



(11) **EP 0 784 238 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
10.01.2007 Bulletin 2007/02

(51) Int Cl.:
G03G 11/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **96203702.4**

(22) Date de dépôt: **24.12.1996**

(54) **Fixage d'un toner par des compositions d'hydrofluorocarbones gazeuses et ces compositions**

Fixierung von Toner durch gasförmige Fluorkohlwasserstoffzusammensetzungen und diese
Fluorkohlwasserstoffzusammensetzungen

Fixing of toner by gaseous hydrofluorocarbon compositions and said compositions

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorité: **15.01.1996 BE 9600029**

(43) Date de publication de la demande:
16.07.1997 Bulletin 1997/29

(60) Demande divisionnaire:
06125188.0

(73) Titulaire: **SOLVAY (Société Anonyme)**
1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:
• **Barthelemy, Pierre**
1315 Pietrebais (BE)
• **Putteman, Robert**
9370 Lebbeke (BE)

(74) Mandataire: **Jacques, Philippe et al**
Solvay S.A.
Département de la Propriété Industrielle,
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 465 037 EP-A- 0 605 128
WO-A-93/10485 WO-A-95/06693
WO-A-96/10062

• **DATABASE WPIWeek 9412 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-098085 XP002014899 &
JP 06 049 492 A (ASAHI GLASS)

- **DATABASE WPIWeek 9506 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 95-041581 XP002014900 &
JP 06 322 395 A (ASAHI GLASS)
- **DATABASE WPIWeek 9412 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-094976 XP002014901 &
JP 06 041 591 A (ASAHI GLASS)
- **DATABASE WPIWeek 9412 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-098083 XP002014902 &
JP 06 049 490 A (ASAHI GLASS)
- **DATABASE WPIWeek 9412 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-098084 XP002014903 &
JP 06 049 491 A (ASAHI GLASS)
- **DATABASE WPIWeek 9332 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 93-253059 XP002014904 &
JP 05 171 185 A (CENTRAL GLASS)
- **DATABASE WPIWeek 9334 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 93-270014 XP002014905 &
JP 05 186 793 A (ASAHI CHEM IND CO)
- **DATABASE WPIWeek 9342 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 93-331888 XP002014906 &
JP 05 239 767 A (ASAHI CHEM IND CO)
- **DATABASE WPIWeek 9419 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-156887 XP002014907 &
JP 06 100 891 A (DAIKIN KOGYO)
- **DATABASE WPIWeek 9325 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 93-200462 XP002014908 &
JP 05 124 994 A (MITSUI FLUOROCHEMICAL)
- **DATABASE WPIWeek 9151 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 91-374103 XP002014909 &
JP 03 252 500 A (SHOWA DENKO)
- **DATABASE WPIWeek 9430 Derwent Publications**
Ltd., London, GB; AN 94-245847 XP002014910 &
JP 06 179 897 A (ASAHI KASEI KOGYO)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 784 238 B1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fixage d'un toner dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents selon la revendication 1, à des compositions utilisables dans ce procédé, selon les revendications 10 et 12 et l'utilisation d'un hydrofluorocarbure en C3-C6 selon la revendication 14.

[0002] Il est connu d'utiliser des hydrocarbures halogénés, seuls ou mélangés à d'autres composés organiques, à l'état gazeux, comme agents fixateurs chimiques d'un toner à un support d'enregistrement dans des appareils d'impression ou de reproduction de documents, appareils dans lesquels le toner a été préalablement déposé sur le support d'enregistrement, par exemple par voie électrostatique. Il est manifeste que l'agent fixateur mis en oeuvre doit impérativement ne pas présenter de point éclair dans les conditions de température et de pression régnant dans les appareils d'impression ou de reproduction. Un agent fixateur classique est constitué d'un mélange azéotrope de 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (CFC-113) et d'acétone, tel que proposé dans le brevet US-A-4311723. Toutefois, le CFC-113 étant suspecté d'un impact négatif sur la couche d'ozone stratosphérique, des réglementations internationales interdisent à terme son utilisation. Des agents fixateurs de remplacement ont déjà été proposés, notamment du 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane (HCFC-123) ou du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HCFC-141b) (WO-A-93/10485), des compositions à base de composés perfluorés (EP-A-0465037), ainsi que des compositions à base de HCFC-141b (EP-A-0605128). Ces compositions ne sont cependant pas totalement satisfaisantes, notamment en raison de leur toxicité (HCFC-123), de leur potentiel de destruction de l'ozone non nul (HCFC-123 et HCFC-141b) et/ou de leur trop longue durée de vie atmosphérique (composés perfluorés).

[0003] La présente invention a pour but de fournir un procédé de fixage d'un toner dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents qui ne présente plus les inconvénients des procédés connus.

[0004] L'invention concerne dès lors un procédé de fixage d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents, par mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec un agent fixateur chimique à l'état gazeux, qui se caractérise en ce que l'agent fixateur contient un hydrofluorocarbure en C3-C6.

[0005] Par hydrofluorocarbure en C3-C6, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, constitués uniquement de carbone, de fluor et d'hydrogène, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables comme agent fixateur dans le procédé selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 5, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant 4 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcane de l'agent fixateur utilisé dans le procédé selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute $C_3H_3F_5$, $C_4H_5F_5$, $C_4H_4F_6$ et $C_5H_2F_{10}$, comme le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), le 1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HFC-245ca), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 2-méthyl-1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-365mps), le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (HFC-356mff), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-43 10mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. L'agent fixateur peut, en variante, comprendre un mélange d'hydrofluorocarbures en C3-C6 tels que définis plus haut.

[0006] De préférence, l'agent fixateur contient également un co-solvant. Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydrofluorocarbure en C3-C6 dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1.

[0007] Des co-solvants utilisables dans les agents fixateurs mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention comprennent les alcools en C1-C3 (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, et l'isopropanol); les cétones en C3-C6 (par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone, la méthylisobutylcétone et la diéthylcétone); les esters en C2-C8, formés au départ d'un acide carboxylique, tel que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique ou l'acide butyrique, et d'un alcool tel que le méthanol, l'éthanol ou le propanol; et les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis).

[0008] Les cétones et les esters sont des co-solvants préférés. Les esters sont les co-solvants les plus préférés. Parmi les cétones, l'acétone est particulièrement préférée. Parmi les esters, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle sont préférés. L'acétate d'éthyle est tout particulièrement préféré.

[0009] La teneur en hydrofluorocarbure en C3-C6 dans l'agent fixateur est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition d'agent fixateur. L'agent fixateur peut être constitué uniquement de l'hydrofluorocarbure en C3-C6. De préférence, la teneur en hydrofluorocarbure en C3-C6 n'excède pas 98 %, de manière particulièrement préférée 96 % et de manière tout particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition d'agent fixateur.

[0010] La teneur en co-solvant dans l'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition d'agent fixateur. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 40 %, de préférence 30 % et de manière particulièrement préférée 20 %, du poids total de la composition d'agent fixateur.

[0011] L'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure et du co-solvant, des additifs permettant d'améliorer les performances du procédé de fixage, en particulier des stabilisants, tels que des nitroalcane (par exemple le nitrométhane ou le nitroéthane) et des époxydes (par exemple l'oxyde de propylène ou l'oxyde de butylène).

[0012] Dans le procédé selon l'invention, la mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec l'agent fixateur chimique gazeux peut être réalisée dans tout dispositif entraînant le support d'enregistrement comportant le toner à fixer dans une chambre contenant des vapeurs de l'agent fixateur. De tels dispositifs sont décrits par exemple dans le brevet US-A-4311723 et dans la demande de brevet EP-A-605128. Classiquement, le support d'enregistrement comportant l'image formée par le toner traverse une chambre de fixage dont l'atmosphère est saturée en vapeurs de l'agent fixateur, à une température de 50 à 100 °C. L'agent fixateur mis en oeuvre provoque un fixage très rapide du toner au support d'enregistrement, ce qui permet une cadence d'impression ou de reproduction élevée. Typiquement, le support d'enregistrement comportant le toner à fixer est mis en contact avec l'agent fixateur pendant une durée de 0,5 à 3 secondes.

[0013] Les toners qui peuvent être fixés par le procédé selon l'invention sont constitués de particules finement divisées, s'écoulant librement, à base de résines thermoplastiques colorées ou pigmentées, par exemple par du noir de carbone, tels que décrits notamment dans Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 4ème Ed., Vol.9, pages 270-271, dans le chapitre relatif à l'électrophotographie. Le procédé selon l'invention s'applique en particulier au fixage de toners en poudre constitués essentiellement d'une matrice polymérique, telle que par exemple une matrice à base de polystyrène ou de polyester, et d'un pigment. Le procédé selon l'invention dans lequel l'agent fixateur contient un co-solvant est particulièrement bien adapté au fixage de toners comportant une matrice polymérique à base de polyester.

[0014] Le procédé selon l'invention permet de fixer un toner à de nombreux supports d'enregistrement, en particulier à du papier, à des feuilles transparentes en matière synthétique polymérique et à des tissus naturels ou synthétiques. L'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention n'altère généralement pas les supports d'enregistrement habituellement utilisés dans les procédés d'impression ou de reproduction mettant en oeuvre des toners en poudre.

[0015] L'invention concerne également les compositions contenant un hydrofluorocarbure en C3-C6 et un ester en C2-C8, correspondant aux agents fixateurs préférentiellement utilisés dans le procédé de fixage selon l'invention.

[0016] Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1

[0017] Dans un ballon d'une capacité de 11, surmonté d'un condenseur, on a placé 3 ml d'un agent fixateur constitué de 80 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et de 20 % en poids d'acétate d'éthyle, puis on a plongé le ballon dans un bain thermostatique maintenu à 95 °C, de manière à vaporiser totalement l'agent fixateur dans le ballon. On a ensuite introduit dans le ballon, pendant 2 secondes, une languette de papier sur laquelle on avait préalablement disposé du toner comportant une matrice polymérique à base de polyester (type A2.5 - S26312-F497 de Siemens-Nixdorf). Après ce traitement, le toner s'est révélé solidement fixé au papier.

Exemples 2-8

[0018] L'exemple 1 a été répété en remplaçant l'agent fixateur par d'autres. La nature des agents fixateurs utilisés et le degré de fixage obtenu sont rapportés au tableau I ci-après.

Tableau I

Exemple	Agent fixateur (% poids)	Degré de fixage*
2	HFC-365mfc / acétone (80/20)	+++
3	HFC-365mfc / éthanol (80/20)	++
4	HFC-365mfc / trans-1,2-dichloroéthylène (70/30)	+
5	HFC-365mfc / acétate d'éthyle (90/10)	+++
6	HFC-365mfc / formiate de méthyle (80/20)	+++
7	HFC-365mfc / formiate d'éthyle (80/20)	+++
8	HFC-365mfc / acétate de méthyle (80/20)	+++
* : +++ = excellent ; ++ = très bon ; + = bon		

Exemples 9-11

[0019] Pour les agents fixateurs repris au tableau II, on a recherché l'existence d'un point éclair en creuset fermé (Pensky-Martens), selon la norme ASTM D93-90. Bien que des co-solvants tels que l'acétone ou l'acétate d'éthyle soient très inflammables, aucun des agents fixateurs testés ne possède de point éclair. Le HFC-365mfc a donc un effet inertant très marqué sur l'inflammabilité de ces co-solvants.

Tableau II

Exemple	Agent fixateur (% poids)	
9	HFC-365mfc / acétate d'éthyle (80/20)	pas de point éclair entre -38 et 35 °C
10	HFC-365mfc / acétone (80/20)	pas de point éclair entre -38 et 35 °C
11	HFC-365mfc / trans-1,2-dichloroéthylène (70/30)	pas de point éclair entre -30 et 40 °C

Revendications

1. - Procédé de fixage d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents, par mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec un agent fixateur chimique à l'état gazeux, **caractérisé en ce que** l'agent fixateur contient un hydrofluorocarbure en C3-C6.
2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 5, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).
3. - Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'agent fixateur contient du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
4. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent fixateur contient un co-solvant.
5. - Procédé selon la revendication 4, dans lequel le co-solvant est un composé choisi parmi les alcools en C1-C3, les cétones en C3-C6, les esters en C2-C8 et les hydrocarbures chlorés en C1-C3.
6. - Procédé selon la revendication 5, dans lequel le co-solvant est un composé choisi parmi l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.
7. - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le co-solvant est l'acétate d'éthyle.
8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel l'agent fixateur contient de 98 à 60 % en poids de l'hydrofluorocarbure en C3-C6 et de 2 à 40 % en poids du co-solvant.
9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel le toner comporte une matrice polymérique à base de polyester.
10. - Compositions contenant au moins 50% en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane HFC-365mfc et un ester en C2-C8, utilisables dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. - Compositions selon la revendication 10, dans lesquelles l'ester est choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.
12. - Compositions contenant du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane HFC-245fa et un co-solvant choisi parmi les alcools en C1-C3, les esters en C2-C8, les cétones en C3-C6 et les hydrocarbures chlorés en C1-C3, utilisables dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
13. - Composition selon la revendication 12, dans laquelle la cétone est l'acétone.
14. - Utilisation d'un hydrofluorocarbure en C3-C6, comme constituant d'un agent fixateur de toner.

Claims

1. - Method for fixing a toner to a recording substrate in a document printer or copier by bringing the recording substrate, on which the toner is deposited, into contact with a chemical fixing agent in the gaseous state, **characterized in that** the fixing agent contains a C₃-C₆ hydrofluorocarbon.
2. - Method according to Claim 1, in which the hydrofluorocarbon is a hydrofluoroalkane of general formula C_aH_bF_c in which a is an integer from 3 to 5, b is an integer from 1 to (a + 2) and c is an integer from a to (2a + 1).
3. - Method according to Claim 2, in which the fixing agent contains 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
4. - Method according to any one of Claims 1 to 3, in which the fixing agent contains a cosolvent.
5. - Method according to Claim 4, in which the cosolvent is a compound chosen from C₁-C₃ alcohols, C₃-C₆ ketones, C₂-C₈ esters and C₁-C₃ chlorinated hydrocarbons.
6. - Method according to Claim 5, in which the cosolvent is a compound chosen from acetone, ethyl acetate, methyl acetate, ethyl formate and methyl formate.
7. - Method according to Claim 6, in which the cosolvent is ethyl acetate.
8. - Method according to any one of Claims 4 to 7, in which the fixing agent contains from 98 to 60 % by weight of the C₃-C₆ hydrofluorocarbon and from 2 to 40 % by weight of the cosolvent.
9. - Method according to any one of Claims 4 to 8, in which the toner contains a polyester-based polymeric matrix.
10. - Compositions containing at least 50 % by weight 1,1,1,3,3-pentafluorobutane HFC-365mfc and a C₂-C₈ ester which can be used in the fixing method according to any one of Claims 1 to 9.
11. - Compositions according to Claim 10 wherein the ester is chosen from ethyl acetate, methyl acetate, ethyl formate and methyl formate.
12. - Compositions containing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane HFC-245fa and a cosolvent chosen from C₁-C₃ alcohols, C₂-C₈ esters, C₃-C₆ ketones and C₁-C₃ chlorinated hydrocarbons, which can be used in the process according to any one of Claims 1 to 9.
13. - Compositions according to Claim 12, wherein the ketone is acetone.
14. - Use of a C₃-C₆ hydrofluorocarbon as constituent of a toner fixing agent.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fixieren eines Toners auf einem Aufzeichnungsträger in einer Vorrichtung zum Drucken oder Vervielfältigen von Dokumenten, durch Inkontaktbringen des Aufzeichnungsträgers, auf den der Toner aufgebracht worden ist, mit einem chemischen Fixierungsmittel in gasförmigem Zustand, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Fixierungsmittel einen C₃-C₆-Hydrofluorkohlenstoff enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Hydrofluorkohlenstoff ein Hydrofluoralkan mit der allgemeinen Formel C_aH_bF_c ist, worin a eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, b eine ganze Zahl von 1 bis (a+2) ist und c eine ganze Zahl von a bis (2a+1) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Fixierungsmittel 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Fixierungsmittel ein Co-Lösungsmittel enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Co-Lösungsmittel eine unter den C₁-C₃-Alkoholen, den C₃-C₆-Ketonen, den C₂-C₈-Ethern und den C₁-C₃-Chlorkohlenwasserstoffen ausgewählte Verbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Co-Lösungsmittel eine unter Aceton, Ethylacetat, Methylacetat, Ethylformiat und Methylformiat ausgewählte Verbindung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Co-Lösungsmittel Ethylacetat ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, worin das Fixierungsmittel 98 bis 60 Gew.-% C₃-C₆-Hydrofluorkohlenstoff und 2 bis 40 Gew.-% Co-Lösungsmittel enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, worin der Toner eine Polymermatrix auf Polyesterbasis umfaßt.
10. Wenigstens 50 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan HFC-365mfc und einen C₂-C₈-Ester enthaltende Zusammensetzungen, verwendbar im Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Zusammensetzungen nach Anspruch 10, worin der Ester unter Ethylacetat, Methylacetat, Ethylformiat und Methylformiat ausgewählt ist.
12. Zusammensetzungen mit einem Gehalt an 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan HFC-245fa und an einem unter den C₁-C₃-Alkoholen, den C₂-C₈-Esteren, den C₃-C₆-Ketonen und den C₁-C₃-Chlorkohlenwasserstoffen ausgewählten Co-Lösungsmittel, verwendbar in dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin das Keton Aceton ist.
14. Verwendung eines C₃-C₆-Hydrofluorkohlenstoffes als Bestandteil eines Toner-Fixierungsmittels.