



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

(11) PI 0904231-8 B1

(22) Data do Depósito: 14/10/2009

(45) Data de Concessão: 16/10/2018



(54) Título: TONERS DE UM ÚNICO COMPONENTE

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

(30) Prioridade Unionista: 15/10/2008 US 12/251,759

(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

**(72) Inventor(es): SAMIR KUMAR; GRAZYNA E. KMIECIK-LAWRYNOWICZ; MAURA A. SWEENEY;
MICHAEL L. GRANDE; JULIE C. PICKERING; TIMOTHY L. LINCOLN**

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/10/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"TONERS DE UM ÚNICO COMPONENTE"**.

Antecedentes

5 A presente invenção refere-se, de um modo geral, aos toners e aos processos para toners, e mais especificamente, às composições de toner que possuem propriedades de carregamento e desempenho de distribuição excelentes.

Diversos processos são conhecidos para a preparação de toners, tais como, por exemplo, os processos convencionais onde uma resina é amassada ou extrudada na fusão com um pigmento, micronizada, e pulverizada para proporcionar partículas de toner. O toner pode também ser produzido por métodos de agregação da emulsão. Os métodos de preparar um toner do tipo agregação da emulsão (EA) estão dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, e os toners podem ser formados agregando-se um corante com um polímero de látex formado por polimerização em emulsão. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 5.853.943, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade, é dirigida a um processo de polimerização em emulsão semicontínuo, para a preparação de um látex, primeiramente formando-se um polímero de semente. Os outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners incluem aqueles ilustrados nas Patentes U.S. Nºs 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729, e 5.346.797, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos são divulgados nas Patentes U.S. Nºs 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade.

Os sistemas de toners normalmente incidem em duas classes: os sistemas de dois componentes, nos quais o material revelador inclui grânulos veículos magnéticos tendo partículas de toner que aderem de modo triboelétrico a eles; e os sistemas de um único componente, que geralmente utilizam somente o toner. Dos sistemas de revelação de um componente, conhecem-se os sistemas tanto magnéticos quanto não-magnéticos. Os sis-

temas magnéticos envolvem o uso de um toner contendo uma substância magnética, a qual pode impedir a revelação das imagens de cores vivas, o que leva a uma atenção sobre os sistemas não-magnéticos.

5 A latitude de operação de um sistema de revelação eletrofotográfica de pó pode ser determinada, em grande parte, pela facilidade com a qual as partículas de toner podem ser fornecidas para uma imagem eletrostática. A colocação da carga sobre as partículas, para capacitar o movimento e a revelação das imagens via campos elétricos, é frequentemente efetuada com a triboeletricidade. A carga triboelétrica pode ocorrer por mistura do toner com contas veículos maiores em um sistema de revelação de dois componentes (TCD), ou por fricção do toner entre uma lâmina e o cilindro doador em um sistema de revelação de um único componente (SCD).

15 Com a SCD não-magnética, o toner é fornecido a partir de uma caixa de toner para o cilindro de alimentação e então para o cilindro de revelação. O toner é carregado enquanto ele passa por uma lâmina de carga/medição. A SCD não-magnética é muito popular para impressora a laser colorida de computadores de mesa devido ao seu tamanho compacto, visto que não necessita de veículo na caixa de revelação para carregar o toner. Os sistemas de SCD não-magnética podem, assim, utilizar cartuchos que são menores no tamanho, comparados com os sistemas de TCD, e o custo para um consumidor substituir uma unidade pode, em alguns casos, ser menor para um sistema de revelação de um único componente, comparado com um sistema de dois componentes.

25 Existem diversos problemas associados com a SCD. A primeira é a baixa carga e a baixa distribuição de carga nas partículas de toner em comparação com o toner de TCD convencional. Isto é porque o tempo para o toner fluir através do vão entre a lâmina e o cilindro de revelação é muito curto. A baixa carga causa um alto fundo e uma baixa capacidade de revelar. O toner para a SCD também tem um alto teor de finos, o que pode afetar a carga e o fundo de impressão. Também, quanto maior o teor de finos, mais ampla a distribuição de carga.

30 Um outro problema com a SCD inclui a resistência do toner no

envelhecimento e em ambientes extremos, tais como as condições das zonas A e C encontradas em um aparelho eletrofotográfico. A alta tensão sob a lâmina pode fazer com que o toner se adere à lâmina ou ao cilindro de revelação. Isto pode reduzir a carga de toner e a fluxibilidade do toner. Visto que
5 o toner não-magnético é carregado através de uma lâmina de carga/medição, o baixo carregamento e a baixa fluxibilidade podem causar defeitos de impressão, tais como formação de fantasmas, faixas brancas, e baixa densidade do toner sobre as imagens.

Portanto, permanecem desejáveis composições de toner com
10 excelentes características de carregamento e excelente desempenho de distribuição.

Sumário

A presente descrição proporciona composições de toner e processos para produzi-lo. Nas modalidades, um toner da presente descrição
15 pode incluir um toner de um único componente incluindo uma resina de látex, e pelo menos um aditivo de superfície incluindo um espaçador polimérico grande tendo um diâmetro médio de volume de cerca de 100 nm a cerca de 500 nm.

Em outras modalidades, um toner da presente descrição pode
20 incluir um toner de um único componente incluindo uma resina de látex, tal como os acrilatos de estireno, os butadienos estirenos, os metacrilatos de estireno, e as suas combinações, e pelo menos um aditivo de superfície incluindo um espaçador polimérico grande, tal como os poliestirenos, os fluorcarbonetos, os poliuretanos, as poliolefinas, os poliésteres, e as suas combi-
25 nações, tendo um diâmetro médio de volume de cerca de 90 nm a cerca de 700 nm.

Um processo da presente descrição pode incluir o contato de
pelo menos uma resina de látex em uma dispersão com um corante opcional, um tensoativo opcional, e uma cera opcional, para formar partículas pe-
30 quenas, a agregação das partículas pequenas, a coalescência das partículas pequenas para formar as partículas de toner, e a combinação com as partículas de toner de pelo menos um aditivo de superfície incluindo um espaça-

dor polimérico grande, tal como os poliestirenos, os fluorcarbonetos, os poliuretanos, as poliolefinas, os poliésteres, e as suas combinações, tendo um diâmetro médio de volume de cerca de 90 nm a cerca de 700 nm, e a recuperação das partículas de toner.

5 Breve Descrição das Figuras

As diversas modalidades da presente descrição serão descritas neste documento, abaixo, com referência às figuras, onde:

10 A figura é um gráfico de dados de teste de impressão, mais especificamente a razão de carga de toner original por massa (Q/M) fora do cilindro revelador, para um toner da presente descrição tendo um aditivo de superfície de espaçador polimérico grande, comparado com um toner de controle.

Descrição Detalhada

15 A presente descrição proporciona um toner adequado para uso em um sistema de revelação de um único componente, que possui excelentes características de carregamento e fluxo. Os toners da presente descrição contêm aditivos de espaçadores poliméricos muito grandes como aditivos de superfície, opcionalmente em combinação com agentes de controle de carga orgânicos como aditivos de superfície, que proporcionam excelentes características de fluxo para os toners resultantes, e reduzem a incidência de falha por obstrução e defeitos de impressão, tais como a formação de fantasmas, as faixas brancas, e a baixa densidade do toner em comparação com os toners produzidos convencionalmente.

25 Os toners da presente descrição podem incluir uma resina de látex em combinação com um pigmento. Embora a resina de látex possa ser preparada por qualquer método dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, nas modalidades a resina de látex pode ser preparada por métodos de polimerização em emulsão, incluindo a polimerização em emulsão semicontínua, e o toner pode incluir os toners de agregação da emulsão.

30 A agregação da emulsão envolve a agregação de ambas as partículas de látex e pigmento em submícron nas partículas de tamanho de toner, onde o crescimento no tamanho da partícula é, por exemplo, nas modalidades, de

cerca de 0,1 micron a cerca de 15 micra.

Resina

Pode ser utilizado qualquer monômero adequado para preparar um látex para uso em um toner. Tais látices podem ser produzidos por métodos convencionais. Conforme observado acima, em algumas modalidades o toner pode ser produzido por agregação da emulsão. Os monômeros adequados, úteis na formação de uma emulsão de látex e, desse modo, das partículas de látex resultantes na emulsão de látex, incluem, porém não estão limitados aos estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, suas combinações dos mesmos, e similares.

Nas modalidades, a resina do látex pode incluir pelo menos um polímero. Nas modalidades, pelo menos um pode ser de cerca de um a cerca de vinte e, nas modalidades, de cerca de três a cerca de 10. Os polímeros ilustrativos incluem os acrilatos de estireno, os butadienos estirenos, os metacrilatos de estireno, e mais especificamente, o poli(estireno-acrilato de alquila), o poli(estireno-1,3-dieno), o poli(estireno-metacrilato de alquila), o poli (estireno-acrilato de alquila-ácido acrílico), o poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), o poli (estireno-metacrilato de alquila-ácido acrílico), o poli(metacrilato de alquila-acrilato de alquila), o poli(metacrilato de alquila-acrilato de arila), o poli(metacrilato de arila-acrilato de alquila), o poli(metacrilato de alquila-ácido acrílico), o poli(estireno-acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), o poli (estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico), o poli(acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), o poli(estireno-butadieno), o poli(metilestireno-butadieno), o poli(metacrilato de metilabutadieno), o poli(metacrilato de etila-butadieno), o poli(metacrilato de propila-butadieno), o poli(metacrilato de butila-butadieno), o poli(acrilato de metilabutadieno), o poli(acrilato de etila-butadieno), o poli(acrilato de propilabutadieno), o poli(acrilato de butila-butadieno), o poli(estireno-isopreno), o poli(metilestireno-isopreno), o poli (metacrilato de metila-isopreno), o poli(metacrilato de etila-isopreno), o poli(metacrilato de propila-isopreno), o poli(metacrilato de butila-isopreno), o poli(acrilato de metila-isopreno), o po-

li(acrilato de etila-isopreno), o poli(acrilato de propila-isopreno), o poli(acrilato de butila-isopreno), o poli(estireno-acrilato de propila), o poli(estireno-acrilato de butila), o poli (estireno-butadieno-ácido acrílico), o poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), o poli (estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), o poli(estireno-acrilato de butila-ácido acrílico), o poli(estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico), o poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila), o poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico), o poli(estireno-butadieno), o poli(estireno-isopreno), o poli(estireno-metacrilato de butila), o poli(estireno-acrilato de butila-ácido acrílico), o poli(estireno-metacrilato de butila-ácido acrílico), o poli(metacrilato de butila-acrilato de butila), o poli(metacrilato de butila-ácido acrílico), o poli(acrilonitrila-acrilato de butila-ácido acrílico), e as combinações dos mesmos. O polímero pode ser copolímeros em bloco, aleatórios, ou alternantes.

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

Em outras modalidades, o polímero utilizado para formar o látex pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. Nºs 6.593.049 e 6.756.176, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. Os poliésteres podem ser amorfos, cristalinos, ou ambos. As resinas amorfas adequadas incluem aquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. As resinas cristalinas adequadas incluem aquelas divulgadas na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. Os látices adequados podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina, conforme descrito na Patente U.S. Nº 6.830.860, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade.

Além disso, as resinas de poliéster obtidas a partir dos produtos de reação de bisfenol A e óxido de propileno ou carbonato de propileno e,

em particular, incluindo tais poliésteres, seguido pela reação do produto resultante com o ácido fumárico (conforme divulgado na Patente U.S. Nº 5.227.460, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade), e as resinas de poliéster ramificadas resultantes da reação
5 do tereftalato de dimetila com o 1,3-butanodiol, o 1,2-propanodiol, e o penta-eritritol, podem também ser usadas.

Nas modalidades, uma resina de poliéster insaturada pode ser utilizada como uma resina de látex. Os exemplos de tais resinas incluem aquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é, pelo
10 presente, incorporada por referência em sua totalidade. As resinas de poliéster insaturadas ilustrativas incluem, porém não estão limitadas ao, poli(bisfenol propoxilado cofumarato), poli(bisfenol etoxilado cofumarato), poli(bisfenol butiloxilado cofumarato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado cofumarato), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(bisfenol propoxilado comaleato), poli(bisfenol etoxilado comaleato), poli(bisfenol butiloxilado comaleato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado comaleato), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(bisfenol propoxilado coitaconato), poli(bisfenol etoxilado coitaconato), poli(bisfenol butiloxilado coitaconato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado coitaconato),
15 poli(itaconato de 1,2-propileno), e combinações dos mesmos.
20

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado linear que pode ser utilizada como uma resina de látex está disponível sob o nome comercial SPARII da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil. As outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis
25 incluem a GTUF e a FPESL-2 da Kao Corporation, Japão, e a EM181635 da Reichhold, Research Triangle Park, North Carolina, e similar.

Tensoativos

Nas modalidades, a resina de látex pode ser preparada em uma
30 fase aquosa contendo um tensoativo ou um cotensoativo. Os tensoativos que podem ser utilizados com a resina para formar uma dispersão de látex podem ser tensoativos iônicos ou não-iônicos, em uma quantidade de cerca

de 0,01 a cerca de 15 por cento em peso dos sólidos, e nas modalidades de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso dos sólidos.

Os tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem os sulfatos e os sulfonatos, o dodecilsulfato de sódio (SDS), o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, o dodecilnaftaleno sulfato de sódio, os sulfatos e os sulfonatos de dialquil benzenoalquila, os ácidos, tais como o ácido abiético disponível da Aldrich, o NEOGEN R[®], o NEOGEN SC[®] obtido da Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., as combinações dos mesmos, e similares. Os outros tensoativos aniônicos adequados incluem, nas modalidades, o DOWFAX[®] 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da The Dow Chemical Company, e/ou o TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. As combinações destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos precedentes podem ser utilizadas nas modalidades.

Os exemplos dos tensoativos catiônicos incluem, porém não estão limitados, aos amônios, por exemplo, o cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, o cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, o cloreto de lauril trimetil amônio, o cloreto de alquilbenzil metil amônio, o brometo de alquil benzil dimetil amônio, o cloreto de benzalcônio, os brometos de C12, C15, C17 trimetil amônio, as suas combinações, e similares. Os outros tensoativos catiônicos incluem o brometo de cetil piridínio, os sais de halogeneto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, o cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, o MIRAPOL e o ALKAQUAT, disponíveis da Alkaril Chemical Company, o SANIZOL (cloreto de benzalcônio), disponível da Kao Chemicals, as suas combinações, e similares. Nas modalidades, um tensoativo catiônico adequado inclui o SANISOL B-50 disponível da Kao Corp., que é principalmente um cloreto de benzil dimetil alcônio).

Os exemplos de tensoativos não-iônicos incluem, porém não estão limitados aos álcoois, ácidos e éteres, por exemplo, o poli(álcool vinílico), o poli(ácido acrílico), a metalose, a metil celulose, a etil celulose, a propil celulose, a hidróxi etil celulose, a carbóxi metil celulose, o éter polioxietileno cetílico, o éter polioxietileno laurílico, o éter polioxietileno

octílico, o éter polioxietileno octilfenílico, o éter polioxietileno oleílico, o monolaurato de polioxietileno sorbitan, o éter polioxietileno estearílico, o éter polioxietileno nonilfenílico, o dialquilfenóxi poli(etileno-óxi) etanol, as combinações do mesmos, e similares. Nas modalidades, podem ser usados

5 os tensoativos comercialmente disponíveis da Rhone-Poulenc, tais como IGEPAL CA-210[®], IGEPAL CA-520[®], IGEPAL CA-720[®], IGEPAL CO-890[®], IGEPAL CO-720[®], IGEPAL CO-290[®], IGEPAL CA-210[®], ANTAROX 890[®] e ANTAROX 897[®].

A escolha dos tensoativos particulares ou das suas combinações

10 dos mesmos, bem como as quantidades a serem usadas de cada um, estão dentro do campo de ação dos versados na técnica.

Iniciadores

Nas modalidades, iniciadores podem ser adicionados para a formação do látex. Os exemplos de iniciadores adequados incluem os

15 iniciadores solúveis em água, tais como o persulfato de amônio, o persulfato de sódio e o persulfato de potássio, e os iniciadores solúveis orgânicos, incluindo os peróxidos orgânicos e os compostos azo que incluem os peróxidos Vazo, tais como o VAZO 64[®], a 2-metil 2-2'-azobis propanonitrila, o VAZO 88[®], o 2-2'- azobis isobutiramida desidrato, e as combinações dos

20 mesmos. Os outros iniciadores solúveis em água que podem ser utilizados incluem os compostos de azoamidina, por exemplo, o 2,2'-azobis(2-metil-N-fenilpropionamidina) dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(4-clorofenil)-2-metilpropionamidina] di-cloridrato, o 2,2'-azobis[N-(4-hidroxifenil)-2-metilpropionamidina]dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(4-amino-fenil)-2-

25 metilpropionamidina]tetracloridrato, o 2,2'-azobis[2-metil-N(fenilmetil)propionamidina]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-metil-N-2-propenilpropionamidina]dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(2-hidróxi-etil)-2-metilpropionamidina]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato,

30 o 2,2'-azobis[2-(4,5,6,7-tetra-hidro-1H-1,3-diazepin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetra-hidropirimidin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(5-hidróxi-3,4,5,6-tetra-hidropirimidin-2-il)propano]dicloridrato, o

2,2'-azobis {2-[1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, as combinações dos mesmos, e similares.

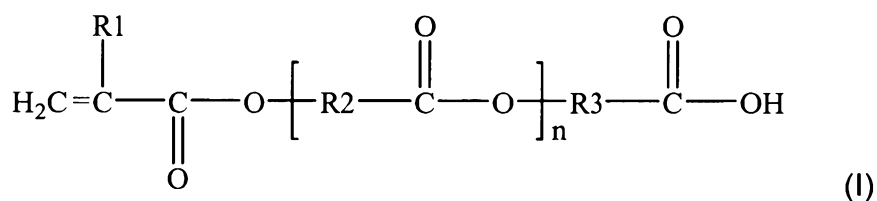
Os iniciadores podem ser adicionados em quantidades adequadas, tais como de cerca de 0,1 a cerca de 8 por cento em peso, e nas modalidades de cerca de 0,2 a cerca de 5 por cento em peso dos monômeros.

Agentes de Transferência de Cadeia

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

Estabilizadores

Nas modalidades, pode ser vantajoso incluir um estabilizador quando se forma as partículas de látex. Os estabilizadores adequados incluem os monômeros tendo funcionalidade de ácido carboxílico. Tais estabilizadores podem ser da seguinte fórmula (I)



onde R1 é hidrogênio ou um grupo metila; R2 e R3 são independentemente selecionados a partir de grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono ou um grupo fenila; e n é de cerca de 0 a cerca de 20, nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 10. Os exemplos de tais estabilizadores incluem o acrilato de beta carboxietila (β -CEA), o poli(acrilato de (2-carboxietila)), o metacrilato de 2-carboxietila, as combinações dos mesmos, e similares. Os outros estabilizadores que podem ser utilizados incluem, por exemplo, o ácido acrílico e os seus derivados.

Nas modalidades, o estabilizador tendo funcionalidade de ácido

carboxílico pode também conter uma pequena quantidade de íons metálicos, tais como o sódio, o potássio e/ou o cálcio, para obter melhores resultados da polimerização em emulsão. Os íons metálicos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso do estabilizador tendo funcionalidade de ácido carboxílico, nas modalidades de

5 estabilizador tendo funcionalidade de ácido carboxílico, nas modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso do estabilizador tendo funcionalidade de ácido carboxílico.

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

10

Os estabilizadores adicionais que podem ser utilizados nos processos de formulação de toners incluem as bases, tais como os hidróxidos de metais, incluindo o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o hidróxido de amônio, e opcionalmente as combinações dos mesmos. O carbonato de sódio, o bicarbonato de sódio, o carbonato de cálcio, o carbonato de potássio, o carbonato de amônio, as combinações dos mesmos; e similares, são também úteis como um estabilizador. Nas modalidades, um estabilizador pode incluir uma composição contendo silicato de sódio dissolvido em hidróxido de sódio.

15

20 Agente de ajuste do pH

Em algumas modalidades, pode ser adicionado um agente de ajuste do pH para controlar a taxa do processo de agregação da emulsão. O agente de ajuste do pH utilizado nos processos da presente descrição pode ser qualquer ácido ou base que não afete adversamente os produtos que estão sendo produzidos. As bases adequadas podem incluir os hidróxidos de metais, tais como o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o hidróxido de amônio, e opcionalmente as combinações dos mesmos. Os ácidos adequados incluem o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido cítrico, o ácido acético, e opcionalmente as combinações dos mesmos.

25

30 Condições de Reação

No processo de agregação da emulsão, os reagentes podem ser adicionados a um reator adequado, tal como um vaso de mistura. A quanti-

dade apropriada de pelo menos dois monômeros, nas modalidades de cerca de dois a cerca de dez monômeros, estabilizador, tensoativo(s), iniciador, se algum, agente de transferência de cadeia, se algum, e cera, se alguma, e similar, pode ser combinada no reator e o processo de agregação da emulsão pode ser deixado começar. As ceras adequadas são descritas em maior detalhe, abaixo, como um componente a ser adicionado na formação de uma partícula de toner, tais ceras podem também ser úteis, nas modalidades, na formação de uma resina de látex. As condições de reação selecionadas para efetuar a polimerização em emulsão incluem as temperaturas de, por exemplo, cerca de 45°C a cerca de 120°C, nas modalidades de cerca de 60°C a cerca de 90°C. Nas modalidades, a polimerização pode ocorrer em temperaturas elevadas dentro de cerca de 10 por cento do ponto de fusão de qualquer cera presente, por exemplo, de cerca de 60°C a cerca de 85°C, nas modalidades de cerca de 65°C a cerca de 80°C, para permitir que a cera amoleça, desse modo promovendo a dispersão e a incorporação na emulsão.

Podem ser formadas partículas de tamanho de nanômetro tendo um tamanho de cerca de 50 nm a cerca de 800 nm no diâmetro médio de volume, nas modalidades de cerca de 100 nm a cerca de 400 nm no diâmetro médio de volume, conforme determinado, por exemplo, por um analisador de partículas de tamanho nano Brookhaven.

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

Os outros processos para obter as partículas de resina incluem aqueles produzidos por um processo de microssuspensão de polímero, conforme divulgado na Patente U.S. Nº 3.674.736, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade, um processo de mi-

crossuspensão de solução de polímero, conforme divulgado na Patente U.S. Nº 5.290.654, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade, e processos mecânicos de moagem, ou outros processos dentro do campo de ação daqueles versados na técnica.

5 Corantes

As partículas de látex produzidas conforme descrito acima podem ser adicionadas a um corante para produzir um toner. Nas modalidades, o corante pode estar em uma dispersão. A dispersão de corante pode incluir, por exemplo, as partículas de corante de submicron tendo um tamanho de, por exemplo, cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros no diâmetro médio de volume e, nas modalidades, de cerca de 100 a cerca de 400 nanômetros no diâmetro médio de volume. As partículas de corante podem ser suspensas em uma fase aquosa de água contendo um tensoativo aniônico, um tensoativo não-iônico, ou as combinações dos mesmos. Os tensoativos adequados incluem quaisquer daqueles tensoativos descritos acima. Nas modalidades, o tensoativo pode ser iônico e pode estar presente em uma dispersão em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 25 por cento em peso do corante, e nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do corante.

Os corantes úteis na formação dos toners de acordo com a presente descrição incluem os pigmentos, as tinturas, as misturas de pigmentos e tinturas, as misturas de pigmentos, as misturas de tinturas, e similares. O corante pode ser, por exemplo, o negro-de-fumo, o azul-esverdeado, o amarelo, a magenta, o vermelho, o laranja, o marrom, o verde, o azul, a violeta, e/ou as combinações dos mesmos.

Nas modalidades onde o corante for um pigmento, o pigmento pode ser, por exemplo, o negro-de-fumo, as ftalocianinas, as quinacridonas ou o tipo RHODAMINE B[®], os corantes vermelhos, verdes, laranjas, marrons, violetas, amarelos, fluorescentes, e similares.

Os corantes ilustrativos incluem o negro-de-fumo, como as magnetitas REGAL 330[®]; as magnetitas da Mobay que incluem MO8029[®], MO8060[®]; as magnetitas colombianas; o MAPICO BLACKS[®] e as

magnetitas tratadas na superfície; as magnetitas da Pfizer que incluem CB4799[®], CB5300[®], CB5600[®], MCX6369[®]; as magnetitas da Bayer que incluem BAYFERROX 8600[®], 8610[®]; as magnetitas da Northern Pigments que incluem NP-604[®], NP-608[®]; as magnetitas da Magnox que incluem

5 TMB-100[®], ou TMB-104[®], o HELIOGEN BLUE L6900[®], o D6840[®], o D7080[®], o D7020[®], o PYLAM OIL BLUE[®], o PYLAM OIL YELLOW[®], o PIGMENTO AZUL 1[®] disponível da Paul Uhlich and Company, Inc.; o PIGMENT VIOLET 1[®], o PIGMENT RED 48[®], o LEMON CHROME YELLOW DCC 1026[®], o E.D. TOLUIDINE RED[®] e o BON RED C[®], disponíveis da Dominion Color

10 Corporation, Ltd., Toronto, Ontario; o NOVAPERM YELLOW FGL[®], o HOSTAPERM PINK E[®] da Hoechst, e o CINQUASIA MAGENTA[®] disponível da E.I. DuPont de Nemours and Company, e similares. Os outros corantes incluem a quinacridona substituída com 2,9-dimetila e a tintura de antraquinona identificada no Índice de Cor como CI 60710, CI Dispersed

15 Red 15, a tintura de diazo identificada no Índice de Cor como CI 26050, CI Solvent Red 19, a cobre tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina, o pigmento de x-cobre ftalocianina listado no Índice de Cor como CI 74160, CI Pigmento azul, o Azul Antratreno, identificado no Índice de Cor como CI 69810, Special Blue X-2137, o amarelo de diarilida 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas,

20 um pigmento de monoazo identificado no Índice de Cor como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Índice de Cor como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33, 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, Yelloww 180 e Permanent Yellow FGL. As tinturas solúveis orgânicas que têm uma alta pu-

25 reza para o propósito de gama de cores, as quais podem ser utilizadas, incluem o Neopen Yellow 075, o Neopen Yellow 159, o Neopen Orange 252, o Neopen Red 336, o Neopen Red 335, o Neopen Red 366, o Neopen Blue 808, o Neopen Black X53, o Neopen Black X55, as combinações de quaisquer dos precedentes, e similares. As tinturas podem ser utilizadas em di-

30 versas quantidades adequadas, por exemplo, de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso do toner, nas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 18 por cento em peso do toner.

Nas modalidades, os exemplos de corantes incluem o Pigmento azul 15:3 tendo um Número de Constituição do Índice de Cor de 74160, o Magenta pigmento vermelho 81:3 tendo um Número de Constituição do Índice de Cor de 45160:3, o Yellow 17 tendo um Número de Constituição do Índice de Cor de 21105, e as tinturas conhecidas, tais como as tinturas para alimentos, as tinturas amarelas, azuis, verdes, vermelhas, de cor magenta, e similares.

Em outras modalidades, um pigmento magenta, o pigmento vermelho 122 (2,9-dimetilquinacridona), o pigmento vermelho 185, o pigmento vermelho 192, o pigmento vermelho 202, o pigmento vermelho 206, o pigmento vermelho 235, o pigmento vermelho 269, as combinações dos mesmos, e similares, pode ser utilizado como o corante.

O corante pode estar presente no toner da descrição em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 25 por cento, em peso, do toner, nas modalidades em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 15 por cento, em peso, do toner.

O látex resultante, opcionalmente em uma dispersão, e a dispersão de corante podem ser agitados e aquecidos até uma temperatura de cerca de 35°C a cerca de 70°C, nas modalidades de cerca de 40°C a cerca de 65°C, resultando em agregados de toner de cerca de 2 micra a cerca de 10 micra no diâmetro médio de volume, e nas modalidades de cerca de 5 micra a cerca de 8 micra no diâmetro médio de volume.

Coagulantes

Nas modalidades, um coagulante pode ser adicionado durante, ou antes, a agregação do látex e da dispersão aquosa de corante. O coagulante pode ser adicionado durante um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 60 minutos, nas modalidades de cerca de 1,25 minuto a cerca de 20 minutos, dependendo das condições de processamento.

Os exemplos de coagulantes adequados incluem os halogenetos de polialumínio, tais como o poli(cloreto de alumínio) (PAC), ou o brometo, o fluoreto, ou o iodeto correspondente, os poli(silicatos de alumínio), tais como o poli(sulfo silicato de alumínio) (PASS), e os sais de metais solúveis em

água que incluem o cloreto de alumínio, o nitrito de alumínio, o sulfato de alumínio, o sulfato de potássio alumínio, o acetato de cálcio, o cloreto de cálcio, o nitrito de cálcio, o oxalato de cálcio, o sulfato de cálcio, o acetato de magnésio, o nitrato de magnésio, o sulfato de magnésio, o acetato de zinco, o nitrato de zinco, o sulfato de zinco, as combinações dos mesmos, e similares. Um coagulante adequado é o PAC, o qual está comercialmente disponível e pode ser preparado pela hidrólise controlada de cloreto de alumínio com hidróxido de sódio. Geralmente, o PAC pode ser preparado pela adição de dois mols de uma base a um mol de cloreto de alumínio. A espécie é solúvel e estável quando dissolvida e armazenada sob condições ácidas, se o pH for menor do que cerca de 5. A espécie em solução é acreditada conter a fórmula $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$ com cerca de 7 cargas elétricas positivas por unidade.

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

Cera

As dispersões de ceras podem também ser adicionadas durante a formação de um látex ou toner, em uma síntese de agregação da emulsão. As ceras adequadas incluem, por exemplo, as partículas de cera em submicron na faixa de tamanhos de cerca de 50 a cerca de 1000 nanômetros, nas modalidades de cerca de 100 a cerca de 500 nanômetros no diâmetro médio de volume, suspensas em uma fase aquosa de água e um tensoativo iônico, tensoativo não-iônico, ou combinações dos mesmos. Os tensoativos adequados incluem aqueles descritos acima. O tensoativo iônico ou o tensoativo não-iônico podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso, e nas modalidades de cerca de 0,5 a cerca

de 15 por cento em peso da cera.

A dispersão de cera de acordo com as modalidades da presente descrição podem incluir, por exemplo, uma cera vegetal natural, uma cera animal natural, uma cera mineral, e/ou uma cera sintética. Os exemplos de ceras vegetais naturais incluem, por exemplo, a cera de carnaúba, a cera da candelilla, a cera do bago da sumagre, e a cera da árvore-da-cera. Os exemplos de ceras animais naturais incluem, por exemplo, a cera de abelha, a cera "punic", a lanolina, a cera de laca, a cera de goma-laca, e a cera de espermacete. As ceras minerais incluem, por exemplo, a cera de parafina, a cera microcristalina, a cera de lignita, a cera de ozocerita, a cera de ceresina, a cera de petrolato, e a cera de petróleo. As ceras sintéticas da presente descrição incluem, por exemplo, a cera de Fischer-Tropsch, a cera de acrilato, a cera de amida de ácido graxo, a cera de silicone, a cera de politetrafluoretileno, a cera de polietileno, a cera de polipropileno, e as combinações dos mesmos.

Os exemplos de ceras de polipropileno e polietileno incluem aquelas comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Baker Petrolite, as emulsões de cera disponíveis da Michelman Inc. e da Daniels Products Company, o EPOLENE N-15 disponível comercialmente da Eastman Chemical Products, Inc., o VISCOL 550-P, um polipropileno de peso molecular médio ponderal baixo, disponível da Sanyo Kasel K.K., e materiais similares. Nas modalidades, as ceras de polietileno comercialmente disponíveis possuem um peso molecular (Mw) de cerca de 100 a cerca de 5000, e nas modalidades de cerca de 250 a cerca de 2500, enquanto que as ceras de polipropileno comercialmente disponíveis têm um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 10.000, e nas modalidades de cerca de 400 a cerca de 5000.

Nas modalidades, as ceras podem ser funcionalizadas. Os exemplos de grupos adicionados para funcionalizar as ceras incluem as aminas, as amidas, as imidas, os ésteres, as aminas quaternárias, e/ou os ácidos carboxílicos. Nas modalidades, as ceras funcionalizadas podem ser emulsões de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74, 89, 130, 537, e 538, todos disponíveis da Johnson Diversey, Inc., ou polipropilenos e polieti-

lenos clorados, comercialmente disponíveis da Allied Chemical, da Baker Petrolite Corporation e da Johnson Diversey, Inc.

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

Agentes de Agregação

Qualquer agente de agregação capaz de causar a formação de complexos poderia ser usado na formação dos toners da presente descrição. Os sais tanto de metais alcalino-terrosos quanto de metais de transição podem ser utilizados como agentes de agregação. Nas modalidades, os sais alcalinos (II) podem ser selecionados para agregar os colóides de resina de látex com um corante, para capacitar a formação de um composto de toner. Tais sais incluem, por exemplo, o cloreto de berílio, o brometo de berílio, o iodeto de berílio, o acetato de berílio, o sulfato de berílio, o cloreto de magnésio, o brometo de magnésio, o iodeto de magnésio, o acetato de magnésio, o sulfato de magnésio, o cloreto de cálcio, o brometo de cálcio, o iodeto de cálcio, o acetato de cálcio, o sulfato de cálcio, o cloreto de estrôncio, o brometo de estrôncio, o iodeto de estrôncio, o acetato de estrôncio, o sulfato de estrôncio, o cloreto de bário, o brometo de bário, o iodeto de bário, e opcionalmente as combinações dos mesmos. Os exemplos de sais ou ânions de metais de transição que podem ser utilizados como agente de agregação incluem os acetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; os acetoacetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; os sulfatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; e os sais de alumínio, tais como o acetato de alumínio, os halogenetos de alumínio, tais como o poli(cloreto de alumínio), as combinações dos mesmos, e similares.

Agente de ajuste do pH

Em algumas modalidades, um agente de ajuste do pH pode ser

adicionado ao látex, as corante, e aos aditivos opcionais, para controlar a taxa do processo de agregação da emulsão. O agente de ajuste do pH utilizado nos processos da presente descrição pode ser qualquer ácido ou base que não afete adversamente os produtos que estão sendo produzidos. As bases adequadas podem incluir os hidróxidos de metais, tais como o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o hidróxido de amônio, e opcionalmente as combinações dos mesmos. Os ácidos adequados incluem o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido cítrico, o ácido acético, e opcionalmente as combinações dos mesmos.

Assim que for atingido o tamanho final desejado do toner, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base até um valor de cerca de 3,5 a cerca de 7, e nas modalidades de cerca de 4 a cerca de 6,5. A base pode incluir qualquer base adequada, tal como, por exemplo, os hidróxidos de metais alcalinos, tais como, por exemplo, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, e o hidróxido de amônio. O hidróxido de metal alcalino pode ser adicionado em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 30 por cento, em peso, da mistura, nas modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 15 por cento, em peso, da mistura.

A mistura resultante de látex, opcionalmente em uma dispersão, estabilizador, cera opcional, dispersão de corante, coagulante opcional, e agente de agregação opcional, pode então ser agitada e aquecida até uma temperatura abaixo da T_g do látex, nas modalidades de cerca de 30°C a cerca de 70°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 65°C, por um período de tempo de cerca de 0,2 hora a cerca de 6 horas, nas modalidades de cerca de 0,3 hora a cerca de 5 horas, para formar as partículas agregadas.

Nas modalidades, uma cobertura externa opcional pode então ser formada sobre as partículas agregadas, antes da coalescência. Onde usado, o látex da cobertura externa pode ser aplicado por qualquer método dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, incluindo a imersão, a pulverização, e similares. Nas modalidades, uma cobertura externa pode ser aplicada adicionando-se látex adicional às partículas agregadas e

permitindo-se que este látex adicional agregue sobre a superfície das partículas, desse modo formando uma cobertura externa sobre elas. Qualquer resina dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, incluindo aquelas resinas descritas acima, pode ser utilizada como um látex da cobertura externa. Nas modalidades, um copolímero de estireno-acrilato de n-butila pode ser utilizado para formar o látex da cobertura externa. Nas modalidades, o látex utilizado para formar a cobertura externa pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35°C a cerca de 75°C, nas modalidades de cerca de 40°C a cerca de 70°C.

10 O látex da cobertura externa pode ser aplicado até que o tamanho final desejado das partículas de toner seja atingido, nas modalidades de cerca de 2 micra a cerca de 10 micra, em outras modalidades de cerca de 4 micra a cerca de 8 micra.

Coalescência

15 As partículas agregadas são subsequentemente coalescidas. A coalescência pode incluir a agitação e o aquecimento em uma temperatura de cerca de 80°C a cerca de 99°C, por um período de cerca de 0,5 a cerca de 12 horas, e nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 6 horas. A coalescência pode ser acelerada por agitação adicional.

20 Nas modalidades, um pó de metal de transição e/ou um sal de metal de transição podem ser adicionados à mistura de látex, corante, cera opcional, e quaisquer aditivos, no começo do processo de coalescência. Os metais adequados incluem, por exemplo, o cobre, o zinco, o ferro, o cobalto, o níquel, o molibdênio, o manganês, o cromo, o vanádio, e/ou o titânio, bem
25 como as ligas de metais, tais como as ligas de cobre/zinco.

Tratamentos Subsequentes

Nas modalidades, o pH da mistura pode então ser diminuído para de cerca de 3,5 a cerca de 6 e, nas modalidades, para de cerca de 3,7 a cerca de 5,5 com, por exemplo, um ácido, para coalescer adicionalmente os
30 agregados de toner. Os ácidos adequados incluem, por exemplo, o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido cítrico e/ou o ácido acético. A quantidade de ácido adicionado pode ser de cerca de 0,1 a cerca de

30 por cento, em peso, da mistura, e nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 20 por cento, em peso, da mistura.

A mistura pode ser esfriada, lavada e secada. O esfriamento pode ser em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 40°C, nas modalidades de cerca de 22°C a cerca de 30°C, durante um período de tempo de
5 cerca de 1 hora a cerca de 8 horas, nas modalidades de cerca de 1,5 hora a cerca de 5 horas.

Nas modalidades, o esfriamento de uma pasta semifluida de toner coalescido pode incluir a têmpera por adição de um meio de esfriamento, tal como, por exemplo, o gelo, o gelo seco e similar, para efetuar o esfriamento rápido até uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 40°C, nas modalidades de cerca de 22°C a cerca de 30°C. A têmpera pode ser possível para pequenas quantidades de toner, tais como, por exemplo, menos do que cerca de 2 litros, nas modalidades de cerca de 0,1 litro a cerca de 1,5
10 litro. Para os processos em escala maior, tais como, por exemplo, maiores do que cerca de 10 litros de tamanho, o esfriamento rápido da mistura de toner pode não ser possível ou prático, nem pela introdução de um meio de esfriamento na mistura de toner, ou pelo uso de esfriamento de reator com camisa.

A pasta semifluida de toner pode então ser lavada. A lavagem pode ser realizada em um pH de cerca de 7 a cerca de 12, nas modalidades em um pH de cerca de 9 a cerca de 11. A lavagem pode ser em uma temperatura de cerca de 30°C a cerca de 70°C, nas modalidades de cerca de 40°C a cerca de 67°C. A lavagem pode incluir a filtração e a formação novamente de uma torta de filtro que inclui as partículas de toner em água desionizada em uma pasta semifluida. A torta de filtro pode ser lavada uma ou mais vezes por água desionizada, ou lavada por uma única lavagem com água desionizada em um pH de cerca de 4, onde o pH da pasta semifluida é ajustado com um ácido, e seguido opcionalmente por uma ou mais lavagens com
25 água desionizada.
30

A secagem pode ser efetuada em uma temperatura de cerca de 35°C a cerca de 75°C, e nas modalidades de cerca de 45°C a cerca de

60°C. A secagem pode ser continuada até que o nível de umidade das partículas esteja abaixo de um alvo de ajuste de cerca de 1 % em peso, nas modalidades de menos do que cerca de 0,7% em peso.

Espaçadores

5 Nas modalidades, as partículas de toner formadas conforme descrito acima podem ter moléculas espaçadoras adicionadas a elas como um aditivo de superfície. Nas modalidades, tais aditivos podem ser adicionados após a coalescência. Por exemplo, podem ser incluídos aditivos de superfície poliméricos grandes com uma composição de toner da presente
10 descrição, como um espaçador, para impedir que as partículas de toner adiram ao cilindro de revelação, desse modo reduzindo a incidência de defeitos de impressão, tais como a formação de fantasmas, as faixas brancas, e a baixa densidade do toner sobre as imagens. Conforme usados neste documento, os aditivos de superfície poliméricos grandes, também referidos aqui,
15 nas modalidades, como espaçadores poliméricos grandes, podem ter um diâmetro médio de volume de cerca de 90 nm a cerca de 700 nm, nas modalidades de cerca de 100 nm a cerca de 300 nm.

 Os espaçadores poliméricos grandes adequados incluem, nas modalidades, os polímeros, tais como os poliestirenos, os fluorcarbonetos,
20 os poliuretanos, as poliolefinas, que incluem os polimetilenos de alto peso molecular, os polietilenos de alto peso molecular, e os polipropilenos de alto peso molecular, e os poliésteres, que incluem os acrilatos, os metacrilatos, os metacrilatos de metila, e as combinações dos mesmos. Os espaçadores poliméricos grandes específicos que podem ser utilizados incluem o poli-
25 li(metacrilato de metila), os acrilatos de estireno, o poliestireno, os metacrilatos fluorados, os poli(metacrilatos de metila) fluorados, e as combinações dos mesmos.

 Os espaçadores poliméricos grandes podem ser adicionados de modo que eles estejam presentes em uma quantidade de cerca de 0,01% a
30 cerca de 1,25% em peso das partículas de toner, nas modalidades de cerca de 0,1% a cerca de 1% em peso das partículas de toner.

 Em algumas modalidades, os espaçadores poliméricos grandes

podem ser submetidos a tratamentos da superfície. Tais tratamentos incluem, por exemplo, a aplicação de silício, zinco, combinações dos mesmos, e similares, às partículas de espaçadores poliméricos grandes. Nas modalidades, o silício e o zinco podem ser combinados e adicionados à superfície de um espaçador polimérico grande, com o silício presente em uma quantidade de cerca de 40 ppm a cerca de 120 ppm, nas modalidades de cerca de 90 ppm a cerca de 100 ppm, e o zinco pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1200 ppm a cerca de 4000 ppm, nas modalidades de cerca de 2700 ppm a cerca de 3000 ppm. A razão de silício para zinco pode, assim, ser de cerca de 1:2 a cerca de 1:8, nas modalidades de cerca de 1:3 a cerca de 1:5.

Os outros tratamentos da superfície adequados, para o espaçador polimérico grande, incluem os revestimentos, tais como os óleos de silicone, os siloxanos que incluem o polidimetilsiloxano, o octametilciclotetrassiloxano, os silanos que incluem - o γ -amino trimetóxi silano, e o dimetildiclorossilano (DDS), os silazanos que incluem o hexametildissilazano (HMDS), outros compostos de silício, tais como o cloreto de dimetiloctadecil-3-trimetóxi (silila) propil amônio, bem como os salicilatos de metais que utilizam metais tais como o ferro, o zinco, o alumínio, o magnésio, e as combinações dos mesmos.

Os espaçadores poliméricos grandes podem ser combinados com as partículas de toner utilizando qualquer método dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, incluindo a combinação, a mistura, a moagem em cilindros, e as combinações das mesmas, e similares, de modo que os espaçadores poliméricos grandes tornem-se unidos à superfície das partículas de toner. Nas modalidades, os espaçadores poliméricos grandes podem ser combinados com as partículas de toner por mistura em uma velocidade de cerca de 800 revoluções por minuto (rpm) a cerca de 3800 rpm, nas modalidades de cerca de 1400 rpm a cerca de 3200 rpm, por um período de tempo de cerca de 5 minutos a cerca de 25 minutos, nas modalidades de cerca de 7 minutos a cerca de 15 minutos.

As partículas resultantes com os espaçadores podem possuir

uma área de superfície de cerca de 0,80 m²/g a cerca de 3,5 m²/g, nas modalidades de cerca de 0,98 m²/g a cerca de 1,5 m²/g, como determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Outros Aditivos

5 Nas modalidades, as partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes adicionais 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, nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 3 por cento, em peso, do toner. Os exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem os compostos de amônio quaternário que incluem os halogenetos de alquil piridínio; os bissulfatos; os compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles divulgados na Patente U.S. Nº 4.298.672, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade; as 10 composições orgânicas de sulfato e sulfonato, incluindo aquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 4.338.390, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade; os tetrafluorboratos de cetil piridínio; o metil sulfato de diestearil dimetil amônio; os sais de alumínio tais como BONTRON[®] E-84 ou BONTRON[®] E88 (Hodogaya Chemical); as 15 combinações dos mesmos, e similares. O BONTRON[®] E-84 é um complexo de zinco de ácido 3,5-di-terc-butilsalicílico na forma de pó. O BONTRON[®] E-88 é uma mistura de hidroxialumínio-bis[benzoato de 2-hidróxi-3,5-di-terc-butila] e ácido 3,5-di-terc-butilsalicílico. 20

 Também podem ser combinadas com as partículas de toner as 25 partículas de aditivos externas, incluindo os aditivos que auxiliam o fluxo, aditivos estes que podem estar presentes sobre a superfície das partículas de toner. Os exemplos destes aditivos incluem os óxidos de metais, tais como o óxido de titânio, o dióxido de titânio, o óxido de silício, o dióxido de silício, o óxido de estanho, as suas misturas, e similares; as sílicas coloidais e amorfas, tais como o AEROSIL[®], os sais de metais e os sais de metais de 30 ácido graxos, incluindo o estearato de zinco, o estearato de estrôncio, o estearato de cálcio, os óxidos de alumínio, os óxidos de cério, e as misturas

dos mesmos. Cada um 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, nas modalidades de cerca de 0,25 por cento, em peso, a cerca de 3 por cento, em peso, do toner. Os aditivos adequados incluem aqueles divulgados nas Patentes U.S. N^{os} 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade.

Nas modalidades, o tamanho dos aditivos utilizados pode variar. Assim, nas modalidades, um aditivo utilizado, além do espaçador polimérico grande descrito acima, pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 5 nm a cerca de 600 nm, dependendo do aditivo. Por exemplo, a sílica pequena pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 5 nm a cerca de 20 nm, a sílica média pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 30 nm a cerca de 50 nm; a sílica grande pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 60 nm a cerca de 180 nm; a titânia pequena pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 10 nm a cerca de 30 nm; a titânia média pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 40 nm a cerca de 70 nm; a titânia grande pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 80 nm a cerca de 150 nm; o óxido de alumínio pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 13 nm a cerca de 100 nm; o óxido de cério pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 300 nm a cerca de 600 nm; e o titanato de estrôncio pode ter um diâmetro médio de volume de cerca de 50 nm a cerca de 200 nm.

O estearato de zinco e o estearato de cálcio podem ser maiores, com um diâmetro médio de volume de cerca de 200 nm a cerca de 10 μm , nas modalidades cerca de 1 μm .

Onde forem utilizados aditivos adicionais além do espaçador polimérico grande, o espaçador polimérico grande pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,05% a cerca de 1%, em peso, do toner, nas modalidades de cerca de 0,1% a cerca de 0,5%, em peso, do toner, enquanto o segundo aditivo pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,05% a cerca de 0,8%, em peso, do toner, nas modalidades de cerca de 0,1% a

cerca de 0,3%, em peso, do toner. Nas modalidades, pode ser incluído um terceiro aditivo ou mais, por exemplo, o dióxido de titânio, para o controle das características de umidade relativa, em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 0,3%, em peso, do toner, nas modalidades de cerca de 5 0,05% a cerca de 0,15%. Podem também ser usados outros aditivos na mistura, dependendo das interações desejadas de desempenho e hardware.

Os aditivos de superfície acima mencionados podem ser utilizados para otimizar o carregamento e a distribuição de carga de um toner. Por exemplo, os espaçadores poliméricos grandes aqui contidos podem atuar 10 como um espaçador para impedir a aderência do toner ao cilindro de revelação, desse modo reduzindo a incidência de defeitos de impressão, tais como a formação de fantasmas, as faixas brancas, e a baixa densidade do toner sobre as imagens.

Nas modalidades, a mistura de espaçadores poliméricos grandes, opcionalmente em combinação com outros aditivos, pode conferir cargas triboelétricas ao toner. Os toners da presente descrição podem, assim, 15 ter uma carga triboelétrica em torno de 40 $\mu\text{C/g}$ até cerca de 90 $\mu\text{C/g}$, nas modalidades de cerca de 50 $\mu\text{C/g}$ a cerca de 80 $\mu\text{C/g}$.

À medida que o carregamento das partículas de toner puder ser 20 aumentado, podem ser requeridos menos aditivos de superfície, e o carregamento de toner final pode, assim, ser maior, para atender as exigências de carregamento da máquina.

Partículas de Toner

Os toners produzidos de acordo com a presente descrição podem 25 possuir excelentes características de carregamento quando expostos às condições de umidade relativa (UR) extremas. A zona de baixa umidade (zona C) é cerca de 10°C/15% de UR, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) é cerca de 28°C/85% de UR. Os toners da presente descrição podem também possuir uma razão de carga de toner original por massa 30 (Q/M) de cerca de -3 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -35 $\mu\text{C/g}$, e um carregamento de toner final após a mistura de aditivos de superfície de -5 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -50 $\mu\text{C/g}$.

O Índice de Fluxo da Fusão (MFI) dos toners produzidos de a-

cordo com a presente descrição pode ser determinado por métodos dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, incluindo o uso de um plastômetro. Por exemplo, o MFI do toner pode ser medido em um plastômetro de extrusão Tinius Olsen em torno de 125°C, com cerca de 5 quilogramas de força de carga. As amostras podem então ser distribuídas no tambor aquecido do registrador de índice da fusão, equilibradas por um tempo apropriado, nas modalidades de cerca de cinco minutos a cerca de sete minutos, e então a força de carga de cerca de 5 kg pode ser aplicada ao pistão do registrador de índice da fusão. A carga aplicada sobre o pistão força a amostra derretida para fora de uma abertura de orifício predeterminada. O tempo para o teste pode ser determinado quando o pistão percorresse 2,54 centímetros (uma polegada). O fluxo da fusão pode ser calculado pelo uso do tempo, da distância, e do volume de peso extraídos durante o procedimento de teste.

O MFI, conforme usado neste documento, desse modo, inclui, nas modalidades, por exemplo, o peso de um toner (em gramas) que passa através de um orifício de comprimento L e diâmetro D, em um período de 10 minutos, com uma carga aplicada especificada (conforme observado acima, 5 kg). Uma unidade de MFI de 1, assim, indica que somente 1 grama do toner passou através do orifício, sob as condições especificadas, no tempo de 10 minutos. As "unidades de MFI", como usadas neste documento, portanto, referem-se às unidades de gramas por 10 minutos.

Os toners da presente descrição, submetidos a este procedimento, podem ter MFI variado, dependendo do pigmento utilizado para formar o toner. Nas modalidades, um toner preto da presente descrição pode ter um MFI de cerca de 30 g/10 min a cerca de 50 g/10 min, nas modalidades de cerca de 36 g/10 min a cerca de 47 g/10 min; um toner azul-esverdeado pode ter um MFI de cerca de 30 g/10 min a cerca de 50 g/10 min, nas modalidades de cerca de 36 g/10 min a cerca de 46 g/10 min; um toner amarelo pode ter um MFI de cerca de 12 g/10 min a cerca de 50 g/10 min, nas modalidades de cerca de 16 g/10 min a cerca de 35 g/10 min; e um toner de magenta pode ter um MFI de cerca de 45 g/10 min a cerca de 55

g/10 min, nas modalidades de cerca de 48 g/10 min a cerca de 52 g/10 min.

Em um aparelho eletrofotográfico, a temperatura mais baixa na qual o toner adere ao cilindro do fusor é chamada a temperatura de impressão em offset fria, a temperatura máxima na qual o toner não adere ao cilindro do fusor é chamada a temperatura de impressão em offset quente. Quando a temperatura do fusor exceder a temperatura de impressão em offset quente, algo do toner derretido adere ao cilindro do fusor durante a fixação, é transferido para substratos subsequentes (fenômeno conhecido como "impressão em offset"), e resulta, por exemplo, em imagens borradas. Entre as temperaturas de impressão em offset fria e quente do toner está a temperatura de fixação mínima (MFT), que é a temperatura mínima na qual ocorre a adesão aceitável do toner ao meio de suporte. A diferença entre a temperatura de fixação mínima e a temperatura de impressão em offset quente é chamada a latitude de fusão. Conforme será reconhecido por alguém versado na técnica, a reologia dos toners, especialmente em altas temperaturas, pode ser afetada pelo comprimento da cadeia polimérica utilizada para formar a resina aglutinante, bem como qualquer reticulação ou pela formação de uma rede polimérica na resina aglutinante.

Os toners da presente descrição podem possuir temperaturas de impressão em offset frias maiores do que cerca de 130°C, nas modalidades de cerca de 130°C a cerca de 140°C, nas modalidades de cerca de 134°C a cerca de 137°C, e temperaturas de impressão em offset quentes maiores do que cerca de 180°C, nas modalidades de cerca de 190°C a cerca de 210°C, nas modalidades de cerca de 195°C a cerca de 205°C. A temperatura de fixação mínima para os toners da presente descrição pode ser de cerca de 135°C a cerca de 170°C, nas modalidades de cerca de 140°C a cerca de 160°C.

As partículas de um toner de SCD não-magnética da presente descrição podem ter um diâmetro médio de volume de cerca de 4 micra a cerca de 8 micra, nas modalidades de cerca de 5 micra a cerca de 7 micra. A distribuição de tamanho geométrico médio numérico (GSDn) e/ou a Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Volume (GSDv) de um toner da

presente descrição podem ser de cerca de 1,1 a cerca de 1,35, nas modalidades de cerca de 1,15 a cerca de 1,25, como determinadas por um analisador de partículas Layson Cell.

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

15 As partículas de um toner de SCD não-magnética da presente descrição podem ter uma circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 0,99 (medida com, por exemplo, um analisador Sysmex FIPA 2100).

Os toners de revelação de um único componente não-magnética da presente descrição podem possuir uma viscosidade dinâmica de cerca de 10^2 poise a cerca de 10^6 poise, nas modalidades de cerca de 10^3 poise a 20 cerca de 10^5 poise. Além disso, uma SCD não-magnética da presente descrição pode ter um módulo de elasticidade de cerca de 10^3 dinas/cm² a cerca de 10^6 dinas/cm², nas modalidades de cerca de 10^4 dinas/cm² a cerca de 10^5 dinas/cm², como medido em 10 rad/segundo a 120°C.

25 Conforme observado acima, nas modalidades, o toner da presente invenção pode ser usado como o componente de toner de diversos reveladores, incluindo os reveladores de um único componente não-magnéticos. Os aditivos de superfície, incluindo os espaçadores poliméricos grandes descritos acima, podem ser adicionados às composições de toner da presente descrição, após a lavagem ou a secagem. Os aditivos de superfície 30 podem desempenhar uma função importante na SCD não-magnética. A medida que as partículas de toner são comprimidas e cortadas entre a pinça da lâmina de carregamento/medição e o cilindro de revelação, as partículas

de toner começam a perder a sua capacidade de revelar. Assim, é importante manter a capacidade de carga e a fluxibilidade do toner por toda a vida útil da CRU.

Uma outra propriedade dos toners da presente invenção é a excelente coesividade das partículas. Quanto maior a coesividade, menos as partículas de toner são capazes de fluir. A coesividade pode ser determinada utilizando métodos dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, nas modalidades colocando-se uma massa de toner conhecida, por exemplo, dois gramas, sobre o topo de uma série de cerca de três peneiras, por exemplo, com malhas de peneira de cerca de 53 micra, cerca de 45 micra, e cerca de 38 micra, na ordem do topo até o fundo, e vibrando-se as peneiras e o toner por um tempo fixo, em uma amplitude de vibração fixa, por exemplo, durante cerca de 115 segundos em torno de uma amplitude de vibração de 1 milímetro. Um dispositivo que pode ser utilizado para efetuar esta medição inclui o Hosokawa Powders Tester, comercialmente disponível da Micron Powders Systems. O valor de coesão do toner é relacionado à quantidade de toner que permanece sobre cada uma das peneiras, no final do período. Um valor de coesão de 100% corresponde a todo toner que permanece sobre o topo da peneira no final da etapa de vibração e um valor de coesão de zero corresponde a todo toner que passa através de todas as três peneiras, ou seja, nenhum toner permanecendo sobre quaisquer das três peneiras no final da etapa de vibração. Quanto maior o valor de coesão, menor a fluxibilidade do toner.

Os toners da presente descrição podem ter uma coesividade como determinada acima, utilizando um Hosokawa Powder Tester, por exemplo, de cerca de 5% a cerca de 40%, nas modalidades de cerca de 8% a cerca de 28% para todas as cores que utilizam o toner da presente descrição.

Usos

O toner de acordo com a presente descrição pode ser usado em uma variedade de dispositivos de formação de imagens, incluindo as impressoras, as máquinas de copiar, e similares. Os toners gerados de acordo

com a presente descrição são excelentes para processos de formação de imagens, especialmente os processos eletrofotográficos, tais como os processos xerográficos, que podem operar com uma eficiência de transferência de toner em excesso de cerca de 90 por cento, tais como aqueles com um
5 projeto de máquina compacta sem um limpador ou aqueles que são projetados para proporcionar imagens coloridas de alta qualidade, com excelente resolução da imagem, razão de sinal para ruído aceitável, e uniformidade da imagem. Ademais, os toner da presente descrição podem ser selecionados para os processos eletrofotográficos de formação de imagem e impressão,
10 tais como os sistemas e os processos de formação de imagem digitais.

O processo de formação de imagens inclui a geração de uma imagem em um aparelho de impressão eletrônica e, após isso, a revelação da imagem com uma composição de toner da presente descrição. A formação e a revelação de imagens sobre a superfície de materiais fotocondutores
15 por meio eletrostático está dentro do campo de ação daqueles versados na técnica. O processo xerográfico básico envolve colocar uma carga eletrostática uniforme sobre uma camada isolante fotocondutora, expor a camada a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga sobre as áreas da camada expostas à luz, e revelar a imagem eletrostática latente resultante por
20 depósito, sobre a imagem, de um material eletroscópico finamente dividido, referido na técnica como "toner". O toner normalmente será atraído para as áreas descarregadas da camada, com isso formando uma imagem de toner que corresponde à imagem eletrostática latente. Esta imagem de pós pode então ser transferida para uma superfície de suporte, tal como um papel. A
25 imagem transferida pode ser subsequentemente afixada de modo permanente à superfície de suporte, como por calor.

A revelação pode ocorrer via revelação da área de descarga. Na revelação da área de descarga, o fotorreceptor é carregado e então as áreas a serem reveladas são descarregadas. Os campos de revelação e as cargas
30 do toner são tais que o toner é repelido pelas áreas carregadas sobre o fotorreceptor e atraído para as áreas descarregadas. Este processo de revelação é usado em scanners a laser.

Em outras modalidades, a revelação pode também ser efetuada pelo processo de revelação de escova magnética, divulgado na Patente U.S. Nº 2.874.063, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. Este método envolve o carregamento de um material revelador contendo o toner da presente descrição e partículas de veículos magnéticos por um ímã. O campo magnético do ímã causa o alinhamento dos veículos magnéticos em uma configuração do tipo escova, e esta "escova magnética" é colocada em contato com a superfície do fotorreceptor que contém a imagem eletrostática. As partículas de toner são retiradas da escova para a imagem eletrostática por atração eletrostática para as áreas descarregadas do fotorreceptor, e resulta a revelação da imagem. Nas modalidades, o processo de escova magnética condutora é usado onde o revelador compreender partículas de veículos condutoras e for capaz de conduzir uma corrente elétrica entre o ímã polarizado através das partículas de veículos para o fotorreceptor.

Formação de Imagens

Os métodos de formação de imagens são também previstos com os toners divulgados neste documento. Tais métodos incluem, por exemplo, algumas das patentes mencionadas acima e as Patentes U.S. Nºs 4.265.990, 4.858.884, 4.584.253 e 4.563.408, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. O processo de formação de imagens inclui a geração de uma imagem em um aparelho de reconhecimento de caractere de imagem magnética de impressão eletrônica e, após isso, a revelação da imagem com uma composição de toner da presente descrição. A formação e a revelação de imagens sobre a superfície dos materiais fotocondutores por meio eletrostático está dentro do campo de ação daqueles versados na técnica. O processo xerográfico básico envolve colocar uma carga eletrostática uniforme sobre uma camada isolante fotocondutora, expor a camada a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga sobre as áreas da camada expostas à luz, e revelar a imagem eletrostática latente resultante por depósito, sobre a imagem, de um material eletroscópico finamente dividido, por exemplo, o toner. O toner nor-

malmente será atraído para aquelas áreas da camada, as quais conservam uma carga, com isso formando uma imagem de toner que corresponde à imagem eletrostática latente. Esta imagem de pós pode então ser transferida para uma superfície de suporte, tal como um papel. A imagem transferida
5 pode ser subsequentemente afixada de modo permanente à superfície de suporte, por calor. Em vez da formação da imagem latente carregando uniformemente a camada fotocondutora e então expondo a camada a uma imagem de luz e sombra, pode-se formar a imagem latente carregando-se diretamente a camada na configuração de imagem. Após isso, a imagem de
10 pós pode ser fixada à camada fotocondutora, eliminando-se a transferência de imagem de pós. Outros meios de fixação adequados, tais como o tratamento com solvente ou de revestimento protetor adicional, podem substituir a etapa de fixação por calor precedente.

Os exemplos a seguir estão sendo apresentados para ilustrar as
15 modalidades da presente descrição. Estes Exemplos são pretendidos para serem ilustrativos somente e não são pretendidos para limitar o escopo da presente descrição. Também, as partes e as porcentagens são em peso, a não ser que de outro modo indicado. Conforme usada neste documento, a "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a
20 cerca de 25°C.

Exemplos

Exemplo 1

As partículas de toner de EA foram preparadas em um processo de batelada. O Látex 1 foi preparado como se segue. A um reator de 7,57
25 litros (2 galões) com um agitador de aço inoxidável, condensador, entrada de nitrogênio, termômetro, adaptador de termopar 12R, e serpentina de esfriamento interna, foi adicionado o seguinte material. Cerca de 2902 gramas de água desionizada e cerca de 41 gramas de dodecil difenilóxido dissulfonato de sódio foram carregados e levados para uma temperatura interna de 75°C.
30 Isto foi deixado agitar em torno de 150 rpm por um mínimo de cerca de 30 minutos, sob fluxo de nitrogênio, para deslocar o oxigênio.

Uma mistura de cerca de 1581 gramas de estireno, cerca de 58

gramas de acrilato de beta-carboxietila (β -CEA), cerca de 7 gramas de dia-
crlato de dodecanodiol (A-DOD), cerca de 7,25 gramas de dodecanotiol e
cerca de 354 gramas de acrilato de butila foi produzida por dispersão, sob
condições de alto cisalhamento, em um vaso de mistura separado, para for-
5 mar uma emulsão homogênea.

O reator foi então carregado com cerca de 30 gramas da emul-
são antes mencionada, como um monômero de semente. O monômero de
semente foi deixado agitar por cerca de 10 minutos, para dispersar o monô-
mero na fase de água com o tensoativo. Para iniciar a polimerização, uma
10 mistura de cerca de 29 gramas de persulfato de amônio (APS) dissolvidos
em cerca de 144 mL de água desionizada foi adicionada ao reator. Assim
que ocorreu o início, o qual estava evidente por um aspecto branco turvo, a
emulsão homogeneizada restante do vaso de mistura foi alimentada em uma
taxa controlada, para deixar as partículas crescerem até o seu tamanho de-
15 sejado de cerca de 190 nm a cerca de 260 nm. Após a adição de monômero
estar completa, a polimerização foi deixada continuar por cerca de 2 horas,
em torno de 75°C, para completar a conversão de monômero em polímero.

O látex resultante, Látex 1 (resina de estireno/acrilato de butila),
tinha um Mw de cerca de 55 kD e uma Tg de cerca de 55°C, como deter-
20 minados por GPC e DSC.

Síntese do toner:

As formulações de toner de E/A foram preparadas usando a re-
sina de estireno/acrilato de butila antes mencionada (Látex 1). Os compo-
nentes a seguir foram primeiramente homogeneizados, então misturados em
25 torno de 60°C: a resina, o pigmento (os corantes sendo o Pigmento amarelo
74, o Pigmento azul 15:3, o preto Regal 330 e uma combinação de pigmento
vermelho 122 e pigmento vermelho 238), a cera de polietileno, e o po-
li(cloreto de alumínio) (ou outro agente coagulante). As partículas na mistura
foram deixadas crescer até o tamanho desejado de cerca de 5,6 μ m. A co-
30 bertura externa foi então adicionada até que o tamanho de partícula apro-
priado fosse atingido de cerca de 7 μ m a cerca de 8 μ m, e então o crescimento
foi interrompido com a adição de uma base, tal como o hidróxido de sódio, e

ajustou-se até um pH de cerca de 4,5. As partículas foram então coalescidas em uma temperatura elevada de cerca de 98°C, até que um formato de batata fosse atingido (medido usando o Malvern Sysmex FPIA e3000). As partículas foram então peneiradas a úmido, lavadas por filtração, e liofilizadas.

5 As partículas resultantes foram então retiradas e misturadas como toner com a adição de um espaçador polimérico grande que inclui um poli(metacrilato de metila) (espaçador de PMMA) tendo um tamanho de cerca de 150 nm, comercialmente disponível como ESPRIX 1451 da Esprit technologies. Outros espaçadores foram adicionados para formar diferentes
10 toners, incluindo a sílica pequena (sílica tratada com octil silano a 12 nm); a sílica média (polidimetil siloxano a 40 nm); e a titânia pequena (titânia de rutilo a 15 nm). O toner foi formado por mistura em um misturador Henschel de 10 litros, em diversas quantidades.

Os toners foram então colocados em teste (condições ambiente
15 e de baixa umidade relativa (RH), ciclo de impressão contínuo desligado) em uma máquina de SCD Hewlett Packard 3800, usando cartuchos de recarga que incluíam os toners acima mencionados após o uso inicial (FOC ou ciclo de um campo). Os toners OEM da Hewlett Packard (toner HP OEM), tendo somente a sílica como aditivo de superfície, foram testados sob as mesmas
20 condições que um controle.

O teste das formulações com sílica pequena a 1,25% e ESPRIX
1451 a 0,3% da Esprit Technologies mostrou baixo fundo, nenhum acúmulo de aditivo de toner (TAB), pouco mosqueado e nenhum problema de defeito de limpeza (ver a tabela 1 abaixo). A Q/M fora do Revelador é resumida a-
25 baixo, na tabela 1.

Tabela 1

Q/M Fora do Cilindro Revelador (Máquinas DAA 3800)

Contagem de Impressão	OEM				Exemplo 1 (K)		
	C	Y	M	K	silica pequena, titânia pequena	espaçador de PMMA, silica pequena	Silica média, silica pequena
0 kp	41	49	52	38	10	26	17
4kp	31	23	23	24	7	14	12
Razão	0,76	0,47	0,44	0,63	0,60	0,54	0,71

A sílica pequena é a sílica a 12 nm (octil silano).

A titânia pequena é a titânia de (rutilo a 15 nm).

A sílica média é a sílica de (PDMS a 40 nm).

Foi gerado dado adicional por teste de impressão e medições de desempenho, com o pacote de aditivos e os resultados resumidos na tabela 2 abaixo. 5 amostras foram corridas com diversos pacotes de aditivos (teste 1-teste 5). O controle era o toner OEM da Hewlett Packard, incluindo uma resina de estireno/acrilato de butila tendo um tamanho de partícula de aproximadamente 7 μm e uma circularidade de cerca de 0,98. Este toner incluiu o Pigmento amarelo 93, uma combinação de Pigment red 122, o pigmento azul 15:3, e um negro-de-fumo. O toner também possuía aproximadamente 1,2% de sílica de superfície, pequena, que foi firmemente aderida a ele.

Mosquea- do/recarga	50% de nível 3 13% de nível 2	6356	50% de nível 3 50% de nível 2	7639	6953	13% de nível 2	ok	33% de nível 2	6867	6524	ok	33% de nível 2	~8300	ok	40% de nível 2, 10% de nível 3	7540
Rendimento Méd.				7639	6953		7093	6867	6524	~8300		~7600	~8300			7540
Desv. Pad. do Rendimento		820		1446	1079		1096	914	616	0		~870	0		740	
Formação de Fil- me	nenhum obser- vado		25% de observa- ções		13% de nível 3, 13% de nível 2		60% de nível 3 20% de nível 2	67% de nível 2	20% de nível 3 20% de nível 2		ok			ok		ok

aditivos pequenos = Sílica pequena (sílica a 12 nm (octil silano))

E-88 é o E-88 BONTRON[®] (da Hodogaya Chemical), uma mistura de hidroxialumínio-bis[benzoato de 2-hidróxi-3,5-di-terc-butila] e ácido 3,5-di-terc-butilsalicílico.

5 O dado de teste de impressão é apresentado na figura, a qual é um gráfico da Q/M fora do cilindro revelador. Os diamantes representam o toner tanto com o BONTRON E88 quanto o material de ESPRIX incorporados, que aumentaram a carga em baixos níveis. Os triângulos representam o toner tendo somente o BONTRON E88 sozinho. O dado foi gerado em uma
10 impressora de SCD. As impressões foram examinadas para a densidade de área sólida (SAD), a porcentagem de fundo (o nível 0 sendo nenhum visto, o nível 4 o pior) com base no número de amostras; o TAB era o acúmulo de aditivo de toner que produz defeitos de impressão; a limpeza era o que não foi removido da máquina e acabou sobre as impressões como manchas;
15 mosqueado era a homogeneidade insatisfatória da imagem; a recarga foi causada pelo fluxo insatisfatório do toner, criando diferenças de padrões de luz e escuridão; o rendimento era o número de impressões por cartucho; e a formação de filme era o defeito de impressão causado por um acúmulo de aditivos na máquina, diminuindo a qualidade da imagem.

20 A figura mostra que ter o espaçador muito grande auxiliou o carregamento contra a Lâmina de Limpeza, resultando em alta Q/M, desse modo melhorando os sólidos e o fundo. Conforme pode ser visto a partir da figura, a formulação de toner com ciano desempenhou similarmente ao toner OEM, e mostrou excelente densidade e desempenho de vida útil. A formulação com amarelo (igual ao pacote de aditivo de ciano) mostrou boas propriedades de densidade e vida útil, com características similares ao toner OEM.
25 O dado mostrou que ter o espaçador muito grande auxiliou com o carregamento contra a Lâmina de Limpeza, resultando em alta Q/M, com isso sólido e fundo aperfeiçoados.

30 As formulações com preto usando a sílica a 1,25% e os espaçadores de PMMA a 0,3% foram mostradas terem problemas com o fim do fundo de vida útil, o TAB (acúmulo de aditivo de toner) por toda a vida útil e o

mosqueado. As formulações com CCA a 0,05% mostraram aperfeiçoamento, porém alguns problemas de TAB eram ainda evidentes. Pela incorporação de mais CCA a 0,2% no toner, mostrou-se que o TAB e o fundo foram adicionalmente reduzidos e a densidade e o desempenho de vida útil foram excelentes. Isto foi demonstrado em ambas as zonas ambiente e seca com resultados igualmente aceitáveis. O aperfeiçoamento na Q/M foi obtido por adição de uma pequena quantidade de CCA externo ao projeto.

O toner com magenta teve problemas similares com o desempenho usando somente a sílica a 1,25% e o espaçador de PMMA a 0,3%. A incorporação adicional de titânia a 0,05% proporcionou melhor sensibilidade à UR controlada. O nível de PMMA foi diminuído para 0,2% para melhorar os problemas com o acúmulo de aditivo de toner (TAB). O resultado foi uma formulação de sílica a 1,25%, espaçadores de PMMA a 0,2% e titânia a 0,05%. Esta formulação mostrou defeitos de impressão no fundo, linha vertical do TAB, mosqueado e inconsistência de densidade. Foi feito trabalho adicional para aumentar esta formulação mantendo-se a sílica a 1,25%, a titânia a 0,05%, reduzindo-se os espaçadores de PMMA para 0,15%, adicionando-se CCA a 0,05%. Isto resultou em problemas reduzidos de fundo e moderação do TAB, porém um aperfeiçoamento na consistência da densidade e na vida útil da página. O ajuste adicional desta formulação pela adição de CCA a 0,2% mostrou densidade e vida útil da página aperfeiçoadas.

Conforme pode ser visto a partir dos dados acima mencionados, a adição de um espaçador polimérico grande (PMMA) aos toners com ciano e amarelo, em níveis de cerca de 0,1% a cerca de 0,5%, melhorou as medidas de desempenho da impressão, tais como o fundo e a densidade de área sólida (SAD), em comparação com os controles que somente possuíam sílica, bem como um ligeiro aumento na carga triboelétrica. A adição de CCA aos toners com magenta e preto resultou em nenhum problema de fundo, boa densidade de área sólida, e boa vida útil.

Será apreciado que diversas das características e funções acima divulgadas e outras características e funções, ou suas alternativas, podem ser combinadas de modo desejável em muitos outros sistemas ou aplica-

ções diferentes. Também que diversas alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos presentemente inesperados ou não antecipados a este respeito podem ser subsequentemente feitos por aqueles versados na técnica, os quais são também pretendidos para serem incluídos pelas reivindicações a seguir. A não ser que especificamente descrito em uma reivindicação, as etapas ou os componentes das reivindicações não devem ser deduzidos ou importados do relatório descritivo ou quaisquer outras reivindicações quanto a qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor, ou material particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Toner de um único componente, caracterizado pelo fato de que compreende uma resina de látex, e pelo menos um aditivo de superfície compreendendo um espaçador polimérico grande tendo um diâmetro médio de volume de 90 nm a 700 nm, em que o espaçador polimérico grande foi tratado na superfície com uma combinação de silício e zinco de modo que o silício esteja presente em uma quantidade de 40 ppm a 120 ppm, e o zinco esteja presente em uma quantidade de 1200 ppm a 4000 ppm.

2. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de látex é selecionada a partir do grupo compreendendo acrilatos de estireno, butadienos estirenos, metacrilatos de estireno, poliésteres, e combinações dos mesmos.

3. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o espaçador polimérico grande é selecionado a partir do grupo compreendendo poliestirenos, fluorcarbonetos, poliuretanos, poliolefinas, poliésteres, e combinações dos mesmos.

4. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o espaçador polimérico grande é selecionado a partir do grupo compreendendo polimetilenos de alto peso molecular, polietilenos de alto peso molecular, polipropilenos de alto peso molecular, poli(metacrilato de metila), acrilatos de estireno, poliestireno, poli(metacrilato de metila) fluorado, e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de 0,01% a 1,25% em peso das partículas de toner.

5. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende um toner de agregação da emulsão não-magnético, ainda compreende um corante e opcionalmente um ou mais componentes selecionados a partir do grupo compreendendo tensoativos, coagulantes e opcionalmente suas misturas, e o espaçador polimérico grande tem um diâmetro médio de volume de 100 nm a 500 nm.

6. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de látex compreende um copolímero de estireno/acrilato de butila, e ainda compreende uma segunda resina de látex que forma uma cobertura externa sobre a resina de

5 látex.

7. Toner de um único componente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que possui um valor triboelétrico de 40 $\mu\text{C/g}$ a 90 $\mu\text{C/g}$, e uma área de superfície de 0,8 m^2/g a 3,5 m^2/g .

