

P.- 20.980

Nº 53.184

U.S. 22931 - Case 15476  
Richard Allen Miller, Robert  
Fleming Coles and Vsevolod  
Tulagin



266308

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de  
PATENTE DE INVENCION  
formulada el 5 de Abril de 1961, con el nº 266.308  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad  
norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, St. Paul,  
Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"UN MÉTODO DE DEPOSITAR SELECTIVAMENTE Y UNIR IRREVERSIBLEMENTE  
UNA SUSTANCIA SOBRE UN FOTOCOLECTOR".

La presente invención se refiere al método de prepara-  
ción de nuevas y útiles reproducciones permanentes y a su me-  
diante la formación selectiva de depósitos y la unión irrever-  
sible de un compuesto orgánico insoluble en agua con la super-  
ficie de un fotoconductor.

En las solicitudes de patente de Johnson y Neher, U. S.  
nº 2.755.070, presentada el 30 de marzo de 1.956, y canadiense  
nº 726.180, presentada el 20 de marzo de 1.957, se describe un  
método para hacer reproducciones visibles electrolíticamente.

286308



Las solicitudes de Johnson y Neher exponen además la preparación de material en hojas sensible a la luz a base de un soporte conductivo y un fotoconductor, también utilizable en la práctica del presente invento.

El objeto de este invento consiste en un método para depositar selectivamente compuestos orgánicos insolubles en agua, sobre la superficie de un fotoconductor, y obtener así reproducciones de manera rápida y eficaz.

Se ha descubierto ahora que pueden hacerse reproducciones permanentes sobre la superficie de un fotoconductor sensibilizado al color, uniformemente adherido a un portador electrolíticamente conductivo, mediante depósito selectivo y unión irreversible de un compuesto orgánico insoluble en agua a la superficie del fotoconductor, merced a la descomposición electrolytica de iones "onio". La superficie del fotoconductor se expone a un manantial luminoso, en áreas elegidas, para hacer al fotoconductor conductivo en las áreas expuestas. A continuación, la superficie del fotoconductor se pone en contacto con una solución acuosa que contiene un ion onio. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de la solución acuosa, el ion onio positivamente cargado es atraído hasta las áreas conductivas de fotoconductor-cátodo, y es electrolíticamente descompuesto, depositando una sustancia insoluble en agua sobre la superficie expuesta del fotoconductor.

La expresión "sensibilizado al tinte", indica que el fotoconductor ha sido tratado con un colorante orgánico, de modo que el tinte absorbe energía radiante en la superficie del fotoconductor, y la energía es transmitida al fotoconductor, haciéndose con ello conductivo dicho fotoconductor.

Este procedimiento puede emplearse de varias maneras pa-

266308



ra preparar reproducciones permanentes. El método preferido  
consiste en depositar un compuesto coloreado insoluble en agua,  
y de este modo el fotoconductor resulta coloreado directamente.  
Si la sustancia insoluble en agua es incolora, puede ser coloreada  
en una etapa sucesiva para dar una imagen negativa, o bien  
puede servir de revestimiento protector para las partes de fo-  
toconductor cubiertas, y las áreas desprotegidas se colorean  
luego o modifican químicamente de alguna otra manera, tal como  
por tinción o por eliminación selectiva del fotoconductor con  
un ácido o disolvente. Del mismo modo, las características de  
humectación de superficie, de ciertas áreas seleccionadas de  
la hoja fotoconductora, pueden ser modificadas para atraer o  
repeler agua o aceite. Este último método resulta particular-  
mente adecuado para la producción de placas litográficas, en  
las que el fotoconductor se hace hidrófugo por efecto del com-  
puesto orgánico insoluble en agua. El compuesto insoluble en  
agua puede también derivarse de un agente emulsificador que,  
al descomponerse, libera pigmentos dispersos insolubles en  
agua, que entonces se depositan en las áreas del fotoconduc-  
tor seleccionadas.

La descomposición química, efectuada electrolíticamente,  
en la práctica de esta invención, se refiere a los compuestos  
en onio porque éstos comunican solubilidad en agua a muchos  
compuestos insolubles en agua, y porque se trata de compues-  
tos positivamente cargados. La expresión "compuestos en onio"  
abarca los compuestos de nitrógeno cuaternario, sulfonio, fos-  
fenio, arsenio, oxonio y compuestos similares, que tienen un  
átomo electronegativo positivamente cargado. Los productos  
de descomposición de estos compuestos que se depositan sobre  
la superficie del fotoconductor son compuestos insolubles en



agua, incluso en presencia de un ácido o una base.

En los dibujos adjuntos:

- la figura 1 es una perspectiva de un aparato de revelar, útil para la práctica del presente invento; y

- la figura 2 es una sección, a lo largo de la línea 2 - 2 de la figura 1.

La bandeja de revelador 10 se compone de una placa de base 12, que sirve también de electrodo, un bastidor superior de aprieto 14 y un bastidor intermedio abierto 16 que forma paredes exactas en torno a la periferia de la placa de base.

El bastidor 14 y la placa de base 12 tienen unos medios de aprieto 18, cooperativos y soltables, que atraen estos órganos uno hacia el otro cuando están en cooperación, haciendo la bandeja 10 estanca al agua.

El bastidor abierto 16 se compone de un material no conductor, tal como polistileno, politetrafluoretileno o politrifluorocloroetileno, y está provisto de un reborde o repisa 20 para sostener un electrodo 22 tal que una corriente eléctrica que pasa al electrodo 22 desde el electrodo 12 constituido por la placa de base atraviesa una hoja fotoconductora 24 interpuesta entre el bastidor abierto 16 y la placa de base 12. Esta hoja fotoconductora 24 se compone de un soporte o portador 26 eléctricamente conductor que se pone en íntimo contacto con la placa de base 12 y las partículas de fotoconductor 28.

Para depositar selectivamente unas imágenes 30 sobre la hoja fotoconductora 24, se coloca en la bandeja de revelador 10 una solución 32, se conecta el electrodo 22 al terminal positivo del manantial de corriente continua 34, y se fija la placa de base 12 al terminal negativo del manantial 34. Durante todo ello de esta manera, la corriente eléctrica pasa a



través de la solución 32 y de las áreas fotoconductoras de la hoja fotoconductor 24, dando lugar a unos depósitos de imagen 30 sobre la superficie del fotoconductor-cátodo. A fin de mostrar gráficamente las partículas de fotoconductor 26 y el depósito de imagen 30, se han representado éstas en la figura 2 a un tamaño exagerado.

Un procedimiento preferido para producir una imagen con arreglo a las enseñanzas del presente invento es el siguiente:

(1) El electrodo negativo de un manantial de corriente continua 34 se fija a la placa de base metálica, haciendo así contacto eléctrico con el soporte conductivo de la hoja fotoconductor 24. (2) La hoja fotoconductor 24, en la bandeja de revelador 10, se expone a la luz en las áreas elegidas, por ejemplo, enfocando y proyectando un negativo fotográfico sobre la hoja fotoconductor 24, por medio de un proyector. (3) Se coloca el electrodo 32 sobre la repisa 20, conectándolo al terminal positivo del manantial de corriente continua 34. (4) Se pone en la bandeja la solución 32. (5) Se hace pasar la corriente eléctrica para efectuar el revelado electrolítico.

(6) Se saca la solución, vertiéndola, y la hoja fotoconductor se lava cuidadosamente con agua. Después de una adecuada adaptación al oscuro, pueden ponerse imágenes adicionales en la hoja fotoconductor por repetición del procedimiento arriba indicado. Un método especialmente útil para la adaptación al oscuro de la hoja fotoconductor, consiste en ponerla en contacto con agua caliente al menos a 37,8°C, lo cual puede efectuarse simultáneamente con el lavado, empleando para éste el agua caliente.

Pueden obtenerse reproducciones en color poniendo en práctica por tres veces y con luz monocromática el procedimien-



ta arriba indicado. Por ejemplo, se coloca un negativo de color en un proyector equipado con una lámpara "Photoflood", y se interpone un filtro rojo entre la lámpara y la hoja fotoconductora, de preferencia entre el negativo de color y la lámpara, exponiendo así la hoja fotoconductora selectivamente a la luz roja. A continuación se desarrolla en el fotoconductor una imagen cian utilizando un tinte cian. El papel fotoconductor se lava luego con agua caliente (al menos a 37,5°C) y se seca con una corriente de aire. A continuación se devuelve la bandeja de revelar a la ampliadora, y se interpone un filtro verde entre el manantial luminoso y la hoja fotoconductora. Después de expuesto el fotoconductor selectivamente a la luz verde, se repite el proceso anterior utilizando un tinte magenta. Este procedimiento se repite de nuevo para obtener una imagen amarilla en aquellas áreas selectivamente expuestas a través de un filtro azul. De esta manera se obtiene por electrofotografía una imagen a todo color en tonos "naturales".

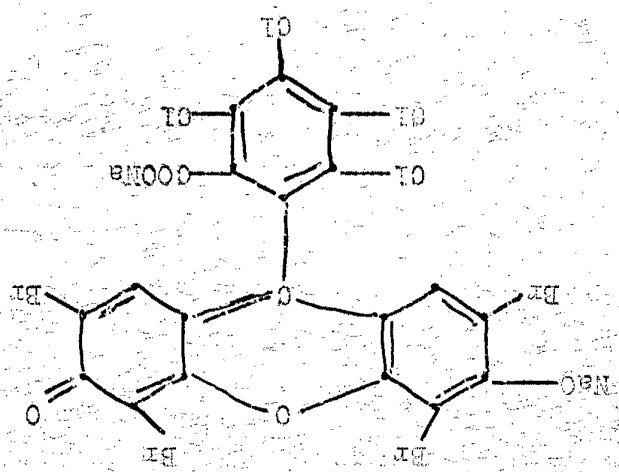
Hablando en términos generales, la intensidad luminosa de la imagen proyectada, el tiempo de exposición que puede variar de 0,1 a 60 segundos, y el período de revelado electrolítico que puede ser de 1 a 30 segundos, a una tensión comprendida entre 5 y 150 voltios, se modifican de acuerdo con la calidad de la imagen necesaria o deseada y con la efectividad relativa de la superficie del fotoconductor.

Preparación de hojas fotoconductoras

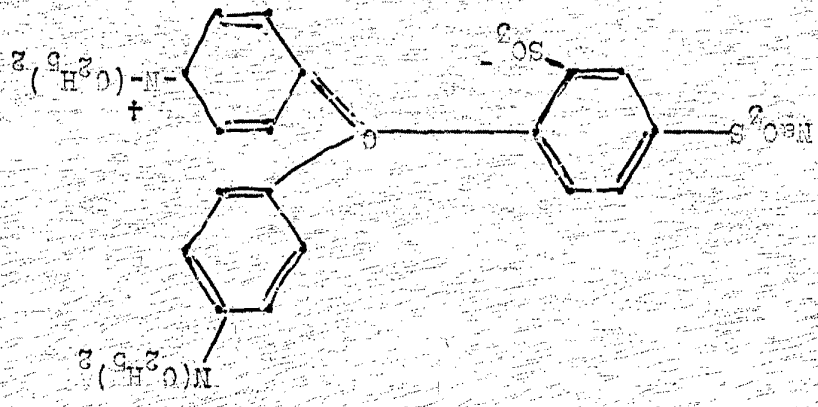
(A) Se utilizan un batidor Waring Blendor para mezclar íntimamente durante un período de 15 minutos, los ingredientes que siguen:

- Metil-isobutil cetona . . . . . 139 gramos
- Oxido de cinc (USP 12), de un tamaño de

Rojo ácido 92 M



Azul ácido 1 M . . . . . 50 cc

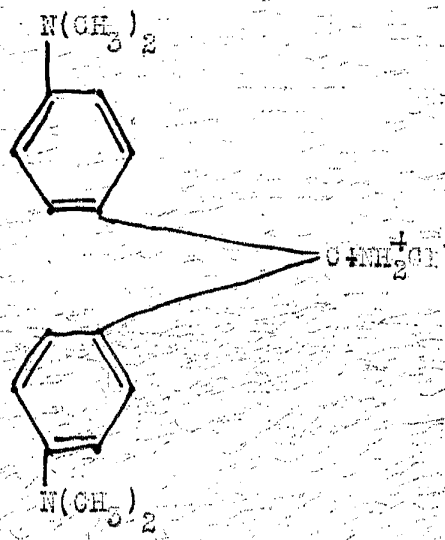


Aplicar al tinte la hoja fotocolorante, en la forma siguiente:  
 poner, en forma de solución al 0,5% en agua, a fin de ser  
 y continuada se agregan a la mezcla tintes sensibiliza-  
 peso) A este (70 partes en peso) . . . . . 210 gramos  
 un copolímero de papadeno (50 partes en  
 Aglutinante [solución al 30% en tolueno de  
 perlas interior a 40 partes . . . . . 253 gramos



206308

66308



17 Amarillo básico 2 M . . . . . 5 cc

18 "Índice de colores", segunda edición, Chorley & Pickersgill Ltd, Leeds, Inglaterra (1956).

19 Después de seguir mezclando durante 5 minutos más, y de  
 20 filtrar a través de un filtro basto de vidrio sinterizado, la  
 mezcla se aplica en forma de recubrimiento, por medio de una  
 hoja o espátula, sobre una hoja de aluminio (0,08 mm), hasta un  
 espesor en húmedo de 0,15 mm.

21 Una vez seca y completamente adaptada al oscuro, esta ho-  
 22 ja se utiliza para obtener reproducciones, presentando bandas  
 espectrales de alta respuesta a 460-465 m $\mu$ , 560 m $\mu$  y 660 m $\mu$ .

23 (B) En un molino de bolas, se mezclaron durante ocho horas, has-  
 ta obtener una dispersión suave: óxido de cinc USP 12 (24,4 par-  
 24 tes en peso); un aglutinante (29,6 partes en peso), Eliolite  
 S - 7 (copolímero 30:70 de butadieno y estireno, en solución  
 al 50% en tolueno), producto de la Goodyear Tyre and Rubber  
 Company, Akron, Ohio, USA; y acetona (11,6 partes en peso). Es-  
 ta dispersión, diluida con acetato de etilo (23 partes en peso),  
 se mezcló con soluciones sensibilizadoras al tinte, en metanol  
 25 al 0,5%, de "Phosphine R" (dos partes), producto de la General

266308



Dyestuff Corporation, Nueva York, N.Y., y "Xylene Cyanol FF" (0,6 partes), producto de la British Drug Houses Ltd., Nottingham, Inglaterra. La mezcla resultante se filtró a través de un tamiz de malla 325 y se aplicó como recubrimiento de un espesor en húmedo de 0,18 mm sobre un soporte de aluminio de 0,08 mm. Después de secada en una corriente de aire seco caliente, y de adaptada al oscuro por almacenamiento en ausencia de luz durante 24 horas, la hoja fotoconductora resultante pudo emplearse para preparar reproducciones conforme a las enseñanzas del presente invento.

Debido a su flexibilidad, tenacidad y resistencia a la formación de arrugas, son especialmente útiles, para hojas fotoconductoras, los soportes preparados mediante depósitos de vapor de un metal, tal como aluminio, sobre un soporte de papel o de plástico. Se prefieren las películas de tereftalato de polietileno (0,15 mm).

El procedimiento empleado en los ejemplos que siguen, para preparar reproducciones por descomposición electrolítica de compuestos en onio sobre la superficie de una hoja fotoconductora de óxido de cinc preparada de la manera arriba descrita, fué el siguiente:

1) El electrodo negativo de un manantial de suministro de corriente continua se conectó a la base metálica de una bandeja de revelar como la ilustrada en las figuras 1 y 2 del dibujo, haciendo así contacto eléctrico con el soporte de aluminio de la hoja fotoconductora.

2) La hoja fotoconductora sajeta en la bandeja de revelar se expuso a un manantial luminoso, en las áreas elegidas, por proyección de una imagen sobre la hoja fotoconductora con un proyector de margen de proyección de diafragma F bajo, y una

266308



Lámpara de proyección de tungsteno de 500 W como manantial luminoso, haciendo así conductivas las áreas elegidas. La humedad relativa de la atmosfera en el área de trabajo había de ser menor del 40%.

5           3) Se colocó en la bandeja de revelar un electrodo unido al terminal positivo, y se puso en la bandeja la solución deseada.

10           4) Al cabo de un lapso total de unos 20 segundos después de la exposición, se hizo pasar una corriente eléctrica a 30 voltios a través del fotoconductor, en las áreas conductivas, durante un período de 10 segundos.

          5) Se retiró la solución de la bandeja de revelar, y se lavó completamente la hoja fotoconductor con agua caliente a unos 60°C.

15           6) Si la hoja fotoconductor había de ser expuesta de nuevo, se ponía en contacto con el agua caliente a 60°C durante un período de al menos 20 segundos, para volverla al estado de adaptada al oscuro, y se secaba luego la hoja colocándola en una corriente de aire.

20

#### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de iones onio cromogénicos, y la descomposición electrolítica de los iones onio para formar directamente una imagen coloreada sobre una hoja fotoconductor de óxido de cinc preparada del modo arriba descrito.

25

#### a. Depósito de tinte cyan:

En las áreas expuestas, siguiendo el procedimiento arriba bosquejado, se depositó azul Alcian 6GM (5 gramos), que se describe en "The Chemistry of Synthetic Dyes" ("química de los colorantes sintéticos"), por K. Venkatsaraman, Academic Press, Inc.

30

266308



Nueva York, E.Y. (1952), disuelto en agua (100 ml). El tinte sobrante se eliminó lavando el fotoconductor con agua. En la superficie del fotoconductor, en aquellas áreas que se habían hecho conductivas por la exposición, se produjo una imagen cian firmemente adherida y completamente insoluble. Se observó además que las partes del fotoconductor no expuestas se encontraban sensiblemente libres de color, y que la densidad de la imagen del tinte en las áreas expuestas era inversamente proporcional a la densidad del negativo.

10 B. Preparación y formación de depósito de tinte amarillo:

1) Se preparó un compuesto amarillo de tiuronio mediante la adición de bis(clorometil)-4,4'-bis(6-metilbenzotiacil-2)-azobenceno (3 gramos) a N,N,N',N'-tetrametiltiourea (25 gramos) y agua suficiente para hacer una pasta espesa. Esta pasta fué calentada a 60°C y agitada por un período de hora y media, como se expone en la patente británica número 576.270. La solución resultante se vertió en acetona (200 gramos), y el precipitado amarillo resultante fué filtrado y lavado con acetona, y luego secado.

20 Se utilizó una solución al 0,5% del precipitado amarillo en agua, para depositar selectivamente un tinte amarillo sobre una hoja fotoconductora de óxido de cinc, en aquellas áreas que se habían hecho fotoconductivas por exposición a la luz mediante el procedimiento arriba descrito.

25 2) Un pigmento azoico (5 gramos), preparado por copulación de Mastol AS-10 y sal de rojo fijo RM, se disolvió en ácido sulfúrico al 100% (75 gramos) a 0°C, agregándose éter metil-clorostilico (25 gramos). La mezcla fué luego agitada y rápidamente calentada a 60°C, y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos, al cabo de los cuales se vertió la mezcla so-

266308



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

Se hizo. La sustancia sólida resultante fué retirada por filtración, lavada con agua fría y secada. El compuesto clorometilado (5 gramos) se mezcló luego con N,N,N',N'-tetrametilourea (20 gramos) y agua suficiente para hacer una pasta espesa. Esta mezcla fué calentada y agitada a 90°C durante alrededor de hora y media. La solución se mezcló luego con acetona (200 gramos), y el precipitado oscuro resultante fué separado, por decantación, de la parte líquida. A continuación la sustancia sólida fue lavada con acetona, filtrada y secada.

Se empleó una solución acuosa al 5% de esta materia sólida para preparar una copia negativa amarilla sobre la hoja fotoconductora de óxido de cinc, con arreglo al procedimiento arriba bosquejado.

3) A una mezcla enfriada de ácido sulfúrico al 100% (40 ml) y bis(clorometil)éter (5 ml), se le agregó amarillo de índigo (2,5 gramos). Se subió la temperatura a 60°C, manteniéndola así durante 15 minutos. Después de verter sobre hielo, se recogió la materia sólida resultante y se lavó con agua y heptano. La torta húmeda de filtro se echó en N,N,N',N'-tetrametilourea (5 gramos) fundida y se calentó al baño de vapor durante media hora. La mezcla de reacción se vertió en un gran volumen de acetona, recogiendo la goma resultante. Este producto se disolvió fácilmente en agua, dando una solución pardamarilla que produjo una imagen negativa amarilla sobre una hoja fotoconductora de óxido de cinc, conforme al procedimiento arriba descrito. Se precipitó una capa de tinte gruesa, en forma de imagen, adherida sin cohesión sobre las áreas conductoras. Esta capa se eliminó por lavado, dejando al descubierto una subcapa amarilla más sustentiva.

4) Se condensó benzoilacetato de etilo en xileno hir-



viendo con 2,5-dimetoxianilina para obtener la benzoilacetanilida, que fué copulada en una solución de piridina con el diazo de la amina obtenido por condensación de cloruro de p-acetaminobencenosulfonilo con N,N-diétiletilendiamina, seguida de hidrólisis del grupo de acilo en ácido clorhídrico acuoso.

(a) El tinte azo amarillo (2,9 gramos, 0,005 mol) se calentó con bromuro de fenacilo (2 gramos, 0,01 mol) y bicarbonato sódico (0,3 gramos, 0,005 mol) en etanol al 95% (50 ml) durante 20 horas en un baño de vapor de agua. La sal insoluble fué eliminada por filtración, y enfriado el filtrado. De este filtrado se recogió y secó una materia sólida amarilla. El sólido amarillo fué disuelto en agua hasta obtener una solución al 0,5%, y esta solución se utilizó para obtener una brillante imagen negativa de tinte amarillo con un fuerte brillo metálico sobre la superficie de una hoja fotoductora de óxido de cinc, por descomposición electrolítica del grupo cuaternario en las áreas conductivas de la hoja.

(b) El tinte azo amarillo (5 gramos) fué disuelto en ácido acético glacial caliente (25 ml) al baño de vapor, añadiéndose bis(clorometil) éter (2 ml). Se suspendió el caldeo y se agitó la solución durante una hora. El disolvente fué eliminado a presión reducida, y la goma residual disuelta en benceno. El compuesto de clorometilo fué aislado por precipitación con heptano, obteniéndose una goma que se solidificó a su trituración con nuevo heptano. Se recogió la materia sólida, siendo esta lavada con heptano y secada al vacío.

A continuación se añadió el compuesto de clorometilo a N,N,N',N'-tetrametillicloro (10 gramos) calentada al baño de vapor. La mezcla fué caldeada durante una hora, y la masa en fusión transparente vertida en heptano hirviendo (200 ml).

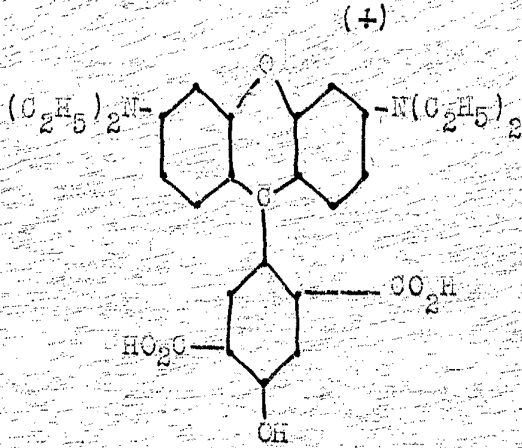


Después de decantar el disolvente caliente, se reextrajo la goma con nuevo neptano, y se enfrió obteniéndose una materia sólida que fué recogida y secada. Una solución al 1% de esta materia sólida en agua se utilizó para obtener una imagen negativa amarilla de bruido bronceado sobre una hoja fotoconductora de óxido de cinc, por el procedimiento arriba descrito.

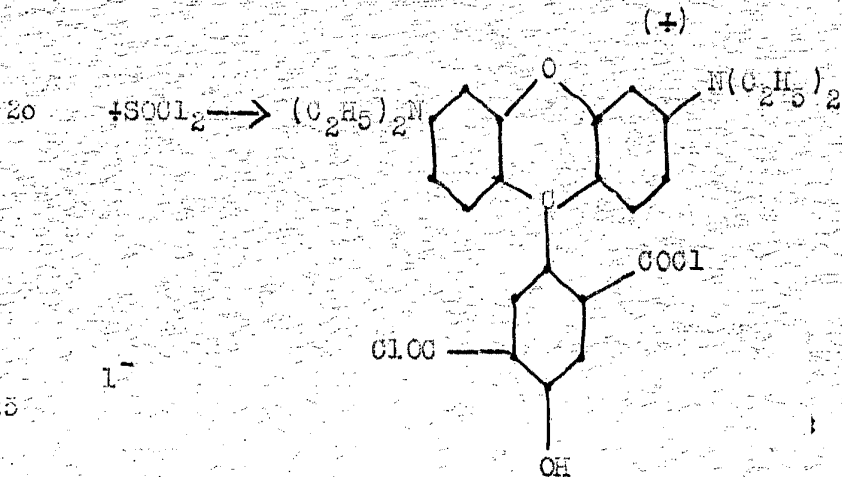
U. Preparación y formación de depósito de tinte magenta:

1) Preparación de la sal tiorónica de un derivado de rojo brillante de cromo de Basolan 3BM:

10



15



25

De la indicada sustancia colorante se tomaron 15 gramos y se añadieron a 40 ml de cloruro de tionilo. Se agregó una gota de piridina y se dejó reposar la mezcla durante toda una no-

30

266308



ché. El exceso de cloruro de tionilo se eliminó a presión reducida, y el residuo fué sometido a extracción con benceno seco.

Al cloruro de carbonilo anterior (11,2 gramos, 0,02 mol) se le agregó lentamente p-nitroanilina (5,5 gramos, 0,04 mol) en 30 ml de dimetilformamida seca, efectuando la adición lentamente y sin dejar de agitar. Se fué agregando piridina (5 ml) gota a gota, y la mezcla en reacción se calentó al baño de vapor durante media hora. La solución fué luego vertida en agua. La sustancia sólida resultante fué separada por filtración y sometida a extracción con bicarbonato sódico, y luego con ácido clorhídrico diluido.

Esta torta de filtro fué disuelta en piridina acuosa al 75% (100 ml). Se agregaron varias gotas de ácido clorhídrico, y se añadió luego hierro en polvo (15 gramos), lentamente, a la solución caliente. Después de caldear durante una hora y filtrar en caliente, el filtrado fué diluido a un litro con agua. El sólido resultante fué recogido por filtración, y luego redisolto en ácido acético glacial (70 ml). Esta solución fué filtrada hasta eliminar los residuos insolubles, y el filtrado se vertió en agua (200 ml). El producto sólido fué recogido, lavado con agua y metanol, y secado. Este producto sólido (3 gramos) se echó en 10 ml de cloruro cloro-acetilico. La solución caliente resultante fué tratada luego con acetato potásico anhidro (2 gramos). El exceso de cloruro cloroacetilico fué eliminado a presión reducida, y el residuo tratado con hielo y agua. La torta resultante fué triturada con solución diluida de bicarbonato obteniéndose un producto sólido pardo-rojizo que fué recogido por filtración y lavado con agua.

El sólido pardo-rojizo se echó en N,N'-tetrametil-tiourea (15 gramos) fundida, y la masa en fusión se calentó

266308



durante media hora en un baño de vapor de agua. La solución de color rojo subido resultante se vertió en acetona (400 ml), obteniéndose una goma rojiza que se solidificó por trituración repetida con nueva acetona. Una solución acuosa al 1 % del producto solidificado dió un depósito de imagen magenta positiva sobre hoja fotoconductora de óxido de cinc, de modo antes descrito. La adición de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico a la solución dió lugar a la producción de una imagen magenta negativa en el fotoconductor, utilizando el mismo procedimiento.

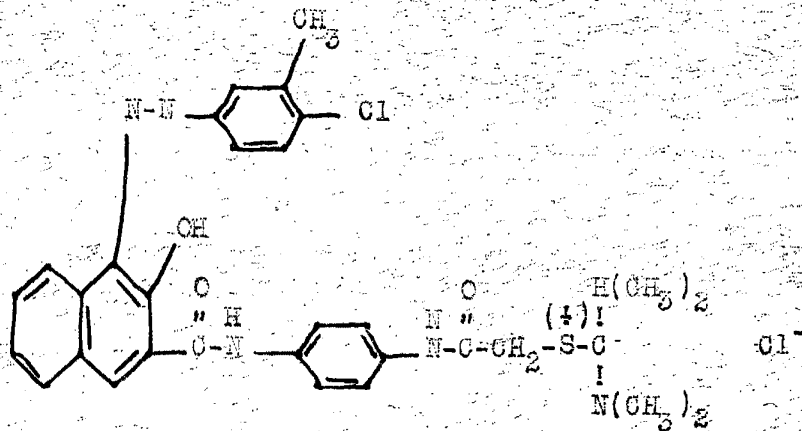
2) Sal tianónica del rojo violeta Anthragen RHO:

La sustancia colorante, rojo violeta Anthragen RHO, producto de la General Aniline & Film Corp., Nueva York, N. Y., U.S.A., fué liberada de auxiliares de tinte, por extracción con agua y acetona. De este material purificado se echaron 5 gramos, con agitación y por bajo de 100 C, en ácido sulfúrico al 100 % (75 gramos) y bis(alometil)éter (25 gramos). La temperatura se elevó a 600 C y se mantuvo así durante 20 minutos. Después de enfriada, la mezcla se vertió sobre hielo y agua obteniéndose un polvo púrpura que fué recogido por filtración, lavado con agua y secado.

El polvo púrpura se echó en K, N, N', N'-tetrametiltiouraa (20 gramos) fundida. Después de calentar la masa en fusión al baño de vapor durante 20 minutos, se echó en acetona (500 ml), recogiendo y secándose la sustancia sólida resultante. Este material fué disuelto en agua hasta hacer una solución al 1 %, y filtrado. La solución se depositó luego selectivamente en forma de imagen negativa púrpura rojiza sobre el fotoconductor de óxido de cinc arriba mencionado.

3) Sal tianónica de un tinte azo de Naftol AS:

266308



5

10 Se hizo reaccionar p-aminacetanilida con ácido 2-hidroxi-3-naftoico en tolueno caliente, con el auxilio de tricloruro de fósforo. A continuación se hidrolizó el grupo acetílico calentando suavemente durante varias horas con hidroxido potásico alcohólico acuoso diluido. El producto fué copulada en piridina

15 y solución de dimetilformamida con el diazo de 2-metil-4-cloroanilina. El tinte azo resultante fué cloroacetilado con un exceso de cloruro cloroacetilico en tolueno caliente. El producto de reacción resultante se puso en reacción con N,N',N',N'-tetrametiltiurea, por adición del tinte a una fusión de la tetra-

20 metiltiurea a 150° C, y agitando durante cuatro minutos. La masa fundida fué enfriada y digerida con agua, volviéndose a enfriar la solución. La tetrametiltiurea precipitada se eliminó por filtración, y la solución, de color magenta, de la sal tiurónica cuya estructura se indica más arriba, fué utilizada para

25 obtener una imagen negativa sobre óxido de cinc por el método antes descrito.

Ejemplo 2

Este ejemplo pone de manifiesto varias aplicaciones del presente invento, que se hacen posibles por la descomposición de

30



iones más tóxicas, solubles en agua, y la formación de depósito de una imagen incolora de un producto de descomposición insoluble en agua.

Se tomó una solución de tetradecilamina (0,2 gramos) y acetato potásico (0,7 gramos) en metanol (80 ml) y se fue agregando durante un período de 15 minutos a una solución de cloruro de p-clorometilbencenosulfonilo (10 gramos) disuelto en 80 ml de metanol. La mezcla se estuvo agitando durante dos horas, formándose un precipitado blanco que fue retirado por filtración.

El precipitado fue lavado con agua y recrystalizado a base de etanol, obteniéndose N-tetradecil-p-clorometilbencenosulfonamida (6 gramos).

La N-tetradecil-p-clorometilbencenosulfonamida (1,0 gramo) y N,N,N',N'-tetrametillicúrea (0,4 gramos) se mezclaron y calentaron a 110°C durante varios minutos. Se agregó heptano, y la mezcla fue caldeada, agitada y centrifugada. El sólido gelatinoso (1,2 gramos) se lavó luego con éter de petróleo, y se secó.

Una solución de esta sal de tiuronio en agua se utilizó para depositar una imagen incolora negativa sobre una hoja fotoconductora de óxido de cinc, en áreas que se hicieron conductivas de acuerdo con el procedimiento anteriormente indicado.

Las áreas de la hoja así recubiertas repelían el agua, y se tiñeron de modo preferente, dando una imagen negativa coloreada, con una solución acuosa de rojo brillante de cromo Basolan 3BM, producto de la Badische Anilinund Sodafabrik AG., Ludwigshafen, Alemania. Las áreas no expuestas que no estaban recubiertas por la imagen incolora, fueron tratadas del modo siguiente:

(1) Se empleó una solución diluida de ácido clorhídrico y ácido acético para quitar el óxido de cinc de estas áreas sin pro-



tager. Las áreas de óxido de cinc cubiertas por el compuesto depositado no fueron afectadas. (2) Las áreas no expuestas de la hoja fotoconductora de óxido de cinc se trataron de modo preferente con una solución ácida de tinte azo soluble, formandose de esta manera una imagen positiva de tinte, después de lavado el exceso de tinte. (3) Se empleó una solución de bórax para hacer hidrófilas las partes no expuestas de la hoja fotoconductora, siendo ya hidrofugas las partes recubiertas. La hoja fué tratada luego con tinta de imprenta de la misma manera que las placas litográficas se tratan con tinta de imprenta, y las partes expuestas hidrofugas se hicieron recetivas de la tinta.

### Ejemplo 3

Este ejemplo pone de manifiesto la formación de depositos de pigmentos y tintes dispersos en una solución que contiene iones onio.

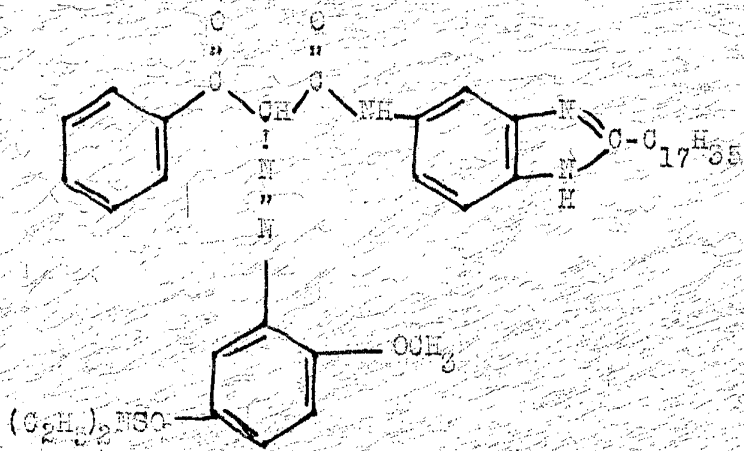
A) Una solución de la sal de tiuronio preparada como se describe en el ejemplo 2, que contenia en suspensión un pigmento derivado del Naftol AS-IG y de Sal de rojo fijo ITRN, se descompuso electrolíticamente para preparar una imagen negativa coloreada de amarillo sobre las áreas expuestas de la hoja fotoconductora, utilizando el procedimiento arriba indicado.

Se obtuvo una imagen negra cuando la suspensión contenia negro de humo.

B) A 100 ml de una solución acuosa al 0,5% de cloruro de p-(11-tetradecil)carbamilfeniltrimetilamonio, preparado por reacción de cloruro de p-carbonatofeniltrimetilamonio (7 gramos) y tetradecilamina (7 gramos), se les agregaron 5 ml de una solución en acetona que contenia 100 mg del tinte amarillo.

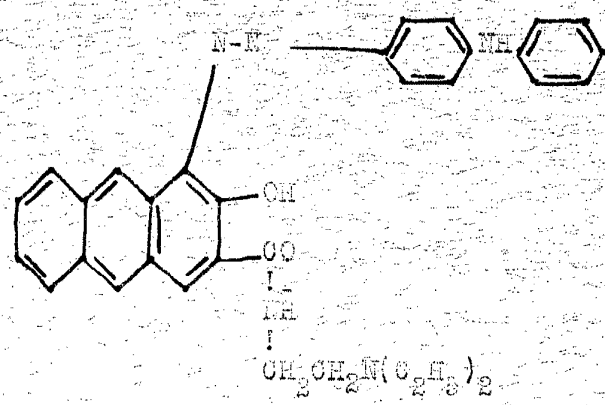


202-3



10) La dispersión resultante se utilizó como electrolito para el desarrollo electroquímico de una imagen en las áreas expuestas de una hoja fotoconductora de óxido de zinc, utilizando el procedimiento arriba indicado. Después del lavado, se obtuvo una limpia imagen negativa de un amarillo brillante.

15) c) Una solución de 50 mg del tinte



25) y 1 gramo de resina Beetle 227-C, producto de la American Cyanamid Company, Nueva York, N. Y., U.S.A., en 10 ml de alcohol; se añadió a 100 ml de una solución acuosa al 0,5% de cloruro de p-(N-tetradecil)-carbamilfeniltrimetilamonio. Al utilizar la dispersión resultante como electrolito para el desarrollo de una hoja fotoconductora de óxido de zinc expuesta, de la manera antes indicada, se obtuvo una imagen negativa negra púrpura.



200008

ra, de buena densidad y gradación.

D) Una mezcla de cetildimetilamina (15 gramos) y bromuro de fenacilo (10 gramos) en 50 ml de benceno seco se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 72 horas. El benceno fue eliminado por destilación a presión reducida, y el residuo fue cristalizado con acetona.

Una solución del cloruro de cetildimetilfenacilamonio resultante (0,6 gramos), zeína (0,5 gramos) y amarillo fijo Azosol GT, producto de la General Dyestuff Corporation, Nueva York, N. Y., U. S. A., en alcohol caliente (10 ml), se agregó a 100 ml de agua, con agitación rápida. Esta dispersión se utilizó como electrolito en el procedimiento de esta invención arriba descrito, dando imágenes amarillas brillantes de adherencia y gradación excelentes.

Esta solución de amarillo fue utilizada como tercera imagen para obtener imágenes a todo color sobre la hoja fotoconductora de óxido de cinc en tres etapas, de las cuales la primera imagen era de azul Alcian 8GN como en el ejemplo 1, y la segunda imagen era de Astraphloxine TF.

Una solución de cloruro de cetildimetilfenacilamonio (0,6 gramo), rojo fijo Azosol 3 BA, producto de la General Dyestuff Corp., Nueva York, N. Y., U.S.A. (0,2 gramos) y zeína (0,2 gramos) en alcohol caliente (10 ml) se añadió a 100 ml de agua con agitación rápida. La suspensión así obtenida se utilizó para producir imágenes magenta sobre hojas fotoconductoras de óxido de cinc de la manera ya indicada.

E) Se hizo reaccionar cloruro cianurico con un equivalente de N<sup>1</sup>-tetradecilsulfenilamida en acetone fría, en presencia de bicarbonato sódico. Se recogió la sustancia sólida, se lavó con agua y se secó. Una muestra del producto se añadió a cinco



partes de N,N',N'',N'''-tetrametiltiourea fundida, en un baño de vapor de agua, y se calentó durante media hora. La masa fundida se diluyó con agua, siendo luego enfriada y retirándose después por filtración el exceso de tetrametiltiourea.

Partiendo del filtrado se depositó selectivamente una imagen negativa oleosa incolora, sobre la superficie conductora de un fotoconductor, por descomposición del agrupamiento solubilizador. Si a la solución de la sal de tiuronio se le agrega una fina suspensión de un pigmento, tal como tinta china, se obtiene una imagen negra negativa, por depositarse una imagen de carbono junto con el depósito oleoso.

F) Una solución de cloruro de p-clorometilbenceno (16,5 gramos, 0,1 mol), se prepara por el procedimiento descrito en el Journal of the American Chemical Society 65 2282 (1943), en xileno caliente (100 ml), se añadió a 1,5-diaminocantracinona (6 gramos, 0,025 mol). La mezcla fué caldeada a reflujo y al cabo de media hora se agregó una segunda porción de la 1,5-diaminocantracinona (6 gramos). Después de tres horas de ebullición cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, y la mezcla de reacción fué enfriada. Con nuevo xileno se recrystalizó un sólido amarillo (de 2242-2402 °C de punto de fusión). Este sólido amarillo se agregó a diez veces su peso de N,N',N'',N'''-tetrametiltiourea fundida, calentada en un baño de vapor de agua. Al cabo de cinco minutos de caldeo, la masa en fusión caliente se sometió a extracción con heptano hirviendo. La sal de tiuronio que permanece insoluble en heptano es soluble en agua, y las soluciones acuosas de ésta producen imágenes negativas amarillas en fotoconductores de óxido de cinc, del modo arriba descrito.

#### Ejemplo 4

Una hoja de papel electrofotografico de óxido de cinc



se expuso en todas sus áreas a la luz blanca, y luego fué coloreada con azul Alcian 8GN por formación de depósito electrolítico sobre la superficie de una hoja fotoconductora de óxido de cinc, obteniéndose una hoja verdi-azul. Esta hoja fué adaptada al estado de oscuro poniendola en contacto con agua caliente y secando después. La hoja fué entonces expuesta a una imagen fotográfica, puesta en contacto con una suspensión de dióxido de titanio en una solución acuosa diluida de la sal tiorónica procedente de N-tetradecil-p-clorometilbarcenosulfonamida y N,N,N',N'-tetrametiltiourea. Coincidiendo con la descomposición de la sal de tioronio, el dióxido de titanio se depositó selectivamente en las áreas de la hoja heridas por la luz. Las áreas verdi-azules restantes dieron entonces la apariencia de una imagen positiva.

El método de este ejemplo es utilizable para obtener una imagen positiva a todo color, empleando una hoja fotoconductora coloreada por un mosaico de distribución de lugares en amarillo, cyan y magenta, en el cual los lugares de cyan están sensibilizados a la luz roja, los lugares de magenta están sensibilizados a la luz verde y los lugares de amarillos lo están a la luz azul. De esta manera, el dióxido de titanio u otro pigmento blanco opaco se deposita selectivamente en los lugares expuestos, y los restantes lugares, no cubiertos por el dióxido de titanio, representan el color de la luz de exposición en tal área.

La presente solicitud se corresponde a la presentada en U. S. A. el 20 de Abril de 1960 con el número 22.951, se acoge a los beneficios del artículo 11 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## NOTA

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

1º.- Un método de depositar selectivamente y unir irreversiblemente una sustancia insoluble en agua sobre la superficie de un fotoconductor sensibilizado a los colorantes unido a un portador eléctricamente conductor, caracterizado por exponer dicho fotoconductor a un manantial luminoso en las zonas seleccionadas haciendo con ello que las zonas expuestas sean eléctricamente conductoras, poner en contacto las zonas conductoras con un catión de onio orgánico soluble en agua en un medio acuoso, cuyo catión se descompone electrolíticamente para formar un compuesto insoluble en agua, hacer pasar una corriente eléctrica a través de medio acuoso y de las zonas conductoras del cátodo-fotoconductor, atrayendo con ello a dicho catión a las zonas conductoras del fotoconductor y descomponer electrolíticamente dicho catión para producir un compuesto orgánico insoluble en agua que se deposita y une irreversiblemente sobre las zonas expuestas del fotoconductor.

2º.- El método del punto 1º, caracterizado porque las zonas conductoras se ponen en contacto con una solución acuosa de un catión de onio orgánico soluble en agua.

3º.- El método según el punto 1º, caracterizado porque las zonas conductoras se ponen en contacto con una dispersión acuosa que contiene un catión de onio orgánico soluble en agua



203308

y la descomposición electrolítica de dicho catión destruye la dispersión y deposita las partículas dispersas sobre las zonas expuestas del fotoconductor.

5 4<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el fotoconductor sensibilizado a los colorantes es hidrófilo y el depósito del compuesto orgánico insoluble en agua hace que sean hidrófobas las áreas elegidas.

10 5<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup> caracterizado porque las zonas del fotoconductor no cubiertas por un depósito de un compuesto orgánico insoluble en agua, son retiradas por ataque químico.

15 6<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el catión se descompone electrolíticamente para formar un compuesto coloreado insoluble en agua que se deposita y une irreversiblemente sobre las zonas expuestas del fotoconductor.

20 7<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto orgánico insoluble en agua que se deposita sobre las zonas expuestas del fotoconductor es coloreado con una sustancia de color.

25 8<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque las zonas del fotoconductor no cubiertas por un depósito de un compuesto orgánico insoluble en agua se colorean con una sustancia de color.

30 9<sup>a</sup>.- El método según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por preparar una reproducción policromática, exponiendo el fotoconductor a una imagen monocromática procedente de una imagen luminosa de un sujeto coloreado, y (1) poner en contacto las zonas conductoras con una solución acuosa del catión de onio orgánico soluble en agua, (2) hacer pasar una corriente eléctrica a través de la solución acuosa y de las zonas

266308



conductoras del cátodo-fotocconductor, para descomponer electro-  
líticamente dicho catión y producir un compuesto orgánico insolui-  
ble en agua que se deposita y unido irreversiblemente sobre las  
zonas expuestas del fotocconductor, (3) desensibilizar el fotoccon-  
ductor para suprimir cualquier imagen latente y restaurar el foto-  
conductor a su estado adyacente a la oscuridad; exponer dicho fo-  
tococonductor a una segunda imagen monocromática procedente de una  
imagen luminica de dicho sujeto coloreado y repetir las anterior-  
es operaciones (1) a (3); y exponer dicho fotocconductor a una  
tercera imagen monocromática procedente de dicho sujeto coloreado  
y repetir las anteriores operaciones (1) y (2).

10. LCR.- Un método de depositar selectivamente y unir irre-  
versiblemente una sustancia sobre un fotocconductor.

15. Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, re-  
presentado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se  
han especificado.

Esta memoria consta de veintiseis hojas escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid, 27 SEP 1961



266308

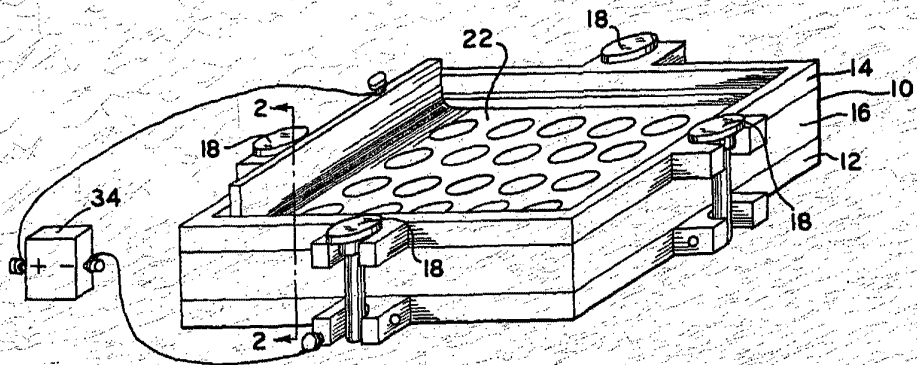


FIG. 1

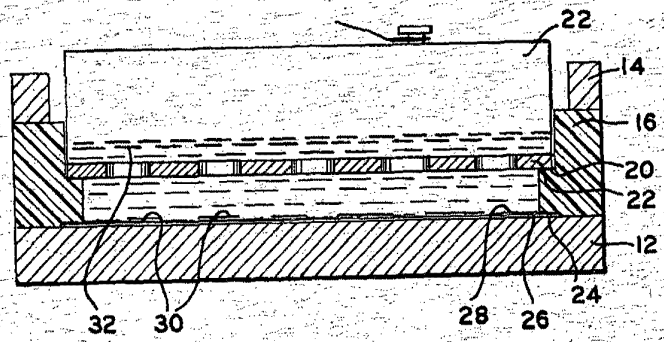


FIG. 2

*Carl*