

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES
21
22

NUMERO	460.979
FECHA DE PRESENTACION	22-JULIO-1977

A1

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	710.975	2-8-1976	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	6036	

54 TITULO DE LA INVENCION
" UN METODO DE FORMACION DE UN VIRADOR "

71 SOLICITANTE (S)
XEROX CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Xerox Square, Rochester, New York 14644 - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Edward Vanzo y Robert D. Bayley, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM. -

POOR
QUALITY

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un método de formación de un virador que consiste
en tratar un pigmento para evitar que inhiba la polimeriza-
ción, dispersar el pigmento tratado en un monómero, suspen-
5 der el monómero que contiene el pigmento disperso en una so-
lución acuosa, realizar la polimerización y recuperar el vi-
rador.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a electrofotografía y más
especialmente a materiales reveladores electrostatoográficos,
a su manufactura y uso.

15 La formación y revelado de imágenes sobre la super-
ficie de materiales fotoconductores por medios electrostáti-
cos es muy conocida. El procedimiento xerográfico básico,
descrito por C.F. Carlson en la patente estadounidense núm.
2.297.691, consiste en disponer una carga electrostática uni-
forme sobre una capa aislante fotoconductora, exponer la ca-
pa a una imagen de luces y sombras para disipar la carga de
20 las zonas de la capa expuestas a la luz y revelar la imagen
electrostática latente resultante por deposición sobre la
imagen de un material electroscópico finamente dividido deno-
minado "virador". El virador será normalmente atraído a las
zonas de la capa que retienen una carga, formando así una
25 imagen de virador correspondiente a la imagen electrostáti-
ca latente. Esta imagen de polvo puede ser después transferi-
da a una superficie de soporte tal como un papel. La imagen
transferida puede ser posteriormente fijada permanentemente
sobre la superficie de soporte, por ejemplo por la acción del
30 calor. En lugar de la formación de una imagen latente cargan-
do uniformemente la capa fotoconductora y después exponiendo

1 la capa a una imagen de luces y sombras, puede formarse la
imagen latente cargando directamente la capa en la configu-
ración de la imagen. La imagen en polvo puede ser fijada a
la capa fotoconductoras si se desea eliminar la operación
5 de transferencia de la imagen en polvo. Otros medios fijado-
res adecuados, como tratamiento con disolvente o revesti-
mientos superiores, pueden ser utilizados en lugar de las
operaciones de termofijado anteriores.

10 Se conocen varios métodos para aplicar las partículas
electroscópicas a la imagen electrostática latente que ha de
ser revelada. Un método de revelado, descrito por E.N. Wise
en la patente estadounidense 2.618.552, es conocido como re-
velado "en cascada". En este método, el material revelador
15 constituido por partículas de portador relativamente grandes
con partículas de virador finamente divididas electrostática-
mente adheridas a aquéllas, se transporta y se deja rodar
o caer en cascada a través de la superficie que lleva la ima-
gen latente electrostática. La composición de las partículas
portadoras está seleccionada de manera que cargan triboeléc-
tricamente a las partículas de virador con la polaridad de-
20 seada. A medida que la mezcla cae en cascada o rueda a tra-
vés de la superficie portadora de la imagen, las partículas
de virador son electrostáticamente depositadas y fijadas a la
parte cargada de la imagen latente y no son depositadas so-
25 bre las partes de la imagen no cargadas o de fondo. La mayo-
ría de las partículas de virador accidentalmente depositadas
en el fondo son separadas por el portador rodante, debido
aparentemente a la mayor atracción electrostática entre el
virador y el portador que entre el virador y el fondo descar-
30 gado. El portador y el exceso de virador son después recicla-

1 dos. Esta técnica es extraordinariamente buena para el re-
velado de imágenes lineales.

5 Otro método de revelado de las imágenes electrostáti-
cas es el procedimiento de "cepillo magnético" descrito,
por ejemplo, en la patente estadounidense n° 2.874.063. En
este método, el material revelador que contiene el virador
y partículas de portador magnético son soportados por un
imán. El campo magnético del imán produce la alineación del
portador magnético en una configuración en forma de cepillo.
10 Este "cepillo magnético" se adhiere a la superficie portado-
ra de la imagen electrostática y las partículas de virador
son pasadas desde el cepillo a la imagen latente por atrac-
ción electrostática.

15 Todavía otra técnica para revelar imágenes latentes
electrostáticas es el procedimiento en "nube de polvo" des-
crito, por ejemplo, por C.F. Carlson en la patente estadouni-
dense n° 2.221.776. En este método, se hace pasar junto a
la superficie provista de la imagen electrostática latente
un material revelador constituido por partículas de virador
20 eléctricamente cargadas en un fluido gaseoso. Las partículas
de virador son pasadas por atracción electrostática desde
el gas a la imagen latente. Este procedimiento es especialmen-
te útil en el revelado de tonos continuos.

25 Otros métodos de revelado como el de "contacto", como
el descrito por R.W. Gundlach en la patente estadounidense
3.166.432, pueden ser también utilizados cuando resulten ade-
cuados.

30 Los viradores se han preparado en general mezclando
íntimamente la resina ablandada y el pigmento para formar
una dispersión uniforme, por ejemplo mezclando estos ingre-

1 dientes en un mezclador de caucho o similar y después pulve-
rizando este material para formar partículas pequeñas del
mismo. Más frecuentemente, esta división de la dispersión
de resina y pigmento se realiza por pulverización a chorro
5 del material. Aunque esta técnica de manufactura de virado-
res ha producido algunos excelentes, suele presentar algunos
inconvenientes. Por ejemplo, generalmente produce una gama
bastante amplia de tamaños de partícula en las partículas
de virador. Aunque el tamaño medio de partícula del virador
10 preparado de acuerdo con esta técnica generalmente oscila
entre 5 y 10 micras aproximadamente, no es infrecuente que
se produzcan partículas individuales cuyo tamaño oscila en-
tre submicroscópico y más de 20 micras. Además, se trata de
un procedimiento discontinuo que suele ser lento, costoso,
15 ruidoso y polvoriento. Además, esta técnica de producción
de viradores impone ciertas limitaciones sobre el material
seleccionado para el virador debido a que la dispersión de
resina-pigmento debe ser suficientemente friable para que
pueda ser pulverizada a una velocidad de producción económi-
camente factible. El problema que surge de este requisito es
20 que, cuando la dispersión de resina-pigmento es suficiente-
mente friable para poder ser pulverizada realmente a gran ve-
locidad, suele formar una gama todavía más amplia de tamaños
de partícula durante la pulverización, incluyendo porcentajes
25 relativamente grandes de finos. Además, estos materiales alta-
mente friables frecuentemente están expuestos a posteriores
pulverizaciones cuando se emplean para revelar en los apar-
tos de copias xerográficas. Todos los otros requisitos de los
reveladores o viradores xerográficos, incluidos los requisi-
30 tos de que sean estables en almacenamiento, no aglomerables,

1 que presenten las propiedades triboeléctricas adecuadas para el revelado, que formen buenas imágenes, que no formen películas ni suciedad sobre la placa xerográfica de selenio y que presenten un bajo punto de fusión para ser fundidos
5 por la acción del calor, se acumulan a los requisitos adicionales impuestos por este procedimiento de formación del virador.

Otro método de formación del virador consiste en mezclar un látex acuoso de la resina viradora deseada con un
10 colorante y después secar por atomización este sistema combinado al tamaño de partícula deseado. La operación de secado por atomización consiste en atomizar la mezcla de colorante y látex acuoso en pequeñas gotitas, mezclar éstas con un gas y mantener las gotitas en suspensión en el gas hasta
15 que la evaporación expulsa el líquido de las gotitas y el calor y las fuerzas de tensión superficial hacen que las partículas de resina en cada gotita se unan rodeando al colorante incluido en esa gotita. En el caso más frecuente, en el secado por atomización se emplea aire como gas para la
20 etapa de secado. El gas se calienta para elevar la temperatura de las partículas de resina hasta un punto en el que se unen de manera que las muchas partículas pequeñas que se originan en cualquier gotita formada durante la atomización se unen entre sí para formar una pequeña partícula esférica y dura de virador que atrapa cualquier colorante inicialmente incluido dentro de la gotita. El colorante utilizado puede ser soluble en agua, en cuyo caso puede ser simplemente agregado y disuelto en el látex de resina o puede ser un
25 tinte insoluble en agua, en cuyo caso puede ponerse primero en suspensión acuosa y después agregarse al látex de resina.
30

1 Los viradores secados por atomización no son totalmente sa-
tisfactorios ya que es difícil eliminar por completo todo
el disolvente y el disolvente que permanece en las partícu-
las de virador actúa afectando a las propiedades triboeléc-
5 tricas y contribuye al bloqueo del virador en uso.

En la patente británica 1.319.815 se ha propuesto que
el virador sea preparado directamente a partir del monóme-
ro por polimerización de este último en partículas tamiza-
das de virador que contienen un colorante. Un método de po-
limerización en suspensión para formar partículas de vira-
10 dor está descrito en la patente estadounidense 3.634.251 de
Maeda y colaboradores. El método de la patente británica
consiste en preparar un componente amasado en fase oleosa,
constituído por uno o más monómeros resinosos líquidos, un
15 material colorante, el iniciador de la polimerización y un
estabilizante de la dispersión, inorgánico y finamente divi-
dido, tal como un polvo metálico o una sal inorgánica o un
óxido y un aditivo resinoso polar que es soluble en un monó-
mero. Después de la polimerización en suspensión del monó-
20 mero, si es necesario, se separa el estabilizante de la dis-
persión finamente dividido por disolución en un ácido y las
partículas de polímero se separan de la fase acuosa y se se-
can para producir el virador. Sin embargo, este procedimien-
to no es totalmente satisfactorio ya que requiere una eleva-
25 da proporción de estabilizante inorgánico que tiene que ser
eliminado o que afecta a la calidad del virador. Además,
la eliminación del estabilizante inorgánico añade una etapa
al procedimiento, reduciendo con ello la ventaja de formar
un virador en una sola operación a partir del monómero. En
30 cualquier caso, este procedimiento frecuentemente da lugar

1 a una polimerización incompleta que deja monómero residual
que afecta a las propiedades triboeléctricas, de bloqueo y
fijadoras del virador. Esta polimerización incompleta del
5 monómero se supone que es debida al pigmento que inhibe la
polimerización. El procedimiento de Maeda y colaboradores
también implica la separación del componente inorgánico y
plantea problemas de polimerización incompleta.

También se ha propuesto realizar un procedimiento de
polimerización en suspensión similar al de la patente britá-
10 nica antes citada pero sin hacer uso de estabilizante inorgá-
nico para producir un virador encapsulado. Este procedimiento
se lleva a cabo generalmente mezclando un monómero, un colo-
rante y un iniciador para formar una fase orgánica soluble
15 en aceite; dispersar esta fase soluble en aceite con un tama-
ño controlado entre 5 y 20 micras en una fase acuosa, emplean-
do un agente suspensor, por ejemplo alcohol polivinílico; po-
limerizar, empleando técnicas convencionales de polimeriza-
ción en suspensión; introducir un segundo monómero que se
20 deja difundir en el primer polímero y que, consiguientemente,
hincha al polímero; introducir un iniciador soluble en agua
y calentar esta mezcla de reacción para efectuar la polime-
rización del segundo monómero y formar el virador deseado.
Se ha encontrado que el segundo iniciador, el iniciador so-
25 luble en agua, genera un radical libre que ataca la superfi-
cie de la partícula hinchada de polímero y provoca la poli-
merización en la superficie por reacción con el monómero que
se encuentra en dicha superficie, disminuyendo con ello la
concentración de monómero y produciendo por difusión el trans-
30 porte de monómero a la superficie. Se ha hallado que este pro-

1 cedimiento es auto-extinguible cuando la cantidad total de
monómero sorbido ha sido convertida en polímero en la super-
ficie, formando así un virador encapsulado. Sin embargo,
5 aunque este procedimiento puede ser utilizado para produ-
cir viradores encapsulados, todavía no constituye un método
aceptable para la producción de viradores no encapsulados
y que puedan resistir a la abrasión, a las tensiones y a
las variaciones de humedad a las cuales están sometidos los
10 viradores en los sistemas reveladores normales.

15 Un método de producción de pequeñas partículas de me-
tacrilato de metilo está descrito en la patente estadouniden-
se 2.701.245 de Lynn. Este procedimiento utiliza grandes can-
tidades de agente humectante, un periodo de mezclado corto
para dividir el monómero y no agitar durante la polimeriza-
ción. Sin embargo, este procedimiento no produce perlas colo-
readas y la gran cantidad de agentes humectantes requerida
contiene impurezas indeseables en los viradores y además pre-
senta una amplia gama de tamaños de partícula.

20 Un artículo en Journal of Applied Polymer Science, vo-
lumen 16, pág. 1867 y 1868 (1972) señala que la polimeriza-
ción de polímeros de pequeño tamaño de partícula puede rea-
lizarse después de dividir mediante agitación a gran veloci-
dad con un agitador de paletas. Sin embargo, el artículo in-
dica que el control de la granulometría es difícil y no tra-
25 ta de las complicaciones causadas por la introducción del
colorante en el sistema.

30 Como puede verse, prevalece la necesidad de un proce-
dimiento de producción de viradores que no implique exten-
sas operaciones de procesado como formación del polímero,
adición del colorante, mezclado y formación de partículas.

1 Continúa existiendo la necesidad de un procedimiento que
produzca partículas de virador directamente a partir del
monómero, que presenten buenas propiedades triboeléctricas,
resistencia a la abrasión, resistencia al bloqueo y capaci-
5 dad de carga del colorante. Como los métodos de formación
anteriores son deficientes en uno o más de los aspectos ci-
tados, existe la continua necesidad de un método mejorado
de formación de viradores para uso en el revelado electrofo-
tográfico.

10 COMPENDIO DE LA INVENCION

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcio-
nar un virador que resuelva todas las deficiencias antes
citadas.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar un méto-
do de producción de un virador que resuelva las deficiencias
antes citadas en los procedimientos de producción de viradores.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar
un virador de propiedades estables.

20 Otro objeto más de esta invención es proporcionar un
método de polimerización directa de viradores coloreados.

Otro objeto de esta invención es evitar la inhibición
de la polimerización por los colorantes del virador.

25 Otro objeto de esta invención es proporcionar un pro-
cedimiento de producción de un virador a bajo precio de
coste.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar
un método de revestimiento de pigmentos para impedir la inter-
acción con el monómero durante la polimerización para formar
viradores.

30 Un objeto adicional de esta invención es permitir el

1 uso de menos carbono en una partícula de virador.

Otro objeto es proporcionar un método de polimerización de un monómero pigmentado.

5 Estos y otros objetos de esta invención se consiguen, en general, mediante un procedimiento para el tratamiento de recubrimiento de pigmentos antes de su introducción en sistemas de monómeros formadores de viradores. Este recubrimiento sirve para evitar la interferencia y la inhibición de la polimerización que producen los pigmentos cuando se
10 introducen en sistemas monoméricos. Se ha encontrado que el tratamiento del negro de humo mediante silanos activos es un método especialmente interesante para encamisar un pigmento virador para uso en un sistema formador de viradores.

15 El procedimiento de formación de viradores de la invención se lleva a cabo en un caso mediante el uso de un monómero estirénico al que se agrega peróxido de lauroilo y negro de humo Molacco-H que ha sido tratado con un agente dispersante silánico activo tal como trietoxisilano, que es un silano reactivo. Las partículas de carbono son recubiertas con el silano por suspensión del carbono en agua, seguida de adición de trietoxisilano ("Siliclad", Clay Adams
20 Division of Becton Dickinson C.). La mezcla de silano y carbono se agita para permitir que el silano forme una capa sobre la superficie de las partículas de carbono. El carbono tratado (recubierto) se dispersa en un monómero estirénico con peróxido de lauroilo y se suspende en un medio acuoso
25 a medida que se realiza la polimerización. Una vez completada la polimerización, se recuperan las partículas y se ha encontrado que son adecuadas para uso como materiales viradores sin ningún nuevo tratamiento.
30

1 En el procedimiento de formación de viradores de esta
invencción puede utilizarse cualquier material polimérico que
pueda formarse por polimerización en dispersión y que tenga
un punto de fusión dentro del intervalo adecuado para uso
5 como virador. Las unidades monoméricas típicas que pueden
emplearse para formar polímeros son: estireno, p-cloroesti-
reno; vinilnaftaleno; monoolefinas etilénicamente insatura-
das como etileno, propileno, butileno, isobutileno y simi-
10 lares; ésteres vinílicos como cloruro de vinilo, bromuro
de vinilo, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, propiona-
to de vinilo, benzoato de vinilo, butirato de vinilo y si-
milares; ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos α -me-
tilénicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo,
15 acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de
dodecilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-cloroetilo,
acrilato de fenilo, α -cloroacrilato de metilo, metacrilato
de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y
similares; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida,
20 éteres vinílicos como éter vinilmetílico, éter vinilisobutí-
lico, éter viniletílico y similares; vinilcetonas como vi-
nilmetilcetona, vinilhexilcetona, metilisopropenilcetona,
y similares; haluros de vinilideno como cloruro de vinili-
deno, clorofluoruro de vinilideno y similares y compuestos
N-vinílicos como N-vinilpirrol, N-vinilcarbazol, N-vinilin-
25 dol, N-vinilpirrolidona y similares y mezclas de los mismos.
En general, las resinas vinílicas adecuadas empleadas en el
virador tienen un peso molecular promedio en peso compren-
dido entre 3000 y 500.000 aproximadamente.

30 Las resinas viradoras que contienen un porcentaje re-
lativamente elevado de resinas estirénicas son las prefe-

1 ridas típicamente. Se prefiere la presencia de una resina
estirénica porque se consigue un mayor grado de definición
de la imagen con una cantidad dada de material aditivo.
Además, se obtienen imágenes más densas cuando hay presente
5 en el virador como mínimo alrededor del 25 % en peso, cal-
culado sobre el peso total de la resina en el virador, de
una resina estilénica. La resina estilénica puede ser un ho-
mopolímero de estireno o de homólogos estilénicos o copolíme-
ros de estireno con otros grupos monoméricos que contienen
10 un solo grupo metileno unido a un átomo de carbono por un
doble enlace. Así, son materiales monoméricos típicos que
pueden ser copolimerizados con el estireno por polimeriza-
ción por adición los siguientes: p-cloroestireno; vinilnafta
leno; monoolefinas etilénicamente insaturadas como etileno,
15 propileno, butileno, isobutileno y similares; ésteres viníli-
cos como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de
vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato
de vinilo, butirato de vinilo y similares; ésteres de ácidos
monocarboxílicos alifáticos α -metilénicos como acrilato de
20 metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de
isobutilo, acrilato de dodecilo, acrilato de n-octilo, acri-
lato de 2-cloroetilo, acrilato de fenilo, α -cloroacrilato de
metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, meta-
crlato de butilo y similares; acrilonitrilo, metacrilonitri-
25 lo, acrilamida, éteres vinílicos como vinilmetiléter, vinil-
isobutiléter, viniletiléter y similares; vinilcetonas como
vinilmetilcetona, vinilhexilcetona, metilisoprenilcetona y
similares; haluros de vinilideno como cloruro de vinilideno,
clorofluoruro de vinilideno y similares; y compuestos N-viní-
30 licos como N-vinilpirrol, N-vinilcarbazol, N-vinilindol, N-vi

1 nilpirrolidona y similares; y mezclas de los mismos. Las re-
sinas estirénicas también pueden formarse por polimeriza-
ción de mezclas de dos o más de estos materiales monomé-
ricos insaturados con un monómero estirénico. La expresión
5 "polimerización por adición" pretende incluir las técnicas
de polimerización conocidas, tales como los procesos de po-
limerización por radicales, aniónicos y catiónicos. Se ha
encontrado que los monómeros formadores de poliestireno y
copolímeros de estireno y metacrilato de n-butilo son espe-
10 cialmente adecuados para el proceso de polimerización de
esta invención ya que producen buenos rendimientos de monóme-
ros completamente polimerizados que son adecuados para uso
como materiales viradores porque poseen buenas propiedades
triboeléctricas y de fusión.

15 En el procedimiento de esta invención puede utilizar-
se cualquier pigmento adecuado. Un pigmento en general debe
ser capaz de dispersarse en un polímero, ser insoluble si se
utiliza agua en el proceso de encamisado y producir colores
20 intensos, claros y permanentes cuando se utilizan en los
viradores. Son típicos de estos pigmentos las ftalocianinas,
los litoles y el toluideno. Son típicos de los pigmentos de
ftalocianina la ftalocianina de cobre, monocloro-ftalociani-
na de cobre, hexadecacloro-ftalocianina de cobre, ftalocia-
nina exenta de metales, monocloro-ftalocianina exenta de me-
25 tales y hexadecacloro-ftalocianinas exentas de metales; pig-
mentos de tina antraquinónicos tales como: amarillo de tina
6 GL CI 1127, amarillo de quinona 18-1, indantrona CI 1106,
pirantrona CI 1096; pirantronas bromadas: dibromopirantrona,
naranja brillante de tina RK, marrón de antrimida CI 1151,
30 verde de dibenzantrona CI 1101, amarillo de flavantrona CI

1 1118; pigmentos de tioíndigo tales como: rojo y rosa de
tioíndigo FF; pigmentos azo tales como: rojo de toluidina
CI 69 y amarillo hansa y pigmentos metalizados como amari-
5 llo azo (oro verde) y rojo permanente. Se ha encontrado que
el negro de humo es un colorante preferido ya que es barato,
puede ser completamente recubierto y proporciona intensas
imágenes negras a cargas relativamente bajas de colorante.
El negro de humo puede ser cualquiera de los tipos conocidos
tales como negro channel o negro de horno. Se prefiere el
10 negro de horno debido a que es más barato. El negro de humo
contiene comúnmente radicales libres y estructuras quinoides
sobre la superficie que son centros químicamente activos. La
cantidad de negro de humo necesaria en el virador está com-
prendida típicamente entre 1 y 20 % aproximadamente. Se ha
15 encontrado que una carga entre 5 y 10 % aproximadamente en
el virador es adecuada para el procedimiento de esta in-
vención.

En la invención puede utilizarse cualquier material
reactivo que permita el recubrimiento de los pigmentos para
20 evitar la inhibición o la reacción con el monómero durante
la polimerización. Son típicos de estos materiales los monó-
meros solubles en agua que precipitan sobre el negro de hu-
mo u otros pigmentos, tales como el ácido poliacrílico neu-
25 tralizado y los silanos reactivos como los copolímeros de
aminosilicato-organosilano. El acrilonitrilo monómero ha re-
sultado un monómero soluble en agua adecuado que precipita
sobre el carbono. Los silanos reactivos de los tipos emulsio-
nables o solubles en agua son adecuados para el proceso de re-
30 cubrimiento. Son típicos de los silanos organofuncionales ade-
cuados los silanos con función amino, los silanos con función

1 metacrilato, los silanos con función epóxido, los silanos
con función poliamino, los silanos con función mercapto, los
silanos con función vinilo y los silanos con función cloro-
alquilo; son típicos de los alcoxisilanos adecuados el metil-
5 trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metilfenildimetoxisi-
lano y difenildimetoxisilano y como silazano típico adecua-
do podemos citar el hexametildisilazano.

Un silano preferido es el trietoxisilano,
($C_{18}-Si(C_2H_5O)_3$) vendido como "Siliclad" por la Clay Adams
10 Division of Becton Dickinson and Company, que produce un
buen recubrimiento polimérico sobre el negro de humo que
evita las reacciones hidrofílicas y de otros tipos.

El agente recubridor utilizado se emplea en cualquier
cantidad que proporcione un recubrimiento sobre el pigmento
15 suficiente para evitar que el pigmento inhiba las propieda-
des triboeléctricas del virador y suficiente para controlar
las propiedades hidrofílicas del pigmento. En general, el
agente recubridor se utiliza en una cantidad que es la míni-
ma que producirá un recubrimiento completo ya que esto man-
20 tiene en valores bajos el precio de coste y el tiempo de
recubrimiento. Típicamente, puede utilizarse una cantidad
de agente recubridor de alrededor de 0,05 a 10 % del peso
del pigmento. Se ha encontrado que una proporción adecuada
es alrededor de 0,1 a 4 % del peso del pigmento. Una propor-
25 ción preferida en el caso del trietoxisilano es alrededor
de 0,3 a 1 % para cubrir completamente a bajo precio. El
recubrimiento superficial formado sobre las partículas de
carbono generalmente está constituido por silanos precipita-
dos y silanos que han reaccionado con los grupos de la su-
30 perficie del carbono tales como las estructuras quinoideas.

1 En general es conveniente utilizar un agente estabi-
lizante distinto del monómero propiamente dicho en la so-
lución. Este agente favorece la formación de partículas que
permanecerán dispersas en el agua durante la polimerización.
5 Durante la polimerización, las partículas pasan por fases
pegajosas donde presentan una gran tendencia a aglomerarse.
Puede utilizarse cualquier agente estabilizante adecuado. Son
típicos de estos estabilizantes los estabilizantes polimé-
ricos solubles en agua, iónicos y no iónicos, tales como me-
10 tilcelulosa, etilcelulosa, sal sódica de carboximetilcelulo-
sa, ácidos poliacrílicos y sus sales, alcohol polivinílico,
gelatinas, almidones, gomas, alginatos, zeína y caseína. Son
agentes estabilizantes adecuados el ácido poliacrílico, áci-
do polimetacrílico, poliacrilamida y óxido de polietileno.
15 Los agentes estabilizantes preferidos para esta invención
son los copolímeros de bloque de óxido de polietileno-poli-
propileno y el alcohol polivinílico, que forman una buena
suspensión a concentraciones pequeñas y un estrecho interva-
lo de tamaños de partícula. El estabilizante se agrega gene-
20 ralmente en una proporción basada en la cantidad de agua. Es
adecuada una proporción de alrededor de 0,2 a 5 % en peso
de estabilizante a agua. Se prefiere una proporción de alrede-
dor de 0,2 a 1,5 % para obtener una buena suspensión a bajo
coste y bajas impurezas en el virador. Una cantidad óptima
25 para uso en la formación de viradores es alrededor de 0,75
a 1 % para obtener materiales de bajo precio de coste y una
estrecha distribución de tamaños. El alcohol polivinílico
preferido contiene alrededor de 1 a 20 moles por ciento de
grupos poli(acetato de vinilo). La cantidad óptima de poli-
30 (acetato de vinilo) es alrededor de 16 moles por ciento para

1 obtener una buena dispersión a baja concentración y un es-
trecho intervalo de tamaños de partícula. El peso molecular
de los alcoholes polivinílicos adecuados está comprendido
aproximadamente entre 10.000 y 125.000 de peso molecular
5 promedio en número. Un alcohol polivinílico preferido es el
Monsanto 20-60, con un peso molecular promedio en peso de
90.000 aproximadamente. Los copolímeros de bloque de óxido
de polietileno-polipropileno (PEO-PPO) preferidos contienen
alrededor de 40 a 80 % en peso de óxido de etileno. Los pe-
10 sos moleculares adecuados del copolímero de bloque (PEO-PPO)
están comprendidos aproximadamente entre 3000 y 27.000 de
peso molecular promedio en peso. Una gama preferida de pesos
moleculares está comprendida aproximadamente entre 10.000 y
15.000 de promedio en peso para obtener una buena dispersión
a baja concentración.

La dispersión del pigmento conteniendo el monómero
puede realizarse en cualquier tipo adecuado de mezcladora
que produzca partículas de virador con una distribución estre-
cha de tamaños, en suspensión estable, en menos de unos 3 mi-
20 nutos. La mezcladora puede ser del tipo discontinuo o en lí-
nea. Son adecuadas para el procedimiento de esta invención
las mezcladoras ultrasónicas del tipo de lengüeta como las
mezcladoras Dispersionic y las mezcladoras de paletas. Un tipo
preferido de mezcladora para el procedimiento es la mezclado-
25 ra del tipo de rotor-estator como la Polytron en la que un
elemento es estacionario y el otro gira en estrecha toleran-
cia con aquél, mientras que el líquido es pasado a través de
las aperturas del elemento estático. La velocidad de rotación
es generalmente superior a unas 3000 rpm. El grado de ciza-
30 llamiento debe ser superior a 10^3 segundos⁻¹. Un agitador de

1 turbina axial que comprende una serie de discos y paletas
es el otro tipo preferido de mezcladora. Las mezcladoras de
turbina axial forman dispersiones estables de estrecha dis-
tribución de tamaños de partícula a velocidades comprendi-
5 das aproximadamente entre 200 y 3000 rpm.

En el procedimiento de esta invención puede utilizar-
se cualquier catalizador o iniciador que sea compatible con
el monómero particular utilizado. Son iniciadores típicos
para la polimerización los iniciadores de peróxido y azo.
10 Entre los adecuados para uso en el procedimiento de esta in-
vención están el azo-bis(2-metilpropionitrilo) y peróxido de
lauroilo, que producen una polimerización completa sin dejar
materiales residuales perjudiciales ni requerir elevadas tem-
peraturas o presiones. El iniciador puede ser agregado al mo-
15 nómero durante la dispersión del negro de humo o puede ser
mezclado después de la dispersión del negro de humo.

Se prefiere que el iniciador de la polimerización,
el negro de humo tratado y el monómero sean mezclados con
agitación de alto grado de cizallamiento para producir una
20 dispersión estable del negro de humo en el monómero. El car-
bono en dispersión estable se separa en partículas de tamaño
submicroscópico distribuidas uniformemente por todo el monó-
mero. La mezcla puede ser calentada durante la dispersión.
En general, el iniciador se utiliza en la cantidad neces-
25 aria para conseguir la polimerización completa sin desperdiciar
iniciador. Se ha encontrado adecuada una cantidad de alrededor
del 2 al 10 % en peso de iniciador, con respecto al monómero.
Unos límites preferidos son alrededor de 2 a 5 % en peso de
30 iniciador con respecto al monómero, para obtener una polime-
rización completa sin desperdicios, a bajo precio de coste.

1 La cantidad óptima en el caso del peróxido de lauroilo con
sistemas monoméricos estirénicos es alrededor del 2 % ya que
así se obtiene una polimerización completa a bajo coste y
se obtienen buenas propiedades del virador.

5 En el virador de esta invención puede utilizarse
cualquier portador adecuado para formar un revelador. Los
materiales portadores adecuados, recubiertos y no recubier-
tos, para el revelado en cascada y con cepillo magnético,
son conocidos en la técnica. Las partículas portadoras pueden
10 ser eléctricamente conductoras, aislantes, magnéticas o no
magnéticas, siempre que adquieran una carga de polaridad
opuesta a la de las partículas de virador cuando se ponen
en estrecho contacto con estas últimas, de manera que las
partículas de virador se adhieran a las partículas de por-
15 tador y las rodeen. Cuando se desea una reproducción positiva
de una imagen electrostática, se selecciona la partícula de
portador de manera que las partículas de virador adquieran
una carga con una polaridad opuesta a la de la imagen latente
electrostática. Alternativamente, si se desea una reproduc-
20 ción invertida de la imagen electrostática, los portadores
se seleccionan de manera que las partículas de virador adque-
ran una carga con la misma polaridad que la de la imagen
electrostática. Así, los materiales para las partículas por-
tadoras se seleccionan de acuerdo con sus propiedades tribo-
25 eléctricas con respecto al virador electroscópico, de manera
que cuando se mezclan o se ponen en contacto mútuo, un compo-
nente del revelador esté cargado positivamente si el otro com-
ponente está debajo del primero en la serie triboeléctrica y
negativamente si el otro componente está encima del primero
30 en la serie triboeléctrica. Los portadores típicos son el

1
5
10
15
20
25
30

cloruro sódico, cloruro amónico, cloruro de aluminio y potasio, sal de Rochelle, nitrato sódico, nitrato de aluminio, clorato potásico, circonio granulado, silicio granulado, metacrilato de metilo, vidrio, acero, níquel, hierro, ferritas, materiales ferromagnéticos, dióxido de silicio y similares. Los portadores pueden emplearse con o sin recubrimiento. Muchos de los portadores anteriores y típicos están descritos por L.E. Walkup en la patente estadounidense número 2.618.551; L.E. Walkup y colaboradores en la patente estadounidense n° 2.638.416; E.N. Wise en la patente estadounidense n° 2.618.552; R.J. Hagenbach y colaboradores en la patente estadounidense n° 3.591.503 y 3.533.835 y B.J. Jacknow y colaboradores en la patente estadounidense n° 3.526.533. Los portadores adecuados para uso con los viradores de esta invención son el grano de níquel, las ferritas recubiertas y el acero recubierto de terpolímero metílico. El grano de níquel es una partícula de níquel nodular descrita en la patente estadounidense 3.767.568, con una superficie granulada. El portador de acero recubierto de terpolímero metílico es un núcleo de acero recubierto con una composición como la del Ejemplo 13 de la patente estadounidense 3.526.533. Es adecuado un diámetro final de la partícula portadora recubierta entre 50 y 1000 micras aproximadamente, porque entonces las partículas portadoras poseen una densidad y una inercia suficientes para evitar la adherencia a las imágenes electrostáticas durante el proceso de revelado en cascada. Generalmente se prefiere una gama de alrededor de 75 a 400 micras para obtener imágenes nítidas y claras. La adherencia de las perlas portadoras a las superficies del tambor xerográfico es indeseable debido a la formación de profundas rayaduras so-

1 bre la superficie durante las operaciones de transferencia
de la imagen y limpieza del tambor, especialmente cuando la
limpieza se realiza con un limpiador de gasa como la gasa
descrita por W.P. Graff, Jr. y colaboradores en la patente
5 estadounidense 3.186.838. También se borra el impreso cuando
las perlas de portador se adhieren a las superficies de ima-
gen electrostatográfica.

REALIZACIONES PREFERIDAS

10 Los siguientes ejemplos definen, describen y comparan
métodos de preparación de reveladores de esta invención y de
utilización de los mismos en aplicaciones electrofotográfi-
cas. Las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación
en contrario.

EJEMPLO 1

15 A 100 g de estireno se agregan 5 g de peróxido de
lauroilo que se mezclan hasta que se disuelven. A esta mez-
cla se añaden 7 g de un negro de humo recubierto, Molacco-H,
que ha sido tratado con trietoxisilano, Siliclad, en una so-
lución al 2 % con agua en un vaso de precipitados durante
20 unos 5 minutos para evitar la interferencia con la polimeri-
zación. Esta mezcla se calienta mezclándola en una mezclado-
ra Waring a 70°C durante 5 minutos para obtener una buena
dispersión del negro de humo en la mezcla monomérica. La mez-
cla monomérica pigmentada se vierte después en una mezclado-
25 ra Waring provista de una cabeza mezcladora Polytron; junto
con 500 cc de una solución acuosa al 1,25 % de alcohol poli-
vinílico. La mezcla bifásica se agita después a unas 3000 rpm
durante unos 30 segundos para producir una dispersión de go-
titas pigmentadas con un tamaño medio de 12 micras.

30 La dispersión de tamaño especificado se transfiere

1 a la vasija de un reactor formado por un matraz de fondo
redondo de 1000 ml, equipado con un agitador de paletas.
Con una velocidad de agitación de 60 a 80 rpm, se calienta
el matraz a 70°C y se controla a esa temperatura mediante
5 un baño de agua a temperatura constante.

El progreso de la polimerización es seguido inyectan-
do muestras a diversos intervalos de tiempo en un cromató-
grafo de permeación de gel. Así se determina la velocidad
de desaparición del monómero y del catalizador. Al cabo
10 de 6 horas la polimerización es completa y la suspensión de
partículas pigmentadas con un tamaño de 12 micras se vierte
en 3 litros de agua fría. La suspensión diluída resultante
se centrifuga durante 15 minutos a 1000 rpm en una centrífuga
del tipo de cubeta. Se decanta el líquido que sobrenada,
15 constituido por el alcohol polivinílico diluído, se agrega
agua limpia y la mezcla se sacude durante 5 minutos para dis-
persar las partículas. Este proceso de lavado se repite tres
veces. Después del lavado final, la suspensión sedimentada
se vierte en una bandeja de acero inoxidable y se deja secar
20 al aire. La torta resultante es muy friable y puede ser des-
menuzada en partículas individuales volteándola en un molino
de rodillos. Las partículas tienen un tamaño medio compren-
dido entre 8 y 12 micras aproximadamente. Las partículas
divididas se utilizan en un procesador Modelo D y se encuen-
25 tra que producen buenas imágenes.

EJEMPLO 2

En una mezcladora Waring se mezclan 100 partes de mo-
nómero constituido por estireno y metacrilato de n-butilo en
una relación 65:35, 10 partes de negro de humo tratado como
30 en el Ejemplo 1, 1 parte de etilcelulosa y 2 partes de azo-

1 bis-isobutironitrilo, para formar un negro de humo bien dis-
persado. Esta mezcla se agrega a 500 partes de una solución
de alcohol polivinílico al 0,5 % en una mezcladora Waring
5 provista de una cabeza mezcladora Polytron. La mezcla se
agita a unas 3000 rpm durante 30 segundos para dispersar la
fase monomérica pigmentada en la fase acuosa. La dispersión
resultante se estabiliza más mediante la adición de una so-
lución de alcohol polivinílico al 5 % en cantidad suficien-
te para dar una concentración del 2,6 % de alcohol poliviní-
10 lico. Después la dispersión estabilizada se transfiere a un
matraz de polimerización de 1000 ml equipado con una purga
de argon y un agitador de paletas y se calienta a 65°C mien-
tras se agita a 60 rpm. Al cabo de 8 horas, la dispersión po-
limérica resultante se enfría vertiéndola en 3 litros de
15 agua fría. Las partículas se recuperan por sedimentación y
están constituidas por esferas uniformemente negras, con un
diámetro medio de partícula de 10 micras. Estas partículas
utilizadas en un procesador Modelo D producen imágenes de
buena calidad.

EJEMPLO 3

Como control, se repite el procedimiento del Ejemplo
1 a excepción de que el negro de humo no es tratado con
Siliclad. Las partículas formadas no presentan buenas pro-
piedades xerográficas ya que están incompletamente polimeriza-
25 das y son pegajosas.

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de
que en lugar del Siliclad se utiliza el silano reactivo DC-Z-
6020 de Dow Corning. Se encuentra que se produce un virador
30 con buenas propiedades xerográficas.

1

EJEMPLO 5

Se lleva a cabo el procedimiento del Ejemplo 2, operaciones 7 y 8 de la patente británica 1.319.815, que se incorpora aquí por referencia, utilizando el negro de humo Molacco-H que ha sido recubierto de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, en lugar del negro de humo Asahi n° 35 de dicha patente. Se encuentra que el virador recuperado está completamente polimerizado, presenta buenas propiedades de copia y no es propenso a bloquearse.

5

10

EJEMPLO 6

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que se emplea alrededor de 2,5 % en peso de acrilonitrilo monomérico en lugar del trietoxisilano. El virador presenta buenas propiedades triboeléctricas, no es propenso a bloquearse y está completamente polimerizado.

15

EJEMPLO 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que se emplea alrededor del 3 % en peso de hexametildisilazano en lugar del dietoxisilano. El virador está completamente polimerizado y presenta buenas propiedades triboeléctricas.

20

EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que la dispersión de negro de humo tratado y monómero se transfiere directamente a la vasija del reactor. Esta última contiene alrededor de 600 cc de una solución al 1,5 % en peso de Pluronic F-127, un copolímero de bloque de óxido de polietileno-polipropileno 70/30. Las paletas se hacen girar a unas 800 rpm durante 5 minutos y después se disminuye su velocidad hasta unos 85 rpm para la polimerización. Las par-

25

30

1 tículas presentan unos tamaños comprendidos entre 5 y 85 micras aproximadamente. Las partículas desarrollan buenas imágenes cuando se utilizan en un procesador Modelo D. Las partículas están completamente polimerizadas.

5

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 empleando Monsanto 20-60, un alcohol polivinílico con un peso molecular promedio en peso de 90.000 aproximadamente, con unos 16 moles por ciento de grupos poli(acetato de vinilo), en lugar del alcohol polivinílico del Ejemplo 1. El virador presenta excelentes propiedades xerográficas.

10

EJEMPLOS 10 y 11

Se repite el procedimiento de los Ejemplos 1 y 6, empleando alrededor de 2 % de metiltrimetoxisilano en lugar de los silanos reactivos de estos ejemplos. Se encuentra que las partículas están completamente polimerizadas y sus propiedades xerográficas son satisfactorias.

15

EJEMPLOS 12-14

Se repiten los Ejemplos 1, 2 y 8, empleando alrededor de 1 % en peso de difenildimetoxisilano en lugar de los silanos reactivos de los Ejemplos 1, 2 y 8. Los viradores producidos presentan buenas propiedades y están completamente polimerizados.

20

Aunque en los procedimientos ilustrativos anteriores para la formación del virador de esta invención se han indicado materiales y condiciones específicas, se dan simplemente a título ilustrativo. Pueden emplearse en los ejemplos otros sustituyentes y procedimientos como los citados anteriormente, con resultados similares. Además de las operaciones utilizadas para preparar el virador de esta invención,

25

30

1 si se desea pueden utilizarse otras operaciones o modifica-
ciones. Además, pueden incorporarse otros materiales al vira-
dor de la invención que aumenten, sinergicen o afecten de-
seablemente de alguna otra forma a las propiedades de estos
5 materiales para la presente aplicación. Por ejemplo, pueden
agregarse a la superficie de las partículas aditivos que
aumenten la resistencia a la absorción de humedad o que co-
municquen propiedades triboeléctricas.

10 Otras modificaciones de esta invención serán eviden-
tes a los expertos en este campo mediante la lectura de esta
memoria. Por ejemplo, pueden utilizarse pigmentos magnéticos
en el procedimiento si se desea producir un virador magnéti-
co. Además, si se desea un virador para uso en procedimien-
tos de revelado distintos del magnético o en cascada, el tama-
15 ño de partícula debe ser regulado a un valor más pequeño, por
ejemplo de 1 a 5 micras, para uso en los procesos de revela-
do en nube de polvo. Los viradores producidos por el procedi-
miento del Ejemplo 8 pueden ser clasificados dentro de la
gama preferida de tamaños para dar mejores resultados en las
20 copadoras comerciales.

Si se desea, puede utilizarse cualquier agente de
transferencia de cadenas o agente reticulante adecuado en
esta invención para modificar el virador polimérico y obte-
ner propiedades especialmente deseables. Son agentes reticu-
25 lantes típicos de la invención los compuestos divinílicos
aromáticos como divinilbenceno, divinilnaftaleno o sus deri-
vados; ésteres dietilencarboxílicos como metacrilato de dieti-
lenglicol, acrilato de dietilenglicol; cualquier otro compues-
to divinílico como sulfuro de divinilo o divinilsulfona pro-
30 vistos de tres o más radicales vinilo; o mezclas de los com-

1 puestos anteriores. Los agentes de transferencia de cadena
actúan controlando el peso molecular por inhibición del
crecimiento de la cadena. Son típicos de los agentes de
transferencia de cadena de esta invención los mercaptanos,
5 como laurilmercaptano, fenilmercaptano, butilmercaptano y
dodecilmercaptano o los hidrocarburos halogenados como te-
tra-cloruro de carbono o tetrabromuro de carbono. También
son ejemplos de materiales eficaces cuando se utilizan en
proporción mucho mayor como disolventes del monómero vi-
10 nilico los compuestos aromáticos sustituidos tales como
tolueno o isopropilbenceno o los ácidos grasos sustituidos
como ácido tricloroacético o ácido tribromoacético. También
son ejemplos de materiales que pueden ser agregados como
monómero a incorporar al polímero resultante y controlar
15 simultáneamente el peso molecular, las monoolefinas etilé-
nicamente insaturadas con radicales como propileno o iso-
butileno y los compuestos alílicos como alilbenceno, ace-
tato de alilo o cloruro de alilideno.

20 En resumen, la Patente de Invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Un método de formación de un virador que
comprende una partícula polimérica generalmente esférica
con un pigmento recubierto uniformemente disperso en ella,
cuyo procedimiento se caracteriza porque consiste en tra-
tar un pigmento para evitar que inhiba la polimerización,
dispersar el pigmento tratado en un monómero, suspender
el monómero que contiene el pigmento disperso en una solu-
ción acuosa, realizar la polimerización y recuperar el vi-
30 rador.

1

2.- Un método según la reivindicación 1, donde se utiliza un agente estabilizante para favorecer la dispersión del monómero en la solución acuosa.

5

3.- Un método según la reivindicación 1, donde dicho pigmento es negro de humo.

4.- Un método según la reivindicación 1, donde el tratamiento se realiza con un silano reactivo para formar un recubrimiento.

10

5.- Un método según la reivindicación 4, donde el silano reactivo es el trietoxisilano.

6.- Un método según la reivindicación 1, donde la polimerización es sustancialmente completa.

7.- Un método según la reivindicación 2, donde el agente estabilizante es el alcohol polivinílico.

15

8.- Un método según la reivindicación 1, donde se utiliza peróxido de lauroilo como iniciador de la polimerización.

9.- Un método según la reivindicación 1, donde se utiliza un iniciador azo de la polimerización

20

10.- Un método según la reivindicación 1, donde las partículas de virador recuperadas tienen un tamaño medio de partícula de 12 micras aproximadamente.

11.- Un método según la reivindicación 1, donde la polimerización es completa en unas 6 horas.

25

12.- Un método según la reivindicación 1, donde el tratamiento del pigmento consiste en suspenderlo en una solución de agua y un monómero reactivo soluble en agua.

13.- Un método según la reivindicación 12, donde el monómero reactivo comprende un silano reactivo.

30

14.- Un método según la reivindicación 13, donde

1 dicho silano está seleccionado entre el grupo formado por silanos organofuncionales, alcoxisilanos y silazanos.

15.- Un método según la reivindicación 12, donde el monómero reactivo comprende un acrilonitrilo monómero.

5 16.- Un método según la reivindicación 1, donde el tratamiento del pigmento consiste en formar un recubrimiento sobre el mismo.

10 17.- Un método según la reivindicación 12, donde el monómero se encuentra en una proporción de aproximadamente 0,1 a 4 % del peso del pigmento.

15 18.- Un método según la reivindicación 1, donde el pigmento tratado, el monómero y el iniciador de la polimerización se someten a mezclado de alto grado de cizallamiento para dispersar el negro de humo tratado en dicho monómero.

19.- Un método según la reivindicación 18, donde se aplica calor durante la dispersión del negro de humo tratado en dicho monómero.

20 20.- Un método según la reivindicación 1, donde se aplica calor para favorecer la iniciación y el transcurso de la polimerización.

25 21.- Un método según la reivindicación 2, donde el agente estabilizante está seleccionado entre el grupo formado por alcoholes polivinílicos y copolímeros de bloque de óxido de polietileno-polipropileno.

22.- Un método según la reivindicación 2, donde el agente estabilizante está en una proporción de alrededor de 0,2 a 1,5 % del peso de la solución acuosa.

30 23.- Un método según la reivindicación 1, donde dicho monómero comprende además un material seleccionado

1 entre el grupo formado por agentes reticulantes, agentes
de transferencia de cadena y mezclas de los mismos.

5 24.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: UN METODO DE FORMACION DE UN VIRADOR.-

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

Madrid, 22 julio 1.977
BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

