



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0902792-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0902792-0

(22) Data do Depósito: 26/08/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 13/07/2010

(51) Classificação Internacional: G03G 9/08.

(30) Prioridade Unionista: US 12/198,981 de 27/08/2008.

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE TONER

(73) Titular: XEROX CORPORATION, Sociedade Norte-Americana. Endereço: Xerox Square 020, Rochester, NY 14644, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: KE ZHOU; EDWARD G. ZWARTZ; KAREN A. MOFFAT.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 26/08/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 04/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

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

ANTECEDENTES

[001] A presente invenção refere-se a toners adequados para aparelhagens eletrofotográficas.

[002] Diversos processos estão dentro do campo de ação daqueles versados na técnica para a preparação de toners. A agregação de emulsão (EA) é tal método. Estes toners podem ser formados por agregação de um corante com um polímero de látex formado por polimerização em emulsão. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 5.853.943, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade, é dirigida a um processo de polimerização em emulsão semicontínuo, para a preparação de um látex, primeiramente formando-se um polímero de semente. Os outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners são ilustrados nas Patentes U.S. Nºs 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729, e 5.346.797, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos são descritos nas Patentes U.S. Nºs 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade.

[003] Os toners de poliéster por EA de fusão ultrabaixa (ULM) são preparados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas. Embora estes toners possam exibir excelentes propriedades de fusão, incluindo uma temperatura de fixação mínima (MFT) na dobra e latitude de fusão, o brilho de pico destes toners pode ser inaceitavelmente alto. Desse modo, permanecem desejáveis toners aperfeiçoados.

SUMÁRIO

[004] A presente descrição proporciona partículas adequadas para uso em toners e métodos para a sua produção. Nas modalidades, um

processo da presente descrição pode incluir o contato de pelo menos uma resina amorfa com pelo menos uma resina cristalina, em uma emulsão aquosa, para formar pequenas partículas, onde a emulsão inclui um corante opcional, um tensoativo opcional, e uma cera opcional; a agregação das pequenas partículas para formar uma pluralidade de agregados maiores; o contato dos agregados maiores com uma emulsão que inclui a pelo menos uma resina amorfa ou pelo menos uma resina amorfa diferente, ou ambas, para formar um revestimento de resina sobre os agregados maiores; a coalescência dos agregados maiores dentro do revestimento de resina e, simultânea ou subsequentemente, a reticulação dos agregados maiores ou do revestimento de resina ou de ambos, para formar uma pluralidade de partículas reticuladas que incluem um núcleo e uma cobertura externa; a adição de pelo menos um iniciador solúvel em água em qualquer estágio no processo, antes da formação das partículas reticuladas; e a recuperação das partículas reticuladas.

[005] Nas modalidades, um processo da presente descrição pode incluir contatar pelo menos uma resina amorfa com pelo menos uma resina cristalina, em uma emulsão aquosa, opcionalmente em combinação com pelo menos um iniciador solúvel em água, tal como o persulfato de potássio, o persulfato de amônio, o persulfato de sódio, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dissulfato desidrato, o 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]hidrato, o 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], o 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dicloridrato, a 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, a 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], e as suas combinações, para formar uma

resina reticulada; contatar a emulsão aquosa com um corante opcional, pelo menos um tensoativo, e uma cera opcional, para formar pequenas partículas; agregar as pequenas partículas para formar uma pluralidade de agregados maiores; contatar os agregados maiores com uma emulsão que inclui pelo menos uma resina amorfa opcionalmente em combinação com pelo menos um iniciador solúvel em água, tal como o persulfato de potássio, o persulfato de amônio, o persulfato de sódio, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dissulfato desidrato, o 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]hidrato, o 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], o 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dicloridrato, a 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, a 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], e as suas combinações, para formar um revestimento de resina reticulado sobre os agregados maiores; coalescer os agregados maiores que possuem o revestimento de resina para formar partículas de toner; aquecer as partículas de toner até uma temperatura de cerca de 70°C a cerca de 100°C, para reticular a resina amorfa; e recuperar as partículas de toner.

[006] Nas modalidades, um toner da presente descrição pode incluir partículas que incluem um núcleo incluindo pelo menos uma resina amorfa, pelo menos uma resina cristalina, e um ou mais ingredientes opcionais selecionados a partir do grupo que consiste em corantes, ceras, produtos de reação de iniciadores solúveis em água com a resina amorfa, e suas combinações, e uma cobertura externa que inclui pelo menos uma resina amorfa reticulada com pelo menos um iniciador solúvel em água.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[007] As diversas modalidades da presente descrição serão descritas neste documento, abaixo, com referência à figura, onde:

[008] a figura 1 é um gráfico comparando as propriedades reológicas de um toner produzido de acordo com a presente descrição, comparado com um toner de controle; e

[009] a figura 2 é um gráfico representando as propriedades de brilho dos toners da presente descrição.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0010] A presente descrição proporciona partículas de toner tendo propriedades desejáveis de brilho. As partículas de toner possuem uma configuração de núcleo-cobertura externa, com um gel de poliéster ou poliéster parcialmente reticulado no núcleo, na cobertura externa, ou em ambos. Nas modalidades, o brilho do toner resultante pode ser reduzido por reticulação do poliéster no núcleo e/ou na cobertura externa com um iniciador solúvel em água, durante a preparação do toner.

RESINAS DE NÚCLEO

[0011] Qualquer resina pode ser utilizada na formação de um núcleo do toner da presente descrição. Caso a resina de núcleo seja para ser reticulada, qualquer resina reticulável pode ser utilizada. Tais resinas, por sua vez, podem ser feitas de qualquer monômero adequado. Os monômeros adequados, úteis na formação da resina, incluem, porém não estão limitados aos, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, diol, diácido, diamina, diéster, suas misturas, e similares. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado, dependendo do polímero particular a ser utilizado.

[0012] Nas modalidades, as resinas de núcleo podem ser uma resina amorfa, uma resina cristalina, e uma combinação. Nas modalidades adicionais, o polímero utilizado para formar o núcleo de resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas

nas Patentes U.S. N^{os} 6.593.049 e 6.756.176, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. As resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina, como descrito na Patente U.S. N^o 6.830.860, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade.

[0013] Nas modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada por reação de um diol com um diácido, na presença de um catalisador opcional. Para a formação de um poliéster cristalino, os diois orgânicos adequados incluem os diois alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como o 1,2-etanodiol, o 1,3-propanodiol, o 1,4-butanodiol, o 1,5-pentanodiol, o 1,6-hexanodiol, o 1,7-heptanodiol, o 1,8-octanodiol, o 1,9-nonanodiol, o 1,10-decanodiol, o 1,12-dodecanodiol e similares; os diois sulfoalifáticos alcalinos, tais como o sódio 2-sulfo-1,2-etanodiol, o lítio 2-sulfo-1,2-etanodiol, o potássio 2-sulfo-1,2-etanodiol, o sódio 2-sulfo-1,3-propanodiol, o lítio 2-sulfo-1,3-propanodiol, o potássio 2-sulfo-1,3-propanodiol, a sua mistura, e similares. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento, e o diol sulfoalifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 mols por cento, nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 mols por cento da resina.

[0014] Os exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos, incluindo os diácidos de vinila ou os diésteres de vinila selecionados para a preparação das resinas cristalinas, incluem o ácido oxálico, o ácido succínico, o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido azelaico, o ácido sebácico, o ácido fumárico, o fumarato de dimetila, o itaconato de dimetila, o cis, 1,4-diacetóxi-2-butenol, o fumarato de dietila,

o maleato de dietila, o ácido ftálico, o ácido isoftálico, o ácido tereftálico, o ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, o ácido ciclo-hexano dicarboxílico, o ácido malônico e o ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos; e um diácido sulfo-orgânico alcalino, tal como o sal de sódio, lítio ou potássio de 5-sulfoisofталato de dimetila, anidrido dialquil-5-sulfoisofталato-4-sulfo-1,8-naftálico, ácido 4-sulfoftálico, 4-sulfoftalato de dimetila, 4-sulfoftalato de dialquila, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfotereftálico, sulfotereftalato de dimetila, ácido 5-sulfoisofталico, sulfotereftalato de dialquila, sulfoetanodiol, 2-sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfo-hexanodiol, 3-sulfo-2-metilpentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilpentanodiol, ácido sulfo-p-hidroxibenzoico, N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino etano sulfonato, ou misturas dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade de, por exemplo, nas modalidades de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 mols por cento, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 mols por cento, e o diácido sulfoalifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 mols por cento da resina.

[0015] Os exemplos de resinas cristalinas incluem os poliésteres, as poliamidas, as poli-imidas, as poliolefinas, o polietileno, o polibutileno, o poli-isobutirato, os copolímeros de etileno-propileno, os copolímeros de etileno-acetato de vinila, o polipropileno, misturas dos mesmos e similares. As resinas cristalinas específicas podem ser à base de poliésteres, tais como poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de pentileno), poli(adipato de hexileno), poli(adipato de octileno), poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli(succinato de butileno), poli(succinato de pentileno), poli(succinato de hexileno), poli(succinato

de octileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), poli(sebacato de butileno), poli(sebacato de pentileno), poli(sebacato de hexileno), poli(sebacato de octileno), copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de propileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de octileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de propileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de octileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de etileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de propileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de butileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de pentileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de hexileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(succinato de octileno) álcali, copoli(sebacato de etileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de propileno) alcalino, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de butileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de pentileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de hexileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(sebacato de octileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de etileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de propileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de butileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de pentileno) álcali, copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(adipato de hexileno) álcali, poli(adipato de octileno), em que álcali é um metal como o sódio, o lítio ou o potássio.

Os exemplos de poliamidas incluem a poli(etileno-adipamida), a poli(propileno-adipamida), a poli(butilenos-adipamida), a poli(pentileno-adipamida), a poli(hexileno-adipamida), a poli(octileno-adipamida), a poli(etileno-succinamida), e a poli(propileno-sebecamida). Os exemplos de poli-imidas incluem a poli(etileno-adipimida), a poli(propileno-adipimida), a poli(butileno-adipimida), a poli(pentileno-adipimida), a poli(hexileno-adipimida), a poli(octileno-adipimida), a poli(etileno-succinimida), a poli(propileno-succinimida), e a poli(butileno-succinimida).

[0016] A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento por peso dos componentes do toner, nas modalidades de cerca de 5 a cerca de 35 por cento por peso dos componentes do toner. A resina cristalina pode possuir diversos pontos de fusão de, por exemplo, cerca de 30°C a cerca de 120°C, nas modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico (M_n), conforme medido através de cromatografia por permeação em gel (GPC), de, por exemplo, cerca de 1.000 a cerca de 50.000, nas modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio ponderal (M_w) de por exemplo, cerca de 2.000 a cerca de 100.000, nas 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, nas modalidades de cerca de 2 a cerca de 4.

[0017] Os exemplos de diácidos ou diésteres incluindo os diácidos de vinila ou os diésteres de vinila selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem os ácidos dicarboxílicos ou os diésteres tais como o ácido tereftálico, o ácido ftálico, o ácido isoftálico, o ácido fumárico, o fumarato de dimetila, o itaconato de dimetila, o cis, 1,4-

diacetóxi-2-butenos, o fumarato de dietila, o maleato de dietila, o ácido maleico, o ácido succínico, o ácido itacônico, o ácido succínico, o anidrido succínico, o ácido dodecilsuccínico, o anidrido dodecilsuccínico, o ácido glutárico, o anidrido glutárico, o ácido adípico, o ácido pimélico, o ácido subérico, o ácido azelaico, o dodecanodiácido, o tereftalato de dimetila, o tereftalato de dietila, o isoftalato de dimetila, o isoftalato de dietila, o ftalato de dimetila, o anidrido ftálico, o ftalato de dietila, o succinato de dimetila, o fumarato de dimetila, o maleato de dimetila, o glutarato de dimetila, o adipato de dimetila, o dodecilsuccinato de dimetila, e combinações dos mesmos. O diácido ou o diéster orgânico pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 mols por cento da resina, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 mols por cento da resina, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 mols por cento da resina.

[0018] Os exemplos de diois utilizados na geração do poliéster amorfo incluem o 1,2-propanodiol, o 1,3-propanodiol, o 1,2-butanodiol, o 1,3-butanodiol, o 1,4-butanodiol, o pentanodiol, o hexanodiol, o 2,2-dimetilpropanodiol, o 2,2,3-trimetil-hexanodiol, o heptanodiol, o dodecanodiol, o bis(hidroxi-etil)-bisfenol A, o bis(2-hidroxi-propil)-bisfenol A, o 1,4-ciclo-hexanodimetanol, o 1,3-ciclo-hexanodimetanol, o xilenodimetanol, o ciclo-hexanodiol, o dietileno glicol, o óxido de bis(2-hidroxi-etila), o dipropileno glicol, o dibutileno, e as suas combinações. 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, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 mols por cento da resina, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 mols por cento da resina.

[0019] Os catalisadores de policondensação que podem ser utilizados para os poliésteres cristalinos ou amorfos incluem os titanatos de tetra-álquila, os óxidos de dialquilestanho, tais como o óxido de

dibutilestanho, os tetra-alquilestanhos, tais como o dilaurato de dibutilestanho, e os óxido hidróxidos de dialquilestanho, tais como o óxido hidróxido de butilestanho, os alcóxidos de alumínio, o alquil zinco, o dialquil zinco, o óxido de zinco, o óxido estanhoso, ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades de, por exemplo, cerca de 0,01 mol por cento a cerca de 5 mols por cento, com base no diácido ou no diéster de partida, usado para gerar a resina de poliéster.

[0020] Nas modalidades, as resinas amorfas adequadas incluem os poliésteres, as poliamidas, as poli-imidas, as poliolefinas, o polietileno, o polibutileno, o poli-isobutirato, os copolímeros de etileno-propileno, os copolímeros de etileno-acetato de vinila, o polipropileno, combinações dos mesmos, e similares. Os exemplos de resinas amorfas que podem ser utilizadas incluem as resinas de poli(acrilato de estireno), as resinas de poli(acrilato de estireno) reticuladas, por exemplo, de cerca de 10 por cento a cerca de 70 por cento, as resinas de poli(metacrilato de estireno), as resinas de poli(metacrilato de estireno) reticuladas, as resinas de poli(estireno-butadieno), as resinas de poli(estireno-butadieno) reticuladas, as resinas de poliéster sulfonado alcalinas, as resinas de poliéster sulfonado alcalinas ramificadas, as resinas de poli-imida sulfonada alcalinas, as resinas de poli-imida sulfonada alcalinas ramificadas, as resinas de poli(acrilato de estireno) sulfonado alcalinas, as resinas de poli(acrilato de estireno) sulfonado alcalinas reticuladas, as resinas de poli(metacrilato de estireno), as resinas de poli(metacrilato de estireno) sulfonado alcalinas reticuladas, as resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonado alcalinas, e as resinas de poli(estireno-butadieno) sulfonado alcalinas reticuladas. As resinas de poliéster sulfonado alcalinas podem ser úteis nas modalidades, tais como os sais de metais ou alcalinos de copoli(tereftalato de etileno)-copoli(5-sulfoisoftalato de etileno), copoli(tereftalato de propileno)-copoli(5-sulfoisoftalato de

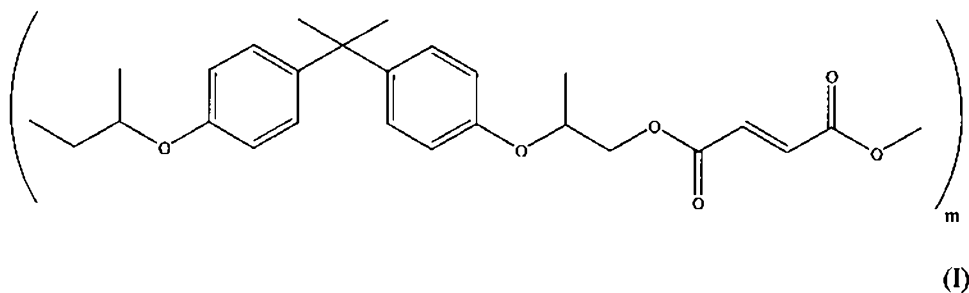
propileno), copoli(tereftalato de dietileno)-copoli(5-sulfoisofталato de dietileno), copoli(tereftalato de propileno-dietileno)-copoli(5-sulfoisofталato de propileno-dietileno), copoli(tereftalato de propileno-butileno)-copoli(5-sulfoisofталato de propileno-butileno), copoli(fumarato de bisfenol-A propoxilado)-copoli(5-sulfoisofталato de bisfenol A propoxilado), copoli(fumarato de bisfenol-A etoxilado)-copoli(5-sulfoisofталato de bisfenol-A etoxilado), e copoli(maleato de bisfenol-A etoxilado)-copoli(5-sulfoisofталato de bisfenol-A etoxilado), e em que o metal alcalino é, por exemplo, um íon de sódio, lítio ou potássio.

[0021] Os exemplos de outras resinas ou polímeros adequados que podem ser utilizados incluem, porém não estão limitados ao, poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metacrilato butadieno de metila), poli(metacrilato butadieno de etila), poli(metacrilato butadieno de propila), poli(metacrilato butadieno de butila), poli(acrilato butadieno de metila), poli(acrilato butadieno de etila), poli(acrilato butadieno de propila), poli(acrilato butadieno de butila), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metacrilato isopreno de metila), poli(metacrilato isopreno de etila), poli(metacrilato isopreno de propila), poli(metacrilato isopreno de butila), poli(acrilato isopreno de metila), poli(acrilato isopreno de etila), poli(acrilato isopreno de propila), poli(acrilato isopreno de butila); poli(estireno-propil acrilato), poli(estireno-butil acrilato), 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. O polímero pode ser copolímeros em blocos, aleatórios, ou alternados.

[0022] Nas modalidades, a resina de núcleo é uma resina

reticulável. Uma resina reticulável é uma resina compreendendo grupo, ou grupos, reticulável, tal como a ligação C=C. A resina pode ser reticulada, por exemplo, através de uma polimerização via radical livre com um iniciador. Nas modalidades, uma resina de poliéster insaturada pode ser utilizada como uma resina de látex. Os exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. As resinas de poliéster insaturadas ilustrativas incluem, porém não estão limitadas ao, poli(bisfenol propoxilado cofumarato), poli(bisfenol etoxilado cofumarato), poli(bisfenol butiloxilado cofumarato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado cofumarato), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(bisfenol propoxilado comaleato), poli(bisfenol etoxilado comaleato), poli(bisfenol butiloxilado comaleato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado comaleato), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(bisfenol propoxilado coitaconato), poli(bisfenol etoxilado coitaconato), poli(bisfenol butiloxilado coitaconato), poli(cobisfenol propoxilado cobisfenol etoxilado coitaconato), poli(itaconato de 1,2-propileno), e combinações dos mesmos.

[0023] Nas modalidades, uma resina de poliéster adequada pode ser um poliéster amorfo, tal como uma resina de poli(bisfenol A propoxilado cofumarato) tendo a seguinte fórmula (I):

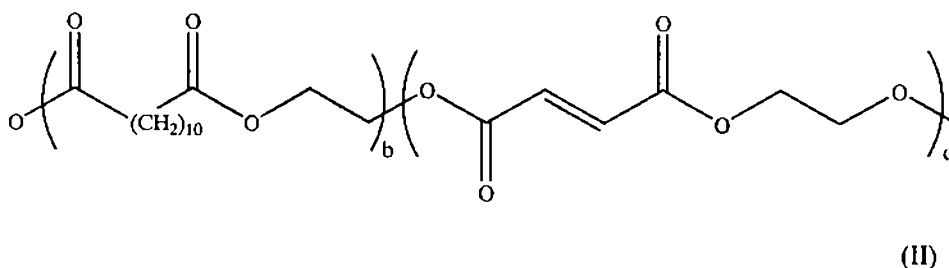


[0024] em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000.

[0025] Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado linear que pode ser utilizada como uma resina de látex está

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

[0026] As resinas cristalinas adequadas incluem aquelas descritas na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. Nas modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico, com a seguinte fórmula:



[0027] onde b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000.

[0028] Por exemplo, nas modalidades, uma resina de poli(bisfenol A propoxilado cofumarato) de fórmula I, como descrita acima, pode ser combinada com uma resina cristalina de fórmula II, para formar um núcleo.

[0029] Nas modalidades, conforme observado acima, uma resina de núcleo pode ser parcialmente reticulada *in situ* durante a formação das partículas de toner, para formar uma "resina de poliéster parcialmente reticulada" ou um "gel de poliéster".

[0030] Para reticular parcialmente o poliéster e formar um gel de poliéster, nas modalidades pode ser desejável adicionar um iniciador solúvel em água à resina utilizada para formar o núcleo, para aumentar

a reticulação e a formação resultante do gel de poliéster. Os iniciadores solúveis em água adequados que podem ser utilizados para reticular a resina no núcleo incluem, porém não estão limitados aos, persulfatos, incluindo o persulfato de potássio, o persulfato de amônio, o persulfato de sódio, iniciador azo solúvel em água, que inclui o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dissulfato desidrato, o 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamida]hidrato, o 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], o 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dicloridrato, a 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida}, a 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], combinações dos mesmos e similares.

[0031] Nas modalidades, os iniciadores solúveis em água podem ser dissolvidos em água ou um solvente similar e adicionados à resina.

[0032] A reticulação parcial da resina utilizada para formar o núcleo pode ocorrer enquanto se aquece até uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, nas modalidades de cerca de 4 0°C a cerca de 90°C. A reticulação parcial que forma o núcleo pode ocorrer por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, nas modalidades de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas.

[0033] A quantidade de iniciador utilizado para reticular o poliéster pode ser de cerca de 0,05 por cento, em peso, a cerca de 20 por cento, em peso, da resina utilizada para formar o núcleo, nas modalidades de cerca de 0,1 por cento, em peso, a cerca de 10 por cento, em peso, ou de cerca de 0,5 por cento, em peso, a cerca de 5 por cento, em peso, da resina utilizada para formar o núcleo.

[0034] Nas modalidades, a resina amorfa ou a combinação de resinas amorfas utilizadas no núcleo pode ter uma temperatura de

transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Nas modalidades adic ionais, as resinas combinadas, utilizadas no núcleo, podem ter uma viscosidade de fusão de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa*S em torno de 130°C, nas modalidades de cerca de 20 a cerca de 100.000 Pa*S.

[0035] Uma, duas, ou mais resinas do toner podem ser usadas. Nas modalidades onde forem usadas duas ou mais resinas do toner, as resinas do toner podem estar em qualquer razão adequada (por exemplo, razão em peso), tal como, por exemplo, cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

[0036] Nas modalidades, a resina pode ser formada através de métodos de polimerização por condensação.

TONER

[0037] A resina descrita acima pode ser utilizada para formar as composições de toner. Tais composições de toner podem incluir corantes, ceras, e outros aditivos opcionais. Os toners podem ser formados utilizando qualquer método dentro do campo de ação daqueles versados na técnica.

TENSOATIVOS

[0038] Nas modalidades, os corantes, as ceras, e os outros aditivos utilizados para formar as composições de toner podem estar em dispersões incluindo tensoativos. Além disso, as partículas de toner podem ser formadas por métodos de agregação de emulsão, onde a resina e os outros componentes do toner são colocados em um ou mais tensoativos, uma emulsão é formada, as partículas de toner são agregadas, coalescidas, opcionalmente lavadas e secadas, e recuperadas.

[0039] Um, dois, ou mais tensoativos podem ser utilizados. Os tensoativos podem ser selecionados a partir de tensoativos iônicos e

tensoativos não-iônicos. Os tensoativos aniônicos e os tensoativos catiônicos são incluídos pelo termo "tensoativos iônicos". Nas 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, nas modalidades de cerca de 1% a cerca de 3% em peso da composição de toner.

[0040] Os exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser utilizados incluem, por exemplo, o poli(ácido acrílico), a metalose, a metil celulose, a etil celulose, a propil celulose, a hidróxi etil celulose, a carbóxi metil celulose, o éter polioxietileno cetílico, o éter polioxietileno laurílico, o éter polioxietileno octílico, o éter polioxietileno octilfenílico, o éter polioxietileno oleílico, o monolaurato de polioxietileno sorbitan, o éter polioxietileno estearílico, o éter polioxietileno nonilfenílico, o dialquilfenóxi poli(etileno-óxi) etanol, 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[®]. Os outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados incluem o copolímero em blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, nas modalidades SYNPERONIC PE/F 108.

[0041] Os tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem os sulfatos e os sulfonatos, o dodecilsulfato de sódio (SDS), o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, o dodecilnaftaleno sulfato de sódio, os sulfatos e os sulfonatos de dialquil benzenoalquila, os ácidos, tais como o ácido abítico disponível da Aldrich, o NEOGEN R[®], o NEOGEN SC[®] obtido da Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos e similares. Os outros tensoativos aniônicos adequados incluem, nas modalidades, o DOWFAX[®] 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da

The Dow Chemical Company, e/ou o TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. As combinações destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos precedentes podem ser utilizadas nas modalidades.

[0042] Os exemplos dos tensoativos catiônicos, os quais são normalmente carregados positivamente, incluem, por exemplo, o cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, o cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, o cloreto de lauril trimetil amônio, o cloreto de alquilbenzil metil amônio, o brometo de alquil benzil dimetil amônio, o cloreto de benzalcônio, o brometo de cetil piridínio, os brometos de C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetil amônio, os sais de halogeneto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, o cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, o MIRAPOL® e o ALKAQUAT®, disponíveis da Alkaril Chemical Company, o SANIZOL® (cloreto de benzalcônio), disponível da Kao Chemicals, e similar, e as misturas dos mesmos.

CORANTES

[0043] Como o corante a ser adicionado, diversos corantes adequados conhecidos, tais como as tinturas, os pigmentos, as misturas de tinturas, as misturas de pigmentos, as misturas de tinturas e pigmentos, e similares, podem ser incluídos no toner. O corante pode ser incluído no toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso do toner, ou de cerca 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.

[0044] Como exemplos de corantes adequados, menção pode ser feita ao negro-de-fumo, como o REGAL 330®; magnetitas, tais como as magnetitas da Mobay MO8029®, MO8060®; magnetitas colombianas; MAPICO BLACKS® e magnetitas tratadas na superfície; magnetitas da Pfizer CB4799®, CB5300®, CB5600®, MCX6369®; magnetitas da Bayer,

BAYFERROX 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 o azul esverdeado, a magenta, o amarelo, o vermelho, o verde, o marrom, o azul ou misturas dos mesmos. Geralmente, os pigmentos ou as tinturas azul-esverdeadas, magentas, ou amarelas, ou misturas dos mesmos, são usadas. O pigmento ou os pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmentos à base de água.

[0045] Os exemplos específicos de pigmentos incluem as dispersões de pigmentos à base de água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE da SUN Chemicals, o HELIOGEN BLUE L6900[®], o D6840[®], o D7080[®], o D7020[®], o PYLAM OIL BLUE[®], o PYLAM OIL YELLOW[®], o PIGMENT BLUE 1[®], disponíveis da Paul Uhlich & Company, Inc., o PIGMENT VIOLET 1[®], o PIGMENT RED 48[®], o LEMON CHROME YELLOW DCC 1026[®], o E.D. TOLUIDINE RED[®] e o BON RED C[®], disponíveis da Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, o NOVAPERM YELLOW FGL[®], o HOSTAPERM PINK E[®] da Hoechst, e o CINQUASIA MAGENTA[®] disponível da E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Geralmente, os corantes que podem ser selecionados são pretos, azul-esverdeados, magentas ou amarelos, e misturas dos mesmos. Os exemplos de magentas são a quinacridona substituída com 2,9-dimetila e a tintura de antraquinona identificada no Índice de Cor como CI 60710, CI Dispersed Red 15, a tintura de diazo identificada no Índice de Cor como CI 26050, CI Solvent Red 19, e similar. Os exemplos ilustrativos de cianos incluem o cobre tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina, o pigmento de x-cobre ftalocianina listado no Índice de Cor como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3, e o Azul Antratreno, identificado no Índice de Cor como CI 69810, Special Blue X-2137, e similares. Os exemplos ilustrativos de amarelos são o amarelo de diarilida 3,3-diclorobenzideno

acetoacetanilidas, um pigmento de monoazo identificado no Índice de Cor como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Índice de Cor como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, e Permanent Yellow FGL. As magnetitas coloridas, tais como as misturas de MAPICO BLACK®, e os componentes de ciano podem também ser selecionados como corantes. Podem ser selecionados outros corantes conhecidos, tais como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals), e tinturas coloridas, tais como Neopen Blue (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Sunspers 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), Sunspers 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), Vermelho Toluidina (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann do Canadá), E.D. Vermelho Toluidina (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), as combinações dos precedentes, e similares.

CERA

[0046] Opcionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e um corante na formação das partículas de toner. Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso das partículas de toner, nas modalidades de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de toner.

[0047] As ceras que podem ser selecionadas incluem as ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio ponderal de cerca de 500 a cerca de 20.000, nas modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. As ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, as poliolefinas, tais como as ceras de polietileno, polipropileno, e polibuteno, tais como comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, as ceras de polietileno POLYWAX[®] da Baker Petrolite, as emulsões de ceras disponíveis da Michaelman, Inc. e da Daniels Products Company, o EPOLENE N-15[®] comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc., e o VISCOL 550-P[®], um polipropileno de peso molecular médio ponderal baixo, disponível da Sanyo Kasei K. K.; as ceras à base de plantas, tais como a cera de carnaúba, a cera de arroz, a cera da candelilla, a cera de sumagre, e o óleo de jojoba; as ceras à base de animais, tais como a cera de abelha; as ceras à base de minerais e as ceras à base de petróleo, tais como a cera de lignita, a cera de ozocerita, ceresina, parafina, a cera microcristalina, e a cera de Fischer-Tropsch; as ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool superior, tal como o estearato de estearila e o beenato de beenila; as ceras de ésteres obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tal como o estearato de butila, o oleato de propila, o monoestearato de glicerídeo, o diestearato de glicerídeo, e o tetra beenato de pentaeritritol; as ceras de ésteres obtidas de multímeros de

ácido graxo superior e álcool multivalente, tais como o monoestearato de dietilenoglicol, o diestearato de dipropilenoglicol, o diestearato de diglicerila, e o tetraestearato de triglicerila; as ceras de ésteres de ácidos graxos superiores de sorbitan, tais como o monoestearato de sorbitan, e as ceras de ésteres de ácidos graxos superiores de colesterol, tais como o estearato de colesterila. Os exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, as aminas, as amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550[®], SUPERSLIP 6530[®], disponível da Micro Powder Inc., as ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190[®], POLYFLUO 200[®], POLYSILK19[®], POLYSILK 14[®], disponíveis da Micro Powder Inc., as ceras de amida, fluoradas, mistas, por exemplo, MICROSPERSION 19[®], também disponível da Micro Powder Inc., as imidas, os ésteres, as aminas quaternárias, os ácidos carboxílicos ou a emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®], e 538[®], todos disponíveis da SC Johnson Wax, e os polipropilenos e os polietilenos clorados disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e da SC Johnson wax. As misturas e as combinações das ceras precedentes podem também ser usadas nas modalidades. As ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação do cilindro do fusor.

PREPARAÇÃO DO TONER

[0048] As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro do campo de ação de alguém versado na técnica. Embora as modalidades que referem-se à produção das partículas de toner sejam descritas abaixo com relação aos processos de agregação da emulsão, qualquer método adequado de preparação das partículas de toner pode ser usado, incluindo os processos químicos, tais como os processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes U.S. N^{os} 5.290.654 e 5.302.486, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. Nas

modalidades, as composições de toner e as partículas de toner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência, nos quais as partículas de resina de pequeno tamanho são agregadas até o tamanho de partícula de toner apropriado, algumas vezes referidas neste documento como agregados maiores, e então coalescidas para atingir o formato e a morfologia finais das partículas de toner.

[0049] Nas modalidades, as composições de toner podem ser preparadas por processos de agregação de emulsão, tais como um processo que inclui a agregação de uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, nas modalidades emulsões aquosas opcionalmente em tensoativos, como descrito acima, e então a coalescência da mistura de agregados. Uma mistura pode ser preparada por adição de um corante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também estar opcionalmente em dispersão incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido, tal como, por exemplo, o ácido acético, o ácido nítrico ou similar. Nas modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para de cerca de 4 a cerca de 5. Adicionalmente, nas modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, a homogeneização pode ser efetuada por mistura em torno de 600 a cerca de 4.000 rotações por minuto. A homogeneização pode ser efetuada por qualquer meio adequado, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

[0050] Após a preparação da mistura acima mencionada, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Os agentes de agregação adequados incluem, por exemplo, as soluções

aquosas de um cátion divalente ou um material de cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, os poli(halogenetos de alumínio), tais como o poli(cloreto de alumínio) (PAC), ou o brometo, o fluoreto, ou o iodeto correspondente, os poli(silicatos de alumínio), tais como o poli(sulfossilicato de alumínio) (PASS), e os sais de metais solúveis em água que incluem o cloreto de alumínio, o nitrito de alumínio, o sulfato de alumínio, o sulfato de potássio alumínio, o acetato de cálcio, o cloreto de cálcio, o nitrito de cálcio, o oxilato de cálcio, o sulfato de cálcio, o acetato de magnésio, o nitrato de magnésio, o sulfato de magnésio, o acetato de zinco, o nitrato de zinco, o sulfato de zinco, o cloreto de zinco, o brometo de zinco, o brometo de magnésio, o cloreto de cobre, o sulfato de cobre, e as suas combinações. Nas modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que esteja abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da resina.

[0051] O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1% a cerca de 8%, em peso, nas modalidades de cerca de 0,2% a cerca de 5%, em peso, nas outras modalidades de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, da resina na mistura. Isto proporciona uma quantidade suficiente de agente para a agregação.

[0052] A fim de controlar a agregação e a coalescência subsequente das partículas, nas modalidades o agente de agregação pode ser dosado na mistura ao longo do tempo. Por exemplo, o agente pode ser dosado na mistura durante um período de cerca de 5 a cerca de 240 minutos, nas 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, nas 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 esteja abaixo da temperatura de transição vítrea da resina, conforme discutido acima, nas modalidades de cerca de 30°C a cerca de 90°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

[0053] As partículas podem ser deixadas agregarem-se até ser obtido um tamanho de partícula desejado predeterminado. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que tal tamanho de partícula seja atingido. As amostras podem ser obtidas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Contador Coulter, quanto ao tamanho de partícula médio. A agregação, desse modo, pode ocorrer mantendo-se a temperatura elevada, ou lentamente elevando-se a temperatura até, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo-se a mistura nest a temperatura por um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, nas modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, ao mesmo tempo mantendo-se a agitação, para proporcionar as partículas agregadas. Assim que o tamanho de partícula desejado predeterminado for atingido, então o processo de crescimento é interrompido. Nas modalidades, o tamanho de partícula desejado predeterminado está dentro das faixas de tamanhos de partículas de toner mencionadas acima.

[0054] O crescimento e a formação das partículas após a adição do agente de agregação podem ser efetuados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e a formação podem ser conduzidos sob condições nas quais ocorra a agregação separada da coalescência. Para os estágios separados 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, nas modalidades d e cerca de 45°C

a cerca de 80°C, que pode estar abaixo da temperatura de transição vítrea da resina, conforme discutido acima.

[0055] Assim que for atingido o tamanho final desejado das partículas de toner, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base até um valor de cerca de 3 a cerca de 10 e, nas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, ou seja, interromper, o crescimento do toner. A base utilizada para interromper o crescimento do toner pode incluir qualquer base adequada, tal como, por exemplo, os hidróxidos de metais alcalinos, tais como, por exemplo, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o hidróxido de amônio, as suas combinações, e similares. Nas modalidades, o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar o pH até os valores desejados observados acima.

RESINA DA COBERTURA EXTERNA

[0056] Nas modalidades, após a agregação, porém antes da coalescência, um revestimento de resina pode ser aplicado às partículas agregadas, o que forma uma cobertura externa sobre as partículas agregadas. Nas modalidades, uma resina utilizada para formar o revestimento e a cobertura externa subsequente pode ser parcialmente reticulada *in situ* para formar o que pode ser referido, nas modalidades, como uma "resina de poliéster parcialmente reticulada" ou um "gel de poliéster".

[0057] Nas modalidades onde a cobertura externa for pelo menos parcialmente reticulada, as resinas que podem ser parcialmente reticuladas para formar um gel de poliéster como uma cobertura externa incluem, porém não estão limitadas às, resinas amorfas descritas acima para uso como o núcleo. Uma única resina de poliéster reticulada pode ser utilizada para formar a cobertura externa ou, nas modalidades, uma primeira resina de poliéster pode ser combinada com outras resinas

para formar uma cobertura externa. Por exemplo, nas modalidades, uma resina amorfa pode ser combinada com resinas amorfas adicionais, para formar um revestimento de gel de poliéster e a cobertura externa subsequente. Podem ser utilizadas múltiplas resinas em quaisquer quantidades adequadas. Nas modalidades, uma primeira resina de poliéster amorfa, por exemplo, uma resina amorfa da fórmula I acima descrita, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina da cobertura externa total, nas modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina da cobertura externa total. Assim, nas modalidades, uma segunda resina pode estar presente na resina da cobertura externa em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso da resina da cobertura externa total, nas modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina da cobertura externa.

[0058] A fim de reticular parcialmente o poliéster amorfo aplicado como um revestimento de resina durante a formação da cobertura externa e formar um gel de poliéster, nas modalidades pode ser desejável adicionar um iniciador solúvel em água à resina utilizada para formar o revestimento, para aumentar a reticulação e a formação resultante do gel de poliéster como uma cobertura externa. Os iniciadores solúveis em água adequados, que podem ser utilizados para reticular a resina na cobertura externa, incluem, porém não estão limitados aos persulfatos, incluindo o persulfato de potássio, o persulfato de amônio, o persulfato de sódio, iniciador azo solúvel em água, que inclui o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dissulfato desidrato, o 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)dicloridrato, o 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]hidrato, o 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, o 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-

il)propano], o 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dicloridrato, a 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, a 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], suas combinações, e similares.

[0059] Nas modalidades, os iniciadores solúveis em água podem ser dissolvidos em água ou um solvente similar e adicionados à pasta de reação semifluida de toner que possui as partículas agregadas. A reticulação parcial da resina utilizada para formar a cobertura externa pode ocorrer enquanto se aquece a pasta semifluida até uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 99°C, nas modalidades de cerca de 40°C a cerca de 90°C. A reticulação parcial que forma a cobertura externa pode ocorrer por um período de tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, nas modalidades de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas. Nas outras modalidades, a reticulação da resina pode ocorrer durante a coalescência, conforme descrito abaixo. Em mais outras modalidades, a resina na cobertura externa pode ser parcialmente reticulada na hora da adição do revestimento de resina, com a reticulação adicional do revestimento de resina que forma a cobertura externa ocorrendo durante a coalescência. Em tal caso, parcialmente reticulado na hora da adição pode significar que de cerca de 1% do poliéster a cerca de 99% do poliéster na cobertura externa são reticulados na hora da adição, enquanto de cerca de 0% do poliéster a cerca de 99% do poliéster na cobertura externa são reticulados após a coalescência. Em mais outras modalidades, a reticulação pode ocorrer após a coalescência.

[0060] A quantidade de iniciador utilizado para reticular o poliéster pode ser de cerca de 0,05 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso da resina utilizada para formar a cobertura externa, nas modalidades de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso da resina utilizada para formar a cobertura externa.

[0061] A resina da cobertura externa pode ser aplicada, como um revestimento, às partículas agregadas por qualquer método dentro do campo de ação daqueles versados na técnica. Nas modalidades, a resina da cobertura externa e o iniciador solúvel em água podem estar em uma emulsão que inclui qualquer tensoativo descrito acima. O iniciador solúvel em água pode, nas modalidades, ser dissolvido em água e adicionado à resina utilizada para formar o revestimento e a cobertura externa subsequente, opcionalmente em uma pasta semifluida que inclui qualquer tensoativo descrito acima como adequado para formar uma resina. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas à dita emulsão, de modo que a resina de poliéster reticule na presença do iniciador solúvel em água e forme uma cobertura externa sobre os agregados formados.

COALESCÊNCIA

[0062] Após a agregação até o tamanho de partícula desejado e a adição dos componentes da resina da cobertura externa com os iniciadores solúveis em água descritos acima, que podem ser opcionalmente reticulados ou parcialmente reticulados antes da coalescência, as partículas podem então ser coalescidas até o formato final desejado, com reticulação adicional em algumas modalidades, resultando em partículas reticuladas. A coalescência sendo atingida, por exemplo, aquecendo-se a mistura até uma temperatura de cerca de 45°C a cerca de 100°C, nas modalidades de cerca de 55°C a cerca de 99°C, e/ou aumentando-se a agitação, por exemplo, para de cerca de 400 rpm até cerca de 1.000 rpm, nas modalidades de cerca de 500 rpm até cerca de 800 rpm. A coalescência pode ser efetuada durante um período de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, nas modalidades de cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas. Podem ser usadas temperaturas maiores ou menores, sendo entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante.

[0063] Por exemplo, pode ser desejável, nas modalidades, permitir que a reação de reticulação que forma a cobertura externa, ou a reticulação das resinas no núcleo, ocorra antes da coalescência, em uma temperatura próxima à temperatura utilizada para a coalescência das partículas de toner. Em outras modalidades, a reação de reticulação da resina no núcleo, na cobertura externa, ou em ambos, pode ocorrer inteira ou parcialmente durante a coalescência nas temperaturas e nos tempos descritos acima para a coalescência. Nas modalidades, as condições de reação para a formação da cobertura externa podem ser ajustadas, dependendo dos componentes utilizados para formar a cobertura externa. Assim, durante a etapa de coalescência do toner, a reticulação adicional de uma resina de poliéster insaturada (onde a reticulação começou antes da coalescência), nas modalidades um poliéster amorfo da fórmula I acima descrita, pode ser ajustada alterando-se a temperatura e o tempo de reação. Por exemplo, um iniciador solúvel em água, tal como o persulfato de amônio, pode ter uma meia vida ($t_{1/2}$) de cerca de 10 horas em torno de 80°C, enquanto que o persulfato de potássio pode ter uma meivida de cerca de 10 horas em torno de 60°C. Assim, em algumas modalidades, uma temperatura mais baixa pode ser utilizada com um iniciador solúvel em água tal como o persulfato de potássio, ou uma temperatura mais alta pode ser utilizada com um iniciador solúvel em água tal como o persulfato de amônio.

[0064] Em outras modalidades, a reticulação da resina amorfa no núcleo, na cobertura externa, ou em ambos, pode ocorrer após a coalescência por aquecimento das partículas até uma temperatura de cerca de 70°C a cerca de 100°C, nas modalidades de cerca de 75°C a cerca de 95°C. As partículas reticuladas resultantes, que podem ser adequadas para uso como partículas de toner, assim incluem os produtos de reação obtidos por contato da resina amorfa com o iniciador

solúvel em água, incluindo uma resina amorfa reticulada.

[0065] A reticulação das resinas no núcleo, o revestimento de resina usado para formar uma cobertura externa, ou ambos, podem, nas modalidades, ocorrer enquanto se coalesce os agregados maiores dentro do revestimento de resina para formar uma pluralidade de partículas reticuladas que possuem um núcleo e uma cobertura externa.

[0066] Após a agregação e/ou a coalescência, a mistura pode ser esfriada até a temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O esfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método adequado de esfriamento pode incluir a introdução de água fria em uma camisa em torno do reator. Após o esfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água, e então secadas. A secagem pode ser efetuada por qualquer método adequado para secagem, incluindo, por exemplo, a liofilização.

[0067] As partículas de toner que têm uma cobertura externa da presente descrição podem ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, nas modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C.

[0068] Como a resina de poliéster utilizada para formar a cobertura externa reticulou-se e formou um gel, a resina da cobertura externa pode ser capaz de impedir que qualquer resina cristalina no núcleo migre para a superfície do toner. Além disso, os toners da presente descrição, que têm resinas de poliéster parcialmente reticuladas na cobertura externa, podem exibir brilho de pico reduzido, nas modalidades de cerca de 20 unidades de brilho Gardner (ggu) a cerca de 100 ggu, em outras modalidades de cerca de 40 ggu a cerca de 80 ggu, o que pode ser desejável para a reprodução de texto e imagens, visto que alguns usuários não aceitam um alto brilho e o diferencial que pode ocorrer entre baixo brilho e alto brilho.

ADITIVOS

[0069] Nas modalidades, as partículas de toner podem também 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, nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 3 por cento, em peso, do toner. Os exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem os compostos de amônio que incluem os halogenetos de alquil piridínio; os bissulfatos; os compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº 4.298.672, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade; as composições orgânicas de sulfato e sulfonato, incluindo aquelas descritas na Patente U.S. Nº 4.338.390, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade; os tetrafluorboratos de cetil piridínio; o metil diestearil dimetil sulfato de amônio; os sais de alumínio tais como BONTRON E84[®] ou E88[®] (Hodogaya Chemical); as suas combinações, e similares. Tais agentes de controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina da cobertura externa descrita acima ou depois da aplicação da resina da cobertura externa.

[0070] Também podem ser combinadas com as partículas de toner as partículas de aditivos externas, as quais incluem os aditivos que auxiliam o fluxo, aditivos estes que podem estar presentes sobre a superfície das partículas de toner. Os exemplos destes aditivos incluem os óxidos de metais, tais como o óxido de titânio, o óxido de silício, o óxido de estanho, as suas misturas, e similares; as sílicas coloidais e amorfas, tais como AEROSIL[®], os sais de metais e os sais de metais de ácido graxos, incluindo o estearato de zinco, os óxidos de alumínio, os óxidos de cério, e as suas misturas. Cada um destes aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento, em peso, a cerca de 5 por cento, em peso, do toner, nas modalidades de

cerca de 0,25 por cento, em peso, a cerca de 3 por cento, em peso, do toner. Os aditivos adequados incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507, cujas descrições de cada uma são, pelo presente, incorporadas por referência em sua totalidade. Novamente, estes aditivos podem ser aplicados simultaneamente com a resina da cobertura externa descrita acima ou após a aplicação da resina da cobertura externa.

[0071] Nas modalidades, os toners da presente descrição podem ser utilizados como toners de fusão ultrabaixa (ULM). Nas modalidades, as partículas de toner secas que tem uma cobertura externa da presente descrição podem, excluindo os aditivos de superfície externos, ter as seguintes características:

(1) Diâmetro médio de volume (também referido como "diâmetro de partícula médio de volume") de cerca de 3 a cerca de 25 μm , nas modalidades de cerca de 4 a cerca de 15 μm , em outras modalidades de cerca de 5 a cerca de 12 μm .

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

(3) Circularidade de cerca de 0,9 a cerca de 1, nas modalidades de cerca de 0,93 a cerca de 0,98 (medida com, por exemplo, um analisador Sysmex FPIA 2100).

[0072] As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer técnica e aparelho adequados. O diâmetro de partícula médio de volume D_{50v} , a GSDv, e a GSDn podem ser medidos por meio de um instrumento de medição, tal como o Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. A amostragem representativa pode ocorrer como se segue: uma pequena quantidade de amostra de toner, cerca de 1 grama, pode ser

obtida e filtrada através de uma peneira de 25 micrometros, então colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a amostra então corrida em um Beckman Coulter Multisizer 3.

[0073] Os toners produzidos de acordo com a presente descrição podem possuir excelentes características de carregamento quando expostos às condições extremas de umidade relativa (RH). A zona de baixa umidade (zona C) pode ser cerca de 10°C/15% de RH, enquanto que a zona de alta umidade (zona A) pode ser cerca de 28°C/85% de RH. Os toners da presente descrição podem possuir uma razão de carga de toner original por massa (Q/M) de cerca de -3 µC/g a cerca de -35 µC/g, nas modalidades de cerca de -4 µC/g a cerca de -30 µC/g, e uma carga triboelétrica final após a mistura de aditivos de superfície de -5 µC/g a cerca de -50 µC/g, nas modalidades de cerca de -15 µC/g a cerca de -40 µC/g.

[0074] De acordo com a presente descrição, o carregamento das partículas de toner pode ser aumentado, de modo que menos aditivos de superfície possam ser requeridos, e o carregamento final de toner possa, assim, ser mais alto para atender as exigências de carregamento da máquina.

REVELADORES

[0075] As partículas de toner podem ser formuladas em uma composição de revelador. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas de veículo para obter uma composição de revelador de dois componentes. A concentração de toner no revelador pode ser de cerca de 1% a cerca de 25%, em peso, do peso total do revelador, nas modalidades de cerca de 2% a cerca de 15%, em peso, do peso total do revelador.

VEÍCULOS

[0076] Os exemplos de partículas de veículo que podem ser

utilizadas para misturar com o toner incluem as partículas que são capazes de obter de modo triboelétrico uma carga de polaridade oposta àquela das partículas de toner. Os exemplos ilustrativos de partículas de veículo adequadas incluem o zircônio granular, o silício granular, o vidro, o aço, o níquel, as ferritas, as ferritas de ferro, o dióxido de silício, e similares. Os outros veículos incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.847.604, 4.937.166, e 4.935.326.

[0077] As partículas de veículo selecionadas podem ser usadas com ou sem um revestimento. Nas modalidades, as partículas de veículo podem incluir um núcleo com um revestimento sobre ele, o qual pode ser formado a partir de uma mistura de polímeros que não estejam em proximidade direta a ele na série triboelétrica. O revestimento pode incluir os fluorpolímeros, tais como as resinas de poli(fluoreto de vinilideno), os terpolímeros de estireno, metacrilato de metila, e/ou os silanos, tais como o trietóxi silano, os tetrafluoretilenos, outros revestimentos conhecidos e similares. Por exemplo, podem ser usados revestimentos contendo o poli(fluoreto de vinilideno), disponível, por exemplo, como KYNAR 301F[®], e/ou o poli(metacrilato de metila), por exemplo, tendo um peso molecular médio ponderal de cerca de 300.000 a cerca de 350.000, tal como comercialmente disponível da Soken. Nas modalidades, o poli(fluoreto de vinilideno) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) podem ser misturados em proporções de cerca de 30 a cerca de 70 % em peso para cerca de 70 a cerca de 30 % em peso, nas modalidades de cerca de 40 a cerca de 60 % em peso para cerca de 60 a cerca de 40 % em peso. O revestimento pode ter um peso de revestimento de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 5%, em peso, do veículo, nas modalidades de cerca de 0,5 a cerca de 2%, em peso, do veículo.

[0078] Nas modalidades, o PMMA pode opcionalmente ser copolimerizado com qualquer comonômero desejado, desde que o

copolímero resultante conserve um tamanho de partícula adequado. Os comonômeros adequados podem incluir as monoalquil ou dialquil aminas, tais como um metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de di-isopropilaminoetila, ou metacrilato de t-butilaminoetila, e similares. As partículas de veículo podem ser preparadas por mistura do núcleo do veículo com o polímero, em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 10 por cento em peso, nas modalidades de cerca de 0,01 por cento a cerca de 3 por cento em peso, com base no peso das partículas de veículo revestidas, até a sua aderência ao núcleo do veículo por impactação mecânica e/ou atração eletrostática.

[0079] Podem ser usados diversos meios adequados efetivos para aplicar o polímero à superfície das partículas de núcleo de veículo, por exemplo, a mistura de rolos em cascata, o rolamento, a moagem, a agitação, a pulverização por nuvem de pó eletrostática, o leito fluidizado, o processamento eletrostático de disco, a cortina eletrostática, as suas combinações, e similares. A mistura das partículas de núcleo de veículo e do polímero pode então ser aquecida para capacitar que o polímero derreta e se funda às partículas de núcleo de veículo. As partículas de veículo revestidas podem então ser esfriadas e, após isso, classificadas até um tamanho de partícula desejado.

[0080] Nas modalidades, os veículos adequados podem incluir um núcleo de aço, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 100 μm de tamanho, nas modalidades de cerca de 50 a cerca de 75 μm de tamanho, revestido com cerca de 0,5% a cerca de 10%, em peso, nas modalidades de cerca de 0,7% a cerca de 5%, em peso, de uma mistura polimérica condutora que inclui, por exemplo, o acrilato de metila e o negro-de-fumo, usando o processo descrito nas Patentes U.S. N^{os} 5.236.629 e 5.330.874.

[0081] As partículas de veículo podem ser misturadas com as

partículas de toner em diversas combinações adequadas. As concentrações podem ser de cerca de 1% a cerca de 20%, em peso, da composição de toner. Entretanto, podem ser usadas porcentagens diferentes de toner e veículo para atingir uma composição de revelador com as características desejadas.

FORMAÇÃO DE IMAGENS

[0082] Os toners podem ser utilizados para processos eletrostatográficos ou xerográficos, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº 4.295.990, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade. Nas modalidades, qualquer tipo conhecido de sistema de revelação de imagem pode ser usado em um dispositivo revelador de imagem, incluindo, por exemplo, a revelação por escova magnética, a revelação de um único componente por salto, a revelação sem varredura híbrida (HSD), e similares. Estes sistemas de revelação e sistemas similares estão dentro do campo de ação daqueles versados na técnica.

[0083] Os processos de formação de imagens incluem, por exemplo, a preparação de uma imagem com um dispositivo xerográfico, que inclui um componente de carregamento, um componente de formação de imagem, um componente fotocondutor, um componente revelador, um componente de transferência, e um componente de fusão. Nas modalidades, o componente de revelação pode incluir um revelador preparado por mistura de um veículo com uma composição de toner descrita neste documento. O dispositivo xerográfico pode incluir uma impressora de alta velocidade, uma impressora de alta velocidade preta e branca, uma impressora colorida, e similar.

[0084] Assim que a imagem for formada com os toners/reveladores através de um método de revelação de imagem, tal como qualquer um dos métodos antes mencionados, a imagem pode então ser transferida para um meio receptor de imagem, tal como o papel e similar. Nas

modalidades, os toners podem ser usados na revelação de uma imagem em um dispositivo revelador de imagens utilizando um membro de cilindro do fusor. Os membros de cilindro de fusor são dispositivos de fusão de contato que estão dentro do campo de ação daqueles versados na técnica, em que calor e pressão a partir do cilindro podem ser usados para fundir o toner ao meio receptor de imagem. Nas modalidades, o membro de fusor pode ser aquecido até uma temperatura acima da temperatura de fusão do toner, por exemplo, até temperaturas de cerca de 70°C a cerca de 160°C, nas modalidades de cerca de 80°C a cerca de 150°C, em outras modalidades de cerca de 90°C a cerca de 140°C, depois ou durante a fusão sobre o substrato receptor de imagem.

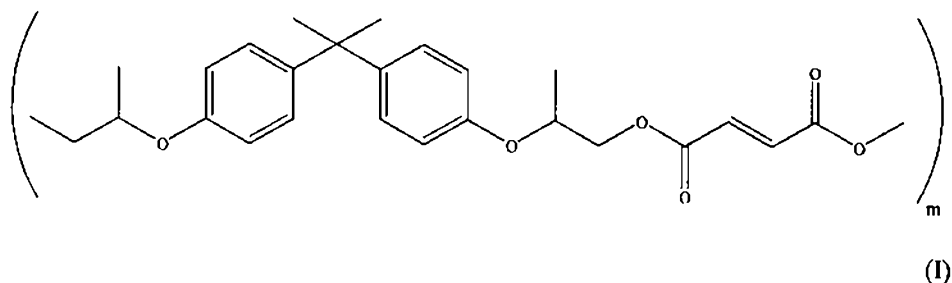
[0085] Nas modalidades onde a resina de toner for reticulável, tal reticulação pode ser efetuada em qualquer modo adequado. Por exemplo, a resina de toner pode ser reticulada durante a fusão do toner ao substrato, onde a resina de toner é reticulável na temperatura de fusão. A reticulação pode também ser efetuada por aquecimento da imagem fundida até uma temperatura na qual a resina de toner seja reticulada, por exemplo, em uma operação de pós-fusão. Nas modalidades, a reticulação pode ser efetuada em temperaturas de cerca de 160°C ou menos, nas modalidades de cerca de 70°C a cerca de 160°C, em outras modalidades de cerca de 80°C a cerca de 140°C.

[0086] Os Exemplos a seguir estão sendo apresentados para ilustrar as modalidades da presente descrição. Estes Exemplos são pretendidos para serem ilustrativos somente e não são pretendidos para limitar o escopo da presente descrição. Também, as partes e as porcentagens são em peso, a não ser que de outro modo indicado. Conforme usada neste documento, a "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

EXEMPLOS

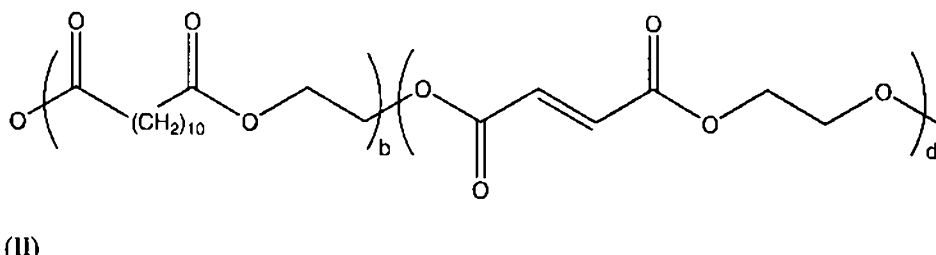
EXEMPLO COMPARATIVO 1

[0087] Aproximadamente 397,99 gramas de uma resina amorfa linear em uma emulsão (cerca de 17,03% em peso de resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. A resina amorfa linear era da seguinte fórmula:



[0088] em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000, e foi produzida seguindo os procedimentos descritos na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência.

[0089] Aproximadamente 74,27 gramas de uma resina de poliéster cristalino insaturado ("UCPE"), composta de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:



[0090] em que b é de 5 a 2000 e d é de 5 a 2000, em uma emulsão (cerca de 19,98% em peso de resina), sintetizada seguindo os procedimentos descritos na Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição é, pelo presente, incorporada por referência em sua totalidade, e cerca de 29,24 gramas de um pigmento de ciano, Pigment Blue 15:3, (aproximadamente 17% em peso), foram adicionados ao béquer. Aproximadamente 36 gramas de $Al_2(SO_4)_3$ (cerca de 1% em peso) foram adicionados como um flocoso, sob homogeneização, misturando-se a mistura em torno de 3000 a 4000

rpm.

[0091] A mistura foi subsequentemente transferida para um reator Buchi de 2 litros, e aquecida até cerca de 45°C para a agregação e misturada em uma velocidade de cerca de 750 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com um Contador Coulter até que o tamanho das partículas atingisse um tamanho de partícula de volume médio de cerca de 6,83 μm , com uma Distribuição de Tamanho Geométrico ("GSD") de cerca de 1,21. Aproximadamente 198,29 gramas da emulsão acima mencionada com a resina de fórmula I foram então adicionados às partículas, para formar uma cobertura externa sobre elas, resultando em partículas que possuíam uma estrutura de núcleo/cobertura externa com um tamanho de partícula médio de cerca de 8,33 μm , e uma GSD de cerca de 1,21.

[0092] Após isso, o pH da pasta de reação semifluida foi aumentado para cerca de 6,7 por adição de NaOH, seguida pela adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base no toner seco) para congelar, ou seja, interromper, o crescimento do toner. Após interromper o crescimento do toner, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 69°C e mantida nesta temperatura por cerca de 1 hora, para a coalescência.

[0093] As partículas de toner resultantes tinham um tamanho de partícula de volume médio final de cerca de 8,07, uma GSD de cerca de 1,22, e uma circularidade de cerca de 0,976.

[0094] A pasta semifluida de toner foi então esfriada para a temperatura ambiente, separada por peneiramento (utilizando uma peneira de 25 μm) e filtrada, seguido por lavagem e liofilização.

EXEMPLO 1

[0095] Aproximadamente 398,46 gramas da resina amorfa linear de fórmula I do Exemplo Comparativo 1 acima descrito em uma emulsão (aproximadamente 17,01% em peso de resina) foram adicionados a um béquer de 2 litros. Aproximadamente 82,9 gramas da resina de CPE

insaturado de fórmula II do Exemplo Comparativo 1 acima descrito em uma emulsão (cerca de 17,9% em peso de resina), e cerca de 29,24 gramas de pigmento de ciano, Pigment Blue 15:3, (aproximadamente 17% em peso), foram adicionados ao béquer. Aproximadamente 35,84 gramas de $Al_2(SO_4)_3$ (cerca de 1% em peso) foram adicionados como um flocoso, sob homogeneização, misturando-se a mistura em torno de 3000 a cerca de 4000 rpm.

[0096] A mistura foi subsequentemente transferida para um reator Buchi de 2 litros, e aquecida até cerca de 45°C, para a agregação, com mistura em torno de 750 rpm. O tamanho de partícula foi monitorado com um Contador Coulter até que o tamanho das partículas atingisse um tamanho de partícula de volume médio de cerca de 6,97 μm , com uma GSD de cerca de 1,22.

[0097] Uma mistura de cerca de 198,52 gramas da resina amorfa linear de fórmula I do Exemplo Comparativo 1 acima descrito, em uma emulsão (cerca de 17,01% em peso), com cerca de 3,36 gramas de persulfato de potássio, foi então adicionada às partículas, em torno de 44,4°C, para formar uma cobertura externa, seguido por aquecimento para cerca de 50,3°C durante cerca de 2 horas, com as partículas de núcleo/cobertura externa resultantes tendo um tamanho de partícula médio de cerca de 8,77 μm , GSD 1,21.

[0098] Após isso, o pH da pasta de reação fluida foi aumentado para cerca de 6,3 pela adição de NaOH, seguida pela adição de cerca de 0,45 pph de EDTA (com base no toner seco) para congelar, ou seja, interromper, o crescimento do toner. Após interromper o crescimento do toner, a mistura de reação foi aquecida para cerca de 69°C e o pH da pasta de reação semifluida foi reduzido para cerca de 6,2 usando uma solução de HNO_3 a 0,3M. A pasta semifluida foi então aquecida para cerca de 90°C por cerca de 2 horas, para assegurar que a reticulação tivesse ocorrido. O pH da pasta de reação semifluida foi mantido a partir

de cerca de 6 até cerca de 6,3 pela adição da solução de NaOH.

[0099] O toner resultante tinha um tamanho de partícula de cerca de 8,41, uma GSDv de cerca de 1,25, e uma circularidade de cerca de 0,98. A pasta semifluida de toner foi então esfriada para a temperatura ambiente, separada por peneiramento (utilizando uma peneira de 25 μm) e filtrada, seguida por lavagem e liofilização.

[00100] A reologia do toner produzido foi determinada utilizando um método de fases de temperatura dinâmico com um Reômetro SR 5000 Dynamic Stress (comercialmente disponível da Maple instrument Inc.).

[00101] O brilho de impressão (unidades de brilho Gardner ou "ggu") foi medido usando um medidor de brilho Gardner 75° BYK para as imagens do toner que tinham sido fundidas em uma faixa de temperaturas do cilindro do fusor de cerca de 120°C a cerca de 210°C (o brilho da amostra era dependente do toner, da massa de toner por área unitária, do substrato de papel, do cilindro do fusor, e da temperatura do cilindro do fusor).

[00102] Conforme pode ser visto na Figura 1, as medições de reologia que comparam o toner de controle e o toner da presente descrição claramente demonstram que a reticulação da resina da cobertura externa ocorreu durante o processo de preparação do toner do Exemplo, 1, que incluiu a presença do iniciador solúvel em água. Conforme pode ser visto na Figura 2, as curvas de brilho demonstram que o brilho foi dramaticamente reduzido por reticulação *in situ* da cobertura externa do toner durante o processo de preparação do toner do Exemplo 1, utilizando um iniciador solúvel em água, em comparação com o toner de controle.

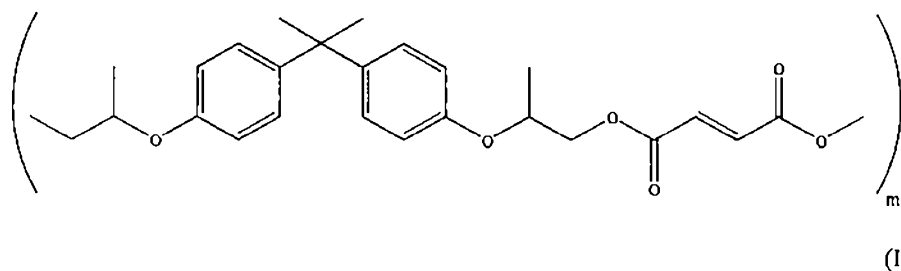
[00103] Será apreciado que diversas das características e funções acima descritas e outras características e funções, ou suas alternativas, podem ser combinadas de modo desejável em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que diversas alternativas,

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

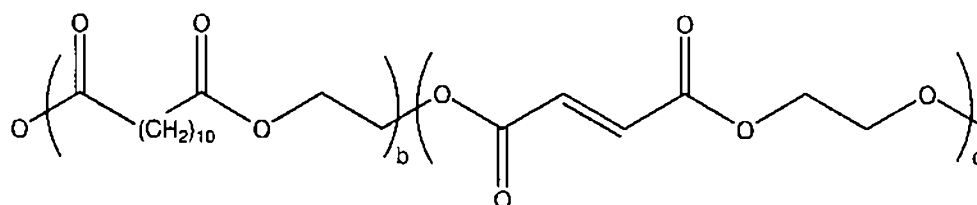
REIVINDICAÇÕES

1. Toner, caracterizado pelo fato de que compreende:

um núcleo que compreende pelo menos uma resina amorfa sendo uma resina de poli(bisfenol A propoxilado cofumarato) que apresenta a Fórmula (I), e pelo menos uma resina cristalina composta por etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodióico e ácido fumárico, com a seguinte Fórmula:



em que m é de 5 a 1000,



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

uma cobertura externa que compreende pelo menos uma resina amorfa que apresenta a Fórmula (I) parcialmente reticulada com pelo menos um iniciador solúvel em água;

em que o parcialmente reticulado pode significar que 1% a 99% da resina da Fórmula (I) é reticulada.

2. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o iniciador solúvel em água é selecionado a partir do grupo compreendendo persulfato de potássio, persulfato de amônio, persulfato de sódio, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dicloridrato, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]dissulfato desidrato, 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)dicloridrato, 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-

2-metilpropionamidina]hidrato, 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxi-etil)-2-imidazolin-2-il]propano}dicloridrato, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano)dicloridrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], e suas combinações, e em que o iniciador solúvel em água está presente em uma quantidade de 0,05% em peso a 20% em peso da resina.

3. Toner, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o núcleo compreende ainda um ou mais ingredientes selecionados do grupo que consiste em corantes, ceras, produtos de reação de iniciadores solúveis em água com a resina amorfa e combinações dos mesmos.

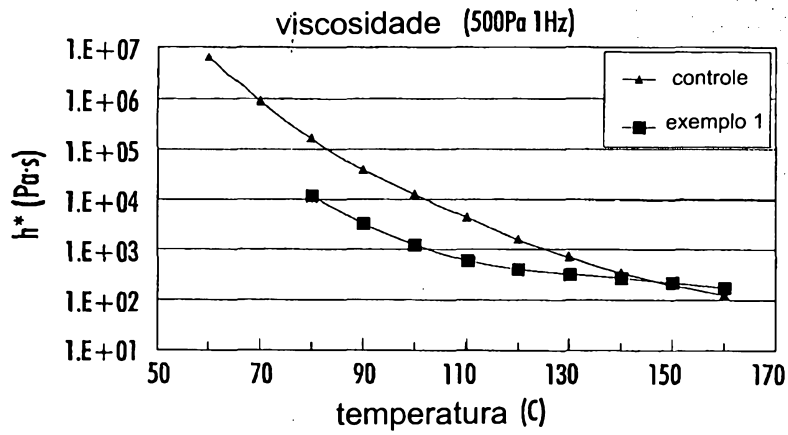


FIG. 1

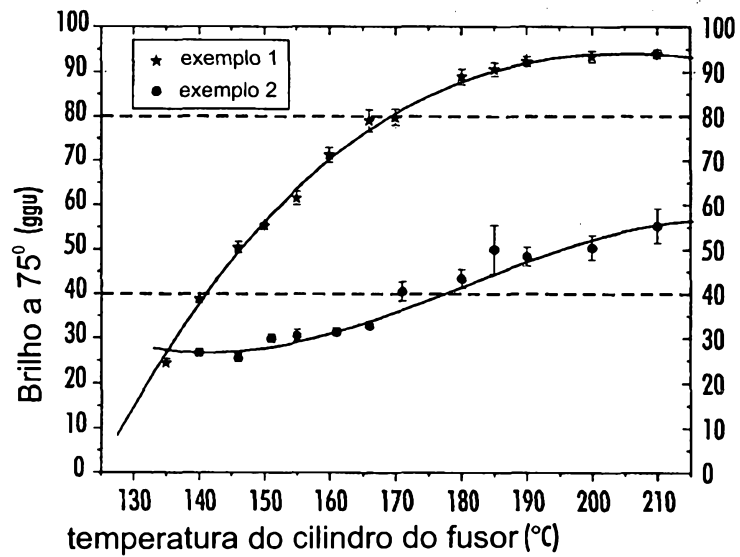


FIG. 2