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

(21) BR 10 2012 001073-9 A2

(22) Data de Depósito: 16/01/2012
(43) Data da Publicação: 07/01/2014
(RPI 2244)

BR102012001073A2

(51) Int.Cl.:
C08G 63/16
G03G 9/08
C08L 93/04

(54) Título: RESINA E TONER BASEADOS EM ROSINA CONTENDO OS MESMOS ANTECEDENTES

(30) Prioridade Unionista: 17/01/2011 US 13/007,683

(73) Titular(es): Xerox Corporation

(72) Inventor(es): Edward G. Zwartz, Guerino G. Sacripante, Ke Zhou, Michael S. Hawkins, Paul J. Gerroir

(57) Resumo: RESINA E TONER BASEADOS EM ROSINA CONTENDO OS MESMOS ANTECEDENTES A presente invenção refere-se a uma resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação de (a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e (b) pelo menos um diol; em que (i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou (ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina. Também é descrito uma composição de toner compreendendo partículas que compreendem a resina de poliéster descrita e um corante opcional.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"RESINA E TONER BASEADOS EM ROSINA CONTENDO OS MESMOS ANTECEDENTES".**

A presente invenção refere-se a resinas apropriadas para uso em composições de toner que são usadas em aplicações de imagens. Mais especificamente, estão descritos aqui no presente resinas e toners derivados de rosina contendo essas resinas.

A formação e desenvolvimento de imagens na superfície de materiais fotocondutores por meio eletrostático é bem conhecida. O processo de imagem eletrofotográfica básica, como ensinado por C. F. Carlson na Patente U.S. 2.297.691, acarreta a colocação de uma carga eletrostática uniforme em uma camada de isolamento foto-condutora conhecida como um fotocondutor ou foto-receptora, expondo a foto-receptora a uma imagem de luz e sombra para dissipar a carga em áreas do foto-receptora exposta à luz, e desenvolvendo a imagem latente eletrostática resultante depositando na imagem um material eletroscópico finamente dividido conhecido como toner. Tipicamente o toner compreende uma resina e um corante. O toner será normalmente atraído para aquelas áreas do foto-receptor que retem uma carga, desse modo formando uma imagem de toner correspondendo à imagem eletrostática latente. Essa imagem desenvolvida pode depois ser transferida para um substrato como um papel. A imagem transferida, subsequentemente, pode ser permanentemente afixada ao substrato através de calor, pressão, uma combinação de calor e pressão, ou outros meios de fixação apropriados como solvente ou tratamento de .

Numerosos processos estão dentro do alcance daqueles versados na técnica para a preparação de toners. Agregação de emulsão (EA) é um de tais métodos. Os toners de agregação de emulsão podem ser usados em impressão de modelação e/ou imagens xerográficas. Técnicas de agregação de emulsão podem acarretar a formação de um látex de emulsão das partículas de resina aquecendo a resina, usando polimerização da emulsão, como descrito, por exemplo, na Patente Norte Americana 5.853.943, cuja descrição está totalmente incorporada aqui no presente por referência. Ou-

tros exemplos de processos de emulsão/agregação/coalescência para a preparação de toners são ilustrados , por exemplo, nas Patentes U.S. 5.278.020, 5.290.654, 5.302.486, 5.308.734, 5.344.738, 5.346.797, 5.348.832, 5.364,729, 5.366.841, 5.370.963, 5.403.693, 5.405.728, 5.418.108, 5.496.676, 5.501,935, 5.527.658, 5.585.215, 5.650.255, 5.650.256, 5.723.253, 5.744.520, 5.747,215, 5.763.133, 5.766.818, 5.804.349, 5.827.633, 5.840.462, 5.853.944, 5.863,698, 5.869.215, 5.902.710; 5.910.387; 5.916.725; 5.919.595; 5.925.488, 5.977,210, 5.994.020, 6.576.389, 6.617.092, 6.627.373, 6.638.677, 6.656.657, 6.656,658, 6.664.017, 6.673.505, 6.730.450, 6.743.559, 6.756.176, 6.780.500, 6.830,860, e 7.029.817, e Publicação de Patente U.S. No. 2008/0107989, cujas descrições estão totalmente incorporadas aqui no presente por referência.

Toners de fusão ultra baixa (ULM) de poliéster EA foram preparados utilizando resinas de poliéster amorfo e cristalino como descrito, por exemplo, na Patente U.S. 7.547.499, cuja descrição está totalmente incorporada aqui no presente por referência.

Dois toners de agregação de emulsão exemplares incluem toners baseados em acrilato, como aqueles baseados em partículas de toner de estireno acrilato, como ilustrado, por exemplo, na Patente U.S. 6.120.967, e partículas de toner de poliéster, como descrito, por exemplo, nas Patentes U.S. 5.916.725 e 7.785.763 e Publicação de Patente U.S. 2008/0107989, cujas descrições de cada uma estão totalmente incorporadas aqui no presente por referência.

Políticas de energia e ambientais, aumentando os preços de óleo volátil, e advertências públicas/políticas do rápido esgotamento das reservas fósseis globais têm criado uma necessidade de descobrir monômeros sustentáveis derivados de bio-materiais. Usando material prima alimentícia bio-renovável, os fabricantes podem reduzir seus vestígios de feixes de carbono e mudar para um vestígio de feixe de zero-carbono ou mesmo carbono-neutral. Polímeros bio-baseados são também muito atraentes em termos de economias de emissão e energia específicas. Usando matéria prima ali-

mentícia bio-baseada pode diminuir a quantidade de plástico que serve de alvo para aterros, ajuda a prover novas fontes de rendimentos para a agricultura doméstica, e reduz os riscos econômicos e a incerteza associados com a confiança no petróleo importado de regiões instáveis.

Entretanto composições e processos conhecidos são apropriados para seus propósitos pretendidos, permanece uma necessidade por resinas e composições de toner melhoradas. Além disso, permanece uma necessidade por resinas e toners derivados de fontes em vez de petróleo e/ou de recursos renováveis. Ainda, permanece uma necessidade por resinas e toners derivados de fontes que não sejam bisfenol-A. Adicionalmente, permanece uma necessidade de toners tendo bom desempenho de fusão e bom desempenho elétrico simultâneos. Existe também uma necessidade de toners derivados de fontes relativamente não dispendiosas. Em adição, existe uma necessidade por toners de agregação de emulsão tendo as vantagens mencionadas acima. Além disso, existe uma necessidade de toners de agregação de emulsão derivados de fontes baseadas em petróleo, ou de recursos renováveis que não contêm bisfenol-A e que podem ser obtidos em rendimento alto, têm tamanho de partícula pequeno, têm morfologia ou forma de partícula controlada, têm um tamanho de partícula GSD estreito, e têm uma estrutura de núcleo - invólucro.

SUMÁRIO

Está descrita aqui no presente uma resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação de: (a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e (b) pelo menos um diol; em que (i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou (ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina. Também descrita aqui no presente está uma composição de toner compreendendo partículas que compreendem: (1) uma resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação de: (a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e (b) pelo menos um diol; em que (i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou (ii) pelo

menos um diol compreende um diol de rosina; e (2) um corante opcional. Ainda descrito aqui no presente está uma composição de toner compreendendo partículas que compreendem: (1) uma resina de poliéster amorfo compreendendo o produto de policondensação de: (a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e (b) pelo menos um diol; em que (i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; or (ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina; (2) uma resina de poliéster cristalina; e (3) um corante; em que o toner é um toner de agregação de emulsão.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

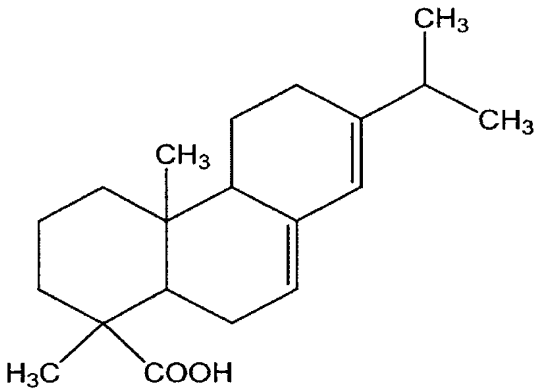
Figura 1 é uma curva representeando o plot da dobra como uma função de temperatura para o toner do Exemplo IX.

Figura 2 é uma curva representeando o plot de glosa como uma função de temperatura para o toner do Exemplo IX.

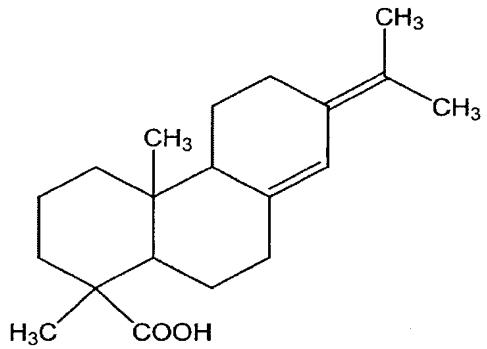
DESCRIÇÃO DETALHADA

Resinas

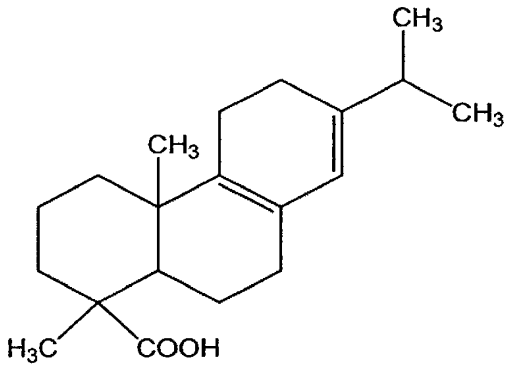
As resinas incluídas nos toners descritos aqui no presente são derivadas de rosina. Rosina é geralmente derivada de coníferos e outras plantas e compreende misturas de ácidos orgânicos como ácido abiético de compostos e isômeros relacionados, incluindo (mas não limitado a) ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido pimárico, ácido levo-pimárico, ácido isopimárico, ácido deidroabiético, ácido sandaracopimárico e similares:



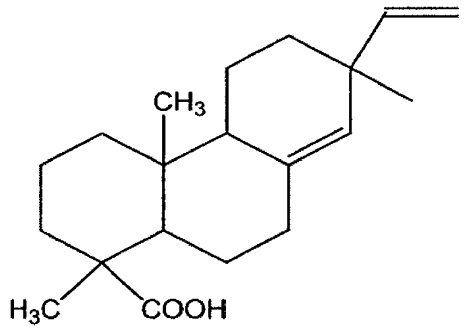
Ácido Abiético



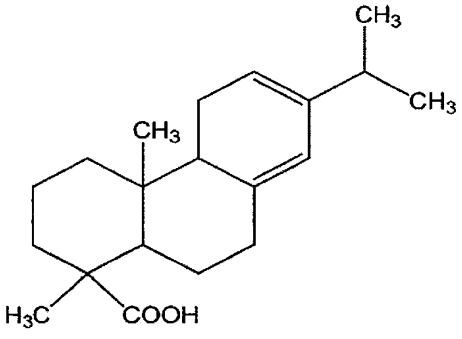
Ácido Neoabiético



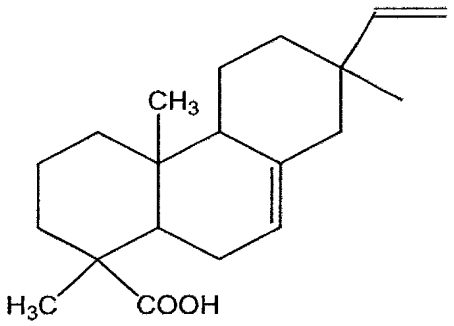
Ácido Palústrico



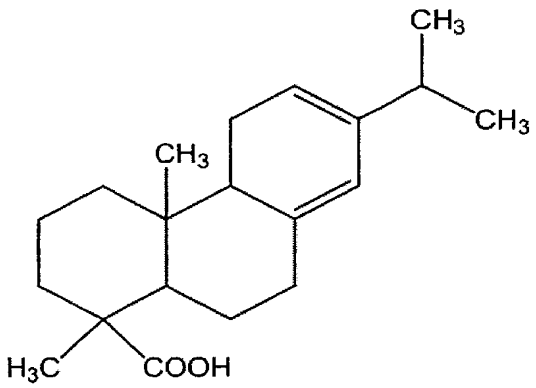
Ácido Primárico



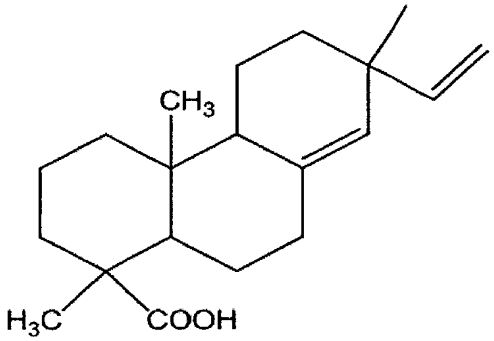
Ácido Levo-Primárico



Ácido Isopimárico

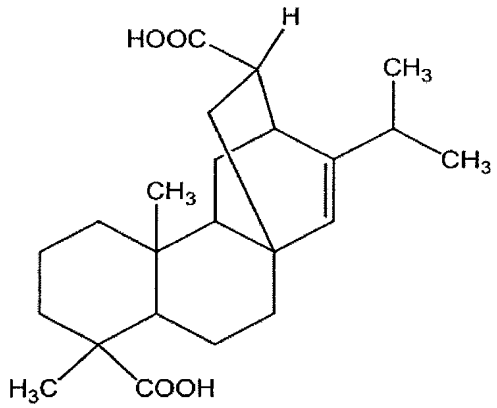


Ácido De-hidroabiético



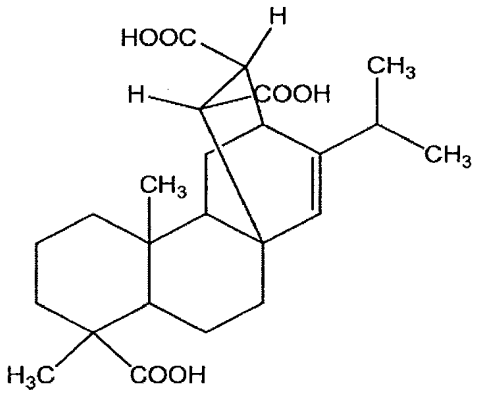
Ácido Sandaracopimárico

Esses materiais podem ser reagidos com ácidos ou anidridos para prover monômeros úteis para fazer resinas de poliéster apropriadas para uso em toners de agregação de emulsão (EA). Por exemplo, o ácido abiético reage com ácido acílico para gerar um composto de diácido como a seguir:



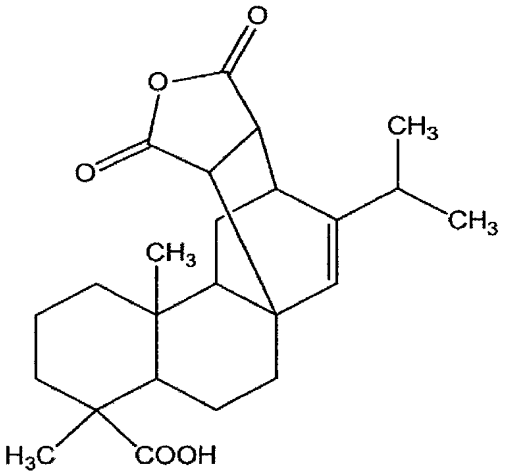
Ácido Acrílico-Ácido Abiético Modificado

com ácido fumárico para gerar um composto como a seguir:



Ácido Fumárico- Ácido Abiético Modificado

e com anidrido maleico para gerar um composto como a seguir:



Anidrido Maleico – Ácido Abiético Modificado

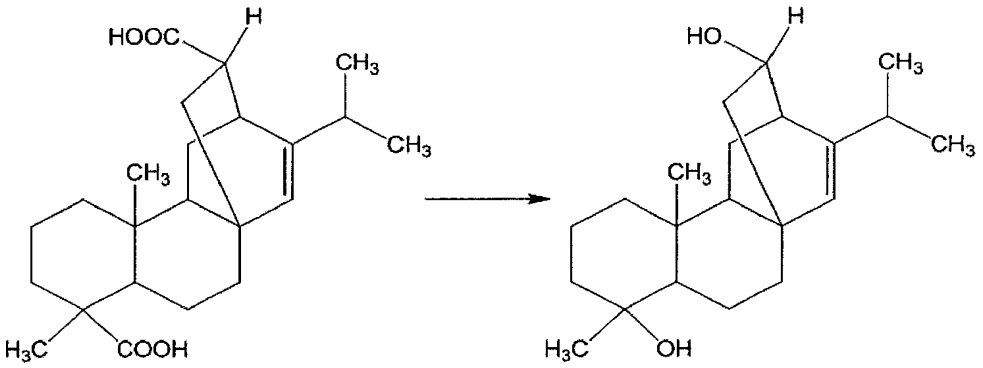
Para os propósitos da presente descrição, o termo "diácido" é para ser compreendido para incluir compostos com dois ou mais grupos de ácido carboxílico, como triácidos e similares, como também compostos tendo grupos funcionais de anidrido no mesmo, uma vez que grupos anidridos convertem para grupos diácido sob condições de reação de policondensação. Similarmente, para os propósitos da presente descrição, o termo "diéster" deve ser compreendido para incluir compostos com dois ou mais grupos éster, como triésteres e similares. Outros exemplos de ácidos apropriados que podem ser reagidos com ácidos de rosina para gerar diácidos de rosina incluem (mas não estão limitados a) ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, e similares, como também misturas dos mesmos. Outros exemplos de anidridos apropriados que podem ser reagidos com os ácidos de rosina incluem (mas não estão limitados a) anidrido maleico, anidrido fumárico, anidrido itacônico, e similares, como também misturas dos mesmos.

As condições de reação entre os ácidos de rosina e os ácidos e anidridos são conhecidas na técnica e são descritas em "Preparation of Acrílico Modified Rosina," Noah J. Halbrook e Ray V. Lawrence, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, Vol. 11, No. 2, p. 200-202, 1972, "Fumaric Modified Resina," Noah J. Halbrook e Ray V. Lawrence, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 50, No. 3, March 1958, pp. 321-322, e "Rosina-based acid anidridos as alternatives to petrochemical curing agents," Xiaoqing Liu, Wenbo Xin, e Jinwen Zhang, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1018–1025.

As rosinas desta maneira modificadas são depois reagidas com um diol na presença de um catalisador opcional para formar um poliéster. Para os propósitos da presente descrição, o termo "diol" é destinado a incluir compostos com dois ou mais grupos funcionais alcoólicos, incluindo tri6is e similares. Exemplos de diois apropriados incluem, mas não são limitados a, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanediol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, bis(hidroxietil)-bisfenol A, bis(2-hidroxipropil)-bisfhenol A, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclohexanodiol, dietileno glicol, bis(2-hidroxietil) óxido, dipropileno

glicol, dibutileno glicol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, bis(2-hidroxietil) óxido, combinações dos mesmos, e similares. O diol pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 40 por cento em mols, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mols e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol, e o diol sulfo-alifático de álcali pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade 0 por cento em mol, e em outra modalidade não mais do que cerca de 1 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 10 por cento em mol, e em outra modalidade não mais do que de cerca de 4 por cento em mol da resina, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

Além disso, em uma modalidade específica, ácidos de rosina que foram reagidos com ácidos para formar diácidos ou triácidos podem ser reduzidos para o diol ou triois de rosinas correspondentes e usados na reação:

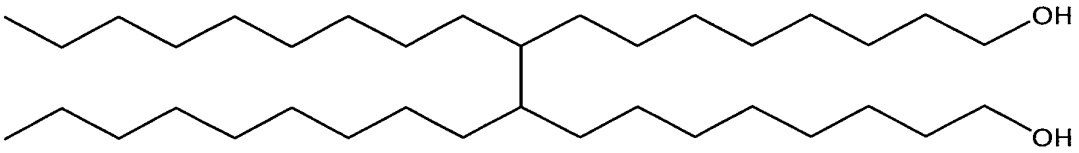


Ácido Acrílico-Ácido Abiético Modificado Diol Correspondente

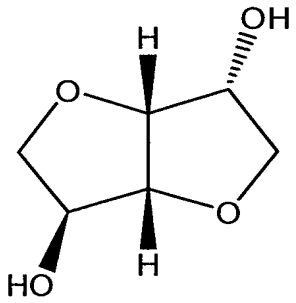
A reação pode ser realizada usando métodos de redução conhecidos com hidrogênio e um catalisador de platina ou por redução com um agente como hidreto de alumínio de lítio.

Além disso, em uma modalidade específica, o diol é selecionado para ser baseado em não petróleo, de modo que o poliéster resultante é derivado de recursos renováveis. Produtos podem ser testados para se são

originados de petróleo ou de recursos renováveis por datar ^{14}C radiocarbono. Produtos originados de petróleo terão valores de datar radiocarbono ^{14}C substancialmente altos, nos milhões de anos, comparados aos valores de radiocarbono muito recentes ou dos dias atuais para aqueles produtos derivados de recursos renováveis. Exemplos de tais dióis incluem (mas não são limitados a) 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propileno glicol, dimer diol, tais como PRIPOL® 2033, a C-36 mistura de diól dímero incluindo isômeros da fórmula



como também outros isômeros ramificados que podem incluir grupos de não saturações e cíclicos, disponíveis de Uniqema, New Castle, DE, 1,4:3,6-dianidro-D-sorbitol, também referido como isossorbida, da fórmula



que pode ser preparado como descrito em Fleche et al., *Starch/Starke*, 38(1), pp. 26-30 (1986), e Ballauff et al., Poliésters (Derivado de Fontes Renováveis), *Polimeric Materials Enciclopedia*, Vol. 8, p. 5892 (1996), e similares, como também misturas dos mesmos.

Éster de ácidos ou diésters dos diácidos de rosina correspondentes podem ser usados para reagir com dióis. Um ou ambos os grupos de ácido carboxílico podem ser substituídos com grupos de éster antes da reação. As condições de reação para gerar éster de ácidos baseado em rosina são descritos em "Rosina-based acid anidridos as alternativaes to petrochemical curing agents," Xiaoqing Liu, Wenbo Xin, e Jinwen Zhang, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1018–1025.

O diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou monômeros de

diéster de rosina podem também ser misturados com outros monômeros de diácido, ácido-ester, ou diéster para formar copolímeros dos mesmos, quando reagidos com dióis. Exemplos de diácidos ou diésters orgânicos apropriados incluem, mas não são limitados a, ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, ácido anidrido succínico, anidrido, ácido dodecilsuccínic, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico anidrido, glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, dodecanodiácido, dimetil tereftalato, dietil tereftalato, dimetilissoftalato, dietilissoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccínato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsuccinato, e similares, como também misturas dos mesmos.

Em uma modalidade específica, o outro diácido ou monômeros de diéster são selecionados par não ser baseados em petróleo, de modo que o poliéster resultante é derivado de recursos renováveis. Exemplos de tais monômeros incluem (mas não são limitados a) ácido succínico, ácido azelaico, ácido cítrico, ésteres ou anidridos os mesmos, e similares, como também misturas dos mesmos.

O diácido pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 40 por cento em mol, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mol, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

Catalisadores de policondensação que podem ser usados para a preparação de poliésteres cristalinos ou amorfos incluem, mas não estão limitados a, titanatos de tetralquila como butóxido de titânio (iv) ou isopropóxido de titânio (iv), óxidos de dialqultina como óxido de dibutiltina, tetralquiltinas como dilaurato de dibutiltina, hidróxidos de dialquiltin óxido como hidróxido de butiltin óxido, alcóxidos de alumínio, zinco de alquila, zinco de

dialquila, óxido de zinco, óxido estanoso, e similares, como também misturas dos mesmos. Tais catalisadores podem ser usados em qualquer quantidade desejada ou eficaz, e uma modalidade pelo menos cerca de 0,001 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 5 por cento em mol baseado no diácido ou diéster de partida usado para gerar resina de poliéster, entretanto as quantidades podem estar fora dessas faixas.

Resina de poliéster preparada a partir de ácidos ou ésteres de rosina, em modalidades específicas, pode ter um ponto de amolecimento (Ts) em uma modaliade de pelo menos cerca de 100°C, em outra modalidade de pelo menos cerca de 105°C, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 110°C, e em uma modalidade não mais do que cerca de 150°C, em outra modalidade não mais do que cerca de 140°C, e ainda outra modalidade não mais do que cerca de 135°C, entretanto a temperatura possa ser fora dessas faixas.

Resina de poliéster preparada a partir de ácidos ou ésteres de rosina, em modalidades específicas, pode ter um ponto de transição de vidro (Tg) em uma modalidade de pelo menos cerca de 45°C, em outra modalidade de pelo menos cerca de 50°C, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 65°C, e em uma modalidade não mais do que cerca de 70°C, em outra modalidade não mais do que cerca de 66°C, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 65°C, entretanto a temperatura possa ser fora dessas faixas.

A resina de poliéster preparada a partir de ácidos ou ésteres de rosina, em modalidades específicas, pode ter um valor de ácido em uma modalidade de pelo menos cerca de 2mgKOH/g, em outra modalidade de pelo menos cerca de 10mgKOH/g, e em ainda outra modalidade de pelo menos cerca de 20mgKOH/g, e em uma modalidade de não mais do que cerca de 100mgKOH/g, em outra modalidade de não mais do que cerca de 60mgKOH/g, e em ainda outra modalidade de não mais do que cerca de 50mgKOH/g, entretanto o valor possa ser fora dessas faixas.

A resina de poliéster preparada a partir de ácidos ou ésteres de rosina pode ter um número de peso molecular médio (M_n), como medido pe-

la cromatografia de permeação por gel (GPC) de em uma modalidade pelo menos cerca de 1,000, e em outra modalidade pelo menos cerca de 2.000, e em modalidade não mais do que cerca de 50.000, e em outra modalidade não mais do que cerca de 25.000, e um peso molecular de peso médio (M_w) de em uma modalidade pelo menos cerca de 2.000, e em outra modalidade pelo menos cerca de 3.000, e em uma modalidade não mais do que cerca de 300.000, e em outra modalidade não mais do que cerca de 14.000, como determinado pelo GPC, usando padrões de poliestireno, entretanto os valores de M_n e M_w possam estar fora dessas faixas. A distribuição do peso molecular (M_w/M_n) da resina de poliéster pode ser em uma modalidade pelo menos cerca de 1, e em outra modalidade pelo menos cerca de 1,5, e em uma modalidade não mais do que cerca de 20, e em outra modalidade não mais do que cerca de 4, entretanto o valor possa ser fora dessas faixas.

A resina de poliéster preparada a partir dos ácidos ou ésteres de rosina pode ter um carbono para a proporção de oxigênio (C/O) de, em uma modalidade, pelo menos cerca de 1.5, em outra modalidade pelo menos cerca de 2.5, em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 3,.5, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 4.0, e em uma modalidade não mais do que cerca de 6,0, em outra modalidade não mais do que cerca de 5,0, em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 4,7, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 4,5, entretanto o valor possa ser fora dessas faixas. Carbono para a proporção de oxigênio pode ser calculado como a seguir:

$$C/O = \Sigma(C_i/O_i)$$

em que C/O é o carbono para a proporção de oxigênio, C_i é a soma de átomos de carbono presentes na resina, e O_i é a soma de átomos de oxigênio presentes na resina.

Ao preparar os toners, as resinas de poliéster preparadas a partir de ácidos ou ésteres de rosina, se desejado, podem ser usadas em combinação com outras resinas de poliéster, incluindo, se necessário, aquelas derivadas de fontes de petróleo. Exemplos de outras resinas de poliéster apropriadas incluem, mas não são limitadas a, combinações sulfonadas, não

sulfonadas, cristalinas, amorfas das mesmas, e similares. As resinas de poliéster podem ser combinações lineares, ramificadas das mesmas, e similares. Resinas apropriadas também incluem misturas de resinas de poliéster amorfas e resinas de poliéster cristalinas como descrito na Patente U.S. 6.830.860.

Outros exemplos de poliésteres apropriados incluem aqueles formados reagindo um diol com um diácido ou diéster na the presença de um catalisador opcional. Para formar um poliéster cristalino, dióis orgânicos incluem, mas não são limitados a, dióis alifáticos com de cerca de 2 a cerca de 36 átomos de carbono, como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, etileno glicol, combinações dos mesmos, e similares. O diol alifático pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade de pelo menos cerca de 40 por cento em mol, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mol e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol, e o álcali sulfo-diol alifático pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade 0 por cento em mol, e em outra modalidade não mais do que cerca de 1 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 10 por cento em mol, e em outra modalidade não mais do que de cerca de 4 por cento em mol da resina, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

Exemplos de diácidos ou diésteres orgânicos apropriados para a preparação de resinas cristalinas incluem, mas não estão limitados a, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido dodecanodióico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico, ácido malônico e ácido mesacônico, um diéster ou anidrido dos mes-

mos, e similares, como também combinações dos mesmos. O diácido orgânico pode ser selecionado em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos de cerca de 40 por cento em, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mol, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

Exemplos de resinas cristalinas apropriadas incluem, mas não estão limitados a, poliésters, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-vinil acetato, polipropileno, e similares, como também uma mistura dos mesmos. Resinas cristalinas específicas podem ser baseadas em poliéster, 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), álcali copoli(5-sulfoisoftaloil)-copoli(etileno-adipato), 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), e similares, como também misturas dos mesmos. Resina cristalina pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 5 por cento em peso dos componentes de toner, e em outra modalidade pelo menos cerca de 10 por cento em peso dos componentes de toner, e em uma modalidade não mais do que cerca de 50 por cento em peso dos componentes de toner, e em outra modalidade não mais do que cerca de 35 por cento em peso dos componentes de toner, entretanto as quantidades possam es-

tar fora dessas faixas. Resina cristalina pode possuir qualquer ponto de fusão desejado ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 30°C, e em outra modalidade pelo menos cerca de 50°C, e em uma modalidade não mais do que cerca de 120°C, e em outra modalidade não mais do que cerca de 90°C, entretanto o ponto de fusão possa estar fora dessas faixas. Resina cristalina pode ter qualquer peso molecular médio de número desejado ou eficaz (Mn), como medido por cromatografia de permeação de gel (GPC), em uma modalidade pelo menos cerca de 1.000, em outra modalidade pelo menos cerca de 2.000, e em uma modalidade não mais do que cerca de 50.000, e em outra modalidade não mais do que cerca de 25.000, entretanto o Mn possa estar fora dessas faixas, e qualquer peso molecular (Mw) médio de peso desejado ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 2.000, e em outra modalidade pelo menos cerca de 3.000, e em uma modalidade não mais do que cerca de 100.000, e em outra modalidade não mais do que cerca de 80.000, entretanto o Mw possa estar fora dessas faixas, como determinado por Gel Permeation Chromatography usando padrões de poliestireno. A distribuição do peso molecular (Mw/Mn) dresina cristalina pode ser de qualquer número desejado ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 2, e em outra modalidade pelo menos cerca de 3, e em uma modalidade não mais do que cerca de 6, e em outra modalidade não mais do que cerca de 4, entretanto a distribuição do peso molecular possa estar fora dessas faixas.

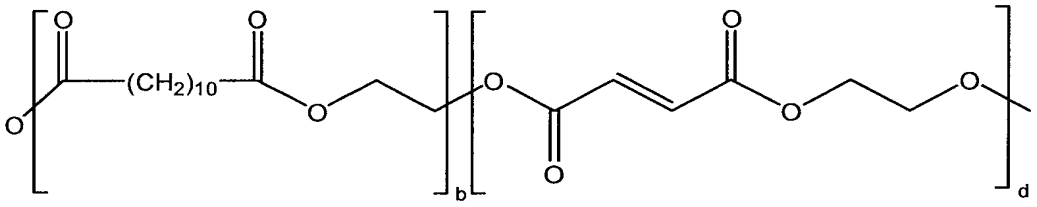
Exemplos de diácidos ou diésters apropriados para a preparação de poliésteres amorfos incluem, mas não estão limitados a, ácidos dicarboxílicos, anidridos, ou diésteres, como ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacônico, ácido succínico, ácido anidrido succínico, ácido dodecilsuccínico, anidrido dodecilsuccínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, dodecanediácido, dimetil tereftalato, dietil tereftlato, dimetilisoftalato, dietilisoftalato, dimetilftalato, anidrido ftálico, dietilftalato, dimetilsuccinato, dimetilfumarato, dimetilmaleato, dimetilglutarato, dimetiladipato, dimetil dodecilsuccinato, e similares, como também misturas

dos mesmos. O diácido ou diéster orgânico pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 40 por cento em mol, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mol, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol da resina, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

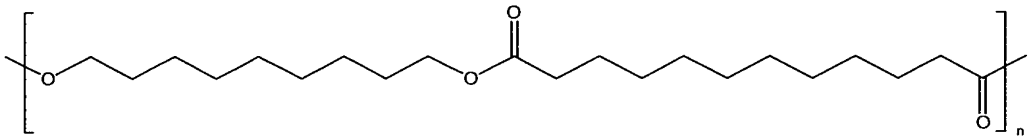
Exemplos de dióis apropriados para gerar poliésteres amorfos incluem, mas não estão limitados a, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetilpropanodiol, 2,2,3-trimetilhexanodiol, heptanodiol, dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, xilenodimetanol, ciclohexanodiol, dietileno glicol, óxido bi(2-hidroxietil), dipropileno glicol, dibutileno, e similares, como também misturas dos mesmos. O diol orgânico pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 40 por cento em mol, em outra modalidade pelo menos cerca de 42 por cento em mol, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 45 por cento em mol, e em uma modalidade não mais do que cerca de 60 por cento em mol, em outra modalidade não mais do que cerca de 55 por cento em mol, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 53 por cento em mol da resina, entretanto as quantidades possam estar fora dessas faixas.

Exemplos de resinas amorfas apropriadas incluem poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, polietileno, polibutileno, poliisobutirato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de acetato de etileno-vinil, polipropileno, e similares, como também misturas dos mesmos.

Resinas cristalinas apropriadas também incluem aquelas descritas na Patente U.S. 7.329.476. Uma resina cristalina apropriada específica compreende etileno glicol e uma mistura de ácido dodecanodióico e co-monômeros de ácido fumárico com a fórmula a seguir:



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000, e d é de cerca de 5 a cerca de 2000, entretanto os valores de b e d possam estar fora dessas faixas. Outra resina cristalina apropriada é da fórmula



em que n representa o número de unidades de monômeros repetidas.

Emulsificação

A emulsão para preparar agregação partículas de emulsão pode ser preparada por método desejado ou eficaz, como um método de emulsificação em solvente ou processo de fase de inversão como descrito em, por exemplo, Publicações de Patente U.S. 2007/0141494 e 2009/0208864. Como descrito em 2007/0141494, o processo inclui formar uma emulsão compreendendo uma fase dispersa incluindo uma primeira composição aquosa e uma fase contínua incluindo derreter um ou mais ingredientes de uma composição de toner, em que existe uma ausência de solvente de resina de toner na fase contínua; executar uma inversão de fase para criar uma emulsão de fase inversa, compreendendo uma fase dispersa incluindo gotículas de dimensionar toner, compreendendo derreter um ou mais ingredientes da composição de toner e uma fase contínua incluindo uma segunda composição aquosa; e solidificando gotículas dimensionadas de toner para resultar em partículas de toner. Como descrito em 2009/0208864, o processo inclui fundir misturando uma resina na ausência de um solvente orgânico, opcionalmente adicionando um tensoativo à resina, opcionalmente adicionando um ou mais ingredientes adicionais de uma composição de toner parta a resina, adicionando parresina um agente básico e água, realizando uma inversão de fase para criar uma emulsão de fase inversa, incluindo uma fase dispersa compreendendo gotículas dimensionadas de toner incluindo resina

derretida, e os ingredientes opcionais da composição de toner, e solidificando gotículas dimensionadas de toner para resultar em partículas de toner.

Também apropriado para preparar a emulsão é o método instantâneo de solvente, como descrito, por exemplo, na Patente U.S. 7.029.817. Como descrito a esse respeito, o processo inclui dissolver a resina em um solvente orgânico miscível em água, misturar com água quente, e depois disso remover o solvente orgânico da mistura por métodos instantâneos, dessa maneira formando uma emulsão da resina em água. O solvente pode ser removido por destilação e reciclado para futuras emulsificações

Qualquer outro processo de emulsificação desejado ou eficaz pode também ser usado.

Toner

As partículas de toner podem ser preparadas por qualquer método desejado ou eficaz. Entretanto modalidades relacionadas à produção de partícula de toner estão descritas abaixo com respeito aos processos de emulsão - agregação, qualquer método apropriado de preparar partículas de toner pode ser usado, incluindo processos químicos, como processos de suspensão e encapsulação descritos nas Patentes U.S. 5.290.654 e 5.302.486. Composições de toner e partículas de toner podem ser preparadas pela agregação e processos de coalescência em que partículas de resina de tamanho pequeno são agregadas para o tamanho de partícula de toner apropriado e depois coalescido para alcançar a forma e morfologia final de partícula de toner.

Composições de toner podem ser preparadas pelos processos de emulsão-agregação que incluem agregar uma mistura de um corante opcional, uma cera opcional, quaisquer outros aditivos desejados ou requeridos, e emulsões incluindo as resinas selecionadas descritas acima, opcionalmente em tensoativos, e depois coalescendo a mistura de agregado. Uma mistura can be preparada adicionando um corante opcional e opcionalmente uma cera ou outros materiais, que podem também estar opcionalmente em dispersão(ões) incluindo um tensotivo, para a emulsão, que pode também ser uma mistura de dois ou mais emulsões contendo a resina.

- Tensoativos

Exemplos de tensoativos não iônicos incluem ácido poliacrílico, metalose, metil celulose, etil celulose, propil celulose, hidroxi etil celulose, carboxi metil celulose, polioxietileno cetil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno octil éter, polioxietileno octilfenil éter, polioxietileno oleil éter, monolaurato de polioxietileno sorbitan, polioxietileno estearil éter, polioxietileno nonilfenil éter, etanol de dialquilfenoxi poli(etilenoxi), disponível de Rhone-Poulenc como IGEPAL CA-210™ IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO-890™, IGEPAL CO-720™, IGEPAL CO-290™, IGEPAL CA-210™, ANTAROX 890™, e ANTAROX 897™. Outros exemplos de tensoativos noniônicos apropriados incluem um copolímero em boco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno, incluindo aqueles comercialmente disponíveis como SYNPERONIC PE/F, como SYNPERONIC PE/F 108.

Tensoativos aniônicos incluem sulfatos e sulfonatos, dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, dodecilnaftaleno sulfato de sódio, sulfatos e sulfonatos de dialquil benzenoalquila, ácidos como ácido abítico disponível de Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™ disponível de Daiichi Kogyo Seiyaku, combinações dos mesmos, e similares. Outros tensoativos aniônicos apropriados incluem DOWFAX™ 2A1, um dissulfonato de alquildifenilóxido de Dow Chemical Company, e/ou TAYCA POWER BN2060 de Tayca Corporation (Japão), que são sulfonatos de benzeno de dodecil sódio ramificados. Combinações desses tensoativos e de quaisquer tensoativos aniônicos anteriores podem ser usadas.

Exemplos de tensoativos catiônicos, que são usualmente positivamente carregados, incluem cloreto de amônio dimetil alquilbenzil, cloreto de amônio de dialquil benzenoalquila, cloreto de amônio de trimetil lauril, cloreto de amônio de metil alquilbenzil, brometo de amônio de dimetil benzil alquil, cloreto de benzalcônio, brometo de cetil piridinio, brometos de C_{12}, C_{15}, C_{17} trimetil amônio, sais de haleto de polioxietilalquilaminas quaternizadas, cloreto de amônio de trietil dodecilbenzil, MIRAPOL™ e ALKAQUAT™, disponível de Alkaril Chemical Company, SANIZOL™ (cloreto de benzalcônio), disponível de Kao Chemicals, e similares, como também misturas dos

mesmos.

Cera

Opcionalmente, uma cera pode também ser combinada com a resina e outros componentes de toner na formação de partículas de toner. Quando incluída, a cera pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 1 por cento em peso, e em outra modalidade pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 por cento em peso, e em outra modalidade não mais do que cerca de 20 por cento em peso, entretanto a quantidade possa estar fora dessas faixas. Exemplos de ceras apropriadas incluem (mas não estão limitados a) aqueles tendo, por exemplo, peso molecular de peso médio de em uma modalidade pelo menos cerca de 500, e em outra modalidade pelo menos cerca de 1.000, e em uma modalidade não mais do que cerca de 20.000, e em outra modalidade não mais do que cerca de 10.000, entretanto o peso molecular de peso médio pode estar fora dessas faixas. Exemplos de ceras apropriadas incluem, mas não estão limitadas a, poliolefinas, como ceras de polietileno, polipropileno, e polibuteno, incluindo aquelas comercialmente disponíveis de Allied Chemical and Petrolite Corporation, por exemplo POLIWAX™, ceras de polietileno de Baker Petrolite, emulsões de cera disponiveis de Michaelman, Inc. and Daniels Produtos Company, EPOLENE N-15™ comercialmente disponível de Eastman Chemical Produtos, Inc., e VISCOL 550-P™, polipropileno de peso molecular de peso médio baixo disponível de Sanyo Kasei K. K., e similares; ceras baseadas em plantas, como cera de carnauba, cera de arroz, cera de candelila, cera de sumacs, óleo de jojoba, e similares; ceras baseadas em animal, como cera de abelha e similares; ceras baseadas em minerais e ceras baseadas em petróleo, como cera de montana, ozoquerita, ceresina, cera de parafina, cera microcristalina, cera de Fischer-Tropsch, e similares; ceras de éster obtidas de ácidos graxos mais elevados e alcoóis mais elevados, como estearato de estearila, beenato de beenila, e similares; ceras de éster obtidas de ácido graxo mais elevado e alcoóis inferiores monovalentes ou multivalentes, como estearato de butila, oleato de propila, monoestearato de gli-

cerídeo, diestearato de glicerídeo, pentaeritritol tetrabeenato, e similares; ceras de éster obtidas de ácidos graxos mais elevados e multímeros de álcool multivalente, como monostearato de dietilenoglicol, distearate de dipropilenoglicol, distearato de diglicerila, tetrastearato de triglicerila, e similares; ceras de éster de ácido graxo mais elevado de sorbitan, como monostearato de sorbitan e similares; e ceras de éster de ácido graxo mais elevado de colesterol, como estearato de colesterila e similares; e similares, como também misturas dos mesmos. Exemplos de ceras funcionalizadas apropriadas incluem, mas não estão limitados a, aminas, amidas, por exemplo AQUA SUPERSLIP 6550™, SUPERSLIP 6530™ disponível de Micro Powder Inc., ceras florinadas, por exemplo POLIFLUO 190™, POLIFLUO 200™, POLISILK 19™, POLISILK 14™ disponível de Micro Powder Inc., ceras de amida fluorinada, por exemplo MICROSPERSION 19™ disponível de Micro Powder Inc., imidas, ésteres, aminas quaternárias, ácidos carboxílicos ou emulsões de polímero de acrílico, por exemplo JONCRYL 74™, 89™, 130™, 537™, e 538™, todos disponíveis de SC Johnson Wax, polipropilenos clorados e polietilenos disponíveis de Allied Chemical e Petrolite Corporation e SC Johnson wax, e similares, como também misturas dos mesmos. Misturas e combinações das ceras anteriores podem também ser usadas. Ceras podem ser incluídas como, por exemplo, agentes de liberação de rolo de fusor. Quando incluída, a cera pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 1 por cento em peso, e em outra modalidade pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 por cento em peso, e em outra modalidade não mais do que cerca de 20 por cento em peso, entretanto a quantidade possa estar fora dessas faixas.

Corantes

Exemplos de corantes apropriados incluem pigmentos, corantes, misturas dos mesmos, e similares. Exemplos específicos incluem, mas não estão limitados a, negro-de-fumo; magnetita; HELIOGEN BLUE L6900, D6840, D7080, D7020, PYLAM OIL BLUE, PYLAM OIL YELLOW, e PIGMENTO BLUE 1, disponíveis de Paul Uhlich and Company, Inc.; PIGMENTO

VIOLET 1, PIGMENTO RED 48, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026, E.D. TOLUIDINE RED, and BON RED C, disponíveis de Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario; NOVAPERM YELLOW FGL and HOSTAPERM PINK E, disponíveis de Hoechst; CINQUASIA MAGENTA, disponível de E.I. DuPont de Nemours and Company; corantes de quinacridona e antraquinona 2,9-dimetil-substituída identificada no Índice de Cores como CI 60710, CI Dispersed Red 15, corante diazo identificado no Índice de Cores como CI 26050, CI Solvent Red 19, pigmento de cobre tetra(octadecil sulfonamido) ftalocianina, x-cobre ftalocianina listado no Índice de Cores como CI 74160, CI Pigment Blue, Anthrathrene Blue identificado no Índice de Cores como 69810, Special Blue X-2137, diarilida amarela 3,3-diclorobenzideno acetoacetanilidas, um pigmento monoazo identificado no Índice de Cores como CI 12700, CI Solvent Yellow 16, uma sulfonamida de amina nitrofenila identificada no Índice de Cores como Foron Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33, 2,5-dimetoxi-4-sulfonanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetoxi acetoacetanilida, Yellow 180, Permanent Yellow FGL; Neopen Yellow 075, Neopen Yellow 159, Neopen Orange 252, Neopen Red 336, Neopen Red 335, Neopen Red 366, Neopen Blue 808, Neopen Black X53, Neopen Black X55; Pigmento Blue 15:3 tendo um Número de Constituição de Índice de Cores de 74160, Magenta Pigmento Red 81:3 tendo um Número de Constituição de Índice de Cores de 45160:3, Yellow 17 tendo um Número de Constituição de Índice de Cores de 21105; Pigmento Red 122 (2,9-dimetilquinacridona), Pigmento Red 185, Pigmento Red 192, Pigmento Red 202, Pigmento Red 206, Pigmento Red 235, Pigmento Red 269, combinações dos mesmos, e similares.

O corante está presente no toner em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 1 por cento em peso do toner, e em outra modalidade pelo menos cerca de 2 por cento em peso do toner, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 por cento em peso do toner, e em outra modalidade não mais do que cerca de 15 por cento em peso do toner, entretanto a quantidade possa estar fora dessas faixas.

Preparação de Toner

O pH da mistura resultante pode ser ajustado por um ácido acético, ácido nítrico, ou ácido, ou similares. Em modalidades específicas, o pH da mistura pode ser ajustado de cerca de 2 a cerca de 4,5, entretanto o pH possa ser fora dessa faixa. Adicionalmente, se desejado, a mistura pode ser homogeneizada. Se a mistura é homogeneizada, homogeneização pode ser realizada misturando cerca de 600 a cerca de 4,000 revoluções por minuto, entretanto a velocidade da mistura pode ser fora dessa faixa. A homogeneização pode ser realizada por qualquer método desejado ou eficaz, por exemplo, com um homogeneizador de sonda IKA ULTRA TURRAX T50.

Em seguida a preparação da mistura acima, um agente de agregação pode ser adicionado à mistura. Qualquer agente de agregação desejado ou eficaz pode ser usado para formar um toner. Agentes de agregação apropriados incluem, mas não são limitados a, soluções aquosas de cátions divalentes ou cátions multivalentes. Exemplos específicos de agente de agregação incluem haletos de poli-alumínio como cloreto de poli-alumínio (PAC), ou os silicatos de brometo, fluoreto ou iodeto correspondentes, silicatos de poli-alumínio, como sulfossilicato de poli-alumínio (PASS), e sais de metal solúveis na água, incluindo cloreto de alumínio, nitrito de aluminio, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio, nitrito 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 similares, como também misturas dos mesmos. Em modalidades específicas, o agente de agregação pode ser adicionado à mistura em uma temperatura abixo da temperatura de transição de vidro (Tg) da resina.

O agente de agregação pode ser adicionado à mistura usada para formar um toner em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso, em outra modalidade pelo menos cerca de 0,2 por cento em peso, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 0,5 por cento em peso, e em uma modalidade

não mais do que cerca de 8 por cento em peso, e em outra modalidade não mais do que cerca de 5 por cento em peso da resina na mistura, entretanto as quantidades possam ser fora dessas faixas.

Para controlar agregação e coalescência das partículas, o agente de agregação pode, se desejado, ser dosado dentro da mistura por um tempo. Por exemplo, o agente pode ser dosado dentro da mistura durante um período de em uma modalidade pelo menos cerca de 5 minutos, e em outra modalidade pelo menos cerca de 30 minutos, e em uma modalidade não mais do que cerca de 240 minutos, e em outra modalidade não mais do que cerca de 200 minutos, entretanto mais ou menos tempo pode ser usado. A adição do agente pode também ser realizada enquanto a mistura é mantida sob condições de agitação, em uma modalidade pelo menos cerca de 50 rpm, e em outra modalidade pelo menos cerca de 100 rpm, e em uma modalidade não mais do que cerca de 1.000 rpm, e em outra modalidade não mais do que cerca de 500 rpm, entretanto a velocidade de mistura possa ser fora dessas faixas, e, em algumas modalidades específicas, a uma temperatura que é abaixo da temperatura de transição de vidro da resina,como discutido acima, em uma modalidade específica pelo menos cerca de 30°C, em outra modalidade específica pelo menos cerca de 35°C, e em uma modalidade específica não mais do que cerca de 90°C, e em outra modalidade específica não mais do que cerca de 70°C, entretanto a temperatura possa ser fora dessas faixas.

As partículas podem ser permitidas agregar até que um tamanho de partícula desejado pré-determinado é obtido. Um tamanho desejado pré-determinado se refere ao tamanho de partícula desejado a ser obtido como determinado antes da formação, com o tamanho de partícula sendo monitorado durante o processo de crescimento até este tamanho de partícula ser alcançado. Amostras podem ser tiradas durante o processo de crescimento e analisadas, por exemplo, com um Coulter Counter, para o tamanho de partícula médio. A agregação pode, desta maneira, prosseguir mantendo a temperatura elevada, ou diminuindo a elevação da temperatura para, por exemplo, de cerca de 40ºC a cerca de 100ºC (entretanto a temperatura pos-

sa ser fora desta faixa), e mantendo a mistura nesta temperatura por um tempo de cerca de 0,5 hora a cerca de 6 horas, em modalidades de cerca de hora 1 a cerca de 5 horas (entretanto os períodos de tempo fora dessas faixas podem ser usados), enquanto mantendo a agitação, para prover as partículas agregadas. Uma vez alcançado o tamanho de partícula desejado pré-determinado, o processo de crescimento é detido. Em modalidades, o tamanho de partícula pré-determinado desejado está dentro das faixas de tamanho de partícula de toner mencionadas acima.

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

Formação de Invólucro

Uma invólucro opcional pode ser depois aplicada às partículas de toner agregadas formadas. Qualquer resina descrita acima como apropriada para o resina do núcleo pode ser usada como a resina do invólucro. A resina do invólucro pode ser aplicada às partículas agregadas por qualquer método desejado ou eficaz. Por exemplo, a resina do invólucro pode ser em uma emulsão, incluindo um tensoativo. As partículas agregadas descritas acima podem ser combinadas com a dita emulsão da resina da invólucro de tal maneira que a resina da invólucro formas uma invólucro sobre os agregados formados. Em uma modalidade específica, um poliéster amorfo pode ser usado para formar um invólucro sobre o agregado para formar partículas de toner tendo uma configuração de invólucro de núcleo.

Uma vez alcançado o desejado tamanho final das partículas de toner, o pH da mistura pode ser ajustado com uma base para um valor em uma modalidade de cerca de 6 a cerca de 10, e em outra modalidade de

cerca de 6,2 a cerca de 7, entretanto uma pH fora dessas faixas pode ser usado. Os ajustes do pH podem ser usados para congelar, que é para parar o crescimento do toner. A base usada para interromper o crescimento do toner pode incluir qualquer base apropriada, como hidróxidos de metal alcalino, incluindo hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, hidróxido de amônio, combinações dos mesmos, e similares. Em modalidades específicas, ácido de etileno diamina tetracético (EDTA) pode ser adicionado para ajudar a ajustar o pH aos valores desejados mencionados acima. Em modalidades específicas, a base pode ser adicionada em quantidades de cerca de 2 a cerca de 25 por cento em peso da mistura, e em modalidades mais específicas de cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso da mistura, entretanto quantidades fora dessas faixas podem ser usadas.

Coalescência

Em seguida à agregação para o tamanho de partícula desejado, com a formação do invólucro opcional como descrito acima, as partículas podem depois ser coalescidas para a forma final desejada, a coalescência sendo realizada, por exemplo, por aquecimento da mistura até qualquer temperatura desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 55°C, e em outra modalidade pelo menos cerca de 65°C, e em uma modalidade não mais do que cerca de 100°C, e em outra modalidade não mais do que cerca de 75°C, e em uma modalidade específica cerca de 70°C, entretanto temperaturas fora dessas faixas possam ser usadas, que podem ser abaixo do ponto de fusão dresina cristalina para prevenir a plasticização. Temperaturas mais altas ou mais baixas podem ser usadas, ficando entendido que a temperatura é uma função das resinas usadas para o ligante.

Coalescência pode prosseguir e ser realizada durante qualquer período de tempo desejado ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 0,1 hora, e em outra modalidade pelo menos 0,5 hora, e em uma modalidade não mais do que cerca de 9 horas, e em outra modalidade não mais do que cerca de 4 horas, entretanto períodos de tempo fora dessas faixas podem ser usados.

Depois da coalescência, a mistura pode ser resfriada para a

temperatura ambiente, tipicamente de cerca de 20°C a cerca de 25°C (entretanto temperaturas fora desta faixa podem ser usadas). O resfriamento pode ser rápido ou lento, como desejado. Um método de resfriamento apropriado pode incluir introdução de água fria para uma jaqueta ao redor do reator. Depois de resfriar, as partículas de toner podem ser opcionalmente lavadas com água e depois secas. A secagem pode ser realizada por qualquer método de secagem apropriado incluindo, por exemplo, congelamento-dessecação.

Aditivos Opcionais

As partículas de toner podem também conter outros aditivos opcionais como desejado. Por exemplo, o toner pode incluir agentes de controle de carga positiva ou negativa em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso do toner, e em outra modalidade pelo menos cerca de 1 por cento em peso do toner, e em uma modalidade não mais do que cerca de 10 por cento em peso do toner, e em outra modalidade não mais do que cerca de 3 por cento em peso do toner, entretanto quantidades fora dessas faixas podem ser usadas. Exemplos de agentes de controle de carga apropriados incluem, mas não são limitados a, compostos de amônio quaternário inclusive de haletos de piridinio alquila; bissulfatos; compostos de alquil piridinio, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. 4.298.672; composições de sulfato e sulfonato orgânicos, incluindo aqueles decritos na Patente U.S. 4.338.390 tetrafluoroboratos de cetil piridinio; sulfato de metil diestearil dimetil amônio; sais de alumínio como BONTRON E84™ ou E88™ (Hodogaya Chemical); e similares, como também misturas dos mesmos. Tais agentes de controle de carga podem ser aplicados simultaneamente com a resina de invólucro opcional descrita acima, ou depois da aplicação da resina de invólucro opcional.

Podem também ser misturadas com as partículas de toner partículas de aditivo externo, incluindo aditivos auxiliares de fluxo, que podem estar presentes nas superfícies das partículas de toner. Exemplos desses aditivos incluem, mas não são limitados a, óxidos de metal, como óxido de titânio, óxido de silicone, óxido de estanho, e similares, como também mistu-

ras dos mesmos; sílicas coloidais e amorfas, como AEROSIL®, sais de metal de ácidos graxos incluindo estearato de zinco, óxidos de alumínio, óxidos de cério, e similares, como também misturas dos mesmos. Cada um desses aditivos externos pode estar presente em qualquer quantidade desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso do toner, e em outra modalidade pelo menos cerca de 0,25 por cento em peso do toner, e em uma modalidade não mais do que cerca de 5 por cento em peso do toner, e em outra modalidade não mais do que cerca de 3 por cento em peso do toner, entretanto quantidades fora dessas faixas podem ser usadas. Aditivos apropriados incluem, mas não são limitados a, aqueles descritos nas Patentes U.S. 3.590.000, 3.800.588, e 6.214.507. Novamente, esses aditivos podem ser aplicados simultaneamente com uma resina do invólucro opcional descrita acima ou depois da aplicação de uma resina da invólucro opcional.

As partículas de toner podem ser formuladas em uma composição daquele que desenvolve. As partículas de toner podem ser misturadas com partículas de veículo para alcançar uma composição de desenvolvimento de dois componentes. A concentração de toner naquele que desenvolve pode ser de qualquer concentração desejada ou eficaz, em uma modalidade pelo menos cerca de 1 por cento, e em outra modalidade pelo menos cerca de 2 por cento, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 por cento, e em outra modalidade não mais do que cerca de 15 por cento em peso do peso total daquele que desenvolve, entretanto quantidades fora dessas faixas podem ser usadas.

As partículas de toner têm uma forma circular em uma modalidade de pelo menos cerca de 0,920, em outra modalidade pelo menos cerca de 0,940, em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 0,962, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 0,965, e em uma modalidade não mais do que cerca de 0,999, em outra modalidade não mais do que cerca de 0,990, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 0,980, entretanto o valor pode estar fora dessas faixas. Uma forma circular de 1,000 indica uma esfera completamente circular. A forma circular pode ser medida

com, por exemplo, um analisador de Sysmex FPIA 2100.

Processos de agregação de emulsão provêm maior controle sobre a distribuição de tamanhos de partículas de toner e podem limitar a quantidade de ambas as partículas de toner, finas e grossas no toner. As partículas de toner podem ter uma distribuição de tamanho de partícula relativamente estreita com um desvio padrão geométrico de proporção em número mais baixo (GSDn) em uma modalidade de pelo menos cerca de 1,15, em outra modalidade pelo menos cerca de 1,18, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 1,20, e em uma modalidade não mais do que cerca de 1,40, em outra modalidade não mais do que cerca de 1,35, em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 1,30, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 1,25, entretanto o valor pode ser fora dessas faixas.

As partículas de toner podem ter um diâmetro médio de volume (também referido como "diâmetro de partícula de volume médio " ou "D_{50v}") em uma modalidade de pelo menos cerca de 3 µm, em outra modalidade pelo menos cerca de 4 µm, e em ainda outra modalidade pelo menos cerca de 5 µm, e em uma modalidade não mais do que cerca de 25 µm, em outra modalidade não mais do que cerca de 15 µm, e em ainda outra modalidade não mais do que cerca de 12 µm, entretanto o valor pode ser fora dessas faixas. D_{50v}, GSDv, e GSDn podem ser determinados usando um instrumento de medição como um Beckman Coulter Multisizer 3, operado de acordo com as instruções do fabricante. Amostragens representativas podem ocorrer como a seguir: uma pequena quantidade de amostra de toner, cerca de 1 grama, pode ser obtida e filtrada através de uma tela de 25 micrômetros, depois colocada em solução isotônica para obter uma concentração de cerca de 10%, com a mostra depois processoada em um Beckman Coulter Multisizer 3.

As partículas de toner podem ter um fator de formato em uma modalidade de pelo menos cerca de 105, e em outra modalidade pelo menos cerca de 110, e em uma modalidade não mais do que cerca de 170, e em outra modalidade não mais do que cerca de 160, SF1*a, entretanto o valor pode ser fora dessas faixas. Microscopia de elétron de varredura

(SEM) pode ser usada para determinar a análise de fator de forma dos toners por SEM e análise de imagem (IA). As formas de partícula medias são quantificadas empregando o fator de forma a seguir (SF1*a) formula: SF1*a = $100\pi d^2/(4A)$, em que A é a área da partícula e d é seu eixo principal. Uma partícula perfeitamente circular ou esférica tem um fator de forma de exatamente 100. O fator de forma SF1*a aumenta a medida em que a forma se torna mais irregular ou alongada em forma com uma área de superfície mais elevada.

As características das partículas de toner podem ser determinadas por qualquer ténica e aparelho apropriados, e não estão limitadas aos instrumentos e técnicas indicadas aqui acima no presente.

Em modalidades em que resina de toner é reticulável, tal reticulação pode ser realizada de qualquer maneira desejada ou eficaz. Por exemplo, resina de toner pode ser reticulada durante a fusão do toner ao substrato, quando resina do toner é reticulável a temperatura de fusão. A reticulação pode também ser efetuada aquecendo a imagem fundida até uma temperatura em que resina de toner será reticulada, por exemplo, em uma operação pós-fusão. Em modalidades específicas, a reticulação pode ser efetuada em temperaturas em uma modalidade de cerca de 160°C ou menos, em outra modalidade de cerca de 70°C a cerca de 160°C, e em ainda outra modalidade de cerca de 80°C a cerca de 140°C, entretanto temperaturas fora dessas faixas podem ser usadas.

Modalidades específicas serão agora descritas em detalhes. Esses exemplos são destinados a ser ilustrativos, e as reivindicações não são limitadas aos parâmetros de materiais, condições, ou processos estabelecidos nessas modalidades. Todas as partes e percentagens são em peso a menos que de outra maneira indicado.

EXEMPLOS I-VII

Resinas de poliésteres compreendendo 50 por cento bio-baseado em peso de conteúdo foram preparadas como a seguir. Reatores (2L Buchi nos Exemplos I e II; 1L Parr nos Exemplos III-VII) equipados com um agitador mecânico, válvula de drenagem no fundo, e aparelho de destilação

foram carregados com dimetil tereftalato (DMT), 1,2-propileno glicol (PG) bio-baseado, anidro de rosina-maleico (RMA), rosina-fumarato (R-F1, Exemplos IV-VII somente), anidrido 2-dodecenil succínico (DSA), e catalisador VERTEC AC422 (Exemplo I) ou catalisador FASCAT 4100 (Exemplos II-VII). Em cada caso, o reator foi revestido com nitrogênio e a temperatura do reator foi lentamente elevada para 190°C com agitação uma vez dos sólidos fundidos. Essa mistura de reação foi mantida por 16 horas sob nitrogênio enquanto metanol era continuamente coletado em um frasco de coleta. A mistura de reação foi depois lentamente aquecida para 205°C e *low vacuum* foi aplicado por 30 minutos. O *vacuum* foi depois trocado por um *vacuum* mais alto(<0.1 Torr). Durante esse tempo, etileno glicol destilado e quando um primeiro ponto de amolecimento (Ts_1, listado na tabela) da resina foi alcançado, a temperatura do reator foi reduzida para 150°C (Exemplos I-III) ou 180° (Exemplos IV-VII) e ácido cítrico (CA; Exemplos I-III) ou rosina-fumarato (R-F2; Exemplos IV-VII) foi adicionado. A temperatura da mistura de reação foi lentamente elevada para 170°C (Exemplos I-III) ou 200°C (Exemplos IV-VII) durante 2 horas (Exemplos I-III) ou 1 hora (Exemplos IV-VII), depois do que a temperatura do reator foi aumentada para 210°C (Exemplos I-III), 225°C (Exemplos IV-VI), ou 230°C (Exemplo VII) e a pressão foi reduzida para 0,1 mmHg. A reação foi deixada para aquecer por outras 4 horas (Exemplos I-III), 6 horas (Exemplos IV-VI), ou 9 horas (Exemplo VII) até que um segundo ponto de amolecimento (Ts_2, listado na tabela) foi alcançado, seguido pela descarga da resina. Uma emulsão foi subsequentemente preparada por (1) o método de frasco do solvente usando etil acetato como o solvente (Exemplos I-III) ou (2) o processo de inversão de fase usando metil etil cetona e isopropanol como o solvente (Exemplos IV-VII) para resultar em um conteúdo de sólidos e tamanhos de partícula como mostrado na tabela abaixo. Quantidades específicas em gramas foram como a seguir:

Ex.	DMT	PG	RMA	R-F1	DSA	cat.	CA	R-F2
I	349,6	513,7	129,6	0	159,6	2,7	34,6	0
II	372,9	513,7	129,6	0	127,7	2,2	34,6	0
III	207,3	299,6	88,2	0	93,1	1,0	10,1	0

Ex.	DMT	PG	RMA	R-F1	DSA	cat.	CA	R-F2
IV	180	299,6	52,9	63	93,6	1,0	0	26,5
V	186,9	299,6	50,4	66,2	83,8	1,0	0	26,5
VI	180,1	299,6	50,4	71,4	93,1	1,0	0	21,2
VII	180,1	299,6	37,8	79,4	93,1	1,0	0	26,5

Ex.	Ts_1 (°C)	Ts_2 (°C)	Tg (°C)	Valor do ácido (g/g KOH)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Teores sólidos (%)	partícula size (nm)
I	106	113	54,9	14,8	3.886	25.968	21,88	190
II	105,8	116,8	57,0	21,9	3.867	50.008	21,5	210
III	105,4	116,3	53,7	11,8	4.445	126.477	21,8	195
IV	101,9	113,7	56,3	15,9	3.300	24.800	24,4	177
V	101,7	118,3	57,0	15,1	3.600	50.200	24,8	170
VI	101,9	115,2	54,3	15,1	2.700	20.900	35,61	183
VII	101,2	128,7	56,8	12,4	3.600	221.833	33,71	157

EXEMPLO VIII

Em um reator de 2L Hoppes equipado com válvula de dreno de fundo aquecida, agitador de turbine dupla de alta viscosidade, e receptor de destilação com um condensador de água fria foram carregados com 900g de ácido sebácico, 84g de ácido fumárico, 655,2g etileno glicol, e 1,5g hidróxido óxido de butiltina com o catalisador. O reator foi aquecido até 190°C com agitação por 3 horas e depois aquecido para 210°C durante um período de uma hora, depois do que a pressão foi lentamente reduzida da pressão atmosférica para cerca de 260 Torr, durante um período de uma hora, e depois reduzida para 5 Torr durante um período de duas horas, e depois ainda reduzida para cerca de 1 Torr durante um período de 30 minutos. O polímero resultante foi depois deixado para resfriar até 185°C, 24 g de anidrido trimelítico foram adicionadas, a mistura foi agitada por uma hora adicional seguida pela descarga através do dreno do fundo. Resina cristalina de poliéster tinha um ponto de amolecimento de 93°C (29 de viscosidade poise medida por cone e viscômetro a 199°C) e uma faixa de ponto de fusão de 70 a 80°C

como medido por DSC, e um valor de ácido de 10 meq/g KOH. Uma emulsão aquosa da resina foi preparada dissolvendo 100g de resina em etil acetato (600g) e a mistura foi adicionada a 1 L de água contendo 2g de bicarbonato de sódio, e homogeneizada por 20 minutos a 4000 rpm, seguido pelo aquecimento para 80-85°C a fim de destilar o etil acetato. A emulsão de poliéster cristalina aquosa resultante tinha um conteúdo de sólidos de 34,9% em peso e exibiu um tamanho de partícula de 155 nanômetros.

EXEMPLO IX

Um toner de ciano de agregação de emulsão agregação foi preparado como a seguir. Para um reator de vidro de 2L equipado com um misturador super aquecido foram adicionadas 107 g da emulsão amorfa do Exemplo II, 107,4g da emulsão amorfa do Exemplo III, 23,4g da emulsão de poliéster cristalina do Exemplo VIII, 34,04g de emulsão de cera de carnaúba, e 28,21g Pigment Blue de pigmento de ciano 15:3, 39,83g $Al_2(SO_4)_3$, foi adicionado como um floculento sob homogeneização. A mistura foi aquecida para 38,3°C por agregação a 300 rpm. O tamanho da partícula foi monitorado com um Coulter Counter até as partículas do núcleo alcançarem um tamanho de partícula de volume médio de 4,68 µm com um GSD de 1,23, depois do que 52 g da emulsão de resina do Exemplo II e 52 g da emulsão de resina do Exemplo III foram adicionadas como uma invólucro, resultando em partículas estruturadas em invólucro de núcleo com um tamanho de partícula médio de 5,71 µm, GSD 1,23. Depois disso, o pH das pasta fluida da reação foi aumentada para 8 usando 3,08g EDTA e NaOH para congelar o crescimento do toner. Depois de congelar, a mistura de reação foi aquecida para 85°C e pH foi reduzido para 7,5 para coalescência. O toner foi resfriado depois da coalescência, e teve uma tamanho de partícula final de 6,28 µm, GSD de 1,25, e forma circular de 0,976. A pasta fluida de toner foi depois resfriada para temperatura ambiente, separada por peneiração (25µm), filtrada, lavada e congelada seca.

Imagens sem serem fundidas foram geradas a partir de um revelador deste toner usando um copiador XEROX DocuColor-12® modificado em que o condensador tinha sido incapacitado. Uma imagem de TMA (Mas-

sa de Toner por Área unitária) de 1,00 mg/cm^2 foi feita em XEROX® Color Xpressions+ papel, 90 gsm, não revestido, P/N 3R11540 e usado para medições de glossa, ruga e saída quente. Alvos de glossa/crase foram uma imagem quadrada colocadas no centro da página.

As amostras de imagens geradas desconectadas foram depois fundidas com um fusor XEROX® DocuColor-700 DC70. Uma unidade substituível de fusor de produção foi ajustada com um motor externo e controle de temperatura junto com transportes de papel. A velociade do processo do fusor DC700 foi estabelecida para 220 mm/s (**nip dwell** de ~34 ms) e a temperatura de laminação do fusor variou de saída fria para saída quente ou até 210°C para medições de polir e enrugar nas amostras. Depois da temperatura de ponto estabelecido do rolo do fusor ter sido trocada, houve uma espera de dez minutos para deixar a temperatura da correia e montagem da pressão estabilizarem. A curva de enrugamento como uma função de temperatura é exibida na Figura 1. Uma temperatura mínima fixa de 140°C foi determinada no enrugamento do (crease) 80. A curva de reflectância como uma função da temperatura é exibida na Figura 2. Um valor de reflectância de cerca de 30 a cerca de 60 foi alcançado a partir da faixa de temperatura de cerca de 140°C a cerca de 190°C.

EXEMPLO X

Um toner de ciano de agregação de emulsão foi preparado como a seguir. Para um reator de 2L de reflectância equipado com um misturador de sobrecarga foi adicionado 85,43 g da emulsão de poliéster do Exemplo V, 90,24g da emulsão de poliéster do Exemplo VI, 36,45 g de dispersão de cera de polimetileno, e 41,80g de pigmento ciano Pigment Blue 15:3. 41.82g $Al_2(SO_4)_3$ foram adicionados em um floculento sob homogeneização. A mistura foi aquecida para 51°C por agregação a 300 rpm. O tamanho da partícula foi monitorado com um Coulter Counter até as partículas do núcleo alcançaram um tamanho de partícula de volume médio de 4,88 µm com um GSD de 1,23, depois do que 47,18g da emulsão do Exemplo V e 49,84 g da emulsão do Exemplo VI foram adicionados como uma invólucro, resultando em partículas estruturadas de invólucro de núcleo com um tamanho médio de

partícula de 5,77 µm, GSD 1,23. Depois disso, o pH da pasta fluida da reação foi aumentado para 9 usando 9,69 g de EDTA e NaOH para congelar o crescimento do toner. Depois do congelamento, a mistura de reação foi aquecida para 85°C, e o pH foi reduzido para 7,5 por coalescência. O toner foi resfriado depois da coalescência, e teve um tamanho de partícula final de 6,34 µm, GSD de 1,30, e forma circular de 0,980. A pasta fluida de toner foi depois resfriada para a temperatura ambiente, separada por peneira (25 µm), filtrada, lavada, e congelada seca.

EXEMPLO XI

O processo do Exemplo II é repetido com exceção de que as quantidades equimolares das rosinas modificadas a seguir são substituídas por rosina modificada por anidrido maleico:

XI(a) rosina modificada por ácido maleico

XI(b) rosina modificada por ácido fumárico

XI(c) ácido-modified rosina por acrílico

XI(d) ácido-modified rosina itacônico

XI(e) rosina modificada por anidrido fumárico

XI(f) rosina modificada por anidrido acrílico

XI(g) rosina modificada anidrido poritacônico

Os produtos resultantes são incorporados em um toner pelo método do Exemplo IX. Acredita-se que resultados similares serão obtidos.

EXEMPLO XII

O processo do Exemplo II é repetido exceto que:

XII(a) 30 por cento em mol de 1,2-propileno glicol são substituídos com dímero diol, disponível de Uniqema, New Castle, DE.

XII(b) 70 por cento em mol de 1,2-propileno glicol são substituídos com 1,4:3,6-dianidro-D-sorbitol, preparado como descrito em, por exemplo, Fleche et al., *Starch/Starke*, 38(1), pp. 26-30 (1986), e Ballauff et al., Poliésters (Derived from Renewable Sources), *Polimeric Materials Enciclopedia*, Vol. 8, p. 5892 (1996).

Os produtos resultants são incorporados em um toner pelo método do Exemplo IX. Acredita-se que resultatos similar serão obtidos.

EXEMPLO XIII

A um reator Buchi de 2L são adicionadas 400 g de acrilato de rosina e 1L de tolueno seco. A mistura é resfriada para -10°C. A esta mistura são adicionadas gota a gota, durante um período de 1 hora, 25 g de hidreto de alumínio de lítio em uma solução de 2M de tolueno. Depois de uma mistura adicional de 2 horas, a mistura é deixada para aquecer até 25°C. A mistura é depois escoada para dentro de 1 L de água, e a isto são adicionadas 5g de bicarbonato de sódio. A fração orgânica é depois separada, lavada com salmoura, e destilada para produzir rosina-diol correpondente.

EXEMPLO XIV

O processo do Exemplo XIII é repetido com rosina-fumarato para produzir a rosina-triol correspondente.

EXEMPLO XV

Uma resina de poliéster derivada de 400g da rosina-diol do exemplo XIII, 100 g de propileno glicol, e 200g de ácido succínico é feita pelo procedimento dos Exemplos I-VI. Um toner é feito com o produto pelo método do Exemplo X. Acredita-se que resultados similares serão observados.

EXMPLO XVI

Uma resina de poliéster derivada de 400g de rosina-diol do exemplo XIII, 100g de propileno glicol, de 400g de rosina-acrilato é feita pelo procedimento dos Exemplos I-VI. Um toner é feito com o produto pelo método do Exemplo X. Acredita-se que resultados similares serão observados.

Outras modalidades e modificações da presente invenção podem ocorrer para aqueles de conhecimento comum na técnica subsequente a uma revisão das informações apresentadas aqui no presente; essas modalidades e modificações, como também equivalentes das mesmas, são também incluídas dentro do escopo desta invenção.

A ordem mencionada de elementos ou sequências de processamento, ou o uso de números, letras, ou outras designações da mesma, não é destinada a limitar um processo reivindicado para qualquer ordem exceto como especificado na própria reivindicação.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação de:

(a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e

(b) pelo menos um diol; em que

(i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; or

(ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina.

2. Resina de poliéster de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina.

3. Resina de poliéster de acordo com a reivindicação 2, em que o diácido de rosina, éster de ácido, ou diéster é o produto de reação de (A) ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido pimárico, ácido levo-pimárico, ácido isopimárico, ácido de-hidroabiético, ácido sandaracopimárico ou uma mistura dos mesmos; com (B) ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico ou uma mistura dos mesmos.

4. Resina de poliéster de acordo com a reivindicação 2, em que o diol é 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propileno glicol, dimer diol, isosorbida, ou misturas dos mesmos.

5. Resina de poliéster de acordo com a reivindicação 2, em que pelo menos um diol compreende um diol de rosina.

6. Resina de poliéster de acordo com reivindicação 1, em que pelo menos um diol compreende um diol de rosina.

7. Resina de poliéster de acordo com reivindicação 1, em que pelo menos um diol é 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propileno glicol, dimer diol, isosorbida, ou misturas dos mesmos.

8. Composição de toner compreendendo partículas que compreendem:

(1) uma resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação:

(a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e

(b) pelo menos um diol; em que

(i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende de um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou

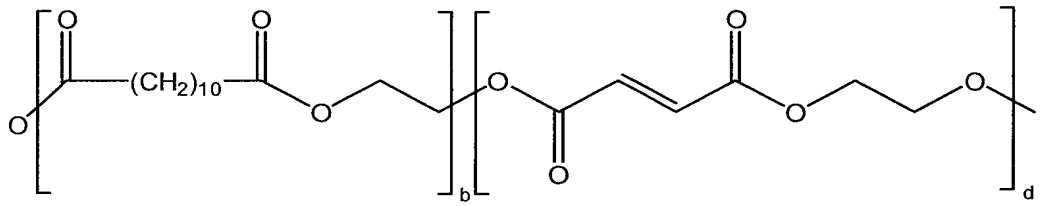
(ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina; e

(2) um corante opcional.

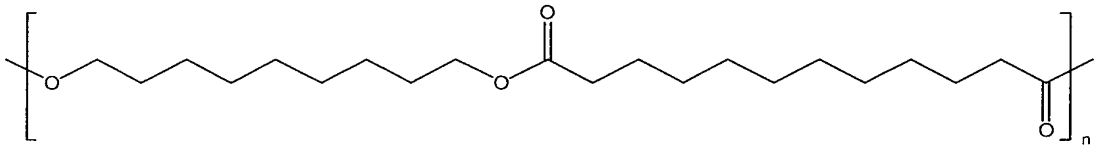
9. Composição de toner de acordo com a reivindicação 8, em que a resina de poliéster é amorfa.

10. Composição de toner de acordo com a reivindicação 9, ainda compreendendo uma resina de poliéster cristalina.

11. Composição de toner de acordo com a reivindicação 10, em que resina de poliéster cristalina é (A) da fórmula



em que b é de cerca de 5 a cerca de 2000 e d é de cerca de 5 a cerca de 2000; (B) da fórmula



em que n representa o número de unidades de monômero repetidas; ou (C) uma mistura das mesmas.

12. Composição de toner de acordo com reivindicação 8, em que:

(a) as partículas têm um diâmetro de volume médio de pelo menos cerca de 4 µm;

(b) as partículas têm um diâmetro de volume médio de não mais do que cerca de 12 µm; e

(c) as partículas têm uma distribuição de tamanho de partícula de não mais do que cerca de 1,35.

13. Composição de toner de acordo com a reivindicação 8, em

que o toner é um toner de agregação de emulsão.

14. Composição de toner de acordo com a reivindicação 8, tendo uma estrutura de cobertura de núcleo.

15. Composição de toner de acordo com a reivindicação 8, em que pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina.

16. Composição de toner de acordo com a reivindicação 15, em que o diácido de rosina, éster de ácido, ou diéster é o produto de reação de (A) ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido pimárico, ácido levo-pimárico, ácido isopimárico, ácido de-hidroabiético, ácido sandaracopimárico, ou uma mistura dos mesmos; com (B) ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico ou uma mistura dos mesmos.

17. Composição de toner de acordo com a reivindicação 15, em que o diol é 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, propileno glicol, dimer diol, isosorbida, ou misturas dos mesmos.

18. Composição de toner de acordo com a reivindicação 15, em que pelo menos um diol compreende um diol de rosina.

19. Composição de toner de acordo com a reivindicação 8, em que pelo menos um diol compreende um diol de rosina.

20. Composição de toner compreendendo partículas que compreendem:

(1) uma resina amorfa de poliéster compreendendo o produto de policondensação de:

(a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e

(b) pelo menos um diol; em que

(i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou

(ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina;

(2) uma resina de poliéster cristalina; e

(3) um corante;

em que o toner é um toner de agregação de emulsão.

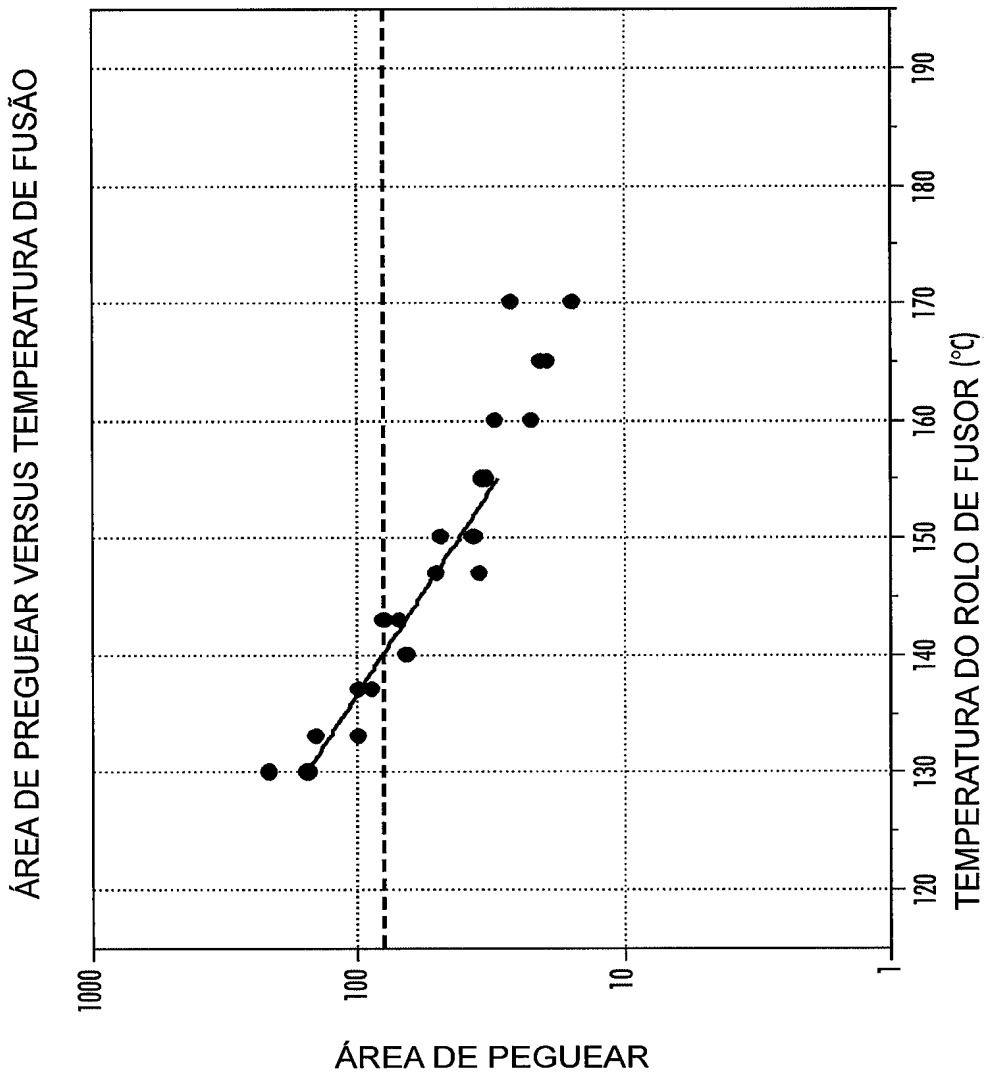

ÁREA DE PREGUEAR VERSUS TEMPERATURA DE FUSÃO
ÁREA DE PEGUEAR
1000
100
10
1
120
130
140
150
160
170
180
190
TEMPERATURA DO ROLO DE FUSOR (°C)

FIG. 1

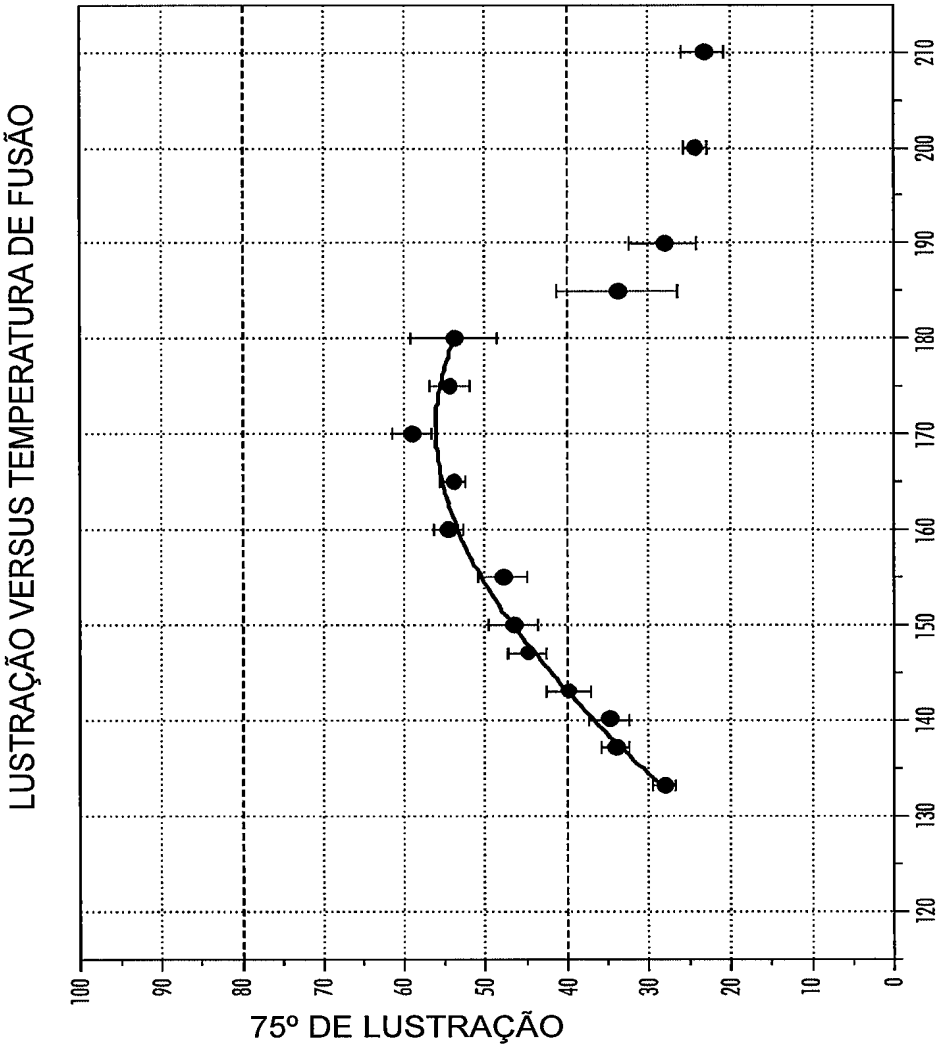

LUSTRAÇÃO VERSUS TEMPERATURA DE FUSÃO
75º DE LUSTRAÇÃO
TEMPERATURA DO ROLO DE FUSOR (ºC)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210

FIG. 2

RESUMO

Patente da Invenção: **"RESINA E TONER BASEADOS EM ROSINA CONTENDO OS MESMOS ANTECEDENTES".**

A presente invenção refere-se a uma resina de poliéster compreendendo o produto de policondensação de (a) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster; e (b) pelo menos um diol; em que (i) pelo menos um diácido, éster de ácido, ou diéster compreende um diácido de rosina, éster de ácido de rosina, ou diéster de rosina; ou (ii) pelo menos um diol compreende um diol de rosina. Também é descrito uma composição de toner compreendendo partículas que compreendem a resina de poliéster descrita e um corante opcional.