm como a abertura através do aparelho de medição anteriormente mencionado para calcular a distribuição volumétrica e a distribuição numérica.

Como canais, 13 canais de 2,00 μm a menos de 2,52 μm ,

2,52 μm a menos de 3,17 μm , 3,17 μm a menos de 4,00 μm ,
4,00 μm a menos de 5,04 μm , 5,04 μm a menos de 6,35 μm ,
6,35 μm a menos de 8,00 μm , 8,00 μm a menos de 10,08 μm ,
10,08 μm a menos de 12,70 μm , 12,70 μm a menos de 16,00 μm ,
5 16,00 μm a menos de 20,20 μm , 20,20 μm a menos de 25,40 μm ,
25,40 μm a menos de 32,00 μm e 32,00 μm a menos de 40,30 μm
são usados, e partículas tendo um diâmetro de partícula de
menos de 2,00 μm a menos de 40,30 μm são consideradas. O
diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v), baseado no
10 volume, foi calculado a partir da distribuição volumétrica
de acordo com a presente invenção; o diâmetro numérico
médio de partícula (D_n) foi calculado a partir da
distribuição numérica e sua proporção (D_v/D_n) foi
calculada.

15 De acordo com um exame adicional da presente invenção,
de forma a exercer mais eficazmente a propriedade de
fixação em baixa temperatura mantendo-se uma estabilidade
de armazenamento resistente ao calor e conferir resistência
ao ofsete após a modificação com um pré-polímero, é
20 preferível que o peso molecular gravimétrico médio da
fração solúvel em THF da resina de poliéster contendo grupo
ácido seja de 1.000 a 30.000. Isso é porque quando ele é
menos de 1.000, o componente oligomérico é aumentado e,

assim, a estabilidade ao armazenamento resistente ao calor é deteriorada enquanto que, quando ele excede a 30.000, a modificação com o pré-polímero se torna insuficiente em virtude de impedimento estérico e, assim, a resistência ao ofsete é deteriorada.

O peso molecular de acordo com a presente invenção é medido através de GPC (cromatografia por permeação de gel), como segue. Uma coluna é estabilizada em uma câmara térmica a 40°C, THF como solvente é passado na coluna nessa temperatura a 1 mL/minuto, uma solução de amostra de THF da resina preparada a 0,055% em peso a 0,6% em peso como a concentração de amostra é injetada e medida. Quando o peso molecular foi medido, a distribuição de peso molecular da amostra foi calculada a partir da relação entre valores logarítmicos de uma curva padrão feita a partir de várias amostras padrão de poliestireno monodisperso e os números foram contados. Como as amostras padrão de poliestireno para fazer a curva padrão, por exemplo, aquelas tendo os pesos moleculares de 6×10^2 , $2,1 \times 10^3$, 4×10^3 , $1,75 \times 10^4$, $5,1 \times 10^4$, $1,1 \times 10^5$, $3,9 \times 10^5$, $8,6 \times 10^5$, 2×10^6 e $4,48 \times 10^6$ fornecidas pela Pressure Chemical Co. ou Toyo Soda Kogyo são usadas, e é apropriado usar pelo menos 10 pontos das amostras padrão de poliestireno. Um detector de RI (índice de refração) é usado para detecção.

Tornando o valor ácido da resina de poliéster, a qual é a primeira resina aglutinante, de 1,0 (mg de KOH/g) a 50,0 (mg de KOH/g), é possível obter propriedades de toner, tais como controle de diâmetro de partícula através da
5 adição de composto básico, propriedade de fixação em baixa temperatura, resistência ao ofsete em alta temperatura, estabilidade de armazenamento resistente ao calor e estabilidade de carga elétrica em maiores graus. Isto é, quando o valor ácido excede a 50,0 (mg de KOH/g), a reação
10 de extensão ou reticulação do poliéster modificado se torna insuficiente e a resistência ao ofsete em alta temperatura é afetada. Quando ele é menor do que 1,0 (mg de KOH/g), o efeito de estabilidade da dispersão pelo composto básico quando da produção não é obtido, a reação de extensão ou
15 reticulação do poliéster modificado progride facilmente e o problema de estabilidade quando da produção ocorre.

(Método para Medição do Valor Ácido)

A medição é realizada sob as seguintes condições de acordo com o método de medição descrito em JIS K0070-1992.
20 Preparo de amostras: 0,5 g de poliéster são adicionados a 120 mL de THF e dissolvidos através de agitação em temperatura ambiente (23°C) durante cerca de 10 horas. Mais 30 mL de etanol são adicionados para fazer uma solução de amostra.

A medida pode ser calculada usando o aparelho descrito e é especificamente calculada como segue.

A amostra é titulada usando solução alcoólica de hidróxido de potássio a 10N previamente determinada e o
5 valor ácido é obtido através do seguinte cálculo a partir da quantidade consumida da solução alcoólica de hidróxido de potássio.

Valor ácido = KOH (mL) x N x 56,1/peso da amostra (N é um fator de N/10 KOH)

10 Detalhes do método para medição do valor ácido do poliéster da presente invenção dependem do método a seguir de acordo com a JIS K0070. THF é usado como solvente.

O valor ácido é especificamente determinado através do procedimento a seguir.

15 Aparelho de medição: Titulador automático com potenciômetro DL-53 Titrator (fornecido pela Mettler Toledo).

Eletrodo usado: DG113-SC (fornecido pela Mettler Toledo).

20 Software para análise: LabX Light Versão 1.00.000

Calibração do aparelho: Um solvente misturado de 120 mL de tolueno e 30 mL de etanol é usado.

Temperatura para medição: 23°C.

As condições para medição são como segue.

Agitação

Velocidade [%] 25

Tempo [s] 15

Titulação EQP

5 Agente de titulação/sensor

Agente de titulação CH_3ONa

Concentração [mol/L] 0,1

Sensor DG115

Unidade de medição mV

10 Pré-distribuição até o volume

Volume [mL] 1,0

Tempo de espera [s] 0

Adição de agente de titulação Dinâmica

dE (ajuste) [mV] 8,0

15 dV (mín.) [mL] 0,03

dV (máx.) [mL] 0,5

Modo de medição Equilíbrio controlado

dE [mV] 0,5

dt [s] 1,0

20 t (mín.) [s] 2,0

t (máx.) [s] 20,0

Reconhecimento

Limiar 100,0

Pular etapa apenas Não

Faixa	Não
Tendência	Nenhuma

Término

	No volume máximo [mL]	10,0
5	No potencial	Não
	No declínio	Não
	Após numerosas EQPs	Sim
	n =	1
	condições de término combin.	Não

10 Avaliação

Procedimento	Padrão
Potencial 1	Não
Potencial 2	Não
Parar para reavaliação	Não

15 Na presente invenção, a capacidade de estabilidade ao armazenamento resistente ao calor do principal componente na resina de poliéster após a modificação, isto é, a resina aglutinante, depende do ponto de transição vítrea da resina de poliéster antes de modificação. Assim, é preferível que

20 o ponto de transição vítrea da resina de poliéster seja ajustado de 35°C a 65°C. Isto é, quando ele é menor do que 35°C, a estabilidade ao armazenamento resistente ao calor é insuficiente e, quando ele excede a 65°C, a propriedade de fixação em baixa temperatura é adversamente afetada.

O ponto de transição vítrea da presente invenção é medido usando um Rigaku THERMOFLEX TG8110 fornecido pela Rigaku Denki Co., Ltda. sob a condição de elevação de temperatura a 10°C/minuto.

5 O método para medição da Tg é revisto. Como o aparelho para medição da Tg, o sistema de TG-DSC TAS-100 fornecido pela Rigaku Denki Co., Ltda. foi usado.

Primeiro, cerca de 10 mg de uma amostra foram colocados em um recipiente de amostra feito de alumínio, o qual foi, então, colocado sobre uma unidade de contenção e
10 ajustado em um forno elétrico. A medição por DSC foi realizada primeiro aquecendo da temperatura ambiente para até 150°C em uma velocidade de elevação de temperatura de 10°C/minuto, deixando descansar a 150°C durante 10 minutos,
15 então, esfriando para a temperatura ambiente e deixando descansar durante 10 minutos, aquecendo novamente para 150°C em uma velocidade de elevação de temperatura de 10°C/minuto sob atmosfera de nitrogênio. A Tg foi calculada a partir de uma tangente de uma curva endotérmica na
20 proximidade da Tg e um ponto de contato com uma linha de base usando o sistema de análise TAS-100.

De acordo com um outro exame da presente invenção, o pré-polímero o qual modifica a resina de poliéster é o componente de resina aglutinante importante para realização

da propriedade de fixação em baixa temperatura e da resistência ao ofsete em alta temperatura e seu peso molecular gravimétrico médio é, de preferência, de 3.000 a 20.000. Isto é, quando o peso molecular gravimétrico médio é menos do que 3.000, se torna difícil controlar a velocidade de reação e o problema da estabilidade quando da produção começa a ocorrer. Quando o peso molecular gravimétrico médio é maior do que 20.000, o poliéster suficientemente modificado não é obtido e a resistência ao ofsete começa a ser afetada.

De acordo com exame adicional da presente invenção, descobriu-se que o valor ácido do toner é um indicador mais importante do que o valor ácido da resina aglutinante para a propriedade de fixação em baixa temperatura e a propriedade de ofsete em alta temperatura. O valor ácido do toner da presente invenção é derivado de um grupo carboxila terminal de poliéster não modificado. Nesse poliéster não modificado, o valor ácido é, de preferência, 0,5 (mg de KOH/g) a 40,0 (mg de KOH/g) para controle da propriedade de fixação em baixa temperatura (limite mínimo de temperatura de fixação, temperatura de ocorrência de ofsete a quente) do toner. Isto é, quando o valor ácido do toner excede a 40,0 (mg de KOH/g), a reação de extensão ou reticulação do poliéster não modificado se torna insuficiente e a

resistência ao ofsete em alta temperatura é afetada. Quando ele é menor do que 0,5 (mg de KOH/g), o efeito de estabilidade da dispersão pelo composto básico quando da produção não é obtido, a reação de extensão ou reticulação do poliéster modificado progride facilmente e o problema sobre a estabilidade quando da produção ocorre.

O valor ácido é especificamente determinado de acordo com o método para medição do valor ácido da resina de poliéster acima.

Onde há uma fração solúvel em THF, o valor ácido acima do toner indica o valor ácido quando o valor ácido é medido usando THF como solvente.

(Método para medição do valor ácido do toner)

A medição é realizada sob a seguinte condição de acordo com o método de medição descrito em JIS K0070-1992. Preparo de amostras: 0,5 g (em fração solúvel em acetato de etila, 0,3 g) do toner foi usado em lugar do poliéster.

O ponto de transição vítrea do toner da presente invenção é, de preferência, 40°C a 70°C para obtenção da propriedade de fixação em baixa temperatura, a estabilidade ao armazenamento resistente ao calor e a alta durabilidade. Isto é, quando o ponto de transição vítrea é menor do que 40°C, bloqueio em um dispositivo de revelação e formação de filme sobre o fotocondutor ocorrem facilmente. Quando ele

excede a 70°C, a propriedade de fixação em baixa temperatura é facilmente deteriorada.

O toner da presente invenção pode ser obtido através de vários métodos, por exemplo, (1) o método no qual 5 partículas de toner tendo tamanhos apropriados como toner, especificamente diâmetros de partícula de 3,0 µm a 7,0 µm é realizado através de uma etapa de granulação de dispersão de uma mistura de matéria prima de toner contendo uma resina aglutinante ou um monômero o qual é a matéria prima 10 do mesmo, um corante, um componente de cera e um agente de controle de carga no meio à base de água para produzir as partículas da mistura de matéria prima de toner, o meio à base de água é removido das partículas de toner produzidas e as partículas de toner são lavadas e secas para fornecer 15 o toner; (2) o método no qual a resina é feita através de polimerização por emulsificação e hetero-agregada com um pigmento e um agente de liberação e, então, um método de fusão por agregação e integração é realizado para fornecer o toner; e (3) uma dissolução ou uma dispersão formada 20 através de dissolução ou dispersão de uma composição de toner composta de um corante e um componente aglutinante composto de pelo menos uma resina de poliéster modificado (precursor de composição de toner) capaz de reação com o hidrogênio ativo em um solvente orgânico é reagido com um

agente de reticulação e/ou um agente de extensão no meio à base de água contendo um dispersante e o solvente é removido da dispersão resultante para fornecer o toner. Nesse método, o toner é obtido através de dissolução ou
5 dispersão de uma composição de toner composta de um aglutinante, um componente composto de pelo menos uma resina à base de poliéster modificado capaz de reação com hidrogênio ativo e o corante no solvente orgânico, reação da solução ou dispersão resultante com um agente de
10 reticulação ou um agente de extensão em um meio de hidrogênio contendo o dispersante e remoção do solvente da dispersão resultante.

Uma resina à base de poliéster modificado reativo (RMPE) capaz de reação com hidrogênio ativo usado na
15 presente invenção inclui, por exemplo, pré-polímeros de poliéster (A) tendo um grupo isocianato. Esse pré-polímero (A) inclui aqueles os quais são policondensados de poliol (PO) e ácido carboxílico (PC) e no qual um poliéster tendo hidrogênio ativo é ainda reagido com poliisocianato (PIC).
20 O grupo compreendendo hidrogênio ativo o qual o poliéster acima tem, inclui grupos hidroxila (grupo hidrogênio alcoólico e grupo hidroxila fenólico), grupos amino, grupos carboxila e grupos mercapto. Dentre os mesmos, o grupo hidroxila alcoólico é preferível.

Como o agente de reticulação para a resina à base de poliéster modificado reativo, aminas são usadas e, como o agente de extensão, compostos de diisocianato (diisocianato de difenilmetano) são usados. Aminas descritas depois em 5 detalhes atuam como o agente de reticulação e o agente de extensão para a resina à base de poliéster modificado capaz de reação com hidrogênio ativo.

O poliéster modificado, tal como poliéster uréia-modificado obtido através da reação de aminas (B) com o 10 pré-polímero de poliéster (A) tendo o grupo isocianato é conveniente para assegurar o toner seco, particularmente a propriedade de fixação sem óleo em baixa temperatura (propriedade de liberação ampla e propriedade de fixação não tendo mecanismo de aplicação de liberação de óleo para 15 aquecimento do meio para fixação) porque o peso molecular de seu componente macromolecular é facilmente controlado. Em particular, no pré-polímero de poliéster tendo a extremidade modificada com uréia, a adesividade ao meio de aquecimento para fixação pode ser suprimida mantendo alta 20 fluidez na faixa de temperatura de fixação e transparência da resina de poliéster não modificado em si.

O pré-polímero de poliéster preferível usado na presente invenção é obtido através de introdução do grupo funcional, tal como grupo isocianato, que reage com o

hidrogênio ativo no poliéster tendo o grupo hidrogênio ativo, tal como grupo ácido e grupo hidroxila, na extremidade. O poliéster modificado (MPE), tal como poliéster uréia-modificado, pode ser induzido a partir 5 desse pré-polímero. No caso da presente invenção, o poliéster modificado preferível usado como a resina de ligação é o poliéster uréia-modificado obtido através de reação de aminas (B) como o agente de reticulação e/ou agente de extensão com o pré-polímero de poliéster (A) 10 tendo o grupo isocianato. O pré-polímero de poliéster (A) tendo o grupo isocianato pode ser obtido através de reação adicional do poliéster o qual é o policondensado de polioliol (PO) e ácido policarboxílico (PC) e tendo o hidrogênio ativo com poliisocianato (PIC). O grupo hidrogênio ativo o qual o poliéster acima tem inclui grupos hidroxila (o grupo 15 hidrogênio alcoólico e o grupo hidroxila fenólico), grupos amino, grupos carboxila e grupos mercapto. Dentre os mesmos, o grupo hidroxila alcoólico é preferível.

Polioliol (PO) inclui dioliol (DIO) e polioliol trivalente ou 20 mais (TO). DIO apenas ou uma mistura de DIO e TO em uma pequena quantidade é preferível. Dioliol (DIO) inclui alquilenol glicol (etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol); alquilenol éter glicol (dietileno glicol, trietileno glicol,

dipropileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno éter glicol); diol alicíclico (1,4-ciclohexano dimetanol, bisfenol A hidrogenado); bisfenóis (bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S), adutos de 5 óxido de alquilenos (óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno) do diol alicíclico acima; e adutos de óxido de alquilenos (óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno) dos bisfenóis listados. Dentre os mesmos, alquilenos glicol tendo 2 a 12 átomos de carbono e 10 adutos de óxido de alquilenos de bisfenóis são preferíveis e os mais preferíveis são adutos de óxido de alquilenos de bisfenóis e uma combinação de alquilenos glicol tendo 2 a 12 átomos de carbono com os mesmos. Polióis trivalentes ou mais (TO) incluem álcool alifático trivalente a octavalente 15 ou mais polivalente (glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, sorbitol); fenóis trivalentes ou mais (trisfenol PA, fenol novolac, cresol novolac) e adutos de óxido de alquilenos dos polifenóis trivalentes ou mais acima.

20 Ácido policarboxílico (PC) inclui ácido dicarboxílico (DIG) e ácidos trivalentes ou mais policarboxílicos (TC). DIG apenas ou uma mistura de DIC e TC em uma pequena quantidade é preferível. Ácido dicarboxílico (DIG) inclui ácidos alquilenos dicarboxílicos (ácido succínico, ácido

adípico, ácido sebácico); ácidos alquênileno dicarboxílicos (ácido maléico, ácido fumárico); e ácidos dicarboxílicos aromáticos (ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico). Dentre os
5 mesmos, preferíveis são ácidos alquênileno dicarboxílicos tendo 4 a 20 átomos de carbono e ácidos dicarboxílicos aromáticos tendo 4 a 20 átomos de carbono. Ácidos policarboxílicos trivalentes ou mais incluem ácidos policarboxílicos tendo 9 a 20 átomos de carbono (ácido
10 trimelítico, ácido piromelítico). Como ácido policarboxílico, anidrido ácido ou alquil éster inferior do acima pode ser usado e reagido com poliál (PO). Como a proporção de poliál (PO) para ácido policarboxílico (PC), a proporção de grupo hidroxila [OH] para grupo carboxila
15 [COOH] ($[OH]/[COOH]$) é, tipicamente, de 2/1 a 1/1, de preferência 1,5/1 a 1/1 e, mais preferivelmente, 1,3/1 a 1,02/1.

Poliisocianato (PIC) incluem poliisocianato alifático (diisocianato de tetrametileno, diisocianato de
20 hexametileno, 2,6-diisocianato metilcaproato); poliisocianato alicíclico (diisocianato de isoboro, diisocianato de ciclohexilmetano); diisocianato aromático (diisocianato de trileno, diisocianato de difenilmetano); diisocianato alifático aromático (diisocianato de

a,a,a',a'-tetrametilxilileno); isocianuratos; aqueles obtidos através de bloqueio do poliisocianato acima com derivado de fenol, oxima ou caprolactama; e combinações dos mesmos (dois ou mais).

5 Como a proporção de poliisocianato (PIC), uma proporção equivalente de grupo isocianato [NCO] para grupo hidroxila [OH] de poliéster tendo o grupo hidroxila [NCO]/[OH] é, tipicamente, 5/1 a 1/1, de preferência 4/1 a 1,2/1 e, mais preferivelmente, 2,5/1 a 1,5/1. Quando
10 [NCO]/[OH] é maior do que 5, a propriedade de fixação em baixa temperatura é deteriorada. Se a proporção molar de [NCO] é menor do que 1, quando o poliéster modificado é usado, o teor de uréia no éster se torna baixo e a resistência ao ofsete a quente é deteriorada. O teor de
15 componente poliisocianato (3) no pré-polímero (A) tendo o grupo isocianato na extremidade é, tipicamente, de 0,5% em peso a 40% em peso, de preferência 1% em peso a 30% em peso e, mais preferivelmente, 2% em peso a 20% em peso. Quando ele é menor do que 0,5% em peso, a resistência ao ofsete a
20 quente é deteriorada, bem como é desvantajoso em termos de estabilidade ao armazenamento resistente ao calor e propriedade de fixação em baixa temperatura. Quando ele excede a 40% em peso, a propriedade de fixação em baixa temperatura é deteriorada.

O número de grupo isocianato contido por molécula do pré-polímero (A) tendo o grupo isocianato é, tipicamente, de um ou mais, de preferência 1,5 a 3 em média e, mais preferivelmente, 1,8 a 2,5 em média. Quando ele é menor do que um por molécula, o peso molecular do poliéster uréia-modificado se torna baixo e a resistência ao ofsete a quente é deteriorada.

Aminas incluem diamina (B1), poliaminas trivalentes ou mais (B2), amino álcool (B3), aminomercaptano (B4), aminoácidos (B5) e aquelas (B6) obtidas através de bloqueio do grupo amino de B1 a B5. Diamina (B1) inclui diaminas aromáticas (fenilenodiamina, dietiltoluenodiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano); diaminas alicíclicas (4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, diaminociclohexano, isofoforondiamina); e diaminas alifáticas (etilenodiamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina). Poliaminas trivalentes ou mais (B2) incluem dietilenotriamina e trietilenotetramina. Amino álcool (B3) inclui etanolamina e hidróxietilanilina. Aminomercaptano (B4) inclui aminoetilmercaptano e aminopropilmercaptano. Aminoácidos (B5) incluem ácido amino propiônico e ácido amino caprótico. Aquelas (B6) obtidas através de bloqueio do grupo amino de B1 a B5 incluem compostos de cetimina e compostos de oxazolidina obtidos de aminas de B1 a B5 acima e cetonas

(acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona). Dentre essas aminas (B), preferíveis são B1 e misturas de B1 e B2 em uma pequena quantidade.

Além disso, usando um terminador de extensão se necessário, é possível ajustar o peso molecular do poliéster. O terminador de extensão inclui monoamina (dietilamina, dibutilamina, butilamina, laurilamina) e aquelas (compostos de cetimina) obtidos através de bloqueio das mesmas.

10 Como a proporção de aminas (B), a proporção equivalente de grupo isocianato [NCO] no pré-polímero (A) tendo o grupo isocianato para grupo amino [NH_x] em aminas (B) $[NCO]/[NH_x]$ é, tipicamente, de 1/2 a 2/1, de preferência 1,5/1 a 1/1,5 e, mais preferivelmente, 1,2/1 a 15 1/1,2. Quando $[NCO]/[NH_x]$ excede a 2 ou menos do que 1/2, o peso molecular do poliéster se torna baixo e a resistência ao ofsete a quente é deteriorada.

Na presente invenção, a resina à base de poliéster (poliéster) usada de preferência como a resina aglutinante 20 é o poliéster uréia-modificado (UMPE) e uma ligação de uretano pode estar contida junto com uma ligação de uréia nesse poliéster. A proporção molar do teor de ligação de uréia para o teor de ligação de uretano é, tipicamente, de 100/0 a 10/90, de preferência 80/20 a 20/80 e, mais

preferivelmente, 60/40 a 30/70. Quando a proporção molar do teor de ligação de uréia é menor do que 10%, a resistência ao ofsete a quente é deteriorada.

O poliéster modificado, tal como poliéster uréia-
5 modificado (UMPE) é produzido através de um método de etapa única ("one shot"). O peso molecular gravimétrico médio do poliéster modificado, tal como poliéster uréia-modificado (UMPE) é, tipicamente, de 10.000 ou mais, de preferência 20.000 a 10.000.000 e, mais preferivelmente 30.000 a
10 1.000.000. Quando ele é menor do que 10.000, a resistência ao ofsete a quente é deteriorada. O peso molecular número médio do poliéster modificado, tal como poliéster uréia-modificado, não está particularmente limitado quando o poliéster não modificado descrito depois é usado e poderia
15 ser o peso molecular numérico médio no qual o peso molecular gravimétrico médio antes mencionado é facilmente obtido. No caso do poliéster uréia-modificado (UMPE) apenas, seu peso molecular numérico médio é, tipicamente, de 2.000 a 15.000, de preferência 2.000 a 10.000 e, mais
20 preferivelmente, 2.000 a 8.000. Quando ele excede a 15.000, a propriedade de fixação em baixa temperatura e o brilho, quando usado para um aparelho totalmente colorido, são deteriorados.

Na presente invenção, não apenas o poliéster

modificado, tal como poliéster modificado com uréia (UMPE) é usado sozinho, mas também junto com esse poliéster não modificado (PE) pode estar contido como a resina aglutinante. Através de combinação com PE, a propriedade de
5 fixação em baixa temperatura e o brilho quando usado para o aparelho totalmente colorido são intensificados e isso é mais preferível do que o caso do uso sozinho. PE inclui o policondensado de poliálcool (PO) e ácido policarboxílico (PC), os quais são os mesmos conforme os componentes de poliéster
10 no UMPE acima e preferíveis são os mesmos conforme os componentes de poliéster no UMPE acima e preferíveis são os mesmos conforme no caso do UMPE. O peso molecular gravimétrico médio (Mw) do PE é de 10.000 a 300.000 e, de preferência, 14.000 a 200.000. Seu Mn (peso molecular
15 numérico médio) é 1.000 a 10.000 e, de preferência, 1.500 a 6.000. Não apenas poliéster modificado, mas também poliéster modificado com uma outra ligação química que não a ligação de uréia, por exemplo, poliéster modificado com uma ligação de uretano, pode ser combinado com UMPE. É
20 preferível, em termos de propriedade de fixação em baixa temperatura e resistência ao ofsete a quente que o UMPE e PE sejam pelo menos parcialmente compatíveis. Portanto, é preferível que o componente de poliéster do UMPE e PE tenham composições similares. No caso de conter PE, uma

proporção em peso de UMPE para PE é, tipicamente, de 5/95 a 80/20, de preferência 5/95 a 30/70 e, mais preferivelmente, 5/95 a 25/75. Particularmente preferível é 7/93 a 20/80. Quando a proporção em peso de UMPE é menor do que 5%, a resistênci

5 resistênci

desvantajoso em termos de estabilidade ao armazenamento resistente ao calor e propriedade de fixação em baixa temperatura.

Um valor de hidroxila (mg de KOH/g) de PE é, de preferência, de 5 ou mais e o valor ácido (mg de KOH/g) do PE é, tipicamente, de 1 a 30 e, de preferência, 5 a 20. Fazendo com que o PE traga o valor ácido, o PE é facilmente carregado negativamente, afinidade adicional pelo papel com o toner é boa quando de fixação ao papel e a propriedade de

15 fixação em baixa temperatura é intensificada. Contudo, quando o valor ácido excede a 30, a estabilidade de carga elétrica tende a deteriorar através de variação ambiental. Na reação de polimerização, a variação do valor ácido leva à variação na etapa de granulação e se tornar difícil

20 controlar a emulsificação.

(Método para Medição do Valor de Hidróxi)

A condição do aparelho de medição é a mesma conforme na medição do valor ácido descrito acima.

Uma amostra (0,5 g) é precisamente pesada e tomada em

um frasco de medição de 100 mL e 5 mL de um reagente de acetilação são corretamente adicionados ao mesmo. Subseqüentemente, o frasco é imerso em um banho de água a $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e aquecido. Após uma a duas horas, o frasco é removido do banho de água. Após esfriar, água é adicionada e agitada para decompor o anidrido de ácido acético. De forma a decompor mais completamente, o frasco é aquecido novamente no banho de água durante 10 minutos ou mais e, após esfriar, a parede do frasco é totalmente lavada com o solvente orgânico. A titulação potenciométrica nessa solução usando o eletrodo antes mencionado com solução em álcool etílico de hidróxido de potássio a 2N para obter um valor de OH (de acordo com a JIS K0070-1966).

Na presente invenção, o ponto de transição vítrea (T_g) da resina aglutinante é, tipicamente, de 40°C a 70°C e, de preferência, 40°C a 60°C . Quando ele é menor do que 40°C , a resistência ao calor do toner é deteriorada. Quando ele excede a 70°C , a propriedade de fixação em baixa temperatura se torna insuficiente. No toner seco da presente invenção, mesmo quando o ponto de transição vítrea é menor do que aquele no toner à base de poliéster publicamente conhecido, a estabilidade ao armazenamento resistente ao calor tende a ser boa pela co-existência do poliéster modificado, tal como poliéster uréia-modificado.

(Agente de Liberação)

Como o agente de liberação (cera) usado no toner da presente invenção, uma cera tendo um baixo ponto de fusão de 50°C a 120°C funciona entre um rolo de fixação e uma interface de toner mais eficazmente que o agente de liberação na dispersão com a resina aglutinante, desse modo, exibindo o efeito sobre a resistência ao ofsete em alta temperatura sem aplicar o agente de liberação, tal como óleos, sobre o rolo de fixação.

10 O ponto de fusão da cera na presente invenção tem um pico endotérmico máximo através de calorimetria por exploração diferencial (DSC).

Como componentes de cera os quais funcionam como agente de liberação utilizável na presente invenção, os seguintes materiais podem ser usados. Isto é, exemplos específicos como materiais preenchedores de solda e ceras incluem ceras vegetais, tais como cera de carnaúba, cera de algodão, cera de madeira e cera de arroz; ceras animais, tais como cera de abelha e lanolina; ceras minerais, tais como ozoquerita e selzina; e ceras de petróleo, tais como parafina, microcristalina e petrolato. Além dessas ceras naturais, ceras de hidrocarboneto sintéticas, tais como cera de Fischer-Tropsch e cera de polietileno e ceras sintéticas de éster, cetona e éter também são incluídas.

Além disso, amidas de ácido graxo, tais como amida de ácido 12-hidróxiesteárico, amida de ácido esteárico, anidrido de ftalato de imida e hidrocarboneto clorado e polímeros cristalinos tendo um grupo alquila longo na cadeia lateral, tal como homopolímeros ou copolímeros (por exemplo, copolímero de n-estearil acrilato/etil metacrilato) de poliacrilato, tais como poli n-estearil metacrilato e poli n-lauril metacrilato, as quais são resinas de polímero cristalino tendo baixo peso molecular também podem ser usadas.

(Corante)

Como o corante usado na presente invenção, todos os corantes e pigmentos publicamente conhecidos podem ser usados. Por exemplo, negro de fumo, corantes de nigrosina, negro de ferro, amarelo de naftol S, amarelo hanza (10G, 5G, G), amarelo de cádmio, amarelo de óxido de ferro, amarelo ocre, amarelo cromo, amarelo de titânio, amarelo poliazó, amarelo óleo, amarelo hanza (GR, A, RN, R), pigmento amarelo L, amarelo de benzidina (G, GR), amarelo permanente (NCG), amarelo Balquan fast (5G, R), laca de tartrazina, laca de amarelo de quinolina, amarelo de antrazano BGL, amarelo de isoindolinona, colcotar, chumbo vermelho, vermillion de chumbo, vermelho de cádmio, vermelho de mercúrio de cádmio, vermillion de antimônio,

vermelho permanente 4R, Parared, Faicer Red, vermelho de
paracloro ortonitroanilina, Lithol Fast Scarlet G,
Brilliant Fast Scarlet, Brilliant Scarlet G, Lithol Rubine
GX, Permanent Red F5R, Brilliant Carmine 6B, Pigment
5 Scarlet 3B, Bordeaux 5B, Toluidine Maroon, Permanent
Bordeaux F2K, Helio Bordeaux BL, Bordeaux 10B, Bon Maroon
Light, Bon Maroon Medium, laca de eosina, laca de rodamina
B, laca de rodamina Y, laca de alizarina, vermelho
tioindigo B, tioindigo Maroon, vermelho óleo, vermelho de
10 quinacridona, vermelho de pirazolona, vermelho poliazo,
vermillion cromo, laranja de benzidina, laranja de
perinona, laranja óleo, azul cobalto, azul de ceruleano,
laca de azul alcalino, laca de azul pavão, lava de azul
Vitória, azul de ftalocianina não metálica, azul de
15 ftalocianina, Fast Sky Blue, azul de indantreno (RS, BC),
índigo, azul ultramarinho, azul da Prússia, azul de
antraquinona, Fast Violet B, laca violeta de metila,
violeta de cobalto, violeta de manganês, violeta de
dioxano, violeta de antraquinona, verde de cromo, verde de
20 zinco, óxido de cromo, Pyridian, verde esmeralda, Pigment
Green B, Naphthol Green B, Green Gold, laca de verde ácido,
verde de malaquita, verde de ftalocianina, verde de
antraquinona, óxido de titânio, flor de zinco, Lithopone e
misturas dos mesmos podem ser usados. O teor do corante é,

tipicamente, 1% em peso a 15% em peso e, de preferência, 3% em peso a 10% em peso com relação ao toner.

O corante usado na presente invenção pode ser usado como um lote mestre no qual o corante foi feito em complexo
5 com a resina.

A resina aglutinante usada para a produção do lote mestre ou amassada com o lote mestre inclui, além das resinas de poliéster modificado e não modificado descritas acima, polímeros de estireno, tais como poliestireno, poli
10 p-cloroestireno e polivinil tolueno e substituintes dos mesmos; copolímeros baseados em estireno, tais como copolímeros de estireno-p-cloroestireno, copolímeros de estireno-propileno, copolímeros de estireno-vinil tolueno, copolímeros de estireno-vinil naftaleno, copolímeros de
15 estireno-metil acrilato, copolímeros de estireno=etil acrilato, copolímeros de estireno-butil acrilato, copolímeros de estireno-octil acrilato, copolímeros de estireno-metil metacrilato, copolímeros de estireno-etil metacrilato, copolímeros de estireno-butil metacrilato,
20 copolímeros de estireno-metil clorometacrilato, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-vinil metil cetona, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-indeno, copolímeros de estireno-ácido maléico

e copolímeros de estireno-éster de maleato; polimetil metacrilato, polibutil metacrilato, cloreto de polivinila, acetato de polivinila, polietileno, polipropileno, poliéster, resinas de epóxi, resinas de epóxi poliálcool, poliuretano, poliamida, polivinil butiral, resinas de ácido poliacrílico, rosina, rosina modificada, resinas de terpeno, resinas de hidrocarboneto alifáticas ou alicíclicas, resinas de petróleo aromático, parafina clorada e cera de parafina, os quais podem ser usados sozinhos ou em mistura.

O presente lote mestre pode ser obtido através de mistura e amassamento da resina para o lote mestre e o corante com alta força de cisalhamento. Nesse momento, o solvente orgânico pode ser usado para intensificar a interação do corante e da resina. O método referido como o assim denominado método "flashing", no qual uma pasta à base de água do corante compreendendo água é misturada e amassada com a resina e o solvente orgânico, o corante é transferido para o lado da resina e da água e os componentes de solvente orgânico são removidos é, de preferência, usado porque um bolo úmido do corante pode ser usado diretamente e, assim, não é necessário secar. Para misturar e amassar, um aparelho de dispersão por cisalhamento elevado, tal como um moinho com três rolos é,

de preferência, usado.

De forma a aderir e imobilizar o agente de controle de carga sobre a superfície da partícula do toner, o método para produção do toner para eletrografias, no qual as 5 partículas compreendendo o corante e a resina e as partículas compostas de pelo menos partículas de agente de controle de carga são misturadas umas com as outras em um recipiente usando um corpo de rotação é conhecido. Na presente invenção, nesse método, compreendendo a etapa de 10 mistura em uma velocidade periférica de 40 m a 150 m/segundo do corpo de rotação em um recipiente não tendo elemento de fixação se projetando de uma parede interna do recipiente, as partículas de toner alvo podem ser obtidas.

O toner da presente invenção pode conter o agente para 15 controle de carga se necessário. Os agentes para controle de carga conhecidos publicamente podem ser usados e incluem, por exemplo, corantes de nigrosina, corantes de trifenilmetano, corantes de complexo de metal contendo cromo, pigmentos de quelato de ácido molíbdico, corantes à 20 base de rodamina, amina à base de alcóxi, sais de amônio quaternário (incluindo sais de amônio quaternário modificados com flúor), alquilamida, um único corpo ou compostos de fósforo, um único corpo ou compostos de tungstênio, agentes ativos baseados em flúor, sais de metal

de salicilato e sais de metal de derivados de ácido salicílico. Especificamente, Bontron 03 do corante de nigrosina, Bontron P-51 do sal de amônio quaternário, Bontron S-34 do corante azo contendo metal, E-82 do complexo de metal à base de ácido oxinaftóico, E-81 de complexos de metal baseados em ácido salicílico, E-89 de condensado à base de fenol (fornecido pela Orient Chemical Industries Ltda.), TP-302 e TP-415 de complexos de molibdênio/sal de amônio quaternário (fornecido pela Hodogaya Chemical Co., Ltda.); Copy Charge PSY VP2038 dos sais de amônio quaternário, Copy Blue PR do derivado de trifenilmetano, Copy Charge NEG VP2036 e Copy Charge NX VP434 dos sais de amônio quaternário (fornecidos pela Hoechst); LRA-901, LA-147 o qual é um complexo de boro (fornecido pela Japan Carlit Co., Ltda.), ftalocianina de cobre, perileno, quinacridona, pigmentos azo-baseados e compostos baseados em polímero tendo grupos funcionais, tais como um grupo ácido sulfônico, grupo carboxila e sal de amônio quaternário são incluídos.

Na presente invenção, a quantidade do agente para controle de carga a ser usado é determinada dependendo do tipo da resina aglutinante, a presença ou ausência do aditivo se necessário e os métodos para produção do toner incluindo o método de dispersão e não está primariamente

limitada, mas é usado na faixa de 0,1 parte em peso a 10 partes em peso com relação a 100 partes em peso da resina aglutinante. A faixa de 0,2 partes em peso a 5 partes em peso é preferível. Quando ela excede a 10 partes em peso, a propriedade de carga elétrica do toner é muito grande, o efeito do principal agente para controle de carga é reduzido e a força de sucção eletrostática com o rolo de revelação é aumentada, levando à redução da fluidez do revelador e à redução de densidade da imagem. Esses agentes para controle de carga e o agente de liberação também podem ser fundidos e amassados com o lote mestre e a resina e, naturalmente, podem ser adicionados ao solvente orgânico quando de dissolução ou dispersão.

Um agente externamente adicionado é usado de forma a auxiliar na fluidez, na propriedade de revelação e na propriedade de carga das partículas coloridas obtidas na presente invenção. Como o agente externamente adicionado, partículas inorgânicas podem ser, de preferência, usadas. Um diâmetro de partícula primário dessa partícula inorgânica é, de preferência, de 5 μm a 2 μm e, em particular, de preferência, 5 μm a 500 μm . Sua área de superfície específica através do método BET é de 20 m^2/g a 500 m^2/g . A quantidade dessas partículas inorgânicas a ser

usada é, de preferência, 0,01% em peso a 5% em peso e, em particular, de preferência, 0,01% em peso a 2,0% em peso com relação ao toner. Exemplos específicos das partículas inorgânicas podem incluir, por exemplo, sílica, alumina, 5 óxido de titânio, titanato de bário, titanato de magnésio, titanato de cálcio, titanato de estrôncio, óxido de zinco, óxido de estanho, trióxido de antimônio, óxido de magnésio, óxido de zircônio, sulfato de bário, carbonato de bário, carbonato de cálcio, carbureto de silício e nitreto de 10 silício. Dentre os mesmos, como um agente para conferir fluidez, é preferível combinar partículas finas de sílica hidrofóbica com partículas finas de óxido de titânio hidrofóbico. Em particular, quando aqueles nos quais o diâmetro médio de partícula de ambas as partículas é de 50 15 μm ou menos são usados e agitados/misturados, uma força eletrostática e forças de Van der Waals com o toner são dramaticamente intensificadas. Assim, descobriu-se que mesmo através de agitação/mistura dentro do dispositivo de revelação realizadas para obter o nível de carga desejado, 20 uma boa qualidade de imagem sobre a qual nenhuma mancha ocorre é obtida sem liberação do agente que confere fluidez do toner e do toner restante após a transferência ser reduzida.

A partícula fina de óxido de titânio é excelente

quanto à estabilidade ambiental e estabilidade de densidade de imagem, mas tende a deteriorar a propriedade de elevação de carga inicial. Assim, quando a quantidade de partículas finas de óxido de titânio a serem adicionadas é maior do que a quantidade das partículas finas de sílica a serem adicionadas, acredita-se que seu efeito colateral se torna grande. Contudo, descobriu-se que, quando a quantidade das partículas finas de sílica e das partículas finas de óxido de titânio a serem adicionadas está na faixa de 0,3% em peso a 5% em peso, a propriedade de elevação de carga inicial não é grandemente prejudicada, a propriedade de elevação de carga inicial desejada é obtida, isto é, mesmo se a cópia não é repetida, uma qualidade de imagem estável e sopro do toner também podem ser inibidas.

A resina aglutinante pode ser produzida através do método a seguir. Polioli (PO) e ácido policarboxílico (PC) são aquecidos a 150°C a 280°C na presença de um catalisador de esterificação publicamente conhecido, tal como titanato de tetrabutóxi ou óxido de dibutilestanho, com pressão reduzida e destilação da água gerada se necessário para fornecer um poliéster tendo um grupo hidroxila. Então, a 40°C a 140°C, poliisocianato (PIC) é reagido com o mesmo para fornecer um pré-polímero de poliéster (A) tendo um grupo isocianato. Ainda, a 0°C a 140°C, aminas (B) são

reagidas com (A) para fornecer o poliéster (UMPE) modificado com uma ligação de uréia. O peso molecular numérico médio desse poliéster modificado é de 1.000 a 10.000 e, de preferência, 1.500 a 6.000. Quando de reação do PIC e quando de reação de A com B, um solvente também pode ser usado se necessário. Os solventes utilizáveis incluem solventes aromáticos (tolueno, xileno), cetonas (acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona), ésteres (acetato de etila), amidas (dimetilformamida, dimetil acetamida) e éteres (tetrahidrofurano), os quais são inertes para o isocianato (PIC). Quando o poliéster (PE) o qual não é modificado com a ligação de uréia é combinado, PE é produzido da mesma forma conforme no caso de poliéster tendo o grupo hidroxila e esse é dissolvido e misturado na solução após término da reação do UMPE.

O toner da presente invenção pode ser produzido através do método a seguir mas, naturalmente, o método não está limitado ao mesmo.

(Método de produção através de polimerização em suspensão)

No método de polimerização em suspensão, o toner é obtido através de dispersão e/ou emulsificação da fase monomérica compreendendo pelo menos a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner no meio à base de água para granular.

Nesse método, as partículas de toner tendo tamanhos apropriados como o toner, especificamente diâmetros de partícula de 3 μm a 12 μm , são feitas através de uma etapa de granulação de dispersão da mistura de matéria prima de toner contendo a resina aglutinante ou do monômero o qual é a matéria prima do mesmo, o material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, o corante, o componente de cera e o agente para controle de carga no meio à base de água para produzir as partículas da mistura de matéria prima de toner, o meio à base de água é removido das partículas de toner produzidas e as partículas de toner são lavadas e secas para fornecer o toner.

No método no qual as partículas de toner são diretamente obtidas através do método de polimerização em suspensão, como o monômero o qual pode ser usado para formação da resina aglutinante, especificamente, estireno, derivados de estireno, tais como o- (n-, n-)metilestireno e m-(p-)etilestireno; monômeros baseados em éster de (met)acrilato, tais como as metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, butil (met)acrilato, octil (met)acrilato, dodecil (met)acrilato, estearil (met)acrilato, beenil (met) acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, dimetilaminoetil (met)acrilato e

dietilaminoetil (met) acrilato; monômeros eno-baseados, tais como butadieno, isopreno, ciclohexeno, (met)acrilonitrilo e amida de ácido acrílico são, de preferência, usados. Esses são usados sozinhos ou através de mistura apropriada dos monômeros para exibir uma temperatura de transição vítrea teórica (Tg) a 40°C a 75°C, conforme geralmente descrito na publicação Polymer Handbook, 2ª edição III, páginas 139 a 192 (John Wiley & Son). Quando a temperatura de transição vítrea é menor do que 40°C, problemas facilmente ocorrem em termos de estabilidade ao armazenamento e estabilidade de durabilidade do toner. Quando ela excede a 75°C, o ponto de fixação do toner é aumentado e a propriedade de fixação e reprodutibilidade de cor do toner.

O agente de reticulação usado para o toner de acordo com a presente invenção inclui divinil benzeno, bis(4-acrilóxi polietóxi fenil)propano, diacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de dietileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de polietileno glicol #200, #400 #600, diacrilato de dipropileno glicol, diacrilato do tipo poliéster (MANDA,

Nippon Kayaku Co., Ltda.) e aqueles nos quais o acrilato acima foi alterado para metacrilato) como agentes de reticulação bifuncionais.

Agentes de reticulação polifuncionais incluem
5 triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de
trimetiloletano, triacrilato de trimetilolpropano,
triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de
tetrametilolmetano, acrilato de oligoéster e metacrilato do
mesmo, 2,2-bis(4-metacrilóxi, polietóxifenil)propano,
10 dialil ftalato, trialil cianurato, trialil isocianurato e
triali trimeritato.

(Método de agregação por polimerização em emulsificação)

No método de agregação por polimerização em
emulsificação, o toner é obtido através de dispersão e/ou
15 emulsificação da fase oleosa ou uma fase monomérica
compreendendo pelo menos a composição de toner ou o
precursor de composição de toner no meio à base de água
para granular.

O toner para a revelação de imagem de carga
20 eletrostática da presente invenção pode exercer facilmente
os efeitos da presente invenção quando produzido através do
método de agregação por polimerização em emulsificação no
qual a resina é feita através da polimerização em
emulsificação, é hetero-agregado junto com a dispersão do

material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, o pigmento e o agente de liberação e, então, o toner é produzido através do método de agregação por polimerização em emulsificação de fusão e
5 integração.

O método de agregação por polimerização em emulsificação compreende uma etapa de preparo (aqui depois algumas vezes referida como uma "etapa de agregação") de uma dispersão de partículas agregada, na qual uma dispersão
10 de partícula de resina preparada através da polimerização em emulsificação, uma dispersão separadamente preparada do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos e o corante e, se necessário, uma dispersão do agente de liberação são
15 misturados e pelo menos as partículas de resina, o material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos e o corante são agregados para formar partículas agregadas e uma etapa (aqui depois referida como uma "etapa de fusão") de formação das
20 partículas de toner através de aquecimento e fusão das partículas agregadas.

Na etapa de agregação, a dispersão de partícula de resina, do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, da

dispersão de corante e, se necessário, da dispersão de agente de liberação são mutuamente misturados e as partículas de resina são agregadas para formar as partículas agregadas. As partículas agregadas são formadas
5 através de hetero-agregação e, nesse momento, é possível adicionar compostos tendo carga monovalente ou mais, tais como metais e tensoativos iônicos tendo polaridade diferente das partículas agregadas para fins de estabilização e controle dos diâmetros de
10 partícula/distribuição de tamanho de partícula das partículas agregadas.

Na etapa de fusão, a fusão é realizada através de aquecimento para uma temperatura igual a ou maior do que a temperatura de transição vítrea da resina nas partículas
15 agregadas.

Antes da etapa de fusão, uma etapa de adesão pode ser fornecida na qual partículas de adesão são formadas através da adição e mistura de outra dispersão de partículas finas à dispersão de partículas agregadas e adesão uniforme das
20 partículas finas à superfície das partículas agregadas. Ainda outra etapa de adesão pode ser fornecida na qual as partículas de adesão são formadas através de adição e mistura do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos sobre a

superfície das partículas agregadas. De modo a firmar a adesão do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, outra etapa de adesão pode ser fornecida, na qual as partículas de adesão são formadas através de adição e mistura da outra dispersão de partículas finas e adesão uniforme das partículas finas sobre a superfície das partículas agregadas após adesão do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos. Essas partículas de adesão são fundidas através de aquecimento para uma temperatura igual a ou maior do que a temperatura de transição vítrea da resina, conforme é o caso com o acima, para formar as partículas de fusão.

As partículas de fusão fundidas na etapa de fusão estão presentes como a dispersão de partícula de fusão colorida no meio à base de água. As partículas de fusão são removidas do meio à base de água em uma etapa de lavagem, bem como impurezas contaminadas são eliminadas nas etapas. Então, as partículas de fusão são secas para fornecer o toner para revelação de carga eletrostática como pós.

Na etapa de lavagem, água ácida ou água básica, em alguns casos em várias vezes com relação às partículas de fusão, é adicionada e agitada a qual é, então, filtrada para fornecer um teor de sólidos. Água purificada várias

vezes com relação ao teor de sólidos é adicionada aos mesmos os quais são, então, filtrados. Esse processo é repetido várias vezes até que o pH do filtrado após a filtração se torne acima de 7 para fornecer partículas de toner coloridas. Na etapa de secagem, as partículas de toner obtidas na etapa de lavagem são secas em uma temperatura menor do que a temperatura de transição vítrea. Nesse momento, se necessário, ar de secagem é circulado ou o aquecimento é realizado sob vácuo.

10 Na presente invenção, de forma a estabilizar a dispersibilidade da dispersão de partícula de resina, da dispersão de corante e da dispersão de agente de liberação, o composto alicíclico do sal de metal orgânico o qual é o emulsificante da presente invenção pode ser usado
15 diretamente. Contudo, quando, em virtude da estabilidade pH-dependente da dispersão de corante e da dispersão de agente de liberação, a dispersibilidade nem sempre é estável sob uma condição básica, o tensoativo, em alguma quantidade, pode ser usado em virtude da estabilidade com o
20 tempo da dispersão de partícula de resina.

O tensoativo inclui, por exemplo, tensoativos aniônicos, tais como tensoativos à base de sal de éster de sulfato, à base de sal de sulfonato, à base de éster de fosfato e à base de sabão, tensoativos catiônicos, tais

como tensoativos do tipo sal de amina e do tipo sal de amônio quaternário, tensoativos não-iônicos, tais como tensoativos à base de polietileno glicol, à base de aduto de óxido de alquilfenoletileno e tensoativos à base de álcool polivalente. Dentre os mesmos, o tensoativo iônico é preferível e o tensoativo aniônico e o tensoativo catiônico são mais preferíveis. No toner da presente invenção, o tensoativo aniônico tem uma forte força de dispersão e é excelente quanto à dispersibilidade das partículas de resina e do corante e o tensoativo catiônico é vantajoso como o tensoativo para dispersar o agente de liberação. O tensoativo não-iônico é, de preferência, combinado com o tensoativo aniônico ou o tensoativo catiônico. Os tensoativos podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais.

Exemplos específicos do tensoativo aniônico incluem sabões de ácido graxo, tais como laurato de potássio, oleato de sódio e óleo de mamona de sódio; ésteres de sulfato, tais como octil sulfato, lauril sulfato e nonilfenil éter sulfato; alquil naftaleno sulfonato de sódio, tais como lauril sulfonato, dodecilbenzeno sulfonato, triisopropil naftaleno sulfonato, dibutil naftaleno sulfonato; sais de sulfonato, tais como condensado de naftaleno sulfonato com formalina, monoetil

sulfo-succinato, dioctil sulfo-succinato, laurato amida sulfonato e oleato amida sulfonato; ésteres de fosfato, tais como lauril fosfato, isopropil fosfato e nonilfenil éter fosfato; sais de dialquil sulfo-succinato, tais como 5 dioctil sulfo-succinato de sódio; e sais de sulfo-succinato, tal como lauril sulfo-succinato dissódico.

Exemplos específicos do tensoativo catiônico incluem sais de amina, tais como sais de hidrocloreto de lauril amina, sais de hidrocloreto de estearil amina, sais de 10 acetato de oleil amina, sais de acetato de estearil amina e sais de acetato de estearilaminopropil amina, sais de amônio quaternário, tais como cloreto de lauriltrimetil amônio, cloreto de dilaurildimetil amônio, cloreto de diestearil amônio, cloreto de diestearilmetil amônio, 15 cloreto de laurildihidróxidietilmetil amônio, cloreto de oleilbispolioxietilenometil amônio, eto-sulfato de lauroilaminopropildimetiletal amônio, perclorato de lauroilaminopropildimetilhidróxietil amônio, cloreto de alquil benzenodimetil amônio e cloreto de alquil trimetil 20 amônio.

Exemplos específicos de tensoativo não-iônico incluem alquil éteres, tais como polioxietileno octil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno estearil éter e polioxietileno oleil éter, alquil fenil éteres, tais como

polioxietileno octilfenil éter e polioxietileno nonilfenil éter; alquil ésteres, tais como laurato de polioxietileno, estearato de polioxietileno e oleato de polioxietilano, alquil aminas, tais como polioxietileno laurilamino éter, 5 polioxietileno estearilamino éter, polioxietileno oleilamino éter, polioxietileno amino éter de soja e polioxietileno amino éter de sebo de carne; alquil amidas, tais como polioxietileno laurato amida, polioxietileno estearato amida e polioxietileno oleato amida; éteres de 10 óleo vegetal, tais como polioxietileno éter de óleo de mamona e polioxietileno éter de óleo de colza; alcanol amidas, tais como laurato dietanol amida, estearato dietanol amida e oleato dietanol amida; sorbitan éster éteres, tais como monolaurato de polioxietileno sorbitan, 15 monopalmitato de polioxietileno sorbitan, monoestearato de polioxietileno sorbitan e monooleato de polioxietileno sorbitan.

O teor do tensoativo em cada dispersão poderia ser um ponto em que não iniba as características da presente 20 invenção e é geralmente uma pequena quantidade, cerca de 0,01% em peso a cerca de 1% em peso, de preferência 0,02% em peso a 0,5% em peso e, mais preferivelmente, 0,1% em peso a 0,2% em peso. Quando o teor é menor do que 0,01% em peso, a agregação algumas vezes ocorre particularmente no

estado no qual o pH da dispersão de partícula de resina não é suficientemente básico. No caso da dispersão de corante e da dispersão de agente de liberação, seu teor é de 0,01% em peso a 10% em peso, de preferência 0,1% em peso a 5% em peso e, mais preferivelmente, 0,5% em peso a 0,2% em peso. Quando o teor é menor do que 0,01% em peso, partículas são liberadas em virtude do fato de que a estabilidade quando de agregação é diferente entre as partículas. Quando ele excede a 10% em peso, a distribuição de tamanho de partícula das partículas se torna ampla e o controle do diâmetro de partícula se torna difícil, o que não é preferível.

No toner da presente invenção, é possível adicionar outras partículas finas, tais como agentes de adição interna, agentes para controle de carga, partículas inorgânicas, partículas orgânicas, lubrificantes e agentes de polimento além da resina, do corante e do agente de liberação.

O agente de adição interna é usado em uma extensão a qual não inibe a propriedade de carga como uma propriedade do toner e inclui, por exemplo, metais e ligas de ferrita, magnetita, ferro reduzido, cobalto, manganês e níquel e materiais magnéticos, tais como compostos contendo esses metais.

O agente para controle de carga não está particularmente limitado e, no toner colorido, aqueles os quais são incolores ou levemente coloridos são, de preferência, usados. Por exemplo, compostos de sal de amônio quaternário, compostos à base de nigrosina, corantes compostos de um complexo com alumínio, ferro ou cromo e pigmentos à base de trifenilmetano são usados.

As partículas inorgânicas incluem, por exemplo, todas as partículas de sílica, titânia, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, carbonato de tricálcio e óxido de cério tipicamente usados como um agente de adição externo para a superfície do toner. As partículas orgânicas incluem, por exemplo, todas as partículas de resinas baseadas em vinila, resinas de poliéster e resinas de silicone tipicamente usadas como um agente de adição externa para a superfície do toner. O lubrificante inclui, por exemplo, amida de ácido graxo, tal como bis-estearato amida de etileno e oleato amida e sais de metal de ácido graxo, tal como estearato de cálcio. O agente de polimento inclui, por exemplo, sílica, alumina e óxido de cério antes mencionados.

Quando a dispersão de partícula de resina, a dispersão do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, a dispersão de

corante e a dispersão de agente de liberação são misturados conforme descrito acima, o teor de corante deverá ser de 50% em peso ou menos e está, de preferência, na faixa de 2% em peso a 40% em peso. O teor de material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos está, de preferência, na faixa de 0,05% em peso a 10% em peso. O teor dos outros componentes poderia ser até o ponto o qual não inibe o objetivo da presente invenção e é geralmente uma quantidade extremamente pequena e, especificamente, está na faixa de 0,01% em peso a 5% em peso e, de preferência, na faixa de 0,5% em peso a 2% em peso.

Na presente invenção, o meio à base de água é usado como o meio de dispersão da dispersão de partícula de resina, a dispersão do material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte foi trocada por íons orgânicos, da dispersão de corante, da dispersão de agente de liberação e da dispersão dos outros componentes. Exemplos específicos do meio à base de água incluem, por exemplo, água, tal como água destilada e água com troca de íons, e álcool. Esses podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais.

Na etapa de preparo da dispersão de partícula agregada da presente invenção, as partículas agregadas podem ser

preparadas através de ajuste da força de emulsificação do emulsificante com pH para produzir a agregação. Simultaneamente, um agente de agregação pode ser adicionado, para o método para obter as partículas

5 agregadas estável e rapidamente e obter as partículas agregadas tendo uma distribuição de tamanho de partícula mais limitada. O agente de agregação é, de preferência, um composto tendo uma carga monovalente ou mais e inclui, especificamente tensoativos solúveis em água, tais como

10 tensoativos não-iônicos; ácidos, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético e ácido oxálico; sais de metal de ácidos inorgânicos, tais como cloreto de magnésio, cloreto de sódio, sulfato de alumínio, sulfato de cálcio, sulfato de amônio, nitrato de

15 alumínio, nitrato de prata, sulfato de cobre e carbonato de sódio; sais de metal de ácidos graxos ou ácidos aromáticos, tais como acetato de sódio, formato de potássio, oxalato de sódio, ftalato de sódio e salicilato de potássio; sais de metal de fenol, tal como fenolato de sódio; sais de metal

20 de aminoácidos; sais de ácido inorgânico ou amins aromáticas, tais como sais de hidrocloreto de trietanolamina e sais de hidrocloreto de anilina.

Considerando a estabilidade das partículas agregadas, a estabilidade ao calor e o tempo do agente de agregação e

eliminação quando da lavagem, o sal de metal do ácido inorgânico é preferível em termos de desempenho e uso.

A quantidade desses agentes de agregação a ser adicionado varia dependendo da valência da carga, é sempre
5 uma pequena quantidade e é cerca de 3% em peso ou menos no caso da carga monovalente, cerca de 1% em peso ou menos no caso da carga bivalente, cerca de 0,5% em peso ou menos no caso da carga trivalente. Uma menor quantidade do agente de agregação a ser adicionada é mais preferível e o composto
10 tendo a maior valência é mais adequado porque a quantidade a ser adicionada pode ser reduzida.

O método para dispersão não está particularmente limitado e equipamentos publicamente disponíveis, tais como o modo de cisalhamento em baixa velocidade, o modo de
15 cisalhamento em alta velocidade, o modo de atrito, o modo a jato de alta pressão e o modo ultra-sônico podem ser aplicados. O modo de cisalhamento em alta velocidade é preferível para tornar o diâmetro de partícula da dispersão de 2 μm a 20 μm . Quando uma máquina de dispersão no modo de
20 cisalhamento em alta velocidade é usada, a frequência de rotação não está particularmente limitada sendo, tipicamente, de 1.000 rpm a 30.000 rpm e, de preferência, é de 5.000 rpm a 20.000 rpm. O tempo de dispersão não está particularmente limitado e, no caso de um sistema de

batelada é, tipicamente, de 0,1 minuto a 5 minutos. A temperatura quando de dispersão é, tipicamente, de 0°C a 150°C (pressurizado) e, de preferência, 40°C a 98°C.

Uma maior temperatura é preferível porque a viscosidade da dispersão composta de poliéster uréia-modificado e do pré-polímero (A) é baixa e a distribuição é fácil.

A quantidade do meio à base de água a ser usada é, tipicamente, de 50 partes em peso a 2.000 partes em peso e, de preferência, 100 partes em peso a 1.000 partes em peso com relação a 100 partes em peso da composição de toner compreendendo poliéster, tal como poliéster uréia-modificado e pré-polímero (A). Quando ela é menor do que 50 partes em peso, o estado disperso da composição de toner é pobre e as partículas de toner tendo os diâmetros de partícula desejados não são obtidas. Quando ela excede a 2.000 partes em peso, ela não é econômica. O dispersante pode ser usado se necessário. É preferível usar o dispersante porque a distribuição de tamanho de partícula se torna maior e a dispersão é estável.

Vários dispersantes são usados de forma a emulsificar ou dispersar a fase oleosa na qual a composição de toner foi dispersa no líquido contendo a água. Tal dispersante inclui tensoativos, dispersantes de partícula fina

inorgânica e dispersantes de partícula fina poliméricos.

Os tensoativos incluem tensoativos aniônicos, tais como sais de alquilbenzeno sulfonato, sais de olefino sulfonato e sais de fosfato, tensoativos catiônicos, tais como aqueles do tipo sal de amina, tais como sais de alquilamina, derivados de ácido graxo de álcool, derivados de ácido graxo de poliamina e imidazolina e aqueles do tipo sal de amônio quaternário, tais como sais de alquiltrimetil amônio, sais de dialquildimetil amônio, sais de alquildimetilbenzil amônio, sais de piridínio, sais de alquil isoquinolínio e cloreto de benzetônio, tensoativos não-iônicos, tais como derivados de amida de ácido graxo e derivados de álcool polivalente e tensoativos anfóliticos, tais como alanina, dodecildi(aminoetil)glicina, di(octilaminoetil)glicina e N-alquil-N,N-dimetilamônio betaína.

Usando o tensoativo tendo um grupo fluoroalquila, é possível obter o efeito em uma quantidade extremamente pequena. Os tensoativos aniônicos tendo um grupo fluoroalquila usados de preferência incluem ácidos fluoroalquil carboxílicos tendo 2 a 10 átomos de carbono e sais de metal dos mesmos, perfluorooctano-sulfonil glutamato dissódico, 3-[ômega-fluoroalquil(C6 a C11)óxi]-1-alquil(C3 a C4) sulfonato de sódio, 3-[ômega-fluoroalcanoil

(C6 a C8)-N-etilamino]-1-propano sulfonato de sódio, (C11 a C20) ácidos fluoroalquil carboxílicos e sais de metal dos mesmos, (C7 a C13) ácidos perfluoroalquil carboxílicos e sais de metal dos mesmos, (C4 a C12) ácidos perfluoroalquil sulfônicos e sais de metal dos mesmos, dietanol amida de ácido perfluorooctano sulfônico, N-propil-N-(2-hidróxi-5 etil)perfluoroactano-sulfonamida, sais de perfluoroalquil (C6 a C10) sulfonamidapropiltrimetil amônio, sais de perfluoroalquil (C6 a C10)-N-etil-sulfonil glicina e ésteres de monoperfluoroalquil (C6 a C16) etil fosfato.

Marcas comerciais incluem Surflon S-111, S-112, S-113 (fornecidos pela Asahi Glass Co., Ltda.), Fullard FC-93, FC-95, FC-98, FC-129 (fornecidos pela Sumitomo 3M Ltda.), 15 Unidain DS-101, DS-102 (fornecidos pela Daikin Industries, Ltda.), Megafac F-110, F-120, F-113, F-191, F-812, F-833 (fornecidos pela Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated), F-Top EF-102, 103, 104, 105, 112, 123A, 123B, 306A, 501, 201, 204 (fornecidos pela Tochem Products 20 Co., Ltda.), Ftergent F-100, F-150 (fornecidos pela Neos Corporation).

Os tensoativos catiônicos incluem ácidos de amina primária, secundária ou secundária alifática, sais de amônio quaternário alifático, tais como sais de

perfluoroalquil (C6 a C10) sulfonamida propiltrimetil amônio, sais de benzalcônio alifático, cloreto de benzetônio, sais de piridínio e sais de imidazólio, como as marcas comerciais, Surflon S-121 (fornecido pela Asahi Glass Co., Ltda.), Fullard FC-135 (fornecido pela Sumitomo 3M Ltda.), Unidain DS-202 (fornecido pela Daikin Industries, Ltda.), Megafac F-150, F-824 (fornecidos pela Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated), F-Top EF-132 (fornecidos pela Tochem Products Co., Ltda.) e Ftergent F-300 (fornecido pela Neos Corporation).

Como os dispersantes de composto inorgânico dificilmente solúveis, fosfato de tricálcio, carbonato de cálcio, óxido de titânio, sílica coloidal e hidróxiapatita podem ser usados.

Foi confirmado que o polímero de partícula fina tem o mesmo efeito que o dispersante inorgânico. Por exemplo, partículas finas de polímero MMA de 1 μm e 3 μm , partículas finas de estireno de 5 μm e 2 μm , polímero de partículas finas de estireno-acrilonitrilo de 1 μm (PB-200H [fornecido pela Kao Corporation], SGP [fornecido pela Soken], Teclmopolymer SB [fornecido pela Sekisui Chemical Co., Ltda.], SGP-3G [fornecido pela Soken], Micropearl [Sekisui Fine Chemical]) são incluídos.

Como o dispersante utilizável através de combinação com o dispersante inorgânico acima e polímero de partículas finas, gotículas líquidas de dispersão podem ser estabilizadas através de um colóide de proteção à base de polímero. Por exemplo, ácidos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico ou ácido cianoacrílico ou ácido cianometacrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido maléico e anidrido de ácido maléico; ou monômero (met)acrílico tendo um grupo hidroxila, por exemplo, p-hidróxiethyl acrilato, p-hidróxiethyl metacrilato, p-hidróxiethyl acrilato, p-hidróxiethyl metacrilato, hidróxiethyl acrilato, hidróxiethyl metacrilato, 3-cloro-hidróxiethyl acrilato, 3-cloro-hidróxiethyl metacrilato, dietileno glicol monoacrilato éster, dietileno glicol monometacrilato éster, monoacrilato éster de glicerina, monometacrilato éster de glicerina, N-metilol acrilamida e N-metilol metacrilamida; álcool ou éteres vinílicos com álcool vinílico, por exemplo, vinil metil éter, vinil etil éter e vinil propil éter ou ésteres de compostos contendo álcool vinílico e um grupo carboxílico, por exemplo, acetato de vinila, propionato de vinila e butirato de vinila, homopolímeros ou copolímeros dos mesmos tendo átomos de nitrogênio ou heterociclos dos mesmos, por exemplo, acrilamida, metacrilamida, acrilamida de diacetona

ou compostos de metilol dos mesmos, cloretos, tais como cloreto de ácido acrílico e cloreto de ácido metacrílico, vinil piridina, vinil pirrolidona, vinil imidazol e etileno imina, compostos à base de polioxietileno, tais como
5 polioxietileno, polioxipropileno, polioxietileno
alquilamina, polioxipropileno alquilamina, polioxietileno
alquilamida, polioxipropileno alquilamida, polioxietileno
nonilfenil éter, polioxietileno laurilfenil éter,
polioxietileno estearilfenil éter e polioxietileno
10 nonilfenil éster; e celuloses, tais como metilcelulose,
hidróxietilcelulose e hidróxipropilcelulose e semelhantes
podem ser usados.

As partículas de toner com formato alterado podem ser
feitas através de agitação e constrição da dispersão
15 emulsificada resultante (reagente) em uma faixa de
temperatura constante menor do que o ponto de transição
vítrea da resina na faixa de concentração do solvente
orgânico para tornar as partículas coesas, então,
gradualmente elevando a temperatura do sistema todo com
20 agitação em fluxo laminar para remover o solvente orgânico
e realizando extração de solvente. Quando um composto, tal
como sal de fosfato de cálcio, o qual é solúvel em ácido ou
álcali é usado como o estabilizante de dispersão, o sal de
fosfato de cálcio é removido das partículas finas através

de dissolução do sal de fosfato de cálcio no ácido, tal como ácido clorídrico e, então, lavagem com água. Além disso, o sal também pode ser removido através de decomposição com uma enzima.

5 Quando o dispersante é usado, o dispersante pode permanecer sobre a superfície da partícula de toner.

Além disso, de forma a reduzir a viscosidade do dispersante contendo o componente composição de toner, é possível usar o solvente no qual o poliéster, tal como
10 poliéster uréia-modificado, e pré-polímero (A) são solúveis. É preferível usar o solvente porque a distribuição de tamanho de partícula se torna melhor.

O solvente tem, de preferência, um ponto de ebulição de menos de 100°C e é volátil em termos de fácil remoção do
15 mesmo. Como o solvente, por exemplo, tolueno, xileno, benzeno, tetracloreto de carbono, cloreto de metileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetileno, clorofórmio, monoclorobenzeno, dicloroetilideno, acetato de metia, acetato de etila, metil etil cetona e metil isobutil
20 cetona podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais. Em particular, solventes aromáticos, tais como tolueno e xileno, e hidrocarboneto halogenado, tais como cloreto de metileno, 1,2-dicloroetano, clorofórmio e tetracloreto de carbono são preferíveis. A quantidade do

solvente a ser usada é, tipicamente, de 0 parte a 300 partes, de preferência 0 parte a 100 partes e, mais preferivelmente, 25 partes a 70 partes com relação a 100 partes do pré-polímero (A). Quando o solvente é usado, o solvente é removido do reagente sob pressão atmosférica ou pressão reduzida após a reação de extensão e/ou reticulação do poliéster modificado (pré-polímero) com amina.

O tempo de reação da reação de extensão e/ou reticulação é selecionado, por exemplo, dependendo da reatividade através de combinação da estrutura com grupo isocianato reativo no pré-polímero (A) com aminas (B) e é, tipicamente, de 10 minutos a 40 horas e, de preferência, 2 horas a 24 horas. A temperatura de reação é, tipicamente, de 0°C a 150°C e, de preferência, 40°C a 98°C. Um catalisador publicamente conhecido pode ser usado se necessário. Especificamente, laurato de dibutil estanho e laurato de dioctil estanho são incluídos. Como o agente de extensão e/ou o agente de reticulação, as aminas (B) antes mencionadas são usadas.

Na presente invenção, antes de extração de solvente da dispersão (solução de reação) após a reação de extensão e/ou reticulação, é preferível que as partículas coesas sejam feitas através de agitação e constrição da dispersão em uma faixa de temperatura constante menor do que o ponto

de transição vítrea da resina na faixa de concentração do solvente orgânico, o formato é confirmado e, subseqüentemente, a extração de solvente é realizada a 10°C a 50°C. O toner tem o formato alterado através de agitação

5 do líquido antes de remoção do solvente. Essa condição não é uma condição absoluta e é necessário selecionar apropriadamente a condição. Quando a concentração do solvente orgânico contido durante a granulação é alta, através de redução da viscosidade do líquido emulsificado,

10 o formato de partícula se torna facilmente esférico quando gotículas de líquido são integradas. Quando a concentração do solvente orgânico contido durante a granulação é baixa, a viscosidade das gotículas de líquido é alta e as gotículas de líquido não formam uma partícula completa para

15 remover. Assim, é necessário ajustar a condição ótima e o formato do toner pode ser apropriadamente controlado através de seleção da condição. Além disso, é possível controlar o formato pelo teor de material inorgânico em camadas trocado com íons orgânicos. É preferível que o

20 material inorgânico em camadas trocado com íons orgânicos esteja contido a 0,05% a 10% na solução ou na dispersão em termos de sólidos. Quando seu teor é menor do que 0,05%, a viscosidade alvo da fase oleosa não é obtida e o formato alvo não é obtido. Em virtude da baixa viscosidade das

gotículas de líquido, mesmo quando as gotículas de líquido são coesas durante agitação e constrição, a partícula coesa alvo não é obtida e as gotículas de líquido se tornam esféricas. Quando ele excede a 10%, a propriedade de produção é deteriorada, a viscosidade das gotículas de líquido se torna muito alta, a partícula coesa não é obtida e, ainda, o desempenho de fixação é deteriorado.

Enquanto isso, a proporção D_v/D_n do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) pode ser controlada através de ajuste da viscosidade da camada aquosa, da viscosidade da camada oleosa, propriedades das partículas finas de resina e das quantidades a serem adicionadas. O D_v e D_n podem ser controlados ajustando as propriedades e as quantidades das partículas finas de resina a serem adicionadas.

O toner da presente invenção pode ser usado como um revelador com dois componentes. Nesse caso, o toner poderia ser usado através de combinação com um veículo magnético. A proporção do toner para o veículo contido no revelador é, de preferência, de 1 parte em peso a 10 partes em peso do toner com relação a 100 partes em peso do veículo. Como o veículo magnético, pós de ferro, pós de ferrita, pós de magnetita e veículos de resina magnética tendo o diâmetro

de partícula de cerca de 20 µm a 200 µm, os quais são convencionalmente conhecidos, podem ser usados. Materiais de revestimento incluem resinas baseadas em amino, por exemplo, resinas de uréia-formaldeído, resinas de melamina, 5 resinas de benzoguanamina, resinas de uréia, resinas de poliamida e resinas de epóxi. Também, resinas baseadas em polivinila e polivinilideno, por exemplo, resinas de acrílica, resinas de polimetil metacrilato, resinas de poliácridonitrilo, resinas de acetato de polivinila, 10 resinas de álcool polivinílico, resinas de polivinil butiral, resinas baseadas em poliestireno, tais como resinas de poliestireno e resinas de copolímero de estireno/acrílica, resinas de olefina halogenada, tais como cloreto de polivinila, resinas baseadas em poliéster, tais 15 como resinas de tereftalato de polietileno e resinas de tereftalato de polibutileno, resinas baseadas em policarbonato, resinas de polietileno, terpolímeros de fluoreto, tais como resinas de fluoreto de polivinila, fluoreto de polivinilideno, resinas de 20 politrifluoroetileno, resinas de polihexafluoropropileno, copolímero de fluoreto de vinilideno e monômero de acrílica, copolímero de fluoreto de vinilideno e fluoreto de vinila e terpolímero de tetrafluoroetileno e fluoreto de vinilideno e monômero de não-fluoreto e silicone podem ser usados. Se

necessário, pós condutivos podem estar contidos na resina de revestimento. Como o pó condutivo, pós de metal, negro de fumo, óxido de titânio, óxido de estanho e óxido de zinco podem ser usados. Esses pós condutivos têm, de preferência, o diâmetro médio de partícula de 1 μm ou menos. Quando o diâmetro médio de partícula é maior do que 1 μm , se torna difícil controlar a resistência elétrica.

O toner da presente invenção pode ser usado também como o toner magnético não usando o veículo ou como o toner não magnético.

Usando o toner da presente invenção, é possível realizar boa limpeza.

O toner seco da presente invenção é excelente quanto à propriedade de fixação em baixa temperatura, controla apropriadamente a carga, permanece em uma pequena quantidade após a transferência no aparelho usando a limpeza com lâmina e fornece uma imagem com alta qualidade e alta resolução.

Exemplos

A presente invenção será ainda descrita através dos Exemplos a seguir, mas a presente invenção não está limitada aos mesmos. Aqui, depois, "partes" indica "partes em peso".

Exemplo 1

Em uma câmara de reação equipada com um tubo de refrigeração, um agitador e um tubo de introdução de nitrogênio, 229 partes de aduto de óxido de etileno de bisfenol A a 2 moles, 529 partes de aduto de óxido de propileno de bisfenol A a 3 moles, 208 partes de ácido tereftálico, 46 partes de ácido adípico e 2 partes de óxido de dibutil estanho foram colocados e reagidos a 230°C durante 8 horas sob pressão atmosférica.

10 Subseqüentemente, a reação foi realizada sob pressão reduzida de 10 mmHg a 15 mmHg durante 5 horas. Então, 44 partes de anidrido de ácido trimelítico foram adicionadas à câmara de reação e reagidos a 180°C sob pressão atmosférica durante 2 horas para sintetizar um poliéster não
15 modificado.

A resina de poliéster não modificado resultante tinha um peso molecular numérico médio de 2.500, um peso molecular gravimétrico médio de 6.700, uma temperatura de transição vítrea de 43°C e um valor ácido de 25 mg de
20 KOH/g.

Água (1200 partes), 540 partes de negro de fumo Printex 35 (fornecido pela Degussa, quantidade de óleo absorvida DBP = 42 mL/100 mg, pH de 9,5) e 1200 partes da resina de poliéster não modificado foram misturados usando

um misturador Henschel (fornecido pela Mitsui Mining Co., Ltda.). A mistura resultante foi amassada a 150°C durante 30 minutos usando dois rolos, estendida através de aplicação de pressão e esfriada e, então, pulverizada por um pulverizador para preparar um lote mestre.

Um recipiente de reação equipado com uma barra de agitação e um termômetro, 378 partes do poliéster não modificado, 110 partes de cera de carnaúba, 22 partes de complexo de metal de salicilato E-84 (fornecido pela Orient Chemical Industries Ltda.) e 947 partes de acetato de etila foram colocados o qual foi, então, aquecido para até 80°C, mantido a 80°C durante 5 horas e esfriado para 30°C durante uma hora. Subseqüentemente, 500 partes do lote mestre e 500 partes de acetato de etila foram colocadas no recipiente de reação e misturados durante uma hora para fornecer uma solução de matéria prima.

A solução de matéria prima resultante (1324 partes) foi transferida para o recipiente de reação, usando um UltraviscomiU (fornecido pela Imex) de um moinho de esferas, glóbulos de zircônia de 0,5 mm foram cheios a 80% em volume, três passes foram realizados sob a condição de uma velocidade de envio de líquido a 1 kg/hora e uma velocidade de disco periférico de 6 m/segundo para dispersar o pigmento C.I. vermelho e a cera de carnaúba

para fornecer uma dispersão de cera.

Subseqüentemente, 1324 partes de uma solução de acetato de etila contendo 65% em peso da resina de poliéster não modificada foram adicionadas à dispersão de
5 cera. Então, 3 partes de um material inorgânico em camadas de montmorilonita (Clayton APA fornecida pela Southern Clay Products) na qual pelo menos uma parte tinha sido modificada com um sal de amônio quaternário tendo um grupo benzila foram adicionadas a 200 partes de uma dispersão
10 obtida realizando um passe usando o UltraviscomiU sob a mesma condição conforme acima e agitada usando o T. K. Homodisper fornecido pela Tokushu Kika Kogyo Co. Ltda. durante 30 minutos para fornecer uma dispersão de materiais de toner.

15 A viscosidade da dispersão resultante dos materiais de toner foi medida como segue.

Usando um reômetro do tipo paralelo AR200 (fornecido pela DA Instruments Japan) compreendendo uma placa paralela com um diâmetro de 20 μm , um vão foi ajustado a 30 μm , após
20 a adição de uma força de cisalhamento em uma velocidade de cisalhamento de 30.000 segundos⁻¹ a 25°C à dispersão dos materiais de toner, a viscosidade (viscosidade A) foi medida quando a velocidade de cisalhamento foi alterada de 0 segundo⁻¹ para 70 segundos⁻¹ durante 20 segundos. Usando o

reômetro do tipo paralelo AR200, a viscosidade (viscosidade B) foi medida quando a força de cisalhamento foi adicionada em uma velocidade de cisalhamento de $30.000 \text{ segundos}^{-1}$ a 25°C durante 30 segundos à dispersão dos materiais de toner. Esse resultado é mostrado na Tabela 1.

Em um recipiente de reação equipado com um tubo de refrigeração, um agitador e um tubo de introdução de nitrogênio, 628 partes de aduto de óxido de etileno de bisfenol A a 2 moles, 81 partes de aduto de óxido de propileno de bisfenol A a 2 moles, 283 partes de ácido tereftálico, 22 partes de ácido trimelítico e 2 partes de óxido de dibutil estanho foram adicionadas e reagidas a 230°C durante 8 horas sob pressão atmosférica. Subseqüentemente, a reação foi realizada sob pressão reduzida de 10 mmHg a 15 mmHg durante 5 horas para sintetizar uma resina de poliéster intermediária.

A resina de poliéster intermediária resultante tinha um peso molecular numérico médio de 2.100, um peso molecular gravimétrico médio de 9.500, uma temperatura de transição vítrea de 55°C , um valor ácido de 25 mg de KOH/g e um valor de hidroxila de 51 mg de KOH/g.

Subseqüentemente, em um recipiente de reação equipado com um tubo de refrigeração, um agitador e um tubo de introdução de nitrogênio, 410 partes da resina de poliéster

intermediária, 89 partes de diisocianato de isoforona e 500 partes de acetato de etila foram colocadas e reagidas a 110°C durante 5 horas para sintetizar um pré-polímero. O teor de isocianato no pré-polímero resultante era de 1,53% em peso.

Em um recipiente de reação equipado com uma barra de agitação e um termômetro, 170 partes de isoforona diamina e 75 partes de metil etil cetona foram colocadas e reagidas a 50°C durante 5 horas para sintetizar um composto de cetimina. O composto de cetimina resultante tinha um valor de amina de 418 mg de KOH/g.

Em um recipiente de reação, 749 partes da dispersão dos materiais de toner, 115 partes do pré-polímero e 2,9 partes do composto de cetimina foram colocadas e misturadas usando um homo-misturador no modo TK (fornecido pela Tokushu Kika) a 5.000 rpm durante um minuto para fornecer uma mistura de fase oleosa.

Em um recipiente de reação equipado com uma barra de agitação e um termômetro, 683 partes de água, 11 partes de Eleminol RS-30 (sal de sódio de éster de sulfato de aduto de óxido de etileno de ácido metacrílico) (fornecido pela Sanyo Chemical Industries, Ltda.), 83 partes de ácido metacrílico, 110 partes de butil acrilato e 1 parte de persulfato de amônio foram colocadas e agitadas a 400 rpm

durante 15 minutos para fornecer uma emulsão líquida. A emulsão líquida foi aquecida para 75°C e reagida durante 5 horas. Subseqüentemente, 30 partes de uma solução aquosa de 1% em peso de persulfato de amônio foram adicionadas e a

5 maturação foi realizada a 75°C durante 5 horas para preparar uma dispersão de partícula de resina.

(Diâmetros de partícula e distribuição de diâmetros de partícula dispersas de partículas dispersóides em líquido de material de toner)

10 Na presente invenção, diâmetros de partículas dispersóides e distribuição de diâmetros de partícula dispersas no líquido de material de toner foram medidos usando um "Microtrack UPA-150" (fornecido pela Nikkiso) e analisados usando um software de análise, Microtrack

15 Particle Size Analyzer Ver. 10.1.3-016EE (fornecido pela Nikkiso). Especificamente, o líquido de material de toner, então, o solvente usado para fazer o líquido de material de toner, foram adicionados em uma garrafa para amostra de 30 mL feita de vidro para preparar uma dispersão a 10% em

20 massa. A dispersão resultante foi tratada usando um dispositivo de distribuição ultra-sônico W-113 MK-II (fornecido pela Honda Electronics Co., Ltda.) durante 2 minutos.

Usando o solvente utilizado para fazer o líquido de

material de toner, um valor de base foi adicionado foi medido, então, a dispersão foi gotejada e o diâmetro de partícula dispersa foi medida sob a condição de modo que os valores de carregamento de amostra no dispositivo estivessem na faixa de 1 a 10. No presente método de medição, é importante medir sob a condição de que os valores de carregamento de amostra no dispositivo estejam na faixa de 1 a 10 em termos de medição da reprodutibilidade do diâmetro de partícula dispersa. De forma a manter o valor de carregamento da amostra, é necessário ajustar a quantidade da dispersão a ser gotejada.

As condições de medição e análise foram ajustadas como segue.

15 Modo de distribuição: volume, seleção de divisão de diâmetro de partícula: padrão, número de canais: 44, tempo de medição: segundos, número de medição: uma, permeabilidade de partícula: permeável, formato de partícula: não esférico, densidade: 1 g/cm³.

20 Como o valor do índice de refração do solvente, o valor para o solvente usado para o líquido de material de toner entre os valores descritos no "Guideline for input conditions upon measurement" publicado pela Nikkiso foram usados.

Água (990 partes), 83 partes da dispersão de partícula de resina, 37 partes de Eleminol MON-7 (fornecido pela Sanyo Chemical Industries, Ltda.), uma solução aquosa de 48,5% em peso de dissulfonato de dodecildifenil éter de sódio, 135 partes de Serogen BS-H-3 (fornecido pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.), uma solução aquosa de 1% em peso de um dispersante polimérico, carbóximetilcelulose de sódio e 90 partes de acetato de etila foram misturadas e agitadas para fornecer um meio à base de água.

10 A mistura de fase oleosa (867 partes) foi adicionada a 1200 partes do meio à base de água o qual foi, então, misturado a 3000 rpm usando o homo-misturador no modo TK durante 20 minutos para preparar uma dispersão (pasta emulsificada).

15 Subseqüentemente, em um recipiente de reação equipado com uma barra de agitação e um termômetro, a pasta emulsificada foi colocada, extração de solvente foi realizada a 30°C durante 8 horas e a maturação foi realizada a 45°C durante 4 horas para fornecer uma pasta de
20 dispersão.

O diâmetro volumétrico médio de partícula (Dv) e o diâmetro numérico médio de partícula (Dn) do toner da presente invenção foram medidos usando um dispositivo de medição de tamanho de partícula Multisizer III fornecido

pela Beckman Coulter em um diâmetro de abertura de 100 μm e analisados pelo software de análise (Beckman Coulter Multisizer 3 Versão 3.51). Especificamente, 0,5 mL de 100% em peso do tensoativo (sal de alquilbenzeno sulfonato, Neogen SC-A: fornecido pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.) foram adicionados a um béquer de 100 mL com sal de sulfonato, então, 0,5 g de cada toner foram adicionados e misturados usando uma micro-espátula e 80 mL de água com troca de íons foram adicionados. A dispersão resultante foi tratada usando um dispositivo de dispersão ultra-sônico W-113 MK-II (fornecido pela Honda Electronics Co., Ltda.) durante 10 minutos. A dispersão foi medida usando o Multisizer III e usando Isoton III (fornecido pela Beckman Coulter) como a solução para medição. A dispersão de amostra de toner foi gotejada de modo que a concentração no dispositivo indicasse $8 \pm 2\%$ na medição. No presente método de medição, é importante fazer uma concentração de $8 \pm 2\%$ em termo de reprodutibilidade de medição. Nenhum erro é produzido no diâmetro de partícula nessa faixa.

20 A pasta de dispersão (100 partes em peso) foi filtrada sob pressão reduzida, subseqüentemente 100 partes da água com troca de íons foram adicionadas ao bolo de filtração e misturados a 12.000 rpm usando o homo-misturador no modo TK

durante 10 minutos. Ácido clorídrico (10% em peso) foi adicionado a bolo de filtração resultante para ajustar o pH para 2,8 e misturado a 12.000 rpm usando o homo-misturador no modo TK durante 10 minutos e, então, filtrado.

5 A água com troca de íons (300 partes) foi adicionada ao bolo de filtração resultante e misturada a 12.000 rpm usando o homo-misturador no modo TK durante 10 minutos e isso foi repetido para obter um bolo de filtração final.

10 O bolo de filtração final foi seco usando um secador do tipo blindado a 45°C durante 48 horas e peneirado com uma malha tendo aberturas de 75 µm para fornecer partículas de base de toner.

15 Sílica hidrofóbica (1,0 parte) e óxido de titânio hidrofóbico (0,5 partes) como agentes externamente adicionados foram adicionados a 100 partes das partículas de base de toner resultantes e misturados usando um misturador Henschel (fornecido pela Mitsui Mining Co., Ltda.) para produzir o toner.

Exemplo 2

20 O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que a quantidade do material inorgânico em camadas trocado (marca comercial: Clayton APA) a ser adicionado foi trocado de 3 partes a 0,1 parte.

Exemplo 3

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que Clayton APA foi trocado por um material inorgânico em camadas de montmorilonita (Clayton HY fornecido pela Southern Clay Products), no qual pelo menos uma parte tinha sido modificada com um sal de amônio tendo um grupo polioxietileno.

Exemplo 4

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que a quantidade de Clayton APA a ser adicionada foi trocada de 3 partes para 1,4 partes.

Exemplo 5

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que a quantidade de Clayton APA a ser adicionada foi alterada de 3 partes para 4 partes.

Exemplo 6

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que a quantidade de Clayton APA a ser adicionada foi trocada de 3 partes para 6 partes.

Exemplo 7

(Preparo da dispersão de corante (1))

Negro de fumo (fornecido pela Degussa: Printex 35), 125 partes, Ajisper PB821 (fornecido pela Ajinomoto Fine Techno), 18,8 partes e acetato de etila (fornecida pela Wako Pure Chemical Industries

Ltda.), 356,2 partes, foram dissolvidos/dispersos usando Ultraviscomill (fornecido pela Imex) para preparar uma dispersão de corante (1) (dispersão contendo pigmento preto).

5 (Preparo de dispersão de agente de liberação)

- Preparo de dispersão de agente de liberação (1)
(componente de cera A)

30 partes de cera de carnaúba (ponto de fusão: 83°C, valor ácido: 8 mg de KOH/g, grau de saponificação: 80 mg de
10 KOH/g) e 270 partes de acetato de etila (fornecido pela Wako Pure Chemical Industries Ltda.) foram pulverizados usando um Ultraviscomill (fornecido pela Imex) para preparar uma dispersão de agente de liberação (1).

- Preparo de material inorgânico em camadas trocado por
15 cátion orgânico (dispersão de agente de alteração de formato A)

30 partes de Clayton APA (fornecido pela Southern Clay Products) e 270 partes de acetato de etila (fornecido pela Wako Pure Chemical Industries Ltda.) foram pulverizados a
20 úmido usando um Ultraviscomill (fornecido pela Imex) para preparar uma dispersão de agente de alteração de formato A.
Poliéster (1)

350 partes de resina de poliéster composta de aduto de óxido de propileno de bisfenol A, aduto de óxido de etileno

de bisfenol A e um derivado de ácido tereftálico (Mw de 50.000, Mn de 3.000, valor ácido de mg de KOH/g, valor de hidroxila de 27 mg de KOH/g, Tg de 55°C e ponto de amolecimento de 112°C), 237 partes de dispersão de corante
5 (1), 72 partes de dispersão de agente de alteração de formato A, 304 partes de dispersão de agente de liberação (1) e 17,8 partes de partículas finas de óxido de silício hidrofóbica (R972 fornecida pela Aerosil) foram misturados e totalmente agitados até estarem uniformes (essa solução
10 foi denominada a solução A).

Enquanto isso, 100 partes de uma dispersão de carbonato de cálcio na qual 40 partes de partículas de carbonato de cálcio tinham sido dispersas em 60 partes de água e 200 partes de uma solução aquosa de Serogen BS-H a
15 1% (fornecida pela Daiich Kogyo Seiyaku Co., Ltda) e 157 partes de água foram agitadas usando o TK Homodisper modelo F (fornecido pela Primix) (essa solução foi denominada a solução B). Além disso, usando o TK Homomixer Mark 2 modelo F (fornecido pela Primix), 345 partes da solução B e 250
20 partes da solução A foram agitadas a 10.000 rpm durante 2 minutos para suspender a mistura e subseqüentemente agitadas em temperatura ambiente em pressão atmosférica usando um agitador do tipo propulsor durante 48 horas para remover o solvente. Subseqüentemente, ácido clorídrico foi

adicionado para remover o carbonato de cálcio, então, a mistura foi lavada com água, seca e classificada para fornecer o toner. O diâmetro médio de partícula do toner era de 6,2 μm .

5 Exemplo 8

(Preparo de resina sem solvente)

Uma solução monomérica misturada na qual 100 partes em peso de estireno e 0,7 partes em peso de peróxido de di-
terc-butila tinham sido misturados uniformemente foi
10 continuamente adicionada em 30 minutos em uma autoclave
compreendendo um agitador controlado a 215°C e um
dispositivo de aquecimento e um dispositivo de resfriamento
e mantida durante 30 minutos com manutenção da temperatura
a 215°C para fornecer uma resina sem solvente. A resina
15 resultante sem solvente tinha um pico de peso molecular M_p
de 4.150 e um peso molecular gravimétrico médio M_w de
4.800.

(Preparo de dispersão emulsificada de resina)

Em um recipiente equipado com um agitador e uma bomba,
20 27 partes em peso de água destilada e uma parte em peso do
emulsificante aniônico (marca comercial: Neogen SC-A
fornecida pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.) foram
colocadas, agitadas e dissolvidas e subseqüentemente uma
solução monomérica misturada composta de 75 partes em peso

de estireno, 25 partes em peso de butil acrilato e 0,05 partes em peso de divinil benzeno foram agitadas e gotejadas para fornecer uma dispersão emulsificada de monômero.

5 Subseqüentemente, em um recipiente de reação resistente à pressão equipado com um agitador, um indicador de pressão, um termômetro e uma bomba, 120 partes em peso de água destilada foram colocadas, no interior do mesmo foi substituído por nitrogênio, então, a temperatura foi
10 elevada para 80°C, 5% em peso da dispersão emulsificada de monômero acima foi adicionado ao recipiente de reação resistente à pressão, ainda 1 parte em peso de uma solução aquosa de 2% em peso de persulfato de potássio foi adicionada à mesma para realizar uma polimerização inicial
15 a 80°C. Após término da polimerização inicial, a temperatura foi elevada para 85°C, a dispersão emulsificada de monômero restante e 4 partes de persulfato de potássio a 2% em peso foram adicionadas durante 3 horas, subseqüentemente, mantida na mesma temperatura para
20 fornecer uma solução emulsificada de resina à base de estireno com um diâmetro de partícula de 15 μm e uma concentração de sólidos de 40%. A dispersão emulsificada de resina resultante tinha uma alta taxa de conversão de polimerização e pode ser estavelmente polimerizada. Como um

resultado de separação da resina através de centrifugação da dispersão de resina emulsificada e análise dos pesos moleculares, o peso molecular gravimétrico médio M_w foi de 950.000 e o pico de peso molecular M_p era de 700.000.

5 Usando um amassador contínuo (marca comercial: amassador KRC fornecido pela Kurimoto Ltda.), 100 partes em peso da resina sem solvente e 135 partes em peso da dispersão emulsificada de resina foram continuamente misturadas e água foi removida através de aquecimento em
10 uma temperatura de camisa de 215°C para fornecer um produto amassado desidrato por evaporação no qual o teor de água era de 0,1% ou menos. O teor de monômero residual no produto amassado desidratado por evaporação resultante era de 0,1% ou menos. Após esfriar, o produto amassado
15 desidratado por evaporação foi grosseiramente pulverizado usando um moinho de martelo e, então, finamente pulverizado usando um moinho a jato para fornecer uma resina de estireno/acrila (1).

A manipulação foi realizada da mesma forma conforme no
20 Exemplo 7, exceto que o poliéster (1) no Exemplo 7 foi trocado para a resina de estireno/acrila (1).

Exemplo 9

Na_3PO_4 (5 partes em massa) foi introduzido em 500 partes em massa, o qual foi, então, aquecido a 60°C e

subseqüentemente agitado usando um agitador em alta velocidade Clearmix (fornecido pela M Technique, velocidade periférica de m/s). Uma solução aquosa na qual 2 partes em massa de CaCl_2 tinha sido dissolvido em 15 partes em massa da água trocado foi rapidamente adicionada para fornecer um meio à base de água contendo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

	Monômero de estireno polimerizável	85 partes em massa
	N-butil acrilato	20 partes em massa
	Corante C.I. pigment blue 15-3	7,5 partes em massa
10	Agente para controle de carga (fornecido pela Orient Chemical Industries Ltda.)	1 parte em massa
	Resina polar, poliéster saturado (valor de ácido de 10 mg de KOH/g, peso molecular de pico de 7.500)	5 partes em massa
15	Agente de liberação, cera de éster (temperatura de pico máxima exotérmica em DSC, 72°C)	15 partes em massa
	Clayton APA (fornecido pela Southern Clay Products)	15 partes em massa
20		

Enquanto isso, os materiais acima foram aquecidos a 60°C, agitados e os respectivos materiais foram dissolvidos ou uniformemente dispersos no monômero polimerizável. 2,2'-Azobis(2,4-dimetil)valeronitrilo como um iniciador de

polimerização foi adicionado ao mesmo para preparar uma composição de monômero polimerizável.

A composição de monômero polimerizável foi introduzida em um meio à base de água, o qual foi subsequente-
5 agitado a 60°C sob uma atmosfera de nitrogênio durante 15 minutos usando o agitador de alta velocidade Clearmix (fornecido pela M Technique, velocidade periférica de 22 m/s) para gerar partículas da composição de monômero polimerizável no meio à base de água. Após dispersão, o
10 agitador foi parado e a composição foi introduzida em um aparelho para polimerização compreendendo uma asa de agitação de zona total (fornecido pela Shinko Pantec). O monômero polimerizável foi reagido a 60°C sob uma atmosfera de nitrogênio durante 5 horas com agitação da asa de
15 agitação em uma velocidade periférica máxima de 3 m/s no aparelho de polimerização. Subseqüentemente, a temperatura foi elevada para 80°C e o monômero polimerizável foi ainda reagido durante 5 horas. Após terminar a reação de polimerização, o produto foi lavado, seco e classificado
20 para fornecer o toner. O diâmetro médio de partícula das partículas de toner era de 5,8 µm.

Exemplo Comparativo 1

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que Clayton APA (fornecido pela Southern

Clay Products) não foi adicionado.

Exemplo Comparativo 2

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que a quantidade de Clayton APA (fornecido pela Southern Clay Products) foi trocado por MEK-ST-UP (Nissan Chemical Industries, Ltda.).

Exemplo Comparativo 3

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que Clayton APA (fornecido pela Southern Clay Product) foi trocado para um material inorgânico em camadas não trocado de montmorilonita (marca comercial: Kunipia fornecida pela Kunimine Industries Co., Ltda.).

Exemplo Comparativo 4

Em 1300 partes de água com troca de íons, 100 partes de composto de hidrotalcita representado pela fórmula A a seguir e 4 partes de um tensoativo aniônico (Neogen SC-A fornecido pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.) foram colocadas e emulsificadas e dispersas usando um homomisturador T.K. MARKII2.5 (fornecido pela Primix). Subseqüentemente, a mistura foi aquecida para 130°C e pressurizada a 500 kg/cm² em um PANDA 2K o qual foi operado durante 30 minutos. Então, a mistura foi esfriada e removida para fornecer uma dispersão de material inorgânico em camadas A. Essa foi seca sob pressão reduzida para

eliminar a água a fim de fornecer um material inorgânico em camadas A.

O toner foi produzido da mesma maneira conforme no Exemplo 1, exceto que Clayton APA (fornecido pela Southern Clay Product) foi trocado para o material inorgânico em camadas A.

Fórmula A: $Mg_{0,7} Al_{0,3} (OH)_2 (CO_3)_{0,15} \cdot 0,57 H_2O$

Exemplo Comparativo 5

- Exemplo de síntese de resina de poliéster

10 Ácido tereftálico (TPA) e ácido isoftálico (IPA) como ácidos carboxílicos bivalentes, polioxipropileno (2.4)-2,2-bis(4-hidróxifenil)propano (BPA-PO) e polioxietileno (2.4)-2,2-bis(4-hidróxidifenil)propano (BPA-EO) como diol aromático e etileno glicol (EG) como diol alifático foram
15 usados em proporções de composição mostradas na Tabela 2, 0,3% em peso de titanato de tetrabutila como um catalisador de polimerização foi adicionado a todos os monômeros em um frasco de separação e reagidos no frasco equipado com um termômetro, uma barra de agitação, um condensador e um tubo
20 de introdução de nitrogênio em um aquecedor com manta de aquecimento elétrico sob fluxo de nitrogênio em pressão atmosférica a 220°C durante 15 horas e a pressão foi seqüencialmente reduzida e a reação foi continuada a 10 mgHg. A reação foi acompanhada por um ponto de amolecimento

de acordo com a ASTM E28-517 e a reação foi terminada através de vácuo quando o ponto de amolecimento chegou próximo da temperatura para fornecer uma resina de poliéster linear A. A composição e valores de propriedade física (valores de propriedade) da resina sintetizada são mostrados.

Tabela 2

TPA [moles %]	34
IPA [moles %]	9
BPA-PO [moles %]	20,5
BPA-EO [moles %]	12,5
EG [moles %]	24
T _{1/2} [°C]	105
Valor ácido [mg de KOH/g]	7,2
T _g [°C]	56
M _w	6200

- Exemplo de preparo de agente de liberação e dispersão de agente de liberação

10 Cera de carnaúba modificada No. 1 (fornecida pela CERARICA NODA Co., Ltda.) (105 partes), 45 partes da resina de poliéster A e 280 partes de glóbulos de zircônia de 0,5 mm em metil etil cetona foram colocadas em um moinho de esferas (DynoMill fornecido pela Shinmaru Enterprises),

dispersas durante 2 horas, subseqüentemente removidas do moinho e um teor de sólidos foi ajustado para 20% em peso para fornecer uma dispersão fina de um agente de liberação.

- Exemplo de preparo de dispersão de corante

5 Um corante C.I.PIGMENT RED 57:1; Symuler Brilliant Carmin 6B 285 (fornecido pela Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated), a resina e glóbulos de zircônia de 0,5 mm em metil etil cetona e o teor de sólidos ajustado para 35% a 50% foram colocados no moinho de esferas (DynoMill
10 fornecido pela Shinmaru Enterprises), dispersas durante 2 horas, subseqüentemente removidas do moinho e o teor de sólidos foi ajustado para 20% em peso para fornecer uma dispersão de corante.

- Dispersão de material inorgânico em camadas

15 Um material inorgânico em camadas de montmorilonita (15 partes) (Clayton APA fornecido pela Southern Clay Products) no qual pelo menos uma parte tinha sido modificada com um sal de amônio quaternário tendo um grupo benzila foi disperso em 135 partes de metil etil cetona e
20 colocado com glóbulos de zircônia de 0,5 mm em um moinho de esferas (DynoMill fornecido pela Shinmaru Enterprises), disperso durante 2 horas, subseqüentemente removido do moinho e o teor de sólidos foi ajustado para 20% em peso para fornecer uma dispersão do material inorgânico em

camadas.

- Preparo da fase oleosa

A dispersão de corante acima, resina de poliéster e metil etil cetona foram misturados usando um Homodisper
5 (fornecido pela Primix) e o teor de sólidos foi ajustado para 50% para fazer uma fase oleosa.

A fase oleosa acima (600 partes), 100 partes da dispersão de agente de liberação, 15 partes da dispersão de material inorgânico em camadas, 57,5 partes de metil etil
10 cetona, 29,0 partes de álcool isopropílico como um acelerador de inversão de fase e 25,8 partes de uma solução aquosa de amônia foram colocadas em um recipiente cilíndrico e agitadas totalmente. Subseqüentemente, 230 partes de água são adicionadas e a temperatura do líquido
15 foi levada para 30°C e, então, a emulsificação de inversão de fase foi realizada através de gotejamento de 44 partes de água com agitação. A velocidade periférica nesse momento era de 1,2 m/s. Após continuar a agitação durante 30 minutos, a rotação foi reduzida e 400 partes de água foram
20 adicionadas. Então, o solvente foi eliminado através de destilação sob pressão reduzida e lavagem com água foi realizada através de filtração. Subseqüentemente, o bolo úmido resultante foi re-disperso em água, uma solução aquosa de ácido clorídrico a 1N foi adicionada até que o pH

da dispersão se tornasse 4 e, subseqüentemente, a lavagem com água foi realizada através de filtração. O bolo úmido obtido dessa forma foi liofilizado e classificado usando um sistema de fluxo de gás para fornecer partículas de toner tendo o diâmetro volumétrico médio de partícula de 6,5 μm e uma circularidade de 0,978. Os resultados de avaliações dos toners acima são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

	Diâmetro Médio Volumétrico de Partícula	Diâmetro Numérico Médio de Partícula	Distribuição de Tamanho de Partícula	Circularidade Média	SF1
Exemplo 1	5,1	4,9	1,04	0,947	151
Exemplo 2	4,6	4,3	1,07	0,958	128
Exemplo 3	5,5	5,0	1,10	0,953	133
Exemplo 4	5,8	5,2	1,12	0,950	138
Exemplo 5	5,2	4,8	1,08	0,938	158
Exemplo 6	5,9	5,2	1,13	0,927	195
Exemplo 7	6,2	5,0	1,24	0,958	128
Exemplo 8	5,7	4,7	1,21	0,964	131
Exemplo 9	5,8	4,4	1,32	0,961	130
Exemplo Comparativo 1	6,8	5,6	1,21	0,962	110
Exemplo Comparativo 2	4,8	4,3	1,12	0,958	128

Exemplo Comparativo 3	5,8	4,4	1,32	0,981	128
Exemplo Comparativo 4	5,4	4,7	1,15	0,982	112
Exemplo Comparativo 5	6,5	5,1	1,28	0,978	124

Tabela 1 (continuação)

	Propriedade de limpeza			Propriedade de fixação em baixa temperatura	Ofsete a quente
	Inicial	1.000 folhas	100.000 folhas		
Exemplo 1	B	B	B	A	A
Exemplo 2	B	B	B	B	A
Exemplo 3	B	B	B	B	A
Exemplo 4	B	B	B	A	A
Exemplo 5	B	B	B	A	A
Exemplo 6	B	B	B	A	B
Exemplo 7	B	B	B	B	A
Exemplo 8	B	B	B	C	A
Exemplo 9	B	B	B	B	A
Exemplo Comparativo 1	D	N.E.	N.E.	B	D
Exemplo Comparativo 2	D	N.E.	N.E.	D	C
Exemplo					

Comparativo 3	B	B	B	E	A
Exemplo					
Comparativo 4	D	N.E.	N.E	A	A
Exemplo					
Comparativo 5	D	N.E.	N.E	D	C

N.E.: incapaz de avaliar.

A partir desses resultados, descobriu-se que os toners nos Exemplos são excelentes quanto à propriedade de limpeza de uma fase inicial para longo prazo. O toner do Exemplo 5 Comparativo 1 causou um defeito na limpeza na fase inicial e não pôde ser avaliado a longo prazo.

(Métodos de avaliação e resultados de avaliação dos toners)

Com relação aos toners obtidos, o diâmetro volumétrico médio de partícula D_v , o diâmetro numérico médio de partícula D_n , a distribuição de tamanho de partícula D_v/D_n , a circularidade média, a figura de formato $Sf1$ e a propriedade de limpeza foram medidos como segue.

D_v e D_n foram medidos usando um analisador de tamanho de partícula Multisizer III (fornecido pela Beckman Coulter) em um diâmetro de abertura de 110 μm . D_v/D_n foi calculada a partir dos resultados obtidos.

Na presente invenção, um analisador de imagem de partícula do tipo fluxo (FPIA-2100 fornecido pela Sysmex) foi usado para medição do toner ultrafino e a análise foi

realizada usando o software de análise (FPIA-2100 DataProcessing Program for FPIA versão 00-10). Especificamente, 0,1 mL a 0,5 mL de 10% em peso do tensoativo (sal de alquilbenzeno sulfonato, Neogen SC-A, 5 fornecido pela Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltda.) foram adicionados a um béquer de 100 mL feito de vidro, então, 0,1 g a 0,5 g de cada toner foram adicionados e misturados usando uma micro-espátula e 80 mL de água com troca de íons foram adicionados. A dispersão resultante foi tratada 10 usando o dispositivo de dispersão Ultrasonic (fornecido pela Honda Electronics Co., Ltda.) durante 3 minutos. usando o FPIA-2100, o formato do toner e sua distribuição foram medidos na dispersão até obter a concentração de 5.000 partículas/ μ L a 15.000 partículas/ μ L.

15 No presente método de medição, é importante que a concentração da dispersão seja de 5.000 partículas/ μ L a 15.000 partículas/ μ L em termos de reprodutibilidade de medição da circularidade média. De forma a obter a concentração acima da dispersão, é necessário alterar a 20 condição da dispersão, isto é, as quantidades de tensoativo e toner a serem adicionadas. A quantidade do tensoativo a ser requerida varia dependendo da hidrofobicidade do toner, conforme é o caso com a medição do diâmetro de partícula do

toner. Quando a quantidade do tensoativo é muito grande, interferências em virtude de espuma ocorre. Quando ela é muito pequena, a dispersão se torna insuficiente porque o tensoativo não pode umedecer o toner suficientemente. A

5 quantidade do toner a ser adicionada varia dependendo dos diâmetros de partícula. No caso do pequeno diâmetro de partícula, uma pequena quantidade de toner é requerida. No caso do grande diâmetro de partícula, uma quantidade maior de toner é requerida. Quando os diâmetros de partícula do

10 toner são de 3 μm a 7 μm , adicionando 0,1 g a 0,5 g do toner, se torna possível ajustar a concentração da dispersão para 5.000 partículas/ μL a 15.000 partículas/ μL .

SF1 foi medido como segue. Após depositar o toner, 100 ou mais partículas de toner foram observadas sob a condição

15 de uma tensão de aceleração de 2,5 KeV usando uma máquina de resolução ultra-elevada FE-SEM S-5200 (fornecido pela Hitachi Ltda.). Subseqüentemente, SF1 foi calculado usando um analisador de imagem Luzex AP (fornecido pela Nicole) e o software para processamento de imagem.

20 A propriedade de limpeza foi medida como segue. Na fase inicial e após imprimir 1.000 folhas e 100.000 folhas, o toner deixado sobre o fotocondutor passou por uma etapa de limpeza e foi transferido para papel branco usando uma

fita Scotch (fornecida pela Sumitomo 3M Ltda.) e medido usando um densitômetro de reflexão Macbeth do tipo RD514. Como um resultado, aqueles mostrando a diferença de 0,01 ou menos com relação a uma amostra foram determinados como bom "B" e aqueles mostrando uma diferença de mais de 0,01 foram determinados como ruins "D".

A propriedade de limpeza do toner foi medida como segue. Em uma máquina remodelada (a) a qual era uma Imagio Neo 450 equipada com um dispositivo de fixação por aquecimento de correia mostrado na Figura 1, a mesma avaliação foi realizada. A base da correia era 100 μm de poliimida, a camada elástica intermediária era de 100 μm de borracha de silício, a camada de prevenção de ofsete sobre a superfície era 15 μm de PFA, o rolo de fixação era uma espuma de silício, o cilindro metálico do rolo de prensa era SUS com uma espessura de 1 mm, a camada de prevenção de ofsete do rolo de prensa era um tubo de PFA + borracha de silício cuja espessura era de 2 mm, o rolo de aquecimento era alumínio com uma espessura de 2 mm e a pressão de superfície era de 1×10^5 Pa. Critérios para avaliação de cada propriedade são como segue.

(1) Propriedade de fixação em baixa temperatura (avaliação em escala de cinco pontos)

A: menor do que 120°C, B: 120°C a 130°C, C: 130°C a 140°C, D: 140°C a 150°C, e E: 150°C ou acima.

(2) Propriedade de ofsete a quente (avaliação em escala de cinco pontos)

5 A: 201°C ou acima, B: 200°C a 191°C, C: 190°C a 181°C, D: 180°C a 171°C e E: 170°C ou abaixo.

Grau (temperatura de limite mínimo para fixação) e temperatura de ofsete a quente (temperatura de resistência ao ofsete a quente) foram obtidos. A temperatura de limite
10 mínimo para fixação do toner convencional fixado em baixa temperatura é de 140°C a 150°C. As condições para avaliação da fixação em baixa temperatura foram ajustadas para uma velocidade linear de 120 mm/s a 150 mm/s para alimentação de papel, uma pressão de superfície de 1,2 Kgf/cm² e uma
15 largura de estreitamento de 3 mm. Na condição para avaliação de ofsete em alta temperatura, a velocidade linear para alimentação de papel foi de 50 mm/s, a pressão de superfície foi de 20 Kgf/cm² e a largura de estreitamento foi de 4,5 mm.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner preparado pela dispersão e/ou emulsificação de uma fase oleosa ou uma fase monomérica compreendendo uma composição de toner e/ou um precursor de composição de toner em um meio à base de água para granular **caracterizado pelo** fato de que o toner tem uma circularidade média de 0,925 a 0,927 e a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tem um material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no material inorgânico em camadas foram trocados por íons orgânicos.

2. Toner preparado pela dispersão e/ou emulsificação de uma fase oleosa compreendendo uma composição de toner e/ou um precursor de composição de toner ou uma fase monomérica em um meio à base de água para granular **caracterizado pelo** fato de que o toner tem uma circularidade média de 0,925 a 0,970 e a referida composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tem um material inorgânico em camadas no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no material inorgânico em camadas foi trocado por íons orgânicos.

3. Toner, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que o referido material inorgânico em camadas trocado é um material inorgânico em

camadas no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no material inorgânico em camadas foi trocado por cátions orgânicos.

4. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que o referido toner é preparado através de uma fase oleosa a qual é uma solução e/ou uma dispersão na qual a composição de toner e/ou o precursor de composição de toner compreendendo uma resina aglutinante e/ou um precursor de resina aglutinante tenha sido dissolvido e/ou disperso.

5. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que estão contidos pelo menos dois tipos de resinas aglutinantes.

6. Toner, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que uma primeira resina aglutinante contida na referida resina aglutinante é uma resina tendo uma estrutura de poliéster.

7. Toner, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** fato de que a resina tendo uma estrutura de poliéster é uma resina de poliéster.

8. Toner, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** fato de que a referida resina de poliéster é uma resina de poliéster não modificada.

9. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que o referido precursor de resina aglutinante é uma resina à base de poliéster modificado.

10. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 5 6 a 9, **caracterizado pelo** fato de ser granulado através de dissolução ou dispersão de pelo menos a referida primeira resina aglutinante, o referido precursor de resina aglutinante, um composto estendido ou reticulado com o referido precursor de resina aglutinante, um corante, um 10 agente de liberação e o referido material inorgânico em camadas trocado em um solvente orgânico, a reticulação e/ou extensão dos componentes acima contidos na solução ou na dispersão em um meio à base de água e a remoção do solvente da dispersão resultante.

15 11. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que uma proporção (D_v/D_n) do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) é de 1,00 a 1,30 e as partículas de toner de uma circularidade média 20 de 0,950 ou menos compreendem de 20% a 80% de todas as partículas de toner.

12. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de que o material inorgânico em camadas trocado está contido em 0,05% em peso

a 10% em peso em um teor de sólidos na fase oleosa.

13. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de que a proporção do diâmetro volumétrico médio de partícula (D_v) para o diâmetro numérico médio de partícula (D_n) no toner é de 1,20 ou menos.

14. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que partículas de toner de 2 μm ou menos de diâmetro são de 1% em número a 20% em número de todas as partículas de toner.

15. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 14, **caracterizado pelo** fato de que o teor do componente de resina de poliéster contido na referida primeira resina aglutinante é de 50% em peso a 100% em peso.

16. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 7 a 15, **caracterizado pelo** fato de que o peso molecular gravimétrico médio de uma fração solúvel em THF do referido componente de resina de poliéster é de 1.000 a 30.000.

17. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 16, **caracterizado pelo** fato de que o valor de ácido da referida primeira resina aglutinante é de 1,0 (mg de KOH/g) a 50,0 (mg de KOH/g).

18. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 17, **caracterizado pelo** fato de que o ponto de transição

vítrea da referida primeira resina aglutinante é de 35°C a 65°C.

19. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, **caracterizado pelo** fato de que o referido precursor de resina aglutinante tem um sítio capaz de reação com um composto tendo um grupo hidrogênio ativo e o peso molecular gravimétrico médio de um polímero do referido precursor de resina aglutinante é de 3.000 a 20.000.

20. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 19, **caracterizado pelo** fato de que o valor de ácido do toner é de 0,5 (mg de KOH/g) a 40,0 (mg de KOH/g).

21. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, **caracterizado pelo** fato de que o ponto de transição vítrea do toner é de 40°C a 70°C.

22. Toner, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 21, **caracterizado pelo** fato de que o toner é usado para um revelador com dois componentes.

23. Recipiente com um toner **caracterizado pelo** fato de que o recipiente tem o toner conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 22.

24. Revelador **caracterizado pelo** fato de compreender o toner conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 22.

25. Aparelho de formação de imagem **caracterizado pelo** fato

de que uma imagem é formada usando o toner conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 22.

26. Cartucho de processo tendo uma unidade de revelação e um elemento sustentador de imagem **caracterizado pelo** fato de que a unidade de revelação tem o revelador conforme definido na reivindicação 24.

27. Método de formação de imagem **caracterizado pelo** fato de que uma imagem é formada usando o revelador conforme definido na reivindicação 24.

10 28. Método para produção de toner **caracterizado pelo** fato de que uma fase oleosa e/ou uma fase monomérica contendo uma composição de toner e/ou o precursor de composição de toner tendo um material inorgânico em camadas trocado, em que pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no
15 material inorgânico em camadas foi trocada por íons orgânicos, é dispersa e/ou emulsificada em um meio à base de água para granular para ter uma circularidade média de 0,925 a 0,970.

20 29. Método, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo** fato de que um pó tendo uma circularidade média de 0,925 a 0,970 é obtido pela dissolução ou dispersão de pelo menos uma resina aglutinante, um precursor da resina aglutinante, um composto estendido ou reticulado com o precursor de resina aglutinante, um corante, um agente de

liberação e o material inorgânico em camadas trocado em um solvente orgânico, a reticulação e/ou extensão da solução ou da dispersão em um meio à base de água e a remoção do solvente da dispersão resultante.

5 30. Método, de acordo com a reivindicação 28 ou 29, **caracterizado pelo** fato de que a composição de toner contém pelo menos dois tipos de resinas aglutinantes.

31. Método, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado pelo** fato de que a primeira resina aglutinante na resina
10 aglutinante é uma resina tendo uma estrutura de poliéster.

32. Método, de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado pelo** fato de que a primeira resina aglutinante é uma resina de poliéster.

Resumo da Patente de Invenção para: "TONER, RECIPIENTE COM
O TONER, REVELADOR, APARELHO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM E
CARTUCHO DE PROCESSO E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM".

Um toner e um revelador os quais são excelentes quanto
5 à propriedade de limpeza e propriedade de fixação em baixa
temperatura e capazes de formar imagens com alta qualidade
são fornecidos. Um toner preparado pela dispersão e/ou
emulsificação de uma fase oleosa ou uma fase monomérica
compreendendo uma composição de toner e/ou um precursor de
10 composição de toner em um meio à base de água para
granular, em que o toner tem uma circularidade média de
0,925 a 0,970 e a composição de toner e/ou o precursor de
composição de toner tem um material inorgânico em camadas
no qual pelo menos uma parte dos íons entre as camadas no
15 material inorgânico em camadas foi trocada por íons
orgânicos.