

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 825**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

G03G 9/097 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2015 E 15198652 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3178887**

54 Título: **Sílice hidrófoba para una composición destinada a un tóner electrofotográfico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2018

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
KANEEDA, MASANOBU;
LAMANN, RAINER;
PELTZER, JENS;
YAMCHI, FARIDEH y
BEHNISCH, JÜRGEN

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 685 825 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sílice hidrófoba para una composición destinada a un tóner electrofotográfico.

La invención se refiere a una sílice hidrófoba, a un proceso para su preparación y al uso en un tóner.

5 Los equipos automáticos para oficinas, tales como fotocopiadoras, impresoras láser, etc. que utilizan tecnología electrofotográfica forman imágenes mediante un agente revelador electrofotográfico. Por lo general, los agentes reveladores electrofotográficos habituales de los sistemas de dos componentes emplean un tóner, que comprende polvos finos de resina con color y un vehículo. El vehículo está constituido por partículas magnéticas o no magnéticas, que sirven para cargar eléctricamente y transportar el tóner. El tóner y el vehículo se agitan y se mezclan entre sí en una máquina reveladora y se cargan eléctricamente como resultado de la fricción mutua. Una
10 imagen electrostática latente, que se ha formado por exposición, se revela mediante la utilización de esta carga.

Como el tóner está en forma de polvo fino, sus características de polvo, tales como fluidez, y las características de carga también son importantes, para que pueda funcionar lo suficiente en el proceso electrofotográfico. Dado que tienen un tamaño de partícula de 10 μm o mayor, los tipos convencionales de tóner podrían haberse manejado para su manipulación puesto que eran meras partículas trituradas. Los tipos actuales de tóner han logrado una calidad de impresión ampliamente mejorada, porque están en forma de polvos más finos, con un tamaño de partícula de entre
15 5 y 8 μm . Estos tóneres requieren varios aditivos externos.

Como el tóner se controla mediante carga tribo-electrostática, la carga debe ser estable en varias condiciones ambientales. Por lo general, los ambientes en los que se usa el tóner, varían entre aquellos de bajo nivel de humedad —en los que la humedad es el 20 % aproximadamente— y los ambientes de alto nivel de humedad —en
20 los que la humedad relativa es del 80 % o incluso, superior. La carga se controla mediante agentes de control de carga integrados en la resina del tóner y aditivos externos. En especial, los aditivos externos desempeñan una función crucial.

Los aditivos externos que se han usado convencionalmente y en general durante varios años son partículas de óxido de metal, tales como sílice con superficie modificada y óxido de titanio, producidos mediante un proceso en seco,
25 puesto que muestran una baja tendencia a la agregación y son fáciles de dispersar en forma uniforme en la superficie del tóner (documentos de patente japonesa con los números: JP S58-132757 A, JP S59-034539 A, JP H10-312089 A).

El documento de patente japonesa número JP 2002-108001 A propone la adición de un polvo fino de sílice, fabricado mediante el método conocido como sol-gel para las partículas del tóner. Aunque estos métodos por cierto
30 pueden proveer excelentes imágenes impresas en condiciones ambientales adecuadas, las propiedades de la superficie del polvo fino de sílice serán ciertamente higroscópicas debido a los grupos de silanol remanentes sobre la superficie. Los grupos de silanol pueden captar la humedad, lo cual explica el deterioro de la carga electrostática del tóner y, en consecuencia, la imagen impresa en un ambiente muy húmedo.

El documento de patente europea número EP1031885 A describe un tóner que comprende un polvo fino de sílice hidrófoba. El documento de patente de los EE. UU. número US2002/061457 A describe partículas finas de sílice hidrófoba. El documento de patente número DE102007035951 A describe una sílice hidrófoba fina, con un contenido de carbono >1,1 %, que se ha hidrofobizado mediante un tratamiento con silanos. El documento de patente europea número EP1316589 A describe una sílice hidrófoba que se ha hidrofobizado mediante un tratamiento con silanos.

El objeto de la presente invención consiste en proveer un polvo de sílice que tenga una insensibilidad sin precedentes a la humedad del ambiente. Resulta de utilidad para formar un aditivo externo extremadamente superior
40 en los tóneres.

Los objetos antes citados se logran mediante el polvo de sílice definido en mayor detalle en la siguiente descripción, en los ejemplos y en las reivindicaciones.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un polvo de sílice hidrófoba, caracterizado por las siguientes propiedades fisicoquímicas:
45

– El tamaño promedio de la partícula primaria D varía entre 30 y 2000 nm, con preferencia, entre 40 y 1000 nm, con particular preferencia, entre 50 y 400 nm, con mayor preferencia en particular, entre 50 y 200 nm, según se determina por TEM [microscopía electrónica de transmisión, por sus siglas en inglés],

– $B * D < 430$ nm, con preferencia < 375 nm, con particular preferencia, varía entre 65 y 350 nm, en tanto que B significa % en peso del vapor de agua adsorbido sobre la sílice (100 % en peso), cuando la presión parcial del agua a la presión de vapor de equilibrio del agua a 25 °C es del 80 %, y D representa el tamaño promedio de la partícula primaria del polvo de sílice, expresado en nm,
50

– B / C < 2,7, con preferencia < 2,5, con particular preferencia, varía entre 1,0 y 2,4, en tanto que C representa el % en peso del vapor de agua adsorbido sobre la sílice (100 % en peso), cuando la presión parcial del agua a la presión de vapor de equilibrio del agua a 25 °C es del 20 % y

5 – El contenido de carbono > 0,30 % en peso, con preferencia > 0,40 % en peso, con particular preferencia, varía entre 0,50 % en peso y 5,00 % en peso.

La relación entre dimensiones de las partículas primarias del polvo de sílice hidrófoba de la presente invención puede ser de 1,0 - 1,5, con preferencia, de 1,0 - 1,3, con particular preferencia, de 1,0 - 1,2.

La hidrofobicidad de la sílice hidrófoba de la presente invención puede superar el 50 %, con preferencia, puede ser mayor que el 55 %, con particular preferencia, puede ser superior al 63 %.

10 El valor del pH de la sílice hidrófoba de la presente invención fluctúa entre 2,5 y 9,5, con preferencia, de 3,5 a 8,5, con especial preferencia, de 4,5 a 8,0.

La sílice hidrófoba de la presente invención puede ser un polvo.

La sílice hidrófoba de la presente invención puede ser una sílice coloidal.

15 El polvo de sílice hidrófoba de la presente invención tiene una insensibilidad sin precedentes a la humedad ambiental, con lo cual el tóner puede poseer una carga electrostática estable que conduce a una calidad estable de la imagen impresa.

La presente invención se refiere, asimismo, a un proceso para la preparación de la sílice hidrófoba de la presente invención.

a. Preparación de la dispersión de sílice.

20 b. Secado de la dispersión del paso a, para obtener un polvo de sílice hidrófila.

c. Tratamiento de envejecimiento del polvo de sílice hidrófila del paso b, a una temperatura comprendida entre 100 y 170 °C, y la temperatura del paso c es mayor que la temperatura del paso b.

d. Se hidrofobiza el polvo de sílice del paso c.

25 La dispersión de sílice del paso a puede ser una dispersión de sílice coloidal monodispersa. La dispersión de sílice coloidal monodispersa puede obtenerse usando alcoxi-silano, que se conoce como proceso sol-gel o proceso de Stöber (Werner Stöber, Arthur Fink, Ernst Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.26, pp. 62-69 (1968)), o de silicato de sodio alcalino y ácido, por medio del proceso coloidal (Ralph K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, Nueva York, pp. 331-337 (1979)). El ácido puede ser ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, por ejemplo. Estas dispersiones de sílice coloidal monodispersas son conocidas en general y se comercializan como dispersión en agua y/o disolvente orgánico. Las dispersiones acuosas disponibles conocidas de Evonik Industries AG son, por ejemplo, IDISIL™ EM13530P, EM7530P o EM5530P.

35 La dispersión de sílice puede secarse mediante procesos generalmente conocidos en el paso b; por ejemplo, mediante un horno de secado, una evaporadora giratoria, una secadora de paletas, una liofilizadora, una secadora con lecho fluidificado y una secadora por aspersion. La dispersión, con preferencia se desioniza antes del paso b mediante un intercambiador de cationes, de modo que se pueda obtener un valor del pH de 2,2 - 3,8, con preferencia, de 2,4 - 3,5, con particular preferencia, de 2,5 - 3,2. Además del método de secado directo anterior, el polvo de sílice también se puede obtener mediante el secado de una torta de filtro, a partir de la dispersión, usando una prensa de filtro. Es posible adicionar cualquier agente conocido para potenciar la precipitación, gelificación o agregación antes de la filtración. Puede aplicarse cualquier medio conocido para secar la torta de filtro. Cabe destacar que la temperatura ambiental en el proceso de secado b tiene que mantenerse por debajo de la temperatura del siguiente paso c de envejecimiento. El secado en el paso b, con preferencia, se puede llevar a cabo a una temperatura menor que 150 °C, con preferencia, inferior a los 130 °C, con particular preferencia, de -30 °C - 100 °C. El secado en el paso b puede llevarse a cabo, preferiblemente, en una liofilizadora, un horno de secado, con una presión inferior a la ambiental o una evaporadora giratoria a presión reducida. La sílice en el paso b puede secarse hasta que la humedad de la sílice sea menor que el 5,0 % en peso, con preferencia, menor que el 3,0 % en peso.

50 Luego, la sílice del paso b seca se somete al proceso de envejecimiento (paso c) antes de la hidrofobización, y el número de grupos de silanol sobre la superficie se reduce bajo control. En especial, los grupos de silanol cercanos se condensan para dejar tales grupos de silanol sobre la superficie que está geométricamente aislada. El paso c puede realizarse a temperatura y humedad controladas, con o sin algún catalizador. Se lleva a cabo a una

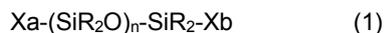
temperatura de 100 °C - 170 °C, con preferencia, de 110 °C - 160 °C. La temperatura en el posterior paso de envejecimiento c puede ser al menos 10 °C, con preferencia, al menos 30 °C, con mayor preferencia, al menos 50 °C, con particular preferencia, al menos 70 °C mayor que en el paso de secado b. La sílice en el paso c puede envejecerse hasta que la humedad de la sílice sea < 2,0 %, con preferencia, < 1,5 %. El proceso de envejecimiento del paso c puede llevarse a cabo bajo el aire del ambiente o con un gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

Aunque no se limita especialmente, los agentes hidrofobizantes usados en el paso d para obtener la sílice hidrófoba de acuerdo con la presente invención pueden ser silazanos, organosiloxanos cíclicos, aceites de silicona y agentes de acoplamiento de silano.

Los silazanos incluyen hexametildisilazano (HMDS), hexaetildisilazano, tetrametildisilazano, hexabuthildisilazano, hexapropildisilazano, hexapentildisilazano, hexametilciclotrisilazano, 1,3-diviniltetrametildisilazano, octametilcicloetrasilazano y diviniltetrametildisilazano.

Los organosiloxanos cíclicos incluyen hexafenilciclotrisiloxano, octafenilcicloetrasiloxano, tetraviniltetrametilcicloetrasiloxano, hexametilciclotrisiloxano, octametilcicloetrasiloxano, pentametilcicloetrasiloxano, tetrametilcicloetrasiloxano, octametilcicloetrasiloxano, decametilcicloetrasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, tetrametiltetrahidrogencicloetrasiloxano, tetrametiltetrafenilcicloetrasiloxano, tetrametiltetrafluoropropilcicloetrasiloxano y pentametilpentatrufluoropropilcicloetrasiloxano.

Los aceites de silicona incluyen organopolisiloxano, etc. desde una baja viscosidad hasta una alta viscosidad, tales como dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano, metilhidrogenopolisiloxano, metiltrimeticona, copolímero de metilsiloxano/metilfenilsiloxano. Además, también es posible usar dimetilpolisiloxanos del tipo caucho, de un alto grado de polimerización, siliconas modificadas con alcoxi superior, tales como estearoxi siliconas, etc., siliconas modificadas con ácidos grasos superiores, siliconas modificadas con alquilo, siliconas modificadas con amino, siliconas modificadas con flúor, etc. También es posible usar organopolisiloxanos que tengan un grupo funcional reactivo en un extremo o en ambos. Estos organopolisiloxanos que se expresan mediante la siguiente fórmula (1) son adecuados para usar:



El grupo R de la fórmula puede ser idéntico a un grupo alquilo que consiste en un grupo metilo o un grupo etilo, o diferente de él, donde una de sus partes puede estar sustituida por un grupo alquilo que contenga uno de los grupos funcionales, incluso un grupo vinilo, un grupo fenilo y un grupo amino; los grupos Xa y Xb pueden ser idénticos o diferentes y son grupos funcionales reactivos [que] incluyen un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi; n es un número entero que muestra el grado de polimerización del enlace siloxano y fluctúa entre 1 y 1000.

Los agentes de acoplamiento de silano incluyen, por ejemplo, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-difeniltetrametildisiloxano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, i-butiltrietoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, i-propiltrietoxisilano, i-propiltrimetoxisilano, N-beta (aminoetil) gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta (aminoetil) gammaaminopropilmetildimetoxisilano, n-octadeciltrimetoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, o-metilfeniltrimetoxisilano, p-metilfeniltrimetoxisilano, tert-butildimetilclorosilano, a-cloroetiltriclorosilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano, beta-cloroetiltriclorosilano, beta-(2-aminoetil) aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil) aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-anilino-propiltrimetoxisilano, gammaaminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, gamma-cloropropilmetildimetoxisilano, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, allildimetilclorosilano, alliltrimetoxisilano, allilfenildiclorosilano, isobutiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriclorosilano, etiltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, clorometildimetilclorosilano, dietilaminopropiltrimetoxisilano, dietildietoxisilano, dietildimetoxisilano, dioctilo aminopropiltrimetoxisilano, difenildietoxisilano, difenildiclorosilano, difenildimetoxisilano, dibutilaminopropildimetoxisilano, dibutilaminopropiltrimetoxisilano, dibutilaminopropilmonometoxisilano, dipropilaminopropiltrimetoxisilano, dihexildietoxisilano, dihexildimetoxisilano, dimetilaminofeniltrimetoxisilano, dimetiletoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildiclorosilano, dimetildimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, trietiletoxisilano, trietilclorosilano, trietilmetoxisilano, triorganosililo acrilate, tripropiletoxisilano, tripropilclorosilano, tripropilmetoxisilano, trihexiletoxisilano, trihexilclorosilano, trimetiletoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilsilano, trimetilsililmercaptan, trimetilmetoxisilano, trimetoxisilil-gamma-propilfenilamina, trimetoxisilil-gamma-propilbencilamina, naftiltrietoxisilano, naftiltrimetoxisilano, noniltrietoxisilano, hidroxipropiltrimetoxisilano, vinildimetilacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltris (beta-metoxietoxi) silano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriclorosilano, feniltrimetoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, bromometildimetilclorosilano, hexametildisiloxano, hexiltrimetoxisilano, benzildimetilclorosilano, pentiltrimetoxisilano, cloruro de

metacriloxietildimetilo (3-trimetoxisililpropil) amonio, metiltrietoxisilano, metiltriclorosilano, metiltrimetoxisilano, metilfenildimetoxisilano y monobutilaminopropiltrimetoxisilano.

Estos agentes hidrofobizantes pueden usarse de un modo independiente o en combinación con otro u otros agentes.

5 La hidrofobización del polvo de sílice hidrófila del paso c puede llevarse a cabo con métodos que son de público conocimiento. Cuando se trata de un proceso en seco, por ejemplo, se puede rociar un agente hidrofobizante sobre la sílice o se puede introducir en forma de vapor en el tanque de reacción mientras se agita o se fluidifica por acción del gas circulante. En un proceso mojado, la sílice del paso c se puede dispersar en un disolvente como el tolueno, y luego calentar o calentar a reflujo, según se requiera, después de la adición de un agente hidrofobizante, o se puede volver a calentar a temperaturas mayores, después de eliminar el disolvente por destilación. No se le impone limitación alguna al método de hidrofobización, así como tampoco cuando se usan dos o más agentes hidrofobizantes, para que se los pueda incluir en la reacción ya sea en forma simultánea o secuencial.

La hidrofobización del paso d puede llevarse a cabo, preferiblemente, rociando un agente hidrofobizante sobre la sílice del paso c.

15 El agente hidrofobizante puede ser, con preferencia, un alquilsilano, un polidimetisiloxano o un silazano; con particular preferencia, octiltrimetoxisilano o hexametilsilazano.

20 De ser necesario, la sílice de la presente invención puede someterse a cualquier proceso de molienda en cualquier momento, tales como después del secado (paso b), del tratamiento de envejecimiento (paso c) o de la hidrofobización (paso d). También se puede hacer más de una vez. Se prefiere particularmente un sistema de molienda que comprenda un molino de chorros, que se caracteriza porque el molino del sistema de molienda se pone en funcionamiento en la fase de molienda con un medio operativo seleccionado del grupo que consiste en gas y/o vapor, con preferencia vapor, y/o un gas que comprende vapor, y porque la cámara de molienda se calienta en una fase de calentamiento, es decir antes de la operación real con el medio operativo, de manera que la temperatura en la cámara de molienda y/o en la salida del molino sea mayor que el punto de condensación del vapor y/o del medio operativo.

25 La presente invención se refiere, asimismo, a una composición para tóner, que comprende el polvo de sílice hidrófoba de la invención. La composición para tóner de acuerdo con la presente invención se puede obtener mezclando las partículas de color y el polvo de sílice hidrófoba de la invención por medio de una agitadora, tal como la mezcladora Henschel.

30 Las partículas de color pueden contener una resina aglutinante y un agente colorante. El método para producirlas no está sujeto a limitaciones especiales, aunque típicamente se las puede producir, por ejemplo, en un proceso de pulverización (un proceso en el cual un agente colorante se funde en una resina termoplástica, como el componente de resina aglutinante y se mezcla hasta lograr una dispersión uniforme para formar una composición, que después se pulveriza y clasifica para obtener las partículas de color) o en un proceso de polimerización (un proceso en el cual un agente colorante se funde o dispersa en un monómero polimerizable como materia prima para la resina aglutinante y luego se suspende en un medio de dispersión acuoso, que contiene un estabilizador de dispersión, después de la adición de un iniciador de polimerización y la suspensión se calienta hasta una temperatura predefinida, para iniciar la polimerización a fin de obtener las partículas de color por filtración, enjuagar, eliminar el agua y secar cuando la polimerización esté completa).

40 Las resinas aglutinantes incluyen las resinas que ya se han usado extensivamente durante un tiempo para los tóneres tales como, por ejemplo, polímeros de estireno y sus productos de sustitución, tales como poliestireno, poli-p-cloroestireno y polivinil-tolueno, copolímeros de estireno, tales como estireno-p-cloroestireno, estireno-propileno, estireno-viniltolueno, estireno-vinilnaftaleno, estireno-acrilato de metilo, estireno-acrilato de etilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-acrilato de octilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-metacrilato de etilo, estireno-metacrilato de butilo, estireno-alfa-metil-clorometacrilato, estireno-acrilonitrilo, estireno-vinilmetiléter, estireno-viniletiléter, estireno-vinilmetilcetona, estirenbutadieno, estireno-isopreno, estireno-acrilonitrilo-indeno, estireno-ácido maleico y estireno-maleato, metacrilato de polimetilo, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliéster, poliuretano, poliamida, resinas epoxi, polivinil-butiral, resinas poliacrílicas, rosina, rosina modificada, resinas de terpeno, resinas de fenol, resinas alifáticas o resinas de hidrocarburos alicíclicos y resinas de petróleo aromáticas. Se las puede usar de manera independiente o en mezcla. Además se pueden incorporar los agentes de desmoldeado, agentes antiestática, etc. que son públicamente conocidos, a dichas resinas dentro de intervalo y sin apartarse del objeto de la presente invención.

55 Cada pigmento y/o colorante, incluso el negro de carbón y el blanco de titanio, pueden usarse como agente colorante contenidos en las partículas de color. Las partículas de color pueden contener cualquier material magnético. Los materiales empleados aquí incluyen óxidos de hierro, tales como magnetita, gamma-óxido de hierro, ferrita y ferrita con exceso de hierro, metales tales como hierro, cobalto y níquel o aleaciones y sus mezclas de dichos metales con metales tales como aluminio, cobre, magnesio, estaño, zinc, calcio, titanio, tungsteno o vanadio.

Cada composición para tóner de acuerdo con la presente invención puede usarse tal como está, es decir como un tóner de un solo componente. También se puede mezclar con un vehículo para usar como lo que se conoce como tóner de dos componentes.

5 En el proceso electrofotográfico, se requiere que el tóner pueda cargarse instantáneamente por fricción con un elemento de carga, y que la carga del tóner sea estable en el tiempo y en condiciones ambientales, tales como temperatura y humedad. En general, el material del tóner podría contener una resina acrílica de estireno o de poliéster.

10 Las resinas acrílicas de estireno son copolímeros de estireno y éster de acrilato y/o éster de metacrilato e incluyen, por ejemplo, estireno-acrilato de metilo, estireno-acrilato de etilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-acrilato de octilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-metacrilato de etilo o estireno-metacrilato de butilo.

15 Las resinas de poliéster incluyen un alcohol polihídrico y ácido polibásico y se obtienen polimerizando una composición monomérica, según se requiera, en donde el alcohol polihídrico o el ácido polibásico, al menos uno de ellos, contiene un componente trivalente o polivalente (componente de entrecruzamiento). Las resinas de poliéster pueden sintetizarse mediante cualquier proceso común. Específicamente, las condiciones de reacción se pueden seleccionar de acuerdo con la reactividad del monómero usado, tales como la temperatura de reacción (170 a 250 °C) y la presión de reacción (5 mmHg a la presión común), y se pueden detener cuando se alcanzan las propiedades buscadas.

20 Los alcoholes dihidricos usados para sintetizar las resinas poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol, neopentilglicol, 1,4-butendiol, 1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, bisfenol A de polioxietileno, (2,2)-2,2'-bis (4-hidroxifenil) propano de polioxipropileno, (3,3)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano de polioxipropileno, (2,2)-2,2-bis (4-hidroxifenil) propano de polioxietileno o (2,2)-2,2'-bis (4-hidroxifenil) propano de polioxipropileno.

25 Los alcoholes trihidricos o polihídricos involucrados en el entrecruzamiento de los poliésteres incluyen, por ejemplo, sorbitol, 1,2,3,6-hexanetetrol, 1,4-sorbitán, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sacarosa, 1,2,4-butantriol, 1,2,5-pentantriol, glicerol, 2-metilpropantriol, 2-metil-1,2,4-butantriol, trimetilol-etano, trimetilol-propano o 1,3,5-trihidroximetilbenceno.

30 Los ácidos polibásicos incluyen, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido glutacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido alqueniilsuccínico, tales como ácido n-dodeceniilsuccínico y ácido n-dodecilsuccínico, ácidos alquilsuccínicos, otros ácidos orgánicos divalentes y anhídridos o alquiléster inferior de dichos ácidos.

35 Los ácidos polibásicos trivalentes o polivalentes que participan en el entrecruzamiento de los poliésteres incluyen, por ejemplo, ácido 1,2,4-bencentricarboxílico, ácido 1,2,5-bencentricarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexantricarboxílico, ácido 2,5,7-naftalentricarboxílico, ácido 1,2,4-naftalentricarboxílico, ácido 1,2,5-hexantricarboxílico, 1,3-dicarboxil-2-metil-2-metilencarboxipropano, tetra (metilencarboxil)metano, ácido 1,2,7,8-octantetracarboxílico y los anhídridos de los anteriores.

La ventaja de la sílice hidrófoba de la invención es su insensibilidad a la humedad ambiental.

Tamaño promedio de la partícula primaria y relación entre dimensiones

40 El tamaño promedio de la partícula primaria se calcula de la siguiente manera. Se miden los ejes largo y corto de cada partícula primaria, para más de 1.000 partículas que se seleccionan al azar del polvo de sílice, analizando las imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de transmisión, con una magnificación de 100.000 veces. El tamaño de partícula total de los ejes largo y corto se divide por (2 * el número de partículas), para obtener el tamaño promedio de la partícula primaria.

La relación entre dimensiones está dada por (total del eje largo)/(total del eje corto).

45 Medición de la humedad adsorbida

50 La cantidad de adsorción de humedad del polvo de sílice hidrófoba modificado en su superficie se determina usando el BELSOROP-max, a 25 °C. Cada muestra se calienta a 150 °C, a una presión menor que 10 Pa durante 3 horas, para eliminar la humedad adsorbida como pretratamiento. La cantidad de adsorción del vapor de agua se mide a 25 °C, a una presión del 20 % (C) y del 80 % (B) respectivamente de la presión de vapor de agua a la presión de vapor de equilibrio del agua.

Medición de la carga tribo-electrostática del tóner

Una muestra de 2 g de tóner y 48 g de vehículo de ferrita se colocan en un recipiente de vidrio (75 ml) y se dejan en

5 reposo durante 24 horas, en un ambiente HH y en un ambiente LL, respectivamente. El ambiente HH se refiere aquí a una atmósfera que tiene una temperatura de 40 °C y una humedad relativa de 85 %, en tanto que el ambiente LL significa que la temperatura es de 20 °C y la humedad relativa, del 20 %. Después de conservar durante 24 horas en dicho ambiente, la mezcla se agita durante 5 minutos por medio de una agitadora-mezcladora TURBULA®, respectivamente. Luego se toman 0,2 g de esta mezcla y se le insufla aire durante 1 minuto, por medio del dispositivo de medición de carga por soplado TB-200 (Toshiba Chemical), para obtener la cantidad de carga de la composición para tóner en cada ambiente, el HH y LL.

Hidrofobicidad

10 En primer lugar, se pesa 1 g de polvo de sílice hidrófoba y se lo coloca en un embudo separador de 200 ml, y se añaden 100 ml de agua pura. Después de taponarlo, la mezcla se agita mediante una mezcladora tubular, durante 10 minutos. Después la mezcla se deja en reposo durante 10 minutos. Se descartan de 20 a 30 ml de su capa inferior turbia del embudo. Una parte de la capa de agua resultante se fracciona en una celda de cuarzo de 10 mm, que después se coloca en un colorímetro. La hidrofobicidad (%) se mide como transmitancia de la luz (%) con una longitud de onda de 500 nm.

15 Contenido de carbono

El contenido de carbono del polvo de sílice hidrofobizado en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se midió aplicando la norma ISO3262-19.

Valor del pH del polvo de sílice hidrófila

20 Se dispersan 4 g de polvo de sílice hidrófila en 100 g de agua desionizada con un agitador magnético. El valor de pH de la dispersión se mide con un medidor de pH.

Valor del pH del polvo de sílice hidrófoba

Se dispersan 4 g de polvo de sílice hidrófoba en una mezcla de 50 g de metanol y 50 g de agua desionizada con un agitador magnético. El valor de pH de la dispersión se mide con un medidor de pH.

Contenido de humedad

25 Se pesa 1 g de polvo de sílice en una botella de pesaje y se calienta durante dos horas a 105 °C, en una cámara sin tapa. Tras calentar, la botella se cierra con una tapa y se conserva en un disecante para enfriar a 20 °C. Se pesa el polvo de sílice. La pérdida de peso del polvo se divide por el peso inicial de la muestra para determinar el contenido de humedad.

Ejemplos

30 En adelante, la presente invención se describirá de un modo más específico por referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos.

35 Las dispersiones acuosas comerciales IDISIL™ EM13530P, EM7530P o EM5530P (Evonik Industries AG) se desionizaron mediante un intercambiador de cationes (Lewatit® S 108 H, adquirido de Lanxess AG), para obtener un valor de pH de 2,5-3,0. Después, la dispersión se congeló con nitrógeno líquido y se liofilizó a temperatura ambiente, a una presión de 0,2 mbar, con una liofilizadora Christ Alpha 2-4 LDplus, durante más de 10 horas en el primer paso de secado. Para el segundo paso de secado, la presión se redujo a 0,05 mbar durante al menos 2 horas, para obtener el polvo de sílice hidrófila.

El polvo se sometió al tratamiento de envejecimiento durante 1 hora, a la temperatura que se menciona en la tabla 1, en un horno de secado.

40 En un recipiente de reacción, se adicionaron 100 partes en peso de la sílice envejecida del paso c. El polvo se fluidificó por mezcla. La cantidad descrita en peso del reactivo hidrofobizante se roció sobre él, en una atmósfera de nitrógeno, como se muestra en la tabla 1. Esta mezcla de reacción se fluidificó durante el período y a la temperatura que se mencionan bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante se enfrió para obtener un polvo de sílice hidrófoba.

45

Tabla 1

Ejemplo	Dispersión de sílice	Envejecimiento		Modificación de la superficie				Hidrofobicidad (%)	pH
		Temp, (°C)	Tiempo (h)	Modificador de la superficie	Cantidad (partes)	Temp. (°C)	Tiempo (h)		
C 1	EM13530P	-	-	HMDS	5	200	1	22	8,3
C 2	EM13530P	90	1	HMDS	5	200	1	35	7,6
E 1	EM13530P	110	1	HMDS	5	200	1	66	7,5
E 2	EM13530P	130	1	HMDS	5	200	1	81	6,3
E 3	EM13530P	160	1	HMDS	5	200	1	79	6,6
C 3	EM13530P	190	1	HMDS	5	200	1	51	6,4
C 4	EM13530P	220	1	HMDS	5	200	1	42	6,4
C 5	EM13530P	90	1	OCTMO	5	200	1	45	4,9
E 4	EM13530P	130	1	OCTMO	5	200	1	80	4,7
E 5	EM13530P	160	1	OCTMO	5	200	1	83	4,9
C 6	EM7530P	90	1	HMDS	8	200	1	24	8,5
E 6	EM7530P	110	1	HMDS	8	200	1	64	7,0
E 7	EM7530P	130	1	HMDS	8	200	1	75	7,1
E 8	EM7530P	160	1	HMDS	8	200	1	77	6,9
C 7	EM7530P	190	1	HMDS	8	200	1	51	7,2
C 8	EM5530P	90	1	HMDS	10	200	1	36	6,9
E 9	EM5530P	110	1	HMDS	10	200	1	72	6,4
E 10	EM5530P	130	1	HMDS	10	200	1	70	6,5

5 Se usó un polvo para tóner de dos componentes, el cual consistía en una resina de estireno-acrítica cargada negativamente, con un tamaño de partícula promedio de 8 µm, fabricada por un método de molienda. El polvo para el tóner y cada polvo de sílice hidrófoba de la tabla 2 se mezclaron entre sí para obtener una proporción que se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Sílice (partes en peso)} = \text{tamaño promedio de la partícula primaria del polvo de sílice (nm)/40}$$

10 La mezcla anterior se incorporó en una mezcladora del tipo Henschel (Super Mixer Piccolo SMP-2 de Kawata MFG Co., Ltd.), luego se agitó durante 1 minuto a 600 rpm, seguido por 3 minutos a 3.000 rpm, para obtener una composición para tóner.

La carga tribo-electrostática de la composición para tóner se midió en condiciones HH y LL. El resultado se presenta en la tabla 2. El valor absoluto de la carga fue siempre mayor en condiciones LL para cualquier muestra. Cuanto menor la relación de su cantidad de carga, mayor estabilidad de la composición para tóner, en diversos ambientes.

Tabla 2

Ej.	Contenido de carbono (% en peso)	C (% en peso)	B (% en peso)	B/C	D (nm)	B*D (nm)	LL ($\mu\text{C/g}$)	HH ($\mu\text{C/g}$)	LL/ HH
C 1	0,84	1,9	5,2	2,7	132	686	-14	-4,9	2,9
C 2	0,81	1,4	3,9	2,8	132	515	-20	-6,4	3,1
E 1	0,81	1,3	2,6	2,0	132	343	-22	-15	1,5
E 2	0,78	1,3	2,4	1,8	132	317	-22	-15	1,5
E 3	0,8	1,2	2,3	1,9	132	304	-23	-16	1,4
C 3	0,73	0,73	2,4	3,3	132	317	-29	-10	2,9
C 4*	0,65	0,71	2,4	3,4	132	317	-	-	-
C 5	1,6	1,2	3,3	2,8	132	436	-22	-6,5	3,4
E 4	1,4	0,81	1,3	1,6	132	172	-27	-19	1,4
E 5	1,4	0,74	1,3	1,8	132	172	-28	-18	1,6
C 6	1,5	2,6	7,9	3,0	77	608	-30	-3,5	8,6
E 6	1,3	2,2	4,5	2,0	77	347	-38	-24	1,6
E 7	1,3	2,1	3,9	1,9	77	300	-37	-21	1,8
E 8	1,4	1,7	3,9	2,3	77	300	-37	-22	1,7
C 7	1,2	1,2	3,9	3,3	77	300	-55	-20	2,8
C 8	1,5	3,1	10,7	3,5	55	589	-45	-8	5,6
E 9	1,6	2,7	5,8	2,1	55	319	-53	-29	1,8
E 10	1,4	2,5	5,7	2,3	55	314	-52	-30	1,7

*El C4 se agregó de manera tal que no pudiera dispersarse sobre la superficie de la partícula del tóner.

5 En la tabla 2, los polvos de sílice hidrófoba de la invención muestran relaciones inferiores de LL/HH, lo cual redonda en una mejor insensibilidad a la humedad ambiental.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de sílice hidrófoba, que tiene las siguientes propiedades fisicoquímicas:
 - el tamaño promedio de la partícula primaria (D) varía entre 30 y 2000 nm,
 - $B * D < 430$, en tanto que B representa el % en peso del vapor de agua adsorbido sobre la sílice (100 % en peso), cuando la presión parcial del agua a la presión de vapor de equilibrio del agua a 25 °C es del 80 %, y D se refiere al tamaño promedio de la partícula primaria (nm) del polvo de sílice,
 - $B / C < 2,7$, en tanto que C representa el % en peso del vapor de agua adsorbido sobre la sílice (100 % en peso), cuando la presión parcial del agua a la presión de vapor de equilibrio del agua a 25 °C es del 20 % y
 - el contenido de carbono (% en peso) $> 0,30$.
2. El polvo de sílice hidrófoba de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que su hidrofobicidad es mayor que el 50 %.
3. El polvo de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que es un polvo de sílice coloidal.
4. El polvo de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación entre dimensiones es de 1,0 - 1,5.
5. El polvo de sílice hidrófoba de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la hidrofobicidad es mayor que el 55 %.
6. Un proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende los siguientes pasos:
 - a. preparación de la dispersión de sílice,
 - b. secado de la dispersión del paso a para obtener el polvo de sílice hidrófila,
 - c. tratamiento de envejecimiento del polvo de sílice del paso b, a una temperatura comprendida entre 100 y 170 °, y la temperatura del paso c es mayor que la temperatura del paso b,
 - d. hidrofobizar el polvo de sílice del paso c.
7. El proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la dispersión de sílice en el paso a se prepara haciendo reaccionar un alcoxi-silano o silicato de sodio alcalino y ácido.
8. El proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que el secado en el paso b se lleva a cabo en una liofilizadora.
9. El proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el tratamiento de envejecimiento del paso c se lleva a cabo en un horno de sacado.
10. El proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que la hidrofobización del paso d se lleva a cabo pulverizando un agente hidrofobizante sobre la sílice del paso c.
11. El proceso para la preparación de sílice hidrófoba de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el agente hidrofobizante es un alquilsilano, un poldimetil-siloxano o un silazano.
12. Una composición para tóner para electrofotografía que contiene al menos un polvo de sílice hidrófoba de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.