

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

(21) **PI0904004-8 A2**

(22) Data de Depósito: 06/10/2009
(43) Data da Publicação: 20/07/2010
(RPI 2063)



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

(54) Título: **TONER CONTENDO NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES**

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2008 US 12/245,820

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Daryl W. Vanbesien, Gabriel Iftime, Jordan Wosnick, Maria Birau, Peter M. Kazmaier

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a método para a preparação de toners que incluam pelo menos uma composição de partículas de pigmento fluorescente em nanoescala e/ou uma composição de nanopartículas orgânicas fluorescentes. As partículas são incorporadas na emulsão de toner e usadas na preparação do toner mediante agregação em emulsão. Esses toners podem ter um núcleo e/ou um invólucro, e os compósitos de argila podem ser incluídos no núcleo, invólucro ou em ambos. A composição de nanopartículas orgânicas fluorescentes incluem uma matriz polimérica obtida por um processo de látex EA modificado e/ou polimerização em emulsão e um ou mais corantes fluorescentes, e a composição de partículas de pigmento fluorescente em nanoescala inclui moléculas de pigmento com pelo menos uma porção funcional, e um composto estabilizador estericamente volumoso que inclua pelo menos um grupo funcional, a porção funcional do pigmento se associando não-covalentemente ao grupo funcional do estabilizador, e a presença do estabilizador associado limita a extensão do crescimento e agregação das partículas, fornecendo partículas de pigmento dimensionadas em nanoescala.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**TONER**
CONTENDO NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES".

SUMÁRIO

5 A presente invenção refere-se a *toners* e, em particular, *toners* incluindo nanopartículas fluorescentes, para proporcionar a qualidade de impressão desejada.

A presente descrição apresenta um método para a preparação de partículas de *toner*, o método compreendendo:

10 (i) a emulsificação de uma resina de poliéster amorfa e/ou cristalina insaturada;

(ii) a adição a ela de uma dispersão de corante, opcionalmente uma dispersão de cera e tensoativo;

15 (iii) a adição a ela de um coagulante como um ácido, haleto de metal ou sulfato de metal, com uma homogeneização de cerca de 2.000 a cerca de 10.000 rpm e, opcionalmente, ajuste do pH da mistura de cerca de 7 a cerca de 2,5, gerando, dessa forma, compósitos agregados de cerca de 1 a cerca de 4 microns de diâmetros;

20 a adição da composição de nanopartículas fluorescentes, em que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma partícula de pigmento fluorescente em nanoescala;

(iv) o aquecimento da mistura agregada a uma temperatura de cerca de 30 a cerca de 50 graus centígrados, para gerar um compósito agregado com um tamanho de partícula de cerca de 3 a cerca de 11 microns de diâmetro;

25 (v) o ajuste do pH de cerca de 6 a cerca de 9, para congelar o tamanho da partícula do compósito de *toner* e, opcionalmente, a adição de um agente sequestrante de metal, como sal sódico de ácido etilenodiamina tetraacético;

30 (vi) o aquecimento do compósito agregado a uma temperatura de cerca de 63 a cerca de 90 graus centígrados e, opcionalmente, o ajuste do pH de cerca de 8 a cerca de 5,5, para resultar em partículas de *toner* coalescidas; e

(vii) a lavagem e secagem das partículas de *toner*.

A presente descrição também apresenta uma composição de *toner* compreendendo:

- 5 uma resina polimérica insaturada;
- um corante opcional;
- uma cera opcional;
- um coagulante opcional; e
- uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a
- 10 composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma partícula de
- pigmento fluorescente em nanoescala.

MODALIDADES

Em algumas modalidades, a composição de *toner* compreende partículas de *toner* compostas por pelo menos uma resina polimérica em emulsão de látex e nanopartículas fluorescentes.

- 15 Especificamente, composições de *toner* compreendendo partículas de *toner* compostas por pelo menos uma resina polimérica em emulsão de látex e nanopartículas fluorescentes. Modalidades adicionais se refere a processos de emulsão/agregação para a preparação de composições de *toner*.

- 20 Especificamente, as modalidades refere-se a processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de partículas de *toner* que incluam nanopartículas fluorescentes. Nesse processo, por exemplo, a resina é preparada como uma dispersão à base de água de partículas poliméricas de tamanho genericamente submicrométrico (látex polimérico), que
- 25 são, então, agregadas com nanopartículas fluorescentes e/ou outros aditivos, que também podem estar na forma de partículas submicrométricas, no tamanho desejado e são, então, coalescidas para produzir partículas de *toner*.

- 30 Composições de *toner* de acordo com as modalidades descritas compreendem uma resina formadora de película sólida, nanopartículas fluorescentes e, opcionalmente, também contendo um ou mais aditivos, como látex em gel, magnetitas, floclulantes, corantes, agentes de cura, ceras, aditi-

vos de carga, agentes promotores do escoamento, agentes de controle de escoamento, plastificantes, estabilizadores, agentes antigases, antioxidantes, agentes absorvedores de UV, estabilizadores de luz, cargas e outros.

5 As partículas de pigmento fluorescente em nanoescala utilizadas na presente descrição são uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma partícula de pigmento fluorescente em nanoescala tem:

um pigmento com pelo menos uma porção funcional, e
pelo menos um composto estabilizador estericamente volumoso,
10 cada um com pelo menos um grupo funcional, em que a porção funcional no pigmento se associa de maneira não-covalente com o grupo funcional do estabilizador.

Materiais específicos para essa modalidade incluem partículas de pigmento de benzotioxanteno em nanoescala, e métodos para a produção dessas partículas de pigmento de benzotioxanteno em nanoescala.
15

Partículas de pigmento de benzotioxanteno, quando apropriadamente sintetizadas com as condições e estabilizadores exemplificativos aqui apresentados nas modalidades, terão uma distribuição de tamanhos de partículas em nanoescala e uma razão de aspecto de partícula (comprimento:largura) mais regulares, esta última sendo de cerca de menos de 5:1 a
20 cerca de 1:1, com o comprimento de partícula médio de menos de cerca de 500 nm, ou menos de cerca de 150 nm ou menos de cerca de 100 nm, conforme medido em imagens de TEM; e uma largura de partícula média de menos de cerca de 100 nm, em menos de cerca de 30 nm ou menos de cerca de 20 nm, conforme medido em imagens de TEM.
25

Uma vantagem dos processos e composições desta descrição é que proporcionam a capacidade de se ajustar o tamanho da partícula e a composição para a aplicação de uso final desejada do pigmento de benzotioxanteno. Em algumas modalidades, quando tanto o tamanho da partícula,
30 quanto a distribuição de tamanhos de partículas das partículas de pigmento diminuem, as partículas se tornam mais transparentes. De preferência, isso leva a uma pureza de cor global mais elevada das partículas de pigmento

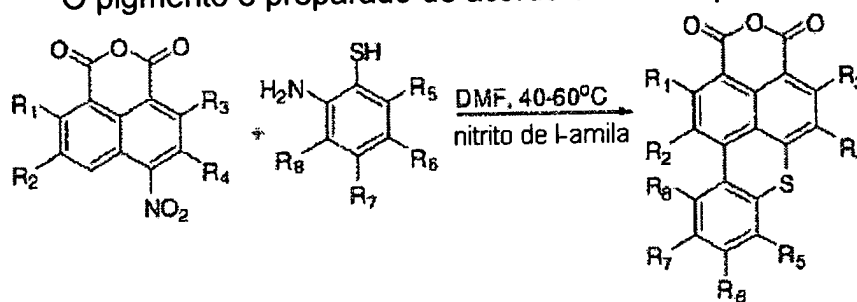
quando são dispersadas em vários meios mediante revestimento, pulverização, jateamento, extrusão e outros.

Um estabilizador estérico pode ter um potencial de se associar às porções funcionais do pigmento e/ou do precursor do pigmento, por exemplo, mediante pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e empilhamento π dos anéis aromáticos, de modo que ocorra uma cristalização controlada das partículas de nanopigmento. O estabilizador estérico fornece um grupo funcional que seja uma parte complementar da porção funcional do pigmento e/ou precursor do pigmento. O termo "complementar", conforme usado na expressão "porção funcional complementar do estabilizador", indica que a porção funcional complementar é capaz de ligação química não-covalente, como "pontes de hidrogênio", com a porção funcional do pigmento orgânico e/ou porção funcional do precursor do pigmento. A carga de estabilizador estérico na reação pode variar entre 5 e cerca de 300% em mols, como de cerca de 10 a 150% em mols ou cerca de 20 a 70% em mols para o pigmento.

A porção funcional do pigmento/precursor de pigmento orgânico pode ser qualquer porção adequada capaz de ligação não-covalente com a porção funcional complementar do estabilizador. Para o pigmento, porções funcionais ilustrativas incluem, mas não se limita a, as seguintes: grupos carbonila ($C=O$); vários grupos contendo enxofre, por exemplo, sulfetos, sulfonas, sulfóxidos e outros; e grupos amino substituídos. Para o precursor do pigmento, as porções funcionais incluem, mas não se limitam a, grupos ácido carboxílico ($COOH$), grupos éster ($COOR$), em que R é qualquer hidrocarboneto), grupos anidrido e grupos amida.

Precusores representativos incluem anidridos de naftaleno e anilinas substituídos, conforme indicado no Esquema 1 abaixo. As porções funcionais R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 podem estar presentes em qualquer posição no anel aromático naftaleno e anilina, como *orto*, *meta* ou *para*; podem ser diferentes ou iguais entre si e incluem, mas não se limitam a, qualquer combinação dos seguintes grupos funcionais: H, metila, metóxi e carbonila.

O pigmento é preparado de acordo com o Esquema 1



Esquema 1. Síntese de anidrido benzo[k,l] tioxanteno-3,4-dicarboxílico

Exemplos ilustrados dessas porções funcionais incluem: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$, qualquer alquila, qualquer arila; $R_1 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_2 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_3 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_5 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_6 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = H$; $R_7 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_8 = H$; $R_8 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$; $R_1 = R_2 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_3 = R_2 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_3 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_4 = R_2 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_1 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_3 = R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_2 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, $R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, $CH=O$, R_5

= CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, R₆ = R₇ = R₈ = H; R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, CH=O, R₆ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, R₅ = R₇ = R₈ = H; R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, CH=O, R₇ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, R₅ = R₆ = R₈ = H; e R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, CH=O, R₈ = CH₃, qualquer alquila, qualquer arila, O-alquila, O-arila, R₅ = R₆ = R₇ = H.

A porção funcional complementar do estabilizador pode ser qualquer porção capaz de ligação não-covalente com a porção funcional do estabilizador. Compostos ilustrativos contendo porções funcionais complementares incluem, mas não se limitam a, as seguintes classes: tais como ácidos beta-amino carboxílicos e seus ésteres contendo grandes porções aromáticas, como fenila, benzila, naftila e similares, cadeias alifáticas lineares longas ou ramificadas, como aquelas que possuem de cerca de 5 a cerca de 20 carbonos, como pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, undecila e similares; ácidos beta-hidróxi carboxílicos e seus ésteres contendo cadeias alifáticas lineares longas, cíclicas ou ramificadas, como aquelas que possuem de 5 a cerca de 60 carbonos, como pentila, hexila, ciclo-hexila, heptila, octila, nonila, decila, undecila e similares; ésteres de sorbitol com ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa, como ácido láurico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico; compostos poliméricos, como polivinilpirrolidona, poli(1-vinilpirrolidona)-enxerto-(1-hexadeceno), poli(1-vinilpirrolidona)-enxerto-(1-triaconteno) e poli(1-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico).

O grupo estericamente volumoso do estabilizador pode ser qualquer porção adequada que limite a extensão da auto-montagem da partícula a partículas nanodimensionadas. "Grupo estericamente volumoso" é um termo relativo, que requer comparação com o tamanho do precursor/pigmento; um grupo particular pode ou não ser "estericamente volumoso", dependendo do tamanho relativo entre o grupo particular e o precursor/pigmento. Aqui, a expressão "estericamente volumoso" refere-se ao arranjo espacial de um grande grupo fixado a uma molécula.

Estabilizadores para permitir partículas nanodimensionadas incluem, mas não se limitam a, os seguintes: mono e triésteres de sorbitol (SPAN®'s) com ácido palmítico (SPAN® 40), ácido esteárico (SPAN® 60) e ácido oleico (SPAN® 85), em que a cadeia alifática do ácido é considerada estericamente volumosa; ésteres de ácido tartárico com ciclo-hexanol e Isofol 20, em que a porção de ciclo-hexano e a cadeia ramificada do Isofol são consideradas estericamente volumosas; polímeros com polivinilpirrolidona, poli(1-vinilpirrolidona)-enxerto-(1-hexadeceno), poli(1-vinilpirrolidona)-enxerto-(1-triaconteno), poli(1-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), em que a própria cadeia polimérica é considerada estericamente volumosa.

A ligação química não-covalente entre a porção funcional do precursor/pigmento e a porção funcional complementar do estabilizador é, por exemplo, proporcionada por forças de van der Waals, ligação iônica, pontes de hidrogênio e/ou ligação por empilhamento pi dos anéis aromáticos. A ligação não-covalente é ligação iônica e/ou ligações de hidrogênio, mas excluindo ligação por empilhamento pi dos anéis aromáticos. A ligação não-covalente pode ser predominante para ligação de hidrogênio ou pode ser predominantemente por ligação de empilhamento pi dos anéis aromáticos, em que o termo "predominantemente" indica, nesse caso, a natureza dominante da associação do estabilizador com a partícula de pigmento.

Qualquer agente adequado pode ser usado para solubilizar completamente o pigmento, submetendo a solução a condições que reprecipitem o pigmento solubilizado em partículas nanodimensionadas. Exemplos representativos incluem, mas não se limitam a, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácidos mono-, di- e tri-halo acéticos, como ácido trifluoroacético, ácido dicloroacético e similares, ácidos halogenados, como ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido polifosfórico, ácido bórico e várias misturas dos mesmos.

Qualquer meio líquido adequado pode ser usado para realizar a reprecipitação do pigmento de benzotioxanteno para fornecer partículas em nanoescala. Exemplos de meios líquidos adequados incluem, mas não se limitam a, os seguintes líquidos orgânicos: N-metil-2-pirrolidinona, sulfóxido de dimetila, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfolano, hexame-

tilfosforamida, entre outros.

Qualquer líquido que não dissolva o pigmento pode ser usado como um agente de precipitação opcional. Agentes de precipitação ilustrativos incluem, mas não se limitam a, álcoois, como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol; água; tetra-hidrofurano; acetato de etila; solventes de hidrocarboneto, como hexanos, tolueno, xilenos, e solventes Isopar; e misturas dos mesmos.

A carga de estabilizador estérico na reação pode variar entre cerca de 5 e cerca de 300% em mols, ou de cerca de 10 a cerca de 150% em mols ou de cerca de 20 a cerca de 70% em mols para o pigmento. Opcionalmente, a concentração de sólidos da partícula de pigmento em nanoescala na mistura precipitada final pode variar de 0,5% a cerca de 20% em peso, como de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso ou de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, mas o valor real também pode estar fora dessas faixas.

O pigmento de benzotioxanteno bruto é primeiro solubilizado em um líquido ácido, como ácido sulfúrico concentrado, que é, então, lentamente adicional sob agitação vigorosa a uma segunda solução compreendendo um solvente adequado e um composto estabilizador estérico e, opcionalmente, uma pequena quantidade de um agente tensoativo ou outro aditivo comum. Durante a adição, a temperatura é mantida em qualquer ponto de cerca de 0°C a cerca de 40°C, embora a reprecipitação do pigmento de benzotioxanteno para formar partículas em nanoescala possa ser mantida isotermicamente dentro ou fora dessa faixa de temperaturas, em uma modalidade, e, em outra modalidade, ou também se pode deixar que a temperatura durante a reprecipitação de pigmento de benzotioxanteno para formar partículas em nanoescala varie para cima e para baixo dentro ou fora dessa faixa de temperaturas.

Prepara-se ou se fornece uma primeira solução que compreende partículas de pigmento dissolvidas ou dispersadas em um ácido forte. O ácido forte pode ser, por exemplo, um ácido mineral, um ácido orgânico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos de ácidos minerais fortes incluem ácido sul-

fúrico, ácido nítrico, ácido perclórico, vários ácidos halogenídricos (como ácido clorídrico, ácido bromídrico e ácido fluorídrico), ácido fluorossulfônico, ácido clorossulfônico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido bórico, misturas dos mesmos e similares. Exemplos de ácidos orgânicos fortes incluem
5 ácido sulfônico orgânico, como ácido metanossulfônico e ácido toluenossulfônico, ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido cloroacético, ácido cianoacético, misturas dos mesmos e similares.

Essa primeira solução pode incluir o ácido forte em qualquer quantidade ou concentração desejável, de modo a permitir a dissolução ou
10 dispersão desejada das partículas de pigmento. A solução ácida contém pigmento em uma concentração de cerca de 0,5% a cerca de 20%, ou de cerca de 1% a cerca de 15%, ou de cerca de 2% a cerca de 10% em peso, embora os valores também possam estar fora dessas faixas.

Prepara-se ou se fornece uma segunda solução que compreende o estabilizador estérico. Estabilizadores estéricos adequados incluem aqueles acima descritos e podem incluir outros, como agentes tensoativos anteriormente descritos que tenham grupos funcionais que também interajam com as porções funcionais das partículas de pigmento para conferir uma estabilização adicional. O estabilizador estérico pode ser introduzido na forma de uma solução, em que o estabilizador estérico esteja dissolvido ou em
20 suspensão fina em um meio líquido adequado, como água ou solventes orgânicos polares como acetona, acetonitrila, acetato de etila, álcoois como metanol, etanol, isopropanol, éter dietílico, tetra-hidrofurano, N-metil-2-pirrolidinona, sulfóxido de dimetila, N,N-dimetilformamida, misturas dos
25 mesmos e similares. Um meio líquido adequado em uma modalidade é uma mistura de água e N-metil-2-pirrolidinona. Essas misturas podem conter água e N-metil-pirrolidinona em uma razão de cerca de 1:6 a cerca de 1:3, como de cerca de 1:4.

Um agente de precipitação, como aqueles acima descritos, também pode ser incorporado na segunda solução. Agentes de precipitação são líquido que não solubilizam o pigmento e incluem, mas não se limitam a, água, álcoois como metanol, etanol e isopropanol e várias misturas dos mes-
30

mos. O agente de precipitação pode ser adicionado em uma faixa de cerca de 10% a cerca de 100% em volume do volume total da mistura, ou entre cerca de 20% e cerca de 80% ou entre cerca de 30% e cerca de 70%.

5 A reprecipitação do pigmento para formar partículas de pigmento em nanoescala pode ser conduzida por adição da primeira solução (pigmento dissolvido) à segunda solução (estabilizador estérico). Essa adição é conduzida lentamente pela adição da primeira solução (pigmento dissolvido) à segunda solução (estabilizador estérico), sob agitação com o uso de agitação mecânica ou homogeneização ou outros meios. Os métodos de adição
10 incluem gota a gota a partir de um recipiente adequado ou por pulverização com ou sem o uso de um gás nebulizador.

O processo de reprecipitação pode ser conduzido a qualquer temperatura desejada, para permitir a formação de partículas de pigmento de benzotioxanteno em nanoescala, enquanto se mantém a solubilidade das
15 primeira e segunda soluções. Por exemplo, a reprecipitação pode ser conduzida a uma temperatura de cerca de 0° a cerca de 90°C, ou de cerca de 0° a cerca de 60°C ou de cerca de 0° a cerca de 30°C, embora se possam usar temperaturas fora dessas faixas. Em uma modalidade, a reprecipitação pode ser realizada de maneira essencialmente isotérmica, em que se mantém
20 uma temperatura substancialmente constante, ao passo que, em outra modalidade, pode-se deixar que a temperatura durante a reprecipitação flutue dentro da faixa acima, em que a flutuação pode ser cíclica ou similar.

Depois da adição da primeira solução (pigmento dissolvido) à segunda solução, acredita-se que ocorra uma interação por ligação não-covalente entre as porções funcionais presentes nas moléculas de pigmento e os grupos funcionais das moléculas estabilizadoras estéricas, o que cria
25 uma barreira estérica que limita ou impede a agregação adicional das moléculas de pigmento. Dessa forma, o tamanho e a morfologia da partícula de pigmento podem ser controlados e mesmo ajustados pelo fornecimento de composições de estabilizador estérico e condições de processo que limitem
30 o crescimento da partícula de pigmento em um nível desejado.

Uma vez completada a reprecipitação, as partículas de pigmento

em nanoescala podem ser separadas da solução por qualquer meio convencional, como métodos de filtração a vácuo ou métodos de separação centrífuga. As partículas em nanoescala também podem ser processadas para uso subsequente, de acordo com métodos conhecidos.

5 Em uma modalidade, a dissolução em ácido e a reconstituição podem ser realizadas utilizando-se uma solução de pigmento em, por exemplo, ácido sulfúrico concentrado, e a solução é adicionada lentamente com agitação vigorosa a uma solução de um solvente adequado contendo a quantidade ótima de estabilizador estérico. Durante a adição, a temperatura
10 é mantida de cerca de 20°C a abaixo de cerca de 60°C, embora a reprecipitação de benzotioxanteno em partículas em nanoescala possa ser mantida isotermicamente dentro ou fora dessa faixa de temperaturas em uma modalidade e, em outra modalidade, ou também se pode deixar que a temperatura durante a reprecipitação de benzotioxanteno em partículas em nanoescala
15 varie para cima e para baixo dentro ou fora dessa faixa de temperaturas.

As partículas de pigmento de benzotioxanteno em nanoescala formadas podem ser usadas, por exemplo, como agentes corantes em várias composições, como em tintas sólidas (ou de mudança de fase) ou outras.

20 Composições de *toner* também podem conter pelo menos uma "nanopartícula orgânica fluorescente" formada pela preparação de um látex de polímero com o uso de um processo de agregação em emulsão. "Nanopartícula orgânica fluorescente" descreve uma matriz polimérica compreendendo uma ou mais resinas poliméricas, incluindo uma ou mais resinas reticuladas, e um ou mais corantes fluorescentes dispersados dentro da matriz
25 de resina. As nanopartículas orgânicas fluorescentes são de um tamanho máximo menor que cerca de 500 nm, como menor que cerca de 200 nm ou menor que cerca de 100 nm, conforme medido com um analisador de partículas Nicomp. As nanopartículas orgânicas fluorescentes são partículas robustas, duras, e são dispersáveis em solventes orgânicos.
30

Corantes fluorescentes que podem ser usados incluem qualquer corante fluorescente que seja solúvel ou dispersável no látex ou emulsão de

polímero. Os um ou mais corantes fluorescentes compreendem de cerca de 0,01 a cerca de 50 por cento em peso do peso total das nanopartículas, como de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso do peso total das nanopartículas ou de cerca de 3 a cerca de 20 por cento em peso do peso total das nanopartículas. Exemplos de corantes fluorescentes adequados incluem, por exemplo, aril-acetilenos, 2,5-diaril-oxazóis, 1,2,3-oxadiazóis, 2-pirazolidinas aril substituídas, xantonas, tioxantonas e acridonas, benzazóis, benzotriazóis, benzoquinolinas, derivados de fluoresceína, derivados de fenotiazina, fenoxazina, derivados de quinina (incluindo derivados de quinina com anéis aromáticos fusionados), cumarinas, derivados de índigo, derivados de anidrido naftálico e naftalimida, perilenos e similares.

Outros corantes fluorescentes que podem ser usados nas nanopartículas incluem compostos ou corantes fluorescentes que sejam invisíveis ao olho nu, aqui chamados de "corantes fluorescentes invisíveis". Exemplos desses corantes fluorescentes invisíveis incluem aqueles que são invisíveis sob luz ambiente, mas emitem cores brilhantes sob luz negra, por exemplo, aqueles que emite luz verde, amarela, vermelha e laranja também podem ser usados. Exemplos desses compostos incluem compostos emissores de infravermelho próximos e corantes como os compostos de coordenação de lantanídeos orgânicos conforme descrito, por exemplo, na Patente US Nº 5.435.937, que é aqui incorporada por referência em sua inteireza. Lantanídeos fluorescentes de infravermelho próximos são compostos fluorescentes que não podem ser vistos a olho nu. Exemplos de corantes orgânicos emissores de IV são descritos, por exemplo, na Patente US Nº 5.093.147, que é aqui incorporada por referência em sua inteireza.

Resinas adequadas incluem, por exemplo, uma resina amorfa ou uma mistura de resinas amorfas com uma Tg ou acima de cerca de 180°C, como uma Tg acima de cerca de 200°C ou uma Tg acima de cerca de 220°C, uma resina amorfa ou uma mistura de resinas amorfas com uma Tg menor que cerca de 180°C, como uma Tg acima de cerca de 200°C ou uma Tg acima de cerca de 220°C, contanto que um reticulador esteja presente, de modo que a Tg resultante da resina seja maior que cerca de 180°C, como

uma Tg acima de cerca de 200°C ou uma Tg ou acima de cerca de 220°C, e um polímero cristalino ou mistura de polímeros cristalinos, contanto que a temperatura de fusão do aglutinante polimérico seja maior que cerca de 180°C, de modo que a temperatura de fusão do aglutinante polimérico seja
 5 ou maior que cerca de 200°C ou que a temperatura de fusão do aglutinante polimérico seja maior que cerca de 220°C.

Exemplos de outras resinas adequadas incluem, por exemplo, um polímero selecionado do grupo que consiste em poli(estireno-acrilato de alquila), poli(estireno-1,3-dieno), poli(estireno-metacrilato de alquila), po-
 10 li(estireno-acrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli(estireno-metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(metacrilato de alquila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-acrilato de arila), po-
 li(metacrilato de arila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), po-
 15 li(estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico) e poli(acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico); um processo em que o látex contenha uma resina selecionado do grupo que consiste em poli(estireno-butadieno), po-
 li(metilestireno-butadieno), poli(metacrilato de metila-butadieno), po-
 li(metacrilato de etila-butadieno), poli(metacrilato de propila-butadieno), po-
 20 li(metacrilato de butila-butadieno), poli(acrilato de metila-butadieno), po-
 li(acrilato de etila-butadieno), poli(acrilato de propila-butadieno), poli(acrilato de butila-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metacrilato de metila-isopreno), poli(metacrilato de etila-isopreno), po-
 li(metacrilato de propila-isopreno), poli(metacrilato de butila-isopreno), po-
 25 li(acrilato de metila-isopreno), poli(acrilato de etila-isopreno), poli(acrilato de propila-isopreno), poli(acrilato de butila-isopreno), poli(estireno-acrilato de propila), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acríli-
 co), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-ácido acrílico), po-
 30 li(estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila) e poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico), suas combinações e similares. As resinas também podem ser funcionalizadas,

como carboxiladas, sulfonadas ou outras, e particularmente como sódio sulfonadas, caso desejado.

Exemplos de poliésteres amorfos adequados incluem, por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polipentileno, tereftalato de poli-hexaleno, tereftalato de poli-heptadeno, tereftalato de polioctaleno, sebacato de polietileno, sebacato de polipropileno, sebacato de polibutileno, adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno, adipato de polipentileno, adipato de poli-hexaleno, adipato de poli-heptadeno, adipato de polioctaleno, glutarato de polietileno, glutarato de polipropileno, glutarato de polibutileno, glutarato de polipentileno, glutarato de poli-hexaleno, glutarato de poli-heptadeno, glutarato de polioctaleno, pimelato de polietileno, pimelato de polipropileno, pimelato de polibutileno, pimelato de polipentileno, pimelato de poli-hexaleno, pimelato de poli-heptadeno, poli(fumarato de bisfenol propoxilado), poli(succinato de bisfenol propoxilado), poli(adipato de bisfenol propoxilado), poli(glutarato de bisfenol propoxilado), SPAR[®] (Dixie Chemicals), BECKOSOL[®] (Reichhold Inc.), ARAKOTE[®] (Ciba-Geigy Corporation), HE-TRON[®] (Ashland Chemical), PARAPLEX[®] (Rohm & Haas), POLYLITE[®] (Reichhold Inc.), PLASTHALL[®] (Rohm & Haas), CYGAL[®] (American Cyanamide), ARMCO[®] (Armco Composites), ARPOL[®] (Ashland Chemical), CELANEX[®] (Celanese Eng), RYNITE[®] (DuPont), STYPOL[®] (Freeman Chemical Corporation), suas combinações e similares. As resinas também podem ser funcionalizadas, como carboxiladas, sulfonadas ou similares, e particularmente como sódio sulfonadas, caso desejado.

Exemplos ilustrativos de resinas poliméricas cristalinas incluem qualquer um dos vários poliésteres cristalinos, 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-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de etilano), copoli(5-sulfo-
 isoftaloil)-copoli(adipato de propileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato
 de butileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de pentileno), copoli(5-
 sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de hexileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-
 5 copoli(adipato de octileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de etileno),
 copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de propileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-
 copoli(adipato de butileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de pentile-
 no), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de hexileno), copoli(5-sulfo-
 isoftaloil)-copoli(adipato de octileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(succinato
 10 de etileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(succinato de propileno), copoli(5-
 sulfo-isoftaloil)-copoli(succinato de butileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-
 copoli(succinato de pentileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(succinato de
 hexileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(succinato de octileno), copoli(5-
 sulfo-isoftaloil)-copoli(sebacato de etileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-
 15 copoli(sebacato de propileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(sebacato de
 butileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(sebacato de pentileno), copoli(5-
 sulfo-isoftaloil)-copoli(sebacato de hexileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-
 copoli(sebacato de octileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de etile-
 no), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de propileno), copoli(5-sulfo-
 20 isoftaloil)-copoli(adipato de butileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato
 de pentileno), copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(adipato de hexileno) e po-
 li(adipato de octileno).

As resinas cristalinas podem ser preparadas, por exemplo, por
 um processo de policondensação mediante reação de diol(óis) orgânico(s)
 25 adequado(s) e diácido(s) orgânico(s) adequado(s), na presença de um cata-
 lisador de policondensação. Genericamente, utiliza-se uma razão equimolar
 estequiométrica de diol orgânico e diácido orgânico; entretanto, em alguns
 casos, quando o ponto de ebulição do diol orgânico é de cerca de 180°C a
 cerca de 230°C, pode-se utilizar uma quantidade em excesso de diol, que é
 30 removida durante o processo de policondensação. A quantidade de catalisa-
 dor utilizada varia e pode ser selecionada em uma quantidade de, por exem-
 plo, cerca de 0,01 a cerca de 1 mol por cento da resina. Além disso, em lu-

gar do diácido orgânico, também se pode selecionar um diéster orgânico, caso em que se gera um subproduto de álcool.

Exemplos de dióis orgânicos incluem dióis alifáticos com cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, 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 e outros; dióis sulfo-alifáticos alcalinos, como sódio 2-sulfo-1,2-etanodiol, lítio 2-sulfo-1,2-etanodiol, potássio 2-sulfo-1,2-etanodiol, sódio 2-sulfo-1,3-propanodiol, lítio 2-sulfo-1,3-propanodiol, potássio 2-sulfo-1,3-propanodiol, misturas dos mesmos e similares. O diol alifático, por exemplo, é selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50 mols por cento da resina, e o diol sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 mols por cento da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas de poliéster cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico, ácido mesacônico e seus diésteres ou anidridos dos mesmos; e um diácido sulfo-orgânico alcalino, como o sal de sódio, lítio ou potássio de dimetil-5-sulfo-isoftalato, anidrido de dialquil-5-sulfo-isoftalato-4-sulfo-1,7-naftálico, ácido 4-sulfoftálico, dimetil-4-sulfo-ftalato, dialquil-4-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfotereftálico, dimetil-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, sulfoetanodiol, 2-sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfo-hexanodiol, 3-sulfo-2-metil-pentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilpentanodiol, ácido sulfo-p-hidroxibenzoico, sulfonato de N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino etano ou misturas dos mesmos. O diácido orgânico é selecionado em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 40 a cerca de 50 mols por cento da resina, e o diácido sulfo-alifático alcalino pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 mols por cento da resina.

Resinas de poliéster amorfo linear podem ser preparadas, por exemplo, pela policondensação de um diol, um diácido ou diéster orgânico e um catalisador de policondensação. Para a resina de poliéster sulfonado amorfo ramificado, podem-se usar os mesmos materiais, com a inclusão adicional de um agente de ramificação, como um poliácido ou poliol multiva-

5 lente. A resina amorfa está presente em várias quantidades adequadas, como de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso ou de cerca de 50 a cerca de 65 por cento em peso dos sólidos.

Exemplos de diácidos ou diésteres selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos ou diésteres dicarboxílicos selecionados do grupo que consiste em ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido

10 azélico, dodecanodiácido, 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 misturas dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico é selecionado, por exemplo,

15 de cerca de 45 a cerca de 52 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-trimetil-hexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxi-etil)-bisfenol A, bis(2-hidroxi-propil)-bisfenol A, 1,4-

20 ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxi-etila), dipropileno glicol, dibutileno e misturas dos mesmos. A quantidade de diol orgânico selecionado pode variar ou é, por exemplo, de cerca de 45 a cerca de 52 por cento da resina.

Agentes de ramificação usados na formação do poliéster sulfonado amorfo ramificado incluem, por exemplo, um poliácido multivalente, como ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclo-

30

hexanotriacarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-metileno-carboxilpropano, tetra(metileno-carboxil)metano e ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, anidridos ácidos dos mesmos e ésteres alquílicos inferiores de fórmula genérica RCOOR' , em que R e R' incluem de 1 a 6 átomos de carbono; um poliol multivalente, como sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarose, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentatriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,3,5-triidroximetilbenzeno, misturas dos mesmos e similares. A quantidade de agente de ramificação é, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5 mols por cento da resina.

Exemplos de catalisadores de policondensação adequados para os poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos de tetraalquila, óxido de dialquilestanho, como óxido de dibutilestanho, tetra-alquilestanho, como dilaurato de dibutilestanho, hidróxido de óxido de dialquilestanho, como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido estanhoso ou misturas dos mesmos; esses catalisadores são selecionados em quantidades de, por exemplo, cerca de 0,01 mols por cento a cerca de 5 mols por cento, com base no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Poliésteres insaturados lineares ou ramificados selecionados para a preparação *in situ* das partículas reticuladas e o processo da presente descrição incluem polímeros de condensação de baixo peso molecular que possam ser formados por reações por etapas tanto entre diácidos (ou anidridos) saturados e insaturados, quanto álcoois di-hídricos (glicóis ou dióis). Os poliésteres insaturados resultantes são reativos (por exemplo, reticuláveis) em duas frentes: (i) sítios de insaturação (duplas ligações) ao longo da cadeia de poliéster, e (ii) grupos funcionais, como carboxila, hidróxi e outros grupos capaz de reações ácido-base.

Resinas de poliéster insaturadas típicas utilizáveis para a presente descrição são preparadas por policondensação em fusão ou outros

processos de polimerização usando diácidos e/ou anidridos e dióis.

Diácidos e dianidridos adequados incluem, mas não se limitam a, diácidos e/ou dianidridos saturados como, por exemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexacloroendo metileno tetra-hidroftálico, anidrido ftálico, anidrido clorêndico, anidrido tetra-hidroftálico, anidrido hexaidroftálico, anidrido endometileno tetra-hidroftálico, anidrido tetracloftálico, anidrido tetrabromoftálico e similares e misturas dos mesmos; e diácidos e/ou anidridos insaturados como, por exemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cloromaleico, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, anidrido maleico e similares e misturas dos mesmos.

Dióis adequados incluem, mas não se limitam a, por exemplo, propileno glicol, etileno glicol, dietileno glicol, neopentil glicol, dipropileno glicol, dibromoneopentil glicol, bisfenol A propoxilado, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, tetrabromo bisfenol dipropóxi éter, 1,4-butanodiol e similares e misturas dos mesmos. Resinas de poliéster insaturadas preferidas são preparadas a partir de diácidos e/ou anidridos como, por exemplo, anidrido maleico, ácido fumárico e similares e misturas dos mesmos, e dióis como, por exemplo, bisfenol A propoxilado, propileno glicol e similares e misturas dos mesmos.

Os monômeros usados na preparação do polímero selecionado não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer um ou mais de, por exemplo, etileno, propileno e similares. Agentes de transferência de cadeia conhecidos, por exemplo, dodecanotiol ou tetrabrometo de carbono, podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular (M_w) do polímero.

A resina ou resinas são incluídas na nanopartícula orgânica em uma quantidade de cerca de 50 a cerca de 99,99 por cento em peso do peso total da nanopartícula, como de cerca de 60 a cerca de 99 por cento em peso do peso total da nanopartícula ou de cerca de 80 a cerca de 97 por cento em peso do peso total da nanopartícula. Entretanto, quantidades fora dessas faixas podem ser usadas nas modalidades, dependendo do tipo e das quan-

tidades dos outros materiais presentes.

Formação da emulsão de resina reticulada é realizada por dissolução da resina de poliéster insaturada e um iniciador em um solvente orgânico adequado, sob condições que permitam que a solução seja formada.

- 5 Solventes adequados que podem ser usados incluem aqueles em que a resina e quaisquer outros componentes opcionais (como uma cera) sejam solúveis e que dissolvam o componente de resina para formar uma emulsão, mas esses solventes podem ser subsequentemente evaporados para deixar a resina em uma emulsão, como em água, a um tamanho de partícula específico. Por exemplo, solventes adequados incluem álcoois, cetonas, ésteres, éteres, solventes clorados, solventes contendo nitrogênio e suas misturas. Exemplos específicos de solventes adequados incluem acetona, acetato de metila, metil etil cetona, tetra-hidrofurano, ciclo-hexanona, acetato de etila, N,N-dimetilformamida, ftalato de dioctila, tolueno, xileno, benzeno, dimetilsul-
10 fóxido, misturas dos mesmos e similares. Solventes particulares que podem ser usados incluem acetona, metil etil cetona, ciclo-hexanona, acetato de metila, acetato de etila, dimetilsulfóxido e suas misturas.

- Em uma modalidade, a resina pode ser dissolvida no solvente a uma temperatura elevada, como de cerca de 40 a cerca de 80°C ou de cerca
20 de 50 a cerca de 70° ou de cerca de 60 a cerca de 65°C. Em outras modalidades, a temperatura é menor que a temperatura de transição de vidro da resina. Em outras modalidades, a resina é dissolvida no solvente a uma temperatura elevada, mas abaixo do ponto de ebulição do solvente, como cerca de 2 a cerca de 15°C ou cerca de 5 a cerca de 10°C abaixo do ponto de ebu-
25 lição do solvente.

- Inclui-se um iniciador que subsequentemente reticula a resina. Pode-se usar qualquer iniciador adequado como, por exemplo, iniciadores de radicais livres ou térmicos, como peróxidos orgânicos e compostos azo. Exemplos de peróxidos orgânicos adequados incluem peróxidos de diacila
30 como, por exemplo, peróxido de decanoíla, peróxido de lauroíla e peróxido de benzoíla; peróxidos de cetona como, por exemplo, peróxido de ciclo-hexanona e metil etil cetona; peroxiésteres de alquila como, por exemplo,

peróxi neodecanoato de t-butila, 2,5-dimetil 2,5-di(2-etil hexanoil peróxi) hexano, peróxi 2-etil hexanoato de t-amila, peróxi 2-etil hexanoato de t-butila, peróxi acetato de t-butila, peróxi acetato de t-amila, peróxi benzoato de t-butila, peróxi benzoato de t-amila, o-isopropil mono peróxi carbonato de oo-t-butila, 2,5-dimetil 2,5-di(benzoil peróxi) hexano, o-(2-etil hexil) mono peróxi carbonato de oo-t-butila e o-(2-etil hexil) mono peróxi carbonato de oo-t-amila; peróxidos de alquila como, por exemplo, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil 2,5-di (t-butil peróxi) hexano, cumil peróxido de t-butila, α,α -bis(t-butil peróxi) di-isopropil benzeno, peróxido de di-t-butila e 2,5-dimetil 2,5-di(t-butil peróxi) hexina-3; hidroperóxidos de alquila como, por exemplo, 2,5-diidro peróxi 2,5-dimetil hexano, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butila e hidroperóxido de t-amila; e alquil peroxicetais como, por exemplo, 4,4-di(t-butil peróxi) valerato de n-butila, 1,1-di(t-butil peróxi) 3,3,5-trimetil ciclo-hexano, 1,1-di(t-butil peróxi) ciclo-hexano, 1,1-di(t-amil peróxi) ciclo-hexano, 2,2-di(t-butil peróxi) butano, 3,3-di(t-butil peróxi) butirato de etila e 3,3-di(t-amil peróxi) butirato de etila. Exemplos de compostos azo adequados incluem 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis (metil butironitrila), 1,1'-azobis (ciano ciclo-hexano) e outros compostos conhecidos similares.

O iniciador é um iniciador orgânico que pode ser solúvel no solvente, mas não solúvel em água. Além disso, o iniciador deve ser "substancialmente não reativo" a temperaturas de até cerca de 65 a cerca de 70°C, de modo que não ocorra "substancialmente nenhuma reticulação" até depois que a fase de resina-solvente esteja bem dispersada na fase de água. Aqui, "substancialmente não-reativo", por exemplo, é "substancialmente nenhuma reticulação" ocorrendo entre o material de polímero ou resina e o iniciador que afete as propriedades de resistência do material de polímero ou resina. Aqui, "substancialmente nenhuma reticulação" refere-se, por exemplo, a menos de cerca de 1 por cento, como menos de cerca de 0,5 por cento ou menos de cerca de 0,1 por cento de reticulação entre as cadeias poliméricas na resina.

Adiciona-se uma quantidade adequada de monômero de reticulação para conferir melhores robustez e dureza às partículas. Genericamente, a dureza de uma partícula se correlaciona com a viscosidade observada de uma pluralidade dessas partículas. Consequentemente, um aumento na viscosidade de uma pluralidade de partículas corresponderia a um aumento na dureza das pluralidade de partículas individuais das partículas.

Substancialmente todo o iniciador deve reagir durante uma etapa de flashing do solvente, quando a mistura é levada acima do ponto de ebulição do solvente, como cerca de 80°C ou mais, para queimar instantaneamente o solvente residual. A escolha do iniciador pode ser determinada por sua característica de meia-vida/temperatura. Gráficos de característica de meia-vida/temperatura para Vazo® 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilpentano nitrila), E. I. du Pont de Nemours and Company, EUA) mostram uma meia-vida de mais de 90 minutos a 65°C e de menos de 20 minutos a 80°C, o que indica que o iniciador é particularmente adequado para realizar a reticulação no presente processo de flashing de solvente, porque não ocorre substancialmente nenhuma reticulação durante a fase de mistura inicial da resina e solvente a 65°C, e substancialmente toda a reticulação ocorre durante a etapa de flashing do solvente a temperaturas de até 80°C.

O iniciador pode ser incluído em qualquer quantidade adequada para fornecer um grau de reticulação específico. O iniciador pode ser incluído em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso de resina insaturada, como de cerca de 0,5 ou de cerca de 1 a cerca de 10 para cerca de 15 por cento em peso da resina insaturada. Em uma modalidade, adicionam-se de cerca de 3 a cerca de 6 por cento em peso de iniciador.

Em algumas modalidades, o processo de reticulação *in situ* utiliza uma resina insaturada como, por exemplo, uma resina de poliéster linear ou ramificada amorfa insaturada. Em outras modalidades, a matriz polimérica é preparada por reticulação térmica (radicais). Iniciadores térmicos de radicais livres utilizáveis incluem, por exemplo, iniciadores azo, peróxido, persulfato e redox e combinações das mesmas.

Iniciadores azo adequados incluem, por exemplo, 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila) (disponível sob a designação comercial "VAZO 33"), dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (disponível sob a designação comercial "VAZO 50"), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) (disponível sob a designação comercial "VAZO 52"), 2,2'-azobis(isobutironitrila) (disponível sob a designação comercial "VAZO 64"), 2,2'-azobis-2-metilbutironitrila (disponível sob a designação comercial "VAZO 67") e 1,1'-azobis(1-ciclo-hexanocarbonitrila) (disponível sob a designação comercial "VAZO 88"), todos disponíveis na E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.; e 2,2'-azobis(isobutirato de metila) (disponível sob a designação comercial "V-601" da Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japão).

Iniciadores de peróxido adequados incluem, por exemplo, peróxido de benzoíla, peróxido de acetila, peróxido de lauroíla, peróxido de decanoíla, peroxidicarbonato de dicetila, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexila) (disponível sob a designação comercial "PERKADOX 16", da Akzo Chemicals, Chicago, Ill.), peroxidicarbonato de di(2-etil-hexila), peroxipivalato de t-butila (disponível sob a designação comercial "LUPERSOL 11", da Lucidol Division, Atochem North America, Buffalo, N.Y.); t-butilperóxi-2-etilhexanoato (disponível sob a designação comercial "TRIGONOX 21-C50", da Akzo Chemicals) e peróxido de dicumila.

Iniciadores de persulfato adequados incluem, por exemplo, persulfato de potássio, persulfato de sódio e persulfato de amônio.

Iniciadores redox (oxidação-redução) adequados incluem, por exemplo, combinações de iniciadores de persulfato com agentes redutores, incluindo, por exemplo, metabissulfito de sódio e bissulfito de sódio; sistemas à base de peróxidos orgânicos e aminas terciárias (por exemplo, peróxido de benzoíla mais dimetilanilina); e sistemas à base de hidroperóxidos orgânicos e metais de transição (por exemplo, hidroperóxido de cumeno mais naftenato de cobalto).

Depois de a resina e o iniciador serem dissolvidos no solvente, a solução de resina e iniciador é misturada em um meio de emulsão, por e-

xemplo, água, ou água desionizada contendo um estabilizador ou um tensoativo. Exemplos de estabilizadores adequados incluem hidróxidos de metais alcalinos solúveis em água, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de berílio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio ou hidróxido de bário; hidróxido de amônio; carbonatos de metais alcalinos, como bicarbonato de sódio, bicarbonato de lítio, bicarbonato de potássio, carbonato de lítio, carbonato de potássio, carbonato de sódio, carbonato de berílio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, carbonato de bário ou carbonato de cério e misturas dos mesmos. Em uma modalidade particular, o estabilizador é bicarbonato de sódio ou hidróxido de amônio. O estabilizador é usado na composição, ele pode estar presente em um nível de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento, a de cerca de 0,5 a cerca de 3 por cento em peso da resina. Quando esses sais são adicionados à composição como um estabilizador, sais metálicos incompatíveis não estão presentes na composição. Quando se usam esses sais, a composição pode ser completa ou essencialmente livre de zinco e outros íons metálicos incompatíveis, por exemplo, Ca, Fe, Ba e outros que formem sais insolúveis em água. O termo "essencialmente livre" refere-se, por exemplo, aos íons metálicos incompatíveis conforme presentes em um nível de menos de cerca de 0,01 por cento, ou menos de cerca de 0,005 ou menos de cerca de 0,001 por cento em peso da cera e resina. Em modalidades particulares, o estabilizador pode ser adicionado à mistura à temperatura ambiente, ou pode ser aquecido à temperatura da mistura antes da adição.

Um estabilizador adicional, como um tensoativo, pode ser adicionado ao meio de emulsão aquosa para conferir estabilização adicional às partículas de resina, particularmente se também for incluída uma cera na emulsão, embora em um nível reduzido em comparação com emulsões de cera convencionais. Tensoativos adequados incluem tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos. Em algumas modalidades, o uso de tensoativos aniônicos e não-iônicos também pode ajudar a estabilizar o processo de agregação na presença do coagulante, que, de outra forma, poderia levar a uma instabilidade de agregação.

Tensoativos aniônicos incluem dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquila, sulfatos e sulfonatos, ácido abítico e a marca NEOGEN de tensoativos aniônicos. Um exemplo de um tensoativo aniônico adequado
5 é o NEOGEN R-K, disponível na Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (Japão) ou TAYCAPOWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que consiste principalmente em dodecil benzeno sulfonato de sódio ramificado.

Exemplos de tensoativos catiônicos incluem cloreto de dialquil benzeno alquil 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 haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecil benzil trietil amônio, MIRAPOL e ALKAQUAT, disponíveis na Alkaril Chemical Company, SANISOL (cloreto de benzalcônio), disponível na Kao Chemicals,
10 e similares. Um exemplo de um tensoativo catiônico adequado é o SANISOL B-50, disponível na Kao Corporation, que consiste principalmente em cloreto de benzil dimetil alcônio.

Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxi etil celulose, carbóxi metil celulose, éter polioxietileno cetílico, éter polioxietileno laurílico, éter polioxietileno octílico, éter polioxietileno octilfenílico, éter polioxietileno oleílico, monolaurato de polioxietileno sorbitano, éter polioxietileno estearílico, éter polioxietileno nonilfenílico, dialquilfenóxi poli(etilenóxi) etanol, disponível na Rhone-Poulenc Inc. como IGEPAL CA-210,
20 IGEPAL CA-520, IGEPAL CA-720, IGEPAL CO-890, IGEPAL CO-720, IGEPAL CO-290, IGEPAL CA-210, ANTAROX 890 e ANTAROX 897. Um exemplo de um tensoativo não-iônico adequado é o ANTAROX 897, disponível na Rhone-Poulenc Inc., que consiste principalmente em etoxilato de alquil fenol.

Depois de se adicionarem o estabilizador ou estabilizadores, a
30 mistura resultante pode ser misturada ou homogeneizada durante qualquer tempo específico.

A mistura é agitada, e o solvente é evaporado. Alternativamente,

o solvente pode ser eliminado por flash. O flashing do solvente pode ser conduzido a qualquer temperatura adequada no ou acima do ponto de ebulição do solvente em água que queime o solvente por flash, ou de cerca de 60 a cerca de 100°C, por exemplo, ou de cerca de 70 a cerca de 90°C ou cerca de 80°C, embora a temperatura possa ser ajustada com base, por exemplo, na resina e no solvente particulares usados.

Após a etapa de evaporação (ou flashing) do solvente, as partículas de resina de poliéster reticuladas, podem ter um diâmetro de partícula médio na faixa de cerca de 20 a cerca de 500 nm, ou de cerca de 75 a 400 nm ou de cerca de 100 a cerca de 200 nm, conforme medido com um Analisador de Partículas Nicomp.

O látex ou emulsão de resina de poliéster pode ser preparado por qualquer meio adequado. Por exemplo, o látex ou emulsão pode ser preparado pegando-se a resina e aquecendo-a a sua temperatura de fusão e dispersando-se a resina em uma fase aquosa contendo um tensoativo. A dispersão pode ser realizada por vários equipamentos de dispersão, como um ultimizador, homogeneizador de alta velocidade ou similares, para fornecer partículas de resina submicrométricas. Outras maneiras de preparar o látex ou emulsão de resina de poliéster incluem a solubilização da resina em um solvente e sua adição à água aquecida para evaporar instantaneamente o solvente. A dispersão externa também pode ser empregada para auxiliar na formação da emulsão quando o solvente é evaporado. Emulsões de resina de poliéster preparadas por outros meios ou métodos também podem ser utilizadas na preparação da composição de *toner*.

Exemplos ilustrativos desses polímeros de látex incluem, mas não se limitam a, poli(estireno-butadieno), poli(metacrilato de metil-butadieno), poli(metacrilato de etil-butadieno), poli(metacrilato de propil-butadieno), poli(metacrilato de butil-butadieno), poli(acrilato de metil-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli(acrilato de propil-butadieno), poli(acrilato de butil-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil-isopreno), poli(metacrilato de propil-isopreno), po-

li(metacrilato de butila-isopreno), poli(acrilato de metila-isopreno), po-
 li(acrilato de etila-isopreno), poli(acrilato de propila-isopreno), poli(acrilato de
 butila-isopreno), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno), po-
 li(estireno-isopreno), poli(estireno-metacrilato de butila), poli(estireno-acrilato
 5 de butila-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-
 isopreno-ácido acrílico), poli(estireno-metacrilato de butila-ácido acrílico),
 poli(metacrilato de butila-acrilato de butila), poli(metacrilato de butila-ácido
 acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico), po-
 li(acrilonitrila-acrilato de butila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butila-
 10 acrilato de 2-carboxietila), poli(estireno-butadieno-acrilato de 2-carboxietila),
 poli(estireno-isopreno-acrilato de 2-carboxietila), poli(estireno-metacrilato de
 butila-acrilato de 2-carboxietila), poli(metacrilato de butila-acrilato de butila-
 acrilato de 2-carboxietila), poli(metacrilato de butila-acrilato de 2-
 carboxietila), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-acrilato de 2-
 15 carboxietila), poli(acrilonitrila-acrilato de butila-acrilato de 2-carboxietila), co-
 polímeros ramificados/parcialmente reticulados dos acima e similares.

Outra modalidade usa composições de *toner* fluorescentes con-
 tendo pelo menos uma "nanopartícula orgânica fluorescente" preparada por
 um processo de polimerização em emulsão. Uma emulsão de látex compos-
 20 ta por partículas de polímero contendo material fluorescente gerada por po-
 limerização em emulsão é preparada da seguinte maneira. Uma solução de
 tensoativo aniônico e água desionizada são misturadas em um tanque de
 retenção de aço inoxidável. O tanque de retenção que é purgado com nitro-
 gênio antes de transferir para o reator. O reator é, então, continuamente
 25 purgado com nitrogênio, enquanto é agitado a 100 rpm. O reator é, então,
 aquecido a 80 graus a uma taxa controlada e mantido aí. Separadamente,
 prepara-se uma solução de iniciador de persulfato de amônio e água desio-
 nizada.

Separadamente, prepara-se uma emulsão de monômero consis-
 30 tindo em metacrilato de metila, dimetacrilato de dietilenoglicol e um pigmento
 fluorescente. Essa solução de monômero é combinada com um tensoativo
 aniônico e água desionizada para formar uma emulsão e 1% da emulsão

acima é, então, lentamente alimentada ao reator contendo a fase de tensoativo aquosa a 80°C para formar "sementes", enquanto se purga com nitrogênio. A solução de iniciador é, então, lentamente carregada no reator e, após 10 minutos, o restante da emulsão é continuamente alimentado usando-se uma bomba medidora a uma taxa de 0,5%/min. Uma vez que a emulsão de monômero seja carregada no reator principal, a temperatura é mantida a 80°C durante mais 2 horas para completar a reação. Aplica-se, então, um resfriamento completo, e a temperatura do reator é reduzida a 35°C. O produto é coletado em um tanque de retenção.

10 Aqui, "dispersar", "dispersável" e "dispersão" referem-se à capacidade da(s) nanopartícula(s) individual(is) existir(em) em solução sem se dissociarem completamente nas moléculas individuais representativas que se montaram para formar a(s) nanopartícula(s) individual(ais).

15 O termo "substancialmente incolor", conforme aqui usado, refere-se à transparência das partículas de pigmento fluorescente em nanoescala e/ou nanopartículas orgânicas fluorescentes dispersadas em um solvente. Especificamente, as nanopartículas são substancialmente incolores, quando uma parte substancial das nanopartículas individuais dispersadas em um solvente são indetectáveis por inspeção visual.

20 O tamanho "médio" da nanopartícula orgânica fluorescente, tipicamente representado como D_{50} , é definido como o valor do tamanho de partícula mediano no 50º percentil da distribuição de tamanhos de partículas, em que 50% das partículas na distribuição sejam maiores que o valor do tamanho de partícula D_{50} , e os outros 50% das partículas na distribuição sejam menores que o valor D_{50} . O tamanho de partícula médio pode ser medi-

25 do por métodos que usem tecnologia de espalhamento de luz para inferir o tamanho de partícula, como Espalhamento de Luz Dinâmico com um Analisador de Partículas Nicomp.

30 O desvio padrão geométrico é um número adimensional que tipicamente estima a dispersão de um dado atributo (por exemplo, tamanho de partícula) em uma população em torno do valor mediano da população e é derivado do valor exponencial do desvio padrão dos valores transformados

em logaritmo. Se a média (ou mediana) geométrica de um conjunto de números $\{A_1, A_2, \dots, A_n\}$ é designada por μ_g , então, o desvio padrão geométrico é calculado como:

$$\sigma_g = \exp \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\ln A_i - \ln \mu_g)^2}{n}}$$

O pequeno tamanho das nanopartículas orgânicas fluorescentes permite que partículas de corante sejam usadas com composições de jato de tinta, evitando, ao mesmo tempo, o entupimento físico dos bocais de jato de tinta.

O termo "diâmetro de partícula médio", conforme aqui usado, refere-se ao comprimento médio da partícula de pigmento fluorescente em nanoescala conforme derivado de imagens das partículas geradas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

O termo "razão de aspecto média", conforme aqui usado, refere-se à razão média do comprimento dividido pela largura (comprimento:largura) da partícula de pigmento fluorescente em nanoescala conforme derivado de imagens das partículas geradas por TEM.

O termo "nanoescala", conforme aqui usado, refere-se a partículas de pigmento com um comprimento máximo menor que ou igual a cerca de 5×10^2 nm, além de uma largura máxima menor que ou igual a cerca de 1×10^2 nm.

Em processos de emulsão/agregação/coalescência convencionais a preparação de *toners*, emulsões de látex de pelo menos uma resina, nanopartículas fluorescentes e outros componentes opcionais são combinadas para se obter uma formulação de *toner* no início do processo de agregação do *toner*. A emulsão de látex é submetida a um processo de emulsão/agregação, em que se deixa a emulsão de látex agregar para formar partículas agregadas. A emulsão de látex pode ser misturada por qualquer método adequado, incluindo, mas não limitado a, agitação. A mistura de emulsão de látex pode ser aquecida, em algumas modalidades, a uma temperatura de, acima ou abaixo da temperatura de transição de vidro da resina, para agregar as partículas. Entretanto, a agregação também pode ser con-

seguida sem aquecimento da composição.

Em algumas modalidades, a resina é, de preferência, selecionada do grupo que consiste em resinas termoestáveis, resinas curáveis, resinas termoplásticas e suas misturas, embora outras resinas adequadas também possam ser usadas. Exemplos não limitativos de resinas adequadas incluem resinas epóxi, resinas epóxi polifuncionais, resinas de poliálcool, resinas de ácido policarboxílico, resinas de poli(fluoreto de vinilideno), resinas de poliéster, resinas de poliéster carboxi funcionais, resinas de poliéster hidróxi funcionais, resinas acrílicas, resinas acrílicas funcionais, resinas de poliámina, resinas de poliolefina, cloreto de polivinila (PVC) plastificado, poliéster e poli(fluoreto de vinilideno), ionômeros, estireno, copolímeros compreendendo estireno e um éster acrílico e suas misturas.

Partículas de *toner* formadas a partir de qualquer uma das resinas ou combinações de resinas acima em várias modalidades exemplificativas podem ou não ser reticuladas. Pode-se usar qualquer de reticulação adequado, conforme desejado. Agentes de reticulação adequados incluem, mas não se limitam a, aminas, anidridos, isocianatos, divinil benzeno, divinil tolueno, diacrilatos, dimetacrilatos e outros.

A emulsão de látex de resina pode ser formada por formação de um látex de pelo menos uma resina, selecionada daquelas acima descritas, em água. A resina pode ser preparada por polimerização bruta ou por um processo de policondensação, e em que a resina se torne hidrofílica por incorporação de monômeros sulfonados alcalinos, por exemplo, conforme exposto nas patentes US nº 5.593.807 e 5.945.245, ambas aqui incorporadas por referência em sua inteireza, e em que a resina selecionada possa conter grupos funcionais que as tornem dissipáveis, isto é, elas formam emulsões espontâneas em água sem o uso de solventes orgânicos, particularmente acima da temperatura de transição de vidro, T_g , da resina. Em outras modalidades, a resina selecionada pode requerer o uso de solventes orgânicos miscíveis com água, seguido por um processo de emulsificação em água e, então, seguido por destilação do solvente da água, para formar uma dispersão de resina aquosa. O látex de partículas de resina em suspensão pode

ser composto por partículas que tenham um tamanho médio de, por exemplo, cerca de 5 a cerca de 500 nanômetros e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 250 nanômetros de diâmetro médio em volume, conforme medido por qualquer dispositivo adequado como, por exemplo, um dimensionador NiCOMP®. As partículas podem compreender, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 40% em peso da emulsão de látex.

Alternativamente, o látex pode ser formado por polimerização em emulsão. Técnicas para polimerização em emulsão são conhecidas na técnica e são descritas, por exemplo, nas patentes US nº 6.458.501 e 5.853.943, ambas aqui incorporadas por referência em sua inteireza. Emulsões acrílicas contendo ácido acrílico e metacrílico sintetizadas, emulsões acrílicas metacrilato de glicidila funcionais, emulsões de poliéster dissipáveis terminadas em ácido carboxílico e emulsões de resina epóxi comerciais fornecem materiais que também podem ser usados.

A resina em geral está presente em um *toner* em qualquer quantidade suficiente, mas eficaz. Em algumas modalidades, a resina pode estar presente em uma quantidade de cerca de 50 a cerca de 100% em peso de uma composição de *toner*. Em algumas modalidades, a resina pode estar presente em uma quantidade de cerca de 70 a cerca de 90 por cento em peso da composição de *toner*.

Exemplos ilustrativos de látex específicos para a resina, polímero ou polímeros selecionados para o *toner* da presente invenção incluem, por exemplo, poli(estireno-acrilato de alquila), poli(estireno-1,3-dieno), poli(estireno-metacrilato de alquila), poli(estireno-acrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli(estireno-metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(metacrilato de alquila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-acrilato de arila), poli(metacrilato de arila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno), poli(metilestireno-butadieno), poli(metil metacrilato-butadieno), poli(etil metacrilato-butadieno), poli(propil metacrilato-butadieno), poli(butil

metacrilato-butadieno), poli(metil acrilato-butadieno), poli(etil acrilato-butadieno), poli(propil acrilato-butadieno), poli(butil acrilato-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilestireno-isopreno), poli(metil metacrilato-isopreno), poli(etil metacrilato-isopreno), poli(propil metacrilato-isopreno), poli(butil metacrilato-isopreno), poli(metil acrilato-isopreno), poli(etil acrilato-isopreno), poli(propil acrilato-isopreno) e poli(butil acrilato-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), poli(estireno-acrilato de butila-acrilonitrila-ácido acrílico) e outros polímeros similares.

Como o polímero da emulsão de látex do *toner* das modalidades, pode-se usar um estireno-acrilato de alquila. Em modalidades adicionais, o estireno-acrilato de alquila é uma resina copolimérica de estireno/acrilato de n-butila ou um polímero de estireno-acrilato de butila-acrilato de beta-carboxietila.

O polímero do látex pode estar presente em uma quantidade de cerca de 70 a cerca de 95% em peso das partículas de *toner* (isto é, partículas de *toner* excluindo aditivos externos) com base nos sólidos, ou de cerca de 75 a cerca de 85% em peso do *toner*.

Os monômeros usados na preparação do polímero selecionado não são limitados, e os monômeros utilizados podem incluir qualquer um ou mais de, por exemplo, estireno, acrilatos, como metacrilatos, acrilatos de butila, β -carbóxi acrilato de etila (β -CEA) e etc., butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, benzenos, como divinilbenzeno e etc., e similares. Agentes de transferência de cadeia conhecidos, por exemplo, dodecanotiol ou tetrabrometo de carbono, podem ser utilizados para controlar as propriedades de peso molecular do polímero. Pode-se usar qualquer método adequado para a formação do polímero do látex a partir dos monômeros, sem restrições.

Em algumas modalidades, aditivos adicionais podem ser incor-

porados, opcionalmente na forma de dispersões, à emulsão de látex da resina antes da agregação. Os aditivos podem ser adicionados, em algumas modalidades, por qualquer uma de várias razões, incluindo, mas não limitadas a, conferir cor, melhorar as características de carga e melhorar as propriedades de escoamento. Por exemplo, podem-se incluir aditivos incluindo, mas não limitados a, corantes, magnetitas, ceras, agentes de cura, aditivos de carga, agentes promotores do escoamento, como sílicas, agentes de controle de escoamento, tensoativos, plastificantes, estabilizadores, como estabilizadores contra a degradação por UV, agentes antigases e desgaseificantes, como benzoína, aditivos de superfície, antioxidantes, absorvedores de UV, estabilizadores de luz, floculantes e agentes de agregação e cargas.

As nanopartículas fluorescentes da modalidade podem ser incorporadas em uma quantidade suficiente para conferir a cor desejada ao *toner*. Em geral, podem-se empregar nanopartículas fluorescentes em uma quantidade que varia de cerca de 2% a cerca de 35% em peso das partículas de *toner* com base nos sólidos, ou de cerca de 5% a cerca de 25% em peso ou mesmo de cerca de 5% a cerca de 15% em peso.

Em algumas modalidades, um corante está opcionalmente presente. Como exemplos de corantes adequados, podem-se mencionar negro-de-fumo, como REGAL 330, magnetitas, como as magnetitas Mobay MO08029, MO8060, magnetitas Columbian, MAPICO BLACKS e magnetitas tratadas na superfície, as magnetitas Pfizer CB4799, CB5300, CB5600, MCX6369, as magnetitas Bayer BAYFERROX 8600, 8610, as magnetitas Northern Pigments NP-604, NP-608, as magnetitas Magnox TMB-100 ou TMB-104 e similares. Como pigmentos coloridos, podem-se selecionar ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou suas misturas. Exemplos específicos de pigmentos incluem as ftalocianinas HELIOGEN BLUE L6900, D6840, D7080, D7020, PYLAM OIL BLUE, PYLAM OIL YELLOW, PIGMENT BLUE 1, disponíveis na Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1, PIGMENT RED 48, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026, E.D. TOLUIDINE RED e BON RED C, disponíveis na Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontário, NOVAPERM YELLOW FGL, HOSTA-

PERM PINK E, da Hoechst, e CINQUASIA MAGENTA, disponível na E. I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Genericamente, os corantes que podem ser selecionados são pretos, ciano, magenta ou amarelos e suas misturas. Exemplos de magentas são quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil substituídas identificadas no Índice de Cor como CI 60710, CI Vermelho Dispersado 15, corante diazo, identificado no Índice de Cor como CI 26050, CI Vermelho Solvente 19 e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianina de x-cobre relacionado no Índice de Cor como CI 74160, CI Pigmento Azul e Azul Antratreino, identificado no Índice de Cor como CI 69810, Azul Especial X2137 e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são as 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas amarelo diarilida, um pigmento monoazo identificado no Índice de cor como CI 12700, CI Amarelo Solvente 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Índice de cor como Amarelo Foron SE/GLN, CI Amarelo Dispersado 33, 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida, fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida e Amarelo Permanente FGL. Magnetitas coloridas, como misturas de MAPICO BLACK, e componentes ciano também podem ser selecionadas como corantes. Podem-se selecionar outros corantes conhecidos, como Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) e Sunperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals).

Em algumas modalidades, as magnetitas podem ser incluídas por suas propriedades magnéticas ou como nanopartículas fluorescentes ou por ambos os motivos. As magnetitas que podem ser usadas em composições de *toner* das modalidades incluem, mas não se limitam a, uma mistura de óxidos de ferro ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), incluindo aquelas comercialmente disponíveis como magnetitas Mobay MO8029[®], MO8060[®], magnetitas Columbian, MAPICO BLACKS[®] e magnetitas tratadas na superfície, as magnetitas Pfizer CB4799[®], CB5300[®], CB5600[®], MCX6369[®], as magnetitas Bayer BAYFERROX 8600[®], 8610[®], as magnetitas Northern Pigments NP-604[®], NP-608[®], as magnetitas Magnox TMB-100[®] ou TMB-104[®] e similares. Em algumas modalidades, a magnetita pode estar presente em uma composição de *toner* em uma quantidade eficaz. Em algumas modalidades, a magnetita está presente

em uma quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso da composição de *toner*. Em algumas modalidades, a magnetita está presente em uma quantidade de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso da composição de *toner*.

- 5 As composições de *toner* das modalidades podem incluir magnetitas, um corante ou ceras adequadas. Em algumas modalidades, a cera pode estar presente em uma composição de *toner* em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 9% em peso, com base no peso da composição de *toner*. Em algumas modalidades, a cera está presente em
- 10 uma composição de *toner* em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso, ou de cerca de 1% em peso a cerca de 3,55% em peso, com base no peso da composição de *toner*.

- Para incorporar a cera em uma composição de *toner*, em geral é necessário que a cera esteja na forma de uma emulsão ou dispersão aquosa
- 15 de partículas sólidas de cera em água. Emulsões, pela definição clássica, são misturas de dois líquidos imiscíveis estabilizadas por um emulsificador e, conseqüentemente, no caso da cera, existem apenas quando a cera está em seu estado de fusão ao ser formada a emulsão. Entretanto, a terminologia "emulsão de cera" é amplamente usada na indústria e aqui para descrever
- 20 tanto emulsões de cera verdadeiras, quanto dispersões de cera sólida em solventes, como água. As emulsões de cera das modalidades compreendem partículas de cera submicrométricas de cerca de 50 a cerca de 500 nm ou de cerca de 100 a cerca de 350 nm, em suspensão em uma fase de água aquosa contendo um tensoativo iônico. O tensoativo iônico pode estar pre-
- 25 sente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso ou de cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso da cera.

- As emulsões de cera de acordo com as modalidades da presente invenção compreendem uma cera selecionada de ceras vegetais naturais, ceras animais naturais, ceras minerais, ceras sintéticas e ceras funcionaliza-
- 30 das. Exemplos de ceras vegetais naturais incluem, por exemplo, cera de carnaúba, cera de candelila, cera do Japão e cera da Luisiana. Exemplos de ceras animais naturais incluem, por exemplo, cera de abelha, cera púnica,

lanolina, cera verniz, cera de goma laca e cera de espermacete. Ceras minerais incluem, por exemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera montana, cera ozocerita, cera ceresina, cera de petrolato e cera de petróleo. Ceras sintéticas incluem, por exemplo, cera Fischer-Tropsch, cera de acrilato, 5 cera de amida de ácido graxo, cera de silicone, cera de politetrafluoroetileno, cera de polietileno e cera de polipropileno e suas misturas. Exemplos de ceras das modalidades incluem polipropilenos e polietilenos comercialmente disponíveis na Allied Chemical e Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis na Michelman Inc. e na Daniels Products Company, EPOLENE N-15, 10 comercialmente disponível na Eastman Chemical Products, Inc., VISCOL 550-P, um polipropileno de baixa peso molecular médio em peso disponível na Sanyo Kasei K.K., e materiais similares. Os polietilenos comercialmente disponíveis normalmente possuem um peso molecular Mw de cerca de 1.000 a cerca de 1.500, ao passo que os polipropilenos comercialmente disponíveis utilizados têm um peso molecular de cerca de 4.000 a cerca de 15 5.000. Exemplos de ceras funcionalizadas incluem aminas, amidas, imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74, 89, 130, 537 e 538, todas disponíveis na Johnson Diversey, Inc., polipropilenos e polietilenos clorados comercialmente disponíveis da Allied Chemical e Petrolite corporation e Johnson Diversey, Inc. Muitas das composições de polietileno e polipropileno utilizáveis nas modalidades são ilustradas na patente britânica nº 1.442.835, cuja descrição inteira é aqui incorporada por referência.

Agentes de cura que podem ser mencionados para uso de acordo com as modalidades incluem novolacs de epóxi fenol e novolacs de epóxi cresol; agentes de cura de isocianato bloqueados com oximas, como diisocianato de isoferona bloqueado com metil etil cetoxima, diisocianato de tetrametileno xileno bloqueado com acetona oxima, e Desmodur W (agente de cura de diisocianato de dicitclo-hexilmetano) bloqueado com metil etil cetoxima; resinas epóxi estáveis à luz, como SANTOLINK LSE 120, fornecida 25 pela Monsanto; poli-hepóxidos alicíclicos, como EHPE-3150, fornecido pela Daicel; aminas polifuncionais; dicianodiamida; bisfenol A; bisfenol S; bisfenol

hidrogenado; polifenólicos; imidazóis, como 2-metil imidazol e 2-fenil imidazol; beta-hidróxi-alquilamida; uretdiona; e isocianatos polifuncionais, como di-isocianato de 2,4-tolueno, di-isocianato de 2,6-tolueno, di-isocianatos alcalinos, di-isocianato de xileno, di-isocianato de isoforona, bis(4-fenil isocianato) de metileno, bis(4-ciclo-hexil) isocianato de hexametileno e 1,5-diisocianato de naftaleno, assim como outros agentes de cura e iniciadores conhecidos ou posteriormente desenvolvidos, e suas misturas.

Pode-se usar um aditivo de carga em quantidades eficazes adequadas. Em algumas modalidades, o aditivo de carga é usado em quantidades de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso da composição de *toner*. Em algumas modalidades, o aditivo de carga é usado em quantidades de cerca de 1% em peso a cerca de 15% em peso da composição de *toner*. Em algumas modalidades, o aditivo de carga é usado em quantidades de cerca de 1% em peso a cerca de 3% em peso da composição de *toner*. Aditivos de carga adequados em algumas modalidades incluem, mas não se limitam a, alquil haletos de piridínio, bissulfatos, os aditivos de controle de carga das patentes US nº 3.944.493, 4.007.293, 4.079.014, 4.394.430 e 4.560.635, cujas descrições são aqui incorporadas por referência em sua inteireza, aditivos de aumento de carga negativa como, por exemplo, complexos de alumínio, e outros aditivos de carga conhecidos na técnica ou posteriormente descobertos ou desenvolvidos.

Além disso, os *toners* também podem opcionalmente conter um coagulante e/ou agentes de escoamento, como sílica coloidal. Coagulantes opcionais adequados incluem qualquer coagulante conhecido ou usado na técnica, incluindo os coagulantes bem-conhecidos cloreto de polialumínio (PAC) e/ou sulfossilicato de polialumínio (PASS). Um coagulante preferido é cloreto de polialumínio. O coagulante está presente nas partículas de *toner*, excluindo aditivos externos e com base no peso seco, em quantidades de 0 a cerca de 3% em peso das partículas de *toner*, de preferência de cerca de mais de 0 a cerca de 2% em peso das partículas de *toner*. O agente de escoamento, caso presente, pode ser qualquer sílica coloidal, como sílica coloidal SNOWTEX OL, sílica coloidal SNOWTEX OS e/ou suas misturas. A

silica coloidal está presente nas partículas de *toner*, excluindo aditivos externos e com base no peso seco, em quantidades de 0 a cerca de 15% em peso das partículas de *toner*, ou de cerca de mais de 0 a cerca de 10% em peso das partículas de *toner*.

5 O *toner* também pode incluir aditivos de carga positiva ou negativa conhecidos em quantidades adequadas eficazes de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso do *toner*, como compostos de amônio quaternário, inclusive alquil haleto de piridínio, bissulfatos, composições de sulfato e sulfonato orgânico, conforme descrito na patente US nº 4.338.390, cetil
10 tetrafluoroboratos de piridínio, metil sulfato de diestearil dimetil amônio, sais ou complexos de alumínio e similares.

Da mesma forma, na preparação do *toner* pelo procedimento de agregação em emulsão, podem-se usar um ou mais tensoativo no processo. Tensoativos adequados incluem tensoativos aniônicos, catiônicos e não-
15 iônicos. Tensoativos para a preparação de látex e outras dispersões podem ser tensoativos iônicos ou não-iônicos, em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso u de cerca de 0,01% em peso a cerca de 5% em peso da mistura de reação.

Tensoativos aniônicos incluem dodecilsulfato de sódio (SDS),
20 dodecil benzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquila, sulfatos e sulfonatos, ácido abítico e a marca NEOGEN de tensoativos aniônicos. Um exemplo de um tensoativo aniônico preferido é o NEOGEN RK, disponível na Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Lt., ou TAYCA POWER BN2060, da Tayca Corporation (Japão), que consiste principalmen-
25 te em dodecil benzeno sulfonato de sódio ramificado.

Exemplos de tensoativos catiônicos incluem cloreto de dialquil benzeno alquil 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,
30 sais haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecil benzil trietil amônio, MIRAPOL e ALKAQUAT, disponíveis na Alkaril Chemical Company, SANISOL (cloreto de benzalcônio), disponível na Kao Chemicals,

e similares. Um exemplo de um tensoativo catiônico adequado é o SANISOL B-50, disponível na Kao Corporation, que consiste principalmente em cloreto de benzil dimetil alcônio.

Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, 5 hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, éter polioxietileno cetílico, éter polioxietileno laurílico, éter polioxietileno octílico, éter polioxietileno octilfenílico, éter polioxietileno oleílico, monolaurato de polioxietileno sorbitano, éter polioxietileno estearílico, éter polioxietileno nonilfenílico, dialquilfenóxi poli(etilenóxi) etanol, disponível na Rhone-Poulenc Inc. como IGEPAL CA-210, 10 IGEPAL CA-520, IGEPAL CA-720, IGEPAL CO-890, IGEPAL CO-720, IGEPAL CO-290, IGEPAL CA-210, ANTAROX 890 e ANTAROX 897. Um exemplo de um tensoativo não-iônico adequado é o ANTAROX 897, disponível na Rhone-Poulenc Inc., que consiste principalmente em alquil fenol etoxilato.

15 As composições de *toner* das modalidades também podem incluir cargas como, por exemplo, quartzo, silicatos, aluminossilicatos, corindo, cargas cerâmicas, vidro, carbonatos, como giz, caulim, fibras inorgânicas e similares, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de magnésio e quaisquer outros materiais de carga conhecidos ou posteriormente desenvolvidos. As 20 cargas podem ser incluídas em quantidades adequadas para ajustar as características reológicas da composição de *toner*.

Qualquer procedimento de agregação em emulsão adequado pode ser usado na formação das partículas de *toner* com agregação em emulsão sem restrições. Em algumas modalidades, esses procedimentos tipicamente incluem as etapas de processo básicas de pelo menos agregação 25 de uma emulsão contendo aglutinante, uma ou mais nanopartículas fluorescentes, opcionalmente um ou mais tensoativos, opcionalmente uma emulsão de cera, opcionalmente um coagulante e um ou mais aditivos opcionais adicionais para formar agregados, subsequentemente coalescência ou fusão dos agregados e, então, recuperação, opcionalmente lavagem e opcionalmente 30 secagem das partículas de *toner* com agregação em emulsão obtidas.

Um exemplo de processo de emulsão/agregação/coalescência

das modalidades inclui a formação de uma mistura de aglutinante de látex, nanopartículas fluorescentes, dispersões ou emulsões de aditivos opcionais, coagulante opcional e água desionizada em um recipiente. A mistura é, então, agitada usando-se um homogeneizador até ficar homogeneizada e, então, transferida para um reator, onde a mistura homogeneizada é aquecida a uma temperatura de, por exemplo, cerca de 50°C e mantida a essa temperatura durante um período de tempo que permita a agregação de partículas de *toner* no tamanho desejado. Uma vez atingido o tamanho desejado das partículas de *toner* agregadas, o pH da mistura é ajustado para inibir a agregação adicional do *toner*. As partículas de *toner* são adicionalmente aquecidas a uma temperatura de, por exemplo, cerca de 90°C, e o pH é reduzido para permitir que as partículas coalesçam e esferoidizem. O aquecedor é, então, desligado, e a mistura do reator é deixada resfriar à temperatura ambiente, quando as partículas de *toner* agregadas e coalescidas são recuperadas e opcionalmente lavadas e secadas.

Podem-se usar soluções diluídas de flocculantes ou agentes de agregação para otimizar o tempo de agregação da partícula com tão pouca sujeira e formação de partículas grosseiras quanto possível.

Flocculantes podem ser incluídos em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10 por cento em peso da composição de *toner*. Flocculantes usados em várias modalidades incluem, mas não se limitam a, cloreto de polialumínio (PAC), 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 haleto de polioxietil-quilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL[®] e ALKAQUAT[®] (disponíveis na Alkaril Chemical Company), SANISOL[®] (cloreto de benzalcônio) (disponível na Kao Chemicals) e similares e misturas dos mesmos.

Qualquer agente de agregação capaz de causar a formação de complexo poderia ser adequadamente usado. Podem-se utilizar tanto sais de metais alcalino-terrosos, quanto de metais de transição como agentes de

agregação. Exemplos de sais alcalinos (II) que podem ser selecionados para agregar o coloide de poliéster sódio sulfonado com um corante, permitindo a formação do compósito de *toner*, são selecionados, de preferência, de cloreto de berílio, brometo de berílio, iodeto de berílio, acetato de berílio, sulfato de berílio, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto de magnésio, acetato de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, iodeto de cálcio, acetato de cálcio, sulfato de cálcio, cloreto de estrôncio, brometo de estrôncio, iodeto de estrôncio, acetato de estrôncio, sulfato de estrôncio, cloreto de bário, brometo de bário e iodeto de bário. Exemplos de sais ou ânions de metais de transição incluem acetatos, acetoacetatos, sulfatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, prata ou sais de alumínio, como acetato de alumínio, cloreto de polialumínio, haletos de alumínio, misturas dos mesmos e similares, e em que sua concentração está opcionalmente na faixa de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso de água. Em algumas modalidades, o agente de agregação é selecionado de acetato de zinco e cloretos de polialumínio.

Após a adição do flocculante ou agente de agregação opcional ao recipiente, as condições da etapa de agregação podem ser continuadas durante um período de tempo até que se obtenham partículas de composição de *toner* com tamanho e distribuição de tamanhos desejados. O tamanho pode ser monitorizado tirando-se amostras do recipiente e avaliando-se o tamanho das partículas de composição de *toner*, por exemplo, com um aparelho de dimensionamento de partículas. Em várias modalidades exemplificativas da invenção, as partículas agregadas têm um diâmetro médio em volume de menos de 30 μm , de cerca de 1 a cerca de 25 μm ou de cerca de 3 a cerca de 10 μm , e se pode obter uma GSD estreita de, por exemplo, cerca de 1,10 a cerca de 1,25 ou de cerca de 1,10 a cerca de 1,20, conforme medida por um aparelho de dimensionamento de partículas, como um aparelho de dimensionamento de partículas que faça uso do princípio Coulter, como um Contador COULTER.

Uma vez que as partículas agregadas atinjam o tamanho dese-

jado, deixa-se a suspensão resultante coalescer. Isso pode ser conseguido por aquecimento a uma temperatura de ou acima da temperatura de transição de vidro da resina.

Essas partículas podem ser removidas da suspensão, como por
 5 filtração, e submetidas a lavagem/enxágue com, por exemplo, água para remover agente de agregação residual, e secagem para se obterem partículas de composição de *toner* compostas por resina, cera e aditivos opcionais, como corantes e agentes de cura. Além disso, as partículas da composição de *toner* podem ser submetidas a etapas de peneiração e/ou filtração para
 10 remover partículas grosseiras indesejáveis da composição de *toner*.

Em algumas modalidades, a lavagem pode ser realizada a um pH de cerca de 7 a cerca de 12 e, em algumas modalidades, a um pH de cerca de 9 a cerca de 11, a uma temperatura de cerca de 45 a cerca de 70°C ou de cerca de 50 a cerca de 70°C. A lavagem pode compreender a
 15 filtração e ressuspensão de uma torta de filtro composta por partículas de *toner* em água desionizada. A filtração e a ressuspensão podem ser lavadas uma ou mais vezes com água desionizada ou lavadas por uma única lavagem com água desionizada a um pH de cerca de 4, em que o pH da suspensão é ajustado com um ácido, seguida opcionalmente por uma ou mais
 20 lavagens com água desionizada.

A composição de *toner* das modalidades compreende partículas de *toner* com um diâmetro médio em volume de menos de cerca de 30 μm , como de cerca de 1 a cerca de 15 μm ou de cerca de 3 a cerca de 10 μm , e uma distribuição de tamanhos partículas de menos de cerca de 1,25, ou de
 25 cerca de 1,0 a cerca de 1,25 ou de cerca de 1,15 a cerca de 1,20, cada um medido, por exemplo, com um aparelho de dimensionamento de partículas, como um aparelho de dimensionamento de partículas que faça uso do princípio Coulter, como um Contador COULTER, em que o *toner* tem um desempenho de carga triboelétrica estável. Uma estreita distribuição de tamanhos de partículas permite uma transferência limpa de partículas de *toner*, proporcionando, dessa forma, uma maior resolução das imagens fundidas
 30 reveladas resultantes. As partículas de *toner* das modalidades podem com-

preender um pequeno tamanho de partícula e uma estreita distribuição de tamanhos.

A composição de *toner* pode incorporar, por exemplo, por misturação a seco, um ou mais aditivos de superfície externa, como aditivos auxiliares da fluidez, por exemplo, aqueles descritos no WO 94/11446, agentes de cura, agentes promotores de escoamento e de controle de escoamento, aditivos de carga, como aqueles acima descritos, e cargas, como um óxido de alumínio e sílica, isoladamente ou em combinação. Além disso, podem-se incluir outros aditivos.

As composições de *toner* da presente invenção também podem ser opcionalmente misturadas com agentes promotores de escoamento e de controle de escoamento, como partículas aditivas externas, que normalmente estão presentes na superfície das composições de *toner*. Exemplos desses aditivos incluem, mas não se limitam a, óxidos metálicos, como óxido de titânio, óxido de estanho, misturas dos mesmos e similares; sílicas coloidais, como AEROSIL®; sais metálicos e sais metálicos de ácidos graxos, incluindo estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério; e suas misturas. Em algumas modalidades, esses agentes auxiliares de escoamento podem estar presentes em quantidades de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso e em quantidades de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 1 por cento em peso. Vários dos aditivos acima mencionados são ilustrados nas patentes US nº 3.590.000 e 3.800.588, cujas exposições são aqui incorporadas por referência em sua inteireza.

O teor total de aditivos misturados a seco incorporados com a composição de *toner* das modalidades pode estar na faixa de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, pode estar na faixa de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,0% em peso, com base no peso total da composição sem os aditivos. Entretanto, também se podem usar quantidades maiores ou menores de aditivos.

As partículas de *toner* das modalidades podem ser misturadas com aditivos externos após a formação. Qualquer aditivo de superfície adequado pode ser usado nas modalidades. Em modalidades particulares, um

ou mais de SiO_2 , óxidos metálicos como, por exemplo, TiO_2 e óxido de alumínio e um agente lubrificante como, por exemplo, um sal metálico de um ácido graxo, por exemplo, estearato de zinco ou estearato de cálcio, ou álcoois de cadeia longa, como UNILIN 700, podem ser usados como aditivos de superfície externa. Em geral, aplica-se sílica à superfície do *toner* para escoamento do *toner*, tribointensificação, controle de misturação, melhores revelação e estabilidade de transferência e temperatura mais elevada de bloqueio do *toner*. Aplica-se TiO_2 para melhor estabilidade à umidade relativa (UR), controle tribo e melhores revelação e estabilidade de transferência.

O estearato de zinco também pode ser usado como um aditivo externo para os *toners* das modalidades, o estearato de zinco conferindo propriedades lubrificantes. O estearato de zinco confere condutividade do revelador e tribointensificação, ambas devido a sua natureza lubrificante. Além disso, o estearato de zinco permite maiores carga de *toner* e estabilidade da carga por aumento do número de contatos entre as partículas de *toner* e veículo. Estearato de cálcio e estearato de magnésio conferem funções similares. Os aditivos de superfície externa das modalidades podem ser usados com ou sem um revestimento.

Os *toners* contêm, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso de titânio, de cerca de 0,1 a cerca de 8% em peso de sílica e de cerca de 0,1 a cerca de 4% em peso de estearato de zinco.

O processo da presente invenção pode ser usado para produzir partículas de *toner* dentro de qualquer reator dimensionado e é, portanto, comercialmente significativo. O escalonamento do processo de reatores de bancada para reatores maiores pode ser prontamente conseguido por aqueles versados na técnica.

As composições reveladoras podem ser preparadas por misturação dos *toners* obtidos com o processo da presente invenção com partículas de veículo conhecidas ou posteriormente desenvolvidas. Partículas de veículo que podem ser selecionadas para misturação com a composição de *toner* preparada de acordo com as modalidades incluem aquelas partículas que sejam capazes de obter triboeletricamente uma carga de polaridade oposta

à das partículas de *toner*. Portanto, em algumas modalidades, as partículas de veículo podem ser selecionadas para serem de uma polaridade negativa, de modo que as partículas de *toner* que são positivamente carregadas adiram a e envolvam as partículas de veículo. Partículas de veículo incluem ferro, ligas de ferro, aço, níquel, ferritas de ferro, incluindo ferritas que incorporem estrôncio, magnésio, manganês, cobre, zinco e outros, magnetitas e similares. Além disso, podem-se selecionar como partículas de veículo veículos de grãos de níquel, conforme expostos na patente US nº 3.847.604, cuja descrição inteira é aqui totalmente incorporada por referência, compostos por glóbulos de veículo nodular de níquel, caracterizados por superfícies de recessos e protruções recorrentes, que conferem, dessa forma, às partículas uma área externa relativamente grande. Outros veículos são descritos nas patentes US nº 4.937.166 e 4.935.326, cujas descrições são aqui totalmente incorporadas por referência.

As partículas de veículo selecionadas das modalidades podem ser usadas com ou sem um revestimento, o revestimento em geral sendo composto por polímeros acrílicos e metacrílicos, como metacrilato de metila, copolímeros acrílicos e metacrílicos com fluoropolímeros ou com monoalquil ou dialquilaminas, fluoropolímeros, poliolefinas, poliestirenos, como resinas de fluoreto de polivinilideno, terpolímeros de estireno, metacrilato de metila e um silano, como trietóxi silano, tetrafluoroetilenos, outros revestimentos conhecidos e similares.

As partículas de veículo podem ser misturadas com as partículas de *toner* em várias combinações adequadas. A concentração de *toner* normalmente é de cerca de 2 por cento a cerca de 10 por cento em peso de *toner* e de cerca de 90 por cento a cerca de 98 por cento em peso de veículo. Entretanto, aqueles versados na técnica reconhecerão que diferentes porcentagens de *toner* e de veículo podem ser usadas para se conseguir uma composição reveladora com as características desejadas.

As composições de *toner* e reveladora das modalidades também podem incluir cargas misturadas a seco como, por exemplo, quartzo, silicatos, aluminossilicatos, corindo, cargas cerâmicas, vidro, carbonatos, como

giz, caulim, fibras inorgânicas e outras, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de magnésio e quaisquer outros materiais de carga conhecidos ou posteriormente desenvolvidos, que são incluídos em quantidades adequadas para ajustar as características reológicas das composições de *toner* e reveladora das modalidades.

As composições de *toner* das modalidades podem ser usadas em métodos de formação eletrostatográfica de imagens conhecidos. As composições de *toner* e reveladora resultantes podem ser selecionadas para formação eletrostatográfica de imagens, processos de impressão digital, incluindo processos em cores, e litografia. Assim, por exemplo, os *toners* ou reveladores das modalidades podem ser carregados, por exemplo, triboelectricamente, e aplicados a uma imagem latente de carga oposta sobre um elemento de formação de imagem, como um fotorreceptor ou receptor ionográfico. A imagem de *toner* resultante pode ser, então, transferida, diretamente ou mediante um elemento de transporte intermediário, para um suporte, como papel ou uma folha de transparência. A imagem de *toner* pode ser, então, fundida ao suporte por aplicação de calor e/ou pressão, por exemplo, com um rolo fundidor aquecido.

Exemplos específicos serão agora descritos em detalhes. Esses exemplos pretendem ser ilustrativos, e a invenção não se limita aos materiais, condições, ou parâmetros de processo apresentados nessas modalidades. Todas as partes e porcentagens estão em peso, a menos que indicado de outra forma.

Deve-se perceber que várias das características e funções acima mencionadas e outras, ou suas alternativas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos sistemas ou aplicações diferentes. Da mesma forma, várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos atualmente não previstos ou não antecipados podem ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica e também devem ser englobadas pelas reivindicações a seguir.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Preparação de partículas de pigmento fluorescente em nanoescala

Exemplo 1-A

Síntese do pigmento fluorescente - anidrido benzo[k,l] tioxanteno-3,4-dicarboxílico

5 Em um balão de fundo redondo de 3 gargalos e 200 mL equipado com agitador magnético, condensador de refluxo e banho de óleo, introduziram-se 4 g (0,016 mols) de anidrido 4-nitronaftaleno tetracarboxílico, 3 mL (0,03 mols) de 2-amino-benzenotiol e 40 mL de N,N-dimetil formamida. Resultou uma solução marrom escura. Adicionou-se nitrito de i-amila, 3,2 mL

10 (0,024 mols), lentamente com uma seringa no balão. A temperatura da mistura de reação se elevou a 80°C, e se formou um precipitado laranja. Ao término da adição, deixou-se a temperatura no balão cair a 60°C. A mistura de reação foi, então, agitada a essa temperatura durante 3 horas para assegurar o término da reação. O sólido foi filtrado através de uma frita de vidro e

15 lavado com N,N-dimetil formamida duas vezes e uma vez com N,N-dimetil formamida:água destilada com uma razão em peso de 1:1 até que as lavagens estejam claras. O sólido laranja foi secado em um forno a vácuo a 100°C durante uma noite. A Espectrometria Infravermelha usando uma pelota de KBr resultou nos seguintes dados: pico de anidrido C=O duplo a 1758 cm⁻¹ e

20 1721 cm⁻¹. O tamanho de partícula médio na Microscopia Eletrônica de Transmissão era maior que 2 µm de comprimento, e muitas das partículas tinham uma largura de partícula maior que 500 nm.

Exemplo 1-B

Formação de partículas de pigmento fluorescente em nanoescala com SPAN

25 40

 Em uma caldeira de resina de 500 mL equipada com agitação mecânica, funil de gotejamento e banho de resfriamento de gelo/água, introduziram-se 300 mL de N-metil-2-pirrolidinona e 2,6 g (0,006 mols) de SPAN 40. A essa solução, adicionou-se gota a gota, durante um período de 15 minutos, uma solução de 30 mL de ácido sulfúrico contendo 0,5 g (0,002 mols) de benzotioxanteno e 0,050 g (0,0001 mol) de dianidrido perileno tetracarboxílico. Durante a adição, a temperatura na caldeira de resina se elevou a

40°C. Ao término da adição, deixou-se a mistura de reação sob agitação à temperatura ambiente (cerca de 20°C) durante 30 minutos. A mistura espessa foi diluída com 500 mL de isopropanol:água destilada com uma razão em peso de 2:1. A mistura resultante foi filtrada usando-se um vidro esmaltado.

- 5 O pigmento foi lavado sobre a frita duas vezes com 20 mL de isopropanol e uma vez com 20 mL de isopropanol. A Espectrometria Infravermelha usando um pélete de KBr resultou nos seguintes dados: pico de anidrido C=O duplo a 1758 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} . O tamanho de partícula médio na Microscopia Eletrônica de Transmissão (torta molhada) era de 100 – 500 nm de comprimento e menor que 100 nm de largura.

Exemplo 1-C

Formação de partículas de pigmento fluorescente em nanoescala com ácido oleico

- Em uma caldeira de resina de 500 mL equipada com agitação mecânica, funil de gotejamento e banho de resfriamento de gelo/água, introduziram-se 300 mL de N-metil-2-pirrolidinona e 4,9 g (0,02 mols) de ácido oleico. A essa solução, adicionou-se gota a gota, durante um período de 15 minutos, uma solução de 30 mL de ácido sulfúrico contendo 0,5 g (0,002 mols) de benzotioxanteno e 0,050 g (0,0001 mol) de dianidrido perileno tetracarboxílico. Durante a adição, a temperatura na caldeira de resina se elevou a 40°C. Ao término da adição, deixou-se a mistura de reação sob agitação à temperatura ambiente (cerca de 20°C) durante 30 minutos. A mistura espessa foi diluída com 500 mL de isopropanol:água destilada com uma razão em peso de 2:1. A mistura resultante foi separada usando-se uma centrífuga. As partículas de pigmento foram lavadas mediante centrifugação uma vez com água destilada e uma vez com acetona. A Espectrometria Infravermelha usando um pélete de KBr resultou nos seguintes dados: pico de anidrido C=O duplo a 1758 cm^{-1} e 1721 cm^{-1} . O tamanho de partícula médio na Microscopia Eletrônica de Transmissão (torta molhada) era de 100 – 500 nm de comprimento e menor que 100 nm de largura.

As partículas de pigmento fluorescente em nanoescala fabricadas tinham um formato de agulha, com 100 – 500 nm de comprimento e me-

nos de 100 nm de largura. Eram fluorescentes verde-amarelo sob luz UV. A temperatura de fusão do pigmento inicial é de cerca de 320°C. Como resultado, não se espera que ocorra nenhum vazamento ou fusão das nanopartículas fluorescentes quando aquecidas durante períodos de tempo prolongados a 120°C na impressora de tinta sólida.

EXEMPLO 2

Nanopartículas orgânicas fluorescentes obtidas por processo de látex com agregação em emulsão modificado

Exemplo 2-A

10 Preparação de látex de poliéster

190 g de resina de fumarato de bisfenol A propoxilado amorfo (Mw = 12.500, início de Tg = 56,9, valor de ácido = 16,7; comercialmente disponível como resinas SPAR na Reichhold Chemicals, Inc., resoma RE-SAPOL HT da Resana S.A.) juntamente com 10 g de corante fluorescente DFKY-C7 (Risk Reactor) foram pesados em uma caldeira de 1 L. 100 g de metil etil cetona e 40 g de isopropanol foram pesados separadamente e misturados entre si em um béquer. Os solventes foram vertidos na caldeira de 1 L que continha a resina. A caldeira, com sua tampa, uma gaxeta, um condensador e 2 rolhas de borracha foram colocados entre de um banho de água a 48°C durante 1 hora. Instalou-se uma hélice de lâmina de âncora na caldeira, que foi ligada para girar a aproximadamente 150 rpm. Após 3 horas, quando todas as resinas se dissolveram, 8,69 g de NH₄OH a 10% foram adicionados gota a gota à mistura com uma pipeta descartável, através de uma rolha de borracha. Deixou-se a mistura sob agitação durante 10 minutos. Então, 8,0 g de iniciador térmico Vazo 52 foram adicionados à mistura, e a mistura foi agitada durante mais 10 minutos a 48°C. A seguir, 600 g de água desionizada foram adicionados à caldeira por uma bomba, através de uma rolha de borracha. Os primeiros 400 g foram adicionados em 90 minutos, com a bomba ajustada a uma taxa de 4,44 g/min. Os últimos 200 g foram adicionados em 30 minutos, com a bomba ajustada a 6,7 g/min. O aparelho foi desmontado, e a mistura foi vertida em uma panela de vidro, que foi mantida na coifa durante uma noite e agitada por uma barra de agitação

magnética, de modo que o solvente pudesse evaporar. Quando exposto à luz negra, o látex emitiu luz vermelha. O tamanho de partícula, conforme medido por um Analisador de Partículas Nicomp, era de 170 nm. Essa solução de látex foi chamada de "Látex A".

5 Exemplo 2-B

Preparação de partículas duras por reticulação por iniciação de radicais

A solução de látex acima, Látex A, foi carregada em um balão de fundo redondo de 3 gargalos de 1 L e purgada com gás nitrogênio durante 1h. A mistura foi, então, agitada a 200 rpm e aquecida a 80°C e mantida a
10 essa temperatura durante 5 horas. A essa temperatura, o iniciador Vazo 52 produziu radicais que iniciaram uma reação de reticulação entre as duplas ligações da resina de fumarato de bisfenol A propoxilado. O látex foi, então, resfriado e liofilizado para se obterem partículas secas. Quando exposto à luz negra (sob luz UV), o látex emitiu luz vermelha. O tamanho das partícu-
15 las após a reação de reticulação era de 145 nm.

Essas partículas contêm o corante fluorescente dispersado no poliéster. O material poliéster que constitui o aglutinante de partículas não é miscível com a composição de tinta sólida e, como resultado, a lixiviação do corante para fora das partículas é essencialmente eliminada. Isso evita a
20 degradação do corante devido à interação com componentes de base da tinta sólida.

EXEMPLO 3

Nanopartículas orgânicas fluorescentes obtidas por polimerização em emul- são

25 Uma solução de tensoativo consistindo em 3,0 g de Neogen RK (emulsificador aniônico) e 250 g de água desionizada foi preparada por misturação durante 10 minutos em um tanque de retenção de aço inoxidável. O tanque de retenção foi, então, purgado com nitrogênio durante 5 minutos antes da transferência para o reator. O reator foi, então, continuamente pur-
30 gado com nitrogênio, enquanto era agitado a 300 rpm. O reator foi, então, aquecido a 76°C a uma taxa controlada e mantido constante. Em um recipiente separado, 2,13 g de iniciador de persulfato de amônio foram dissolvidos

em 22 g de água desionizada. Da mesma forma, em um segundo recipiente separado, a emulsão de monômero foi preparada da seguinte maneira. 125 g de metacrilato de metila, 5 g de dimetacrilato de dietilenoglicol, 6,4 g de Corante Fluorescente DFKY-C7 (Risk Reactor), 7 g de Neogen RK (tensoativo aniônico) e 135 g de água desionizada foram misturados para formar uma emulsão. 1% da emulsão acima foi, então, lentamente alimentado ao reator que continha a fase de tensoativo aquosa a 76°C, para formar as "sementes", enquanto se purgava com nitrogênio. A solução de iniciador foi, então, lentamente carregada no reator e, após 20 minutos, o restante da emulsão foi continuamente alimentado usando-se uma bomba medidora a uma taxa de 0,6%/minuto. Uma vez carregada toda a emulsão de monômero no reator principal, a temperatura foi mantida a 76°C durante mais 2 horas para completar a reação. Aplicou-se, então, um resfriamento completo, e a temperatura do reator foi reduzida a 35°C. O produto foi coletado em um tanque de retenção após filtração através de uma bolsa de filtro de 1 µm. Após secagem de uma parte do látex, observou-se que o início da Tg era de 105,7°C. O tamanho de partícula médio do látex, conforme medido por uma Centrífuga de Disco, era de 73 nm. As partículas são fluorescentes vermelhas sob luz UV.

20 EXEMPLO 4

Preparação do toner

Exemplo 4-A

Preparação da emulsão de resina A contendo 5% de nanopartículas fluorescentes

25 155,86 g de resina de fumarato de bisfenol A propoxilado amorfo (Mw = 12.500, início da Tg = 56,9, valor de ácido = 16,7), 9,21 g das nanopartículas fluorescentes acima e 20,9 g de cera de carnaúba foram dissolvidos em 1.101 g de acetato de etila a 70°C. Separadamente, 1,9 g de solução de Dowfax 2A-1 e 3,0 g de hidróxido de amônio concentrado foram dissolvidos em 850,7 g de água desionizada a 70°C. A solução de acetato de etila é, então, lentamente vertida na solução aquosa sob homogeneização de alto cisalhamento contínua (10.000 rpm, IKA Ultra-Turrax T50). Depois de mais

30 min de homogeneização, a misturação de reação é destilada a 80°C durante mais 2 h. A emulsão resultante é agitada durante uma noite, coada através de uma peneira de 25 microns e centrifugada a 3.000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante é decantado e forneceu 588,2 g de um látex
 5 branco fortemente fluorescente, com um tamanho de partícula médio de cerca de 170 nm e 17,86% de sólidos.

Exemplo 4-B

Preparação de toner contendo emulsão A

Em um recipiente de reator de 2 L, adicionam-se 595,27 g da
 10 Emulsão de Resina A acima, com uma carga de sólidos de 17,86% em peso, juntamente com 87,48 g de emulsão de poliéster cristalino (CPE-1), com uma carga de sólidos de 17,90% em peso, 63,48 g de pigmento ciano PB 15:3, com uma carga de sólidos de 17% em peso, 2 g de tensoativo Dowfax 2A1, com uma carga de sólidos de 47,68% em peso, 123 g de HNO₃ a 0,3 M
 15 e 395 g de água desionizada, que foram agitados usando-se um homogeneizador IKA Ultra Turrax®T50 operando a 4.000 rpm. Depois disso, 36 g de uma mistura floculante contendo 3,6 g de mistura de cloreto de polialumínio e 32,4 g de uma solução de ácido nítrico a 0,02 molar (M) foram adicionados gota a gota durante um período de 5 minutos. Enquanto a mistura floculante
 20 é adicionada gota a gota, a velocidade do homogeneizador é aumentada para 5.200 rpm e homogeneizada durante mais 5 minutos. Depois disso, a mistura é aquecida a 1°C/min de aumento de temperatura até uma temperatura de 41°C e mantida aí durante um período de cerca de 1,5 a cerca de 2 horas, resultando em um diâmetro de partícula médio em volume de 5 µm,
 25 conforme medido com um Contador Coulter. Durante o período de aquecimento, o agitador é operado a cerca de 450 rpm. Mais 282,2 g da emulsão de resina A acima, 75 g de água desionizada e 10 g de HNO₃ a 0,3 M são adicionados à mistura do reator e deixados agregar durante um período adicional de cerca de 30 minutos, após o que a temperatura do reator é aumentada para 49°C, resultando em um diâmetro de partícula médio em volume de
 30 cerca de 5,7 µm. O pH da mistura do reator é ajustado em 6 com uma solução de hidróxido de sódio a 1,0 M, seguido pela adição de 1,048 g de Ver-

sene 100. A mistura do reator é, então, aquecida a um aumento de temperatura de 1°C/min até uma temperatura de 68°C. O pH da mistura é, então, ajustado em 6,0 com uma solução de ácido nítrico a 0,3 M. A mistura do reator é, então, suavemente agitada a 68°C durante mais 3 horas para esferoidizar as partículas. O aquecedor do reator é, então, desligado, e se deixa a
5 mistura resfriar à temperatura ambiente a uma taxa de 1°C/min. O *toner* dessa mistura tem um diâmetro de partícula médio em volume de cerca de 5,7 microns e uma distribuição de tamanhos geométrica (GSD) de cerca de 1,24. As partículas são lavadas 5 vezes, a primeira lavagem sendo conduzi-
10 da a pH 9 a 23°C, seguida por 1 lavagem com água desionizada à temperatura ambiente, seguida por uma lavagem a pH 4,0 a 40C e 2 lavagens adicionais com água desionizada à temperatura ambiente.

Deve-se perceber que várias das características e funções acima expostas e outras, ou suas alternativas, podem ser desejavelmente
15 combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Da mesma forma, várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos atualmente não previstos ou não antecipados podem ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica e também devem ser englobadas pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de *toner* compreendendo partículas de *toner* formadas por um processo de emulsão/agregação, em que as partículas de *toner* compreendem:

- 5 uma ou mais resinas;
 um corante opcional;
 uma cera opcional;
 um coagulante opcional; e
 uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a
10 composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma partícula de pigmento fluorescente em nanoescala.

2. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de *toner* têm uma parte de núcleo e uma parte de invólucro, em que a parte de núcleo compreende um poliéster amorfo, opcionalmente uma cera e opcionalmente um poliéster cristalino, e em que a parte de invólucro compreende um poliéster amorfo e é substancialmente livre de poliéster cristalino, e em que o poliéster cristalino opcional tem um ponto de fusão de cerca de 50°C a cerca de 100°C.

3. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 2, em que o poliéster amorfo é uma resina de poliéster amorfo linear.

4. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente pelo menos um polímero selecionado do grupo que consiste em poli(estireno-acrilato de alquila), poli(estireno-1,3-dieno), poli(estireno-metacrilato de alquila), poli(estireno-acrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-ácido acrílico), poli(estireno-metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(metacrilato de alquila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-acrilato de arila), poli(metacrilato de arila-acrilato de alquila), poli(metacrilato de alquila-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno-1,3-dieno-acrilonitrila-ácido acrílico) e poli(acrilato de alquila-acrilonitrila-ácido acrílico).

5. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que as nanopartículas fluorescentes têm um diâmetro de partícula médio,

conforme derivado de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, de menos de cerca de 300 nm.

6. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que o pigmento fluorescente em nanoescala compreende:

5 um pigmento fluorescente com pelo menos uma porção funcional; e

pelo menos um composto estabilizador estericamente volumoso, cada um com pelo menos um grupo funcional, em que a porção funcional do pigmento se associa não-covalentemente com o grupo funcional do estabilizador.

7. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que a nanopartícula fluorescente também compreende nanopartículas orgânicas fluorescentes obtidas por polimerização em emulsão.

8. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que a nanopartícula fluorescente também compreende nanopartículas orgânicas fluorescentes obtidas por preparação de um látex de polímero.

9. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que a associação não-covalente entre o pigmento e o grupo funcional do estabilizador é pelo menos uma dentre forças de van der Waals, ligação iônica, ligação por coordenação, pontes de hidrogênio e ligação por empilhamento aromático.

10. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 2, em que a resina cristalina compreende de cerca de 3 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso do *toner*.

25 11. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 2, em que a resina amorfa é de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso do *toner*.

12. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 2, compreendendo adicionalmente pelo menos um corante que compreenda de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso do *toner*.

30 13. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 2, em que a cera compreende de cerca de 3 por cento em peso a cerca de 20 por

cento em peso do *toner*.

14. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 6, em que o estabilizador estericamente volumoso é selecionado do grupo que consiste em mono e triésteres de sorbitol com ácido palmítico, ácido esteárico ou ácido oleico, ésteres de ácido tartárico com ciclo-hexanol e polímeros.

15. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 6, em que o pelo menos um grupo funcional do estabilizador é um estabilizador estericamente volumoso selecionado do grupo que consiste em ácidos beta-amino carboxílicos e seus sais e ésteres contendo pelo menos porções aromáticas grandes ou cadeias alifáticas lineares ou ramificadas longas, ácidos beta-hidróxi carboxílico e seus ésteres contendo cadeias alifáticas lineares ou ramificadas longas, ésteres de sorbitol com ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa e compostos poliméricos.

16. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de *toner* também compreendem um ou mais aditivos.

17. Composição de *toner*, de acordo com a reivindicação 16, em que os aditivos são um ou mais aditivos escolhidos do grupo que consiste em corantes, magnetitas, floculantes, agentes de cura, ceras, aditivos de carga, agentes promotores do escoamento, agentes de controle do escoamento, plastificantes, estabilizadores, agentes antigases e desgaseificantes, aditivos de superfície, antioxidantes, absorvedores de UV, estabilizadores de luz, cargas e suas misturas.

18. Método para a preparação de partículas de *toner*, o método compreendendo:

a emulsificação de uma resina de poliéster amorfa insaturada e opcionalmente uma cristalina;

a adição a ela de um coagulante, como um ácido, haleto metálico ou sulfato metálico, com homogeneização de cerca de 2.000 a cerca de 10.000 rpm, e opcionalmente ajuste do pH da mistura de cerca de 7 a cerca de 2,5, gerando, dessa forma, compósitos agregados com cerca de 1 a cerca de 4 microns de diâmetro;

a adição da composição de nanopartículas fluorescentes, em

que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende um pigmento fluorescente em nanoescala;

o aquecimento da mistura agregada a uma temperatura de cerca de 30 a cerca de 50 graus centígrados para gerar um compósito agregado com um tamanho de partícula de cerca de 3 a cerca de 11 microns de diâmetro;

o ajuste do pH de cerca de 6 a cerca de 9, para congelar o tamanho das partículas de compósito de *toner* e, opcionalmente, a adição de um agente sequestrante de metal;

o aquecimento do compósito agregado a uma temperatura de cerca de 63 a cerca de 90 graus centígrados e, opcionalmente, o ajuste do pH de cerca de 8 a cerca de 5,5, para resultar em partículas de *toner* coalescidas; e

a lavagem e secagem das partículas de *toner*.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, em que o pigmento fluorescente em nanoescala contém pelo menos uma porção funcionais e pelo menos um composto estabilizador estericamente volumoso, cada um com pelo menos um grupo funcional, em que a porção funcional no pigmento se associa não-covalentemente ao grupo funcional do estabilizador.

20. Método para a preparação de partículas de *toner*, o método compreendendo:

a geração de uma primeira emulsão composta por:

uma resina de poliéster amorfo,

uma cera, e

uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma partícula de pigmento fluorescente em nanoescala,

a geração de uma segunda emulsão composta por uma resina de poliéster cristalino,

a agregação das primeira e segunda emulsões e corante para formar partículas de núcleo,

a adição de uma quantidade adicional da primeira emulsão às

partículas de núcleo e a formação de um invólucro sobre as partículas de núcleo, e

a coalescência das partículas.

21. Composição de *toner* compreendendo partículas de *toner* formadas por um processo de emulsão/agregação, em que as partículas de *toner* compreendem:

uma resina polimérica insaturada;

um corante opcional;

uma cera opcional;

um coagulente opcional; e

uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma nanopartícula orgânica fluorescente obtida pela preparação de um látex de polímero.

22. Composição de *toner* compreendendo partículas de *toner* formadas por um processo de emulsão/agregação, em que as partículas de *toner* compreendem:

uma resina polimérica insaturada;

um corante opcional;

uma cera opcional;

um coagulente opcional; e

uma composição de nanopartículas fluorescentes, em que a composição de nanopartículas fluorescentes compreende uma nanopartícula orgânica fluorescente obtida por polimerização em emulsão.

23. Composição de *toner* compreendendo partículas de *toner* formadas por um processo de emulsão/agregação, em que as partículas de *toner* compreendem:

uma resina polimérica insaturada;

um corante opcional;

uma cera opcional;

um coagulente opcional; e

um pigmento fluorescente com pelo menos uma porção funcional e pelo menos um composto estabilizador estericamente volumoso, cada

um com pelo menos um grupo funcional, em que a porção funcional no pigmento se associa não-covalentemente ao grupo funcional do estabilizador.

RESUMO

Patente de Invenção: "**TONER CONTENDO NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES**".

A presente invenção refere-se a método para a preparação de
5 *toners* que incluam pelo menos uma composição de partículas de pigmento
fluorescente em nanoescala e/ou uma composição de nanopartículas orgâ-
nicas fluorescentes. As partículas são incorporadas na emulsão de *toner* e
usadas na preparação do *toner* mediante agregação em emulsão. Esses
toners podem ter um núcleo e/ou um invólucro, e os compósitos de argila
10 podem ser incluídos no núcleo, invólucro ou em ambos. A composição de
nanopartículas orgânicas fluorescentes incluem uma matriz polimérica obtida
por um processo de látex EA modificado e/ou polimerização em emulsão e
um ou mais corantes fluorescentes, e a composição de partículas de pig-
mento fluorescente em nanoescala inclui moléculas de pigmento, com pelo
15 menos uma porção funcional, e um composto estabilizador estericamente
volumoso que inclua pelo menos um grupo funcional, a porção funcional do
pigmento se associando não-covalentemente ao grupo funcional do estabili-
zador, e a presença do estabilizador associado limita a extensão do cresci-
mento e agregação das partículas, fornecendo partículas de pigmento di-
20 mensionadas em nanoescala.