



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

(11) PI 0800941-4 B1

(22) Data do Depósito: 31/03/2008

(45) Data de Concessão: 13/03/2018



(54) Título: PROCESSOS DE TONER

(51) Int.Cl.: G03G 9/08

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2007 US 11/729,748

(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

(72) Inventor(es): KE ZHOU; GUERINO G. SACRIPANTE; KAREN A. MOFFAT; MICHAEL S. HAWKINS; PAUL J. GERROIR; RICHARD P.N. VEREGIN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSOS
DE TONER".

A presente invenção refere-se a toners baseados em poliéster que podem ser gerados a partir de emulsões de poliéster cristalinas e amor-
5 fas com números de ácido, por exemplo, de cerca de 13 a cerca de 15, e com um coagulante conhecido, tal como sulfato de alumínio. Esses toners, em uma série de casos, podem ter uma pobre resistividade e carregamento triboelétrico indesejável em determinadas umidades relativas, principalmente em virtude, acredita-se, do componente de resina cristalina que migra para a
10 superfície da composição de toner durante coalescência em uma temperatura em torno do ponto de fusão ou acima do ponto de fusão da resina cristalina. Acredita-se que a resina cristalina mais condutiva sobre a superfície do toner é a responsável pelo pobre desempenho elétrico do toner.

Essas e outras desvantagens são substancialmente evitadas
15 com os toners e processos ilustrados aqui, com esses processos de toner sendo particularmente benéficos para um toner baseado em resina de poliéster não-sulfonada e em que o processo de toner compreende a agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e um colorante e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do
20 que a temperatura de ponto de fusão do poliéster cristalino, resultando em toners os quais exibem baixas temperaturas de fixação, uma ampla latitude de fusão, por exemplo, de cerca de 50°C a cerca de 90°C, excelente qualidade de impressão, quando tais toners são selecionados para revelação de imagem xerográfica de alto brilho e carregamento xerográfico estável em
25 meios ambientes e com excelente coesão térmica.

ANTECEDENTES

A presente descrição é, em geral, dirigida a processos de toner e, mais especificamente, à agregação e coalescência de uma suspensão aquosa de colorante, tais como partículas de pigmento, partículas de cera e
30 partículas de resina, utilizando um coagulante para proporcionar compostos de toner de vários tamanhos de partícula tais como, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 15 e, de preferência, de cerca de 3 a cerca de 11. Mais

especificamente, descrito nas modalidades é o preparo de toners químicos baseados em poliéster de fusão ultrabaixa e em que o processo permite plastificação mínima ou nenhuma da resina amorfa e cristalina, de modo que excelente coesão térmica ou bloqueio, tal como de cerca de 52°C a cerca de 60°C, é obtida e excelente tribocarga, manutenção de carga e sensibilidade à umidade relativa (RH) resultam, onde a temperatura de fixação em baixa fusão ou ultrabaixa fusão é, por exemplo, de cerca de 100°C a cerca de 130°C. Ainda, é descrito um processo de toner compreendendo a agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e um colorante e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do que a temperatura de ponto de fusão do poliéster cristalino, resultando em toners que são de baixa fusão com excelente resistividade, características de baixa fusão e onde migração do poliéster cristalino para a superfície do toner é substancialmente evitada ou minimizada e, em modalidades, uma GSD limitada, por exemplo, de cerca de 1,16 a cerca de 1,26 ou cerca de 1,18 a cerca de 1,28, conforme medido sobre um Contador Coulter, podem ser obtidos. O processo de toner descrito em modalidades permite a utilização de polímeros tais como poliésteres obtidos através de reações de policondensação. Os toners resultantes podem ser selecionados para métodos de formação de imagem eletrofotográfica, processos de impressão, incluindo processos coloridos, métodos digitais e litografia conhecidos.

Também incluídos dentro do escopo da presente descrição são métodos de formação de imagem e impressão com os toners ilustrados aqui. Esses métodos envolvem, em geral, a formação de uma imagem latente eletrostática sobre um elemento de formação de imagem, seguido por revelação da imagem com uma composição de toner compreendida, por exemplo, de resina termoplástica, colorante, tal como pigmento, cera, aditivo de carga e aditivo de superfície. Patentes de referência U.S. 4.560.635; 4.298.697 e 4.338.390, cujas descrições são totalmente incorporadas aqui por referência, transferência subsequente da imagem para um substrato adequado e afixação permanente da imagem ao mesmo. Naqueles ambientes em que o toner tem de ser usado em um modo de impressão, o método de formação

de imagem envolve a mesma operação, exceto que exposição pode ser realizada com um dispositivo a laser ou barra de formação de imagem. Mais especificamente, os toners coalescentes de agregação em emulsão descritos aqui podem ser selecionados para as máquinas iGEN® da Xerox Corporation que geram, com algumas versões, mais de 100 cópias por minuto. Processos de formação de imagem, especialmente formação de imagem e impressão xerográfica, incluindo impressão digital e/ou colorida são, assim, abrangidos pela presente descrição. Além disso, os toners da presente descrição são úteis em aplicações xerográficas coloridas, particularmente processos de impressão e cópia colorida em alta velocidade.

Processos de emulsão/agregação/coalescência para o preparo de toners são ilustrados em uma série de patentes da Xerox, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por referência, Patente U.S. Nº 5.290.654, Patente U.S. Nº 5.278.020, Patente U.S. 5.308.734, Patente U.S. 5.370.963, Patente U.S. 5.344.738, Patente U.S. 5.403.693, Patente U.S. 5.418.108, Patente U.S. 5.364.729 e Patente U.S. 5.436.797. Também de interesse podem ser as Patentes U.S. 5.438.832; 5.405.728; 5.366.841; 5.496.676; 5.527.658; 5.585.215; 5.650.255; 5.650.256; 5.501.935; 5.723.253; 5.744.520; 5.763.133; 5.766.818; 5.747.215; 5.827.633; 5.853.944; 5.804.349; 5.840.462; 5.869.215; 5.910.387; 5.919.595; 5.916.725; 5.902.710; 5.863.698; 5.925.488; 5.977.210 e 5.858.601. Os processos e componentes apropriados dessas patentes podem ser selecionados para a presente descrição em modalidades da mesma.

Dois principais tipos de toners de agregação em emulsão (ou EA) são conhecidos, referência, por exemplo, uma série das patentes U.S. de agregação em emulsão da Xerox Corporation mencionadas aqui e, mais especificamente, Patente U.S. 6.120.967, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência e Patente U.S. 5.916.725, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência.

Técnicas de agregação em emulsão envolvem, tipicamente, a formação de um látex em emulsão das partículas de resina, partículas as quais têm um pequeno tamanho,

15/
A

por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 500 nanômetros de diâmetro, através de aquecimento da resina, opcionalmente com solvente se necessário, em água ou através de preparo de um látex em água. Uma dispersão de colorante, por exemplo, compreendida de um pigmento disperso em água, opcionalmente também com resina adicional, é separadamente formada. A dispersão de colorante é adicionada à mistura de látex em emulsão e um agente de agregação ou agente de formação de complexo é, então, tipicamente adicionado para iniciar a agregação das partículas de toner de maior tamanho. Uma vez que as partículas de toner de tamanho desejado são obtidas, a agregação é cessada. As partículas de toner agregadas podem, então, ser aquecidas para permitir coalescência/fusão, desse modo, obtendo partículas de toner agregadas, fundidas.

Toners de fixação em baixa temperatura compreendidos de resinas semicristalinas são conhecidos, tais como aqueles descritos na Patente U.S. 5.166.026, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência e toners os quais são compreendidos de uma resina copolimérica semicristalina, tal como uma resina copolimérica de (poli)alfa-olefina, com um ponto de fusão de cerca de 30°C a cerca de 100°C e contendo grupos funcionais compreendendo hidróxi, carbóxi, amino, amido, amônio ou halo, e partículas de pigmento. Similarmente, na Patente U.S. 4.952.477, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência, composições de toner compreendidas de partículas de resina selecionadas do grupo consistindo em uma poliolefina semicristalina e copolímeros da mesma com um ponto de fusão de cerca de 50°C a cerca de 100°C e partículas de pigmento são descritas. Na Patente U.S. 6.413.691, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência, é ilustrado um toner compreendido de uma resina aglutinante e um colorante, a resina aglutinante com um poliéster cristalino contendo um ácido carboxílico de duas ou mais valências tendo um grupo ácido sulfônico como um componente monomérico, e toners os quais

16/
8

usualmente possuem uma latitude de fusão limitada e, assim, são inferiores para aplicações de fusão por contato em que imagens de alto brilho são desejadas. Além disso, resinas cristalinas são, tipicamente, de baixa resistividade, assim, resultando em pobre tribocarga, manutenção inaceitável de carga e alta sensibilidade à RH.

5 Toners de baixa fixação compreendidos de resina cristalina e resina de poliéster amorfa são ilustrados nas Patentes U.S. 5.147.747; 5.057.392; 7.115.350; 7.056.635; 6.942.951; 6.890.695; 6.383.705 e 6.780.557, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por
10 referência.

Também, toners de agregação em emulsão baseados em poliéster compreendidos de uma resina cristalina e uma amorfa são conhecidos, tais como os toners baseados em sulfopoliéster da Patente U.S. 6.830.860, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência. O toner e
15 processo da 6.830.860 são compreendidos de resina de poliéster sulfonada e cujo toner pode, em uma série de casos, ter uma pobre resistividade e carregamento triboelétrico indesejável em determinadas umidades relativas, principalmente em virtude da natureza hidrofílica das porções sulfonadas.

Assim, há uma necessidade por um toner de baixa fixação, tal
20 como de cerca de 100°C a cerca de 130°C, compreendido de uma resina amorfa e cristalina e em que tal toner é preparado através de um processo econômico, tal como agregação em emulsão e de modo que pequenos tamanhos de partícula, tal como de cerca de 3 a cerca de 9 microns e, mais especificamente, de cerca de 4 a cerca de 7 microns, são obtidos para apli-
25 cações coloridas de alta resolução e em que esses toners exibem ampla latitude de fusão de cerca de 50°C a cerca de 90°C, excelente qualidade de impressão, alto brilho e carregamento xerográfico estável em meios ambientes para subsequente todas as cores com uma baixa sensibilidade à RH, tal como de cerca de 0,5 a cerca de 1 e uma elevada temperatura de
30 transição do vidro do toner, tal como de cerca de 55°C a cerca de 60°C com baixa coesão térmica a 55°C, tal como de cerca de 1 a cerca de 20 por cento de fluidez.

SUMÁRIO

Em uma característica da presente descrição, são proporcionados processos químicos para o preparo de composições de toner preto e colorido de baixa fusão, tal como de cerca de 100°C a cerca de 130°C e com uma latitude de fusão ampla de cerca de 50°C a cerca de 90°C.

Em ainda outra característica da presente descrição, são proporcionadas composições de toner com baixas temperaturas de fusão de cerca de 100°C a cerca de 130°C com excelentes características de bloqueio em de cerca de 50°C a cerca de 60°C e excelente coesão térmica, tal como uma coesão de cerca de 1 a cerca de 20 por cento, em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 55°C.

Em uma outra característica da presente descrição, é proporcionado um processo para o preparo de composições de toner com um diâmetro volumétrico médio de partícula de cerca de 1 a cerca de 20 microns e um processo para o preparo de composições de toner com um diâmetro volumétrico médio de partícula de cerca de 1 a cerca de 20 microns, mais especificamente de cerca de 1 a cerca de 9 microns e, ainda mais especificamente, de cerca de 4 a cerca de 7 microns e com uma GSD limitada de cerca de 1,12 a cerca de 1,30 e, mais especificamente, de cerca de 1,14 a cerca de 1,25, cada um conforme medido com um Contador Coulter.

Além disso, em outras características, são proporcionados processos químicos para o preparo de composições de toner preto e colorido, por exemplo, com alto brilho, tal como de cerca de 50 a cerca de 80 unidades de brilho gardner, alta carga triboelétrica e manutenção de carga de cerca de 85 a cerca de 100 por cento da carga original após envelhecimento e com baixa sensibilidade à RH, tal como de cerca de 0,5 a cerca de 1; um processo para o preparo de composições de toner compreendidas de uma resina amorfa e uma resina cristalina e em que plastificação mínima ou nenhuma da resina amorfa e cristalina ocorre; e um processo para o preparo de composições de toner em que a coalescência das partículas de toner é obtida em uma temperatura abaixo do ponto de fusão inicial da resina cristalina e em que coalescência é obtida através de diminuição do valor de pH de

18
/

um pH inicial, o qual é de cerca de 6,5 a cerca de 7, para um valor de pH de cerca de 5,7 a cerca de 6,3.

- Aspectos da presente descrição referem-se a um processo de toner compreendendo a agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino, um colorante e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do que a temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino, um processo de toner compreendendo a agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e um colorante e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do que a temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino e em que o pH é ajustado de um valor de cerca de 6,5 a cerca de 7 para um valor de cerca de 5,7 a cerca de 6,3; um processo de toner compreendendo a agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino, um colorante, aditivos de toner e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do que a temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino, um processo de toner compreendendo a mistura, agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e um colorante e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é menor do que a temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino e em que o pH da mistura é ajustado de um valor de cerca de 6,5 a cerca de 7 para um valor de cerca de 5,7 a cerca de 6,3; e um processo para o preparo de composições de toner compreendendo a mistura, agregação e coalescência de um poliéster amorfo, um poliéster cristalino, um colorante e uma cera e em que a coalescência é conduzida em uma temperatura que é cerca de igual a ou menor do que a temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino; um processo de toner compreendendo a agregação e coalescência de uma mistura de um colorante, aditivos tal como uma cera, um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e coagulante e onde a coalescência é realizada abaixo do ponto de fusão inicial do poliéster cristalino e, mais especificamente, em uma temperatura de cerca de 63°C a cerca de 70°C e, ainda mais especificamente, em uma temperatura inicial de menos do que a temperatura do componente cristalino e em que, em modalidades,

13/

esferoidização das partículas pode ser obtida através de diminuição do pH da mistura de toner abaixo de cerca de 6,3 e, mais especificamente, de cerca de 6,3 a cerca de 5,7.

É descrito, em modalidades, o preparo de um toner químico baseado em poliéster de fusão ultrabaixa compreendido de um colorante, opcionalmente uma cera, uma resina de poliéster amorfa e uma resina de poliéster cristalina e em que o processo permite plastificação mínima ou nenhuma da resina amorfa e cristalina, de modo que excelente coesão térmica ou bloqueio, tal como de cerca de 52°C a cerca de 60°C, seja obtido; um processo compreendido de:

(i) geração de uma emulsão de partículas de resina de poliéster amorfa com um tamanho (diâmetro médio volumétrico) de cerca de 50 a cerca de 250 nanômetros;

(ii) geração de uma emulsão de partículas de resina de poliéster cristalina com um tamanho de cerca de 50 a cerca de 250 nanômetros;

(iii) agregação de uma mistura das partículas de resina de poliéster amorfa, partículas de resina de poliéster cristalina, uma dispersão de colorante e opcionalmente uma dispersão de cera com um coagulante através de ajuste do pH da mistura para de cerca de 2,5 a cerca de 4 com ácido diluído, tal como ácido nítrico ou clorídrico, e cisalhamento da mistura com um homogeneizador operando em uma velocidade de cerca de 2.000 a cerca de 10.000 rpm;

(iv) aquecimento da mistura resultante para uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 53°C para, desse modo, gerar um agregado de toner composto de cerca de 3 a cerca de 9 microns de diâmetro;

(v) congelamento do tamanho do composto utilizando uma base alcali, tal como hidróxido de sódio ou amônio, para obter um pH de cerca de 6,3 a cerca de 9 e, opcionalmente, adição de um agente de captura de metal, tal como ácido etilenodiamina-tetraacético (sal de tetrassódio);

(vi) aquecimento do composto agregado para uma temperatura abaixo do ponto de fusão inicial da resina cristalina;

(vii) diminuição do pH da mistura de cerca de 5,7 para cerca de

20
d

6,3 com ácido ou tampão para coalescer o composto;

(viii) resfriamento, lavagem e secagem do produto de toner.

Os poliésteres amorfos e cristalinos selecionados podem incluir uma série de resinas de poliéster conhecidas com grupos terminais ácidos, resinas de poliéster amorfas ramificadas e resinas de poliéster insaturadas e, mais especificamente, resinas de poliéster não sulfonadas.

Os processos de toner descritos compreendem a geração de partículas de resina de poliéster em emulsão as quais podem ser obtidas através de técnicas rápidas com solvente ou de inversão de fase conhecidas. No processo rápido com solvente, o poliéster amorfo ou cristalino pode exibir números de ácido de cerca de 5 a cerca de 30 meq/KOH e, mais especificamente, de cerca de 10 a cerca de 20 meq/KOH. As resinas de poliéster são dissolvidas em um solvente orgânico de baixo ponto de ebulição, o qual é imiscível com água, tal como acetato de etila ou metil etil cetona (MEK), em uma concentração de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso de resina em solvente. A dissolução da resina de poliéster cristalina ou amorfa pode ser auxiliada através de aquecimento da mistura em de cerca de 40°C a cerca de 75°C. A solução orgânica compreendida da resina dissolvida é, então, adicionada a uma solução aquosa compreendida de uma base álcali, tal como hidróxido de sódio ou amônia, com homogeneização em de cerca de 1.000 a cerca de 10.000 revoluções por minuto durante um período de tempo adequado, tal como de cerca de 1 minuto a cerca de 30 minutos, seguido por destilação com agitação do solvente orgânico para proporcionar as partículas de resina em emulsão com um tamanho de diâmetro médio, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 250 nanômetros e, mais especificamente, de cerca de 120 a cerca de 180 nanômetros. Opcionalmente, tensoativos aniônicos, tais como dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, benzenoalquil sulfatos de dialquila, podem ser adicionados, por exemplo, para controlar o tamanho de partícula da resina.

No processo de inversão de fase, a resina de poliéster amorfa ou cristalina é dissolvida em um solvente orgânico de baixo ponto de ebuli-

21
g

ção, cerca de 30°C a cerca de 85°C, e solvente o qual é imiscível em água, tal como um solvente de acetato de etila ou metil etil cetona, em uma concentração de cerca de 10 a cerca de 60 por cento em peso de resina em solvente, seguido por aquecimento para uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 70°C e adição, ao mesmo, de um agente de inversão de solvente, tal como um álcool, tal como isopropanol, em uma concentração de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso da resina, seguido pela adição gota a gota de uma base álcali, tal como amônia, e água até que inversão de fase ocorra (óleo-em-água), seguido por destilação com agitação do solvente orgânico para proporcionar as partículas de resina em emulsão com um tamanho de diâmetro médio, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 250 nanômetros e, mais especificamente, de cerca de 120 a cerca de 180 nanômetros.

Subseqüente à geração das emulsões de partícula de resina amorfa e cristalina, esses componentes são misturados com uma dispersão de colorante, opcionalmente um tensoativo aniônico e opcionalmente uma emulsão de cera. A mistura de componentes está presente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 25 por cento em peso de resina cristalina, cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso de resina amorfa, cerca de 3 a cerca de 15 por cento em peso de colorante e opcionalmente de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso de uma dispersão de cera e em que o percentual em peso total de todos os componentes é 100 por cento em peso do toner. A quantidade de tensoativo aniônico opcional utilizada é de cerca de 0 a cerca de 3 por cento em peso do toner, mas não incluído no percentual em peso total do toner, uma vez que o tensoativo usualmente é removido eventualmente do composto de toner através de lavagem.

A agregação da mistura é, então, realizada através de ajuste do pH da mistura para de cerca de 2,5 a cerca de 4 através da adição de uma solução diluída de ácido em água, tal como ácido nítrico ou ácido clorídrico em uma concentração de cerca de 0,1 a cerca de 1 Normal. Durante a adição de ácido, especialmente quando nenhum tensoativo está presente, a mistura é homogeneizada em de cerca de 1.000 a cerca de 5.000 revolu-

22
98

23
9

ções por minuto, resultando na agregação das partículas de resina em emulsão com colorante e a cera para formar um agregado composto de cerca de 1 a cerca de 4 microns de diâmetro. Quando um tensoativo aniônico é utilizado, tal como dodecilbenzeno sulfonato de sódio, em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do toner, um coagulante multivalente, tal como sulfato de alumínio ou cloreto de polialumínio, é adicionado com homogeneização em uma concentração de cerca de 0,1 a cerca de 0,5 partes por cem para formar um agregado composto de cerca de 1 a cerca de 4 microns de diâmetro.

10 O processo de inversão de fase, em modalidades, envolve formação das partículas de resina em emulsão através de dissolução da resina de poliéster em um solvente orgânico, adição às mesmas de um agente de inversão de fase e neutralização dos grupos ácidos da resina de poliéster com uma base alcali, seguido por adição de água à mesma gota a gota até
15 que uma inversão de fase ocorra (óleo-em-água) e aquecimento para remover o solvente orgânico, desse modo, resultando em uma emulsão de látex. Desejavelmente, a emulsão inclui partículas de semente do poliéster possuindo um tamanho médio, por exemplo, de cerca de 10 a cerca de 500 nanômetros, tal como de cerca de 10 nanômetros a cerca de 400 nanômetros ou,
20 de preferência, de cerca de 50 nanômetros a cerca de 250 nanômetros.

Em modalidades do processo de inversão de fase, qualquer solvente orgânico adequado pode ser usado para dissolver a resina de poliéster, por exemplo, incluindo álcoois, ésteres, éteres, cetonas e aminas, tal como acetato de etila, em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 20 por
25 cento em peso a cerca de 60 por cento em peso de resina e qualquer agente de inversão de fase, tal como um álcool orgânico, tal como metanol, etanol, isopropanol, butanol e similares, pode ser utilizado em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso do peso de resina para solvente. Também, o processo envolve opcionalmente
30 adição de um tensoativo à emulsão em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,5 por cento a cerca de 3 por cento. Tensoativos aniônicos podem ser utilizados, mas podem ser substituídos ou adicionados em combinação

24/9

- com tensoativos não-iônicos ou catiônicos. Tensoativos aniônicos podem incluir, por exemplo, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil sulfatos de benzenoalquila e sulfonatos, ácido adípico, disponível da Aldrich, NEOGEN RK®, NEOGEN SC® disponíveis da Kao e similares.

- Exemplos de tensoativos catiônicos podem incluir cloreto de dialquil benzeno alquil amônio, cloreto de lauril trimetil amônio, cloreto de alquilbenzil metil amônio, brometo de alquil benzil dimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridínio, brometos de C12, C15, C17 trimetil amônio, sais de haleto de polioxietil alquilaminas quaternizadas, cloreto de dodecil benzil trietil amônio, MIRAPOL® e ALKAQUAT® disponíveis da Alkaryl Chemical Company, SANISOL® (cloreto de benzalcônio) disponível da Kao Chemicals e similares. Um exemplo de um tensoativo catiônico preferido é SANISOL® B-50 disponível da Kao Corporation, o qual compreende primariamente cloreto de benzil dimetil alcônio.

- Exemplos de tensoativos não-iônicos podem incluir, por exemplo, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidróxi etil celulose, carbóxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de polioxietileno sorbitano, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, dialquifenóxi(poli)etilenóxi etanol disponível da Rhodia como IGEPAL® CA-210, IGEPAL® CA-520, IGEPAL® CA-720, IGEPAL® CO 890, IGEPAL® CO-720, IGEPAL® CO-290, IGEPAL® CA-210, ANTAROX® 890 e ANTAROX® 897.

- O composto agregado compreendido da resina amorfa, resina cristalina, colorante e opcionalmente uma cera é, então, desenvolvido até um tamanho de partícula desejado, tal como de cerca de 4 a cerca de 15 microns, através de aquecimento dos agregados de toner formados para uma temperatura de cerca de 35°C a cerca de 51°C. Após o tamanho de partícula desejado ser atingido, o composto pode ser estabilizado contra desenvolvimento adicional, conhecido como "congelamento", através de ajuste do pH da mistura para cerca de 6,5 a cerca de 9 através da adição de uma

base álcali, tal como hidróxido de sódio ou amônia. Quando um coagulante de metal é utilizado, então, ele pode ser capturado do composto de toner através da adição, à mistura, de um ácido etilenodiamina-tetraacético (sais de sódio).

- 5 Após a formação dos agregados de composto de toner estabilizados, a mistura é aquecida, para coalescer as partículas, para uma temperatura de cerca de 63°C a cerca de 75°C e o pH é diminuído para cerca de 6,3 ou menos, tal como para cerca de 6 ou cerca de 5,9. É desejável coalescer o composto de partícula em uma temperatura de menos do que cerca do
- 10 ponto de fusão inicial da resina cristalina, de modo que a resina cristalina não plastifique o poliéster de resina amorfa, por exemplo, para obter partículas de toner as quais possuem excelentes propriedades de coesão térmica. O produto de toner resultante é, então, esfriado, lavado e seco.

- Em modalidades, o poliéster amorfo pode ser, por exemplo, tereftalato de poli(1,2-propileno-dietileno), tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polipentileno, tereftalato de polihexaleno, tereftalato de poliheptadeno, tereftalato de polioctaleno, sebacato de polietileno, sebacato de polipropileno, sebacato de polibutileno, adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno,
- 20 adipato de polipentileno, adipato de polihexaleno, adipato de poliheptadeno, adipato de polioctaleno, glutarato de polietileno, glutarato de polipropileno, glutarato de polibutileno, glutarato de polipentileno, glutarato de polihexaleno, glutarato de poliheptadeno, glutarato de polioctaleno, pimelato de polietileno, pimelato de polipropileno, pimelato de polibutileno, pimelato de polipentileno, pimelato de polihexaleno, pimelato de poliheptadeno, polico-fumarato
- 25 de bisfenol propoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol etoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol butiloxilado), poli(co-fumarato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(co-maleato de bisfenol propoxilado), poli(co-maleato de bisfenol etoxilado), poli(co-maleato de bisfenol butiloxilado), poli(co-maleato de bisfenol co-etoxilado de
- 30 bisfenol co-propoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(co-itaconato de bisfenol propoxilado), poli(co-itaconato de bisfenol etoxilado), poli(co-

25/
9

itaconato de bisfenol butiloxilado), poli(co-itaconato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado) ou poli(itaconato de 1,2-propileno). A resina de poliéster amorfa também pode ser reticulada ou ramificada, por exemplo, para auxiliar na obtenção de uma ampla latitude de fusão ou quando impressões em preto ou foscas são desejadas.

As resinas de poliéster amorfas lineares ou ramificadas, as quais estão disponíveis de uma série de fontes, são geralmente preparadas através da policondensação de um diol, um diácido ou diéster orgânico e um políácido ou poliol multivalente como o agente de ramificação e um catalisador de policondensação.

Exemplos de diácidos ou diésteres selecionados para o preparo de poliésteres amorfos incluem ácidos dicarboxílicos ou diésteres selecionados do grupo consistindo em ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, anidrido succínico, ácido dodecil-succínico, anidrido dodecil-succínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azélico, dodecanodiácido, tereftalato de dimetila, tereftalato de dietila, isoftalato de dimetila, isoftalato de dietila, ftalato de dimetila, anidrido ftálico, ftalato de dietila, succinato de dimetila, fumarato de dimetila, maleato de dimetila, glutarato de dimetila, adipato de dimetila, dodecil-succinato de dimetila e misturas dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico é selecionado, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 52 moles por cento da resina.

Exemplos de dióis utilizados na geração do poliéster amorfo incluem 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-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-hidroxietila), dipropileno glicol, dibutileno e misturas dos mesmos. A quantidade de diol orgânico selecionada pode variar e, mais especificamente, é, por exemplo, de cerca de 45 a cerca de 52 moles por cento da resina de poliéster amorfa.

26
A

Agentes de ramificação para gerar uma resina de poliéster amorfa incluem, por exemplo, um políácido multivalente, tal como ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalenotricarboxílico, ácido 1,2,5-hexanotricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-metileno-carboxilpropano, tetra(metileno-carboxil)metano, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico e anidridos ácidos dos mesmos e alquil ésteres inferiores dos mesmos; um poliol multivalente, tal como sorbitol, 1,2,3,6-hexanotetrol, 1,4-sorbitano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarose, 1,2,4-butanotriol, 1,2,5-pentatriol, glicerol, 2-metilpropanotriol, 2-metil-1,2,4-butanotriol, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,3,5-trihidroximetil benzeno e misturas dos mesmos e similares. A quantidade de agente de ramificação selecionada é, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 5 moles por cento da resina.

A resina amorfa pode, por exemplo, estar presente em uma quantidade de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso e, por exemplo, de cerca de 65 a cerca de 85 por cento em peso do toner, resina a qual pode ser uma resina de poliéster amorfa ramificada ou linear, onde a resina amorfa pode possuir, por exemplo, um peso molecular numérico médio (M_n), conforme medido através de cromatografia de permeação em gel (GPC), de cerca de 10.000 a cerca de 500.000 e, mais especificamente, por exemplo, de cerca de 5.000 a cerca de 250.000, um peso molecular gravimétrico médio (P_m), por exemplo, de cerca de 20.000 a cerca de 600.000 e, mais especificamente, por exemplo, de cerca de 7.000 a cerca de 300.000, conforme determinado através de GPC usando padrões de poliestireno; e em que a distribuição de peso molecular (P_m/M_n) é, por exemplo, de cerca de 1,5 a cerca de 6 e, mais especificamente, de cerca de 2 a cerca de 4.

Exemplos de resinas de poliéster cristalinas são, por exemplo, poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de pentileno), poli(adipato de hexileno), poli(adipato de octileno), poli(adipato de nonileno), poli(adipato de decileno), poli(adipato de undecileno), poli(adipato de ododecileno), poli(glutarato de etileno), poli(glutarato de propileno), poli(glutarato de butileno), poli(glutarato de pentileno), po-

- li(glutarato de hexileno), poli(glutarato de octileno), poli(glutarato de nonileno), poli(glutarato de decileno), poli(glutarato de undecileno), poli(glutarato de ododecileno), poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli(succinato de butileno), poli(succinato de pentileno), poli(succinato de hexileno), poli(succinato de octileno), poli(succinato de nonileno), poli(succinato de decileno), poli(succinato de undecileno), poli(succinato de ododecileno), poli(pimelato de etileno), poli(pimelato de propileno), poli(pimelato de butileno), poli(pimelato de pentileno), poli(pimelato de hexileno), poli(pimelato de octileno), poli(pimelato de nonileno), poli(pimelato de decileno), poli(pimelato de undecileno), poli(pimelato de ododecileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), poli(sebacato de butileno), poli(sebacato de pentileno), poli(sebacato de hexileno), poli(sebacato de octileno), poli(sebacato de nonileno), poli(sebacato de decileno), poli(sebacato de undecileno), poli(sebacato de ododecileno), poli(azelato de etileno), poli(azelato de propileno), poli(azelato de butileno), poli(azelato de pentileno), poli(azelato de hexileno), poli(azelato de octileno), poli(azelato de nonileno), poli(azelato de decileno), poli(azelato de undecileno), poli(azelato de ododecileno), poli(dodecanoato de etileno), poli(dodecanoato de propileno), poli(dodecanoato de butileno), poli(dodecanoato de pentileno), poli(dodecanoato de hexileno), poli(dodecanoato de octileno), poli(dodecanoato de nonileno), poli(dodecanoato de decileno), poli(dodecanoato de undecileno), poli(dodecanoato de ododecileno), poli(fumarato de etileno), poli(fumarato de propileno), poli(fumarato de butileno), poli(fumarato de pentileno), poli(fumarato de hexileno), poli(fumarato de octileno), poli(fumarato de nonileno), poli(fumarato de decileno), poli(fumarato de undecileno), poli(fumarato de ododecileno), copoli-(fumarato de butileno)-copoli-(fumarato de hexileno), copoli-(dodecanoato de etileno)-copoli-(fumarato de etileno), misturas dos mesmos e similares. A resina cristalina pode ser derivada de monômeros selecionados, por exemplo, de dióis e diácidos orgânicos na presença de um catalisador de policondensação.
- 30 A resina cristalina pode, por exemplo, estar presente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso do toner e de cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso do toner.

28/9

A resina cristalina pode possuir um ponto de fusão, por exemplo, de pelo menos cerca de 60°C (graus Centígrados por toda parte) ou, por exemplo, de cerca de 70°C a cerca de 80°C e um peso molecular numérico médio (M_n), conforme medido através de cromatografia por permeação de gel (GPC), por exemplo, de cerca de 1.000 a cerca de 50.000 ou de cerca de 2.000 a cerca de 25.000, com um peso molecular gravimétrico médio (P_m), por exemplo, de cerca de 2.000 a cerca de 100.000 ou de cerca de 3.000 a cerca de 80.000, conforme determinado através de GPC usando padrões de poliéster. A distribuição de peso molecular (P_m/M_n) da resina cristalina é, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6 e, mais especificamente, de cerca de 2 a cerca de 4.

A resina cristalina pode ser preparada através de um processo de policondensação envolvendo reação de um diol orgânico e um diácido orgânico na presença de um catalisador de policondensação. Geralmente, uma proporção equimolar estequiométrica de diol orgânico e diácido orgânico é utilizada. Contudo, em alguns casos em que o ponto de ebulição do diol orgânico é de cerca de 180°C a cerca de 230°C, uma quantidade excessiva de diol pode ser utilizada e removida durante o processo de policondensação. Quantidades adicionais de ácido podem ser usadas para obter um alto número de ácido para a resina, por exemplo, um excesso de monômero ou anidrido de diácido pode ser usado. A quantidade de catalisador utilizado varia e pode ser selecionada em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 1 mol por cento da resina. Adicionalmente, em lugar de um diácido orgânico, um diéster orgânico pode também ser selecionado e onde um subproduto de álcool é gerado.

Exemplos de dióis orgânicos incluem dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, tais como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol e similares. O diol alifático é, por exemplo, selecionado em uma quantidade de cerca de 45 a cerca de 50 moles por cento da resina cristalina ou em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 moles por cento da resina de poliés-

29
/

ter.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos selecionados para o preparo das resinas cristalinas incluem ácido oxálico, fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico e um diéster ou anidrido dos mesmos.

Exemplos de catalisador de policondensação para o preparo de poliésteres amorfos ou cristalinos incluem titanatos de tetraalquila, óxido de dialquilestanho, tal como óxido de dibutilestanho, tetraalquilestanho, tal como dilaurato de dibutilestanho, hidróxido de óxido de dialquilestanho, tal como hidróxido de óxido de butilestanho, alcóxidos de alumínio, alquil zinco, dialquil zinco, óxido de zinco, óxido estanoso ou misturas dos mesmos e catalisadores os quais são selecionados em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,01 mol por cento a cerca de 5 moles por cento baseado no diácido ou diéster de iniciação usado para gerar a resina de poliéster.

Também, em modalidades, o processo para preparo das partículas de resina em emulsão a partir de resina de poliéster amorfa ou cristalina pode ser gerado através do processo rápido com solvente quando as partículas de resina em emulsão podem ser formadas através de dissolução da resina de poliéster em um solvente orgânico, neutralização dos grupos ácidos da resina de poliéster com uma base álcali, dispersão dos componentes resultantes com mistura em água, seguido por aquecimento para remover o solvente orgânico, desse modo, resultando em uma emulsão de látex. A emulsão incluindo partículas de semente do poliéster pode possuir um tamanho de diâmetro médio, por exemplo, de cerca de 10 a cerca de 500 nanômetros, de cerca de 10 nanômetros a cerca de 400 nanômetros ou de cerca de 50 nanômetros a cerca de 250 nanômetros. Em modalidades, a resina de poliéster pode ser dissolvida em um solvente orgânico e neutralizada com uma base álcali, aquecida para cerca de 60°C e homogeneizada a 2.000 rpm a 4.000 rpm durante 30 minutos, seguido por destilação para remover o

30/
9

solvente orgânico.

Qualquer solvente orgânico adequado pode ser usado para dissolver a resina de poliéster, por exemplo, incluindo álcoois, ésteres, éteres, cetonas e aminas, tal como acetato de etila, em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso, tal como uma proporção em peso de resina para solvente de cerca de 10 por cento em peso.

Os grupos ácidos da resina de poliéster podem ser neutralizados com uma base alcali. Bases alcalis adequadas incluem, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de amônio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, carbonato de lítio, bicarbonato de lítio, bicarbonato de potássio e carbonato de potássio. A base alcali é selecionada em uma quantidade para neutralizar totalmente o ácido. Neutralização completa é obtida através de medição do pH da emulsão, por exemplo, um pH de cerca de 7. Em modalidades, a resina de poliéster pode ser emulsificada em água sem tensoativo, por exemplo, utilizando uma base alcali, tal como hidróxido de sódio. Os grupos ácido carboxílico do poliéster são ionizados ao sal de sódio (ou outro íon de metal) e auto-estabilizam quando preparados através de um processo rápido com solvente. Em outras modalidades, um tensoativo aniônico pode ser adicionado para controlar o tamanho de partícula da emulsão.

Exemplos de tensoativos aniônicos que podem ser selecionados para os processos de toner ilustrados aqui incluem, por exemplo, dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, dialquil benzenoalquil sulfatos e sulfonatos, ácido adípico, disponível da Aldrich, NEOGEN RK®, NEOGEN SC® disponíveis da Kao, Tayca Power e similares.

Em modalidades, o processo pode incluir o uso de um coagulante em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso do toner e, mais especificamente, de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso. Em modalidades, o coagulante pode ser um coagulante inorgânico, tal como, por exemplo, cloreto de polialumínio (PAC), sulfossilicato de polialu-

31
A

mínio (PASS), sulfato de alumínio, sulfato de zinco, sulfato de magnésio, cloretos de magnésio, cálcio, zinco, berílio, alumínio, sódio, outros haletos de metal, incluindo haletos monovalentes e divalentes. O coagulante pode estar presente na emulsão em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0 a cerca de 10 por cento em peso ou de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento em peso de sólidos totais no toner. O coagulante também pode conter quantidades mínimas de outros componentes, por exemplo, ácido nítrico.

Um agente de captura, tal como o sal de sódio de ácido etileno-diamina-tetraacético, pode opcionalmente ser introduzido para capturar ou extrair um íon de formação de complexo de metal, tal como alumínio, do coagulante durante o processo de agregação em emulsão.

Exemplos adequados de ceras incluem aquelas selecionadas de ceras vegetais, ceras animais naturais, ceras minerais, ceras sintéticas e ceras funcionalizadas. Exemplos de ceras vegetais naturais incluem, por exemplo, cera de carnaúba, cera de candelila, cera do Japão e cera de *bayberry*. Exemplos de ceras animais naturais incluem, por exemplo, cera de abelha, cera púnica, lanolina, cera de laca, cera de goma-laca e cera de espermacete. Ceras minerais incluem, por exemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera Montana, cera de ozoquerita, cera de ceresina, cera de petrolato e cera de petróleo. Ceras sintéticas incluem, por exemplo, cera de Fischer-Tropsch, cera de acrilato, cera de amida de ácido graxo, cera de silicone, cera de politetrafluoroetileno, cera de polietileno, cera de polipropileno e misturas dos mesmos.

Exemplos de ceras em modalidades incluem polipropilenos e polietilenos comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Baker Petro-lite, emulsões de cera disponíveis da Michelman Inc. e da Daniels Products Company, EPOLENE® N-15 comercialmente disponível da Eastman Chemical Products, Inc., VISCOL® 550 P, um polipropileno de baixo peso molecular médio disponível da Sanyo Kasei K.K. e materiais similares; alcanos, tais como polipropileno, polietileno, Patentes de referência U.S. 5.023.158; 5.004.666; 4.997.739; 4.988.598; 4.921.771; e 4.917.982; e Patente do Reino Unido 1.442.835, as divulgações das quais são totalmente incorporadas

32
/

- aqui por referência e similares. Muitas das ceras selecionadas são hidrofóbicas e essencialmente insolúveis em água. As ceras são, usualmente, de um peso molecular gravimétrico médio de cerca de 300 a cerca de 20.000, de cerca de 1.000 a cerca de 12.000, de cerca de 500 a cerca de 2.500 ou de cerca de 700 a cerca de 1.500. Misturas de ceras também podem ser selecionadas, tal como uma mistura de ceras de baixo peso molecular, por exemplo, de polipropileno e polietileno, onde baixo refere-se, por exemplo, a um peso molecular gravimétrico médio de cerca de 500 a cerca de 8.000. Os polietilenos comercialmente disponíveis selecionados têm um peso molecular numérico médio de cerca de 1.000 a cerca de 2.500, enquanto que acredita-se que os polipropilenos comercialmente disponíveis utilizados para as composições de toner descritas aqui tenham um peso molecular numérico médio de cerca de 4.000 a cerca de 5.000. Exemplos de ceras funcionalizadas, tais como aminas e amidas, incluem, por exemplo, AQUA SUPERSLIP® 6550, SUPERSLIP® 6530 disponíveis da Micro Powder Inc., ceras fluoradas, por exemplo, POLIFLUO® 190, POLIFLUO® 200, POLIFLUO® 523XF, AQUA POLIFLUO® 411, AQUA POLISILK® 19, POLISILK® 14 disponíveis da Micro Powder Inc., ceras de amida fluoradas misturadas, por exemplo, MICROSPERSION® 19 também disponível da Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL® 74, 89, 130, 537 e 538, todas disponíveis da SC Johnson Wax, polipropilenos and polietilenos clorados comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e cera SC Johnson.
- Exemplos de ceras funcionalizadas incluem aminas, amidas, imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsão de polímero acrílico, por exemplo, JONCRYL® 74, 89, 130, 537 e 538, todas disponíveis da Johnson Diversey, Inc., polipropilenos e polietilenos clorados comercialmente disponíveis da Allied Chemical and Petrolite Corporation e Johnson Diversey, Inc. Uma série de composições de polietileno e polipropileno são ilustradas na Patente Britânica 1.442.835, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência.

33/
9

Vários colorantes conhecidos, especialmente pigmentos, presentes no toner em uma quantidade eficaz, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 65, mais especificamente de cerca de 2 a cerca de 35 por cento em peso do toner e, ainda mais especificamente, em uma quantidade de cerca de 1 a 5 cerca de 15 por cento em peso, incluem negro-de-fumo, tal como REGAL® 330; e magnetitas, tais como magnetitas da Mobay MO8029®, MO8060®; e similares. Como pigmentos coloridos, podem ser selecionados ciano, magenta, amarelo, vermelho, verde, marrom, azul ou misturas dos mesmos. Exemplos específicos de colorantes, especialmente pigmentos, incluem ftalocianina HELIOGEN BLUE® L6900, D6840, D7080, D7020, Cyan 15:3, Magenta Red 81:3, Yellow 17 e os pigmentos da Patente U.S. 5.556.727, a descrição da qual é totalmente incorporada aqui por referência e similares. Exemplos de magentas específicos que podem ser selecionados incluem, por exemplo, quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituídas identificados no Color Index como CI 60710, CI Dispersed Red 15, colorante diazo 15 identificado no Color Index como CI 26050, CI Solvent Red 19 e similares. Exemplos ilustrativos de cianos específicos que podem ser selecionados incluem tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina de cobre, o pigmento ftalocianina de x cobre listado no Color Index como CI 74160, CI Pigment Blue e 20 Anthrathrene Blue, identificado no Color Index como CI 69810, Special Blue X 2137 e similares; enquanto que exemplos ilustrativos de amarelos que podem ser selecionados são amarelo de diarilida, 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento de monoazo identificado no Color Index como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma nitrofenil amina sulfonamida identificada 25 no Color Index como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5 dimetóxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetóxi acetoacetanilida e Permanent Yellow FGL. Magnetitas coloridas, tais como misturas de MAPICO BLACK® e componentes ciano podem também ser selecionadas como pigmentos com o processo da presente invenção. Os colorantes, tais como 30 pigmentos, selecionados podem ser pigmentos submetidos a fluxo, conforme indicado aqui, e não pigmentos secos.

Mais especificamente, exemplos de colorante incluem Pigment

34
a

Blue 15:3 tendo um Número de Constituição no Color Index de 74160, pigmento magenta Red 81:3 tendo um Número de Constituição no Color Index de 45160:3, e Yellow 17 tendo um Número de Constituição no Color Index de 21105. Colorantes incluem pigmentos, corantes misturas de pigmentos, misturas de corantes e misturas de corantes e pigmentos e similares. O toner pode também incluir aditivos de carga conhecidos em quantidades eficazes, por exemplo, de 0,1 a 5 por cento em peso, tal como haletos de alquil piridínio, bissulfatos, os aditivos para controle de carga das Patentes U.S. 3.944.493; 4.007.293; 4.079.014; 4.394.430 e 4.560.635, as quais ilustram um toner com um aditivo de carga de metil sulfato de diestearil dimetil amônio, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por referência, aditivos para intensificação de carga negativa, tais como complexos de alumínio e similares.

Aditivos de superfície que podem ser adicionados às composições de toner após lavagem ou secagem incluem, por exemplo, sais de metal, sais de metal de ácidos graxos, sílicas coloidais, óxidos de metal, tais como titânio, estanho e similares, misturas dos mesmos e similares, aditivos os quais estão usualmente presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso, Patentes U.S. de referência 3.590.000; 3.720.617; 3.655.374; e 3.983.045, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por referência. Aditivos preferidos incluem estearato de zinco e auxiliares de fluxo, tais como sílicas fumegadas, tal como AEROSIL® R972 disponível da Degussa Chemicals ou sílicas disponíveis da Cabot Corporation ou Degussa Chemicals, cada uma em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento, as quais podem ser adicionadas durante o processo de agregação ou misturadas no produto de toner formado.

Composições reveladoras podem ser preparadas através de mistura dos toners obtidos com os processos descritos aqui com partículas veículo conhecidas, incluindo veículos revestidos, tais como aço, ferritas e similares, Patentes U.S. de referência 4.937.166 e 4.935.326, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por referência, por exemplo, de cerca de 2 por cento da concentração do toner a cerca de 8 por cento da

35
/

concentração do toner. As partículas veículo podem também ser compreendidas de um núcleo com um revestimento polimérico por cima, tal como polimetilmetacrilato (PMMA) tendo disperso no mesmo um componente condutivo, tal como negro-de-fumo condutivo. Revestimentos veículo incluem resinas de silicone, fluoropolímeros, misturas de resinas não em proximidade íntima na série triboelétrica, resinas de termocura e outros componentes conhecidos.

Métodos de formação de imagem também são considerados com os toners descritos aqui, referência, por exemplo, a uma série das patentes mencionadas aqui e Patentes U.S. 4.265.990; 4.858.884; 4.584.253 e 4.563.408, as divulgações das quais são totalmente incorporadas aqui por referência.

Os Exemplos a seguir são proporcionados. As partes e percentuais são em peso e as temperaturas são em graus Centígrados, a menos que de outro modo indicado.

EXEMPLO I

Preparo de emulsão de partículas de resina de poliéster amorfa:

816,67 gramas de acetato de etila foram adicionados a 125 gramas de uma resina de fumarato de bisfenol A propoxilado, disponível como Resapol da Reichold Chemicals, com uma temperatura de transição do vidro de cerca de 56,7°C e um número de ácido de 17 meq/KOH. A resina foi dissolvida através de aquecimento em um solvente para 65°C sobre uma placa quente e agitação em torno de 200 rpm. Em um vaso reator de vidro de 4 litros separado, foram adicionados 3,05 gramas, número de ácido de aproximadamente 17 meq/KOH, de bicarbonato de sódio e 708,33 gramas de água desionizada. A solução aquosa resultante foi aquecida para 65°C sobre uma placa quente enquanto se agitava em torno de 200 rpm. A resina dissolvida na mistura de acetato de etila foi lentamente entornada no reator de vidro de 4 litros contendo a solução aquosa com homogeneização a 4.000 rpm. A velocidade do homogeneizador foi, então, aumentada para 10.000 rpm durante cerca de 30 minutos. A mistura homogeneizada resultante foi colocada em um aparelho de destilação Pyrex com camisa térmica com agi-

36
A

tação em torno de 200 rpm. A temperatura foi aumentada para 80°C a cerca de 1°C/minuto. O acetato de etila foi destilado da mistura a 80°C durante 120 minutos. A mistura obtida foi, então, esfriada para abaixo de 40°C, então, peneirada através de uma peneira de 20 microns. O pH da mistura foi ajustado para 7 usando uma solução aquosa de NaOH a 4 por cento em peso e centrifugada. A resina resultante era compreendida de 20 por cento em peso de sólidos em água com um diâmetro volumétrico médio de cerca de 180 nanômetros, conforme medido com um analisador de tamanho de partícula Honeywell UPA150.

10 EXEMPLO II

Preparo da resina de poliéster cristalina, poli(dodecanoato de coetileno)-copoli(fumarato de etileno), derivada de ácido dodecanodióico, etileno glicol e ácido fumárico:

Um reator de Parr de um litro equipado com uma manta de aquecimento, agitador mecânico, válvula de drenagem inferior e aparelho de destilação foi carregado com ácido dodecanodióico (443,6 gramas), ácido fumárico (18,6 gramas), hidroquinona (0,2 gramas), catalisador ácido n-butilestanóico (FASCAT 4100) (0,7 gramas) e etileno glicol (248 gramas). Os materiais foram agitados e lentamente aquecidos para 150°C durante 1 hora sob uma corrente de CO₂. A temperatura foi, então, aumentada em 15°C e subsequentemente em intervalos de 10°C, a cada 30 minutos, para 180°C. Durante esse tempo, água foi destilada como um subproduto. A temperatura foi, então, aumentada em intervalos de 5°C, durante um período de 1 hora, para 195°C. A pressão foi, então, reduzida para 3 MPa (0,03 mbar) durante um período de 2 horas e quaisquer glicóis em excesso foram coletados no receptor de destilação. A resina foi retornada para a pressão atmosférica sob uma corrente de CO₂ e, então, anidrido trimelítico (12,3 gramas) foi adicionado. A pressão foi lentamente reduzida para 3 MPa (0,03 mbar) durante 10 minutos e mantida ali durante mais 40 minutos. A resina cristalina obtida, poli(dodecanoato de coetileno)-copoli(fumarato de etileno), foi retornada para a pressão atmosférica e, então, drenada através da válvula de drenagem inferior para proporcionar uma resina com uma viscosidade de 87 Pa.s (me-

37
/

dida a 85°C), uma fusão inicial de 69°C, pico de temperatura de ponto de fusão de 78°C e pico de recristalização quando de resfriamento de 56°C, conforme medido através do Calorímetro de Exploração Diferencial DuPont. Verificou-se que o valor de ácido da resina era de 12 meq/KOH.

5 EXEMPLO III

Preparo de emulsão de resina cristalina:

816,67 gramas de acetato de etila foram adicionados a 125 gramas da resina cristalina de poli(dodecanoato de coetileno)-copoli(fumarato de etileno) do Exemplo II preparada acima. Essa resina foi dissolvida em um solvente adequado através de aquecimento em um solvente para 65°C sobre uma placa quente e agitação em torno de 200 rpm. Em um vaso reator de vidro de 4 litros separado, foram adicionados 4,3 gramas de um tensoativo da Tayca Power (solução aquosa a 47 por cento em peso), 2,2 gramas, número de ácido de aproximadamente 12 meq/KOH, de bicarbonato de sódio e 708,33 gramas de água desionizada. Essa solução aquosa foi aquecida para 65°C sobre uma placa quente enquanto se agitava em torno de 200 rpm. A resina dissolvida na mistura de acetato de etila foi lentamente entornada no reator de vidro de 4 litros contendo a solução aquosa acima com homogeneização a 4.000 rpm. A velocidade do homogeneizador foi, então, aumentada para 10.000 rpm e deixada durante 30 minutos. A mistura homogeneizada resultante foi colocada em um aparelho de destilação Pyrex com camisa térmica com agitação em torno de 200 rpm. A temperatura foi aumentada para 80°C a cerca de 1°C/minuto e o acetato de etila foi destilado da mistura a 80°C durante 120 minutos. A mistura obtida foi esfriada para abaixo de 40°C, então, peneirada através de uma peneira de 20 microns e o pH da mistura foi ajustado para 7 usando uma solução aquosa de NaOH a 4 por cento em peso e centrifugada. A resina resultante era compreendida de 21 por cento em peso de sólidos em água com um diâmetro volumétrico médio de cerca de 203 nanômetros, conforme medido com um analisador de tamanho de partícula Honeywell UPA150.

EXEMPLOS IV A XII

Procedimento geral para o preparo de toners ciano compreendi-

38/
98

dos de 84,2 por cento em peso da resina amorfa do Exemplo I, 12 por cento em peso da resina cristalina do Exemplo III, 3,9 por cento em peso de Pigmento Blue 15:3 e utilizando várias quantidades de sulfato de alumínio como o coagulante e variando a temperatura e pH durante coalescência, conforme ilustrado na Tabela A.

Uma caldeira de 2 litros foi carregada com 420 gramas da emulsão de poliéster amorfa do Exemplo I acima, 57,3 gramas da emulsão cristalina do Exemplo III, 302 gramas de água, 24,4 gramas de dispersão de pigmento ciano Blue 15:2 (17 por cento de sólidos, disponível da Sun Chemicals) e 4,1 gramas de tensoativo DOWFAX® (solução aquosa a 47,5 por cento) e a mistura foi agitada a 100 rpm. A essa mistura foram, então, adicionados 65 gramas de solução de ácido nítrico a 0,3N até que um pH de cerca de 3,7 fosse obtido, seguido por homogeneização a 2.000 rpm, seguido pela adição de sulfato de alumínio (veja Tabela A para quantidades) e a velocidade do homogeneizador foi aumentada para 4.200 rpm ao final da adição de sulfato de alumínio, resultando em um pH para a mistura de 3,1. A mistura foi, então, agitada a *overhead* 200 a 300 rpm com um agitador e colocada em uma manta de aquecimento. A temperatura foi aumentada para 47,5°C durante um período de 30 minutos, durante o qual as partículas cresceram para um diâmetro volumétrico médio de 7 microns. Uma solução compreendida de hidróxido de sódio em água (cerca de 4 por cento em peso de NaOH) foi adicionada para congelar o tamanho (impedir crescimento adicional) até que o pH da mistura fosse cerca de 6,8. Durante essa adição, a velocidade do agitador foi reduzida para cerca de 150 rpm, a mistura foi, então, aquecida para 63°C durante 60 minutos, após o que o pH foi mantido em torno de 6,6 a cerca de 6,8 com a adição gota a gota de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (4 por cento em peso). Subseqüentemente, a mistura foi aquecida até coalescência em uma temperatura e pH finais conforme ilustrado na Tabela A. As partículas de toner resultantes eram compreendidas de 84,2 por cento em peso da resina amorfa do Exemplo I, 12 por cento em peso da resina cristalina do Exemplo III e 3,9 por cento em peso do Pigmento Blue 15:3 e foram coalescidas até que uma circularidade desejada de

39
a

cerca de 0,96 fosse obtida, conforme medido através do analisador de histograma do tipo fluxo SYSMEX FPIA-2100.

TABELA A

Toner	Sulfato de alumínio (partes por centena)	Temperatura de coalescência °C	pH de coalescência
Exemplo IV	0,3	66	5,8
Exemplo VI	0,3	68	6,0
Exemplo VII	0,3	70	6,3
Exemplo VIII	0,3	74	6,8
Exemplo IX	0,2	66	5,8
Exemplo X	0,2	68	6,0
Exemplo XI	0,2	70	6,3
Exemplo XII	0,2	74	6,8

Medição de coesão térmica:

- 5 Cinco gramas de toner foram colocados em um disco aberto e condicionados em uma câmara ambiental a 55°C e 50 por cento em peso de umidade relativa. Após 24 horas, as amostras foram removidas e aclimatadas em condições ambiente durante 30 minutos. Cada amostra reacclimatada foi, então, entornada em uma pilha de duas peneiras com malha pré-pesada,
- 10 as quais foram empilhadas como segue, 1.000 µm por cima e 106 µm por baixo. As peneiras foram vibradas durante 90 segundos em uma amplitude de 1 milímetro com um testador de fluxo Hosokawa. Após a vibração estar completa, as peneiras foram repesadas e a coesão térmica do toner foi calculada a partir da quantidade total de toner restando sobre ambas as peneiras como um percentual do peso inicial.
- 15

Temperatura de transição do vidro:

Utilizando um calorímetro de exploração diferencial DuPont com uma elevação de temperatura de 10°C por minuto, o início da transição foi medido.

- 20 Medição de tribocarga e sensibilidade à umidade relativa (RH):

Amostras de revelador foram preparadas em uma garrafa de vidro de 60 mililitros através de pesagem de 0,5 grama de toner sobre 10

gramas de veículo compreendido de um núcleo de aço e um revestimento de uma mistura polimérica de polimetilmetacrilato (PMMA, 60 por cento em peso) e fluoreto de polivinilideno (40 por cento em peso). Amostras de revelador foram preparadas em duplicata conforme acima, com cada toner que estava sendo avaliado. Uma amostra do par foi condicionada no ambiente de zona A de 28°C/85 por cento em peso de RH e a outra foi condicionada no ambiente de zona C de 10°C/15 por cento em peso de RH. As amostras foram mantidas nos respectivos ambientes durante a noite, cerca de 18 a cerca de 21 horas, para equilibrar totalmente. No dia seguinte, as amostras de revelador foram misturadas durante 1 hora usando um misturador Turbula, após o que a carga sobre as partículas de toner foi medida usando um espectrógrafo de carga. A carga do toner foi calculada como o ponto mediano da distribuição de carga do toner. A carga estava em milímetros de deslocamento da linha zero para as partículas precursoras e as partículas com aditivos. A proporção de umidade relativa (RH) foi calculada como a carga na zona A a 85 por cento em peso de umidade (em milímetros) sobre a carga na zona C a 15 por cento em peso de umidade (em milímetros).

A temperatura de transição do vidro do toner (inicial), coesão térmica, tribocarga nas zonas A e C e sensibilidade à RH são listados na Tabela B.

TABELA B

Toner	Tg (°C)	Coesão térmica, (%)	Tribocarga		
			Zona A	Zona C	RH
Exemplo IV	56,7	7,5	6,8	13,0	0,52
Exemplo VI	54,2	21	6,5	12,8	0,51
Exemplo VII	48,8	78	4,5	12,8	0,35
Exemplo VIII	46,3	100	3,1	11,0	0,28
Exemplo IX	57,2	8,5	6,6	12,5	0,53
Exemplo X	54,2	17	5,9	13,1	0,45
Exemplo XI	49,1	85	4,2	12,0	0,35
Exemplo XII	45,6	95	3,7	11,1	0,33

Conforme ilustrado na Tabela B, uma menor temperatura de transição do vidro com coesão térmica superior (inferior) correspondente foi obtida para toners em que sua temperatura de coalescência correspondente estava próxima ou acima da temperatura inicial da resina cristalina (69°C).

- 5 Isso foi um resultado da plastificação da resina amorfa e cristalina e sua tribocarga correspondente e também a RH foi diminuída. Quando a temperatura de coalescência estava abaixo da fusão inicial da resina cristalina, tal como cerca de 66°C a cerca de 68°C, nenhuma depressão na transição do vidro foi observada; e baixa coesão térmica e excelente tribocarga e sensibilidade à RH foram obtidas. Diminuição do pH da mistura de cerca de 6,3 para cerca de 5,7 durante a coalescência permite que o composto de toner coalesça mais rápido.
- 10

Resultados de fusão:

- Imagens de teste não fundidas foram feitas usando uma copiadora/impressora colorida DC12 da Xerox Corporation. As imagens foram removidas da DC12 da Xerox Corporation antes que o documento passasse para o fusor. Essas amostras de teste não fundidas foram, então, fundidas usando um fusor iGen3® da Xerox Corporation. Amostras de teste foram dirigidas através do fusor usando as condições de processo iGen3® da Xerox Corporation (100 impressões por minuto). A temperatura do rolo fusor foi variada durante os experimentos, de modo que o brilho e área de enrugamento pudessem ser determinados como uma função da temperatura do rolo fusor. O brilho da impressão foi medido usando um medidor de brilho a 75 graus BYK Gardner. Quão bem o toner adere ao papel foi determinado através de sua temperatura de fusão mínima (MFT) para fixação ao enrugamento. A imagem fundida foi dobrada e um peso de 860 gramas de toner foi rolando através da dobra, após o que a página foi desdobrada e enrolada para remover o toner fraturado da folha. Essa folha foi, então, escaneada usando um scanner de leito plano Epson e a área de toner a qual tinha sido removida do papel foi determinadas através de um software de análise de imagem, tal como o IMAQ da National Instruments. Para os toners dos Exemplos IV a XII, descobriu-se que a temperatura de fixação mínima era de
- 15
- 20
- 25
- 30

12
a

cerca de 120°C a cerca de 130°C, a temperatura de offset a quente era cerca de igual ou maior do que cerca de 210°C e a latitude de fusão era cerca de igual ou maior do que cerca de 80°C.

- 5 As reivindicações, conforme originalmente apresentadas e conforme elas possam ser emendadas, abrangem variações, alternativas, modificações, aperfeiçoamentos, equivalentes e equivalentes substanciais das modalidades e ensinamentos descritos aqui, incluindo aqueles que foram presentemente esquecidos ou não apreciados e que, por exemplo, podem surgir de pedidos/patentes e outros. A menos que especificamente mencionado em uma reivindicação, etapas ou componentes de reivindicações não
- 10 deverão ser implicados ou importados da especificação ou quaisquer outras reivindicações, assim como qualquer ordem, número, posição, tamanho, formato, ângulo, cor ou material.

43
98

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de toner, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de agregar e coalescer um poliéster amorfo, um poliéster cristalino e um colorante, em que a etapa de coalescer é conduzida em uma temperatura inferior àquela da temperatura de ponto de fusão inicial do poliéster cristalino.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as etapas de agregar e coalescer são realizadas na presença de uma cera e em um pH de 5,7 a 6,3.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as etapas de agregar e coalescer são realizadas na presença de uma cera.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(i) gerar uma emulsão compreendendo água e resina contendo de 5 a 70% de sólidos das partículas de resina de poliéster amorfa com um tamanho de diâmetro de partícula de 50 a 250 nanômetros;

(ii) gerar uma emulsão de partículas de resina de poliéster cristalina com um tamanho de diâmetro de partícula de 50 a 250 nanômetros;

(iii) agregar a mistura resultante de partículas de resina de poliéster amorfa, partículas de resina de poliéster cristalina e colorante compreendendo uma dispersão de 25 a 45% em peso de sólidos e dispersão de cera com um coagulante em um pH de 2,5 a 4, em que o pH é alcançado com um ácido diluído, e cisalhar a mistura resultante com um homogeneizador de 2.000 a 10.000 rpm; e

(iv) subsequente, aquecer a mistura a uma temperatura de 40°C a 55°C para, desse modo, gerar agregados de toner de 3 a 9 µm (microns) de diâmetro; após congelar o tamanho do agregado pela adição de base alcalina em um pH de 6,3 a 9, e adicionar um agente sequestrante de metal; aquecer o composto agregado resultante até uma temperatura inferior ao ponto de fusão inicial da resina cristalina para permitir a

coalescência; diminuir o pH da mistura de 5,7 para 6,3 com um ácido ou tampão para coalescer os componentes do toner; e, então, resfriar, lavar, isolar e secar o produto de toner.

5 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a etapa de gerar a emulsão de partículas de resina de poliéster amorfa e cristalina é acompanhada por um processo rápido com solvente ou um processo de inversão de fase.

10 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o processo rápido com solvente compreende dissolver a referida resina de poliéster em um solvente orgânico de baixo ponto de ebulição, em que baixo ponto de ebulição é de 30°C a 85°C, o solvente é imiscível em água, e adicionar a solução resultante a uma solução aquosa compreendendo uma base alcalina de pelo menos um de hidróxido de sódio e amônia com homogeneização de 1.000 a 10.000 revoluções por minuto
15 durante um período de tempo de 1 minuto a 30 minutos, seguido por uma etapa de destilar com agitação o solvente orgânico para obter as partículas de resina em emulsão com um teor de sólidos em água de 5 a 70% e com um tamanho de diâmetro médio de 50 a 250 nanômetros.

20 7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de poliéster amorfa é tereftalato de poli(1,2-propileno-dietileno), tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polipentileno, tereftalato de polihexaleno, tereftalato de poliheptadeno, tereftalato de polioctaleno, sebacato de polietileno, sebacato de polipropileno, sebacato de polibutileno,
25 adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno, adipato de polipentileno, adipato de polihexaleno, adipato de poliheptadeno, adipato de polioctaleno, glutarato de polietileno, glutarato de polipropileno, glutarato de polibutileno, glutarato de polipentileno, glutarato de polihexaleno, glutarato de poliheptadeno, glutarato de polioctaleno, pimelato
30 de polietileno, pimelato de polipropileno, pimelato de polibutileno, pimelato de polipentileno, pimelato de polihexaleno, pimelato de poliheptadeno, poli(co-fumarato de bisfenol propoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol

etoxilado), poli(co-fumarato de bisfenol butiloxilado), poli(co-fumarato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(fumarato de 1,2-propileno), poli(co-maleato de bisfenol propoxilado), poli(co-maleato de bisfenol etoxilado), poli(co-maleato de bisfenol butiloxilado), poli(co-maleato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado), poli(maleato de 1,2-propileno), poli(co-itaconato de bisfenol propoxilado), poli(co-itaconato de bisfenol etoxilado), poli(co-itaconato de bisfenol butiloxilado), poli(co-itaconato de bisfenol co-etoxilado de bisfenol co-propoxilado) ou poli (itaconato de 1,2-propileno) e em que a referida resina de poliéster cristalina é poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de pentileno), poli(adipato de hexileno), poli(adipato de octileno), poli(adipato de nonileno), poli(adipato de decileno), poli(adipato de undecileno), poli(adipato de ododecileno), poli(glutarato de etileno), poli(glutarato de propileno), poli(glutarato de butileno), poli(glutarato de pentileno), poli (glutarato de hexileno), poli(glutarato de octileno), poli(glutarato de nonileno), poli(glutarato de decileno), poli(glutarato de undecileno), poli(glutarato de ododecileno), poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli (succinato de butileno), poli(succinato de pentileno), poli(succinato de hexileno), poli(succinato de octileno), poli(succinato de nonileno), poli(succinato de decileno), poli(succinato de undecileno), poli(succinato de ododecileno), poli(pimelato de etileno), poli(pimelato de propileno), poli(pimelato de butileno), poli(pimelato de pentileno), poli(pimelato de hexileno), poli(pimelato de octileno), poli(pimelato de nonileno), poli(pimelato de decileno), poli(pimelato de undecileno), poli(pimelato de ododecileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), poli(sebacato de butileno), poli(sebacato de pentileno), poli(sebacato de hexileno), poli(sebacato de octileno), poli(sebacato de nonileno, poli(sebacato de decileno), poli(sebacato de undecileno), poli(sebacato de ododecileno), poli(azelato de etileno), poli(azelato de propileno), poli(azelato de butileno), poli(azelato de pentileno), poli(azelato de hexileno), poli(azelato de octileno), poli(azelato de nonileno), poli(azelato de decileno), poli(azelato de undecileno), poli(azelato de ododecileno), poli

(dodecanoato de etileno), poli(dodecanoato de propileno), poli(dodecanoato de butileno), poli(dodecanoato de pentileno), poli(dodecanoato de hexileno), poli (dodecanoato de octileno), poli(dodecanoato de nonileno), poli(dodecanoato de decileno), poli(dodecanoato de undecileno),
 5 poli(dodecanoato de ododecileno), poli(fumarato de etileno), poli(fumarato de propileno), poli(fumarato de butileno), poli(fumarato de pentileno), poli(fumarato de hexileno), poli (fumarato de octileno), poli(fumarato de nonileno), poli(fumarato de decileno, poli(fumarato de undecileno), poli(fumarato de ododecileno), poli(fumarato de copoli-butileno)-copoli-
 10 (fumarato de hexileno), copoli-(dodecanoato de etileno)-copoli-(fumarato de etileno).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de poliéster cristalina é poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de
 15 pentileno), poli(adipato de hexileno), poli(adipato de octileno), poli(adipato de nonileno), poli(adipato de decileno), poli(adipato de undecileno), poli(adipato de ododecileno), poli(glutarato de etileno), poli(glutarato de propileno), poli(glutarato de butileno), poli(glutarato de pentileno), poli(glutarato de hexileno), poli(glutarato de octileno), poli(glutarato de nonileno),
 20 poli(glutarato de decileno), poli(glutarato de undecileno), poli(glutarato de ododecileno), poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli(succinato de butileno), poli(succinato de pentileno), poli(succinato de hexileno), poli(succinato de octileno), poli(succinato de nonileno), poli(succinato de decileno), poli(succinato de undecileno), poli(succinato de
 25 ododecileno), poli(pimelato de etileno), poli(pimelato de propileno), poli(pimelato de butileno), poli(pimelato de pentileno), poli(pimelato de hexileno), poli(pimelato de octileno), poli(pimelato de nonileno), poli(pimelato de decileno), poli(pimelato de undecileno), poli(pimelato de ododecileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), poli(sebacato de
 30 butileno), poli(sebacato de pentileno), poli(sebacato de hexileno), poli(sebacato de octileno), poli(sebacato de nonileno), poli(sebacato de decileno), poli (sebacato de undecileno), poli(sebacato de ododecileno),

- poli(azelato de etileno), poli(azelato de propileno), poli(azelato de butileno), poli(azelato de pentileno), poli(azelato de hexileno), poli(azelato de octileno), poli(azelato de nonileno), poli(azelato de decileno), poli(azelato de undecileno), poli(azelato de ododecileno), poli(dodecanoato de etileno),
- 5 poli(dodecanoato de propileno), poli(dodecanoato de butileno), poli(dodecanoato de pentileno), poli (dodecanoato de hexileno), poli(dodecanoato de octileno), poli(dodecanoato de nonileno), poli(dodecanoato de decileno), poli(dodecanoato de undecileno), poli(dodecanoato de ododecileno), poli(fumarato de etileno), poli(fumarato de
- 10 propileno), poli(fumarato de butileno), poli(fumarato de pentileno), poli (fumarato de hexileno), poli(fumarato de octileno), poli(fumarato de nonileno), poli(fumarato de decileno), poli(fumarato de undecileno), poli(fumarato de ododecileno), poli(fumarato de copoli-butileno)-copoli- (fumarato de hexileno), copoli-(dodecanoato de etileno)-copoli-(fumarato de
- 15 etileno).

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH é ajustado de um valor na faixa de 6,5 a 7 para um valor na faixa de 5,7 a 6,3.