

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE B41
SUBCLASE M
D21
H



PATENTE de INVENCION
Case No. 29

368620

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de papel de copia electrostático.

Solicitante: DESOTO, INC., entidad norteamericana, residente en 1700 South Mt. Prospect Road, Des Plaines, Illinois, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a papel electrostático de copia, revestido con una capa que contenga óxido de zinc de tipo perfeccionado y, especialmente, a papel de copia que proporcione una impresión de buena calidad, a pesar del hecho de que el peso del revesti-

**POOR
QUALITY**



miento sea del orden de 24,4 a 40,6 g/m², con preferencia inferior a 32,5 g/m², en lugar de, aproximadamente, 48,7 g/m² que normalmente se considera ser esencial.

5.

Los papeles electrostáticos convencionales para la obtención de copias están constituidos por un sustrato de papel eléctricamente conductor que lleva un revestimiento foto-conductor en una de sus superficies, constituido por una gran proporción de partículas de óxido de zinc unidas entre sí por una pequeña proporción de resina aglutinante. Sin embargo, la densidad de las partículas de óxido de zinc y la gruesa capa necesaria para permitir la retención de una carga adecuada en la oscuridad ha dado como resultado un papel de copia muy pesado y costoso y que a causa del revestimiento pesado tiene un tacto basto.

10.

15.

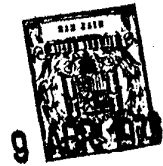
20.

25.

Las resinas aglutinantes utilizadas en la industria han sido de distintos tipos y, para mejorar la humectación de las partículas de óxido de zinc, se han empleado pequeñas proporciones de ácido menos de un índice de acidez de 8. Se han evitado las acideces superiores porque, en presencia de las elevadas proporciones de óxido de zinc precisas, la viscosidad de la composición aumentaba rápidamente y se presentaba la tendencia a la gelificación. Incluso sin llegar a ésta, la elevada viscosidad se oponía a la aplicación de la capa en los pesos normalmente deseados, empleando las revestidores precisas para el trabajo práctico, que funcionan a gran velocidad.

30.

Se ha comprobado que pueden proporcionarse



- determinados copolímeros en solución, dotados de las características eléctricas necesarias para incluir una mayor proporción de ácido copolimerizado, sin dar origen a la inestabilidad en los sistemas de revestimiento
5. óxido de zinc-solución de disolvente orgánico pigmentada; que estas soluciones pueden usarse en máquinas revestidoras de gran velocidad, a dilución superior a la corriente para formar un papel para la obtención de copias de peso inferior al dotado de capas conocidas,
10. y que estas capas o revestimientos de menor peso, de modo sorprendente, facilitan impresiones o reproducciones, en procedimientos electrostáticos de copia, completamente comparables a las que con anterioridad solamente se obtenían con capas mucho más densas.
15. En general ha sido preciso evitar el empleo de resinas de elevado índice de acidez en revestimientos óxidos de zinc-fotoconductor pigmentado. Al parecer, el óxido de zinc se halla presente en cantidad tan elevada y contiene por lo menos algo de zinc metálico,
20. de tal modo que las moléculas de resina se reticulan a través de la funcionalidad carboxilo disponible, dando así origen a la inestabilidad de la viscosidad y a la gelificación. Así, los materiales ácidos de bajo peso molecular, tales como aceites maleinizados
25. de índices de acidez tan reducidos como 3-10 y algunos estirenados han gelificado, gelificando también copolímeros de peso molecular elevado, tales como copolímeros de suspensión de acetato de vinilo de un índice de acidez de 15. Se cree que la distribución del ácido en los aceites maleinizados de bajo peso molecu-
- 30.



- lar y en los alquidos estirenados era inadecuada y que el peso molecular en el polímero de suspensión era excesivo. En todo caso, los copolímeros de solución del tipo descrito en esta Memoria resisten la gelificación en
5. revestimientos fotoconductores de ácido de zinc a mayores índices de acidez y, por la adecuada selección de monómeros y acidez, pueden proporcionarse copolímeros estables y dotados de buenas características eléctricas incluso con revestimientos de peso más reducido.
10. En este invento, por lo menos el 80% del peso del copolímero ha de elegirse de las tres clases de monómeros monoetilénicos siguientes:
- (A) compuesto aromático monovinílico,
 - (B) éster monovinílico, y
 - (C) ésteres de ácido carboxílico monoetilénico
15. Los grupos éster mencionados son grupos hidrocarburos que, con preferencia contengan de 2 a 20 átomos de carbono. Adicionalmente, preferentemente el 15% y mejor aún el 25% como mínimo del copolímero se elige de grupos (A) o (B) sin ningún compuesto simple que
20. constituye más del 85% del copolímero. Por lo menos el 15% y con preferencia el 25% como mínimo del copolímero, está constituido por monómeros que incluyen los grupos éster, o sea, monómeros elegidos de los grupos (B) y (C)
25. El compuesto aromático monovinílico preferido (A) es el estireno, pero puede también emplearse el vinil tolueno. Pueden asimismo utilizarse otros compuestos pertenecientes a la clase, tales como el t-butil estireno, α -metil estireno y cloroestireno. Estos otros
30. compuestos se usan en combinación con estireno o vinil



toluenos, pero pueden usarse menos convenientemente en lugar de ellos.

5. El acetato de vinilo es el éster monovinílico (B) preferido, pero pueden utilizarse también el propionato de vinilo, el estearato de vinilo o el éster vinílico de otros ácidos monocarboxílicos, tales como los neo-ácidos C_{10} conocidos con el nombre de ácidos Versaticos. Hay que tener presente que aunque estos pueden utilizarse en lugar del acetato de vinilo, se emplean mejor mezclados con él.

10. Los ésteres preferidos (C) de ácidos carboxílicos monoetilénicos, son ésteres de ácidos acrílico o metacrílico, pero la selección específica del ácido insaturado es de importancia secundaria, igual que la elección del alcohol usado para la esterificación. Los ésteres preferidos son los acrilatos de metilo, etilo, butilo y 2-etilhexilo; y los metacrilatos de metilo, etilo y butilo. Otros ésteres útiles son el crotonato de butilo, los maleatos de dibutilo y di-2-etilhexilo, el itaconato y el fumarato de dibutilo.

15. Con preferencia no figuran otros materiales etilénicamente insaturados, aunque pueden tolerarse en pequeñas proporciones, figuran entre ellos: acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinil pirrolidona, éter metílico, etílico o butílico, metil vinil cetona y acrilato y metacrilato de hidroxietilo. Pueden hallarse presentes, también, pequeñas cantidades de poliésteres insaturados, a condición de no reducir indebidamente la solubilidad disolvente.

20. El ácido monoetilénicamente insaturado (A)

30.

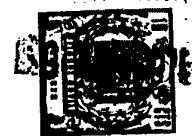


usado para proporcionar la acidez deseada, puede ser de distintas naturalezas, prefiriéndose los ácidos acrílico y metacrílico pero es posible emplear otros ácidos análogos, tales como el crotonico, el maleico, el fumarico y el itacónico, incluyendo ésteres parciales como fumarato o maleato de monobutilo. Pueden emplearse asimismo, mezclas de estos ácidos. El ácido interpolimerizado ha de constituir la mayor parte de la acidez del copolímero. Pueden usarse incluso ácidos sulfónicos o fosfónicos insaturados, tales como metacrilato o sulfato etilo.

Caso curioso, los homopolímeros no son eficaces. Así, el poliestireno o acetato de polivinilo, no actúan, y los copolímeros de ambos, con cualquiera en mayor cantidad, son excelentes. Análogamente, el acrilato de polietileno es inactivo, pero es aceptable una mezcla de 80% de acrilato de etilo con 20% de estireno o acetato de vinilo. Así, la selección especificada de material, es necesaria. Las combinaciones especialmente preferidas son de 40 a 60% de estireno o acetato de vinilo, con el resto elegido entre acrilato de etilo, de butilo y de 2-etilhexilo. Si se elige el acetato de vinilo con preferencia estará también presente el éster vinílico del neo-ácido C_{10} .

Al preparar la combinación de los monómeros debe tenerse presente que algunos de ellos serán difíciles de copolimerizar entre sí, pero en el grado que aquí pueden prepararse y casi todos se preparan con facilidad, funcionan adecuadamente.

La acidez del copolímero ha de proporcionar



un índice de acidez del orden de 9 a 90, con preferencia de 12 a 40.

Pueden usarse también mezclas de copolímeros, a condición de que la acidez del copolímero proporcione una acidez total del orden antes mencionado.

5.

Este invento se restringe a copolímeros de solución, calificación que identifica el hecho de que la mayor parte de la copolimerización se realice en un medio orgánico de solución disolvente, en oposición a la polimerización en ausencia práctica de disolvente, por ejemplo en masa o suspensión o emulsión. La polimerización en solución comprende la condición en la que el disolvente está suspendido en un no-disolvente, por ejemplo agua. En tales circunstancias, aun cuando algo de la polimerización se realiza en el medio acuoso, el polímero creciente se disuelve en las partículas suspendidas de disolvente orgánico y la mayor parte de la polimerización se realiza en ellas.

10.

15.

20.

En términos generales los polímeros de solución tienen un peso molecular inferior a 100.000, mientras que la polimerización en masa produce polímeros de pesos moleculares superiores a esta cifra, que tienden a gelificarse.

25.

Además, la tendencia a gelificarse agrava por la acidez creciente. Consiguientemente, cuanto mayor es la acidez, tanto menor será el peso molecular para lograr la estabilidad de la viscosidad en los revestimientos pigmentados de óxido de zinc. El peso molecular puede reducirse, cuando se desee, mediante distintas técnicas tal como la copolimerización a temperatura superior, en presencia de una proporción

30.



más elevada de catalizador, usando una proporción superior de disolvente orgánico, por selección de disolvente y utilizando agentes de terminación de cadenas, tales como mercaptanes.

5.

El aglutinante de resina se usa con preferencia en una solución disolvente orgánico en cualquiera de los disolventes inertes corrientes tales como tolueno, benceno, xileno, metil etil cetona, butanol y sus mezclas. Un sistema disolvente típico es una mezcla 50:5

10.

en peso de xileno y tolueno. Los disolventes alcohólicos y especialmente n-propanol, se hallan convenientemente presentes en cantidades de 5 a 40% sobre la base del peso total de disolvente, y no se prefieren las cantidades superiores.

15.

El óxido de zinc que se incorpora a la solución de resina aglutinante, se halla, preferentemente en un estado de subdivisión extremadamente fina, como es bien sabido en la técnica; un valor de Hegman N.S. a 5 en la solución de resina pigmentada es clásico en la práctica preferida.

20.

La proporción de óxido de zinc en la solución aglutinante, puede variar entre amplios límites; las únicas restricciones son: que la cantidad ha de ser suficiente para proporcionar la conductividad adecuada en la película por exposición a la luz, permitiendo sin embargo la conservación de aglutinante suficiente para la integridad de la película. En términos generales es deseable una relación de óxido de zinc a aglutinante de

25.

4:1 por lo menos y, con preferencia, de 5:1 como mínimo, para proporcionar la conductividad suficiente des-

30.



pués de la exposición; sin embargo, una relación de óxido de zinc a aglutinante de hasta 30:1 permite el aglutinante suficiente para mantener un grado de integridad de la película, aunque la relación sea preferiblemente inferior a 10:1.

5. El revestimiento de fotoconductividad puede también incluir determinados sensibilizadores para hacerlo adecuadamente fotoconductor en toda la gama de la luz visible. Constituyen ejemplos de sensibilizadores la fluorescencia, el azul de metileno y el azul de bromofenol, que son solamente ejemplos, ya que este invento no depende directamente de la longitud de onda de la luz usada para exponer los agentes empleados como sensibilizadores.

10. Dado que los catalizadores generadores de radicales libres y la copolimerización por adición son convencionales y bien conocidas, se omite su descripción detallada, aunque figura un resumen referente a la polimerización por solución de materiales preferidos

15. Los interpolímeros de acetato de vinilo se preparan en general mediante polimerización en solución en suspensión acuosa. Un medio de polimerización (100% a 400% de carga de monómero) constituido por 10% de tolueno y 90% de agua, hasta 90% de tolueno y 10% de agua, con preferencia entre 15% y 50% de tolueno,

20. se coloca en un recipiente de polimerización con 50 a 40% -con preferencia 10 a 20%- de los monómeros e iniciadores previamente mezclados. La polimerización se realiza en presencia de 1 a 5% (sobre la base del monómero) de iniciador vinílico de polimerización so-

25. 30.



1974

- luble en aceite y/o soluble en agua, del tipo de radicales libres, con preferencia de 1,5 a 3%. La mezcla de medio de polimerización y carga previa de monómeros se calienta a reflujo y la mezcla de monómeros restante se añade durante un periodo de 1 a 5 horas. Después de terminar la polimerización, se dejan separar el agua y las capas orgánicas, se añade disolvente adicional para regular los sólidos a 40-50% y el agua se elimina. Cualquier agua residual se retira por destilación azeotrópica.
- 5.
- 10.

- Los interpolímeros estireno-acrílicos, se preparan, en general por una polimerización típica en solución. Un medio de polimerización (50 a 200% de carga de monómero) constituidos por disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno (sin limitarse a ello se coloca en un recipiente de polimerización, junto con 5 a 40%, con preferencia 10 a 20% del monómero e iniciador previamente mezclados. La polimerización se realiza en presencia de 1 a 5% (sobre la base de los monómeros) de iniciadores vinílicos de polimerización del tipo de radicales libres, con preferencia 1,5 a 3%. La mezcla de medio de polimerización y carga previa monómera, se calienta a reflujo y la mezcla de monómero restante de monómero se añade durante un periodo de 1 a 5 horas. Al terminar la polimerización puede añadirse más disolvente para dar al sistema una viscosidad deseada y un nivel de resina no volátil.
- 15.
- 20.
- 25.

- Como demostración de la inesperada obtenida de copolímeros de acidez superior al emplearlos como resinas aglomerantes de óxido de zinc, se mezclaron dos co-
- 30.



- polímeros estireno-acrílico que solamente se diferenciaban en el contenido en ácido, con el mismo terpolímero de acetato de vinilo de bajo índice de acidez (2 a 3) y se prepararon en forma de revestimiento de óxido de zinc. Una mezcla de los dos aglutinantes de resina (al 50% de resina no-volátil) en tolueno, 82,6 g, se añadió a 290 g de óxido de zinc y 227,4 g de tolueno (revestimiento 55% no-volátil) y se molió en un mezclador Waring hasta aproximadamente 7 a 8 Hegman. Los revestimientos se sensibilizaron a continuación con 16 ppm (partes por millón) de azul de bromofenol, 35 ppm de fluoresceína de sodio y 8 ppm de azul de metileno (todos sobre la base del pigmento de óxido de zinc) y se depositaron sobre el papel electrofotográfico, aproximadamente a razón de 24,4 g/m². Los resultados figura en la Tabla 1A.

<u>Resina</u>	<u>Aceptación de Carga máxima</u>	<u>Residuo</u>
Mezcla equiponderal de Resinas 1 y 2 (control)	465 Voltios	53 Voltios
Mezcla equiponderal de Resinas 1A y 2 (experimental)	526 Voltios	51 Voltios

Tabla 1 B

<u>Light Decay</u>	<u>Revestimiento</u>	<u>Notas</u>
0,67	27 cps.	Resultado deficiente a humedad relativamente elevada. Llenado a impresión inferiores a la experimental.
0,73	62 cps.	Resultado mejor a humedad relativamente elevada; propiedades de llenado e impresión mejores que las del control y adecuadas para uso comercial.



Resina 1 - Terpolímero estireno-acrílico (índice de acidez 7-8)
" 2 - Terpolímero de acetato de vinilo(" " 2-3(
" 1 A Terpolímero de estireno acrílico(" " 15-16)
Residuo - Carga residual restante después de exposición a la luz
Light decay - Inclinación del descenso en aceptación de carga
después de exposición luz- normalización a 400 vol.

5. Estas cifras indican un aumento en la aceptación de carga y velocidad (light decay) para sistemas que contengan una resina elevadamente ácida. Estos aumentos se comprueban por la calidad superior de la copia obtenida.

10. Las mejoras en estas propiedades tales como fondo más limpio, mejor llenado en superficies oscuras e impresiones más definidas o acusadas, se muestran por sistemas de resinas que contengan ácido elevado, en comparación con sistemas típicamente comerciales.

15. Los siguientes son procedimientos aclaratorios específicos para preparar soluciones de resinas que contengan ácidos susceptibles de pigmentarse con óxido de zinc, en una relación de pigmento a aglutinante de 8,5:1 para proporcionar revestimientos fotoconductores de $32,5 \text{ g/m}^2$.

20. Ejemplo 1 - A un matraz de 3 litros agitado, provisto de condensador de reflujo, termómetro, entrada de nitrógeno y paso de adición de monómero, se le añadieron 150 g de tolueno y 700 g de agua. Se preparó una mezcla previa de 356 g de acetato de vinilo, 119 g de acrilato de etilo, 119 g de éster vinílico de neo ácido C_{10} , 6 g de anhídrido maleico y 6 g de peróxido de benzoilo. Una parte de la mezcla previa de monómero, 121,5 g (20%) se añadió al matraz inicialmente, con 2 g de peróxido de benzoilo, y el sistema se calentó a reflujo. El resto de la mezcla previa de monómero se añadió luego continuamente durante un período de 90 minutos . Aproximadamente 30 minutos

25.

30.



- después de completarse la adición, se agregó 1 g de peróxido de decanoilo, y el sistema se sometió a reflujo hasta que la temperatura llegó a 85-89°C. En este momento se interrumpió la calefacción y se añadieron
5. 450 g de tolueno, se interrumpió la agitación y se separaron las capas agua-tolueno. La primera se eliminó, y la de tolueno se secó anisotrópicamente y luego se enfrió para proporcionar una solución ligeramente viscosa de un copolímero de acetato de vinilo, de las características siguientes: Sólidos no-volátiles, 47,2%; índice de acidez, 17,3, y viscosidad Brookfield de 136 centipoises (determinada con aguja nº 4 al 40% de resina no-volátil y 50 r.p.m.).
10. Ejemplo 2 - En un matraz de 3 litros provisto de condensador de reflujo, termómetro, entrada de nitrógeno y pasador de entrada de monómero, se introdujeron 650 g de xileno. Se preparó una mezcla previa de monómeros, mezclando 495 g de estireno, 485 g de acrilato de etilo, 20 g de ácido acrílico, 7 g de peróxido de benzoilo y 8 g de
15. peróxido de diler-butilo. Una parte de la mezcla monómera previa -202 g (el 20%) - se añadió al matraz inicialmente y el sistema se calentó a reflujo. El resto de
20. la mezcla monómera previa se agregó luego continuamente durante un período de 90 minutos. Dos horas después de
25. completar la adición, la solución se enfrió y se vertió proporcionando un material viscoso de las características siguientes. Sólidos no-volátiles, 59,7%; índice de acidez 5 y viscosidad Brookfield, 7470 centipoises (determinada con aguja nº 4 a 20 r.p.m.).
30. Ejemplo 3 - En un matraz agitado de 3 litros, provisto



- de condensador de reflujo, termómetro, entrada de nitrógeno y paso de entrada de monómero, se introdujeron 425 g de tolueno. Se preparó una mezcla previa de monómeros, mezclando 500 g de acetato de vinilo; 195 g de éster vinílico de neo-ácido C₁₀, 195 g de acrilato de etilo, 20 g de ácido acrílico, 10 g de peróxido de benzilo y 10 g de perbenzoato de t-butilo. Una parte de la mezcla previa de monómeros -204 g (20%) - se añadió al matraz inicialmente y el sistema se calentó a reflujo. El resto de dicha mezcla se agregó luego continuamente, durante un período de 5 horas. La solución se mantuvo en reflujo durante 10 horas después de la adición del monómero, con la introducción de porciones de 2 g de perbenzoato de t-butilo, 2 y 6 horas después de terminarse la adición de monómero. Se obtuvo una solución viscosa de las características siguientes: Sólidos no-volátiles, 56,6%; índice de acidez, 16,4% y viscosidad Brookfield, 580 centipoises (determinada con aguja nº 4 a 50 r.p.m.).

20. N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente norteamericana nº 739.619 de fecha 25 de Junio de 1968, acogándose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-
- 25.
- 30.



rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la producción de papel de copia electrostático; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la producción de papel de copia electrostático, que comprende depositar sobre un sustrato de papel eléctricamente conductor, en su cara, una capa fotoconductora integrada por partículas de óxido de zinc finamente divididas dispersadas en una
10. resina aglutinante aislante, caracterizado porque las citadas partículas de óxido de zinc finamente divididas se dispersan en un aglutinante que tiene un índice de acidez de 9 a 90 con la mayor parte de la acidez presente en un copolímero de solución que contiene ácido monoetilénico copolimerizado, con por lo menos el 80% del
15. peso del copolímero elegido entre (A) un compuesto aromático monovinílico, (B) un éster monovinílico y (C) ésteres de ácido carboxílico monoetilénico, siendo dichos ésteres en los componentes (B) y (C) hidrocarburos
20. seleccionándose por lo menos el 15% del copolímero de los grupos (A) y (B) sin ningún compuesto único en ninguno de los grupos (A) y (B) que constituya más del 85% del copolímero y eligiéndose por lo menos el 15% del copolímero de los grupos (B) y (C).
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante tiene un índice de acidez de 12 a 40.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque por lo menos el 25% del copolímero se elige de los grupos (A) y (B) y como mínimo



el 25% del mismo se elige de los grupos (B) y (C).

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque del 40 al 60% del copolímero es estireno.

5.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque del 40 al 60% del copolímero es acetato de vinilo.

10.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente (C) está constituido por un éster C_2-C_{20} de ácido carboxílico monoetilénico.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido monoetilénico copolimerizado es ácido acrílico o metacrílico

15.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el revestimiento pesa de 24,4 a 40,6 g/m^2 .

20.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el revestimiento comprende de 5 a 10 partes de óxido de zinc por parte de resina aglutinante.

25.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el revestimiento fotoconductor incluye un sensibilizador para mejorar la sensibilidad a la luz visible.

11.- Procedimiento para la producción de papel de copia electrostático, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **9 ABR. 1970**
DeSOTO, INC.
GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Rob.