

Nº 343.903

27



343903

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: RANK XEROX LIMITED

Residencia : 338 Euston Road, LONDON, N.W.1 INGLATERRA

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN VEHICULO PARA  
MEZCLAS DE REVELADO ELECTROSTATOGRAFICO"

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense  
No. 571.509 del 10 de Agosto 1966.

-----



343903

Este invento se refiere en general a sistemas de fijación de imagen y, más particularmente, a materiales reveladores perfeccionados, su fabricación y uso.

5 La formación y revelado de imágenes sobre la superficie de materiales fotoconductores por medios electrostáticos es bien conocida. El procedimiento básico xerográfico, expuesto por C.F. Carlson en la patente U.S.A. 2,297.691, consiste en colocar una carga electrostática uniforme sobre una capa aislante fotoconductora, exponer la capa a una imagen de luz y sombra para disipar la carga en las zonas de la capa expuestas a la luz y revelar la imagen electrostática latente depositando sobre la imagen un material electroscópico finamente dividido conocido en la industria como "polvo impresor". El polvo impresor será normalmente atraído a aquellas zonas de la capa que retienen una carga, formando de tal forma una imagen de polvo impresor que corresponde a la imagen latente electrostática. Esta imagen en polvo puede transferirse después a una superficie de soporte tal como papel. La imagen transferida puede fijarse luego permanentemente a la superficie de soporte mediante calor. En lugar de proceder a la formación de la imagen latente cargando uniformemente la capa fotoconductora y exponiéndola después a una imagen de luz y sombra, puede formarse la imagen latente cargando directamente la capa con configuración de imagen. La imagen en polvo puede fijarse a la capa fotoconductora si se desea eliminar la fase de transferencia correspondiente. Otros medios de fijación apropiados, tales como tratamiento con disolvente o revestimiento, pueden substituir a la fase citada de fijación por calor.

10

15

20

25

30 Se conocen muchos métodos para aplicar las partículas electroscópicas a la imagen electrostática latente que ha de revelarse. Un método de revelado, expuesto por E.N. Wise en la patente

343903



5 U.S.A. 2,618.552, es conocido como revelado "en cascada". En este  
método, se lleva un material revelador compuesto por partículas  
vehiculadoras de tamaño relativamente grande, que posee particu-  
las de polvo impresor finamente dividido adheridas electrostática-  
mente a la superficie de dichas partículas vehiculadoras, a la su-  
perficie portadora de imagen latente electrostática y se hace ro-  
dar o se vierte "en cascada" a través de la misma. La composición  
de las partículas de polvo impresor se escoge de modo que tenga  
una polaridad triboeléctrica opuesta a la de las partículas vehi-  
culadoras. A medida que la mezcla se vierte en cascada o rueda a  
través de la superficie portadora de imagen, las partículas de  
polvo impresor son electrostáticamente depositadas y aseguradas a  
la parte cargada de la imagen latente y no en las partes no carga-  
das o de fondo de la misma. La mayor parte de las partículas de  
15 polvo impresor accidentalmente depositadas en el fondo son extraídas  
por el vehículo rodante, aparentemente debido a la mayor atracción  
electrostática entre el polvo impresor y el vehículo que entre el  
polvo impresor y el fondo descargado. Después se someten a un nue-  
vo ciclo las partículas vehiculadoras así como las partículas de  
20 polvo impresor no utilizadas. Esta técnica es extremadamente buena  
para el revelado de copias en línea. El procedimiento de revelado  
"en cascada" constituye la técnica de revelado xerográfico comer-  
cial más ampliamente utilizada. En la patente U.S.A. 3,099.943 se  
describe una máquina de copias de oficina de tipo corriente que in-  
25 corpora esta técnica.

Otra técnica para revelar imágenes electrostáticas es  
el procedimiento "cepillo magnético" descrito, por ejemplo, en la  
patente U.S.A. 2,874.063. En este método, un material revelador con-  
tentivo de partículas vehiculadoras de polvo impresor y magnéticas  
es transportado por un imán. El campo magnético del imán provoca la  
30



343903

alineación de los vehículos magnéticos en una configuración a modo de cepillo. Este "cepillo magnético" ajusta con una superficie portadora de imagen electrostática y las partículas de polvo impresor son llevadas desde el cepillo a la imagen electrostática mediante atracción electrostática.

5

Aunque de ordinario son capaces de producir imágenes de buena calidad, los materiales de revelado corrientes sufren serias deficiencias en ciertas zonas. Los materiales reveladores deben fluir libremente para facilitar una medición precisa y una distribución uniforme durante el revelado y fases de reciclado reveladoras del proceso electrostatográfico. Algunos materiales reveladores, aunque posean propiedades deseables tales como características triboeléctricas apropiadas, son inconvenientes por cuanto tienden a apelmazarse, formar puentes y aglomerarse durante la manipulación y almacenamiento. La adherencia de partículas vehiculadoras a superficies fijadoras de imágenes electrostatográficas aprovechables da lugar a la formación de rasguños indeseables sobre las superficies durante las fases de transferencia de imagen y limpieza de superficie. La tendencia de las partículas vehiculadoras a adherirse a las superficies fijadoras de imagen se agrava cuando las superficies portadoras son ásperas e irregulares. Los revestimientos de la mayoría de las partículas vehiculadoras se deterioran rápidamente cuando se emplean en procesos continuos que requieren el reciclado de las partículas vehiculadoras mediante transportadores de cazo parcialmente sumergidos en el stock revelador tal como se expone en la patente U.S.A. 3,099.943. Se produce el deterioro cuando el revestimiento, en su totalidad o en parte, se separa del núcleo portador. La separación puede ser en forma de escamillas, copos o capas enteras y es causada principalmente por materiales de revestimiento frágiles y de pobre adherencia que fallan al impacto y contacto abrasivo con

10

15

20

25

30



343903

5 piezas de máquina y otras partículas vehiculadoras. Los vehículos que poseen revestimientos que tienden a descascarillarse o de otro modo separarse del núcleo portador deben reemplazarse con frecuencia, aumentando con ello los gastos y consumiendo tiempo. Cuando no se reemplazan los vehículos que poseen revestimientos deteriorados se producen supresiones y pobre calidad de impresión. Los finos y arena formados como consecuencia de la desintegración de los vehículos tienden a amontonarse y formar inconvenientes depósitos en partes críticas de la máquina. Muchos revestimientos de vehículos que poseen una elevada resistencia a la tensión y a la compresión no se adhieren bien al núcleo portador o no poseen las características triboeléctricas deseadas. Las características triboeléctricas y de flujo de muchos vehículos son adversamente afectadas cuando la humedad relativa es elevada. Por ejemplo, los valores triboeléctricos de algunos revestimientos de vehículos fluctúan con cambios en la humedad relativa y no son deseables para ser empleados en sistemas xerográficos, particularmente en máquinas automáticas que requieren vehículos con valores triboeléctricos estables y predecibles. Otro factor que afecta la estabilidad de las propiedades triboeléctricas es la susceptibilidad de los revestimientos de los vehículos a la "impacción del polvo impresor". Cuando se emplean partículas vehiculadoras en máquinas automáticas y se reciclan a través de muchos ciclos, las muchas colisiones que se producen entre las partículas vehiculadoras y otras superficies de la máquina hacen que las partículas de polvo impresor portadas sobre la superficie de las partículas vehiculadoras se incrusten o de otro modo se introduzcan en los revestimientos de los vehículos. La acumulación gradual de material de polvo impresor permanentemente unido sobre la superficie de las partículas vehiculadoras produce un cambio en el valor triboeléctrico de éstas y contribuye directamente a la

10

15

20

25

30



343903

degradación de la calidad de las copias por la eventual destrucción de la capacidad portadora de polvo impresor del vehículo. Así pues, existe una necesidad continuada de un mejor sistema para revelar imágenes latentes electrostáticas.

5

Es por tanto un objeto de este invento proporcionar materiales reveladores que superen las deficiencias citadas anteriormente.

Otro objeto de este invento es facilitar materiales de revelado que fluyan libremente.

10

Otro objeto de este invento es proporcionar materiales de revestimiento de los vehículos que se adhieran tenazmente a los núcleos respectivos.

Otro objeto de este invento es facilitar revestimientos de los vehículos más resistentes a la formación de escamillas, copos y similares.

15

Otro objeto de este invento es proporcionar revestimientos de los vehículos que posean valores triboeléctricos estables.

20

Otro objeto de este invento es facilitar revestimientos de los vehículos que posean una elevada resistencia a la tensión y a la compresión.

Otro objeto de este invento es proporcionar revestimientos de los vehículos resistentes a la impacción del polvo impresor.

25

Otro objeto de este invento es facilitar reveladores que posean propiedades físicas y químicas superiores a las de los materiales reveladores conocidos.

30

Los objetos citados y otros se consiguen, en términos generales, aportando nuevos materiales de revestimiento de vehículos poliméricos de organo silicio que poseen propiedades mejoradas.



343903

5 En general, los materiales de revestimiento de vehiculos de este  
invento son los productos de una reacción de polimerización por  
adición entre monómeros o prepolimeros de: (1) organo silanos,  
silanoles o siloxanos que poseen de 1 a 3 grupos hidrolizables  
y un grupo orgánico unido directamente al átomo de silicio que  
10 contienen un enlace carbono a carbono no saturado capaz de poli-  
merización por adición, y (2) uno o más tipos exentos de silicio  
de compuestos orgánicos polimerizables no saturados. Los polime-  
ros resinosos de este invento poseen un peso medio molecular de  
al menos aproximadamente 5.000 y una temperatura de transición  
15 vítrea ( $T_g$ ) de al menos aproximadamente 55°C. Se han obtenido  
resultados óptimos con polimeros de un peso medio molecular com-  
prendido en los limites aproximados de 50.000 a 1,250.000 y una  $T_g$   
de al menos aproximadamente 60°C por cuanto se logran máxima dura-  
bilidad y resistencia a la impacción. Las temperaturas de transi-  
ción vítrea de segundo orden ( $T_{g2}$ ) pueden determinarse por supues-  
to midiendo el módulo dinámico de una resina contra su temperatu-  
ra y trazando el plano de ambas mediante el método de péndulo de  
20 torsión. Como quiera que la mayor parte de las moléculas de poli-  
mero se calientan, existen primero en un estado vidrioso y el mó-  
dulo dinámico permanece bastante constante a medida que aumenta  
la temperatura hasta que alcanza la temperatura de transición de  
segundo orden o vítrea ( $T_{g2}$ ) en la cual se produce un notable aumen-  
to y grado máximo en el módulo dinámico. Más allá de esta tempera-  
25 tura, el polimero existe en una condición elástica a un módulo di-  
námico inferior al grado máximo y permanece a este nivel a medida  
aumenta en otros limites relativamente amplios hasta que alcanza  
el punto de fusión o temperatura de transición de primer orden  
( $T_m$ ) en la cual tiene lugar un segundo y generalmente mucho mayor  
30 grado en el módulo dinámico. Más allá de este grado, la resina se



343903

5 encuentra en una condición de flujo viscoso. El peso medio molecular,  $\bar{M}_w$ , es simplemente el producto total del cuadrado del peso molecular de las moléculas de un tamaño específico, "Mi", multiplicado por el número de dicho tamaño "Ni" dividido por el peso de todas las moléculas, y puede representarse por la fórmula:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum Ni Mi^2}{\sum Ni Mi}$$

10 Con preferencia, el constituyente de organo silicio del polímero debe hallarse presente en una cantidad aproximadamente de un 0,5 por ciento a aproximadamente un 50 por ciento en peso, para una adhesión máxima y unas propiedades triboeléctricas estables. Los polímeros de este invento pueden comprender al azar copolímeros en bloque o insertados, terpolímeros y sistemas poliméricos de fuerte mezcla.

15

Se obtienen excelentes resultados con un revestimiento de vehículo que contenga el producto sólido de reacción polimérica de monómeros o prepolímeros de: (1) estireno; (2) ésteres de acrilato o metacrilato y (3) organo-silanos, silanoles o siloxanos que posean de 1 a 3 grupos hidrolizables y un grupo orgánico directamente unido al átomo de silicio que contenga un enlace carbono a carbono no saturado capaz de polimerización por adición.

20

Con preferencia, el terpolímero sólido debe comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 94,5 por ciento, en peso, de una composición de estireno; de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 5 por ciento, en peso, de un éster de acrilato o metacrilato y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento, en peso, de la composición polimerizable de organo silicio, porque en tal caso se consigue una elevada resistencia a la impacción. Sin

25

30



343903

5 embargo, se obtienen resultados satisfactorios con terpolimeros sólidos que comprenden aproximadamente de 0,5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de una composición de estireno; aproximadamente 99 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso de un éster  
10 de acrilato o metacrilato; y aproximadamente de 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición polimerizable de órgano silicio. Estos productos de reacción poseen un peso medio molecular de al menos aproximadamente 5.000 y una  $T_g$  de al menos aproximadamente 55°C. Se logran resultados óptimos con  
15 un terpolimero formado a partir de la reacción de polimerización por adición entre monómeros o prepolimeros de: estireno, metilmetacrilato y organo silanos no saturados, silanoles o siloxanos que posean de 1 a 3 grupos hidrolizables y un grupo orgánico directamente unido al átomo de silicio con un enlace carbono a carbono no saturado capaz de polimerización por adición. Estos productos de reacción poseen un peso medio molecular de al menos  
20 aproximadamente 5.000 y una  $T_g$  de al menos aproximadamente 55°C. Se prefieren estos polimeros porque poseen una estabilidad triboeléctrica especialmente buena y una excelente resistencia a la degradación física y química. Se obtienen buenos resultados con otros productos de reacción por adición de un compuesto de organo silicio no saturado y un compuesto libre de silicio no saturado.

El grupo orgánico no saturado unido a un átomo de silicio que contiene la insaturación es un grupo no benzoico y es  
25 con preferencia un grupo hidrocarburo no saturado o derivados correspondientes. Los grupos orgánicos no saturados característicos comprenden: vinilo, clorovinilo, divinilo, estirilo, distirilo, alilo, dialilo, trialilo, alilfenilo, dimetalilo y metacriloxipropilo y derivados respectivos. Los grupos hidrolizables característicos  
30 comprenden: etoxi, metoxi, cloro, bromo, propiloxi, acetoxi



343903

5 y amino. Los ejemplos de organo silanos no saturados característicos que poseen grupos hidrolizables unidos a un átomo de silicio comprenden: viniltrietoxi silano, viniltrimetoxi silano, viniltris (beta-metoxi-etoxi) silano, gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano, vinil triclorosilano, vinil triacetoxi silano, divinil dicloro silano y dimetilvinilcloro silano. Los organo silanos no saturados que anteceden pueden ser substituidos por apropiados productos de hidrólisis polimerizables y los correspondientes siloxanos. Si se une más de un grupo orgánico a un átomo de silicio, solamente uno de los grupos orgánicos necesita ser no saturado para entrar en reacción de polimerización con otros monómeros no saturados. Por tanto, los compuestos tales como dimetil vinil clorosilano resultan apropiados. Cuando se halla presente más de un grupo no saturado unido al átomo de silicio, estos grupos no saturados no precisan ser idénticos. Por ejemplo pueden emplearse cloruros y bromuros de vinil alil silicio. Los siloxanos parcialmente condensados en estado líquido que posean grupos orgánicos reactivos no saturados unidos a un átomo de silicio pueden emplearse como un componente de los polímeros de este invento.

20 Los monómeros o prepolímeros libres de silicio apropiados con los cuales se adaptan particularmente los citados compuestos de organo silicio para reaccionar formando los revestimientos de vehiculos perfeccionados de este invento comprenden los compuestos no saturados que normalmente forman polímeros resinosos mediante polimerización de tipo adición. Pueden emplearse monómeros o prepolímeros que contengan la insaturación en un grupo no benzoico, incluyendo tales monómeros o prepolímeros no saturados aquellos que poseen un enlace etilénico o acetilénico. Así, se incluyen olefinas, diolefinas, acetilenos y sus derivados, particularmente derivados que poseen substitutivos tales como halógeno, alquilo, arilo, ali-



343903

5                   cíclicos no saturados y otros tipos de grupos substitutivos que in-  
                  cluyen por ejemplo grupos nitrilo o nitro. Los monómeros orgánicos  
                  no saturados que contienen la insaturación en un grupo no benzoico  
                  también incluyen hidrocarburos no saturados, compuestos alifáticos,  
10                   carbocíclicos y heterocíclicos que comprenden alcoholes no satura-  
                  dos, aldehidos, cetonas, quinonas, ácidos, anhídridos ácidos, éste  
                  res, nitrilos o compuestos a base de nitro. Los monómeros no satura-  
                  dos característicos comprenden: etileno, propileno, butenos, iso-  
                  butileno, pentenos, hexenos, metil metacrilato, metil acrilato, clo-  
15                   ruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, acetato de  
                  clorovinilo, estireno, butadieno, cloropreno, ciclopentadieno, di-  
                  vinilbenceno, ciclohexadieno, etil metacrilato, acetato de vinilo,  
                  vinil tolueno, acetileno, fenilacetileno, etilvinil benceno, cloru-  
                  ro de alilo, alil benceno, anhídrido maleico, etil acrilato, dietil  
                  maleato, butil acrilato, butil metacrilato, isobutil metacrilato,  
                  anhídrido metacrílico, vinil formato, y mezclas respectivas.

                  Los monómeros o prepolimeros polimerizables no satura-  
                  dos de este invento se mezclan con cualquier iniciador o cataliza-  
                  dor radical libre capaz de polimerizar los monómeros o prepolimeros.  
20                   Por "iniciador o catalizador radical libre" debe entenderse un com-  
                  puesto que es capaz de producir radicales libres bajo las condicio-  
                  nes de polimerización empleadas, teniendo tales compuestos un enla-  
                  ce químico -O-O- o -N-N-. Los ejemplos de iniciadores o catalizado-  
                  res radicales libres más comúnmente empleados incluyen: alquil peróxi-  
25                   dos, tales como tert-butil hidroperóxido y di-tert-butil peróxido;  
                  acil y aroil peróxidos, tales como dibenzoil peróxido, ácido perben-  
                  zoico, dilauroil peróxido, ácido perláurico y acetil benzoil peróxi-  
                  do, compuestos azo, tales como azo-bis-isobutiro nitrilo, dimetilazo  
                  diisobutirato, azo-bis-1-feniletano y azodisulfonatos de metal alca-  
30                   lino; y similares. En general, los iniciadores o catalizadores radi-



343903

cales libres se emplean en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 5,0 por ciento basado en el peso combinado de los ingredientes polimerizables.

5 La temperatura de polimerización a emplear depende generalmente del volumen de producción, la cantidad de catalizador presente, el peso molecular que haya de alcanzarse, y la energía de activación de la reacción de polimerización. El grado de polimerización aumenta con un aumento en la temperatura. Dado que las mayores reacciones exotérmicas se producen a elevadas 10 temperaturas y aumentan el riesgo de reacciones incontrolables, las altas temperaturas se emplean con preferencia en procesos en los cuales puede eliminarse el calor de polimerización bajo condiciones controladas, por ejemplo en tubos forrados a través de los cuales se hace pasar continuamente el material polimerizable o parcialmente polimerizado y en calderas agitadas. La temperatura 15 de polimerización empleada se halla por lo general comprendida en los límites de aproximadamente 60°C a aproximadamente las temperaturas de reflujo de la mezcla de monómeros a presión atmosférica. No obstante, las condiciones de economía y funcionamiento 20 tales como el uso de presión o vacío pueden determinar la utilización de superiores o inferiores temperaturas. La polimerización puede efectuarse por métodos apropiados tales como técnicas de polimerización de masa o con disolvente. Si se emplea un disolvente, puede ser cualquier disolvente verdaderamente orgánico apropiado, 25 es decir, un líquido no reactivo al sistema pero capaz de disolver los componentes reactivos. Los disolventes característicos bien conocidos comprenden los disolventes clorados, de cetona, ésteres e hidrocarburos tales como, por ejemplo, xileno, benceno, tolueno, hexano, ciclopentano, 1,1,1-tricloroetileno, acetato etílico, metil etil cetona, y similares. Cuando es suficiente el peso molecular 30

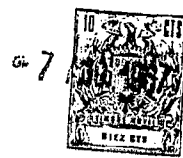


343903

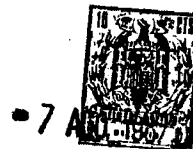
5 medio del polimero o prepolimero, controlado por las condiciones de reacción incluido tiempo, temperatura, catalizador y tipo de monómero, el polimero o prepolimero puede disolverse, si es necesario, en cualquier disolvente apropiado y aplicarse mediante métodos normales de revestimiento, por ejemplo pulverización, inmersión o lecho fluidizado. Los disolventes característicos para los polimeros incluyen los descritos inmediatamente antes.

10 Puede emplearse cualquier grueso de revestimiento adecuado. No obstante, se prefiere un revestimiento que tenga un espesor al menos suficiente para formar una película continua por cuando el revestimiento del vehículo poseerá entonces un grueso suficiente como para resistir la abrasión e impedir la formación de pequeños agujeros que afectan adversamente las propiedades triboeléctricas de las partículas portadoras revestidas. Si ha de  
15 utilizarse un prepolimero lineal o de enlace de cadenas paralelas parcialmente polimerizado como material de revestimiento, se completa la polimerización in situ sobre la superficie del vehículo mediante nueva aplicación de calor. Para conseguir más variación en las propiedades del producto resinoso final, pueden mezclarse  
20 con la resina aditivos bien conocidos tales como plastificantes, resinas reactivas o no reactivas, tintes, pigmentos, agentes humectantes y mezclas respectivas. Puede promoverse la hidrólisis de los grupos hidrolizables unidos a los átomos de silicio tratando previamente el núcleo del vehículo con cualquier medio hidrolizante apropiado tal como una solución diluida de ácido acético o hidróxido sódico, o mezclando el material hidrolizante con el polímero antes de llevar a cabo la operación de revestimiento.

25 Puede emplearse cualquier material portador revestido o no revestido bien conocido como núcleo de los vehículos de este  
30 invento. Los materiales portadores característicos comprenden



5 cloruro sódico, cloruro amónico, cloruro potásico de aluminio, sal  
Rochelle, nitrato sódico, clorato potásico, circón granular, silicio  
granular, metil metacrilato, vidrio, dióxido de silicio, variedad  
de cuarzo, hierro, acero, ferrita, uníquel, carborundo y mez-  
10 clas correspondientes. Muchos de los anteriores y otros vehiculos  
característicos son descritos por L. E. Walkup en la patente U.S.A.  
2,618.551; L. E. Walkup et al en la patente U.S.A. 2,638.416 y E.N.  
Wise en la patente U.S.A. 2,618.552. Se prefiere un diámetro final  
de partícula de vehículo revestida comprendido entre 50 micras y  
15 600 micras aproximadamente porque la partícula portadora posee en-  
tonces suficientes densidad e inercia para evitar la adherencia a  
las imágenes electrostáticas durante el procedimiento de revelado  
"en cascada". La adherencia de esférulas portadoras a un tambor  
electrostatográfico es indeseable a causa de la formación en el  
20 mismo de profundos rasguños superficiales durante las fases de  
transferencia de imagen y limpieza del tambor, particularmente en  
los casos en que ésta última se lleva a cabo mediante un limpiador  
de banda tal como el descrito por W. P. Graff, Jr. et al en la pa-  
tente U.S.A. 3,186.838. Los resultados sorprendentemente mejores  
obtenidos por el empleo de materiales de revestimiento de vehículo  
25 ppoliméricos que contienen el producto de reacción de compuestos de  
organo silicio no saturados y monómeros libres de silicio no satu-  
rados pueden deberse a muchos factores. Por ejemplo, la marcada du-  
rabilidad del vehículo puede ser debida al hecho de que estos poli-  
30 meros de organo silicio se adhieren extremadamente bien a los núcleos  
portadores tratados. Se obtiene una adhesión extraordinaria cuando  
se aplican los compuestos de organo silicio de este invento a vidrio  
o partículas silíceas similares. Los revestimientos de vehiculos de  
organo silicio de este invento poseen una superficie exterior suave  
que es en extremo resistente a la formación de escamillas y copos.



343903

5 La superficie dura y suave mejora la acción rodante de las partículas vehiculadoras a través de las superficies electrostatográficas y reduce la tendencia de las mismas a adherirse a las superficies. El empleo de terpolimeros de organo silicio en los revestimientos  
10 de los vehiculos prolonga inesperadamente la vida de éstos, particularmente con respecto a la resistencia a la impacción del polvo impresor. Además, las propiedades hidrofóbicas de las resinas de este invento parecen contribuir de alguna forma desconocida a la estabilidad de las propiedades triboeléctricas del vehiculo revestido sobre unos amplios limites de humedad relativa.

15 Las diversas características, ventajas y limitaciones del invento se comprenderán mejor con referencia al plano que muestra una representación esquemática de las variaciones en resolución de imagen obtenidas cuando se someten varios materiales de revestimiento de los vehiculos a condiciones de humedad variables.

20 En el plano, se compara la resolución media obtenida con un revestimiento de vehiculo a base de terpolimero de organo silicio de este invento representada por la curva A con la resolución media de imagen obtenida con un vehiculo a base de policarbonato representada por la curva B y un revestimiento de vehiculo a base de un copolimero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo representado por la curva C bajo diversas condiciones de humedad relativa. La técnica empleada para obtener los datos comparativos es expuesta en  
25 detalle en el Ejemplo XXXVI a continuación. Según puede observarse por el plano, la resolución media obtenida por los vehiculos revestidos con un terpolimero de este invento es sensiblemente constante y extremadamente alta bajo condiciones de humedad relativa variables comparada con la resolución media obtenida con los vehiculos revestidos representados por las curvas B y C bajo condiciones sensiblemente  
30 idénticas.



# 343903

Los siguientes ejemplos definen, describen y comparan con mayor detalle métodos para preparar los materiales portadores del presente invento y para utilizarlos en el revelado de imágenes latentes electrostáticas. Las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique en sentido contrario.

A continuación, los ejemplos I al XXIII se llevan a cabo lavando los monómeros no saturados libres de silicio con una solución cáustica para extraer los inhibidores y a continuación con agua desionizada. Los monómeros silíceos no saturados y disolvente, si existe, se secan con sulfato magnésico anhidro durante 10 a 24 horas y después se filtran. Las composiciones de organo silicio no saturadas, a menos que se indique en otro sentido, se destilan a presiones reducidas antes de la polimerización. Los monómeros libres de silicio y los monómeros de organo silicio se colocan en un reactor con o sin disolvente y se purgan con un gas inerte tal como argón o nitrógeno seco durante aproximadamente 30 a 45 minutos. El gas inerte se introduce por debajo del nivel de los reactivos a medida que éstos se agitan. Después de añadir el catalizador a la mezcla, se mantiene el reactor a presión atmosférica y a una temperatura de polimerización constante durante el intervalo de tiempo deseado a menos que se indique en otro sentido. Todos los terpolímeros formados poseen un peso medio molecular de al menos aproximadamente 5000.

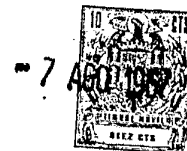
<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
I	estireno	65	93° C	48 hrs.
	n-butil metaacrilato	35		
	di-tert-butil peróxido	2,5		

- 17 -  
343903



<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
5	II estireno	65	93° C	48 hrs.
	n-butil metacrilato	35		
	vinil trietoxi-silano	2,5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
10	III estireno	15	93° C	48 hrs.
	metil metacrilato	85		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
15	IV estireno	15	93° C	48 hrs.
	metil metacrilato	85		
	viniltriethoxi silano	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
20	W estireno	65	85° C	24 hrs.
	isobutil metacrilato	35		
	gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano	5		
	azobisisobutiro nitrilo	1		
	VI estireno	65		
25	isobutil metacrilato	35	85° C	24 hrs.
	azobisisobutiro nitrilo	0,5		
	30			

343903



<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
5	VII estireno	60	93° C	48 hrs.
	isobutil			
	metacrilato	40		
	viniltrietoxi- silano	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
10	VIII estireno	15	90° C	81 hrs.
	metil			
	metacrilato	85		
	viniltrietoxi- silano	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
15		tolueno (disolvente)	100	
20	IX estireno	60	80° C	24 hrs.
	isobutil			
	metacrilato	40		
	gama- metacriloxi- propiltrimetoxi- silano	5		
	azobisisobutiro- nitrilo	0,5		
25	X estireno	50	80° C	24 hrs.
	isobutil			
	metacrilato	50		
	gama- metacriloxipropil- trimetoxisilano	10		
	azobisisobutiro- nitrilo	0,5		
30	XI estireno	65	80° C	24 hrs.



# 343903

<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>	
5	etil metacrilato	35	80° C	24 hrs.	
	gama- metacriloxipropil- trimetoxisilano	5			
	azobisisobutiro- nitrilo	0,5			
XII	estireno	75	100° C	26 hrs.	
10	etil metacrilato	25			
	gama- metacriloxi- propiltrimetoxi- silano	5			
	azobisisobutiro- nitrilo	0,5			
XIII	estireno	15	90° C	42 hrs.	
15	metil- metacrilato	85			
	viniltriethoxi- silano	5			
	di-tert-butyl peróxido	1			
20	tolueno (disolvente)	106	93° C	48 hrs.	
	XIV	estireno			74
	n-butyl metacrilato	40			
25	viniltriethoxi- silano	5			
	di-tert-butyl peróxido	3			
	XV	estireno	65		
30	n-butyl metacrilato	35			

-20-  
343903

- 7 AGO 1967



<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
5	viniltrietoxi-silano (no destilado)	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
	XVI estireno	65	100° C	48 hrs.
10	n-butyl metacrilato	35		
	viniltrietoxi-silano	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
15	XVII estireno	15	93° C	48 hrs.
	metil metacrilato	85		
	viniltrietoxi-silano	5		
20	di-tert-butil peróxido	2,5		
	XVIII cloruro de vinilo	25	93° C	48 hrs.
	metil metacrilato	75	(reactor sometido a presión)	
25	vinil trietoxi silano	5		
	di-tert-butil peróxido	2,5		
	XIX estireno	15	100° C	12 hrs.
30	metil metacrilato	85		
	vinil trietoxi silano	5		
	di-tert-butil peróxido	1		
	tolueno (disolvente)	90		

343903

7



	<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
5	XX	estireno	65,	93° C	48 hrs.
		metil metacrilato	25		
		n-butil metacrilato	10		
		viniltrietoxi-silano	5		
10		di-tert-butil peróxido	2,5		
	XXI	acetato de vinilo	25	75° C	48 hrs.
		estireno	75		
		viniltrietoxi-silano	5		
15		di-tert-butil peróxido	2		
	XXII	isobornil acrilato	100	93° C	48 hrs.
		viniltrietoxi-silano	5		
		di-tert-butil peróxido	2,5		
20	XXIII	estireno	15	85° C	24 hrs.
		metil metacrilato	85		
		viniltrietoxi-silano	5		
25		benzoil peróxido	2		
	XXIV	estireno	15	100° C	26 hrs.
		metil metacrilato	85		
30		viniltrietoxi-silano	5		



343903

<u>Ejemplo</u>	<u>Carga del reactor</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
5	di-tert-butyl peróxido	1	93° C	48 hrs.
	1,4-dioxano	106		
	XXV estireno	100		
10	viniltrietoxi-silano	5	80° C	24 hrs.
	di-tert-butyl peróxido	2,5		
	XXVI estireno	100		
15	gama-metacriloxi-propiltrimetoxi-silano	5	75° C	48 hrs.
	azobisisobutiro-nitrilo	1		
	XXVII acrilonitrilo	100		
20	viniltrietoxi-silano	5		
	di-tert-butyl peróxido	2,5		

EJEMPLO XXVIII

Una muestra de referencia que contiene una parte de partículas de polvo impresor coloreado con un tamaño medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 micras y 99 partes de partículas portadoras revestidas disponibles en Xerox 813 Developer que expende la firma Xerox Corporation, Rochester, New York, se vierte "en cascada" a través de una superficie portadora de imagen electrostática. La imagen revelada resultante se transfiere por medios electrostáticos a una hoja de papel en la cual es fusionada por calor. Se extrae el polvo residual de la superficie de imagen electrostática mediante una banda limpiadora del tipo descrito por W. E. Graff, Jr. et al en



343903

la patente U.S.A. 3,186.838. Tras repetir el proceso de copia 8.000 veces, se examina la mezcla reveladora en cuanto a presencia de escamillas y copos en el revestimiento del vehiculo. Se encuentran numerosas escamillas y copos en la mezcla de revelado.

5

EJEMPLO XXIX

Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico libre de silicio del Ejemplo VI disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehiculo vitreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500 grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento de revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo los vehiculos revestidos anteriores al vehiculo Xerox 813. Un examen de la mezola de revelado después de terminada la prueba muestra numerosas escamillas o copos portadores en la mezola citada.

15

EJEMPLO XXX

Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico libre de silicio del Ejemplo I disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehiculo vitreode 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento de revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo el vehiculo revestido anterior al vehiculo Xerox 813. Un examen de la mezcla de revelado muestra numerosas escamillas y copos en el revestimiento del vehiculo.

20

25

EJEMPLO XXXI

Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XIV disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehiculo vitreo de 600 micras que son

30



343903

simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente cada 2500 grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento de revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo el vehiculo revestido anterior al vehiculo Xerox 813. No obstante, el proceso de copia se repite 21.000 veces en lugar de 8.000 veces. Un examen de la mezola de revelado después de terminada la prueba no muestra sensiblemente escamillas o copos en el revestimiento del vehiculo.

5

EJEMPLO XXXII

Una solución que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XV disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehiculo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente cada 2500 grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento de revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo los vehiculos revestidos anteriores al vehiculo Xerox 813. No obstante, el proceso de copia se repite 21.000 veces en lugar de 8.000 veces. Un examen de la mezcla de revelado después de terminada la prueba no muestra sensiblemente escamillas o copos en el revestimiento del vehiculo.

10

15

20

EJEMPLO XXXIII

Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso de un material polimérico del Ejemplo XVI disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehiculo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente cada 2500 grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento del Ejemplo XXVIII substituyendo el vehiculo revestido anterior al vehiculo Xerox 813. No obstante, el procedimiento de copia se repite 21.000 veces en lugar de 8.000 veces. Un examen de

25

30

343903

7 AG



la mezcla de revelado después de terminada la prueba no muestra sensiblemente escamillas o copos en el revestimiento del vehículo.

EJEMPLO XXXIV

5 Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XVIII disuelta en dioxano se aplica a núcleos de vehículo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500 grs. de núcleos vítreos. Se repite el procedimiento del revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo el vehículo revestido anterior al vehículo Xerox 813. Un examen de la mezcla de revelado después de terminada la prueba muestra relativamente pocas escamillas o copos en el revestimiento del vehículo.

10

EJEMPLO XXXV

15 Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso de un material polimérico del Ejemplo XIX disuelta en tricloroetileno se aplica a núcleos de vehículo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500 grs. de núcleos vítreos. Se repite el procedimiento de revelado del Ejemplo XXVIII substituyendo el vehículo revestido anterior al vehículo Xerox 813. Un examen de la mezcla de revelado después de terminada la prueba muestra muy pocas escamillas o copos en el revestimiento del vehículo.

20

EJEMPLO XXXVI

25 Se preparan tres soluciones de revestimiento diferentes A, B y C que contienen 10 por ciento en peso de material polimérico disuelto en disolventes apropiados. La solución A contiene el material polimérico del Ejemplo XIV. La solución B contiene una resina de policarbonato ("Lexan", que expende la firma General Electric Co)

30



disuelta en dicloruro de etileno. La solución C contiene un copolímero de 87 por ciento de cloruro de vinilo y 13 por ciento de acetato de vinilo disuelto en una mezcla de metil etil cetona y tolueno. Se pulverizan las soluciones de revestimiento sobre tres tandas diferentes de núcleos de vehículo vítreo de 450 micras y se calientan los núcleos revestidos resultantes para extraer el disolvente. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500 grs. de núcleos vítreos. Se mezclan aproximadamente 99 partes de cada muestra de vehículo con 1 parte de un copolímero de estireno, teniendo las partículas de polvo impresor coloreadas un tamaño medio aproximado de 10 a 20 micras, y se vierten en cascada a través de una superficie portadora de imagen electrostática. A continuación se transfiere electrostáticamente la imagen revelada a una hoja receptora. Se repiten las fases de revelado y transferencia a humidades relativas diferentes en incrementos de 10 por ciento desde 20 por ciento a 80 por ciento. La resolución en líneas por milímetro de cada una de las imágenes transferidas se traza en un gráfico contra el correspondiente porcentaje de humedad relativa. El cambio en resolución entre 20 y 80 por ciento de humedad relativa para las muestras B y C es más de 4 veces mayor que el cambio en resolución para la muestra A.

EJEMPLO XXXVII

Una muestra de referencia que contiene una parte de partículas de polvo impresor pigmentado que poseen un tamaño medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 micras y 99 partes de partículas portadoras revestidas disponibles en el Xerox 813 Developer que expende la firma Xerox Corporation, Rochester, New York, es volteada en un recipiente cilíndrico giratorio que posee un diámetro interior aproximado de 2,25 y una velocidad de superficie de 140 pies (42,70 m) por minuto. Se observa una impacción de polvo

343903

=7



impresor junto con escamillas o copos en el revestimiento a las 50 horas aproximadamente de haberse iniciado la prueba.

EJEMPLO XXXVIII

5 Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XVII disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehículo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 2500 grs. de núcleos vítreos. Se repite el procedimiento de prueba de impacción del Ejemplo XXXVII substituyendo el vehículo revestido anterior al vehículo Xerox 813. Se descubre impacción de polvo impresor aproximadamente después de 100 horas de haberse iniciado la prueba. No se encuentran escamillas o copos.

EJEMPLO XXXIX

15 Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XVII disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehículo acerado de 250 micras y se seca a continuación. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproximadamente 500 grs. de núcleos acerados. Se repite el procedimiento de prueba de impacción del Ejemplo XXXVII substituyendo el vehículo revestido anterior al vehículo Xerox 813. Se observa impacción de polvo impresor aproximadamente después de 100 horas de haberse iniciado la prueba. No se encuentran escamillas o copos.

EJEMPLO XXXX

25 Una solución de revestimiento que contiene 10 por ciento en peso del material polimérico del Ejemplo XXII disuelta en tolueno se aplica a núcleos de vehículo vítreo de 600 micras que son simultáneamente calentados y suspendidos en un tambor vibratorio. Se aplica aproximadamente 20 grs. de material polimérico a aproxima-

30



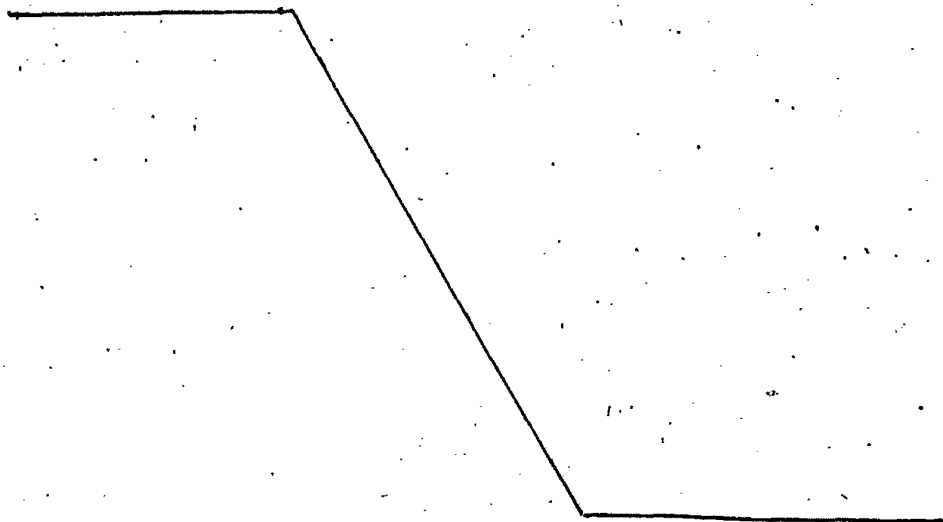
343903

5           damente 2500 grs. de núcleos vitreos. Se repite el procedimiento de prueba de impacción del Ejemplo XXXVII substituyendo el vehiculo revestido anterior al vehiculo Xerox 813. Se observa impacción de polvo impresor aproximadamente 100 horas después de haberse iniciado la prueba. No se encuentran escamillas o copos.

10           Si bien se han expuesto materiales y condiciones específicas en los procedimientos anteriores facilitados a titulo de ejemplo en cuanto a la fabricación y uso del material de revelado de este invento, se pretende sean únicamente ilustraciones del mismo. Varios otros polvos impresores, núcleos portadores, substitutivos y procedimientos tales como los citados anteriormente pueden substituir a los de los Ejemplos con resultados similares.

15           Otras modificaciones del presente invento se evidenciarán a los expertos en la materia mediante la lectura de la presente descripción. Tales modificaciones deben considerarse incluidas dentro del alcance de este invento.

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





REIVINDICACIONES

- 5                   1. Un procedimiento de obtención de un vehículo para  
mezclas de revelado electrostatográfico que comprende aplicar una  
fina capa exterior a un núcleo, comprendiendo dicha capa exterior  
un producto polimérico sólido de reacción por adición de (1) al  
10                   menos una composición orgánica libre de silicio no saturada y (2)  
una composición de organo silicio polimerizable seleccionada de  
entre el grupo consistente en silanos, silanoles y siloxanos que  
posea de 1 a 3 grupos hidrolizables y un grupo orgánico unido di-  
15                   rectamente a un átomo de silicio que contiene un enlace carbono-  
a-carbono no saturado, teniendo dicho producto de reacción por adi-  
ción polimérica un peso medio molecular de al menos aproximadamen-  
te 5.000 y una temperatura de transición vítrea de al menos aproxi-  
madamente 55°C.
- 15                   2. Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque dicha capa exterior comprende un producto poliméri-  
co sólido de reacción por adición de (1) de aproximadamente 99,5 a  
aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha composición orgáni-  
ca libre de silicio no saturada y (2) de aproximadamente 0,5 a apro-  
20                   ximadamente 50 por ciento en peso de dicha composición de órgano si-  
licio polimerizable.
- 25                   3. Un procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque dicha capa exterior comprende un terpolímero sólido  
de (1) de aproximadamente 5 a aproximadamente 94,5 por ciento  
en peso de una composición orgánica libre de silicio no saturado,  
(2) de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso  
de una composición orgánica libre de silicio no saturada diferente  
de la composición de (1) y (3) de aproximadamente 0,5 a aproximada-  
mente 50 por ciento en peso de dicha composición de organo silicio  
30                   polimerizable.

343903

27 AGO.



5

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa exterior comprende un terpolímero sólido de (1) aproximadamente 5 a aproximadamente 94,5 por ciento en peso de una composición de estireno, (2) de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de una composición seleccionada del grupo consistente en ésteres de acrilato y metacrilato y (3) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha composición de organo silicio polimerizable.

10

5. Un procedimiento según la reivindicación, 4 caracterizado porque dichos ésteres de metacrilato son el grupo consistente en metil propil, etil y butil metacrilatos.

15

6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque incluye una mezola de revelado electrostatográfico que comprende partículas de polvo impresor finamente divididas que se adhieren electrostáticamente a la superficie de partículas portadoras.

20

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN VEHICULO PARA MEZCLAS DE REVELADO ELECTROSTATOGRAFICO".

25

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

Madrid, 7 de Agosto de 1967

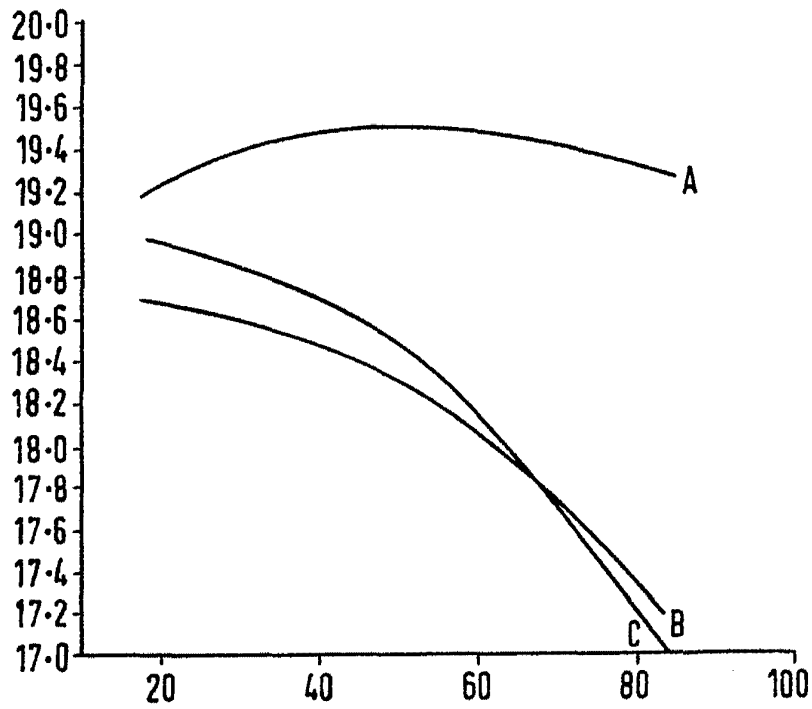
BERNARDO UNGRÍA

P.P.

30



1967



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 7 DE agosto DE 1967  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.