

República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia, Ministério  
do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) BR 10 2013 029346-6 A2**

(22) Data de Depósito: 13/11/2013  
**(43) Data da Publicação: 09/09/2014**  
**(RPI 2279)**



**(51) Int.Cl.:**  
G03G 9/097

**(54) Título:** ADITIVOS DE TONER

**(30) Prioridade Unionista:** 05/12/2012 US 13/705,524

**(73) Titular(es):** XEROX CORPORATION

**(72) Inventor(es):** Andriy Kovalenko, Qingbin Li, Richard P. Verigin, Sergey Gusarov

**(57) Resumo:** ADITIVOS DE TONER A divulgação relaciona-se de uma maneira geral a aditivos de toner e, em particular, a aditivos de toner que proveem maior carga de toner desejada e baixa sensibilidade à umidade relativa (RH). Os aditivos de toner compreendem nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia em combinação com ou no lugar da titânia cristalina em anatase ou rutilo comumente usada.

## ADITIVOS DE TONER

A divulgação relaciona-se de uma maneira geral a aditivos de toner e, em particular, a aditivos de toner que proveem maior carga de toner desejada e baixa sensibilidade à umidade relativa (RH). Os aditivos de toner compreendem 5 nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia em combinação com ou no lugar da titânia cristalina em anatase ou rutilo comumente usada.

Toners podem compreender ao menos uma resina ligante, um corante e 10 um ou mais aditivos de superfície externos, Os aditivos de superfície externos podem ser adicionados em pequenas quantidades. Exemplos de aditivos de superfície externos incluem, por exemplo, sílica, dióxido de titânio, estearato de zinco e semelhantes. As propriedades de um toner são influenciadas pelos materiais e quantidades dos materiais do toner. As características de carregamento de um toner também podem depender do transportador utilizado numa composição reveladora, tal como, o revestimento do transportador.

15 Ainda existem problemas com a provisão de alta carga com boa sensibilidade à umidade relativa (RH) de carga às condições ambientais cambiantes para composições de toner. Embora muitos toners contenham sílica como um aditivo de superfície para prover alta carga, sílica é conhecida por ser sensível à RH. Por isso, é um objetivo prover novos aditivos de toner que podem 20 melhorar a sensibilidade à RH, ao mesmo tempo em que mantêm alta carga.

Aditivos de superfície também sofrem de alta impactação de aditivo devido ao pequeno tamanho de partícula primária de 7 a 160 nm. Embora a impactação possa ser reduzida pelo uso de tamanhos de partículas maiores, os tamanhos de partículas maiores fazem com que o aditivo seja menos aderido à superfície do toner, o que pode levar à contaminação de outras superfícies, tais como o fotorreceptor e BCR.

Assim, existe uma necessidade de novos aditivos de superfície que possam prover alta carga, baixa sensibilidade à RH e reduzida impactação de aditivo com adesão melhorada do aditivo à superfície do toner.

30 As presentes modalidades proveem uma composição de toner compreendendo: partículas de toner que compreendem uma resina e um corante; e um ou mais aditivos de superfície aplicados a uma superfície das partículas de toner, o um ou mais aditivos de superfície compreendendo nanotubos de titânia, nanofolhas de titânia e suas misturas.

35 Figura 1 mostra um diagrama ilustrando as estruturas tetragonais, anatase e rutilo da titânia;

Figura 2 mostra um diagrama esquemático das energias HOMO e LUMO para a resina transportadora e aditivo de toner quando eles estão separados, antes do contato;

Figura 3 mostra um diagrama esquemático das energias HOMO e LUMO para resina transportadora e aditivo de toner quando eles estão em contato, mostrando tanto um intervalo de energia para frente para a carga negativa do toner e um intervalo reverso para a carga positiva do toner; e

Figura 4 ilustra as estruturas iniciais e as funções de Fukui prevendo máximos eletrofílico ( $f$ ), e nucleofílico ( $f^+$ ) para a abordagem PMMA para as superfícies [100], [010] e [001] de  $(\text{TiO}_2)_{36}$  projetadas para estudar a preferência de transferência de carga para os nanotubos de titânia feitos de acordo com as modalidades presentes.

A divulgação relaciona aditivos de toner que proveem maior carga de toner desejada e baixa sensibilidade à umidade relativa (RH). Os aditivos de toner compreendem nanotubos de titânia (TiNTs) ou nanofolhas em combinação com ou no lugar da titânia cristalina em anatase ou rutilo comumente usada. Estes novos aditivos compreendem estruturas tubulares ou folhas de estruturas tubulares nas quais a partícula pode ser esférica numa dimensão e mais linear em outras dimensões.

Titânia particulada e sílica são os dois aditivos de superfície de toner xerográficos comumente utilizados. A sílica não é cristalina e tem propriedades desejáveis de alta carga, mas sofre de alta sensibilidade à RH, em parte por causa da alta adsorção de água dos grupos hidroxila de sílica. Enquanto a sílica é amorfa, a titânia tem duas estruturas tetragonais, anatase e rutilo (ou seja, estruturas cúbicas que são alongadas em uma direção cristalina), ambas caracterizadas por uma [101] face predominante, como mostrado na Figura 1. Estas estruturas dos aditivos convencionais são geralmente compostas por partículas esféricas ou aglomerados de partículas esféricas, enquanto alguns aditivos particulados de rutilo convencionais podem ser compostos de cristais em formato acicular isolados ou em forma de feixes.

Titânia particulada é também caracterizada pela [101] face ser fortemente coberta por grupos hidroxila de superfície. Titânia provê menor carga, mas também sensibilidade à RH melhorada em comparação com sílica, embora titânia também tenha uma sensibilidade significativa à RH. Para visar esses problemas, tem sido comum, em projetos de revelador de toner, adicionar tanto uma titânia quanto uma sílica para obter um compromisso razoável para sensibilidade à carga

e à RH. No entanto, mesmo esta solução tem os seus problemas. Por exemplo, a inclusão de sílica torna difícil conseguir uma sensibilidade à RH em algum lugar perto do valor desejado de 1. No entanto, sem a sílica, a carga é muito baixa.

Aditivos de superfície também sofrem de impactação de aditivo alta, devido ao pequeno tamanho de partícula primária de 7-160 nm. Embora o impacto possa ser reduzido pelo uso de partículas de tamanhos maiores, as partículas de tamanhos maiores fazem com que o aditivo seja menos aderido à superfície do toner, o que pode levar à contaminação de outras superfícies, tais como o fotorreceptor e BCR. Assim, as partículas primárias de 7 nm são as mais sensíveis à impactação, enquanto aquelas de 150 nm, são menos sensíveis à impactação, mas com maior probabilidade de serem perdidas da partícula de toner.

#### Aditivos de Toner

As presentes modalidades visam os problemas enfrentados pelos aditivos de toner usados convencionalmente. As presentes modalidades proveem um nanotubo de titânia como um aditivo de toner. Esses nanotubos de titânia têm uma superfície cristalina diferente da titânia particulada comumente produzida. Modelagem demonstrou que o novo nanotubo de titânia é menos fortemente atraído para a água do que titânia particulada, devido a uma superfície livre de grupos hidroxila, o que provê maior carregamento. Em modalidades, os nanotubos têm uma afinidade por água de cerca de 0 a cerca de 20 kcal/mol ou de cerca de 1 a cerca de 15 kcal/mol ou de cerca de 4 a cerca de 15 kcal/mol. Além disso, a morfologia dos nanotubos – um formato cilíndrico – proporciona uma alta curvatura de superfície em uma dimensão que permite aos nanotubos agirem como uma partícula pequena, ao mesmo tempo em que têm uma alta proporção de aspecto que aumenta a área de contato com a superfície de toner, o que provê impactação reduzida. Nas modalidades, os nanotubos têm uma curvatura de superfície numa direção e em duas dimensões de cerca de 0.01/nm a cerca de 0.2/nm, ou de cerca de 0.02/nm a cerca de 0.1/nm ou de cerca de 0.015/nm a cerca de 0.15/nm. Na outra direção e dimensão, a curvatura da superfície é de cerca de zero, o nanotubo é, assim, quase linear na terceira dimensão. Porque as partículas reveladoras são recicladas através de muitos ciclos, as muitas colisões que ocorrem entre as partículas do transportador de toner e outras superfícies da máquina xerográfica causam as partículas de toner carregadas sobre a superfície das partículas transportadoras e outras superfícies na máquina xerográfica fazem com que as partículas de toner transportadas na

superfície das partículas transportadoras sejam soldadas ou de outro modo forçadas sobre a superfícies transportadoras. A acumulação gradual de material de toner impactado sobre a superfície do transportador, ou impactação do toner provoca uma mudança no valor triboelétrico do transportador e contribui 5 diretamente para a degradação da qualidade da cópia por eventual destruição da capacidade de transporte de toner do transportador. Em modalidades, nanofolhas, uma folha fina de titânia, tenderiam a repousar planas sobre a superfície da partículas de toner. Devido à grande área na superfície do toner, a nanofolha seria muito resistente à impactação no toner, ainda mais resistente do que um 10 nanotubo. Em modalidades, nanofolhas não proveem uma curvatura de superfície substancial em qualquer dimensão.

Um outro benefício dos presentes nanotubos é o aumento da adesão dos nanotubos de titânia à superfície de toner, o que faz com que seja menos susceptível de causar contaminação de outros subsistemas xerográficos, tais 15 como o fotorreceptor ou rolo de carga de polarização (BCR). A força de retiramento para um aditivo é proporcional à sua massa ( $F=ma$ ), enquanto a força de adesão é proporcional à área de contato e à natureza da interação química, na ausência de ligações químicas específicas, esta última será simplesmente as forças de van der Waals, que não variam muito com a composição do material. 20 Assim, o ponto até o qual o aditivo cola à superfície do toner dependerá principalmente da proporção da área de superfície em contato com a massa, para aditivos de titânia, a área de superfície para o volume, uma vez que a densidade é a mesma para todos. Assim, por exemplo, um nanotubo de 12 nm de diâmetro e 500 nm de comprimento, tal como descrito abaixo, tem a mesma proporção de 25 área de superfície/massa que uma partícula esférica de titânia de 17 nm . Como resultado, os nanotubos de titânia aderem à superfície de toner como uma pequena titânia. Além disso, uma vez que é um pequeno raio em uma dimensão, em termos de propriedades como fluxo de toner, um nanotubo age como uma pequena partícula, e provê, assim, um melhor fluxo (visto que a coesão é 30 proporcional ao raio da partícula) do que uma partícula grande. No entanto, em termos de impactação de aditivo, a área em contato para um nanotubo é equivalente àquela de uma partícula maior. Assim, é mais difícil impactar os nanotubos. Assim, quanto à impactação, os nanotubos de titânia acima são os equivalentes a uma titânia esférica de 55 nm. Conforme o nanotubo se torna mais 35 longo, estes efeitos aumentam. O efeito geral é que, para carga, fluxo e adesão ao toner, nanotubos são esperados para agir desejavelmente como pequenas

partículas, mas também desejavelmente como partículas grandes para impactação. Para nanofolhas, a mesma vantagem é esperada tanto para impactação de aditivo quanto para adesão de aditivo , tal como esperado para os nanotubos, por causa da sua grande área de contato, mas pequeno volume 5 devido à sua espessura. No entanto, porque elas não têm qualquer curvatura substancial, não são esperadas para ter a mesma vantagem que os nanotubos para o fluxo de toner.

Mostra-se que os nanotubos de titânia proveem uma superfície cristalina diferente da titânia particulada comumente produzida. Ao contrário da nanopartícula de titânia convencional, a superfície dos nanotubos de titânia é tipicamente óxido que é desidroxilado e não decorada por grupos hidroxila. Isto reduz a polaridade da superfície e elimina um sítio de ligação muito bom para água na superfície da titânia. Além disso, demonstrou-se que a superfície que fica exposta em nanotubo de titânia é uma das superfícies que tem uma das mais 10 baixas afinidades por água das diferentes superfícies de titânia possíveis. Assim, os nanotubos de titânia têm menor sensibilidade à RH. Nas modalidades, o toner feito a partir das modalidades presentes tem uma sensibilidade à RH de cerca de 15 1 a cerca de 2, ou de cerca de 1 a cerca de 1,5 ou de cerca de 1 a cerca de 1,3. No entanto, o toner das presentes modalidades ainda mantém uma alta carga de 20 cerca de -15 a cerca de -80 microcoulombs/grama ou de cerca de -20 a cerca de -70 microcoulombs/grama ou de cerca de -20 a cerca de -60 microcoulombs/grama.

Modelagem também mostra que o intervalo de energia para transferência de carga da superfície do nanotubo de titânia é também menor do que aquele 25 para a superfície de titânia típica, devido ao menor intervalo de energia e à menor adsorção de água. Assim, a carga será maior.

Nas presentes modalidades, é provida uma composição de toner que 30 comprehende nanotubos de titânia ou nanofolhas titânia. O toner pode ser qualquer toner convencional. Em modalidades, o toner pode ser também um toner de agregado de emulsão. Em modalidades, estes nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia estão incluídos na superfície do toner como aditivos de superfície de toner. Os nanotubos de titânia ou nanofolhas estão incluídos em vez de ou em combinação com outros aditivos de toner de superfície convencionais, tais como, por exemplo, sílica ou titânia particulada.

35 Como descrito acima, os nanotubos têm estruturas que podem ser esféricas numa dimensão, e mais lineares em outras dimensões. As nanofolhas

têm estruturas que podem ser formadas como plaquetas ou em folhas planas finas ou agregações dos mesmos. Em modalidades, as nanofolhas podem ter um comprimento de folha de cerca de 100 a cerca de 2000 nm, ou de cerca de 100 a cerca de 1000 nm, ou de cerca de 200nm a cerca de 500 nm. As nanofolhas 5 podem ter uma largura de folha de cerca de 100 a cerca de 2000 nm, ou de cerca de 100 a cerca de 1000 nm, ou de cerca de 200 a cerca de 500 nm. Em modalidades adicionais, a nanofolha pode ter uma espessura de cerca de 0,5 a cerca de 50 nm, ou de cerca de 1 a cerca de 20 nm, ou de cerca de 2 a cerca de 10 nm. Em modalidades, a proporção do comprimento para a largura da 10 nanofolha pode ser de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, e a proporção da área da folha, calculada como a largura multiplicada pelo comprimento em nm, dividida pela espessura em nm, pode ser de cerca de 500/nm a cerca de 20.000.000/nm.

Em modalidades, os nanotubos de titânia têm um diâmetro de partícula médio de cerca de 5 nm a cerca de 100 nm, ou de cerca de 5 a cerca de 50 nm, 15 ou de cerca de 6 a cerca de 20 nm. Em modalidades, os nanotubos de titânia têm um comprimento de partícula médio de cerca de 50 nm a cerca de 2 microns, ou de cerca de 100 nm a cerca de 1 micron, ou de cerca de 150 nm a cerca de 500 nm. A superfície dos nanotubos de titânia é substancialmente livre de grupos hidroxila. Por exemplo, a superfície dos nanotubos de titânia tem menos de 3 20 grupos hidroxila por nanômetro quadrado de superfície, ou tem de cerca de 0,02 a cerca de 2 grupos hidroxila por nanômetro quadrado de superfície, ou tem de cerca de 0,05 a cerca de 1 grupo hidroxila por nanômetro quadrado de superfície. A superfície do nanotubo de titânia ou nanofolha de titânia também é predominantemente da [001] face, como mostrado na Figura 1. Em modalidades 25 específicas, a superfície do nanotubo de titânia ou nanofolha de titânia comprehende de cerca de 1 a cerca de 100 por cento, ou de cerca de 5 a cerca de 90 por cento, ou de cerca de 50 a cerca de 100 por cento da face [001].

Em modalidades adicionais, os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia são utilizados no lugar dos aditivos de superfície de toner particulados convencionais. Em tais modalidades, os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia estão presentes numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em peso do peso total da partícula de toner. Em outras modalidades, os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia são utilizados em 30 combinação com os aditivos de superfície de toner particulados convencionais. Em tais modalidades, os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia estão 35

presentes numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em peso do peso total da partícula de toner enquanto os aditivos convencionais de superfície de toner estão presentes numa quantidade de cerca 5 de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em peso do peso total da partícula de toner. Os aditivos de superfície de toner convencionais são selecionados a partir do grupo que consiste em titânia particulada, sílica particulada e as suas misturas. A titânia particulada pode ser em estrutura de 10 anatase ou de rutilo.

#### Toner de agregação de emulsão

Em modalidades, é divulgado um revelador incluindo um transportador revestido com resina e um toner, onde o toner pode ser um toner de agregação de emulsão, contendo, mas não se limitando a, uma resina de látex, uma cera e 15 um invólucro de polímero.

Em modalidades, a resina de látex pode ser composta por uma primeira e uma segunda composição de monômero. Qualquer monômero adequado ou mistura de monômeros pode ser selecionado para preparar a primeira composição de monômero e a segunda composição de monômero. A seleção do 20 monômero ou mistura de monômeros para a primeira composição de monômero é independente daquela para a segunda composição de monômero e vice versa. Em algumas modalidades, a primeira composição de monômero e a segunda composição de monômero podem, independentemente uma da outra, compreender dois, três ou mais monômeros diferentes. O polímero de látex, por 25 conseguinte, pode compreender um copolímero. Em modalidades, a primeira composição de monômero e a segunda composição de monômero podem ser substancialmente insolúveis em água, tais como hidrofóbicas, e, com agitação adequada, podem ser dispersas em uma fase aquosa, quando adicionadas a um recipiente de reação.

30 A proporção em peso entre a primeira composição de monômero e a segunda composição de monômero pode estar na gama de cerca de 0.1:99.9 a cerca de 50:50, incluindo de cerca de 0.5:99.5 a cerca de 25:75, de cerca de 1:99 a cerca de 10:90.

35 Em modalidades, a primeira composição de monômero e a segunda composição de monômero podem ser a mesma. Exemplos da primeira/segunda composição de monômero podem ser uma mistura que compreende estireno e

acrilato de alquil, tal como uma mistura que compreende estireno, acrilato de n-butil e β-CEA. Baseado no peso total dos monômeros, o estireno pode estar presente numa quantidade de cerca de 1% a cerca de 99%, de cerca de 50% a cerca de 95%, de cerca de 70% a cerca de 90%, embora possa estar presente em maiores ou menores quantidades; acrilato de alquil, tal como, acrilato de n-butil, pode estar presente numa quantidade de cerca de 1% a cerca de 99%, de cerca de 5% a cerca de 50%, de cerca de 10% a cerca de 30%, embora possa estar presente em quantidades maiores ou menores.

#### Surfactantes

Quaisquer surfactantes apropriados podem ser utilizados para a preparação das dispersões de látex e de cera de acordo com a presente divulgação. Dependendo do sistema de emulsão, qualquer surfactante não iônico ou iônico desejado, tal como surfactante aniônico ou catiônico, pode ser contemplado.

Surfactantes aniônicos podem ser empregados em qualquer quantidade desejada ou eficaz, por exemplo, ao menos cerca de 0,01% em peso do total de monômeros utilizados para preparar o polímero de látex, ao menos cerca de 0,1% em peso do total de monômeros utilizados para preparar o polímero de látex, e não mais do que cerca de 10% em peso do total de monômeros utilizados para preparar o polímero de látex, não mais do que cerca de 5% em peso do total de monômeros utilizados para preparar o polímero de látex , embora a quantidade possa estar fora destas gamas.

#### Iniciadores

Qualquer iniciador apropriado ou mistura de iniciadores podem ser selecionados no processo de látex e no processo de toner. Em modalidades, o iniciador é selecionado a partir de iniciadores de polimerização de radicais livres conhecidos. O iniciador de radical livre pode ser qualquer iniciador de polimerização de radical livre capaz de iniciar um processo de polimerização de radicais livres e suas misturas, tal iniciador de radical livre sendo capaz de prover espécies de radicais livres em aquecimento a acima de cerca de 30 °C.

Apesar de iniciadores de radicais livres solúveis em água serem usados em reações de polimerização em emulsão, outros iniciadores de radicais livres podem também ser usados.

Com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados, o iniciador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1% a cerca de 5%, de

cerca de 0,4% a cerca de 4%, de cerca de 0,5% a cerca de 3%, embora possa estar presente em quantidades maiores ou menores.

Um agente de transferência de cadeia pode opcionalmente ser utilizado para controlar o grau de polimerização do látex, e, assim, controlar o peso molecular e distribuição de peso molecular dos látex produtos do processo de látex e/ou do processo de toner de acordo com a presente divulgação. Como pode ser entendido, um agente de transferência de cadeia pode tornar-se parte de polímero de látex.

#### Agente de transferência de cadeia

Em modalidades, o agente de transferência de cadeia tem uma ligação covalente carbono-enxofre. A ligação covalente carbono-enxofre tem um pico de absorção em uma região de número de onda variando de 500 a 800 cm<sup>-1</sup> num espectro de absorção de infravermelho. Quando o agente de transferência de cadeia é incorporado no látex e no toner feito a partir do látex, o pico de absorção pode ser alterado, por exemplo, para uma região de número de onda variando de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup>.

Com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados, o agente de transferência de cadeia pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1% a cerca de 7%, de cerca de 0,5% a cerca de 6%, de cerca de 1,0% a cerca de 5%, embora possa estar presente em quantidades maiores ou menores.

Em modalidades, um agente de ramificação, opcionalmente, pode ser incluído na primeira /segunda composição de monômero para controlar a estrutura de ramificação do látex alvo. Agentes de ramificação exemplares incluem, mas não estão limitados a, diacrilato de decanodiol (ADOD), trimetilolpropano, pentaeritritol, ácido trimelítico, ácido piromelítico e suas misturas.

Com base no peso total dos monômeros a serem polimerizados, o agente de ramificação pode estar presente numa quantidade de cerca de 0% a cerca de 2%, de cerca de 0,05% a cerca de 1,0%, de cerca de 0,1% a cerca de 0,8%, embora possa estar presente em quantidades maiores ou menores.

No processo de látex e no processo de toner da divulgação, emulsificação pode ser efetuada por qualquer processo adequado, tal como mistura a uma temperatura elevada. Por exemplo, a mistura de emulsão pode ser misturada em um homogeneizador preparado em cerca de 200 a cerca de 400 rpm e a uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 80°C, por um período de cerca de 1 minuto a cerca de 20 minutos.

Qualquer tipo de reator pode ser utilizado sem restrição. O reator pode incluir meios para agitar as composições no mesmo, tais como um impulsor. Um reator pode incluir ao menos um impulsor. Para formar o látex e/ou o toner, o reator pode ser operado durante todo o processo de tal modo que os impulsores possam operar a uma taxa de mistura eficaz de cerca de 10 a cerca de 1.000 rpm.

Após a conclusão da adição do monômero, pode-se permitir que o látex estabilize mantendo as condições por um período de tempo, por exemplo, por cerca de 10 a cerca de 300min, antes do resfriamento. Opcionalmente, o látex formado pelo processo acima pode ser isolado por métodos padrão conhecidos na técnica, por exemplo, coagulação, dissolução e precipitação, filtração, lavagem, secagem ou semelhantes.

O látex da presente divulgação pode ser selecionado para os processos de emulsão-agregação-coalescência para formar toners, tintas e reveladores por métodos conhecidos. O látex da presente divulgação pode ser misturado por fusão ou de outro modo misturado com os vários ingredientes do toner, tal como uma dispersão de cera, um coagulante, uma sílica opcional, um aditivo de potencialização de carga ou um aditivo de controle de carga, um surfactante opcional, um emulsionante opcional, um aditivo de fluxo opcional e semelhantes. Opcionalmente, o látex (por exemplo, cerca de 40% de sólidos) pode ser diluído para a carga de sólidos desejada (por exemplo, de cerca de 12 a cerca de 15% em peso de sólidos), antes de formulado em uma composição de toner.

Com base no peso total de toner, o látex pode estar presente em uma quantidade de cerca de 50% a cerca de 100%, de cerca de 60% a cerca de 98%, de cerca de 70% a cerca de 95%, embora possa estar presente em maiores ou menores quantidades. Métodos de produção de tais resinas de látex podem ser realizados como descrito na divulgação da Patente No. US7.524.602, aqui incorporada por referência em totalidade.

#### Corantes

Vários corantes adequados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos e semelhantes podem ser incluídos no toner. O corante pode ser incluído no toner, numa quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35% em peso do toner, de cerca de 1 a cerca de 15% por cento do toner, de cerca de 3 a cerca de 10%, em peso do toner, embora possam ser utilizadas quantidades fora dessas gamas.

### Cera

Além da resina de polímero, os toners da presente divulgação podem também conter uma cera, que pode ser um único tipo de cera ou uma mistura de duas ou mais ceras diferentes. Uma única cera pode ser adicionada a 5 formulações de toner, por exemplo, para melhorar propriedades particulares do toner, tais como formato das partículas do toner, presença e quantidade de cera na superfície de partículas do toner, características de carregamento e/ou fusão, brilho, *stripping*, propriedades de deslocamento e semelhantes. Alternativamente, uma combinação de ceras pode ser adicionada para prover múltiplas 10 propriedades à composição de toner.

Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso das partículas de toner, em modalidades, de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso das partículas de toner.

### Transportadores

Vários materiais de núcleos sólidos ou de partículas adequados podem ser utilizados para os transportadores e os reveladores da presente divulgação. Propriedades características das partículas incluem aquelas que, em 20 modalidades, vão possibilitar que as partículas de toner adquiram uma carga positiva ou uma carga negativa, e núcleos de transportador que proveem propriedades de fluxo desejáveis no reservatório do revelador presente em um aparelho de imagem eletrofotográfica. Outras propriedades desejáveis do núcleo incluem, por exemplo, características magnéticas adequadas que permitem a formação de escova magnética em processos de revelação de escova magnética; 25 características de envelhecimento mecânico desejáveis; morfologia de superfície desejável para permitir alta condutividade elétrica de qualquer revelador, incluindo o transportador e um toner adequado.

Em modalidades, a cobertura de revestimento compreende de cerca de 10% a cerca de 100% do núcleo do transportador. Quando áreas selecionadas do 30 núcleo do transportador de metal permanecem não revestidas ou expostas, as partículas de transportador podem possuir propriedades eletricamente condutivas quando o material de núcleo é um metal.

Em modalidades, transportadores da presente divulgação podem incluir um núcleo, em modalidades, um núcleo de ferrita, tendo um tamanho de cerca de 20 35  $\mu\text{m}$  a cerca de  $100 \mu\text{m}$ , em modalidades, de cerca de  $30 \mu\text{m}$  a cerca de  $75 \mu\text{m}$ , revestido com de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades, de

cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, do revestimento de polímero da presente divulgação, incluindo opcionalmente negro de carbono.

Assim, com as composições de transportador e processos da presente divulgação, pode haver reveladores formulados com altas características de carregamento triboelétricas selecionadas e/ou valores de condutividade usando um certo número de combinações diferentes.

#### Reveladores

As partículas de toner assim formadas podem ser formuladas em uma composição reveladora. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas de transportador para atingir uma composição reveladora 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 2% a cerca de 15% em peso do peso total do revelador.

#### Imagen

Os toners podem ser utilizados para processos eletrofotográficos, incluindo aqueles descritos na Patente No. US4.295.990, cuja divulgação é aqui incorporada por referência em totalidade.

Ao usar os toners da presente divulgação, imagens podem ser formadas em substratos, incluindo substratos flexíveis, tendo uma altura de pilha de toner de cerca de 1  $\mu\text{m}$  a cerca de 6  $\mu\text{m}$ , em modalidades, de cerca de 2  $\mu\text{m}$  a cerca de 4.5  $\mu\text{m}$ , em modalidades, de cerca de 2,5 a cerca de 4.2  $\mu\text{m}$ .

Em modalidades, o toner da presente divulgação pode ser utilizado para uma composição de proteção de impressão xerográfica que provê propriedades de revestimento de sobreimpressão, incluindo, mas não limitadas a, estabilidade térmica e à luz e resistência a manchas, particularmente em aplicações de impressão comerciais. Mais especificamente, tal revestimento de sobreimpressão como visionado tem a capacidade de permitir a escrita sobreposta, reduzir ou prevenir craqueamento térmico, melhorar a fusão, reduzir ou prevenir deslocamento do documento, melhorar o desempenho de impressão e proteger uma imagem do sol, calor e semelhantes. Em modalidades, as composições de impressão sobreposta podem ser utilizadas para melhorar a aparência geral das impressões xerográficas, devido à capacidade das composições de preencher a rugosidade de substratos xerográficos e toners, formando assim uma película nivelada e aumentando brilho.

#### Exemplo 1

#### Síntese e Caracterização dos nanotubos de titânia

Síntese dos nanotubos de titânia (TINTs) é diretamente a partir de nanopartículas de titânia. Por exemplo, síntese é relatada em Q. Chen, G. Mogilevsky GW Wagner, J. Forstater, A. Kleinhammes e Y. Wu, Chemical Physics Letters 48: 134-138 (2009) e G. Mogilevsky, Q. Chen, A. Kleinhammes, Y. Wu, 5 Chemical Physics Letters 460: 517-520 (2008), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. No primeiro artigo, concluiu-se que esses nanotubos de titânia hidrotermicamente sintetizados são um material estável em ar, com um grande número de sítios de superfície semelhantes a anatase (001) ativos. No segundo artigo, a síntese dos nanotubos é discutida. Em particular, 4 gramas de 10 nanopartículas de dióxido de titânio em anatase (32 nm de diâmetro, disponível comercialmente de Aldrich) foram combinados com 400 mL de solução de NaOH a 10 M, e recozidas numa autoclave de aço revestida com Teflon por 72 a 130°C. Subsequentemente, o material foi lavado com água destilada e HCl a 0,1 M para ajustar o pH do material para baixo a 5-6 e para lavar o excesso de sódio. O 15 precipitado foi colocado em um prato Pyrex e deixado pra secar durante a noite a 50°C e foi coletado para posterior caracterização por várias técnicas. A partir dos dados TEM adquiridos, os nanotubos de titânia mostraram ser de paredes múltiplas com diâmetros interior e exterior médios de 5-6 nm e 10-12 nm, respectivamente com cada nanotubo contendo de 3-5 camadas, e estavam na 20 ordem de 500 nm de comprimento.

Nanofolhas de Titânia podem ser sintetizadas como descrito em Q. Chen, G. Mogilevsky, GW Wagner, J. Forstater, A. Kleinhammes e Y. Wu, Chemical Physics Letters, 482: 134-138 (2009 ), que é aqui incorporado por referência em sua totalidade.

25 **Exemplo 2**

Avaliação dos nanotubos de titânia - cálculo computacional de características de carregamento, incluindo adsorção de água.

Para modelar a transferência de elétrons da resina de revestimento transportadora para o aditivo de toner, um complexo de sílica de resina 30 transportadora foi estudado, composto por uma unidade trímera da resina transportadora e um modelo de superfície de sílica ou de titânia.

É conhecido na técnica que na transferência de elétrons intra-molecular habitual, dentro de um único material, a adsorção de energia suficiente a partir de uma colisão ou de um fóton ou de energia térmica poderia resultar em 35 transferência de um elétron a partir do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO). Desde que o

elétron e o vazio (deixado quando o elétron deixa o HOMO) estão ambos na mesma molécula, não há nenhuma carga líquida na molécula. O tamanho do intervalo de energia determina a quantidade de energia requerida para transferir o elétron entre os orbitais. Como mostrado na Figura 2, tanto a resina 5 transportadora como o aditivo de toner, antes de eles entrarem em contato, têm um HOMO e um LUMO e um intervalo associado. Deve-se notar que há também potencialmente outros níveis de energia acima do LUMO (conhecidos como LUMO+1, LUMO+2, etc., de energia crescente) e abaixo do HOMO (conhecido como HOMO-1, HOMO-2, etc., de energia decrescente). Em geral, é possível 10 transferir um elétron de um HOMO-n para um LUMO+m, onde  $n, m \geq 0$  dentro de um material. Note que  $HOMOn=0$  é geralmente escrito como HOMO e  $LUMOm=0$  como LUMO pela simplicidade.

Na modelagem computacional das presentes modalidades, foi demonstrado que, no contato de dois materiais, tais como o aditivo de toner e 15 transportador, uma série de diferentes possibilidades surgem para o local do HOMO-n e do LUMO+m. Assim, o resultado da transferência de carga tem uma série de possibilidades diferentes. O contato dos dois materiais pode resultar no HOMO-n sendo localizado sobre a resina transportadora e o LUMO+m sobre o aditivo de toner. Nesta situação, a transferência de elétron irá carregar a resina 20 transportadora positivamente e negativamente o aditivo de toner, como desejado para um toner de carregamento negativo. Esta situação, tal como mostrado na Figura 3, é chamada de intervalo de energia para frente. Por outro lado, se o LUMO+m estiver localizado sobre a resina transportadora e o HOMO-n estiver localizado sobre o aditivo de toner, transferência de elétron irá carregar o aditivo 25 de toner positivamente e negativamente a resina transportadora, o oposto do que é desejado para um toner de carregamento negativo. Esta situação, como também é mostrado na Figura 3, é chamada de intervalo de energia reverso. O HOMO e LUMO podem estar localizados em apenas uma molécula, tal como mostrado na Figura 2, ou podem estar parcialmente em ambas as moléculas. A 30 disposição destes orbitais moleculares de fronteira é um resultado das propriedades dos dois materiais e a sua interação, essa interação também dependendo da orientação das duas moléculas em contato. Numa grande amostra de material, diferentes orientações das moléculas em contato serão obtidas aleatoriamente. Assim, a carga total transferida é a soma destes 35 processos diferentes. Os processos importantes para a transferência de carga serão aqueles de menor energia, por isso, na coleta dos dados de modelagem, o

processo é olhar para diferentes orientações de contato e identificar o menor intervalo de energia para a transferência de carga para frente desejada (carga de toner negativa) e o menor intervalo de energia para transferência de carga reversa (carga de toner positiva). Assim, a modelagem mostra que para uma 5 excelente alta carga de toner negativa no carregamento de toners com aditivos de toner e transportadores com um revestimento de resina polimérica, existem dois atributos chave:

- 1) o intervalo mínimo de energia para a transferência de carga para frente deve ser baixo.
- 10 2) o intervalo mínimo de energia reversa ser mais alto do que o intervalo para frente (uma diferença negativa, subtraindo 1) de 2).

Tabela 1 mostra os dados de modelagem para transferência de carga de elétrons para o aditivo de toner (desejável) para a transferência de carga de elétrons para o polímero (não desejável) para unidades de repetição de 15 metacrilato de metil (MMA) e de metacrilato de dimetilaminoetil (DMAEMA) como materiais de revestimento.

Tabela 1

	Resina Transportadora	Óxido	Superfície de Óxido	Dados de Modelagem Transferência de Carga de Polímero para Óxido (eV)	Dados de Modelagem Transferência de Carga de Óxido para Polímero (eV)
Exemplos comparativos	PMMA	Sílica	GruposOH	4.79	6.24
	DMAEMA	Sílica	GruposOH	3.73	5.23
	PMMA	Titânia[101]	GruposOH	2.67	>4.16
Exemplos Inventivos	PMMA	Titânia [001]	Ti-O-Ti	1.09	Sem dados
	PMMA	Titânia [001]/água	Ti-O-Ti	1.12	Sem dados

- \* Erro de energia na Tabela 1 é  $\approx 0,045$  eV (o erro principalmente decorrente da diferença de tamanho entre os modelos de trímeros de polímeros).
- 20 Os dados de modelagem mostram que, com a unidade de repetição de MMA, o intervalo para a transferência para frente é menor do que o intervalo para a transferência reversa (4,793 vs. 6,236 eV), prevendo carga positiva para MMA e carga negativa para a sílica de toner como desejado. O próximo registro mostra que, com DMAEMA, o intervalo para a transferência para frente é reduzido ainda 25 mais para 3,73 eV para o intervalo para frente vs. 5,23 eV para o intervalo

reverso. Observa-se experimentalmente que a adição de mesmo que uma pequena quantidade de DMAEMA ao MMA provê uma resina transportadora que provê carga muito mais alta para a sílica no toner, o que é devido ao intervalo mais baixo de energia para frente.

- 5        A modelagem de polimetil metacrilato (PMMA) com titânia [101] como em anatase, prevê um intervalo de energia muito baixo, embora titânia não seja vista para carregar mais alto que sílica, ela carrega mais baixo. A razão provável é que a titânia tem uma quantidade de água muito maior sobre a superfície, mesmo a baixa umidade relativa, uma vez que é muito mais polar do que a superfície da sílica. Porque titânia já tem uma alta quantidade de água na superfície, ela é relativamente insensível à RH, assim, a mudança em água sobre a superfície é muito inferior à de sílica. Uma chave para a maior carga de titânia é reduzir a adsorção de água, mais notavelmente por remoção dos grupos hidroxila da superfície.
- 10      Modelagem de transferência de carga de PMMA com titânia [001], que não tem grupos hidroxila, mostra um intervalo ainda menor para transferência de carga de somente 1.09 eV. Assim, a transferência de carga para frente é muito favorável para esta superfície, que é a face encontrada nas superfícies de nanotubos de titânia. Assim, mesmo na ausência de adsorção de água reduzida,
- 15      20      o intervalo de energia prevê que o nanotubo de titânia irá carregar mais do que a superfície típica de titânia. A transferência de carga pode também ser analisada na presença de água. As distribuições de densidade de elétrons de HOMO e LUMO calculadas de PMMA/(TiO<sub>2</sub>)<sub>36</sub>/aglomerado de água demonstraram que tanto PMMA quanto água são adsorvidos na [001] superfície dos nanotubos de titânia, (TiO<sub>2</sub>)<sub>36</sub>. Mesmo na presença de água, o intervalo de energia é 1,12 eV, muito menor do que da titânia habitual e, logo, previsto para aumentar a carga.
- 25

A afinidade de adsorção de água sobre as diferentes superfícies também pode ser prevista a partir da modelagem, como resumido na Tabela 2.

**Tabela 2.**

Química de Superfície de Óxido	Superfície de Óxido para Adsorção de água	Afinidade de adsorção de Água (Kcal/mol)
Grupos OH	[101] Superfície	Sem dados
Ti-O-Ti	[101] Superfície: borda das [100] e [001] superfícies:	29.9
Ti-O-Ti	[101] Superfície: borda das [100] e [001] superfícies:	29.7

Ti-O-Ti	[010] Superfície	7.0
Ti-O-Ti	[001] Superfície	12.0

Todas as superfícies com grupos Ti-O-Ti e nenhum grupo hidroxila terá menor adsorção de água do que a [101] superfície de anatase ou de rútilo habitual com grupos hidroxila. No entanto, descobriu-se que, das superfícies de Ti-O-Ti, a [001] superfície de nanotubos de titânia tem uma das mais baixas 5 afinidades por água de qualquer uma das superfícies, com exceção da [010]. Assim, a superfície de nanotubos de titânia [001] está próxima à melhor superfície possível que existe em titânia para baixa adsorção de água. Tanto a falta de grupos hidroxila quanto a natureza da [001] superfície são, portanto, esperadas para resultar em adsorção de água reduzida e, assim, maior carga e baixa 10 sensibilidade à RH.

#### Procedimento de modelagem computacional

Modelo de aglomerado de anatase ( $\text{TiO}_2$ )<sub>36</sub> é construído pelo entalhamento da estrutura de célula de unidade estrutural cristalina para estudar o efeito de superfície sobre as propriedades eletrônicas. Apenas estrutura de cristal puro (isto 15 é, sem saturação de ligação pendente) foi permitida ao gerar os modelos de aglomerado de Anatase. Outros critérios incluem aglomerado neutro, alta coordenação com todos os átomos de oxigênio coordenados a ao menos dois átomos de titânio e de todos os átomos de titânio coordenados a ao menos quatro átomos de oxigênio. Para todos os metacrilatos substituídos, um trímero foi usado 20 para representar o polímero. Para distinguir possível efeito de grupo funcional rico em C e rico em O (alquil/aromático e acil) no polímero, todos os três grupos acil foram concebidos para coordenar para o mesmo lado.

Índices de reatividade de superfície, tanto para PMMA e aglomerado de ( $\text{TiO}_2$ )<sub>36</sub> foram previstos pelas funções de Fukui calculadas usando a teoria 25 funcional da densidade. Uma série de estruturas de complexos iniciais foi então gerada em conformidade para comparação com PMMA abordando diferente superfície de titânia, como mostrado na Figura 4. Funções de Fukui previram máximos eletrofílico ( $\dot{\jmath}$ ), e nucleofílico ( $\dot{\jmath}^+$ ), de [100], [010], [001] superfícies de abordagem PMMA de ( $\text{TiO}_2$ )<sub>36</sub>.

30 Adsorção de água sobre titânia foi estudada na mesma forma com PMMA substituído por água. As afinidades foram calculadas por comparação da diferença de energia entre complexos e o mesmo para a água isolada e titânia.

Para imitar o grupo hidroxila de superfície do modelo de sílica, um modelo de sílica semelhante a cilindro com uma camada foi utilizado para projetar a

superfície de sílicas tratadas com a fórmula  $\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\text{H}_{16}$ . Neste modelo, todos os silícios estavam em geometria tetraédrica e conectados por oxigênio. A borda deste cilindro foi terminada por dois grupos hidroxila para representar os silanolis geminais  $[\text{Si}(\text{OH})_2]$ , que são típicos na (100) superfície de  $\beta$ -cristobalita,  
5 identificados experimentalmente na superfície de sílica amorfa como um dos dois tipos de grupo hidroxila de superfície de sílica não tratada.

Todos os cálculos foram realizados com o módulo DMol3 do pacote de software comercial Accelrys Materials Studio 4.2. Teoria funcional de densidade (DFT) foi utilizada para o estudo de propriedades eletrônicas de superfície de todos os modelos e os complexos toner/transportador acoplados. Neste estudo, aproximação de gradiente generalizado Perdew's 91 (PW91PW91) foi empregada como o método de densidade funcional. Para conjuntos de base, uma duplo conjunto de base numérica com funções d-polarização (DND) foi utilizado para todos os cálculos.  
10

A estrutura inicial, estrutura otimizadas e propriedades eletrônicas de complexos de polímero adsorvidos sobre a sílica foram estudados. A convergência de otimização de geometria foi alcançada quando a energia, gradiente e desalinhamento foram inferiores a  $2 \times 10^{-5}$  Ha,  $4 \times 10^{-3}$  Ha/Å, e  $5 \times 10^{-3}$  Å, respectivamente. Aqui, Ha é as unidades Atômicas de Hartree (au), onde  
15  $1 \text{ au} = 4,359 \times 10^{-18}$  Joules.  
20

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de toner, **caracterizada** por compreender:  
partículas de toner compreendendo uma resina e um corante; e  
um ou mais aditivos de superfície aplicados a uma superfície das partículas  
5 de toner, o um ou mais aditivos de superfície compreendendo nanotubos de titânia, nanofolhas de titânia, e suas misturas.
2. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de o um ou mais aditivos de superfície compreenderem ainda uma sílica particulada, titânia particulada e suas misturas.
- 10 3. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 2,  
**caracterizada** pelo fato de a titânia particulada ter uma estrutura de anatase ou rutilo.
4. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 2,  
**caracterizada** pelo fato de os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia  
15 estarem presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso do peso total da composição de toner.
5. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 2,  
**caracterizada** pelo fato de a sílica particulada, titânia particulada e suas misturas estarem presentes numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em  
20 peso do peso total da composição de toner.
6. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de os nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia estarem presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso do peso total da composição de toner.
- 25 7. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de os nanotubos de titânia terem um diâmetro de partícula médio de cerca de 5 nm a cerca de 100 nm.
8. Composição de toner, de acordo com a reinvindicação 1,  
**caracterizada** pelo fato de os nanotubos de titânia terem um comprimento de  
30 partícula médio de cerca de cerca de 50 nm a cerca de 2 microns.
9. Composição de toner, **caracterizada** por compreender:  
partículas de toner compreendendo uma resina e um corante; e  
um ou mais aditivos de superfície aplicados a uma superfície das partículas  
de toner, o um ou mais aditivos de superfície compreendendo nanotubos de titânia, nanofolhas de titânia e suas misturas, em que a composição de toner tem  
35 uma alta carga de cerca de -15 microcoulomb por grama a cerca de -80

microcoulomb por grama e uma proporção de sensibilidade à umidade relativa baixa de cerca de 1 a cerca de 2.

10. Revelador, **caracterizado** por compreender:
  - uma composição de toner, e
  - 5 um transportador de toner, o transportador de toner compreendendo
    - um núcleo de transportador, e
    - um revestimento de transportador disposto sobre o núcleo de transportador, em que a composição de toner compreende
      - partículas de toner compreendendo uma resina e um corante, e
  - 10 um ou mais aditivos de superfície aplicados a uma superfície das partículas de toner, o um ou mais aditivos de superfície compreendendo nanotubos de titânia, nanofolhas de titânia e suas misturas.

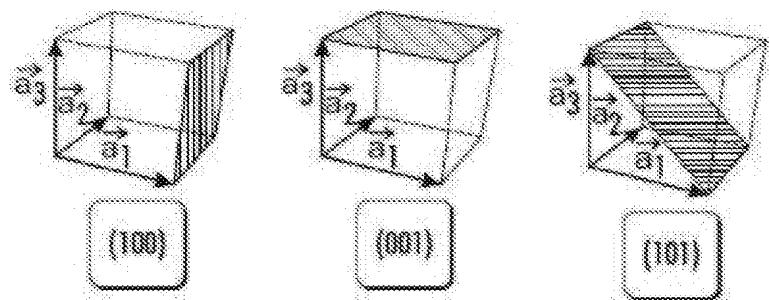


FIG. 1

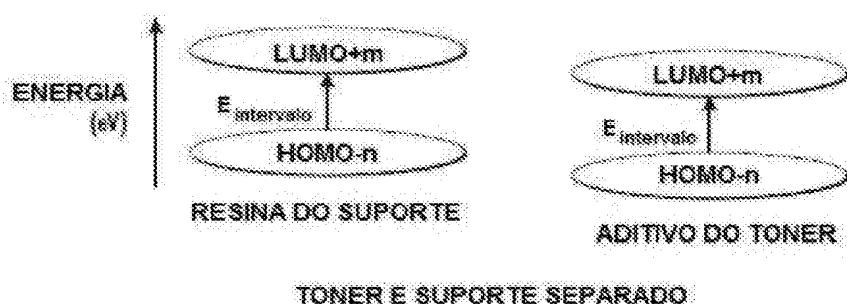


FIG. 2

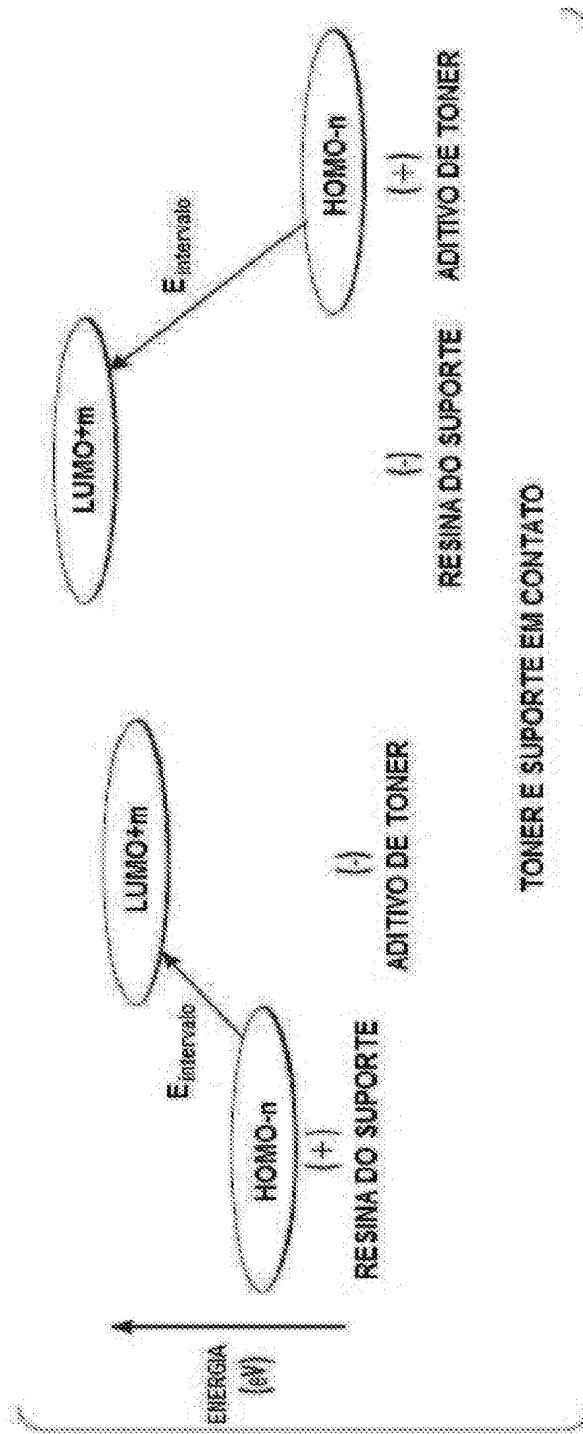
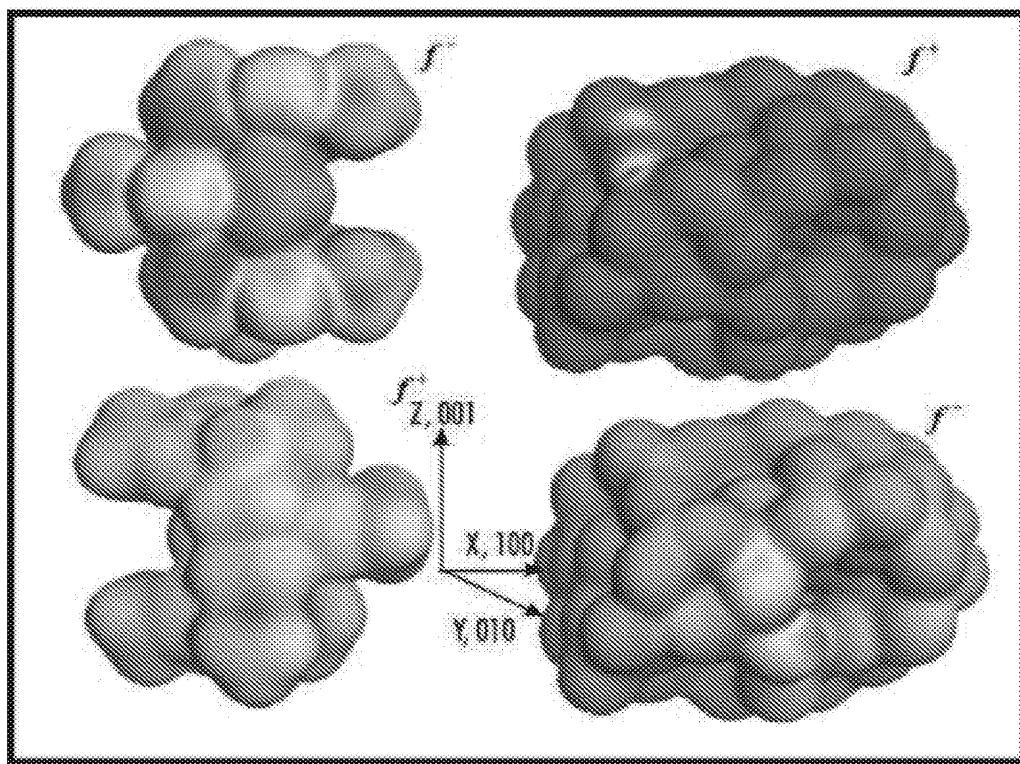


FIG. 3



**FIG. 4**

**RESUMO**  
**ADITIVOS DE TONER**

A divulgação relaciona-se de uma maneira geral a aditivos de toner e, em particular, a aditivos de toner que proveem maior carga de toner desejada e baixa sensibilidade à umidade relativa (RH). Os aditivos de toner compreendem nanotubos de titânia ou nanofolhas de titânia em combinação com ou no lugar da titânia cristalina em anatase ou rutilo comumente usada.

5