



323595

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIETA PER AZIONI FERRANIA, entidad italiana, establecida en Corso Matteotti 12, Milán, Italia, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN MATERIAL PARA LA REPRODUCCION DE IMAGENES SEGUN EL PROCEDIMIENTO ELECTROFOTOGRAFICO"

=====

5        La presente invención se refiere a la preparación de un material perfeccionado, destinado a ser empleado para obtener imágenes por procedimientos electrofotográficos; material en el cual están presentes, como sustancias fotoconductoras, unos compuestos orgánicos derivados de la cumarina.

10        Sabido es que el procedimiento de reproducción electrofotográfica está basado fundamentalmente en fenómenos físicos y eléctricos, y más concretamente en el fenómeno de la fotoconductividad, y en la electrostática.

323595

26F



Para la realización de dicho procedimiento se suele emplear un elemento adecuadamente sensibilizado, constituido por un soporte conductor (o inerte, pero provisto de un revestimiento conductor) y por una capa fotoconductora que, después de cargada en la oscuridad, toma un potencial electrostático que la hace fotosensible.

La capa fotoconductora así preparada, si se expone a la acción de una fuente o manantial de luz, se descarga y da lugar a una imagen electrostática latente. Esta imagen se revela acto seguido mediante tratamiento con polvos electrostáticos cargados con signo contrario, y se fija de diversas maneras, según procedimientos conocidos ya de por sí.

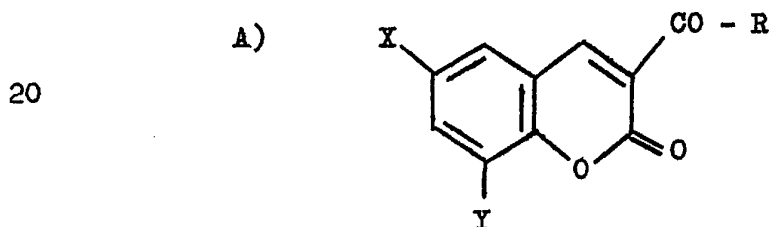
También es sabido que, para la realización de este procedimiento, existen varios tipos de fotoconductores, ya de naturaleza inorgánica o ya de naturaleza orgánica, los cuales, incorporados a unos aglutinantes adecuados, y por exposición a la luz, manifiestan variaciones en su conductividad. Entre los productos apropiados a tal fin, se pueden citar ciertos pigmentos inorgánicos (azufre, sulfuro de cinc y sulfuro de cadmio; selenio y los correspondientes seleniuros de cinc y de cadmio; óxido de cinc) y productos orgánicos (hidrocarburos polinucleados o policíclicos, como, por ejemplo, pireno, criseno, fenantreno, acenafteno, compuestos heterocíclicos como el carbazol, 2-fenil-oxazolonas; polímeros y copolímeros vinílicos como el poli-N-vinilcarbazol, co-N-vinilcarbazol-4-vinilpiridina, poliacetales vinílicos, polímeros de amidas N-sustituidas del ácido acrílico o alfa-alcohol-acrílico, etc.).

Si bien el empleo de los pigmentos inorgánicos



trae consigo algunos inconvenientes, debido a que la naturaleza cristalina y pulverulenta de dichos pigmentos es causa de una falta de homogeneidad y regularidad de los estratos fotosensibles preparados con ellos, además de que la preparación de dichos estratos resulta hasta ahora  
5  
dificultosa y económicamente poco interesante, el empleo de sustancias orgánicas del tipo arriba citado, permite, por el contrario, eliminar dichos inconvenientes y obtener por tanto buena homogeneidad, transparencia y gran sensibilidad.  
10

Se ha descubierto ahora que los estratos fotoconductores, de características perfeccionadas y mejoradas en cuanto a homogeneidad de estructura, sensibilidad y transparencia, pueden prepararse empleando como materia  
15  
les fotoconductores unos compuestos derivados de la cumarina, que tienen por fórmula general alguna de las siguientes:



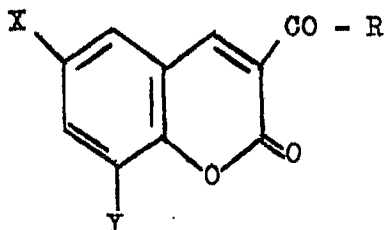
en la cual R = OH, fenilo, alcoxi, alcoholo;

25 X = H, halógeno;

Y = H, halógeno;



B)



5

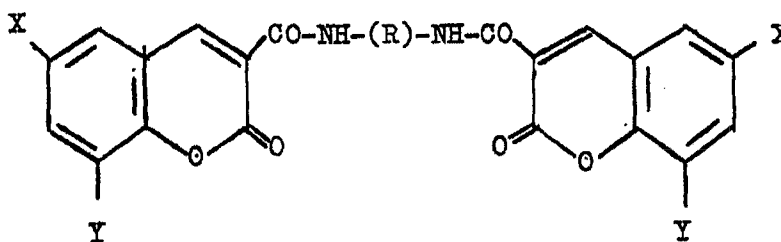
en la cual X = H, halógeno;

Y = H, halógeno;

R = amino, alcohilamino, dialcohilamino, arila-  
mino, arilalcohilamino, diarilamino, aral-  
cohilamino, diaralcohilamino, polietilena-  
mino, heterocicloamino;

10

C)

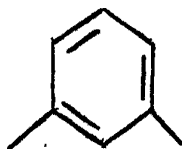


15

20

en la cual: X, Y = H, halógeno;

R es

, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

25

30

El material electrofotográfico conforme al pre-  
sente invento está constituido por un soporte conductor  
(o inerte, pero con revestimiento conductor) y por una  
capa fotoconductor, preparada incorporando a un agluti-



323595

nante adecuado por lo menos uno de los productos correspondientes a las fórmulas generales A, B, C, en presencia de un sensibilizador.

Más concretamente, la capa fotoconductora se ob  
tiene, de modo conocido ya de por sí, disolviendo o dis-  
persando el producto fotoconductor en un disolvente orgá-  
nico apropiado, mezclando la solución o dispersión así ob  
tenida con una resina adecuada, aplicando uniformemente al  
soporte previamente elegido la mezcla resultante y final-  
mente secando la capa extendida, que debe presentar una  
resistencia específica superior a la del soporte.

El espesor de la capa es función de la concen-  
tración de sustancia orgánica fotoconductora y de la natu-  
raleza de la propia sustancia; puede variar entre 1 y 30  
micras, pero los mejores resultados se obtienen con espe-  
sores comprendidos entre 2 y 10 micras. También puede va-  
riar entre amplios límites la relación de aglutinante a  
polímero, dependiendo ello en gran parte de las caracte-  
rísticas físico-químicas del polímero; la relación 1:1 ó  
2:1 ha resultado satisfactoria.

Como soporte de la capa fotoconductora se pue-  
den emplear con utilidad placas de vidrio, placas metáli-  
cas (de cinc, aluminio, estaño, cobre, hierro, plomo), ho  
jas de papel, polietileno, ésteres celulósicos, polisulfo-  
natos, poliamidas, poliestireno, etc.

Los soportes de material aislante como, por  
ejemplo, el polietileno, se recubren de una capa conducto-  
ra constituida, por ejemplo, por una sutil película metá-  
lica que puede depositarse por evaporación del metal al  
vacío y la conveniente condensación de los vapores sobre



el soporte.

Como disolventes orgánicos para los compuestos fotoconductores de la presente invención pueden emplearse el dioxano, benceno, piridina, cloroformo, dimetilformamida, etc.

Como aglutinantes para los fotoconductores pueden utilizarse: el poli(alcohol vinílico), poli(acetal vinílico), goma laca, resinas de silicona, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(ácido acrílico), gelatina, metilcelulosa, poli(acetato de vinilo), etc.

Al aglutinante se le pueden añadir plastificantes, en cantidades hasta de un 30% en peso, referido al peso del fotoconductor, tales como: adipato de n-octilo, adipato de 2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, ftalato de dibutilo, etc.

Las capas así preparadas, que se hacen fotosensibles por efecto de una carga electrostática comunicada por un generador de efecto de corona, pueden tomar una mayor sensibilidad a la luz visible si se les añaden los sensibilizadores convenientes. Entre éstos, por ejemplo, se incluyen los colorantes ya conocidos como el azul Ciba B, el escarlata de tioíndigo R, escarlata Ciba, rosa de Bengala, etc.

A continuación se dan algunos ejemplos de preparación de productos conforme al presente invento, y de su aplicación a los materiales electrofotográficos descritos.

Ejemplos de la fórmula A

Ejemplo 1:

Se toma 0,5 g de 6-8-dibromo-3-carboetoxi-cuma-

323595

26 FEB



rina, obtenida del malonato dietílico y de aldehído 3,5-dibromosalicílico según Knoevenagel Ber. 31-2585 (1898), y se disuelve en 5 cc de dioxano junto con una resina sintética modificada con fenol (comercialmente denominada 26 M y producida por la B. A. S. F.). La solución se extiende por centrifugación sobre una sutil hoja de aluminio y, tras la evaporación del disolvente, la capa obtenida se somete a la carga electrostática generada en un cargador de efecto de corona mantenido a 5.000 V; tras la exposición, a través de un original positivo, a los rayos ultravioleta engendrados en un aparato o manantial adecuado, la imagen latente resultante se revela y fija mediante procedimientos ya conocidos.

Ejemplo 2:

Se toma 0,5 g de 6-8-dicloro-3-carboxi-cumarina obtenida por saponificación de la 6-8-dicloro-3-carboxi-cumarina según Klinton y col., J.A.C.S. 71 - 3603 (1949), y se disuelve en 10 cc de dioxano junto con la resina del ejemplo precedente, prosiguiendo según este último.

Ejemplo 3:

Se toma 0,5 g de 6-8-dibromo-3-benzoil-cumarina, obtenida de benzoil-acetato de etilo y aldehído 3-5-dibromo-salicílico según Knoevenagel, Bericht. 31 - 2585 (1898), y se disuelve en 10 cc de dioxano junto con la resina 26 M, procediendo del modo usual.

Ejemplos de la fórmula BEjemplo 1:

5 En una solución de 0,052 moles de difenilamina  
en 80 ml de benceno anhidro, se añaden gota a gota, a la  
temperatura ambiente y con agitación, 0,053 moles de clo-  
ruro de cumarin-3-carboxilo, disueltos en 50 ml de benceno  
anhidro. Se añaden luego 0,053 moles de piridina, y se ca-  
lienta a 40-50°C durante media hora al baño maría. El pro-  
10 ducto sólido formado, filtrado y secado, es luego batido  
con agua; después de la cristalización del dioxano, el  
producto funde a 237°C.

Ejemplo 2:

15 7 g de cloruro de 6-bromo-cumarin-3-carboxilo,  
o bien el cloruro del ácido 6-bromo-cumarin-3-carboxílico,  
disueltos en 200 cc de benceno, se añaden gota a gota y  
bajo agitación a 4,3 g de polietilenamina A (Fluka) en 80  
cc de benceno, a los que se ha añadido 2,5 cc de trietila-  
20 mina, manteniendo la temperatura a 10°C. Se deja luego du-  
rante media hora aproximadamente a 25°C, y se separa la  
fase bencénica del producto precipitado. De la fase bencé-  
nica, por adición de una mezcla de éter de petróleo y li-  
grofina al 1:1, se separa una fracción que tiene un conte-  
25 nido de N = 7,32% y un punto de reblandecimiento de alre-  
dedor de 150°C.

Del producto así obtenido se toma 0,5 g y se di-  
suelve en 15 cc de dioxano, junto con la resina del ejem-  
plo precedente, y se procede según los métodos indicados  
30 en dicho ejemplo anterior.

323595

26



Ejemplo 3:

Se toman 5 g de 3-carboetoxi-cumarina y 2,82 g de p-anisidina y se funden en baño de aceite aumentando lentamente la temperatura hasta 100°C y manteniéndola así durante 5 horas, después de lo cual se aumenta a 160°C durante 3 horas. Después de enfriar se disgrega la masa y se cristaliza con ácido acético (p.f., 211-212°C).

0,5 g de la N-(p-metoxi)fenil-cumarin-3-carboxia mida así obtenida se dispersa en 10 cc de dioxano, junto con la resina SR 82, y se procede luego como en los ejemplos precedentes.

Ejemplo 4:

Durante 3 a 4 horas se calientan a 100°C unas cantidades equimolares de 3-carboetoxi-cumarina y de ciclohexilamina, cristalizando luego con etanol de 178°C de p.f.

0,5 g de la N-ciclohexil-3-carboxi-cumarinamida así obtenida se disuelve en 10 cc de ácido acético junto con la resina 26 M, procediendo luego como en los ejemplos precedentes.

Ejemplo 5:

Se toman 6,1 g de 3-carboetoxi-cumarina y 6,8 g de dehidro-tio-p-toluidina y se calientan a 160°C durante 7 horas; el producto se lava luego con etanol caliente y se cristaliza con nitrobenzeno. No funde hasta los 320°C.

De la N-4'-(6"-metil-benzotiazolil(2"))-fenil-3-carboxi-cumarinamida así obtenida se toma 0,5 g y se dispersa en 12 cc de dioxano, junto con la resina SR 82,



procediendo luego como en los ejemplos precedentes.

Ejemplos de la fórmula C

Ejemplo 1:

5                   Durante 3 horas se llevan a 110°C 0,2 mol de  
3-carboetoxi-cumarina y 0,1 mol de meta-fenilendiamina.  
El producto se cristaliza con nitrobenceno, y de la 3-3'  
(metafenilen)dicumarinoil-diamida así obtenida se toma  
0,5 g y se dispersa en una solución de resina de silicona  
10 SR 82 en 9 cc de ácido acético, procediendo luego como  
en los ejemplos precedentes.

Ejemplo 2:

15                   Se toma 0,2 mol de 3-carboetoxi-cumarina y se  
calienta a 100°C durante 7 horas con 0,1 mol de etilendia  
mina. Se forma una sustancia sólida que se cristaliza lue  
go dos veces con nitrobenceno.

20                   0,5 g de la 3-3'(etilen)-dicumarinoil-diamida  
así obtenida se dispersa en una solución de 1,7 g de resi  
na de silicona SR 82 en 12 cc de dioxano, procediendo lue  
go del modo usual.

25                   La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Italia, el 27 de Febrero de 1.965, bajo el nú-  
mero 14/106, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

26                   Los puntos de invención propia y nueva que se

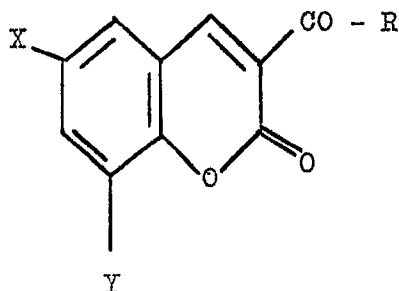
323595



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un método de preparar un material para la reproducción de imágenes según el procedimiento electrofotográfico, que comprende extender sobre un soporte conductor una capa fotoconductor que contiene o está constituida por un compuesto orgánico que responde por lo menos a una de las siguientes fórmulas generales:

A)

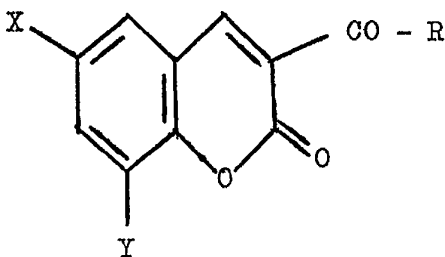


10 en la cual R = OH, fenilo, alcoxi, alcoholo;

X = H, halógeno;

Y = H, halógeno;

B)



323595



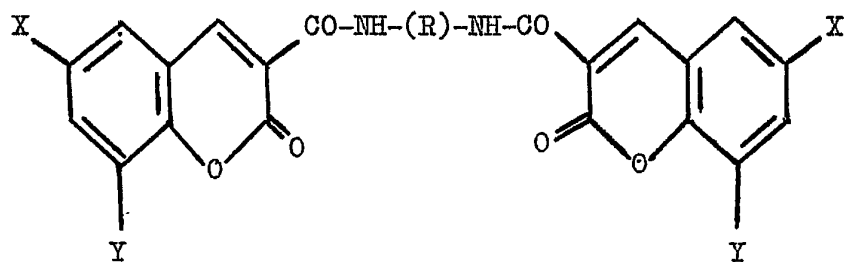
en la cual X = H, halógeno;

Y = H, halógeno;

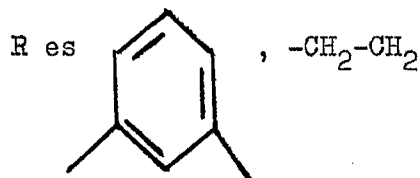
R = amino, alcoholamino, dialcoholamino, arilamino, arilalcoholamino, diarilamino, aralcoholamino, diaralcoholamino, polietilenoamino, heterocicloamino;

5

c)



en la cual: X, Y = H, halógeno;



10

2.- Un método de preparar un material para la reproducción de imágenes según el procedimiento electrofotográfico.

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

323595



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

Madrid,

7 SEP 1983

P. A.

Alfonso de Elzaburu  
For. Excmo.