



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

(21) **PI 1107162-1 A2**

(22) **Data de Depósito:** 29/11/2011

(43) **Data da Publicação:** 04/08/2015
(RPI 2326)



* B R P I 1 1 0 7 1 6 2 A 2 *

(54) **Título:** PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE LÁTEXES DE POLIÉSTER COM SOLVENTES BIO-BASEADOS

(51) **Int.Cl.:** C08L67/00; C08K5/053; G03G9/13

(30) **Prioridade Unionista:** 29/11/2010 US 12/955,104

(73) **Titular(es):** Xerox Corporation

(72) **Inventor(es):** Guerino G. Sacripante, Ke Zhou, Rina Carlini, Shigang S. Qiu

(57) **Resumo:** PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE LÁTEXES DE POLIÉSTER COM SOLVENTES BIO-BASEADOS. Um processo para tornar uma emulsão de látex adequada para uso em uma composição de tóner inclui contratar pelo menos uma resina de poliéster com um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina, adicionar um agente neutralizante e desionizar a água para uma mistura de resina, remover o solvente do látex formado e recuperar a emulsão. O solvente removido do látex formado pode ser reusado, tornando o processo muito benéfico ao meio ambiente.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE LÁTEXES DE POLIÉSTER COM SOLVENTES BIO-BASEADOS**".

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se aos processos de produção de emulsões de resina úteis na produção de tóneres. Mais especificamente, processos com base em solventes mais eficientes são produzidos para emulsificação de resinas de poliéster.

ANTECEDENTES

10 Numerosos processos incluem-se na competência daqueles versados na técnica para a preparação de tóneres. Agregação de emulsão (EA) é tal método. Tóneres de agregação de emulsão podem ser usados na formação de impressão e/ou imagens eletrofotográficas. Técnicas de agregação de emulsão podem envolver a formação de uma emulsão polímera
15 aquecendo-se um monômero e empreendendo uma polimerização de emulsão em batelada ou semicontínua, como descrito, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos nº 5.853.943, a descrição da qual é pelo presente incorporado por referência em sua totalidade. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de tóneres são ilus-
20 trados nas Patentes dos Estados Unidos nºs 6.730.450, 6.743.559, 6.756.176, 6.830.860, 7.029.817, e Publicação de Pedido de Patente dos Estados Unidos nº 2008/0107989, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades.

 Tóneres de fusão ultra baixa de poliéster EA (ULM) foram prepa-
25 rados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas como ilustrado, por exemplo, na Publicação de Pedido de Patente dos Estados Unidos nº 2008/0153027, a descrição da qual é pelo presente incorporada por refe-
 rência em sua totalidade. A incorporação destes poliésteres no tóner requer que eles sejam primeiro formulados em emulsões preparadas por solventes
30 contendo processos de batelada, por exemplo, emulsificação instantânea de solvente e/ou emulsificação de inversão de fase com base em solvente (PIE). Em ambos os casos, solventes orgânicos, tais como cetonas ou

álcoois, foram usados para dissolver as resinas. Estes solventes orgânicos, em algumas modalidades, são com base em petróleo e não benéficos ao meio ambiente.

- 5 Métodos que são mais benéficos ao meio ambiente para a produção de resinas permanecem desejáveis.

SUMÁRIO

- 10 A presente invenção fornece processos para produção de emulsões de látex que, por sua vez, podem ser adequados para uso na formação de composições de tóner. Nas modalidades, um processo da presente invenção inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster com pelo menos um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina; agitar a mistura de resina; contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada; contatar a mistura neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão; e recuperar a emulsão.

- 15 Em outras modalidades, um processo da presente invenção inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster amorfa com pelo menos um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina; aquecer a mistura de resina para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 90°C; agitar a mistura de resina; contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada; contatar a mistura neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão; destilar um destilado de água/solvente da emulsão; e recuperar a emulsão.

- 25 Ainda em outras modalidades, um processo da presente invenção inclui contatar pelo menos uma resina amorfa com pelo menos um solvente bio-baseado tal como 2-metil-tetraidrofurano, etanol, 1,2-propano-diol, 1,3- propano-diol, 1,4-butano-diol, álcool furfurílico, 2-butil furano, difuril-propano, furfuril éter de etila, 2-bromo furano, 2-butil furano, 20-etil furano, 2-furaldeído, álcool 2-furfurílico, furano de 2-metila, álcool tetraidrofurfurílico, 2,5 dimetilfurano, e combinações dos mesmos, para formar uma mistura de resina; aquecer a mistura de resina para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 90°C; agitar a mistura de resina; contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada; contatar a mistura

neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão; remover um destilado de água/solvente da emulsão; recuperar a emulsão; e contatar a emulsão com um corante, uma cera opcional, e uma resina de poliéster cristalina para formar partículas de tóner.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA

Nas modalidades, a presente invenção fornece processos com base em solvente para formação de látexes de poliéster que podem ser utilizados na formação de um tóner. De acordo com a presente invenção, solventes bio-baseados renováveis são usados na preparação de látexes de poliéster para aplicações de tóner EA ULM.

Nas modalidades, a adição de pelo menos dois solventes a uma resina de poliéster permite que a resina de poliéster seja emulsificada em um processo de solvente. Os solventes são adicionados para permitir a reorientação necessária de extremidades de cadeia para estabilizar e formar partículas que induzem à formação de látexes estáveis sem tensoativo.

Látexes de poliéster amorfos tendo partículas com tamanhos de cerca de 66 microns a cerca de 200 microns podem ser preparados usando estes solventes bio-baseados, sem qualquer degradação apreciável no peso molecular da resina e/ou temperatura de transição de vidro (T_g).

O método proposto substitui solventes com base em petróleo convencionais com solventes bio-baseados renováveis, desse modo minimizando a confiança em fontes de fóssil ao mesmo tempo que produzindo tóneres de EA com qualidade de impressão elevada, e baixa energia e uso de material, para minimizar o impacto da preparação destes tóneres sobre o ambiente.

Resinas

Qualquer resina pode ser utilizada na formação de emulsão de látex da presente invenção. Nas modalidades, as resinas podem ser uma resina amorfa, uma resina cristalina, e/ou uma combinação das mesmas. Em outras modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes dos Estados Unidos n^{os} 6.593.049 e 6.756.176, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incor-

poradas por referência em suas totalidades. Resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina como descrito na Patente dos Estados Unidos nº 6.830.860, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência

5 em sua totalidade.

Nas modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada por reação de um diol com um diácido na presença de um catalisador opcional. Para formação de um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tal como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentano-

10 diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol e similares incluindo seus isômeros estruturais. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol,

15 cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, ou cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol, e um segundo diol pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol, ou cerca de 1 a cerca de 4 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos orgânicos ou diésteres incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila selecionados para a preparação das resinas

20 cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis, 1,4-diacetóxi-2-butenol, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico,

25 ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido dicarboxílico de cicloexano, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos. O ácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, 42 a cerca de 52 por cento em mol, ou cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol, e um

30 segundo diácido pode ser selecionado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas,

poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, misturas dos mesmos, e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser com base em poliéster, tal como poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato),

5 poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato),

10 poli(decileno-sebacato), poli(decileno-decanoato), poli(etileno-decanoato), poli(etileno dodecanoato), poli(nonileno-sebacato), poli(nonileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-sebacato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-dodecanoato), copoli(2,2-dimetilpropano-1,3-diol-decanoato)-copoli(nonileno-decanoato), poli(octileno-adipato).

15 exemplos de poliamidas incluem poli(etileno-adipamida), poli(propileno-adipamida), poli(butilenos-adipamida), poli(pentileno-adipamida), poli(hexileno-adipamida), poli(octileno-adipamida), poli(etileno-succinimida), e poli(propileno-sebecamida). exemplos de poliimidas incluem poli(etileno-adipimida), poli(propileno-adipimida), poli(butileno-adipimida),

20 poli(pentileno-adipimida), poli(hexileno-adipimida), poli(octileno-adipimida), poli(etileno-succinimida), poli(propileno-succinimida), e poli(butileno-succinimida).

A resina cristalina pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 85 por cento, ou cerca de 5 a cerca de 50 por cento

25 por peso dos componentes do tóner. A resina cristalina pode possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, ou cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico (M_n), quando avaliado por cromatografia de permeação de gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, ou cerca de

30 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio de peso (M_w), por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, ou cerca de 3.000 a cerca de 80.000, como determinado por Cromatografia de Permeação por Gel

usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da resina cristalina pode ser de cerca de 2 a cerca de 6, ou cerca de 3 a cerca de 4.

Exemplos de diácidos ou diésteres incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila utilizados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres tais como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido trimetillítico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis, 1,4-diacetóxi-2-butenol, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido maléico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, dodecanodiácido, tereftalato de dimetila, tereftalato de dietila, dimetilisofthalato, dietilisofthalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dodecilsuccinato de dimetila, e combinações dos mesmos. Os diácidos orgânicos ou diésteres podem estar presentes, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol da resina, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol da resina.

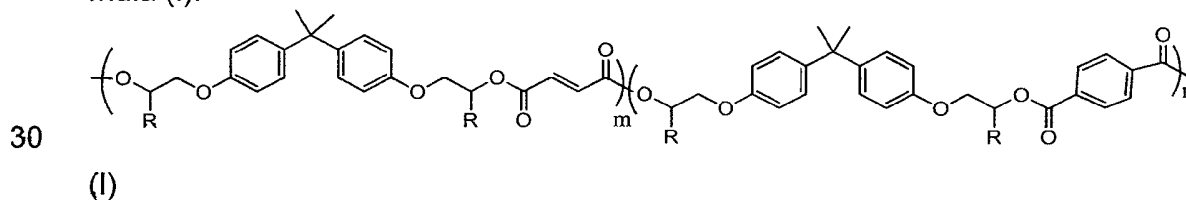
Exemplos de dióis que podem ser utilizados na geração do poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxi-etil)-bisfenol A, bis(2-hidroxi-propil)-bisfenol A, 1,4-cicloexanodimetanol, 1,3-cicloexanodimetanol, xilenodimetanol, cicloexanodiol, dietileno glicol, bis(2-hidroxi-etil) oxide, dipropileno glicol, dibutileno, e combinações dos mesmos. A quantidade de dióis orgânicos selecionados pode variar, e pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol da resina, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da resina.

Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados na

formação dos poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos de tetraalquila, óxidos de dialquiltina tal como óxido de dibutiltina, tetraalquiltinas tal como dilaurato de dibutiltina, e hidróxidos de óxido de dialquiltina tais como hidróxido de óxido de butiltina, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de dialquila, óxido de zinco, óxido estanhoso, ou combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,01 por cento em mol a cerca de 5 por cento em mol com base no diéster ou diácido de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Nas modalidades, como observado acima, uma resina de poliéster amorfa insaturada pode ser utilizada como uma resina de látex. exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente dos Estados Unidos nº 6.063.827, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Resinas de poliésteres amorfos insaturadas exemplares incluem, porém não estão limitadas a poli(co-fumarato de bisfenol propoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol etoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol butiloxilado), poli(co-fumarato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(1,2-propileno fumarato), poli(co-maleato de bisfenol propoxilado), poli(co-maleato de bisfenol etoxilado), poli(co-maleato de bisfenol butiloxilado), poli(co-maleato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(co-itaconato de bisfenol propoxilado), poli(co-itaconato de bisfenol etoxilado), poli(co-itaconato de bisfenol butiloxilado), poli(co-itaconato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno), e combinações dos mesmos.

Nas modalidades, uma resina amorfa adequada pode incluir resinas de copoliéster e poliésteres com base em tereftalato/fumarato de bisfenol A alcóxilado. Nas modalidades, uma resina amorfa adequada de poliéster pode ser uma resina de copoli(co-fumarato de bisfenol A propoxilado)-copoli(co-tereftalato de bisfenol A propoxilado) tendo a seguinte fórmula (I):



em que R pode ser hidrogênio ou um grupo metila, e m e n representam unidades randômicas do copolímero e m pode ser de cerca de 2 a 10, e n pode ser de cerca de 2 a 10. Exemplos de tais resinas e processos para sua produção incluem aqueles descritas na Patente dos Estados Unidos nº 5 6.063.827, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade.

Um exemplo de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado linear que pode ser utilizada como uma resina de látex está disponível sob o nome comercial SPARII de Resana S/A Industrias Químicas, São 10 Paulo Brasil. Outras resinas de fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser utilizadas são comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL-2 de Kao Corporation, Japão, e EM181635 de Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte, e similares.

Nas modalidades, a resina de poliéster amorfa pode ser uma 15 resina de poliéster amorfa saturada ou insaturada. exemplos ilustrativos de resinas de poliésteres amorfas saturadas e insaturadas selecionadas para o processo e partículas da presente invenção incluem qualquer um dos vários poliésteres amorfos, tais como polietileno-tereftalato, polipropileno-tereftalato, polibutileno-tereftalato, polipentileno-tereftalato, poliexaleno-tereftalato, 20 polieptadeno-tereftalato, polioctaleno-tereftalato, polietileno-isoftalato, polipropileno-isoftalato, polibutileno-isoftalato, polipentileno-isoftalato, poliexaleno-isoftalato, polieptadeno-isoftalato, polioctaleno-isoftalato, polietileno-sebacato, polipropileno sebacato, polibutileno-sebacato, polietileno-adipato, polipropileno-adipato, polibutileno-adipato, polipentileno-adipato, poliexaleno- 25 adipato, polieptadeno-adipato, polioctaleno-adipato, polietileno-glutarato, polipropileno-glutarato, polibutileno-glutarato, polipentileno-glutarato, poliexaleno-glutarato, polieptadeno-glutarato, polioctaleno-glutarato polietileno-pimelato, polipropileno-pimelato, polibutileno-pimelato, polipentileno-pimelato, poliexaleno-pimelato, polieptadeno-pimelato, poli(fumarato de bisfenol A etoxilado), poli(succinato de bisfenol A etoxilado), poli(adipato de bisfenol A etoxilado), poli(glutarato de bisfenol A etoxilado), poli(tereftalato de bisfenol A etoxilado), poli(isoftalato de bisfenol A etoxilado), poli(dodecenilsuccinato 30

de bisfenol A etoxilado), poli(fumarato de bisfenol A propoxilado), poli(succinato de bisfenol A propoxilado), poli(adipato de bisfenol A propoxilado), poli(glutarato de bisfenol A propoxilado), poli(tereftalato de bisfenol A propoxilado), poli(isoftalato de bisfenol A propoxilado), poli(dodecenilsuccinato de bisfenol A propoxilado), SPAR (Dixie Chemicals), BECKOSOL (Reichhold Inc), ARAKOTE (Ciba-Geigy Corporation), HETRON (Ashl e Chemical), PARAPLEX (Rohm & Haas), POLILITE (Reichhold Inc), PLASTHALL (Rohm & Haas), CYGAL (American Cyanamida), ARMCO (Armco Composites), ARPOL (Ashl and Chemical), CELANEX (Celanese Eng), RYNITE (DuPont), STYPOL (Freeman Chemical Corporation) e combinações dos mesmos. As resinas podem também ser funcionalizadas, tais como carboxiladas, sulfonadas, ou similares, e particularmente tal como sulfonados por sódio, se desejado.

A resina de poliéster amorfa pode ser uma resina ramificada. Como usados aqui, os termos "ramificado" ou "ramificação" inclui resina ramificada e/ou resinas reticuladas. Agentes de ramificação para uso na formação destas resinas ramificadas incluem, por exemplo, um poliácido multivalente tal como ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-cicloexanotricarboxílico, 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 de ácido dos mesmos, e ésteres de alquila inferior dos mesmos, 1 a cerca de 6 átomos de carbono; um poliol multivalente tal 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 selecionada é, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em mol da resina.

Poliésteres insaturados lineares ou ramificados selecionados para reações incluem tanto diácidos saturados quanto insaturados (ou anidridos) e álcoois diídricos (glicóis ou dióis). Os poliésteres insaturados resul-

5 tantes são reativos (por exemplo, reticuláveis) em duas frentes: (i) sítios de instauração (ligações duplas) junto com a cadeia de poliéster, e (ii) grupos funcionais tais como carboxila, hidróxi, e similares grupos sensíveis às reações de ácido-base. Resinas de poliésteres insaturadas típicas podem ser preparadas por policondensação por fusão ou outros processos de polimerização usando diácidos e/ou anidridos e dióis.

10 Nas modalidades, uma resina amorfa adequada utilizada em um tóner da presente invenção pode ser uma resina amorfa de baixo peso molecular, algumas vezes referida, na modalidade, como um oligômero, tendo um peso molecular médio de peso (M_w) de cerca de 500 gramas/mole a cerca de 10.000 gramas/mol, ou cerca de 1000 gramas/mol a cerca de 5000 gramas/mol, ou cerca de 1500 gramas/mol a cerca de 4000 gramas/mol.

15 A resina amorfa de baixo peso molecular pode possuir uma temperatura de transição de vidro (T_g) de cerca de 50°C a cerca de 70°C, ou cerca de 57°C a cerca de 63°C. Estas resinas amorfas de baixo peso molecular podem ser referidas, na modalidade, como uma resina amorfa de T_g elevada.

20 A resina amorfa de baixo peso molecular pode possuir um ponto de amaciamento de cerca de 105°C a cerca de 120°C, ou cerca de 110°C a cerca de 118°C.

25 As resinas de poliéster amorfas de baixo peso molecular pode ter um valor de ácido de cerca de 8 a cerca de 20 mg de KOH/g, cerca de 9 a cerca de 16 mg de KOH/g, ou cerca de 11 a cerca de 15 mg de KOH/g. A resina contendo ácido pode ser dissolvida em solução de tetraidrofurano. O número de ácido pode ser detectado por titulação com solução de KOH/metanol contendo fenolftaleína como o indicador. O número de ácido pode em seguida ser calculado com base na quantidade equivalente de KOH/metanol requerida para neutralizar todos os grupos ácido na resina identificada como ponto final da titulação.

30 Em outras modalidades, uma resina amorfa utilizada na formação de um tóner da presente invenção pode ser uma resina amorfa de peso molecular elevado. A resina de poliéster amorfa de peso molecular elevado

pode ter, por exemplo, um peso molecular médio numérico (M_n), quando avaliada por cromatografia de permeação de gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 gramas/mole a cerca de 10.000 gramas/mol, cerca de 2.000 gramas/mole a cerca de 9.000 gramas/mol, cerca de 3.000 gramas/mol a cerca de 8.000 gramas/mol, ou cerca de 6.000 gramas/mol a cerca de 7.000 gramas/mol. O peso molecular médio de peso (M_w) da resina é maior do que 45.000 gramas/mol, por exemplo, de cerca de 45.000 gramas/mol a cerca de 150.000 gramas/mol, cerca de 50.000 gramas/mol a cerca de 100.000 gramas/mol, cerca de 63.000 gramas/mol a cerca de 94.000 gramas/mol, ou cerca de 68.000 gramas/mol a cerca de 85.000 gramas/mol, quando determinada por GPC usando padrão de poliestireno. O índice de polidispersidade (PD) é acima de cerca de 4, tal como maior do que cerca de 4, cerca de 4 a cerca de 20, cerca de 5 a cerca de 10, ou cerca de 6 a cerca de 8, como avaliado por GPC *versus* resinas de referência de poliestireno padrão. O índice de PD é a relação do peso molecular médio-peso (M_w) e o peso molecular médio-número (M_n).

As resinas de poliésteres amorfas de peso molecular elevado podem ter um valor de ácido de cerca de 8 a cerca de 18 mg KOH/g, cerca de 10 a cerca de 16 mg KOH/g, ou cerca de 11 a cerca de 14 mg KOH/g.

As resinas de poliésteres amorfas de peso molecular elevado, que são disponíveis de diversas fontes, podem possuir vários pontos de amaciamento, por exemplo, de cerca de 105°C a cerca de 140°C, cerca de 110°C a cerca de 130°C, ou cerca de 118 °C a cerca de 128 °C.

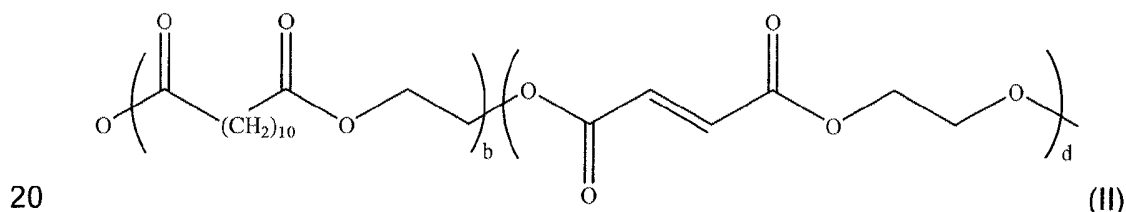
Resinas amorfas de peso molecular elevado podem possuir uma temperatura de transição de vidro de cerca de 53°C a cerca de 59°C, ou cerca de 54,5°C a cerca de 57°C. Estas resinas amorfas de peso molecular elevado podem ser referidas, na modalidade, como uma resina amorfa de Tg baixa.

A resina(s) amorfa está geralmente presente na composição de tóner em várias quantidades adequadas, tal como de cerca de 60 a cerca de 95 por cento, ou cerca de 65 a cerca de 70 por cento por peso das partículas de tóner.

Nas modalidades, uma combinação de resinas amorfas de peso molecular elevado e de baixo peso molecular pode ser usada para formar um t  ner da presente inven    . A rela     de resina amorfa de peso molecular elevado para resina amorfa de baixo peso molecular pode ser de
 5 cerca de 0:100 a cerca de 100:0, ou cerca de 30:70 a cerca de 50:50.

Nas modalidades, a resina amorfa ou combina     de resinas amorfas utilizada no látex pode ter uma temperatura de transi     de vidro de cerca de 30  C a cerca de 80  C, ou cerca de 35  C a cerca de 70  C. Em outras modalidades, as resinas combinadas utilizadas no látex podem ter
 10 uma viscosidade de fus     de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa*S a cerca de 130  C, ou cerca de 50 a cerca de 100,000 Pa*S.

Resinas cristalinas adequadas que podem ser utilizadas, opcionalmente em combina     com uma resina amorfa como acima descrito, incluem aquelas descritas na Publica     de Pedido de Patente dos Estados
 15 Unidos n   2006/0222991, a descri     da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Nas modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina formada de etileno glicol e uma mistura de comon  meros de ácido fumárico ácido e dodecano  ico com a seguinte fórmula:



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

Nas modalidades, uma resina de poliéster cristalina pode possuir grupos ácidos tendo um número de ácido de cerca de 1 mg KOH/g de polímero a cerca de 200 mg KOH/g de polímero, ou cerca de 5 mg KOH/g de polímero a cerca de 50 mg KOH/g de polímero. A resina cristalina pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento por peso a cerca de
 25 85 por cento, ou cerca de 10 por cento por peso a cerca de 65 por cento por peso das partículas de t  ner.

Uma, duas, ou mais resinas podem ser usadas. Nas modalidades, onde uma ou mais resinas são usadas, as resinas podem ser em qualquer relação adequada (por exemplo, relação de peso) tal como de cerca de 1% (primeira resina)/99% (segunda resina) a cerca de 99% (primeira resina)/ 1% (segunda resina), ou cerca de 10% (primeira resina)/90% (segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina).

Solvente

Como observado acima, solventes bio-baseados podem ser usados para formar o látex. Estes solventes bio-baseados podem substituir solventes derivados petroquímicos atualmente utilizados, que podem ser desejáveis quanto à sustentabilidade, não dependência de combustíveis fósseis, e redução de emissões de carbono. Os solventes bio-baseados podem também ser facilmente substituídos por destilação.

Solventes bio-baseados adequados incluem 2-metil-tetraidrofurano, etanol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, 1,4-butano-diol, álcool furfurílico, 2-butil furano, difurilpropano, furfuril éter de etila, 2-bromo furano, 2-butiril furano, 2-etil furano, 2-furaldeído, álcool 2-furfurílico, furano de 2-metila, álcool tetraidrofurfurílico, 2,5 dimetilfurano, e combinações dos mesmos, em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 200 por cento em peso, cerca de 10 por cento em peso a cerca de 110 por cento em peso, ou cerca de 50 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina.

Nas modalidades, solventes bio-baseados adequados, algumas vezes referidos, na modalidade, como agentes de inversão de fase, incluem, por exemplo, 2-metil-tetraidrofurano (Me-THF), etanol biobaseado, e combinações dos mesmos. Me-THF é derivado de 2-furaldeído (também conhecido como furfural), que é produzido a partir de pentoses de ocorrência natural em lixo agrícola tipo espigas de milho ou bagaços (cana de açúcar) em um processo de hidrogenação de duas etapas. Seus custos de material cru são, portanto, desacoplados dos custos sempre crescentes de produtos químicos derivados de óleo.

As propriedades totais de Me-THF são similares à metil etil ceto-

- na (MEK), e são levemente mais favoráveis com respeito à solubilidade em água e destilação azeotrópica. Similarmente, isopropanol pode ser substituído com o etanol menos caro como um cossolvente, e com propriedades azeotrópicas levemente melhoradas. A tabela 1 abaixo compara as propriedades de Me-THF com MEK, e as propriedades de etanol (Et-OH) com isopropanol (IPA).

TABELA 1

Propriedades	MEK	MeTHF	IPA	Et-OH
Ponto de ebulição (°C)	80	80	83	78,4
Ponto de congelamento (°C)	-86	-136	-90	-114
Ponto de ebulição de Azeótropo de Água (°C)	73,4	71	82,5	78,1
Densidade g/cm ³	0,80	0,855	0,79	0,79
Ponto de fulgor (°C)	-9	-11	11,7	13,0
Solubilidade em água (% em peso)	29	14	miscível	miscível
Água em solvente (% em peso)	0,1	0,044	-	-
Temperatura de autoignição (°C)	550	270	399	422

- Nas modalidades, os solventes bio-baseados podem ser utilizados em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso, cerca de 2 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso, ou cerca de 3 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso da resina.

- Nas modalidades, os solventes bio-baseados podem ser imiscíveis em água e podem ter a ponto de ebulição de cerca de 70°C a cerca de 90°C.

- Nas modalidades, uma emulsão formada de acordo com a presente invenção pode também incluir água, nas modalidades, água desionizada (DIW), em quantidades de cerca de 30% a cerca de 95%, ou cerca de 35% a cerca de 60%, em temperaturas que fundem ou amaciam a resina, de cerca de 20°C a cerca de 120°C, ou cerca de 30°C a cerca de 100°C.

O tamanho de partícula da emulsão pode ser de cerca de 50 nm a cerca de 300 nm, ou cerca de 100 nm a cerca de 220 nm.

Agente neutralizante

Nas modalidades, a resina pode ser misturada com uma base fraca ou agente neutralizante. Nas modalidades, o agente neutralizante pode ser usado para neutralizar os grupos ácido nas resinas, um agente neutralizante aqui pode também ser referido como um “agente de neutralização básico.” Qualquer reagente de neutralização básico adequado pode ser used de acordo com a presente invenção. Nas modalidades, agentes de neutralização básicos adequados podem incluir tanto agentes básicos inorgânicos quanto quanto agentes básicos orgânicos. Agentes básicos adequados podem incluir hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbanato de potássio, combinações dos mesmos, e similares. Agentes básicos adequados podem também incluir compostos monocíclicos e compostos policíclicos tendo pelo menos um átomo de nitrogênio, tal como, por exemplo, aminas secundárias, que incluem aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, bipyridinas, terpiridinas, diidropiridinas, morfollinas, N-alquilmorfollinas, 1,4-diazabicciclo[2.2.2]octanos, 1,8-diazabicciclundecanos, 1,8-diazabiccicloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indolinas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazollinas, oxazóis, isoxazóis, oxazollinas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinollinas, isoquinollinas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazollinas, e combinações dos mesmos. Nas modalidades, os compostos monocíclicos e policíclicos podem ser não substituídos ou substituídos qualquer posição de carbono no anel.

O agente básico pode ser utilizado em uma quantidade de cerca de 0,001 por cento em peso a 50 por cento em peso, cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso, ou cerca de 0,1 por cento em peso a 5 por cento em peso da resina. Nas modalidades, o agente neutralizante pode ser adicionado na forma de uma solução aquosa. Em outras modalidades, o agente neutralizante pode ser adicionado na forma de um sólido.

Utilizando o agente de neutralização básico acima em combina-

ção com uma resina possuindo grupos ácido, uma relação de neutralização de cerca de 25% a cerca de 500%, ou cerca de 50% a cerca de 300%, pode ser obtida. Nas modalidades, a relação de neutralização pode ser calculada como a relação molar de grupos básicos fornecidos com o agente neutralizante básico para os grupos ácido presentes na resina multiplicada por 100%.

O agente de neutralização básico pode ser adicionado a uma resina possuindo grupos ácido. A adição do agente de neutralização básico pode desse modo aumentar o pH de uma emulsão incluindo uma resina possuindo grupos ácido de cerca de 8 a cerca de 14, ou cerca de 9 a cerca de 11. A neutralização dos grupos ácido pode, nas modalidades, realçar a formação da emulsão.

Tensoativos

Nas modalidades, um tensoativo pode ser adicionado à resina e solvente para formar a emulsão.

Quando utilizada, uma emulsão de resina pode incluir um, dois, ou mais tensoativos. Os tensoativos podem ser selecionados de tensoativos iônicos e tensoativos não iônicos. Tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos são abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos." Nas modalidades, o tensoativo pode ser adicionado como um sólido ou como uma solução com uma concentração de cerca de 5% a cerca de 100% (tensoativo puro) por peso, ou cerca de 10% a cerca de 95 por cento em peso. Nas modalidades, o tensoativo pode ser utilizado de modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso, cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 16 por cento em peso, ou cerca de 1 por cento em peso a cerca de 14 por cento em peso da resina.

Os tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos tal como ácido abítico disponível de Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™ obtido de Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados in-

cluem, nas modalidades, DOWFAX™™ 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido de The Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfanatos de dodecilbenzeno de sódio ramificados. Combinações destes tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser utilizados nas modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos, que são de modo geral positivamente carregados, incluem, por exemplo, cloreto de amônio de alquilbenzil dimetila, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de piridínio de cetila, brometos de amônio de C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetila, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quartenizadas, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponível de Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponíveis de Kao Chemicals, e similares, e misturas dos mesmos.

Exemplos de tensoativos não iônicos que podem ser utilizados para os processos ilustrados aqui incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi poli(etilenoóxi) etanol, disponível de Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210™, IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL CO-720™, IGEPAL CO-290™, IGEPAL CA-210™, ANTAROX 890™ e ANTAROX 897™. Outros exemplos de tensoativos não iônicos adequados podem incluir um copolímero de bloqueio de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, nas modalidades SYNPERONIC PE/F 108. Combinações destes tensoativos e qualquer um dos tensoativos anteriores podem ser utilizados nas modalidades.

Processamento

O presente processo inclui mistura por fusão de uma mistura em

uma temperatura elevada contendo pelo menos uma resina de poliéster, um solvente bio-baseado, opcionalmente um tensoativo, e um agente neutralizante para formar uma emulsão de látex. Nas modalidades, as resinas podem ser pré-misturadas antes da mistura por fusão.

- 5 Mais do que uma resina pode ser utilizada na formação do látex. Como observado acima, a resina pode ser uma resina cristalina. Nas modalidades, a resina pode ser uma resina cristalina e a temperatura elevada pode ser uma temperatura acima da temperatura de cristalização da resina cristalina. Em outras modalidades, a resina pode ser uma resina amorfa ou
10 uma mistura de resinas amorfas e cristalinas e a temperatura pode ser acima da temperatura de transição de vidro da mistura.

- Desse modo, nas modalidades, um processo da presente invenção pode incluir contatar pelo menos uma resina com um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina, aquecer a mistura de resina
15 para uma temperatura elevada, agitar a mistura, adicionar um agente neutralizante para neutralizar os grupos ácidos da resina, adicionar água gota a gota na mistura até a inversão de fase ocorrer para formar uma emulsão de látex de fase inversa, destilar o látex para remover uma mistura de água/solvente no destilado e produzir um látex de qualidade elevada, e separar o
20 solvente da água no destilado. O solvente desse modo separado do destilado pode, nas modalidades, ser reusado, tornando os processos da presente invenção muito benéficos ao meio ambiente.

- No processo de inversão de fase, as resinas de poliésteres podem ser dissolvidas em um solvente bio-baseado observado acima, em uma
25 concentração de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, ou cerca de 5 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso de resina em solvente.

- A mistura de resina é em seguida aquecida para uma mistura de cerca de 25°C a cerca de 90°C, ou cerca de 30°C a cerca de 85°C. O aquecimento não precisa ser mantido em uma temperatura constante, porém po-
30 de ser variada. Por exemplo, o aquecimento pode ser lentamente ou incrementalmente aumentado até uma temperatura desejada ser obtida.

De acordo com a presente invenção, um látex de poliéster cristalino e/ou amorfo pode ser obtido usando um processo PIE de dois solventes que requer as etapas de dispersão e descarte. Neste processo, a resina de poliéster pode ser dissolvida em uma combinação de dois solventes bio-baseados, por exemplo, Me-THF e etanol, para produzir uma fase homogênea.

Uma quantidade fixa de solução base (tal como hidróxido de amônio) é em seguida adicionada nesta fase orgânica para neutralizar os grupos finais ácidos na cadeia de poliéster, seguido pela adição de água desionizada (DIW) para formar uma dispersão uniforme de partículas de poliéster na água através da inversão de fase. Os solventes bio-baseados permanecem tanto nas partículas de poliéster quanto na fase de água neste estágio. Através de destilação a vácuo, os solventes são despejados.

Nas modalidades, o agente neutralizante ou solução base que pode ser utilizado no processo da presente invenção inclui os agentes aqui acima mencionados. Nas modalidades, o tensoativo opcional utilizado pode ser qualquer um dos tensoativos mencionados aqui acima para assegurar que a neutralização de resina apropriada ocorra e induza a um látex de qualidade elevada com teor pouco refinado.

Nas modalidades, o tensoativo pode ser adicionado a um ou mais ingredientes da composição de resina antes, durante, ou depois da mistura por fusão. Nas modalidades, o tensoativo pode ser adicionado antes, durante, ou depois da adição do agente neutralizante. Nas modalidades, o tensoativo pode ser adicionado antes da adição do agente neutralizante. Nas modalidades, um tensoativo pode ser adicionado à mistura de pré-mistura antes da mistura por fusão.

A temperatura de mistura por fusão pode ser de cerca de 25°C a cerca de 200°C, cerca de 40°C a cerca de 90°C, ou cerca de 50°C a cerca de 80°C.

Visto que as resinas, agente neutralizante e tensoativo opcional são misturados por fusão, a mistura pode em seguida ser contatada com água, para formar uma emulsão de látex. Água pode ser adicionada a fim de

formar um látex com um teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 50%, ou cerca de 10% a cerca de 45%. Ao mesmo tempo que temperaturas de água elevadas podem acelerar o processo de dissolução, os látexes podem ser formados em temperaturas tão baixas quanto a temperatura ambiente. Em
5 outras modalidades, água temperatures pode ser de cerca de 40°C a cerca de 110°C, ou cerca de 50°C a cerca de 100°C.

Nas modalidades, uma emulsão inversa de fase contínua pode ser formada. A inversão de fase pode ser realizada continuando a adição de uma solução alcalina aquosa ou agente básico, composições de tensoativo
10 opcional e/ou água para criar uma emulsão de fase inversa que inclui uma fase dispersa incluindo gotículas possuindo os ingredientes derretidos da composição de resina, e uma fase contínua incluindo a composição de tensoativo e/ou água.

A mistura por fusão pode ser conduzida, utilizando quaisquer
15 métodos dentro da competência daqueles versados na técnica. Por exemplo, mistura por fusão pode ser conduzida em um pilão de vidro com uma hélice de lâmina em âncora, um extrusor, isto é, um extrusor de coação dupla, um misturador tal como um misturador Haake, um reator de batelada, ou qualquer outro dispositivo capaz de misturar intimamente materiais viscosos para
20 criar misturas quase homogêneas.

A agitação, embora não necessária, pode ser utilizada para realçar a formulação do látex. Qualquer dispositivo de agitação adequado pode ser utilizado. Nas modalidades, a agitação pode ser em uma velocidade de cerca de 10 revoluções por minuto (rpm) a cerca de 5.000 rpm, nas modali-
25 dades de cerca de 20 rpm a cerca de 2.000 rpm, em outras modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1.000 rpm. A agitação não precisa ser em uma velocidade constante, porém pode ser variada. Por exemplo, quando o aquecimento da mistura torna-se mais uniforme, a taxa de agitação pode ser aumentada. Nas modalidades, um homogeneizador (isto é, um dispositivo de
30 cisalhamento elevado), pode ser utilizado para formar a emulsão de fase inversa, porém em outras modalidades, o processo da presente invenção pode ocorrer sem o uso de um homogeneizador. Quando utilizado, um ho-

mogeneizador pode operar em uma taxa de cerca de 3.000 rpm a cerca de 10.000 rpm.

Embora o ponto da inversão de fase possa variar dependendo dos componentes da emulsão, da temperatura de aquecimento, da velocidade de agitação, e similares, a inversão de fase pode ocorrer quando o agente de neutralização básico, tensoativo opcional, e/ou água foram adicionados de modo que a resina resultante esteja presente em uma quantidade de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, cerca de 20 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, ou cerca de 30 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso da emulsão.

Seguinte à inversão de fase, tensoativo adicional, água, e/ou solução alcalina aquosa pode opcionalmente ser adicionada para diluir a emulsão de fase inversa, embora isto não seja requerido. Seguindo a inversão de fase, a emulsão de fase inversa pode ser resfriada para temperatura ambiente, por exemplo, de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

As emulsões de látex da presente invenção podem em seguida ser utilizadas para produzir partículas que são adequadas para processos de fusão ultra baixa de agregação de emulsão.

As partículas de resina emulsificadas no meio aquoso podem ter um tamanho de submícron, por exemplo, de cerca de 1 μm ou menos, cerca de 500 nm ou menos, cerca de 10 nm a cerca de 500 nm, cerca de 50 nm a cerca de 400 nm, cerca de 100 nm a cerca de 300 nm, ou cerca de 200 nm. Ajustes no tamanho da partícula podem ser feitos modificando a relação de água para resina, a relação de neutralização, concentração de solvente, e composição de solvente.

O teor não refinado do látex da presente invenção pode ser de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso, ou cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso. Os teores sólidos do látex da presente invenção podem ser de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso, ou cerca de 20 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso.

Nas modalidades, o peso molecular das partículas de emulsão

de resina da presente invenção pode ser de cerca de 18.000 gramas/mol a cerca de 26.000 gramas/mol, cerca de 21.500 gramas/mol a cerca de 25.000 gramas/mol, ou cerca de 23.000 gramas/mol a cerca de 24.000 gramas/mol.

Tôner

5 Visto que a mistura de resina foi contatada com água para formar uma emulsão e o solvente removido da mistura como acima descrito, o látex resultante pode em seguida ser utilizado para formar um tônner por qualquer método na competência daqueles versados na técnica. A emulsão de látex pode ser contatada com um corante, opcionalmente em uma disper-
10 são, e outros aditivos para formar um tônner de fusão ultra baixa por um processo adequado, nas modalidades, um processo coalescência e agregação de emulsão.

Nas modalidades, os ingredientes adicionais opcionais de uma composição de tônner incluindo corantes, ceras, e outros aditivos, podem ser
15 adicionados antes, durante ou depois da mistura por fusão a resina para formar a emulsão de látex da presente invenção. Os ingredientes adicionais podem ser adicionados antes, durante ou depois da formação da emulsão de látex. Em outras modalidades, o corante pode ser adicionado antes da adição do tensoativo.

20 Corantes

Como o corante a ser adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos, e similares, podem ser incluídos no tônner. O corante pode ser adicionado em quantidades de cerca
25 de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso, cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso, ou cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do tônner.

Como exemplos de corantes adequados, menção pode ser feita de preto fumo tipo REGAL 330®; magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029™, MO8060™; magnetitas colombianas; MAPICO BLACKS™ e
30 magnetitas tratadas na superfície; magnetitas Pfizer CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600™, 8610™; Magnetitas de pigmento do Norte, NP-604™, NP-608™; magnetitas Magnox

TMB-100™, ou TMB-104™; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados de ciano, magenta, amarelo, vermelha, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Geralmente, tinturas ou pigmentos ciano, magenta, ou amarelo, ou misturas dos mesmos, são usados. O pigmento ou
 5 pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento com base em água.

Exemplos específicos de pigmentos incluem Dispersões de pigmento com base em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE e AQUATONE de SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™,
 10 D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, BLUE PIGMENT 1™ disponíveis de Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ e Vermelho Bon C™ disponíveis de Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, amarelo NOVAPERM FGL™, rosa
 15 Hostaperm E™ de Hoechst, e magenta Cinquasia™ disponíveis de E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Geralmente, corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta, ou amarelo, e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são tintura de 2,9-dimetil-quinacridona substituída e antraquinona identificada no índice de cor como CI 60710,
 20 vermelho disperso CI 15, tintura de diazo identificada no índice de cor como CI 26050, solvente vermelho CI 19, e similares. exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianina de x-cobre listado no índice de cor como CI 74160, pigmento azul CI, Pigmento azul 15:3, e Azul antratreno, identificados no índice de cor
 25 como CI 69810, Azul especial X-2137, e similares. exemplos ilustrativos de amarelos são amarelo diarileto acetoacetanilidas de 3,3-diclorobenzideno, um pigmento de monoazo identificado no índice de cor como CI 12700, amarelo solvente CI 16, uma sulfonamida de nitrofenil amina identificada no índice de cor como amarelo Foron SE/GLN, amarelo disperso CI 33 2,5-
 30 dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, e amarelo permanente FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK™, e componentes de ciano podem também ser

selecionados como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como preto Levanil A-SF (Miles, Bayer) e negro de fumo Sunspense LHD 9303 (Sun Chemicals), e tinturas coloridas tais como azul Neopen (BASF), azul Sudan OS (BASF), Azul firme de PV B2G01 (American Hoechst), azul Susperse BHD 6000 (Sun Chemicals), azul Irgalite BCA (Ciba-Geigy), azul Paliogênio 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), laranja Sudan G (Aldrich), laranja Sudan 220 (BASF), laranja Paliogênio 3040 (BASF), laranja Orto ou 2673 (Paul Uhlich), amarelo Paliogênio 152, 1560 (BASF), amarelo firme de Litol 0991K (BASF), amarelo Paliotol 1840 (BASF), amarelo Neopen (BASF), amarelo Novoperm FG 1 (Hoechst), amarelo permanente YE 0305 (Paul Uhlich) amarelo Lumogen D0790 (BASF), amarelo Sunspense YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), amarelo Suco D1355 (BASF), rosa Hostaperm E (American Hoechst), rosa Fanal D4830 (BASF), magenta Cinquásia (DuPont), escalerte de litol D3700 (BASF), Vermelho Toudina (Aldrich), escarlata para Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann de Canadá), E.D. Vermelho Toudina (Aldrich), tóner *rubine* de Litol (Paul Uhlich), escalerte de litol 4440 (BASF), Vermelho Bon C (Dominion Color Company), Vermelho Brilhante Royal RD-8192 (Paul Uhlich), rosa Oracet RF (Ciba-Geigy), vermelho Paliogênio 3871K (BASF), vermelho Paliogênio 3340 (BASF), Escarlata Firme de Litol L4300 (BASF), combinações dos anteriores, e similares.

Cera

Opionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e um corante na formação de partículas de tóner. A cera pode ser fornecida em uma dispersão de cera, que pode incluir um único tipo de cera ou uma mistura de duas ou mais ceras diferentes. Uma única cera pode ser adicionada às formulações de tóner, por exemplo, para melhorar propriedades de tóner particulares, tal como forma de partícula do tóner, presença e quantidade de cera na superfície de partícula de tóner, características de carga e/ou fusão, brilho, despojamento, propriedades de ofsete, e similares. Alternativamente, uma combinação de ceras pode ser adicionada para for-

necer múltiplas propriedades para a composição de t  ner.

Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso, ou cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso das partículas de t  ner.

Quando uma dispersão de cera é usada, a dispersão de cera pode incluir qualquer uma das várias ceras convencionalmente usadas nas composi  es de t  ner de agrega  o de emulsão. Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio de cerca de 500 a cerca de 20.000, ou cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tais como polietileno incluindo ceras de polietileno linear e ceras de polietileno ramificado, polipropileno incluindo ceras de polipropileno linear e ceras de polipropileno ramificado, ceras de polietileno/amida, polietilenotetrafluoroetileno, polietilenotetrafluoroetileno/amida, e polibuteno tais como comercialmente disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLICERA TM tais como comercialmente disponíveis de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e the Daniels Products Company, EPOLENE N-15 TM comercialmente disponível de Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P TM, um polipropileno de peso molecular médio de baixo peso disponível de Sanyo Kasei K. K.; ceras com base em planta, tais como cera de carna  ba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagres, e óleo de jojoba; ceras com base animal, tal como cera de abelha; ceras com base mineral e ceras com base em petróleo, tal como montan cera, ozocerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina tal como ceras derivadas de destila  o de óleo cru, ceras de silicone, ceras de mercapto, ceras de poli  ste, ceras de uretano, ceras de poliolefina modificada (tal como uma cera de polietileno terminado em ácido carboxílico ou uma cera de polipropileno terminado em ácido carboxílico); cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo elevado e álcool superior, tal como estearato de esterila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multiva-

lente, tal como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicerídeo, distearato de glicerídeo, e pentaeritritol tetra behenate; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tal como monoestearato de ditileno glicol, distearato de dipropileno glicol, distearato de diglicerila, e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitano, tal como monoestearato de sorbitano, e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tal como estearato de colesterol. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponível de Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLIFLUO 190™, POLIFLUO 200™, POLISILK 19™, POLISILK 14™ disponível de Micro Powder Inc., ceras de amida, mistas fluoradas, tal como ceras funcionalizadas por amida polar alifática; ceras alifáticas que consistem em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, por exemplo, MICROSPERSION 19™ também disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quartenários, ácidos carboxílicos ou emulsão polímera acrílica, por exemplo, JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™, e 538™, todos disponíveis de SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson Wax.

Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas nas modalidades. As ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de cilindro fusor. Nas modalidades, as ceras podem ser cristalinas e não cristalinas.

Nas modalidades, a cera pode ser incorporada no tóner na forma de uma ou mais dispersões ou emulsões aquosas de cera sólida em água, onde o tamanho de partícula de cera sólida pode ser de cerca de 100 nm a cerca de 300 nm.

Preparação de Tóner

As partículas de tóner podem ser preparadas por qualquer método na competência de alguém versado na técnica. Embora as modalidades que se referem à produção de partícula de tóner sejam descritas abaixo com respeito aos processos de agregação de emulsão, qualquer método de

preparação de partículas de tóner pode ser usado, incluindo processos químicos tal como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 5.290.654 e 5.302.486, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades. Nas modalidades, composições de tóner e partículas de tóner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência em que as partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho de partícula de tóner apropriado e em seguida coalescidas para obter a forma e morfologia final de partícula do tóner.

10 Nas modalidades, composições de tóner podem ser preparadas por processos de agregação de emulsão, tal como um processo que inclui agregação de uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejado ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos como acima descrito, e em seguida coalescência da mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada adicionando um corante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também ser adicionados opcionalmente em uma dispersão(s) incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustada por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Nas modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para cerca de 2 a cerca de 5. Adicionalmente, nas modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada misturando-se a cerca de 600 a cerca de 6.000 revoluções por minuto. A homogeneização pode ser realizada por quaisquer métodos, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Seguindo a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um tóner. Agentes de agregação incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, um

agente de agregação catiônico inorgânico tal como haletos de polialumínio tal como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto, ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio tal como sulfosilicato de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, 5 nitrato de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, oxalato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre, e combinações dos mesmos. Nas modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que é abaixo da temperatura de transição de vidro (T_g) da resina.

Exemplos adequados de agentes de agregação catiônicos orgânicos incluem, por exemplo, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, 15 cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de piridínio de cetila, brometo de amônio de C_{12} , C_{15} , C_{17} trimetila, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quartenizadas, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, combinações dos mesmos, e similares.

20 Outros agentes de agregação incluem também, porém não estão limitados a titinatos de tetraalquila, óxido de dialquiltina, hidróxido de óxido de tetraalquiltina, hidróxido de óxido de dialquiltina, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de dialquila, óxidos de zinco, óxido estanhoso, óxido de dibutiltina, hidróxido de óxido de dibutiltina, estanho de tetraalquila, 25 combinações dos mesmos, e similares. Onde o agente de agregação é um agente de agregação de poli-íon, o agente pode ter qualquer número desejado de átomos de poli-íon presente. Por exemplo, nas modalidades, compostos de polialumínio adequados têm de cerca de 2 a cerca de 13, em outras modalidades, de cerca de 3 a cerca de 8, íons de alumínio presentes no com- 30 posto.

O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um tóner em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0 a

cerca de 10 por cento em peso, cerca de 0,2 a cerca de 8 por cento em peso, ou cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso, da resina na mistura. Isto pode fornecer uma quantidade suficiente de agente para agregação.

As partículas podem ser permitidas agregarem-se até um tamanho de partícula predeterminado desejado ser obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido como determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de desenvolvimento até tal tamanho de partícula ser alcançado. Amostras podem ser tiradas durante o processo de desenvolvimento e analisadas, por exemplo, com uma registradora Couter, quanto ao tamanho de partícula médio. A agregação desse modo pode prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou aumentando lentamente a temperatura para, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo de cerca de 0,5 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo a cerca de 6 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ou cerca de hora 1 a cerca de 5 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ao mesmo tempo que mantendo agitação, para fornecer as partículas agregadas. Visto que o tamanho de partícula desejado predeterminado é alcançado, então o processo de desenvolvimento é paralisado.

O desenvolvimento e modelagem das partículas seguindo a adição do agente de agregação podem ser realizados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o desenvolvimento e modelagem podem ser conduzidos sob condições em que a agregação ocorre separada da coalescência. Para separar os estágios de agregação e coalescência, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento em uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, ou cerca de 45°C a cerca de 80°C, que pode ser abaixo da temperatura de transição de vidro da resina como descrito acima.

Visto que o tamanho final desejado das partículas de tóner é obtido, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de

cerca de 3 a cerca de 10, ou cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, interromper, o desenvolvimento de t  ner. A base utilizada para interromper o desenvolvimento de t  ner pode incluir qualquer base adequada tal como, por exemplo, hidróxido de metal de álcali tal como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combina  es dos mesmos, e similares. Nas modalidades, ácido tetraacético de diamina de etileno (EDTA) pode ser adicionado para auxiliar o ajuste do pH para os valores desejados observado acima.

Nas modalidades, o tamanho final das partículas de t  ner pode ser de cerca de 2   m a cerca de 12   m, ou cerca de 3   m a cerca de 10   m.

Resina de Casca

Nas modalidades, após a agrega  o, porém antes da coalescência, um revestimento de resina pode ser aplicado às partículas agregadas para formar uma casca sobre elas. Nas modalidades, o núcleo pode desse modo incluir uma resina cristalina, como acima descrito. Qualquer resina descrita acima pode ser utilizada como a casca. Nas modalidades, um látex de resina de poliéster amorfa como acima descrito pode ser incluído na casca. Nas modalidades, o látex de resina amorfa de poliéster descrito acima pode ser combinado com uma resina diferente, e em seguida adicionado às partículas como um revestimento de resina para formar uma casca.

Nas modalidades, resinas que podem ser utilizadas para formar uma casca incluem, porém não estão limitadas às resinas amorfas como acima descrito. Nas modalidades, uma resina amorfa que pode ser utilizada para formar uma casca de acordo com a presente inven  o inclui um poliéster amorfo. Múltiplas resinas podem ser utilizadas em quaisquer quantidades adequadas. Nas modalidades, uma primeira resina de poliéster amorfa, por exemplo, uma resina amorfa de fórmula I acima, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento por peso a cerca de 100 por cento, ou cerca de 30 por cento por peso a cerca de 90 por cento por peso do total resina de casca. Desse modo, nas modalidades, a segunda resina pode estar presente na resina de casca em uma quantidade de cerca de 0 por cento por peso a cerca de 80 por cento, ou cerca de 10 por cento por

peso a cerca de 70 por cento por peso da resina de casca.

A resina de casca pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método na competência daqueles versados na técnica. Nas modalidades, as resinas utilizadas para formar a casca podem ser em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. A emulsão possuindo as resinas podem ser combinadas com as partículas agregadas acima descritas de modo que a casca forme-se sobre as partículas agregadas.

A formação da casca sobre as partículas agregadas pode ocorrer ao mesmo tempo que aquecendo para uma temperatura de cerca de 30°C a cerca de 80°C, ou cerca de 35°C a cerca de 70°C. A formação da casca pode ocorre durante um período de tempo de cerca de 5 minutos a cerca de 10 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ou cerca de 10 minutos a cerca de 5 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo.

A casca pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento por peso a cerca de 80 por cento por peso, cerca de 10 por cento por peso a cerca de 40 por cento por peso, ou cerca de 20 por cento por peso a cerca de 35 por cento por peso dos componentes do tóner.

Coalescência

Seguindo a agregação para o tamanho de partícula desejado e aplicação de qualquer casca opcional, as partículas podem em seguida ser coalescidas para a forma final desejada, a coalescência sendo obtida, por exemplo, aquecendo-se a mistura para uma temperatura de cerca de 45 °C a cerca de 100°C, ou cerca de 55°C a cerca de 99°C, que pode ser em ou acima da temperatura de transição de vidro das resinas utilizadas para formar as partículas do tóner, e/ou reduzindo a agitação, por exemplo, para cerca de 1000 rpm a cerca de 100 rpm, ou cerca de 800 rpm a cerca de 200 rpm. Coalescência pode ser realizada durante um período de cerca de 0,01 a cerca de 9 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ou cerca de 0,1 a cerca de 4 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo.

Após a agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser resfria-

da para temperatura ambiente, tal como de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, como desejado. Um método de resfriamento adequado pode incluir a introdução de água fria em uma camisa em torno do reator. Após o resfriamento, as partículas do tóner podem ser

5 opcionalmente lavadas com água, e em seguida secadas. A secagem pode ser realizada por qualquer método adequado para secagem incluindo, por exemplo, secagem por congelamento.

Aditivos

Nas modalidades, as partículas do tóner podem também conter

10 outros aditivos opcionais, como desejado ou requerido. Por exemplo, o tóner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso, ou cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do tóner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quartenário

15 inclusive de haletos de piridínio de alquila; bissulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aquelas descritas na Patente dos Estados Unidos nº 4.298.672, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade; composições de sulfato e sulfonato orgânicas, incluindo aquelas descritas na Patente dos Estados Unidos nº 4.338.390, a descrição

20 da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluoroboratos de piridínio de cetila; sulfato de metila de amônio de distearil dimetila; sais de alumínio tais como BONTRON E84™ ou E88™ (Orient Chemical Industries, Ltd.); combinações dos mesmos, e similares.

Podem também ser misturados com as partículas das partículas

25 aditivas externas de tóner após a formação incluindo aditivos de auxílio de fluxo, cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de tóner. Exemplos destes aditivos incluem óxidos de metal tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxidos de alumínio, óxidos de cério, óxido de estanho, misturas dos mesmos, e similares; sílicas coloidais e amorfas, tal como

30 AEROSIL®, sais de metal e sais de metal de ácidos graxos inclusive de estearato de zinco, estearato de cálcio, ou álcoois de cadeia longa tal como UNILIN 700, e misturas dos mesmos.

Em geral, sílica pode ser aplicada à superfície do tóner para fluxo de tóner, realce de carga triboelétrica, controle de mistura, desenvolvimento melhorado e estabilidade de transferência, e temperatura de bloqueio de tóner elevada. TiO_2 pode ser aplicada para estabilidade de umidade relativa (RH) melhorada, controle de carga triboelétrica e estabilidade de transferência e desenvolvimento melhorado. Estearato de zinco, estearato de cálcio e/ou estearato de magnésio pode opcionalmente também podem ser usados como um aditivo externo para fornecer propriedades lubrificantes, condutividade do revelador, realce de carga triboelétrica, permitindo carga de tóner elevada e estabilidade de carga aumentando o número de contatos entre as partículas de tóner e veículo. Nas modalidades, um estearato de zinco comercialmente disponível conhecido como estearato de zinco L, obtido de Ferro Corporation, pode ser usado. Os aditivos de superfície externa podem ser usados com ou sem um revestimento.

Cada um destes aditivos externos pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso do tóner, nas modalidades de cerca de 0,25 por cento em peso a cerca de 3 por cento em peso do tóner, embora a quantidade de aditivos possa ser fora destas faixas. Nas modalidades, os tóneres podem incluir, por exemplo, de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso de titânio, de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 8 por cento em peso de sílica, e de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 4 por cento em peso estearato de zinco.

Aditivos adequados incluem aqueles descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 3.590.000, e 6.214.507, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades.

Os seguintes exemplos estão sendo submetidos para ilustrar as modalidades da presente invenção. Estes exemplos se destinam a ser ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente invenção. Além disso, partes e porcentagens são por peso a menos que de outro modo indicado. Como usado aqui, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

EXEMPLOS

EXEMPLOS 1 a 9

Procedimento geral para a emulsificação de inversão de fase (PIE). Dois grupos de emulsões foram preparados: exemplos 1 a 5 foram emulsões de uma resina amorfa de baixo peso molecular, incluindo um bisfenol A alcoxilado com comonômeros de ácido tereftálico, ácido fumárico, e ácido dodecenilsuccínico, e os exemplos 6 a 9 foram emulsões de uma resina amorfa de peso molecular elevado incluindo bisfenol A alcoxilado com comonômeros de ácido tereftálico, ácido trimetillítico, e dodecenilsuccínico.

10 2-Metiltraidrofurano (Me-THF) e isopropanol ou álcool etílico foram pesados separadamente (veja as tabelas 2 e 3 abaixo para quantidades de resinas e solventes de cada um dos exemplos 1 a 9) e misturados juntamente em um misturador.

15 Cada resina foi carregada em um reator como estabelecido na tabela 2 (tamanho da batelada). Os solventes misturados foram em seguida adicionados ao reator. O aquecedor do reator foi fixado a cerca de 42°C (para manter a temperatura do reator a cerca de 40°C). O agitador (uma hélice de lâmina em âncora) foi ligado para girar em aproximadamente 100 revoluções por minuto (rpm). Após cerca de 1,5 mantendo a mistura nesta
20 temperatura durante um período de tempo, quando todas as resinas dissolveram-se, cerca de 10% de NH₄OH foram adicionados à mistura gota a gota, com um pipeta descartável através de um tampão de borracha, durante um período de tempo de cerca de 2 minutos. A mistura foi deixada sozinha durante cerca de 10 minutos.

25 A velocidade do agitador foi em seguida ajustado para cerca de 200 rpm, e o excesso de água desionizada (DIW) foi adicionado ao reator por uma bomba através de um cano conectado ao topo do reator, em uma taxa de cerca de 2,2 gramas/minuto. A velocidade do agitador foi reduzida para cerca de 150 rpm, com a agitação continuando durante cerca de 30
30 minutos.

A mistura foi em seguida descarregada para uma panela de vidro, e os solventes foram removidos por destilação em uma temperatura

de cerca de 80 °C a cerca de 85 °C até menos do que cerca de 200 partes por milhão (ppm) dos solventes permanecer.

- Uma amostra da emulsão de resina foi tirada antes da evaporação para determinar o tamanho de partícula. O tamanho da partícula, porcentagem de sólidos, e pH foram em seguida obtidos no produto final. TA amostra foi submetida à cromatografia gasosa (GC) para analisar os solventes residuais (Me-THF e álcool etílico). A tabela 2 abaixo sumaria as resinas, os sistemas de solvente, e tamanho de partícula para as emulsões de exemplos 1 a 5, e a tabela 3 sumaria as resinas, sistemas de solvente, tamanho de partículas para as emulsões de exemplos 6 a 9.

TABELA 2

Emulsificação de resina amorfa de baixo peso molecular

Exemplo	Tamanho da batelada	Resina (Partes)	Me-THF (Partes)	IPA (Partes)	Et-OH (Partes)	NH ₄ OH 10% (Partes)	Tamanho de partícula (nm)
1	50 ml	10	10	3	-	0,2	175
2	50 ml	10	10	3	-	0,3	97
3	50 ml	10	10	3	-	0,6	152
4	1 L	10	10	-	3	0,3	66
5	50 ml	10	10	-	3	0,45	137

TABELA 3

- 15 Emulsificação de resina amorfa de peso molecular elevado

Exemplo	Tamanho da batelada	Resina (Partes)	Me-THF (Partes)	IPA (Partes)	Et-OH (Partes)	NH ₄ OH 10% (Partes)	Tamanho de partícula (nm)
6	50 ml	10	10	3	-	0,3	86
7	50 ml	10	10	3	-	0,6	150
8	50 ml	10	10	-	3	0,3	341
9	1 L	10	10	-	3	0,2	198,9

Os látexes dos exemplos 4 e 9 foram caracterizados com cromatografia de permeação de gel (GPC) para assegurar que nenhuma

degradação apreciável ocorra. Os controles foram preparados com a resina amorfa de baixo peso molecular (controle 1 para comparação com o exemplo 4) e a resina amorfa de peso molecular elevado (controle 2 para comparação com o exemplo 9). Controle 1 foi preparado seguindo o mesmo processo como o exemplo 4, e o controle 2 foi preparado seguindo o mesmo processo como o exemplo 9, exceto que as amostras de controle foram feitas com solventes de metil etil cetona/isopropanol s (MEK/IPA) em vez de Me-THF/IPA.

Mw, Mn, e polidispersidade (Pd, que é Mw/Mn) foram determinados para os látexes. Os resultados são sumariados na tabela 4 abaixo, mostrando que o peso molecular das resinas de exemplo 4 foi similar ao controle 1 e o peso molecular de exemplo 9 foi similar ao controle 2.

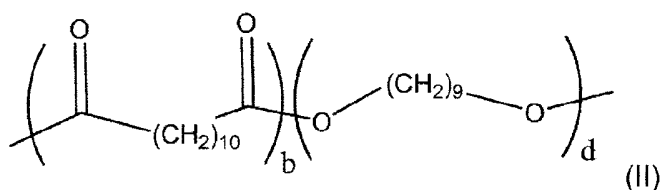
TABELA 4

Resina	Mn	Mw	Pd
Controle 1	4441	18866	4.24
Exemplo 4 (látex seco)	4522	18688	4.13
Controle 2	5663	158249	28
Exemplo 9 (látex seco)	5295	174203	32

EXEMPLO 10

Um tóner EA ULM de ciano foi preparado com uma combinação dos látexes de exemplo 4 e exemplo 9, usando o seguinte processo.

Um béquer de 2 litros foi carregado com cerca de 194 gramas da emulsão de resina de poliéster amorfa de baixo peso molecular de exemplo 4 e cerca de 194 gramas da resina de poliéster amorfa de peso molecular elevado de exemplo 9. Em seguida, foi adicionado a ele cerca de 30 gramas de uma emulsão de resina cristalina da seguinte fórmula:



Foi adicionado a ele foi cerca de 2 partes por cento (pph) de

DOWFAX™ 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido (comercialmente disponível da Dow Chemical Company), cerca de 46 gramas de uma cera de polietileno (de IGI), e cerca de 53 gramas de um pigmento de ciano (Pigmento azul 15:3 em uma dispersão).

5 O pH foi em seguida ajustado para cerca de 4,2 usando ácido nítrico a 0,3M. A suspensão foi em seguida homogeneizada durante cerca de 5 minutos a cerca de 3000 a cerca de 4000 revoluções por minuto (rpm) ao mesmo tempo que adicionando no coagulante, cerca de 2,69 gramas de sulfato de alumínio misturados com cerca de 36 gramas de água desio-
10 nizada. A suspensão foi em seguida para um reator Buchi de 2 litros e misturada a cerca de 460 rpm. A suspensão foi em seguida agregada em uma temperatura de batelada de cerca de 41°C.

Durante a agregação, uma casca incluindo a mesma emulsão amorfa descrita acima foi adicionada e a batelada foi em seguida também
15 aquecida para cerca de 41°C para obter o tamanho de partícula alvejadas.

Uma vez no tamanho de partícula alvo, o pH foi ajustado usando hidróxido de sódio (NaOH), ácido tetraacético de diamina de etileno (EDTA), e em seguida novamente com hidróxido de sódio, para congelar, isto é, interromper, a agregação. O processo prosseguiu com a temperatura de
20 reator (Tr) sendo aumentada para cerca de 70°C. Uma vez na temperatura desejada, o pH foi ajustado para cerca de 7,1 usando tampão de acetato de sódio onde as partículas começaram a se coalescer. Após cerca de três e meia mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, partículas tinham uma circularidade >0,962 e foram resfriadas diminuindo-se
25 a temperatura do reator.

O tóner resultante tinha um tamanho de partícula de cerca de 6,3 microns, uma Distribuição de Tamanho Geométrico Médio de Volume (GSDv) de cerca de 1,25, uma Distribuição de tamanho Geométrico Médio de Número (GSDn) de cerca de 1,27, e a circularidade de cerca de 0,975.

30 A carga/bloqueio e fusão das partículas de tóner de exemplo 10 foram avaliados. A carga e bloqueio foram descobertos ser similares a um tóner de controle (um tóner de ciano DOCUCOLOR 700, comercialmente

disponível de XEROX Corp.).

A avaliação de fusão inicial foi realizada em um acessório de fusão XEROX DOCUCOLOR 700. Procedimentos de operação padrão foram seguidos onde as imagens não fundidas do tônner de exemplo 10, e um tônner de controle (um tônner de DOCUCOLOR 700, comercialmente disponível de XEROX Corp.), foram desenvolvidas em papel DCX+ 90 gsm e papel DCEG 120 gsm (ambos comercialmente disponíveis de XEROX Corp.). A massa de tônner por área de unidade para as imagens não fundidas foi de cerca de 0,5 mg/cm². Tanto o tônner de controle bem como o tônner teste foram fundidos sobre uma ampla faixa de temperaturas. Ofsete frio, brilho, fixação de ruga, e desempenho de ofsete de documento foram avaliados.

O tônner de exemplo 10 possuía características de impressão similares incluindo brilho, ruga, ofsete quente, desempenho de ofsete de documento, em comparação ao tônner de controle.

Um tônner de ciano foi, desse modo, de forma sucedida preparado com nenhuma diferença perceptível no comportamento de agregação/coalescência, e com desempenho de fusão e carga equivalente ao tônner usando solventes com base em petróleo convencionais.

As emulsões feitas destes solventes bio-baseados também demonstraram não degradação da resina, e tônneres EA ULM foram feitos com tamanho de partícula similar, distribuição de tamanho geométrica (GSD) e morfologia, em comparação com tônneres produzidos com solventes com base em petróleo.

Será apreciado que variações dos acima descritos e outras características e funções, ou alternativas dos mesmos, possam ser desejavelmente combinados em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas, modificações, variações ou melhoras atualmente imprevistas ou não antecipadas aqui possam ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica que são também destinadas a ser abrangidas pelas seguintes reivindicações. A menos que especificamente relacionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não devem ser implicados ou importados da especificação ou quais-

quer outras reivindicações como para qualquer ordem, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor, ou material particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo que compreende:

- contatar pelo menos uma resina de poliéster com pelo menos um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina;

5 - agitar a mistura de resina

- contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada;

- contatar a mistura neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão; e

10 - recuperar a emulsão.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um solvente bio-baseado é selecionado do grupo que consiste em 2-metil-tetraidrofurano, etanol, 1,2-propano-diol, 1,3- propano-diol, 1,4-butano-diol, álcool furfurílico, 2-butil furano, difurilpropano, furfuril éter de etila, 2-bromo furano, 2-butil furano, 20-etil furan, 2-furaldeído, álcool 2-furfurílico, furano de 2-metila, álcool tetraidrofurfurílico, 2,5 dimetilfurano, e combinações dos mesmos, e em que o solvente biobaseado está presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 200 por cento em peso da resina.

20 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o solvente biobaseado compreende 2-metil-tetraidrofurano e etanol.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura neutralizada tem um pH de cerca de 8 a cerca de 14.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o látex tem um teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 50%, e a particle size de cerca de 10 nm a cerca de 500 nm.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, que também compreende aquecer a mistura de resina para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 90°C.

30 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que recuperar a emulsão further compreende remover um destilado de água/solvente da emulsão.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, que também compreende separar o solvente da água/solvente distillate, e reusando o solvente.

9. Processo que compreende:

5 contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster amorfa com pelo menos um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina;

 aquecer a mistura de resina para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 90°C;

10 agitar a mistura de resina;

 contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada;

 contatar a mistura neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão;

15 destilar um destilado de água/solvente da emulsão; e recuperar a emulsão.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, que também compreende separar o solvente biobaseado do destilado de água/solvente, e reusando o solvente.

20 11. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que pelo menos um solvente bio-baseado é selecionado do grupo que consiste em 2-metil-tetraidrofurano, etanol, 1,2-propano-diol, 1,3- propano-diol, 1,4-butano-diol, álcool furfurílico, 2-butil furano, difurilpropano, furfuril éter de etila, 2-bromo furano, 2-butil furano, 2-etil furan, 2-furaldeído, álcool 2-furfurílico, 25 furan de 2-metila, álcool tetraidrofurfurílico, 2,5 dimetilfurano, e combinações dos mesmos, e em que o solvente biobaseado está presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 200 por cento em peso da resina.

30 12. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o solvente biobaseado compreende 2-metil-tetraidrofurano e etanol.

13. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a mistura neutralizada tem um pH de cerca de 8 a cerca de 14.

14. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a resina de poliéster amorfa compreende resinas de copoliéster e poliésteres com base em tereftalato/fumarato de bisfenol A alcoxilado presente em uma quantidade de cerca de 60 por cento por peso a cerca de 95 por cento por peso das partículas de tóner.

15. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a resina cristalina opcional compreende uma resina de poliéster cristalina incluindo grupos acídicos com um número de ácido de cerca de 5 a cerca de 50 mg KOH/g de polímero presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento por peso a cerca de 85 por cento por peso das partículas de tóner.

16. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o látex tem um teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 50%, e em que as partículas de látex têm um tamanho de partícula de cerca de 10 nm a cerca de 500 nm.

17. Processo de acordo com a reivindicação 9, que também compreende contatar as partículas de látex com um corante e uma cera opcional para formar partículas de tóner.

18. Processo que compreende:

contatar pelo menos uma resina amorfa com pelo menos um solvente bio-baseado selecionado do grupo que consiste em 2-metil-tetraidro-furano, etanol, 1,2-propano-diol, 1,3- propano-diol, 1,4-butano-diol, álcool furfurílico, 2-butil furano, difurilpropano, furfuril éter de etila, 2-bromo furano, 2-butil furano, 2-etil furano, 2-furaldeído, álcool 2-furfurílico, furano de 2-metila, álcool tetraidrofurfurílico, 2,5 dimetilfurano, e combinações dos mesmos, para formar uma mistura de resina;

aquecer a mistura de resina para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 90°C;

agitar a mistura de resina;

contatar a mistura com um agente neutralizante para formar uma mistura neutralizada;

contatar a mistura neutralizada com água desionizada para formar uma emulsão;

remover um destilado de água/solvente da emulsão;

recuperar a emulsão; e

contatar a emulsão com um corante, uma cera opcional, e uma resina de poliéster cristalina para formar partículas de tóner.

5 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o solvente biobaseado está presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 200 por cento em peso da resina, e que também compreende separar o solvente biobaseado do destilado de água/solvente, e reusando o solvente.

10 20. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que a resina de poliéster amorfa compreende resinas de copoliéster e poliésteres com base em tereftalato/fumarato de bisfenol A alcoxilado presente em uma quantidade de cerca de 60 por cento por peso a cerca de 95 por cento por peso das partículas de tóner, e em que a resina cristalina de poliéster tem
15 grupos acídicos e um número de ácido de cerca de 5 a cerca de 50 mg KOH/g de polímero, e está presente em uma quantidade de cerca de 1 por cento por peso a cerca de 85 por cento por peso das partículas de tóner.

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE LÁTEXES DE POLIÉSTER COM SOLVENTES BIO-BASEADOS".

- Um processo para tornar uma emulsão de látex adequada para
- 5 uso em uma composição de tóner inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster com um solvente bio-baseado para formar uma mistura de resina, adicionar um agente neutralizante e desionizar a água para uma mistura de resina, remover o solvente do látex formado, e recuperar a emulsão. O solvente removido do látex formado pode ser reusado, tornando o processo
- 10 muito benéfico ao meio ambiente.