



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

(21) **PI1002042-0 A2**

(22) Data de Depósito: 16/06/2010  
(43) Data da Publicação: 05/07/2011  
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*  
C08L 67/07 2006.01  
C08G 63/195 2006.01  
G03G 9/087 2006.01

(54) Título: **GRÂNULOS AUTOEMULSIFICANTES E PROCESSO LIVRE DE SOLVENTE PARA O PREPARO DE EMULSÕES A PARTIR DOS MESMOS**

(30) Prioridade Unionista: 16/06/2009 US 12/485,415

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Allan K. Chen, Brian J. Andaya, Edward G. Zwartz, Fumii Higuchi, Joo T. Chung, Joseph L. Leonardo, Michael S. Hawkins, Rina Carlini, Santiago Faucher, Shigang S. Qiu

(57) Resumo: GRÂNULOS AUTOEMULSIFICANTES E PROCESSO LIVRE DE SOLVENTE PARA O PREPARO DE EMULSÕES A PARTIR DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a um processo para fazer um composto autoemulsificante adequado para uso na formação de emulsões de látex que inclui contatar a resina com um tensoativo sólido ou altamente concentrado, um agente neutralizante sólido na ausência de água e um solvente orgânico para formar uma mistura, misturar por fusão a mistura e formar um composto autoemulsificante da mistura mista fundida tal como um grânulo. Grânulos autoemulsificantes também são proporcionados e configurados para formar uma emulsão de látex quando adicionados à água, que pode então ser utilizada para formar um toner.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "GRÂNULOS AUTOEMULSIFICANTES E PROCESSO LIVRE DE SOLVENTE PARA O PREPARO DE EMULSÕES A PARTIR DOS MESMOS".

Campo Técnico

5                   A presente invenção refere-se ao uso de bases orgânicas para emulsificar resinas poliésteres usando um processo de extrusão livre de solvente para produzir emulsões de látex úteis na preparação de tóneres, e processos livres de solvente para a preparação das mesmas.

Antecedentes

10                   Numerosos processos estão dentro do alcance daqueles versados na técnica para o preparo de tóneres. Agregação de emulsão (EA) é um método similar. Tóneres com agregação de emulsão podem ser usados na formação de imagens de impressão e/ou xerográficas. Técnicas de agregação de emulsão podem envolver a formação de um látex de emulsão das

15                   partículas de resina, por aquecimento dos monômeros, usando uma polimerização de emulsão em batelada ou semicontínua, conforme descrito, por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.853.943, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para o preparo de tóneres estão ilustrados nas

20                   Patentes U.S. Nºs 5.902.710; 5.910.387; 5.916.725; 5.919.595; 5.925.488; 5.977.210; 5.944.020 e Publicação de Pedido de Patente U.S. Nº 2008/0107989, cujas descrições estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

25                   Tóneres com poliéster que exibem propriedades de baixa fusão têm sido preparados utilizando resinas poliésteres amorfas e cristalinas, conforme ilustrado, por exemplo, na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2008/0153027, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

30                   Tóneres com poliéster têm sido preparados usando resinas poliésteres para alcançar comportamento de baixa fusão, possibilitar velocidades de impressão mais rápidas e diminuir o consumo de energia. Entretanto, a incorporação destes poliésteres no toner requer que eles sejam primeiro

formulados em emulsões de látex preparadas por processos contendo solventes, por exemplo, emulsificação instantânea com solvente e/ou emulsificação por inversão de fases à base de solvente. Em ambos os casos, grandes quantidades de solventes orgânicos, tais como cetonas ou álcoois, têm sido usadas para dissolver as resinas, o que pode requerer subsequente destilação intensiva de energia para formar os látexes, e não são ambientalmente amigáveis.

Emulsões de látex sem solvente têm sido formadas em um processo em batelada ou de extrusão pela adição de uma solução neutralizante, uma solução tensoativa e água a uma resina termicamente amolecida conforme ilustrado, por exemplo, no Pedido de Patente U.S. Nº de Série 12/032.173 e 12/056.529, cujas descrições são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Grânulos autoemulsificantes sem solvente também têm sido formados misturando por fusão uma mistura de uma resina, agente neutralizante, tensoativo e água, conforme ilustrado, por exemplo, no Pedido de Patente U.S. Nº de Série 12/325.396, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Entretanto, o uso de água, necessária para dissolver a maior parte dos agentes neutralizantes inorgânicos e sólidos devido a seus altos pontos de fusão, impõe vários desafios operacionais à produção de látexes e grânulos autoemulsificantes visto que a injeção de água em um extrusor é desafiante e pode afetar adversamente as propriedades finais da resina.

Métodos aperfeiçoados para a produção de tóneres, que reduzem o número de etapas e matérias, continuam sendo desejáveis. Tais processos podem reduzir os custos de produção para tais tóneres e podem ser ambientalmente amigáveis.

### Sumário

Um processo da presente descrição inclui contatar uma resina poliéster com um tensoativo altamente concentrado, e um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio e combinações dos mesmos,

na ausência de água e um solvente orgânico para formar uma mistura; misturar por fusão a mistura; formar um compósito altoemulsificante da mistura mista fundida; solidificar o compósito e formá-lo em um grânulo.

Um processo para preparar um toner com poliéster é proporcionado, o qual inclui contatar uma resina poliéster cristalina com um tensoativo altamente concentrado, e um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, e combinações dos mesmos, na ausência de água e um solvente orgânico para formar uma mistura; misturar por fusão a mistura; formar um compósito autoemulsificante da mistura mista fundida; solidificar o compósito autoemulsificante e formá-lo em um grânulo; adicionar água ao compósito, tal como os grânulos autoemulsificantes, quando desejado formar uma emulsão de látex; e opcionalmente adicionar um ou mais ingredientes adicionais de uma composição de toner à resina.

Um grânulo autoemulsificável da presente descrição inclui pelo menos uma resina poliéster na ausência de um solvente orgânico e água; um tensoativo altamente concentrado; e um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, e combinações dos mesmos; e em que o grânulo autoemulsificável forma uma emulsão de látex após contato com água.

#### Breve Descrição dos Desenhos

Várias modalidades da presente invenção serão descritas aqui abaixo com referência às figuras, em que:

a Figura 1 é um fluxograma que ilustra um processo extrusor para o preparo de grânulos de acordo com a técnica anterior;

a Figura 2 é um fluxograma que ilustra um processo extrusor para o preparo de grânulos de acordo com a presente invenção;

a Figura 3 é um gráfico que compara a carga (em ambas zona A e zona C) de tóneres da presente invenção com tóneres de controle e comparativo;

a Figura 4 é um gráfico que compara as propriedades de fluxo e coesão de um toner da presente invenção e tóneres comparativos;

a Figura 5 é um gráfico que ilustra valores de brilho obtidos para um toner da presente invenção produzido nos Exemplos em comparação com um toner comparativo e um toner de controle; e

a Figura 6 é um gráfico que ilustra a área de dobra para um toner da presente invenção produzido nos Exemplos em comparação com um toner comparativo e um toner de controle.

#### Descrição Detalhada

10 A presente invenção descreve processos para formar grânulos autoemulsificáveis de resinas na ausência de água como um solvente. Esses grânulos de resina, por sua vez, podem então ser utilizados para formar uma emulsão de látex contendo partículas de látex que podem ser utilizadas para fazer tóneres. De maneira alternativa, antes da solidificação e granulação, o extrusado do extrusor pode ser adicionado à água para formar um látex diretamente sem passar pela etapa de granulação. Em modalidades, um processo da presente invenção inclui contatar uma resina com um tensoativo, e um agente neutralizante sólido na ausência de um solvente orgânico, e na ausência de água, para formar uma mistura; misturar por fusão a

15 mistura; formar um composto autoemulsificante; e formar grânulos autoemulsificantes do composto autoemulsificante. Os grânulos autoemulsificantes podem ter um diâmetro de cerca de 0,5 cm a cerca de 2 cm, em modalidades de cerca de 0,8 cm a cerca de 1,2 cm, embora valores fora dessas faixas possam ser obtidos.

25 A presente invenção também proporciona processos para produzir uma emulsão de látex a partir do composto ou grânulos autoemulsificantes para formar um toner. Em modalidades, um processo para preparar uma emulsão da presente invenção inclui contatar uma resina cristalina com um tensoativo e um agente neutralizante sólido na ausência de um solvente orgânico, e na ausência de água para formar uma mistura; misturar por fusão a mistura; formar grânulos autoemulsificantes da mistura mista fundida;

30 adicionar água aos grânulos autoemulsificantes quando desejado para pro-

porcionar uma emulsão de látex; e opcionalmente um ou mais ingredientes adicionais de uma composição de toner é adicionado, tal como um corante, cera e outros aditivos à mistura acima para formar um toner.

5 A presente descrição também proporciona um grânulo autoemulsificante que tem pelo menos uma resina poliéster na ausência de ambos solvente orgânico e água; um tensoativo sólido ou altamente concentrado; e um agente neutralizante sólido; em que o grânulo autoemulsificante forma uma emulsão de látex após contato com água.

10 Como usado aqui, "a ausência de um solvente orgânico e água" inclui, em modalidades, por exemplo, que nem solventes orgânicos nem água são usados para dissolver a resina ou agente neutralizante para emulsificação. Entretanto, entende-se que menores quantidades de tais solventes podem estar presentes em tais resinas como uma consequência de seu uso no processo de formação da resina.

15 Como usado aqui, um "tensoativo altamente concentrado" inclui, em modalidades, por exemplo, um tensoativo que tem uma alta concentração de sólidos de cerca de 40% a cerca de 100%, em modalidades de cerca de 46% a cerca de 100%. Entretanto, entende-se que uma concentração inferior de tais sólidos pode estar presente em tensoativos usados de acordo com a presente invenção.

### Resinas

25 Qualquer resina pode ser utilizada na formação de um composto autoemulsificável da presente invenção. Em 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 poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 6.593.049 e 6.756.176, cujas descrições estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Resinas adequadas também podem incluir uma mistura de uma resina poliéster amorfa e um 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, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por

30

cento em mol, em modalidades de cerca de 45 a cerca 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, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em mol da resina.

5                   Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos incluindo vinil diácidos ou vinil diésteres selecionados para o preparo das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, dimetil fumarato, dimetil itaconato, cis,1,4-diacetóxi-2-buteno, dietil fumarato, dietil maleato,  
10    ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em uma quantidade de, por exemplo, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol, em modalidades de  
15    cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol, e um 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,  
20    poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno - propileno, copolímeros de etileno – acetato de vinila, polipropileno, misturas dos mesmos e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser à base de poliéster, tal 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), poli(sebacato de decileno), poli(decanoato de decileno), poli(decanoato de etileno), poli(dodecanoato de etileno), poli(sebacato de nonileno), poli(decanoato de nonileno), copoli(fumarato de etileno) - copoli(sebacato de etileno), copoli (fu-

marato de etileno) - copoli(decanoato de etileno), copoli(fumarato de etileno) – copoli(dodecanoato de etileno), copoli(dodecanoato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diol) – copoli(decanoato de nonileno), poli(adipato de octileno). Exemplos de poliamidas incluem poli(etileno adipamina), poli(propileno adipamida), poli(butileno adipamida), poli(pentileno adipamida), poli(hexileno adipamida), poli(octileno adipamida), poli(etileno succinimida) e poli(propileno sebecamida). Exemplos de poli-imidas incluem poli(etileno adipimida), poli(propileno adipimida), poli(butileno adipimida), 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, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 10 a cerca de 35 por cento em peso dos componentes do toner. A resina cristalina pode possuir diversos pontos de fusão de, por exemplo, cerca de 30°C a cerca de 120°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ), conforme medido por cromatografia de permeação em gel (GPC) de, por exemplo, cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio ponderado ( $M_w$ ) de, por exemplo, cerca de 2.000 a cerca de 100.000, em modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado por Cromatografia de Permeação em Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, em modalidades de cerca de 3 a cerca de 4.

Exemplos de diácidos ou diésteres incluindo vinil diácidos ou vinil diésteres utilizados para o preparo de poliésteres amorfos incluem ácidos ou diésteres dicarboxílicos, tal como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido trimelítico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis,1,4-diacetóxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico,

anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido aze-laico, 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, glu-  
5 tarato de dimetila, adipato de dimetila, dodecilsuccinato de dimetila e combi-  
nações dos mesmos. Os diácidos ou diésteres orgânicos podem estar pre-  
sentes, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por  
cento em mol da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 por  
cento em mol da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 por  
10 cento em mol da resina.

Exemplos de dióis que podem ser utilizados na geração de poli-  
éster 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, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxi-  
15 propil)-bisfenol A, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol,  
xilenodimetanol, ciclo-hexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxietila),  
dipropileno glicol, dibutileno e combinações dos mesmos. A quantidade de  
dióis orgânicos selecionados pode variar, e pode estar presente, por exem-  
plo, em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da  
20 resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol da  
resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol da  
resina.

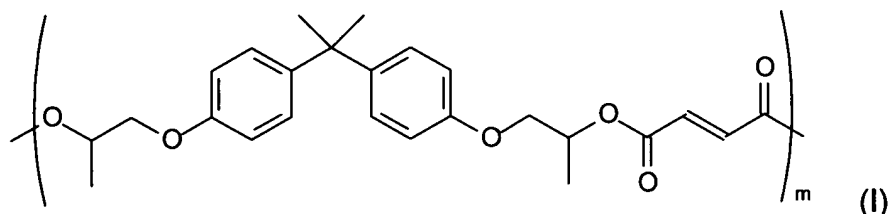
Em modalidades, resinas amorfas adequadas incluem poliésteres,  
poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobu-  
25 tirato, copolímeros de etileno – propileno, copolímeros de etileno – acetato  
de vinila, polipropileno, combinações dos mesmos e similares.

Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados na  
formação dos poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos de tetra-  
alquila, óxidos de dialquil estanho tal como óxido de dibutil estanho, tetra-  
30 alquil estanho tal como dilaurato de dibutil estanho, e hidróxidos de óxido de  
dialquil estanho, tal como hidróxido de óxido de butil estanho, alcóxidos de  
alumínio, alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido de estanho ou

combinações dos mesmos. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades de, por exemplo, cerca de 0,01 por cento em mol a cerca de 5 mol por cento em mol com base no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina poliéster.

5 Em modalidades, conforme notado acima, uma resina poliéster amorfa insaturada pode ser utilizada como resina látex. Exemplos de tais resinas incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Resinas poliésteres amorfas insaturadas exemplares incluem, porém não estão limitadas a,  
 10 poli(cofumarato de bisfenol propoxilado), poli(cofumarato de bisfenol etoxilado), poli(cofumarato de bisfenol butiloxilado), poli(cofumarato de bisfenol coetoxilado bisfenol copropoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(comaleato de bisfenol propoxilado), poli(comaleato de bisfenol etoxilado), poli(comaleato de bisfenol butiloxilado), poli(comaleato de bisfenol coetoxilado bisfenol copropoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(coitaconato de bisfenol propoxilado), poli(coitaconato de bisfenol etoxilado), poli(coitaconato de bisfenol butiloxilado), poli(coitaconato de bisfenol coetoxilado bisfenol copropoxilado), poli(itaconato de 1,2-propileno) e combinações dos mesmos.

20 Em modalidades, uma resina poliéster adequada pode ser um poliéster amorfo, tal como uma resina poli(cofumarato de bisfenol A propoxilado) tendo a fórmula (I) a seguir:

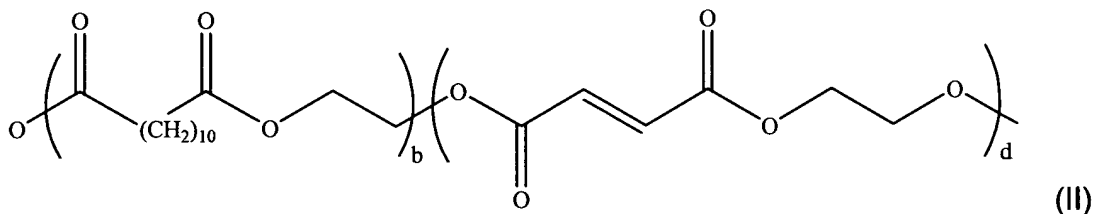


em que m pode ser de cerca de 5 a cerca de 1000. Exemplos de tais resinas e processos para sua produção incluem aquelas descritas na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade.  
 25

Um exemplo de uma resina fumarato de bisfenol A propoxilado linear que pode ser utilizada como uma resina látex está disponível sob o

nome comercial SPARII da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo, Brasil. Outras resinas fumarato de bisfenol A propoxilado que podem ser utilizadas e estão comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL 2 da Kao Corporation, Japão, e EM181635 da Reichhold, Research Triangle Park, Carolina do Norte, e similares.

Resinas cristalinas adequadas que podem ser utilizadas, opcionalmente em combinação com uma resina amorfa conforme descrita acima, incluem aquelas descritas na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2006/0222991, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina formada de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanodioico e ácido fumárico com a fórmula a seguir:



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

Por exemplo, em modalidades, uma resina poli(cofumarato de bisfenol A propoxilado) da fórmula I conforme descrita acima pode ser combinada com uma resina cristalina da fórmula II para formar uma emulsão de látex.

A resina amorfa pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 90 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 40 a cerca de 80 por cento em peso dos componentes do toner. Em modalidades, a resina amorfa ou combinação de resinas amorfas utilizadas no látex pode ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. Em outras modalidades, as resinas combinadas utilizadas no látex podem ter uma viscosidade de fusão de cerca de 10 a cerca de 1.000.000 Pa\*S a cerca de 130°C, em modalidades de cerca de 50 a cerca de 100.000 Pa\*S.

Uma, duas ou mais resinas podem ser usadas. Em modalidades, onde duas ou mais resinas são usadas, as resinas podem estar em qualquer razão adequada (por exemplo, razão de peso), tal como, por exemplo, de cerca de 1% (primeira resina)/99% (segunda resina) a cerca de 99% (primeira resina)/1% (segunda resina), em modalidades de cerca de 10% (primeira resina)/90% segunda resina) a cerca de 90% (primeira resina)/10% (segunda resina), onde a resina inclui uma resina amorfa e uma resina cristalina, a razão de peso das duas resinas pode ser de cerca de 99% (resina amorfa):1% (resina cristalina), a cerca de 1% (resina amorfa):90% (resina cristalina).

Em modalidades, a resina pode possuir grupos ácido que, em modalidades, podem estar presentes no terminal da resina. Grupos ácido que podem estar presentes incluem grupos ácido carboxílico e similares. O número de grupos ácido carboxílico pode ser controlado pelo ajuste dos materiais utilizados para formar a resina e condições da reação.

Em modalidades, a resina pode ser uma resina poliéster que tem um número de ácido de cerca de 2 mg KOH/g da resina a cerca de 200 mg KOH/g da resina, em modalidades de cerca de 5 mg KOH/g da resina a cerca de 50 mg KOH/g da resina. A resina contendo ácido pode ser dissolvida em solução de tetra-hidrofurano. O número de ácido pode ser detectado por titulação com solução de KOH/metanol contendo fenolftaleína como o indicador. O número de ácido pode então ser calculado com base na quantidade equivalente de KOH/metanol necessária para neutralizar todos os grupos de ácido na resina identificada como o ponto final da titulação.

#### 25 Agente Neutralizante

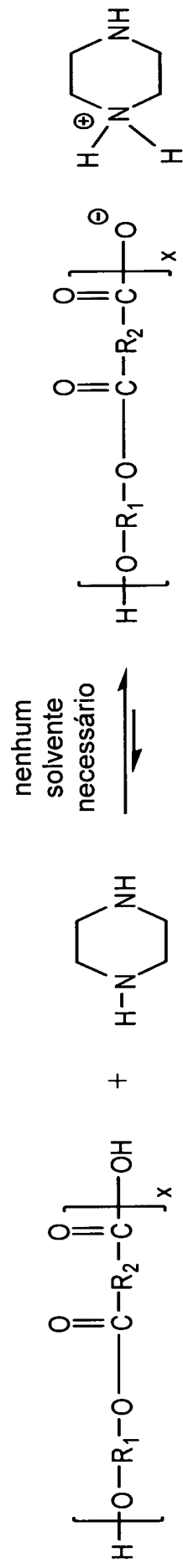
Uma vez obtida, a resina pode ser misturada por fusão a uma temperatura elevada, com uma base fraca ou agente neutralizante adicionado à mesma. Em modalidades, a base pode ser um sólido.

Em modalidades, o agente neutralizante pode ser usado para neutralizar grupos ácido nas resinas, de modo que o agente neutralizante aqui também possa ser referido como um "agente neutralizante básico". Qualquer reagente de neutralização básico adequado pode ser usado de

acordo com a presente invenção. Em modalidades, agentes de neutralização básicos adequados podem incluir ambos agentes básicos inorgânicos e agentes básicos orgânicos. Agentes básicos adequados podem 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, bupiridinas, terpiridinas, di-hidropiridinas, morfollnas, N-alquilmorfollnas, 1,4-diazablciclo[2.2.2] octanos, 1,8-diazablcicloundecanos, 1,8-diazablcicloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indollnas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazolinas, oxazóis, isoxazóis, oxazolinas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinollnas, isoquinollnas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolinas e combinações dos mesmos. Em modalidades, os compostos monocíclicos e policíclicos podem ser não-substituídos ou substituídos em qualquer posição de carbono no anel.

O agente básico pode ser utilizado de modo que esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,001% em peso a 50% em peso da resina, em modalidades de cerca de 0,01% em peso a cerca de 25% em peso da resina, em modalidades de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso da resina, embora quantidades fora destas faixas também possam ser usadas.

Conforme notado acima, o agente de neutralização básico pode ser adicionado a uma resina que possui grupos ácido. A adição do agente de neutralização básico pode então elevar o pH de uma emulsão incluindo uma resina que possui grupos ácido de cerca de 5 a cerca de 12, em modalidades de cerca de 6 a cerca de 11, embora valores fora destas faixas possam ser obtidos. A neutralização dos grupos ácido pode, em modalidades, melhorar a formação da emulsão. Reatividade ácido base com um agente neutralizante da presente invenção está esquematicamente mostrado abaixo:



resina poliéster com grupo terminal ácido

$pK_a$  do ácido carboxílico (em água) = 4,2 a 4,7

base fraca – piperazina

sólido solúvel em resina fundida

ácido conjugado (sal)

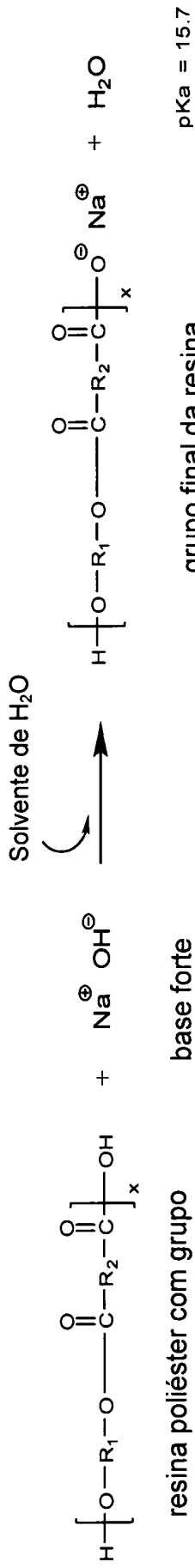
$pK_a$  da piperazina (sólida) (em água) = 9,7

(III)

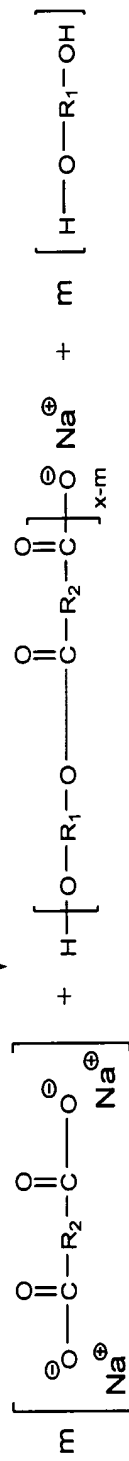
Ao contrário de bases tal como hidróxido de sódio, aminas secundárias, tal como, por exemplo, piperazina, são miscíveis na resina poliéster, têm um ponto de fusão de cerca de 106°C e podem, portanto, atuar como um agente neutralizante diretamente na resina fundida sem a necessidade de água. Além disso, em modalidades, visto que a piperazina é um sólido à temperatura ambiente, ela pode ser facilmente pré-combinada com a resina para formar parte da alimentação seca do extrusor.

As propriedades dessas aminas secundárias, tais como piperazinas, simplificam grandemente o processo de emulsão livre de solvente na medida em que elimina a necessidade de bombeamento de fluidos para o extrusor, por exemplo, água. O bombeamento de fluidos para os extrusores impõe diversos desafios que, na prática, não podem ser completamente resolvidos, levando a um produto que está muitas vezes fora da faixa de especificação desejada. A sinterização de material de alimentação no funil de alimentação do extrusor (por conta da injeção de água e subsequente formação de vapor), baixo controle da razão de alimentação de água/seca, bocais de injeção ligados e bombas defeituosas são apenas alguns os modos de falha encontrados durante a produção de látexes usando bases que necessitam do uso de água. Bases tais como hidróxido de sódio também podem levar à diferenças nas condições da reação que produzem materiais que estão fora da faixa de especificação desejada (tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula, degradação da resina).

A reatividade ácido base de NaOH está esquematicamente mostrada abaixo:



hidrólise da resina poliéster  
(ligação destacada em vermelho)



produtos da hidrólise da resina poliéster

(IV)

A substituição de NaOH por piperazina e outras aminas secundárias pode eliminar esses modos de falha de processamento sem afetar o desempenho do toner.

Em adição, o uso de agentes neutralizantes da presente invenção pode reduzir ou eliminar a degradação do poliéster (hidrólise) observada na produção do látex. NaOH tem um  $pK_a$  de 15,7 (em água) enquanto a piperazina tem um  $pK_a$  de 9,7 (em água), desse modo tornando NaOH uma base muito mais forte do que piperazina e um nucleófilo forte que pode facilmente hidrolisar ligações éster em resinas poliésteres, o que, por sua vez, degrada a resina poliéster. Visto que os valores  $pK_a$  de ácidos carboxílicos variam de 4,7 (ou seja, ácidos alcano carboxílicos) a 4,2 (ou seja, ácido benzoico), uma base mais adequada, que se aproxima da força do ácido com o qual ela irá reagir sob condições controláveis, é a base de amina secundária não-nucleofílica mais suave.

As aminas secundárias da presente invenção também são mais facilmente e seguramente manuseadas em comparação a outras alternativas de amina líquida (tal como piperidina, morfolina e/ou trietilamina), que podem representar um risco de derramamento e corrosão. Além disso, as aminas secundárias sólidas não são odoríferas nem tão tóxicas quanto piperidina ou morfolina; elas são facilmente detectáveis por espectroscopia de RMN e sua qualidade de produto é facilmente determinada devido à simetria de sua estrutura química.

Tensoativos em modalidades, o processo da presente invenção pode incluir a adição de um tensoativo, antes ou durante a mistura por fusão, à resina a uma temperatura elevada. Em modalidades, o tensoativo pode ser adicionado antes da mistura por fusão da resina a uma temperatura elevada. Onde utilizada, uma emulsão de resina pode incluir um, dois ou mais tensoativos. Os tensoativos podem ser selecionados a partir de tensoativos iônicos e tensoativos não-iônicos. Tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos estão abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos". Em modalidades, o tensoativo pode ser adicionado como uma solução concentrada sólida ou altamente concentrada com uma concentração de cerca de 40% a cerca de

100% (tensoativo puro) em peso, em modalidades de cerca de 45% a cerca de 95% em peso, embora quantidades fora destas faixas possam ser usadas. Em modalidades, o tensoativo pode ser utilizado do modo que está presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 20% em peso da resina, em modalidades de cerca de 0,1% a cerca de 12% em peso da resina, em outras modalidades de cerca de 1% a cerca de 10% em peso da resina, embora quantidades fora destas faixas possam ser usadas.

Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, benzenoalquil sulfatos e sulfonatos de dialquila, ácidos tal como ácido abítico disponível pela Aldrich, NEOGEN R<sup>®</sup>, NEOGEN SC<sup>®</sup> obtidos pela Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em modalidades, DOWFAX<sup>®</sup> 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da The Dow Chemical Company e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecilbenzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos acima mencionados podem ser utilizadas em modalidades.

Exemplos de tensoativos catiônicos, que são usualmente positivamente carregados, incluem, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetil amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, MIRAPOL<sup>®</sup> e ALKAQUAT<sup>®</sup>, disponíveis pela Alkaril Chemical Company, SANIZOL<sup>®</sup> (cloreto de benzalcônio), disponível pela Kao Corporation e similares e misturas dos mesmos.

Exemplos de tensoativos não-iônicos que podem ser utilizados para o processo ilustrado aqui incluem, por exemplo, ácido poliacrílico, metacelulose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de

polioxietileno sorbitano, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenóxi poli(etileno-óxi)etanol, disponíveis pela Rhone Poulenc como IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO890®, IGEPAL CO720®, IGEPAL CO290®, IGEPAL CA-210®, ANTA-  
5 ROX 890® e ANTAROX 897®. Outros exemplos de tensoativos não-iônicos adequados podem incluir um copolímero em bloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, em modalidades SYNPERONIC PE/F 108. Combina-  
ções destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos acima mencionados  
10 podem ser utilizadas em modalidades.

#### Processamento

Como notado acima, o presente processo inclui misturar por fusão a uma temperatura elevada uma mistura contendo uma resina, um tensoativo sólido ou altamente concentrado e um agente neutralizante sólido,  
15 em que um solvente orgânico e água não são utilizados no processo, para formar compósitos autoemulsificantes tais como grânulos. Mais do que uma resina pode ser utilizada na formação de grânulos. Como notado acima, a resina pode ser uma resina amorfa, uma resina cristalina ou uma combinação das mesmas. Em modalidades, a resina pode ser uma resina amorfa e a  
20 temperatura elevada pode ser uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da resina. Em outras modalidades, a resina pode ser uma resina cristalina e a temperatura elevada pode ser uma temperatura acima do ponto de fusão da resina. Em modalidades adicionais, a resina pode ser uma mistura de resinas amorfa e cristalina e a temperatura pode ser acima  
25 da temperatura de transição vítrea da mistura.

Assim, em modalidades, um processo da presente invenção pode incluir misturar por fusão uma resina poliéster por um curto período de tempo com um agente neutralizante sólido, e um tensoativo sólido ou altamente concentrado na ausência de água e um solvente orgânico. Como no-  
30 tado acima, agentes neutralizantes adequados incluem aminas secundárias tais como aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, biperidinas, terpiridinas, di-hidropiridinas, morfollinas, N-alkilmorfollinas, 1,4-diazabi-

ciclo[2.2.2]octanos, 1,8-diazabicycloundecanos, 1,8-diazabicycloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indolinas, indanonos, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazolinas, oxazóis, isoxazóis, oxazolinas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinolinas, isoquinolinas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolinas e combinações dos mesmos.

O uso destas aminas secundárias permite que o extrusor seja operado em temperaturas mais altas, o que resulta em rendimentos de processo aumentados. Visto que a água está ausente do processo, a temperatura de operação não está limitada ao ponto de ebulição da água. As temperaturas mais altas que podem então ser usadas podem resultar em menores viscosidades da resina e quedas inferiores de pressão da matriz, permitindo taxas de produção superiores.

Em modalidades, o tensoativo pode ser adicionado ao um ou mais ingredientes da composição da resina antes, durante ou após a mistura por fusão. Em modalidades, o tensoativo pode ser adicionado antes, durante ou após a adição do agente neutralizante. Em modalidades, o tensoativo pode ser adicionado antes da adição do agente neutralizante.

No aquecimento mencionado acima, a temperatura elevada pode ser de cerca de 30°C a cerca de 300°C, em modalidades de cerca de 50°C a cerca de 200°C, em outras modalidades de cerca de 70°C a cerca de 150°C, embora temperaturas fora destas faixas possam ser usadas.

A mistura por fusão pode ser conduzida em um extrusor, ou seja, um extrusor de rosca dupla, um amassador tal como um misturador Haake, um reator em batelada ou qualquer outro dispositivo capaz de intimamente misturar materiais viscosos para criar misturas quase homogêneas.

Agitação, embora não necessária, pode ser utilizada para melhorar a formação dos grânulos autoemulsificantes. Qualquer dispositivo de agitação adequado pode ser utilizado. Em modalidades, a agitação pode ser de cerca de 10 rotações por minuto (rpm) e cerca de 5.000 rpm, em modalidades 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, embora velocidades fora destas faixas possam ser utilizadas. A agitação não precisa ser a uma velocidade constante, porém pode ser variada. Por exemplo, na medida em que o aquecimento da mistura torna-se uniforme, a velocidade de agitação pode ser  
5 aumentada.

O composto autoemulsificante que sai do misturador por fusão pode ser resfriado à temperatura ambiente, por onde pode formar um material sólido que pode ser facilmente esmagado, cortado ou peletizado em grânulos. Em modalidades, o material sólido pode ser peletizado em grânulos  
10 tendo um diâmetro médio de cerca de 0,1 cm a cerca de 2 cm, em modalidades, de cerca de 0,5 cm a cerca de 1,5 cm, em outras modalidades, de cerca de 0,8 cm a cerca de 1,2 cm, embora tamanhos fora destas faixas possam ser utilizados.

Os grânulos autoemulsificantes podem ser transportados ou armazenados por longos períodos de tempo sem afetar as propriedades materiais da resina. Em modalidades, os grânulos podem ser armazenados por períodos de tempo de cerca de 1 dia a cerca de 50 dias, em outras modalidades de cerca de 2 dias a 45 dias, embora períodos de tempo fora destas faixas possam ser obtidos.  
15

Os grânulos autoemulsificantes da presente invenção oferecem muitas das vantagens a seguir em relação à técnica anterior, por exemplo, baixo teor de aspereza, distribuição de tamanho de partícula justo e tamanhos de partícula adequados para a fabricação de toner com agregação de emulsão, nenhum homogeneizador ou outros dispositivos de dispersão necessários para a preparação de látex, nenhuma filtração para eliminar partículas grosseiras, produção de látex à demanda de um material sólido conveniente; estabilidade a longo prazo contra degradação biológica; custos de transporte e armazenamento reduzidos e emissão de carbono mais baixa.  
20  
25

Os grânulos da presente invenção podem então ser utilizados para produzir tamanhos de partícula que são adequados para processos de fusão ultrabaixa de agregação de emulsão, usando resinas poliésteres cristalinas e/ou amorfas. Os grânulos podem produzir látexes com um baixo teor  
30

de aspereza sem o uso de homogeneização ou filtração. O preparo de grânulos autoemulsificantes pode reduzir a emissão do carbono simplesmente reduzindo o volume de material a ser transportado entre as instalações de produção e consumo, desse modo reduzindo cargas de transporte de látex.

## 5 Formação de Emulsão

Uma vez que os grânulos autoemulsificantes da presente descrição são obtidos, o material granular pode então ser adicionado à quando conveniente ou desejado para formar uma emulsão de látex. Água pode ser adicionada a fim de formar um látex com teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 50%, em modalidades, de cerca de 10% a cerca de 35%. Embora temperaturas mais altas da água possam acelerar o processo de dissolução, látexes podem ser formados em temperaturas tão baixas quanto a temperatura ambiente. Em outras modalidades, as temperaturas da água podem ser de cerca de 40°C a cerca de 110°C, em modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 100°C, embora temperaturas fora destas faixas possam ser usadas.

O contato entre a água e os grânulos pode ser alcançado de qualquer maneira adequada, tal como em um recipiente ou conduto contínuo, em um leito embalado. Em um processo em batelada, os grânulos podem ser adicionados a um banho de água quente com lenta agitação e deixados formar o látex. Em outras modalidades, os grânulos podem ser mantidos por um dispositivo de peneiramento e água pode fluir através de um bolo de filtro dos grânulos ou, de maneira alternativa, em modalidades, sobre um leito de grânulos até que se dissolvam em uma forma de látex.

O tamanho de partícula da emulsão de látex formada pode ser controlado pela taxa de concentração de tensoativo e agente neutralizante para resina poliéster. A concentração de sólidos do látex pode ser controlada pela taxa do material granular para água.

De acordo com a presente invenção, verificou-se que os processos aqui podem produzir partículas de resina emulsificadas que retêm as mesmas propriedades de peso molecular da resina de partida, em modalidades, a massa autoemulsificante ou resinas pré-fabricadas utilizadas na

formação da emulsão.

As partículas de resina emulsificadas no meio aquoso podem ter um tamanho de cerca de 1500 nm ou menos, tal como de cerca de 10 nm a cerca de 1200 nm, em modalidades de cerca de 30 nm a cerca de 1000 nm.

5 Após emulsificação, tensoativo adicional, água e/ou agente neutralizantes podem opcionalmente ser adicionados para diluir a emulsão, embora isto não seja necessário. Após emulsificação, a emulsão pode ser resfriada à temperatura ambiente, por exemplo de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

## 10 Toner

Uma vez que os grânulos autoemulsificantes foram contactados com água para formar uma emulsão conforme descrito acima, o látex resultante pode então ser utilizado para formar um toner por qualquer método dentro do alcance daqueles versados na técnica. A emulsão de látex pode ser contactada com um corante, opcionalmente em uma dispersão, e outros aditivos para formar um toner de fusão ultrabaixa através de um processo adequado, em modalidades, um processo de agregação de emulsão e de coalescência.

15 Em modalidades, os ingredientes adicionais opcionais de uma composição de toner, incluindo corante, cera e outros aditivos, podem ser adicionados antes, durante ou após a mistura por fusão da resina para formar os grânulos autoemulsificantes. Os ingredientes adicionais podem ser adicionados antes, durante ou após a formação da emulsão de látex, em que o grânulo autoemulsificante é contactado com água. Em modalidades adicionais, o corante pode ser adicionado antes da adição do tensoativo.

### Corantes

Visto que corante pode ser adicionado, diversos corantes adequados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos e similares, podem ser incluídos no toner.

30 Em modalidades, o corante pode ser incluído no toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1 a cerca de 35% em peso do toner, ou de cerca de 1 a cerca de 15% em peso do toner, ou de cerca de 3 a cerca de 10%

em peso do toner, embora a quantidade de corante possa estar fora destas faixas.

Como exemplos de corantes adequados, pode ser mencionado negro de carbono como REGAL 330® (Cabot), Carbon Black 5250 e 5750 (Columbian Chemicals), Sunspere Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals); magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029®, MO8060®; magnetitas Columbian; MAPICO BLACKS® e magnetitas superficialmente tratadas; magnetitas Pfizer CB4799®, CB5300®, CB5600®, MCX6369®; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600®, 8610®; magnetitas Northern Pigments, NP-604®, NP-608®; magnetitas Magnox TMB-100® ou TMB-104® e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Geralmente, pigmentos ou corantes ciano, magenta ou amarelos, ou misturas dos mesmos, são usados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento à base de água.

Em geral, corantes adequados podem incluir Paliogen Violet 5100 e 5890 (BASF), Normandy Magenta RD-2400 (Paul Uhlich), Permanent Violet VT2645 (Paul Uhlich), Heliogen Green L8730 (BASF), Argyle Green XP-111-S (Paul Uhlich), Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Uhlich), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Toluidine Red (Aldrich), Scarlet para Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann do Canada), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), NBD 3700 (BASF), Bon Red C (Dominion Color), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba Geigy), Paliogen Red 3340 e 3871K (BASF), Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF), Heliogen Blue D6840, D7080, K7090, K6910 e L7020 (BASF), Sudan Blue OS (BASF), Neopen Blue FF4012 (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Irgalite Blue BCA (Ciba Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan II, III e IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152 e 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Novaperm Yellow FGL (Hoechst), Permanerit Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen

Yellow D0790 (BASF), Sunspere Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals), SucoGelb 1250 (BASF), SucoYellow D1355 (BASF), Suco Fast Yellow D1165, D1355 and D1351 (BASF), Hostaperm Pink E® (Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta® (DuPont), Paliogen Black L9984 (BASF), Pigment Black K801 (BASF), Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer), combinações dos acima mencionados e similares.

Outras dispersões de corante à base de água adequadas incluem aquelas comercialmente disponíveis pela Clariant, por exemplo, Hostafine Yellow GR, Hostafine Black T e Black TS, Hostafine Blue B2G, Hostafine Rubine F6B e pigmento seco magenta tal como Toner Magenta 6BVP2213 e Toner Magenta EO2, que podem ser dispersos em água e/ou tensoativo antes do uso.

Exemplos específicos de pigmentos incluem Sunspere BHD 6011X (Blue 15 Type), Sunspere BHD 9312X (Pigment Blue 15 74160), Sunspere BHD 6000X (Pigment Blue 15:3 74160), Sunspere GHD 9600X e GHD 6004X (Pigment Green 7 74260), Sunspere QHD 6040X (Pigment Red 122 73915), Sunspere RHD 9668X (Pigment Red 185 12516), Sunspere RHD 9365X e 9504X (Pigment Red 57 15850:1, Sunspere YHD 6005X (Pigment Yellow 83 21108), Flexiverse YFD 4249 (Pigment Yellow 17 21105), Sunspere YHD 6020X e 6045X (Pigment Yellow 74 11741), Sunspere YHD 600X e 9604X (Pigment Yellow 14 21095), Flexiverse LFD 4343 e LFD 9736 (Pigment Black 7 77226), Aquatone, combinações dos mesmos e similares, como dispersões de pigmento à base de água da Sun Chemicals, Heliogen Blue L6900®, D6840®, D7080®, D7020®, Pylam Oil Blue®, Pylam Oil Yellow®, Pigment Blue 1® disponíveis pela Paul Uhlich & Company, Inc., Pigment Violet 1®, Pigment Red 48®, Lemon Chrome Yellow DCC 1026®, E.D. Toluidine Red® e Bon Red C® disponíveis pela Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, Novaperm Yellow FGL® e similares. Em geral, corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta ou amarelo e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são corantes quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil substituída identificados no Color Index como as CI 60710, CI Dispersed Red 15, tintura diazo identifica-

da no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19 e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido)ftalocianina de cobre, pigmento ftalocianina de x-cobre listado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Pigment Blue 15:3 e Anthrathrene Blue, identificados no  
5 Color Index como CI 69810, Special Blue X-2137 e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são diarila amarelo 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-dimetóxi-4-  
10 sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida e Permanent Yellow FGL.

Em modalidades, o corante pode incluir um pigmento, uma tintura, combinações dos mesmos, negro de carbono, magnetita, preto, ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, azul, marrom, combinações dos mesmos, em uma quantidade suficiente para atribuir a cor desejada ao toner.  
15 Deve ser entendido que outros corantes úteis tornar-se-ão prontamente aparentes com base nas presentes descrições.

Em modalidades, um pigmento ou corante pode ser empregado em uma quantidade de cerca de 1% em peso a cerca de 35% em peso das partículas de toner em uma base de sólidos, em outras modalidades, de cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso. Entretanto, quantidades fora destas faixas também podem ser usadas em modalidades.  
20

### Cera

Opcionalmente, uma cera também pode ser combinada com a resina e um corante na formação de partículas de toner. A cera pode ser proporcionada 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 toner, por exemplo, para aperfeiçoar as propriedades particulares do toner, tal como forma da partícula do toner, presença e quantidade de cera na superfície da partícula do toner, características de carga e/ou fusão, brilho, laminação, propriedades de deslocamento e similares. De maneira alternativa, uma combinação de ceras pode ser  
25  
30

adicionada para proporcionar múltiplas propriedades à composição de toner.

Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso das partículas de toner, em modalidades de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso das partículas do toner, embora a quantidade de cera possa estar fora destas faixas.

Quando uma dispersão de cera é usada, a dispersão de cera pode incluir qualquer das diversas ceras convencionalmente usadas em composição de toner com agregação de emulsão. Ceras que podem ser selecionadas incluem ceras que têm, por exemplo, um peso molecular médio de cerca de 500 a cerca de 20.000, em modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras que podem ser usadas incluem, por exemplo, poliolefinas tal 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, polietilenotetrafluoretileno, polietilenotetrafluoretileno/amida e polibuteno, tal como comercialmente disponível pela Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo, ceras de polietileno POLYWAX<sup>®</sup> tal como comercialmente disponível pela Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis pela Michaelman, Inc. e Daniels Products Company, EPOLENE N-15<sup>®</sup> comercialmente disponível pela Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P<sup>®</sup>, um polipropileno de baixo peso molecular médio ponderado disponível pela Sanyo Kasei K.K.; ceras à base de plantas, tal como cera da carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera sumacs e óleo de jojoba; ceras à base de animais, tal como cera de abelha; ceras à base de minerais e ceras à base de petróleo, tal como cera montana, ozocerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina tais como ceras derivadas de destilação de petróleo bruto, ceras de silicone, ceras mercapto, ceras de poliéster, ceras de uretano; ceras de poliolefina modificada (tal como uma cera de polietileno terminada em ácido carboxílico ou uma cera de polipropileno terminada em ácido carboxílico); cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool superior, tal como estearato de estearila e behenato de behenila; ceras de éster obtidas

de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tal como estearato de butila, oleato de propila, glicerídeo monoestearato, glicerídeo diestearato e pentaeritritol tetra behenato; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalentes, tal como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato 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 colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550®, SUPERSLIP 6530® disponíveis pela Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLYFLUO 190®, POLYFLUO 200®, POLYSILK 19®, POLYSILK 14® disponíveis pela Micro Powder Inc., ceras de amida, mistas fluoradas, tais como ceras funcionalizadas de amida polar alifática; ceras alifáticas consistindo em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, por exemplo, MICROSPERSION 19® também disponível pela Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, emulsão de ácidos carboxílicos ou polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL 74®, 89®, 130®, 537® e 538®, todas disponíveis pela SC Johnson Wax, e polipropilenos polietilenos clorados disponíveis pela Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson. Misturas e combinações das ceras acima mencionadas também podem ser usadas em modalidades. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de cilindro fusor. Em modalidades, as ceras podem ser cristalinas ou não-cristalinas.

Em modalidades, a cera pode ser incorporada ao toner na forma de uma ou mais emulsões ou dispersões aquosas de cera sólida em água, onde o tamanho de partícula da cera sólida pode ser na faixa de cerca de 100 a cerca de 300 nm.

#### Preparação de Toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método dentro do alcance daquele versado na técnica. Embora modalidades relativas à produção de partículas de toner estejam descritas abaixo com

relação a processos de agregação de emulsão, qualquer método adequado de preparo de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, tais como processos de suspensão e encapsulamento descritos nas Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 5.290.654 e 5.302.486, cujas descrições estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Em modalidades, composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência em que partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e então coalescidas para alcançar a morfologia e forma finais da partícula de toner.

Em modalidades, composições de toner podem ser preparadas por processos de agregação de emulsão, tal como um processo que inclui agregar uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou necessários, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos conforme descrito acima, e então coalescer a mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada pela adição de um corante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que também podem estar opcionalmente em uma dispersão(ões) incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Em modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado de cerca de 2 a cerca de 5. Adicionalmente, em modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada por mistura a cerca de 600 até cerca de 6.000 rotações por minuto. A homogeneização pode ser realizada por qualquer meio adequado incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Após o preparo da mistura acima, um agente agregante pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente agregante adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes agregantes adequados incluem, por exemplo, soluções aquosas de um cátion divalente ou um material de cátion multivalente. O agente agregante pode ser, por exemplo, um agente agregante catiônico inorgânico tais como haletos de polialumínio, tal como clore-

to de polialumínio (PAC) ou o brometo, fluoreto ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio tal como sulfossilicato de polialumínio (PASS) e quaisquer sais de metal solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de potássio e alumínio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito 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. Em modalidades, o agente agregante pode ser adicionado à mistura a uma temperatura que é abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina.

Exemplos adequados de agentes agregantes catiônicos orgânicos incluem, por exemplo, 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  $C_{12}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  trimetil amônio, sais de haleto de polioxiethylalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio e similares e misturas dos mesmos.

Outros agentes agregantes adequados também incluem, mas não estão limitados a titanatos de tetra-alquila, óxido de dialquil estanho, hidróxido de óxido de tetra-alquil estanho, hidróxido de óxido de dialquil estanho, alcóxidos de alumínio, alquilzinco, dialquilzinco, óxidos de zinco, óxido de estanho, óxido de dibutil estanho, hidróxido de óxido de dibutil estanho, tetra-alquil estanho e similares. Onde o agente agregante é um agente agregante poliônico, o agente pode ter qualquer número desejado de átomos poliônicos presentes. Por exemplo, em 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 composto.

O agente agregante pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0% a cerca de 10% em peso, em modalidades de cerca de 0,2% a cerca de 8% em peso, em outras modalidades de cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso da

resina na mistura, embora a quantidade de agente agregante possa estar fora destas faixas. Isto deve proporcionar uma quantidade suficiente de agente para agregação.

As partículas podem ser deixadas agregar até que um tamanho de partícula desejado predeterminado seja obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido conforme determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até que tal tamanho de partícula seja alcançado. Amostras podem ser tomadas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Contador Coulter, quanto ao tamanho de partícula médio. A agregação pode, assim, prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou lentamente baixando a temperatura para, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo a mistura nesta temperatura por um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, enquanto mantendo a agitação, para proporcionar as partículas agregadas. Uma vez que o tamanho de partícula desejado predeterminado seja alcançado, então o processo de crescimento é interrompido.

O crescimento e a moldagem das partículas após a adição do agente agregante podem ser realizados sob quaisquer condições adequadas. Por exemplo, o crescimento e a moldagem podem ser conduzidos sob condições em que a agregação ocorre separada da coalescência. Para estágios de coalescência e agregação separados, o processo de agregação pode ser conduzido sob condições de cisalhamento a uma temperatura elevada, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 90°C, em modalidades de cerca de 45°C a cerca de 80°C, o que pode ser abaixo da temperatura de transição vítrea da resina, conforme discutido acima.

Uma vez que o tamanho final desejado das partículas de toner seja alcançado, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base a um valor de cerca de 3 a cerca de 10, e em modalidades de cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, ou seja, parar, o crescimento do toner. A base utilizada para parar o crescimento do toner pode in-

cluir qualquer base adequada tal como, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino tal como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos e similares. Em modalidades, ácido etileno diamina tetra-acético (EDTA) pode ser adicionado para  
5 ajudar no ajuste do pH aos valores desejados notados acima.

#### Resina de Casca

Em modalidades, após agregação, porém antes da coalescência, um revestimento de resina pode ser aplicado às partículas agregadas para formar uma casca sobre as mesmas. Qualquer resina descrita acima  
10 como adequada para formar a resina de núcleo pode ser utilizada como a casca. Em modalidades, um látex de resina amorfa de poliéster como descrito acima pode ser incluído na casca. Em ainda outras modalidades, o látex de resina amorfa de poliéster descrito acima pode ser combinado com uma resina que pode ser utilizada para formar o núcleo, e então adicionado às  
15 partículas como um revestimento de resina para formar uma casca.

Em modalidades, resinas que podem ser utilizadas para formar uma casca incluem, mas não estão limitadas a, um látex de resina cristalina descrito acima, e/ou as resinas amorfas descritas acima para uso como o núcleo. Em modalidades, uma resina amorfa que pode ser utilizada para  
20 formar uma casca de acordo com a presente invenção inclui um poliéster amorfo, opcionalmente em combinação com um látex de resina poliéster cristalina descrito acima. Múltiplas resinas podem ser utilizadas em quaisquer quantidades adequadas. Em modalidades, uma primeira resina poliéster amorfa, por exemplo, uma resina amorfa da fórmula I acima, pode estar  
25 presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso da resina de casca total, em modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso da resina de casca total. Assim, em modalidades, uma segunda resina pode estar presente na resina de casca em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a  
30 cerca de 80 por cento em peso da resina de casca total, em modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina de casca.

A resina de casca pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método dentro do alcance daqueles versados na técnica. Em modalidades, as resinas utilizadas para formar a casca podem estar em uma emulsão incluindo qualquer tensoativo descrito acima. A emulsão que possui as resinas, opcionalmente o látex de resina poliéster cristalina livre de solvente neutralizado com piperazina descrito acima, pode ser combinada com as partículas agregadas descritas acima de modo que a casca forma-se sobre as partículas agregadas.

A formação da casca sobre as partículas agregadas pode ocorrer durante aquecimento a uma temperatura de cerca de 30°C a cerca de 80°C, em modalidades de cerca de 35°C a cerca de 70°C. A formação da casca pode ocorrer por um período de tempo de cerca de 5 minutos a cerca de 10 horas, em modalidades de cerca de 10 minutos a cerca de 5 horas.

#### Coalescência

Após agregação ao tamanho de partícula desejado e aplicação de qualquer casca opcional, as partículas podem então ser coalescidas à forma final desejada, a coalescência sendo alcançada, por exemplo, aquecendo a mistura a uma temperatura de cerca de 45°C a cerca de 100°C, em modalidades de cerca de 55°C a cerca de 99°C, o que pode ser à ou acima da temperatura de transição vítrea das resinas utilizadas para formar as partículas de toner e/ou reduzindo a agitação, por exemplo, de cerca de 100 rpm a cerca de 1.000 rpm, em modalidades de cerca de 200 rpm a cerca de 800 rpm. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser usadas, sendo entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o aglutinante. A coalescência pode ser realizada por um período de cerca de 0,01 a cerca de 9 horas, em modalidades de cerca de 0,1 a cerca de 4 horas.

Após agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser resfriada à temperatura ambiente, tal como de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, conforme desejado. Um método de resfriamento adequado pode introduzir água fria em uma camisa ao redor do reator. Após resfriamento, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e, então, secas. A secagem pode ser realizada por qual-

quer método adequado para secagem, incluindo, por exemplo, liofilização.

### Aditivos

Em modalidades, as partículas de toner também podem conter outros aditivos opcionais, conforme desejado ou necessário. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positivo ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10% em peso do toner, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 3% em peso do toner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quaternário inclusive haletos de alquil piridínio; bissulfatos; compostos de alquil piridínio, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. Nº 4.298.672, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade; composições de sulfato e sulfonato orgânicos, incluindo aquelas descritas na Patente U.S. Nº 4.338.390, cuja descrição é aqui incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluorboratos de cetil piridínio; diestearil dimetil amônio metil sulfato; sais de alumínio tal como BONTRON E84<sup>®</sup> ou E88<sup>®</sup> (Orient Chemical Industries, Ltd.); combinações dos mesmos e similares.

Partículas aditivas externas também podem ser combinadas com as partículas de toner após a formação, incluindo aditivos auxiliares de fluxo, cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de toner. Exemplos destes aditivos incluem óxidos de metal, tal 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 AEROSIL<sup>®</sup>, sais de metal e sais de metal de ácidos graxos inclusive 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 toner para fluxo de toner, aumento do atrito, controle da mistura, desenvolvimento aperfeiçoado e estabilidade de transferência, e temperatura de bloqueio de toner mais alta. TiO<sub>2</sub> pode ser aplicado para estabilidade de umidade relativa (RH) melhorada, controle do atrito e desenvolvimento aperfeiçoado e estabilidade de transferência. Estearato de zinco, estearato de cálcio e/ou estearato de magnésio também podem ser opcionalmente usados como um aditivo exter-

no para proporcionar propriedades de lubrificação, condutividade do revelador, aumento do atrito, possibilitar carga de toner mais alta e estabilidade de carga através do aumento do número de contatos entre as partículas de toner e veículo. Em modalidades, um estearato de zinco comercialmente disponível conhecido como Zinc Stearate L, obtido da Ferro Corporation, pode ser usado. Os aditivos de superfície externos podem ser usados com ou sem um revestimento.

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

Aditivos adequados incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 3.590.000, 3.800.588 e 6.214.507, cujas descrições estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Os Exemplos a seguir estão sendo apresentados para ilustrar modalidades da presente invenção. Esses Exemplos destinam-se a serem apenas ilustrativos e não se destinam a limitar o escopo da presente invenção. Além disso, partes e porcentagens são em peso, a menos que de outra maneira indicado. Como usado aqui, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

25

### EXEMPLOS

#### EXEMPLO COMPARATIVO 1

Preparo de grânulos autoemulsificáveis com base em uma resina poliéster cristalina com hidróxido de sódio como um agente neutralizante em um extrusor e sua subsequente emulsificação em um processo em batelada. Um extrusor, conforme ilustrado na Figura 1, foi equipado com um funil de alimentação e portas de injeção de líquido e foi aquecido a cerca de 95°C e ajustado a uma velocidade de rotor de cerca de 450 rpm. Cerca de 1120

gramas de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS a cerca de 7% em peso), cerca de 160 gramas de NaOH e cerca de 16 quilogramas de uma resina poliéster cristalina de poli(nonileno decanoato) foram misturados em um tumbler 10 para preparar uma mistura pré-combinada. Esta mistura pré-combinada foi carregada em um bocal de um alimentador de rosca que distribuiu cerca de 380 g/min da mistura ao extrudor 20, conforme ilustrado na Figura 1. Visto que o material desceu pelo alimentador de rosca e fundiu-se, água deionizada (DIW), do tanque 30, foi alimentada à primeira porta de injeção do extrusor 70 a uma taxa de cerca de 150 ml por minuto através de uma bomba de diafragma 40. Antes de entrar na porta do extrusor 70, a água é aquecida por uma casca e trocador de calor do tubo através de vapor indireto que entra na porta 60 e sai na porta 50. A água ativou o NaOH e SDBS de modo que uma mistura homogênea de resina neutralizada foi produzida na matriz do extrusor, que foi coletada, resfriada e moída. Cerca de 15,2 gramas de uma amostra do extrusado foram removidos, resfriados e armazenados em um local seco. Mais tarde, o extrusado sólido foi adicionado a cerca de 160 gramas de DIW em uma caldeira 80 preaquecida a uma temperatura de cerca de 95°C com suave agitação. O teor de sólidos da emulsão foi controlado pela razão de extrusado para DIW. A emulsão de látex foi então usada no processo de agregação/coalescência.

Este processo precisou da adição de água ao extrusor e levou à degradação da resina no látex. Ensaios de cromatografia de permeação em gel (GPC) indicaram que o peso molecular médio do polímero caiu 14% neste processo (vide tabela 1).

#### 25 EXEMPLO 1

Preparo de grânulos autoemulsificantes à base de uma resina poliéster cristalina e agente neutralizante de amina secundária em um extrusor e sua subsequente emulsificação em um processo em batelada. Um extrusor, conforme ilustrado na Figura 1, equipado com um bocal de alimentação e portas de injeção de líquido foi preaquecido a cerca de 130°C e ajustado a uma velocidade de rotor de cerca de 450 rpm. Cerca de 131 gramas de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS a cerca de 7% em peso), cerca

de 20 gramas de piperazina e cerca de 1,875 quilogramas de uma resina poliéster cristalina de poli(nonileno decanoato) foram misturados em um tumbler 10 para preparar uma mistura pré-combinada. Esta mistura pré-combinada foi carregada ao bocal de um alimentador de rosca que distribuiu  
5 cerca de 75 g/min da mistura ao extrusor 20, conforme ilustrado na Figura 2. Visto que o material desceu pelo alimentador de rosca, ele fundiu-se e a neutralização dos grupos terminais ácido da resina por piperazina ocorreu. Neste processo, o tensoativo também foi misturado por fusão à resina para produzir uma mistura homogênea na matriz do extrusor, que foi coletada,  
10 resfriada e moída. Mais tarde, o extrusado sólido foi adicionado a cerca de 160 gramas de DIW em uma caldeia 80 preaquecida a uma temperatura de cerca de 95°C com suave agitação. O teor de sólidos da emulsão foi controlado pela razão de extrusado para DIW. A emulsão de látex foi então usada no processo de agregação/coalescência (vide Exemplo 3).

15 Este processo não necessitou da adição de água ao extrudor e não afetou o peso molecular da resina no látex (apesar do tempo de residência mais longo). Ensaios de GPC indicaram que o peso molecular médio do polímero dos materiais de partida e processados foi o mesmo (vide tabela 1).

## 20 EXEMPLO COMPARATIVO 2

Preparo de grânulos autoemulsificáveis à base de uma resina poliéster amorfa e hidróxido de sódio como o agente neutralizante em um misturador Haake e subsequente emulsificação em um processo em batelada. Um misturador por fusão Haake equipado com rotores de contrarotação  
25 foi preaquecido a cerca de 95°C e então ajustado a uma velocidade de rotor de cerca de 100 rpm. Cerca de 50 gramas de uma resina amorfa poliéster de poli(cotereftalato de bisfenol copropoxilado bisfenol coetoxilado) foram carregados ao misturador Haake e fundidos. A este material, cerca de 4 gramas de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (5% em peso) e cerca de 1,27 grama  
30 de NaOH foram adicionados à cavidade do misturador e o material foi misturado por fusão por cerca de 15 minutos. Cerca de 11,4 gramas de água foram adicionados à cavidade do misturador por cerca de 10 minutos e então

foram deixados misturar por fusão com a resina por mais 10 minutos. O produto foi coletado da cavidade do misturador Haake e solidificado após resfriamento. O material sólido foi moído manualmente em grânulos de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Os grânulos foram adicionados a cerca de 400 gramas de água deionizada tendo uma temperatura de cerca de 95°C durante agitação para formar um látex.

Ensaio de GPC da resina processada mostraram uma queda de 48% no peso molecular da resina após este processo (vide Tabela 1).

### EXEMPLO 2

Preparo de grânulos autoemulsificáveis à base de uma resina poliéster amorfa e um agente neutralizante de amina secundária em um misturador Haake e subsequente emulsificação em um processo em batelada. Um misturador por fusão Haake equipado com rotores de contrarotação foi preaquecido a cerca de 130°C e então ajustado a uma velocidade de rotor de cerca de 100 rpm. Cerca de 50 gramas de uma resina amorfa poliéster de poli(cotereftalato de bisfenol copropoxilado bisfenol coetoxilado) foram carregados ao misturador Haake e fundidos. A este material, cerca de 4 gramas de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (5% em peso) e cerca de 1,36 grama de piperazina foram adicionados à cavidade do misturador e o material foi misturado por fusão por cerca de 15 minutos. O produto foi coletado da cavidade do misturador Haake e solidificado após resfriamento. O material sólido foi moído manualmente em grânulos de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Os grânulos foram adicionados a cerca de 400 gramas de água deionizada tendo uma temperatura de cerca de 95°C durante agitação para formar um látex.

Ensaio de GPC da resina processada mostraram uma queda de 18% no peso molecular da resina após este processo, o que foi significativamente menos do que a queda de 48% observada com NaOH no lugar da piperazina (Exemplo Comparativo 2).

A tabela 1 aqui abaixo compara os pesos moleculares das resinas nos grânulos com o tempo e após emulsificação. Conforme ilustrado, os pesos moleculares da resina permaneceram inalterados com o tempo no

material granular. No Exemplo 3, os grânulos produzidos a partir do extrusor tinham pesos moleculares da resina de cerca de 8,6 e cerca de 2,5 kDa ( $M_w$  e  $M_n$ ) a uma idade de cerca de 6 dias e pesos moleculares de cerca de 8,8 e cerca de 2,7 kDa ( $M_w$  e  $M_n$ ) a uma idade de cerca de 21 dias (diferenças entre os pesos moleculares relatados estavam dentro da precisão da técnica de medição GPC).

Após envelhecimento, os grânulos foram adicionados à água para formar um látex e o látex foi deixado secar de modo que o peso molecular da resina pôde ser novamente medido por GPC. O peso molecular da resina no látex seco foi o mesmo que aquele nos grânulos ( $M_w = 8,4$  e  $M_n = 2,6$  kDa) após 21 dias de armazenamento. Retenção similar de pesos moleculares do polímero nos grânulos foi observada quanto aos outros exemplos. Como evidenciado pelos dados, os grânulos podem ser armazenados por longos períodos de tempo sem adversamente afetar as propriedades da resina.

TABELA 1

Comparação entre os pesos moleculares da resina antes e após emulsificação em processos em batelada e extrusores usando NaOH e piperazina.

Experimento	Resina	Processo	Agente Neutralizante	Peso Molecular (kg/mol)		% degradado	
				M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	em M <sub>w</sub>	em M <sub>n</sub>
Matéria-Prima	Cristalina	Matéria-Prima	Não Aplicável	21,9	10,2	0	0
Exemplo Comparativo 1	Cristalina	Extrusor	NaOH	18,8	8,4	14	18
Exemplo 1	Cristalina	Extrusor	Piperazina	22,1	10,4	0	0
Matéria-Prima	Amorfa	Matéria-Prima	Não Aplicável	18,6	4,6	0	0
Exemplo Comparativo 2	Amorfa	Batelada	NaOH	9,6	2,5	48	46
Exemplo 2	Amorfa	Batelada	Piperazina	15,3	3,4	18	26

Como pode ser visto na Tabela 1, substituir as bases fortes, tal como NaOH, dissolvidas na água, com aminas secundárias da presente invenção reduz enormemente o grau de degradação da resina poliéster.

### EXEMPLO 3

5                    Processo de agregação e coalescência utilizando um látex cristalino livre de solvente neutralizado por piperazina no lugar de um látex cristalino à base de solvente neutralizado por NaOH para produzir partícula de toner com poliéster ciano de 6 microns. Cerca de 529,2 gramas de DIW, cerca de 204,2 gramas de resina poliéster amorfa de poli(cotereftalato de bisfenol copropoxilado bisfenol coetoxilado), cerca de 41,6 gramas de látex poliéster cristalino livre de solvente (cerca de 6,8% em peso) preparado a partir dos grânulos no Exemplo 1, cerca de 2,26 gramas de tensoativo aniônico Dowfax 2A1, cerca de 52,9 gramas de pigmento Cyan PB15:3 da Sun Chemical e cerca de 46,2 gramas de cera de polietileno da IGI foram carregados a um béquer plástico de 2 litros. O pH da mistura de pasta fluida foi ajustado a cerca de 4 com ácido nítrico diluído. Então, toda a pasta fluida de toner foi homogeneizada usando uma sonda homogeneizadora Turrex portátil a cerca de 4000 até cerca de 6000 rpm por cerca de 10 minutos. Uma pequena quantidade de floculantes de sulfato de alumínio também foi adicionada durante o processo de homogeneização. A pasta fluida de toner espessa resultante foi carregada a um reator de aço inoxidável Buchi de 2 L instalado com um agitador mecânico e equipado com um duplo impulsor. A mistura foi agitada a cerca de 450 rpm por cerca de 5 minutos.

25                    Depois disso, todos os conteúdos foram aquecidos a cerca de 42°C para o processo de agregação de toner. O crescimento e o tamanho de partícula foram monitorados com um Contador Coulter durante a elevação da temperatura com frequência. Quando a temperatura da reação alcançou cerca de 42°C, o crescimento das partículas de toner foi monitorado rigorosamente até que o tamanho da partícula foi de aproximadamente 5 microns. Então, cerca de 112,9 gramas de látex de "casca" amorfo de poli (cotereftalato de bisfenol copropoxilado bisfenol coetoxilado foram adicionados e a mistura foi aquecida por cerca de 30 minutos. O tamanho da partícula foi

medido a cerca de 5,8 até cerca de 6 microns.

O processo de crescimento de partícula de toner foi então interrompido pela adição de uma pequena quantidade de uma solução base de NaOH para elevar o pH da pasta fluida de toner acima de cerca de 7 seguido por um processo de coalescência em temperaturas elevadas acima da Tg das resinas de toner (de cerca de 50°C a cerca de 95°C). Todo o processo, começando do preparo das matérias-primas, homogeneização, agregação e coalescência, levou aproximadamente 7 a 8 horas para conclusão. Quando um tamanho de partícula de toner desejado foi obtido, a pasta fluida de toner foi arrefecida e descarregada do reator de 2 litros.

O processo de agregação/coalescência da emulsão produzir partículas de toner com poliéster com cerca de 6,15 microns com um GSD de cerca de 1,27, tendo morfologia lisa e teor de sólidos de cerca de 13%. As partículas sólidas finais foram filtradas, seguido por peneiração e lavagem à temperatura ambiente antes do processo de secagem.

As partículas de toner resultantes obtiveram desempenho similar ao látex cristalino à base de solvente nominal neutralizado por NaOH no processo de agregação e coalescência sem nenhum ponto de processo particular em termos de mistura, viscosidade do toner, crescimento da partícula de toner e estabilidade na etapa de congelamento do toner. O tamanho de partícula de toner final, GSD, e forma do toner (circularidade) foram similares para ambos os tóneres, conforme mostrado na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Propriedades do toner para partículas de toner nominal e partículas de toner de acordo com a presente invenção com um látex cristalino à base de piperazina livre de solvente.

Amostra I.D.	Tamanho de Partícula do Toner	GSD	Circularidade do Toner
Toner EA Nominal	5,84	1,31	0,96
Toner EA à base de piperazina	6,15	1,27	0,93

Em conformidade, o uso de piperazina como um agente neutralizante não afetou o processo de fabricação do toner ou características do toner.

#### Desempenho da Carga

5                    Desempenho da carga de um toner contendo piperazina produzido conforme no Exemplo 2. As características da carga foram determinadas por reveladores de teste feitos pela combinação de cerca de 0,5 gramas de toner com cerca de 10 gramas de veículo xerográfico (núcleo de aço de 65 microns, Hoeganaes Corporation) revestido com cerca de 1% em peso  
10 de polimetilmetacrilato. Os reveladores foram colocados em uma jarra de vidro e misturados usando um agitador de tinta a cerca de 715 ciclos por minuto.

                    As amostras foram mantidas em seus respectivos ambientes de um dia para o outro para equilíbrio pleno. No dia seguinte, o revelador foi  
15 carregado agitando as amostras por cerca de uma hora em um misturador Turbula. A carga das partículas de toner foi medida usando um espectrógrafo de carga (CSG). Os resultados estão mostrados na Figura 3, que inclui gráficos comparando a carga dos tóneres da presente invenção, o toner do  
20 Exemplo 1 (toner à base de piperazina com poliéster livre de solvente) com tóneres comparativos A (toner de resina poliéster à base de solvente por emulsificação de inversão de fase(PIE) em uma escala de produção) e B (toner de resina poliéster à base de solvente por emulsificação de inversão de fase (PIE) em uma escala laboratorial e o toner do Exemplo Comparativo  
25 1 (toner à base de NaOH com poliéster livre de solvente). Testes de baixa umidade (C-Z) foram feitos a cerca de 10°C e cerca de 15% UR, enquanto os testes de alta umidade (A-Z) foram feitos a cerca de 28°C e cerca de 85% UR.

                    A carga de toner foi calculada como o ponto médio do traço de carga de toner do CSG. A razão carga/distância (Q/d) foi relatada em milímetros (mm) de deslocamento da linha zero ou pode ser convertida para  
30 fC/mícron multiplicando o valor em mm por 0,092. A razão carga/massa (Q/m) correspondente em  $\mu\text{C}/\text{gramas}$  também foi medida e incluída. A figura

3 mostra um gráfico de Q/d para o toner à base de piperazina comparado aos tóneres à base de solvente básicos. Como pode ser observado, o desempenho da carga não foi afetado pelo uso de piperazina como um agente neutralizante no lugar do NaOH para os tóneres livres de solvente ou 5 NH<sub>4</sub>OH para os tóneres à base de solvente.

Como ilustrado na Figura 3, o toner do Exemplo 1 da presente invenção foi quase similar aos tóneres comparativos que incluindo um processo à base de solvente quanto ao desempenho de brilho preferido. Sob condições de alta umidade e alta temperatura (A-Z) que favorecem a triboeletrificação do toner contra o veículo, o toner do Exemplo 1 mostrou essencialmente a mesma carga que os tóneres comparativos. Sob condições de 10 baixa umidade e baixa temperatura (C-Z) que favorecem a triboeletrificação, o toner do Exemplo 1 mostrou carga levemente maior e menos movimento de carga com o tempo do que os tóneres comparativos. Dessa forma, do 15 ponto de vista da triboeletrificação, tóneres da presente invenção com resinas poliésteres à base de piperazina livres de solventes proporcionaram desempenho equivalente aos tóneres nominais e carga melhorada versus um toner comparativo feito com um sistema à base de solvente que foi conhecido por proporcionar propriedades aperfeiçoadas de envelhecimento do revelador. 20

#### Fluxo de Toner

É desejável ter um toner com uma baixa coesão para possibilitar um fluxo de toner eficaz. Tóneres inventivos e comparativos foram testados em um Hosokawa Powder Flow Tester usando um conjunto de peneiras de 25 53 (A), 45 (B) e 38 (C) microns empilhadas, com o peso das peneiras registrado antes da adição à peneira de cima de cerca de 2 gramas de toner pesado em um prato aberto e condicionado em uma câmara ambiental a uma temperatura específica e 50% de umidade relativa. O tempo de vibração do Hosokawa Powder Flow Tester foi ajustado a cerca de 90 segundos a cerca 30 de 1 mm de vibração. Após cerca de 17 horas, as amostras foram removidas e aclimatadas em condições ambiente por cerca de 30 minutos. Cada amostra reaclimatada foi medida peneirando através de uma pila de duas peneiras

mesh pré-pesadas, que são empilhadas conforme a seguir: 1000 µm em cima e 106 µm no fundo.

Após vibração, as peneiras foram removidas e pesadas para determinar o peso de toner (peso após – peso antes = peso restante de toner). A coesão percentual foi calculada pela fórmula a seguir:

$$\% \text{ Coesão} = (R_1/T_i) \times 100\% + (R_2/T_i) \times 60\% + (R_3/T_i) \times 20\%$$

em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  foram as quantidades de toner retido nas peneiras A, B e C, respectivamente, e  $T_i$  foi a quantidade inicial de toner. Outras amostras foram preparadas e medidas usando temperatura de câmara variável para gerar um gráfico de % de coesão térmica com temperatura. Os resultados estão mostrados na Figura 4. O início da coesão térmica foi verificado na interseção do fluxo de base e linha de coesão.

Conforme visto na Figura 4, foi observado que a produção de uma resina poliéster à base de piperazina livre de solvente conforme descrita acima nos Exemplos 1 e 3 proporcionou um toner desejável com baixa coesão, isto é, coesão partícula a partícula diminuída. Por exemplo, o toner do Exemplo 1 foi muito menos coesivo do que o toner comparativo B (toner com poliéster à base de solvente por EA) e o toner do Exemplo Comparativo 1. Isto é, as propriedades de fluxo de toner dos tóneres da presente invenção foram superiores ao toner da técnica anterior.

### Brilho

O desempenho da fusão das amostras de teste foi avaliado usando um elemento fixo de fusão fora de linha tipo Patriot (fusor nip sem correia FBNF). Um conjunto de imagens não-fundidas foi primeira gerado usando um DC12 modificado (lâmpadas do fusor removidas). Estas imagens têm uma massa de toner por unidade de áreas (TMA) de cerca de 1,05 mg/cm<sup>2</sup> sobre o substrato de papel não-revestido ColorXpressions+ 90 gsm (da Xerox). Imagens de teste foram então conduzidas através do elemento fixo de fusão Patriot fora de linha a cerca de 220 mm/segundo de velocidade do processo por uma faixa de temperaturas do cilindro fusor. Conforme mostrado na Figura 5, o brilho impresso (unidades de brilho Gardner ou "ggu") foi medido usando um medidor de brilho Gardner BYK 75° para imagens de

toner que foram fundidas a um toner fixo por unidade de áreas sobre papel Xerox Digital Color Elite Gloss.

Conforme é visto na Figura 5, o brilho foi colocado em gráfico como uma função da temperatura do rolo fusor para o toner do Exemplo 1, Toner comparativo A e Toner comparativo B (toner com poliéster à base de solvente por EA). As curvas de brilho para o toner do Exemplo 1 e Toner B (toner com poliéster à base de solvente por EA) estavam dentro da incerteza do experimento entre si. Um pequeno desvio em brilho para temperaturas mais baixas do rolo fusor foi medido quanto ao Toner A (toner de resina poli-  
10 éster à base de solvente por EA) e foi igualmente devido a diferenças nas taxas de resfriamento.

A adesão de toner ao papel foi então medida pela medição da área de dobra padrão conforme mostrado na Figura 6 para os mesmos três tóneres de amostra. As temperaturas de fusão mínimas da área de dobra  
15 foram de cerca de 120°C a cerca de 123°C, que estava bem dentro da incerteza do experimento entre si.

Como pode ser observado a partir dos gráficos de desempenho de fusão e dobra usando um látex cristalino derivado de um processo livre de solvente neutralizado por piperazina em vez de um látex cristalino à base de solvente neutralizado por NH<sub>4</sub>OH não afetou o desempenho de fusão.  
20

Assim, resumindo, tóneres da presente invenção possibilitaram controle eficaz do brilho, proporcionaram excelentes propriedades de triboeletrificação, enquanto também proporcionam fluxo de toner preferido e características de adesão relativas a tóneres comparativos que têm látexes cristalinos à base de solvente neutralizados por NH<sub>4</sub>OH. Interessantemente, verificou-se que o brilho pode ser eficazmente controlado sem qualquer impacto deletério sobre níveis de carga. Verificou-se também que a resina poliéster derivada de um processo livre de solvente neutralizado por piperazina proporcionou ambos desempenhos melhorados ou similares de coesão e adesão dos tóneres inventivos sem a necessidade do uso de água para dissolver o agente neutralizante para a mesma finalidade.  
25  
30

Será apreciado que diversas das outras características e fun-

ções acima descritas, ou alternativas das mesmas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Além disso, que diversas alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos atualmente imprevisíveis ou não antecipados aqui podem ser subsequentemente feitos por aqueles versados na técnica, os quais também se destinam a estarem abrangidos pelas reivindicações anexas. A menos que especificamente referido em uma reivindicação, etapas ou componentes das reivindicações não devem estar implícitos ou importados a partir do relatório descritivo ou quaisquer outras reivindicações como em qualquer ordem, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor ou material particular.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo:

5                   contatar uma resina poliéster com um tensoativo altamente concentrado, e um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, e combinações dos mesmos, na ausência de água e um solvente orgânico para formar uma mistura;

                  misturar por fusão a mistura;

10                  formar um compósito autoemulsificante da mistura mista fundida; solidificar o compósito autoemulsificante; e formar o compósito autoemulsificante em um grânulo.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, também compreendendo:

15                  adicionar água ao compósito autoemulsificante para proporcionar uma emulsão de látex contendo partículas de látex; e recuperar continuamente as partículas de látex.

20                  3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina compreende uma resina poliéster selecionada a partir do grupo que consiste em resinas amorfas, resinas cristalinas e combinações das mesmas.

                  4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que a resina é uma mistura de resinas amorfas e resinas cristalinas e a mistura por fusão é realizada a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da mistura.

25                  5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura por fusão ocorre temperaturas de cerca de 30°C a cerca de 300°C e uma velocidade de cerca de 10 rpm a cerca de 5.000 rpm, e em que a adição de água ocorre a temperaturas de cerca de 40°C a cerca de 110°C.

30                  6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina poliéster é uma resina que tem um peso molecular médio numérico de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, um peso molecular médio ponderado de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, e uma distribuição de peso molecular de cerca

de 2 a cerca de 6.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o agente neutralizante sólido é selecionado a partir do grupo que consiste em aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, biperidinas, terpiridinas, di-  
5 hidropiridinas, morfolinas, N-alquilmorfolinas, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanos, 1,8-diazabicycloundecanos, 1,8-diazabicycloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indolinas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazolinas, oxazóis, isoxazóis, oxazolinas, oxadiazóis, tiadi-  
10 azóis, carbazóis, quinolinas, isoquinolinas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolinas e combinações dos mesmos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo altamente concentrado é um sólido selecionado a partir do grupo que consiste em tensoativos aniônicos, tensoativos iônicos, tensoativos não-  
15 iônicos, tensoativos catiônicos e combinações dos mesmos, e o tensoativo está presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 20% em peso da resina.

9. Processo para preparar uma toner com poliéster compreendendo:

20           contatar uma resina poliéster cristalina com um tensoativo altamente concentrado, e um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, e combinações dos mesmos, na ausência de água e um solvente  
25 orgânico para formar uma mistura;

          misturar por fusão a mistura;

          formar um compósito autoemulsificante da mistura mista fundida;

          solidificar o compósito autoemulsificante;

30           formar o compósito autoemulsificante em um grânulo; adicionar água ao compósito autoemulsificante quando desejado para formar uma emulsão de látex; e

          opcionalmente adicionar um ou mais ingredientes adicionais de

uma composição de toner à resina.

10 5      10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a mistura por fusão ocorre a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 200°C e uma velocidade de cerca de 20 rpm a cerca de 2.000 rpm, e em que a adição da água ocorre a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 100°C.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a resina poliéster tem um peso molecular médio numérico de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, um peso molecular médio ponderado de cerca de 2.000 a cerca de 100.000 e uma distribuição de peso molecular de cerca de 2 a cerca de 6.

10      12. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o agente neutralizante sólido é selecionado a partir do grupo que consiste em aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, biperidinas, terpiridinas, dihidropiridinas, morfolininas, N-alquilmorfolininas, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanos, 1,8-diazabicycloundecanos, 1,8-diazabicycloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinas, indóis, indolininas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolinas, imidazolinas, oxazóis, isoxazóis, oxazolinas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinolininas, isoquinolininas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolininas e combinações dos mesmos, e em que a adição do agente neutralizante eleva o pH da emulsão de partículas de resina de cerca de 6 a cerca de 11.

15      13. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o tensoativo é selecionado a partir do grupo que consiste em tensoativos aniônicos, tensoativos iônicos, tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos e combinações dos mesmos, e o tensoativo está presente em uma quantidade de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso da resina.

14. Grânulo autoemulsificável compreendendo:  
pelo menos uma resina poliéster na ausência de um solvente orgânico e água;  
30      um tensoativo altamente concentrado; e  
um agente neutralizante sólido selecionado a partir do grupo que consiste em compostos monocíclicos contendo um ou mais átomos de nitro-

gênio, compostos policíclicos contendo um ou mais átomos de nitrogênio, e combinações dos mesmos; e

em que o grânulo autoemulsificável forma uma emulsão de látex após contato com água.

5                   15. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que pelo menos uma resina poliéster é selecionada a partir do grupo que consiste em resinas amorfas, resinas cristalinas e combinações das mesmas.

10                   16. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que a emulsão de látex é formada pela adição de água a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 100°C.

17. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que o tensoativo é selecionado a partir do grupo que consiste em tensoativos aniônicos, tensoativos iônicos, tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos e combinações dos mesmos.

15                   18. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que o agente neutralizante é selecionado a partir do grupo que consiste em aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, biperidinas, terpidinas, di-hidropiridinas, morfolininas, N-alquilmorfolininas, 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octanos, 1,8-diazabicycloundecanos, 1,8-diazabicycloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indolininas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazolininas, oxazóis, isoxazóis, oxazolininas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinolininas, isoquinolininas, naftiridinas, triazininas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolininas e combinações dos mesmos.

25                   19. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que os grânulos autoemulsificáveis são de cerca de 0,5 cm a cerca de 2 cm de diâmetro.

30                   20. Grânulo autoemulsificável de acordo com a reivindicação 14, em que a resina poliéster tem um peso molecular médio numérico de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, um peso molecular médio ponderado de cerca de 2.000 a cerca de 100.000 e uma distribuição de peso molecular de cerca de 2 a cerca de 6.

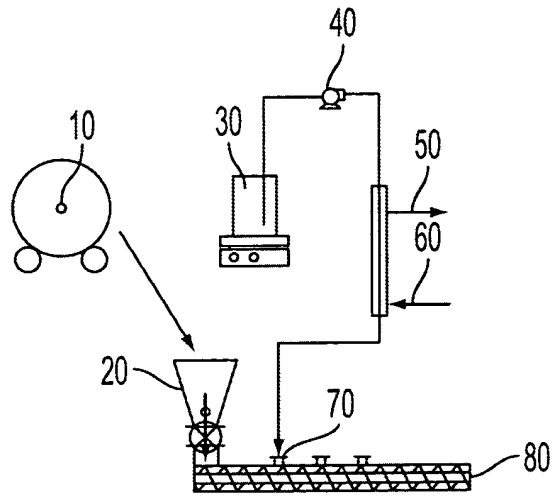


FIG. 1

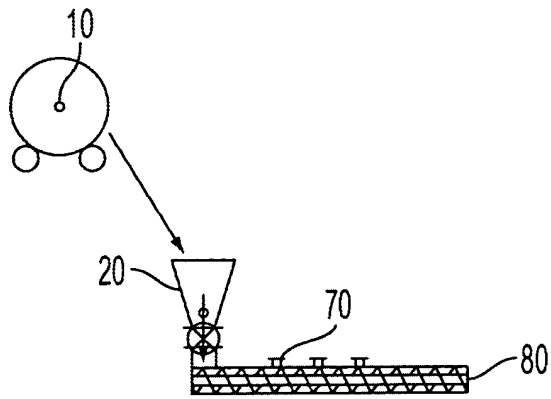


FIG. 2

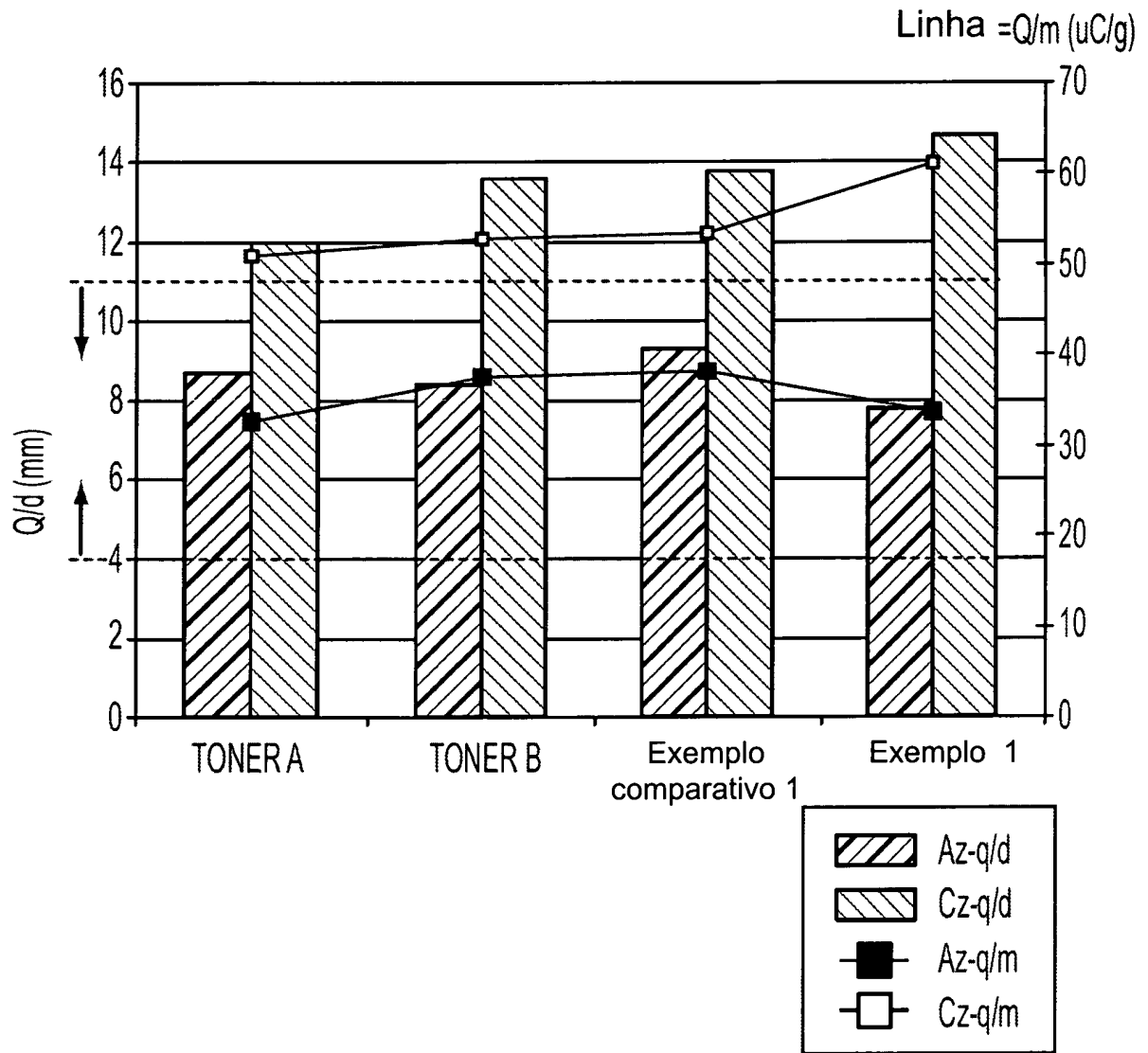


FIG. 3

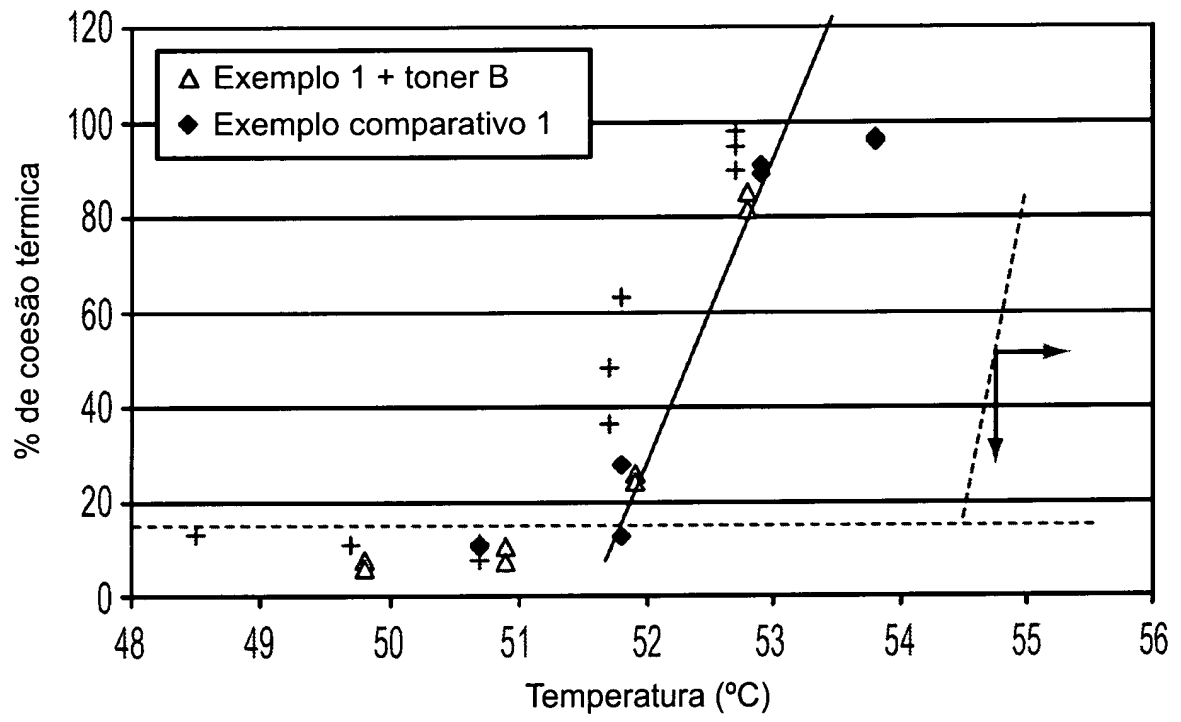


FIG. 4

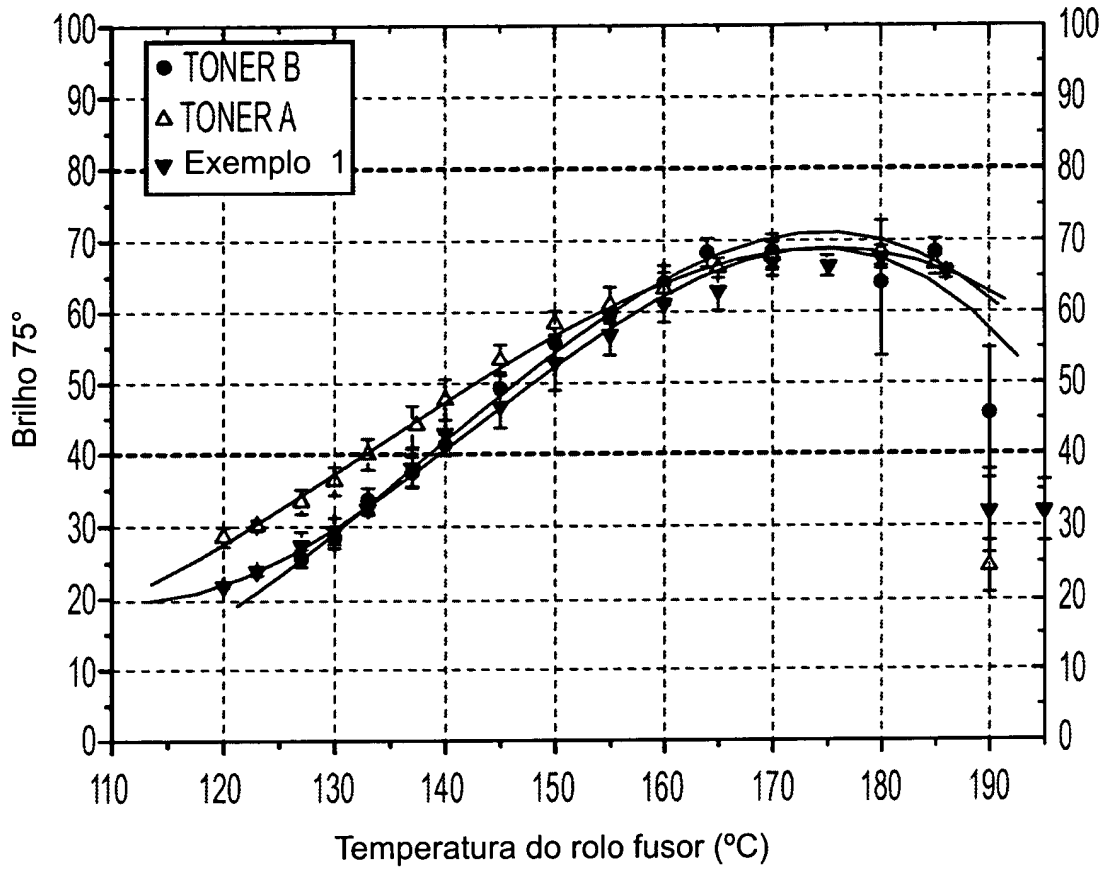


FIG. 5

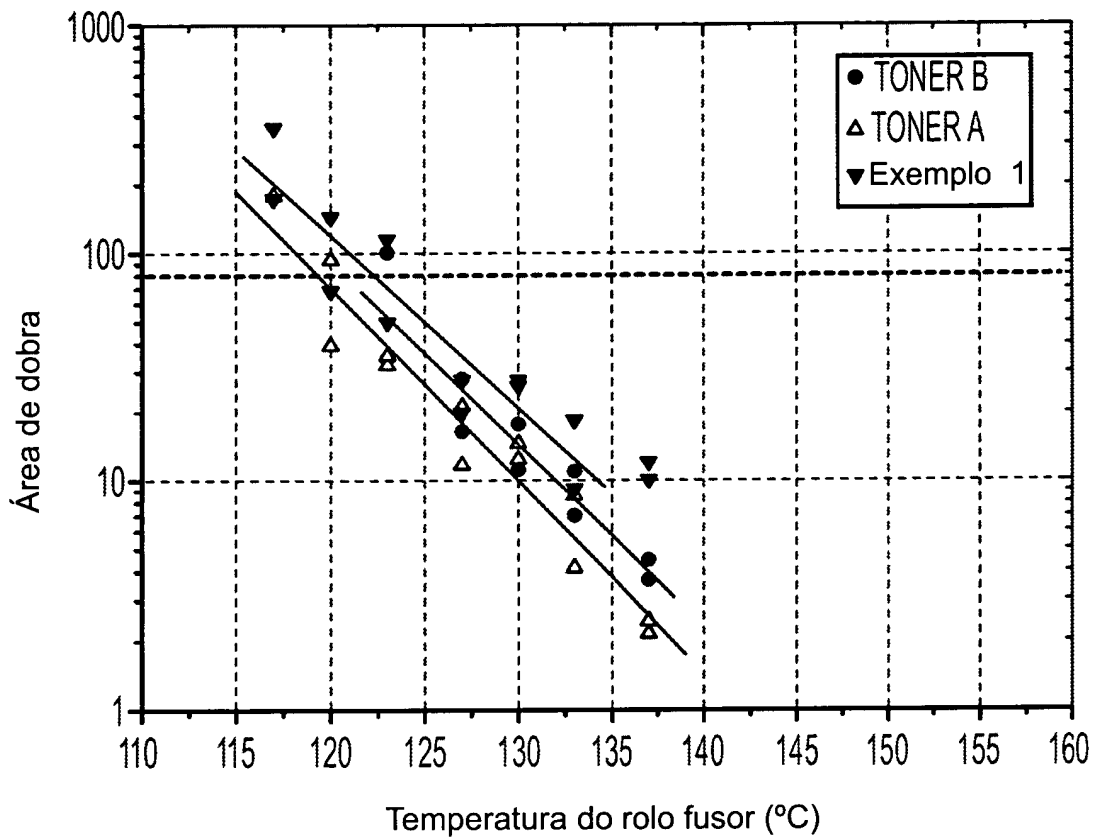


FIG. 6

PI 1002042-0

## RESUMO

Patente de Invenção: **"GRÂNULOS AUTOEMULSIFICANTES E PROCESSO LIVRE DE SOLVENTE PARA O PREPARO DE EMULSÕES A PARTIR DOS MESMOS"**.

- 5                   A presente invenção refere-se a um processo para fazer um compósito autoemulsificante adequado para uso na formação de emulsões de látex que inclui contatar a resina com um tensoativo sólido ou altamente concentrado, um agente neutralizante sólido na ausência de água e um solvente orgânico para formar uma mistura, misturar por fusão a mistura e
- 10                   formar um compósito autoemulsificante da mistura mista fundida tal como um grânulo. Grânulos autoemulsificantes também são proporcionados e configurados para formar uma emulsão de látex quando adicionados à água, que pode então ser utilizada para formar um toner.