



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 519**

51 Int. Cl.:

G03G 9/09 (2006.01)

G03G 9/12 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01124955 .4**

86 Fecha de presentación : **19.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1204005**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.05.2002**

54

Título: **Utilización de granulados de pigmentos revestidos en tóneres y reveladores electrofotográficos, barnices en polvo y tintas para la impresión por chorros de tinta.**

30

Prioridad: **02.11.2000 DE 100 54 344**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73

Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE**

72

Inventor/es: **Rohr, Ulrike;
Baur, Rüdiger;
Metz, Hans-Joachim y
Stohr, Andreas**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 292 519 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).

ES 2 292 519 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de granulados de pigmentos revestidos en tóneres y reveladores electrofotográficos, barnices en polvo y tintas para la impresión por chorros de tinta.

El presente invento se refiere al empleo de granulados de pigmentos revestidos en tóneres y reveladores electrofotográficos, barnices en polvo, tintas para la impresión por chorros de tinta, materiales de electretos y filtros cromáticos.

En el caso de los procedimientos de registro electrofotográficos, sobre un elemento fotoconductor se forma una "imagen de cargas eléctricas latentes". Esta "imagen de cargas eléctricas latentes" es revelada mediante una aplicación de un tóner cargado electrostáticamente, que luego es transferido por ejemplo a papel, a materiales textiles, a láminas o a un material sintético, y es fijado por ejemplo mediante presión, radiación, calor o la acción de disolventes. Los tóneres típicos son tóneres en polvo de un solo componente o de dos componentes (también denominados reveladores de un solo componente o de dos componentes), además de ello se encuentran en empleo también tóneres especiales, tales como p.ej. tóneres magnéticos o líquidos, tóneres de látex, tóneres de polimerización y tóneres microencapsulados, p.ej. sobre la base de ceras.

Una medida de la calidad de un tóner es su carga eléctrica específica q/m (carga eléctrica por unidad de masa). Junto con el signo y el nivel de la carga electrostática, un criterio decisivo es sobre todo la rápida consecución del nivel deseado de cargas eléctricas y de la constancia de esta carga eléctrica a lo largo de un prolongado período de tiempo de activación. Además de esto, otro criterio importante de idoneidad es la insensibilidad del tóner frente a influencias climáticas, tales como la temperatura y la humedad del aire.

Los tóneres que se pueden cargar tanto positiva como también negativamente encuentran utilización en fotocopiadoras, impresoras de láser, impresoras con LED (diodos emisores de luz), impresoras con LCS (obturadores de cristales líquidos) u otras impresoras digitales sobre una base electrofotográfica, dependiendo del tipo del procedimiento y del aparato.

Con el fin de obtener tóneres o reveladores electrofotográficos con una carga eléctrica ya sea positiva o negativa, se añaden con frecuencia agentes para el control de las cargas eléctricas. Como componentes conferidores de color se emplean pigmentos coloreados típicamente orgánicos en tóneres multicolores. Los pigmentos coloreados tienen frente a los colorantes, a causa de su insolubilidad en el medio de utilización, considerables ventajas tales como p.ej. una termoestabilidad y una solidez frente a la luz mejores.

Basándose en el principio de la "mezcla subtractiva de colores" con ayuda de los tres colores primarios, amarillo, cian y magenta, se puede reproducir todo el espectro de colores que es visible para el ojo humano. Solamente cuando el respectivo color primario satisface los requisitos cromáticos definidos con exactitud, es posible una reproducción exacta de los colores. En caso contrario, algunos tonos de color pueden no ser reproducidos y el contraste de color no es suficiente.

En el caso de tóneres de colores plenos, los tres tóneres, amarillo, cian y magenta, además de cumplir los requisitos cromáticos definidos con exactitud, deben estar adaptados exactamente unos a otros también en lo que se refiere a sus propiedades triboeléctricas, puesto que ellos son transferidos consecutivamente en el mismo aparato.

Unos sistemas de 6 y respectivamente 7 colores son asimismo conocidos. Los colores de base son rojo, verde, azul, cian, magenta, amarillo y negro. Además, se pueden producir impresiones de colores plenos de acuerdo con el sistema Pantone Hexachrome® con los colores cian, magenta, amarillo, negro, anaranjado y verde.

De los agentes colorantes es conocido que ellos pueden influir persistentemente sobre la carga triboeléctrica de los tóneres. Por lo tanto, normalmente no es posible añadir simplemente el agente colorante a una receta de base para tóner, una vez que ésta ha sido preparada. En vez de esto, puede ser más bien necesario preparar para cada agente colorante una receta propia, para la cual se ajustan a medida especialmente el tipo y la cantidad del necesario agente para el control de las cargas eléctricas. Este modo de proceder es correspondientemente costoso, y en el caso de tóneres en colores para un color de proceso, se añade todavía adicionalmente a las dificultades ya descritas con anterioridad.

Además de esto es importante para la práctica que los agentes colorantes posean una alta termoestabilidad y una buena dispersabilidad. Unas típicas temperaturas de incorporación para agentes colorantes en las resinas para tóneres, están situadas entre 100 y 200°C en el caso de utilizarse amasadores o extrusores. Correspondientemente, una termoestabilidad de 200°C, mejor de 250°C, constituye una gran ventaja. Es importante también el hecho de que la termoestabilidad está garantizada durante un prolongado período de tiempo (aproximadamente 30 minutos) y en diferentes sistemas de agentes aglutinantes. Típicos agentes aglutinantes para tóneres son resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como resinas epoxídicas con estireno, con acrilatos y estireno, con butadieno y estireno, con acrilatos, con poliésteres y con fenoles, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación.

Junto con el efecto físico de los componentes de tóneres en lo que se refiere a las propiedades colorísticas y electrostáticas así como en lo que se refiere a una óptima dispersabilidad de los componentes, la calidad de los tóneres es influida esencialmente por el proceso de producción.

ES 2 292 519 T3

La mayor parte de los tóneres se producen hoy en día mediante procesos de mezclado, que se descomponen en las etapas parciales 1 a 4:

Etapas del proceso	Meta	Problemas
1. Mezcladura previa	Mezcladura previa homogénea	Desprendimiento de polvo, diferentes tamaños de partículas de los productos precursores
2. Dispersamiento	Distribución homogénea	Heterogeneidades
3. Molienda	Reducción del tamaño de partículas	Rendimiento, molturabilidad
4. Clasificación	Ajuste de una d_{50} definida	Amplia distribución
5. Envasado	Capacidad de corrimiento	Pegajosidad

Junto al dispersamiento propiamente dicho (etapa 2), a la mezcladura previa le corresponde una importancia primordial. Típicos componentes precursores, tales como agentes aglutinantes para tóneres, agentes para el control de las cargas eléctricas, aditivos tales como ceras y agentes colorantes, se mezclan previamente en unas concentraciones definidas, p.ej. en mezcladores de Henschel o basculantes. Una desventaja de los procedimientos actuales consiste en que los productos de partida tienen en parte considerables diferencias en los tamaños de partículas (Tabla 2). Esto conduce frecuentemente a problemas de dosificación y a heterogeneidades, en particular mayores cuantos más componentes con diferentes tamaños de partículas se utilicen.

TABLA 2

Típicos tamaños de partículas de materias primas para tóneres

Componente	Típicos tamaños de partículas
Agente aglutinante	~ 600 μm - 800 μm
Pigmento	< 60 μm (aglomerados)
Agente para el control de las cargas eléctricas	< 60 μm
Cera	~ 20 μm - 2000 μm

Los materiales en bruto empleados muestran con frecuencia unas fluctuaciones de más que 1.000 μm , con lo que resultan heterogeneidades. Una molienda previa de la mezcla preliminar se desaconseja por motivos de costos. Una reducción de los tamaños de partículas de agentes aglutinantes es posible solamente con un considerable gasto y aumenta el riesgo de una adquisición de cargas electrostáticas y por consiguiente de explosiones de polvos. Una elevación del tamaño de partículas en los casos de pigmentos y de agentes para el control de las cargas eléctricas no es posible ni conveniente por motivos técnicos de aplicaciones.

La misión del presente invento consistió en poner a disposición los materiales de partida para tóneres en un molde y elaborarlos para formar tóneres electrofotográficos, siendo superadas las dificultades precedentemente mencionadas e influyéndose ventajosamente al mismo tiempo sobre las propiedades electrostáticas y colorísticas.

El problema planteado por esta misión se resolvió de un modo sorprendente mediante el recurso de que el agente colorante, eventualmente en combinación con un agente para el control de las cargas eléctricas, es incorporado en forma de un granulado de pigmento revestido con una cera en el agente aglutinante del tóner o del barniz en polvo.

Es objeto del invento la utilización de un granulado de pigmento revestido con una cera como agente colorante en tóneres y reveladores electrofotográficos, barnices en polvo, tintas para la impresión por chorros de tinta, fibras de electretos y filtros cromáticos, caracterizada porque el granulado de pigmento revestido tiene un tamaño de partículas comprendido entre 0,05 y 5 μm , de manera preferida entre 0,1 y 2 μm , y un contenido de cera de 1 a 50% en peso, de manera preferida de 5 a 40% en peso, referido al peso total del granulado de pigmento revestido.

ES 2 292 519 T3

Con esto se ponen a disposición agentes colorantes con unos tamaños de partículas que están adaptados a los tamaños de partículas del agente aglutinante. Una mezcla previa homogénea del agente colorante con el agente aglutinante es posible por consiguiente sin ningún gran gasto técnico.

5 Los granulados de pigmentos revestidos, que se emplean conforme al invento, se pueden producir mezclando un pigmento con una cera, p.ej. durante el proceso de acabado en un medio orgánico o acuoso-orgánico, separando luego el disolvente orgánico, por ejemplo mediante una destilación con vapor de agua o una separación por lavado con agua, y secando por atomización la suspensión acuosa de pigmento así resultante. En el caso de este tratamiento, que convenientemente se lleva a cabo durante el proceso de acabado del pigmento, las partículas del pigmento se ponen
10 en contacto íntimo con la cera. Después de haber separado el disolvente orgánico, p.ej. mediante una destilación con vapor de agua, se obtiene una suspensión acuosa de pigmento, apta para atomizarse. Puede ser conveniente separar la suspensión por filtración antes de la desecación por atomización, separar por lavado las sales eventualmente presentes y volver a agitar la torta de prensa obtenida mediante la filtración, para dar una suspensión apta para atomizarse. Al separar por lavado con agua se procede, convenientemente, separando el material sólido por filtración, lavándolo con
15 agua hasta quedar exento de disolventes y diluyendo con agua la torta de prensa resultante en tal caso, para dar una suspensión apta para atomizarse.

Mediante la desecación por atomización se consigue una granulación en un apropiado tamaño de partículas, sin que sea dañada la envoltura de las partículas de pigmento con la cera, que se ha conseguido durante el acabado con disolventes.
20

Mediante su estructura, en la mayor parte de los casos de forma esférica, los granulados son aptos para el corrimiento y por consiguiente bien dosificables. A causa de su tamaño y de su peso los granulados son especialmente pobres en desprendimiento de polvo fino.
25

Como disolventes orgánicos entran en consideración p.ej. pigmentos azoicos, tales como pigmentos monoazoicos, disazoicos, de naftol y complejos con metales, así como también pigmentos policíclicos, tales como pigmentos de isoindolinona e isoindolina, pigmentos de antantrona, tioíndigo, tiazina-índigo, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol y azometina, o mezclas o cristales mixtos de los
30 mencionados pigmentos.

Preferidos pigmentos de color azul y/o verde son ftalocianinas de cobre, tales como C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15: 4, 15:6, 16 (ftalocianina exenta de metales), o ftalocianinas con aluminio, níquel, hierro o vanadio como átomo central dímeros/oligómeros de ftalocianina puenteados, tales como p.ej. ftalocianinas puenteadas con Si, además pigmentos de triarilcarbonio, tales como Pigment Blue 1, 2, 9, 10, 14, 62, Pigment Green 1, 4, 45.
35

Preferidos pigmentos de color anaranjado son p.ej. P.O. 5, 62, 36, 34, 13, 43, 71, 72

40 Preferidos pigmentos de color amarillo son p.ej. P.Y. 12, 13, 17, 83, 93, 97, 122, 155, 180, 174, 185

Preferidos pigmentos de color rojo son p.ej. P.R. 48, 57, 122, 146, 147, 176, 184, 185, 186, 202, 207, 209, 238, 254, 255, 269, 270, 272.

45 Preferidos pigmentos de color violeta son p.ej. P.V. 1,19, 23.

Ejemplos de cristales mixtos son los de P.V.19 / P.R.122 o P.R.146 / 147.

Como pigmentos inorgánicos entran en consideración negros de carbono, TiO₂, óxidos de hierro, pigmentos nacarados, pigmentos de efectos especiales, y pigmentos metálicos.
50

El concepto de "cera" designa a una serie de sustancias naturales u obtenidas artificialmente, que por regla general tienen las siguientes propiedades: Son amasables a 20°C, son desde sólidas hasta duras y quebradizas, desde gruesas hasta finamente cristalinas, desde transparentes hasta opacas, pero no son de tipo vítreo; se funden sin descomposición
55 por encima de 40°C, son de viscosidad relativamente baja ya a unas temperaturas poco por debajo del punto de fusión y son filamentosos y no forman madejas, tienen una consistencia y una solubilidad grandemente dependientes de la temperatura, se pueden pulir bajo una ligera presión (compárense la Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullman de la química técnica, tomo 24, 4ª edición de 1983, páginas 1-49, editorial Verlag Chemie, Weinheim, y el diccionario Römpps Chemie-Lexikon, tomo 6, 8ª edición de 1988, página 463, Franck'sche
60 Verlagshandlung).

Como ceras se prefieren: ceras naturales, tales como ceras vegetales, p.ej. cera de carnauba, cera de candelilla, y ceras animales, p.ej. cera de abejas, ceras naturales modificadas, tales como p.ej. ceras parafínicas, microceras, ceras parcialmente sintéticas, tales como p.ej. ceras de ésteres montánicos, o ceras totalmente sintéticas, tales como
65 ceras poliolefínicas, p.ej. ceras polietilénicas y polipropilénicas, ceras de poli(etilenglicoles), ceras de copolímeros de cicloolefinas, ceras de amidas tales como p.ej. N,N'-diestearil-etilen-diamina, ceras de zirconoceno, así como ceras de poliolefinas cloradas o fluoradas o mezclas de ceras de polietileno y de poli(tetrafluoroetileno).

ES 2 292 519 T3

Se prefieren especialmente las ceras poliolefínicas, así como las ceras poliolefínicas que contienen grupos polares, que han resultado mediante una oxidación posterior de la cera poliolefínica, mediante una reacción de injerto con monómeros que contienen grupos de ácidos carboxílicos, de ésteres de ácidos carboxílicos, de anhídridos de ácidos carboxílicos o hidroxí, o mediante una copolimerización a partir de una olefina y de un monómero que contiene grupos de ácidos carboxílicos, de ésteres de ácidos carboxílicos, de anhídridos de ácidos carboxílicos o hidroxí.

Pueden ser ceras, en el sentido del presente invento, también los compuestos de peso molecular más elevado, que tienen un carácter ceroso y que se habían preparado preferiblemente mediante procedimientos de policondensación, poliadición o polimerización, p.ej. resinas termoplásticas de copolímeros de poliésteres, de epóxidos, de estireno y acrilatos, de estireno y butadieno, de cicloolefinas, tales como p.ej. la [®] Topas. Con el fin de poseer una suficiente solubilidad a una temperatura elevada en disolventes orgánicos, tales polímeros poseen en la mayor parte de los casos una media numérica del peso molecular (\overline{M}_n) de 500 a 20.000. Se prefieren unas ceras con una media numérica del peso molecular (\overline{M}_n) de 800 a 10.000, y se prefieren de una manera especial las que tienen una media numérica del peso molecular (\overline{M}_n) de 1.000 a 5.000.

El punto de goteo de las ceras empleadas conformes al invento, o la temperatura de reblandecimiento de los polímeros cerosos mencionados, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 60 a 180°C, de manera especialmente preferida en el intervalo de 80 a 140°C.

Según sea el sector de aplicaciones del granulado de pigmento, la cantidad y el tipo de la cera pueden variar, sobre todo con el fin de garantizar la compatibilidad con el medio de aplicación. Con el fin de producir un definido perfil de propiedades, también es posible utilizar una mezcla de por lo menos dos ceras o polímeros diferentes.

Convenientemente, el granulado de pigmento contiene el pigmento en una proporción de 50 a 99% en peso, de manera preferida de 60 a 95% en peso, y la cera en una proporción de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso, referidas al peso total del granulado de pigmento.

Como proceso de acabado, un experto en la especialidad entiende un tratamiento posterior del pigmento bruto resultante al realizar la síntesis, en la mayor parte de los casos en forma de una torta de prensa húmeda con agua, de una suspensión acuosa de pigmento o de un pigmento seco, en un medio de acabado, p.ej. en un disolvente orgánico o en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico, con el fin de producir una forma cristalina y/o una modificación cristalina, que sean ventajosas para la posterior aplicación.

Convenientemente, en este caso, una suspensión al 2 hasta 30% en peso del pigmento bruto o de la torta de prensa de pigmento bruto en el medio de acabado, eventualmente mediando calentamiento, y mediando adición de la cera, se agita, se amasa y/o se calienta a reflujo.

Como medio de acabado se selecciona preferiblemente un disolvente orgánico o una mezcla de agua y de un disolvente orgánico, de tal índole que, a la temperatura de acabado, la cera utilizada se disuelva parcial o totalmente y se pueda separar mediante una destilación con vapor de agua o una separación por lavado. Disolventes preferidos son alcoholes alifáticos, tales como p.ej. n-butanol, isobutanol, n-octanol, isooctanol, hidrocarburos aromáticos, tales como p.ej. benceno, tolueno, xileno, cresol, clorobenceno, 1,2-dicloro-benceno; ésteres tales como p.ej. acetato de etilo, acetato de butilo; cetonas. tales como p.ej. metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona; disolventes apróticos dipolares tales como p.ej. N-metil-pirrolidona, dimetil-sulfóxido o sulfolano.

Las temperaturas de acabado pueden estar situadas por ejemplo en el intervalo de 20 a 200°C, de manera preferida de 60 a 180°C. El proceso de acabado dura convenientemente de 1 a 24 horas, de manera preferida de 2 a 10 horas. Puede ser ventajoso llevar a cabo el proceso de acabado calentando primeramente a 60 hasta 200°C p.ej. durante 1 - 10 horas, luego enfriando a 100 hasta 20°C y añadiendo la cera y luego calentando de nuevo a 60 hasta 200°C. También es posible añadir la cera durante el proceso de acabado a la tanda de acabado directamente, es decir sin ningún enfriamiento intermedio.

Durante el proceso de acabado, el pigmento, usualmente lipófilo, es envuelto por la fase orgánica (de disolvente y cera). Este modo de proceder ofrece la ventaja de que el pigmento se presenta finamente distribuido en la fase orgánica. Un cubrimiento definitivo de la superficie del pigmento con una cera se consigue mediante la separación del disolvente, lo cual se realiza mediante una destilación con vapor de agua (a una temperatura p.ej. de 80 a 100°C) o mediante una separación por lavado con agua sobre un filtro, convenientemente a 20 hasta 95°C. Después de esto, se presenta una suspensión acuosa de pigmentos cubiertos con una cera. La suspensión se ajusta eventualmente con agua hasta la deseada concentración, convenientemente hasta dar una suspensión al 5 hasta 30% en peso del pigmento cubierto con una cera, eventualmente se homogeneiza con ayuda de un molino de coloides o de un equipo comparable y a continuación se seca por atomización para dar el granulado. En algunos casos, para obtener una mojadura óptima de la superficie del pigmento con la cera, puede ser favorable la adición de un agente tensioactivo. Como agentes tensioactivos entran en consideración tanto agentes tensioactivos catiónicos, tales como p.ej. sales cuaternarias de amonio, alquil-aminas de cadena larga (en el intervalo de valores del pH desde neutros hasta débilmente ácidos); agentes tensioactivos aniónicos, tales como p.ej. ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácidos sulfónicos, tales como p.ej. ésteres de ácido sulfosuccínico, y sus sales, agentes tensioactivos anfóteros, tales como p.ej. betaínas y agentes tensioactivos no iónicos, tales como p.ej. alquilatos y acilatos de azúcares, alquilatos y acilatos de azúcares etoxilados, ésteres de glicerol, poli(etilenglicol)-ésteres y ácidos grasos etoxilados, compuestos etoxilados de alcoholes grasos y de aminas grasas.

ES 2 292 519 T3

Además, al realizar la preparación de los granulados de pigmentos, juntamente con las ceras se aplican sobre la superficie del pigmento otras sustancias aditivas adicionales, tales como p.ej. colorantes o agentes para el control de las cargas eléctricas, y de esta manera se adaptan a la respectiva aplicación en la tinta para la impresión por chorros de tinta, en el tóner o en el barniz en polvo. Así, p.ej. un agente para el control de las cargas eléctricas puede ser
5 añadido en estado disuelto o suspendido en el medio de acabado. Esto conduce a una simplificación en el proceso de producción del tóner y a una distribución especialmente homogénea del agente para el control de las cargas eléctricas sobre la superficie del pigmento.

Para la granulación por atomización, son apropiadas unas torres de atomización con una boquilla para un solo
10 material o unas torres de atomización, que llevan a cabo una granulación por acumulación (p.ej. un secador por atomización en lecho fluidizado = FSD). En el caso de las torres de atomización con una boquilla para un solo material, la suspensión es atomizada en forma de grandes gotas y el agua es evaporada. Si las temperaturas en la torre de atomización están situadas por encima del punto de goteo de la cera, la cera se funde y se corre para dar un granulado de forma esférica con una superficie lisa.

En el caso de las torres de atomización FSD, la suspensión es atomizada para dar un polvo fino. La fluidización
15 enérgica en el lecho fluido y la recirculación de las partículas de polvo fino arrastradas consigo por el aire de salida, que son depositadas en un ciclón preliminar, dan lugar a que el secado por atomización tenga lugar en una nube turbulenta de polvo. De esta manera resulta un efecto de espolvoreo, y a unas temperaturas en la torre situadas por encima del punto de goteo de la cera, las partículas se pegan, para dar un granulado en forma de frambuesa. La humedad residual y la granulometría son controladas en el lecho fluido. La temperatura de entrada de los gases en la torre de atomización está situada normalmente en el intervalo de 180 a 300°C, de manera preferida de 190 a 280°C, y la temperatura de salida de los gases está situada en el intervalo de 70 a 150°C, de manera preferida de 90 a 130°C.

Aparte de en tóneres y reveladores electrofotográficos, los granulados de pigmentos revestidos pueden ser emplea-
20 dos también como agentes colorantes en polvos y barnices, en particular en barnices en polvo atomizados triboeléctrica o electrocinéticamente, tal como ellos pasan a utilizarse para el revestimiento superficial de objetos hechos por ejemplo a base de metal, madera, material textil, papel o caucho. El barniz en polvo o el polvo adquiere su carga electrostática por lo general de acuerdo con uno de los dos siguientes procedimientos:

- a) En el procedimiento por efecto de corona, el barniz en polvo o el polvo se conduce frente a una corona cargada y de este modo se carga,
- b) en el procedimiento triboeléctrico se hace uso del principio de la electricidad de frotamiento.

Como resinas para barnices en polvo se emplean típicamente resinas epoxídicas, resinas de poliésteres que contie-
30 nen grupos carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretanos y resinas acrílicas, conjuntamente con los agentes endurecedores usuales. También encuentran utilización combinaciones de resinas. Así, por ejemplo, las resinas epoxídicas se emplean frecuentemente en combinación con resinas de poliésteres que contienen grupos carboxilo e hidroxilo.

Además de esto, el comportamiento triboeléctrico mejorado del agente colorante puede conducir al mejoramiento
35 de las propiedades como electretos en el caso de materiales de electretos coloreados (pigmentados), basándose los típicos materiales de electretos en poliolefinas, poliolefinas halogenadas, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliestirenos o polímeros fluorados, tales como por ejemplo polímeros de polietileno, de polipropileno, de politetrafluoroetileno y de etileno y propileno perfluorados, o en poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliimididas, poli(éter-cetonas), en poli(sulfuros de arileno), en particular poli(sulfuros de fenileno), en poliacetales, ésteres de celulosa, poli(tereftalatos de alquileo), así como en mezclas de ellos. Los materiales de electretos tienen numerosos sectores de empleo y pueden adquirir su carga eléctrica mediante carga por efecto corona o triboeléctrica (bibliografía: G.M. Sessler, "Electrets", Topics in Applied Physics, volumen 33, editorial Springer, Nueva York, Heidelberg, 2ª edición de 1987).

Además, los granulados de pigmentos revestidos son apropiados también como agentes colorantes para filtros
40 cromáticos, para la generación de color tanto subtractiva como también aditiva (P. Gregory "Topics in Applied Chemistry: High Technology Application of Organic Colorants" [Cuestiones en química aplicada: aplicación de alta tecnología de colorantes orgánicos] Plenum Press, Nueva York 1991, páginas 15 - 25), así como en calidad de agentes colorantes en tintas electrónicas (E-inks) para "periódicos electrónicos". En el caso de los "periódicos electrónicos" el medio de impresión se compone de dos láminas, en cuyo espacio intermedio se introducen de un modo movable selectivamente partículas coloreadas y se orientan por aplicación de fuerzas externas, tales como campos eléctricos, a fin de generar la imagen impresa (Deutscher Drucker [El impresor alemán], nº 13, páginas 28-32).

Con frecuencia se plantea el problema de matizar el tono de color en tóneres multicolores electrofotográficos,
50 barnices en polvo o en tintas para la impresión por chorros de tinta, y adaptarlo a los requisitos específicos de la aplicación. Para esto se recomiendan en particular otros adicionales pigmentos multicolores orgánicos, pigmentos inorgánicos así como colorantes.

Los pigmentos multicolores y/o los colorantes inorgánicos se pueden emplear en mezclas con los granulados de
65 pigmentos revestidos en unas concentraciones comprendidas entre 0,01 y 50% en peso, de manera preferida entre 0,1 y 25% en peso, y de manera especialmente preferida entre 0,1% y 15% en peso, referidas al peso total del granulado de pigmento revestido.

ES 2 292 519 T3

En tal caso, los granulados de pigmentos son mezclados 1) con pigmentos en forma de los polvos o respectivamente mezclas de pigmentos en polvo, 2) con tortas de prensa de pigmentos o tortas de prensa secadas por atomización (con un contenido de pigmento de 10-90%), 3) con concentrados de pigmentos en un material de soporte sólido o líquido, tales como p.ej. tandas patrón o mezclas de base, 4) con otros granulados de pigmentos, o con una combinación de ellos. Tales mezclas, sin embargo, se pueden producir también mediante dispersamiento (extrusión, amasadura, por el procedimiento de molino de rodillos, en molinos de perlas, o en Ultraturrax) en presencia de un material de soporte en una forma sólida o líquida (tintas sobre una base acuosa y sobre una base no acuosa) así como por anegamiento en presencia de un material de soporte. Si el agente colorante se emplea con altas proporciones de agua o de disolventes (> 5%), la mezcladura puede transcurrir también en presencia de temperaturas elevadas y de una manera apoyada por un vacío.

En particular con el fin de aumentar el brillo, pero también para el matizado del tono de color, se aconsejan mezclas con colorantes orgánicos. Como tales se han de mencionar preferiblemente: colorantes solubles en agua, tales como p.ej. los denominados Direct, Reactive y Acid Dyes (colorantes directos, reactivos y ácidos) así como colorantes solubles en disolventes, tales como p.ej. los conocidos en inglés como los denominados Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes [colorantes en disolventes, dispersos y de tina]. Como ejemplos de ellos se han de mencionar: C.I. Reactive Yellow (amarillo) 37, Acid Yellow 23, Reactive Red (rojo) 23, 180, C.I. Acid Red 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245; C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; Reactive Blue (azul) 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 195, 212, 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27.

También se pueden emplear colorantes y pigmentos con propiedades fluorescentes tales como los [®]Luminoles (de Riedel-de Haen), en unas concentraciones de 0,0001 a 10% en peso, de manera preferida de 0,001 a 5% en peso, de manera muy especialmente preferida entre 0,01 y 1%, referidas al peso total de los granulados de pigmentos revestidos, por ejemplo con el fin de producir tóneres seguros contra falsificaciones.

Los pigmentos inorgánicos, tales como por ejemplo TiO₂ o BaSO₄, sirven en mezclas para el aclarado y blanqueo. Además, son apropiadas las mezclas con pigmentos de efectos especiales, tales como por ejemplo pigmentos de brillo nacarado, pigmentos de Fe₂O₃ ([®]Paliochrome) así como pigmentos sobre la base de pigmentos de polímeros colestéricos, que dependiendo del ángulo de observación proporcionan diferentes impresiones cromáticas.

Los granulados de pigmentos empleados conformes al invento se pueden combinar con agentes para el control de las cargas eléctricas, que controlan positiva o negativamente, con el fin de conseguir un determinado comportamiento de adquisición de cargas. También es posible un empleo simultáneo de agentes para el control de las cargas eléctricas, positivos y negativos. Los agentes para el control de las cargas eléctricas y los granulados de pigmentos se pueden incorporar por separado en el agente aglutinante, o el granulado de pigmento revestido contiene el agente para el control de las cargas eléctricas, tal como precedentemente se ha descrito.

Como agentes para el control de las cargas eléctricas entran en consideración por ejemplo:

trifenilmetanos; compuestos de amonio e imonio; compuestos de iminio, compuestos de amonio fluorados y compuestos de imonio fluorados; amidas de ácidos biscatiónicas; compuestos de amonio poliméricos; compuestos de dialil-amonio; derivados de sulfuros de arilo; derivados de fenoles; compuestos de fosfonio y compuestos de fosfonio fluorados; cáliz(n)areno; resorcinolos; oligosacáridos unidos en forma anular (ciclodextrinas) y sus derivados, en particular derivados de ésteres de boro, complejos entre polielectrólitos (IPECs); sales de poliésteres; silicatos estructurales a modo de sales; compuestos complejos con metales, en particular complejos de carboxilatos y metales, de salicilatos y metales y de salicilatos y elementos no metálicos; complejos azoicos con aluminio, y complejos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos y de metales y elementos no metálicos; complejos con boro de compuestos 1,2-dihidroxi-aromáticos, de compuestos 1,2-dihidroxi-alifáticos o de compuestos 2-hidroxi-1-carboxi-aromáticos; bencimidazolonas, azinas, tiazinas u oxazinas, que se exponen en el Colour Index como Pigmentos, Solvent Dyes, Basic Dyes o Acid Dyes (colorantes en disolventes, básicos o ácidos).

Ejemplos de agentes para el control de las cargas eléctricas, coloreados, que se pueden combinar individualmente o en combinación unos con otros con el granulado de pigmento conforme al invento son:

Derivados de triarilmetano, tales como por ejemplo:

los Colour Index Pigment Blue 1, 1:2, 2, 3, 8, 9, 9:1, 10, 10:1, 11, 12, 14, 18, 19, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 67 o por ejemplo los Colour Index Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 6, 23, 43, 54, 66, 71, 72, 81, 124, 125, así como los compuestos de triarilmetano expuestos en el Colour Index como Acid Blue y Basic Dye, siempre y cuando que ellos sean apropiados en lo referente a su estabilidad térmica y a su elaborabilidad, tales como por ejemplo los Colour Index Basic Blue 1, 2, 5, 7, 8, 11, 15, 18, 20, 23, 26, 36, 55, 56, 77, 81, 83, 88, 89, y los Colour Index Basic Green 1, 3, 4, 9, 10, siendo especialmente apropiados a su vez los Colour Index Solvent Blue 125, 66 y 124.

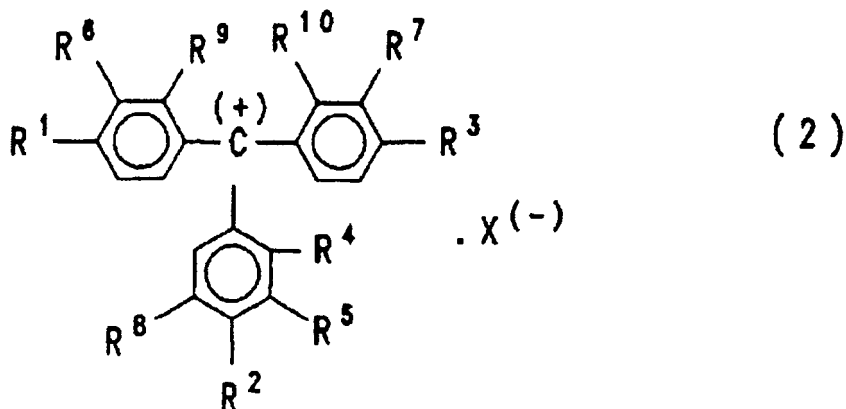
Es especialmente bien apropiado el Colour Index Solvent Blue 124 en forma de su sulfato altamente cristalino o del tetracloro-aluminato de tricloro-trifenilmetilo; complejos con metales que tienen los números de CAS 84179-66-8 (complejo azoico con cromo), 115706-73-5 (complejo azoico con hierro), 31714-55-3 (complejo azoico con cromo),

ES 2 292 519 T3

84030-55-7 (complejo de salicilato con cromo), 42405-40-3 (complejo de salicilato con cromo) así como el compuesto cuaternario de amonio n° de CAS 116810-46-9 así como colorantes complejos azoicos y de aluminio, carboxilatos y sulfonatos de metales.

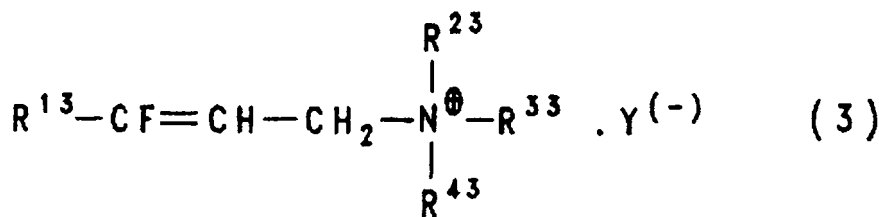
5 Ejemplos de agentes para el control de las cargas eléctricas, bien apropiados para la producción de fibras de electretos de la serie del trifenilmetano, son los compuestos descritos en los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A-1.919.724 y DE-A-1.644.619.

10 Presentan un interés especial los trifenilmetanos, que se describen en el documento de patente de los EE.UU. US-A-5.051.585, en particular los de la fórmula (2)



35 en la que R¹ y R³ son grupos fenil-amino, R² es un grupo m-metil-fenil-amino y los radicales R⁴ hasta R¹⁰ son todos ellos hidrógeno.

40 Son apropiados además los compuestos de amonio e imonio, que se describen en el documento US-A-5.015.676, así como los compuestos de amonio e imonio fluorados, que se describen en el documento US-A-5.069.994, en particular los de la fórmula (3)



55 en la que R³ significa un alquilo perfluorado con 5 a 11 átomos de C,

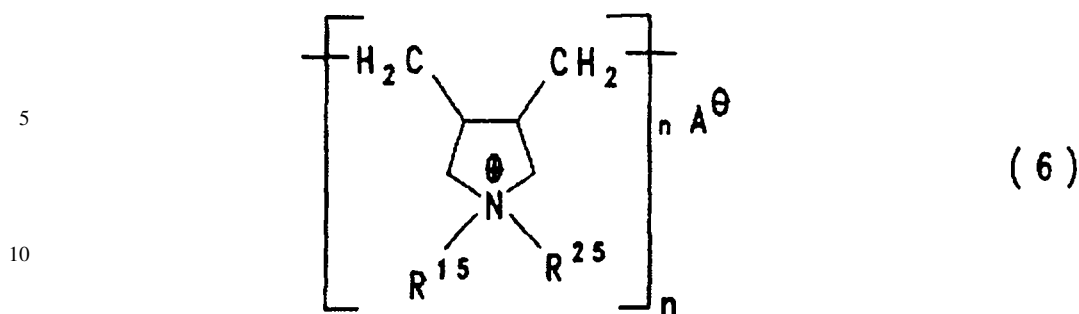
R²³, R³³ y R⁴³ son iguales o diferentes y significan alquilo con 1 a 5, de manera preferida 1 a 2 átomos de C, y

Y⁻ es un equivalente estequiométrico de un anión, preferiblemente de un anión de tetrafluoroborato o tetrafenilborato.

Son apropiadas además las amidas de ácidos biscatiónicas, que se describen en el documento de solicitud de patente internacional WO 91/10172.

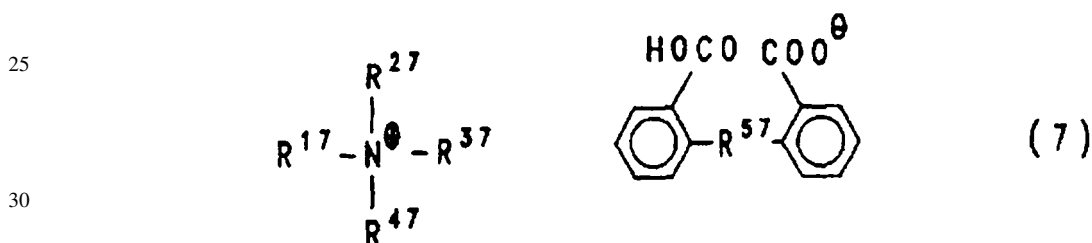
60 Son apropiados además los compuestos de dialil-amonio, que se describen en el documento DE-A-4.142.541, así como los compuestos de amonio poliméricos de la fórmula (6), obtenibles a partir de aquellos, que se describen en los documentos DE-A-4.029.652 o DE-A-4.103.610

65



15 en la que n tiene un valor que corresponde a unos pesos moleculares de 5.000 a 500.000 g/mol, de manera preferida a unos pesos moleculares de 40.000 a 400.000 g/mol.

20 Son apropiados además los derivados de sulfuros de arilo, que se describen en el documento DE-A-4.031.705, en particular los de la fórmula (7)

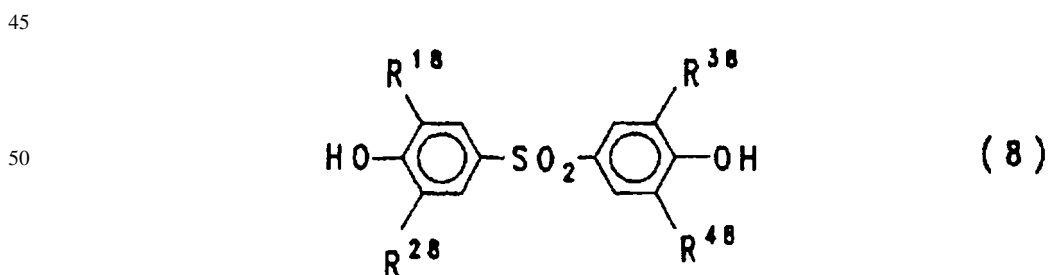


35 en la que R¹⁷, R²⁷, R³⁷ y R⁴⁷ significan grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 5, de manera preferida 2 ó 3, átomos de C, y

R⁵⁷ es uno de los radicales bivalentes -S-, -S-S-, -SO- o -SO₂-.

40 Por ejemplo, R¹⁷ hasta R⁴⁷ son grupos propilo y R⁵⁷ es el grupo -S-S-.

Son apropiados además los derivados de fenoles, que se describen en el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.258.651, en particular los de la fórmula (8)



en la que

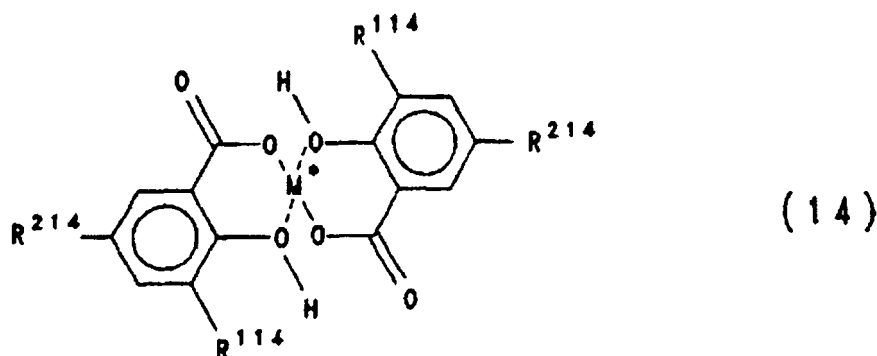
60 R¹⁸ y R³⁸ significan grupos alquilo o alquenoilo con 1 a 5, de manera preferida 1 a 3, átomos de C, y R²⁸ y R⁴⁸ significan hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de C, preferiblemente metilo.

Son apropiados además los compuestos de fosfonio y los compuestos de fosfonio fluorados, que se describen en los documentos US-A-5.021.473 y US-A-5.147.748. Son apropiados además los cáliz(n)arenos, que se describen en los documentos EP-A-0.385.580, EP-A-0.516.434 y en Angew. Chemie (1993), 195, 1258.

65 Son apropiados además los silicatos estructurales del tipo de sales, que se describen en la solicitud de patente alemana P 199 57 245.3, todavía no publicada.

ES 2 292 519 T3

Son apropiados además los compuestos complejos con metales tales como complejos azoicos, con cromo, cobalto, hierro, zinc o aluminio, o los complejos de ácido de salicílico o ácido bórico, con cromo, cobalto, hierro, zinc o aluminio de la fórmula (14)



20 en la que

M^* significa un átomo central de metal bivalente, de manera preferida un átomo de cromo, aluminio, hierro, boro o zinc,

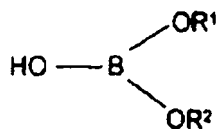
R^{114} y R^{214} significan grupos alquilo lineales o ramificados, iguales o diferentes, con 1 a 8, de manera preferida 3 a 6, átomos de C, por ejemplo terc.-butilo.

Son apropiadas además las bencimidazolonas, que se describen en el documento EP-A-0.347.695.

30 Son apropiados además los oligosacáridos unidos en forma anular, que se describen en el documento DE-A-4.418.842.

Son apropiadas además las sales poliméricas, que se describen en el documento DE-A-4.332.170, en particular el producto allí descrito en el Ejemplo 1.

35 Son apropiados además los compuestos de ciclooligosacáridos, que se describen por ejemplo en el documento DE-A-1.971.1260, y que son obtenibles por reacción de una ciclodextrina o de un derivado de ciclodextrina con un compuesto de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan alquilo, de manera preferida alquilo de C_1 - C_4 .

50 Son apropiados además los complejos entre polielectrólitos, que se describen por ejemplo en el documento DE-A-197 32 995. Son apropiados especialmente en este caso los compuestos que tienen una relación molar de grupos catiónicos poliméricos a grupos aniónicos poliméricos de 0,9:1,1 a 1,1:0,9.

55 Son apropiados además, en particular en el caso de la aplicación en tóneres líquidos (Handbook of Imaging Materials [Manual de materiales para la formación de imágenes], 1991, Marcel Dekker, Inc. capítulo 6, tecnología de tóneres líquidos), los compuestos iónicos, activos superficialmente, y los denominados jabones metálicos. Son especialmente apropiados los aril-sulfonatos alquilados, tales como petronatos de bario, petronatos de calcio, dinonil-naftaleno-sulfonatos de bario (de carácter básico y neutro), dinonil-sulfonato de calcio o la sal de Na del ácido dodecil-benceno-sulfónico y poliisobutilen-succinimidás ([®]Oloa 1200 de Chevron).

60 Se adecuan además lecitina de soja y polímeros de N-vinil-pirrolidona.

Se adecuan además sales de sodio de mono- y diglicéridos fosfatados con sustituyentes saturados e insaturados, copolímeros de dibloques A B de A: polímeros de metacrilato de 2-2-(N;N)di-metilaminoetilo cuaternizados con p-tolueno-sulfonato de metilo, y B: poli(metacrilato de 2-etil-hexilo).

65 Son apropiados además, en particular en tóneres líquidos, ciertos carboxilatos di- y trivalentes, en particular tries-tearato de aluminio, estearato de bario, estearato de cromo, octoato de magnesio, estearato de calcio, naftalito de hierro y naftalito de zinc.

ES 2 292 519 T3

Son apropiados además los agentes para el control de las cargas eléctricas, quelatantes, que se describen en el documento EP 0.636.945 A1, los compuestos (iónicos) metálicos, que se describen en el documento EP-0.778.501 A1, las sales de fosfatos y metales, que se describen en el documento de solicitud de patente japonesa JA 9 (1997)-106107, las azinas con los siguientes números del Colour-Index: C.I. Solvent Black (negro) 5, 5:1, 5:2, 7, 31 y 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 y C.I. Basic Black 1 y 2.

Los granulados de pigmentos utilizados conforme al invento pueden contener de 0 a 49% en peso, de manera preferida de 0,1 a 30% en peso, en particular de 1 a 20% en peso, referido al peso total del granulado, de agentes para el control de las cargas eléctricas.

La combinación de un granulado de pigmento revestido conforme al invento y de agentes para el control de las cargas eléctricas se puede efectuar mediante mezcladura física o mediante adición del agente para el control de las cargas eléctricas durante el proceso de revestimiento. Ambos componentes se pueden añadir también ventajosamente en el caso de tóneres de polimerización, en los cuales el agente aglutinante es polimerizado en presencia de los granulados de pigmentos y eventualmente del agente para el control de las cargas eléctricas, o, en el caso de la preparación de tóneres líquidos, se pueden emplear en el seno de disolventes inertes de alto punto de ebullición, tales como hidrocarburos. En una variante adicional se pueden emplear también pigmentos modificados triboeléctricamente, en los cuales el agente para el control de las cargas eléctricas se había añadido durante la síntesis del pigmento y es parte componente del pigmento (documentos (EP-A-0.359.123 y EP-A-0.362.703).

Además, los granulados de pigmentos conformes al invento son apropiados para tóneres de electrocoagulación sobre una base acuosa.

La utilización conforme al invento de granulados de pigmentos revestidos tiene no solamente ventajas técnicas de procedimiento en la producción de tóneres, sino que produce también un mejorado comportamiento de adquisición de cargas del tóner electrofotográfico. En comparación con un tóner, que se había producido mediante una adición por separado de un polvo de pigmento y de una cera al aglutinante, los granulados de pigmentos, revestidos conforme al invento con la misma cera, muestran sorprendentemente una constancia esencialmente mejor de las cargas eléctricas durante todo período de tiempo de activación.

Los granulados de pigmentos revestidos, utilizados conforme al invento, se incorporan convenientemente en una concentración de 0,1 a 90% en peso, de manera preferida de 0,5 a 40% en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 20% en peso, referida a la mezcla total, en el agente aglutinante del respectivo tóner (líquido o seco), revelador, barniz en polvo, material de electreto o del polímero que se ha separar electrostáticamente, por ejemplo mediante extrusión o incorporación por amasadura, o se puede añadir al proceso de polimerización del agente aglutinante.

Los agentes para el control de las cargas eléctricas se emplean convenientemente en una proporción (referida a la masa seca del agente para el control de las cargas eléctricas, de 0,1 a 20% en peso, de manera preferida de 0,5 a 10% en peso, referida al peso total del tóner, revelador, barniz en polvo o material de electreto.

En tal caso, los granulados de pigmentos así como los agentes para el control de las cargas eléctricas que precedentemente se han mencionado, siempre y cuando que éstos ya no estén contenidos en el granulado de pigmento, se pueden emplear como polvos secados y molidos, dispersiones o suspensiones, p.ej. en disolventes, orgánicos y/o inorgánicos, como una torta de prensa (que se puede emplear p.ej. para el denominado procedimiento de anegamiento), tortas de prensa secadas por atomización, una tanda patrón, una preparación o formulación, una pasta empastada, como un compuesto extendido sobre apropiados soportes. tales como p.ej. Kieselgur (tierra de infusorios), TiO_2 , Al_2O_3 , a partir de una solución acuosa o no acuosa, o se puede emplear en otra forma distinta. Los granulados de pigmentos se pueden emplear también como un concentrado de pigmento (tanda patrón) en un material de soporte, p.ej. en un polímero, con un contenido de pigmento de 30 a 80% en peso.

El nivel de la adquisición de cargas electrostáticas de los tóneres electrofotográficos o de los barnices en polvo, en los que se incorpora de manera homogénea el granulado de pigmento conforme al invento, no se puede predecir, y se mide en sistemas de ensayo normalizados en las mismas condiciones (los mismos períodos de tiempo de dispersamiento, la misma distribución de tamaños de partículas, la misma forma de las partículas) a aproximadamente 20°C y con una humedad relativa del aire de 50%. La adquisición de las cargas electrostáticas del tóner se efectúa por arremolinamiento con un vehículo, es decir un partícipe normalizado en el frotamiento (3 partes en peso de tóner por 97 partes en peso de vehículo) sobre un banco de rodadura (150 revoluciones por minuto). A continuación se mide la adquisición de carga electrostática en un usual puesto de medición de q/m.

La transparencia y la fuerza colorante en sistemas de agentes aglutinantes para tóneres se investiga de la siguiente manera: En 70 partes en peso de un aglomerante en bruto (que se compone de 15 partes en peso de la respectiva resina para tóner y de 85 partes en peso de acetato de etilo) se incorporan por agitación con un aparato disolvedor 30 partes en peso del tóner de ensayo pigmentado (durante 45 min a 3.500 rpm). El aglomerante para tóner de ensayo, así producido, se aplica con rasqueta, al contrario que un aglomerante de pigmento clásico producido de igual manera, con un aparato revestidor manual sobre un papel apropiado (p.ej. una tarjeta de Chromolux). Un apropiado tamaño de la rasqueta es p.ej. el K bar N 5 (= espesor de capa de rasqueta 24 μm). El papel, para la mejor determinación de la transparencia tiene impresa una barra negra, las diferencias de transparencia y de fuerza colorante se determinan en valores de dL de acuerdo con la norma DIN 55.988, o respectivamente de acuerdo con la prescripción de ensayo de

ES 2 292 519 T3

Marketing Pigmente, Clariant GmbH “Visuelle und Farbmetrische Bewertung von Pigmenten” [Valoración visual y colorimétrica de pigmentos] edición 3, de 1996 (nº 1/1).

5 Además, se encontró que los granulados de pigmentos revestidos son apropiados como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta sobre una base acuosa (incluyendo a las tintas en microemulsión) y no acuosa (las basadas en disolventes), así como en aquellas tintas que trabajan según el procedimiento de fusión en caliente.

10 Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, en agua y eventualmente en una sustancia hidrótropa adicional (mediadora interfacial). Las tintas sobre una base no acuosa contienen en lo esencial disolventes orgánicos y eventualmente una sustancia hidrótropa.

Los líquidos de registro terminados contienen por lo general de 0,5 a 30% en peso, de manera preferida de 1,5 a 16% en peso, de los granulados de pigmentos revestidos, referido al peso total del líquido de registro.

15 Las tintas en microemulsión se componen en lo esencial de 0,5 a 30% en peso, de manera preferida de 1,5 a 16% en peso, de los granulados de pigmentos revestidos, de 5 a 99% en peso de agua y de 0,5 a 94,5% en peso de un disolvente orgánico y/o de un compuesto hidrótropo.

20 Las tintas para la impresión por chorros de tinta “basadas en disolventes” se componen en lo esencial de 0,5 a 30% en peso de los granulados de pigmentos revestidos, de 85 a 94,5% en peso de un disolvente orgánico y/o de un compuesto hidrótropo. Materiales de soporte para las tintas para la impresión por chorros de tinta “basadas en disolventes” pueden ser poliolefinas, cauchos naturales y sintéticos, polímeros de poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, poli(butiratos de vinilo), sistemas de ceras y látex, o combinaciones de ellos, que son solubles en ellos, que son solubles en el “disolvente”.

25 Las tintas para fusión en caliente se basan predominantemente en compuestos orgánicos, tales como ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidos a la temperatura ambiente y que se vuelven líquidos al calentar, estando situado el intervalo preferido de fusión entre aproximadamente 60 y aproximadamente 140°C.

30 Las tintas para la impresión por chorros de tinta, de fusión en caliente, se componen en lo esencial de 20 a 95% en peso de una cera, de 1 a 20% en peso de los granulados de pigmentos revestidos, eventualmente matizados mediante otros agentes colorantes, de 0 a 20% en peso de un polímero adicional (como “disolvedor de los colorantes”), de 0 a 5% en peso de agentes coadyuvantes del dispersamiento, de 0 a 20% en peso de agentes modificadores de la viscosidad, de 0 a 20% en peso de plastificantes, de 0 a 10% en peso de un aditivo para conferir pegajosidad, de 0 a 10% en peso de un agente estabilizador de la transparencia (que impide p.ej. la cristalización de las ceras) así como de 0 a 2% en peso de un agente antioxidante.

35 En los casos de los disolventes contenidos en los líquidos de registro precedentemente descritos, puede tratarse de un disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes de este tipo. Apropriados disolventes son, por ejemplo, alcoholes uni- o plurivalentes, sus éteres y ésteres, p.ej. alcanoles, en particular con 1 a 4 átomos de C, tales como p.ej. metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol; alcoholes di- o trivalentes, en particular con 2 a 5 átomos de C, p.ej. etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, di(etilenglicol), di(propilenglicol), tri(etilenglicol), poli(etilenglicol), tri(propilenglicol), poli(propilenglicol); éteres alquílicos inferiores de alcoholes plurivalentes, tales como p.ej. los éteres mono-metílico, -etilico o -butílico de etilenglicol, los éteres mono-metílico o -etilico de tri(etilenglicol); cetonas y cetonas-alcoholes, tales como p.ej. acetona, metil etil cetona, dietil cetona, metil isobutil cetona, metil pentil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, diacetona-alcohol; amidas, tales como p.ej. dimetil-formamida, dimetil-acetamida, N-metil-pirrolidona, tolueno y n-hexano.

50 El agua usada para la producción de los líquidos de registro se emplea de manera preferida en forma de agua destilada o desalinizada.

55 Como compuestos hidrótrópos, que eventualmente sirven también como disolventes, se pueden emplear, por ejemplo, formamida, urea, tetrametil-urea, ϵ -caprolactama, etilenglicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), poli(etilenglicol), butil-glicol, metil-cellosolve, glicerol, N-metil-pirrolidona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, tioglicol, benceno-sulfonato de sodio, xileno-sulfonato de Na, tolueno-sulfonato de Na, cumeno-sulfonato de sodio, dodecil-sulfonato de Na, benzoato de Na, salicilato de Na o butil-monoglicol-sulfato de sodio.

60 Además, los líquidos de registro pueden contener también por adición usuales sustancias aditivas, por ejemplo agentes de conservación, sustancias activas superficialmente catiónicas, aniónicas o no ionógenas (agentes tensioactivos y agentes humectantes), así como agentes para la regulación de la viscosidad, p.ej. un poli(alcohol vinílico), derivados de celulosa, o resinas naturales o artificiales solubles en agua como agentes formadores de películas y respectivamente como agentes aglutinantes con el fin de elevar la resistencia a la adhesión y a la abrasión.

65 Ciertas aminas, tales como p.ej. etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, N,N-dimetil-etanol-amina o diisopropil-amina, sirven principalmente para la elevación del valor del pH del líquido de registro. Ellas están presentes normalmente en 0 a 10% en peso, de manera preferida en 0,5 a 5% en peso en el líquido de registro.

En los siguientes Ejemplos, las partes se refieren a partes en peso.

ES 2 292 519 T3

Ejemplos de producción para granulados de pigmentos revestidos

Ejemplo de producción 1

5 316 g de una torta de prensa húmeda con agua, exenta de sales, de un pigmento P. Y. 180 acabado (que corresponden a 87,5 g del pigmento seco) se dispersan en 335 g de agua con ayuda de un agitador. Después de la adición de 800 g de isobutanol y de 37,5 g de una cera polietilénica (punto de goteo 103-108°C M_n = media numérica del peso molecular 1.150), la tanda se agita durante 2 horas a 145°C. En este caso tienen lugar el proceso de acabado y el cubrimiento con cera del pigmento. Después del acabado, el isobutanol es separado mediante una destilación con vapor de agua y se
10 obtiene una suspensión acuosa de un pigmento P.Y. 180 cubierto con cera.

Mediante adición de agua, la suspensión se ajusta a una concentración de materiales sólidos de 10% en peso y se homogeneiza por pasada a través de un molino de coloides. A continuación, la suspensión homogénea se atomiza en una torre de atomización FSD y en tal caso se granula (temperatura de entrada de los gases: 190°C; temperatura de
15 salida de los gases: 100°C; temperatura del lecho: 75°C).

Se obtiene un granulado de pigmento con una estructura a modo de frambuesa

Carga eléctrica de las superficies de las partículas:

20 La superficie electrocinética de las partículas se determina tal como se ha descrito en "Chimia 48 (1994) páginas 516-517" y en la bibliografía expuesta allí. Con un volumen medido de la muestra de 2 ml, y con una concentración del pigmento de 5 g/l se obtiene la correspondiente carga eléctrica sobre la superficie de las partículas de pigmento en mV/mg, habiendo sido medidos los valores en el valor de pH propio de la muestra de sustancias:

pH	mV/mg
8,33	-86,6

30 Ejemplo de producción 2

126,5 g de una torta de prensa húmeda con agua, exenta de sales, del pigmento bruto P.Y. 180 no acabado (que corresponden a 41,73 g del pigmento seco) se tratan, tal como se ha descrito en el Ejemplo de producción 1, con 10,4
35 g de una cera polietilénica (punto de goteo 105-112°C, M_n 1.300).

Las propiedades colorísticas se ensayaron en un polietileno y corresponden al tipo de polvo.

Carga eléctrica sobre la superficies de las partículas:

40 La superficie electrocinética de las partículas se determina tal como se ha descrito en el Ejemplo de producción 1.

pH	mV/mg
8,72	-79,1

Ejemplo de producción 3

50 137 g de una torta de prensa húmeda con agua, exenta de sales, de un pigmento bruto P.Y. 180 no acabado (que corresponden a 45 g del pigmento seco) se dispersan en 390 g de agua con ayuda de un agitador. Después de la adición de 19 g de una cera polietilénica (punto de goteo 114-18°C, M_n 1.000) y de 19 g de un agente para el control de las cargas eléctricas (una sal de poliéster de acuerdo con el documento DE-A-43 32 170, Ejemplo 1) la tanda se agita durante 1 h a 140°C y se trata ulteriormente tal como se ha descrito en el Ejemplo de producción 1.
55

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 4

60 7 Partes de un granulado de pigmento procedente del Ejemplo de producción 1 se incorporan homogéneamente por medio de un amasador, en el transcurso de 100 minutos, en 93 partes de un agente aglutinante para tóneres (una resina de poliéster sobre la base de bisfenol A). A continuación se muele en un molino universal de laboratorio y luego se clasifica en un aparato clasificador centrífugo.

65 En los siguientes Ejemplos se efectúa la medición de los valores de q/m en un puesto de medición de q/m usual. La deseada fracción de partículas (4 - 25 μm) procedente de la molienda se activa se activa con un vehículo, que se compone de partículas de ferrita, con un tamaño de 50 a 200 μm , revestidas con una silicona. Mediante utilización de un tamiz con una anchura de mallas de 2 μm , se asegura que en las expulsiones por soplado del tóner no se arrastre

ES 2 292 519 T3

nada de vehículo. Las mediciones se efectúan con una humedad del aire de aproximadamente 50%. Dependiendo de la duración de la activación, se miden los siguientes valores de q/m [$\mu\text{C/g}$].

	Duración de la activación	q/m [$\mu\text{C/g}$]
5	5 min	- 13
	10 min	- 13
10	20 min	- 13
	2 h	- 11

15 Ejemplo 5

6,3 partes del granulado de pigmento procedente del Ejemplo de producción 2 se incorporan mediante un amasador, en el transcurso de 100 minutos, en 93,7 partes de una resina de poliéster sobre la base de bisfenol A, se muelen y se clasifican.

	Duración de la activación	q/m [$\mu\text{C/g}$]
20	5 min	- 13
25	10 min	- 10
	30 min	- 10
	2 h	- 10

30

Ejemplo 6

35 9,25 g de un granulado de pigmento procedente del Ejemplo de producción 3 se incorporan homogéneamente por medio de un amasador, en el transcurso de 100 minutos, en 90,75 partes de un agente aglutinante para tóner (resina de poliéster sobre la base de bisfenol A, se muelen y se clasifican.

	Duración de la activación	q/m [$\mu\text{C/g}$]
40	5 min	- 19
	10 min	- 11
45	30 min	- 10
	2 h	- 10

50 Ejemplo 7

(Ejemplo comparativo)

Polvo de pigmento no revestido + agente aglutinante

55 5 parte del producto en polvo de P.Y. 180 se incorporan en 95 partes de un agente aglutinante para tóner (una resina de poliéster sobre la fase de bisfenol A), se muelen y se clasifican.

	Duración de la activación	q/m [$\mu\text{C/g}$]
60	5 min	- 10
	10 min	- 9
65	30 min	- 6
	2 h	- 3

ES 2 292 519 T3

Ejemplo 8

(Ejemplo comparativo)

5 *Polvo de pigmento no revestido + cera + agente aglutinante*

1,24 partes de la cera polietilénica empleada en el Ejemplo de producción 2 se incorporan en 93,76 partes de una resina de poliéster sobre la base de bisfenol A.

10 A continuación, se incorporaron por amasadura homogéneamente 5 partes de polvo de P.Y. 180 en el transcurso de 10 minutos. La molienda y la clasificación se efectúan tal como se ha descrito en el Ejemplo 4.

	Duración de la activación	q/m [$\mu\text{C/g}$]
15	5 min	- 12
	10 min	- 10
	30 min	- 8
20	2 h	- 7

25

TABLA A

Recopilación acerca de las mediciones en los tóneres de ensayo de los Ejemplos 4 a 8

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7 (comp.)	Ej. 8 (comp.)	
30	q/m (5 min) [$\mu\text{C/g}$]	-13	-13	- 19	- 10	- 12
	q/m (10 min) [$\mu\text{C/g}$]	-11	-10	- 11	- 9	- 10
35	q/m (30 min) [$\mu\text{C/g}$]	- 11	-10	- 10	- 6	- 8
	q/m (2 h) [$\mu\text{C/g}$]	-11	- 10	-10	- 3	- 6

40

45

50

55

60

65

ES 2 292 519 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un granulado de pigmento revestido con una cera como agente colorante en tóneres y reveladores electrofotográficos, barnices en polvo, tintas para la impresión por chorros de tinta, materiales de electretos y filtros cromáticos, **caracterizada** porque el granulado de pigmento revestido tiene un tamaño de partículas comprendido entre 0,05 y 5 mm y un contenido de cera de 1 a 50% en peso, referido al peso total del granulado de pigmento revestido.
- 10 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el granulado de pigmento revestido tiene un contenido de cera de 5 a 40% en peso, referido al peso total del granulado de pigmento revestido.
- 15 3. Utilización de acuerdo con las reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el pigmento orgánico es un pigmento azoico o un pigmento policíclico.
- 20 4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el pigmento policíclico es un pigmento de isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioíndigo, quinofalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tiazina-índigo, dicetopirrolpirrol y/o azometina.
- 25 5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la cera es una cera natural, una cera natural modificada, una cera parcialmente sintética, una cera totalmente sintética, una cera de amida, una cera poliolefínica clorada o fluorada, o una resina termoplástica de un poliéster, de un epóxido, de un copolímero de estireno y acrilato, de un copolímero de estireno y butadieno o de un copolímero de cicloolefina.
- 30 6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada** porque la cera totalmente sintética es una cera poliolefínica, una cera de un copolímero de cicloolefina o una cera de un poli(etilenglicol).
- 35 7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque la cera poliolefínica es una cera poliolefínica que contiene grupos polares, que se ha formado mediante oxidación posterior de la cera poliolefínica, mediante una reacción de injerto con monómeros que contienen grupos de ácidos carboxílicos, de ésteres de ácidos carboxílicos, de anhídridos de ácidos carboxílicos o hidroxilo, o mediante copolimerización a partir de una olefina y de un monómero que contiene grupos de ácidos carboxílicos, de ésteres de ácidos carboxílicos, de anhídridos de ácidos carboxílicos o hidroxilo.
- 40 8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque la cera tiene un punto de goteo comprendido entre 60 y 180°C, de manera preferida entre 80 y 140°C.
- 45 9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el granulado de pigmento revestido ha sido secado por atomización.
- 50 10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque el granulado de pigmento revestido se emplea en combinación con un agente para el control de las cargas eléctricas, seleccionado entre el conjunto de los trifenilmetanos, los compuestos de amonio e imonio; los compuestos de iminio; de los compuestos de amonio fluorados y de imonio fluorados, las amidas de ácidos biscatiónicas; los compuestos de amonio poliméricos; los compuestos de dialil-amonio; los derivados de sulfuros de arilo; los derivados fenólicos; los compuestos de fosfonio y compuestos de fosfonio fluorados; los silicatos estructurados del tipo de sales; cáliz(n)arenos, los resorcinoles; los oligosacáridos unidos en forma anular; los complejos entre polielectrólitos; las sales de poliésteres; los compuestos complejos con metales, los complejos con boro de compuestos 1,2-dihidroxi-aromáticos, de compuestos 1,2-dihidroxi-alifáticos o de compuestos 2-hidroxi-1-carboxi-aromáticos; las bencimidazolonas; las azinas, las tiazinas y las oxazinas.
- 55 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada** porque el agente para el control de las cargas eléctricas está contenido en el granulado de pigmento en 0,1 a 30% en peso, referido al peso total del granulado de pigmento revestido.
- 60 12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en tóneres líquidos o tóneres en polvo.
- 65 13. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el granulado de pigmento revestido se emplea en una proporción de 0,1 a 90% en peso, de manera preferida de 0,5 a 40% en peso, referida al peso total del tóner electrofotográfico, del barniz en polvo o del material de electreto.
14. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el granulado de pigmento revestido se emplea como una tanda patrón o mezcla de base.