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

(21) **PI0900926-4 A2**

BRPI0900926A2

(22) Data de Depósito: 19/03/2009
(43) Data da Publicação: 26/01/2010
(RPI 2038)

(51) Int.Cl.:
C08F 2/44 (2010.01)
C08J 3/02 (2010.01)
C08J 3/26 (2010.01)
C08J 5/02 (2010.01)
C08G 63/81 (2010.01)
C08G 63/89 (2010.01)

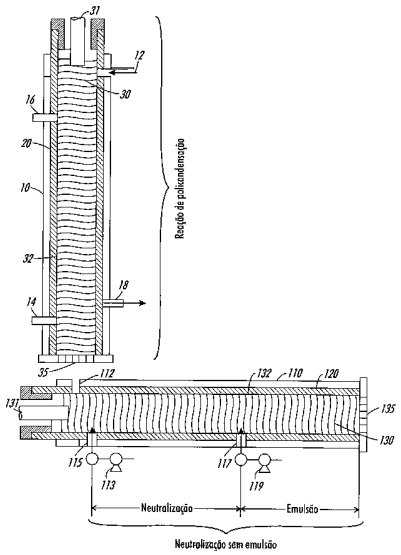
(54) Título: **PROCESSOS DE LÁTEX**

(30) Prioridade Unionista: 27/03/2008 US 12/056,529

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Chieh-Min Cheng, Christine L. Demay, Joo T. Chung, Joseph L. Leonardo, Samir Kumar, Timothy L. Lincoln, Yuhua Tong, Zhen Lai

(57) Resumo: PROCESSOS DE LÁTEX. A presente invenção refere-se a processos para formar continu- amente emulsões de látex úteis na preparação de toners, que não exigem o uso de solventes.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSOS DE LÁTEX"**.

Antecedentes

A presente invenção refere-se a processos para preparar emulsões de látex e toners. Mais especificamente, são descritos processos contínuos para polimerização de um poliéster utilizando uma reação de policondensação e processos contínuos para emulsificação do poliéster.

Processos para formação de composições de toner para uso com dispositivos de impressão ou cópia eletrostatográficos, eletrofotográficos, ou xerográficos foram anteriormente divulgados. Por exemplo, são conhecidos métodos de preparo de um toner do tipo agregado em emulsão (emulsion aggregation (EA)) e toners podem ser formados por agregação de um colorante com um polímero de látex formado por polimerização em emulsão por processo em batelada ou semicontínuo. Por exemplo, Patente U.S Nº 5.853.943, cuja divulgação está aqui incorporada por referência em sua totalidade, refere-se a um processo de polimerização em emulsão semicontínuo para preparar um látex formando primeiro um polímero-semente. Outros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescimento para preparo de toners são ilustrados nas Patentes U.S. Nºs. 5.290.654, 5.278.020, 5.308.734, 5.370.963, 5.344.738, 5.403.693, 5.418.108, 5.364.729, 5.346.797, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Outros processos são divulgados nas patentes U.S. Nºs 5.348.832, 5.405.728, 5.366.841, 5.496 676, 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256 e 5.501.935, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Como notado acima, polímeros de látex utilizados na formação de toners do tipo EA podem ser formados por polimerização em emulsão em batelada ou em processo semicontínuo. Processos em batelada para produção de resinas podem utilizar a polimerização por policondensação em massa em um reator de batelada em temperatura elevada. O tempo necessário para a reação de policondensação é longo devido à transferência de calor do material em massa, alta viscosidade, e limitações na transferência de mas-

sa. A resina resultante é, então, resfriada, triturada, e moída antes de ser dissolvida em um solvente. A resina dissolvida é, então, submetida a um processo de inversão de fase onde a resina de poliéster é dispersa em uma fase aquosa para preparar látices de poliéster. O solvente é, então, removido da fase aquosa por um método de destilação.

O uso de solventes neste processo pode causar preocupações ambientais. Por exemplo, se o nível de solvente não for baixo o bastante (<50 ppm), podem ser necessários extensos tratamento de água residual e tratamento de solvente.

Além disso, onde um processo de batelada é utilizado, pelo fato do processo de batelada individual envolver o manuseio de grandes quantidades de material, cada processo leva muitas horas para se completar antes da mudança para o processo seguinte de formação do toner, isto é, agregação e/ou coalescência. Além disso, consistência de batelada para batelada é frequentemente difícil de se alcançar por causa de variações que podem surgir de uma batelada para outra.

Seria vantajoso prover um processo para a preparação de uma resina látex adequada para uso em um toner, que seja mais eficiente, leve menos tempo, resulte em um toner consistente e que seja favorável ao meio ambiente.

Sumário

A presente divulgação provê processos para produção de partículas de látex. Em concretizações, um processo para a presente divulgação inclui prover pelo menos uma resina de poliéster que possua pelo menos um grupo ácido em um vaso de reação, neutralizar o pelo menos um grupo ácido pelo contato da resina com uma base incluindo hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, trietil amina, trietanolamina, piridina, derivados de piridina, difenilamina, derivados de difenilamina, poli(etileno amina), derivados de poli(etileno amina), e combinações dos mesmos, emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma

emulsão de látex, contendo partículas de látex, e recuperar continuamente as partículas de látex.

Em concretizações, um processo da presente divulgação pode incluir preparar pelo menos uma resina de poliéster que possua grupos ácidos, pelo contato de pelo menos um diácido com pelo menos um diol, uma resina-semente opcional e um iniciador opcional em pelo menos uma extrusora que roda em uma velocidade de cerca de 50 rpm a cerca de 1500 rpm, permitindo que o pelo menos um diácido com pelo menos um diol, resina-semente opcional e iniciador opcional sofram uma reação de policondensação na pelo menos uma extrusora,

por em contato a pelo menos uma resina de poliéster com uma base em uma reação de neutralização para formar uma resina neutralizada;

emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma emulsão de látex contendo partículas de látex; e

recuperar continuamente as partículas de látex da pelo menos uma extrusora.

Em outras concretizações, um processo da presente divulgação pode incluir preparar pelo menos uma resina de poliéster que possua grupos ácidos, pelo contato de pelo menos um diácido com pelo menos um diol, monômero, uma resina-semente opcional e um iniciador opcional em uma extrusora, permitindo que o pelo menos um diácido com pelo menos um diol, resina-semente opcional e iniciador opcional sofram uma reação de policondensação;

neutralizar a pelo menos uma resina de poliéster com uma base para formar uma resina neutralizada;

emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma emulsão de látex contendo partículas de látex;

recuperar continuamente as partículas de látex;

submeter as partículas de látex a ondas sonoras em uma frequência de cerca de 15 kHz a cerca de 25 kHz por um período de tempo de

cerca de 5 segundos a cerca de 5 minutos para obter partículas de látex de um tamanho de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm, e

por em contato as partículas de látex com um colorante e uma cera opcional para formar partículas de toner.

Breve Descrição dos Desenhos

Várias concretizações da presente divulgação serão descritos aqui abaixo com referência às figuras em que:

A figura 1 mostra esquematicamente um aparelho adequado para uso em conexão com um processo de polimerização em emulsão contínuo de acordo com concretizações da presente divulgação;

A figura 2 é um gráfico que representa tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação;

A figura 3 é um gráfico que representa tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação;

A figura 4 é um gráfico que representa tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação;

A figura 5 é um gráfico que representa tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação;

A figura 6 é um gráfico que representa tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação que foram submetidas a um tratamento de sonificação; e

A figura 7 representa a energia necessária para sonificação para reduzir os tamanhos de partícula de resinas produzidas de acordo com a presente divulgação.

Descrição Detalhada de Concretizações

A presente divulgação provê processos para produção de resinas adequadas para uso na formação de composições de toner. Os processos são contínuos e isentos de solvente. Em concretizações, agentes de neutralização podem ser utilizados no processo para acelerar emulsificação do poliéster que é produzido a partir de polimerização por condensação contínua, que pode, então, ser utilizado para formar uma emulsão de poliéster. A resina resultante, em concretizações, pode ser adequada para formar to-

ner.

Processos para fabricação de composições de toner de acordo com a presente divulgação incluem um processo de polimerização em emulsão contínuo (esquematicamente ilustrado na figura 1) para prover uma emulsão de látex em um processo contínuo, que pode, então, ser utilizada para produzir um toner. O processo pode ocorrer sem o uso de um solvente.

Pelo menos uma extrusora de rosca pode ser utilizada para formar o látex. "Pelo menos uma" pode se referir em concretizações, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 10, em concretizações de cerca de 2 a cerca de 10, em concretizações de cerca de 2 a cerca de 6. Em alguns concretizações, como indicado na figura 1, duas extrusoras de rosca podem ser utilizadas para produzir um látex.

Em concretizações, o processo pode incluir três diferentes estágios: policondensação, neutralização e emulsificação. Em outras concretizações, onde um poliéster pré-fabricado é utilizado, a etapa de policondensação pode ser omitida e o processo pode incluir neutralização e emulsificação.

Policondensação

Em concretizações, o processo da presente divulgação pode utilizar pelo menos uma extrusora de rosca para produzir uma emulsão de látex em um processo contínuo. Um diagrama esquemático de um sistema que utiliza uma extrusora de rosca para formar a emulsão de látex é mostrado na figura 1. Esse sistema pode ser usado para a produção de qualquer látex de polímero, incluindo um látex homogêneo ou um látex que possui partículas poliméricas estruturadas.

Em concretizações, o sistema da figura 1 pode ser utilizado para produzir uma emulsão de látex por meio de uma reação de policondensação em massa contínua, seguida por emulsificação da resina de poliéster preparada em uma fase aquosa sem utilização de qualquer solvente.

Considerando a figura 1, reagentes líquidos preaquecidos ou uma mistura de reagentes podem ser alimentados a uma extrusora de rosca 10 através de uma ou várias portas de suprimenrto 12 para permitir que rea-

gentes reativos e substratos sejam misturados. Os reagentes introduzidos através da porta de suprimento 12 incluem qualquer monômero, ácido, diol, tensoativo, iniciador, resina-semente, agente de transferência de cadeia, reticulador, e similares, úteis na formação do látex desejado. Em concretizações a reação pode ocorrer sob um gás inerte como nitrogênio, que pode ser introduzido em uma extrusora de rosca 10 através da porta de acesso 14 e pode deixar a extrusora de rosca 10 através da porta de saída 16. Um condensador 18 pode também ser anexado à extrusora de rosca 10 para remover vapor d'água e nitrogênio que está fluindo contracorrente aos reagentes. Como pode ser visto na figura. 1, a extrusora 10 pode também incluir um cilindro de extrusora 20, uma rosca 30, um canal de extrusora de rosca 32, uma porta de saída de poliéster 35, e componentes opcionais (não-mostrados) incluindo sistemas de aquecimento/resfriamento, termopares, e outras portas de suprimento de material. A rosca 30 é acionada pelo eixo 31 que é conectado a um motor de acionamento (não-mostrado) de uma maneira convencional que permite rotação da rosca 30 em velocidades de cerca de 50 rotações por minuto ("rpm") a cerca de 1500 rpm, em concretizações de cerca de 250 rpm a cerca de 1000 rpm.

Os reagentes líquidos, opcionalmente preaquecidos a uma temperatura de cerca de 80 a cerca de 140, em concretizações de cerca de 90 a cerca de 120, podem ser usados para formar o látex, e podem ser alimentados à extrusora 10 através de uma ou várias correntes de alimentação e então misturadas na extrusora. A rotação da rosca 30 facilita a mistura dos reagentes para o estágio de policondensação e o transporte dos materiais através da extrusora de rosca 10. A reação pode ocorrer em uma temperatura adequada de cerca de mais de 200°C, em concretizações de cerca de 200°C a cerca de 360°C, em concretizações de cerca de 210°C a cerca de 325°C, em outras concretizações de cerca de 225°C a cerca de 275°C. O tempo de residência desejado dos reagentes pode ser obtido através do projeto e operação da extrusora, incluindo a taxa de alimentação de líquido e a velocidade da rosca. Em concretizações, os reagentes podem permanecer na extrusora de rosca 10 durante a reação de policondensação por um perí-

odo de tempo de cerca de 1minuto a cerca de 100 minutos, em concretizações de cerca de 5 minutos a cerca de 30 minutos.

Os reagentes líquidos podem incluir poliésteres pré-formados ou, em concretizações, reagentes utilizados para formar o poliéster em si, por exemplo, qualquer ácido, álcool, diácido, dióis, e similares úteis na formação do poliéster desejado. Assim, quando o éster, é, ele próprio, formado na extrusora de rosca 10, o estágio de reação de policondensação pode ser dividido em duas subetapas: esterificação e policondensação. Nesse caso, na etapa de esterificação, reagentes podem ser introduzidos na extrusora de rosca 10 onde sofrem esterificação na porção da extrusora de rosca 10 mais próxima à porta de suprimento 12, com a policondensação ocorrendo mais perto da extremidade da extrusora de rosca 10 próxima à porta de saída da resina 35.

A velocidade de policondensação pode ser controlada, em parte, pelo controle da velocidade de remoção de vapor d'água do fundido, que pode resultar em um aumento na velocidade de policondensação. Se desejado, um ligeiro vácuo pode ser aplicado ao sistema, que, em concretizações, pode aumentar a velocidade da reação de policondensação.

Como notado acima, em alguns concretizações gás nitrogênio pode fluir para um sistema de reação para evitar oxidação e outras reações secundárias.

O final da reação de policondensação pode ser determinado pelo peso molecular desejado, que se correlaciona à viscosidade de fundido ou valor ácido do material. O peso molecular e distribuição de peso molecular (molecular weight distribution (MWD)) podem ser medidos por cromatografia de permeação com gel (Gel Permeation Chromatography (GPC)). O peso molecular pode ser de cerca de 3.000 g/mol a cerca de 150.000 g/mol, em concretizações de cerca de 8.000 g/mol a cerca de 100.000 g/mol, em concretizações de cerca de 10.000 g/mol a cerca de 90.000 g/mol.

Como notado acima, estes parâmetros podem ser consistentemente obtidos por ajuste da taxa de policondensação por controle da temperatura e remoção de água durante o processo.

Resinas

Qualquer monômero adequado para preparo de um látex pode ser usado nos presentes processos. Monômeros adequados úteis na formação do látex, e, portanto, as partículas de látex resultantes na resina látex incluem, mas não se limitam a, estirenos, acrilatos, metacrilatos, butadienos, isoprenos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilas, misturas dos mesmos, e similares. Qualquer monômero empregado pode ser selecionado dependendo do polímero de látex particular a ser utilizado. Em concretizações, a resina-semente, que inclui a resina látex a ser produzida, pode ser introduzida com monômeros adicionais, para formar a resina látex desejada durante a policondensação.

Em concretizações, a resina látex pode incluir pelo menos um polímero. Em concretizações, "pelo menos um" é de cerca de um a cerca de vinte e, em concretizações, de cerca de três a cerca de dez. Em concretizações, o polímero utilizado para formar o látex pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas patentes U.S. N^{os} 6.593.049 e 6.756.176, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Os toners podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina descrita na Patente U.S. N° 6.830.860, cuja divulgação está aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Em concretizações, como descrito acima, a resina pode ser uma resina de poliéster formada pelo processo de policondensação de reagir um diol com um diácido na presença de um catalisador opcional. Para formar um poliéster cristalino, dióis orgânicos adequados incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol e similares; dióis sulfo-alifáticos alcalinos como 2-sulfo-1,2-etanodiol de sódio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de lítio, 2-sulfo-1,2-etanodiol de potássio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de sódio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de lítio, 2-sulfo-1,3-propanodiol de potássio, mistura dos mesmos, e similares. O diol alifático pode ser, por

exemplo, selecionado em um montante de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, e o diol sulfo-alifático de álcali pode ser selecionado em um montante de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para a preparação das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos; e um diácido sulfo-orgânico de álcali, como sal de sódio, lítio ou potássio de dimetila-5-sulfo-isoftalato, anidrido dialquil-5-sulfo-isoftalato-4-sulfo-1,8-naftálico, ácido 4-sulfo-ftálico, dimetila-4-sulfo-ftalato, dialquil-4-sulfo-ftalato, 4-sulfofenil-3,5-dicarbometoxibenzeno, 6-sulfo-2-naftil-3,5-dicarbometoxibenzeno, ácido sulfo-tereftálico, dimetila-sulfo-tereftalato, ácido 5-sulfo-isoftálico, dialquil-sulfo-tereftalato, sulfoetanodiol, 2-sulfopropanodiol, 2-sulfobutanodiol, 3-sulfopentanodiol, 2-sulfo-hexanodiol, 3-sulfo-2-metilapentanodiol, 2-sulfo-3,3-dimetilapentanodiol, ácido sulfo-p-hidroxibenzóico, N,N-bis(2-hidroxietil)-2-amino etano sulfonato, ou misturas dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em um montante de, por exemplo, cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina, e o diácido sulfo-alifático de álcali pode ser selecionado em um montante de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propil-eno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropil-eno, misturas dos mesmos, e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser baseadas em poliéster, como poli(etileno-adipato), poli(propil-eno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipa-to), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propil-eno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propil-eno-sebacato), poli(butileno-sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), po-

li(octileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(propil-eno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(butileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(pentileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(hexileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(octileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(etileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli (propil-eno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(butileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(pentileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(hexileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(octileno-adipa-to), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-succinato), álcali copoli(5-sul-foisoftaloil)-copoli(propil-eno-succinato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(butilenos-succinato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(pentileno-succinato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(hexileno-succinato), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(octileno-succinato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(etileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(propil-eno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(butileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(pentileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(hexileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(octileno-sebacato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(etileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(propil-eno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(butileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(pentileno-adipato), álcali copoli(5-sulfo-isoftaloil)-copoli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), em que álcali é um metal como sódio, lítio ou potássio.

Exemplos de poliamidas incluem poli(etileno-adipamida), poli(propil-eno-adipamida), poli(butilenos-adipamida), poli(pentileno-adipamida), poli(hexileno-adipamida), poli(octileno-adipamida), poli(etileno-succinamida), e poli(propil-eno-sebecamida). Exemplos de poliimidas incluem poli(etileno-adipimida), poli(propil-eno-adipimida), poli(butileno-adipimida), poli(pentileno-adipimida), poli(hexileno-adipimida), poli(octileno-adipimida), poli(etileno-succinimida), poli(propil-eno-succinimida), e poli(butileno-succinimida).

A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em um

montante de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso dos componentes do toner, em concretizações de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso dos componentes do toner. A resina cristalina pode possuir vários pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, em concretizações de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico (M_n), medido por cromatografia de permeação com gel (GPC) de, por exemplo, cerca de 1.000 a cerca de 50.000, em concretizações de cerca de 2 000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio peso (M_w) de, por exemplo, cerca de 2 000 a cerca de 100.000, em concretizações de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, determinado por cromatografia de permeação com 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 concretizações de cerca de 2 a cerca de 4.

Exemplos de diácidos ou diésteres selecionados para a preparação de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, dodecanodiácido, tereftalato de dimetilaa, tereftalato de dietila, dimetilaisoftalato, dietilisoftalato, dimetilaftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilasuccinato, dimetilafumarato, dimetilamaleato, dimetilaglutarato, dimetilaadipato, dodecilsuccinato de dimetilaa, e combinações dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico pode ser selecionado, por exemplo, de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina.

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

montante de diol orgânico selecionado pode variar, e pode ser, por exemplo, de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol da resina.

Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados para poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos de tetra-alquila, óxidos de dialquilestanho como óxido de dibutilaestanho, tetra-alquilestanhos como dilaurato de dibutilaestanho, hidróxidos de óxido de dialquilestanho como hidróxido de óxido de butilaestanho, alcóxidos de alumínio, alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido estanoso, ou combinações dos mesmos. Esses catalisadores podem ser utilizados em montantes de, por exemplo, cerca de 0,01 por cento em mol a cerca de 5 por cento em mol com base no diácido ou diéster de partida usado para gerar a resina de poliéster.

Exemplos de resinas amorfas que podem ser utilizadas incluem resinas poli(estireno-acrilato), reticuladas, por exemplo, em cerca de 25 por cento a cerca de 70 por cento, resinas poli(estireno-acrilato), resinas poli(estireno-metacrilato), resinas poli(estireno-metacrilato) reticuladas, resinas poli(estireno-butadieno), resinas poli(estireno-butadieno) reticuladas, resinas de álcali poliéster sulfonado, resinas de álcali poliéster sulfonado ramificado, resinas de álcali poli-imida sulfonada, resinas de álcali poli-imida sulfonada ramificada, resinas de álcali poli(estireno-acrilato) sulfonado, resinas de álcali poli(estireno-acrilato) sulfonado reticulado, resinas poli(estireno-metacrilato), resinas de álcali poli(estireno-metacrilato) sulfonado reticulado, resinas de álcali poli(estireno-butadieno) sulfonado, e resinas de álcali poli(estireno-butadieno) sulfonado reticulado. Resinas de álcali poliéster sulfonado pode ser útil em concretizações, como sais metálicos ou alcalinos de copoli(etileno-tereftalato)-copoli(etileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propil-eno-tereftalato)-copoli(propil-eno-5-sulfo-isoftalato), copoli(dietileno-tereftalato)-copoli(dietileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(propil-eno-dietileno-tereftalato)-copoli(propil-eno-dietileno-5-sulfoisoftalato), copoli(propil-eno-butileno-tereftalato)-copoli(propil-eno-butileno-5-sulfo-isoftalato), copoli(bisfenol-A-fumarato propoxilado)-copoli(bisfenol A-5-sulfo-isoftalato propoxilado), copoli(bisfenol-A-fumarato etoxilado)-copoli(bisfenol-A-5-sulfo-isoftalato etoxilado), e copoli(bisfenol-A-maleato etoxilado)-copoli(bisfenol-A-5-sulfo-isoftalato etoxilado),

e onde o metal alcalino é, por exemplo, um íon sódio, lítio ou potássio.

Outros exemplos de resinas ou polímeros de látex adequados que podem ser produzidos incluem, mas não se limitam a, poli(estireno-butadieno), poli(metilaestireno-butadieno), poli(metacrilato de metil-butadieno), poli(metacrilato de etil-butadieno), poli(metacrilato de propil-butadieno), poli(metacrilato de butil-butadieno), poli(acrilato de metil-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli(acrilato de propil-butadieno), poli(acrilato de butil-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilaestireno-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil-isopreno), poli(metacrilato de propil-isopreno), poli(metacrilato de butil-isopreno), poli(acrilato de metil-isopreno), poli(acrilato de etil-isopreno), poli(acrilato de propil-isopreno), poli(acrilato de butil-isopreno); poli(estireno-acrilato de propil-), poli(estireno- acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila), e poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila-ácido acrílico), e combinações dos mesmos. O polímero pode ser copolímeros em bloco, aleatórios ou alternados.

Além disso, resinas de poliéster obtidas da reação de bisfenol A com óxido de propil-eno ou carbonato de propil-eno, e em particular incluindo esses poliésteres seguidos por uma reação do produto resultante com ácido fumárico (como divulgado na Patente U.S. Nº 5.227.460, cuja divulgação é aqui incorporada por referência em sua totalidade), e resinas de poliéster ramificadas resultantes da reação de dimetilatereftalato com 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol, e pentaeritritol podem também ser usadas.

Em concretizações, uma resina de poliéster amorfa, por exemplo um poliéster bisfenol A fumarato polipropoxilado, pode ser preparada no processo contínuo da presente divulgação e, então, utilizada para formar uma composição de toner. Exemplos de um poli(bisfenol A cofumarato propoxilado) adequado incluem aqueles divulgados na Patente U.S. Nº 6.063.827, cuja divulgação está aqui incorporada por referência em sua tota-

lidade. Bisfenol A, óxido de propil-eno ou carbonato de propil-eno e ácido fumárico podem ser utilizados como componentes monoméricos do processo da presente divulgação enquanto um bisfenol A fumarato propoxilado pode ser utilizado como resina-semente para facilitar a formação do látex. Uma resina bisfenol A fumarato linear propoxilada que pode ser usada como resina-semente é disponível com o nome comercial SPARII da Resana S/A Indústrias Químicas, São Paulo Brasil. Outras resinas bisfenol A fumarato propoxiladas que são comercialmente disponíveis incluem GTUF e FPESL-2 da Kao Corporation, Japão, e EM181635 da Reichhold, Research Triangle Park, North Carolina e similares.

Além disso, onde a etapa de policondensação descrita acima não é necessária, qualquer poliéster pré-fabricado pode ser submetido às etapas restantes, isto é, neutralização e emulsificação, para produzir uma resina usando o processo de contínuo de emulsificação isenta de solvente da presente divulgação. Tais poliésteres incluem, por exemplo, quaisquer dos poliésteres ou outras resinas descritos acima, incluindo poliésteres amorfos e/ou semicristalinos, como poli(bisfenol A cofumaratos propoxilados) como descrito acima e poliésteres cristalinos como poliéster cristalino A3C (uma mistura proprietária de 1,4-butanodiol, ácido fumárico, e ácido adípico disponível da Kao Corporation (Japão)).

Exemplos de iniciadores que podem ser adicionados no preparo do látex incluem iniciadores solúveis em água, como persulfatos de amônio e potássio, e iniciadores orgânicos solúveis incluindo peróxidos e hidroperóxidos incluindo peróxidos Vazo, como VAZO 64®, 2-metila 2-2'-azobis propanonitrila, VAZO 88®, e 2-2'- azobis isobutiramida desidratada e misturas dos mesmos. Em concretizações, agentes de transferência de cadeia podem ser utilizados, incluindo dodecano tiol, octano tiol, tetrabrometo de carbono, misturas dos mesmos e similares. O montante de iniciador pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 8 por cento em peso da composição em emulsão final, em concretizações de cerca de 2 a cerca de 6 por cento em peso da composição em emulsão final.

Após policondensação, o poliéster resultante pode ter grupos á-

cidos na porção terminal da resina. Grupos ácidos que podem estar presentes incluem ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, sais de ácidos carboxílicos, combinações dos mesmos, e similares. O número de grupos de ácido carboxílico pode ser controlado com o ajuste dos materiais de partida e condições de reação para obter uma resina que possua excelentes características de emulsão e um toner resultante que seja ambientalmente durável.

Após o processo de policondensação acima ter terminado, os materiais podem ser resfriados a uma temperatura de cerca de 90°C a cerca de 105°C, em concretizações de cerca de 94°C a cerca de 100°C, em concretizações de cerca de 96°C, e transferidos para o próximo estágio.

Neutralização e Emulsificação

Uma vez que a policondensação esteja completa, os materiais do processo continuam a passar pela extrusora de rosca para neutralização e emulsificação. Embora a figura. 1 represente o poliéster oriundo da reação de policondensação sendo transferido para uma extrusora de rosca para neutralização e emulsificação, em concretizações um poliéster pré-fabricado pode ser obtido e introduzido na extrusora de rosca para neutralização e emulsificação. Assim, quando é utilizado um poliéster pré-fabricado, a porção de policondensação acima do processo da presente divulgação pode ser omitida.

Qualquer resina pré-fabricada como um poliéster em uma fase aquosa pode ser submetida aos processos restantes da presente divulgação. Em concretizações, os processos restantes da presente divulgação podem incluir um processo de inversão de fases que não requer o uso de solvente. Exemplos desses processos incluem aqueles divulgados na Publicação de Pedidos de Patente Nº02007/0141494, cuja divulgação é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Em concretizações, o poliéster produzido pelo processo de policondensação descrito acima, ou um poliéster pré-fabricado como descrito acima, pode ser submetido à neutralização e emulsificação como se segue. Como indicado na figura. 1, em concretizações, um sistema adequado para neutralização e emulsificação pode incluir extrusora de rosca 110, que pos-

sui uma ou múltiplas portas de suprimento 112 para receber o produto de policondensação da extrusora de rosca 10, ou, como notado acima, qualquer poliéster pré-fabricado que tenha sido processado, em concretizações por mistura em fusão, neutralização, emulsificação e estabilização, combinações dos mesmos, e similares, para obter partículas pequenas o bastante que possam ser processadas de acordo com a presente divulgação para formar partículas de toner. Em concretizações, a base pode ser introduzida na extrusora de rosca 110 pela bomba 113 através de uma porta de suprimento 115 para neutralização durante o estágio de neutralização. Um estabilizante, em concretizações um estabilizante aquoso, pode ser introduzido na extrusora de rosca 110 pela bomba 119 através da porta de suprimento 117 durante o estágio de emulsificação. Um condensador (não-mostrado) pode também ser ligado à extrusora de rosca 10 para remover vapor d'água durante a polimerização por policondensação. Como pode ser visto na figura. 1, a extrusora de rosca 110 pode também incluir um cilindro de extrusora 120, uma rosca 130, um canal de extrusora de rosca 132, uma porta de saída de poliéster emulsificado 135, e componentes opcionais (não-mostrados) incluindo sistemas de aquecimento/resfriamento, termopares, e outras portas de suprimento de material. A rosca 130 é acionada pelo eixo 131 que é ligado a um motor de acionamento (não-mostrado) de maneira convencional que permite à rotação da rosca 130 a velocidade de cerca de 50 rpm a cerca de 1500 rpm, em concretizações de cerca de 100 rpm a cerca de 1000 rpm.

Agente de Neutralização

Como notado acima, em concretizações, ácidos carboxílicos podem estar presentes na resina produzida no estágio de policondensação ou em qualquer polímero pré-fabricado, como resinas de poliéster amorfas e cristalinas. Esses grupos ácidos carboxílicos podem ser parcialmente neutralizados pela introdução de um agente de neutralização, em concretizações uma solução de base, durante o estágio de neutralização. Bases adequadas que podem ser utilizadas para esta neutralização incluem, mas não se limitam a, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de po-

tássio, trietil amina, trietanolamina, piridina e seus derivados, difenilamina e seus derivados, poli(etileno amina) e seus derivados, combinações dos mesmos, e similares.

Após neutralização, a hidrofilicidade, e portanto a emulsibilidade da resina, pode ser melhorada quando comparada com uma resina que não sofreu esse processo de neutralização. O grau de neutralização pode ser controlado, em concretizações, pela concentração da solução de base adicionada e a velocidade de alimentação da solução de base. Em concretizações, a solução de base pode estar em uma concentração de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso, em concretizações de cerca de 2% em peso a cerca de 10% em peso, com a taxa de adição da solução de base na extrusora sendo de cerca de 10 gramas por minuto a cerca de 50 gramas por minuto, em concretizações de cerca de 11,25 gramas por minuto a cerca de 22,5 gramas por minuto. A resina fundida parcialmente neutralizada resultante pode estar em um pH de cerca de 8 a cerca de 13, em concretizações de cerca de 11 a cerca de 12.

A resina fundida parcialmente neutralizada resultante pode então prosseguir através da extrusora de rosca 110 para a zona de emulsificação, onde um agente emulsificante preaquecido, em concretizações um estabilizante aquoso, pode ser adicionado a uma velocidade controlada. Como notado acima, o processo da presente divulgação não exige o uso de solventes, já que a resina neutralizada possui excelente emulsibilidade nos estabilizantes aqui descritos. Em concretizações, o estabilizante aquoso preaquecido pode ser adicionado sob pressão com gás nitrogênio para reduzir o tempo de ciclo do processo e minimizar qualquer cristalização de poliéster. A temperatura em que se realiza a emulsificação deve ser pelo menos 20°C mais alta que o ponto de fusão do poliéster, para permitir fluxo apropriado da resina através da extrusora e permitir emulsificação suficiente das partículas. Temperaturas adequadas para emulsificação dependerá da resina de poliéster utilizada, mas pode ser de cerca de 80°C a cerca de 180°C, em concretizações de cerca de 90°C a cerca de 110°C.

Agentes Emulsificantes

Estabilizantes adequados que podem ser adicionados neste estágio como agentes emulsificantes incluem qualquer tensoativo adequado para uso na formação de uma resina látex. Tensoativos que podem ser utilizados durante o estágio de emulsificação na preparação dos látices com os processos da presente divulgação incluem tensoativos aniônicos, catiônicos, e/ou não-iônicos. Tensoativos aniônicos que podem ser utilizados incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzenossulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil e benzenoalquila, ácidos como ácido abítico disponível da Aldrich, NEOGEN R®, NEOGEN SC® obtidos da Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, em concretizações, DOWFAX® 2A1, um alquildifenilóxido dissulfonato da Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 da Tayca Corporation (Japão), que são dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados. Combinações destes tensoativos e quaisquer dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser utilizados em concretizações.

Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem, mas não se limitam a alcoóis, ácidos e éteres, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metila celulose, etil celulose, propil- celulose, hidroxil etil celulose, carbóxi metila celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, polioxietileno sorbitan monolaurato, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquilfenóxi poli(etilenóxi) etanol, misturas dos mesmos, e similares. Em concretizações comercialmente disponíveis, tensoativos da Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-890®, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210®, ANTAROX 890® e ANTAROX 897® podem ser selecionados.

Exemplos de tensoativos catiônicos incluem, mas não se limitam a, amônios, por exemplo, cloreto de alquilbenzil dimetila amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetila amônio, cloreto de alquilbenzil metila amônio, brometo de alquil benzil dimetila amônio, cloreto de benzalcônio, e brometos de C_{12}, C_{15}, C_{17} trimetila amônio, misturas dos

mesmos, e similares. Outros tensoativos catiônicos incluem brometo de cetil piridínio, sais halogeneto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, e similares, e misturas dos mesmos. A escolha de tensoativos particulares ou combinações dos mesmos, bem como os montantes de cada um a ser usado estão dentro da área de ação dos versados na técnica.

O montante de tempo desejado para emulsificação pode ser obtido por modificação de aspectos do sistema da presente divulgação incluindo o projeto da extrusora, a velocidade com que a rosca 130 gira, como descrito acima, a temperatura dos cilindros como descrito acima, e a taxa de alimentação da resina na extrusora de rosca 110. A taxa de alimentação da resina na extrusora de rosca 110 pode ser de cerca de 0,45 kg por hora a cerca de 32 kg/h, em concretizações de cerca de 2,3 kg/h a cerca de 4,5 kg/h. Em concretizações, a resina pode permanecer na extrusora de rosca 110 durante a neutralização e durante o estágio de emulsificação por um período de tempo de cerca de 30 segundos a cerca de 90 segundos, em concretizações de cerca de 40 segundos a cerca de 60 segundos.

O tamanho das partículas finais do poliéster assim produzido e sua distribuição de tamanho podem ser controlados ajustando o grau de neutralização dos grupos carboxílicos, o montante de estabilizante adicionado, e o tempo de residência da resina no estágio de neutralização e emulsificação. Na prática, resinas produzidas de acordo com a presente divulgação podem ter um tamanho de partícula de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm, em concretizações de cerca de 40 nm a cerca de 300 nm.

Para emulsificação contínua do poliéster, o tempo de residência durante os vários estágios do processo acima deve ser longo o bastante para assegurar que o polímero seja emulsificado e a suspensão seja estável.

A emulsão resultante pode deixar a extrusora de rosca 110 por meio da porta de saída de poliéster 135. A emulsão pode ser submetida a uma etapa opcional de homogeinização em outra extrusora de rosca ou qualquer dispositivo de mistura ou blendagem dentro da área de ação do versado na técnica, para homogeinização a uma temperatura de cerca de -

10°C a cerca de 100°C, em concretizações de cerca de 80°C a cerca de 95°C. Uma solução aquosa de estabilizante adicional pode ser adicionada à emulsão durante esta etapa opcional de homogeinização para estabilizar as partículas de poliéster. O montante de estabilizante pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso da composição em emulsão final, em concretizações de cerca de 2 a cerca de 8 por cento em peso da composição em emulsão final.

Embora a descrição acima descreva uma extrusora de rosca múltipla tendo duas extrusoras de rosca como indicado na figura.1, uma extrusora de rosca única com múltiplas zonas, incluindo uma zona de esterificação, zona de policondensação, zona de neutralização e zona de emulsão pode ser utilizada. Ou, extrusoras de rosca múltiplas podem ser configuradas de modo que policondensação e esterificação opcional ocorram em uma extrusora, neutralização ocorra em uma extrusora separada, e emulsificação ocorra em uma extrusora separada. Outras etapas opcionais descritas acima, incluindo homogeinização, podem ser realizadas na mesma extrusora de rosca ou em extrusoras separadas.

Após adição de um neutralizante e tensoativos durante a emulsificação como descrito acima, as porções de neutralização e emulsificação do processo da presente divulgação podem se completar e uma resina látex ser obtida como descrito acima.

Além disso, em concretizações, as partículas de poliéster produzidas podem ser submetidas à sonificação para acelerar a formação de partículas de um tamanho nanométrico desejado. Métodos para realização dessa sonificação são do conhecimento dos versados na técnica e incluem, por exemplo, a aplicação de ultra-som, extrusão, combinações dos mesmos, e fontes similares de som para quebrar adicionalmente as partículas de poliéster e reduzir os tamanhos de partícula. Em concretizações, ondas sonoras em uma frequência de cerca de 15 kHz a cerca de 25 kHz, em concretizações de cerca de 17 kHz a cerca de 22 kHz , podem ser aplicadas às partículas de resina por um período de tempo de cerca de 5 segundos a cerca de 5 minutos, em concretizações de cerca de 30 segundos a cerca de 3,5 minu-

tos para produzir partículas tendo o tamanho desejado.

Na prática, resinas produzidas de acordo com a presente divulgação, opcionalmente em combinação com a etapa de sonificação descrita acima, podem ter um tamanho de partícula de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm, em concretizações de cerca de 50 nm a cerca de 400 nm.

Uma vez obtido, o látex da presente divulgação pode ser combinado com um colorante e outros ingredientes opcionais, para produzir um toner por processos pertencentes à área dos versados na técnica. Por exemplo, em concretizações, a resina látex pode ser combinada com um colorante e cera opcional e outros ingredientes e submetida à agregação / coalescência / lavagem para produzir um toner.

Colorantes

Colorantes que podem ser utilizados em um toner da presente divulgação incluem pigmentos, corantes, misturas de pigmentos e corantes, misturas de pigmentos, misturas de corantes, e similares. O colorante pode ser, por exemplo, negro-de-fumo, ciano, amarelo, magenta, vermelho, alaranjado, marrom, verde, azul, violeta ou misturas dos mesmos.

Em concretizações em que o colorante é um pigmento, o pigmento pode ser, por exemplo, negro-de-fumo, ftalocianinas, quinacridonas ou tipo RHODAMINE B® , colorantes vermelho, verde, alaranjado, marrom, violeta, amarelo, fluorescente e similares.

O colorante pode estar presente no toner da divulgação em um montante de cerca de 1 a cerca de 25 por cento em peso de toner, em concretizações em um montante de cerca de 2 a cerca de 15 por cento em peso do toner.

Colorantes de exemplo incluem negro-de-fumo como magnetitas REGAL 330®; magnetitas Mobay incluindo MO8029®, MO8060®; magnetitas Columbian; MAPICO BLACKS® e magnetitas tratadas superficialmente; magnetitas Pfizer incluindo CB4799®, CB5300®, CB5600®, MCX6369®; magnetitas da Bayer incluindo, BAYFERROX 8600®, 8610®; magnetitas da Northern Pigments incluindo, NP-604®, NP-608®; magnetitas da Magnox incluindo TMB-100®, ou TMB-104®, HELIOGEN BLUE L6900®, D6840®, D7080®,

D7020®, PYLAM OIL BLUE®, PYLAM OIL YELLOW®, PIGMENT BLUE 1® disponível de Paul Uhlich and Company, Inc.; PIGMENT VIOLET 1®, PIGMENT RED 48®, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026®, E.D. TOLUIDINE RED® e BON RED C® disponível da Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario; NOVAPERM YELLOW FGL®, HOSTAPERM PINK E® da Hoechst; e CINQUASIA MAGENTA® disponível da E.I. DuPont de Nemours and Company. Outros colorantes incluem quinacridona 2,9-dimetilaa substituída e corante antraquinona identificado no Color Index (Índice de Cores) como CI 60710, CI Dispersed Red 15, corante diazo identificado no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19, CI 12466, também conhecido como Pigment Red 269, CI 12516, também conhecido como Pigment Red 185, cobre tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina, pigmento x-cobre ftalocianina listado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue, Anthrathrene Blue identifificado no Color Index como CI 69810, Special Blue X-2137, amarelo de diarilida 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, CI Pigment Yellow 74, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33, 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, Yellow 180 e Permanent Yellow FGL. Corantes orgânicos solúveis tendo alta pureza para fins de gama de cores que podem ser utilizados incluem Neopen Yellow 075, Neopen Yellow 159, Neopen Orange 252, Neopen Red 336, Neopen Red 335, Neopen Red 366, Neopen Blue 808, Neopen Black X53, Neopen Black X55, em que os corantes são selecionados em vários montantes adequados, por exemplo, de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, em concretizações, de cerca de 5 a cerca de 20 por cento em peso do toner.

Ceras

Dispersões de cera podem também ser adicionadas ao látex e colorante para obtenção de toners da presente divulgação. Ceras adequadas incluem, por exemplo, partículas de cera submícron na faixa de tamanhos de cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros, em concretizações de cerca de 100 a cerca de 400 nanômetros de diâmetro volumétrico médio, sus-

pensas em uma fase aquosa com um tensoativo iônico, tensoativo não-iônico, ou misturas dos mesmos. O tensoativo iônico ou tensoativo não-iônico podem estar presentes em um montante de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, e em concretizações de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso da cera.

A dispersão de cera de acordo com concretizações da presente divulgação inclui uma cera, por exemplo, uma cera vegetal natural, cera animal natural, cera mineral e/ou cera sintética. Exemplos de ceras vegetais naturais incluem, por exemplo, cera carnaúba, cera candelila, cera do Japão, e cera de "bayberry". Exemplos de ceras animais naturais incluem, por exemplo, cera de abelha, cera púnica, lanolina, cera laca, e espermacete. Ceras minerais incluem, por exemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera montana, cera ozoquerita, cera de ceresina, cera de petrolato, e cera de petróleo. Ceras sintéticas da presente divulgação incluem, por exemplo, cera de Fischer-Tropsch, cera de acrilato, cera de amida de ácido graxo, cera de silicone, cera de politetrafluoroetileno, cera de polietileno, cera de polipropil-eno, e suas misturas.

Exemplos de ceras de polipropil-eno e polietileno incluem aquelas comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis da Michelman Inc. e da Daniels Products Company, EPOLENE N-15 comercialmente disponíveis da Eastman Chemical Products, Inc., Viscol 550-P, um polipropil-eno de baixo peso molecular médio peso disponível da Sanyo Kasel K.K., e materiais similares. Em concretizações, ceras de polietileno comercialmente disponíveis possuem um peso molecular (Mw) de cerca de 1.000 a cerca de 1.500, e em concretizações de cerca de 1.250 a cerca de 1.400, enquanto as ceras de polipropil-eno comercialmente disponíveis possuem um peso molecular peso de cerca de 4.000 a cerca de 5 000, e em concretizações de cerca de 4.250 a cerca de 4.750.

Em concretizações, as ceras podem ser funcionalizadas. Exemplos de grupos adicionados para funcionalizar ceras incluem aminas, amidas, imidas, ésteres, aminas quaternárias, e/ou ácidos carboxílicos. Em con-

cretizações, as ceras funcionalizadas podem ser emulsões de polímero acrílico, por exemplo, Joncryl 74, 89, 130, 537, e 538, todos disponíveis da Johnson Diversey, Inc, ou polipropil-enos e polietilenos clorados comercialmente disponíveis da Allied Chemical e Petrolite Corporation e Johnson Diversey, Inc.

A cera pode estar presente em um montante de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, e em concretizações de cerca de 2 a cerca de 20 por cento em peso do toner.

Processamento de Toner

A mistura de látex, colorante e cera opcional é subsequentemente coalescida. Coalescimento pode incluir agitação e aquecimento a uma temperatura de cerca de 90°C a cerca de 99°C, por um período de cerca de 0,5 a cerca de 6 horas, e em concretizações de cerca de 2 a cerca de 5 horas. Coalescimento pode ser acelerado por agitação adicional.

O pH da mistura é, então, reduzido a cerca de 3,5 a cerca de 6 e em concretizações, a cerca de 3,7 a cerca de 5,5 com, por exemplo, um ácido para coalescer os agregados de toner. Ácidos adequados incluem, por exemplo, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido cítrico ou ácido acético. O montante de ácido adicionado pode ser de cerca de 4 a cerca de 30 por cento em peso da mistura, e em concretizações de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso da mistura.

A mistura é resfriada, lavada e seca. Resfriamento pode ser em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 40°C, em concretizações de cerca de 22°C a cerca de 30°C durante um período de tempo de cerca de 1 hora a cerca de 8 horas, e em concretizações de cerca de 1,5 horas a cerca de 5 horas.

Em concretizações, resfriar uma suspensão de toner coalescida inclui resfriar com a adição de um meio de resfriamento como, por exemplo, gelo, gelo seco e similares, para efetuar resfriamento rápido a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 40°C, e em concretizações de cerca de 22°C a cerca de 30°C. Resfriamento brusco pode ser possível para pequenas quantidades de toner, como, por exemplo, menos de cerca de 2 litros,

em concretizações de cerca de 0,1 litro a cerca de 1,5 litro. Para processos de maior escala, como, por exemplo, mais de cerca de 10 litros em tamanho, resfriamento rápido da mistura de toner não é possível nem prático, nem pela introdução de um meio de resfriamento na mistura de toner mistura, nem pelo uso de um reator com camisa de resfriamento.

O toner coalescido pode, então, ser lavado. A lavagem pode ser realizada em um pH de cerca de 7 a cerca de 12, e em concretizações, a um pH de cerca de 9 a cerca de 11. A lavagem é realizada em uma temperatura de cerca de 45°C a cerca de 70°C, e em concretizações de cerca de 50°C a cerca de 67°C. A lavagem pode incluir filtrar e retransformar em suspensão uma torta de filtragem incluindo partículas de toner em água deionizada. A torta de filtragem pode ser lavada uma ou mais vezes por água deionizada, ou lavada por uma única lavagem com água deionizada em um pH de cerca de 4 em que o pH da suspensão é ajustado com um ácido, seguindo-se opcionalmente uma ou mais lavagens com água deionizada.

A suspensão lavada pode, então, ser seca. Secagem pode ser realizada em uma temperatura de cerca de 35°C a cerca de 75°C, e em concretizações de cerca de 45°C a cerca de 60°C. A secagem pode continuar até que o nível de umidade das partículas fique abaixo de um ajuste projetado de cerca de 1% em peso, em concretizações de menos de cerca de 0,7% em peso.

Agentes de agregação

Em concretizações, agentes de agregação podem ser incluídos na formação de partículas de toner da presente divulgação. Qualquer agente de agregação capaz de causar complexação poderia ser usado na formação de toner da presente divulgação. Tanto sais de metais alcalino-terrosos quanto sais de metais de transição podem ser utilizados como agentes de agregação. Em concretizações, sais de álcali (II) podem ser selecionado para agregar colóides de poliéster sulfonado de sódio com um colorante para permitir a formação de um compósito de toner. Esses sais incluem, por exemplo, cloreto de berílio, brometo de berílio, iodeto de berílio, acetato de berílio, sulfato de berílio, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto

de magnésio, acetato de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, iodeto de cálcio, acetato de cálcio, sulfato de cálcio, cloreto de estrôncio, brometo de estrôncio, iodeto de estrôncio, acetato de estrôncio, sulfato de estrôncio, cloreto de bário, brometo de bário, iodeto de bário, e opcionalmente misturas dos mesmos. Exemplos de sais ou ânions de metal de transição que podem ser utilizados como agente de agregação incluem acetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; acetoacetatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; sulfatos de vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, rutênio, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio ou prata; e sais de alumínio como acetato de alumínio, halogenetos de alumínio como cloreto de polialumínio, misturas dos mesmos, e similares.

Coagulantes

Para auxiliar no processamento da composição de toner, um coagulante iônico tendo uma polaridade oposta a qualquer tensoativo iônico do látex (isto é, um coagulante contraiônico) pode opcionalmente ser usado na composição de toner. A quantidade de coagulante está presente para, por exemplo, evitar/minimizar a aparência de finos na suspensão final. "Finos" refere-se, em concretizações, por exemplo, a partículas de tamanho pequeno de menos de cerca de 6 mícrons em diâmetro volumétrico médio, em concretizações de cerca de 2 mícrons a cerca de 5 mícrons em diâmetro volumétrico médio, finos esses que podem afetar adversamente o rendimento do toner. Coagulantes contraiônicos podem ser entidades orgânicas ou inorgânicas. Coagulantes de exemplo que podem ser incluídos no toner incluem halogenetos polimetálicos, sulfosilicatos polimetálicos, sais monovalentes, divalentes ou multivalentes, opcionalmente em combinação com tensoativos catiônicos, misturas dos mesmos, e similares. Coagulantes catiônicos inorgânicos incluem, por exemplo, cloreto de polialumínio (PAC), sulfo silicato de polialumínio (PASS), sulfato de alumínio, sulfato de zinco, ou sulfato de magnésio. Por exemplo, em concretizações, o tensoativo iônico da

dispersão de resina látex pode ser um tensoativo aniônico, e o coagulante contraiônico pode ser um halogeneto polimetálico ou um sulfo silicato polimetálico. Quando presente, o coagulante é usado em um montante de cerca de 0,02 a cerca de 2 por cento em peso da composição total de toner, em concretizações de cerca de 0,1 a cerca de 1,5 por cento em peso da composição total de toner.

Aditivos

O toner pode, também, incluir quaisquer aditivos de carga conhecidos em montantes de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso, e em concretizações de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso do toner. Exemplos desses aditivos de carga incluem halogenetos de alquil piridínio, bissulfatos, os aditivos de carga das Patentes U.S. N^{os} 3.944.493, 4.007.293, 4.079.014, 4.394.430 e 4.560.635, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade, aditivos de melhoria da carga negativa como complexos de alumínio, e similares.

Aditivos tensoativos podem ser adicionados ao toner após lavagem ou secagem. Exemplos desses aditivos tensoativos incluem, por exemple, sais metálicos, sais metálicos de ácidos graxos, sílicas coloidais, óxidos metálicos, titanatos de estrôncio, misturas dos mesmos, e similares. Aditivos tensoativos podem estar presentes em um montante de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso, e em concretizações de cerca de 0,5 a cerca de 7 por cento em peso do toner. Exemplos desses aditivos incluem aqueles divulgados nas patentes U.S. N^{os} 3.590.000, 3.720.617, 3.655.374 e 3.983.045, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Outros aditivos incluem estearato de zinco e AEROSIL R972® disponível na Degussa. As sílicas revestidas das Patentes U.S. N^{os} 6.190.815 e 6.004.714, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade, podem também estar presentes em um montante de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento, e em concretizações de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento do toner, aditivos esses que podem ser adicionados durante a agregação ou misturados no toner formado.

Usos

Partículas de toner produzidas utilizando um látex da presente divulgação podem ter um tamanho de cerca de 1 mícron a cerca de 20 mícrons, em concretizações de cerca de 2 mícrons a cerca de 15 mícrons, em concretizações de cerca de 3 mícrons a cerca de 7 mícrons.

Toner de acordo com a presente divulgação pode ser usado em vários dispositivos de criação de imagens incluindo impressoras, copiadoras, e similares. Os toners gerados de acordo com a presente divulgação são excelentes para processos de criação de imagens, especialmente processos xerográficos e são capazes de prover imagens coloridas de alta qualidade com excelente resolução de imagens, razão de sinal para ruído aceitável, e uniformidade de imagem. Além disso, toners da presente divulgação podem ser selecionados para criação de imagens eletrofotográfico e processos de impressão como sistemas e processos de criação de imagens digital.

Composições de revelador podem ser preparadas misturando os toners obtidos com os processos aqui divulgados com partículas de veículo conhecido, incluindo veículos revestidos, como aço, ferritas, e similares. Tais veículos incluem os divulgados nas Patentes U.S. N^{os} 4.937.166 e 4.935.326, cujas divulgações se encontram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Os veículos podem estar presentes em cerca de 2 por cento em peso do toner a cerca de 8 por cento em peso do toner, em concretizações de cerca de 4 por cento em peso a cerca de 6 por cento em peso do toner. As partículas de veículo podem também incluir um núcleo com um revestimento polimérico, como polimetilametacrilato (PMMA), tendo disperso no mesmo um componente condutor como negro-de-fumo condutor. Revestimentos de veículo incluem resinas de silicone como metila silsesquioxanos, fluoropolímeros como fluoreto de polivinilideno, misturas de resinas não muito próximas na série triboelétrica como fluoreto de polivinilideno e acrílico, resinas termofixas como acrílico, misturas dos mesmos e outros componentes conhecidos.

Métodos de criação de imagens são também previstos com os toners aqui divulgados. Esses métodos incluem, por exemplo, algumas das patentes mencionadas acima e Patentes U.S. N^{os} 4.265.990, 4.858.884,

4.584.253 e 4.563.408, cujas divulgações estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. O processo de criação de imagens inclui a geração de uma imagem em um aparelho de impressão eletrônica com reconhecimento magnético de caracteres de imagem e, em seguida, revelação da imagem com uma composição de toner da presente divulgação. A formação e desenvolvimento de imagens na superfície de materiais fotocondutores por meios eletrostáticos são bem conhecidos. O processo xerográfico básico envolve colocar uma carga eletrostática em uma camada isolante fotocondutora, expor a camada a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga das áreas da camada expostas à luz, e revelar a imagem eletrostática latente resultante pelo depósito na imagem de um material eletroscópico finamente dividido, por exemplo, toner. O toner normalmente será atraído para aquelas áreas da camada que retêm uma carga, formando assim uma imagem de toner correspondente à imagem eletrostática latente. Esta imagem de pó pode, então, ser transferida para uma superfície suporte como papel. A imagem transferida pode subsequentemente ser permanentemente afixada à superfície suporte por calor. Ao invés de formar a imagem latente carregando uniformemente a camada fotocondutora e, então, expondo a camada a uma imagem de luz e sombra, pode-se formar a imagem latente carregando diretamente a camada na configuração da imagem. Depois, a imagem de pó pode ser fixada à camada fotocondutora, eliminando a transferência da imagem de pó. Outros meios de fixação adequados como tratamento com solvente ou sobre-revestimento podem substituir a etapa de fixação térmica anterior.

Vantagens do processo contínuo da presente divulgação em relação a processos em batelada incluem: (1) ele não exige grandes quantidades de materiais que são necessários em processos em batelada; (2) provê controle muito melhor do processo (controle acurado de alimentação de cada material componente, melhor controle da temperatura de processo, cisalhamento, tempo de residência, e similares) e excelente consistência da qualidade de produto; (3) é mais eficiência em energia e favorável ao meio ambiente porque é isento de solvente; (4) pode reduzir dramaticamente o tempo

de produção; (5) pode melhorar a segurança do processo com a eliminação da necessidade de manuseio de solventes e materiais (diferentemente de um processo em batelada); (6) reduz o estoque pelo fato de ser um processo "just in time"; (7) permite emulsificação de poliéster sem solvente *in situ*; (8) permite controle do tamanho e distribuição de tamanho de partícula da dispersão; e (9) aumenta a produtividade e reduz os custos unitários de fabricação (UMC).

Além disso, o uso de agentes de neutralização descritos acima, que neutralizam os grupos carboxílicos das resinas de poliéster, pode ser feito em combinação com um tensoativo aniônico como descrito acima para aumentar a emulsificação, e o uso de um tensoativo não-iônico pode resultar em uma emulsão com excelente estabilização sem a necessidade de solventes.

Os seguintes exemplos ilustram concretizações da presente divulgação. Os exemplos pretendem ser somente ilustrativos e não pretendem limitar o escopo da presente divulgação. Partes e percentagens são em peso a não ser que indicado o contrário. Neste contexto, "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

Exemplos

Exemplo 1

Emulsão contínua isenta de solvente de poliéster amorfo linear foi preparada usando uma extrusora como a indicada na figura 1.

Uma resina de poliéster fumarato de bisfenol-A propoxilada linear, GTUF (comercialmente disponível da Kao Corporation, Japão) foi alimentada na extrusora em uma taxa de 0,91 Kg/h (2 lbs/hora), e uma solução aquosa contendo água deionizada, bicarbonato de sódio, e um tensoativo alquildifenilóxido dissulfonato (comercialmente disponível como DOWFAX® 2A1 da Dow Chemical Company), foi bombeada para a extrusora separadamente a uma taxa de cerca de 100 gramas/minuto a jusante da extrusora, que estava girando a cerca de 900 rpm, e em temperatura de cerca de 20°C. A formulação é resumida na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1

Poliéster linear (GTUF)	29,28%
Bicarbonato de sódio	0,73%
Dowfax 2A1	1,76%
Água DI	68,23%

Partículas emulsificadas foram coletadas no final da extrusora e medidas. O tamanho final de partícula da emulsão de poliéster após filtração através de um saco de 5 mícrons foi medido por MicroTrac, e um resultado representativo é mostrado na figura 2 e na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

0,91 kg/h GTUF, 900 rpm, 20°C, 100g/min solução aquosa

LÁTEX REATIVO					
Sumário	Percentis		Dia	% em volume	Largura
mv = 0,4406	10% = 0,2108	60% = 0,2730	2,022	10%	0,8173
mn = 0,2406	20% = 0,2262	70% = 0,2867	0,2557	90%	0,0792
ma = 0,2782	30% = 0,2390	80% = 0,3084			
cs = 21,72	40% = 0,2503	90% = 1,387			
sd = 0,0510	50% = 0,2613	95% = 2,023			

mv = diâmetro médio de distribuição volumétrica

mn = diâmetro médio de distribuição numérica

ma = distribuição de área média

cs = área superficial específica calculada

sd = desvio-padrão

percentis = percentagem de partículas tendo um diâmetro volumétrico particular

Exemplo 2

Emulsão contínua isenta de solvente de poliéster cristalino linear foi preparada usando uma extrusora como a indicada na figura 1.

Um poliéster, um poliéster A3C cristalino (uma mistura proprietária de 1,4-butanodiol, ácido fumárico, e ácido adípico disponível da Kao Corporation (Japão)), foi alimentado na extrusora em uma taxa de cerca de 1,8 Kg/h (4 libras/hora), e uma solução aquosa contendo água deionizada, bicarbonato de sódio e DOWFAX® 2A1 (um tensoativo aniônico alquildifenilóxido dissulfonato da Dow Chemical Company) foi bombeada para a extrusora separadamente a uma taxa de cerca de 100 gramas/minuto a jusante da extrusora, que estava girando a cerca de 1100 rpm, e em temperatura de cerca de 20°C. A formulação é resumida na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3

Poliéster cristalino (A3C)	29,28%
Bicarbonato de sódio	0,73%
Dowfax 2A1	1,76%
Água DI	68,23%

Partículas emulsificadas foram coletadas no final da extrusora e medidas como descrito acima no Exemplo 1. O tamanho e as distribuições de tamanho de partícula resultantes são mostrados na figura 3, com os dados resumidos também na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

1,8 kg/h A3C, 1100 rpm, 20°C, 100g/min solução aquosa

LÁTEX REATIVO					
Sumário	Percentis		Dia	% em volume	Largura
mv = 0,3474	10% = 0,1535	60% = 0,3602	32,44	100%	0,2947
mn = 0,1783	20% = 0,1957	70% = 0,3981			
ma = 0,2730	30% = 0,2424	80% = 0,4464			
cs = 21,98	40% = 0,2864	90% = 0,5367			
sd = 0,1473	50% = 0,3244	95% = 0,6907			

O tamanho de partícula primário (D50) obtido foi de cerca de 324,4 nm.

Exemplo 3

Uma resina de poliéster amorfa de alto peso molecular, que incluiu uma combinação de ácido 1,4-benzenodicarboxílico com ácido 1,3-di-hidro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxílico, 3-(dodecen-1-il)di-hidro-2,5-furandiona, α, α'-[(1-metilaetilideno)di-4,1-fenileno]bis[Ω-hidroxipoli(óxi-1,2-etanodiil)], e α, α'-[(1-metilaetilideno)di-4,1-fenileno]bis[Ω-hidroxipoli[óxi(metil-1,2-etanodiil)]], foi emulsificada em uma multiextrusora de rosca. A resina de poliéster 1 foi alimentada na extrusora a uma taxa de cerca de 2,7 Kg/h (6 libras/hora) e um tensoativo iônico (comercialmente disponível da Tayca Corporation (Japão)), foi injetado, a jusante, a uma taxa de cerca de 166 gramas/minuto, seguindo-se injeção de solução de NaOH a cerca de 10% em uma taxa de cerca de 66 gramas/minuto. A emulsão foi processada na extrusora a uma velocidade de rosca de cerca de 500 rpm e uma temperatura de cilindro de cerca de 100°C.

Partículas em emulsão foram coletadas e o tamanho e distribuição de tamanho de partícula foram medidos como descrito acima no Exem-

plo 1. As figura 4 e Tabela 5 abaixo mostram o tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula da resina de poliéster emulsificada.

Tabela 5:

500 rpm /2,4 kg/h / 166g/min Tayca surf./66g/min NaOH

LÁTEX REATIVO					
Sumário	Percentis		Dia	% em volume	Largura
mv = 0,0334	10% = 0,0207	60% = 0,0343	0,314	100%	0,0218
mn = 0,0254	20% = 0,0234	70% = 0,0376			
ma = 0,0301	30% = 0,0261	80% = 0,0419			
cs = 199,2	40% = 0,0288	90% = 0,0482			
sd = 0,0109	50% = 0,0314	95% = 0,0548			

Exemplo 4

Um poliéster cristalino, um poli(dodecanoato de 1,9-nonila), foi emulsificado em uma multiextrusora de rosca. A resina de poliéster foi alimentada na extrusora a uma taxa de cerca de 2,7 Kg/h (6 libras/hora) e um tensoativo iônico foi injetado, a jusante, a uma taxa de cerca de 182 gramas/minuto, seguindo-se injeção de solução de NaOH a cerca de 10% em uma taxa de cerca de 67 gramas/minuto. A emulsão foi processada na extrusora a uma velocidade de rosca de cerca de 500 rpm e uma temperatura de cilindro de cerca de 100°C.

Partículas em emulsão foram coletadas e o tamanho e distribuição de tamanho de partícula foram medidos como descrito acima no Exemplo 1. As figura 5 e Tabela 6 abaixo mostram o tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula da resina de poliéster emulsificada, sendo os resultados resumidos na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6

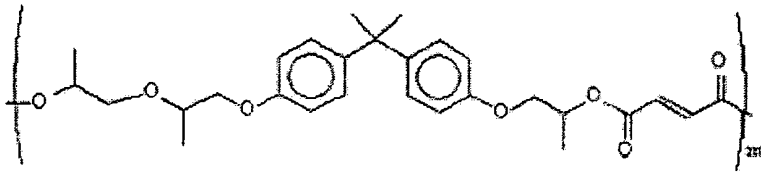
500 rpm/2,4 kg/h/100C/101g/min 10% Tayca surf./79g/min 0,2%NaOH

LÁTEX REATIVO					
Sumário	Percentis		Dia	% em volume	Largura
mv = 0,5500	10% = 0,0771	60% = 0,2255	5,333	3%	1,741
mn = 0,0826	20% = 0,1067	70% = 0,3529	1,285	23%	1,624
ma = 0,1668	30% = 0,1317	80% = 0,8723	0,1478	74%	0,1555
cs = 35,68	40% = 0,1557	90% = 1,736			
sd = 0,5423	50% = 0,1837	95% = 2,844			

Exemplo 5

Cerca de 16 gramas de tensoativo aniônico (DOWFAX® 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido da Dow Chemical Company a cerca de 47%

em peso) foram combinados com cerca de 8 gramas de hidróxido de sódio e cerca de 400 gramas de uma resina amorfa poli(bisfenol A cofumarato propoxilado) tendo a seguinte fórmula:



(I)

em que m é usado para ajustar a viscosidade de cerca de 140 a cerca de 150 cPs, para formar uma mistura. A mistura foi alimentada em uma extrusora de dupla rosca (cerca de 15 mm em diâmetro) em uma taxa de cerca de 320 gramas/hora. O material foi processado a uma temperatura de cilindro de cerca de 120°C em uma velocidade de rosca de cerca de 90 rpm. O processo foi repetido 4 vezes e extrudado.

O material extrudado foi aquecido a 120°C com agitação mecânica a uma velocidade de cerca de 6300 rpm. Cerca de 500 gramas de água, cerca de 2 gramas de hidróxido de sódio, e cerca de 1 grama de DOWFAX® 2A1 foram adicionados. A solução aquosa leitosa resultante foi resfriada à temperatura ambiente de cerca de 20°C a cerca de 25°C e submetida a ultrassom utilizando um processador ultrassônico industrial UIP1000 comercialmente disponível da Hielscher. As ondas sonoras utilizadas para este tratamento de sonificação estavam a uma frequência de cerca de 15 kHz a cerca de 25 kHz . A emulsão resultante possuía partículas de resina de um tamanho de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm determinado usando um MicroTrac, com o tamanho e distribuições de partículas resultantes mostrados na figura 6, com os dados também resumidos na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7

Látex sonificado

Sumário	Percentis		Dia	% em volume	Largura
mv = 0,2193	10% = 0,0901	60% = 0,1963	2,047	1%	0,6199
mn = 0,1046	20% = 0,1139	70% = 0,2237	0,1728	99%	0,1728
ma = 0,1559	30% = 0,1343	80% = 0,2616			
cs = 38,49	40% = 0,1538	90% = 0,3328			
sd = 0,0891	50% = 0,1739	95% = 0,4371			

Energia mecânica gerada pela fonte de energia ultrassônica rompeu as partículas de látex da superfície da sonda com uma dada veloci-

dade, criando colisões com outras partículas e paredes de células reduzindo por quebra o tamanho de partículas dos sólidos de látex. Como pode ser visto dos dados acima, sonificação resultou em 99% de partículas de resina com tamanho de cerca de 172,8 nm. Os efeitos de sonificação adicional são resumidos na figura 7, que demonstra que somente uma pequena quantidade de energia foi necessária após extrusão para quebrar a partícula a cerca de 162 nm.

Será apreciado que várias das características e funções acima divulgadas, ou alternativas das mesmas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Além disso, várias alternativas, modificações, variações, ou melhorias presentemente não previstas aqui podem ser subsequentemente realizadas pelos versados na técnica, e são projetadas para serem cobertas pelas seguintes reivindicações. A não ser que especificamente citado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não devem ser implicados ou importados do relatório ou de quaisquer outras reivindicações com referência a qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor ou material particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo:

prover pelo menos uma resina de poliéster possuindo pelo menos um grupo ácido em um vaso de reação;

neutralizar o pelo menos um grupo ácido pelo contato da resina com uma base selecionada do grupo que consiste em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, trietil amina, trietanolamina, piridina, derivados de piridina, difenilamina, derivados de difenilamina, poli(etileno amina), derivados de poli(etileno amina), e combinações dos mesmos;

emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma emulsão de látex, contendo partículas de látex, e

recuperar continuamente as partículas de látex.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas de látex são selecionadas do grupo que consiste em poli(estireno-butadieno), poli(metilaestireno-butadieno), poli(metacrilato de metil-butadieno), poli(metacrilato de etil-butadieno), poli(metacrilato de propil-butadieno), poli(metacrilato de butil-butadieno), poli(acrilato de metil-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli(acrilato de propil-butadieno), poli(acrilato de butil-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilaestireno-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil-isopreno), poli(metacrilato de propil-isopreno), poli(metacrilato de butil-isopreno), poli(acrilato de metil-isopreno), poli(acrilato de etil-isopreno), poli(acrilato de propil-isopreno), poli(acrilato de butil-isopreno); poli(estireno-acrilato de propil-), poli(estireno- acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butil-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila), e poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(bisfenol A co-fumarato propoxilado), e combinações dos mesmos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o pelo menos um grupo ácido é selecionado do grupo que consiste em ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, sais de ácidos carboxílicos, e combinações dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo é selecionado do grupo que consiste em tensoativos aniônicos sulfato, tensoativos aniônicos sulfonato, tensoativos ácido aniônicos, álcool tensoativos não-iônicos, tensoativos ácido não-iônicos, tensoativos éter não-iônicos, tensoativos catiônicos amônio, tensoativos catiônicos sais halogeneto de polioxietilalquilamina quaternizada, e suas combinações.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, compreendendo prover adicionalmente pelo menos uma resina de poliéster pela realização de uma reação de policondensação pondo em contato pelo menos um diácido com pelo menos um diol e com uma resina-semente opcional e iniciador opcional para formar a resina de poliéster.

6. Processo compreendendo:

preparar pelo menos uma resina de poliéster que possua grupos ácidos, pelo contato de pelo menos um diácido com pelo menos um diol, uma resina-semente opcional e um iniciador opcional em pelo menos uma extrusora que roda em uma velocidade de cerca de 50 rpm a cerca de 1500 rpm, permitir que pelo menos um diácido com pelo menos um diol, resina-semente opcional e iniciador opcional sofram uma reação de policondensação na pelo menos uma extrusora,

por em contato a pelo menos uma resina de poliéster com uma base em uma reação de neutralização para formar uma resina neutralizada;

emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma emulsão de látex contendo partículas de látex; e

recuperar continuamente as partículas de látex da pelo menos uma extrusora.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que as partículas de látex são selecionadas do grupo que consiste em poli(estireno-

butadieno), poli(metilaestireno-butadieno), poli(metacrilato de metil-butadieno), poli(metacrilato de etil-butadieno), poli(metacrilato de propil-butadieno), poli(metacrilato de butil-butadieno), poli(acrilato de metil-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli(acrilato de propil-butadieno), poli(acrilato de butil-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilaestireno-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil-isopreno), poli(metacrilato de propil-isopreno), poli(metacrilato de butil-isopreno), poli(acrilato de metil-isopreno), poli(acrilato de etil-isopreno), poli(acrilato de propil-isopreno), poli(acrilato de butil-isopreno); poli(estireno-acrilato de propil-), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila), e poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(bisfenol A cofumarato propoxilado), e combinações dos mesmos, a base é selecionada do grupo que consiste em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, trietil amina, trietanolamina, piridina, derivados de piridina, difenilamina, derivados de difenilamina, poli(etileno amina), derivados de poli(etileno amina), e combinações dos mesmos; eo tensoativo é selecionado do grupo que consiste em tensoativos aniônicos sulfato, tensoativos aniônicos sulfonato, tensoativos ácido aniônicos, álcool tensoativos não-iônicos, tensoativos ácido não-iônicos, éter tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos amônio, e tensoativos catiônicos sais halogeneto de polioxietilalquilamina quaternizada.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que o tensoativo é selecionado do grupo que consiste em dodecilsulfatos de sódio, dodecilbenzenossulfonatos de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos de dialquil benzenoalquila, sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácido abítico, alquildifenilóxido dissulfonatos , dodecil benzeno sulfonatos de sódio ramificados, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metila celulose, etil celulose, propil- celulose, hidroxil etil celulose, carbóxi metila celulose, polio-

xietileno 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(etilenóxi) etanol, cloreto de alquilbenzil dimetila amônio, cloreto de dialquil benzenoalquil amônio, cloreto de lauril trimetila amônio, cloreto de alquilbenzil metila amônio, brometo de alquil benzil dimetila amônio, cloreto de benzalcônio, brometos de C_{12} trimetila amônio, brometo de C_{15} trimetila amônio, brometo de C_{17} trimetila amônio, cloreto de dodecilbenzil trietil amônio, brometo de cetil piridínio e opcionalmente misturas dos mesmos.

9. Processo compreendendo:

preparar pelo menos uma resina de poliéster que possua grupos ácidos, pelo contato de pelo menos um diácido com pelo menos um diol, monômero, uma resina-semente opcional e um iniciador opcional em uma extrusora, permitindo que o pelo menos um diácido com pelo menos um diol, resina-semente opcional e iniciador opcional sofram uma reação de policondensação;

neutralizar a pelo menos uma resina de poliéster com uma base para formar uma resina neutralizada;

emulsificar a resina neutralizada pelo contato da mesma com pelo menos um tensoativo na ausência de um solvente de toner para prover uma emulsão de látex contendo partículas de látex;

recuperar continuamente as partículas de látex;

submeter as partículas de látex a ondas sonoras em uma frequência de cerca de15 kHz a cerca de 25 kHz por um período de tempo de cerca de 5 segundos a cerca de 5 minutos para obter partículas de látex de um tamanho de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm, e

por em contato as partículas de látex com um colorante e uma cera opcional para formar partículas de toner.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que as partículas de látex são selecionadas do grupo que consiste em poli(estireno-butadieno), poli(metilaestireno-butadieno), poli(metacrilato de metil-butadieno), poli(metacrilato de etil-butadieno), poli(metacrilato de propil-butadieno),

poli(metacrilato de butil-butadieno), poli(acrilato de metil-butadieno), poli(acrilato de etil-butadieno), poli(acrilato de propil-butadieno), poli(acrilato de butil-butadieno), poli(estireno-isopreno), poli(metilaestireno-isopreno), poli(metacrilato de metil-isopreno), poli(metacrilato de etil-isopreno), poli(metacrilato de propil-isopreno), poli(metacrilato de butil-isopreno), poli(acrilato de metil-isopreno), poli(acrilato de etil-isopreno), poli(acrilato de propil-isopreno), poli(acrilato de butil-isopreno); poli(estireno-acrilato de propil-), poli(estireno-acrilato de butila), poli(estireno-butadieno-ácido acrílico), poli(estireno-butadieno-ácido metacrílico), poli(estireno-butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(estireno- acrilato de butil-ácido acrílico), poli(estireno-acrilato de butil-ácido metacrílico), poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila), e poli(estireno-acrilato de butil-acrilonitrila-ácido acrílico), poli(bisfenol A co-fumarato propoxilado), e combinações dos mesmos, a base é selecionada do grupo que consiste em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, trietil amina, trietanolamina, piridina, derivados de piridina, difenilamina, derivados de difenilamina, poli(etileno amina), derivados de poli(etileno amina), e combinações dos mesmos; e o tensoativo é selecionado do grupo que consiste em tensoativos aniônicos sulfato, tensoativos aniônicos sulfonato, tensoativos ácido aniônicos, tensoativos álcool não-iônicos, tensoativos ácido não-iônicos, tensoativos éter não-iônicos, tensoativos catiônicos amônio, e tensoativos catiônicos sais halogeneto de poli-oxietilalquilamina quaternizada.

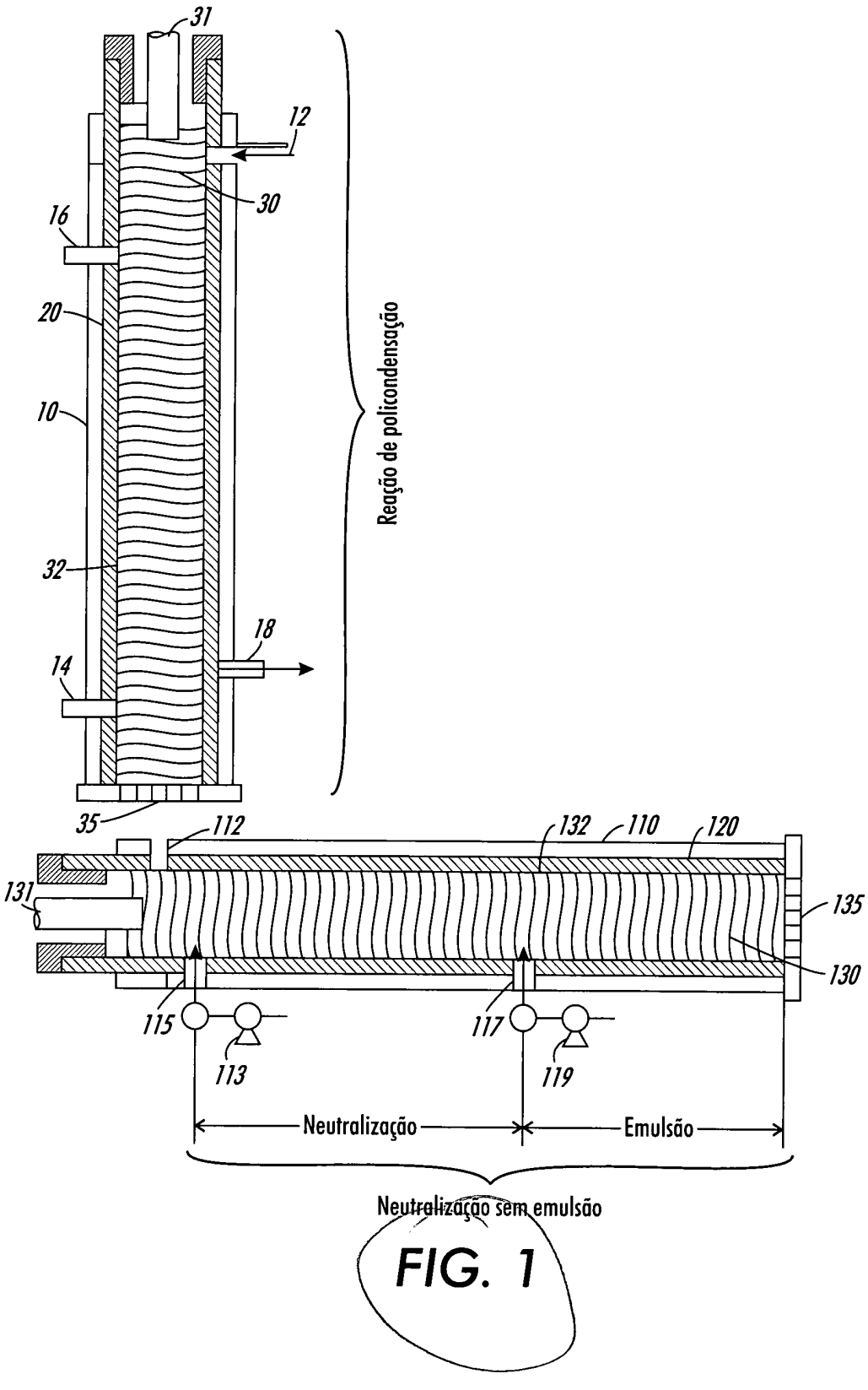

31
12
30
16
20
10
32
18
14
35
Reação de policondensação
112
132
110
120
131
135
130
115
117
113
119
Neutralização
Emulsão
Neutralização sem emulsão

FIG. 1

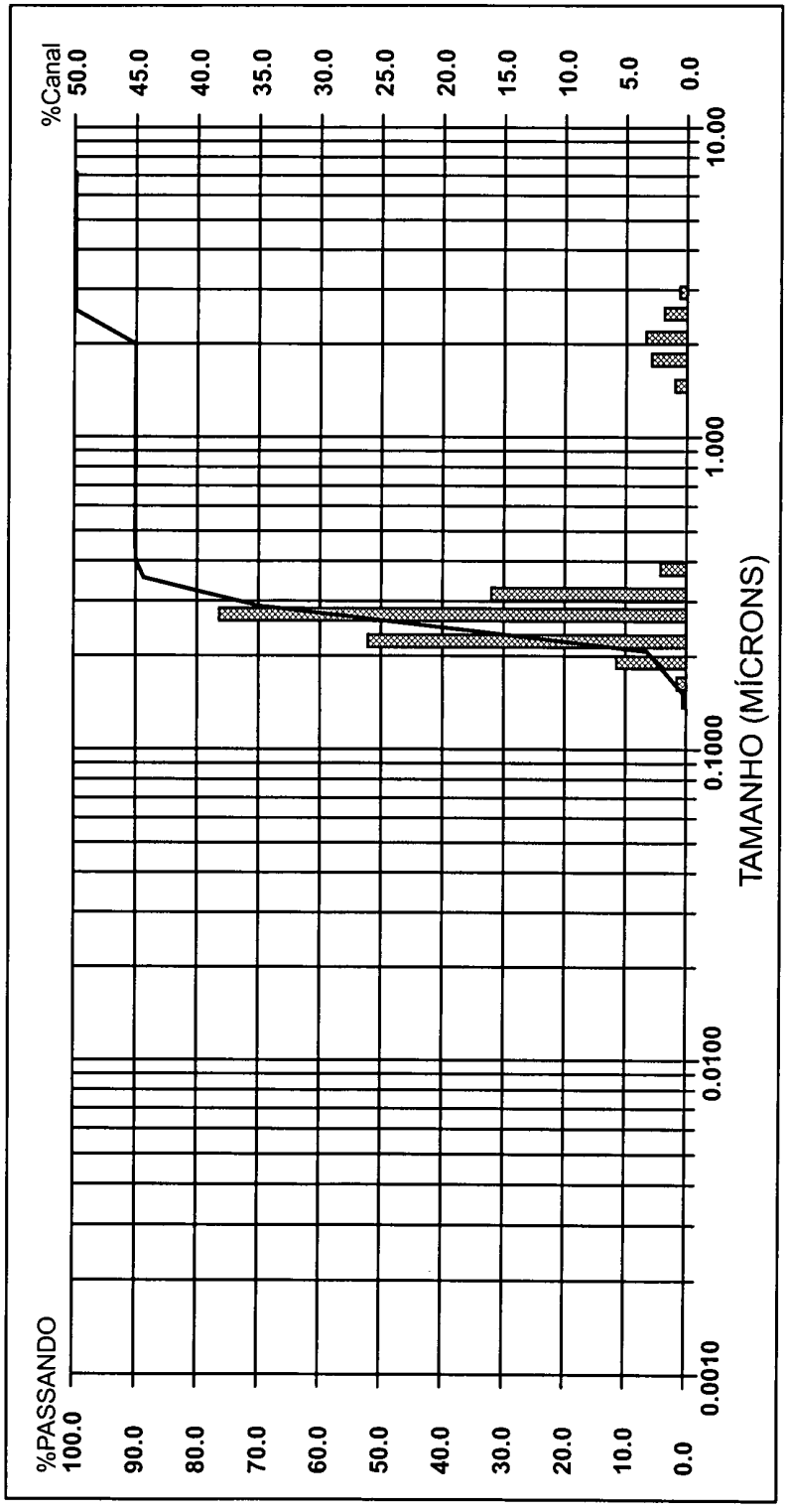

%Canal
50.0
45.0
40.0
35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
%PASSANDO
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
10.00
1.000
0.1000
0.0100
0.0010
TAMANHO (MÍCRONS)

FIG. 2

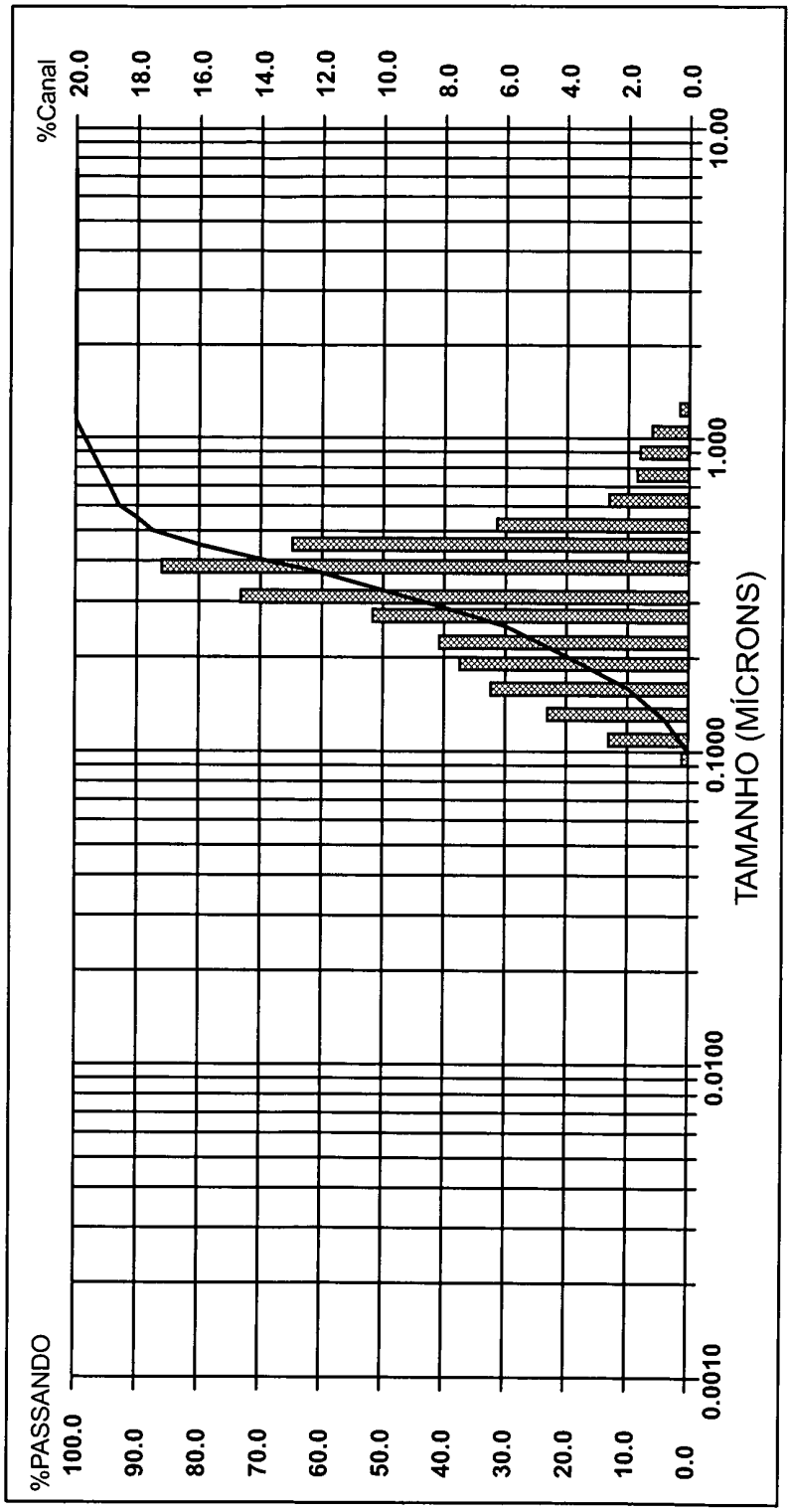

%Canal
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
%PASSANDO
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
0.0010
0.0100
0.1000
1.000
10.00
TAMANHO (MÍCRONS)

FIG. 3

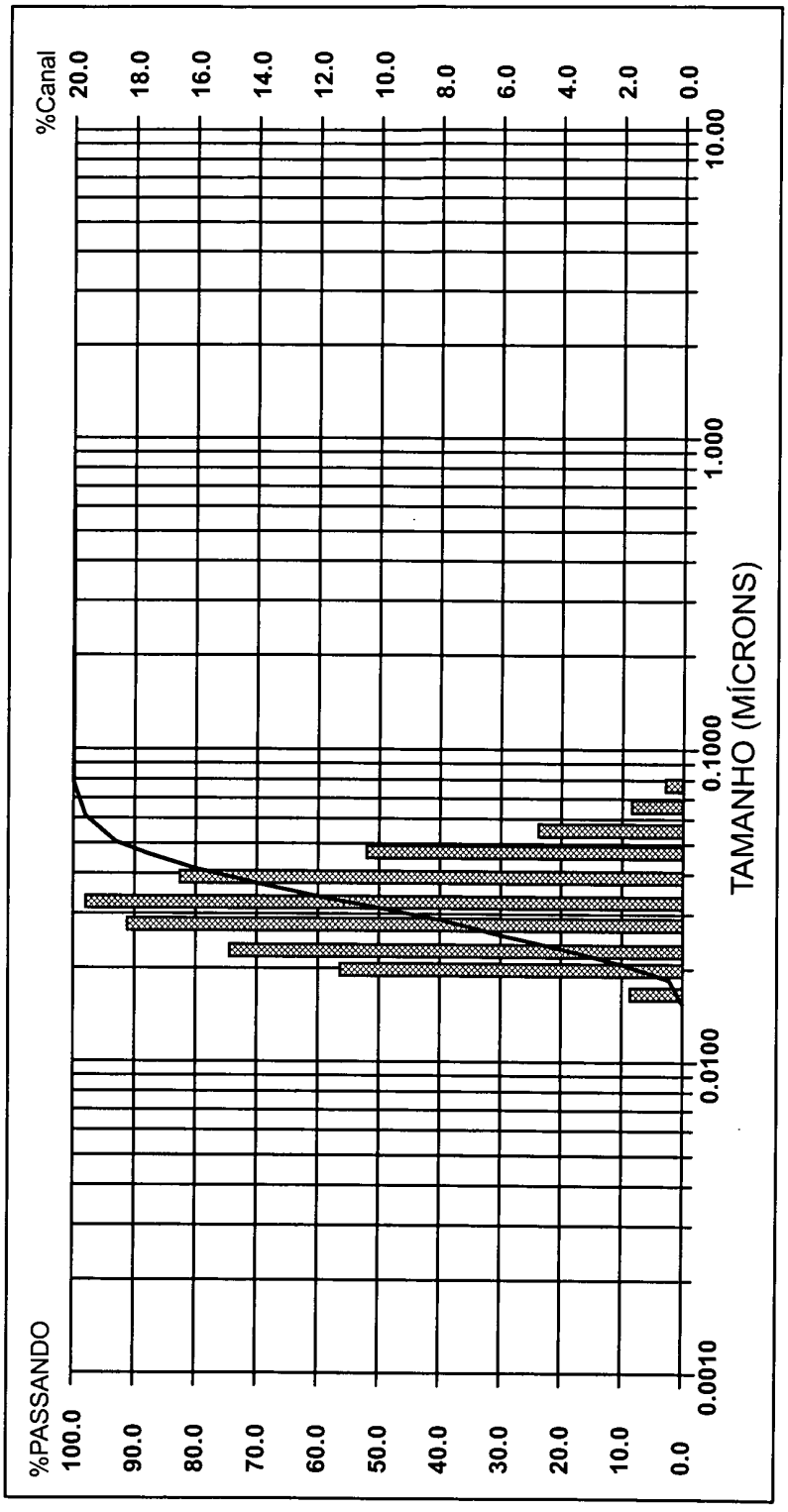

%PASSANDO
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
%Canal
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0.0010
0.0100
0.1000
1.000
10.00
TAMANHO (MÍCRONS)

FIG. 4

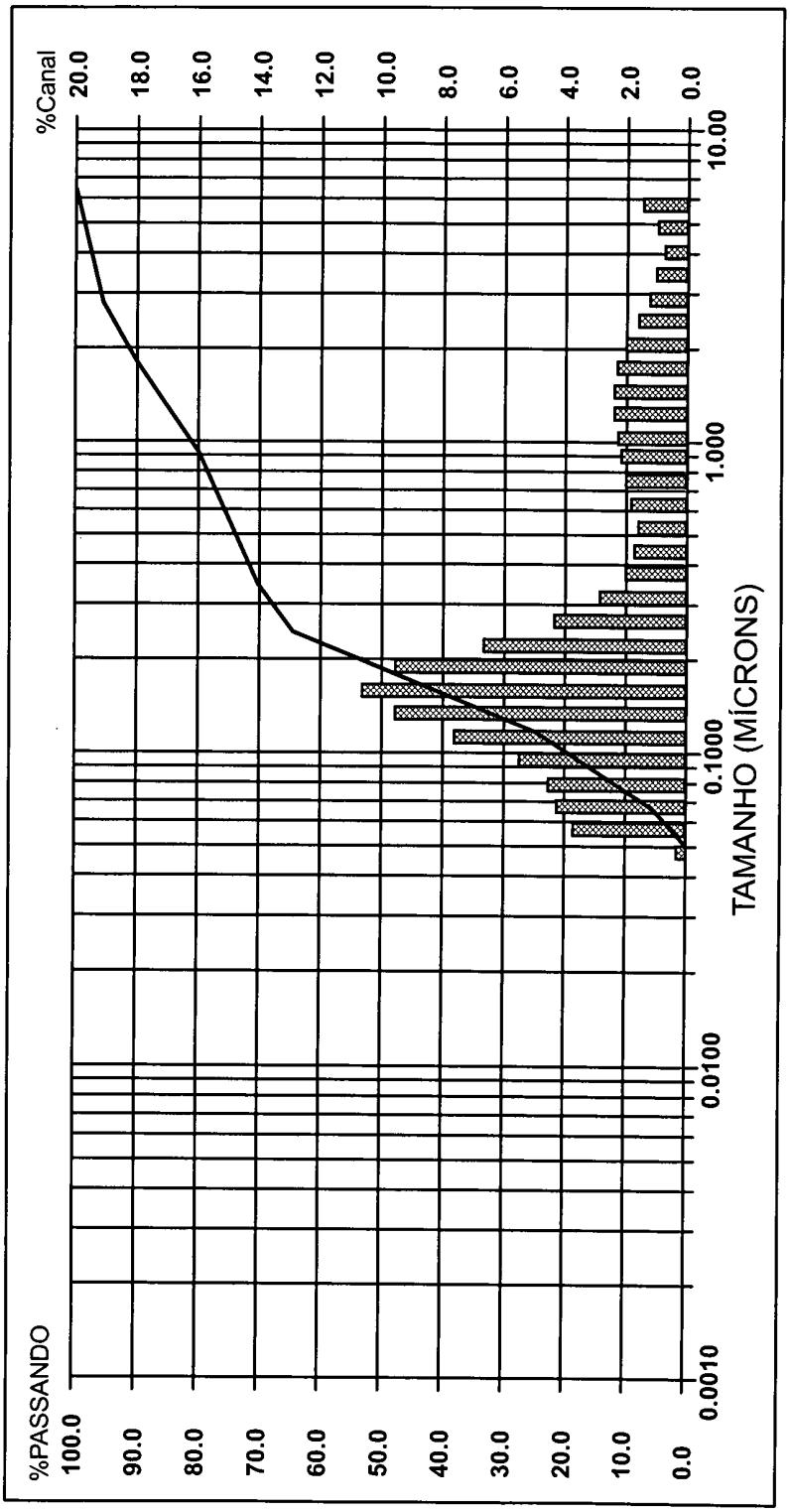

%PASSANDO
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
%Canal
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0.0010
0.0100
0.1000
1.000
10.00
TAMANHO (MÍCRONS)

FIG. 5

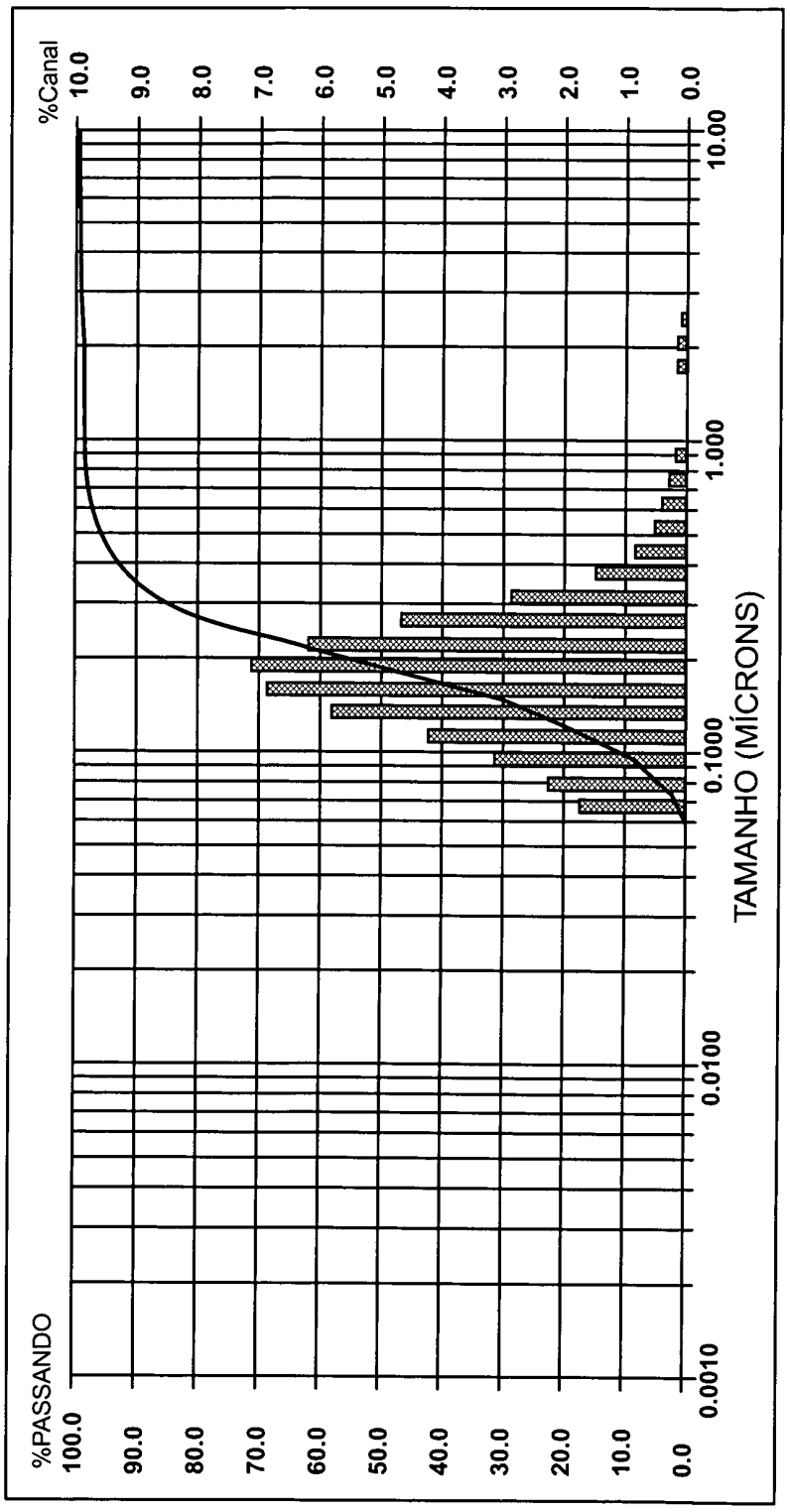

%Canal
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
%PASSANDO
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
10.00
1.000
0.1000
0.0100
0.0010
TAMANHO (MÍCRONS)

FIG. 6

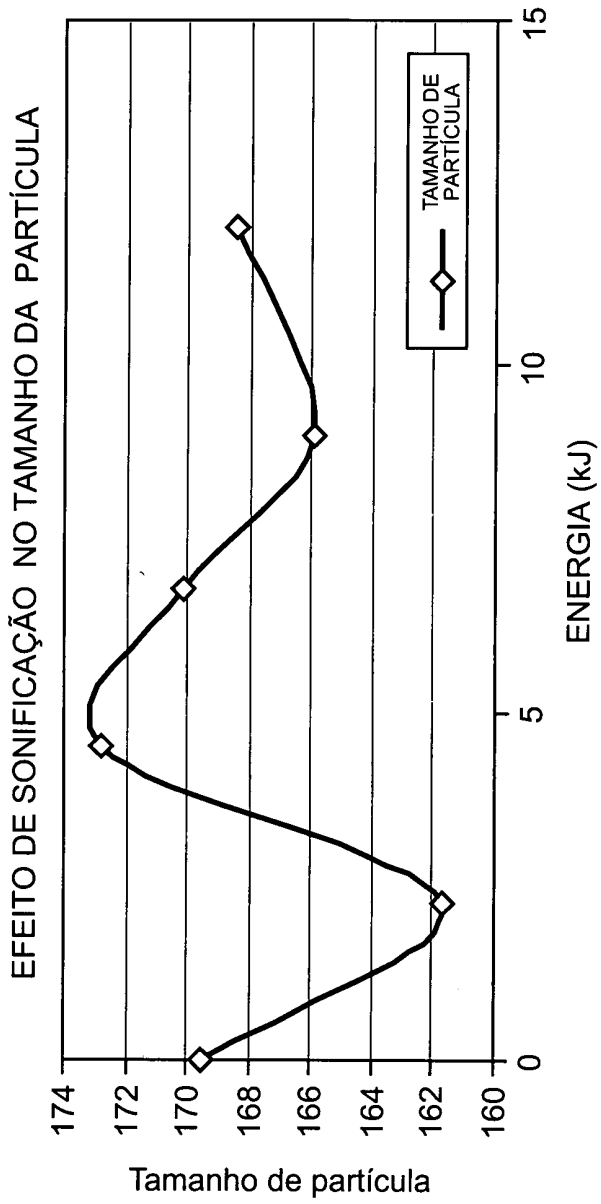

EFEITO DE SONIFICAÇÃO NO TAMANHO DA PARTÍCULA
Tamanho de partícula
174
172
170
168
166
164
162
160
0
5
10
15
ENERGIA (kJ)
TAMANHO DE PARTÍCULA

FIG. 7

PI0900926-4

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSOS DE LÁTEX".**

A presente invenção refere-se a processos para formar continuamente emulsões de látex úteis na preparação de toners, que não exigem o uso de solventes.