

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

(21) **PI0903439-0 A2**

(22) Data de Depósito: 17/07/2009
(43) Data da Publicação: 20/07/2010
(RPI 2063)



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

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE TONER**

(30) Prioridade Unionista: 22/07/2008 US 12/177,209

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Barkev Keoshkerian, Kristin M. Pouw, Valerie M. Farrugia

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a métodos para modificação do valor ácido de uma resina de poliéster insaturado adequada para uso na formação de partículas de toner. Em modalidades, os métodos podem incluir contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado com pelo menos um monômero de enxertagem, polimerização do monômero de enxerto e da resina de poliéster insaturado para formar um copolímero de enxerto e, então, utilização do copolímero de enxerto para formar partículas de toner através de combinação do copolímero de enxerto com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional. Toners produzidos através desses métodos também são proporcionados.

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

ANTECEDENTES

A presente invenção refere-se a toners adequados para aparelhos eletrofotográficos.

5 Numerosos processos estão dentro da visão daqueles versados na técnica para o preparo de toners. Agregação de emulsão (EA) é um de tais métodos. Esses toners podem ser formados através de agregação de um colorante com um polímero de látex formado através de polimerização de emulsão. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 5.853.943, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade, é dirigida a um processo de polimerização de emulsão semicontínua para a preparação de um látex primeiro através de formação de um polímero de semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners são ilustrados nas Patentes U.S. Nºs 5.403.693, 5.418.108, 15 5.364.729 e 5.346.797, as descrições de cada uma das quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos são descritos nas Patentes U.S. Nºs 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, as divulgações de cada uma das quais são aqui incorporadas por 20 referência em sua totalidade.

 Toners fundido ultrabaixo de EA de poliéster (ULM) foram preparados utilizando resinas de poliéster cristalinas e amorfas. Para essas resinas, grupos iônicos os quais podem ser usados para dispersar poliésteres em emulsões e emulsões de poliéster em agregado em partículas de toner 25 incluem grupos funcionais sulfonato e ácido carboxílico. Embora grupos sulfonato proporcionem carga à partícula, eles podem ser muito hidrofílicos e podem absorver muita umidade em ambientes com alta umidade (zona A), resultando em bloqueio e resistividade diminuída.

 Alternativamente, poliésteres podem ser utilizados na formação 30 de toners em que os grupos de resina das cadeias poliméricas foram modificados através da adição de um anidrido ácido. Por exemplo, essa abordagem pode adicionar anidrido trimelítico (TMA) no final da polimerização para

reagir com os grupos terminais hidroxila na cadeia de poliéster, quer amorfa ou cristalina, a fim de proporcionar duas porções de ácido carboxílico por final da cadeia. Infelizmente, a funcionalidade ácida pode estar limitada aos grupos terminais hidroxila. Também descobriu-se, através de ionização por desabsorção a laser matriz-assistida/time of flight ("MALDI-TOF") que, quando de reação com TMA, o poliéster do tipo cristalino pode degradar e produzir uma grande quantidade de fragmentos com grupos terminais ácido-álcool e uma nova série de fragmentos revestidos com um ácido sobre ambas as extremidades. A degradação a qual ocorre pode surgir de condições rigorosas durante tratamento do TMA (isto é, alta temperatura), as quais criam um ambiente adequado para acidólise ou algum outro mecanismo de degradação, ao invés de funcionalização.

Resinas tendo capacidade aprimorada para serem dispersas em emulsões para formação de partículas de toner continuam desejáveis.

15 SUMÁRIO

Processos para a produção de resinas são proporcionados. As resinas resultantes podem ser dispersas em emulsões para a formação de partículas de toner. Em modalidades, um processo da presente divulgação pode incluir contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado com pelo menos um monômero de enxertagem, tal como ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, estirenos, alfa metil estireno, alquil ésteres de ácido acrílico, alquil ésteres de ácido metacrílico e combinações dos mesmos, polimerização do monômero de enxerto e da resina de poliéster insaturado para formar um copolímero de enxerto possuindo um número ácido de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina, contato do copolímero de enxerto com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar pequenas partículas em uma dispersão, agregação das partículas pequenas, coalescência das partículas agregadas para formar partículas de toner e recuperação das partículas de toner.

Em modalidades, um processo da presente divulgação pode in-

cluír contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado tais como resinas de poliéster amorfas, resinas de poliéster cristalinas, resinas de poliéster semicristalinas e combinações das mesmas, com pelo menos um monômero de enxertagem tal como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido nádico, anidrido metil nádico, anidrido hímico, anidrido metil hímico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e combinações dos mesmos e pelo menos um iniciador, tal como peróxidos, persulfatos, pares redox, compostos azo, ultrassom, luz ultravioleta, radiação ionizante e combinações dos mesmos e polimerização do monômero de enxerto e resina de poliéster insaturado durante um período de tempo de cerca de 30 minutos a cerca de 5 horas em uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C para formar um copolímero de enxerto possuindo um número ácido de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina. O copolímero de enxerto pode estar contatado com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar pequenas partículas em uma dispersão, as quais podem, então, ser agregadas para formar partículas agregadas e coalescência das partículas agregadas para formar partículas de toner. As partículas de toner podem, então, ser recuperadas.

Partículas de toner incluindo essas resinas são também proporcionadas. Em modalidades, um toner pode incluir pelo menos uma resina

incluindo um copolímero de enxerto incluindo pelo menos uma resina de poliéster insaturada possuindo monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados tais como acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-t-butilestireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 1-metil-2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 1-metil-2-hidroxietila, monometacrilato de polipropileno glicol, monometacrilato de glicerol, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-alcoximetilacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, diacetona acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilmetacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, o produto da adição entre um composto de poli-isocianato tendo pelo menos um grupo isocianato livre e pelo menos um grupo isocianato bloqueado por um agente de bloqueio e um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos um grupo hidroxila, e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de cerca de 1% em mol a cerca de 20% em mol da resina e pelo menos um monômero de enxertagem, tal como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido náutico, anidrido metil náutico, anidrido hímico, anidrido metil hímico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila,

acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e combinações dos mesmos. Partículas de toner podem também incluir um corante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional, em que a proporção em peso da pelo menos uma resina de poliéster insaturado para pelo menos um monômero de enxertagem é de cerca de 95:5 a cerca de 50:50 e em que o número ácido da resina de poliéster é de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina e em que partículas incluindo o toner têm um diâmetro médio volumétrico de cerca de 3 μm a cerca de 15 μm e uma circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

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

A Figura é uma representação da reação de um monômero de enxertagem com uma cadeia de poliéster de acordo com a presente divulgação e o copolímero de enxerto resultante.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente divulgação proporciona processos para aumento do número ácido de resinas de poliéster insaturada para aplicações de toner EA. Em modalidades, monômeros de enxertagem possuindo grupos ácidos podem ser enxertados sobre cadeias de poliéster insaturado via ligações duplas ao longo da cadeia polimérica. Diferente dos métodos tradicionais de modificação do número ácido, os quais incluem tratamento com ácido trimelítico (TMA) via grupos terminais hidroxila, o processo da presente divulgação pode ser uma forma eficaz de acidificação porque ele pode ser realizado ao longo da cadeia polimérica. Além disso, utilizando poliésteres de iniciação com insaturação suficiente, as resinas modificadas da presente divulgação podem se tornar dispersíveis em água.

Resinas

Qualquer resina de látex pode ser utilizada na formação de um

toner da presente divulgação, na medida em que ela tenha insaturação suficiente para permitir a reação de enxertagem descrita aqui e a formação resultante de um copolímero de enxerto. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero adequado. Monômeros adequados úteis na
5 formação da resina incluem, mas não estão limitados a, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, diol, diácido, diamina, diéster, misturas dos mesmos e similares. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado dependendo do polímero a ser utilizado em particular. Em modalidades, qualquer resina ten-
10 do insaturação na estrutura principal do polímero pode ser utilizada.

Em modalidades, o polímero utilizado para formar a resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. Nºs 6.593.049 e 6.756.176, as divulgações de cada uma das quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Resinas adequadas podem
15 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, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada através de reação de um diol com um diácido na presença de um ca-
20 talisador opcional. Para formação de um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos com cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, etileno glicol, combinações dos mesmos e
25 similares. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 mols por cento, em
30 modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 mols por cento da resina.

Exemplos de diácidos orgânicos ou diésteres selecionados para o preparo das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, áci-

do glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido dodecanodioico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido do mesmo e combinações dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade, por exemplo, em modalidades, de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas e poliolefinas. Em modalidades, a resina pode ser insaturada, por exemplo, pode incluir polialcenos. Polialcenos os quais podem ser utilizados podem conter insaturação em algum ponto ao longo da estrutura principal do polímero e pode incluir, por exemplo, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, misturas dos mesmos e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser baseadas em poliéster, tais como adipato de (poli)etileno, adipato de (poli)propileno, adipato de (poli)butileno, adipato de (poli)pentileno, adipato de poli(poli)hexileno, adipato de (poli)octileno, succinato de (poli)etileno, succinato de (poli)propileno, succinato de (poli)butileno, succinato de (poli)pentileno, succinato de (poli)hexileno, succinato de (poli)octileno, sebacato de (poli)etileno, sebacato de (poli)propileno, sebacato de (poli)butileno, sebacato de (poli)pentileno, sebacato de (poli)hexileno, sebacato de (poli)octileno, adipato de co(poli)5-sulfoisoftaloíla alcalino-adipato de co(poli)etileno, sebacato de (poli)decileno, decanoato de (poli)decileno, decanoato de (poli)etileno, dodecanoato de (poli)etileno, sebacato de (poli)nonileno, decanoato de (poli)nonileno, fumarato de co(poli)etileno-sebacato de co(poli)etileno, fumarato de co(poli)etileno-decanoato de co(poli)etileno e fumarato de co(poli)etileno-dodecanoato de co(poli)etileno. A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 35 por cento em peso dos componentes do toner.

A resina cristalina pode possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular numérico médio (M_n), conforme medido através de cromatografia por permeação em gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000 e um peso molecular médio (M_w), por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado através de cromatografia por permeação em gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 3 a cerca de 4.

Exemplos de diácido ou diésteres selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres tais como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, dodecano diácido, tereftalato de dimetila, tereftalato de dietila, isoftalato de dimetila, isoftalato de dietila, ftalato de dimetila, anidrido ftálico, ftalato de dietila, succinato de dimetila, fumarato de dimetila, maleato de dimetila, glutarato de dimetila, adipato de dimetila, dodecilsuccinato de dimetila e combinações dos mesmos. O diácido orgânico ou diéster pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento da resina.

Exemplos de dióis utilizados na geração do poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxipropil)-bisfenol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxietila), dipropileno glicol, dibutileno e combinações dos mesmos. A quantidade de

diol orgânico selecionado pode variar e pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento da resina.

- 5 Catalisadores de policondensação os quais podem ser utilizados para os poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos de tetra-alquila, óxidos de dialquilestanho, tal como óxido de dibutilestanho, tetra-alquilestanhos, tal como dilaurato de dibutilestanho e hidróxido de óxido de dialquilestanho, tal como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, 10 alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido estanoso ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,01 mol por cento a cerca de 5 mols por cento, baseado no diácido ou diéster de iniciação usado para gerar a resina de poliéster.

- Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres, 15 poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, combinações dos mesmos e similares. Exemplos de resinas amorfas as quais podem ser utilizadas incluem resinas de (poli) estireno-acrilato reticuladas, por exemplo, de cerca de 10 por cento a cerca de 20 70 por cento, resinas de (poli)estireno-acrilato, resinas de (poli)estireno-metacrilato, resinas reticuladas de (poli)estireno-metacrilato, resinas de (poli)estireno-butadieno, resinas reticuladas de (poli)estireno-butadieno, resinas de poliéster alcalinas sulfonadas, resinas de poliéster alcalinas sulfonadas ramificadas, resinas de poli-imida alcalinas sulfonadas, resinas de poli-imida 25 alcalinas sulfonadas ramificadas, resinas de (poli)estireno-acrilato alcalinas sulfonadas, resinas de (poli)estireno-acrilato alcalinas sulfonadas reticuladas, resinas de (poli)estireno-metacrilato, resinas de (poli)estireno-metacrilato alcalinas sulfonadas reticuladas, resinas de (poli)estireno-butadieno alcalinas sulfonadas e resinas de (poli)estireno-butadieno alcalinas sulfonadas reticuladas. Resinas de poliéster sulfonadas alcalinas podem ser úteis 30 em modalidades, tais como os sais de metal ou alcalinos de tereftalato de co(poli)etileno-sulfo-isoftalato de co(poli)etileno, tereftalato de co(poli) propi-

- leno-5-sulfo-isoftalato de co(poli)propileno, tereftalato de co(poli)dietileno-5-sulfo-isoftalato de co(poli)dietileno, tereftalato de co(poli)propilenodietileno-5-sulfo-isoftalato de co(poli)propilenodietileno, tereftalato de co(poli) propileno-butileno-5-sulfo-isoftalato de co(poli)propilenobutileno e fumarato de bisfenol
- 5 A co(poli)propoxilado-5-sulfo-isoftalato de bisfenol A co(poli)propoxilado.

Exemplos de outras resinas de látex adequadas ou polímeros os quais podem ser utilizados incluem, mas não estão limitados a, (poli) estireno-butadieno, (poli)metilestireno-butadieno, metacrilato de (poli)metil-butadieno, metacrilato de (poli)etila-butadieno, metacrilato de (poli)propila-butadieno, metacrilato de (poli)butila-butadieno, acrilato de (poli)metila-butadieno, acrilato de (poli)etila-butadieno, acrilato de (poli)propila-butadieno, acrilato de (poli)butila-butadieno, (poli)estireno-isopreno, (poli)metilestireno-isopreno, metacrilato de (poli)metila-isopreno, metacrilato de (poli)etila-isopreno, metacrilato de (poli)propila-isopreno, metacrilato de (poli)butila-isopreno, acrilato de (poli)metila-isopreno, acrilato de (poli)etila-isopreno, acrilato de (poli) propila-isopreno, acrilato de (poli)butila-isopreno; (poli)estireno-acrilato de propila, (poli)estireno-acrilato de butila, (poli)estireno-butadieno-ácido acrílico, (poli)estireno-butadieno-ácido metacrílico, (poli)estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico, (poli)estireno-acrilato de butila-ácido acrílico, (poli)estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico, (poli)estireno-acrilato de butila-acrilonitrila e (poli)estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico e combinações dos mesmos. Os polímeros podem ser copolímeros em bloco, aleatórios ou alternados.

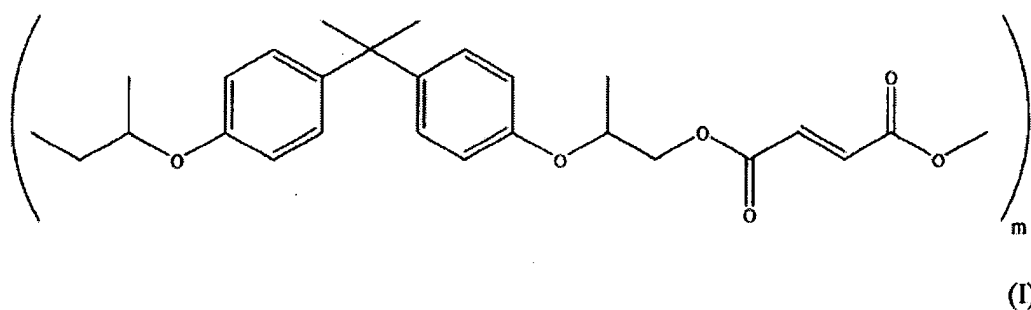
10
15
20

Em modalidades, uma resina de poliéster insaturado pode ser utilizada como uma resina de látex. Exemplos de tais resinas incluem aquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 6.063.827, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Resinas de poliéster insaturado exemplificativas incluem, mas não estão limitadas a, cofumarato de bisfenol (poli)propoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)etoxilado, cofumarato de bisfenol (poli)butiloxilado, cofumarato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, fumarato de (poli)1,2-propileno, comaleato de bisfenol (poli)propoxilado, comaleato de bisfenol (poli)etoxilado, comaleato de bisfenol

25
30

(poli)butiloxilado, comaleato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, maleato de (poli)1,2-propileno, coitaconato de bisfenol (poli) propoxilado, coitaconato de bisfenol (poli)etoxilado, coitaconato de bisfenol (poli) butiloxilado, coitaconato de bisfenol (poli)copropoxilado bisfenol coetoxilado, itaconato de (poli)1,2-propileno e combinações dos mesmos.

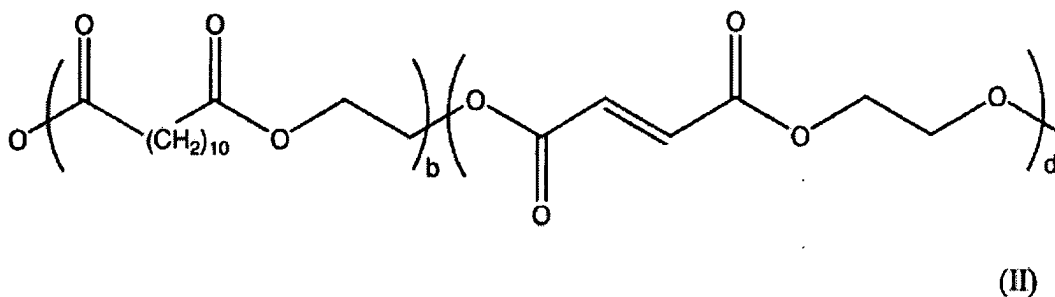
Em modalidades, uma resina de poliéster amorfa adequada pode ser um cofumarato de bisfenol A (poli)propoxilado tendo a seguinte fórmula (I):



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

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado linear a qual pode ser utilizada como uma resina de látex está disponível sob a marca comercial SPARII da Resana S/A Industrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL-2 da Kao Corporation, Japão e EM181635 da Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte e similares.

Resinas cristalinas adequadas incluem aquelas divulgadas na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode ser composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



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

Uma, duas ou mais resinas de toner podem ser usadas. Em modalidades onde duas ou mais resinas de toner são usadas, as resinas de toner podem estar em qualquer proporção adequada (por exemplo, proporção em peso) tal como, por exemplo, cerca de 10% da primeira resina/90% da segunda resina a cerca de 90% da primeira resina/10% da segunda resina. Em modalidades, a resina amorfa utilizada pode ser linear.

Em modalidades, a resina pode ser formada através de métodos de polimerização de emulsão. Em outras modalidades, uma resina pré-formada pode ser utilizada para formar o toner.

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

As resinas utilizadas para formar o toner podem ter um peso molecular numérico médio (M_n) de menos do que cerca de 500.000, por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 450.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 250.000 e um peso molecular médio (M_w) de menos de cerca de 600.000, por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 550.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 300.000, conforme determinado através de cromatografia de permeação em gel (GPC) usando padrões de poliestireno. Por exemplo, em modalidades, uma resina de cofumarato de bisfenol A (poli)propoxilado conforme descrito acima pode ser utilizada na formação do toner. Tal resina pode ter um M_n de cerca de 5.000 a cerca de 500.000, em modalidades de cerca de 10.000 a cerca de 250.000 e um M_w de cerca de 7.000 a cerca de 600.000, em modalidades de cerca de 20.000 a cerca de 300.000. Em outras modalidades, uma resina cristalina pode in-

cluir uma resina composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico e pode ser utilizada na formação do toner. Tal resina de poliéster pode ter um Mn de cerca de 1.000 a cerca e 50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000 e um Mw de
 5 cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000.

Em modalidades, a resina utilizada no toner pode ter uma temperatura de transição do vidro de cerca de 40°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 70°C.

10 Em modalidades, conforme notado acima, uma resina de poliéster insaturado pode ser utilizada para formar um toner. Tal resina pode possuir unidades polimerizáveis etilenicamente insaturadas, por exemplo: ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico com alcanóis tendo de cerca de 1 a cerca de 15 átomos de carbono, incluindo acrilato de etila, acrilato de n-
 15 butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila e combinações dos mesmos; estireno e seus derivados, incluindo estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-t-butilestireno e
 20 combinações dos mesmos; acrilonitrila e metacrilonitrila; carboxilatos de glicidila etilenicamente insaturados, incluindo acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila; monômeros etilenicamente insaturados tendo pelo menos um grupo hidroxila, incluindo acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 1-metil-2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-
 25 hidroxipropila, metacrilato de 1-metil-2-hidroxietila, monometacrilato de poli-propileno glicol, monometacrilato de glicerol, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila; ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, incluindo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico; compostos etilenicamente insaturados tendo pelo menos
 30 um grupo isocianato bloqueado, tal como o produto da adição entre um composto de poli-isocianato, incluindo di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de tolileno, di-isocianato de isoforona, adutos de poli-isocianato e

similares tendo pelo menos um grupo isocianato livre e pelo menos um grupo isocianato bloqueado por um agente de bloqueio convencional, tal como fenóis, lactames, compostos de metileno ativos, álcoois, aminas, oximas, combinado com um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos

5 um grupo hidroxila, incluindo metacrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, N-metilolacrilamida, bem como o produto da adição entre um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos um grupo isocianato livre e um agente de bloqueio; acrilamida e metacrilamida e seus derivados,

10 incluindo N-metilolacrilamida, N-alcoximetilacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, diacetona acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilmetacrilamida tendo uma porção alquila de cerca de 1 a cerca de 14 átomos de carbono e/ou combinações dos mesmos. O nível desejado de insaturação pode ser obtido,

15 em modalidades, através da adição de um monômero ácido contendo uma ligação 1,2-etilenicamente insaturada, tal como ácido fumárico, após o estágio de transesterificação do processo de síntese do poliéster, de modo que o nível de insaturação pode ser de cerca de 1% em mol a cerca de 20% em mol da resina, em modalidades de cerca de 4% em mol a cerca de 10% em

20 mol da resina.

Enxertagem

De acordo com a presente divulgação, um processo para a modificação de uma resina de poliéster é proporcionado via ligações duplas dentro da estrutura principal de poliéster. O processo da presente divulgação

25 pode introduzir grupos ácidos ao longo da cadeia da estrutura principal, desse modo, aumentando o número ácido da resina de poliéster. Esse aumento no número de grupos ácidos pode intensificar a dispersibilidade da resina em uma emulsão e a agregação da emulsão em partículas de toner.

Em modalidades, monômeros de enxertagem os quais podem

30 ser utilizados para modificar a resina de poliéster insaturada podem incluir grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos. Exemplos de tais monômeros incluem, mas não estão limitados a, ácidos ou anidridos carboxílicos,

ácidos estirênicos, ácidos alfa metil estirênicos, alquil ésteres de ácido acrílico, alquil ésteres de ácido metacrílico, combinações dos mesmos e similares. Ácidos ou anidridos carboxílicos exemplificativos os quais podem ser úteis como monômeros de enxertagem incluem compostos tais como ácido

5 acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido ou anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido ou anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido ou anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido ou anidrido tetra-hidroftálico, ácido ou anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido

10 nádico, anidrido metil nádico, anidrido hímico e anidrido metil hímico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida

15 e monômeros copolimerizáveis com os mesmos, tais como estireno, p-metil estireno e mono-olefinas inferiores, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, a funcionalização de grupos insaturados dentro da estrutura principal de poliéster não promove a acidólise dentro da estrutura principal do poliéster e assegura distribuição adequada da funcionalidade de ácido

20 carboxílico por toda a cadeia de poliéster.

Os monômeros de enxertagem podem ser combinados com resinas de poliéster de modo que a proporção em peso (algumas vezes referida aqui como proporção em massa) de poliéster para monômero de enxertagem é de cerca de 95:5 a cerca de 50:50, em modalidades de cerca de

25 90:10 a cerca de 60:40.

Os copolímeros de enxerto da presente divulgação podem ser feitos através da polimerização dos monômeros insaturados na cadeia de poliéster e dos monômeros de enxertagem. Embora uma variedade de reações de competição possam ocorrer a qualquer momento e em qualquer

30 dada sequência, os copolímeros de enxerto produzidos de acordo com a presente divulgação podem ser obtidos submetendo-se uma emulsão contendo os monômeros de enxertagem e o poliéster, seja um poliéster amorfo,

um poliéster cristalino, um poliéster semicristalino ou qualquer combinação dos mesmos, às condições tais que a polimerização entre os monômeros de enxertagem e a cadeia de poliéster possa ocorrer.

Em modalidades, a enxertagem de um monômero possuindo grupos ácidos ao longo da estrutura principal de poliéster em um ponto de insaturação pode ocorrer na presença de um iniciador. Exemplos de iniciadores adequados incluem, mas não estão limitados a, iniciadores de radical livre incluindo peróxidos, persulfatos, pares redox, compostos azo, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, iniciadores os quais podem ser usados no preparo de composições de vinila ou acrílico incluem um iniciador de persulfato, tal como persulfato de sódio. Outros iniciadores adequados para uso incluem persulfato de amônio, persulfato de potássio, peróxidos, compostos azo e iniciadores redox conhecidos, tais como peróxido de terc-butil hidróxi/sulfoxilato de formaldeído sódico, combinações dos mesmos e similares.

Peróxidos orgânicos e, especialmente, aqueles que geram radicais alcóxi, podem ser utilizados em algumas modalidades. Peróxidos exemplificativos incluem peróxidos de acila, tais como peróxidos de benzoíla e dibenzoíla; peróxidos de dialquila e aralquila, tais como peróxido de di-terc-butila, peróxido de dicumila, peróxido de cumil butila, 1,1-di-terc-butilperóxi-3,5,5-trimetilciclo-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperóxi-hexano e bis (alfa-terc-butil peróxi-isopropil-benzeno); peróxi ésteres, tais como terc-butilperóxi pivalato, perbenzoato de terc-butila, peroctoato de terc-butila; 2,5-di(perbenzoato) de 2,5-dimetil-hexila, di(perftalato) de terc-butila, hexanoato de terc-butilperóxi-2-etila; hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilperóxi-2-etila; peróxi carbonatos, tais como di(2-etil-hexil) peróxi dicarbonato, di(n-propil) peróxi dicarbonato e di(4-terc-butilciclo-hexil)peróxi dicarbonato; combinações dos mesmos e similares. Peróxi ésteres podem ser úteis em algumas modalidades.

Em modalidades, um iniciador o qual pode ser utilizado pode ser 2-2'-azobis(dimetil-valeronitrila), azobis(isobutironitrila), azobis(ciclo-hexanonitrila), azobis(metil-butironitrila), peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla,

peróxido de metil etil cetona, isopropil peróxi-carbonato, 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoil-peróxi)hexano, peróxido de di-terc-butila, hidroperóxido de cumeno, peróxido de diclorobenzoíla, persulfato de potássio, persulfato de amônio, combinações dos mesmos e similares.

- 5 Outros mecanismos de iniciação podem ser utilizados incluindo, por exemplo, mecanismos de iniciação não-químicos, tais como ultrassom, luz ultravioleta, radiação ionizante, combinações dos mesmos e similares.

 Em modalidades, o copolímero de enxerto pode ser formado através de uma polimerização de radical livre, opcionalmente na presença de
10 um iniciador de radical livre.

 Onde um iniciador é utilizado, o iniciador pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso dos monômeros utilizados para formar o copolímero de enxerto, em modalidades de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5 por
15 cento em peso dos monômeros utilizados para formar o copolímero de enxerto.

 Em modalidades, agentes de transferência de cadeia podem também ser utilizados na enxertagem de um monômero sobre uma estrutura principal de poliéster em um ponto de insaturação. Agentes de transferência
20 de cadeia adequados incluem, mas não estão limitados a, álcoois, tais como isopropanol e álcool de diacetona, tióis, tais como octanotiol (o qual pode também ser referido, em modalidades, como octil mercaptano), mercaptoetanol, organo-haletos, tal como clorofórmio, dímeros de alfa-metil estireno, tetracloreto de carbono, brometos de alquila, compostos tiopropiônicos,
25 combinações dos mesmos e similares.

 Onde um agente de transferência de cadeia é utilizado, o agente de transferência de cadeia pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso dos monômeros utilizados para formar o copolímero de enxerto, em modalidades de cerca de
30 0,5 por cento em peso a cerca de 2 por cento em peso dos monômeros utilizados para formar o copolímero de enxerto.

 Em modalidades, a reação de enxertagem pode ocorrer na pre-

sença de um solvente. Solventes adequados incluem, mas não estão limitados a, tetra-hidrofurano (THF), metiletil cetona (MEK), isopropanol (IPA), sulfoxido de dimetila (DMSO), dimetilformamida (DMF), piridina, acetato de etila, acetona, combinações dos mesmos e similares. Onde utilizados, os monômeros de enxertagem e resinas de poliéster podem estar presentes no solvente em uma concentração de cerca de 10 a 95% em peso da solução, em modalidades de cerca de 70 a cerca de 90% em peso da solução.

A reação de enxertagem pode ocorrer através de combinação dos monômeros de enxertagem e resinas de poliéster insaturado durante um período de tempo de cerca de 30 minutos a cerca de 5 horas, em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 4 horas, em uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de 80°C. Em algumas modalidades, a reação pode ocorrer em uma temperatura de cerca de 75°C durante um período de cerca de 3 horas. Em algumas modalidades, os monômeros de enxertagem e resinas de poliéster podem ser combinados através de mistura em uma velocidade de cerca de 75 rpm a cerca de 1000 rpm, em modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm.

Em modalidades, um monômero acrílico, tal como ácido acrílico, pode ser enxertado na estrutura principal de um poliéster insaturado possuindo unidades de ácido fumárico. Com uma carga alta o bastante de unidades de ácido fumárico, as quais são convertidas em grupos carboxila após enxertagem, os poliésteres de copolímero de enxerto resultantes podem ser dispersos em água para formar uma dispersão aquosa estável. As partículas de poliéster resultantes podem incluir um núcleo contendo o poliéster circundado por um envoltório carboxila-funcionalizado o qual estabiliza as partículas em água.

Por exemplo, variação da carga molar do monômero insaturado na resina de poliéster pode influenciar a dispersibilidade da resina enxertada em água. Por exemplo, um poliéster contendo cerca de 1% em mol de ácido fumárico com porções carboxílicas enxertadas não dispersará facilmente em água. Poliésteres contendo mais de cerca de 3% em mol de ácido fumárico

que são enxertados com ácido acrílico podem formar partículas de pequeno diâmetro as quais tornarão o poliéster dispersível em água. Um poliéster contendo cerca de 5% em mol de ácido fumárico pode ter uma quantidade suficiente de grupos ácido carboxílico para permitir dispersibilidade ótima em água. Portanto, aumento da quantidade de ácido fumárico copolimerizado na cadeia de poliéster pode diminuir o diâmetro das partículas. O aumento nos monômeros insaturados na cadeia de poliéster pode, assim, aumentar a quantidade de ligações insaturadas na estrutura principal de poliéster, desse modo, intensificando a disponibilidade de sítios de enxertagem para o ácido.

Em modalidades, um processo de enxertagem exemplificativo pode incluir o seguinte. Monômeros acrílicos, tais como ácido acrílico (AA) e ácido metacrílico (MAA), podem ser enxertados sobre um poliéster utilizando 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN) como um iniciador em um esforço para aumentar o valor ácido ou funcionalidade carboxílica ao longo da estrutura principal polimérica de um poliéster o que, por sua vez, aumenta a dispersibilidade do poliéster em água. O mecanismo de enxertagem em geral, o qual pode ser iniciado através de ataque de radical polimérico e/ou primário sobre a estrutura principal e as partículas resultantes possuindo um envoltório de carboxila conforme descrito acima, são resumidos na Figura.

Uma resina de poliéster que foi submetida à reação de enxertagem da presente divulgação pode ter um número ácido de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina, em modalidades de cerca de 12 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 100 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina.

O maior número ácido obtido pode exercer um papel importante na dispersibilidade da resina em água e pode resultar em partículas de látex tendo um pequeno diâmetro de partícula de cerca de 20 nm a cerca de 1000 nm, em modalidades de cerca de 100 nm a cerca de 300 nm. Uma vez que o maior número ácido resulta nas resinas de látex da presente divulgação sendo autodispersíveis em água, o uso de tal resina de látex pode reduzir a

necessidade de e/ou a quantidade de solventes usados na fabricação de partículas de toner, assim, resultando em processos mais seguros ambientalmente. O maior número ácido das resinas de látex também corresponde ao excelente desempenho de carregamento para toners produzidos com essas resinas e pode resultar em toners tendo excelentes características de resistividade e coesão.

Toner

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

Tensoativos

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

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

Exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de sorbitano de

polioxietileno, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi (poli)etilenóxi etanol, disponível da Rhone-Poulenc 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®. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados incluem um copolímero em bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

Tensoativos aniônicos os quais podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecil naftaleno sulfato de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos, tal como ácido abético disponível da Aldrich, NEOGEN R®, NEOGEN SC® obtido da Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX® 2A1, um dissulfonato de óxido de alquildifenila da The Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), os quais são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos precedentes podem ser utilizadas em modalidades:

Exemplos dos tensoativos catiônicos os quais são usualmente carregados positivamente incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL® e ALKAQUAT®, disponíveis da Alkaril Chemical Company, SANIZOL® (cloreto de benzalcônio), disponível da Kao Chemicals e similares e misturas dos mesmos.

Colorantes

Como o colorante a ser adicionado, vários colorantes adequados conhecidos, tais como corantes, pigmentos, misturas de corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes e pigmentos e similares podem ser in-

cluídos no toner. O colorante pode ser incluído no toner em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner ou de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso do toner ou de cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner.

- 5 Como exemplos de colorantes adequados, menção pode ser feita a negro-de-fumo, tal como REGAL 330®; magnetitas, tais como as magnetitas da Mobay MO8029®, MO8060®; magnetitas da Columbian; MA-PICO BLACKS® e magnetitas com superfície tratada; magnetitas da Pfizer CB4799®, CB5300®, CB5600®, MCX6369®; magnetitas da Bayer, BAY-FERROX 8600®, 8610®; magnetitas da Northern Pigments, NP-604®, NP-608®; magnetitas da Magnox TMB-100® ou TMB-104®; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. geralmente, pigmentos ou corantes ciano, magenta ou amarelo ou misturas dos mesmos são usados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento baseadas em água.

- Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento baseadas em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900®, D6840®, D7080®, D7020®, PYLAM OIL BLUE®, PYLAM OIL YELLOW®, PIGMENT BLUE 1® disponíveis da Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1®, PIGMENT RED 48®, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026®, E.D. TOLUIDINE RED® e BON RED C® disponíveis da Dominion Color Corporation, Ltda., Toronto, Ontário, NOVAPERM YELLOW FGL®, HOSTAPERM PINK E® da Hoechst e CINQUASIA MAGENTA® disponíveis da E.I. DuPont de Nemours & Company e similares. Geralmente, colorantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta ou amarelo e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são o corantes de quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituídas identificados no Color Index como CI 60710, CI Dispersed Red 15, o corante diazo identificado no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19 e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, o pigmento de ftalocianina de x-cobre

listado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3 e Anthrathrene Blue, identificado no Color Index como CI 69810, Special Blue X-2137 e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são amarelo de diarilida de 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento de monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33, 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida e Permanent Yellow FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK® e componentes ciano também podem ser selecionadas como colorantes. Outros colorantes conhecidos podem ser selecionados, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunsperser Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) e corantes coloridos, tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunsperser Blue BHD 6000 (Sun Chemicals), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152,1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Neopen Yellow (BASF), Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Sunsperser Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canadá), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Company), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), combinações dos precedentes e similares.

Cera

Opcionalmente, uma cera também pode ser combinada com a

resina e um colorante na formação de partículas de toner. Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 por cento a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner, em modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de toner.

Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas, tais como ceras de polietileno, polipropileno e polibuteno, tal como comercialmente disponível da Allied Chemical e Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLI-WAX® da Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis da Michaelman, Inc. e da Daniels Products Company, EPOLENE N-15® comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc. e VISCOL 550-P®, um polipropileno de baixo peso molecular médio disponível da Sanyo Kasei K. K.; ceras baseadas em vegetal, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera candelilla, cera sumacs e óleo de jojoba; ceras baseadas em animal, tal como cera de abelha; ceras baseadas em mineral e ceras baseadas em petróleo, tais como cera Montan, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina e cera de Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas a partir de ácido graxo superior e álcool superior, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas a partir de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tais como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo e tetrabeenato de pentaeritritol; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila e tetraestearato de triglicerila; ceras de sorbitano éster de ácido graxo superior, tais como monoestearato de sorbitano e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tal como estearato de colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550®, SUPERSLIP 6530® disponíveis da Micro Powder Inc., ce-

ras fluorinadas, por exemplo, POLIFLUO 190®, POLIFLUO 200®, POLISILK 19®, POLISILK 14® disponíveis da Micro Powder Inc., ceras de amida fluorinadas misturadas, por exemplo, MICROSPERSION 19® também disponível da Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74®, 89®, 130®, 537® e 538®, todas disponíveis da SC Johnson Wax e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e cera SC Johnson. Misturas e combinações das ceras precedentes também podem ser usadas em modalidades. Ceras podem ser incluída, por exemplo, como agentes de liberação do rolo fusor.

Preparo de Toner

As partículas de toner podem ser preparadas através de qualquer método dentro da visão daqueles versados na técnica. Embora modalidades referentes à produção da partícula de toner sejam descritas abaixo com relação a processos de emulsão-agregação, qualquer método adequado de preparo de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulação divulgados nas Patentes U.S. N°s 5.290.654 e 5.302.486, as divulgações de cada uma das quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Em modalidades, composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas através de processos de agregação e coalescência nos quais partículas de resina de pequeno tamanho são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriada e, então, coalescidas para obter o formato e morfologia da partícula de toner final.

Em modalidades, composições de toner podem ser preparadas através de processos de emulsão-agregação, tal como um processo que inclui agregação de uma mistura de um colorante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos e emulsões incluindo as resinas de copolímero de enxerto descritas acima, opcionalmente em tensoativos conforme descrito acima e, então, coalescência da mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada através da adição de um colorante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, os quais também podem estar

opcionalmente em (uma) dispersão(ões) incluindo um tensoativo, à emulsão, a qual pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado através de um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similar. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para cerca de 4 a cerca de 5. Adicionalmente, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, a homogeneização pode ser obtida através de mistura em torno de 600 a cerca de 4.000 revoluções por minuto. A homogeneização pode ser realizada através de qualquer meio adequado incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Após o preparo da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, haletos de polialumínio, tal como cloreto de polialumínio (PAC) ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio, tal como sulfossilicato de polialumínio (PASS) e sais de metal solúveis em água, incluindo cloreto de alumínio, nitreto de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre e combinações dos mesmos. Em modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição do vidro (T_g) da resina.

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

De forma a controlar a agregação e coalescência das partículas, em modalidades, o agente de agregação pode ser medido na mistura com o tempo. Por exemplo, o agente pode ser medido na mistura durante um período de tempo de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, em modalidades de cerca de 30 a cerca de 200 minutos, embora mais ou menos tempo possa ser usado conforme desejado ou requerido. A adição do agente pode também ser feita enquanto a mistura é mantida sob condições agitadas, em modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm, em outras modalidades de cerca de 100 rpm a cerca de 500 rpm e em uma temperatura que está abaixo da temperatura de transição do vidro da resina conforme discutido acima, em modalidades de cerca de 30°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

As partículas podem ser deixadas agregar e/ou coalescer até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes para formação e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que tal tamanho de partícula seja atingido. Amostras podem ser tomadas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Contador Coulter, com relação ao tamanho médio de partícula. A agregação/coalescência assim, podem se processar mantendo a temperatura elevada ou elevando lentamente a temperatura para, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C e mantendo a mistura nessa temperatura durante um tempo de cerca de 0,5 horas a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto se mantém a agitação, para proporcionar partículas agregadas. Uma vez que o tamanho de partícula desejado predeterminado é atingido, então, o processo de crescimento é parado. Em modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado está dentro das faixas de tamanho de partícula de toner mencionadas acima.

O crescimento e formatação das partículas após adição do agente de agregação podem ser realizados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e formatação podem ser conduzidos sob

condições nas quais agregação ocorre separadamente da coalescência. Para estágios distintos de agregação e coalescência, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C, a qual pode estar abaixo da temperatura de transição do vidro da resina, conforme discutido acima.

Resina do envoltório

Em modalidades, um envoltório opcional pode ser aplicado às partículas de toner agregadas formadas antes de coalescência. Qualquer resina descrita acima como adequadas para a resina de toner pode ser utilizada como a resina de envoltório. A resina de envoltório pode ser aplicada às partículas agregadas através de qualquer método dentro da visão daqueles versados na técnica. Em modalidades, a resina de envoltório pode estar em uma emulsão, incluindo qualquer tensoativo descrito acima. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas com a referida emulsão de modo que a resina forme um envoltório sobre os agregados formados. Em modalidades, um poliéster amorfo pode ser utilizado para formar um envoltório sobre os agregados para formar partículas de toner tendo uma configuração de núcleo-envoltório.

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

Após agregação ao tamanho de partícula desejado e formação opcional de um envoltório, as partículas podem, então, ser coalescidas ao formato final desejado, a coalescência sendo obtida, por exemplo, através

de aquecimento da mistura para uma temperatura de cerca de 65°C a cerca de 105°C, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de 95°C, a qual pode estar em ou acima da temperatura de transição do vidro da resina e/ou aumento da agitação, por exemplo, para de cerca de 400 rpm a cerca de 1.000 rpm, em modalidades de cerca de 500 rpm a cerca de 800 rpm. Temperaturas maiores ou menores podem ser usadas, sendo entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante. A coalescência pode ser realizada durante um período de cerca de 0,1 a cerca de 9 horas, em modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 4 horas.

Após agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser esfriada para a temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método de resfriamento adequado pode incluir introdução de água fria a uma camisa em torno do reator. Após resfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e, então, secas. Secagem pode ser realizada através de qualquer método para secagem incluindo, por exemplo, liofilização.

Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner também podem conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do toner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quaternário, incluindo haletos de alquil piridínio; bissulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles divulgados na Patente U.S. Nº 4.298.672, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade; composições de sulfato e sulfonato orgânico, incluindo aquelas divulgadas na Patente U.S. Nº 4.338.390, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluoroboratos de cetil piridínio; metil sulfato de diestearil dimetil amônio; sais de alumínio, tais como BONTRON E84® ou E88® (Hodogaya Chemical); combinações dos

mesmos e similares. Tais agentes de controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina de envoltório descrita acima ou após aplicação de resina de envoltório.

Também podem ser misturadas com as partículas de toner partículas de aditivos externos, incluindo aditivos auxiliares de fluxo, aditivos os quais podem estar presentes sobre a superfície das partículas de toner. Exemplos desses aditivos incluem óxidos de metal, tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxido de estanho, misturas dos mesmos e similares; sílicas coloidais e amorfas, tal como AEROSIL®, sais de metal e sais de metal de ácidos graxos, incluindo estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério e misturas dos mesmos. Cada um desses aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso do toner, em modalidades de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do toner. Aditivos adequados incluem aqueles divulgados nas Patentes U.S. N°s 3.590.000, 3.800.588 e 6.214.507, as divulgações de cada uma das quais são incorporadas por referência aqui em sua totalidade. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina de envoltório descrita acima ou após aplicação da resina de envoltório.

Em modalidades, os toners da presente divulgação podem ser utilizados como toners de fusão ultra baixa (ULM). Em modalidades, as partículas de toner secas, excluindo os aditivos de superfície externos, podem ter as seguintes características:

(1) Diâmetro médio volumétrico (também referido como "diâmetro médio volumétrico de partícula") de cerca de 3 a cerca de 20 μm , em modalidades de cerca de 4 a cerca de 15 μm , em outras modalidades de cerca de 5 a cerca de 9 μm .

(2) Desvio Padrão Geométrico Numérico Médio (GSDn) e/ou Desvio Padrão Geométrico Volumétrico Médio (GSDv) de cerca de 1,05 a cerca de 1,55, em modalidades de cerca de 1,1 a cerca de 1,4.

(3) Circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1 (medido, por exemplo, com um analisador Sysmex FPIA 2100), em modalidades de cerca

de 0,95 a cerca de 0,985, em outras modalidades de cerca de 0,96 a cerca de 0,98.

(4) Temperatura de transição do vidro de cerca de 40°C a cerca de 65°C, em modalidades de cerca de 55°C a cerca de 62°C.

5 As características das partículas de toner podem ser determinadas através de qualquer técnica e aparelho adequados. O diâmetro de partícula volumétrico médio D_{50v} , GSD_v e GSD_n 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. Amostragem representativa
10 pode ocorrer como segue: uma pequena quantidade de amostra de toner, cerca de 1 grama, pode ser obtida e filtrada através de uma peneira de 25 micrômetros, então, colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra, então, passada em um Beckman Coulter Multisizer 3.

15 Os toners produzidos de acordo com a presente divulgação podem possuir excelentes características de carga quando expostos à condições de umidade relativa extrema (RH). A zona de baixa umidade (zona C) pode ser cerca de 10°C/RH de 15%, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) pode ser cerca de 28°C/RH de 85%. Os toners da presente divulgação
20 também podem possuir uma carga de toner precursor por proporção em massa (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 mistura do aditivo de superfície de -10 $\mu\text{C/g}$ a cerca de -45 $\mu\text{C/g}$.

25 De acordo com a presente divulgação, o carregamento das partículas de toner pode ser intensificado, de modo que menos aditivos de superfície possam ser requeridos e o carregamento de toner final possa, assim, ser maior para ir de encontro aos requisitos de carregamento da máquina.

Reveladores

30 As partículas de toner podem ser formuladas em uma composição reveladora. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas-veículo para obter uma composição reveladora com 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.

Veículos

5 Exemplos de partículas-veículo que podem ser utilizadas para mistura do toner incluem aquelas partículas que são capazes de obter triboeletricamente uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Exemplos ilustrativos de partículas-veículo adequadas incluem zircônio granular, silício granular, vidro, aço, níquel, ferritas, ferritas de ferro, dióxido de
10 silício e similares. Outros veículos incluem aqueles divulgados nas Patentes U.S. N°s 3.847.604, 4.937.166 e 4.935.326.

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

30 Em modalidades, PMMA pode, opcionalmente, ser copolimerizado com qualquer monômero desejado, na medida em que o copolímero resultante retenha um tamanho de partícula adequado. Comonômeros ade-

quados podem incluir monoalquil ou dialquil aminas, tais como metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de diisopropilaminoetila ou metacrilato de t-butilaminoetila e similares. As partículas-veículo podem ser preparadas através de mistura do núcleo veículo com o polímero em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, em modalidades de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, baseado no peso das partículas-veículo revestidas, até aderência das mesmas ao núcleo veículo através de impacto mecânico e/ou atração eletrostática.

Vários meios adequados eficazes podem ser usados para aplicar o polímero à superfície das partículas-veículo de núcleo, por exemplo, mistura com rolo em cascata, turbilhonamento, trituração, agitação, pulverização em névoa com energia eletrostática, leito fluidizado, processamento em disco eletrostático, cortina eletrostática, combinações dos mesmos e similares. A mistura de partículas de núcleo do veículo e polímero pode, então, ser aquecida para permitir que o polímero derreta e se funda às partículas de núcleo do veículo. As partículas-veículo revestidas podem, então, ser resfriadas e, após, classificadas em um tamanho de partícula desejado.

Em modalidades, veículos adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 100 μm de tamanho, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 75 μm de tamanho, revestidos com cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5% em peso, de uma mistura polimérica condutiva incluindo, por exemplo, metacrilato e negro-de-fumo usando o processo descrito nas Patentes U.S. N^{os} 5.236.629 e 5.330.874.

As partículas-veículo podem ser misturadas com as partículas de toner em várias combinações adequadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20% em peso da composição de toner. Contudo, diferentes percentuais de toner e veículo podem ser usados para obter uma composição reveladora com as características desejadas.

Formação de Imagem

Os toners podem ser utilizados para processos eletrostatográficos.

cos ou xerográficos, incluindo aqueles divulgados na Patente U.S. Nº 4.295.990, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de revelação de imagem pode ser usado em um dispositivo de revelação de imagem incluindo, por exemplo, revelação com escova magnética, revelação com um único componente de salto, revelação sem depurador híbrido (HSD) e similares. Esses e sistemas de revelação similares estão dentro da visão daqueles versados na técnica.

Processos de formação de imagem incluem, por exemplo, preparo de uma imagem com um dispositivo xerográfico, incluindo um componente de carregamento, um componente de formação de imagem um componente fotocondutivo, um componente de revelação, um componente de transferência e um componente de fusão. Em modalidades, o componente de revelação pode incluir um revelador preparado através de mistura de um veículo com uma composição de toner descrita aqui. O dispositivo xerográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade em branco e preto, uma impressora colorida e similares.

Uma vez que a imagem é formada com toners/reveladores via um método de revelação de imagem adequado, tal como qualquer um dos métodos antes mencionados, a imagem pode, então, ser transferida para um meio de recebimento de imagem, tal como papel e similares. Em modalidades, os toners podem ser usados na revelação de uma imagem em um dispositivo de revelação de imagem utilizando um elemento de rolo fusor. Elementos de rolo fusor são dispositivos de fusão por contato que estão dentro da visão daqueles versados na técnica, nos quais calor e pressão do rolo podem ser usados para fundir o toner ao meio de recebimento de imagem. Em modalidades, o elemento fusor pode ser aquecido para uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner, por exemplo, para temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em modalidades de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades de cerca de 90°C a cerca de 140°C, após ou durante fusão sobre o substrato de recebimento de imagem.

Em modalidades onde a resina de toner é reticulável, tal reticu-

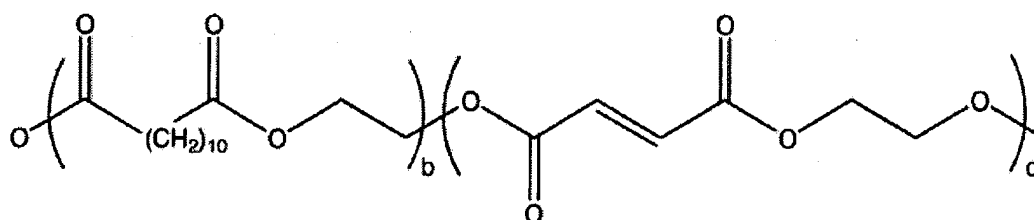
lação pode ser realizada de qualquer maneira adequada. Por exemplo, a resina de toner pode ser reticulada durante fusão do toner ao substrato, onde a resina de toner é reticulável na temperatura de fusão. Reticulação também pode ser realizada através de aquecimento da imagem fundida a uma temperatura na qual a resina de toner será reticulada, por exemplo, em uma operação de pós-fusão. Em modalidades, a reticulação pode ser realizada em temperaturas de cerca de 160°C ou menos, em modalidades de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em outras modalidades de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

Os Exemplos a seguir são fornecidos para ilustrar modalidades da presente divulgação. Esses Exemplos se destinam a ser ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente divulgação. Também, as partes e percentuais são em peso, a menos que de outro modo indicado. Conforme usado aqui, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Cerca de 150 gramas de metiletil cetona e cerca de 50 gramas de isopropanol foram carregados em um vaso de reação com cerca de 200 gramas de uma resina de poliéster cristalino insaturado ("UCPE") de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



(IV)

em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000 em uma emulsão (resina a cerca de 19,98% em peso), sintetizado seguindo os procedimentos descritos na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. O vaso foi coloca-

do em uma manta de aquecimento e equipado com um agitador de metal, termômetro, dispositivo de refluxo e funil de gotejamento para entrada. A mistura foi agitada sob refluxo em torno de 75°C até que o UCPE estivesse completamente dissolvido.

- 5 Uma mistura de cerca de 66,67 gramas de ácido acrílico, cerca de 4 gramas de azobisisobutironitrila e cerca de 3,33 gramas de octil mercaptano (1-octanotiol) (obtido da Sigma-Aldrich) em cerca de 50 gramas de metiletil cetona e cerca de 16,67 gramas de isopropanol foi, então, adicionada gota a gota durante cerca de 2 horas em uma taxa de cerca de 1 grama/minuto, com uma velocidade do eixo de agitação de cerca de 130 revoluções por minuto (rpm). A mistura de reação foi ainda reagida durante cerca de 3 horas para obter uma solução do produto de reação enxertado. Uma amostra do produto de reação enxertado foi removida da caldeira e lavada em água para remover quaisquer impurezas e o homopolímero de ácido acrílico restante. O número ácido para essa amostra foi determinado através de titulação dos grupos ácidos, para verificar a presença de porções ácido carboxílico. O número ácido era o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em 1 grama de resina.

- 20 O material resultante era um poliéster cristalino insaturado enxertado (UCPE) contendo cerca de 3,92% em mol de monômero de ácido fumárico tendo uma proporção em massa de poliéster para ácido acrílico de cerca de 67:33.

EXEMPLO 2

- 25 Uma reação de enxertagem similar ao Exemplo 1 foi realizada para obter um UCPE contendo cerca de 3,92 mols por cento de monômero de ácido fumárico com uma proporção em massa de poliéster para ácido acrílico de cerca de 95:5.

- 30 Cerca de 200 gramas do UCPE descrito acima no Exemplo 1, cerca de 150 gramas de metiletil cetona e cerca de 50 gramas de isopropanol foram carregados em um vaso de reação. O vaso foi colocado em uma manta de aquecimento e equipado com um agitador de metal, termômetro, dispositivo de refluxo e funil de gotejamento para entrada. A mistura foi agi-

tada sob refluxo em torno de 75°C até que o UCPE estivesse completamente dissolvido. Então, uma mistura de cerca de 10 gramas de ácido acrílico, cerca de 0,6 gramas de azobisisobutironitrila e cerca de 0,5 gramas de octil mercaptano (1-octanotiol) em cerca de 7,5 gramas de metiletil cetona e cerca de 2,5 gramas de isopropanol foi adicionada gota a gota durante cerca de 1,5 horas em uma taxa de cerca de 0,25 gramas/minuto com uma velocidade do eixo de agitação de cerca de 250 rpm. A mistura de reação foi ainda reagida durante cerca de 3 horas para obter uma solução do produto de reação enxertado.

Uma amostra do produto de reação enxertado foi removida da caldeira e lavada em água para remover quaisquer impurezas e homopolímero de ácido acrílico. O número ácido foi determinado para essa amostra conforme descrito acima no Exemplo 1 para verificar a evidência de porções ácido carboxílico.

EXEMPLO 3

Uma reação de enxertagem similar ao Exemplo 1 foi realizada para obter um UCPE contendo cerca de 3,92 mols por cento de monômero de ácido fumárico com uma proporção em massa de poliéster para ácido acrílico de cerca de 90:10.

Cerca de 200 gramas do UCPE descrito acima no Exemplo 1, cerca de 150 gramas de metiletil cetona e cerca de 50 gramas de isopropanol foram carregados em um vaso de reação. O vaso foi colocado em uma manta de aquecimento e equipado com um agitador de metal, termômetro, dispositivo de refluxo e funil de gotejamento para entrada. A mistura foi agitada sob refluxo em torno de 75°C até que o UCPE estivesse completamente dissolvido. Então, uma mistura de cerca de 20 gramas de ácido acrílico, cerca de 1,2 gramas de azobisisobutironitrila e cerca de 1 grama de octil mercaptano (1-octanotiol) em cerca de 15 gramas de metiletil cetona e cerca de 5 gramas de isopropanol foi adicionada gota a gota durante cerca de 1,5 horas em uma taxa de cerca de 0,5 gramas/minuto com uma velocidade do eixo de agitação de cerca de 250 rpm.

A mistura de reação foi ainda reagida durante cerca de 3 horas

para obter uma solução do produto de reação enxertado. A mistura foi entornada em uma panela de metal para resfriar/secar. Uma vez seca, a resina foi triturada em um triturador para escala de laboratório. A resina triturada foi aquecida em água em torno de 95°C para dissolver as impurezas e, então, lavada com água e metanol através de um funil Buchner para remover os monômeros residuais e homopolímero de ácido acrílico. Uma amostra da resina triturada e lavada foi avaliada com relação ao número ácido conforme descrito acima no Exemplo 1 para verificar a evidência de porções ácido carboxílico.

10 EXEMPLO 4

Uma reação de enxertagem similar ao Exemplo 1 foi realizada para obter um UCPE contendo cerca de 3,92 mols por cento de monômero de ácido fumárico com uma proporção em massa de poliéster para ácido acrílico de cerca de 90:10.

15 Cerca de 200 gramas do UCPE descrito acima no Exemplo 1, cerca de 150 gramas de metiletil cetona e cerca de 50 gramas de isopropanol foram carregados em um vaso de reação. O vaso foi colocado em uma manta de aquecimento e equipado com um agitador de metal, termômetro, dispositivo de refluxo e funil de gotejamento para entrada. A mistura foi agitada sob refluxo em torno de 75°C até que o UCPE estivesse completamente dissolvido. Então, uma mistura de cerca de 20 gramas de ácido metacrílico, cerca de 1,2 gramas de azobisisobutironitrila e cerca de 1 grama de octil mercaptano (1-octanotiol) em cerca de 15 gramas de metiletil cetona e cerca de 5 gramas de isopropanol foi adicionada gota a gota durante cerca de 2 horas em uma taxa de cerca de 1 grama/minuto com uma velocidade do eixo de agitação de cerca de 130 rpm.

30 A mistura de reação foi ainda reagida durante cerca de 3 horas para obter uma solução do produto de reação enxertado. Ao final do tempo de reação de 3 horas, a mistura foi entornada em uma panela de metal para resfriar/secar. Uma vez seca, a resina foi triturada em um triturador para escala de laboratório. A resina triturada foi aquecida em água em torno de 95°C para dissolver as impurezas e, então, lavada com água e metanol atra-

vés de um funil Buchner para remover os monômeros residuais e homopolímero de ácido acrílico. Uma amostra da resina triturada e lavada foi avaliada com relação ao número ácido conforme descrito acima no Exemplo 1 para verificar a evidência de porções ácido carboxílico.

- 5 A Tabela 1 abaixo mostra os resultados obtidos para as resinas produzidas nos Exemplos 1-4 aqui as quais foram enxertadas com porções ácido carboxílico para intensificar sua dispersibilidade em água. O número ácido de um UCPE não-tratado do Exemplo 1 foi utilizado como um controle.

Tabela 1

Exemplo	Monômero acrílico	Quantidade de monômero com relação à quantidade de poliéster	Número ácido (mL de KOH/g de polímero)
UCPE de controle	Nenhum	0%	1,59
Exemplo 1	Ácido acrílico	33%	80,3
Exemplo 2	Ácido acrílico	5%	16,0
Exemplo 3	Ácido acrílico	10%	37,7
Exemplo 4	Ácido metacrílico	10%	37,1

- 10 O número ácido forneceu uma indicação de quão fácil uma resina de poliéster poderia ser emulsificada em água. A resina ótima seria capaz de dispersar diretamente em água sem usar um processo de inversão de fase ou solvente, o qual requereria dissolução da resina em solventes tais como metiletil cetona, isopropanol ou acetato de etila. Conforme pode ser
- 15 observado a partir dos dados acima, as amostras produzidas nos Exemplos 3 e 4 tinham boa reprodutibilidade quando ao valor ácido quando a mesma carga de monômero acrílico foi usada, mesmo após alterar o tipo de monômero acrílico de ácido acrílico para ácido metacrílico. O Exemplo 1 tinha o maior número ácido, uma vez que ele foi reagido com a maior proporção de
- 20 ácido acrílico. Essa resina era parcialmente dispersível em água via um processo de inversão com uma distribuição de tamanho de partícula bimodal em torno de 97 nm e cerca de 614 nm.

- 25 Dispersibilidade ótima em água será obtida quando o % molar de ácido fumárico no poliéster insaturado é aumentado de 3,92% em mol para mais de 5% em mol. O aumento na quantidade de ligações insaturadas

na estrutura principal de poliéster intensifica a eficiência de enxertagem para radicais acrílicos. Maior eficiência de enxertagem permitirá dispersões em água com pequenos diâmetros de partícula.

- Será apreciado que várias das características e funções acima divulgadas e outras ou alternativas das mesmas podem, desejavelmente, ser combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também, que várias alternativas, modificações, variações ou aprimoramentos presentemente imprevisíveis ou inesperados aqui podem ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica os quais se destinam a serem abrangidos pelas reivindicações a seguir. A menos que especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicação não deverão ser implicados ou importados da especificação ou quaisquer outras reivindicações em qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor ou material em particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo:

contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado com pelo menos um monômero de enxertagem selecionado do grupo consistindo em ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, estirenos, alfa metil estireno, alquil ésteres de ácido acrílico, alquil ésteres de ácido metacrílico e combinações dos mesmos; e

polimerização do monômero de enxerto e resina de poliéster insaturado para formar um copolímero de enxerto possuindo um número ácido de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina;

contato do copolímero de enxerto com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar pequenas partículas em uma dispersão;

agregação das pequenas partículas;

coalescência das partículas agregadas para formar partículas de toner; e

recuperação das partículas de toner.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado é selecionada do grupo consistindo em resinas de poliéster amorfo, resinas de poliéster cristalino, resinas de poliéster semicristalino e combinações das mesmas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado possui monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados selecionados do grupo consistindo em acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, metacrilato de metilá, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-t-butilestireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acri-

lato de 1-metil-2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 1-metil-2-hidroxietila, monometacrilato de polipropileno glicol, monometacrilato de glicerol, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-alcoximetilacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, diacetona acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilmetacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, o produto da adição entre um composto de poliisocianato tendo pelo menos um grupo isocianato livre e pelo menos um grupo isocianato bloqueado por um agente de bloqueio e um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos um grupo hidroxila e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 1% em mol a cerca de 20% em mol da resina.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os monômeros de enxertagem são selecionados do grupo consistindo em ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido nádico, anidrido metil nádico, anidrido hímico, anidrido metil hímico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e combinações dos mesmos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado e pelo menos um monômero de enxertagem são contatados com um iniciador selecionado do grupo consis-

tindo em peróxidos, persulfatos, pares redox, compostos azo, ultrassom, luz ultravioleta, radiação ionizante e combinações dos mesmos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o iniciador é selecionado do grupo consistindo em persulfato de sódio, persulfato de amônio, persulfato de potássio, peróxido de terc-butil hidróxi/sulfoxilato de formaldeído sódico, peróxido de benzoíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de di-terc-butila, peróxido de dicumila, peróxido de cumil butila, 1,1-di-terc-butilperóxi-3,5,5-trimetilciclo-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperóxi-hexano, bis(alfa-terc-butil peróxi-isopropil-benzeno), terc-butilperóxi pivalato, perbenzoato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, 2,5-di(perbenzoato) de 2,5-dimetil-hexila, di(perftalato) de terc-butila, hexanoato de terc-butilperóxi-2-etila, hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilperóxi-2-etila, di(2-etil-hexil) peróxi dicarbonato, di(n-propil)peróxi dicarbonato, di(4-terc-butilciclo-hexil) peróxi dicarbonato e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da resina de poliéster insaturado e monômero de enxerto utilizados para formar o copolímero de enxerto.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado e o pelo menos um monômero de enxertagem são contatados com um agente de transferência de cadeia selecionado do grupo consistindo em isopropanol, álcool de diacetona, octanotiol, mercaptoetanol, clorofórmio, dímeros de alfa-metil estireno, tetracloreto de carbono, brometos de alquila, compostos tiopropiônicos e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da resina de poliéster insaturado e monômero de enxerto utilizados para formar o copolímero de enxerto.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a proporção em peso da pelo menos uma resina de poliéster insaturado para o pelo menos um monômero de enxertagem é de cerca de 95:5 a cerca de 50:50.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado e o pelo menos um monômero de enxertagem são contatados durante um período de tempo de cerca de 30

minutos a cerca de 5 horas em uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado e pelo menos um monômero de enxertagem são contatados em um solvente selecionado do grupo consistindo em tetra-hidrofurano, metiletil cetona, isopropanol, sulfóxido de dimetila, dimetilformamida, piridina, acetato de etila, acetona e combinações dos mesmos.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o copolímero de enxerto possui um número ácido de cerca de 12 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 100 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de toner têm um tamanho de cerca de 3 µm a cerca de 15 µm e uma circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o corante opcional compreende corantes, pigmentos, combinações de corantes, combinações de pigmentos e combinações de corantes e pigmentos, presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner e a cera opcional é selecionada do grupo consistindo em poliolefinas, cera de carnaúba, cera de arroz, cera candelila, cera sumacs, óleo de jojoba, cera de abelha; cera Montan, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, estearato de estearila, beenato de beenila; estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicérido, diestearato de glicérido, tetrabeenato de pentaeritritol, monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, tetraestearato de triglicerila, monoestearato de sorbitano, estearato de colesterila e combinações dos mesmos, presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso do toner.

14. Processo compreendendo:

contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado selecionada do grupo consistindo em resinas de poliéster amorfo, resinas de po-

liéster cristalino, resinas de poliéster semicristalino e combinações das mesmas, com pelo menos um monômero de enxertagem selecionado do grupo consistindo em ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido náutico, anidrido metil náutico, anidrido hímico, anidrido metil hímico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e combinações dos mesmos e pelo menos um iniciador selecionado do grupo consistindo em peróxidos, persulfatos, pares redox, compostos azo, ultrassom, luz ultravioleta, radiação ionizante e combinações dos mesmos;

polimerização do monômero de enxerto e resina de poliéster insaturado durante um período de tempo de cerca de 30 minutos a cerca de 5 horas em uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C para formar um copolímero de enxerto possuindo um número ácido de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina;

contato do copolímero de enxerto com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional para formar pequenas partículas em uma dispersão;

agregação das pequenas partículas;

coalescência das partículas agregadas para formar partículas de

toner; e

recuperação das partículas de toner.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a pelo

menos uma resina de poliéster insaturado possui monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados selecionados do grupo consistindo em acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-t-butilestireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 1-metil-2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 1-metil-2-hidroxietila, monometacrilato de polipropileno glicol, monometacrilato de glicerol, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-alcoximetilacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, diacetona acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilmetacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, o produto da adição entre um composto de poliisocianato tendo pelo menos um grupo isocianato livre e pelo menos um grupo isocianato bloqueado por um agente de bloqueio e um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos um grupo hidroxila e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 1% em mol a cerca de 20% em mol da resina e em que a proporção em peso da pelo menos uma resina de poliéster insaturado para o pelo menos um monômero de enxertagem é de cerca de 95:5 a cerca de 50:50.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o iniciador é selecionado do grupo consistindo em persulfato de sódio, persulfato de amônio, persulfato de potássio, peróxido de terc-butil hidróxi/sulfoxilato de formaldeído sódico, peróxido de benzoíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de di-terc-butila, peróxido de dicumila, peróxido de cumil butila, 1,1-di-terc-butilperóxi-3,5,5-trimetilciclo-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperóxi-hexano, bis(alfa-terc-butil peróxi-isopropil-benzeno), terc-butilperóxi pivalato, perbenzoato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, 2,5-di(perbenzoato) de 2,5-

dimetil-hexila, di(perftalato) de terc-butila, hexanoato de terc-butilperóxi-2-etila, hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilperóxi-2-etila, di(2-etil-hexil) peróxi dicarbonato, di(n-propil)peróxi dicarbonato, di(4-terc-butilciclo-hexil) peróxi dicarbonato e combinações dos mesmos, presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da resina de poliéster insaturado e monômero de enxerto utilizados para formar o copolímero de enxerto.

17. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a pelo menos uma resina de poliéster insaturado e o pelo menos um monômero de enxertagem são contatados com um agente de transferência de cadeia selecionado do grupo consistindo em isopropanol, álcool de diacetona, octanotiol, mercaptoetanol, clorofórmio, dímeros de alfa-metil estireno, tetracloreto de carbono, brometos de alquila, compostos tiopropiônicos e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da resina de poliéster insaturado e monômero de enxerto utilizados para formar o copolímero de enxerto.

18. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que as partículas de toner têm um diâmetro volumétrico médio de cerca de 3 μm a cerca de 15 μm e uma circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1.

19. Toner compreendendo pelo menos uma resina compreendendo um copolímero de enxerto compreendendo:

pelo menos uma resina de poliéster insaturado possuindo monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados selecionados do grupo consistindo em acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de dodecila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de laurila, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-t-butilestireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 1-metil-2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 1-metil-2-hidroxietila, monometacrilato de polipropileno glicol, monometacrilato de glicerol,

- metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-alcoximetilacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, diacetona acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-alcoximetilmetacrilamida tendo uma porção alquila de 1 a 14 átomos de carbono, o produto da adição entre um composto de poli-isocianato tendo pelo menos um grupo isocianato livre e pelo menos um grupo isocianato bloqueado por um agente de bloqueio e um composto etilenicamente insaturado tendo pelo menos um grupo hidroxila e combinações dos mesmos, presentes em uma quantidade de cerca de 1% em mol a cerca de 20% em mol da resina;

- pelo menos um monômero de enxertagem selecionado do grupo consistindo em ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico, ácido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, anidrido 4-metil ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido biciclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido metilbiciclo(2.2.1) hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anidrido nádico, anidrido metil nádico, anidrido himico, anidrido metil himico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de propila, metacrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, acrilonitrila, metilacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e combinações dos mesmos;

um colorante opcional;

pelo menos um tensoativo; e

uma cera opcional,

- em que a proporção em peso da pelo menos uma resina de poliéster insaturado para o pelo menos um monômero de enxertagem é de cerca de 95:5 a cerca de 50:50 e em que o número ácido da resina de poliéster

é de cerca de 10 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina a cerca de 1000 miliequivalentes de hidróxido de potássio por grama de resina e

em que partículas compreendendo o toner têm um diâmetro volumétrico médio de cerca de 3 μm a cerca de 15 μm e uma circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1.

20. Toner de acordo com a reivindicação 19, em que o colorante opcional compreende corantes, pigmentos, combinações de corantes, combinações de pigmentos e combinações de corantes e pigmentos, presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner e a cera opcional é selecionada do grupo consistindo em poliolefinas, cera de carnaúba, cera de arroz, cera candelila, cera sumacs, óleo de jojoba, cera de abelha; cera Montan, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, estearato de estearila, beenato de beenila; estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, tetrabeenato de pentaeritritol, monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, tetraestearato de triglicerila, monoestearato de sorbitano, estearato de colestearila e combinações dos mesmos, presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso do toner.

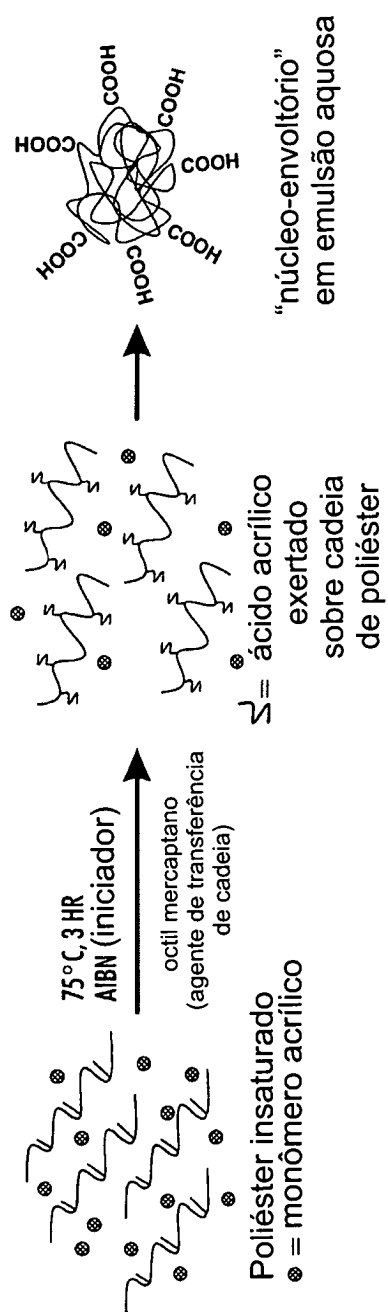


FIG. 1

RESUMO

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

A presente invenção refere-se a métodos para modificação do valor ácido de uma resina de poliéster insaturado adequada para uso na

5 formação de partículas de toner. Em modalidades, os métodos podem incluir contato de pelo menos uma resina de poliéster insaturado com pelo menos um monômero de enxertagem, polimerização do monômero de enxerto e da resina de poliéster insaturado para formar um copolímero de enxerto e, então, utilização do copolímero de enxerto para formar partículas de toner atra-

10 vés de combinação do copolímero de enxerto com um colorante opcional, pelo menos um tensoativo e uma cera opcional. Toners produzidos através desses métodos também são proporcionados.