

273305

-1-

-2-



273305

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de un

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA

AUMENTAR LA RESISTIVIDAD EN OSCURO DE OXIDO DE ZINC

FOTOCONDUCTIVO"

a favor de

GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N.V.

domiciliado en Mortsel (Antwerpen) Bélgica.

INVENTORES:	Paul Maria Cassiers	} de nacionali- dad belga.
	Josef Frans Willems	
	Bernard Hippoliet Tavernier	
	René Maurice Hart	

PRIORIDAD: Solicitud de Patente holandesa nº 259.531 del 29 diciembre 1960.

273308 MAY.



Esta invención se relaciona con un material registrador o re-  
productor que comprende un miembro fotoconductor que contiene óxido  
de zinc fotoconductor disperso en un agente aglutinante, y con un -  
proceso para incrementar la resistividad en la oscuridad del óxido  
de zinc fotoconductor.

Entre los diferentes compuestos fotoconductivos inorgánicos  
y orgánicos que han sido propuestos ya por su empleo en la producción  
de capas fotoconductoras para material electrofotográfico, el óxido  
de zinc es uno de los más interesantes, entre otras razones por su -  
coste relativamente bajo, su incoloridad, su fácil manejo y la posi-  
bilidad de influir sobre su sensibilidad espectral. Además de estas  
diferentes propiedades que no han de ser subestimadas, el óxido de -  
zinc, en sus formas hasta ahora conocidas, posee la propiedad menos  
interesante de tener una resistividad en la oscuridad relativamente  
baja. De aquí que surja el problema de hacer una capa fotocondukti-  
va por medio de óxido de zinc fotoconductor, de manera que la conduc-  
tividad eléctrica de dicha capa fotoconductor sea suficientemente -  
pequeña en la oscuridad para permitir que una carga electrostática  
aplicada a dicha capa fotoconductor permanezca sobre ella durante un  
tiempo suficientemente prolongado, por ejemplo el normalmente neces-  
ario para que la exposición forme una imagen electrostática latente y  
hacerla visible o transferirla.

De esta manera, se ha propuesto ya, en relación con otro  
fotoconductor de resistividad específica relativamente baja, concre-  
tamente el selenio, emplear en la producción de la capa fotocondukti-  
va una dispersión del fotoconductor en un agente aglutinante de es-  
pecífica resistividad eléctrica muy elevada; tal método ha sido des-  
crito, entre otras, en la memoria de la patente holandesa núm. -  
95.533. Si se usa una cantidad suficientemente grande de agente aglu-  
tinante cuya conductividad específica sea muy inferior a la del fo-



2733 05 MAY 1964

toconductor, es posible obtener una capa fotoconduactiva que posea una resistividad en la oscuridad suficientemente elevada. En la práctica, partiendo del óxido de zinc (que tiene de por sí una resistividad específica baja), puede obtenerse una capa fotoconduactiva de una resistividad por volumen de  $10^{13}$  ohm.cm, añadiendo resina de silicón de una resistividad específica de  $10^{15}$  a  $10^{16}$  ohm.cm (véase Hauffe, Angew, Chem. 72 (1960) p. 735). Por el hecho de que la resistividad específica de la mezcla de óxido de zinc y resina de silicón es inferior a la de la resina de silicón, es evidente que el óxido de zinc tiene una resistividad específica inferior a la de la resina de silicón sola.

Sin embargo, la efectividad de la propuesta citada está limitada por factores inherentes al método implicado. De hecho, es evidente que la sensibilidad de un material fotoconduactivo está en proporción directa a la cantidad de la sustancia fotoconduactiva, es decir en proporción inversa a la cantidad de agente aglutinante de elevada resistividad presente en la capa fotoconduactiva. En la práctica, se usa frecuentemente de 1 a 2 partes por peso de óxido de zinc por 1 parte por peso de agente aglutinante. Si se incorporan cantidades marcadamente superiores de agente aglutinante en la capa fotoconduactiva, se obtiene ésta con una sensibilidad que es demasiado baja para un uso práctico.

Además, para formar una capa fotoconduactiva de resistividad en la oscuridad suficientemente elevada de la citada manera, no basta con añadir un agente aglutinante cuya conductividad eléctrica sea sólo ligeramente menor que la del fotoconductor. Por el contrario, ha de emplearse un agente aglutinante cuya conductividad eléctrica sea tan pequeña que mediante su adición al fotoconductor la mezcla posea una resistividad en la oscuridad considerablemente mayor que el propio fotoconductor. Por consiguiente, queda excluida por adelantado una



273305

5 larga serie de compuestos macromoleculares que son muy adecuados por lo demás para su empleo como agente aglutinante, debido por ejemplo - a su bajo coste y buenas características mecánicas y/o características para un fácil revestimiento, tales como poder adhesivo sobre el soporte, poder aglutinante del pigmento y solubilidad. En cuanto al limitado grupo de restantes agentes aglutinantes con suficientemente elevada resistividad en la oscuridad, hay que destacar que muchos de ellos no son adecuados para su aplicación a gran escala, entre otras razones - debido a sus pobres propiedades mecánicas y/o propiedades para un fácil revestimiento y debido a su elevado coste.

10 Es un objeto de la presente invención el crear un método completamente nuevo para aumentar la resistividad en oscuro de óxido de zinc fotoconductor. Otro objeto es la provisión de nuevo material registrador, o reproductor con mejores propiedades para el registro o reproducción de imágenes.

15 El material de registro con arreglo al invento comprende un miembro fotoconductor, conteniendo óxido de zinc dispersado en un agente aglutinante y se caracteriza por el hecho de que se ha incorporado a dicho miembro fotoconductor y/o a un miembro en contacto íntimo con el mismo, al menos un compuesto perteneciente a una de las siguientes clases:

1) compuestos de fósforo orgánico según una de las fórmulas - generales (o estructuras tautoméricas de los mismos)



en las cuales:

30 R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo de amonio o un grupo de onio tal como un grupo cuaternario de amonio, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, o un grupo M-O-

273305

# 2



en el cual M representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo de amonio o un grupo de onio, tal como un grupo cuaternario de amonio.

5  $R_2$ : representa un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un grupo M-O (en el cual M tiene la misma significación anterior) un grupo de alquilo, un grupo de alquilo sustituido, un grupo de arilo, un grupo de arilo sustituido, un grupo de alooxi, un grupo de alooxi sustituido, un radical  $R_4-(O\text{-alquilen})_n-O-$  (en el cual  $R_4$  representa un radical de alquilo, un radical de alcarilo, un grupo de amido  
10 o un grupo de acilo, mientras n representa un entero entre 1 y 50), un grupo de ariloxi, un grupo de ariloxi sustituido, un grupo de éster, un grupo de amino, un grupo de amino sustituido tal como un grupo de monoalquilo amino, o un grupo de aciloamino,

15  $R_3$ : representa un radical de alquilo, un radical de alquilo sustituido, un radical de alooxi, un radical de alooxi sustituido, un radical  $R_4-(O\text{-alquilen})_n-O-$  (en el que  $R_4$  y n tienen el mismo significado anterior), un grupo ariloxi o un grupo de ariloxi sustituido, un grupo de éster, un grupo de amino, un grupo de amino sustituido, tal como un grupo de monoalquilo amino y un grupo de dialquilo amino, o un grupo  
20 de aciloamino.

2) Acidos alifáticos mono y policarboxílicos no sustituidos y sus anhídridos, conteniendo más de 10 átomos de carbono en una línea recta.

25 3) Acidos alifáticos mono y policarboxílicos que son sustituidos por grupos hidrosolubilizantes, tal como un grupo de hidroxilo o un grupo de carbonilo.

4) Compuestos alifáticos de ácido bórico.

5) Acidos alifáticos mono y polisulfónicos.

6) Acidos aromáticos mono y policarboxílicos y sus anhídridos.

30 7) Compuestos de ácidos aromáticos sulfónicos.



En la ejecución de la presente invención, es necesario que el óxido de zinc entre en contacto con al menos uno de los compuestos pertenecientes a una de las clases anteriormente mencionadas (éstos compuestos serán citados como "los compuestos indicados"). El contacto entre el óxido de zinc y el o los compuestos indicados puede tener lugar en cualquiera de las fases del procedimiento de fabricación del material de registro. El contacto puede tener lugar antes o durante la preparación de la composición de revestimiento a partir de la cual se forma la capa fotoconductiva, así como después de la aplicación del revestimiento sobre un soporte.

Aunque el aumento de resistividad en la oscuridad según la invención puede obtenerse mediante la puesta en contacto del óxido de zinc con el compuesto indicado en forma ácida o bien en forma de sal, se usa preferiblemente el compuesto en forma ácida.

Con objeto de obtener un efecto óptimo, los compuestos indicados se usan preferentemente disueltos o dispersos en un líquido.

A este respecto debe mencionarse que los ácidos alifáticos - dicarboxílicos antes mencionados poseen buenas propiedades de dispersión para el óxido de zinc en disolventes orgánicos tales como el etanol y el tolueno; por esta razón en muchos casos alguno de los ácidos alifáticos dicarboxílicos antes mencionados se usa en combinación con el compuesto fosfórico de acuerdo con la invención. La selección del ácido dicarboxílico se determina por el agente ligador y el disolvente usado para el mismo. Cuando se usa etanol como disolvente, se emplea preferiblemente ácido succínico.

Se ha establecido que en la mayoría de los casos la adsorción de los compuestos indicados (especialmente los usados en forma ácida) sobre la superficie de óxido de zinc en grano ocurre muy rápidamente. Para obtener los efectos deseados no es, sin embargo,

273 15

necesario que la acción del compuesto indicado sobre el óxido de zinc, ocurra sobre toda la extensión de la superficie disponible, o bien que todos los granos o grupos de granos sean sometidos a esta acción. El efecto deseado se obtiene también si la capa fotocondu-  
5 tiva se prepara a partir de una mezcla de óxido de zinc fotoconduc-  
tivo no tratado y de óxido de zinc fotoconductor tratado de acuer-  
do con la presente invención.

Los siguientes procedimientos pueden aplicarse con éxito en la ejecución de la presente invención:

10 1º.- En una columna o en un tambor rotativo el compuesto -  
indicado se hace reaccionar en forma gaseosa sobre el óxido de zinc. Entonces, se dispersa el óxido de zinc en una solución o una disper-  
sión de agente ligador. Naturalmente, solamente se tienen en cuenta  
compuestos que tengan un punto de ebullición bajo.

15 2º.- El compuesto indicado se añade a una dispersión acuosa  
de óxido de zinc. El óxido de zinc tratado se filtra centrifuga, -  
secándose y posteriormente se dispersa en una solución de un agente  
ligador. Este método es especialmente apropiado para compuestos solu-  
bles o dispersables en agua.

20 3º.- Se disuelve o dispersa el óxido de zinc en un disolvente  
orgánico en el cual pueda dispersarse o disolverse el compuesto indi-  
cado añadiéndose sobre esta mezcla la necesaria cantidad de compuesto.  
Inmediatamente después puede añadirse un agente ligador.

25 4º.- El óxido de zinc, un agente ligador y un disolvente para  
el citado agente se dispersan juntos, por ejemplo, moliéndolos en un  
molino de bolas durante 2 a 36 horas según el tamaño particular desea-  
do. Uno o más de los compuestos indicados se añaden antes, durante  
o después de la operación de molido.

30 5º.- Sobre un soporte de papel se aplica una capa de una -  
composición que contenga uno o más de los compuestos indicados, pu-

273305



diendose añadir un agente ligador. Alternativamente, el papel es im-  
 pregnado, por ejemplo durante su fabricación con tal compuesto. Sobre  
 esta capa se aplica otra capa que contiene óxido de zinc no tratado y  
 un agente ligador. Durante el recubrimiento de la última capa y/o -  
 5 durante el almacenaje del material, el ácido se difunde de la primera  
 capa hasta el óxido de zinc siendo absorbido por el mismo. Este pro-  
 cedimiento permite alcanzar un doble efecto. Realmente, cuando se usa  
 un compuesto que tenga propiedades ácidas y que tenga también un pro-  
 nunciado carácter antiestático, puede regularse la dosis de tal forma  
 10 que una cantidad suficiente de tal compuesto quede en la primera capa,  
 de manera que esta capa sea suficientemente conductora para permitir  
 que la carga sea llevada durante la exposición.

6º.- Se aplica en primer lugar sobre un soporte de papel una  
 capa de óxido de zinc no tratado que se dispersa en un agente liga-  
 15 dor. Sobre esta capa se aplica una capa que contiene uno ó más de los  
 compuestos indicados y si se desea un agente ligador. Durante el re-  
 cubrimiento de la capa y/o durante el almacenaje del material, este -  
 compuesto se difunde a partir de la segunda capa hasta el óxido de  
 zinc de la primera. Este procedimiento se aplica preferentemente si  
 20 por alguna razón las características superficiales de la capa de óxido  
 de zinc tiene que cambiarse o ser influenciadas especialmente con re-  
 lación al proceso de revelado descrito en la patente (española nº 271.784).  
 Seleccionando convenientemente los agentes ligadores para la segunda -  
 capa, por ejemplo, la adhesión del polvo de revelado puede bien aumen-  
 25 tar, resultando en una fijación mejorada del polvo, o bien disminuir,  
 resultando en una mejor transferencia del polvo.

La resistividad en la oscuridad de las capas fotoconductoras  
 de óxido de zinc según el presente invento aumenta hasta un valor -  
 óptimo usando cantidades progresivas del compuesto que interviene.

273305



Mediante el exceso de esta cantidad que da una resistividad en la oscuridad óptima, la resistividad disminuye proporcionalmente a la cantidad añadida más allá de la cantidad óptima.

5 De los experimentos se ha podido establecer que se obtiene una resistividad en la oscuridad óptima añadiendo a la composición de la capa fotoconductiva durante su fabricación, y según la naturaleza del compuesto indicado (peso molecular, grado de acidez, solubilidad) de 0,1 a 10% por peso de tal compuesto (cuando se usa una forma ácida) (basándose en el peso del óxido de zinc fotoconductor) se usa -  
10 preferentemente de 0,1 a 3% de un compuesto ácido; la cantidad de sales o ácidos neutralizados indicada es normalmente marcadamente más alta para obtener el mismo efecto que con los ácidos libres, y puede variar entre 0,5 y 40%.

15 Es evidente que si el compuesto indicado se añade a una capa o lámina adyacente a la capa fotoconductiva, el compuesto deberá usarse en mayor cantidad que puede ascender hasta el 10% basada en el peso del óxido de zinc fotoconductivo.

Puede demostrarse que, cuando se tratan los granos de óxido de zinc poniéndoles en contacto íntimo con las citadas cantidades de uno de los compuestos a intervenir y midiendo la resistividad en una  
20 célula de medida como la descrita por W.Simm, (Chemie-Ingenieur-Technik 31 (1959) 44), la resistividad en la oscuridad del óxido de zinc así tratado fué mayor que la del óxido de zinc no tratado.

25 En la fabricación de material de registro fotoconductivo según la presente invención la capa fotoconductiva se vierte a partir de una composición que contiene el óxido de zinc y un agente ligador.

El porcentaje de agente ligador aislante y fotoconductivo depende de la calidad buscada en la capa fotoconductiva con respecto a las propiedades fotoconductivas, resistencia mecánica y poder -  
30

aislante. Los mejores resultados se obtienen con una proporción de -  
agente ligador a fotoconductor de 1:3 a 1:9; si se usan capas con una  
cantidad relativamente alta de agente ligador, la nitidez de la ima-  
gen disminuye; en general no es posible obtener resultados satisfac-  
torios si la capa fotoconduktiva no consiste de al menos 50% de óxido  
de zinc; si se usan capas con un contenido mucho menor de agente liga-  
dor, la resistencia mecánica de la capa puede resultar insuficiente.

Más abajo se indican a título ilustrativo compuestos de fósforo  
correspondientes a las anteriores fórmulas generales y que incrementan  
la resistividad en la oscuridad del óxido de zinc fotoconduktivo. Los  
compuestos identificados tienen un carácter ácido. Sus sales pueden ob-  
tenerse por neutralización con una base conocida o por reacción con un  
hidróxido metálico o con un carbonato metálico.





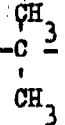
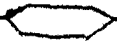

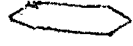
Algunos de estos compuestos son vendidos bajo su nombre comer-  
cial, que se indica, o con su nombre químico. Se prepararon otros -  
compuestos de acuerdo con métodos conocidos de la literatura o de -  
acuerdo con un método que se indica aquí.

Los derivados conteniendo nitrógeno del ácido fosfórico de acuer-  
do con las fórmulas generales, tales como amido-fosfatos, son, entre  
otros, descritos por G.M. Kosclapoff en "Organo Phosphorous Compounds",  
John Wiley & Sons, Inc., New York, Estados Unidos, p. 305. También se  
describen los fosfitos acilos ácidos, fosfatos acilos ácidos y ésteres  
ácidos del ácido pirofosfórico, respectivamente en las páginas 348, 349  
y 350.

273305



1957

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	-OH	-OH	-O-CH <sub>3</sub>
2	-OH	-OH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	-OH	-OH	-O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
4	-OH	-OH	-O-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> OH
5	-OH	-OH	- 
6	-OH	-OH	-O-  C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
7	-OH	-OH	-CH <sub>2</sub> Cl
8	-OH	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>
9	-OH	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH-CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>
10	-OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)	-O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
11	-OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)	-O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	-OH	-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -olefio	-O-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -olefio
13	-OH	-O- 	-O- 
14	-OH	-H	 NH-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>
15	-OH	-OH	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
16	mezcla de compuestos mono- y di- hidróxidos	a) -OH -O b) -OH -O- 	-O- 
17	Mezcla de compuestos mono- y di- hidróxidos (1:1)	a) -OH -OH  b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14-16</sub> -   CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14-16</sub> -CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14-16</sub> -CH <sub>3</sub>



No.		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	18 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH	-OH	-O-CH <sub>3</sub>
		b) -OH	-O-CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>
5	19 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH	-OH	-O-CH <sub>3</sub>
		b) -OH	-O-CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>3</sub>
	20 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH	-OH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		b) -OH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	21 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a) -OH	-OH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		b) -OH	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15	22 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH	-OH	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)
		b) -OH	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)
20	23 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos	a) -OH	-OH	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
		b) -OH	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
25	24 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos	a) -OH	-OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
		b) -OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
30	25 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a) -OH	-OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)
		b) -OH	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)	-O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)

	26 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos	a) -OH -OH	-O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
		b) -OH -O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
5	27 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
10	28 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
15	29 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	30 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25	31 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>
30	32 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos (1:1)	a) -OH -OH	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>
		b) -OH -O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>

5

10

15

20

25

30

33 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a)	-OH	-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$
	b)	-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$	$-O-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$
34 Mezcla de compuestos mono- y dihidróxidos, siendo superior la cantidad de compuesto monohidróxido a la de dihidróxido	a)	-OH	-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_{11}-CH_3$
	b)	-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_{11}-CH_3$	$-O-CH_2-(CH_2)_{11}-CH_3$
35		-OH	$-O-CH_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-P-OCH_3 \\   \\ OH \end{array}$
36		-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-P-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3 \\   \\ OH \end{array}$
37		-OH	$-O-C_5H_{11}(iso)$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-P-O-C_5H_{11}(iso) \\   \\ OH \end{array}$
38		-OH	$-O-C_8H_{17}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-P-O-C_8H_{17} \\   \\ OH \end{array}$
39		-OH	$-O-CH_2-\underset{\substack{  \\ C_2H_5}}{CH}-(CH_2)_3-CH_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-P-O-CH_2-\underset{\substack{  \\ C_2H_5}}{CH}-(CH_2)_3-CH_3 \\   \\ OH \end{array}$
40		-H	$-O-CH_3$	$-O-CH_3$
41		-H	$-O-(CH_2)_3-CH_3$	$-O-(CH_2)_3-CH_3$
42		-Cl	-Cl	
43		-OH	-OH	

44	-OH	$-O-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	$-O-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$
45	-OH	$-O-C_2H_5$	$-O-C_2H_5$

5 Los compuestos expuestos bajo los números 1-2-3 de la tabla -  
son vendidos con su nombre químico por Albright & Wilson Ltd., Londres,  
Inglaterra.

Los compuestos expuestos bajo los números 6-16-17-40-41-45 son  
vendidos con su nombre químico por Virginia-Carolina Chemical Corpora-  
10 tion, Richmond, Virginia, Estados Unidos.

Los compuestos expuestos bajo los números 5-8-9-10-11-18-19-20-21  
-22-25-27-28-29-30-31-33-34-35-36-37-38-39 son vendidos con su nombre -  
químico por Victor Chemical Werks, Chicago, Illinois, Estados Unidos.

Los compuestos expuestos bajo los números 23-26 son vendidos con  
15 su nombre químico por Produits Chimiques Coignet, Paris, Francia.

El compuesto expuesto bajo el nº 4 es vendido con su nombre quí-  
mico por Hopkins & Williams Ltd., Chadwellgate, Essex, Inglaterra.

El compuesto expuesto bajo el número 12 es vendido con su nombre  
Comercial Hostaphat KO 280.

20 El compuesto expuesto bajo el número 32 es vendido con su nombre  
comercial Lanralkyl Acid Fosfate.

El compuesto expuesto bajo el nº 13 es vendido con su nombre quí-  
mico por The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE.UU.

25 El compuesto expuesto bajo el nº 43 es preparado como se describe  
en Ann. 181 (1876) p. 181.

El compuesto expuesto bajo el nº 44 se prepara como se describe  
en J. Chem. Soc. (1944) I., p. 88.

30 El compuesto expuesto bajo el nº 14 se prepara reaccionando -

-laurilamina con ácido hipofosforoso en un medio de acetona.

Punto de fusión: aproximadamente 190°C.

5 El compuesto expuesto bajo el nº 15 se prepara mediante hidrólisis del correspondiente dicloruro, preparado de acuerdo con el método descrito en J. Chem. Soc. (1940) II, p. 1446. Después de la hidrólisis, el agua y el ácido clorhídrico formados son separados al vacío. Los últimos vestigios de agua son separados por secado del producto obtenido en un desecador al vacío sobre pentóxido de fósforo.

10 Los compuestos anteriormente identificados tienen un carácter ácido. Sus sales pueden obtenerse por neutralización con una base conocida o por reacción con un hidróxido metálico, una amida metálica o un carbonato metálico. Las sales más adecuadas para incrementar la resistividad en la oscuridad de una capa de óxido de zinc fotoconduktiva comprenden un metal alcalino-térreo, por ejemplo un ion cálcico o bórico o un ion metálico, por ejemplo un ion de cobre, un ion de zinc, 15 un ion de cobalto o un ion de cromo. Las sales de zinc se forman preferiblemente "in situ" con el óxido de zinc fotoconduktivo durante la fabricación de la capa fotoconduktiva.

Aunque, de acuerdo con la invención, se usan preferiblemente 20 los compuestos de fósforo en forma de ácido o de una de las sales metálicas anteriormente mencionadas, es también posible usar las correspondientes sales amónicas cuaternarias orgánicas tales como ZELEC NK - (nombre comercial de un fosfato ácido neutralizado con una amina, vendido como agente humectante por E.I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), 25 Wilmington, Delaware, EE.UU.).

Los compuestos de fósforo de acuerdo con una de las fórmulas - generales son generalmente preferibles a los compuestos de las otras clases. Entre estos últimos compuestos, los ácidos dicarboxílicos -



alifáticos y los ácidos monocarboxílicos hidroxisustituidos parecen ser los más interesantes. Sin embargo, los compuestos aromáticos pertenecientes a las dos últimas clases muestran generalmente una acción menos favorable que los compuestos de las cinco primeras clases.

5           Compuestos pertenecientes a la segunda clase son, por ejemplo: el ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido capríco, ácido oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido 1,1-ciclopropano dicarboxílico, anhídrido acético, anhídrido maleico y anhídrido succínico.

10           Compuestos pertenecientes a la tercera clase, son por ejemplo: el ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido mícico, ácido alfa-hidroxi-caproico, ácido 9,10-dihidroxi-octadecanoico, ácido 2,3-dihidroxi-octadecanoico, ácido levulínico, ácido 2-hidroxi-pentanoico y ácido 2-hidroxi-4-metilpentanoico.

15           Compuestos pertenecientes a la cuarta clase son: ácido metano sulfónico y ácido 1-butano sulfónico.

          Compuestos pertenecientes a la quinta clase son, por ejemplo, el ácido monododecil bórico y el ácido mono-monodecil bórico.

20           Compuestos pertenecientes a la sexta clase son, por ejemplo, el ácido pirromelítico, el ácido 4,4'-estilbano dicarboxílico y el anhídrido ftálico.

          Compuestos pertenecientes a la séptima clase son, por ejemplo, el ácido benceno sulfónico, ácido tolueno sulfónico y el ácido 2,2'-estilbano disulfónico.

25           Es evidente que pueden usarse también combinaciones de compuestos pertenecientes a varias de las citadas clases y en ciertos casos se han observado favorables efectos en las combinaciones. La combinación preferiblemente usada es la de un compuesto de fósforo de -



3.305

de acuerdo con una de las fórmulas generales con un ácido dicarboxílico alifático tal como el ácido succínico.

La proporción de ácido dicarboxílico alifático que se usa preferiblemente en combinación con el compuesto fosfórico ácido varía entre el 0,1 y el 10% por peso del óxido de zinc.

En la fabricación del material electrofotográfico de acuerdo con la presente invención, puede usarse prácticamente cualquier tipo de óxido de zinc comercialmente disponible, preparado de acuerdo con el "Proceso francés" (mediante oxidación de vapor de zinc). Tipos especialmente adecuados de óxido de zinc, son, por ejemplo:

-BLANC DE ZINC, Neige extra puro, tipos A, B y C, vendidos por Vieille Montagne, S.A., Lieja, Bélgica.

-Zinkoxyd Tipos G1, G2 y G3, vendidos por Zinkweiss-Forschungsgesellschaft m.b.H., Oberhausen (Rhld), Alemania Occ.

-Zinkoxyd reinat, vendido por E.Merck A.G., Darmstad, Alemania Occ.

-Óxido de zinc exento de plomo "Florence Green Seal", vendido por The New Jersey Zinc Company, New York, EE.UU.

-Zinc Oxide Analytical Reagent, vendido por Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Missouri, EE.UU.

-Zinc Oxide Standard Gold Seal, vendido por Durham Chemical Ltd., Birtley, Inglaterra.

Agentes aglutinantes para el fotoconductor de óxido de zinc adecuados para la fabricación de material electrofotográfico según la presente invención, se describen, entre otras, en la memoria de Patente holandesa nº 95.533 y en las memorias de Patentes belgas núms. 533.514 y 587.301, Los compuestos macromoleculares termoconductores descritos en la memoria de Patente belga nº 597.778, los polímeros halogenados y policondensados descritos en la memoria de Patente belga nº 604.126 y los polímeros fotoconductores descritos en las memorias de Patentes

2 MAY



5305

belgas núms. 588.049 y 589.996, son también adecuados para este fin.

Además, pueden usarse como agentes aglutinantes:

A. Sustancias naturales y sustancias naturales modificadas.

a) Colofonia y colofonia esterificada.

5

b) Resina dammar.

c) Bedesol 66 (nombre comercial de una colofonia modificada con resina de fenolformaldehído, vendida por Imperial Chemical Industries Limited, Londres, Inglaterra.

10

d) Laropal B (nombre comercial de una resina de maleato basada en colofonia, vendida por Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G. - Ludwigshafen/Rh., Alemania Occ.

e) Acetato de etiloelulosa.

15

f) Hercose H (nombre comercial de un acetato de hidroxietil - celulosa, vendido por The Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware EE.UU.).

g) Aceto-estearato de celulosa.

h) Estearato de etiloelulosa.

B. Polímeros vinilos y polímeros vinilos sustituidos.

I. Polímeros vinilos fotoconductores.

20

a) Los polímeros vinilos descritos en la memoria de Patente belga nº 588.048.

b) Los polímeros vinilos descritos en la memoria de Patente belga nº 588.050, tales como el copoli (N-vinil carbazola/acrilato - de etilo) (74,5/25,5).

25

c) Los polímeros vinilos descritos en Patente belga nº 599.627.

II. Esteres Polivinilos.

a) Resina de acetato de vinilo (vendida por Bakelite Company, Division de Union Carbide Corporation, New York, EE.UU.).

30



273305

b) Polymer G3 (nombre comercial de acetato de copoli (acetato de vinilo/ácido crotonico), vendido por Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missoiri, EE.UU).

5 o) Copolímero de acetato de vinilo y un éster de alcohol vinílico y un ácido carboxílico alifático superior, tal como el ácido láurico, ácido esteárico, ácido palmítico, por ejemplo el copoli (acetato de vinilo/estearato de vinilo).

10 - Flexbond (marca comercial de un copoli (acetato de vinilo/estearato de vinilo) vendido por Airoc Inc., Colton Chem. Comp., Cleveland, Ohio, EE.UU.) tal como

Tipo D 44 con un 92,5% de acetato de vinilo y un 7,5% de estearato de vinilo.

Tipo D 13 con un 85% de acetato de vinilo y un 15% de estearato de vinilo.

15 Tipo D 63 con un 70% de acetato de vinilo y un 30% de estearato de vinilo.

Tipo D 142 con un 25% de acetato de vinilo y un 75% de estearato de vinilo.

20 - Vinnapas B 100/20 VL, Vinnapas B 50/25 VL, Vinnapas B 500/40 VL, Vinnapas B 17/50 VL (marca comercial registrada de copoli (acetato de vinilo/laurato de vinilo) (80/20), (75/25), (60/40) y (50/50), respectivamente, vendidos por Wacker-Chemie G.m.b.H., Munich, Alemania Occ.).

d) Kyrax (nombre comercial de un estearato de polivinilo vendido por Airoc Ind., Cleveland, Ohio, EE.UU.).

25 e) Copoli (acetato de vinilo/ácido maleico), preparado como sigue, se calienta durante 9 horas a 75°C una solución de 300 gramos de anhídrido maleico, 258 gramos de acetato de vinilo y 1,12 gramos de azobisisobutironitrilo en 3 litros de benceno libre de tiofeno.



273305

El polímero en forma de escamas es absorbido y lavado -  
con cloruro de metileno. El producto obtenido se seca primeramente  
mediante aire a la temperatura ambiente, con lo cual los grupos -  
anhídridos hidrolizan en grupos ácidos. Tras esto se efectúa el -  
secado a 40°C. Producción: 344 gramos. III Polímeros y copolímeros  
de cloruro de vinilo.

a) Solvio 136 (marca comercial registrada de un cloruro  
de polivinilo vendido por Solvio S.A., Bruselas, Bélgica).

b) Solvio 513 PC (marca comercial registrada de un cloruro  
de polivinilo vendido por Solvio S.A., de Bruselas).

c) Vinoflex MP-400 (marca comercial registrada de un copoli  
(cloruro de vinilo/éster de vinil isobutilo) vendido por Badische -  
Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rh., Alemania Occ.

d) Vynilite VAGH, (marca comercial de un copoli (cloruro de  
vinilo/acetato de vinilo/alcohol vinílico) (91/3/6), vendido por Bake-  
lite Company, División de Unión Carbide and Carbon Corporation, New  
York, EE.UU.).

e) Hostalit C 270 (marca comercial de un cloruro de polivini-  
lo vendido por Farbwerke Hoechst A.G., Francofort (M)-Höchst, Alemania  
Occ.).

f) Hostalit CAM (marca comercial registrada de un copoli -  
(cloruro de vinilo/acetato de vinilo/anhidrido maleico) vendido por  
Farbwerke Hoechst A.G., Francofort (M)-Höchst, Alemania Occ.).

#### IV. Polímeros y copolímeros de estireno.

a) Styvarene O1 (nombre comercial de un polímero de estireno  
vendido por Societé des Resines et Vernis Artificiels, Paris, Francia).

b) Lustrex X-820 (nombre comercial de un co(estireno/maleato  
de monoisobutilo) vendido por Monsanto Chemical Company, St. Louis, -  
Missouri, EE.UU.).



273305

o) Copoli (estireno/ácido metacrílico) preparado como sigue: se refluje con agitación durante 12 horas una solución de 645 gramos de ácido metacrílico; 156 gramos de estireno y 2 gramos de áze-bisisobutironitrilo en 800 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de carbono y 7,2 cm<sup>3</sup> de benceno libre de tiofeno. El precipitado que se forma es absorbido, lavado con exano y secado a 40-50°C.

d) Piccolastic D-100 (nombre comercial de un polímero de estireno termoplástico vendido por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Clairton, Pennsylvania, EE.UU.).

e) Piccolastic Resin C-125 (nombre comercial de un polímero de estireno vendido por Pennsylvania Industrial Chemical Corp. Clairton, Pennsylvania, EE.UU.).

f) Picotex (nombre comercial de un polímero de estireno vendido por Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Clairton, Pennsylvania, EE.UU.).

g) Copoli(estireno/butadieno).

h) Copoli(dimetilitaconato/estireno) vendido por Sbia Viscosa, Milan, Italia.

l) Polyol X-450 (marca comercial de un copolímero de la siguiente estructura  $\left[ \begin{array}{cc} \text{CH}-\text{CH}_2- & \text{CH}-\text{CH}_2- \\ | & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$  vendido por Shell Chemical Corporation, New York, EE.UU.

V. Polímeros de ésteres de ácido metacrílico.

a) Plexigum P 24 (marca comercial de un polímero de éster de ácido metacrílico vendido por Rohm & Haas, Filadelfia, Pennsylvania, EE.UU.).

b) Metacrilato de polialquilo, por ejemplo Plexigum P 26 (marca comercial de una resina acrílica vendida por Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt, Alemania Occ.).

c) Poli (n-butilmatacrilato) vendido por E.I. du Pont de

273605



-Nemours & Company, (Inc.), Wilmington, Delaware, EE.UU.).

d) Lucite 41 (nombre comercial de un polímero de metacrilato de metilo vendido por E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.).

5 VI. Polivinilacetales y copolímeros.

a) Vinylite XYHL (nombre comercial de un vinil butiral con un 18,2 % de unidades de alcohol vinílico, vendido por Bakelite Company, Division de Union Carbide and Carbon Corporation, New York EE.UU.).

10 b) Butvar grado B-72-A (nombre comercial de un polivinil butiral con un mínimo del 17,5% y un máximo del 21% de alcohol polivinilo con un máximo del 2,5% de acetato de polivinilo y aproximadamente con un 80% de polivinil butiral, vendido por Shawinigan Resins Corporation, Springfield 1, Massachusetts, EE.UU.).

15 c) Fernvar grado 15/95 "E" (nombre comercial de un polivinil formal con un 5 a un 6% de alcohol polivinilo y un 9,5 a un 13% de acetato de polivinilo, vendido por Shavinigan Resins, Corporation, Springfield 1, Mass., EE.UU.).

C. Policondensados.

20 a) Phtalepal PP (nombre comercial de un ftalato de pentacritrito vendido por Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rh., Alemania Occ.).

b) Petrex Acid (nombre comercial de un ácido polibásico de terpene resinoso vendido por The Hercules Powder Company, Inc., Wilmington, Delaware, EE.UU.).

25 c) Poliéster de ácido fosfórico e hidroquinona.

d) Fenil fosfonato de polihidroquinona.

e) Polifosfito, preparado como sigue: se calienta una mezcla de 27,6 gramos de fosfito destilado, preparado como se describe en -  
30 "Inorg. Synth." Vol. IV, p. 58, 15 gramos de glicol y 13 mg de -

2 3305



acetato de zinc anhidro en un tubo grande sobre un baño de propileno glicol (punto de ebullición 177°C.). Se separan 23 cm<sup>3</sup> de etanol. Después de la destilación de esta cantidad de etanol, se conecta el tubo durante 2 horas a un vacío de 5 mm. de Hg. Se obtiene un producto de color brillante y viscoso.

f) Poliéster de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano y ácido fumárico, preparado como se describe en la memoria de Patente belga nº 563.173.

g) Poliéster de 4,4'-dicarboxifenil-éster y 2,2-bis (4-hidroxifenil)-propano, preparado como se describe en la memoria de Patente belga nº 563.173.

h) Poliéster de 1,3-disulfobenceno y 2,2-bis (4-hidroxifenil)-propano y el poliéster de ácido difenil-p,p'-disulfónico con 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, preparado como se describe en la memoria de Patente belga nº 565.478.

i) Poliéster de neopentil-glicol con ácido isoftálico, preparado como se describe en la memoria de Patente belga 563.173.

j) Los poliésteres descritos en la memoria de Patente belga nº 565.478, tales como el poliéster de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano y ácido difenil-p,p'-disulfónico.

k) Los polioarbonatos descritos en la memoria de Patente belga nº 563.446, tales como el Makrolon (nombre comercial de un polioarbonato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, vendido por Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Alemania Occ.)

D. Resinas sintéticas y cauchos sintéticos.

a) Poliindeno.

b) Polioiolopentadieno

c) Silicone Resin SR 82 (nombre comercial de una resina de silicona vendida por General Electric, Silicone Products Department, Waterford, New York, EE.UU.)

273305



d) Sytex 800 (nombre comercial de un caucho cíclico 100% vendido por N.V. Chemische Industrie Synrex, Hoek van Holland, Holanda).

5 e) Parlon P (nombre comercial de un polipropileno clorado - vendido por The Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.).

f) Kunsthars EM (nombre comercial de una resina acetónica - preparada por condensación de una cetona alifática con formaldehído, vendida por Rheinproeussen, G.m.b.H., Homberg, Alemania Occ.).

10 g) Emekal A, Emekal 65 y Emekal Extra (nombre comercial de resinas acetónicas vendidas por Rheinpreussen, G.m.b.H, Homberg, Alemania Occ.).

15 La elección de adecuados agentes aglutinantes no se limita a los compuestos previamente polimerizados. Realmente, pueden emplearse también compuestos o mezclas de ellos, en el primer caso de bajo peso molecular y en el segundo de bajo o elevado peso molecular, o también mezclas de semipolimerizados, que son polimerizados o condensados in situ o que están reticulados de acuerdo con uno de los métodos conocidos en la química de los polímeros.

20 A las composiciones destinadas a formar las capas fotoconductoras de acuerdo con la invención pueden añadirse si se desea plastificadores adecuados tales como el ftalato de dibutilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dimetil glicol, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de monocresil difenilo, etc., en proporciones que varían entre el 10 y 30% por peso de la cantidad de agente aglutinante.

25 También pueden emplearse otros aditivos conocidos en el arte del revestimiento, por ejemplo pigmentos, compuestos que influyan sobre el brillo y la viscosidad, compuestos que contrarresten el envejecimiento y la oxidación o influyan sobre la estabilidad térmica de las capas.  
30 Se prefieren aquellos aditivos que no disminuyan marcadamente la resis-

270515

E 2 MA



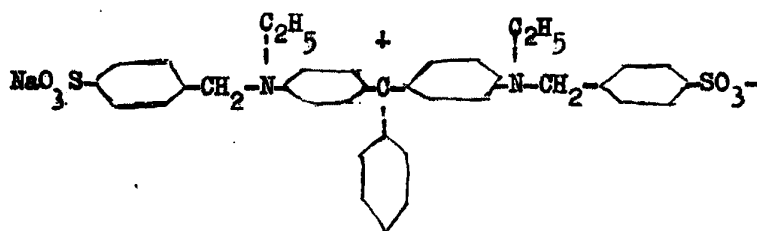
tividad en la oscuridad de la capa fotoconduactiva.

Finalmente, pueden hallarse también presentes en las capas fotoconductivas de acuerdo con la invención compuestos que posean propiedades ocasionalmente fotoconductivas y que incrementen la sensibilidad general y/o la sensibilidad a los rayos electromagnéticos de una parte determinada del espectro.

De esta manera, la sensibilidad general y/o la sensibilidad a los rayos electromagnéticos de la parte visible del espectro puedan incrementarse considerablemente añadiendo a la capa fotoconductiva uno o más compuestos elegidos de una o más de las siguientes clases, preferiblemente en una proporción que oscile entre el 0,1 y el 5%, basado en el peso del óxido de zinc:

A) Colorantes de trifenil metano sin cierre de anillo, tales como:

Verde malaquita (C.I. 42.000); Verde Brillante (C.I. 42.040); azul Patent V (C.I. 42.045); azul Kiton A (C.I. 42.052); azul Xylene AS (C.I. 42.080); verde Naftaleno G (C.I. 42.085); Erioglaurine A supra (C.I. 42.090); Cyanol extra (C.I. 42.135); Fuchsine (C.I. 42.510); violeta Crystal (C.I. 42.555); violeta-base Crystal (C.I. 42.555 B); verde Metilo 235 (C.I. 42.585); Fuchsine Acid (C.I. 42.685); azul glaciador Brillante (C.I. 664); Aurine (C.I. 43.800); Eriochrome Cyanine R (C.I. 43.820); verde Naftalina V (C.I. 44.025); verde Eric B supra (C.I. 44.025); Aurine tricarbonylsäure ammoniumsalz (Z.A.), vendido por Fluka A.G., Buchs, S.G., Suiza; Chlorphenol Rot, Bromkresol Grün, Bromkresol Purpur, Thymolblau and Bromthymolblau, todos ellos vendidos por E. Merck A.G., Darmstadt, Alemania Occ.; y el compuesto de la siguiente fórmula





273305 MAY 1952

B) Colorantes de trifenil metano con cierre de anillo, tales como:

Rhodamine G (C.I. 45.150); Rhodamine B (C.I. 45.170); Calcozino Red BX (C.I. 45.170); Erio Brilliant Fuchsine BBL (C.I. 45.190); Fast Acid Blue R (C.I. 45.205); Fluoresceine Sodium (C.I. 45.350); Eosine (C.I. 45.380) Phloxine BBN (C.I. 45.410 y C.I. 45.410 A); Diiodofluoresceine Sodium (C.I. 45.425 y C.I. 45.425A); Erythrosine bluish (C.I. 45.430); Rose Bengale (C.I. 45.440 y C.I. 45.435); Galleine MS (S. 897); Acridine orange (C.I. 46.005); Phosphine E (C.I. 46.045); Dibromofluoresceine Sodium, vendido por Farbwerke Hoechst A.G., Francfort (M)-Höchst, Alemania Occ.

C) Colorantes de diaril metano tales como:

Auramine O (C.I. 41.000); Pyronine G (C.I. 46.005); Rhodamine S (C.I. 45.050); Acridine Yellow (C.I. 46.025);

D) Colorantes de polimetino.

1. Estirilos, tales como:

Cloruro de 1-etil-4- $\beta$ -(3-N-etilcarbamil)-vinilquinolinio; yoduro de 1-etil-2- $\beta$ -(3-N-etilcarbamil)-vinilquinolinio; metil-bis {p- $\beta$ -(cloruro de 1'-B'-hidroxi-etil-2'-quinolinio)-vinilfenil} - amina; tri- {p- $\beta$ -(cloruro de 1'-B'-hidroxi-etil-2'-quinolinio)-vinilfenil} - amina; 1-etil-2-beta-(p-metoxifenil)-vinil-quinolinio-p-tolusulfonato; 1-fenil-3- $\beta$ -(beta-fenil)-vinil-5-fenil-delta-2-pirazolina; cloruro de 1- $\beta$ -(beta-hidroxi-etil)-2- $\beta$ -(p-dimetilaminofenil)-vinilquinolinio; yoduro de 1-etil-2- $\beta$ -(p-dimetilaminofenil)-vinilquinolinio.

2. Monometinocianinas, tales como:

Yoduro de {3-metil-5-metiltio-1,3,4-tiadiazola} - {3-metil-nafto- $\beta$ ,1-d-tiazol} -2,2'-monometino cianina; bromuro de 1,1'-di-etil-2,2'-tiacianina; p-tolusulfonato de {3-metilbenzotiazol} - {3-etilnafto- $\beta$ ,1-d-tiazol} -2,2'-monometinocianina; yoduro de 1,1'-di-etil-2'-metil-6,6'-bis (dimetilamina)-2,4'-quinocianina; yoduro de 1,1'-



-dimetil-2,4'-quinocianina; Pinaochrome (C.I. 807).

3. Trimetino-cianinas, tales como:

Pinacyanol (C.I. 808).

273305

4. Oxonoles, tales como:

5

5,5'-bis[2-tio-3-etiltiazolidina-2,4-diona]monometino-oxonol; 4,4'-bis[1-(p-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona]alfa-metil-trimetino-oxonol; 4,4'-bis[(p-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona] - pentametino-oxonol; Zolon Red, preparado de acuerdo con el método de B. Gehauf y J. Galdensen, descrito en Anal. Chem. 27 (1955) 420/21.

10

5. Merostirilos, tales como:

1-p-sulfofenil-3-metil-4-(p-dimetilaminobenilideno)-5-pirazolona; 1-[1',5'-(disulfo)-naftil-3']-3-(1-eptadecil)-4-(4'-quinolilmetilideno)-5-pirazolona.

6. Mercocianinas, tales como:

15

Jaune quinoline SS, vendida por Sandoz A.G., Basilea, - Suiza; 2-tio-3-etil-5-(3-etil-2-benzotiazolinilideno)-tiazolidina-diona; la sal trietilamina de 2-tio-3-etil-5-(3-omega-sulfobutil-2-benzotiazolinilideno)-tiazolidina-diona; 2-tio-3-etil-5-(3-metilsulfocarbamilmetil-2-benzotiazolinilideno)-tiazolidina-diona; 2-tio-3-etil-5-(3-metil-5-fenil-2-benzoxazolinilideno)-tiazolidina-diona; - 2-tio-5-(3'-metil-2-benzotiazolinilideno)-tiazolidina-diona; 2-tio-5-(3-etil-2-benzotiazolinilideno)-tiazolidina-diona; 1-dióxido de 2,6-dicicloexil-3,5-dioxo-4-[2-(3-etil-2-benzoxazolinilideno)-etil]- - 2-fenil-7-tetrahydro-2H-1,2,6-triazina; 1-carbetoxi-1-ciano-2-metil-3-(3-etil-2-benzotiazolinilideno)-1-propeno; 1,1-diciano-2-metil-3-(3-etil-2-benzotiazolinilideno)-1-propeno; 1,1-diciano-2-metil-3-(3-etil-2-benzoselenazolinilideno)-1-propeno; 1,1-diciano-2-metil-3-(3-omega-sulfo-butil-2-benzotiazolinilideno)-1-propeno.

20

25

7. Cianinas complejas, tales como:

30

Oxonolato de { 2-[3-etil-4,5-difenil-2-tiazolinilideno)-

273305<sup>2</sup> MAY



metil-3-alil-4-oxo-5-[1-fenil-2-(3-etil-2-benzotiazolinilideno)-etilideno]-tiazolinio}-5,5'-bis[2-tio-3-etil-tiazolidina-diona].

B. Colorantes de azenic, tales como:

Toluylene blue (C.I. 49.140); Flavinduline O (C.I. 50.000); Neutral Red (C.I. 50.040); Induline carlet (C.I. 50.080); Phenosafranine (C.I. 50.200); Safranine T (C.I. 50.240); Aniline blue BB (C.I. 50.405); que se usa para sensibilización infrarroja; Gallocoyanine (C.I. 51.030); Nile blue BB (C.I. 51.185); Basic Blue para cuero N 2B (C.I. 51.190); Thionine Ehrlich (C.I. 52.000); Medicinal Methylene blue (C.I. 52.015), que se usa para sensibilización infrarroja; Thio-carmine R (C.I. 52.035), que se emplea para sensibilización infrarroja; Hydron blue R (C.I. 53.630).

F. Azo-colorantes, tales como:

Janus green B (C.I. 11.050); Interchem Acetate Yellow G (C.I. 11.855); Methyl Orange (C.I. 13.025); Oxanal Yellow GR (C.I. 13.900); Gresol red (C.I. 16.100); Crystal Ponceau 6R (C.I. 16.250); Tartrazine (C.I. 19.140); Congo-red (C.I. 22.120); Congo Corinthe G (C.I. 22.145); Chicago blue 6B (C.I. 24.410); Rouge au Gras B (C.I. 26.105); Chrysophenine G (S.726).

G. Colorantes de antraquinona, tales como:

Alizarine (C.I. 58.000); Alizarine Red S (C.I. 58.005); Alizarine Irisol R (C.I. 60.730); Violet Cibacète B, vendido por Ciba A.G., Basilea, Suiza; Alizarine cyanid green 5 G (C.I. 62.560); Toluidine blue (C.I. 63.340); Alizarine rubinol R (C.I. 68.215); Indanthrene Yellow G (C.I. 70.600); Indanthrene Blue Suprafix, vendido por Farbwerke Hoechst, Francfort (M)-Höchst, Alemania Occ.

H. Colorantes indigos, tales como:

Indigo (C.I. 73.000); Indigotine I (C.I. 73.015); Indigo disulfonate, vendido por E. Merck A.G., Darmstadt, Alemania Occ.



I. Compuestos de vinilideno, tales como:

Uvitex RES (C.I. 40.620); 4,4'-bis (p-dimetilamino-bencilideno amonio)-estilbena-2,2'-disulfobetaina; sulfonato 4,4'-bis/(4-amino-6-beta-hidroxietilamino-2-s-triazinil)-amino/-estilbena-2,2'-disódico.

J. Colorantes de azometino, tales como:

1-(3-metil-2-nafto-(1,2-d)-tiazolinilideno-2-p-olorofenil-iminobutano; hidrocloreuro de 1-p-nitrofenilamino-3-p-nitrofenilimino-1-propeno; bis-2-sulfo-4-(p-dimetil-aminobencilideno)-aminobenceno; p-dimetilaminobenzaldehido-tiosemicarbazona; 2-(2,4,6-trixibencilideno amino)-difenilamina.

K. Otros colorantes, tales como:

Oranal fuchsine; Violet Orasol R; Yellow G; Rhodin 3 GW; Fuchsine Kiten G; Fast Kiten Green A, todos ellos vendidos por Ciba A.G., Basilea, Suiza; Durasol Fast Paper; Blue 10 GS (C.I. 74.200); Chlorophyllum (C.I. 75.810); Leucophor DC, vendido por Sandoz A.G., Basilea, Suiza; Thymolindophenil, vendido por E. Merck, A.G. Darmstadt, Alemania Occ.; Resazuring, vendido por Eastman Kodak Co., Rochester, New York, EE.UU.; Alizarine reinblau BB, vendido por Farbwerke Hoechst, Francfort (M)-Höchst, Alemania Occ.; Naphtol green (S.5), vendido por Imperial Chemical Industries Ltd., Londres S.W.1, Inglaterra; Aniline Vert Methylene B, vendido por E. Merck A.G., Darmstadt, Alemania Occ.; Jaune Thiazol D.P., vendido por S.A, des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, Francia; Phenolrot, vendido por E. Merck A.G., Darmstadt, Alemania Occ.; 1-(2,4,6-trinitrofenil)-1'-(3-metil-2-benzotiazolinilideno)-propano.

5

10

15

20

25

30

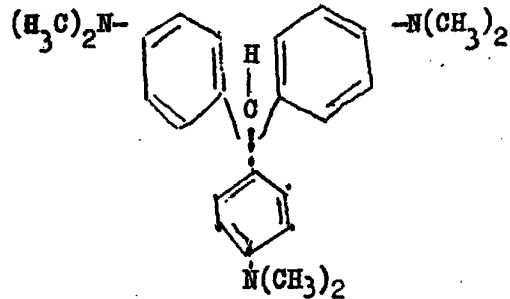
MAY



273305

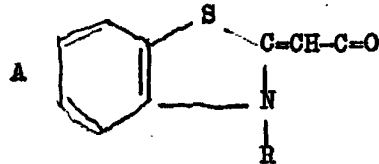
L. Leuco crystal violet, de acuerdo con la fórmula:

5



M. Derivados acilmetilénicos de la benzotiazolina, de fórmula:

10

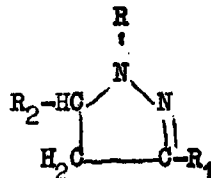


en la que R representa un grupo alquilo, R<sub>1</sub> representa un radical alquilo o un radical heterocíclico tal como 3-piridilo, y A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo oxialquilo.

15

N. Derivados de la pirazolina de acuerdo con la fórmula

20



en la que R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representa, cada una, un cuerpo fenilo o un grupo p-halo-genilo.

O. Tetracloro-p-quinona (adecuada para sensibilización infrarroja).

25

Los sensibilizadores son compuestos generalmente coloreados, que en su mayor parte colorean indeseablemente a la capa fotoconductiva. Empleando compuestos ácidos de acuerdo con esta invención en presencia de ciertos sensibilizadores coloreados, la intensidad del color indeseable en las capas fotoconductoras sensibilizadas disminuye y el color puede incluso desaparecer.

30



27305

En la preparación del material registrador según la invención pueden emplearse muchas técnicas para aplicar la capa fotoconductiva. La dispersión que comprende el óxido de zinc fotoconductivo y el agente aglutinante se esparce uniformemente sobre la superficie de un soporte adecuado, por ejemplo mediante centrifugado, pulverizado, pincel, o revestimiento, tras lo cual se seca la capa formada de tal manera que se obtenga una uniforme capa fotoconductiva sobre la superficie del soporte. La capa formada es secada preferiblemente de una manera rápida, por ejemplo mediante una corriente de aire caliente o por radiación infrarroja.

El espesor de la capa fotoconductiva no es crítico pero está determinado por los requisitos de cada caso aislado. En general, el espesor de la capa no es inferior a 5 micras y no superior a 30 micras, variando preferiblemente entre 5 y 15 micras.

En la preparación del material registrador de acuerdo con la invención, se usa preferiblemente un elemento eléctricamente conductor como soporte de la capa fotoconductiva, tal como una placa o lámina, o una placa aislante o lámina provista de una capa eléctricamente conductora. Por elemento eléctricamente conductor se entiende una placa, lámina o capa cuya resistividad específica es inferior a la de la capa fotoconductiva, es decir generalmente inferior a  $10^9$  ohm.cm, pero preferiblemente inferior a  $10^5$  ohm.cm.

Placas conductoras adecuadas son, por ejemplo, las de aluminio, zinc, cobre, estaño y hierro.

Láminas conductoras adecuadas son, por ejemplo, películas hechas de sustancias polímeras de baja resistividad específica tales como películas de poliamidas o láminas de papel de baja resistividad específica. Se obtienen buenos resultados cuando se usan láminas de papel que comprenden sustancias higroscópicas y/o antiestáticas, tal como se describen en la memoria de patente belga



273305

5 n° 587.301. Preferiblemente, estas sustancias higroscópicas y/o antiestéticas son incorporadas en el material durante el proceso de fabricación del papel, ya sea añadiéndolas a la pulpa del papel o mediante un tratamiento secundario antes o después del satinado de las láminas de papel. Estas sustancias pueden incorporarse de igual manera en la lámina de papel aplicando al material crudo del papel una composición que comprenda las sustancias higroscópicas y/o antiestéticas.

10 Además de los tipos ordinarios de papel, puede usarse igualmente clases sintéticas de aquel, tales como las descritas en la memoria de patente belga n° 587.301.

15 Como soportes adecuados pueden mencionarse también placas de vidrio provistas de una capa conductora, por ejemplo una capa de plata transparente de oro o de óxido de estaño, por ejemplo, que se aplica sobre las placas de vidrio por medio de vaporización al vacío.

20 Otros soportes adecuados son láminas aislantes provistas de una capa conductora, por ejemplo una delgada lámina metálica o una capa que contenga sustancias eléctricamente conductoras y/o higroscópicas. Tales láminas se describen en la memoria de patente belga n° 587.301.

25 Los materiales fotoconductivos reproductores de acuerdo con esta invención pueden emplearse según cualquier técnica en virtud de la cual se registre o reproduzca sobre un miembro fotoconductor una imagen por radiación.

30 De acuerdo con una de las más importantes técnicas, se forma una imagen electrostática latente sobre un miembro fotoconductor mediante aplicación en forma de imagen de una carga eléctrica o mediante la llevada en forma de imagen de una carga que se halla presente sobre un miembro fotoconductor homogénea y electrostática-



273305

mente cargado.

Si se emplea el método últimamente mencionado, la capa fotoconductiva puede cargarse mediante cualquiera de los métodos usuales en la electrofotografía, por ejemplo mediante frotación con un material suave o con un material que posea una elevada resistividad eléctrica, por ejemplo un cilindro revestido de polietileno, por descarga de corona, mediante carga por contacto o mediante descarga de un condensador; después de cargarse, se expone en forma de imagen el miembro fotoconductor a una radiación electromagnética adecuada en virtud de la cual las zonas irradiadas de la capa fotoconductiva son descargadas y se obtiene una imagen electrofotográfica latente; Esta imagen electrostática latente se convierte luego en una imagen visible sobre el propio miembro fotoconductor o sobre un material al que se transfiere primeramente la imagen electrostática latente, por ejemplo aplicando el método descrito en la memoria de patente británica nº 772.873.

La conversión de la imagen latente original o transferida en una imagen visible puede efectuarse empleando cualquiera de las técnicas conocidas en la electrofotografía, en las que se hace uso de la atracción o repulsión electrostática de sustancias coloreadas y finamente divididas, usadas por ejemplo en forma de polvo o mezcla de ellos (memoria de la Patente estadounidense nº 2.297.691) en un líquido eléctricamente aislante (por ejemplo en forma de suspensión) (memoria de la Patente británica nº 755.486) o en un gas (por ejemplo en forma de aerosol), o en forma de gotas de líquido coloreado finamente divididas presentes por ejemplo en un líquido eléctricamente aislante (por ejemplo en forma de dispersión) o en un gas (por ejemplo en forma de aerosol). Mediante la adecuada elección del signo de la carga del polvo o líquido revelador, puede obtenerse igualmente de cualquier original una impresión negativa o positiva.

5 2 MAY



Las imágenes visibles originales o transferidas pueden fijarse, si se necesita, de acuerdo con uno de los métodos conocidos en la electrofotografía, por ejemplo, mediante calentamiento o por reacción química. Pueden transferirse sobre otro soporte de acuerdo con un método descrito en la memoria de Patente británica nº 658.699 y fijarse sobre él.

Como variante del revelado por técnicas generalmente conocidas en la electrofotografía, pueden utilizarse también satisfactoriamente otras técnicas, por ejemplo, un proceso de acuerdo con las memorias de patentes belgas núms. 585.224, 579.725 o 610.060.

En la Patente belga últimamente mencionada se describe un proceso en el que se crea un trazado de cargas electrostáticas en un área superficial sólida y este área recibe simultánea o subsiguientemente un material líquido no diferencialmente, influenciándose la tensión superficial entre él y la citada superficie sólida de tal manera que por la presencia o por la presencia y grado de las cargas electrostáticas el líquido humedece selectivamente o diferencialmente la citada superficie de acuerdo con el referido trazado de cargas electrostáticas.

El líquido puede suministrarse no diferencialmente mediante esparcido continuo del mismo sobre la superficie sólida que sostiene el trazado de cargas electrostáticas, así como suministrando el líquido desde un dispositivo en el que se mantiene una cantidad de líquido en orificios capilares, ranuras, conductos o elementos similares, de manera que el líquido forme contacto con el soporte del registro electrostático sólo en zonas en las que la intensidad de campo (carga electrostática) sea suficiente para atraer al líquido desde el elemento o elementos capilares.

El material fotoconductor fabricado de acuerdo con la



27005

invención puede emplearse además para la fabricación de imágenes en forma electrolítica (memoria de Patente sueca nº 16.036).

5

Finalmente, el miembro fotoconductor de acuerdo con la invención puede usarse en el método de registro expuesto en la solicitud de Patente holandesa nº 271.857.

20

La presente invención no se limita en cuanto a la forma particular en que los nuevos materiales fotoconductivos de registros son empleados, y el método de carga, la técnica de exposición, la transferencia (si la hay), el método de revelado y el método de fijación, así como los materiales usados en estas operaciones, pueden elegirse de acuerdo con las necesidades.

15

El material fotoconductor de registro según la presente invención puede aplicarse en técnicas de reproducción en las que se usan diferentes tipos de radiaciones, no sólo radiaciones electromagnéticas como las anteriormente referidas, sino también nucleares. Por esta razón, debe indicarse que aunque los materiales de acuerdo con la invención se destinan principalmente a su aplicación en procesos que impliquen una exposición, el término "electrofotografía", siempre que aparezca en la descripción y reivindicaciones, se emplea en sentido amplio y comprende tanto xerografía como radiografía.

20

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

25

Si disuelven 50 gramos de Plexigum P 24 (marca comercial) en 500 cms<sup>3</sup> de acetona, tras lo cual se añaden sucesivamente 75 gramos de óxido de zinc (óxido de zinc "Florence Green Seal Lead" exento de plomo y vendido por la The New Jersey Zinc Company, New York, EE.UU.), un gramo de ácido benceno Fosfónico y 0,4 gramo de ácido 2,6-piridina dicarboxílico. Se muele esta mezcla durante 48 horas y luego se vierte sobre un soporte de Kromekote (marca comercial de un

30



273305

tipo de papel vendido por The Champion Paper & Fibre Company, Canton, Carolina del Norte, EE. UU.).

Después de secar, se carga esta capa con un aparato de corona. Después de una exposición por reflexión, se revela la imagen latente con un polvo triboeléctricamente cargado consistente en polvo de hierro como vehículo y en Graph-O-Fax Toner No. 1 (nombre comercial de Philip A. Hunt Company, Palisades Park, Nueva Jersey, EE.UU.). Después de transferir electrostáticamente la imagen de polvo y fijar por calor, se obtiene una vigorosa impresión. En las mismas circunstancias, pero sin añadir ácido benceno fosfónico, se obtiene una imagen de contrastes muy inferiores.

#### Ejemplo 2

Durante 2 horas se muele en un molino de bolas una suspensión de 100 gramos de óxido de zinc (Neige puro, tipo A, vendido por Vieille Montagne S.A., Lieja, Bélgica) en 330 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico, cuya suspensión se denomina suspensión A. Se trata una cantidad igual de suspensión de óxido de zinc con 1 cm<sup>3</sup> de fosfato monobutílico, cuya suspensión se denomina suspensión B. Después de añadir 330 cm<sup>3</sup> de una solución al 8% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en etanol a ambas suspensiones como agente aglutinante, se muelen una vez más estas suspensiones durante 48 horas en un molino de bolas. Inmediatamente antes de revestir, se añade como sensibilizador una cantidad requerida de Fluorescein (C.I. 45.350).

Las composiciones fotoconductoras obtenidas se aplican sobre un soporte de papel revestido de barita de 90 g/m<sup>2</sup> mediante revestimiento a cuchilla y las capas obtenidas se secan a 80°C. Su espesor asciende aproximadamente a 15 micras.

Ambos materiales se almacenan luego durante 15 horas en un ambiente de 25°C con un 80% de humedad relativa. Seguidamente se cargan ambos materiales, se exponen y se revelan de manera conocida.



273305

Se llega a la conclusión de que la capa formada con la suspensión B tiene una superior densidad máxima y una gradación más dura que la formada con la suspensión A. Así, el material obtenido con la suspensión B es muy adecuado para una exposición por reflexión.

5 Al comparar las curvas de (descarga en la oscuridad en función del tiempo de ambos materiales), se comprueba que el material electrofotográfico, cuyo óxido de zinc ha sido tratado con ácido, sostiene una carga mejor que el material electrofotográfico cuyo óxido de zinc no ha sido tratado con ácido.

10 Ejemplo 3

Se muele la siguiente mezcla durante 24 horas en un molino de bolas:

	Flexbond D-13 (nombre comercial)	4 gramos
	Alcohol etílico	100 cm <sup>3</sup> .
15	Oxido de zinc del Ejemplo 1	15 gramos
	Fosfato monobutílico	0,4 cm <sup>3</sup>
	Disulfuro bis(carboximetilénico)	0,1 gramo

La suspensión obtenida se denomina suspensión A. Por otra parte, se muele durante el mismo tiempo la siguiente mezcla:

20	Flexbond D-13 (nombre comercial)	4 gramos
	Alcohol etílico	100 cm <sup>3</sup> .
	Oxido de zinc del Ejemplo 1	15 gramos

25 La suspensión obtenida se denomina suspensión B. Antes de revestir, se mezcla 1 parte de suspensión A con 3 partes de suspensión B. El revestimiento y el acabado se lleva a cabo de acuerdo con procesos conocidos. Se obtiene una descarga en la oscuridad demorada.

Ejemplo 4

30 A 50 cm<sup>3</sup> de una solución al 15% en cloruro metilénico



273305

de un copoli (vinil carbazola/metacrilato etílico) preparada como se describe en la memoria de la Patente belga nº 588.050, se añade una dispersión molida de 15 g. de óxido de zinc del Ejemplo 2 en 50 cm<sup>3</sup>. de etanol.

5 Después de añadir 0,1 gramo de fosfato monobutílico, se vierte esta suspensión sobre papel revestido de barita de 70 g/m<sup>2</sup>.

10 Se obtiene una uniformidad muy buena de la capa, es decir, el óxido de zinc es dividido muy homogéneamente, de manera que esta capa muestra una cobertura muy uniforme de las áreas de imagen después de cargar, exponer y revelar. Cuando no se añade ácido alguno, se obtiene una imagen desdibujada con poco ennegrecimiento y un fondo insuficientemente brillante.

Ejemplo 5

15 Se preparan dos dispersiones idénticas de 30 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 1 en 75 cm<sup>3</sup> de tolueno. A una de ellas, se añade 1 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico. A la otra no se añade ningún ácido. Ambas dispersiones son molidas separadamente en un molino de bolas durante 48 horas. Seguidamente, se añaden a cada dispersión y se mezclan homogéneamente con ellas 20 25 cm<sup>3</sup> de una solución al 60% de Silicone Resin SR 82 (marca comercial) en tolueno. Cada una de estas dispersiones es aplicada separadamente sobre una lámina de aluminio. Después de secarse, el espesor de las capas revestidas asciende a 12-13 micras. Ahora se obtiene una 25 imagen electrostática latente sobre ambos materiales cargando y exponiendo bajo las mismas circunstancias. Se revela la mitad de la superficie de imagen de ambos materiales. La otra mitad de imagen se revela de igual manera que la primera mitad después de 1 hora de permanencia en la obscuridad a una humedad relativa del 44%. El material electro-



23305

fotográfico que contiene fosfato monobutílico muestra en la mitad de imagen últimamente revelada una imagen dotada prácticamente del mismo poder cobertor y gradación que la imagen de la mitad primeramente revelada.

5 El material que no contiene ningún fosfato monobutílico muestra en la mitad de imagen últimamente revelada una imagen con insuficiente ennegrecimiento y contraste.

#### Ejemplo 6

10 Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2. 330 cm<sup>3</sup> de acetona y 33 gramos de Vinylite VAGH (nombre comercial). A esta dispersión se añaden 3,3 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en acetona. Después de revestir sobre un soporte de papel revestido de barita, de 60 gramos/m<sup>2</sup>, se seca el material. La capa se-  
15 cada tiene un espesor de 15 micras. Después de cargar con un aparato de corona, se expone el material durante 4,5 segundos a través de una diapositiva a una lámpara de 100 vatios colocada a una distancia de 10cm. La imagen latente se revela como en el Ejemplo 1 y se fija por calor. Se obtiene una imagen con un excelente poder cobertor y con un contras-  
20 te especialmente bueno. Estas características se hallan presentes toda vía cuando se efectúa el acabado en circunstancias de elevada humedad relativa.

25 El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición antes mencionada, medido en la oscuridad a 20°C y a una humedad relativa del 44%, es 10 veces mayor que el del material carga- do de igual manera pero sin contener ácido.

#### Ejemplo 7

30 Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2,



2733 15

660 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y 26 gramos de Styvarene 01 (nombre comercial) y a la que se añaden 6,6 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en cloruro de metileno.

5 Después de revestir sobre un papel recubierto de barita de 60 g/m<sup>2</sup> se seca el material. La capa tiene un espesor de 16 micras. La carga, exposición, revelado y fijado se llevan a cabo como en el Ejemplo 6. Se obtiene una imagen con un excelente poder cobertor y un contraste especialmente bueno. Estas características se hallan todavía presentes cuando se efectúa el acabado en circun-

10 stancias de elevada humedad relativa.

El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición antes mencionada, medido en la oscuridad a 20°C y a una humedad relativa del 44%, es tres veces mayor que el del material cargado de igual manera pero sin contener ácido.

15

#### Ejemplo 8

Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezola consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2, 500 cm<sup>3</sup> de etanol y 10 gramos de Vinylite KYHL (nombre comercial) y a la que se añaden 5 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en etanol.

20

Después de revestir sobre un papel recubierto de barita de 60 g/m<sup>2</sup>, se seca el material. La capa tiene un espesor de 10 micras. La carga, exposición, revelado y fijación se llevan a cabo como en el Ejemplo 6. Se obtiene una imagen con un excelente poder cobertor y un contraste especialmente bueno. Estas características se hallan todavía presentes cuando se efectúa el acabado en circunstancias de elevada humedad relativa.

25

El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición anteriormente mencionada, medido en la oscuridad a

30



273305

20°C y a una humedad relativa del 44%, en 6,5 veces mayor que el del material cargado de igual manera pero sin contener ácido.

Ejemplo 9

5 Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2, 660 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y 50 gramos de copoli (N-vinil carbazola/acrilato etílico) (74,5/25,5) preparada como se describe en la memoria de Patente belga n<sup>o</sup> 588.050, y a la que se añaden 6,6 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en cloruro de metileno.

10 Después de verter sobre un papel revestido de barita de 60 g/m<sup>2</sup>, se seca el material. La capa tiene un espesor de 15 micras. La carga, exposición, revelado y fijación se lleva a cabo como en el Ejemplo 6. Se obtiene una imagen de un excelente poder cobertor y un contraste especialmente bueno. Estas características se hallan todavía presentes cuando se efectúa el acabado en circunstancias de elevada humedad relativa.

15 El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición antes mencionada, medido en la oscuridad a 20°C y a una humedad relativa del 44%, es cinco veces mayor que el del material cargado de igual manera pero sin contener ácido.

Ejemplo 10

25 Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2, 500 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y 10 gramos de Makrolon (nombre Comercial) y a la que se añaden 5 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en cloruro de metileno.

30



273305

5

Después de revestir sobre un papel recubierto de barita de 60 g/m<sup>2</sup>, se seca el material. La capa tiene un espesor de 15 micras. La carga, exposición, revelado y fijación se llevan a cabo como en el Ejemplo 6. Se obtiene una imagen de un excelente poder cobertor y un contraste especialmente bueno. Estas características se hallan todavía presentes cuando se efectúa el acabado en circunstancias de elevada humedad relativa.

10

El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición antes mencionada, medido en la oscuridad a 20°C y a una humedad relativa del 44%, es 8 veces mayor que el del material cargado de igual manera pero sin contener ácido.

Ejemplo 11

15

Se muele durante 48 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en 100 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2, 500 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y 50 gramos de poliéster del 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano con ácido fumárico, preparada como se describe en la memoria de Patente belga n° 563.173, y a la que se añaden 5 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en cloruro de metileno.

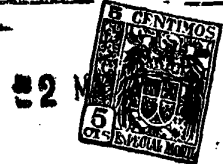
20

Después de verter sobre un papel revestido de barita de 60 g/m<sup>2</sup>, se seca el material. La capa tiene un espesor de 15 micras. La carga, exposición, revelado y fijación se llevan a cabo como en el Ejemplo 6. Se obtiene una imagen de un excelente poder cobertor y un contraste especialmente bueno. Estas características se hallan todavía presentes cuando se efectúa el acabado en circunstancias de elevada humedad relativa.

25

El tiempo de relajación del material cargado conteniendo la composición antes mencionada, medido en la oscuridad a 20°C y a una

30



2735

humedad relativa del 44%, es 4 veces mayor que el del material cargado de igual manera pero sin contener ácido.

Ejemplo 12

5 Se muelen en un molino de bolas durante 24 horas 300 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2 en tres litros de agua. A esta dispersión se añaden luego lentamente con agitación 30 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de fosfato monobutílico en etanol. Seguidamente se añade a la tratada dispersión de óxido de zinc 180 cm<sup>3</sup> de una dispersión acuosa al 55% de Mowilith DM 1 (nombre comercial de un acetato de polivinilo vendido por Farbwerke Hoechst A.G. y Franfort (M)-Höchst, Alemania Occ.). Luego se añaden a la dispersión 9 cm<sup>3</sup> de una solución al 1% de Rose Bengale (C.I. 45.435 y C.I. 45.440) en etanol como sensibilizador.

10 15 La dispersión de óxido de zinc fotoconductor se aplica como revestimiento sobre un soporte de papel revestido de barita de 90 g/m<sup>2</sup> de acuerdo con el sistema de revestimiento a cuchilla. Después de secar, se carga el material electrofotográfico con una corona, se expone a través de una diapositiva y se revela con un polvo revelador consistente en limaduras de hierro y una mezcla pulverulenta de resina fusible y polvo de carbón. La imagen se fija por calor. Se obtiene una imagen con contrastes, dotada de un buen poder cobertor.

20 25 En lugar de Mowilith DM 1 (nombre comercial), puede emplearse Mowilith DM 2 (nombre comercial), obteniéndose los mismos buenos resultados.

Ejemplo 13

30 Durante 24 horas se muelen en un molino de bolas 1500 gra-



2-305

mos de óxido de zinc del Ejemplo 2 en 5 litros de una solución al 4% de Flexbond D-13 (marca comercial) en etanol. Se diluyen 500 cm<sup>3</sup> de esta dispersión añadiendo 500 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Flexbond D-13 (marca comercial) en etanol. A esta dispersión diluida se añade una solución al 1% de fluoresceine Sodium (C.I. 45.350) en etanol. Seguidamente se agregan 60 gramos de fosfato isopropilo de zinc y se agita la mezcla durante 2 horas.

Después de moler, se pliega la dispersión por inmersión sobre un soporte de papel revestido de barita y luego se seca por radiación infrarroja.

El material fotoconductor seco se guarda luego durante algunas horas a 20°C y a un 80% de humedad relativa. Luego se carga negativamente el material fotoconductor y se expone a través de una diapositiva. Se revela la imagen electrostática latente con una mezcla pulverulenta de resina fusible y polvo de carbón. Se obtiene una imagen de un poder cobertor muy bueno.

Sin embargo, sobre un mismo material que no contenga fosfato isopropilo de zinc se obtiene una imagen muy débil.

Si se sustituye el fosfato isopropilo de zinc por fosfato fenilo de zinc, se obtienen los mismos buenos resultados.

#### Ejemplo 14

Se muelen en un molino de bolas durante 24 horas 1500 gramos de óxido de zinc del Ejemplo 2 en 3 litros de metanol, en los que se disuelven 120 gramos de Vinnapas B100/20 VL (marca comercial registrada). Después de moler, se diluye la dispersión con 2 litros de una solución de 800 gramos de Vinnapas B 100/20 VL (marca comercial registrada) en metanol.

La dispersión obtenida se divide en partes de 50 cm<sup>3</sup> y a cada parte se añaden 50 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Vinnapas B 100/20 VL (marca comercial registrada) en metanol.

273305<sup>2</sup>



A cada parte de la dispersión se agrega con enérgica agitación una proporción de un 10% de solución atánolica de un compuesto de fósforo de los que seguidamente se enumeran:

	Zeleo NK (nombre comercial)	2 cm3
5	Fosfato octílico ácido, vendido por Albright & Wilson Limited, Londres, Inglaterra	1 cm3
	Acido fítico, vendido por Fluka A.G. Buchs, S.G., Suiza.	1 cm3
	Fosfito dietílico	1 cm3
10	Pirofosfato di-n-butílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU.	1 cm3
	Ortofosfato etil-laurílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU.	1,5 cm3
	Ortofosfato mono-d-(2-etil exílico) ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU.	1,5 cm3
	Fosfato fenílico ácido, vendido por Virginia-Carolina Chemical Corporation, Richmond, Virginia, EE.UU.	0,6 cm3
15	Ortofosfato mono-n-butílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU.	1,5 cm3
	Ortofosfato monometílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU.	1 cm3

Finalmente, a cada parte de la dispersión se añade 0,4 cm3 de una solución al 1% de Rose Bengale (C.I. 45.435 y C.I.45.440 en etanol) como sensibilizador óptico.

Mediante revestimiento por inmersión, se aplica cada parte de la dispersión sobre un soporte de papel recubierto de barita de tal manera que cada capa cubra 12 m2 de papel.

Después de secar, se guarda el material electrofotográfico a 22°C y a una humedad relativa del 75%. Después de cargar con una corona negativa y exponer a través de una transparencia, se revela la imagen latente obtenida con un polvo revelador.

Se obtienen imágenes de un gran contraste, cosa que no ocurre cuando no se añade ninguno de los citados compuestos de fósforo a la capa fotoconductiva.

273305-2



Al comparar las curvas de descarga en la oscuridad medido a 20°C y una humedad relativa del 50%, de un material que contenga uno de los citados compuestos de fósforo y de un material que carezca de tal compuesto, se observa que el primer material lleva una carga mantenida durante mucho más tiempo en la oscuridad que el último; por consiguiente, posee un tiempo de relajación más prolongada a una humedad relativa superior.

5

Ejemplo 15

Se repite el Ejemplo 14 sustituyendo, sin embargo, el Vinnapas B 100/20 VL por el Flexbond D-13 (marca comercial) y el metanol por etanol.

10

Las cantidades respectivamente añadidas de compuestos de fósforo son las siguientes:

15

Zelec NK (nombre comercial) 2 cm<sup>3</sup>

Acido benzenofosfórico vendido por Victor Chemical Works, Chicago Ill., EE.UU. 2 cm<sup>3</sup>

Fosfato octílico ácido vendido por Albright & Wilson Ltd., Londres, Inglaterra. 1,5 cm<sup>3</sup>

Pirofosfato di-n-butílico ácido, vendido por Victor Chemical, Works, Chicago, Ill., EE.UU. 1,5 cm<sup>3</sup>

20

Ortofosfato monometílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU. 1 cm<sup>3</sup>

Ortofosfato mono-di-(2-etilhexílico) ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, 1,5 cm<sup>3</sup>

Fosfato fenílico ácido, vendido por Virginia-Carolina Chemical Corporation, Richmond, Virginia 2 cm<sup>3</sup>

25

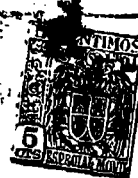
Ortofosfato mono-n-butílico ácido, vendido por Victor Chemical Works, Chicago, Ill., EE.UU. 1 cm<sup>3</sup>

Como en el Ejemplo 14, se obtienen imágenes de gran contraste.

Al comparar las curvas de descarga en la oscuridad, medidas a 20°C y humedad relativa del 50%, de un material que contiene uno de los citados compuestos de fósforo, y de un material sin tal compuesto de fósforo, se observa que el primer material posee

30

273305



un mayor tiempo de relajación que el último, teniendo así una buena resistividad en la oscuridad y una buena resistencia a la humedad.

Ejemplo 16

5

Se muelen durante 24 horas en un molino de bolas 1500 g de óxido de zinc del ejemplo 2 en una solución de 120 g de Flexbond D-13 (nombre comercial) en 3 litros de etanol. Se diluye esta dispersión con una solución de 800 g de Flexbond D-13 (nombre Comercial) en 2 litros de metanol. Esta dispersión diluida es dividida en partes de 50 cm<sup>3</sup> y a cada parte se agregan 50 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en etanol.

10

A cada parte de dispersión se añade uno de los siguientes compuestos de fósforo con vigorosa agitación, en una proporción que secundamente se indica en porcentaje por peso de óxido de zinc:

15

Fosfato butílico de zinc	0,6 - 10%
Fosfato butílico de cobre (II)	0,6 - 3%
Fosfato butílico de plata	0,6 - 10%
Fosfato butílico diamónico	0,6 - 10%
Fosfato butílico de cobalto	0,6 - 10%
Fosfato butílico de bario	0,6 - 10%

20

Finalmente, se añade 0,4 cm<sup>3</sup> de una solución al 1% de Rose Bengale (C.I. 45.435 y C.I. 45.440) en etanol a cada parte de la dispersión. Luego se muele cada parte una vez más durante 4 horas.

25

Las diversas dispersiones son luego aplicadas mediante revestimiento a cuchilla sobre un soporte de papel recubierto de barita, de 90 g/m<sup>2</sup>. Después de secar, se ensaya la resistencia a la humedad de las diferentes muestras. Las curvas de descarga en la oscuridad de estos materiales, medidas a 22°C y una humedad relativa del 50%, muestran mayores tiempos de relajación que los materiales que no contienen fosfatos.

30



273305

Ejemplo 17

5 A 500 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en etanol, se añaden 225 g de óxido de zinc fotoconductor como en el ejemplo 2. Se muele la mezcla en un molino de bolas durante 48 horas, tras lo cual se añade la siguiente composición, mientras se agita energicamente:

10	solución al 2% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en etanol	500 cm <sup>3</sup>
	solución al 10% de fosfato monobutílico en etanol	10 cm <sup>3</sup>
	solución al 10% de ácido succínico en dimetil formamida	10 cm <sup>3</sup>
	solución al 1% de fluoresceína (C.I. 45.350) en etanol	10 cm <sup>3</sup>

15 Esta dispersión fotoconduktiva es aplicada mediante revestimiento a cuchilla sobre un soporte de papel provisto de una lámina de aluminio, a razón de 10 m<sup>2</sup> por litro, y se seca.

La capa fotoconduktiva obtenida es cargada hasta -300 v/cm mediante aparato de corona con una tensión de -7000 v en los hilos. Después, de la exposición y revelado, se obtiene una imagen de grandes contrastes.

20 Al comparar las curvas de descarga en la oscuridad, medidas a 20°C y una humedad relativa del 50%, de este material y de un material que no contiene los anteriores compuestos ácidos, se observa que el primer material sostiene una carga durante más tiempo en la oscuridad que el último, poseyendo así un mayor tiempo de relajación a una humedad relativa más elevada.

Ejemplo 18

25 Después de un minucioso molido, se vierte la siguiente composición sobre un soporte de papel:

30	Flexbond D-13 (nombre comercial)	4 g
	alcohol etílico	100 cm <sup>3</sup>
	óxido de zinc del ejemplo 1	15 g



273305

Sobre una parte del material obtenido, se aplica una segunda capa mediante revestimiento por inmersión de aquélla en una solución alcohólica al 0,4% de Zelec NK (nombre comercial).

5 Luego se guardan ambos materiales durante 24 horas a la temperatura ambiente y a una humedad relativa del 50%. La carga, exposición y revelado se llevan a cabo en las mismas condiciones atmosféricas. Una imagen obtenida sobre el primer material tiene una densidad máxima superior que una imagen obtenida sobre el mismo material, pero al que no se ha añadido Zelec NK (nombre comercial).

10 El tiempo de relajación del primer material, medido en las mismas condiciones atmosféricas, es mucho mejor que el del último material.

Ejemplo 19

15 Se muele en un molino de bolas durante 48 horas una mezcla consistente en 75 g de óxido de zinc del ejemplo 2 dispersados en 500 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en alcohol etílico.

20 Antes de revestir, se añade 0,5 cm<sup>3</sup> de ácido láctico a esta dispersión muy estable y se remueve minuciosamente la mezcla.

El revestimiento sobre un soporte de papel recubierto de barita de 90 g/m<sup>2</sup> se lleva a cabo con una máquina revestidora a cuchilla de tal manera que un litro de dispersión cubra 15 m<sup>2</sup> de superficie.

25 Después de secar, se carga esta capa con un aparato de corona. Después de exponer durante 4,5 segundos a través de una dispositiva a una lámpara de 100 vatios colocada a una distancia de 10 cm, se revela la imagen latente con un polvo tribo-eléctricamente cargado consistente en polvo de hierro como vehícolo y en Graph-O-Fax Toner No. 1 (nombre comercial). Después de fijar mediante calor, se

30

23305

\* 2 MA



obtiene una imagen vigorosa y contrastada incluso a una elevada humedad relativa.

Ejemplo 20

5 Se añade 0,1 cm<sup>3</sup> de ácido láctico a 100 cm<sup>3</sup> de una solución alcohólica al 2% de Flexbond D-13 (nombre comercial). Con esta solución se aplica una capa previa sobre un soporte de papel de 60 g/m<sup>2</sup>.

10 Después de esto, se aplica una capa con una suspensión que ha sido minuciosamente molida durante 24 horas y que consiste en:

Flexbond D-13 (nombre comercial)	4 gramos
Alcohol etílico al 96%	100 cm <sup>3</sup>
Oxido de zinc del Ejemplo 2	15 gramos
Solución al 1% de Rhodamina B (C.I. 45.170) en alcohol etílico	94 cm <sup>3</sup>

15 La capa se aplica mediante revestimiento a cuchilla de tal manera que se cubran 12 m<sup>2</sup> por litro.

20 Durante el revestimiento y almacenamiento, el ácido láctico de la capa previa se difunde en la capa fotoconductor, con lo cual el ácido láctico establece contacto con el óxido de zinc y reacciona con él. Se comprobó de esta manera que la capa fotoconductor es más uniformemente aplicada que cuando el ácido láctico se incorpora en la propia capa fotoconductor. La prolongación del tiempo de relajación de una carga sobre tal material es muy bien perceptible.

25

Ejemplo 21

30 Se exponen 15 gramos de óxido de zinc fotoconductor del Ejemplo 2 durante 15 horas a vapores de ácido acético en un tambor giratorio. Seguidamente se añade este óxido de zinc a 100 cm<sup>3</sup> de una solución al 10% de Luocite 41 (nombre comercial) en cloruro de metileno.

273305

2 MAY



Después de 24 horas de molido en un molino de bolas, se aplica la suspensión obtenida mediante revestimiento por inmersión sobre un soporte de papel recubierto de barita de 60 g/m<sup>2</sup>. Después de secar y guardar durante corto tiempo, se lleva a cabo la carga de acuerdo con un método conocido. En comparación con un material igual con óxido de zinc no tratado, la carga en la oscuridad se mantiene durante mucho tiempo más.

Ejemplo 22

Se muele durante 24 horas en un molino de bolas una mezcla consistente en los siguientes compuestos:

- Solución al 4% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en alcohol etílico 90 cm<sup>3</sup>
- Solución al 10% de Polymer C3 (marca comercial) en alcohol etílico 10 cm<sup>3</sup>
- Oxido de zinc del Ejemplo 2 15 gramos
- Solución al 10% de anhídrido ftálico en alcohol etílico 0,2 cm<sup>3</sup>

Después de revestir y secar, la capa electrofotográfica es cargada, expuesta, revelada con polvo y fijada. Se obtiene una buena densidad máxima que no se produce cuando los citados compuestos no se añaden a la capa.

Ejemplo 23

Se muelen en un molino de bolas durante 24 horas 1500 g de óxido de zinc del ejemplo 2 en una solución de 120 g de FLEXBOND-D-13 (nombre comercial) en 3 litros de etanol. Esta dispersión se diluye con una solución de 800 g de FLEXBOND D-13 (nombre comercial) en 2 litros de metanol. Esta dispersión diluida es dividida en partes de 50 cm<sup>3</sup> y a cada parte se añaden 50 cm<sup>3</sup> de una solución al 4% de Flexbond D-13 (nombre comercial) en etanol.

A cada parte de la dispersión se añade uno de los siguientes compuestos de fósforo con enérgica agitación en una propor-

2733 5

2 MAY



ción más adelante indicada en porcentaje por peso de óxido de zinc:

5	maleato de zinc	0,6 - 3,3%
	suocinato de zinc	0,6 - 10%
	fumarato de zinc	3 - 10%
	lactato cálcico	0,6 - 10%
	lactato de cobre	0,6 - 3%
	lactato amónico	0,6 - 10%

10 Finalmente, se añade 0,4 cm<sup>3</sup> de una solución al 1% de Rose Bengale (C.I. 45435 y C.I. 45.440) en etanol a cada parte de la dispersión. Luego se muele cada parte una vez más durante 4 horas.

15 Seguidamente se aplican las diversas dispersiones mediante revestimiento a cuchilla sobre un soporte de papel recubierto de barita de 90 g/m<sup>2</sup>. Después de secar, se ensayan las resistencias a la humedad de las diferentes muestras. Las curvas de descarga en la oscuridad de estos materiales, medido a 22°C y un 50% de humedad relativa, muestran mayores tiempos de relajación que los materiales que no contienen fosfatos.

Ejemplo 24

20 Se muelen durante 24 horas en un molino de bolas 10 g de óxido de zinc del ejemplo 2 dispersados en 100 cm<sup>3</sup> de agua. Después de moler, se añaden con enérgica agitación 2 cm<sup>3</sup> de alcohol isopropílico y 4 cm<sup>3</sup> de NOWILITE DM 2 (nombre comercial). Luego, con agitación, se añade 0,6 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 10% de ácido láctico a la dispersión.

25 La dispersión es aplicada por inmersión a un soporte de papel recubierto de barita a razón de 10 m<sup>2</sup> por litro.

30 Después de secar, este material es cargado a 20°C y 50% de humedad relativa, exponiéndose luego en forma de imagen y revelándose con polvo. Al comparar con un material al que no se ha añadido ácido láctico, se obtiene una imagen más pronunciada y de mayores con-



275305

trastes, dotada de un buen poder cobertor.

Los mismos buenos resultados se obtienen al emplear una cantidad igual de ácido succínico en lugar de ácido láctico.

REIVINDICACIONES

5 EN RESUMEN: La Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para aumentar la resistividad en oscuro de óxido de zinc fotoconductor dispersado en un agente aglutinante y aplicado en la forma de una capa sobre un soporte, caracterizado porque se ha incorporado a dicha capa y/o a un miembro de contacto íntimo con la misma, al menos un compuesto perteneciente a una de las siguientes clases:

10

1) compuesto de fósforo orgánico según una de las siguientes fórmulas generales (o estructuras tautoméricas de los mismos):

15



20

en las cuales: R<sub>1</sub>: representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo de amonio o un grupo de onio tal como un grupo cuaternario de amonio, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, o un grupo M-O en el cual M representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo de amonio o un grupo de onio, tal como un grupo cuaternario de amonios. R<sub>2</sub>: representa un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un grupo M-O ( en el cual M tiene la misma significación anterior) un grupo de alquilo, un grupo de alquilo sustituido, un grupo de arilo, un grupo de arilo sustituido, un grupo de alcoxi, un grupo de alcoxi sustituido, un radical R<sub>4</sub>-(O-alquilenos)<sub>n</sub>-O- (en el cual R<sub>4</sub> representa un radical de alquilo, un radical de alcarilo, un grupo de amido o un grupo de acilo, mientras n representa un entero entre 1 y 50), un grupo de ariloxi, un grupo de ariloxi sustituido,

25

30



2 3 0 5

5 un grupo de éster, un grupo de amino, un grupo de amino sustituido tal como un grupo de monoalquilo amino o un grupo de aciloamino y  $R_3$ : representa un radical de alquilo un radical de alquilo sustituido, un radical de alcoxi, un radical de alcoxi sustituido, un radical  $R_4$ -(O-alquileno) $_n$ -O- (en el que  $R_4$  y n tienen el mismo significado anterior), un grupo ariloxi un grupo de ariloxi sustituido, un grupo de éster, un grupo de amino, un grupo de amino sustituido, tal como un grupo de monoalquilo amino y un grupo de dialquilo amino, o un grupo de aciloamino.

10 2) Acidos alifáticos mono y polioarboxílicos no sustituidos y sus anhídridos, conteniendo más de 10 átomos de carbono en una línea recta.

15 3) Acidos alifáticos mono y polioarboxílicos que son sustituidos por grupos hidrosolubilizantes, tal como un grupo de hidróxilo o un grupo de carbonilo.

4) Acidos alifáticos mono y polisulfónicos.

5) Compuestos alifáticos de ácido bórico.

6) Acidos aromáticos mono y polioarboxílicos y sus anhídridos.

7) Compuestos de ácidos aromáticos sulfónicos.

20 2. Procedimiento para aumentar la resistividad en oscuro de óxido de zinc fotoconductor, caracterizado porque al menos uno de los compuestos indicados en la reivindicación 1, se hace reaccionar en una columna o tambor rotativo y en forma gaseosa sobre el óxido de zinc, dispersándose a continuación el óxido de zinc en una solución  
25 o dispersión de un agente ligador.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto utilizado se escoge entre los que tienen un punto de ebullición bajo.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 2 en el cual el compuesto citado se añade a una dispersión acuosa de óxido de zinc,

3300



filtrándose o centrifugándose el óxido de zinc tratado, secándose a continuación, y dispersándose posteriormente en una solución de un agente ligador.

5 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 4 caracterizado porque el óxido de zinc se disuelve o dispersa en un disolvente orgánico en el cual pueda dispersarse o disolverse el compuesto citado, añadiéndose sobre este mezcla la necesaria cantidad de compuesto, y pudiendo finalmente añadir inmediatamente después un agente ligador.

10 6. Procedimiento para aumentar la resistividad en oscuro de óxido de zinc fotoconductor, caracterizado porque se dispersan juntos el óxido de zinc, un agente aglutinante y un disolvente para el agente aglutinante moliéndolos en un molino de bolas, y porque se añaden antes, durante o después de la operación de molido  
15 uno o más compuestos según las fórmulas generales de la reivindicación 1.

20 7. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5 en los que se aplica sobre un soporte de papel una capa a partir de una composición que contenga uno o más de los compuestos según las fórmulas generales de la reivindicación 1.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5 en los que se aplica una capa a partir de una composición que contenga óxido de zinc y un agente aglutinante sobre un soporte de papel impregnado con uno o más compuestos según las fórmulas generales de la reivindicación 1.

30 9. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5 en los que se aplica, sobre un soporte de papel una capa a partir de una composición que contenga óxido de zinc y un agente aglutinante, y sobre esta primera capa una capa que contiene un agente aglutinante, si se desea, y uno o más compuestos según las fórmulas generales de la reivindicación 1.

2733052 MAY



5 10. Procedimiento para aumentar la resistividad en oscuro de óxido de zinc fotoconductor, caracterizado porque el porcentaje de compuesto ácido según una de las fórmulas generales de la reivindicación 1 que se añade a la composición de la capa fotoconductoriva varia entre 0,1 a 10% por peso del óxido de zinc fotoconductorivo.

10 11. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores en el cual la relación de agente ligador a fotoconductor es de 1:3 a 1:9, y preferiblemente la capa fotoconductoriva consiste de al menos 50% de óxido de zinc.

15 13. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTIVIDAD EN OSCURO DE OXIDO DE ZINC FOTOCONDUCTIVO".

15 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de 57 páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de diciembre de 1961

ALFONSO UNGRIA

P.P.