

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 896**

51 Int. Cl.:

G03G 9/12 (2006.01)

G03G 9/13 (2006.01)

G03G 9/135 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2008 PCT/JP2008/067520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2009 WO09041634**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 08834243 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2192450**

54 Título: **Procedimiento para producir un revelador líquido**

30 Prioridad:

28.09.2007 JP 2007254484

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.04.2017

73 Titular/es:

**SAKATA INX CORP. (100.0%)
23-37, Edobori 1-chome Nishi-ku
Osaka-shi, Osaka 550-0002, JP**

72 Inventor/es:

**MAEDA, HIROHITO;
OKAMOTO, KATSUTOSHI;
YODO, TAKAAKI;
INAZUMI, NAOYA y
IWASE, KOJI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 607 896 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un revelador líquido

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con un método para producir un revelador líquido para electrofotografía o registro electrostático para uso en aparatos de impresión, fotocopiadoras, impresoras y facsímiles.

10 Técnica anterior

Para un revelador líquido, en general, se usan los que tienen una forma en la que están dispersas en un medio de dispersión eléctricamente aislante partículas de resina coloreadas que contienen agentes colorantes, tales como pigmentos. Uno de los métodos para producir el revelador líquido es un método de coacervación. El método de coacervación es un método de precipitación de una resina contenida en una solución mixta en estado disuelto de manera que se encapsula un agente colorante por eliminación del solvente de la solución mixta que contiene el solvente que disuelve la resina y un medio de dispersión eléctricamente aislante que no disuelve la resina, y dispersión de las partículas de resina coloreadas en el medio de dispersión eléctricamente aislante.

20 Se supone que un revelador líquido obtenido mediante el método tiene una buena propiedad electroforética, ya que las partículas de resina coloreadas tienen formas más próximas a esferas y tamaños de partícula más uniformes que las obtenidas mediante un método de molienda húmeda.

25 Sin embargo, el método de coacervación presenta el problema de que las partículas de resina coloreadas se aglomeran fácilmente en el momento de la precipitación de la resina y, debido al apelmazamiento de las partículas, la estabilidad de la dispersión y las características ópticas del revelador obtenido resultan insuficientes.

30 WO 2007/061072 A1 muestra un revelador líquido formado dispersando partículas de resina coloreadas que tienen al menos un pigmento, un dispersante y una resina que contiene grupos ácido en un medio aislante hidrocarbonado, utilizando un método de coacervación, donde dicho dispersante es un compuesto carbodiimida que tiene al menos un grupo que contiene nitrógeno básico y al menos una cadena lateral de poliéster que se introduce por una reacción con un grupo carbodiimida en su molécula.

35 Para obtener un revelador líquido, JP 2001-031900 A muestra una composición en dispersión consistente en una dispersión de un material granular en un solvente orgánico, y que incluye además un compuesto de alto peso molecular que tiene grupos ácidos y un compuesto de alto peso molecular que tiene grupos básicos, siendo insoluble al menos una parte de dichos compuestos de alto peso molecular en el solvente orgánico, y adsorbiéndose dichos compuestos de alto peso molecular sobre al menos una porción del material granular.

40 Para fabricar un revelador líquido según JP 2007003974 A, se prepara una mezcla líquida que contiene un pigmento que tiene una estructura híbrida de núcleo-corteza de una partícula inorgánica revestida con un pigmento orgánico o negro de carbón, una resina que tiene propiedad de fijación, un solvente (A) que disuelve la resina, un solvente basado en hidrocarburo (B) que no disuelve la resina y que tiene un valor de parámetro de solubilidad menor que el del solvente (A) y al menos un tipo de dispersante (A) soluble tanto en el solvente (A) como en el solvente (B), y se elimina el solvente (A) de la mezcla líquida por destilación.

50 Por lo tanto, para resolver el problema antes mencionado, se propone un método que utiliza un compuesto polimérico que tiene un grupo ácido y un compuesto polimérico que tiene un grupo básico en el método de coacervación. En este método, primeramente se adsorbe cualquiera de los compuestos poliméricos sobre la superficie del agente colorante. A continuación, se encapsula el agente colorante en el otro compuesto polimérico, de tal forma que las partículas de resina coloreadas se dispersan de manera estable en un medio dispersante eléctricamente aislante (v.g., véanse los Documentos de patente 1 ó 2).

55 Sin embargo, el método antes mencionado es una técnica basada en el concepto de la convencionalmente conocida interacción ácido-base, que pretende conseguir estabilidad de la dispersión tratando la superficie del pigmento con un compuesto que contiene un grupo ácido o un grupo básico y aumentando la afinidad por la resina que tiene el otro grupo. Además, los compuestos desvelados son resinas acrílicas y resinas estireno-acrílicas de uso bastante común. Como estos compuestos no son materiales que hayan sido diseñados centrándose en la dispersibilidad de las partículas, no se puede esperar un efecto de mejora suficiente de la dispersibilidad de partículas de resina coloreadas finas. Más aún, en términos de la idoneidad para un revelador líquido, existe otro problema, y es que la propiedad de carga y la propiedad electroforética de las partículas de resina coloreadas se deterioran y, por lo tanto, resulta imposible obtener una buena calidad de imagen.

65 Documento de patente 1: Publicación Kokai Japonesa 2001-31900
Documento de patente 2: US 2007/0184378 A1

Divulgación de la invención

Problemas que la invención ha de resolver

5 Por lo tanto, en un revelador líquido para electrofotografía y registro electrostático que ha de ser obtenido por un método de coacervación, la presente invención pretende proporcionar un método para producir un revelador líquido que mantenga suficientemente la propiedad de carga como revelador líquido y que tenga una buena estabilidad de dispersión de las partículas de resina coloreadas.

10 Medios para resolver los problemas

Los inventores de la presente invención realizaron diversas investigaciones para resolver los problemas antes mencionados relacionados con el método de la reivindicación 1, de tal forma que la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina coloreadas puede verse notablemente mejorada y la propiedad de carga del revelador líquido puede resultar mejorada utilizando el siguiente dispersante específico para dispersar las partículas de resina coloreadas y también utilizando una resina que contiene grupos ácidos, y este hallazgo ha llevado ahora a la compleción de la presente invención.

20 Es decir, la presente invención se relaciona con (1) el método de la reivindicación 1 para producir un revelador líquido mediante un método de coacervación, donde se dispersa una partícula de resina coloreada en un medio dispersante hidrocarbonado aislante en presencia de un dispersante de partículas y una resina que contiene grupos ácido, y el dispersante de partículas es un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico.

25 La presente invención se relaciona también con (2) el método para producir un revelador líquido según (1), donde el dispersante de partículas es un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico.

30 La presente invención se relaciona también con (3) el método para producir un revelador líquido según (1) o (2), donde el dispersante de partículas es un producto de reacción de una polialilamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico.

35 La presente invención se relaciona también con (4) el método para producir un revelador líquido según cualquiera de (1) a (3), donde el valor de amina del dispersante de partículas es de 5 a 300 mg KOH/g.

La presente invención se relaciona también con (5) el método para producir un revelador líquido según cualquiera de (1) a (4), donde la resina que contiene grupos ácido es una resina que contiene grupos carboxilo.

40 La presente invención se relaciona también con (6) el método para producir un revelador líquido según cualquiera de (1) a (5), donde el valor ácido de la resina que contiene grupos ácido es de 1 a 250 mg KOH/g.

45 La presente invención se relaciona también con (7) el método para producir un revelador líquido según cualquiera de (1) a (6), donde se usa un compuesto de parafina con un punto de ebullición de 150°C o superior como medio dispersante hidrocarbonado aislante.

Se produce un revelador líquido mediante el método para producir un revelador líquido según cualquiera de (1) a (7).

50 De aquí en adelante, se describirán con detalle un método para producir un revelador líquido de la presente invención y un revelador líquido obtenido mediante el método.

En primer lugar, se describirán los materiales para uso en el revelador líquido.

55 Como pigmentos para uso en el revelador líquido de la presente invención, son utilizables pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos.

Como ejemplos preferibles de los pigmentos inorgánicos, se incluyen negro de acetileno, grafito, óxido rojo de hierro, amarillo de cromo, azul de ultramar y negro de carbón.

60 Como ejemplos preferibles de los pigmentos orgánicos, se incluyen pigmentos azo, pigmentos de laca, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolina, pigmentos de antraquinona y pigmentos de quinacridona.

65 En la presente invención, el contenido de estos pigmentos no está particularmente limitado, pero, en términos de densidad de imagen, es preferible un contenido del 2 al 20% en peso de estos pigmentos en el revelador líquido final.

A continuación, como dispersante de pigmento para dispersar los pigmentos antes mencionados para uso en el

revelador líquido de la presente invención, se pueden usar dispersantes de pigmento convencionalmente conocidos. Como ejemplos específicos de los mismos, se incluyen surfactantes, tales como surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, surfactantes de silicio y surfactantes de flúor y sus derivados; resinas de poliuretano; derivados de (poli)amina obtenidos introduciendo poliésteres en grupos amino y/o grupos imino de compuestos (poli)amina; resinas poliméricas dispersantes de pigmentos, tales como compuestos carbodiimida que tienen cadenas laterales de poliéster, cadenas laterales de poliéter o cadenas laterales poliacrílicas (Publicación Internacional WO03/076527), compuestos carbodiimida que tienen grupos que contienen nitrógeno básico y también, como cadenas laterales, cadenas laterales de poliéster, cadenas laterales de poliéter o cadenas laterales poliacrílicas (Publicación Internacional WO04/000950), y compuestos carbodiimida que tienen cadenas laterales que contienen partes de adsorción de pigmentos (Publicación Internacional WO04/003085). Los que están comercializados incluyen BYK-160, 162, 164, 182 (fabricados por BYK Japan KK), EFKA-47 (fabricado por EFKA), Ajsiper-PB-821 (fabricado por Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.) y Solsperse 24000 (fabricado por Lubrizol Japan Ltd.).

A continuación, como resina ligante para uso en el revelador líquido de la presente invención, se pueden usar resinas ligantes convencionalmente conocidas que tengan una propiedad de fijación para un objeto que se haya de unir, tal como papel o películas de plástico. Como ejemplos para ser usados, se incluyen resinas tales como resinas epoxi, resinas éster, resinas acrílicas, resinas alquídicas y resinas modificadas con colofonia. Además, si es necesario, estas resinas pueden ser usadas solas o en combinación de dos o más de ellas.

Como medio dispersante hidrocarbonado aislante que no disuelve una resina que contiene grupos ácidos descrita más adelante y que se usa en el revelador líquido, son preferibles los que no disuelven una resina que contiene grupos ácidos que se describirá más adelante, que tienen una propiedad de aislamiento eléctrico y que no se volatilizan en el momento de la eliminación del solvente orgánico. Como ejemplos del medio dispersante que satisface dichas condiciones, se incluyen compuestos hidrocarbonados aislantes no volátiles o ligeramente volátiles. Son más preferibles los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos alicíclicos. Además, siempre que no disuelvan la resina que contiene grupos ácidos descrita más adelante, también son utilizables los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos halogenados. Especialmente, en términos de olor, inocuidad y coste, son preferibles solventes parafínicos de alto punto de ebullición (con un punto de ebullición de 150°C o superior), tales como compuestos de parafina normal, compuestos isoparafínicos, compuestos cicloparafínicos y mezclas de dos o más de estos compuestos. Concretamente, los que pueden ser adquiridos comercialmente incluyen Isopar G, Isopar H, Isopar L, Isopar M, Exxsol D130 y Exxsol D140 (todos ellos fabricados por Exxon Chemical), Shellsol 71 (fabricado por Showa Shell Sekiyu K.K.), IP Solvent 1620, IP Solvent 2028 e IP Solvent 2835 (todos ellos fabricados por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), Moresco White P-40, Moresco White P-55 y Moresco White P-80 (todos ellos parafinas líquidas fabricadas por Matsumura Oil Research Corp.), Liquid Paraffin N° 40-S y Liquid Paraffin N° 55-S (todos ellos parafinas líquidas fabricadas por Chuo Kasei Co., Ltd.).

A continuación, el dispersante de partículas usado para dispersar las partículas de resina coloreadas en el medio dispersante hidrocarbonado aislante usado en el revelador líquido es un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico. En el momento de la producción de un revelador líquido mediante un método de coacervación, resulta posible mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina coloreadas en un medio dispersante hidrocarbonado aislante dispersando las partículas de resina coloreadas en el medio dispersante hidrocarbonado aislante en presencia del dispersante de partículas específico y de una resina que contiene grupos ácidos descrita más adelante en combinación. Además, también se pueden mejorar la propiedad de carga y la propiedad electroforética de las partículas de resina coloreadas.

El compuesto poliamina no está particularmente limitado, pero como ejemplos del compuesto poliamina se incluyen un polímero de polivinilamina, un polímero de polialilamina, un polímero de polidialilamina o un copolímero de dialilamina-ácido maleico. También se incluyen polímeros que contienen una unidad de polianilina o una unidad de polipirrol. Además, los ejemplos del compuesto poliamina incluyen una poliamina alifática, tal como etilendiamina, una poliamina alicíclica, tal como ciclopentanodiamina, una poliamina aromática, tal como fenilendiamina, una poliamina aralifática, tal como xililendiamina, hidrazina o un derivado de la misma. Entre ellos, son preferibles polímeros de polialilamina, tales como una polialilamina.

El ácido hidroxicarboxílico que compone el producto de autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico no está particularmente limitado, pero como ejemplos del ácido hidroxicarboxílico se incluyen ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxibutírico, ácido hidroxivalérico, ácido hidroxipropico, ácido hidroxicaprílico, ácido hidroxicáprico, ácido hidroxiláurico, ácido hidroximirístico, ácido hidroxipalmitico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido graso de aceite de ricino y sus productos hidrogenados. Como ejemplos preferibles, se incluyen ácidos hidroxicarboxílicos que tienen de 12 a 20 átomos de carbono; como ejemplos más preferibles, se incluyen ácidos 12-hidroxicarboxílicos que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, y como un ejemplo particularmente preferible se incluye el ácido 12-hidroxisteárico.

Como ejemplos de un dispersante de partículas preferible, se incluye un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de un ácido hidroxisteárico. Como ejemplos concretos del mismo, se incluyen productos de reacción de compuestos poliamina y productos de autocondensación de ácido 12-

hidroxiesteárico, tales como productos de reacción de polialilaminas y productos de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico, productos de reacción de polietilenoalquilaminas y productos de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico, productos de reacción de dialquilaminoalquilaminas y productos de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico, productos de reacción de polivinilaminas y productos de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico. Los que pueden ser adquiridos comercialmente incluyen Aj isper-PB817 (fabricado por Ajinomoto Co., Inc.), Solsperse 11200, 13940, 17000 y 18000 (fabricados por Lubrizol Japan Ltd.). Son particularmente preferibles entre ellos los productos de reacción de polialilaminas y productos de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico, ya que son excelentes en cuanto a dispersibilidad de partículas en el período inicial y durante la conservación a largo plazo, y también son excelentes en cuanto a la propiedad de carga.

En la presente invención, estos dispersantes de partículas pueden ser usados solos o en combinación de dos o más especies. La cantidad del dispersante de partículas contenida en el revelador líquido es preferiblemente del 0,5 al 3,0% en peso.

El valor de amina del dispersante de partículas es preferiblemente de 5 a 300 mg KOH/g. Si el valor de amina se encuentra dentro del rango antes mencionado, es posible obtener una buena estabilidad de la dispersión de las partículas de resina coloreadas y también una excelente propiedad de carga.

En esta memoria descriptiva, el valor de amina significa un valor de amina por 1 g de materia sólida y es un valor medido por titulación potenciométrica (v.g., COMTITE (AUTO TITRATOR COM-900, BURET B-900, TITSTATIONK-900), fabricado por Hiranuma Sangyo Corp.) usando una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 N y convirtiendo luego el valor resultante en equivalentes de hidróxido de potasio.

Como ejemplos concretos de la resina que contiene grupos ácidos para uso en el revelador líquido, se incluyen las obtenidas modificando resinas de poliolefinas e introduciendo en ellas grupos carboxilo, y las obtenidas introduciendo grupos carboxilo mediante un método que utiliza compuestos ácido carboxílico como materiales de polimerización o materiales adicionales, o por tratamiento con peróxido, en resinas de olefina, tales como copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados, copolímeros de etileno-éster de ácido (met)acrílico, resinas de polietileno y resinas de polipropileno; resinas de poliéster saturadas termoplásticas, resinas de estireno, tales como resinas de copolímero de estireno-acrílico y resinas de estireno-poliéster acrílico-modificado; resinas alquídicas, resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas maleicas modificadas con colofonia, resinas de ácido fumárico modificadas con colofonia, resinas acrílicas, tales como resinas de éster de ácido (met)acrílico, resinas de cloruro de vinilo, resinas de acetato de vinilo, resinas de cloruro de vinilideno, fluororresinas, resinas de poliamida, resinas de poliacetales y resinas de poliéster. Son particularmente preferibles entre ellas las resinas de copolímero de estireno-acrílico que contienen grupos carboxilo y las resinas de poliéster, ya que su uso da como resultado buenos efectos de la presente invención.

Las resinas de copolímero de estireno-acrílico que contienen grupos carboxilo son resinas obtenidas por copolimerización de composiciones de monómeros que contienen cada una un monómero de estireno y un monómero acrílico y que tienen grupos carboxilo en la molécula.

Como ejemplos del monómero de estireno, se incluyen estireno y derivados de estireno, tales como o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-metoxiestireno, p-fenilestireno, p-cloroestireno, 3,4-dicloroestireno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, p-n-butilestireno, p-terc-butilestireno, p-n-hexilestireno, p-n-octilestireno, p-n-nonilestireno, p-n-decilestireno y p-n-dodecilestireno. Las resinas de copolímero de estireno-acrílico que contienen grupos carboxilo son preferiblemente las obtenidas usando estireno como monómero de estireno.

Como ejemplos del monómero que contiene grupos carboxilo como monómero acrílico, se incluyen ácidos α,β -insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico; ácidos dibásicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido alqueniilsuccínico, ácido fumárico y ácido mesacónico; medio-ésteres de ácidos dibásicos insaturados, tales como medio-éster metílico de ácido maleico, medio-éster etílico de ácido maleico, medio-éster metílico de ácido fumárico y medio-éster metílico de ácido mesacónico. Las resinas de copolímero de estireno-acrílico que contienen grupos carboxilo son preferiblemente las obtenidas usando ácido acrílico o ácido metacrílico como monómero acrílico que contiene grupos carboxilo.

Otros ejemplos del monómero acrílico incluyen ésteres de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y (met)acrilato de dietilaminoetilo.

La síntesis de las resinas de copolímero de estireno-acrílico que contienen grupos carboxilo es llevada a cabo por un método convencionalmente conocido. Por ejemplo, se puede citar un método de adición de un catalizador de la polimerización a una solución mixta obtenida disolviendo los diversos tipos de monómeros en un solvente y realizando la polimerización a una temperatura prescrita.

Además, como ejemplos específicos de las resinas de poliéster como resinas que contienen grupos ácidos, se incluyen M403 (valor ácido 19, fabricada por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) y Diacron FC1565 (valor ácido 4, fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).

5 En la presente invención, se pueden emplear una o más de estas resinas que contienen grupos ácidos. El contenido en la(s) resina(s) que contiene(n) grupos ácidos es preferiblemente del 1,0 al 15,0% en peso.

10 El valor ácido de la resina que contiene grupos ácidos es preferiblemente de 1 a 250 mg KOH/g. Cuando el valor ácido se encuentra dentro del rango antes mencionado, es posible obtener una buena estabilidad de la dispersión de las partículas de resina coloreadas y también una excelente propiedad de carga.

15 En esta memoria descriptiva, el valor ácido significa un valor ácido por 1 g de materia sólida y es un valor medido por titulación potenciométrica (v.g., COMTITE (AUTO TITRATOR COM-900, BURET B-900, TITSTATION K-900), fabricado por Hiranuma Sangyo Corp.) según JIS K 0070.

El peso molecular medio ponderal de la resina que contiene grupos ácidos es preferiblemente de 30.000 a 100.000 y más preferiblemente de 45.000 a 75.000.

20 En esta memoria descriptiva, se mide el peso molecular medio ponderal por cromatografía de permeación en gel (un método de GPC) <conversión de poliestireno> usando Water 2690 (fabricado por Waters) como aparato y PLgel 5 μ MIXED-D (fabricada por Polymer Laboratories) como columna.

25 El revelador líquido puede contener además un agente controlador de carga si es necesario, además de estos materiales. Como agente controlador de carga, existen de una manera amplia los dos tipos siguientes, (1) y (2).

(1) Un tipo obtenido revistiendo las superficies de partículas de tóner con una sustancia capaz de ionización o que adsorbe iones. Como ejemplos preferibles de este tipo, se incluyen grasas y aceites, tales como el aceite de linaza y el aceite de soja; resinas alquídicas, polímeros halogenados, ácidos policarboxílicos aromáticos, tintes hidrosolubles que contienen grupos ácidos y productos de condensación de oxidación de poliaminas aromáticas.

30 (2) Un tipo que puede disolverse en un medio dispersante hidrocarbonado aislante y que permite la coexistencia de una sustancia capaz de recibir y enviar iones desde y hacia las partículas de tóner. Como ejemplos preferibles de este tipo, se incluyen jabones metálicos, tales como naftato de cobalto, naftato de níquel, naftato de hierro, naftato de zinc, oclato de cobalto, oclato de níquel, oclato de zinc, dodeciloato de cobalto, dodeciloato de níquel, dodeciloato de zinc y 2-etilhexanoato de cobalto; sales metálicas de ácido sulfónico, tales como sales metálicas de ácido sulfónico de petróleo y sales metálicas de éster de ácido sulfosuccínico; fosfolípidos, tales como lecitina; sales metálicas de ácido salicílico, tales como complejos metálicos de ácido terc-butilsalicílico; resinas de polivinilpirrolidona, resinas de poliamida, resinas que contienen ácido sulfónico y derivados de ácido hidroxibenzoico. Además, también se pueden añadir otros aditivos, si es necesario.

40 A continuación, se describirá un método para producir el revelador líquido de la presente invención.

El revelador líquido de la presente invención es producido por un método de coacervación.

45 El "método de coacervación" es un método para formar partículas de resina coloreadas por encapsulación de un agente colorante (pigmento) en una resina durante el cambio de la resina de un estado disuelto a un estado precipitado mediante el cambio de la razón de mezcla entre un buen solvente y un solvente pobre en una solución mixta de la resina en los solventes.

50 La presente invención es definida en la reivindicación 1. El método empleado incluye: la dispersión de un pigmento; la adición de un dispersante de partículas; la eliminación del solvente orgánico de una solución mixta del solvente orgánico que puede disolver la resina que contiene grupos ácidos y un medio dispersante hidrocarbonado aislante que no puede disolver la resina que contiene grupos ácidos; la precipitación de las partículas de resina coloreadas de tal manera que la resina encapsule el pigmento, y la dispersión de las partículas en el medio dispersante hidrocarbonado aislante.

55 La resina ligante para uso en este método es preferiblemente una resina termoplástica que tiene una propiedad de fijación a un adherendo, tal como papel o una película plástica. Como ejemplos concretos de la resina ligante, se incluyen las obtenidas por modificación de resinas de poliolefina e introducción en ellas de grupos carboxilo, resinas de olefinas, tales como copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados, copolímeros de etileno-ésteres de ácido (met)acrílico, resinas de polietileno y resinas de polipropileno; resinas de poliéster saturadas termoplásticas; resinas de estireno, tales como resinas de copolímeros de estireno-acrílico y resinas de estireno-poliéster acrílico-modificado; resinas alquídicas, resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de poliéster, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas maleicas modificadas con colofonia, resinas de ácido fumárico modificadas con colofonia, resinas acrílicas, tales como resinas de ésteres de ácido (met)acrílico, resinas de cloruro de vinilo, resinas de acetato de vinilo, resinas de cloruro de vinilideno, fluororresinas, resinas de poliamida y resinas de poliacetales. Estas resinas pueden

ser usadas solas o en combinación de dos o más especies.

5 El solvente orgánico para uso en este método puede ser un solvente orgánico que disuelva la resina que contiene grupos ácidos, y es preferiblemente un solvente de bajo punto de ebullición por razones de facilidad de eliminación de la solución mixta por destilación. Como ejemplos del mismo, se incluyen éteres, tales como tetrahidrofurano; cetonas, tales como metiletilcetona y ciclohexanona; y ésteres, tales como acetato de etilo. Además, también se pueden usar hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y benceno, si son capaces de disolver resinas. Estos solventes pueden ser usados solos o en combinación de dos o más especies.

10 En un método específico de producción, se mezclan primeramente un pigmento, un dispersante de pigmento y un solvente orgánico y se prepara una dispersión de pigmento dispersando el pigmento mediante un aparato de dispersión de tipo medio, tal como una moledora, un molino de bolas, un molino de arena o un molino de perlas, o un aparato de dispersión de tipo no medio, tal como una mezcladora de alta velocidad o un homogeneizador de alta velocidad. A continuación, se añaden a la dispersión de pigmento una resina ligante, una resina que contiene grupos ácidos y el resto del solvente orgánico. Se añade después también un dispersante de partículas y, mientras se agita la mezcla con un aparato de agitación de cizalladura de alta velocidad, se añade a la mezcla un medio dispersante hidrocarbonado aislante para obtener una solución mixta. En el momento de preparar la dispersión de pigmento, se pueden añadir las resinas (la resina ligante y la resina que contiene grupos ácidos) previamente y se puede dispersar luego el pigmento.

20 A continuación, mientras se agita la solución mixta con un aparato de agitación de cizalladura de alta velocidad, se elimina el solvente orgánico por destilación, para obtener el revelador líquido. Si la concentración de materia sólida en el revelador líquido obtenido es elevada, se puede añadir el medio dispersante hidrocarbonado aislante para alcanzar una concentración de materia sólida deseada. Además, se pueden añadir, si es necesario, un agente controlador de carga y otros aditivos. Además, la eliminación del solvente orgánico por destilación y la adición del medio dispersante hidrocarbonado aislante pueden ser realizadas simultáneamente para obtener el revelador líquido.

30 Como aparato de agitación de cizalladura de alta velocidad, se pueden emplear un homogeneizador y una homomezcladora que pueda aplicar agitación y fuerza de cizalladura. Existen diversos tipos de aparatos que varían en cuanto a capacidad, velocidad de rotación, modelo, etc., pero se puede emplear cualquier aparato apropiado según el modo de producción. En caso de usar un homogeneizador, la velocidad de rotación es preferiblemente de 500 rpm o superior.

35 **Efectos de la invención**

El método para producir un revelador líquido que emplea un método de coacervación proporciona un revelador líquido significativamente excelente en cuanto a la estabilidad de dispersión de las partículas de resina coloreadas mediante el uso de un dispersante de partículas específico y de una resina que contiene grupos ácidos. Además, debido a la excelente propiedad de carga y a la propiedad electroforética de las partículas de resina coloreadas, se puede obtener una buena calidad de imagen.

Mejor modo de realización de la invención

45 De aquí en adelante, se describirá la presente invención con más detalle por medio de ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. Además, "parte(s)" y "%" se refieren a "parte(s) en peso" y "% en peso" en los Ejemplos, a menos que se indique algo diferente.

Se describirán los respectivos materiales usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

50 <Pigmento>

MA 285 (negro de carbón, fabricado por Mitsubishi Chemical Corp.)

55 <Dispersante de pigmento>

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno gaseoso, una varilla agitadora y un termómetro con 132,6 partes de una solución en tolueno (contenido sólido 50%) de un compuesto de policarbodiimida que tenía grupos isocianato y que tenía un equivalente de carbodiimida de 316 y 12,8 partes de N-metildietanolamina, y se mantuvo a aproximadamente 100°C durante 3 horas para llevar a cabo una reacción de grupos isocianato y grupos hidroxilo. A continuación, se añadieron 169,3 partes de un producto de anillo abierto de policaprolactona que tenía grupos carboxilo en los extremos y que tenía un peso molecular medio numérico de 2.000 y se mantuvo a aproximadamente 80°C durante 2 horas para llevar a cabo una reacción de los grupos carbodiimida y de los grupos carboxilo. Finalmente, se eliminó el tolueno por destilación a presión reducida, para obtener una dispersión de pigmento (contenido sólido 100%).

<Resina ligante 1>

YD-011 (resina epoxi/fabricada por Tohto Kasei Co., Ltd.)

5 <Resina ligante 2>

Vilon 220 (resina de poliéster/fabricada por Toyobo Co., Ltd.)

<Dispersante de partículas 1>

10 Ajisper-PB817 (un producto de reacción de una polialilamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico/valor de amina 15/fabricado por Ajinomoto Co., Inc.)

<Dispersante de partículas 2>

15 Solsperser 11200 (un producto de reacción de una polietileno poliamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico/valor de amina 74/fabricado por Lubrizol Japan Ltd.)

<Dispersante de partículas 3>

20 Solsperser 13940 (un producto de reacción de una polietileno poliamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico/valor de amina 250/fabricado por Lubrizol Japan Ltd.)

<Dispersante de partículas 4>

25 Ajisper-PB821 (un producto de reacción de una polialilamina y policaprolactona/valor de amina 8/fabricado por Ajinomoto Co., Inc.)

<Resinas que contienen grupos ácidos 1 a 7>

30 Se obtuvieron las resinas que contienen grupos ácidos 1 a 5 mediante una reacción de polimerización de monómeros con las composiciones (razones molares) mostradas en la Tabla 1. Como resina que contiene grupos ácidos 6, se usó una resina de poliéster (M403, valor ácido 19, fabricada por Sanyo Chemical Industries, Ltd.). Como resina que contiene grupos ácidos 7, se usó una resina de poliéster (Diacron FC1565, valor ácido 4, fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).

[Tabla 1]

Nº resina/monómero	St	SMA	BA	AA	Mp	Va
Resina que contiene grupos ácidos 1	85	5	-	10	69.900	50
Resina que contiene grupos ácidos 2	80	5	-	15	50.000	75
Resina que contiene grupos ácidos 3	75	5	-	20	67.600	100
Resina que contiene grupos ácidos 4	65	5	-	30	71.600	150
Resina que contiene grupos ácidos 5	77	-	9,5	13,5	50.400	200

Los símbolos de la Tabla 1 representan lo siguiente: St: estireno, SMA: metacrilato de estearilo, BA: acrilato de butilo, AA: ácido acrílico, Mp: peso molecular medio ponderal, y Va: valor ácido.

40 **(Ejemplo 1)**

Después de mezclar 20,0 partes de MA 285, 8,0 partes del dispersante de pigmento y 72,0 partes de THF y de moler durante 15 minutos mediante un agitador de pintura usando perlas de acero de un diámetro de 5 mn, se volvió a moler la mezcla durante 2 horas mediante un Eiger Motor Mill M-250 (fabricado por Eiger Japan) usando perlas de zirconia de un diámetro de 0,05 mm. Se añadieron además 21 partes de la resina ligante 1, 3,5 partes de la resina que contiene grupos ácidos 1 y 58 partes de THF a 17,5 partes de la mezcla molida y se calentó la mezcla y se agitó a 50°C. A continuación, se añadió 1,0 parte del dispersante de partículas 1 y se agitó y luego, mientras se diluía con 69,6 partes de Moresco White P-40 (fabricado por Matsumura Oil Research Corp.), se agitó la mezcla para obtener una solución mixta. Se usó luego un aparato que incluía un homogeneizador que tenía un recipiente de agitación cerrado conectado a un aparato de eliminación de solvente (conectado a un aparato de despresurización) para despresurizar la solución mixta y ajustar la temperatura de la solución mixta a 50°C mientras se agitaba la solución mixta a alta velocidad (velocidad de rotación de 5.000 rpm) mediante el homogeneizador, y se eliminó así por completo el THF del recipiente de agitación cerrado, para obtener el revelador líquido del Ejemplo 1.

55 **(Ejemplo 2)**

Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 2 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar el

dispersante de partículas 1 por el dispersante de partículas 2.

(Ejemplo 3)

- 5 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 3 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar el dispersante de partículas 1 por el dispersante de partículas 3.

(Ejemplo 4)

- 10 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 4 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 2.

(Ejemplo 5)

- 15 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 5 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 3.

(Ejemplo 6)

- 20 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 6 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 4.

(Ejemplo 7)

- 25 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 7 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 5.

(Ejemplo 8)

- 30 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 8 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar el TFH por MEK.

(Ejemplo 9)

- 35 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 9 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar el TFH por MEK y la resina ligante 1 por la resina ligante 2.

(Ejemplo 10)

- 40 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 10 mediante un método similar al del Ejemplo 9, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 6.

(Ejemplo 11)

- 45 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo 11 mediante un método similar al del Ejemplo 9, excepto por cambiar la resina que contiene grupos ácidos 1 por la resina que contiene grupos ácidos 7.

(Ejemplo comparativo 1)

- 50 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo comparativo 1 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por cambiar el dispersante de partículas 1 por el dispersante de partículas 4.

(Ejemplo comparativo 2)

- 55 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo comparativo 2 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por no añadir la resina que contiene grupos ácidos 1 y el dispersante de partículas 1.

(Ejemplo comparativo 3)

- 60 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo comparativo 3 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por no añadir el dispersante de partículas 1.

(Ejemplo comparativo 4)

- 65 Se obtuvo el revelador líquido del Ejemplo comparativo 4 mediante un método similar al del Ejemplo 1, excepto por no añadir la resina que contiene grupos ácidos 1.

<Evaluación de capacidad>

Se evaluaron los respectivos reveladores líquidos mediante los siguientes métodos de evaluación. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

5 (Propiedad de carga y propiedad electroforética)

Se observaron las partículas usando una celda electroforética (condiciones: distancia entre electrodos: 80 μm, voltaje aplicado: 200 V).

10 (1) Propiedad electroforética

Buena: La electroforesis de las partículas se produjo de manera uniforme sin aglomeración.

Pobre: Se produjo la electroforesis de las partículas, aunque se formaron aglomerados.

15 Mala: Las partículas se aglomeraron entre los electrodos y no se movieron.

(2) Propiedad de carga

20 Cuando se aplicó un voltaje a la celda electroforética,

+ : 90% o más de las partículas de tóner sufrieron electroforesis hacia el lado del electrodo -.

- : 90% o más de las partículas de tóner sufrieron electroforesis hacia el lado del electrodo +.

± : distinto de "+" y "-".

25 (Tamaño de partícula)

Usando un microscopio óptico BH-2 (fabricado por Olympus Corporation), se midió el tamaño de partícula (el diámetro medio de partícula de las partículas de resina coloreadas) por observación visual.

30 [Tabla 2]

	Ejemplos										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Método de coacervación (solvente orgánico)	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	MEK	MEK	MEK	MEK
Resina ligante	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
Dispersante de partículas (tipo)	1	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1
Resina que contiene grupos ácidos (tipo)	1	1	1	2	3	4	5	1	1	6	7
Propiedad electroforética	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Propiedad de carga	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tamaño de partícula (μm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Ejemplos comparativos										
	1	2	3	4							
Dispersante de partículas (tipo)	4	-	-	1							
Resina que contiene grupos ácidos (tipo)	1	-	1	-							
Propiedad electroforética	mala	*	pobre	*							
Propiedad de	±	*	+	*							

carga					
Tamaño de partícula (µm)	1,0<	*	1,0<	*	
(*) Dado que no se obtuvo ningún revelador líquido, la evaluación resultó imposible.					

5 Tal como se muestra en la Tabla 2, los reveladores líquidos de los ejemplos obtenidos usando los dispersantes de partículas que eran productos de reacción de los compuestos poliamina y productos de autocondensación de ácidos hidroxicarboxílicos y las resinas que contienen grupos ácidos en el método de coacervación resultaron ser excelentes en cuanto a la propiedad electroforética y a la propiedad de carga. Los reveladores líquidos eran también excelentes en cuanto a la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina coloreadas. Por otro lado, los reveladores líquidos obtenidos usando el dispersante de partículas distinto de los productos de reacción de los compuestos poliamina y productos de autocondensación de ácidos hidroxicarboxílicos (Ejemplo comparativo 1) o sin usar ninguna resina que contenga grupos ácidos o ningún dispersante de partículas (Ejemplos comparativos 2 a 4),
 10 eran inferiores en cuanto a las capacidades.

Aplicabilidad industrial

15 Un revelador líquido obtenido mediante el método de producción de la presente invención es adecuadamente utilizado como un revelador líquido para electrofotografía o registro electrostático para uso en aparatos de impresión, fotocopiadoras, impresoras y facsímiles.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un revelador líquido mediante un método de coacervación, que tiene la siguiente secuencia de etapas:

- 5
- a) mezclar un pigmento, un dispersante de pigmento y un solvente orgánico;
 - b) añadir una resina ligante y una resina que contiene grupos ácidos al solvente orgánico;
 - c) mientras se vuelve a añadir un dispersante de partículas, se añade un medio dispersante hidrocarbonado aislante para obtener una partícula de resina coloreada, que se dispersa en un medio dispersante hidrocarbonado aislante, y
 - 10 d) eliminar el solvente orgánico por destilación para obtener el revelador líquido, donde

el dispersante de partículas es un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico, y

15 se prepara una dispersión de pigmento dispersando el pigmento entre las etapas a) y b) o entre las etapas b) y c).

2. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1, donde el dispersante de partículas es un producto de reacción de un compuesto poliamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico.

20 3. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1 ó 2, donde el dispersante de partículas es un producto de reacción de una polialilamina y un producto de autocondensación de ácido 12-hidroxiesteárico.

4. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1, 2 ó 3, donde el valor de amina del dispersante de partículas es de 5 a 300 mg KOH/g.

25 5. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1, 2, 3 ó 4, donde la resina que contiene grupos ácidos es una resina que contiene grupos carboxilo.

30 6. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, donde el valor ácido de la resina que contiene grupos ácidos es de 1 a 250 mg KOH/g.

7. El método para producir un revelador líquido según la Reivindicación 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, donde el medio dispersante hidrocarbonado aislante es un compuesto de parafina con un punto de ebullición de 150°C o superior.