



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

(21) **PI0901995-2 A2**



\* B R P I O 9 0 1 9 9 5 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 05/06/2009  
(43) Data da Publicação: 13/04/2010  
(RPI 2049)

(51) *Int.Cl.:*  
G03G 9/08 (2010.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE TONER**

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2008 US 12/134,494

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Edward G. Zwartz, Karen A. Moffat, Ke Zhou,  
Maria N V. Mcdougall, Paul J. Gerroir

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE TONER. A presente invenção refere-se a partículas de toner são fornecidas que podem, em modalidades, incluir um núcleo possuindo pelo menos uma resina de poliéster em combinação com um colorante, cera opcional, e outros aditivos opcionais, e uma casca sobre o núcleo incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular. A resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca pode prevenir qualquer resina de poliéster cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner.



**PI0901995-2**

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

A presente invenção refere-se aos tóneres adequados para aparatos eletrofotográficos.

5                   Numerosos processos incluem-se na competência daqueles versados na técnica para a preparação de tóneres. A agregação de emulsão (EA) é um tal método. Estes tóneres podem ser formados agregando-se um colorante com um polímero de látex formado por polimerização de emulsão. Por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 5.853.943 é direcionada a um  
10 processo de polimerização de emulsão semicontínuo para preparar um látex primeiro formando um polímero semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de tóneres são ilustrados nas Patentes dos Estados Unidos nºs 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729, e 5.346.797, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incor-  
15 poradas por referência em sua totalidade. Outros processos são descritos nas Patentes dos Estados Unidos nos 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, as descrições das quais são pelo presente incorporadas em sua totalidade.

Os tóneres de fusão ultra baixa de Poliéster EA (ULM) foram  
20 preparados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas. Alguns destes tóneres têm características de carga fraca, que pode ser devido ao componente de resina cristalina que migra para a superfície durante a coalescência. A resina amorfa pode também ser plasticizada pela resina cristalina, que pode resultar em fraco bloqueio. Um método de núcleo-casca, em que  
25 uma casca incluindo um resina amorfa linear pode ser adicionada para encapsular o compósito amorfo cristalino foi tentado; entretanto, a carga e bloqueio também necessitam ser melhorados.

Sumário

A presente invenção fornece partículas de toner tendo uma con-  
30 figuração núcleo-carga, com uma casca incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular. Em modalidades, uma composição de toner da presente invenção pode incluir partículas de toner incluindo um núcleo

que inclui pelo menos uma resina cristalina, e um ou mais ingredientes opcionais tais como colorantes, ceras opcionais, e combinações dos mesmos, e uma casca sobre o referido núcleo, incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular, tendo um peso molecular de média de peso de

5 cerca de 10,000 a 5.000,000,

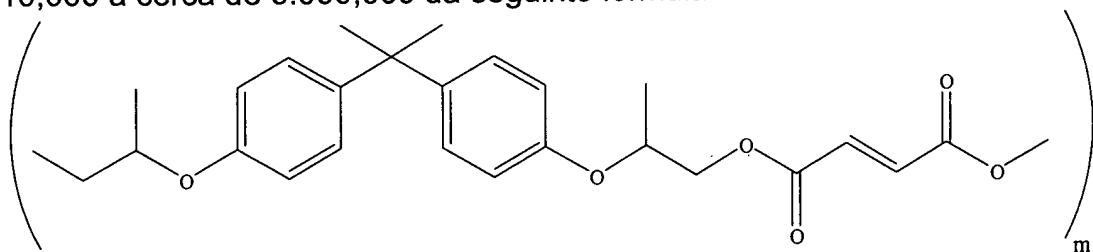
Em outras modalidades, uma composição de toner da presente invenção pode incluir partículas de toner incluindo um núcleo que inclui pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina de poliéster, e um ou mais ingredientes opcionais tais como colorantes, ceras opcionais, e

10 combinações dos mesmos, e uma casca sobre o núcleo incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de média de peso de cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000.

Em ainda outras modalidades, uma composição de toner da presente invenção pode incluir partículas de toner incluindo um núcleo que inclui pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina, e um ou mais ingredientes opcionais tais como colorantes, ceras opcionais, e

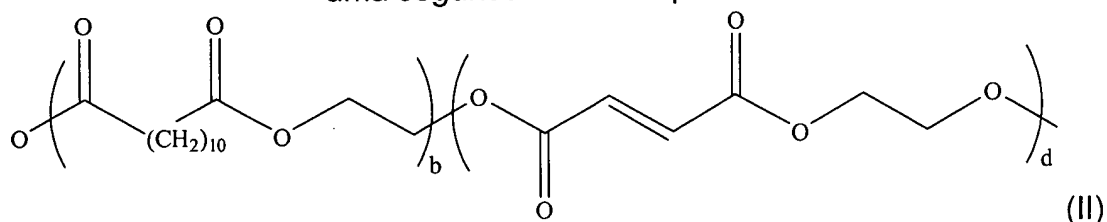
15 combinações dos mesmos, e uma resina de casca incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular incluindo um poli(propoxilado bisfenol A cofumarato) tendo um peso molecular de média de peso de cerca de

20 10,000 a cerca de 5.000,000 da seguinte fórmula:



(I)

em que m pode ser de cerca de 10 a cerca de 5000, em combinação com uma segunda resina de poliéster



(II)

em que b pode ser de cerca de 5 a cerca de 2000, e d pode ser de cerca de

5 a cerca de 2000,

e em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da casca, e a segunda resina está presente em uma quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da casca.

#### Breve Descrição dos Desenhos

Várias modalidades da presente descrição serão descritas aqui abaixo com referência à figura em que:

10 A figura é um gráfico representando as diferenças nas propriedades reológicas de um toner produzido com uma resina da presente invenção em comparação com um toner produzido com uma resina de controle.

#### Descrição Detalhada

15 A presente invenção fornece partículas de toner que têm excelentes propriedades de carga. As partículas de toner possuem uma configuração núcleo-casca, com uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca. A temperatura de transição vítrea (Tg) de partículas de toner da presente invenção é maior do que as partículas de toner que possuem resinas amorfas de baixo peso molecular na casca. Como usada aqui, uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter um peso molecular de 20 média de peso maior do que cerca de 10.000, e uma resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular pode ter um peso molecular de média de peso de cerca de 20% menos do que aquele da resina amorfa de alto peso molecular. Partículas de toner da presente invenção podem desse modo ter 25 bloqueio de toner melhorado.

#### Resinas de Núcleo

Qualquer resina de látex pode ser utilizada na formação de um núcleo de toner da presente invenção. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero adequado. Monômeros adequados úteis na 30 formação da resina incluem, porém não estão limitados a, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilos, diol, diácido, diamina, diéster, misturas dos mesmos, e

similares. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado dependendo do polímero particular a ser utilizado.

Em modalidades, o polímero utilizado para formar o núcleo de resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes dos Estados Unidos n<sup>os</sup> 6.593.049 e 6.756.176, as descrições de cada dos quais são pelo presente incorporadas por referência em sua totalidade. As resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina como descrito na Patente dos Estados Unidos nº 6.830,860. Em modalidades, a resina pode ser formada por métodos de polimerização de emulsão.

Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada reagindo-se um diol com um diácido na presença de um catalisador opcional. Para formar um poliéster cristalino, os dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, pentileno glicol, 1,6-hexanodiol, hexileno glicol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-odocanodiol, neopentil glicol, etileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol e as combinações dos mesmos; dióis sulfo-alifáticos de álcali tais como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de lítio, 2-2-sulfo-1,2-etanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de potássio, misturas dos mesmos, e similares. O diol alifático e/ou aromático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento, e o diol sulfo-alifático de álcali podem ser selecionados em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos orgânicos ou diésteres selecionados para a preparação das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido subérico, ácido 2-etil

succínico, ácido fumárico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido dodecano-  
dióico, ácido dodecilsuccínico, ácido 2-metiladípico, ácido pimélico, ácido  
azeláico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, áci-  
do naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-  
exano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, ácido itacônico,  
5 ácido 2-metilacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos, e combinações  
dos mesmos; e um diácido sulfo-orgânico de álcali tal como o sal de sódio,  
lítio ou potássio de dimetil-5-sulfo-isoftalato, anidrido de dialquil-5-sulfo-  
isofalato-4-sulfo-1,8-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-  
10 sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfo-tereftálico, dimetil-sulfo-  
tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, sulfoetanodiol, 2-  
sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfoexanodiol, 3-  
sulfo-2-metilpentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilpentanodiol, ácido sulfo-p-  
hidroxibenzóico, N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino etano sulfonato, ou misturas  
15 dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade  
de, por exemplo, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60 por cento  
em mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol,  
em modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol, e o diácido  
sulfo-alifático de álcali põem ser selecionados de uma quantidade de cerca  
20 de 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas,  
poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros  
de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinila, polipropileno,  
misturas dos mesmos, e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser  
25 com base em poliéster, tais como poli(etileno-adipato), poli(propileno-  
adipato), poli(butileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato),  
poli(etileno-sucinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), po-  
li(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-sucinato), po-  
li(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), po-  
30 li(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copo-  
li(5-sulfoisofalatoil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisofalatoil)-  
copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisofalatoil)-copoli(butileno-

adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butilenos-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, (poli(octileno-adipato)), em que o álcali é um metal tipo xsódio, lítio ou potássio. Exemplos de poliamidas incluem poli(etileno-adipamida), poli(propileno-adipamida), poli(butilenos-adipamida), poli(pentileno-adipamida), poli(hexileno-adipamida), poli(octileno-adipamida), poli(etileno-succinamida), e poli(propileno-sebecamida). Exemplos de poliimidas incluem poli(etileno-adipimida), poli(propileno-adipimida), poli(butileno-adipimida), poli(pentileno-adipimida), poli(hexileno-adipimida), poli(octileno-adipimida), poli(etileno-succinimida), poli(propileno-succinimida), e poli(butileno-succinimida).

Resinas cristalinas específicas podem estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes de toner, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 35 por

cento em peso dos componentes de toner. A resina cristalina pode possuir vários pontos de fusão de, por exemplo, de cerca de 30° C a cerca de 120° C, em modalidades de cerca de 50° C a cerca de 90° C. A resina cristalina pode ter um peso molécula de média de número ( $M_n$ ), como medido por

5 cromatografia de permeação de gel (GPC) de, por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular de média de peso ( $M_w$ ) de, por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, como determinado por Cromatografia de Permeação de

10 Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 2 a cerca de 4.

Exemplos de diácido ou diésteres selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres tais

15 como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido succínico, ácido malônico, ácido itacônico, ácido 2-metilítacônico, ácido 2-etil succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, ácido 2-metiladípico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aze-

20 láico, ácido sebácico, ácido dodecanodióico, dimetil tereftalato, dietil tereftalato, dimetilsoftalato, dietilsoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsucinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsucinato, e combinações destes. O diéster ou diácido orgânico pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de

25 40 a cerca de 60 mols percentuais da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols percentuais da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols percentuais da resina.

Exemplos de dióis utilizados na geração de poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-

30 butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxiopropil)-bisfenol A, 1,4-cicloexanodimetanol, 1,3-

ciclohexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclohexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxiethyl), dipropileno glicol, dibutileno, e combinações destes. A quantidade de diol orgânico selecionado pode variar, e pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols percentuais da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols percentuais da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols percentuais da resina.

Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados para os poliésteres cristalinos ou amorfos incluem tetraalquil titanatos, óxidos de dialquilestanho, tais como óxido de dibutilestanho, tetraalquilestanhos tais como dilaurato de dibutilestanho, e hidróxidos de óxido de dialquilestanho tais como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de dialquila, óxido de zinco, óxido estanoso, ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades de, por exemplo, cerca de 0,01 mol percentual a cerca de 5 mols percentuais com base no diéster ou diácido de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinila, polipropileno, combinações dos mesmos, e similares. Exemplos de resinas amorfas que podem ser usadas incluem resinas de poli(estireno-acrilato), reticuladas, por exemplo, de cerca de 10 por cento a cerca de 70 por cento, resinas de poli(estireno-acrilato), resinas de poli(estireno-acrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-metacrilato), resinas poli(estireno-metacrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-butadieno), resinas de poliéster sulfonado de álcali, resinas de poliéster sulfonado de álcali ramificado, resinas de poliimida sulfonada de álcali, resinas de poliimida sulfonada de álcali ramificadas, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas de álcali, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonado de álcali reticuladas, resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) sulfonadas de álcali reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali, e resinas de

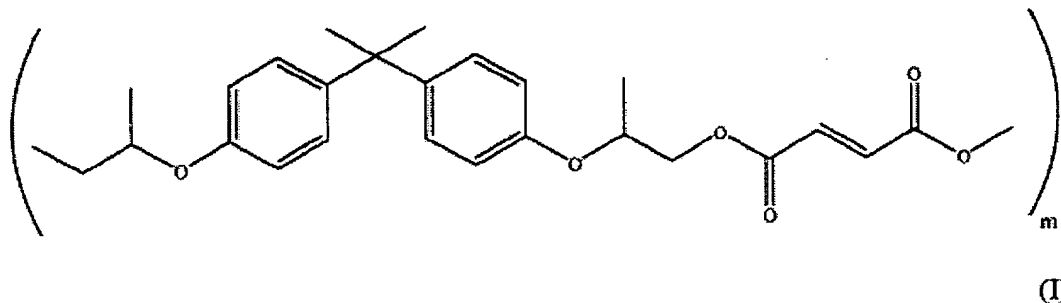
poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali reticuladas. Resinas e poliéster sulfonadas de álcali podem ser úteis em modalidades, tais como os sais de metal ou álcali de copoli(etileno-tereftalato)-copoli(etileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propileno-tereftalato)-copoli(propileno-5-sulfo-isoftalato), copo-  
 5 li(dietileno-tereftalato)-copoli(dietileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propileno-dietileno-tereftalato)-copoli(propileno-dietileno-5-sulfoisoftalato), copo-  
 li(propileno-butileno-tereftalato)-copoli(propileno-butileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(bisfenol-A-fumarato propoxilado)-copoli(fisfenolA-5-sulfo-isoftalato propoxilado), copoli(etoxilado bisfenol-A-fumarato)-copoli(etoxilado bisfenol-  
 10 A-5-sulfo-isoftalato), e copoli(etoxilado bisfenol-A-maleato)-copoli(etoxilado bisfenol-A-5-sulfo-isoftalato), e onde o metal e álcali é, por exemplo, um íon de sódio, lítio ou potássio.

Exemplos de outras resinas ou polímeros de látex adequadas que podem ser utilizados incluem, porém não estão limitados a, po-  
 15 li9estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metil metacrilato-butadieno), poli(etil metacrilato-butadieno), poli(propil metacrilato-butadieno), poli(butil metacrilato-butadieno), poli(metil acrilato-butadieno), poli(etil acrilato-butadieno), poli(propil acrilato-butadieno), poli(butil acrilato-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metil metacrilato-  
 20 isopreno), poli(etil metacrilato-isopreno), poli(propil metacrilato-isopreno), poli(butil metacrilato-isopreno), poli(metil acrilato-isopreno), poli(etil acrilato-isopreno), poli(propil acrilato-isopreno), poli(butil acrilato-isopreno); po-  
 li(estireno-propil acrilato), poli(estireno-butil acrilato), poli(ácido estireno-butadieno-acrílico), poli(ácido estireno-butadieno-metacrílico), poli(ácido esti-  
 25 reno-butadieno-acrilonitrila-acrílico), poli(ácido estireto-butil acrilato-acrílico), poli(ácido estireno-butil-acrilato-metacrílico), poli(estireno-butil acrilato-acrilonitrila), e poli(ácido estireno-butil acrilato-acrilonitrilo-acrílico), e combinações dos mesmos. Os polímeros podem ser copolímeros de bloqueio, randomizados, ou alternativos.

30 Em modalidades, uma resina de poliéster insaturada pode ser usada como uma resina de látex. Exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente dos Estados Unidos nº 6.063.827, a descrição da qual

é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Resinas de poliéster insaturadas exemplares incluem, porém não estão limitadas a, poli(propoxilado cofumarato de bisfenol), poli(etoxilado cofumarato de bisfenol), poli(butiloxilado cofumarato de bisfenol), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado de bisfenol copropoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(propoxilado comaleato de bisfenol), poli(etoxilado comaleato de bisfenol), poli(butiloxilado comaleato de bisfenol), poli(copropoxilado comaleato de bisfenol coetoxilado de bisfenol), poli(1,2-propileno maleato), poli(propoxilado coitaconato de bisfenol), poli(etoxilado coitaconato de bisfenol), poli(butiloxilado coitaconato de bisfenol), poli(copropoxilado coitaconato de bisfenol coetoxilado de bisfenol), poli(1,2-propileno itaconato), e combinações dos mesmos.

Em modalidades, uma resina de poliéster amorfa adequada pode ser uma resina de poli(propoxilado cofumarato de bisfenol A) tendo a seguinte fórmula (I):

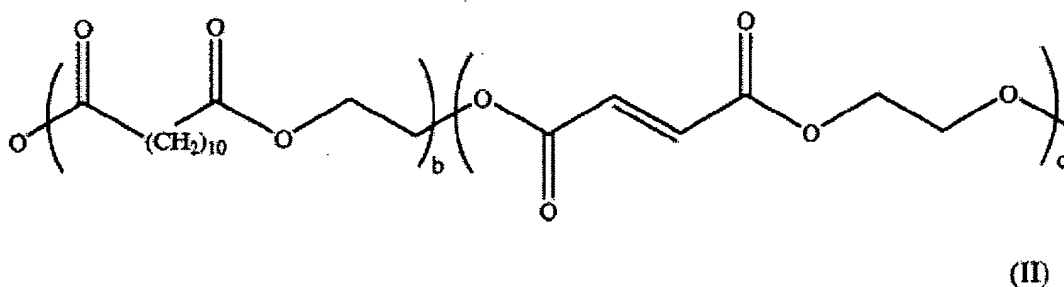


em que  $m$  pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000,

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilada linear que pode ser usada como uma resina de látex é disponibilizada sob o nome comercial SPARII de Resana S/A Industrias Químicas, São Paulo Brasil. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilada que pode ser usada e são comercialmente disponibilizadas incluem GTUF e FPESL-2 pela Kao Corporation, Japão, e EM181635 de Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte, e similares.

Resinas cristalinas adequadas incluem aquelas descritas na publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos nº 2006/0222991, a descrição do qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade.

Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol e uma mistura de ácido dodecanodióico e comômeros de ácido fumárico com a seguinte fórmula:



em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000,

5 As resinas utilizadas para formar o núcleo podem ter um peso molecular de média de número ( $M_n$ ) de cerca de 1000 a cerca de 1.000.000, em modalidades de cerca de 2000 a cerca de 500.000, e um peso molecular de média de peso ( $M_w$ ) de, cerca de 2000 a cerca de 3.000.000, em modalidades de cerca de 4.000 a cerca de 1.500.000, como determinado por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) usando padrões de poliestireno. Por exemplo, em modalidades, uma resina de poli(propoxilado cofumarato de bisfenol A) como descrito acima pode ser usada no núcleo. Umatal resina de poliéster pode ter um peso molecular de média de peso ( $M_w$ ) de cerca de 2000 a cerca de 3.000.000, em modalidades de cerca de 4.000 a cerca de 15 1.500.000, e um peso molecular de média de número de cerca de 1000 a cerca de 1.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 500.000, como determinado por cromatografia de permeação de gel (GPC).

Em modaliddes, a resinas usada no núcleo pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 100°C, em modalidades de cerca de 40°C a cerca de 80°C. Em outras modalidades, a resina usada no núcleo pode ter uma viscosidade de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa\*S em torno de 130°C, em modalidades de cerca de 20 a cerca de 100.000 Pa\*S.

25 Uma, duas ou mais resinas de toner podem ser usadas. Em modalidadeses onde duas ou mais resinass de toner são usadas, as resinas de toner podem ser em qualquer relação asdequada (por exemplo, relação de

peso) tal como, por exemplo, cerca de 10% (primeira resina) / 90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina) / 10% (segunda resina).

### Toner

5 A resina descrita acima pode ser usada para formar composições de toner. Tais composições de toner podem incluir colorantes opcionais, ceras, e outros aditivos. Os tóneres podem ser formados utilizando qualquer método dentro da competência daqueles versados na técnica.

### Tensoativos

10 Em modalidades, colorantes, ceras, e outros aditivos utilizados para formar composições de toner podem ser em dispersões incluindo tensoativos. Além disso, partículas de toner podem ser formadas por métodos de agregação de emulsão onde a resina e outros componentes do toner são colocados em um ou mais tensoativos, uma emulsão é formada, partículas de toner são agregadas, coalescidas, opcionalmente lavadas e secadas, e  
15 recuperadas.

Um, dois ou mais tensoativos podem ser usados. Os tensoativos podem ser selecionados de tensoativos iônicos e tensoativos não-iônicos. Os tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos são abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos". Em modalidades, o tensoativo pode ser  
20 usado de modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 5% em peso da composição de toner, por exemplo, de cerca de 0,75% a cerca de 4% em peso da composição de toner, em modalidades de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

Exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser usados  
25 incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metilose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxil etil celulose, carboxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octil fenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato sorbitan de polioxietileno polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, etanol de poli(etileno-oxi)  
30 de dialquilfenóxi, disponibilizados por Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210™, IGEPALCA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL CO-720™. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados incluem

um copolímero de bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponibilizados como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

5 Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos tais como ácido abítico disponibilizados pela Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™ obtidos de Daiichi Kogyo Seiyaku, combina-  
 10 ções dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX™ 2<sup>a</sup>1, um dissulfonato de alquildifenilóxi da The Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfonatos de benzeno de dodecila de sódio ramificados. Combinações destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser usados em modalidades.

15 Exemplos dos tensoativos catiônicos, que são geralmente positivamente carregados, incluem, por exemplo, cloreto de lauril dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>  
 20 trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponibilizado de Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponibilizado de Kao Chemicals, e similares, e misturas dos mesmos.

### Colorantes

25 Como o colorante a ser adicionado, vários colorantes adequados conhecidos, tais como tintas, pigmentos, misturas de tintas, misturas de pigmentos, misturas de tintas e pigmentos, e similares, podem ser incluídos no toner. O colorante pode ser incluído no toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, ou de cerca  
 30 de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner, ou de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner.

Como exemplos de colorantes adequados, menção pode ser

feita de negro de fumo como REGAL 330®; magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029™, MO8060™; magnetitas Colombianas; MAPICO BLACKS™ e magnetitas de superfície tratada; magnetitas Pfizer CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; magnetitas Bayer, BAYFERROX 5 8600™, 8610™; magnetitas de Pigmentos do Norte, NP-604™, NP-608™; magnetitas Magnox TMB-100™, ou TMB-104™; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados de ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Geralmente, pigmentos ou tintas ciano, magenta, ou amarelo, ou misturas dos mesmos, são usados. O 10 pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento com base em água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento com base em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE de SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, 15 D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™, disponibilizados por Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, e.D. TOLUIDINA RED™ e BOM RED C™ disponibilizados pela Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTA- 20 PERM PINK E™ de Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA™ disponibilizado pela E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Geralmente, colorantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta, ou amarelo, e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são tinta de antraquinona e quinacridona substituídas por 2,9-dimetila identificada no Color Index como 25 CI 60710, CI Dispersed Red 15, tinta diazo identificada no Color Index como CI 26050, CI Solvente Red 19, e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido)ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianina de x-cobre listados no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pgment Blue 15:3, e Azul Antratreno, identificados no Color Index como 30 CI69810, Special Blue X-2137, e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são acetoacetanilidas de 3,3-diclorobenzideno amarelo diarileto, um pigmento monoazo, identificados no Color Index como Foron Yellow SE/GLN,

CI Dispersed Yellow 33 acetoacetanilida de fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi de 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida, e Permanent Yello FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK™, e componentes de ciano podem também ser selecionados como colorantes. Outros colorantes conhecidos

5 podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspere Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), e tintas coloridas tais com Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspere Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson,

10 Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG1 (Hoechst),

15 Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunspere Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidina Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD OS PA (Ugine

20 Kuhlmann of Canada), e.D. Toluidina Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bom Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos anteriores, e similares.

## 25 Cera

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

30 em modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de toner.

As ceras que podem ser selecionadas incluem ceras que têm,

por exemplo, um peso molecular de média de peso de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. As ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como ceras de polietileno, polipropileno, e polibuteno, tais como comercialmente disponíveis de Allied Chemical e Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno 5 POLYWAX™ de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e a Daniels Products Company, ePOLENE N-15™ comercialmente disponível de Eastman Chemical Products, Inc., e VICOL 550-P™, um polipropileno de baixo peso molecular de média de peso, disponibilizada pela 10 Sanyo Kasei K. K.; ceras com base em planta, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera candelila, ceras de sumagres, e óleo de jojoba; ceras com base em animal, tais como cera de abelha; ceras com base em mineral e ceras com base em petróleo, tais como cera Montana, ozocerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, e cera Fischer-Tropsch; ceras de éster 15 obtidas de ácido graxo elevado e álcool elevado, tais como estearato de estearilas e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo maior, e álcool inferior monoalente ou multivalente, tal como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e tetra-beenato de pentaeritritol; ceras de éster obtidas de ácido graxo maior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, 20 diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo maior de sorbitan, tais como monoestearato de sorbitan, e ceras de éster de ácido graxo maior de colesterol, tais como estearato de colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA 25 SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponível de Micro Powde Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190™, POLIFLUO 200™, POLISILK 19™, POLISILK 14™, disponível de Micro Powder Inc., ceras de amida, fluoradas mistas, por exemplo, MICROSPERSION 19™ também disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos 30 carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™, e 538™, todas disponíveis de SC Johnson Wax, e poli-

propilenos clorados e polietilenos disponíveis de Allied Chemical e Petrolite Corporation e cera SC Johnson. Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas em modalidades. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de cilindro fusor.

## 5 Preparação de Toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro da competência de alguém versado na técnica. Embora modalidades relativas à produção de partícula de toner sejam descritas abaixo com respeito a processos de agregação de emulsão, qualquer método adequado de preparação de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 5.290.654 e 5.302.486, as descrições de cada das quais é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, as composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência em que partículas de resina de pequeno tamanho são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e em seguida coalescidas para obter a forma e morfologia de partícula de toner final.

Em modalidades, as composições de toner podem ser preparadas por processos de agregação de emulsão, tal como um processo que inclui a agregação de uma mistura de um colorante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos como descrito acima, e em seguida coalescendo a mistura de agregado. Uma mistura pode ser preparada adicionando-se um colorante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também ser opcionalmente em uma dispersão, incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico, ou similar. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado de cerca de 4 a cerca de 5. Adicionalmente, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, a homogeneização

pode ser realizada misturando-se em cerca de 600 as cerca de 4.000 revoluções por minuto. A homogeneização pode ser realizada por quaisquer métodos adequados, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

5                   Seguindo a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, hale-  
10                   tos de polialumínio tal como cloreto de polialumínio (PAC), ou o correspondente brometo, fluoreto, ou iodeto, silicatos de polialumínio tal como sulfosilicato de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxalato de  
15                   cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre, e combinações dos mesmos. Em modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que é abaixo da  
20                   temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina.

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

                  A fim de controlar a agregação e coalescência das partículas, em modalidades o agente de agregação pode ser medido na mistura por tempo prolongado. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura du-  
30                   rante um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades de cerca de 30 a cerca de 200 minutos, embora mais ou menos tempo possa ser usado como desejado ou requerido. A adição do agente pode também

ser feita enquanto a mistura é mantida sob condições agitadas, em modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em outras modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm, e em uma temperatura que é abaixo da temperatura de transição vítrea da resina como descrito acima, em modalidades de cerca de 30 °C a cerca de 90 °C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70 °C.

As partículas podem ser permitidas agregar-se e/ou coalescer-se até um tamanho de partícula desejado predeterminado ser obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido como determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até tal tamanho de partícula ser atingido. Amostras podem ser tiradas durante o processo de desenvolvimento e analisadas, por exemplo, com uma Registradora Coulter, para tamanho de partícula médio. A agregação/coalescência desse modo pode prosseguir mantendo-se a temperatura elevada, ou lentamente elevando-se a temperatura para, por exemplo, cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo-se a mistura nesta temperatura durante um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, ao mesmo tempo que mantendo a agitação, para prover as partículas agregadas. Assim que o tamanho de partícula desejado predeterminado é atingido, então o processo de crescimento é interrompido. Em modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado é dentro das faixas de tamanho de partícula de toner mencionadas acima.

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

Seguindo a agregação para o tamanho de partícula desejado, as partículas podem então ser coalescidas para a forma final desejada, a coalescência sendo obtida, por exemplo, aquecendo-se a mistura para uma temperatura de cerca de 65°C a cerca de 105°C, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de 95°C, que pode ser em ou acima da temperatura de transição vítrea da resina, e/ou aumentando a agitação, por exemplo, para de cerca de 400 rpm a cerca de 1.000 rpm, em modalidades de cerca de 500 rpm a cerca de 800 rpm. Temperaturas maiores ou menores podem ser usadas, sendo entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante. A coalescência pode ser realizada durante um período de cerca de 0,1 a cerca de 9 horas, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 4 horas.

Após agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser resfriada para a temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, como desejado. Um método de resfriamento adequado pode incluir introduzir água fria em uma camisa em torno o reator. Após o resfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água, e em seguida secadas. A secagem pode ser realizada por qualquer método adequado para secagem incluindo, por exemplo, secagem por congelamento.

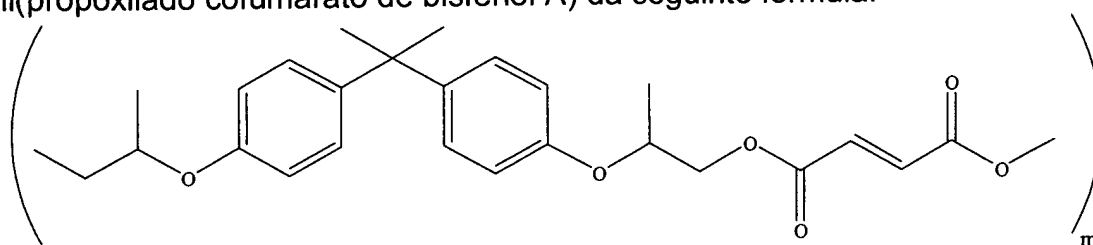
#### Resina de Casca

Em modalidades, após a agregação, porém antes da coalescência, uma casca pode ser aplicada às partículas agregadas. Como observado acima, em modalidades, uma resina utilizada para formar a casca pode ser uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular. Tais resinas podem incluir qualquer das resinas amorfas descritas acima para uso como o núcleo, contanto que a resina tenha um peso molecular de média de número ( $M_n$ ) de cerca de 5.000 a cerca de 1.000.000, em modalidades de cerca de 15.000 a cerca de 500.000, e um peso molecular de média de peso ( $M_w$ ) de cerca de 10.000 a cerca de 5.000.000, em modalidades de cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000, em outras modalidades de cerca de 20.000 a cerca de 1.000.000. como determinado por Cromatografia de Permeação de Gel

(GPC) usando padrões de poliestireno.

Em modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 2 a cerca de 8, em modalidades de cerca de 3 a cerca de 6. Enquanto que uma distribuição estreita do peso molecular é frequentemente convencionalmente utilizada, em modalidades da presente invenção, uma ampla distribuição do peso molecular pode ser utilizada. Em algumas modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular tem uma grande polidispersidade, por exemplo, pelo menos de cerca de 3, em modalidades pelo menos de cerca de 5. A grande polidispersidade pode ser utilizada para assegurar uma baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) porém uma alta viscosidade da resina de poliéster amorfa em uma temperatura de cerca de  $5^\circ\text{C}$  maior do que a  $T_g$ .

Em modalidades, a resina de alto peso molecular utilizada para formar a casca pode ser uma resina linear. Por exemplo, em modalidades, a resina de alto peso molecular usada para formar a casca pode ser um poli(propoxilado cofumarato de bisfenol A) da seguinte fórmula:



(I)

em que  $m$  pode ser de cerca de 10 a cerca de 5000.

Em modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular usada na casca pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de  $40^\circ\text{C}$  a cerca de  $100^\circ\text{C}$ , em modalidades de cerca de  $50^\circ\text{C}$  a cerca de  $80^\circ\text{C}$ . Em outras modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ter uma viscosidade de fusão de cerca de 50 a cerca de  $1.000.000 \text{ Pa}\cdot\text{S}$  em cerca de  $130^\circ\text{C}$ , em modalidades de cerca de 100 a cerca de  $100.000 \text{ Pa}\cdot\text{S}$  em cerca de  $130^\circ\text{C}$ .

A resina de poliéster amorfa de alto peso molecular usada na casca pode ter um ponto de amaciamento maior do que cerca de  $100^\circ\text{C}$ , em modalidades de cerca de  $100^\circ\text{C}$  a cerca de  $200^\circ\text{C}$ , em outras modalidades

de cerca de 110°C a cerca de 150°C. O ponto de amaciamento da resina de poliéster amorfa de alto peso molecular usada na casca pode, em modalidades, ser maior do que cerca de 50°C maior do que a temperatura de coalescência usada na formação das partículas de toner, em modalidades de cerca  
5 de 50°C a cerca de 100°C maior do que a temperatura de coalescência usada na formação das partículas de toner.

A diferença em ponto de amaciamento para um toner tendo uma resina de baixo peso molecular em sua casca, em comparação com um toner tendo uma resina de alto peso molecular em sua casca, pode ser de cerca  
10 ca de 5°C a cerca de 100°C, em modalidades de cerca de 10°C a cerca de 50°C, dependendo das resinas utilizadas.

A resina de poliéster amorfa de alto peso molecular usada para formar a casca pode ser usada sozinha ou, em modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ser combinada com outras re-  
15 sinas amorfas para formar a casca. Em modalidades, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina de casca total, em modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina de casca total. Desse modo, em modali-  
20 dades, uma segunda resina pode estar presente na resina de casca em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina de casca total, em modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina de casca.

Em modalidades, o peso molecular da resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca de um toner da presente invenção pode ser  
25 de pelo menos de cerca de 20% maior do que o peso molecular da resina amorfa no núcleo, em modalidades de cerca de 20% maior a cerca de 1000% maior do que o peso molecular da resina amorfa no núcleo, em modalidades de cerca de 50% maior a cerca de 500% maior do que o peso molecular da  
30 resina amorfa no núcleo.

A viscosidade da resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca de um toner da presente invenção pode ser pelo menos de

cerca de 50% maior do que a viscosidade da resina amorfa no núcleo em cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 50% maior a cerca de 500% maior do que a viscosidade da resina amorfa no núcleo em cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 80% maior a cerca de 200% maior do que a viscosidade da resina amorfa no núcleo em cerca de 130°C.

A casca desse modo formada usando a resina amorfa de alto peso molecular pode ter uma espessura de cerca de 50 nm a cerca de 2 µm, em modalidades de cerca de 200 nm a cerca de 1 µm.

A resina de casca pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método dentro da competência daqueles versados na técnica. Em modalidades, a resina de casca pode ser em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas com a referida emulsão de modo que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular forme uma casca sobre os agregados formados.

Partículas de toner tendo uma casca da presente invenção podem desse modo ter um tamanho de cerca de 3 µm a cerca de 15 µm, em modalidades de cerca de 4 µm a cerca de 12 µm, e uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 65°C.

Assim que o tamanho final desejado das partículas de toner é obtido, o pH da mistura pode ser ajustado com a base para um valor de cerca de 3 a cerca de 10, e em modalidades de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser usado para congelar, isto é, para interromper, o desenvolvimento do toner. A base usada para interromper o desenvolvimento do toner pode incluir qualquer base adequada, tal como, por exemplo, hidróxidos de metal de álcali, tais como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e similares. Em modalidades, o ácido tetra-acético de diamina de etileno (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar o pH para os valores desejados mencionados acima.

A resina de poliéster amorfa de alto peso molecular usada para

formar a casca pode ter um número ácido menor em comparação com uma resina de poliéster de peso molecular menor. Enquanto um número ácido menor geralmente corresponde a desempenho de carga ruim, foi surpreendentemente descoberto que os tóneres da presente invenção com resinas de poliéster amorfas de alto peso molecular em sua casca e números de ácido baixos possuíram excelentes características de carga. O valor ácido da resina usada para formar o núcleo pode ser de cerca de 5 a cerca de 100 mL de KOH/g de polímero, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 50 mL de KOH/g de polímero, enquanto que o valor ácido da resina usada para formar a casca pode ser de cerca de 5 a cerca de 100 mL de KOH/g de polímero, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 40 mL de KOH/g de polímero.

Quando a resina de poliéster amorfa usada para formar a casca tem um peso molecular maior, que indica uma maior viscosidade da casca, a resina amorfa de alto peso molecular pode ser capaz de prevenir qualquer resina cristalina no núcleo de migrar para a superfície o toner. Além disso, a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular pode ser menos compatível com a resina cristalina usada na formação do núcleo, que pode resultar em uma maior temperatura de transição vítrea do toner ( $T_g$ ), e desse modo características de bloqueio e carga melhoradas podem ser obtidas. Além disso, os tóneres da presente invenção tendo resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca podem exibir excelentes características de desempenho de ofsete do documento. Ao mesmo tempo que não desejando ser ligado por qualquer teoria, acredita-se que a maior viscosidade da resina de poliéster de alto peso molecular na casca pode ser responsável por conferir as características desejadas acima às partículas de toner.

#### Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais, quando desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em

peso do toner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quaternário, inclusive de haletos de alquil piridínio; bissulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles descritos na Patente dos Estados Unidos nº 4.298.672; composições de sulfato e sulfonato orgânicos, incluindo aqueles descritos na Patente dos Estados Unidos nº 4.338.390; a descrição dos quais é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluoroboratos de cetil piridínio; sulfato de metila de diestearil dimetil amônio; sais de alumínio, tal como BONTRON E84™ ou E88™ (Hodogaya Chemical); combinações dos mesmos, e similares. Tais agentes de controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina de casca descrita acima ou após a aplicação da resina de casca.

Neste contexto, podem também ser misturados com as partículas de toner, partículas aditivas externas, incluindo aditivos auxiliares do fluxo, cujos aditivos podem estar presente sobre a superfície das partículas de toner. Exemplos destes aditivos incluem óxidos de metal tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, misturas dos mesmos, e similares; sílicas coloidais e amorfas, tal como AEROSIL®, sais de metal e sais de metal de ácidos graxos inclusive estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério, e misturas dos mesmos. Cada destes aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do toner. Aditivos adequados incluem aqueles descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507. Outrossim, estes aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina de casca descrita acima ou após a aplicação da resina de casca.

Em modalidades, os toneres da presente invenção podem ser usados como toneres de fusão ultra baixa (ULM). Em modalidades, as partículas secas de toner, exclusive de aditivos de superfície externos, podem ter as seguintes características:

(1) Diâmetro médio de volume (também referido como "diâmetro de partícula médio de volume") de cerca de 3 a cerca de 25 µm, em modali-

dades de cerca de 4 a cerca de 15  $\mu\text{m}$ , em outras modalidades de cerca de 5 a cerca de 12  $\mu\text{m}$ .

(2) Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Número (GSDn) e/ou Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Volume (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, em modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,4.

(3) Circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 0,99 (medida com, por exemplo, um analisador Sysmex FPIA 2100).

As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer técnica e aparato adequados. O diâmetro de partícula médio de volume  $D_{50v}$ , GSDv, e GSDn pode ser medido por meio de um instrumento de medição, tal como um Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. Amostragem representativa pode ocorrer como segue: uma pequena quantidade de amostra de toner, de cerca de 1 grama, pode ser obtida e filtrada por meio de uma peneira de 25 micrômetros, em seguida colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra em seguida conduzida em um Beckman Coulter Multisizer 3.

Tôneres produzidos de acordo com a presente invenção podem possuir excelentes características de carga quando expostas à condições de umidade relativa (RH) extremas. A zona de baixa umidade (zona C) é de cerca de 10°C/15% RH, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) é de cerca de 28°C/85% RH. Os tôneres da presente invenção podem também possuir uma relação de carga de toner origem para massa (Q/M) de cerca de -3  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -35  $\mu\text{C/g}$ , e uma carga de toner final após a mistura de aditivo de superfície de -5  $\mu\text{C/g}$  a cerca de -50  $\mu\text{C/g}$ .

De acordo com a presente invenção, a carga das partículas de toner pode ser realçada, desse modo menos aditivos de superfície podem ser requeridos, e a carga de toner final pode desse modo ser maior para atender aos requisitos de carga.

### Reveladores

As partículas de toner podem ser formuladas em uma composi-

ção de revelador. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas portadoras para obter uma composição de revelador de dois componentes. A concentração de toner no revelador pode ser de cerca de 1% a cerca de 25% em peso do peso total do revelador, em modalidades de cerca de 5 2% a cerca de 15% por peso do peso total do revelador.

### Veículos

As partículas portadoras selecionadas podem ser usadas para mistura com o toner incluem aquelas partículas que são capazes de triboelectricamente obter uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de 10 toner. Exemplos ilustrativos de partículas portadoras adequadas incluem zircônio granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritos, ferritos de ferro, dióxido de silício, e similares. Outros veículos incluem aqueles descritos nas Patentes dos Estados Unidos n<sup>os</sup> 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

As partículas portadoras selecionadas podem ser usadas com 15 ou sem um revestimento. Em modalidades, as partículas portadoras podem incluir um núcleo com um revestimento sobre ele que pode ser formado de uma mistura de polímeros que não estão em proximidade íntima entre eles na série triboelétrica. O revestimento pode incluir fluoropolímeros, tais como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de 20 metila, e/ou silanos, tais como trietóxi silano, tetrafluoroetilenos, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, revestimentos contendo polivinilidenofluoreto, disponíveis, por exemplo, como KYNAR 301F™, e/ou polimetilmetacrilato, por exemplo, tendo um peso molecular de média de peso de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tal como comercialmente dispo- 25 nível de Soken, podem ser usados. Em modalidades, polivinilidenofluoreto e polimetilmetacrilato (PMMA) podem ser misturados em proporções de cerca de 30 a cerca de 70% em peso a cerca de 70 a cerca de 30% em peso, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60% em peso a cerca de 60 a cerca de 40% em peso. O revestimento pode ter um peso de revestimento de, por 30 exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do veículo, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 2% em peso do veículo.

Em modalidades, PMMA pode opcionalmente ser copolimeriza-

do com qualquer comonômero desejado, contanto que o polímero resultante retenha um tamanho de partícula adequado. Os comonômeros adequados podem incluir monoalquil, ou dialquil aminas, tais como metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopropilaminoetila, ou metacrilato de t-butilaminoetila, e similares. As partículas portadoras podem ser preparadas misturando-se o núcleo portador com o polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas portadoras revestidas, até a aderência das mesmas ao núcleo portador por impactação mecânica e/ou atração eletrostática.

Vários métodos adequados eficazes podem ser usados para aplicar o polímero à superfície das partículas de núcleo portadoras, por exemplo, mistura por cilindro em cascata, turbilhonamento, moagem, agitação, vaporização de nuvem de pó eletrostática, leito fluidizado, processo de disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos, e similares. A mistura de partículas de núcleo portadoras e polímero pode em seguida ser aquecidas para possibilitar o polímero derreter e fundir-se às partículas de núcleo portadoras. As partículas portadoras revestidas podem então ser resfriadas e em seguida classificadas para um tamanho de partícula desejado.

Em modalidades, veículos adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 100  $\mu\text{m}$  de tamanho, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 75  $\mu\text{m}$  de tamanho, revestido com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, de uma mistura polímera condutora incluindo, por exemplo, metilacrilato e negro de fumo, usando o processo descrito nas Patentes dos Estados Unidos n<sup>os</sup> 5.236.629 e 5.330.874.

As partículas portadoras podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de toner. Entretanto, diferentes percentagens de toner e veículo podem ser usadas para

obter uma composição reveladora com características desejadas.

### Imageamento

Os toneres podem ser usados por processos eletrofotográficos ou xerográficos, incluindo aqueles descritos na Patente dos Estados Unidos nº 4.295.990, a descrição dos quais é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo conhecido de sistemas de desenvolvimento de imagem pode ser usado em um dispositivo de desenvolvimento de imagem, incluindo, por exemplo, desenvolvimento de escova magnética, desenvolvimento de componente único saltador, desenvolvimento sem recuperador híbrido (HSD), e similares. Estes e similares sistemas de desenvolvimento incluem-se na competência daqueles versados na técnica.

Processos de imageamento incluem, por exemplo, preparação de uma imagem com um dispositivo xerográfico incluindo um componente de carga, um componente de imageamento, um componente fotocondutor, um componente revelador, um componente de transferência, e um componente de fusão. Em modalidades, o componente de desenvolvimento pode incluir um revelador preparado misturando-se um veículo com composição de toner descrito aqui. O dispositivo xerográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade em preto e branco, uma impressora colorida, e similares.

Assim que a imagem é formada com toneres/reveladores por meio de um método de desenvolvimento de imagem adequado tal como qualquer um dos métodos anteriormente mencionados, a imagem podem então ser transferida para um meio de recebimento de imagem tal como papel e similares. Em modalidades, os toneres podem ser usados em revelação de uma imagem em um dispositivo revelador e imagem utilizando um membro de cilindro fusor. Os membros de cilindro fusores são dispositivos de fusão por contato que incluem-se na competência daqueles versados na técnica, em que calor e pressão do cilindro podem ser usados para fundir o toner ao meio de recebimento de imagem. Em modalidades, o membro fusor pode ser aquecido para uma temperatura acima da temperatura de fusão do

toner, por exemplo, para temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em modalidades de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades de cerca de 90°C a cerca de 140°C, após ou durante a fusão sobre o substrato de recebimento de imagem.

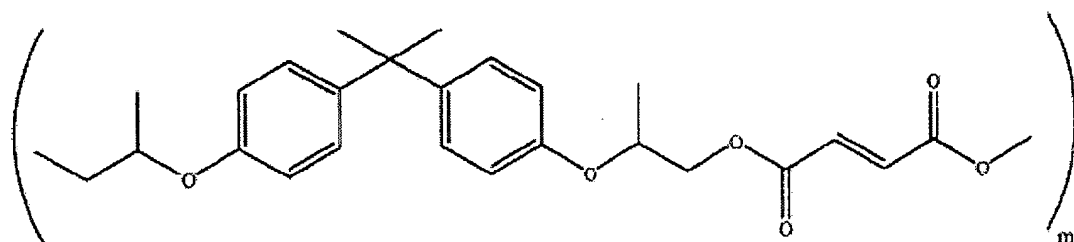
5 Em modalidades onde a resina de toner é reticulável, tal reticulação pode ser realizada de qualquer maneira adequada. Por exemplo, a resina de toner pode ser reticulada durante a fusão do toner ao substrato, onde a resina de toner é reticulável na temperatura de fusão. A reticulação também pode ser realizada aquecendo-se a imagem fundida para uma temperatura em que a resina de toner será reticulada, por exemplo, em uma operação pós-fusão. Em modalidades, a reticulação pode ser realizada em 10 temperaturas de cerca de 160°C ou menos, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em outras modalidades de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

15 Os seguintes Exemplos estão sendo submetidos para ilustrar as modalidades da presente invenção. Estes Exemplos destinam-se a ser ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente invenção. Além disso, partes e percentagens são em peso, a menos que de outro modo indicado. Como aqui usado, "temperatura ambiente" refere-se a uma 20 temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

### Exemplos

#### Exemplo Comparativo 1

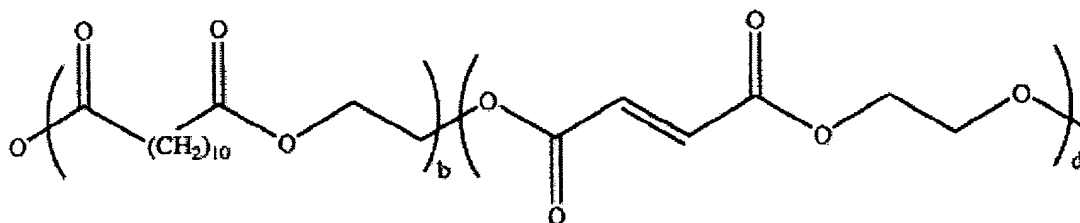
25 Cerca de 397,99 gramas de uma resina amorfa linear em uma emulsão (cerca de 17,03 % em peso e resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. A resina amorfa linear foi da seguinte fórmula:



(I)

em que m foi de cerca de 5 a cerca de 1000 sintetizado seguindo os proce-

dimentos descritos na Patente dos Estados Unidos 6.063.827, a descrição dos quais é incorporada por referência em sua totalidade. Cerca de 74,27 gramas de uma resina de poliéster cristalina insaturada ("UCPE") composta de etilenoglicol e uma mistura de ácido dodecanodióico e comonômeros de ácido fumárico com as seguinte fórmula:



(II)

em que  $b$  é de 5 a 2000 e  $d$  é de 5 a 2000 em uma emulsão (cerca de 19,98 % em peso da resina), sintetizados seguindo os procedimentos descritos na Publicação de Pedido de Patente dos Estados Unidos nº 2006/0222991, a descrição do qual é incorporada por referência em sua totalidade, e cerca de 29,24 gramas de um pigmento ciano. Pigmento Azul 15:3, (cerca de 17% em peso) foram adicionados ao béquer. Cerca de 36 gramas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (cerca de 1% em peso) foram adicionados como floculente sob homogeneização misturando-se a mistura em cerca de 3000 a 4000 rpm.

A mistura foi subsequentemente transferida para um reator Buchi de 2 litros, e aquecida para cerca de  $45,9^\circ$  para agregação e misturada em uma velocidade de cerca de 750 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com uma Registradora Coulter até o tamanho das partículas ter atingido um tamanho de partícula de volume médio de cerca de  $6,83 \mu\text{m}$  com uma Distribuição de Tamanho Geométrica ("GSD") de cerca de 1,21. Cerca de 198,29 gramas da emulsão acima com a resina de fórmula I foram então adicionados às partículas para formar uma casca sobre elas, resultando em partículas possuindo uma estrutura de núcleo/casca com um tamanho de partícula médio de cerca de  $8,33 \mu\text{m}$ , e um GSD de cerca de 1,21.

A seguir, o pH da suspensão reacional foi aumentado para cerca de 6,7 adicionando-se NaOH seguido pela adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base em toner seco) para congelar, isto é, interromper, o desen-

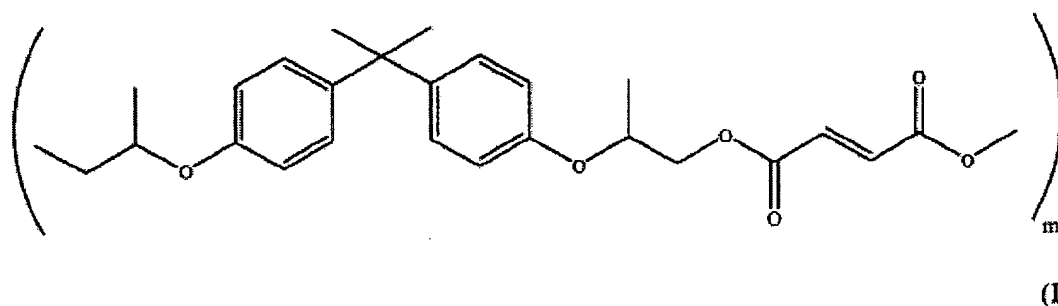
volvimento de toner. Após interromper o desenvolvimento de toner, a mistura reacional foi aquecida para cerca de 69°C e mantida naquela temperatura durante cerca de 1 hora para coalescência.

5 As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula de volume médio final de cerca de 8,07, e uma GSD de cerca de 1,22.

A suspensão de toner foi então resfriada para a temperatura ambiente, separada por peneiração (utilizando uma peneira de 25 µm) e filtrada, seguido por lavagem e secagem por congelamento.

### Exemplo 1

10 Cerca de 397,99 gramas de uma resina amorfa linear em uma emulsão (cerca de 17,03 %peso da resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. A resina amorfa linear foi da seguinte fórmula:



em que m foi de 5 a cerca de 1000. Cerca de 74,27 gramas da emulsão de resina CPE insaturada (fórmula IV) de Exemplo Comparativo 1 acima (cerca de 19,98 %peso da resina), e cerca de 29,24 gramas de pigmento ciano, Pigmento Azul 15:3, (cerca de 17% em peso) foram adicionados ao béquer. Cerca de 36 gramas de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (cerca de 1% em peso) foram adicionados como um flocculente sob homogeneização misturando-se a mistura em cerca de 3.000 a cerca de 4.000 rpm.

20 A mistura foi subsequentemente transferida para um reator Buchi de 2 litros, e aquecida para cerca de 45,5°C, para agregação com misturação em cerca de 750 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com uma Registradora Coulter até o tamanho das partículas atingir um tamanho de partícula de volume médio de cerca de 6,97 µm com uma GSD de cerca de  
25 1,25.

Cerca de 149,48 gramas de uma resina amorfa de alto peso mo-

lecular tendo a mesma fórmula como a resina utilizada como o núcleo (fórmula I) em uma emulsão (cerca de 22,59% em peso da resina) foram adicionados como casca.

5 Sumários das diferenças entre a resina amorfa de baixo peso molecular utilizada na casca de Exemplo Comparativo 1 e a resina amorfa de alto peso molecular utilizadas na casca de Exemplo 1 são sumariados abaixo na Tabela 1; diferenças nas propriedades reológicas de tóneres produzidos com a resina amorfa de baixo peso molecular utilizada na casca de Exemplo Comparativo 1 e a resina amorfa de alto peso molecular utilizada na casca de Exemplo 1 são sumariadas na figura.

Tabela 1

Resina Amorfa na Casca	Mw	Mn	Valor Ácido (mL de KOH/g e polímero)	Ponto de Amaciamento °C	Início de Tg °C
Resina de Baixo Mw (Exemplo Comparativo 1)	12,5	4,4	16,7	107	56,7
Resina de Alto Mw (Exemplo 1)	38,8	6,4	12	123	62

O número ácido foi determinado para verificar a presença de porções de ácido e foi determinado por titulação dos grupos ácidos. O número ácido foi o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em 1 grama de resina.

15 A resina amorfa de alto peso molecular formou uma casca sobre as partículas de núcleo produzidas acima, resultando em partículas possuindo uma estrutura de núcleo/casca com um tamanho de partícula de volume médio de cerca de 8,15  $\mu\text{m}$ , e uma GSD de cerca de 1,23.

20 A seguir, o pH da suspensão reacional foi aumentado para cerca de 6,1 adicionando-se NaOH seguido pela adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base em toner seco) para congelar, isto é, interromper o desenvolvimento do toner. Após interromper o desenvolvimento das partículas de toner, a mistura reacional foi aquecida para cerca de 69°C e mantida naquela temperatura durante cerca de 7 horas para a coalescência.

25

As partículas de toner resultantes tiveram um tamanho de partícula de volume médio final de cerca de 8,07  $\mu\text{m}$ , e uma GSD de cerca de 1,25.

A suspensão de toner foi então resfriada para a temperatura ambiente, separada por peneiração (utilizando uma peneira de 25  $\mu\text{m}$ ) e filtrada, seguida por lavagem e secagem por congelamento.

Em comparação ao toner tendo uma resina amorfas de menor peso molecular na casca como produzido no Exemplo Comparativo 1, o toner com uma resina amorfa de alto peso molecular na casca como produzido no Exemplo 1, mostrou uma melhora significativa tanto na zona A quanto na zona C de carga, como medido por um aparato de dilatação total também conhecido como Barbeta Box. Os reveladores foram condicionados durante a noite nas zonas A e C e em seguida carregados usando uma agitadora de pintura durante de cerca de 5 a cerca de 60 minutos para fornecer informação sobre a estabilidade do revelador com tempo e zonas intermediárias. O toner ou Exemplo 1 com a resina de alto peso molecular na casca também mostraram sensibilidade à umidade relativa melhorada, ao mesmo tempo que mantendo a mesma morfologia do toner produzido no Exemplo Comparativo 1 com a resina de menor peso molecular na casca. Sumários dos dados obtidos para a resina amorfa de baixo peso molecular usada na casca de Exemplo Comparativo 1 e a resina amorfa de alto peso molecular usada na casca de Exemplo 1 são sumariados abaixo na Tabela 2.

Tabela 2

Amostra	Carga origem			
	Q/M AZ 5M-PS	QM AZ 60M-PS	Q/M CZ 5M-PS	Q/M CZ 60M-PS
Exemplo Comparativo 1	-3,7	-3,6	-16,6	-13,7
Exemplo 1	-6,02	-10,31	-24,5	-27,5

Q/M = relação de carga por massa

AZ = zona A 28°C / 85% RH

CZ = zona C 10°C / 15% RH

5M-OS = tempo de carga de revelador Curto de 5 minutos

60M-OS = tempo de carga de revelador Maior de 60 minutos

As características de fusão dos tóneres produzidos em Exemplo Comparativo 1 e Exemplo 1 foram também determinadas por área de prega, temperatura de fixação mínima, brilho, ofsete de documento, e teste de ofsete de vinila.

#### Área de Pregueamento

A imagem do toner mostra propriedades mecânicas tal como pregueamento, como determinado por pregueamento de uma seção do substrato tal como papel com uma imagem tonalizada sobre ele e quantificando o grau no qual o toner na prega separa-se do papel. Uma boa resistência ao pregueamento pode ser considerada um valor menor do que 1 mm, onde a amplitude média da imagem pregueadas é medida por impressão de uma imagem sobre o papel, seguido por (a) dobras internas da área impressa da imagem, (b) passar sobre a imagem dobrada um rolo de cobre revestido de TEFLON padrão pesando cerca de 860 gramas, (c) desdobrar o papel e limpar a tinta solta da superfície com imagem pregueada com um esfregão de algodão, e (d) medir a amplitude média da área pregueada livre de tinta com um analisador de imagem. O valor de prega pode também ser reportado em termos de área, especialmente quando a imagem é suficientemente dura para romper-se irregularmente em pregueamento; medido em termos de área, os valores de prega de 100 milímetros corresponde a cerca de 1 mm em amplitude. Além disso, as imagens exibem coeficientes de fratura, por exemplo, maiores do que a unidade. A partir da análise de imagem da área pregueada, é possível determinar se a imagem mostra uma pequena linha de craqueamento única ou é mais quebradiça e facilmente craqueada. Uma única linha de craqueamento na área pregueada fornece um coeficiente de fratura de unidade enquanto que uma prega altamente craqueada exibe um coeficiente de fratura maior do que a unidade. Quanto maior o craqueamento, maior o coeficiente de fratura. Tóneres exibindo propriedades mecânicas aceitáveis, que são adequados para documentos de escritório, podem ser obtidos utilizando as resinas termoplásticas anteriormente mencionadas. Entretanto, existe também uma necessidade de aplicações xero-

gráficas digitais para empacotamento flexível sobre vários substratos. Para aplicações de empacotamento flexível, os materiais de toner devem atender a muitos requisitos de demanda tal como ser capaz de sustentar as condições de alta temperatura às quais elas são expostas no processo de empacotamento e possibilitando resistência à pressão térmica das imagens. Outras aplicações, tais como livros e manuais, requerem que a imagem não documente o ofsete sobre a imagem adjacente. Estes requisitos adicionais requerem sistemas de resina alternados, por exemplo, que fornecem propriedades de termocura tal que uma resina reticulada resulte após a fusão ou pós-fusão sobre a imagem de toner.

#### Temperatura e Fixação Mínima

A medição de Temperatura de Fixação Mínima (MFT) envolve dobrar uma imagem sobre o papel fundida em uma temperatura específica, e rolar um peso padrão através da dobra. A impressão pode também ser dobrada usando um dobrador comercialmente disponível tal como o dobrador de papel Duplo D-590. A imagem dobrada é então desdobrada e analisada sob o microscópio e estimado um grau numérico com base na quantidade de pregas mostradas na dobra. Este procedimento é repetido em várias temperaturas até a temperatura de fusão mínima (mostrando pregueamento muito pequeno) ser obtida.

#### Brilho

O brilho de impressão (unidades de brilho Gardner ou "ggu") foi medido usando um medidor de brilho Gardner 75° BYK para imagens de toner que foram fundidas em uma faixa de temperatura de cilindro fusor de cerca de 120°C a cerca de 210°C (brilho de amostra foi dependente do toner, da massa de toner por área unitária, do substrato de papel, do cilindro fusor, e temperatura de cilindro fusor).

#### Ofsete de Documento

Um procedimento de mapeamento de ofsete de documento padrão foi realizado como segue. Cinco centímetros (cm) por cinco cm de amostras de teste foram cortados das impressões tomando cuidado para que quando as folhas forem colocadas face a face, elas forneçam contato tanto

toner a toner quanto toner a papel. Um sanduíche de toner as toner e toner a papel foi colocado sobre uma placa de vidro transparente. Uma lâmina de vidro foi colocada sobre o topo das amostras e em seguida um peso compreendendo uma massa de 2000 gramas foi colocado sobre o topo da lâmina de vidro. A placa de vidro foi então inserida em uma câmara ambiental em uma temperatura de 60°C onde a umidade relativa foi mantida constante a 50%. Após 7 dias, as amostras foram removidas da câmara e deixadas resfriar para a temperatura ambiente antes do peso ser removido. As amostras removidas foram então cuidadosamente separadas. As amostras descascadas foram montadas sobre uma folha amostra e em seguida visualmente classificadas com um Grau de Ofsete de Documento de 5,0 a 1,0, onde um menor grau indica progressivamente mais ofsete de toner, variando de nenhum (5,0) a severo (1,0). O grau 5,0 indica nenhum ofsete de toner e nenhuma adesão de uma folha à outra. O grau 4,5 indica adesão perceptível, porém nenhum ofsete de toner. O grau 4 indica que uma quantidade muito pequena de toner imprime-se em ofsete à outra folha. Em geral, uma avaliação maior do que ou igual a 3,0 é considerada a impressão em ofsete aceitável mínima, e uma avaliação maior do que ou igual a 4,0 é desejável.

#### Ofsete de Vinila

O ofsete de vinila foi avaliado como segue. As imagens de toner foram revestidas com um pedaço de vinila padrão (32% de Plastificante de ftalato de dioctila), colocado entre as placas de vidro, carregadas com um peso e 250 gramas, e colocadas em um forno ambiental em uma pressão de 10 g/cm<sup>2</sup>, 50°C e 50% de umidade relativa (RH). Após cerca de 24 horas, as amostras foram removidas do forno e deixadas resfriar para a temperatura ambiente. A imagem de vinila e toner foi cuidadosamente separada, e avaliada com referência a um procedimento de classificação de ofsete de vinila como descrito acima para o ofsete de documento, onde os Graus 5,0 a 1,0 indicam quantidades progressivamente maiores de ofsete de toner sobre a vinila, de nenhum (5,0) a severo (1,0). O grau 5,0 indica nenhum ofsete de toner, porém algum rompimento de brilho de imagem. Uma avaliação maior do que ou igual a 4,0 é considerada um grau aceitável.

Os resultados obtidos para os t neres de Exemplo Comparativo 1 e Exemplo 1 são sumariados abaixo na Tabela 3.

Tabela 3

	Objetivo	Exemplo Comparativo 1	Exemplo 1
Papel DCX+ (90 gsm)			
Offsete Frio �C		113	130
Offsete Quente �C		≥210	≥210
T <sub>G40</sub>	≤175�C	142	159
Gloss @ MFT	40 ggu	38,0	28,6
Gloss @ 185�C	≥40	72,5	63,3
Brilho de Pico	≥50	72,6	66,6
MFT <sub>CA=85</sub>	≤169�C	140	148
ΔMFT <sub>CA=85</sub>	Brilho	-34	-22
MFT/ΔMFT	Brilho 40 & CA=85	142/-34	159-20
FC <sub>CA=85</sub>		4,34	4,29
SIR de Offset de Documento (Toner-Toner)	≥ iGen3 Idealmente 4	1,00 (15,1)	2,00 (0,23)
SIR de Offset de Documento (Toner-Papel) (% de Toner)	≥ iGen3 Idealmente 4	1,00 (12,5)	1,75 (0,92)
SIR de Offset de Vinila (% de toner)	≥ 4 FX vinila	N/A	N/A
Papel DCEG (120 gsm)			
T <sub>G40</sub>	≤175�C	141	155
Brilho @ MFT	40 ggu	31,5	33,6
Brilho @ 185�C	≥40	80,2	80,0
Brilho de Pico	≥50	94,1	92,5
MFT <sub>CA=85</sub>	≤169�c	137	151
ΔMFT <sub>CA=85</sub>		-34	-23

MFT = Temperatura de fixa o mínima (temperatura mínima na qual a adesão aceitável do toner ao meio de suporte ocorre)

DCX = papel Xerox não revestido

DCEG = Papel Xerox revestido

GSM = gramas por metro quadrado

CA = área de prega

- 5  $T_{G40}$  = temperatura de fuão para atingir 40 unidades de brilho

Como pode ser observado da Tabela 3, o uso de uma resina amorfa de alto peso molecular como a camada de casca melhorou as propriedades de ofsete de documento de 24 horas do toner. O dano de toner para toner (15,1 gramas) e toner para papel (12,5 gramas) foi visível para o toner de Exemplo Comparativo 1, SIR = 1,00/1,25. Ao contrário, o toner de Exemplo 1 com a resina amorfa de alto peso molecular na casca foi classificada SIR = 2,00 (toner para toner, 0,23 gramas) e SIR = 1,75 (toner para papel, 0,92 gramas).

10

O uso de uma resina amorfa de alto peso molecular na casca também mudou o  $MFT_{CA=85}$  Fixo de Pregueamento para uma temperatura maior: a temperatura foi de cerca de 140°C (Exemplo Comparativo 1) a cerca de 148°C (Exemplo 1) sobre núcleo de papel não revestido, e uma tendência similar foi observada sobre o papel revestido.

15

Será apreciado que vários dos aspectos e funções acima descritos e outros, ou alternativas dos mesmos, podem ser desejavelmente combinados em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas, modificações, variações ou melhoras atualmente imprevisitas ou não antecipadas aqui podem ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica que são também destinadas a ser abrangidas pelas seguintes reivindicações. A menos que especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não devem ser implicadas ou importadas da especificação ou quaisquer outras reivindicações com a qualquer particular ordem, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor, ou material.

20

25

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de toner compreendendo partículas de toner que compreendem:

um núcleo compreendendo pelo menos uma resina cristalina, e  
5 um ou mais ingredientes opcionais selecionados do grupo que consiste em colorantes, ceras opcionais, e combinações dos mesmos; e

uma casca compreendendo uma resina de poliéter amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de média de peso de cerca de 10.000 a cerca de 5.000.000.

10 2. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que o núcleo também compreende uma resina amorfa.

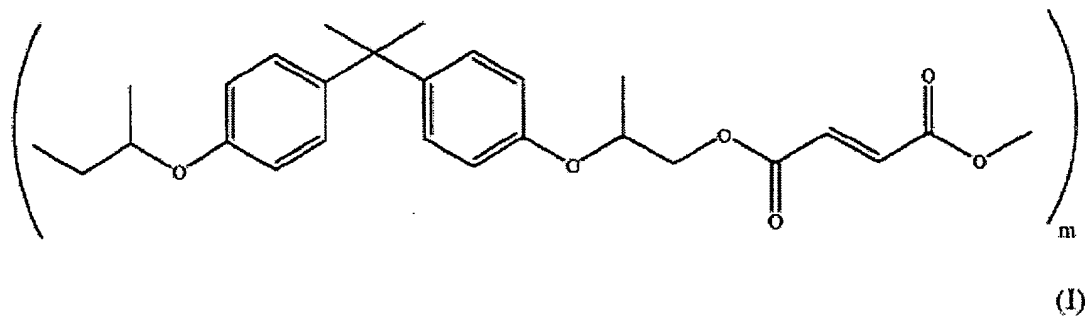
3. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina cristalinas é selecionada do grupo que consiste em poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, copolímero de etileno-propileno, copolí-  
15 meros de etileno-acetato de vinila, e combinações dos mesmos.

4. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina cristalina compreende um poliéster selecionado do grupo que consiste em poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-  
20 adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-  
25 copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-

sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-  
 copoli(etileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-  
 succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butilenos-succinato) de  
 álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) de álcali, copoli(5-  
 5 sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-  
 copoli(octileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-  
 sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álca-  
 li, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) de álcali, copoli(5-  
 sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-  
 10 copoli(hexileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-  
 sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali,  
 copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-  
 sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-  
 copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-  
 15 adipato) de álcali, (poli(octileno-adipato)), em que o álcali compreende um  
 metal selecionado do grupo que consiste em sódio, lítio e potássio.

5. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em  
 que o núcleo também compreende uma resina amorfa selecionado grupo  
 que consiste em poliésteres, poli(estireno-acrilato), resinas de poli(estireno-  
 20 acrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-metacrilato), resinas poli(estireno-  
 metacrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-butadieno), resinas de poliéster  
 sulfonado de álcali, resinas de poliéster sulfonado de álcali ramificado, resi-  
 nas de poliimida sulfonada de álcali, resinas de poliimida sulfonada de álcali  
 ramificadas, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas de álcali, resinas de  
 25 poli(estireno-acrilato) sulfonado de álcali reticuladas, resinas de poli(estireno-  
 metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) sulfonadas de álcali reticu-  
 ladas, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali, e resinas de  
 poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali reticuladas, e combinações das  
 mesmas.

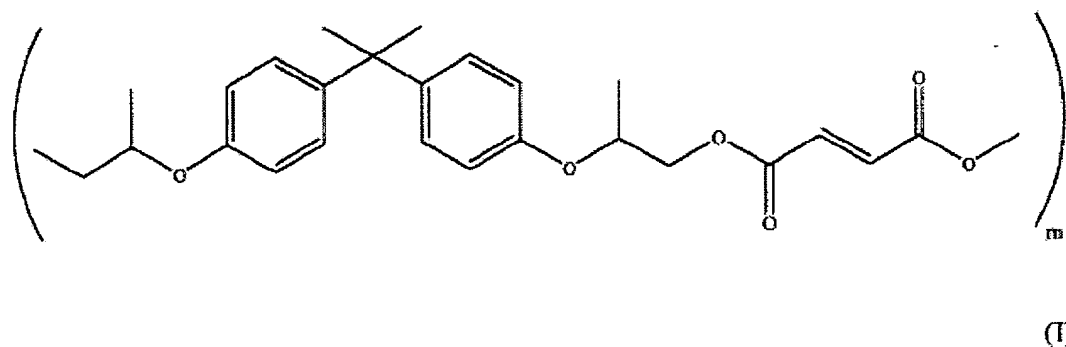
30 6. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em  
 que o núcleo também compreende uma resina de poli(propoxilado cofumara-  
 to de bisfenol A) da fórmula:



Em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

7. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular é selecionada do grupo que consiste em poliésteres, resinas de poli(estireno-acrilato), resinas de poli(estireno-acrilato) reticuladas, resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno), resinas de poli(estireno-butadieno) reticuladas, resinas de poliéster sulfonadas de álcali, resinas de poliimida sulfonadas de álcali, resinas de poliimidazidas sulfonadas de álcali, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas, resinas de poli(estireno-acrilato)sulfonadas, resinas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) sulfonadas de álcali reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali reticuladas, e combinações das mesmas.

8. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular compreende um poli(propoxilado cofumarato de bisfenol A) da seguinte fórmula:



em que m pode ser de cerca de 10 a cerca de 5.000. e em que o poliéster amorfo de alto peso molecular tem um peso molecular de média de

peso de cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000.

9. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina de casca, tem uma temperatura de transição vítrea de cerca de 40°C a cerca de 100°C, um ponto de amaciamento de cerca de 100°C a cerca de 200°C, e uma viscosidade de fusão de cerca de 50 Pa\*S a cerca de 1.000.000 Pa\*S a 130°C.

10. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner têm um tamanho de cerca de 3 µm a cerca de 15 µm, uma carga de zona A maior em comparação a tóneres que não têm uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca, e em que as partículas de toner possuam uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 65°C.

11. Composição de toner de acordo com a reivindicação 1, em que o peso molecular da resina de poliéster amorfa na casca é pelo menos 20% maior do que o peso molecular da resina amorfa no núcleo, a viscosidade da resina de poliéster amorfa na casca é pelo menos 50% maior do que a viscosidade da resina amorfa no núcleo a 130°C, e em que a casca tem uma espessura de cerca de 50 nm a cerca de 2 µm.

12. Composição de toner compreendendo partículas de toner que compreendem:

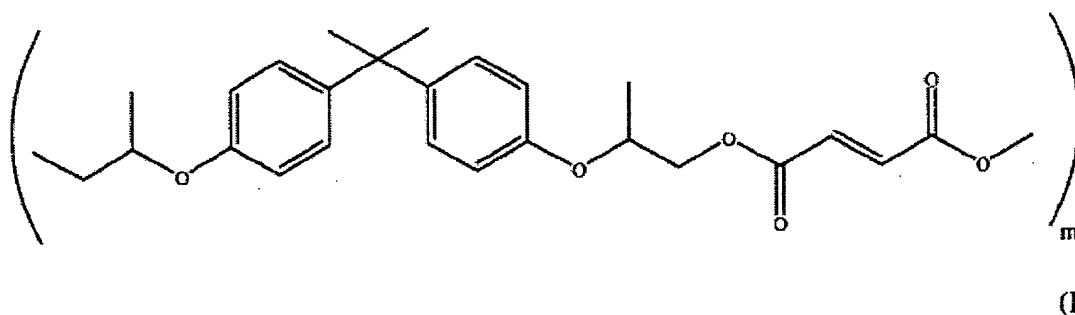
um núcleo compreendendo pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina de poliéster, e um ou mais ingredientes opcionais selecionados do grupo que consiste em colorantes, ceras opcionais, e combinações dos mesmos; e

uma casca compreendendo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular tendo um peso molecular de média de peso de cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000.

13. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em que pelo menos uma resina amorfa no núcleo é selecionada do grupo que consiste em resinas de poliéster, resinas de poli(estireno-acrilato), resinas de

poli(estireno-acrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-metacrilato), resinas  
 poli(estireno-metacrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-butadieno), resi-  
 nas de poliéster sulfonado de álcali, resinas de poliéster sulfonado de álcali  
 ramificado, resinas de poliimida sulfonada de álcali, resinas de poliimida sul-  
 fonada de álcali ramificadas, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonadas de  
 5 álcali, resinas de poli(estireno-acrilato) sulfonado de álcali reticuladas, resi-  
 nas de poli(estireno-metacrilato), resinas de poli(estireno-metacrilato) sulfo-  
 nadas de álcali reticuladas, resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de  
 álcali, e resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonadas de álcali reticuladas,  
 10 e combinações das mesmas, e pelo menos uma resina cristalina é selecio-  
 nada do grupo que consiste em poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefi-  
 nas, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etilen-acetato de vini-  
 la, e combinações dos mesmos.

14. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em  
 15 que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular compreende um po-  
 li(propoxilado cofumarato de bisfenol A) da seguinte fórmula:



em que m pode ser de cerca de 10 a cerca de 5.000. e em que a resina de  
 poliéster amorfa de alto peso molecular tem uma temperatura de transição  
 vítrea de cerca de 40°C a cerca de 100°C, um ponto de amaciamento de  
 20 cerca de 100°C a cerca de 200°C, e uma viscosidade de fusão de cerca de  
 50 Pa\*S a cerca de 1.000.000 Pa\*S a 130°C.

15. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em  
 que a resina cristalina de poliéster é selecionada do grupo que consiste em  
 poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), po-  
 25 li(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), po-  
 li(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), po-

li(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-sebacato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-adipato) de álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-adipato) de álcali, (poli(octileno-adipato),

em que o álcali compreende um metal selecionado do grupo que consiste em sódio, lítio e potássio.

16. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em que a casca também compreende uma segunda resina presente em uma quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em

peso da casca, e a resina de alto peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da casca.

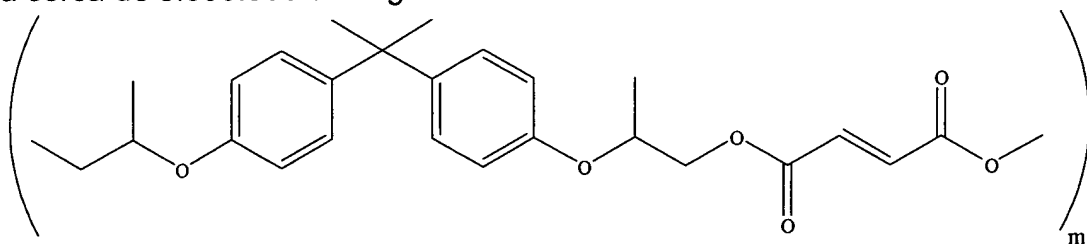
17. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em que a casca tem uma espessura de cerca de 50 nm a cerca de 2  $\mu\text{m}$ .

18. Composição de toner de acordo com a reivindicação 12, em que as partículass de toner são de um tamanho de cerca de 3  $\mu\text{m}$  a cerca de 15  $\mu\text{m}$ , têm uma carga de zona A maior em comparação com os tóneres que não têm uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca, e possui uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 65°C.

19. Composição de toner compreendendo partículas de toner que compreendem:

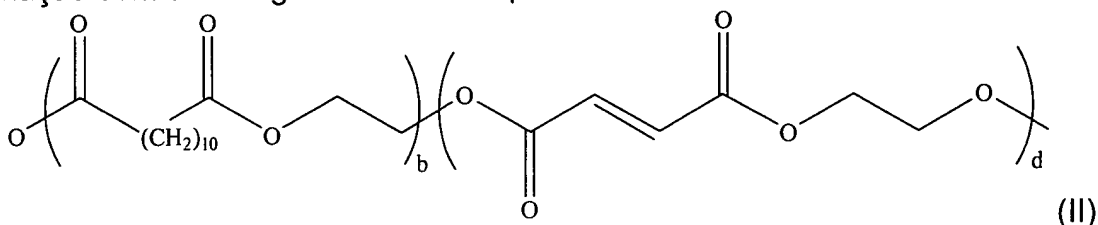
um núcleo compreendendo pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina, e um ou mais ingredientes opcionais selecionados do grupo que consiste em colorantes, ceras opcionais, e combinações dos mesmos; e

uma resina de casca compreendendo uma resina de poliéter amorfa de alto peso molecular compreendendo a poli(propoxilado bisfenol A cofumarato) tendo um peso molecular de média de peso de cerca de 10.000 a cerca de 5.000.000 da seguinte fórmula:



(I)

em que m pode ser de cerca de 10 a cerca de 5000. em combinação com uma segunda resina de poliéster



(II)

em que b pode ser de cerca de 5 a cerca de 2000, e d pode ser de cerca de 5 a cerca de 2000; e

em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular está presente em uma quantidade de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 5 90 por cento em peso da casca, e a segunda resina está presente em uma quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da casca.

20. Composição de toner de acordo com a reivindicação 19, em que a resina de poliéster amorfa de alto peso molecular tem uma temperatura de transição vítrea de cerca de 40°C a cerca de 100°C, um ponto de amaciamento de cerca de 100°C a cerca de 200°C, e uma viscosidade e fusão de cerca de 50 Pa\*S a cerca de 1.000.000 Pa\*S a 130°C, e

em que as partículas de toner são de um tamanho de cerca de 3 µm a cerca de 15 µm, têm uma carga de zona A maior em comparação com 15 tóneres que não têm uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca, e possuem uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 65°C.

**RESUMO**

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

A presente invenção refere-se a partículas de toner são fornecidas que podem, em modalidades, incluir um núcleo possuindo pelo menos  
5 uma resina de poliéster em combinação com um colorante, cera opcional, e outros aditivos opcionais, e uma casca sobre o núcleo incluindo uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular. A resina de poliéster amorfa de alto peso molecular na casca pode prevenir qualquer resina de poliéster cristalina no núcleo de migrar para a superfície do toner.