



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

(21) PI 1105467-0 A2



(22) Data de Depósito: 12/12/2011

(43) Data da Publicação: 07/07/2015
(RPI 2322)

(54) Título: EMULSÃO BIOBASEADA LIVRE DE SOLVENTE

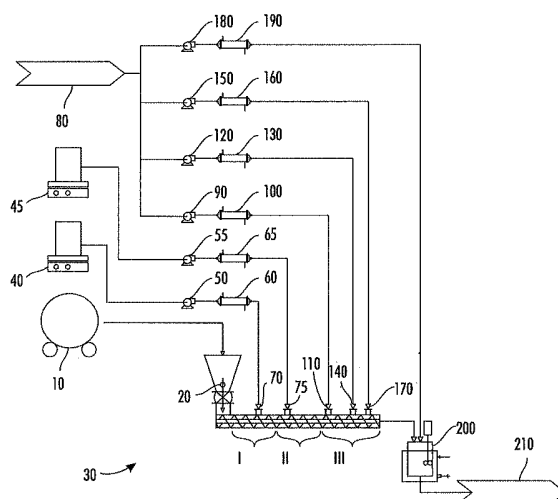
(51) Int.Cl.: C08J3/03; C08L67/00; G03G9/087

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2010 US 12/967,370

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Fumii Higuchi, Guerino G. Sacripante, Santiago Faucher, Shigang S. Qiu

(57) Resumo: EMULSÃO BIOBASEADA LIVRE DE SOLVENTE. A presente invenção refere-se aos processos de extrusão livre de solvente que são descritos como adequados para a formação de látexes de poliéster biobaseados elevados que podem ser utilizados na formação de um toner, bem como outros produtos comerciais.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**EMULSÃO
BIOBASEADA LIVRE DE SOLVENTE**".

CAMPO TÉCNICO

A presente descrição refere-se aos processos de produção de emulsões de resina úteis na produção de toneres. Mais especificamente, processos livres de solvente são produzidos para a produção de resinas bio-baseadas de poliésteres utilizando extrusores.

ANTECEDENTES

Numerosos processos incluem-se na competência daqueles versados na técnica para a preparação de toneres. Agregação de emulsão (EA) é um tal método. Tonerres de agregação de emulsão podem ser usados na formação de imagens eletrofotográficas. Técnicas de agregação de emulsão podem envolver a formação de uma emulsão polímera aquecendo-se um monômero e empreendendo polimerização de emulsão em batelada ou semicontínua, como descrito, por exemplo, na Patente U.S. nº 5.853.943, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Os processos de agregação/coalescência de emulsão para a preparação de toneres são ilustrados em diversas Patentes, tais como Patentes U.S. nºs 5.290.654, 5.278.020, 5.308.734, 5.344.738, 6.593.049, 6.743.559, 6.756.176, 6.830.860, 7.029.817, e 7.329.476, e Publicação de Pedido de Patente U.S. nºs 2006/0216626, 2008/0107989, 2008/0107990, 2008/0236446, e 2009/0047593. As descrições de cada uma das patentes anteriores são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades.

Tonerres de fusão ultrabaixa (ULM) de poliéster EA foram preparados utilizando resinas de poliéster amorfas e cristalinas como ilustrado, por exemplo, na Publicação de Pedido de Patente dos Estados Unidos nº 2008/0153027, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade.

A incorporação destes poliésteres no toner requer que eles sejam primeiro formulados em emulsões preparadas por solventes contendo processos de batelada, por exemplo, emulsificação instantânea de solvente e/ou emulsificação de inversão de fase com base em solvente (PIE), que são

ambos demorados e de alto consumo de energia. Em ambos os casos, grandes quantidades de solventes orgânicos, tais como acetato de etila, cetonas ou álcoois, foram usadas para dissolver as resinas, que podem requerer destilação de energia intensiva subsequente para formar o látexes, e são não benéficos ao meio ambiente.

Emulsões de látex sem solvente foram formadas em um processo em batelada ou extrusão através da adição de uma solução neutralizante, uma solução tensoativa e água a uma resina termicamente amaciada como ilustrado, por exemplo, nas Publicações de Pedido de Patente U.S. nºs 2009/0246680 e 2009/0208864, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades.

Processos melhorados para a preparação de látexes polímeros adequados para uso em um toner permanecem desejados.

SUMÁRIO

A presente descrição provê processos de produção de toneres, e toneres produzidos desse modo. Nas modalidades, um processo da presente descrição inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa biobaseada com um plastificante opcional para formar uma mistura de pré-mistura; neutralizar a mistura de pré-mistura com um agente neutralizante; contatar a mistura de pré-mistura com um tensoativo; misturar por fusão a mistura de pré-mistura; contatar a mistura misturada derretida com água desionizada para formar uma emulsão óleo em água possuindo um látex; e revestir o látex.

Em outras modalidades, um processo da presente descrição inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa biobaseada derivada pelo menos em parte de um material tal como óleos vegetais de triglicerídeo natural, óleos de planta fenólicos, e combinações dos mesmos, com um plastificante opcional em uma primeira seção de um extrusor para formar uma mistura de resina; neutralizar a mistura de resina em uma segunda seção do extrusor com um agente neutralizante tal como hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio,

piperazina, tris-hidroximetil-aminometano, e combinações dos mesmos; contatar a mistura de resina com um tensoativo no extrusor; misturar por fusão a mistura de resina no extrusor; contatar a mistura misturada derretida com água desionizada para formar uma emulsão óleo em água possuindo um
5 látex no extrusor; e revestir o látex do extrusor.

Ainda em outras modalidades, um processo da presente descrição inclui contatar pelo menos uma resina de poliéster biobaseada incluindo componentes tais como um diol de dímero graxo, um diácido de dímero graxo, D-isosorbida, L-tirosina, ácido glutâmico, e combinações dos mesmos,
10 com uma resina de poliéster amorfa e um plastificante opcional em um extrusor para formar uma mistura de resina; neutralizar a mistura de resina no extrusor com um agente neutralizante; contatar a mistura de resina no extrusor com um tensoativo; misturar por fusão a mistura de resina no extrusor; contatar a mistura misturada derretida com água desionizada no extrusor
15 para formar uma emulsão óleo em água possuindo um látex; revestir o látex do extrusor; contatar o látex com uma resina cristalina opcional, um corante opcional, e uma cera opcional para formar uma segunda mistura; agregar a mistura para formar partículas; ajustar o pH da mistura para cerca de 3 a cerca de 10 para interromper o desenvolvimento das partículas; coalescer as
20 partículas em um pH de cerca de 5 a cerca de 8 para formar partículas de toner; e revestir as partículas do toner.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um diagrama esquemático de um extrusor para a preparação de um látex de resina biobaseada, de acordo com as modalidades da presente descrição;
25

a figura 2 é um gráfico mostrando a distribuição de tamanho da partícula de uma emulsão formada no exemplo 1 da presente descrição;

a figura 3 é um gráfico mostrando a distribuição de tamanho da partícula de uma emulsão formada no exemplo 2 da presente descrição;

30 a figura 4 é um gráfico mostrando a distribuição de tamanho da partícula de uma emulsão formada no exemplo 3 da presente descrição; e

a figura 5 é um gráfico mostrando a distribuição de tamanho da

partícula de uma emulsão formada no exemplo 4 da presente descrição.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Para fazer um toner EA, processos convencionais usando resinas biobaseadas incluem primeiro converter a resina em uma dispersão aquosa (látex). Entretanto, a biorresina é apenas solúvel em solventes orgânicos, tal como diclorometano, e pode apenas ser emulsificada por meio de um processo instantâneo de solvente com o uso de um tensoativo como um estabilizador em escala de laboratório. Entretanto, o processo de emulsificação instantânea de solvente utiliza uma relação de 10 para 1 de solvente para resina, com uma produção de baixa batelada de menos do que 15% de teor de sólido. No processo de remoção de solvente, uma grande quantidade de solvente necessita ser evaporada no final da emulsificação, que leva um longo tempo para terminar. Além disso, o uso de solvente orgânico tóxico é uma preocupação ambiental, e o processo de solvente não pode ser aplicado em uma escala de produção.

A presente descrição provê uma nova formulação e processo para a emulsificação de resinas biobaseadas para formar partículas de nanoescalas dispersas em água (látex) sem o uso de solventes orgânicos por um processo de extrusão. Produtos biobaseados, como usados aqui, nas modalidades, incluem produtos comerciais e/ou industriais (diferente de alimento ou alimentação) que podem ser compostos, no todo em parte significativo, de produtos biológicos ou materiais agrícolas domésticos renováveis (incluindo materiais de planta, animal, ou marinhos) e/ou materiais de silvicultura como definido pelo U.S. Office of the Federal Environmental Executive.

Como observado acima, o látex da presente descrição e o processo para sua produção são livres de solvente e, portanto, não existe nenhum traço de solvente presente no látex, visto que nenhum é usado para sua produção. A emulsão resultante pode em seguida ser usada para formação de um toner, tinta, pó, revestimento, aditivo de composição para produtos farmacêuticos, encapsulante para um fármaco, adesivo, ou aditivo alimentar. Nas modalidades, o processo para a produção da emulsão pode ser

um processo contínuo.

Nas modalidades, um processo da presente descrição, que emulsifica uma biorresina no látex, inclui os seguintes: misturar a biorresina com um tensoativo (tal como sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (SDBS), sulfato de laurila de sódio (SLS), ou combinações dos mesmos, e um neutralizante como hidróxido de sódio (NaOH), piperazina, ou combinações dos mesmos, para formar uma mistura; misturar por fusão da mistura acima em um extrusor; emulsificar a mistura por fusão injetando água desionizada no extrusor; e diluir a mistura com água desionizada.

As propriedades desejadas da bioemulsão (tamanho de partícula e teor de sólidos) podem ser obtidas ajustando a concentração do tensoativo e neutralizante. A qualidade da emulsão pode ser afetada por parâmetros de processo tais como a velocidade do extrusor, taxa de alimentação de material, perfil de temperatura do extrusor, e posição do bico de injeção.

O processo da presente descrição pode ser contínuo, desse modo, realçando a eficiência do processo.

Resinas

Qualquer resina pode ser utilizada na formação de emulsão de látex da presente descrição. Nas modalidades, as resinas podem ser uma resina amorfa, uma resina cristalina, e/ou uma combinação das mesmas. Em outras modalidades, a resina pode ser uma resina de poliéster, incluindo as resinas descritas nas Patentes U.S. nºs 6.593.049 e 6.756.176, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades. Resinas adequadas podem também incluir uma mistura de uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina como descrito na Patente U.S. nº 6.830.860, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade.

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

nodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, e similares, incluindo seus isômeros estruturais. O diol alifático pode ser, por exemplo, utilizado em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 55 por cento em mol, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 53 por cento em mol, e um segundo diol pode ser utilizado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol, nas modalidades de cerca de 1 a cerca de 4 por cento em mol da resina.

Exemplos de diácidos orgânicos ou diésteres incluindo diácidos de vinila ou diésteres de vinila selecionados para a preparação das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, fumarato de dimetila, itaconato de dimetila, cis, 1,4-diacetóxi-2-buteno, fumarato de dietila, maleato de dietila, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido dicarboxílico de ciclo-hexano, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mesmos. O ácido orgânico pode ser utilizado em uma quantidade, por exemplo, nas modalidades de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em mol, nas modalidades de cerca de 42 a cerca de 52 por cento em mol, nas modalidades de cerca de 45 a cerca de 50 por cento em mol, e um segundo diácido pode ser utilizado em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em mol da resina.

Exemplos de resinas cristalinas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poli-isobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, polipropileno, misturas dos mesmos, e similares. Resinas cristalinas específicas podem ser com base em poliéster, tal como poli(etileno-adipato), poli(propileno-adipato), poli(butileno-adipato), poli(pentileno-adipato), poli(hexileno-adipato), poli(octileno-adipato), poli(etileno-succinato), poli(propileno-succinato), poli(butileno-succinato), poli(pentileno-succinato), poli(hexileno-succinato), poli(octileno-succinato), poli(etileno-sebacato), poli(propileno-sebacato), poli(butileno-

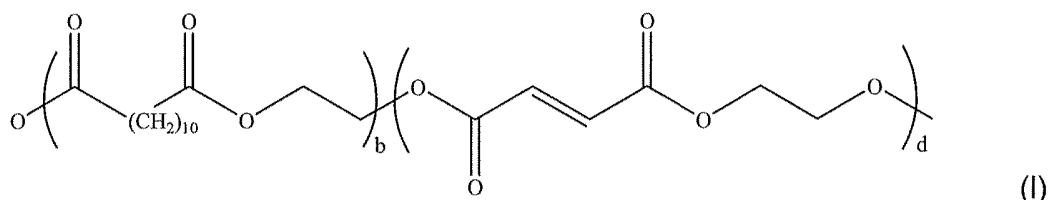
sebacato), poli(pentileno-sebacato), poli(hexileno-sebacato), poli(octileno-sebacato), poli(decileno-sebacato), poli(decileno-decanoato), poli(etileno-decanoato), poli(etileno dodecanoato), poli(nonileno-sebacato), poli(nonileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-sebacato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-decanoato), copoli(etileno-fumarato)-copoli(etileno-dodecanoato), copoli(2,2-dimetilpropano-1,3-diol-decanoato)-copoli(nonileno-decanoato), poli(octileno-adipato). Exemplos de poliamidas incluem poli(etileno-adipamida), poli(propileno-adipamida), poli(butilenos-adipamida), poli(pentileno-adipamida), poli(hexileno-adipamida), poli(octileno-adipamida), poli(etileno-succinimida), e poli(propileno-sebecamida). Exemplos de poli-imidas incluem poli(etileno-adipimida), poli(propileno-adipimida), poli(butileno-adipimida), poli(pentileno-adipimida), poli(hexileno-adipimida), poli(octileno-adipimida), poli(etileno-succinimida), poli(propileno-succinimida), e poli(butileno-succinimida).

15 A resina cristalina pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 50 por cento, ou cerca de 5 a cerca de 35 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, ou cerca de 50°C a cerca de 90°C. A resina cristalina pode ter um peso molecular médio numérico (M_n), quando avaliada por cromatografia de permeação de gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000, ou cerca de 2.000 a cerca de 25.000, e um peso molecular médio de peso (M_w), por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000, ou cerca de 3.000 a cerca de 80.000, como determinado por Cromatografia de Permeação por Gel usando padrões de poliestireno. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da resina cristalina pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, ou cerca de 3 a cerca de 4.

30 Catalisadores de policondensação que podem ser utilizados na formação dos poliésteres cristalinos incluem titanatos de tetra-alquila, óxidos de dialquiltina tais como óxido de dibutiltina, tetra-alquiltinas tal como dilaurato de dibutiltina, e hidróxidos de óxido de dialquiltina tais como hidróxido de óxido de butiltina, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de dialquila,

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

- 5 Resinas cristalinas adequadas que podem ser utilizadas, opcionalmente em combinação com uma resina amorfa como descrito abaixo, incluem aquelas descritas na Publicação de Pedido de Patente U.S.nº 2006/0222991, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade. Nas modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina formada de etileno glicol e uma mistura de comonômeros de ácido dodecanoico e ácido fumárico com a seguinte fórmula:
- 10



- em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000. Nas modalidades, uma resina cristalina adequada pode incluir uma resina formada de monômeros de ácido dodecanoico e 1,9-nonanodiol.
- 15

- Nas modalidades, as resinas utilizadas de acordo com a presente descrição podem também incluir resinas amorfas biobaseadas. Como usado aqui, uma resina biobaseada é uma resina ou formulação de resina derivada de uma fonte biológica tal como óleos vegetais em vez de petroquímicos. Como polímeros renováveis com baixo impacto ambiental, suas principais vantagens são que eles reduzem a confiança em recursos limitados de petroquímicos; eles sequestram o carbono da atmosfera. Uma biorresina inclui, nas modalidades, por exemplo, uma resina em que pelo menos uma porção da resina é derivada de um material biológico natural, tal como animal, planta, combinações dos mesmos, e similares. Nas modalidades, pelo menos uma porção da resina pode ser derivada de materiais tais como óleos vegetais de triglicérideo natural (por exemplo, óleo de semente de colza, óleo de soja, óleo de girassol) ou óleos de planta fenólicos tais como líquido de casca de castanha de caju (CNSL), combinações dos mesmos, e
- 20
- 25

similares. Resinas amorfas biobaseadas adequadas incluem poliésteres, poliamidas, poli-imidas, poli-isobutiratos, e poliolefinas, combinações dos mesmos, e similares. Em algumas modalidades, as resinas biobaseadas são também biodegradáveis.

5 Exemplos de resinas poliméricas biobaseadas amorfas que podem ser utilizadas incluem poliésteres derivados de monômeros incluindo um diácido de dímero graxo ou diol de óleo de soja, D-isosorbida, e/ou aminoácidos tais como L-tirosina e ácido glutâmico como descrito nas Patentes U.S. nºs 5.959.066, 6.025.061, 6.063.464, e 6.107.447, e Publicação de Pedido de Patente U.S. nº 2008/0145775 e 2007/0015075, as descrições de
10 cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades. Combinações dos anteriores podem ser utilizadas nas modalidades. Resinas biobaseadas amorfas adequadas incluem aquelas comercialmente disponíveis de Advanced Image Resources, sob o nome comercial
15 BIOREZ[®] 13062, BIOREZ[®] 15062, e BIOREZ[®] AIR-64-116. Nas modalidades, uma resina polimérica biobaseada amorfa adequada que pode ser utilizada pode incluir um diácido de dímero de óleo de soja, isosorbida (que pode ser obtido de amido de milho), com o restante da resina polimérica biobaseada amorfa sendo ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico (CHDA) e/ou tereftalato de dimetila (DMT). Nas modalidades, a resina polimérica biobaseada
20 pode incluir isosorbida e ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico.

Nas modalidades, uma resina biobaseada amorfa adequada pode ter uma temperatura de transição de vidro de cerca de 45°C a cerca de 70°C, ou cerca de 50°C a cerca de 65°C, um peso molecular médio de peso
25 (Mw) de cerca de 2.000 a cerca de 200.000, nas modalidades de cerca de 5.000 a cerca de 100.000, um peso molecular médio numérico (Mn) quando avaliada por cromatografia de permeação de gel (GPC) de cerca de 1.000 a cerca de 10.000, ou cerca de 2.000 a cerca de 8.000, uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de cerca de 2 a cerca de 20, ou cerca de 3 a cerca
30 de 15, e uma viscosidade a cerca de 130°C de cerca de 10 Pa*S a cerca de 100000 Pa*S, ou cerca de 50 Pa*S a cerca de 10000 Pa*S.

A resina biobaseada amorfa pode estar presente, por exemplo,

em quantidades de cerca de 1 a cerca de 95 por cento em peso, ou cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso dos componentes do toner, embora a quantidade de resina biobaseada amorfa possa estar fora destas faixas.

5 Nas modalidades, a resina de poliéster biobaseada amorfa pode ter um tamanho de partícula de cerca de 50 nm a cerca de 500 nm, ou cerca de 75 nm a 300 nm em diâmetro.

10 Nas modalidades, partículas de resina de látex adequadas podem incluir uma ou mais das resinas cristalinas acima descritas, e uma ou mais resinas biobaseadas amorfas, tais como uma resina BIOREZ[®] descrita aqui.

Uma, duas, ou mais resinas podem ser usadas. Nas modalidades, onde uma ou mais resinas são usadas, as resinas podem ser em qualquer relação adequada (por exemplo, relação de peso) tal como, por exemplo, de cerca de 1% (primeira resina)/99% (segunda resina) a cerca de 99% (primeira resina)/ 1% (segunda resina), ou cerca de 4% (primeira resina)/96% (segunda resina) a cerca de 96% (primeira resina)/4% (segunda resina), embora a relação de pesos fora destas faixas possa ser utilizada. Onde a resina núcleo inclui uma resina cristalina, uma resina amorfa biobaseada, e outra resina amorfa, a relação de peso das três resinas pode ser de
15 (primeira resina)/ 1% (segunda resina), ou cerca de 4% (primeira resina)/96% (segunda resina) a cerca de 96% (primeira resina)/4% (segunda resina), embora a relação de pesos fora destas faixas possa ser utilizada. Onde a resina núcleo inclui uma resina cristalina, uma resina amorfa biobaseada, e outra resina amorfa, a relação de peso das três resinas pode ser de
20 cerca de 98% (resina amorfa) : 1% (resina cristalina): 1% (resina amorfa biobaseada), a cerca de 0% (resina amorfa) : 15% (resina cristalina): 85% (resina amorfa biobaseada).

25 Nas modalidades, a resina pode ser formada por métodos de polimerização por condensação. Em outras modalidades, a resina pode ser formada por métodos de polimerização de emulsão.

Plastificante

30 Nas modalidades, um plastificante pode ser adicionado às resinas descritas acima. O plastificante pode ser usado para amaciar a resina para uma viscosidade adequada para passagem através de um extrusor. A resina amaciada pode ser suficientemente viscosa a fim de não ser de fluxo livre em temperatura ambiente, porém suficientemente flexível para ser misturada pelo extrusor. A viscosidade complexa da resina amaciada, algumas vezes

referida aqui, nas modalidades, como uma mistura de pré-mistura, pode ser de cerca de 10 Pa*S a cerca de 1,000 Pa*S a cerca de 130°C, nas modalidades, de cerca de 50 Pa*S a cerca de 500 Pa*S. A viscosidade complexa da mistura de resina de pré-mistura pode ser avaliada usando qualquer reômetro adequado. Por exemplo, um disco de amostra de 25 mm pode ser preparado moldando-se cerca de 0,5 gramas de mistura de pré-mistura sob uma pressão de cerca de 4536 Kg (10,000 lbs) e a resposta de viscosidade complexa em várias temperaturas e taxas de cisalhamento podem ser determinados usando um reômetro de placa paralela tal como a Rheometric Scientific Corporation Model ARES.

Nas modalidades, ceras podem ser usadas como plastificantes para amaciamento da resina. A cera pode ser fornecida em uma dispersão de cera, que pode incluir um único tipo de cera ou uma mistura de duas ou mais ceras diferentes. Quando incluída, a cera pode estar presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso, ou cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso da resina.

Ceras que podem ser utilizadas incluem ceras tendo, por exemplo, um peso molecular médio de peso de cerca de 500 a cerca de 20.000, nas modalidades de cerca de 1.000 a cerca de 10.000. Ceras plastificantes adequadas incluem ceras de éster obtidas de ácido graxo elevado e álcool superior, tal como estearato de esterila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalentes, tais como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de glicérideo, diestearato de glicérideo, e pentaeritritol tetra beenato; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitano, tais como monoestearato de sorbitano, e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tais como estearato de colestera. Outras ceras plastificantes adequadas incluem ceras funcionalizadas tendo aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550[®], SUPERSLIP 6530[®] disponível de Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo,

POLIFLUO 190[®], POLIFLUO 200[®], POLISILK 19[®], POLISILK 14[®] disponível de Micro Powder Inc., ceras de amidas, mistas fluoradas, tais como ceras funcionalizadas por amida polar alifática; ceras alifáticas incluindo ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, por exemplo, MICROSPERSION 19[®] disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quartenários, ácidos carboxílicos ou emulsões polímeras acrílicas, por exemplo, JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®], e 538[®], todos disponíveis de SC Johnson Wax, e poli-propilenos e polietilenos clorados, disponíveis de Allied Chemical, Petrolite Corporation, e/ou SC Johnson Wax. Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas nas modalidades.

Nas modalidades, se a resina de poliéster for uma resina amorfa biobaseada, uma resina de poliéster cristalina pode ser usada como um plastificante, que diminui a temperatura de amaciamento da resina amorfa de modo que, em temperaturas próximas ao ponto de ebulição de água, a viscosidade da mistura fundida seja baixa o suficiente para formar uma emulsão.

Agente Neutralizante

Nas modalidades, a resina pode ser pré-misturada com uma base fraca ou agente neutralizante. Nas modalidades, a base pode ser contactada com a resina como um sólido ou em uma solução aquosa. A resina e o agente neutralizante podem ser simultaneamente alimentados através de um processo de coalimentação, que pode controlar precisamente a taxa de alimentação tanto da base quanto da resina no extrusor durante todo o processo, e que podem, em seguida, ser misturados por fusão seguida por emulsificação. A utilização deste processo permite o controle da concentração de base e um processo mais eficiente. A coalimentação pode permitir a capacidade de repetição e estabilidade, e reduzir os resíduos de partida iniciais.

Nas modalidades, o agente neutralizante pode ser usado para neutralizar grupos ácidos nas resinas, então, um agente neutralizante aqui pode também ser referido como um "agente de neutralização básico". Qualquer reagente de neutralização básico adequado pode ser usado, de acordo com a presente descrição. Nas modalidades, agentes de neutralização bási-

cos adequados pode incluir tanto agentes básicos inorgânicos quanto agentes básicos orgânicos. Agentes básicos adequados podem incluir hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio, combinações dos mesmos, e similares. Agentes básicos adequados podem também incluir compostos monocíclicos e compostos policíclicos tendo pelo menos um átomo de nitrogênio, tal como, por exemplo, aminas secundárias, que incluem aziridinas, azetidinas, piperazinas, piperidinas, piridinas, biperidinas, terpiridinas, di-hidropiridinas, morfollinas, N-alquil-morfollinas, 1,4-diazabicciclo[2.2.2]octanos, 1,8-diazabiccicloundecanos, 1,8-diazabiccicloundecenos, pentilaminas dimetiladas, pentilaminas trimetiladas, pirimidinas, pirróis, pirrolidinas, pirrolidinonas, indóis, indollinas, indanonas, benzindazonas, imidazóis, benzimidazóis, imidazolonas, imidazolinas, oxazóis, isoxazóis, oxazolinas, oxadiazóis, tiadiazóis, carbazóis, quinollinas, isoquinollinas, naftiridinas, triazinas, triazóis, tetrazóis, pirazóis, pirazolinas, e combinações dos mesmos. Nas modalidades, os compostos monocíclicos e policíclicos podem ser não substituídos ou substituídos em qualquer posição de carbono no anel. Outros agentes básicos usados como um neutralizante incluem, por exemplo, tris-hidroximetil-aminometano.

20 O agente básico pode ser utilizado como um sólido tal como, por exemplo, flocos de hidróxido de sódio, de modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,001% em peso a 50% em peso, cerca de 0,01% em peso a cerca de 25% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a 5% em peso da resina.

25 Como observado acima, o agente de neutralização básico pode ser adicionado a uma resina possuindo grupos ácidos. A adição do agente de neutralização básico pode, desse modo, aumentar o pH de uma emulsão incluindo uma resina possuindo grupos ácido para um pH de cerca de 5 a cerca de 12, nas modalidades, de cerca de 6 a cerca de 11. A neutralização dos grupos ácido pode, nas modalidades, realçar a formação da emulsão.

30 Tensoativos

Nas modalidades, o processo da presente descrição pode incluir

a adição de um tensoativo, antes ou durante a mistura por fusão, à resina em uma temperatura elevada. Nas modalidades, um tensoativo sólido pode ser coalimentado com a resina e o agente neutralizante no extrusor. Nas modalidades, um tensoativo sólido pode ser adicionado à resina e o agente

5 neutralizante para formar uma mistura de pré-mistura antes da mistura por fusão. Quando utilizada, uma emulsão de resina pode incluir um, dois, ou mais tensoativos. Os tensoativos podem ser selecionados de tensoativos iônicos e tensoativos não iônicos. Tensoativos aniônicos e tensoativos catiônicos são abrangidos pelo termo "tensoativos iônicos". Nas modalidades, o

10 tensoativo pode ser adicionado como um sólido ou como uma solução com uma concentração de cerca de 5% a cerca de 100% (tensoativo puro) em peso, nas modalidades, de cerca de 10% a cerca de 95% em peso. Nas modalidades, o tensoativo pode ser utilizado de modo que ele esteja presente em uma quantidade de cerca de 0,01% a cerca de 20% em peso da resina,

15 nas modalidades, de cerca de 0,1% a cerca de 16% em peso da resina, nas modalidades, de cerca de 1% a cerca de 14% em peso da resina.

Tensoativos aniônicos que podem ser utilizado incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (SDBS), sulfato de laurila de sódio (SLS), sulfato de dodecilnaftaleno

20 de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos tais como ácido abítico disponível de Aldrich, NEOGEN R[®], NEOGEN SC[®] obtido de Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos adequados incluem, nas modalidades, DOWFAX[®] 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido de The Dow Chemical Company, e/ou

25 TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfanatos de dodecilbenzeno de sódio ramificados (SDBS). Combinações destes tensoativos e qualquer um dos tensoativos aniônicos anteriores podem ser utilizados nas modalidades.

Exemplos dos tensoativos catiônicos, que são de modo geral

30 positivamente carregados, incluem, por exemplo, cloreto de amônio de alquilbenzil dimetila, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo

de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de piridínio de cetila, C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetil brometo de amônio, sais de haleto de polioxietil-alquilaminas quartenizadas, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, MIRAPOL[®] e ALKAQUAT[®], disponível de Alkaril Chemical Company, 5 SANIZOL[®] (cloreto de benzalcônio), disponível de Kao Chemicals, e similares, e misturas dos mesmos.

Exemplos de tensoativos não iônicos que podem ser utilizados para os processos ilustrados aqui incluem, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, 10 dróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi poli (etileno) etanol, disponíveis de Rhone-Poulenc as IGEPAL CA-210[®], IGEPAL 15 CA-520[®], IGEPAL CA-720[®], IGEPAL CO-890[®], IGEPAL CO-720[®], IGEPAL CO-290[®], IGEPAL CA-210[®], ANTAROX 890[®] e ANTAROX 897[®]. Outros exemplos de tensoativos não iônicos adequados pode incluir um copolímero de bloqueio de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, nas modalidades 20 SYNPERONIC PE/F 108. Combinações destes tensoativos e qualquer um dos tensoativos anteriores podem ser utilizados nas modalidades.

Processamento de mistura de resina

Como observado acima, o presente processo inclui misturar por fusão uma mistura em um extrusor em uma temperatura elevada contendo 25 uma resina biobaseada, um plastificante opcional, um tensoativo sólido ou aquoso, um agente neutralizante. A temperatura elevada pode ser de cerca de 30°C a cerca de 200°C, cerca de 50°C a cerca de 150°C, ou cerca de 70°C a cerca de 100°C. Nas modalidades, o processo da presente descrição pode ser contínuo.

30 Voltando à figura 1, a mistura por fusão da resina pode ser conduzida em um extrusor 30, que pode ser um extrusor de coação dupla, um misturador tal como um misturador Haake, um reator de batelada, ou qual-

quer outro dispositivo capaz de misturar intimamente materiais viscosos para criar misturas quase homogêneas. A agitação, embora não necessária, pode ser utilizada para realçar a formulação do látex. Qualquer dispositivo de agitação adequado pode ser utilizado. Nas modalidades, a agitação pode ser a

5 de cerca de 10 revoluções por minuto (rpm) a cerca de 5,000 rpm, nas modalidades de cerca de 20 rpm a cerca de 2,000 rpm, nas modalidades de cerca de 50 rpm a cerca de 1,000 rpm. A agitação não precisa ser em uma velocidade constante e pode ser variada. Por exemplo, quando o aquecimento da mistura torna-se mais uniforme, a taxa de agitação pode ser au-

10 mentada.

Mais do que uma resina pode ser utilizada na formação do látex. Como observado acima, a resina pode ser uma resina amorfa biobaseada, uma resina cristalina, ou uma combinação das mesmas. Nas modalidades, a resina pode ser uma resina amorfa e a temperatura elevada pode ser uma

15 temperatura acima da temperatura de transição de vidro da resina amorfa. Nas modalidades, a resina pode ser uma resina cristalina e a temperatura elevada pode ser uma temperatura acima do ponto de fusão da resina cristalina. Em outras modalidades, a resina pode ser uma mistura de resinas amorfas e cristalinas e a temperatura pode ser acima da temperatura de transição de vidro da mistura.

20

Nas modalidades, a resina, o plastificante e o agente neutralizante podem ser pré-misturados antes da mistura por fusão. Nas modalidades, a resina e o plastificante podem ser misturados em um tambor

10 durante cerca de 10 minutos a cerca de 60 minutos, ou cerca de 15 minutos a

25 cerca de 30 minutos, em uma velocidade de rotor de cerca de 1 rotação por minuto (rpm) a cerca de 20 rpm, ou cerca de 5 rpm a cerca de 15 rpm, para preparar uma mistura de pré-mistura.

A mistura de resina de pré-mistura é alimentada através de um alimentador giratório

20 acoplado ao extrusor 30. A mistura de resina de pré-

30 mistura pode ser coalimentada no extrusor 30 com um agente neutralizante na forma de sólido, tal como flocos ou péletes sendo alimentados através de um alimentador separado (não mostrado). Se o agente neutralizante for usa-

do em uma solução aquosa, o agente neutralizante dissolvido pode ser pré-misturado com o tensoativo e água em um vaso 45 e coalimentado através de uma bomba 55 para porta de injeção do extrusor 75 ou alimentada separadamente para a porta de injeção 75. O agente neutralizante pode ser alimentado em uma taxa de modo que ele esteja em uma concentração de cerca de 0,2% em peso a cerca de 5% em peso da resina, nas modalidades, de cerca de 0,4% em peso a cerca de 2% em peso da resina. A concentração dos componentes é fornecida em vez das taxas para obter a composição desejada, visto que as taxas de fluxo e alimentação podem variar com a escala do equipamento de processamento (por exemplo, extrusor 30).

Nas modalidades, um tensoativo sólido pode ser utilizado e coalimentado com a resina no extrusor depósito alimentador. O tensoativo pode ser adicionado à composição de resina antes, durante, ou depois da mistura por fusão e antes, durante, ou após a adição do agente neutralizante. Alternativamente, o tensoativo pode ser em uma solução aquosa. Mais especificamente, quando a mistura da resina de pré-mistura atravessa o extrusor 30, uma solução do tensoativo pode ser alimentada na porta 75 de injeção do extrusor, do vaso 45 por meio da bomba de diafragma 55 e aquecida por meio do permutador de calor 65. Se um agente neutralizante sólido for utilizado, a água em solução tensoativa ativa o agente neutralizante ao mesmo tempo em que o tensoativo é misturado por fusão com a resina para produzir uma mistura homogênea da resina neutralizada. O tensoativo é alimentado em uma taxa de modo que ele esteja em uma concentração de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da resina, nas modalidades, de cerca de 2% em peso a cerca de 15% em peso da resina.

Nas modalidades, um plastificante pode ser injetado diretamente no extrusor 30 para misturar a resina e o plastificante no extrusor 30, desse modo, eliminando a necessidade de pré-mistura. O plastificante pode ser alimentado através de uma porta de injeção do extrusor 70, de um vaso 40 por meio da uma bomba de diafragma 50 e aquecido por meio de permutador de calor 60. O plastificante pode ser injetado em uma taxa de modo que ele esteja em uma concentração de cerca de 1% em peso a cerca de 100%

em peso da resina, nas modalidades, de cerca de 10% em peso a cerca de 50% em peso da resina. A porta de injeção 70 pode ser disposta em uma primeira seção I do extrusor 30, que age como uma zona de fusão, antes da porta de injeção 75, que fornece a solução tensoativa. A porta de injeção 75
5 pode ser disposta em uma segunda seção II subsequente à primeira seção, de modo que o tensoativo seja adicionado à mistura após o plastificante ter sido misturado com a resina no extrusor 30. Nas modalidades, as portas de injeção 70 e 75 podem ser dispostas na mesma seção, por exemplo, a primeira seção, no extrusor 30 de modo que o plastificante e tensoativo sejam
10 alimentados simultaneamente.

Formação de emulsão

Uma vez que a resina, o plastificante, o agente neutralizante e tensoativo são misturados por fusão, a mistura de dispersão resultante pode ser contactada com água para formar uma emulsão de látex óleo em água.
15 Por exemplo, água desionizada (DIW) pode ser adicionada para formar um látex com um teor de sólidos de cerca de 5% a cerca de 50%, nas modalidades, de cerca de 10% a cerca de 40%. Nas modalidades, as temperaturas de água podem ser de cerca de 20°C a cerca de 110°C, nas modalidades, de cerca de 60°C a cerca de 100°C.

20 O contato entre a água e a mistura de resina pode ser obtido por meio das portas de injeção de água no extrusor. Como mostrado na figura 1, quando a mistura de resina misturada por fusão atravessa o extrusor 30, a DIW pré-aquecida pode ser adicionada em três portas subsequentes 110, 140, e 170 na seção III do extrusor 30. A DIW pode ser armazenada em um
25 tanque 80 e ser alimentada às portas de injeção do extrusor 110, 140, e 170 por meio das bombas de diafragma 90, 120, e 150. A DIW é aquecida por meio de permutadores de calor 100, 130, e 160, respectivamente.

A adição de água é vantajosa de modo que a formação de uma emulsão óleo em água possa ser gradual, garantindo que os materiais conti-
30 nuem a se misturar em vez de separarem a fase, e para otimizar a formação de emulsão no extrusor. Nas modalidades, as portas podem injetar água desionizada pré-aquecida no extrusor em taxas de cerca de 1 g/minutos a

cerca de 400 g/minutos, nas modalidades, de cerca de 5 g/minuto a cerca de 200 g/minuto, de modo que o teor de sólidos final do látex seja de cerca de 10% a cerca de 40%, nas modalidades, de cerca de 15% a cerca de 35%.

5 O produto que sai do extrusor pode incluir uma corrente de látex que é coletada em um tanque 200 seguido por corrente com agitação suave com DIW adicional alimentada do tanque 80 para obter o teor de sólidos do produto final desejado, por meio de uma bomba de diafragma 180 e aquecido por meio de permutador de calor 190. Uma vez que o látex desejado é obtido, o látex é descartado como uma corrente de látex 210 para armaze-
10 nagem e uso posterior no processo de agregação/coalescência descrito abaixo.

O tamanho de partícula da emulsão de látex formada pode ser controlado pela taxa de concentração de plastificante, tensoativo e/ou agente neutralizante para resina de poliéster. A concentração de sólidos do látex
15 pode ser controlada pela relação da mistura de resina à água.

De acordo com a presente descrição, descobriu-se que os processos aqui podem produzir partículas de resina biobaseada emulsificadas.

As partículas de resina emulsificadas no meio aquoso podem ter um tamanho de cerca de 1500 nm ou menos, tal como de cerca de 10 nm a
20 cerca de 1200 nm, cerca de 30 nm a cerca de 1.000 nm. A distribuição de tamanho de partícula de um látex da presente descrição pode ser de cerca de 60 nm a cerca de 300 nm, nas modalidades, de cerca de 125 nm a cerca de 250 nm. O teor não refinado do látex da presente descrição pode ser de cerca de 0% em peso a cerca de 1% em peso, nas modalidades, de cerca
25 de 0,1% em peso a cerca de 0,5% em peso. Os teores sólidos do látex da presente descrição podem ser de cerca de 5% em peso a cerca de 75% em peso, nas modalidades, de cerca de 30% em peso a cerca de 50% em peso.

Seguindo a emulsificação, o tensoativo adicional, a água, e/ou agente neutralizante pode opcionalmente ser adicionado para diluir a emul-
30 são, embora isto não seja requerido. Seguindo a emulsificação, a emulsão pode ser resfriada para temperatura ambiente, por exemplo, de cerca de 20°C a cerca de 25°C.

Vários benefícios podem ser obtidos utilizando os processos da presente descrição. Por exemplo, o processo, a formulação, e material descritos aqui: é um látex livre de solvente derivado de uma resina biobaseada com nenhum traço de solvente; criar uma nova classe de emulsões biobaseadas com uma ampla faixa de aplicações no campo material de marcação bem como em muitas aplicações de revestimento, alimento, farmacêuticas (tintas, películas, produtos alimentícios, empacotamento de fármaco) onde os látexes livres de solvente e biobaseados são desejados; é produzido em um processo, ambiental e comercialmente, atrativo (econômico) e representável; e é o único método conhecido de criação de um látex de um modo ambientalmente amigável de certas resinas biobaseadas.

Nas modalidades, as emulsões de látex da presente descrição podem ser utilizadas para produzir toneres.

Toner

Uma vez que a mistura de resina foi contatada com água para formar uma emulsão como acima descrito, o látex de resina biobaseada resultante pode, em seguida, ser utilizado para formar um toner por qualquer método na competência daqueles versados na técnica. A emulsão de látex biobaseada pode ser contatada com um corante, opcionalmente em uma dispersão, e outros aditivos para formar um toner de fusão ultrabaixa por um processo adequado, nas modalidades, um processo de coalescência e agregação de emulsão.

Nas modalidades, os ingredientes adicionais opcionais de uma composição de toner, incluindo resinas adicionais, tais como resinas cristalinas, corante, cera, e outros aditivos, podem também ser adicionados antes, durante ou depois da mistura por fusão a resina para formar a emulsão de látex da presente descrição. Os ingredientes adicionais podem ser adicionados antes, durante ou depois da formação da emulsão de látex. Em outras modalidades, o corante pode ser adicionado antes da adição do tensoativo.

Corantes

Como o corante a ser adicionado, vários corantes adequados conhecidos, tais como tinturas, pigmentos, misturas de tinturas, misturas de

pigmentos, misturas de tinturas e pigmentos, e similares, podem ser incluídos no toner. O corante pode ser adicionado em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso, cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso, ou cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso do toner.

5 Como exemplos de corantes adequados, menção pode ser feita de negro fumo tipo REGAL 330[®]; magnetitas, tais como magnetitas Mobay MO8029[®], MO8060[®]; magnetitas colombianas; MAPICO BLACKS[®] e magnetitas tratadas na superfície; magnetitas Pfizer CB4799[®], CB5300[®], CB5600[®], MCX6369[®]; magnetitas Bayer, BAYFERROX 8600[®], 8610[®]; magnetitas de pigmentos do Norte, NP-604[®], NP-608[®]; magnetitas Magnox TMB-100[®], ou TMB-104[®]; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados de ciano, magenta, amarelo, vermelha, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Geralmente, tinturas ou pigmentos ciano, magenta, ou amarelo, ou misturas dos mesmos, são usados. O pigmento ou pigmentos são geralmente usados como dispersões de pigmento com base em água.

10

15

Exemplos específicos de pigmentos incluem dispersões de pigmento com base em água SUNSPERSE 6000, FLEXIVERSE AND AQUATONE OF SUN Chemicals, HELIOGEN BLUE L6900[®], D6840[®], D7080[®], D7020[®], PYLAM OIL BLUE[®], PYLAM OIL YELLOW[®], BLUE PIGMENT 1[®] disponível de Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1[®], PIGMENT RED 48[®], LEMON CHROME YELLOW DCC 1026[®], E.D. TOLUIDINE RED[®] e BON RED C[®] disponíveis de Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL[®], Hostaperm PINK E[®] de Hoechst, e Cinquasia magenta[®] disponíveis de E.I. DuPont de Nemours & Company, e similares. Geralmente, corantes que podem ser selecionados são preto, ciano, magenta, ou amarelo, e misturas dos mesmos. Exemplos de magentas são tintura de 2,9-dimetil-quinacridona substituída e antraquinona identificada no índice de cor como CI 60710, CI vermelho disperso 15, tintura de diazo identificada no índice de cor como CI 26050, Vermelho Solvente CI 19, e similares. Exemplos ilustrativos de cianos incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianina de x-cobre listado no índice de cor como CI 74160, Pigmento azul CI, Pigmento azul 15:3, e Azul

20

25

30

antratreto, identificada no índice de cor como CI 69810, Azul especial X-2137, e similares. Exemplos ilustrativos de amarelos são amarelo diarileto acetoacetanilidas de 3,3-diclorobenzideno, um pigmento de monoazo identificada no índice de cor como CI 12700, amarelo solvente CI 16, uma sulfonamida de nitrofenil amina identificada no índice de cor como amarelo Foron SE/GLN, amarelo disperso CI 33 2,5-dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida, e amarelo permanente FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK®, e componentes de ciano podem também ser selecionados como corantes. Outros corantes conhecidos podem ser selecionados, tais como preto Levanil A-SF (Miles, Bayer) e negro de fumo Sunspere LHD 9303 (Sun Chemicals), e tinturas coloridas tais como azul Neopen (BASF), azul Sudan OS (BASF), Azul firme de PV B2G01 (American Hoechst), azul Susperse BHD 6000 (Sun Chemicals), azul Irgalite BCA (Ciba-Geigy), azul Paliogênio 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), laranja Sudan G (Aldrich), laranja Sudan 220 (BASF), laranja Paliogênio 3040 (BASF), laranja Ortho ou 2673 (Paul Uhlich), amarelo Paliogênio 152, 1560 (BASF), amarelo firme de Litol-0991K (BASF), amarelo Paliotol 1840 (BASF), amarelo Neopen (BASF), Novoperm amarelo FG 1 (Hoechst), Permanent amarelo YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen amarelo D0790 (BASF), Sunspere amarelo YHD 6001 (Sun Chemicals), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), rosa Hostaperm E (American Hoechst), rosa Fanal D4830 (BASF), magenta Cinquasia (DuPont), escarlate de litol D3700 (BASF), Vermelho Toudina (Aldrich), escarlate para Thermo-
 25 plast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann de Canadá), E.D. Vermelho Toudina (Aldrich), toner *rubine* de Litol (Paul Uhlich), escarlate de litol 4440 (BASF), Vermelho Bon C (Dominion Color Company), Vermelho Brilhante Royal RD-8192 (Paul Uhlich), rosa Oracet RF (Ciba-Geigy), vermelho Paliogênio 3871K (BASF), vermelho Paliogênio 3340 (BASF), Escarlate Firme de Litol
 30 L4300 (BASF), combinações dos anteriores, e similares.

Nas modalidades, o corante pode incluir um pigmento, uma tintura, combinações dos mesmos, negro de fumo, magnetita, preto, ciano, ma-

leno, polietilenotetrafluoroetileno/amida, e polibuteno tais como comercialmente disponíveis de Allied Chemical e Petrolite Corporation, por exemplo, POLICERA[®] ceras de polietileno tais como comercialmente disponíveis de Baker Petrolite, emulsões de cera disponíveis de Michaelman, Inc. e os Daniels Products Company, EPOLENE N-15[®] comercialmente disponível de Eastman Chemical Products, Inc., e VISCOL 550-P[®], um polipropileno de peso molecular médio de baixo peso disponível de Sanyo Kasei K. K.; ceras com base em planta, tais como cera de carnaúba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumagres, e óleo de jojoba; ceras com base animal, tais como cera de abelha; ceras com base mineral e ceras com base em petróleo, tais como cera montan, ozocerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina tal como ceras derivadas de destilação de óleo bruto, ceras de silicone, ceras de mercapto, ceras de poliéster, ceras de uretano, ceras de poliolefina modificada (tais como uma cera de polietileno terminado em ácido carboxílico ou uma cera de polipropileno terminado em ácido carboxílico); cera Fischer-Tropsch; ceras de éster obtidas de ácido graxo elevado e álcool superior, tais como estearato de estearila e beenato de beenila; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e álcool inferior monovalente ou multivalente, tais como estearato de butila, oleato de propila; monoestearato de glicerídeo, diestearato de glicerídeo, e pentaeritritol tetra beenato; ceras de éster obtidas de ácido graxo superior e multímeros de álcool multivalente, tais como monoestearato de dietilenoglicol, diestearato de dipropilenoglicol, diestearato de diglicerila, e tetraestearato de triglicerila; ceras de éster de ácido graxo superior de sorbitano, tais como monoestearato de sorbitano, e ceras de éster de ácido graxo superior de colesterol, tais como estearato de colesterila. Exemplos de ceras funcionalizadas que podem ser usadas incluem, por exemplo, aminas, amidas, por exemplo, AQUA SUPERSLIP 6550[®], SUPERSLIP 6530[®] disponível de Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLIFLUO 190[®], POLIFLUO 200[®], POLISILK 19[®], POLISILK 14[®] disponíveis de Micro Powder Inc., ceras de amida, mistas fluoradas, tais como ceras funcionalizadas por amida polar alifática; ceras alifáticas que consistem em ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados, por exemplo,

MICROSPERSION 19[®] também disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quartenários, ácidos carboxílicos ou emulsão polímera acrílica, por exemplo, JONCRYL 74[®], 89[®], 130[®], 537[®], e 538[®], todos disponíveis de SC Johnson Wax, e polipropilenos e polietilenos clorados disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation e SC Johnson Wax. Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas nas modalidades. As ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de cilindro fusor. Nas modalidades, as ceras podem ser cristalinas e não cristalinas.

10 Nas modalidades, a cera pode ser incorporada no toner na forma de uma ou mais dispersões ou emulsões aquosas de cera sólida em água, onde o tamanho de partícula de cera sólida pode ser de cerca de 100 nm a cerca de 300 nm, ou cerca de 125 nm a cerca de 275 nm.

Preparação de Toner

15 As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método na competência de alguém versado na técnica. Embora as modalidades que se referem à produção de partícula de toner sejam descritas abaixo com respeito aos processos de agregação de emulsão, qualquer método de preparação de partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos tais como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes U.S. nºs 5.290.654 e 5.302.486, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades. Nas modalidades, composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas por processos de agregação e coalescência em que as partículas de resina de tamanho pequeno sejam agregadas ao tamanho de partícula de toner apropriado e em seguida coalescidas para obter a forma e morfologia final de partícula do toner.

25
30 Nas modalidades, as composições de toner podem ser preparadas por processos de agregação de emulsão, tais como um processo que inclui agregação de uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional e quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas descritas acima, opcionalmente em tensoativos como acima des-

crito, e em seguida coalescência da mistura agregada. Uma mistura pode ser preparada adicionando um corante e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também ser opcionalmente em uma dispersão(s) incluindo um tensoativo, à emulsão, que pode ser uma mistura de duas ou mais emulsões contendo a resina. O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido tal como, por exemplo, ácido acético, ácido nítrico ou similares. Nas modalidades, o pH da mistura pode ser ajustado para cerca de 2 a cerca de 5. Adicionalmente, nas modalidades, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura for homogeneizada, a homogeneização pode ser realizada misturando-se a cerca de 600 a cerca de 6.000 revoluções por minuto. A homogeneização pode ser realizada por quaisquer métodos, incluindo, por exemplo, um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Seguindo a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação adequado pode ser utilizado para formar um toner. Agentes de agregação incluem, por exemplo, soluções aquosas de um material de cátion divalente ou cátion multivalente. O agente de agregação pode ser, por exemplo, um agente de agregação catiônico inorgânico tal como haletos de polialumínio tais como cloreto de polialumínio (PAC), ou o brometo, fluoreto, ou iodeto correspondente, silicatos de polialumínio tais como sulfossilicato de polialumínio (PASS), e sais de metal solúveis em água incluindo cloreto de alumínio, nitrito de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, oxilato de cálcio, sulfato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de magnésio, sulfato de magnésio, acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco, cloreto de zinco, brometo de zinco, brometo de magnésio, cloreto de cobre, sulfato de cobre, e combinações dos mesmos. Nas modalidades, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura que seja abaixo da temperatura de transição de vidro (T_g) da resina.

Exemplos adequados de agentes de agregação catiônicos orgânicos incluem, por exemplo, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila,

brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de piridínio de cetila, brometo de amônio de C₁₂, C₁₅, C₁₇ trimetila, sais de haleto de polióxi-etil-alquil-aminas quartenizadas, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, combinações dos mesmos, e similares.

5 Outros agentes de agregação incluem também, porém não estão limitados a titanatos de tetra-alquila, óxido de dialquiltina, hidróxido de óxido de tetra-alquiltina, hidróxido de óxido de dialquiltina, alcóxidos de alumínio, alquilzinco, zinco de dialquila, óxidos de zinco, óxido estanhoso, óxido de dibutiltina, hidróxido de óxido de dibutiltina, estanho de tetra-alquila, combinações dos mesmos, e similares. Onde o agente de agregação é um agente
10 de agregação de poli-íon, o agente pode ter qualquer número desejado de átomos de poli-íon presente. Por exemplo, nas modalidades, compostos de polialumínio adequados têm de cerca de 2 a cerca de 13, nas modalidades, de cerca de 3 a cerca de 8, íons de alumínio presentes no composto.

15 O agente de agregação pode ser adicionado à mistura utilizada para formar um toner em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0% a cerca de 10% em peso, cerca de 0.2% a cerca de 8% em peso, ou cerca de 0,5% a cerca de 5% em peso, da resina na mistura. Isto pode fornecer uma quantidade suficiente de agente para agregação.

20 As partículas podem ser permitidas agregarem-se até um tamanho de partícula predeterminado desejado a ser obtido. Um tamanho desejado predeterminado refere-se ao tamanho de partícula desejado a ser obtido como determinado antes da formação, e o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de desenvolvimento até tal tamanho de partícula ser alcançado. Amostras podem ser tiradas durante o processo de desenvolvimento e analisadas, por exemplo, com uma registradora Couter,
25 quanto ao tamanho de partícula médio. A agregação, desse modo, pode prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou aumentando lentamente a temperatura para, por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C, e mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo de cerca de
30 0,5 horas a cerca de 6 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ou cerca de hora 1 a cerca de 5 mantendo a mistura nes-

ta temperatura durante um período de tempo, ao mesmo tempo que mantendo agitação, para fornecer as partículas agregadas. Visto que o tamanho de partícula desejado predeterminado é alcançado, então o processo de desenvolvimento é paralisado.

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

Visto que o tamanho final desejado das partículas de toner é obtido, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor de cerca de 3 a cerca de 10, ou cerca de 5 a cerca de 9. O ajuste do pH pode ser utilizado para congelar, isto é, interromper, o desenvolvimento de toner. A base utilizada para interromper o desenvolvimento de toner pode incluir qualquer base adequada tal como, por exemplo, hidróxido de metal de álcali
20 tal como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e similares. Nas modalidades, ácido tetra-acético de diamina de etileno (EDTA) pode ser adicionado para auxiliar o ajuste do pH para os valores desejados observados acima.

Resina de casca

25 Nas modalidades, após a agregação, porém antes da coalescência, um revestimento de resina pode ser aplicado às partículas agregadas para formar uma casca sobre elas. Qualquer resina descrita acima pode ser utilizada como a casca. Nas modalidades, um látex de resina amorfa de poliéster biobaseada, como acima descrito, pode se incluído na casca. Ainda
30 nas modalidades, o látex de resina amorfa de poliéster descrito acima pode ser combinado com uma resina diferente e, em seguida, adicionado às partículas como um revestimento de resina para formar uma casca.

Múltiplas resinas podem ser utilizadas em quaisquer quantidades adequadas. Nas modalidades, uma primeira resina de poliéster amorfa, por exemplo, a resina amorfa biobaseada descrita acima, pode estar presente em uma quantidade de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do total resina de casca, nas modalidades de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso do total resina de casca. Desse modo, nas modalidades, a segunda resina pode estar presente na resina de casca em uma quantidade de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso do total resina de casca, nas modalidades de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso da resina de casca.

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

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

25 Coalescência

Seguindo a agregação para o tamanho de partícula desejado e aplicação de qualquer casca opcional, as partículas podem, em seguida, ser coalescidas para a forma final desejada, a coalescência sendo obtida, por exemplo, aquecendo-se a mistura para uma temperatura de cerca de 45 °C a cerca de 100 °C, ou cerca de 55°C a cerca de 99°C, que pode ser em ou acima da temperatura de transição de vidro das resinas utilizadas para formar as partículas do toner, e/ou reduzindo a agitação, por exemplo, para

cerca de 100 rpm a cerca de 1.000 rpm, ou cerca de 200 rpm a cerca de 800 rpm. A coalescência pode ocorrer em um pH de cerca de 5 a cerca de 8, ou cerca de 6 a cerca de 7. A coalescência pode ser realizada durante um período de cerca de 0,01 a cerca de 9 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo, ou cerca de 0,1 a cerca de 4 mantendo a mistura nesta temperatura durante um período de tempo.

Após a agregação e/ou coalescência, a mistura pode ser resfriada para temperatura ambiente, tal como de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C. O resfriamento pode ser rápido ou lento, como desejado. Um método de resfriamento adequado pode incluir a introdução de água fria em uma camisa em torno do reator. Após o resfriamento, as partículas do toner podem ser opcionalmente lavadas com água e, em seguida, secadas. A secagem pode ser realizada por qualquer método adequado para secagem, incluindo, por exemplo, secagem por congelamento.

15 Aditivos

Nas modalidades, as partículas do toner podem também conter outros aditivos opcionais, como desejado ou requerido. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10%, ou cerca de 1 a cerca de 3% em peso do toner. Exemplos de agentes de controle de carga adequados incluem compostos de amônio quartenário, inclusive de haletos de piridínio de alquila; bissulfatos; compostos de piridínio de alquila, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. nº 4.298.672, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade; composições de sulfato e sulfonato orgânico, incluindo aquelas descritas na Patente U.S. nº 4.338.390, a descrição da qual é pelo presente incorporada por referência em sua totalidade; tetrafluoroboratos de piridínio de cetila; sulfato de metila de amônio de diestearil dimetila; sais de alumínio tais como BONTRON E84® ou E88® (Orient Chemical Industries, Ltd.); combinações dos mesmos, e similares.

Podem também ser misturados com as partículas das partículas aditivas externas de toner após a formação, incluindo aditivos de auxílio de

fluxo, cujos aditivos podem estar presentes na superfície das partículas de toner. Exemplos destes aditivos incluem óxidos de metal tais como óxido de titânio, óxido de silício, óxidos de alumínio, óxidos de cério, óxido de estanho, misturas dos mesmos, e similares; sílicas coloidais e amorfas, tais como AEROSIL[®], sais de metal e sais de metal de ácidos graxos inclusive de estearato de zinco, estearato de cálcio, ou álcoois de cadeia longa tais como UNILIN 700, e misturas dos mesmos.

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

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

Aditivos adequados incluem aqueles descritos nas Patentes U.S.n^{os} 3.590.000 e 6.214.507, as descrições de cada uma das quais são pelo presente incorporadas por referência em suas totalidades.

Os seguintes exemplos estão sendo submetidos para ilustrar as modalidades da presente descrição. Estes exemplos se destinam a ser ilustrativos apenas e não se destinam a limitar o escopo da presente descrição.

EXEMPLOS

5 EXEMPLO 1

Emulsificação de BIOREZ[®] AIR-64-116 com sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (SDBS) e NaOH por meio de processo de extrusão.

10 Cerca de 88 gramas de resina BIOREZ[®] AIR-64-116 (comercialmente disponível de Advanced Image Resources), cerca de 13,2 gramas de SDBS, e cerca de 1,76 gramas de pó de NaOH moído foram avaliados em um béquer de plástico de 250 ml. A mistura foi misturada com uma espátula durante cerca de dois minutos. A mistura foi alimentada em um extrusor (um extrusor Leistritz MICRO 18) em uma taxa de cerca de 16,7 gramas/minuto. O extrusor foi operado em uma velocidade de coação de cerca
15 de 120 rpm e com um perfil de temperatura de barril especificado de (resfriamento/130°C/130°C/130°C/125°C/99°C/99°C/99°C/99°C) durante suas 8 seções mais uma placa matriz. Quando o material atravessou a coação e derreteu, água desionizada pré-aquecida foi injetada no extrusor em uma taxa de cerca de 15 gramas/minuto na sexta porta. O produto do extrusor
20 incluiu uma corrente de látex que foi coletada e diluída com uma quantidade fixa de água desionizada em um béquer pequeno com agitação suave. A distribuição de tamanho de partícula para o látex produzido é mostrada na figura 2.

EXEMPLO 2

25 Emulsificação de BIOREZ[®] AIR-64-116 com SDBS e piperazina por meio de processo de extrusão

Cerca de 120 gramas da resina BIOREZ[®] AIR-64-116 descrita no exemplo 1 acima, cerca de 18 gramas de SDBS, e cerca de 2,4 gramas de pó de piperazina moído foram avaliados em um béquer de plástico de
30 500 ml. A mistura foi misturada com uma espátula durante cerca de dois minutos. A mistura foi alimentada no extrusor descrito no exemplo 1 acima em uma taxa de cerca de 16,7 gramas/minuto. O extrusor foi operado em uma

velocidade de coação de cerca de 120 rpm e com um perfil de temperatura de barril específica (resfriamento/130°C/140°C/140°C/140°C/99°C/99°C/99°C/99°C) durante suas 8 seções mais uma placa matriz. Quando o material atravessou a coação e derreteu, água desionizada preaquecida foi injetada no extrusor em uma taxa de cerca de 15 gramas/minuto na sexta porta. O produto do extrusor incluía uma corrente de látex que foi coletada e diluída com uma quantidade fixa de água desionizada em um pequeno béquer com agitação suave. A distribuição de tamanho de partícula para o látex produzido é mostrada na figura 3.

10 EXEMPLO 3

Emulsificação de BIOREZ[®] AIR-64-116 com sulfato de laurila de sódio (SLS) e NaOH por meio de processo de extrusão.

Cerca de 120 gramas da resina BIOREZ[®] AIR-64-116 descrita no exemplo 1, cerca de 18 gramas de SLS, e cerca de 2,4 gramas de pó de NaOH moído foram avaliados em um béquer de plástico de 500 ml. A mistura foi misturada com uma espátula durante cerca de dois minutos. A mistura foi alimentada no extrusor descrito no exemplo 1 em uma taxa de cerca de 16,7 gramas/minuto. O extrusor foi operado em uma velocidade de coação de cerca de 120 rpm e com um perfil de temperatura de barril específica (resfriamento/130°C/140°C/140°C/135°C/109°C/109°C/109°C/109°C) durante suas 8 seções mais uma placa matriz. Quando o material atravessou a coação e derreteu, água desionizada pré-aquecida foi injetada no extrusor em uma taxa de cerca de 15 gramas/minuto na sexta porta. O produto do extrusor incluía uma corrente de látex que foi coletada e diluída com uma quantidade fixa de água desionizada em um pequeno béquer com agitação suave. A distribuição de tamanho de partícula para o látex produzido é mostrada na figura 4.

25 EXEMPLO 4

Emulsificação de BIOREZ[®] AIR-64-116 com sulfato de laurila de sódio (SLS) e piperazina por meio de processo de extrusão.

Cerca de 240 gramas da resina BIOREZ[®] AIR-64-116 descrita acima no exemplo 1, cerca de 36 gramas de SLS, e cerca de 4,8 gramas de

pó de piperazina moída foram avaliados em um béquer de plástico de 500 ml. A mistura foi misturada com uma espátula durante cerca de dois minutos. A mistura foi alimentada no extrusor descrito acima no exemplo 1 em uma taxa de cerca de 25 gramas/minuto. O extrusor foi operado em uma velocidade de coação de cerca de 120 rpm e com um perfil de temperatura de barril específica (resfriamento / 130°C/ 140°C/ 140°C/ 135°C/ 99°C /99°C / 99°C / 99°C) durante suas 8 seções mais uma placa matriz. Quando o material atravessou a coação e derreteu, água desionizada pré-aquecida foi adicionada na terceira e sexta portas no extrusor em uma taxa de cerca de 10 gramas/minuto e cerca de 25 gramas/minuto, respectivamente. O produto do extrusor incluía uma corrente de látex que foi coletada e diluída com uma quantidade fixa de água desionizada em um pequeno béquer com agitação suave. Cerca de 250 gramas de emulsion foi generated. A distribuição de tamanho de partícula para o látex produzido é mostrada na figura 5.

Será apreciado que variações das acima descritos e outras características e funções, ou alternativas dos mesmos, possam ser desejavelmente combinados em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Também que várias alternativas, modificações, variações ou melhoras, atualmente imprevistas ou não antecipadas aqui, possam ser subsequentemente feitas por aqueles versados na técnica, que são também destinadas a serem abrangidas pelas seguintes reivindicações. A menos que especificamente relacionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não devem ser implicados ou importados da especificação ou quaisquer outras reivindicações como para qualquer ordem, número, posição, tamanho, forma, ângulo, cor, ou material particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo compreendendo:

contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa biobaseada com um plastificante opcional para formar uma mistura de pré-mistura;

5 neutralizar a mistura de pré-mistura com um agente neutralizante;

contatar a mistura de pré-mistura com um tensoativo;

misturar por fusão a mistura de pré-mistura;

10 contatar a mistura misturada derretida com água desionizada para formar uma emulsão óleo em água possuindo a látex; e
 revestir o látex.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a resina biobaseada de poliéster é derivada pelo menos em parte de um material selecionado do grupo consistindo em óleos vegetais de triglicerídeo natural,
15 óleos de planta fenólicos, e combinações dos mesmos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster biobaseada amorfa inclui componentes selecionados do grupo consistindo em um diol de dímero graxo, um diácido de dímero graxo, D-isosorbida, L-tirosina, ácido glutâmico, e combinações dos mesmos.

20 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster biobaseada amorfa compreende isosorbida e ácido di-carboxílico de 1,4-ciclo-hexano.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente neutralizante compreende um agente neutralizante sólido selecionado do
25 grupo consistindo em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio, organoaminas, e combinações dos mesmos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo é selecionado do grupo consistindo em dodecilsulfato de sódio, sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de laurila de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos de dialquil benzenoalquila, sulfonatos de dialquil
30

benzenoalquila, ácido abfítico, dissulfonatos de difenil-óxido de alquila, sulfonatos de benzeno de dodecila de sódio ramificados, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxil etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi poli(etileno-óxi) etanol, cloreto de amônio de alquilbenzil dimetila, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de amônio de C12 trimetila, brometo de amônio de C15 trimetila, brometo de amônio de C17 trimetila, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, brometo de piridínio de cetila, e combinações dos mesmos, e em que o tensoativo é em uma solução aquosa.

15 7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente neutralizante é selecionado do grupo consistindo em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio, piperazina, tris-hidroximetil-aminometano, e combinações dos mesmos e é
20 adicionada em uma concentração de cerca de 0,1% em peso a 5% em peso do pelo menos uma resina de poliéster, e em que o agente neutralizante aumenta o pH de a emulsão para cerca de 5 a cerca de 12.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas no látex têm um tamanho de cerca de 60 nm a cerca de 300 nm.

25 9. Processo compreendendo:

contatar pelo menos uma resina de poliéster amorfa biobaseada derivada pelo menos, em parte, de um material selecionado do grupo que consiste em óleos vegetais de triglicerídeo natural, óleos de planta fenólicos, e combinações dos mesmos, com um plastificante opcional em uma primeira
30 seção de um extrusor para formar uma mistura de resina;

neutralizar a mistura de resina em uma segunda seção do extrusor com um agente neutralizante selecionado do grupo que consiste em hi-

dróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio, piperazina, tris-hidroximetil-aminometano, e combinações dos mesmos;

5 contatar a mistura de resina com um tensoativo no extrusor;
 misturar por fusão a mistura de resina no extrusor;
 contatar a mistura misturada derretida com água desionizada para formar uma emulsão óleo em água possuindo um látex no extrusor; e
 revestir o látex do extrusor.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, em que a resina de poliéster biobaseada amorfa inclui componentes selecionados do grupo que consiste em um diácido de dímero graxo, D-isosorbida, L-tirosina, ácido glutâmico, e combinações dos mesmos.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, em que a resina de poliéster biobaseada amorfa compreende isosorbida e ácido dicarboxílico de 1,4-ciclo-hexano.

20 12. Processo, de acordo com a reivindicação 9, em que o tensoativo é selecionado do grupo consistindo em dodecilsulfato de sódio, sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de laurila de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos de dialquil benzenoalquila, sulfatos de dialquil benzenoalquila, ácido abítico, dissulfonatos de difenilóxido de alquila, sulfonatos de benzeno de dodecila de sódio ramificados, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxil etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi poli(etileno-óxi) etanol, cloreto de amônio de alquilbenzil dimetila, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de amônio de C12 trimetila, brometo de amônio de C15 trimetila, brometo de amônio de C17 trimetila, cloreto de a-

25

30

mônio de dodecilbenzil trietila, brometo de piridínio de cetila, e combinações dos mesmos, e em que o tensoativo é em uma solução aquosa.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 9, em que as partículas no látex têm um tamanho de cerca de 60 nm a cerca de 300 nm.

5 14. Processo, de acordo com a reivindicação 9, também compreendendo contatar o látex com uma resina cristalina opcional, um corante, e uma cera opcional para formar uma segunda mistura;

agregar a mistura para formar partículas;

10 ajustar o pH da mistura para cerca de 3 a cerca de 10 para interromper o desenvolvimento das partículas;

coalescer as partículas em um pH de cerca de 5 a cerca de 8 para formar partículas de toner; e

revestir as partículas do toner.

15 15. Processo compreendendo:

contatar pelo menos uma resina de poliéster biobaseada incluindo componentes selecionados do grupo consistindo em um diol de dímero graxo, um diácido de dímero graxo, D-isosorbida, L-tirosina, ácido glutâmico, e combinações dos mesmos, com uma resina de poliéster amorfa e um plastificante opcional em um extrusor para formar uma mistura de resina;

20 neutralizar a mistura de resina no extrusor com um agente neutralizante;

contatar a mistura de resina no extrusor com um tensoativo;

misturar por fusão a mistura de resina no extrusor;

25 contatar a mistura misturada derretida com água desionizada no extrusor para formar uma emulsão óleo em água possuindo o látex;

revestir o látex do extrusor;

contatar o látex com uma resina cristalina opcional, um corante opcional, e uma cera opcional para formar uma segunda mistura;

agregar a mistura para formar partículas;

30 ajustar o pH da mistura para cerca de 3 a cerca de 10 para interromper o desenvolvimento das partículas;

coalescer as partículas em um pH de cerca de 5 a cerca de 8

para formar partículas de toner; e

revestir as partículas do toner.

5 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, em que a resina de poliéster biobaseada amorfa compreende de isosorbida e ácido dicarboxílico de 1,4-ciclo-hexano.

10 17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, em que o tensoativo é selecionado do grupo consistindo em dodecilsulfato de sódio, sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, sulfato de laurila de sódio, sulfato de dodecilnaftaleno de sódio, sulfatos de dialquil benzenoalquila, sulfatos de dialquil benzenoalquila, ácido abítico, dissulfonatos de difenil-óxido de alquila, sulfonatos de benzeno de dodecil de sódio ramificados, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxil etil celulose, carbóxi metil celulose, cetil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, octil éter de polioxietileno, octilfenil éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, monolaurato de polioxietileno sorbitano, estearil éter de polioxietileno, nonilfenil éter de polioxietileno, dialquilfenóxi poli(etileno-óxi) etanol, cloreto de amônio de alquilbenzil dimetila, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de lauril trimetila, cloreto de amônio de alquilbenzil metila, brometo de amônio de alquil benzil dimetila, cloreto de benzalcônio, brometo de amônio de C12 trimetila, brometo de amônio de C15 trimetila, brometo de amônio de C17 trimetila, cloreto de amônio de dodecilbenzil trietila, brometo de piridínio de cetila, e combinações dos mesmos, e em que o tensoativo é em uma solução aquosa.

15 20

25 18. Processo, de acordo com a reivindicação 15, em que a água desionizada é adicionada de modo que a emulsão possua um teor de sólido de cerca de 10 % a cerca de 40 %.

30 19. Processo, de acordo com a reivindicação 15, em que o agente neutralizante é selecionado do grupo consistindo em hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de lítio, carbonato de potássio, piperazina, tris-hidroximetil-aminometano, e combinações dos mesmos, e aumenta o pH de emulsão para cerca de 5 a cerca de 12.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 15, em que partículas no látex têm um tamanho de cerca de 60 nm a cerca de 300.

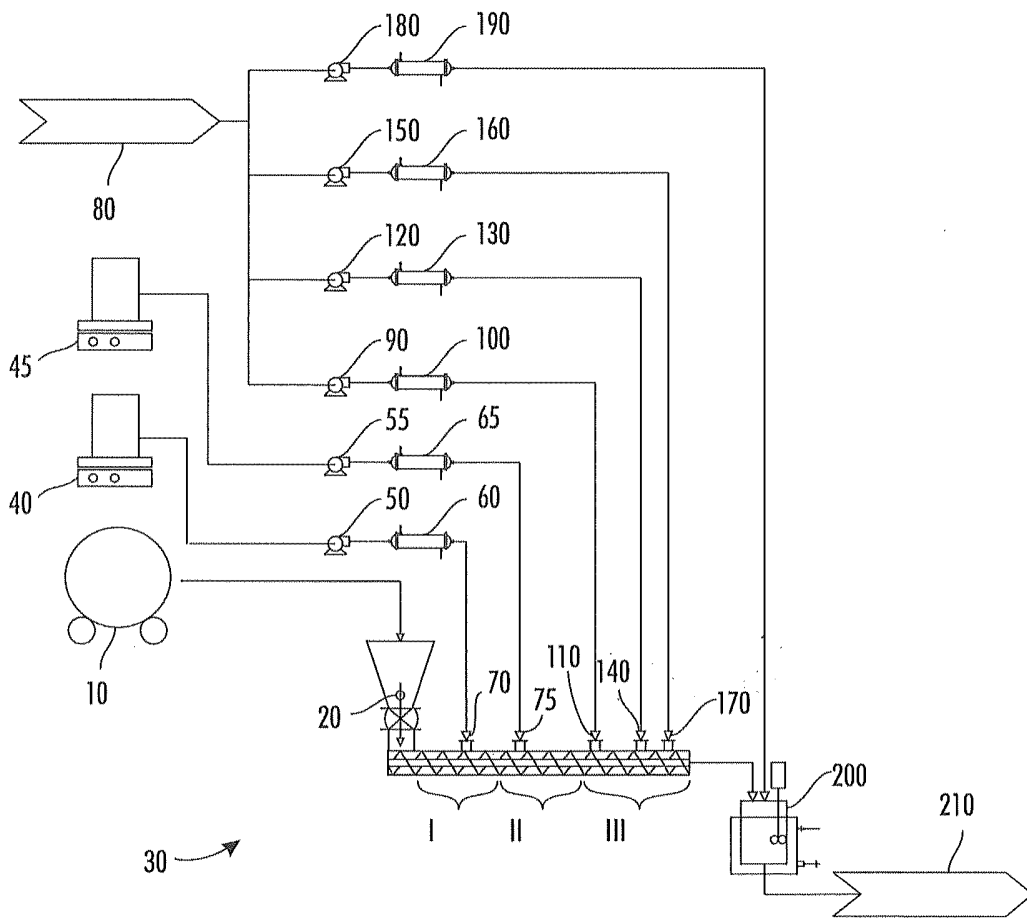


FIG. 1

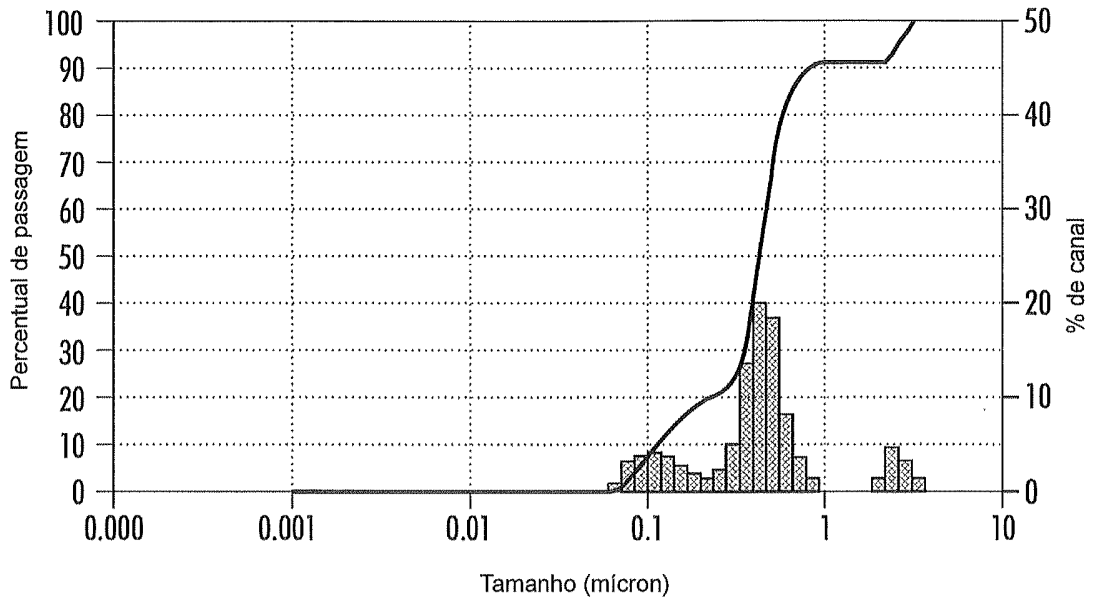


FIG. 2

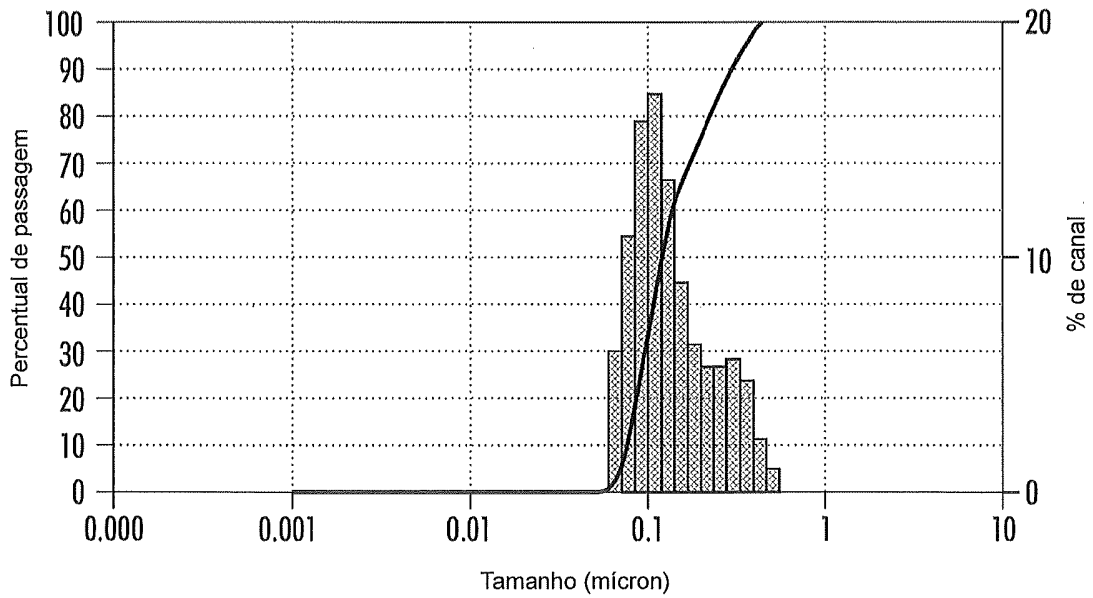


FIG. 3

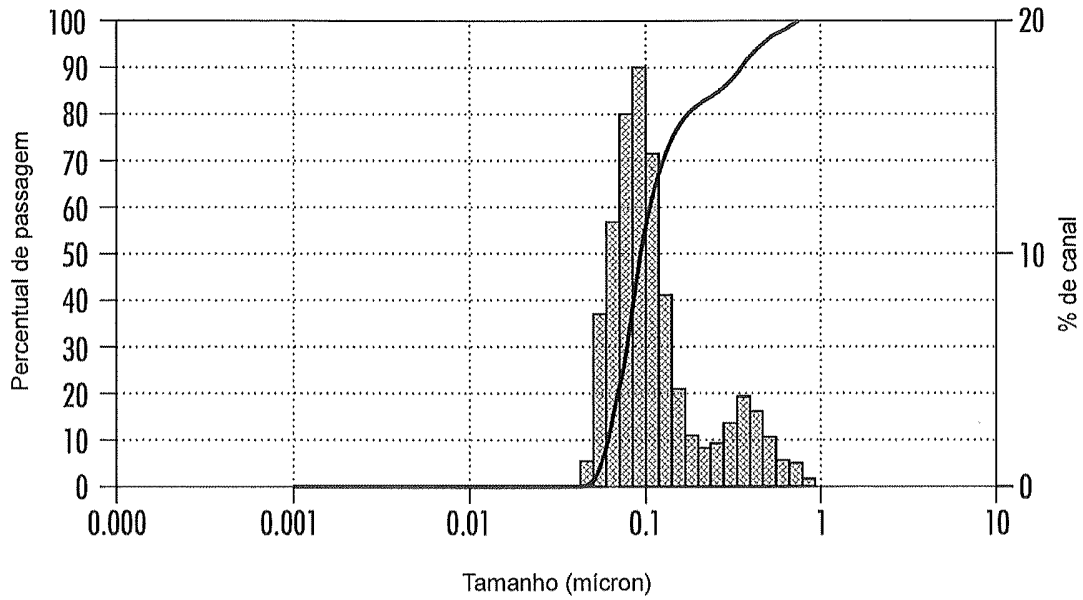


FIG. 4

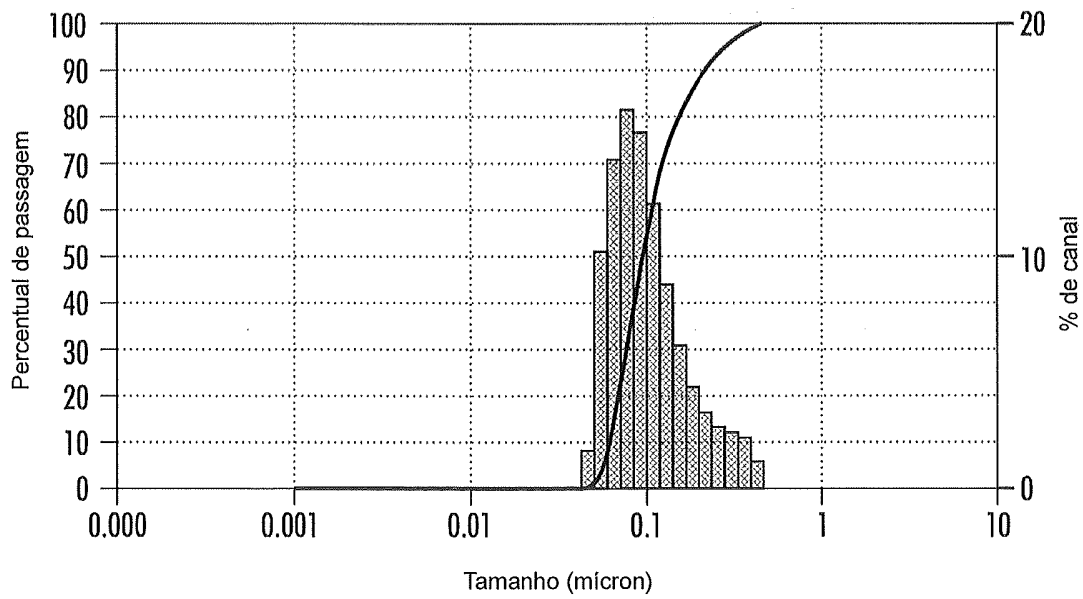


FIG. 5

RESUMO

Patente de Invenção: **"EMULSÃO BIOBASEADA LIVRE DE SOLVENTE"**.

A presente invenção refere-se aos processos de extrusão livre de solvente que são descritos como adequados para a formação de látexes de poliéster biobaseados elevados que podem ser utilizados na formação de um toner, bem como outros produtos comerciais.