

Int. Cl.: G03G 9/02

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "REVELADORES ELECTROFOTOGRAFICOS", a favor de la firma
suiza SUBLISTATIC HOLDING S.A., residente en Spielhof 3
8750 - GLARIS (Suiza).

= . =
MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un polvo que puede utilizarse en el registro electrofotográfico y también al proceso de fabricación de dicho polvo. Trata mas concretamente de las partículas secas que contienen un núcleo magnético (o ferromagnético) revestido de una substancia orgánica: estas partículas forman un polvo que actúa como revelador en la electrofotografía y que en general se denomina "toner".

5.
10. En los procedimientos de reproducción de imágenes por electrofotografía, se forma una imagen electros-

- tática (imagen latente) sobre una superficie aislante fotocon-
conductora, después se revela aquélla con la ayuda de re-
veladores finamente divididos. Entonces se puede fijar la
imagen revelada en el mismo lugar ó bien ser transferida a
5. una hoja -copia sobre la que se fija de un modo permanen-
te. En general, se carga primero la capa aislante fotocon-
ductora a fin de hacerla sensible, después se expone a una
imagen-luz ó a otro tipo de radiación electromagnética ac-
tivada, para eliminar la carga en las zonas impresionadas
10. por la radiación. De este modo se forma una imagen laten-
te de acuerdo con el modelo de radiación electromagnética
que impresiona la placa. Como se indica antes, entonces pue-
de revelarse esta imagen ó sea volverla visible, al ser
depositado un "toner" sobre la placa, es decir, un mate-
15. rial coloreado finamente dividido, que atrae la electrici-
dad estática que permanece en dicha plaza.

- Se conocen en electrofotografía unos "toner" de
dos componentes, pero hay también reveladores ("toner")
cuyas partículas tienen en su totalidad la misma composi-
20. ción. Los reveladores de la presente invención son de esta
última clase. Son empleados en el procedimiento de revelado
con ayuda de cepillos magnéticos.

- Los reveladores de esta invención se caracteri-
zan por el hecho de que la materia orgánica, generalmente
25. un polímero, que reviste la partícula magnética, contiene
un colorante que pasa al estado de vapor entre los 100 y
220° C. a la presión atmosférica. Poseen, pues un núcleo
ferromagnético, por ejemplo de hierro. Van bien igualmente
otros materiales ferromagnéticos como aleaciones y óxidos

magnéticos de cobalto, níquel, hierro, etc. El tamaño del núcleo se halla en general comprendido entre 0,5 y 10 micras.

- El material de revestimiento del núcleo ferro -
5. magnético de los reveladores de esta invención puede seleccionarse entre los más variados polímeros: éteres o ésteres de polisacáridos, particularmente éteres o ésteres celulósicos como acetato o acetobutirato de celulosa, etil o bencilcelulosa, poliamidas, como las Vorsemina de General
 10. Mills y las Vestamina de Chemische Werke Mülls AG., poliésteres, poliolefinas y toda clase de resinas; entre estos productos se da preferencia a los que poseen menor afinidad hacia los colorantes que contienen, de modo que dichos colorantes transfieren fácilmente, bajo el efecto del calor,
 15. desde el revelador a las superficies con las que se mantienen en contacto durante la ejecución de una posible copia.

- Puede hacerse el revestimiento del núcleo ferromagnético con los productos citados anteriormente, empleando cualquier método adecuado, como la inmersión, vaporización, agitación de los núcleos con una solución de revestimiento en una vasija o bien mediante una capa fluidificada controlada. Es preferible este procedimiento de capa fluidificada porque permite aplicar un revestimiento uniforme sobre los núcleos de las partículas, procedimiento
20. bien conocido en la técnica anterior.
 - 25.

En los procedimientos de capa fluidificada se suspenden los núcleos y se hacen circular en una corriente de gas caliente, como el aire, en sentido ascendente, de

modo que las partículas se desplacen hacia la parte alta y se recubran del material de revestimiento en una primera zona. Seguidamente, en una segunda zona, las partículas se estabilizan con una corriente de aire de menor velocidad y el líquido que es un disolvente y/o un agente de dispersión del revestimiento, se evapora para dejar con ello una ligera capa sólida sobre las partículas. Las partículas son enviadas de nuevo a la primera zona de forma que las capas sucesias de material de revestimiento aparezcan sobre el núcleo de un modo uniforme.

Escogiendo las condiciones convenientes de tiempo y temperatura, se puede así variar a voluntad el espesor del revestimiento. Sin embargo, es ventajoso que el espesor no pase de unas cuantas micras, siendo suficiente un espesor de 2-10 micras para asegurar la integridad física del revestimiento, empleándose una cantidad de material que pueda absorber el colorante en una proporción suficiente para que dé, si se desea, copias oscuras.

Los colorantes que caracterizan los reveladores de esta invención, pueden elegirse entre los colorantes llamados básicos (colorantes catiónicos), los de dispersión y hasta entre los colorantes llamados grasos. Aquellos colorantes de las clases mencionadas que subliman o vaporizan entre 100 y 220°C. a la presión atmosférica, pueden incorporarse al revestimiento orgánico de las partículas ferromagnéticas de los reveladores de esta invención. Pueden ser los colorantes azoicos, antraquinónicos, derivados de la quinoxalina, derivados estirílicos, di- y trifenilmetanos, derivados de la oxazina ó de la tiazina,

xanteno, metinos y azometinos, acridina, diazina, etc.

Se mencionarán más particularmente los siguientes :

5. 1,4-dimetilaminoantraquinona, 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona bromada ó clorada, 1,4-diamino-2,3-dicloroantraquinona, 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-2(beta-metoxi)etiloxiantraquinona ó la 1-amino-4-hidroxi-2-fenoxiantraquinona, el éster metil-, etil-, butil o propílico del ácido 1,4-diamino-antraquinona-2-carboxílico,
10. 1-amino-4-anilido-antraquinona, 1-amino-2-ciano-4-anilido ó ciclohexilaminoantraquinona, 1-hidroxi-2-(p-acetaminofenilazo)-4-metilbeneno, 3-metil-4-(nitrofenilazo)-pirazolona, alfa-(nitro-fenilazo)-acetoacotilanilida, 3-hidroxiquinoftalona, finalmente, colorantes básicos como el verde malaquita, violeta de metilo y los colorantes siguientes (después de ser modificados con acetato, etilato y con metilato de sodio): n^o 42037, 42140, 45006, 46025, 48013, 48020, 48035, 50045, 51005 y 52010 del "Color Index" editado por "The Society of dyers and colourists" y "The American Association of Textile Chemists and Colorists" (2^a edición, 1956).
- 20.

Además de la hidroxiquinoftalona, es ventajoso emplear, entre los colorantes indicados, aquéllos que tengan dos substitutivos por lo menos, preferiblemente diferentes uno del otro. Así se obtienen tres reveladores que permiten efectuar copias de colores empleando

25.

- como colorante amarillo la hidroxiquinoftalona
- como colorante rojo la 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona

- como colorante azul la 1,4-dihidroxi-5-amino-
-8-isopropilaminoantraquinona,
y preparando tres reveladores distintos con la ayuda de
estos colorantes.

5. Favorece la incorporación en los reveladores de esta invención, de una cantidad de colorante superior al 2 %, preferiblemente entre un 2,5 y 25 %.

Puede hacerse antes o después del revestimiento la incorporación de los colorantes a la materia que envuelve el núcleo ferromagnético de los reveladores de esta invención. Un procedimiento muy ventajoso (por permitir poner cantidades elevadas de colorantes en el producto de revestimiento), consiste en hacer penetrar el colorante por termodifusión, preferiblemente a presión, por ejemplo a una presión de por lo menos 50 kg por cm². Otro procedimiento consiste en revestir los núcleos ferromagnéticos previamente envueltos con el polímero, con una resina o un polímero que contenga el colorante dispersado o en solución. Puede efectuarse este revestimiento por el procedimiento conocido como revestimiento selectivo en dos fases, para ello se agita el polímero que se ha de revestir en un sistema de dos fases, una formada por agua y la otra por una solución del polímero de revestimiento en un disolvente parcialmente miscible en agua; a medida que se añade agua, dicho polímero de revestimiento y que contiene el colorante, se deposita en capas finas sobre el polímero que se ha de revestir que envuelve la partículas ferromagnéticas. También se puede operar por atomización y siguiendo la técnica de capa fluidificada.

10.

15.

20.

25.

5. Siguiendo estos procedimientos se preparan fácilmente los reveladores de esta invención que contienen hasta un 60 % en volumen del polímero alrededor del núcleo magnético, polímero que puede contener del 0,1 al 6% (en peso) de colorante sublimable; el tamaño de las partículas del revelador oscila con preferencia entre 1 a 20 micras por término medio, pudiendo alcanzar el peso de la resina ó polímero un 40 % del peso total de la partícula.

10. Se eligen las partículas magnéticas en función de su tamaño y material empleado, como núcleos de los reveladores de esta invención.

15. Es muy ventajoso adicionar a los reveladores de esta invención un anticestático que impida la aglomeración de partículas y también diversos coadyuvantes, principalmente productos que mantengan las excelentes propiedades reológicas de los reveladores, como las formas coloidales del ácido silícico calentado, que puedan alcanzar un grado de pequeñez del orden de media micra y hasta inferior.

20. Ilustran esta invención los ejemplos no limitativos que siguen. En estos ejemplos las partes y porcentajes se sobrentienden, excepto si se indica lo contrario, en peso y las temperaturas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

25. Se prepara un revelador mezclando 4 partes de acetato de polivinilo y 6 partes de Fe_3O_4 . Siguiendo un método conocido y con la ayuda de una instalación de capa fluidificada, se obtiene un polvo compuesto de partículas de Fe_3O_4 revestidas de polímero, cuyo tamaño medio es de 15 micras. El 99 % de las partículas tiene un diámetro

mayor que 2,5 micras e inferior a 30 micras.

5. Se mezcla este polvo durante dos horas en un aparato TUBULA[®] (W.H. Bachofen, Bâle) con un 2 % de colorante rojo, el 1-amino-4-hidroxi-2, (beta-metoxi)-otiloxiantra quinona en forma de partículas cuyo diámetro medio es de 1 micra. Se somete seguidamente la mezcla así obtenida, a 60°C, durante 10 horas y después se trata en la TUBULA durante dos horas con un 0,5 % de Cab-o-Sil[®] Grad M5 (Cabot Corporation).

10. Se revela una imagen latente obtenida electrofotográficamente sobre un papel fotoconductor con óxido de zinc aplicándole la mezcla pulverulenta descrita anteriormente, con la ayuda de un cepillo magnético.

15. Se fija la imagen revelada de esta forma, calentando poco tiempo (unos segundos a 140°C) lo que da lugar a un reblandecimiento del polímero.

20. Se traslada la imagen así revelada y fijada, a una hoja receptora de 25 micras de espesor por transferencia del colorante rojo en fase de vapor; efectivamente, basta calentar durante 10 segundos a 210°C, el conjunto (formado por el papel con óxido de zinc y la hoja receptora) estando sometido a una presión de 1 g/cm².

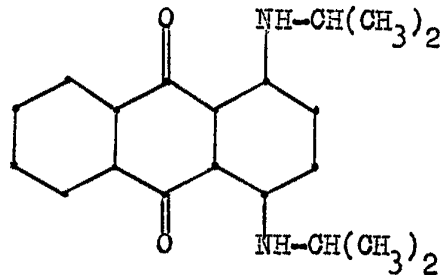
25. Así se transfiere la mayor parte del colorante obteniéndose una reproducción fiel en rojo del original. La imagen roja obtenida es muy fina, presenta un hermoso color y las zonas profundas aparecen sin manchas. No es necesario ninguna operación de fijación posterior.

La densidad óptica es 1,0.

EJEMPLO 2

En un aparato TUBULA y siguiendo la técnica de preparación descrita en el ejemplo 1, se trituran partículas de núcleo magnético revestidas de acetato de polivinilo, con un 3 % del colorante de dispersión azul de fórmula

5.



10.

reducido a partículas cuyo tamaño medio es próximo a una micra. Se calienta la mezcla 16 horas a 60°C., después de enfriarla, se añade a la misma un 0,5 % de un producto absorbente de la humedad, el AEROSIL 972 de DEGUSSA.

15.

Las partículas de polvo preparadas así fluyen libremente y pueden emplearse, como se ha descrito en el ejemplo 1, para revelar una imagen electrostática latente realizada sobre una placa fotoconductora formada por un papel con óxido de zinc. Se obtiene una reproducción azul

20.

del original transfiriendo, por simple calentamiento, el colorante azul del papel a una hoja receptora. La imagen azul que se obtiene es muy fina, como en el ejemplo 1, presenta un color hermoso y las zonas profundas aparecen sin manchas. No es necesaria ninguna operación de fijación

25.

posterior.

En vez del colorante indicado antes, se puede emplear un 3% de 1-amino-4-isopropilaminoquinizarina.

EJEMPLO 3

Se prepara un revelador con dos partes de polia-

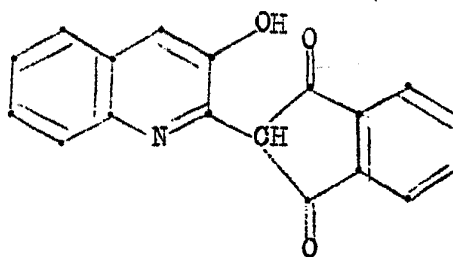
5. midas de bajo peso molecular VERSAMID 930 de GENERAL MILLS, 4 partes de partículas de carbonilo de hierro del tipo 65-G ó SF de dimensión media alrededor de 2,5 micras, y 4 partes de partículas de magnetita (Fe_3O_4) cuyo tamaño medio se halla entre 0,03 y 0,06 micras.

10. Para hacerlo, se disuelve el VERSAMID en una mezcla formada por un 50% de tolueno y 50% de alcohol n-propílico donde se dispersa la magnetita y el carbonilo de hierro en un molino de bolas. Se seca esta dispersión por pulverización y, después de evaporar el disolvente, se obtiene un polvo seco compuesto de partículas formadas por un núcleo de hierro y magnetita revestido de poliamida.

15. Seguidamente se separa la porción de estas partículas cuyos tamaños estén comprendidos en el intervalo deseado, con la ayuda de un tamiz de aire; se retiene alrededor de un 20% del total de partículas. Son partículas que tienen un diámetro medio de 12 micras; el 99,3 % presenta un diámetro mayor que 3 micras y el 99,5 % menor que 30 micras.

20. Se vuelve a dispersar este polvo en una solución acuosa al 1% del antiestático ZEROSTAT [®] p de CIBA-GEIGY para evitar que las partículas del revolador se carguen entre sí por el roce, lo que daría lugar a la aparición de imperfecciones al realizar el revolado de la imagen electrostática.

25. Se añaden a 96 partes de esta dispersión, 4 partes de una dispersión de colorante formadas por 3,7 partes del colorante amarillo de fórmula



5. 8 partes del colorante rojo citado en el ejemplo 1, 5 partes de 1,4-dimetilaminoantraquinona y 5 partes de 1,5-dihidroxi-4,8-diaminoantraquinona bromada, para 200 partes de agua y 0,5 partes de TEEPOL. Después de haberse mezclado todo durante 2 horas, se filtra y se seca 3 horas a 70°C. Se reduce el polvo seco obtenido de este modo, al estado de una pastilla compacta en una prensa (PAUL WEBER, Stuttgart) sometido a una presión de 20 toneladas/cm². En seguida se calientan estas pastillas 16 horas a 70°C., después se trituran en un molino de rotor (FRITSCH, Ida-Oberstein) y se fraccionan según sus tamaños gracias a un dispositivo provisto de tamiz convencional. El tamaño de las partículas de la fracción de polvo retenido es el mismo que el tamaño de la fracción retenida en la división precedente.
10. Seguidamente se mezcla el polvo durante 2 horas con un 5% de AEROSIL[®] 200 de DEGUSSA, Francfort, en un aparato TUBULA.
15. Así se obtiene un revelador cuyas partículas fluyen libremente. Se puede aplicar con la ayuda de un copillete magnético sobre una imagen electrofotográfica latente, a fin de revelar esta última como se ha indicado en el ejemplo 1.
20. Después de fijar la imagen revelada sobre el pa-
- 25.

pol. con óxido de zinc, se transfieren los colorantes contenidos en esta imagen sobre una hoja receptora.

Se obtiene electrofotográficamente la reproducción en negro del original con una densidad óptica máxima de 2,0.

5.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm.

10. 16.831/73 del 30 de noviembre de 1973.

1.- Reveladores electrofotográficos del tipo, que presenta un núcleo magnético revestido de una substancia orgánica, caracterizados por comprender un contenido de colorantes que pasan al estado de vapor, a la presión atmosférica, entre 100 y 220°C., preferiblemente entre 160 y 200°C.

15.

2.- Reveladores según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que su núcleo magnético es granalla u óxido de hierro.

20.

3.- Reveladores según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que sus núcleos magnéticos están revestidos de una resina sintética ó un polímero, con preferencia no fusible a una temperatura inferior a los 150°C.

25.

4.- Reveladores según la reivindicación 3, caracterizados por el hecho de que el polímero de revestimiento es una resina poliamídica.

5.- Reveladores según la reivindicación 3, caracterizados por el hecho de que el polímero de revestimiento

miento es una resina epoxídica.

5. 6.- Reveladores según la reivindicación 3, caracterizados por el hecho de que el polímero de revestimiento es una resina obtenida por eterificación de la celulosa ó de otro polisacárido.

7.- Reveladores según las reivindicaciones 3 a 6, caracterizados por su contenido en colorantes básicos (catiónicos) sublimables.

10. 8.- Reveladores según las reivindicaciones 3 a 6, caracterizados por su contenido en colorantes antraquinónicos sublimables, especialmente colorantes 1,4-diamino-antraquinónicos.

15. 9.- Reveladores según las reivindicaciones 3 a 6, caracterizados por su contenido en colorantes monoazoicos sublimables.

20. 10.- Reveladores según las reivindicaciones 3 a 6, caracterizados por el hecho de que contienen hidroxiquinofalona ó 1-amino-4-hidroxi-2-fenoxi- ó -2-(beta-metoxi-) etiloxi-antraquinona ó 1,4-di-hidroxi-5-amino-8-isopropilaminoantraquinona.

25. 11.- Reveladores electrofotográficos según la reivindicación 7, caracterizados por su contenido en colorantes básicos cuyo anión ha sido reemplazado por un grupo éter, preferiblemente un grupo -O-R en el que R es un radical alifático o aralifático.

12.- Reveladores según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados por el hecho de que tienen la forma de pequeñas esferas de 1 a 10 micras de diámetro.

13.- Reveladores según las reivindicaciones 1

a 11, caracterizados por el hecho de que contienen un anti-estático.

5. 14.- Reveladores según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados por el hecho de que contienen un polvo finísimo de óxido de silicio.

10. 15.- Reveladores según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que el revestimiento de resina o polímero se tinte por termodifusión del colorante a una presión de cinco toneladas por lo menos y a una temperatura de unos 70° C.

16.- Reveladores según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que el revestimiento de resina ó polímero se tinte en un baño clásico de tintura correspondiente al colorante que se ha de aplicar.

15. 17.- Reveladores electrofotográficos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de noviembre de 1974.

20.

p.a. JAIMÉ ISEÁN

p.

Firmado: JOSE L. MCRA