

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

(21) **BR 10 2014 013127-2 A2**



(22) **Data de Depósito:** 30/05/2014

(43) **Data da Publicação:** 23/06/2015
(RPI 2320)

(54) **Título:** PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A
PREPARAÇÃO DE EMULSÕES DE POLIÉSTER

(51) **Int.Cl.:** C08L67/02; C08J3/09; C08K3/20

(30) **Prioridade Unionista:** 17/06/2013 US 13/919,989

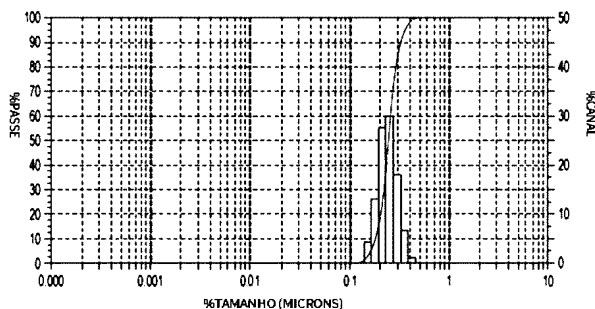
(73) **Titular(es):** XEROX CORPORATION

(72) **Inventor(es):** Amy Grillo, Chieh-Min Cheng, David
Kurceba, Rashid Mahmood, Shigang Steven Qiu, Yulin
Wang

(57) **Resumo:** RESUMO
PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A
PREPARAÇÃO DE EMULSÕES DE POLIÉSTER

Processo de emulsificação de inversão de fase que inclui dissolver uma resina de poliéster em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2) uma primeira porção de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, neutralizando a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, a segunda porção do agente neutralizante, incluindo o montante restante do montante total de agente neutralizante, formando uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização e removendo-se uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

1/1



PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DE EMULSÕES DE POLIÉSTER

[0001] A presente divulgação diz respeito a processos para produção de emulsões de resina de poliéster úteis na preparação de partículas de toner. Mais especificamente, a presente divulgação provê um processo de emulsificação de inversão de fase aperfeiçoado.

[0002] O Processo de Emulsificação de Inversão de Fase (*PIE*) é um método pelo qual as fases de uma dispersão líquido-sólido intercambiam de tal modo que a fase dispersa espontaneamente inverte para se tornar a fase contínua e vice-versa sob condições determinadas pelas propriedades do sistema, proporção de volume e energia de entrada.

[0003] O processo de inversão de fase tipicamente envolve a solubilização de uma resina e outros componentes em um solvente orgânico ou mistura de solventes orgânicos que incluem um solvente orgânico de inversão de fase, que é tipicamente escolhido por sua solubilidade em ambas as fases orgânica e aquosa.

[0004] A título de exemplo, um processo de emulsificação de inversão de fase com base em solvente é usado frequentemente para formar uma emulsão de resina de poliéster na produção de toners com base em poliéster. No processo de emulsificação de inversão de fase, a resina de poliéster é primeiro dissolvida em solventes orgânicos apropriados, tais como metil etil cetona e isopropanol, para produzir uma fase orgânica homogênea, seguida pela adição de uma quantidade fixa de solução base, tal como hidróxido de amônio, para neutralizar os grupos carboxila de extremidade ácida na cadeia de poliéster. O polímero neutralizado é subsequentemente convertido para uma dispersão uniforme de partículas de poliéster ou látex em água por inversão de fase.

[0005] O tempo requerido para a dissolução de uma resina de poliéster, em particular, pode representar um gargalo no ciclo de produção para a preparação de emulsões de poliéster. Por exemplo, dissolução completa pode levar de cerca de 1,5 a cerca de 2 horas para uma resina de poliéster ácida típica. A fim de reduzir o tempo do ciclo de produção do processo PIE, seria benéfico agilizar uma ou mais etapas do processo de emulsificação de inversão de fase, incluindo a redução do tempo de dissolução. Redução do tempo de produção

pode ser benéfico somente desde que o rendimento de produção e as propriedades de emulsão não sejam impactadas negativamente.

[0006] Em alguns aspectos, modalidades divulgadas neste documento dizem respeito a processos de emulsificação de inversão de fase compreendendo (a) dissolver uma resina de poliéster em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2) uma primeira porção de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, (b) neutralizar a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, a segunda porção de agente neutralizante compreendendo o montante restante do montante total de agente neutralizante, (c) formar uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização, e (d) remover uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

[0007] Em alguns aspectos, modalidades divulgadas neste documento dizem respeito a processos de emulsificação de inversão de fase compreendendo (a) dissolver uma resina de poliéster amorfa em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2) cerca de um terço de um montante total de agente neutralizante, e (3) uma primeira porção de água, a primeira porção de água sendo insuficiente para formar uma emulsão, (b) neutralizar a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, a segunda porção de agente neutralizante compreendendo o montante restante do montante total de agente neutralizante, (c) formar uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização, e (d) removendo-se uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0008] FIG. 1 mostra um gráfico indicando a distribuição do tamanho das partículas produzidas pelo processo de emulsificação de inversão de fase descrito no exemplo 1.

[0009] FIG. 2 mostra um gráfico de temperaturas de transição vítrea (T_g) obtido a partir de dados da calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) para um látex de poliéster exemplar preparado pelo (1) processo *PIE*, de acordo com modalidades divulgadas neste documento e uma comparação com um látex preparado pelo (2) processo padrão *PIE* e (3) a resina de poliéster bruta.

[0010] FIG. 3 mostra dados da cromatografia de permeação em gel (*GPC*) para um látex de poliéster exemplar preparado pelo (1) processo *PIE*, de acordo com modalidades divulgadas neste documento e uma comparação com um látex preparado pelo (2) processo padrão *PIE* e (3) a resina de poliéster bruta.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0011] Em um processo de emulsificação de inversão de fase padrão (*PIE*) empregando resinas de poliéster ácido, a resina primeiro é completamente dissolvida em solventes orgânicos, tais como metil etil cetona e isopropanol, para produzir uma fase orgânica homogênea. A dissolução é seguida pela adição de uma quantidade fixa de base, tal como hidróxido de amônio, para neutralizar os grupos de extremidade ácida na cadeia de poliéster, que são subsequentemente convertidos em uma dispersão uniforme de partículas de poliéster na água através de inversão de fase. O poliéster ácido pode levar de cerca de 1,5 a cerca de 2,0 horas para dissolver totalmente as resinas de poliéster em solventes orgânicos.

[0012] O processo *PIE* padrão geralmente compreende quatro etapas. A seguinte descrição exemplar descreve este processo para a emulsificação de uma resina de poliéster amorfa em látex:

- (1) Dissolução da resina a uma determinada temperatura nos solventes (*MEK* e *IPA*);
- (2) Neutralização dos grupos ácidos pela adição de uma solução aquosa de base para a solução de resina dissolvida após a etapa (1);
- (3) Emulsificação pela adição de água deionizada à temperatura ambiente ou pré-aquecida (*DIW*) para a mistura acima; e
- (4) Remoção dos solventes por uma etapa de destilação a vácuo.

[0013] Modalidades divulgadas neste documento incluem a descoberta surpreendente de um efeito benéfico da neutralização parcial de resinas de poliéster ácido para acelerar a etapa de dissolução como parte do processo *PIE*. O tempo de dissolução de uma resina de poliéster em solventes pode ser reduzido do tempo já existente de cerca de 1,5 a cerca de 2,0 horas para cerca de 0,5 horas. Assim, os processos divulgados neste documento podem aperfeiçoar a produtividade geral de emulsão pela redução do tempo de

ciclo do processo. Como evidenciado nos exemplos abaixo, esta redução no tempo de ciclo do processo foi alcançada sem impactos negativos nas propriedades de emulsão do poliéster.

[0014] De acordo com modalidades divulgadas neste documento, o novo processo *PIE* acelera a dissolução pela combinação de neutralização parcial de resíduos ácidos na resina de poliéster. Assim, em algumas modalidades, há processos de emulsificação de inversão de fase providos compreendendo (a) dissolver pelo menos uma resina de poliéster em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2) uma primeira porção de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, (b) neutralizar pelo menos uma resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, onde a segunda porção de agente neutralizante compreende o montante restante do montante total de agente neutralizante, (c) formar uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização, e (d) remover uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

[0015] Como usado aqui neste documento, "um montante total de agente neutralizante" refere-se a uma quantidade estequiométrica de agente neutralizante suficiente para neutralizar todos os grupos ácidos teóricos na resina de polímero.

[0016] Como usado aqui, "uma primeira porção" e "uma segunda porção," quando usados em conjunto com o montante de agente neutralizante ou montante de água, refere-se a quantidades fracionárias não-zero de um montante total de agente neutralizante ou água utilizada no processo *PIE*. A título de exemplo, expressado em percentagens, uma primeira porção de um agente neutralizante, portanto, pode incluir cerca de 0,1% a cerca de 99,9%, incluindo qualquer valor entre e respectivas frações. Similarmente, uma segunda porção correspondente de agente neutralizante seria o montante complementar de agente neutralizante ou cerca de 99,9% a cerca de 0,1%, incluindo qualquer valor entre o intervalo e respectivas frações. Em algumas modalidades, a primeira porção do agente neutralizante pode compreender cerca de um terço do montante total de agente neutralizante. Em algumas modalidades, a primeira porção de água pode compreender cerca de um quarto a cerca de um terço de um montante total de água necessário para formar uma emulsão. Em algumas modalidades, a

primeira porção do agente neutralizante pode ser dissolvida na primeira porção de água. Em algumas tais modalidades, o montante exato da primeira porção de água somente pode ser o montante mínimo necessário para solubilizar o agente neutralizante. Em outras modalidades, a primeira porção de água pode estar presente em excesso em relação ao que é necessário para solubilizar a primeira porção de agente neutralizante. A quantidade exata da primeira porção de água pode ser selecionada para reduzir o tempo necessário para a etapa de emulsificação a jusante. A quantidade exata da primeira porção de água também pode ser um montante máximo sem causar formação prematura de uma emulsão.

[0017] A seguinte sequência de 4 etapas serve como um exemplo de um processo *PIE* de acordo com modalidades divulgadas neste documento:

(1) Neutralização dos grupos ácidos empregando cerca de $1/3$ (cerca de 33,3%) da base em relação a um montante total de base necessário para neutralização completa e cerca de $1/4$ a cerca de $1/3$ (cerca de 25% a cerca de 33,3%) de água a uma determinada temperatura em solventes (como *MEK* e *IPA*) para efetuar a dissolução da resina;

(2) Neutralização de grupos ácidos pela adição dos restantes $2/3$ (cerca de 66,7%) para o polímero dissolvido após a etapa (1);

(3) Emulsificação pela adição de uma quantidade restante de água pré-aquecida ou à temperatura ambiente, ou seja, cerca de 66,7% a cerca de 75% do montante total necessário para formar uma emulsão de polímero neutralizado da etapa (2); e

(4) Remoção dos solventes por, por exemplo, uma etapa de destilação a vácuo.

[0018] Sem estar vinculado pela teoria, na etapa (1) neste exemplo, um certo montante de água ($1/3 \sim 1/4$) é empregado para prover uma fonte pronta dos íons de hidróxido (OH^-) com a adição da base. Por meio dos solventes miscíveis em água selecionados (*IPA*) como um condutor, os íons de hidróxido (OH^-) podem atacar e neutralizar os grupos de extremidade carboxila da resina de poliéster, o qual forma o íon de carboxilato negativo na extremidade da cadeia do polímero. Além disso, devido a separação parcial da adição de água na etapa (1), a água restante é adicionada na terceira etapa durante um período de 60 minutos ao invés dos 90 minutos utilizados no processo padrão *PIE*. Assim, a etapa de

emulsificação é também encurtada pelos processos *PIE* descritos neste documento.

[0019] Resinas de poliéster ácido compreendem grupos de extremidade ácido carboxílicas na cadeia do polímero. Em algumas modalidades, alguns polímeros também podem ter grupos carboxila dispostos em cadeias laterais. Novamente, sem estar vinculado pela teoria, foi postulado que a neutralização dos grupos carboxila nas cadeias de polímero gera íons de carboxilato, os quais podem acelerar a desarticulação da cadeia do polímero. Como um resultado, ocorre uma dissolução mais rápida. Devido ao tamanho da partícula da resina do polímero também poder afetar a taxa de dissolução sob determinadas condições de mistura, combinando o processo divulgado neste documento com o tamanho da partícula da resina fina, tal como 1 mm de passe, o tempo de dissolução pode ser reduzido ainda mais.

[0020] A tabela 1 abaixo compara os tempos associados ao processo *PIE* divulgado neste documento com os tempos associados com um processo padrão *PIE*.

Tabela 1: Comparação de dois processos *PIE*

Etapa	Processo da <i>PIE</i>	Formulação da <i>PIE</i>	Tempo de processo (min)
1	Dissolução & Neutralização	Resina, solventes, base da primeira porção, primeira porção de água	32
2	Neutralização	Equilíbrio de base para efetuar neutralização	2
3	Emulsificação	Equilíbrio de água para efetuar formação de emulsão	60
4	Destilação		
Etapa	Processo padrão da <i>PIE</i>	Formulação do padrão da <i>PIE</i>	Tempo de processo (min)
1	Dissolução	Resina, solventes	90 a 120
2	Neutralização	100% de base para efetuar neutralização	2
3	Emulsificação	100% de água para efetuar	90

4	Destilação	formação da emulsão	
---	------------	---------------------	--

[0021] Em algumas modalidades, um tempo associado com a etapa de dissolução dos processos divulgados neste documento pode ser em um intervalo de cerca de 20 minutos a cerca de 40 minutos. Aquele versado na técnica apreciará que estas figuras são meramente aproximações e que numerosos fatores podem prover ainda tempos de dissolução mais curtos, tal como o provimento de aquecimento externo e/ou provendo partículas de resina inicial mais finas e/ou controlando a polidispersividade das partículas de resina. Em algumas modalidades, a etapa de dissolução pode ser realizada a temperatura elevada. Por exemplo, uma temperatura elevada pode ser em um intervalo de cerca de 30 °C a cerca de 200 °C. Assim, em algumas modalidades, a etapa de dissolução pode ser menos do que 20 minutos, incluindo cerca de 15 minutos, cerca de 10 minutos, cerca de 5 minutos ou cerca de 1 minuto, incluindo qualquer valor entre e em respectivas frações.

[0022] Correspondentemente, quanto mais água empregada na etapa (1) do presente processo PIE, menos tempo pode ser necessário para formar a emulsão. Em algumas modalidades, o tempo associado com a etapa de formação de emulsão pode ser em um intervalo de a partir de 50 minutos a cerca de 70 minutos. Novamente, se mais água é empregada na etapa 1, o tempo pode ser menos do que cerca de 50 minutos, incluindo cerca de 40 minutos, cerca de 30 minutos, cerca de 20 minutos, ou cerca de 10 minutos, incluindo qualquer valor entre e em respectivas frações. Novamente, a aplicação de calor ou de outras condições operacionais tais como velocidade de agitação e similares podem afetar o tempo necessário para a formação completa da emulsão.

[0023] Em algumas modalidades, um tempo de ciclo do processo inteiro de emulsificação de inversão de fase pode ser reduzido por cerca de 1 a cerca de 3 horas em relação a um processo de emulsificação de inversão de fase convencional. Em algumas modalidades, o tempo de ciclo pode ser reduzido em mais de 3 horas, tal como em cerca de 4 horas.

[0024] Em algumas modalidades, há processos de emulsificação de inversão de fase providos compreendendo (a) dissolver pelo menos uma resina de poliéster amorfo em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2)

cerca de um terço de um montante total de agente neutralizante, e (3) uma primeira porção de água, a primeira porção de água sendo insuficiente para formar uma emulsão, neutralizando a dissolvida pelo menos uma resina de poliéster com uma segunda porção de agente neutralizante, onde a segunda porção de agente neutralizante compreende o montante restante do montante total de agente neutralizante, formando uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização, e removendo-se uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

[0025] Em algumas modalidades, processos divulgados neste documento podem ser integrados em processos maiores para a produção de partículas de toner. Em algumas dessas tais modalidades, processos divulgados neste documento podem incluir adicionalmente mistura com aquecimento suficiente do látex formado no processo *PIE* com um ou mais de um pigmento, uma cera, um agente agregador e um agente de controle de carga para prover partículas agregadas.

[0026] Em conformidade com algumas modalidades, as seguintes composições são fornecidas como orientação sobre os componentes particulares que podem ser empregados nos processos divulgados neste documento.

[0027] Em algumas modalidades, a resina de poliéster compreende um primeiro poliéster amorfo. Em algumas modalidades, a resina de poliéster compreende adicionalmente um segundo poliéster amorfo. Dois tipos de resina de poliéster amorfo ácidos, (FXC-42 de baixo Mw e FXC-56 de alto Mw, Kao Corporation, Japão) são comumente incorporadas em tonalizadores da Ultra-baixa-temperatura (ULM), e estas resinas podem contabilizar cerca de 75% a cerca de 78% dos componentes do toner. Para fazer o toner de ULM, cada resina é tipicamente emulsionada em uma dispersão aquosa ou emulsão (látex). Processos de emulsificação de inversão de fase à base de solvente (*PIE*) divulgados neste documento podem ser empregados para formar as emulsões de resina de poliéster necessárias para fazer tais toners.

[0028] Em algumas modalidades, o primeiro poliéster amorfo e o segundo poliéster amorfo podem estar presentes em uma quantidade total em um intervalo de cerca de 40% em peso a cerca de 95% em peso do látex.

[0029] Em algumas modalidades, o primeiro poliéster amorfo e o segundo poliéster amorfo estão presentes em uma proporção de cerca de 0.1: 0.9 a cerca de 0.9:0.1, incluindo qualquer relação entre.

[0030] Em algumas modalidades, a resina de poliéster compreende adicionalmente um poliéster cristalino. Em algumas modalidades, o poliéster cristalino está presente em uma quantidade em um intervalo de cerca de 1% em peso a cerca de 35% em peso do látex.

[0031] Em algumas modalidades, a resina de poliéster compreende uma resina cristalina, mas não uma resina amorfa.

[0032] Qualquer resina pode ser utilizada na formação de uma emulsão de látex da presente divulgação. Em algumas modalidades, as resinas podem ser uma resina amorfa, uma resina cristalina, e/ou uma respectiva combinação. Em modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster cristalina com grupos ácidos, tendo um número ácido de cerca de 1 mg de polímero KOH/g a cerca de 200 mg de polímero KOH/g, em modalidades de cerca de 5 mg de polímero KOH/g a cerca de 50 mg de polímero KOH/g.

[0033] Em algumas modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster formada pela reação de 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, tais como o 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-Pentanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, decanodiol-1,10, 1,12-dodecanodiol e similares incluindo os seus isômeros estruturais. O diol alifático pode ser, por exemplo, selecionado em um montante de cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento molar, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento molar, e um segundo diol pode ser selecionado em um montante de cerca de 0 a cerca de 10 por cento molar, em modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 por cento molar da resina.

[0034] Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinil, polipropileno, as misturas destes e similares.

[0035] A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 85 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes do toner. A resina cristalina pode possuir diversos pontos de fusão, por exemplo, de cerca de 30°C a cerca de 120°C, nas modalidades de cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um número de peso molecular médio (M_n), conforme medido pela cromatografia de permeação em gel (GPC) de, por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, nas modalidades de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular ponderal médio (M_w) de, por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, nas modalidades de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado pela Cromatografia de Permeação em Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição do peso molecular (M_w/M_n) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, nas modalidades de cerca de 3 a cerca de 4.

[0036] Exemplos de dióis que podem ser utilizados na geração do poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxipropil)-bisfenol A, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclohexanodiol, dietileno glicol, óxido de bis(2-hidroxietil), dipropileno glicol, dibutileno e suas combinações. A quantidade de dióis orgânicos selecionados pode variar e pode estar presente, por exemplo, em um montante de cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar da resina, em modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento molar da resina, em modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento molar da resina.

[0037] Catalisadores de policondensação os quais podem ser utilizados na formação dos poliésteres cristalinos ou amorfos incluem titanatos tetraalquil, óxidos dialquilestanho tais como óxido de dibutil-estanho, tetraalquilestanhos tais como dilaurato de dibutil-estanho e hidróxidos óxidos de dialquilestanho tais como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, zinco alquil, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido de estanho ou suas combinações. Tais catalisadores podem ser utilizados em quantidades de, por

exemplo, de cerca de 0,01% molar a cerca de 5 por cento molar baseado no diácido inicial ou diéster usado para gerar a resina de poliéster.

[0038] Em modalidades, como observado acima, uma resina de poliéster insaturado amorfa pode ser utilizada como uma resina de látex. Exemplos de tais resinas incluem aqueles divulgados na Patente N° US6.063.827, cuja divulgação é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0039] Uma resina amorfa pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 95 por cento em peso dos componentes do toner, em modalidades de cerca de 30 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 modalidades adicionais, 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.

[0040] Uma, duas, ou mais resinas podem ser utilizadas. Em modalidades, onde duas ou mais resinas são usadas, as resinas podem ser em qualquer relação apropriada (por exemplo, relação 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).

[0041] Em modalidades a resina pode possuir grupos ácidos que, em modalidades, podem estar presentes no terminal da resina. Grupos ácidos que podem estar presentes incluem grupos de ácido carboxílico e similares. O número de grupos de ácido carboxílico pode ser controlado ajustando os materiais utilizados para formar a resina e condições da reação.

[0042] Em modalidades, a resina amorfa pode ser uma resina de poliéster tendo um número ácido de cerca de 2 mg KOH/g de resina a cerca de 200 mg KOH/g de resina, em modalidades de cerca de 5 mg KOH/g de resina a cerca de 50 mg KOH/g de resina. O ácido que contém a resina pode ser dissolvido em solução de tetraidrofurano. O número ácido pode ser detectado por titulação com KOH/metanol contendo fenolftaleína como indicador. O número de

ácido pode então ser calculado com base no montante equivalente de KOH/metanol necessário para neutralizar todos os grupos ácidos na resina identificado como o ponto final da titulação.

[0043] Em algumas modalidades, processos divulgados neste documento podem empregar um solvente orgânico selecionado do grupo constituído de isopropanol, metil etil cetona, metanol, etanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol e suas combinações. Em modalidades particulares, pares de solventes orgânicos pode ser empregado, pelo menos, um dos quais pode ter miscibilidade apreciável em água. Qualquer solvente orgânico apropriado pode ser usado para dissolver a resina, por exemplo, álcoois, ésteres, éteres, cetonas, aminas e combinações destes, em uma quantidade de, por exemplo, cerca de 0,1% em peso a cerca de 100% em peso da resina, em modalidades de cerca de 2% em peso a cerca de 50% em peso da resina, em outras modalidades de cerca de 5% em peso a cerca de 35% em peso da resina.

[0044] Em modalidades, o solvente para proporção de resina pode ser cerca de 0.1:10 a cerca de 20:10, em outras modalidades, de cerca de 1.0:10 a cerca de 05:10.

[0045] Em modalidades, solventes orgânicos adequados, por vezes referidos, em modalidades, como agentes de inversão de fase, incluem, por exemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, acetato de etila, metil etil cetona e suas combinações. Em modalidades, o solvente orgânico pode ser isopropanol. Em modalidades, o solvente orgânico pode ser imiscível em água e pode ter um ponto de ebulição de cerca de 30 °C a cerca de 150 °C.

[0046] Em algumas modalidades, processos divulgados neste documento podem empregar uma primeira porção de agente neutralizante e uma segunda porção de agente neutralizante independentemente selecionados do grupo consistindo de hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, organoaminas e suas combinações.

[0047] Em modalidades, a resina pode ser misturada com uma base fraca ou um agente neutralizante. Em modalidades, o agente neutralizante pode ser usado para neutralizar grupos ácidos em resinas, então, um agente

neutralizante, neste documento, pode também ser referido como um "agente de neutralização básica". Qualquer reagente de neutralização básica adequado pode ser usado de acordo com a presente divulgação. Em modalidades, agentes de neutralização básica adequados podem incluir tanto agentes básicos inorgânicos quanto agentes básicos orgânicos. O agente neutralizante básico pode ser utilizado num montante 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 5% em peso da resina. Em modalidades, o agente neutralizante pode ser adicionado na forma de solução aquosa. Em outras modalidades, o agente neutralizante pode ser adicionado na forma de um sólido.

[0048] Utilizando o agente neutralizante básico em combinação com uma resina possuindo grupos ácidos, uma relação de neutralização de cerca de 25% a cerca de 500% pode ser alcançada em modalidades de cerca de 50% a cerca de 300%. Em modalidades, a relação de neutralização pode ser calculada como a razão molar de grupos básicos providos com o agente neutralizante básico para os grupos ácidos presentes na resina multiplicada por 100%.

[0049] Como observado acima, o agente de neutralização básica pode ser adicionado a uma resina possuindo grupos ácidos. A adição do agente de neutralização básica pode assim, aumentar o pH de uma emulsão incluindo uma resina possuindo grupos ácidos a partir de cerca de 5 a cerca de 12, em modalidades, a partir de cerca de 6 a cerca de 11. A neutralização dos grupos ácidos pode, em modalidades, melhorar a formação da emulsão.

[0050] Em modalidades, o processo da presente divulgação pode opcionalmente incluir adicionar um surfactante antes ou durante a dissolução à resina de poliéster. Em modalidades, o surfactante pode ser adicionado antes da dissolução da resina de poliéster a uma temperatura elevada. Quando utilizada, uma emulsão de resina pode incluir um, dois, ou mais surfactantes. Os surfactantes podem ser selecionados de surfactantes iônicos e surfactantes não iônicos. Os surfactantes aniônicos e os surfactantes catiônicos são englobados pelo termo "surfactantes iônicos." Em modalidades, o surfactante pode ser adicionado como um sólido ou como uma solução com uma concentração de cerca de 5% a cerca de 100% (surfactante puro) em peso, em modalidades, de

cerca de 10% a cerca de 95% em peso. Em modalidades, o surfactante pode ser utilizado de 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 16% em peso da resina, em outras modalidades, de cerca de 1% a cerca de 14% em peso da resina.

[0051] Como observado acima, o presente processo pode empregar mais de uma resina de poliéster. Em algumas dessas modalidades, as resinas podem ser todas pré-misturadas juntas antes da transformação. Em algumas modalidades, uma da mistura de resinas pode ser uma resina cristalina e temperaturas elevadas podem ser empregadas no processo que pode ser uma temperatura acima da temperatura de cristalização da resina cristalina. Em modalidades adicionais, a resina pode ser uma mistura de resinas amorfas e cristalinas e a temperatura empregada para dissolução pode ser acima da temperatura de transição vítrea da mistura.

[0052] Em algumas modalidades, emulsionar resinas de poliéster neutralizadas pode incluir adição de água na solução de resina neutralizada até que ocorra a inversão de fase para formar uma emulsão de látex de fase invertida. Emulsificação pode ser seguida por destilação do látex para remover dele solvente orgânico, água ou uma mistura dos dois.

[0053] Em modalidades, o agente neutralizante, o qual pode ser utilizado no processo da presente divulgação inclui os agentes acima mencionados. Em modalidades, um surfactante opcional empregado no processo pode ser qualquer um dos surfactantes que garante que a neutralização da resina adequada ocorra levando a um látex de alta qualidade com baixo teor inferior.

[0054] Em modalidades, o surfactante pode ser adicionado a um ou mais ingredientes da composição da resina antes, durante ou após a qualquer mistura. Em modalidades, o surfactante pode ser adicionado antes, durante ou após a adição do agente neutralizante. Em modalidades, o surfactante pode ser adicionado antes da adição do agente neutralizante. Em modalidades, um surfactante pode ser adicionado a uma mistura pré-misturada antes da dissolução.

[0055] Em modalidades, uma emulsão invertida de fase contínua pode ser formada. Inversão de fase pode ser realizada com a continuação de

adição de uma solução alcalina aquosa ou agente básico, composições de surfactante e/ou água opcionais para criar uma emulsão de fase invertida, a qual inclui uma fase de dispersão incluindo partículas possuindo ingredientes fundidos da composição da resina, e uma fase contínua, incluindo uma composição de surfactante e/ou água.

[0056] Agitação, embora não seja necessária, pode ser utilizada para melhorar a formação do látex. Qualquer dispositivo de agitação adequado pode ser utilizado. Em modalidades, a agitação pode ser a uma velocidade de cerca de 10 rotações por minuto (rpm) a 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. A agitação não precisa ser a uma velocidade constante, mas pode ser variada. Por exemplo, à medida que a mistura torna-se mais uniforme, o ritmo de agitação pode ser aumentado. Em modalidades, um homogeneizador (que é um dispositivo de alto cisalhamento) pode ser utilizado para formar a emulsão de fase invertida, mas em outras modalidades, o processo de divulgação da presente pode ocorrer sem o uso de um homogeneizador. Quando utilizado, um homogeneizador pode operar a uma taxa de cerca de 3.000 rpm a cerca de 10.000 rpm.

[0057] Apesar do ponto de inversão de fase poder variar dependendo dos componentes da emulsão, qualquer temperatura de aquecimento, a velocidade de agitação e similares, a inversão de fase pode ocorrer quando o agente de neutralização básica, surfactante opcional, e/ou água foi adicionada para que a resina resultante esteja presente em um montante de cerca de 5% em peso a cerca de 70% em peso da emulsão, em modalidades de cerca de 20% em peso a cerca de 65% em peso da emulsão, em outras modalidades de cerca de 30% em peso a cerca de 60% em peso da emulsão.

[0058] Após a inversão de fase, surfactante adicional, água, e/ou solução aquosa alcalina, opcionalmente, podem ser adicionados para diluir a emulsão da fase invertida, embora isto não seja obrigatório. Seguindo a inversão de fase, a emulsão de fase invertida pode ser resfriada a temperatura ambiente se foi empregado calor, por exemplo, de cerca de 20°C a 25°C.

[0059] Em modalidades, pode ser realizada destilação para prover partículas de emulsão de resina como um látex com um tamanho de diâmetro

médio, por exemplo, de cerca de 50 nm a cerca de 500 nm, em modalidades de cerca de 120 nm a cerca de 250 nm. Em algumas modalidades, o destilado pode ser opcionalmente reciclado para uso em um processo de emulsificação de inversão de fase subsequente.

[0060] Em modalidades, por exemplo, o destilado do processo da presente divulgação pode conter metil-etil-cetona (*MEK*), isopropanol (*IPA*) e água. Em modalidades, a mistura de água *MEK-IPA* pode ser reutilizada para o próximo lote de inversão de fase. Em algumas modalidades, solventes podem ser removidos por uma destilação a vácuo.

[0061] As partículas de resina de poliéster emulsionadas em meio aquoso podem ter um tamanho de submicron, por exemplo, de cerca de 1 µm ou menos, em modalidades cerca de 500 nm ou menos, tal como de cerca de 10 nm a cerca de 500 nm, em modalidades de cerca de 50 nm a cerca de 400 nm, em outras modalidades de cerca de 100 nm a cerca de 300 nm, em algumas modalidades cerca de 200 nm. Podem ser feitos ajustes no tamanho da partícula modificando a proporção do solvente para resina, a proporção de neutralização, concentração de solvente e composição de solvente.

[0062] Distribuição do tamanho da partícula de um látex da presente divulgação pode ser de cerca de 30 nm a cerca de 500 nm, em modalidades, de cerca de 125 nm a cerca de 400 nm.

[0063] O conteúdo grosseiro do látex da presente divulgação pode ser de cerca de 0,01% em peso a cerca de 5% em peso, em modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 3% em peso. O teor de sólidos do látex da presente divulgação pode ser de cerca de 10% de, em peso, de cerca de 50% em peso, em modalidades, desde cerca de 20% em peso a cerca de 45% em peso.

[0064] O processo da presente divulgação para a produção de emulsões de poliéster usando *PIE* pode eliminar ou minimizar desperdício de produto e produz partículas com extração de solvente mais eficiente, recuperação de solventes e permite reciclagem do solvente.

[0065] As emulsões da presente divulgação podem então ser utilizadas para produzir partículas que são adequadas para a formação de partículas de toner.

[0066] Uma vez que a resina de poliéster foi convertida em um látex e pode ser utilizada para formar um toner por qualquer processo dentro do âmbito daqueles versados na técnica. O látex pode ser colocado em contato com um corante, opcionalmente em uma dispersão e outros aditivos para formar um toner de ultra baixa temperatura por um processo adequado, em modalidades, um processo de agregação e coalescência de emulsão.

[0067] Em modalidades, os ingredientes adicionais opcionais de uma composição de toner incluindo corante, cera e outros aditivos, podem ser adicionado antes, durante ou após a mistura da resina para formar a emulsão. Os ingredientes adicionais podem ser adicionados antes, durante ou após a formação da emulsão do látex. Em modalidades adicionais, o corante pode ser adicionado antes da adição do surfactante.

[0068] À medida que o corante é adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como tintas, pigmentos, misturas de tintas, mistura de pigmentos, mistura de tintas e pigmentos e similares podem ser incluídas no toner. 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 cerca de 3 a cerca de 10% em peso do toner, embora a quantidade de corante possa ser fora desses intervalos.

[0069] Em modalidades, o corante pode incluir um pigmento, uma tinta, suas combinações, negro de carbono, magnetita, preto, ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, azul, marrom, suas combinações, em um montante suficiente para dar a cor desejada ao toner. É para ser entendido que outros corantes úteis se tornarão prontamente aparente com base nas presentes divulgações.

[0070] Em modalidades, um pigmento ou corante pode ser empregado num montante 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. No entanto, montantes fora destes intervalos também podem ser usados em modalidades.

[0071] Opcionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e um corante na formação de partículas de toner.

[0072] Quando incluída, a cera pode estar presente numa quantidade, por exemplo, de 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 de toner, embora o montante de cera possa estar fora destes intervalos.

Exemplo 1

[0073] Este exemplo descreve uma preparação de 2L de um látex de resina de poliéster amorfo de baixo peso molecular, de acordo com modalidades divulgadas neste documento.

[0074] Um reator de aço inoxidável de Buchi 2L equipado com uma lâmina de âncora foi usado para emulsificação de inversão de fase de uma resina de poliéster amorfo de baixo peso molecular (resina FXC-42, disponível na Kao Corporation, Japão). O reator foi carregado com 120 gramas de metil etil cetona (*MEK*), 20 gramas de isopropanol (*IPA*), 100 gramas de água deionizada, 2,15 gramas de hidróxido de amônio 10% previamente preparado e 200 gramas de resina de poliéster (valor ácido = 10,7 mg KOH/g, $T_g = 59,4^\circ\text{C}$). Neste exemplo, a proporção de resina para *MEK* para *IPA* foi 10:6:1. Um impulsor de âncora equipado para o reator foi definido a 350 rpm. O banho de aquecimento foi iniciado em um perfil de temperatura de 45°C . Trinta e dois minutos (32 minutos) (incluindo o tempo de rampa) mais tarde a resina foi totalmente dissolvida e neste momento a temperatura do reator chegou a 42°C . Subsequentemente, a segunda porção de 4,25 gramas de hidróxido de amônio 10% previamente preparado foi adicionada à solução de resina dentro de 2 minutos e a velocidade de mistura do impulsor foi reduzida a 260 rpm. Depois de segurar 10 minutos, foi medido 300 gramas de água deionizada no reator com uma taxa de fluxo de 5,0 g/min durante 60 minutos. Um látex de fase invertida tinha um tamanho de partícula de 249,8 nm como medido usando um analisador de tamanho de partícula *Nanotrac*, conforme indicado na Figura 1. O látex contendo solventes foi peneirado com uma tela de 25 microns e obteve-se 735 gramas de látex e com um conteúdo de sólido medido de cerca de 26,8%. Em geral, um rendimento de lote de mais de 98% sem geração de incrustação de látex e partículas grossas significa que a resina está totalmente convertida à emulsão. O rendimento de lote neste exemplo era de

98,5%, indicando que a resina foi totalmente dissolvida no processo e quase quantitativamente convertida à dispersão das partículas de poliéster na água.

[0075] Um método alternativo para determinar o grau de solubilidade de qualquer dada resina do poliéster em solventes selecionados é examinar a solução de resina (contendo solvente) sob um microscópio para identificar uma única fase clara com uma cor uniforme.

Exemplo 2

[0076] Este exemplo descreve uma preparação de 5 galões de um látex de resina de poliéster amorfo de baixo peso molecular, de acordo com o exemplo 1.

[0077] O processo *PIE* descrito no exemplo 1 foi realizado em uma escala de 5 galões. O reator existente foi usado para emulsificação de inversão de fase da resina FXC-42.

[0078] Para o propósito de comparação, um processo padrão *PIE* também foi executado para preparar látex FXC-42 na escala de 5 galões como um controle. Assim, o processo começou pela dissolução completa de resina FXC-42 em primeiro lugar, seguido por neutralização da resina.

[0079] As amostras de látex tiveram o ar secado e analisado por cromatografia de permeação em gel (*GPC*) e calorimetria exploratória diferencial (*DSC*). Estas análises proveram o peso molecular de peso-médio (*Mw*), peso molecular de número médio (*Mn*) e temperatura de transição vítrea (*T_g*) dos látex produzido em escala de 5 galões que estão listados na tabela 2, juntamente com os dados para a resina bruta.

Tabela 2

PIE de 5 Galões	PIE Convencional		
	PIE Reivindicado	(controle)	Resina Bruta
Tipo de resina	FXC-42	FXC-42	FXC-42
Valor de pH	7,56	7,69	/
Tamanho da partícula (nm)	218	255	/
MW (x 1000)	17,6	17,5	18,6
MN (x 1000)	3,6	3,3	4,6
Polidispersividade (PD)	4,1	5,3	4,2
T _g (início C, segundo)	60,0	59,9	60,2

exame)

[0080] Resultados analíticos dos dois látex preparados pelo processo *PIE* divulgado neste documento e o processo convencional *PIE* não indicaram nenhum impacto negativo sobre o látex preparado de acordo com modalidades divulgadas neste documento. A amostra preparada com a nova formulação *PIE* indicou propriedades similares como as amostras de controle preparadas pelo processo padrão *PIE* e também comparáveis às propriedades da resina bruta. Os dados também são providos em forma gráfica na Figura 2 e Figura 3. No processo de escala acima, um tamanho de partícula médio de cerca de 218 nm foi obtido pelo novo processo *PIE* comparado a cerca de 255 nm pelo processo convencional *PIE*. O novo processo *PIE* diminuiu significativamente o tempo de ciclo de produção em cerca de 1,5 a cerca de 2,0 horas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de emulsificação de inversão de fase **caracterizado** por compreender:

dissolver uma resina de poliéster em uma mistura que compreende (1) um solvente orgânico, (2) uma primeira porção de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, neutralizar a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, em que a segunda porção do agente neutralizante compreende a quantidade restante do montante total do agente neutralizante; formar uma emulsão, em adicionando-se uma segunda porção de água após a etapa de neutralização; e retirar uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um tempo associado com a etapa de dissolução está em um intervalo de cerca de 20 minutos a cerca de 40 minutos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um tempo associado com a etapa de formar a emulsão é em um intervalo de cerca de 50 minutos para cerca de 70 minutos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um tempo de ciclo do processo de emulsificação de inversão de fase é reduzido por cerca de 1 a cerca de 3 horas em relação a um processo de emulsificação de inversão de fase convencional.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a resina de poliéster compreende um primeiro poliéster amorfo.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que a resina de poliéster compreende adicionalmente um segundo poliéster amorfo.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a resina de poliéster compreende uma resina cristalina.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a primeira porção de agente neutralizante e a segunda porção de agente neutralizante são selecionadas independentemente do grupo consistindo de

hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, organoaminas e suas combinações

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a primeira porção de agente neutralizante é dissolvida na primeira porção de água.

10. Processo de emulsificação de inversão de fase **caracterizado** por compreender:

dissolver uma resina de poliéster amorfo em uma mistura que compreende (1) um solvente orgânico, (2) cerca de um terço de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, a primeira porção de água sendo insuficiente para formar uma emulsão;

neutralizar a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, em que a segunda porção do agente neutralizante compreende a quantidade restante do montante total de agente neutralizante; formar uma emulsão em adicionando-se uma segunda porção de água após a etapa de neutralização; e

retirar uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.

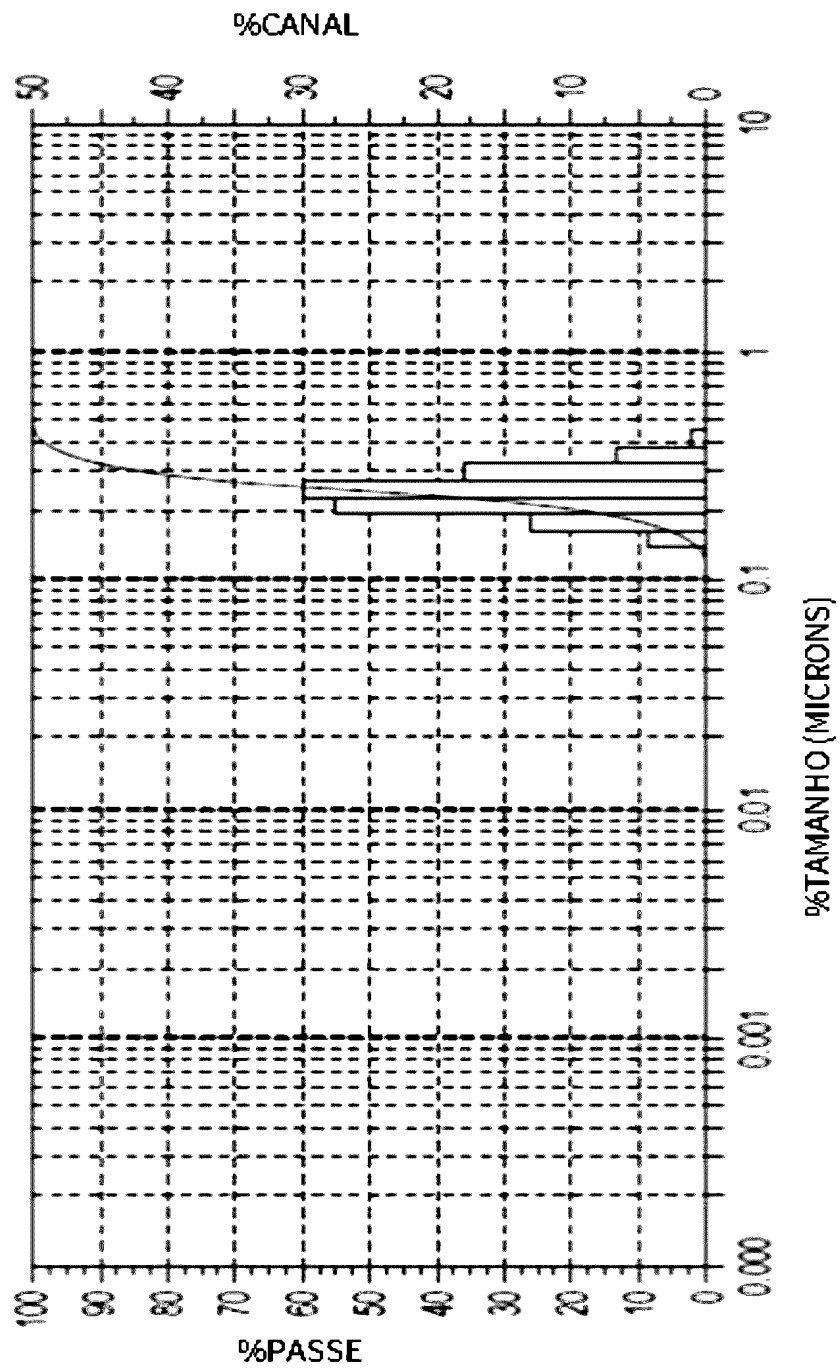


FIG. 1

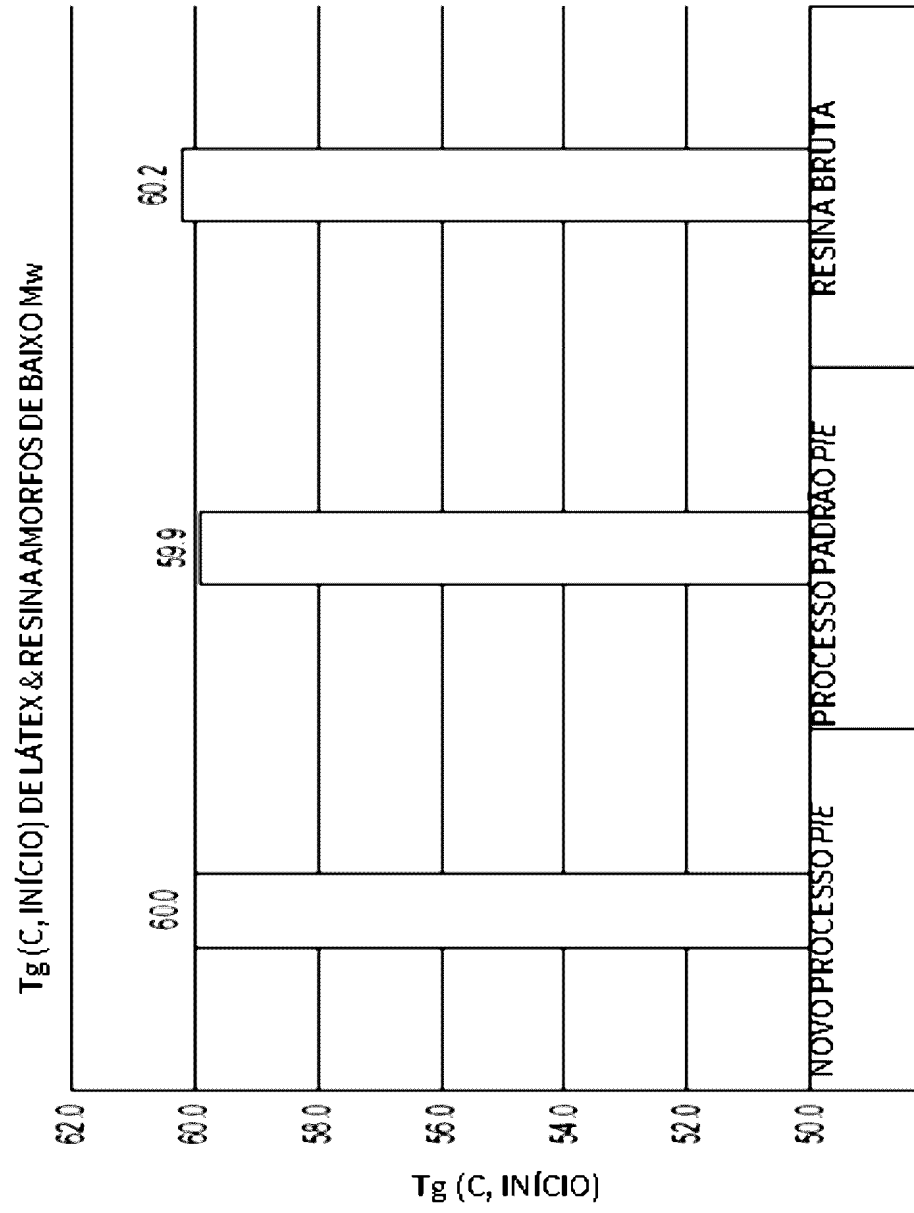


FIG. 2

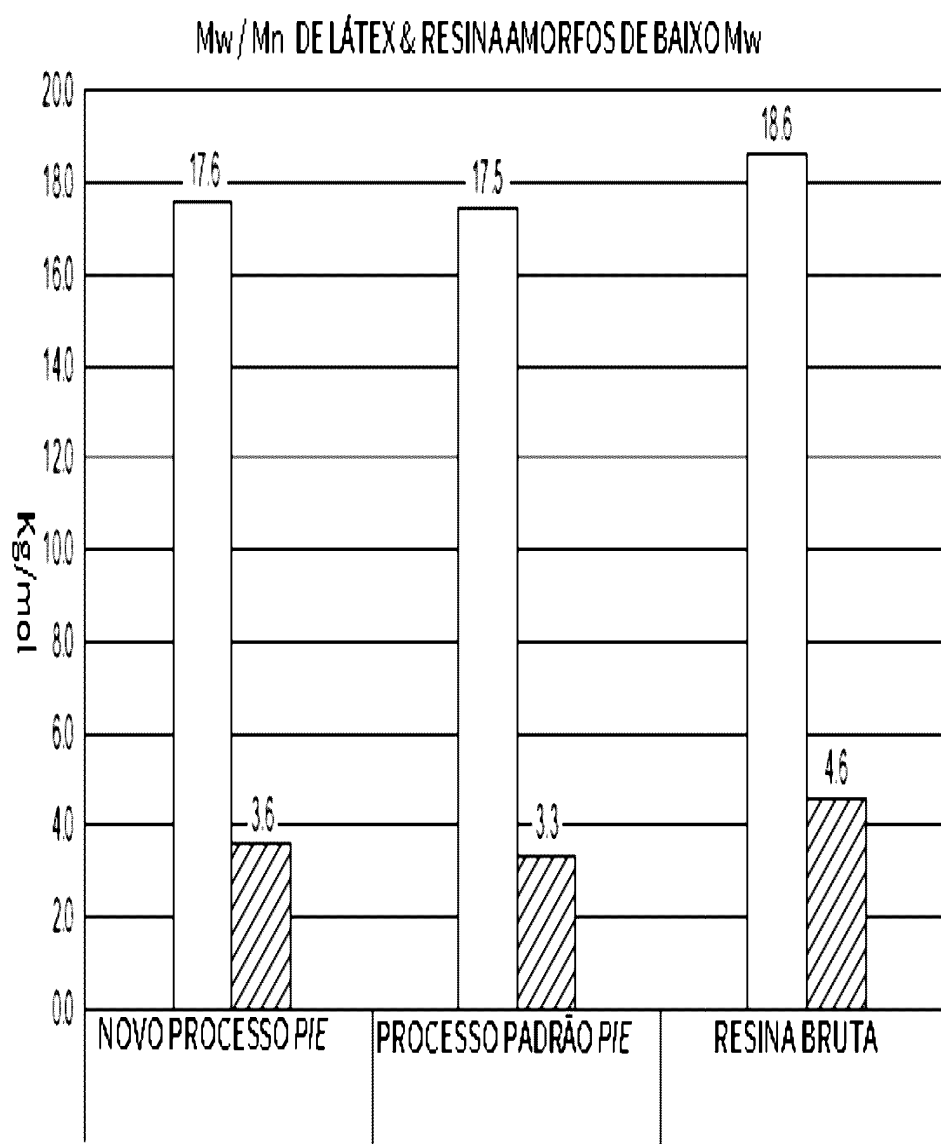


FIG. 3

RESUMO**PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A
PREPARAÇÃO DE EMULSÕES DE POLIÉSTER**

Processo de emulsificação de inversão de fase que inclui dissolver uma resina de poliéster em uma mistura compreendendo (1) um solvente orgânico, (2) uma primeira porção de um montante total de agente neutralizante e (3) uma primeira porção de água, neutralizando a resina de poliéster dissolvida com uma segunda porção de agente neutralizante, a segunda porção do agente neutralizante, incluindo o montante restante do montante total de agente neutralizante, formando uma emulsão pela adição de uma segunda porção de água após a etapa de neutralização e removendo-se uma porção do solvente orgânico da emulsão para prover um látex.