



14 NO

Nº 335.571

335571

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: RANK XEROX LIMITED

RESIDENCIA: Rank Xerox House, 338 Euston Road

LONDON, N.W.1.- INGLATERRA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE REVELADO ELECTROS-
TATOGRAFICO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 524.371 del 14-1-66



Esta invención se refiere en general a electroestato-
grafía y en particular a materiales de revelado electroestatógráfico
y a métodos para su producción y uso.

5 Quizá el mejor ejemplo de la electroestato-
grafía sea el procedimiento xerográfico tal como se ha descrito por primera vez en
la patente de EE.UU. 2.297.691, de C.F. Carlson. En este procedi-
miento, se suministra primeramente a un fotoconductor una carga
electrostática uniforme sobre su superficie, y se expone después el
10 mismo a una imagen de radiación electromagnética activadora que di-
sipa selectivamente la carga en zonas iluminadas del fotoconductor,
mientras que la carga en las zonas no iluminadas queda retenida,
formando una imagen electrostática latente. A continuación se reve-
la o se hace visible esta imagen latente por depósito de material
marcador electroscópico finamente dividido, que se denomina en esta
5 industria "polvo impresor", sobre la superficie del fotoconductor,
de modo que el material de marcado se ajuste al diseño de la imagen
electrostática latente. Esta imagen visible puede utilizarse des-
pués de diversas maneras. Por ejemplo, puede verse la imagen in si-
tu sobre el aislante fotoconductor, fijarse en posición sobre el
20 aislante fotoconductor o transferirse a una segunda superficie, tal
como una hoja de papel y fijarse sobre el mismo, según se desee. Ge-
neralmente, dicta esta selección el hecho de que sea o no sea reuti-
lizable el material fotoconductor aislante, como es el caso por ejem-
plo del selenio amorfo, que es reutilizable, o los tipos de placas
de unión a base de película aglutinante de óxido de cinc particulado,
25 que no son en cambio reutilizables, respectivamente. Como quiera
que la fijación se consigue en general mediante fusión térmica de
las partículas o poniendo a las mismas en contacto con un líquido
o un vapor de un material que sea por lo menos un disolvente parcial
de uno de los componentes de la partícula, las partículas compren-



den generalmente un componente resinoso tal como un polímero, junto con un colorante, tal como un tinte, un pigmento o una combinación de ambos.

5 Aun cuando la patente original Carlson describe el revelado de la imagen electrostática simplemente espolvoreándola con diversos polvos tales como licopodio, goma copal, colorantes en polvo y materias similares, se han concebido otras muchas técnicas desde entonces para producir un revelado más efectivo y más rápido. Entre estas técnicas se encuentran el revelado por cepillo según descrito
10 en la patente de EE.UU. 3.015.305 de Hall, el revelado por nube de polvo según descrito en la Patente de EE.UU. 2.761.416 de Carlson y el revelado por donador, según se describe en la patente de EE.UU. 2.895.847 de Mayo. Sin embargo, es más que probable que la técnica de revelado xerográfico comercial más ampliamente aplicado hoy en
15 día sea la conocida como "revelado por cascada", que se describe en la patente de EE.UU. 2.618.552, de Wise. En la patente de EE.UU. 3.099.943 se describe una máquina copidora de oficina, de aplicación general, que incorpora esta técnica de revelado. Como la técnica de
20 "cascada" se lleva a efecto por lo general en aparatos comerciales, se ha previsto una mezcla de revelado compuesta de corpúsculos vehiculadores relativamente grandes, cada uno de los cuales presenta una multiplicidad de partículas de polvo impresor mucho menores que se adhieren electrostáticamente a su superficie, mezcla situada en un depósito o colector. Unos pequeños cubos situados sobre un transportador de correa sin fin van extrayendo esta mezcla reveladora del de-
25 pósito, y la conducen hasta un punto situado por encima de la imagen electrostática latente sobre la placa xerográfica, vertiéndolo sobre la placa, con lo que cae como una cascada o rueda por gravedad a través de esta superficie portadora de imagen. Al ocurrir esto, la imagen electrostática latente toma partículas del polvo impresor de los
30

- 4 335571

12 EN



5 gránulos vehiculadores y se adhieren los mismos a la imagen latente para revelarla. Los gránulos vehiculadores junto con las partículas de polvo impresor no utilizadas vuelven al depósito para reciclarse en el sistema de revelado. Se añaden pequeñas cantidades de polvo impresor, periódicamente, a la mezcla reveladora para compensar el polvo impresor agotado por el revelado. Se repite este proceso para cada copia que produce la máquina y de ordinario se repite muchos miles de veces durante la vida útil del revelador.

10 En este procedimiento de revelado, como puede verse por la descripción dada, al igual que en otras técnicas de revelado, se somete el polvo impresor a una frotación mecánica que tiende a romper las partículas reduciéndolas a polvo o a formar una película sobre el tambor xerográfico o las partículas vehiculadoras, o hace aglomerarse las partículas entre sí. Sucede esto, naturalmente, como resultado de fuerzas de cizallamiento e impacto, debidas a la caída del revelador sobre la placa xerográfica y al movimiento de la cubeta transportadora a través del depósito del material revelador.

15 Dado el desgaste mecánico que sufre el polvo impresor cuando se utiliza en los diversos procedimientos de revelado, resulta deseable disponer de un material tenaz, de alto peso molecular, que resista a las fuerzas aplicadas. Por otra parte, es deseable poseer un material de bajo peso molecular para que pueda ser fundido por calor más rápidamente a temperaturas inferiores que un material de peso molecular más elevado. Este mismo conflicto en las exigencias de los materiales se da en el proceso de fabricación del polvo impresor. Por ejemplo, en una técnica ordinaria para la fabricación de polvo impresor, se miden la resina y los colorantes en las proporciones adecuadas y se reducen después a una masa coherente, calentándose y mezclándose a continuación en un molino de caucho, a cuya operación sigue el enfriamiento, la trituration y la posterior reducción a partículas

20

25

30



por granulación fluidizada o procedimiento similar. Como es natural, es muy importante conseguir la homogeneidad en los componentes de la mezcla, para que las pequeñas partículas de polvo impresor que se producen al final sean idénticas, y no que se obtengan partículas que se compongan sólo de colorante o de una u otra resina. El grado de homogeneidad que puede alcanzarse en una mezcla es función del trabajo o cizallamiento que puede añadirse al sistema durante la mezcla y esto a su vez es básicamente función del peso molecular de los componentes poliméricos de la mezcla. Cuanto mayor es el peso molecular de estos componentes, mayor es el grado de cizallamiento o trabajo que puede añadirse al sistema. Así, desde el punto de vista de la mezcla lo más deseable son los polímeros de alto peso molecular. Por otra parte, en el proceso final de trituración fluidizada, se ha comprobado que lo más deseable son los polímeros de bajo peso molecular, por presentar el grado más elevado de frangibilidad, para que la reducción a partícula pueda llevarse a cabo económica y rápidamente, mientras que en algunos casos extremos se ha comprobado que con los polímeros de peso molecular superior, la reducción a partículas ni siquiera se produce en algunos trituradores, y en otras situaciones sólo tiene lugar a velocidad muy lenta y con potenciales muy altos.

Así pues, un objeto de esta invención es el de proporcionar reveladores electrostáticos de alta calidad, capaces de producir imágenes acusadas y de alta resolución.

Otro objeto de esta invención es el de proporcionar polvos impresores electrostatográficos que muestren una tenacidad y una resistencia extremas al roce mecánico durante el proceso del revelado.

Otro objeto más de esta invención es el de proporcionar un polvo impresor electrostatográfico que puede fusionarse térmicamente contra el papel u otros sustratos con gran rapidez y a baja temperatura.



Otro propósito más de la invención es el de aportar un polvo impresor electrostatográfico en el que los componentes pueden mezclarse con facilidad en un alto grado de homogeneidad.

5 Otro objeto de esta invención es el de proporcionar un polvo impresor electrostatográfico suficientemente frangible para poder romperse fácilmente con gran rapidez y mediante un potencial de energía relativamente bajo durante el proceso de fabricación.

10 Otro objeto más de la invención es el de proporcionar un nuevo método de fabricación de un polvo impresor electrostatográfico.

Un objeto más de la invención es el de proporcionar un método nuevo y mejorado para emplear las líneas de fuerza procedentes de un campo eléctrico para regular el depósito de un material marcador finamente dividido, sobre una superficie.

15 Estos y otros objetos pueden realizarse con arreglo a la presente invención, en términos generales, mediante aportación de un polvo impresor comprensivo de un colorante y un constituyente resinoso que comprende una mezcla molecular de por lo menos dos resinas mutuamente incompatibles, de propiedades físicas claramente diferenciadas.

20 "Mezcla molecular" significa que la mezcla de estas resinas es tal que incluso contempladas a escala molecular habrían de quedar bien mezcladas entre sí, sin grandes masas de un constituyente resinoso separado de otro. Esta mezcla molecular puede conseguirse por cualquier técnica adecuada que produzca la combinación deseada. Así por
25 ejemplo, los dos materiales resinosos pueden disolverse en un disolvente común en el que ambos sean solubles por igual y agitarse vigorosamente dentro del mismo a lo que seguirá la separación del disolvente. En otra técnica en la que se empleen polímeros sintéticos, uno de los polímeros puede disolverse en el precursor monomérico del
30 otro polímero antes de su polimerización y distribuirse perfectamen-



5 te en el monómero, de esta forma. Esto puede ir seguido por cualquier
técnica común apropiada de polimerización, para producir el consti-
tuyente resinoso final. Entre las técnicas ordinarias de polimeriza-
ción se encuentran la polimerización en masa, por suspensión, emul-
sión y solución. Para lograr una posterior variación en las propie-
dades del producto resinoso final, pueden emplearse también materia-
les resinosos de tres componentes y mezclarse del mismo modo que la
mezcla de dos componentes. Así, por ejemplo, podría disolverse un po-
límico del primer material en una mezcla de los monómeros de los
10 otros dos materiales de partida. Naturalmente, debe entenderse que
los ingredientes resinosos mezclados, de esta invención, pueden li-
garse químicamente entre sí, siempre que esto se haga de tal modo
que conserven su propia identidad. Así por ejemplo, los dos componen-
tes pueden copolimerizarse entre sí de modo que el copolímero forma-
do sea un copolímero bloque o un copolímero de injerto o de cadena
15 lateral en el que se repitan cadenas relativamente largas del mismo
monómero sin que el otro monómero intervenga en la cadena o en el
que un polímero largo o copolímero sin orden prefijado vaya ligado a
un bloque de un segundo polímero.

20 Cuando indicamos que las dos resinas son incompatibles,
deseamos significar que poseen cuando más un bajo grado de solubili-
dad entre sí, por lo que cada una conserva su propia identidad en el
producto final. Si se emplean resinas compatibles que sean solubles
en cualquier grado entre sí, se disolverá la una en la otra y se ob-
25 tendrá un producto final con propiedades que serán un término medio
de los dos materiales iniciales. En cambio, los pares de materiales
incompatibles, incluso mezclados en una mezcla molecular, no sufren
este proceso de llegar a un promedio de propiedades e incluso las pa-
tículas muy pequeñas de polvo impresor que se producen al final po-
30 seen dos series distintas y diferenciadas de propiedades de resinas

- 8 - 335571



en lugar de una serie promedio como cuando se utilizan materiales compatibles.

5 La copolimerización por injerto y de bloque y la polimerización del segundo componente polimérico con el primer componente polimérico disuelto en el segundo monómero o mezcla monomérica son técnicas particularmente preferidas para lograr una mezcla molecular de estos componentes resinosos conforme a la invención, ya que estas técnicas dan como resultado la eliminación de una mezcla de componentes resinosos en el proceso de fabricación, precisando sólo la mezcla para dispersar el pigmento por la resina antes de la formación de las partículas muy pequeñas del polvo impresor.

10 Las resinas empleadas en la invención pueden ser resinas naturales, resinas naturales modificadas o resinas sintéticas preparadas por adición, condensación o cualquier otra técnica que resulte adecuada. La mezcla molecular en sí puede comprender no sólo copolímeros de injerto y bloque, sino que también puede constituirse por mezclas de cualquiera de éstos con materiales naturales o sintéticos de otros tipos, tales como otros polímeros de adición o condensación. Puede también comprender la mezcla dos polímeros de adición separados, 15 dos polímeros de condensación separados, un polímero de adición con un polímero de condensación, cualquiera de ellos con una resina natural o modificada y/o sus mezclas. En una palabra, puede utilizarse una mezcla molecular incompatible de por lo menos dos de resinas cualesquiera apropiadas. Entre las resinas típicas tenemos las resinas naturales y modificadas, tales como la celulosa de etilo, el acetato de celulosa, el nitrato de celulosa, la goma nitrada, la goma copal, 25 la goma sandárraca, la colofonia, la colofonia oxidada, el etilenglicol y los ésteres pentaeritritólicos de colofonia y las formas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas de estos ésteres, las ceras, 30 las resinas fósiles tales como el asfalto, las resinas proteínicas



tales como la zefina, otras resinas vegetales como la pez, la sangre de drago, y similares. Entre las resinas sintéticas típicas tenemos los polímeros, los copolímeros, los terpolímeros, y otras estructuras poliméricas y estructuras poliméricas modificadas, que comprenden, por ejemplo, polímeros procedentes de cualesquiera de los siguientes monómeros de vinilo que damos como ejemplo: ácidos acrílico y metacrílico, acrilatos y metacrilatos de alquilo, haloacrilatos, maleato de dietilo y sus mezclas, haluros de vinilo y vinilideno, como el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno, el tetrafluoroetileno, el clorotrifluoroetileno, y sus mezclas; ésteres de vinilo, como el acetato de vinilo y el butirato de vinilo, aromáticos vinílicos, como el estireno, el alfa-metil estireno, el para-cloro estireno, el parabromoestireno, el 2,4 dicloroestireno, el vinil-naftaleno, el parametoxiestireno, el vinil-carbazol, y sus mezclas; amidas no saturadas, tales como la acrilamida, la metacrilamida, y sus mezclas; los nitrilos no saturados, tales como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los haloacrilonitrilos, el fenilacrilonitrilo, cianuro de vinilideno, y sus mezclas; las amidas N-sustituídas no saturadas, tales como la acrilamida de N,N-dimetilo, la acrilamida de N-metilo, y sus mezclas; los butadienos conjugados, tales como el butadieno, el isopreno, y sus mezclas; los éteres no saturados, como el divinil-éter, el dialil éter, el vinil-alquil-éter, y sus mezclas; las cetonas no saturadas tales como la divinil-cetona, la vinil-alquil-cetona, y sus mezclas; los aldehidos y acetales no saturados, tales como la acroleína y sus acetales, la metacroleína y sus acetales, y sus mezclas; los compuestos heterocíclicos no saturados, tales como la vinil-piridina, el vinil-furano, la vinil-cumarona, y sus mezclas; los compuestos alicíclicos no saturados, como el vinil-ciclopentano, el vinil-ciclohexano, y sus mezclas; los tio-compuestos no saturados tales como los



5 tioéteres de vinilo; los hidrocarbomos no saturados, tales como el etileno, el propileno, la cumarona, el indeno, el terpeno, las fracciones hidrocarbónicas polimerizables, tales como el isobutileno, y sus mezclas; los compuestos de alilo, tales como el alcohol alílico, los ésteres alílicos, el ftalato dialílico, el trialiloyanurato, y sus mezclas; así como los polímeros de condensación entre los que se hallan poliésteres, como los de tipo lineal, no saturado y alquídicos, hechos, por ejemplo mediante reacción de un ácido o anhídrido difuncional, que puede ser ftálico, isoftálico, terftálico, málico, maleico, cítrico, succínico, glutárico, adípico, tartárico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico y alcanfórico, con un poliol tal como glicerina, etileno, glicol, propileno-glicol, sorbitol, manitol, pentaeritritol, dietileno-glicol y polietileno-glicol; policarbonatos como los ésteres bisfenólicos del ácido carbónico; poliamidas tales como las que se hacen mediante reacción de diaminas con ácidos dibásicos, conteniendo las diaminas de 2 a 10 átomos de carbono y conteniendo los ácidos de 2 a 18 átomos de carbono; poliésteres tales como los del tipo epoxi, logrados por ejemplo mediante condensación de epíclorohidrina con cualquiera de los compuestos bisfenol A, resorcinol, 15 hidroquinona, etileno-glicol, glicerol, u otros compuestos contentivos de hidróxilo; otros poliésteres hechos, por ejemplo mediante reacción de formaldehido con glicoles difuncionales; poliuretanos preparados, por ejemplo, mediante reacción de un diisocianato tal como tolueno-2,4-diisocianato; metileno bis (4-fenilisocianato); bitolileno-25 diisocianato; 1,5-naftaleno diisocianato, y hexametileno-diisocianato con un compuesto dihidroxi; resinas de fenol-aldehido hechas, por ejemplo por condensación de resorcinol, fenol o cresoles con formaldehido, furfural o hexametileno-tetramina; urea-formaldehido, melamina-formaldehido; politioéteres; polisulfonamidas; polisiloxanos de alquilo, arilo y alcarilo, etc., junto con cualesquiera mezclas apro-

30



piadas, copolímeros o terpolímeros de los productos indicados.

Según se menciona, los dos constituyentes de la mezcla molecular de resinas presentan propiedades claramente diferenciadas que se mantienen incluso después de formada la mezcla. Las propiedades reológicas de los materiales individuales se emplean para identificar pares de resinas que resultan apropiadas para utilizarse juntas en la mezcla. Más específicamente, la mezcla comprende una primera resina que posee una temperatura de transición de vidrio de segundo orden (T_v) de por lo menos 20°C aproximadamente, mientras que la otra resina empleada en la mezcla tiene una (T_v) de por lo menos 5°C por debajo de la de la primera resina. Se consiguen los mejores resultados cuando una de las resinas tiene una T_v por encima de unos 55°C y la otra resina una T_v por debajo de unos 38°C, y, por consiguiente, se prefieren pares de resinas que ofrezcan estas propiedades. Como quiera que los polvos impresores fabricados con los pares resinosos no sufren de ordinario temperaturas que rebasen los 38-55°C en las máquinas de copiar antes de llegar a la zona de fusión o en la fase de pulverización del proceso de fabricación, una de las resinas permanece en el estado vítreo, en tanto que la otra queda en un estado gomoso.

Estas temperaturas se determinan, naturalmente, midiendo el módulo dinámico de cada resina contra su temperatura y pasándolos a una gráfica. Al calentarse, la mayor parte de los polímeros se presentan primero en un estado vítreo y el módulo dinámico permanece aproximadamente constante al elevarse la temperatura, hasta que alcanza la temperatura de segundo orden o de transición vítrea (T_v) dándose un aumento acusado y un máximo en el módulo dinámico. Pasada esta temperatura, el polímero se halla en estado gomoso, con un módulo dinámico inferior al máximo y permanece en este nivel al aumentarse la temperatura en otro amplio margen, hasta alcanzar el punto



de fusión o la temperatura de transición de primer orden (T_F), en cuyo momento se da en el módulo dinámico un segundo máximo, generalmente muy superior. Tras este máximo, la resina se hallará en estado viscoso fluido.

5 La resina de más alta T_V queda en estado vítreo y ofrece una fácil fractura en el proceso industrial cuando se somete a muy fuerte impacto, bajo fuerzas de corta duración, con un pulverizador de chorro. Por otra parte, el componente resinoso con la T_V inferior permanece gomoso y hace la mezcla tenaz y resistente a las fuerzas
10 de cizallamiento de baja energía y larga duración a que es sometida en el curso del desarrollo en la máquina, proporcionando al mismo tiempo resistencia al impacto para reducir la formación de película resinosa sobre el tambor y sobre los gránulos vehiculadores. Este componente impide asimismo que las partículas de polvo impresor se
15 destruyan en finos pulverulentos muy pequeños bajo las fuerzas de larga duración y bajo impacto que se producen en la máquina.

Si bien puede emplearse un par resinoso que presente cualquier T_F adecuada (temperatura de transición de primer orden), al llevarse a efecto la invención, en un sistema preferente se utilizan resinas con T_V de los límites más arriba indicados y T_F 's bien separadas. La más alta de ambas T_F 's puede ser muy elevada pero por lo general estará por encima de los 70°C, mientras que la otra T_F será lo más baja posible (de preferencia por debajo de aproximadamente 50°C).
20 Esto impide la formación de película en los polvos impresores de resina a temperaturas intermedias, pero permite, sin embargo una fusión
25 térmica efectiva.

Damos los siguientes ejemplos ilustrativos de las características preferentes de la invención para permitir a los expertos del ramo comprender más claramente y llevar mejor a la práctica la
30 invención, bien entendido que se trata sólo de ejemplos, sin que en



modo alguno se pretenda limitar con ello el campo de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO I

5 Se toman doscientos gramos de una resina de policarbonato
hecha por fosgenación de bisfenol A, y se disuelven en 7178 gramos
de tricloroetileno, y 22,2 gramos de partículas de negro de carbón
H de Molocco son dispersados en esta solución. Se pulveriza en seco
la dispersión con un pulverizador de disco, a razón de 110 ml. por
10 minuto, una presión de tobera de aproximadamente 35 libras por pul-
gada cuadrada (2,46075 kg por cm²) y una temperatura de aire de se-
cado de aproximadamente 115°F (46,11°C) para producir un polvo negro
fino. Esta técnica de producción se emplea debido a la futilidad de
los intentos para producir polvo impresor a partir de la resina de
15 policarbonato en un equipo ordinario de pulverización, a causa de su
extrema tenacidad. El polvo impresor producido por la técnica de se-
cado por rociado se comprueba en una copiadora 813 de oficina y de-
muestra ser muy tenaz y resistente a la formación de partículas pulve-
rulentas y/o película tanto sobre el tambor xerográfico de la máquina
20 como sobre los gránulos vehiculadores de la mezcla reveladora. No
obstante, el fusionador de la máquina que proporciona una temperatura
de fusión de aproximadamente 275-300°F (135-149 °C) se ha mostrado
inadecuado para fundir térmicamente en el papel al que se transfiere
la imagen de polvo impresor. Como quiera que el policarbonato no se
25 funde hasta alcanzar los 230°C, el polvo impresor no puede fundirse
térmicamente sin que el papel se prenda fuego.

EJEMPLO 2

30 Se toman ciento cincuenta gramos de POLYIMID - 1060 (una
resina de poliamida que expende el departamento de resinas KRUMPHAAER
de LAWTER Chemicals Inc.) y se calientan y se mezclan en un molino de



caucho con 16,7 gramos de negro de carbón H Molocco, del tipo emple
do en el Ejemplo 1. Efectuada la mezcla, se deja enfriar la resina,
se tritura en un molino Fitz y finalmente se pulveriza a chorro par-
tículas muy finas. El polvo impresor se pulveriza fácilmente incluso
5 cuando se alimenta en el pulverizador a velocidad relativamente alta.
El revelador así producido se comprueba a continuación en una copia-
dora de oficina 813 conforme al procedimiento de prueba utilizado
en el Ejemplo 1. Si bien las copias quedan muy bien fundidas, exis-
te alguna granulosis y pérdida de resolución visible después de
10 unas 200 copias, según parece debido al desarrollo de partículas por
aglomeración en la máquina y una inspección ocular del tambor y de
los gránulos vehiculadores después de un funcionamiento ininterrum-
pido de 2000 copias indican la formación de una película sobre el
tambor y partículas de polvo impresor estampadas sobre los gránulos
15 vehiculadores.

EJEMPLO 3

Se toman 133,2 gramos de la resina de policarbonato del
Ejemplo 1 y 66,6 gramos de la resina de poliamida del Ejemplo 2 y se
disuelven juntos en 1000 gramos de ciclohexanona, agitándose vigo-
ramente la solución. Una vez evaporado el disolvente, se calienta la
mezclapoli-mixtura y se mezcla a su vez en un molino de caucho con
20 22,2 gramos del negro de carbón H Molocco. Después de enfriar, se
tritura el polímero en un molino Fritz y se pulveriza a chorro para
lograr finas partículas de polvo impresor. Se consigue una buena pul-
verización con un equipo corriente, con alimentación rápida. La re-
25 sina de policarbonato tiene una T_g de 150°C. y una T_f de 230°C.,
mientras que la resina de poliamida tiene una T_g de 55°C. y una T_f
de 105°C. Una prueba hecha en una copiadora 813 proporciona impresio-
nes de buena fusión, sin película en el tambor xerográfico ni en los
30 corpúsculos vehiculadores ni formación de polvo o aglomeración de



polvo impresor en la máquina después de un período de funcionamiento correspondiente a 2000 copias.

EJEMPLOS 4-8

5 En los Ejemplos 4-8 se fabrican polvos impresores conteni-
 5 tivos de las siguientes resinas: En el Ejemplo 4, se emplea una resina
 cerosa de sebacato de polihexametileno de bajo peso molecular (P.M.
 aproximado: 3000), con una T_m de 35°C. y una T_f de 69°C. En el Ejem-
 plo 5, se emplea una resina fenoxi extremadamente tenaz e infusible
 que posee una T_m de 50°C. y una T_f de 90°C., y en los Ejemplos 6-8
 10 se utilizan mezclas de estas resinas a razón de 80/20, 60/40, 35/65 %
 en peso de la resina fenoxi del Ejemplo 5 respecto a la resina de se-
 bacato de hexametileno. La resina fenoxi empleada es Grade PKDA 8500
 expedida por la Union Carbide and Carbon Corporation. Fracasó un in-
 tento para confeccionar el polvo impresor de sebacato de polihexame-
 15 tileno tratando en molino de caucho la resina calentada con 1 parte en
 peso de negro de carbón por cada 9 partes en peso de resina, y enfria-
 do y pulverizando de acuerdo con la misma técnica utilizada en el
 Ejemplo 2 indicado, debido al punto de fusión muy exacto de la resina.
 Por consiguiente se deseca por rociado. Los ensayos para emplear esta
 20 técnica con el polvo impresor de resina fenoxi del Ejemplo 5 han sido
 asimismo inútiles debido a la extrema tenacidad de este material y
 por consiguiente, se realiza secando por rociado una suspensión de
 20,8 gramos de negro de carbón H Molocco en una solución de 194,4 gra-
 mos de la resina fenoxi en un disolvente mezclado de 800 gramos de bu-
 25 tanol, 9100 gramos de tolueno y 600 gramos de metil-etil-cetona. Los
 polvos impresores de resinas mezcladas del Ejemplo 6-8 se realizan di-
 solviendo las proporciones adecuadas de cada resina en un disolvente
 mezclado, en una cantidad de 10 partes de disolvente por cada parte
 de resina mezclada. El disolvente empleado es una mezcla 10/1/1 de
 30 tolueno, butanol, y metil-etil-cetona. Cuando se realizan estas solu-



5 ciones, se agitan vigorosamente durante 2 horas y se seca el disolvente con producción de una resina sólida mezclada que a continuación se calienta y se mezcla en un molino de caucho con una parte de negro de carbón H Molocco por cada 9 partes de resina. Tras enfriar, se

10 tritura la mezcla negro de carbón-resina en un molino Fitz y después se pulveriza a chorro para constituir las partículas definitivas de polvo impresor. Aun cuando el material del Ejemplo 4 puede pasar por el pulverizador de chorro a cualquier velocidad extremadamente rápida, para reducir al máximo el tamaño de partícula, pueden también pasarse

15 los materiales de los Ejemplos 6-8 por el pulverizador a velocidades medias de pulverización, haciéndolo con el material del Ejemplo 6 a una velocidad ligeramente menor que la velocidad media y el material del Ejemplo 8 a una velocidad ligeramente superior a la media. Completados todos los materiales, son sometidos a prueba en una copiadora xerográfica del tipo empleado para las pruebas en los Ejemplos 1-3.

20 El material del Ejemplo 4 produce impresiones de buena calidad, que parecen fusionarse muy bien al papel de base; no obstante, después de efectuarse 50 copias, se observa cierta granulosis en las impresiones y una comprobación hecha en el tambor y en los gránulos vehiculadores indican la formación sobre ellos de una gruesa película. Se comprueba de manera similar el polvo impresor del Ejemplo 5, apreciándose que, debido al alto punto de fusión, no puede fundirse en la máquina. Se comprueban asimismo los polvos impresores de los Ejemplos 6-8, mediante igual procedimiento, hallándose que cada uno produce impresiones acusadamente bien fusionadas. El examen de los corpúsculos vehiculadores y del tambor a intervalos durante un largo

25 proceso de copia, no muestra ninguna señal de formación de película sobre dichos cuerpos ni sobre el tambor.

EJEMPLOS 9-11

30

Se disuelve un copolímero de estireno-acrilonitrilo en



metil-etil-cetona, a razón de 90 gramos de resina por 1900 gramos de disolvente. Después de efectuarse la dispersión de 10 gramos de negro de carbón H Molocco en esta solución, se desecó por rociado la dispersión para formar partículas muy pequeñas de polvo impresor. Un intento precedente para hacer pasar mediante triturador de caucho el pigmento al copolímero demostró que la resina es demasiado tenaz y que posee un punto de fusión demasiado alto para la trituración a base de molino de caucho, en un equipo ordinario. Se fabrica el polvo impresor, para el Ejemplo 10, moliendo en molino de caucho 90 partes en peso de resina AYAS caliente (una resina de acetato de polivinilo que expende la Union Carbide) (T_v 30°C. T_f 53°C.) con 10 partes en peso de negro de carbón H Molocco. Esta mezcla se pulveriza a continuación fácilmente, con arreglo al procedimiento del Ejemplo 2. Las partículas del polvo impresor del Ejemplo 11 se forman disolviendo 90 gramos del copolímero de estireno-acrilonitrilo (T_v 52°C., T_f 110°C.) del Ejemplo 9 y 10 gramos de la resina de acetato de polivinilo del Ejemplo 10 en 575 gramos de un disolvente de tolueno/metil-etil-cetona a 50/50, y agitando vigorosamente durante dos horas. Completada la mezcla de resinas, se evapora el disolvente y se calienta la resina seca, triturándose en molino de caucho con 10 partes en peso de negro de carbón por cada 90 partes en peso de resina. Después de enfriar, la mezcla de resina y de negro de carbón se tritura en un molino Fitz y se pulveriza después finamente en un pulverizador a chorro que es alimentado a alta velocidad, para producir partículas de polvo impresor uniformemente finas. Se prueban los tres polvos impresores en una copiadora xerográfica conforme a los procedimientos de los Ejemplos 1-3. El polvo impresor del Ejemplo 9 no se funde en la máquina. El polvo impresor del Ejemplo 10, aunque fundiéndose muy bien, resulta extremadamente blando y produce un fuerte depósito de película tanto sobre los gránulos vehiculares como sobre el



tambor, mientras que el polvo impresor del Ejemplo 11 se fusiona rápidamente y no muestra evidencia de formación de película ni sobre dichos cuerpos ni sobre el tambor, incluso después de ciclos de 2000 copias.

EJEMPLOS 12-20

En cada uno de estos Ejemplos, se emplean las siguientes resinas junto con un 10 % en peso negro de carbón, para la producción de polvos impresores.

EJEMPLO Nº	RESINA	T _v (TEMPERATURA TRANSICION VITREA)	T _f (TEMPERATURA FUSION)
12	polivinil-butiral	63°C	99°C.
13	10% polivinil-butiral	Mezcla de los Ejemplos 12 y 2	
14	90 % poliamida Polimetilmetacrilato	100°C	155°C.
15	Resina PENTALYN H	66°C.	82°C.
16	90% polimetilmetacrilato	Mezcla de los Ejemplos 14 y 15	
17	10% PENTALYN H 80% polimetilmetacrilato	Mezcla de los Ejemplos 14 y 15	
18	20% polivinilacetato	Mezcla de los Ejemplos 10 y 14	
19	Fenolformaldehido	95°C.	128°C.
20	66% fenolformaldehido +		
25	33% hexametileno-sebacato	Mezcla de los Ejemplos 19 y	



La mezcla resinosa del Ejemplo 13 se hace por mixtura de ambas resinas en una proporción de 2/1 de tolueno y alcohol de isopropilo y agitado durante 2 horas, a lo que sigue la extracción del disolvente. Se emplea el mismo procedimiento para mezclar las resinas de los Ejemplos 17 y 20.

El Pentalyn H es una resina natural modificada hecha mediante esterificación de colofonia hidrogenada, en un 50%, con pentaeritritol. La resina de fenol-formaldehido CKM del Ejemplo 19 es una resina termoestable, de fase "B", muy tenaz. Las resinas más tenaces de los Ejemplos 12, 14 y 19 se fabrican en forma de partículas de polvo impresor mezclando negro de carbón en una solución de la resina y desecando por rociado la dispersión resultante. Todos los demás polvos impresores se producen mediante molino de caucho para mezclar el negro de carbón con la resina calentada, a lo que sigue un tratamiento en molino Fitz para lograr una primera pulverización, y una pulverización en chorro del producto resultante para obtener las partículas definitivas de polvo impresor. La resina del Ejemplo 18 es la excepción a este procedimiento, ya que en este caso se calientan las dos resinas muy por encima de sus temperaturas de transición vítrea individuales y se tratan juntas en molino de caucho con un 10 % de negro de carbón durante un período de $\frac{1}{2}$ hora, mezclándose así tanto el negro de carbón como ambas resinas para dar la composición final. Sigue también a esto la trituración en molino Fitz y la pulverización a chorro. Los intentos hechos para tratar en molino de caucho y pulverizar a chorro los polvos impresores producidos con las resinas de los Ejemplos 12, 14 y 19 han resultado muy difíciles o enteramente inútiles, debido a lo elevado del punto de fusión y a la extrema tenacidad de estos materiales. Después de la fabricación, cada uno de los polvos impresores de los Ejemplos 12-20 se comprueban en una copiadora xerográfica según descrito más arriba en relación con



los Ejemplos 1-3. Los polvos impresores de los Ejemplos 12, 14 y 19 muestran ser muy tenaces en la máquina y ni se fraccionan ni forman película ni en los gránulos vehiculadores ni en el tambor xerográfico, incluso después de un largo uso; no obstante, las imágenes de polvo impresor reveladas no quedan bien fijadas al papel por el fundidor térmico. Los polvos impresores de los Ejemplos 13, 16, 17 y 20, se muestran tenaces bajo el uso de la máquina y no propensos ni a fraccionarse en partículas de polvo en la máquina ni a constituir película sobre los gránulos vehiculadores ni sobre la superficie del tambor, y producen impresiones de alta calidad, bien fusionadas. El polvo impresor del Ejemplo 15, hecho de una resina natural blanda, de peso molecular relativamente bajo y de bajo punto de fusión, se pulveriza fácilmente y funde muy bien sobre el papel de copia final, cuando se pone a prueba en una copiadora xerográfica; no obstante, se evidencia la formación de una película muy gruesa sobre el tambor xerográfico y sobre los corpúsculos vehiculadores cuando se emplea este material y se manifiesta alguna aglomeración en la máquina, demostrada por grandes manchas negras sobre la copia después de algunos centenares de ciclos. El polvo impresor del Ejemplo 18, que es idéntico al del Ejemplo 16, con excepción del hecho de que se mezclan las resinas en un molino de caucho en lugar de hacerlo en solución, se caracteriza por el hecho de que no se logra una verdadera mezcla molecular de las resinas. Resultado de elloes que es difícil conseguir uniformidad en toda la resina y como quiera que uno de los componentes es más tenaz que el otro y, por ende, más resistente a la pulverización, la distribución de partículas es mucho más amplia que la que se consigue cuando se pulveriza una mezcla molecular de las mismas dos resinas, como en el Ejemplo 17. Además, cuando se comprueba este polvo impresor en una copiadora xerográfica, se manifiesta una formación de película en el tambor y en los corpúsculos vehiculadores y una aglomeración de



las partículas del polvo impresor, debido a que algunas de las partículas quedan constituidas casi exclusivamente por la resina más blanda.

EJEMPLOS 21-23

5

Se preparan tres diferentes polvos impresores contenidos de iguales porcentajes en peso de los mismos constituyentes monoméricos, conforme a los siguientes procedimientos y se mezclan con 10 partes en peso de negro de carbón por cada 90 partes en peso de la resina particular.

10

El polvo impresor del Ejemplo 21 se confecciona mezclando 65 partes en peso de una resina de poliestireno dura y tenaz con 35 partes en peso de un metacrilato de poli-n-butilo, blando, en un molino de caucho después de calentar las resinas. Se trituran juntas las dos resinas perfectamente durante $\frac{1}{2}$ hora, tras de lo cual se muele el negro de carbón dentro de la mezcla resinosa.

15

20

En el ejemplo 22, se trata el negro de carbón en molino de caucho dentro de un copolímero sin orden prefijado, hecho conforme al procedimiento siguiente: Se establece una fase acuosa mediante adición de 3,6 gm de un jabón de sulfonato arilo-sódico y 1 lb. (0,453 Kg) de fosfato tricálcico a 80 lbs. (36,24 Kgs) de agua desionizada. Se calienta esta fase hasta 95°C. y se añade la fase monomérica comprensiva de 13 lbs. (5,889Kgs) de estireno, 7 lbs. (3,171 Kgs) de n-butylmetacrilato, y 144 gms. de peróxido de bencilo, con agitación. Después de 8 horas de agitación a 95°C., se filtra el polímero resultante, se lava y se seca.

25

30

En el ejemplo 23, se trata en molino de caucho el negro de carbón, asociándolo con un polímero caliente hecho mediante disolución de 20 partes en peso de metacrilato de poli-n-butilo y 65 partes en peso de monómero de estireno en 15 partes de metacrilato de n-butilo, polimerizando a continuación para formar un copolímero por in-



jerto en una fase acuosa con arreglo al mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 22.

Una vez añadido el negro de carbón a las tres fases resinosas, se enfría cada una de ellas y se pulverizan en bruto en un molino Fitz, a lo que sigue una pulverización a chorro para obtener el tamaño definitivo de partículas. Aun cuando todos los polvos impresores son relativamente fáciles de pulverizar, los polvos impresores de los Ejemplos 21 y 22 son notablemente más difíciles de pulverizar que el del Ejemplo 23 y, además, se ha comprobado que se da una distribución de partículas mucho más amplia en el polvo impresor del Ejemplo 21 que en cualquiera de los otros dos polvos impresores. Las pruebas hechas en una copiadora 813 de oficina con arreglo al procedimiento de los Ejemplos 1-3 indican que el polvo impresor del Ejemplo 21 produce películas bastante gruesas sobre los gránulos vehiculadores y el tambor y cierta aglomeración de partículas del polvo impresor después de 2000 ciclos. El polvo impresor del Ejemplo 22 es mejor a este respecto, produciendo algún revestimiento sobre los gránulos vehiculadores y una formación arenosa sólo después de 20.000 ciclos, pero no película sobre el tambor, en este punto. Por su parte, el polvo impresor del Ejemplo 23 llega, tras 150.000 ciclos, punto en el que se manifiesta totalmente desgastado, sin formación arenosa de película o de aglomeración visibles, de ninguna clase. Se ha examinado asimismo cuidadosamente la calidad de la fijación térmica a las hojas de copia, para determinar el grado de perfección al que funde el fundidor de la máquina el polvo impresor sobre el papel de copia. La calidad de fijación en cada caso se examina tanto visualmente como con una Máquina de Abrasión Tabor. La calidad de fijación del polvo impresor del Ejemplo 21 sobre las hojas de copia se ha considerado buena, ya que no se ha podido quitar ninguna proporción del polvo impresor fundido, mediante frotación

335571

12



5 manual y visualmente se ha mostrado bien fijado, aun cuando la máquina abrasiva levantó polvo impresor mediante una frotación bastante ligera. La fijación con el polvo impresor del Ejemplo 22 es, por su parte; sólo mediana, ya que la capa superficial de polvo impresor puede quitarse parcialmente mediante frotación manual y levantarse completamente con una abrasión bastante ligera de la máquina abrasiva. Por otro lado, la fijación empleando el polvo impresor del Ejemplo 25 puede clasificarse como excelente, ya que no puede levantarse nada por frotamiento manual y sólo puede suprimirse parcialmente con una acción muy fuerte de frotación de la máquina Tabor.

10 Debe quedar bien entendido, desde luego, que cuanto antecede son sólo ejemplos de la invención y que podrían emplearse igualmente otros materiales apropiados y otras técnicas adecuadas de fabricación, para llevar a la práctica esta invención. Quede igualmente entendido que pueden emplearse modificaciones y/o adiciones y/o aditivos en los materiales, por lo que se refiere al procedimiento de fabricación, en la realización del invento, para mejorar o sinergizar las propiedades eléctricas, las propiedades de fusión y otras propiedades deseables de los polvos impresores resultantes. Los polvos impresores de la invención pueden emplearse en cualquier técnica electrostatográfica para la que resulten apropiados. Además de su uso en el procedimiento xerográfico que queda descrito, pueden igualmente emplearse en otros sistemas electrostatográficos que utilicen las líneas de fuerza de un campo eléctrico para regular el depósito de material marcador finamente dividido o de un polvo impresor sobre una superficie portadora de imagen. Algunas técnicas electrostatográficas ilustrativas de este tipo se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 2.576.047, a nombre de Schaffert, 3.064.259, a nombre de Schwertz y 3.081.698, a nombre de Childress, así como en las Patentes de EE.UU. 3.220.831 y 3.220.833.

15

20

25

30

335571 12



En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

3355714



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de revelado electrostatografico en el cual se emplean lineas de fuerzas de un campo electrico para controlar la deposición de polvo impresor en una superficie portadora de imagen, caracterizado porque dicho polvo impresor comprende una resina y un colorante presentes en una cantidad de aproximadamente 0 a 25% en peso, comprendiendo dicha resina una mezola molecular de por lo menos dos materiales resinosa incompatibles, uno de los cuales posee una temperatura de transición vítrea superior a unos 20° C, y otro de los cuales tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 5° C menos que dicho primer material resinosa.

5

10

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que cada uno de los citados materiales resinosa se halla presente en una proporción de por lo menos el 10% en peso de dicha resina.

20

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que uno de dichos materiales resinosa tiene una temperatura de transición vítrea superior a unos 55° C y otro de dichos materiales resinosa tiene una temperatura de transición vítrea inferior a unos 38° C.

25

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, contentivo sólo de dos de dichos materiales resinosa.

30

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los dos indicados materiales resinosa presentan la forma de una mezola física íntima, químicamente separada.

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los dos citados materiales resinosa que-



3355714

1 dan químicamente unidos entre sí en forma de copolímero injertado.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los dos materiales resinosos citados se unen químicamente entre sí en forma de un copolímero bloque.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que una de dichas resinas posee una temperatura de transición del primer orden superior a aproximadamente 70° C., y la otra de dichas resinas una temperatura de transición del primer orden inferior a aproximadamente 50° C.

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el material resinosos de más alta temperatura de transición pertenece al grupo consistente en policarbonatos, butiral de polivinilo, fenoxis, polímeros de estireno, polímeros de acrilonitrilo, polímeros de fenolformaldehído, 15 polímeros de metacrilato, polímeros de uretano y sus mezclas y copolímeros correspondientes.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material resinosos de temperatura de transición vítrea inferior pertenece al grupo consistente en polímeros de acetato de vinilo, polímeros de acrilato, polímeros de metacrilato, poliamidas, poliésteres, derivados de la colofonia y sus mezclas y copolímeros correspondientes. 20

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual dicha superficie portadora de imagen es una superficie xerográfica y dichas líneas de fuerza están asociadas con una imagen latente electrostática en dicha superficie. 25

12. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE REVELADO ELECTROSTATOGRAFICO". 30



335571 14 NY

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 12 enero 1967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30