

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
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.

18 ES	11 NUMERO 475.129	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 16 Noviembre-1978	

fe 16-2-80

PATENTE DE INVENCION

16 FEB. 1980

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 48151/77(provisional) 18-11-77	32 PAIS Gran Bretaña
--	-------------------------

**MICROFILMADO**  
**MICROFICHAS**

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G03C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN VIRADOR EN POLVO"
---

71 SOLICITANTE (S) OCÉ-VAN DER GRINTEN N.V. (Case 77010)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE St. Urbanusweg 102, Venlo, Holanda.
--

72 INVENTOR (ES) Martinus, Theodorus, Johannes Peters
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.054).
--

CG/.

1 La invención se refiere a un procedimiento pa-  
ra preparar un virador en polvo fusible por calor para el  
revelado de imágenes electrostáticas latentes, que sustan-  
cialmente consta de partículas de virador coloreadas fina-  
5 mente divididas que comprende una resina termoplástica  
aislante y material colorante. La invención se refiere  
en particular a la preparación de un virador en polvo de  
esta clase cuya resina termoplástica aislante consta en  
su mayor parte de resina epoxi.

10 La invención abarca también reveladores de dos  
componentes que contienen tal virador en polvo en mez-  
cla con un vehículo, así como reveladores de un componen-  
te compuestos de tal virador en polvo, y el revelado de  
imágenes electrostáticas latentes usando tal virador en  
15 polvo.

Tanto los viradores de dos componentes como  
los de un componente que comprenden un virador en polvo  
que tiene partículas de virador que contienen una resina  
termoplástica aislante y material colorante, encuentran  
20 aplicación general para el revelado de imágenes electros-  
táticas latentes. Tales imágenes se obtienen, por ej. so-  
bre un soporte adecuado en un procedimiento electrográfi-  
co o electrofotográfico. Las imágenes electrostáticas la-  
tentes pueden tener una polaridad positiva, como por ejem-  
25 plo en el caso de elementos electrofotográficos basados en  
selenio, o una polaridad negativa, como por ejemplo en el  
caso de elementos electrofotográficos basados en óxido de  
zinc y varios fotoconductores orgánicos.

30 Son ejemplos de resinas termoplásticas aislantes  
que se han propuesto para aplicación en viradores en pol-

1 vo el poliestireno, los copolímeros de estireno con un  
acrilato y/o metacrilato, poliamidas, resinas de fenol-for  
maldehído, poliésteres, y, en menor grado, resinas epoxi.

5 El material colorante usado en viradores en pol  
vo negros a aplicar en un revelador de dos componentes es  
usualmente negro de humo, mientras que en viradores en pol  
vo negros a usar como revelador de un componente, el mate  
rial colorante consta principalmente en general de mate  
rial magnético finamente dividido, tal como por ejemplo  
10 hierro en polvo, óxido de cromo o ferrita de níquel. En  
viradores en polvo coloreados, por ej. para aplicación en  
procedimientos de reproducción en varios colores, usualmen  
te se añaden colorantes orgánicos a la resina termoplásti  
ca.

15 Durante el revelado de una imagen electrostática  
latente se deposita virador en polvo sobre las áreas de  
imagen cargadas, lo que da como resultado una imagen visi  
ble. Pueden usarse reveladores de un componente para el  
revelado de imágenes electrostáticas con una polaridad po  
sitiva, así como de las que tienen una polaridad negativa,  
20 sin que se requieran medidas especiales para tal fin. En  
el caso de reveladores de dos componentes, el vehículo a  
mezclar con el virador en polvo ha de elegirse de tal mo  
do que el virador en polvo adquiera la carga triboeléctri  
ca deseada.

25 Son ejemplos de vehículos generalmente aplica  
dos las partículas de hierro, níquel, óxido metálico, vi  
drio, arena o cuarzo del tamaño deseado. Si se desea, las  
partículas pueden estar provistas de un recubrimiento de  
30 polímero.

1                    Los reveladores cargables negativamente se usan  
principalmente para el revelado de imágenes electrostáti-  
cas con una polaridad positiva, y los reveladores carga-  
bles positivamente se usan principalmente para el revela-  
5                    do de imágenes electrostáticas con una polaridad negativa.  
Durante el revelado, el virador en polvo se deposita sobre  
las áreas de imagen latente cargadas, dando como resulta-  
do una imagen visible.

10                    La imagen en polvo formada, bien por medio del  
revelador de un componente o del revelador de dos compo-  
nentes, puede fijarse directamente sobre la superficie so-  
bre la que se ha depositado, que es el caso, por ej. de  
la llamada electrofotografía directa. En la llamada elec-  
trofotografía indirecta, la imagen en polvo se transfiere  
15                    a una hoja receptora adecuada sobre la que se fija poste-  
riormente. La fijación se efectúa usualmente por aplica-  
ción de calor, por ej. en un dispositivo llamado de fu-  
sión por radiación o fusión súbita, o en el llamado dispo-  
sitivo de fusión por contacto, en el que la imagen en pol-  
vo se pone en contacto con una superficie calentada, como  
20                    por ej. un cilindro y/o una correa.

                    Aparte de los ingredientes citados antes, los  
viradores en polvo comprenden frecuentemente otro u otros  
ingredientes conocidos, particularmente plastificantes y  
25                    agentes de control de la polaridad.

                    Los requerimientos básicos que un virador en pol-  
vo ha de cumplir para lograr resultados satisfactorios son  
una acusada polaridad, buenas características de carga ta-  
les como suficiente capacidad de carga, distribución uni-  
30                    forme de la carga, estabilidad de la carga y baja sensi-

1 bilidad a la humedad y la temperatura, buenas propiedades  
y reproducibles de fusión, estabilidad térmica y buena per  
manencia durante un uso prolongado. Para ahorrar energía  
de fusión, es además muy deseable que la temperatura a la  
5 que el virador en polvo empieza a fundir esté por encima  
y tan próxima como sea posible a la mínima temperatura de  
transición vítrea requerida para su estabilidad térmica,  
temperatura que en general ha de estar comprendida entre  
45 y 80°C. Para un virador en polvo para fusión por con-  
10 tacto, es deseable además que el intervalo de fusión sea  
todo lo amplio que sea posible, preferiblemente varias de-  
cenas de grados centígrados. Esto es para reducir en lo  
posible la posibilidad de que parte de la imagen en polvo  
se transfiera al cilindro de fusión, y de aquí de nuevo al  
15 papel, lo que causa las llamadas falsas imágenes, y que se  
contaminen los cilindros de fusión. El límite inferior  
del intervalo de fusión es la temperatura más baja a la  
que la imagen se fija justamente lo suficiente, y el lími-  
te superior es la temperatura a la que se forman por pri-  
20 mera vez imágenes falsas. El objeto de la presente inven-  
ción es proporcionar viradores en polvo que adquieren una  
carga negativa por contacto triboeléctrico con partículas  
de vehículo metálicas, polvos que son altamente estables  
en condiciones normales de almacenamiento y uso, y en gra-  
25 do elevado cumplen con las propiedades deseadas para los  
viradores en polvo resumidas anteriormente. Otro objeto  
de la invención es proporcionar viradores en polvo que tie-  
nen una temperatura de transición vítrea inferior y el lí-  
mite inferior de su intervalo de fusión es mucho más cer-  
30 cano a su temperatura de transición vítrea que en el caso

1 de los viradores en polvo que hoy se aplican en general.

Los viradores en polvo que pueden cargarse triboeléctricamente con carga negativa contienen partículas fusibles que comprenden un constituyente de resina termoplástica, material colorante y, si se desea, un agente de control de polaridad que actúa negativamente; se caracterizan porque el constituyente de resina termoplástica consta en su mayor parte, y preferiblemente de modo sustancial, de

- 10 (1) una resina modificada que es un derivado de una o más resinas epoxi del que al menos el 50% del número total de grupos epoxi iniciales se ha bloqueado parcialmente, y al menos en un 5%, por reacción química con un ácido monocarboxílico, fenol o diarilsulfonamida monofuncionales y parcialmente por reacción con grupos hidroxílicos de la resina o resinas epoxi, y opcionalmente por reacción con endurecedor epoxi bi- o poli-
- 15 funcional, y, opcionalmente
- (2) una resina fenoxi,
- 20 componentes (1) y (2) que pueden estar mutuamente reticulados, y porque el virador en polvo tiene una viscosidad en estado fundido a 140°C de entre 2 y 200.000 s.Pa y una temperatura de transición vítrea de entre 45 y 80°C.

25 Para satisfacer el requerimiento de que el virador en polvo según la invención sea estable en condiciones normales de almacenamiento y uso, al menos el 50% del número total de grupos epoxi de la resina o resinas epoxi de partida han de estar bloqueados como se indicó anteriormente.

30 El tanto por ciento del número total de grupos -

1 epoxi de las resinas epoxi de partida que tiene que estar  
bloqueado para conseguir la estabilidad deseada depende de  
la reactividad de la resina epoxi de partida. Cuanto más  
5 alta es la reactividad de la resina o las resinas epoxi de  
partida, es decir, cuanto más baja es la llamada "masa mo-  
lar epoxi" de la resina o las resinas epoxi de partida,  
más alto tiene que ser el tanto por ciento de grupos epoxi  
bloqueados para obtener un virador en polvo estable. "Ma-  
sa molar epoxi" quiere decir la masa de resina en gramos  
10 que contiene un equivalente gramo de epoxi (véase página  
4-14 de "Handbook of Epoxy Resins", Lee and Neville, - -  
McGraw-Hill Book Company, 1967). Para mayor brevedad, la  
masa molar epoxi se denominará en adelante E.M.M. Prefe-  
riblemente, los grupos epoxi de la resina o las resinas  
15 epoxi de partida están bloqueados en tal grado que la E.  
M.M. de la masa total de los componentes (1) y (2) en el  
virador en polvo según la invención es al menos de 8000.  
Para algunas de las resinas epoxi más fácilmente disponi-  
bles en el comercio, la tabla siguiente da una información  
20 de su E.M.M. media y del tanto por ciento de sus grupos  
epoxi que ha de bloquearse para aumentar su E.M.M. hasta  
un valor superior predeterminado.

1

Tabla

Tanto por cien	Epikote	828	1001	1004	1009
to de bloqueo					
0	E.M.M. media	190	500	900	3200
5	"	380	1000	1800	6400
75	"	760	2000	3600	12850
87,5	"	1520	4000	7200	25600
93,75	"	3040	8000	14400	>50000
96,87	"	6080	16000	28800	
10	98,43	"	12160	32000	>50000

15

En la tabla anterior puede verse que, de un Epikote 1009 sólo hay que bloquear ligeramente más del 50% de sus grupos epoxi para obtener una resina con una E.M.M. de alrededor de 8000, mientras que de una resina de menor peso molecular en general tiene que bloquearse al menos alrededor del 87,5% de sus grupos epoxi para tal fin.

20

Ha de advertirse también que en el caso de resinas apoxi de menor peso molecular, un aumento de la E.M.M. de unos miles corresponde de hecho sólo a un pequeño tanto por ciento de aumento en los grupos epoxi bloqueados. Es evidente, por lo tanto, que el requerimiento de que la E.M.M. de la masa total de componentes (1) y (2) en el virador en polvo llegue preferiblemente a al menos 8000 puede tomarse en un sentido menos estricto cuanto más bajo ha sido el peso molecular de la resina de partida.

25

30

Aunque la sensibilidad de la E.M.M. como medida de la reactividad que queda en el constituyente de resina termoplástica disminuye aparentemente al disminuir el peso molecular de la resina epoxídica usada como material de --

1 - partida, en la invención se cree que la cifra de la E.M.M. es aún el mejor patrón actualmente disponible para tal fin.

5 Las resinas epoxi modificadas usadas en los viradores en polvo según la invención pueden prepararse del modo más económico a partir de resinas epoxi disponibles en el comercio. También puede usarse una mezcla de tales resinas. En el contexto de esta memoria descriptiva, se entienden por "resinas epoxi" los productos de condensación de un polifenol, en particular de 4,4'-isopropilideno-  
10 -difenol, con una halohidrina, en particular el 1-cloro-2,3-epoxipropano. Como puede saberse, las resinas epoxi disponibles en el comercio tienen generalmente una E.M.M. inferior a 4000.

15 Son ejemplos de resinas epoxi que pueden usarse como material de partida en la preparación de la resina epoxi modificada a emplear en el virador en polvo según la invención el Epikote 1001 (punto de fusión 60-70°C, E.M.M. 450-500; ambos datos según las especificaciones de los proveedores), Epikote 1004 (punto de fusión 90-100°C, E.  
20 M.M. 850-940), Epikote 1006 (punto de fusión 115-125°C, E.M.M. 1550-1900), Epikote 1007 (punto de fusión 120-130°C, E.M.M. 1700-2050) y Epikote 1009 (punto de fusión 140-155°C, E.M.M. 2300-3400). También pueden usarse mezclas de 2 o más resinas epoxi. Para ciertas aplicaciones puede ser ventajoso usar una resina epoxi líquida como mate-  
25 rial de partida, como se explicará más adelante.

30 Qué método de bloqueo, o combinación de métodos citados anteriormente se elige es algo que está en relación con el modo en que hay que fijar el virador en polvo. En la invención se ha encontrado que si el virador en pol-

1 vo según la invención ha de usarse para fusión por radia-  
ción, la viscosidad del virador en polvo, medida a 140°C,  
ha de estar comprendida ventajosamente entre 2 y 1000  
s.Pa, y su temperatura de transición vítrea (denominada en  
5 adelante Tg) entre 45 y 65°C. Para aplicación en un dispo-  
sitivo de fusión por contacto su viscosidad a 140°C ha de  
estar comprendida preferiblemente entre 200 y 200.000 s.Pa  
y su Tg entre 45 y 80°C.

10 El bloqueo por medio de un ácido carboxílico mo-  
nofuncional, fenol o diarilsulfonamida da como resultado  
el aumento deseado de la E.M.M. de la resina epoxídica de  
la que se ha partido, sin aumento sustancial de su peso mo-  
lecular y su viscosidad. Este método de bloqueo, por lo  
tanto, ha de ser el predominante en el caso de que haya  
15 que preparar una fracción de resina epoxi modificada para  
un virador en polvo usado en un dispositivo de fusión por  
radiación.

20 Se obtienen generalmente los parámetros citados  
anteriormente de viscosidad y Tg de un virador en polvo a  
fijar por radiación, si al menos el 50%, y preferiblemen-  
te al menos el 70% de los grupos epoxi iniciales de la re-  
sina epoxi modificada, o mezcla de resinas epoxi, se ha  
bloqueado por reacción química con un ácido carboxílico,  
un fenol o una diarilsulfonamida monofuncionales, y sólo  
25 una pequeña parte, por ejemplo 5-10%, por reacción inter-  
molecular, y preferiblemente ninguno por reacción con un  
endurecedor epoxi.

30 Los ácidos carboxílicos, fenoles o diarilsulfo-  
namidas monofuncionales a emplear en el marco de esta in-  
vención, no deben comprender, aparte del grupo carboxilo, hi-  
droxilo o sulfonamida, ningún otro sustituyente que pueda

1 reaccionar con los grupos epoxi de la resina de partida en  
las condiciones de reacción existentes durante la opera-  
ción de bloqueo. Con respecto a los ácidos carboxílicos,  
pueden usarse para la operación de bloqueo ácidos carboxí-  
5 lícos alifáticos, así como aromáticos. Son ácidos carbo-  
xílicos alifáticos útiles, por ej. el ácido heptanoico,  
ácido nonanoico, ácido dodecanoico y ácido isododecanoico,  
y ácido hexadecanoico y ácido octadecanoico. También se  
obtuvieron buenos resultados con ácidos carboxílicos aro-  
10 máticos y con aquéllos que se han sustituido con uno o más  
grupos alcoholo, aralcoholo, cicloalcoholo, arilo, alco-  
hilarilo, alcoxi o ariloxi, y que son sustancialmente no  
volátiles en las condiciones de la reacción de bloqueo.  
Son ejemplos de tales ácidos carboxílicos aromáticos el  
15 ácido benzoico y los ácidos benzoicos sustituidos tales  
como el ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido 4-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil  
bencil)-benzoico, ácido 4-fenilbenzoico y ácido 4-etoxiben-  
zoico. Además, los ácidos perfluoro carboxílicos tales  
como, por ej. ácido perfluorobutírico, ácido perfluoro oc-  
20 tanoico y ácido perfluorodecanoico.

Del grupo de los fenoles, se observa que son es-  
pecialmente útiles para el bloqueo los fenoles que están  
sustituidos con uno o más grupos alcoholo, aralcoholo, ci-  
cloopalcoholo, arilo, alcoholilarilo, alcoxi o ariloxi, y que  
25 son sustancialmente no volátiles en las condiciones de la  
reacción de bloqueo. Son ejemplos de tales fenoles el  
4-n-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 2,3,4,6-tetrametilfenol,  
2,3,5,6-tetrametilfenol, 4-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil)bencilfenol,  
4-ciclohexilfenol, 3-metoxifenol, 4-metoxifenol y 4-etoxi  
30 fenol.

1 Son ejemplos de diarilsulfonamidas útiles la benceno-sulfonanilida y sus derivados, tales como por ejemplo aquéllos en que uno o ambos núcleos de benceno llevan uno o más grupos alcohilo o alcoxi inferior.

5 De los compuestos antes citados, se mostraron excepcionalmente útiles el ácido benzoico, ácido benzoico sustituido, el 4-( $\alpha, \alpha$ , dimetil)encilfenol y la p-toluen-sulfonanilida.

10 Para satisfacer los parámetros de viscosidad y Tg citados anteriormente como preferidos para un virador en polvo a emplear para fusión por contacto, la resina epoxi modificada tiene que comprender una fracción de bajo peso molecular, con un peso molecular menor de 4000, y una fracción de alto peso molecular, que puede estar reticulada o no, con un peso molecular de más de 4000, y preferi-  
15 blemente más de 10.000.

Una resina epoxi modificada que comprende una fracción de bajo y una fracción de alto peso molecular puede obtenerse, por ej. bloqueando los grupos epoxi de una  
20 resina epoxi comercial, o de una mezcla de resinas epoxi, en al menos el 5% y preferiblemente alrededor de 10 a 35%, dependiendo de la resina epoxi de la que se parte, por reacción química con un ácido carboxílico, un fenol o una diarilsulfonamida monofuncionales, mientras que los grupos epoxi  
25 restantes, hasta un total global de al menos 50%, se bloquean por reacción intermolecular con los grupos hidroxilo alcohólicos de la propia resina. El primer método de bloqueo citado produce la fracción de inferior peso molecular, y el último citado la de mayor peso molecular. Ambos tipos citados de métodos de bloqueo pueden efectuarse  
30

1 simultáneamente o uno después del otro. En el segundo caso se obtiene una viscosidad más alta y un mayor intervalo de fusión, pero la Tg queda sustancialmente igual que cuando ambos métodos se efectúan simultáneamente.

5 Sin embargo, la fracción de alto peso molecular deseada puede obtenerse también haciendo reaccionar parte de los grupos epoxi de la resina (o resinas) de partida con un endurecedor epoxi bi- o polifuncional, con lo que pueden obtenerse estructuras lineales o reticuladas. También en este caso los métodos de reacción pueden efectuarse simultáneamente o uno tras otro. Se observó que un endurecedor epoxi muy adecuado era 4,4'-isopropilidendifenol.

10 Una tercera posibilidad para obtener la fracción de alto peso molecular es prepararla en un procedimiento por separado, o comprarla como producto comercial. Después puede mezclarse con la fracción de bajo peso molecular preparada de cualquiera de los modos descritos anteriormente. Cuando se ha empleado 4,4'-isopropilidendifenol para la preparación de la fracción de alto peso molecular, el producto resultante se denomina usualmente resina fenoxi. Tiene una estructura molecular que es sustancialmente lineal y un peso molecular entre 10.000 y 80.000. Un ejemplo de una resina fenoxi disponible en el comercio es el Rütapox 0717 (peso molecular 30.000), un producto de la firma Bakelite. El aumento de peso molecular de la resina epoxi de partida por medio de un endurecedor epoxi es en general mucho mayor, y se obtiene mucho más rápidamente que el aumento obtenible por reacción intermolecular. Si se usa un endurecedor epoxi para obtener la reacción de alto peso molecular, preferiblemente al menos el 40 al 75%

1 del número total de grupos epoxi iniciales de la resina o  
resina epoxi modificada han de haberse bloqueado en su ma-  
yor parte por medio de la reacción química con un ácido  
5 carboxílico, un fenol o una diarilsulfonamida monofuncio-  
nales, y sólo en una pequeña parte por reacción intermo-  
lecular, y como máximo 25-60% por reacción con un endure-  
cedor epoxi.

El virador en polvo según la invención puede  
prepararse usando uno de los métodos conocidos en la téc-  
10 nica para este fin, tal como por ejemplo el método de ama-  
sado, extrusión o fusión en caliente. Según los dos pri-  
meros métodos, se mezclan la resina, el material colcran-  
te y, si se desea, otros ingredientes, tales como por ej.  
un agente de control de la polaridad, generalmente a tem-  
15 peraturas de entre alrededor de 90-160°C. En el método  
de fusión en caliente el mezclado se efectúa usualmente a  
temperaturas de alrededor de 200°C. Después de enfriar,  
la masa obtenida se muele en partículas de los tamaños de-  
20 seados, usualmente comprendidos entre 2 y 50 micras. Tam-  
bién es posible obtener los tamaños de partículas desea-  
dos pulverizando la masa fundida caliente en un medio más  
frío. De los tres métodos citados anteriormente, se en-  
contró que el de masa fundida caliente y el de amasado  
25 eran los más adecuados para preparar el virador en polvo  
según la invención. Los viradores en polvo así prepara-  
dos eran altamente satisfactorios y reproducibles, espe-  
cialmente con respecto a sus propiedades más esenciales,  
especialmente el comportamiento de carga, estabilidad y  
fusibilidad. Esto puede atribuirse, entre otras cosas, al  
30 hecho de que con dichos métodos las temperaturas y los -

1 — tiempos de reacción pueden mantenerse controlados del mo-  
do más sencillo. Además, se encontró que estos dos méto-  
dos eran los más adecuados para efectuar las reacciones  
de bloqueo de los grupos epoxi de la resina de partida,  
5 para obtener la resina epoxi modificada deseada durante la  
preparación del propio virador en polvo. Esto tiene va-  
rias ventajas con relación a la preparación por separado  
de la resina modificada.

10 Preferiblemente, el virador en polvo según la  
invención se prepara, por lo tanto, mezclando la resina  
epoxi, o la mezcla de resinas epoxi, comenzando en forma  
fundida a temperaturas de entre alrededor de 150 y 250°C,  
con el material colorante y posiblemente otros ingredien-  
tes, tales como por ej. un agente de control de la polari-  
15 dad, plastificantes, agentes mejoradores del flujo y simi-  
lares, efectuando la reacción de bloqueo, según la respec-  
tiva reacción especificada anteriormente durante la opera-  
ción de mezclado. Durante esta operación de mezclado las  
reacciones de bloqueo transcurren fácilmente y sin dificult-  
20 tades hasta una etapa final. Cuando en la reacción de blo-  
queo se usa una diarilsulfonamida, los grupos epoxi de la  
resina de partida se bloquean preferiblemente por medio de  
dicha amida y sólo tiene lugar un moderado bloqueo por  
reacción intermolecular con los grupos hidroxilo alcohóli-  
cos de la propia resina. Si se usa un ácido carboxílico o  
25 un fenol monofuncionales en la reacción de bloqueo, puede  
ser deseable usar un catalizador para evitar que se haga  
predominante la reacción intermolecular, ya que de otro mo-  
do pueden obtenerse viradores en polvo más bien inútiles  
30 con un punto de fusión demasiado alto. Pueden encontrarse

1 catalizadores adecuados para este fin entre los compuestos  
de amonio cuaternario. El catalizador más adecuado pare-  
ce ser el cloruro de tetrametilamonio.

5 Los materiales colorantes requeridos para la pre-  
paración de viradores en polvo distintos del negro con fre-  
cuencia no parecen ser suficientemente solubles en muchas  
de las resinas aplicadas en la preparación de viradores  
en polvo. Sin embargo, es especialmente deseable una bue-  
na solubilidad si han de prepararse viradores en polvo  
10 transparentes, requeridos para muchos procedimientos de  
copiado en varios colores. Puede considerarse como una  
ventaja adicional de los viradores en polvo de la inven-  
ción el que muchos colorantes son suficientemente solubles  
en ellos.

15 Para obtener un revelador del tipo de dos compo-  
nentes, el virador en polvo según la invención se mezcla,  
bien inmediatamente después de su preparación o en una eta-  
pa posterior, con las partículas de vehículo deseadas. Si  
el revelador ha de emplearse para revelado con cepillo mag-  
20 nético, se usan como vehículo partículas de hierro, que  
pueden proporcionarse con un recubrimiento superficial.  
Los tamaños de partícula deseados de los vehículos son co-  
nocidos para los expertos en la técnica. En general, es-  
tán comprendidas entre 50 y 150 micras. Dependiendo del  
25 tamaño de partículas de los dos componentes, el revelador  
de dos componentes contiene usualmente de 1 a 8% en peso  
de partículas de virador.

Los viradores en polvo de la invención obtienen  
en general una carga negativa suficiente en mezcla con los  
30 vehículos usuales, como por ej. hierro en polvo y polvo

1 recubierto de óxido de hierro. Si se desea, puede añadirse uno de los agentes de control de carga negativa conocidos en la técnica, para obtener una carga negativa más alta. Se observó que el agente de control de carga que actúa como negativo más adecuado parece ser el Atlac 382E, un producto comercial de la Atlas Company. El ingrediente activo es fumarato de 4,4'-isopropiliden-difenol-óxido de propileno. Índice de acidez 10-20.

5  
10 Si se requieren viradores en polvo cargables positivamente, los viradores en polvo de la invención pueden mezclarse con un agente de control de carga positiva, como se describe en la solicitud de patente británica, de los mismo autores, nº 20005/77, presentada el 12 de mayo de 1977, y en la Solicitud de Patente española 474.453, presentada también por la misma solicitante que la presente. No se pretende que ninguno de estos tipos de polvos de resina epoxi modificada cargables positivamente estén cubiertos por la presente solicitud de patente, y por consiguiente no se reivindican aquí.

15  
20 Sin embargo, es posible preparar reveladores de dos componentes en los que los viradores en polvo de la presente invención adquieren una carga de polaridad positiva, sin haberse incorporado un agente de control de la polaridad en el propio virador en polvo. Esto puede efectuarse usando el vehículo apropiado. Tales vehículos pueden obtenerse de diversos modos, como se describe en la técnica anterior, como por ejemplo las memorias descriptivas de patentes británicas Nos. 1.251.752, 1.389.744, 1.438.973, 1.342.748 y 1.373.000.

25  
30 Si el virador en polvo según la invención ha de

1 emplearse como tal, es decir, como revelador de un solo  
componente, preferiblemente ha de incorporarse material  
magnetizable en la resina como material colorante, con el  
fin de permitir aplicar el virador en polvo en el llamado  
5 sistema de revelado con cepillo magnético, ya que este sis-  
tema se muestra como el más adecuado para la aplicación  
de reveladores de un solo componente. En general se re-  
quiere para tal fin alrededor de 10 a 50% en peso de mate-  
rial magnetizable.

10 La invención se ilustra por medio de los siguien-  
tes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

En un aparato de masa fundida caliente se mez-  
claron, a una temperatura de 150°C, 164 g de 4- $\alpha$ , $\alpha$ -dime-  
15 tilbencilfenol, 526 g de Epikote 1001 (Shell), 0,3 g de  
cloruro de tetrametilamonio y 60 g de negro de humo (Prin-  
tex G; Degussa). Mientras se homogeneizaba, la temperatu-  
ra se aumentó hasta 200°C y se mantuvo en tal valor duran-  
te 60 minutos. La reacción de bloqueo de la resina epoxi  
20 fue finalizada en esta etapa, y la fracción de inferior  
peso molecular del virador quedaba dispuesta. Después se  
añadieron 250 g de la resina fenoxi Rütapox 07-17 (Bakeli-  
te) como fracción de alto peso molecular, y la mezcla se  
homogeneizó durante otros 150 minutos. Después de enfriar  
25 a temperatura ambiente, la mezcla se molturó y se clasifi-  
có por tamaños. La distribución de tamaños de partícula  
del virador en polvo resultante era de 6 a 30 micras; y  
su superficie específica era de 0,42 micras<sup>-1</sup>.

30 La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), medi-  
da con un analizador térmico Du Pont 990, era de 58°C. La

1 masa molecular epoxi (E.M.M.) era de 9.100, y el residuo  
del fenol monofuncional era de menos de 0,1%. La viscosi-  
dad en estado fundido a 140°C, medida en un espectrómetro  
mecánico de cono y plato de Rheometrics Inc., era de 210  
5 s.Pa.

Tres partes de este virador se mezclaron con 97  
partes de hierro oxidado en polvo (Fer-mag MTM Brunito;  
Tonioli, Italia). Este revelador se cargó por agitación  
en una unidad de revelado. El virador adquirió una carga  
10 de -19  $\mu\text{C/g}$ . El revelador se usó para revelar una ima-  
gen latente cargada positivamente sobre un fotoconductor  
de tipo de selenio. La imagen se transfirió eléctricamen-  
te a papel virgen y se fundió por medio de calor. Se ob-  
tuvo una buena copia. Pudieron copiarse grandes áreas ne-  
15 gras densas sobre un documento original con densidad ele-  
vada y uniforme en la copia, sin el llamado efecto de bor-  
des.

El virador pudo fijarse en un fundidor de con-  
tacto térmico con fines de ensayo a temperaturas de entre  
20 68 y 114°C (amplitud del intervalo de fusión, 46°C). El  
aparato de fusión de ensayo se hizo funcionar con un tiem-  
po de contacto de 1,3 seg entre el cilindro calentado y  
una hoja de copia A4.

#### Ejemplo 2

25 Un virador cargable negativamente disponible en  
el comercio, basado en un copolímero de acrilato de buti-  
lo- $\alpha$ -metilestireno, se sometió a ensayo bajo exactamente  
las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1. La tem-  
peratura de transición vítrea ( $T_g$ ) de este virador era de  
30 55°C. El virador pudo fijarse sobre papel virgen a tempe-

1 raturas de entre 88-131°C, una amplitud del intervalo de  
fusión de 43°C. La distancia desde la Tg al límite infe-  
rior del intervalo de fusión de este virador es pues con-  
siderablemente mayor que la del virador del ejemplo 1.

5 Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, esta  
vez con los ingredientes Epikote 1001 (350 g), 4- $\alpha,\alpha$ -di-  
metilbencilfenol (88 g), y además cloruro de tetrametil-  
amonio (0,1 g) como catalizador. Al cabo de 45 minutos  
10 se añadió una segunda porción de 0,1 g de catalizador. Al  
cabo de un tiempo de reacción de 90 minutos, la fracción  
de menor peso molecular quedaba dispuesta. La cantidad  
residual de 4- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilfenol era menor de 0,1%  
y la E.M.M. era de 4470, lo que indicaba que alrededor del  
15 88% de los grupos epoxi se habían bloqueado.

Se preparó una fracción de peso molecular supe-  
rior en un mezclador de paletas en Z, haciendo reaccionar  
455 g de Epikote 1009 (E.M.M. = 3000) con 34 g de 4,4'-iso-  
propilidendifenol. Se usó cloruro de tetrametilamonio en  
20 cantidades catalíticas (0,2 g). Después de un tiempo de  
reacción de 2 horas, se añadieron y se mezclaron a fondo  
la fracción de inferior peso molecular preparada anterior-  
mente y 73 g de negro de humo. La Tg era de 67°C, la E.  
M.M. de 10.900 y la viscosidad de la masa fundida a 140°C  
25 de 1600 s.Pa.

Un virador en polvo preparado a partir de esta  
mezcla mostró un comportamiento electrostático igualmente  
bueno al del ejemplo 1. El intervalo de fusión era de  
82°C a 135°C (amplitud, 53°C).

30 Ejemplo 4

1                    Se preparó un virador de baja viscosidad mez-  
clando y haciendo reaccionar Epikote 1001 (601 g), 4- $\alpha$ , $\alpha$ -  
-dimetilbencilfenol (151 g) y cloruro de tetrametilamonio  
5                    (0,3 g), durante 90 minutos a 150°C. Se añadieron 60 g  
de negro de humo, y después 188 g de un poliéster de fuma-  
rato de 4,4'-isopropilidendifenol-óxido de propileno con  
un índice de acidez de 15 (Atlac 382E, Atlas Co.). El  
mezclado se continuó durante 2 horas. La Tg era de 47°C,  
la E.M.M. de 8500, y la viscosidad en estado fundido a  
10                    140°C era de 7 s.Pa. La mezcla se molturó y se clasificó.  
El virador en polvo resultante pudo cargarse triboeléctri-  
camente con una polaridad negativa frente al hierro en  
polvo oxidado del ejemplo 1 hasta una carga de -27  $\mu$ C/g.  
El virador se fijó muy fácilmente sobre papel virgen en  
15                    un dispositivo de calor radiante.

#### Ejemplo 5

                    Usando el procedimiento del ejemplo 1 se prepa-  
ró un virador a partir de 48,9 g de Epikote 1001 (E.M.M. =  
495), 12,1 g de ácido benzoico como agente modificador,  
20                    6 g de negro de humo y 33 g de resina fenoxi (Rútapox  
07.17). Se obtuvo un virador en polvo térmicamente esta-  
ble que tenía las siguientes características: viscosidad  
en estado fundido (140°C) = 600 s.Pa, Tg = 61°C, E.M.M. =  
35.000. El virador pudo cargarse negativamente frente a  
25                    un vehículo de hierro en polvo disponible en el comercio,  
y pudo fijarse bien, tanto por radiación como por calor  
por contacto.

#### Ejemplo 6

                    Una mezcla de 450 g de Epikote 1004 (E.M.M. =  
30                    900), 111,2 g de p-toluensulfonanilida como agente modifi-

1 cador y 35,8 g de negro de humo, se mezcló durante 3 ho-  
ras a 200°C. La mezcla tenía una Tg = 72°C, una E.M.M. =  
18.000, una viscosidad en estado fundido (140°C) = 85 s.Pa.  
El virador en polvo resultante era térmicamente estable  
5 y pudo fijarse fácilmente por calor sobre papel.

#### Ejemplo 7

En un recipiente provisto de un agitador y un  
calentador de baño de aceite, se calentó una mezcla de  
25,3 g de Epikote 828  
10 21,7 g de 4- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencilfenol  
0,5 g de cloruro de tetrametilamonio  
6,0 g de negro de humo,  
a una temperatura de alrededor de 180°C, y esta temperatu-  
ra se mantuvo durante 90 minutos. La mezcla de reacción  
15 tenía una E.M.M. de 3800. Había reaccionado el 88% de los  
grupos epoxi iniciales. A la mezcla de reacción se le añá-  
dieron 46,5 g de Epikote 1009 (E.M.M. = 3150) y la mezcla  
se agitó durante 90 minutos a una temperatura de 200°C.  
La masa fundida se separó por drenaje y se enfrió a la  
20 temperatura ambiente. La masa sólida se molturó y se ta-  
mizó de modo conocido dando un virador en polvo que tenía  
un tamaño de partícula de entre 8 y 24 micras.

El virador tenía una Tg de 51°C y una E.M.M. de  
4100. De los grupos epoxi iniciales (presentes en el Epi-  
25 kote 828 y 1009 de partida) había reaccionado alrededor  
del 82%.

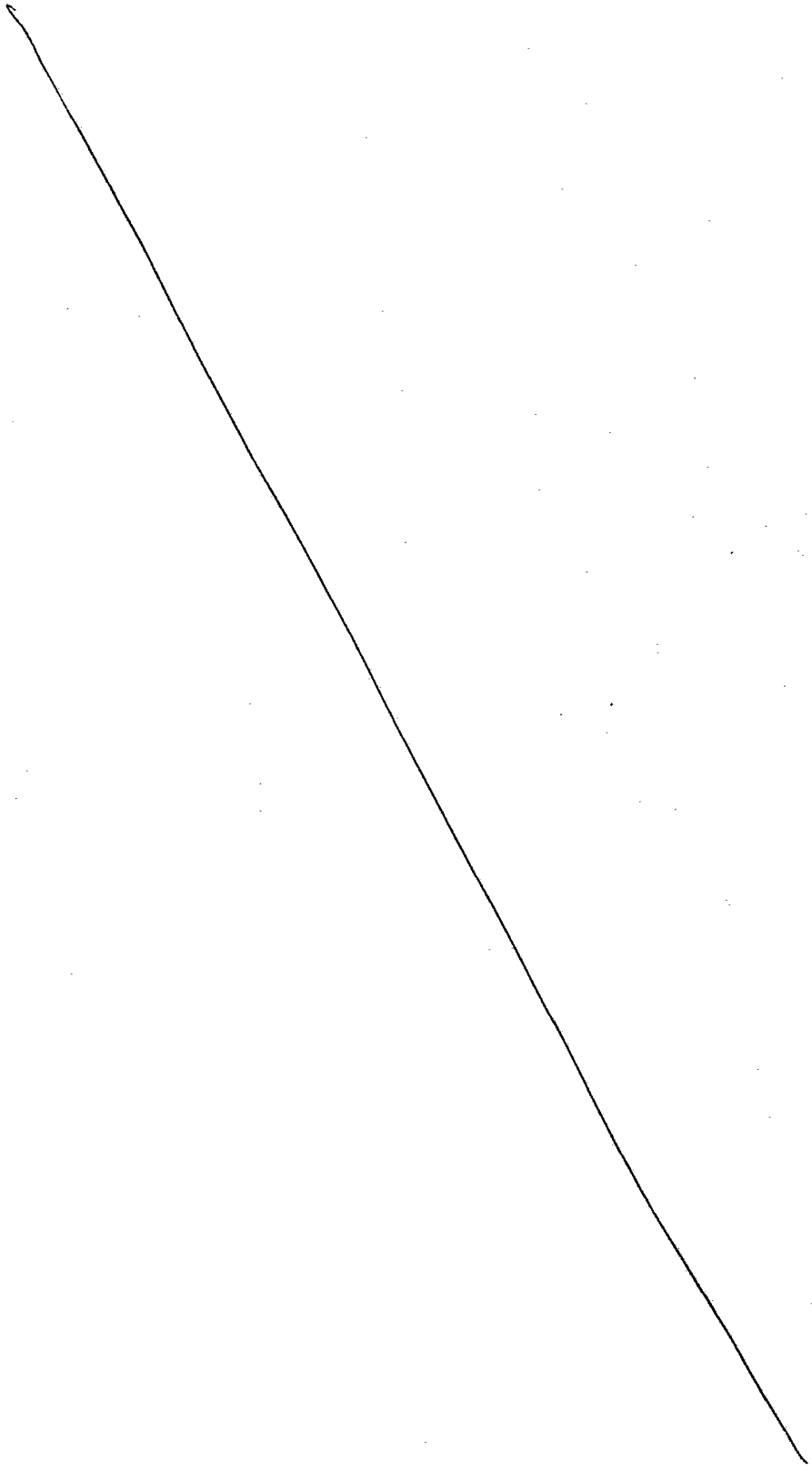
El uso de una resina epoxi líquida que tiene un  
valor de E.M.M. de menos de 500, y preferiblemente de me-  
nos de 250, como resina epoxi de partida para fabricar la  
30 resina modificada, como se ilustra en este ejemplo, tiene

1 la ventaja importante de que se obtiene un virador en pol-  
vo que tiene una Tg de alrededor de 50°C y un intervalo  
de fusión que empieza ligeramente por encima de la tempe-  
ratura Tg, sin necesidad de añadir un agente auxiliar tal  
5 como N-ciclohexil-p-toluensulfamida, como se describe pa-  
ra tal fin en la solicitud de patente holandesa, de la mis-  
ma solicitante que la presente, nº 7415325. El agente au-  
xiliar tiene la desventaja de que muestra una tendencia a  
emigrar saliendo del virador en polvo y a depositarse so-  
10 bre las partículas de vehículo y/o los cilindros de fu-  
sión del dispositivo fijador. Por lo tanto, influye des-  
favorablemente en las características de carga del vira-  
dor en polvo y en la duración de los cilindros de fusión.

15 Cuando se aplica a una electrofotocopiadora pro-  
vista de un dispositivo de fusión por contacto con cilin-  
dros cubiertos con caucho de silicona, que tienen una ca-  
pa delgada de aceite de silicona, el virador en polvo an-  
terior podía fijarse de modo excelente en un tiempo de  
contacto eficaz de 0,03 seg. a una temperatura de 165°C  
20 en el cilindro de contacto. Para fijar un virador en pol-  
vo disponible en el comercio basado en un copolímero de  
estireno-acrilato de butilo en el mismo intervalo de tiem-  
po, la temperatura del cilindro de contacto tiene que ser  
de 210°C, una temperatura que es menos deseable desde un  
25 punto de vista de la disipación de calor exterior y del  
ahorro de energía.

30 Cuando un virador en polvo según la invención  
ha de aplicarse en una electrofotocopiadora de alto volu-  
men es, por lo tanto, muy ventajoso usar una resina epoxi  
líquida como material de partida en la preparación de tal

1 virador en polvo.



1

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar un virador en polvo que adquiere una carga negativa por contacto triboeléctrico con partículas portadoras metálicas, cuyo virador en polvo contiene partículas coloreadas fusibles que comprenden un constituyente de resina termoplástica aislante y, si se desea, un agente de control de la polaridad que actúa negativamente, caracterizado porque la mayor parte y de preferencia sustancialmente todo el constituyente de resina termoplástica aislante se prepara bloqueando al menos el 50% del número total de grupos epoxi iniciales de una o más resinas epoxi, parcialmente, pero al menos en un 5%, por reacción química con un ácido carboxílico, un fenol o una diarilsulfonamida monofuncionales y parcialmente por reacción con los grupos hidroxílicos de la resina o resinas epoxi y/o por reacción con un endurecedor epoxi bifuncional o polifuncional, y, opcionalmente, mezclando de forma homogénea con ello una resina fenoxi.

20

25

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al menos el 20% en peso del constituyente de resina termoplástica se fabrica bloqueando al menos 50-95% de los grupos epoxi iniciales de una resina epoxi líquida con una masa molar epoxi de a lo sumo 500,

1 - preferiblemente de a lo sumo 250, por reacción química  
con un ácido carboxílico, un fenol o una diarilsulfonami-  
da monofuncionales, y alrededor de 5-50% por reacción in-  
termolecular y/o por reacción con un endurecedor epoxi. bi-  
5 funcional o polifuncional.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1ª o 2ª, caracterizado porque los grupos epoxi inicia-  
les de la resina o resinas epoxi de partida se bloquean  
hasta un grado tal que el producto resultante solo o en  
10 mezcla con la resina fenoxi, si está presente, tiene una  
masa molar epoxi de al menos aproximadamente 8000.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque al menos 50% y de  
preferencia al menos 70% de los grupos epoxi iniciales de  
15 la resina o resinas epoxi de partida se bloquean por reac-  
ción química con un ácido carboxílico, un fenol o una dia-  
rilsulfonamida monofuncionales.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1ª o 3ª, caracterizado porque alrededor de 10-35% de  
20 los grupos epoxi iniciales de la resina o resinas epoxi de  
partida se bloquean por reacción química con un ácido car-  
boxílico, un fenol o una diarilsulfonamida monofunciona-  
les, mientras que los grupos epoxi restantes, hasta un to-  
tal global de al menos 50%, se bloquean por reacción in-  
25 termolecular con los grupos hidroxílicos de la propia re-  
sina epoxi.

6ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1ª o 3ª, caracterizado porque aproximadamente 40-75%  
del número total de grupos epoxi iniciales de la resina o  
30 resinas epoxi de partida se bloquean en su mayor parte

Rg

1 por reacción química con un ácido carboxílico, un fenol o  
una diarilsulfonamida monofuncionales, y solo en una pe-  
queña parte por reacción intermolecular, mientras que apro-  
ximadamente 25-60% se bloquean por reacción con un endu-  
5 recedor epoxi.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se uti-  
liza ácido benzoico, que puede estar sustituido, en la  
operación de bloqueo.

10 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se uti-  
liza en la operación de bloqueo un fenol sustituido con  
uno o más grupos alcohol, aralcohol, cicloalcohol, ari-  
lo, alcoholarilo, alcoxi o ariloxi, y que es sustancial-  
15 mente no volátil en las condiciones de la reacción de blo-  
queo.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
8ª, caracterizado porque se utiliza 4-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilben-  
cil)-fenol en la operación de bloqueo.

20 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se  
utiliza p-toluen-sulfon-anilida en la operación de blo-  
queo.

25 11ª.- Un procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª, 2ª, 3ª o 6ª, caracterizado porque se utiliza  
4,4'-isopropiliden-difenol como endurecedor epoxi.

30 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se  
utilizan cantidades catalíticas de un compuesto de amonio  
cuaternario, en particular cloruro de tetrametilamonio,

Dez

1 - durante la operación de bloqueo.

13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el bloqueo deseado o al menos parte del mismo se lleva a cabo mientras se homogeneiza la resina epoxi de partida o la mezcla de resinas epoxi, en forma fundida, a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 150 y 250°C, con el material colorante y posiblemente otros ingredientes.

5  
10 14ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN VITRIFICADOR EN POLVO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

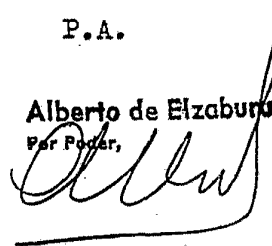
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 29.AGO.1979

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



20

25

30

CG/.

25089

