

335121



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION

RESIDENCIA: ROCHESTER, NEW YORK 14603 - Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA FORMAR FOTOELECTROFORETICAMENTE
UN DISEÑO DE IMAGEN".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 518.041 del 3-1-66.



Este invento se refiere en general a un nuevo sistema de formación de imagen y, más específicamente, a un sistema de formación de imagen basado en el fenómeno de la fotoelectrofóresis.

5 Nuestra anterior patente española No. 315733, solicitada el 23.7.65, da a conocer un método de formar electroforéticamente un diseño de imagen a base de exponer una suspensión de partículas foto
10 sensibles a una radiación de activación y aplicar un campo eléctrico a través de la suspensión para producir una migración determinada de dichas partículas a tenor del referido diseño de imagen, estando com
15 puesta cada una de dichas partículas de un material fotosensible. Es te método se lleva normalmente a cabo sometiendo una capa de la sus
pensión al campo eléctrico entre un par de electrodos al menos uno de los cuales es transparente a la radiación de activación. La capa se expone simultáneamente a una imagen a través del electrodo trans
parente. Con preferencia uno de los electrodos es un electrodo de bloqueo.

Se ha comprobado que con tal de que uno de los electrodos sea un electrodo de bloqueo, es posible utilizar otras partículas fotosensibles que las usadas en el método de la patente original.

20 El presente invento proporciona un método de formar electroforéticamente un diseño de imagen en el cual se expone una capa de una suspensión de partículas fotosensibles a una radiación de activación mientras se halla entre dos electrodos, al menos uno de los
25 cuales es un electrodo de bloqueo, y se aplica un campo eléctrico a través de la suspensión para producir una migración determinada de las partículas a tenor del referido diseño de imagen, caracterizado por el hecho de que cada una de dichas partículas comprende al menos
dos componentes.

30 Los procedimientos generales de operación a seguir en la práctica del método del presente invento son similares a los descri-



5 tos en nuestra anterior patente española No. 315733, solicitada en 23.7.65 y debo hacerse referencia a ésta en lo que respecta a aquellos, teniendo en cuenta que el presente invento requiere el uso de un electrodo de bloqueo. Los términos "electrodo de bloqueo", "electrodo inyector" y "fotosensible" son usados todos aquí con el mismo sentido que en nuestra anterior patente española No. 315733.

10 Las partículas multi-componentes del presente invento pueden comprender un material fotosensible y un material vehiculo. Asimismo pueden comprender dos o más materiales que no sean de por sí ninguno de ellos fotosensibles pero que combinen para formar un material fotosensible como en el caso de complejos de traspaso de carga en forma de donador-aceptor expuestos más adelante; en tales casos puede incluirse u omitirse un material vehiculo. También pueden comprender mezclas de materiales fotosensibles con o sin materiales vehiculo.

15 El electrodo de bloqueo se determina para evitar o demorar considerablemente la inyección de electrones (u orificios según la polaridad inicial de carga en las partículas) en el interior de una partícula fotosensible cuando alcanza la superficie de este electrodo. Por consiguiente, dicha superficie puede ser bien un aislador o un semi-conductor que no permita el paso de vehiculos de carga suficientes bajo la influencia del campo aplicado como para descargar las partículas, de tal modo que éstas permanezcan ligadas a la misma. Aun en el caso de que este electrodo de bloqueo permita el paso de algunos vehiculos portadores de carga a través del mismo en dirección a las partículas, será también considerado como comprendido en la clase de materiales de bloqueo si no permite el paso de suficientes vehiculos para cargar de nuevo la partícula a la polaridad opuesta por que incluso una partícula descargada tenderá a adherirse a este electrodo de bloqueo mediante fuerzas Van der Waals.

20

25

30



El uso de este electrodo constituye una faceta importante del invento que permite utilizar una mayor variedad de partículas fotosensibles en el sistema.

5 Puede emplearse papel de barita y otros materiales apropiados para recubrir el electrodo de bloqueo y pueden humedecerse en sus superficies posteriores con agua corriente o revestirse sobre estas superficies posteriores con materiales eléctricamente conductores. El papel de barita consiste en un papel revestido con sulfato de bario suspendido en una solución de gelatina.

10 Como alternativa a un electrodo de bloqueo de papel de barita, puede emplearse cualquier material apropiado que posea una resistividad aproximada de 10^7 ohm-cm. o mayor. Los materiales característicos en estos límites de resistividad que han sido empleados comprenden papeles revestidos con acetato de celulosa y polietileno, 15 celofán, nitrocelulosa, poliestireno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilo y tereftalato de polietileno.

Puede utilizarse cualquier material fotosensible apropiado, o mezcla de tales materiales, en la realización del invento, sin tener en cuenta si es orgánico o inorgánico. Puede ser en solución 20 sólida con o disperso en el material vehículo o las partículas pueden estar formadas de capas múltiples de diferentes materiales. Los materiales fotosensibles característicos comprenden productos orgánicos tales como 8,13-dioxodinafto-(1,2,2',3')-furan-6-carbox-p-metoxianilida; 1-(4'-metil-5'-cloroazobenceno-2'-ácido sulfónico)-2-hidroxi- 25 3-ácido naftoico, Locarno Red, C.I. No. 15865; la sal de bario de 1-(4'-metil-5'-cloroazobenceno-2'-ácido sulfónico)-2-hidroxi-3-ácido naftoico, Watchung Red B, C.I. No. 15865; 1-(2'-metoxi-5'-nitrofenilazo)-2-hidroxi-3-nitro-3-naftanilida, Naphthol Red B, C.I.No.12355; la laca de calcio de 1-(4'-metilazobenceno-2'-ácido sulfónico)-2- 30 hidroxi-3-ácido naftoico, Duol Carmine, C.I. No. 15850; la laca de



5 calcio de 1-(2'-azonaftaleno-1'-ácido sulfónico)-2-naftol, Calcium Lithol Red, C.I. No. 15630; quinacridona y quinacridonas substituidas tal como 2,9-dimetilquinacridona; pirantronas; 3,4,9,10-bis-(N,N'-(p-metoxi-fenil)-imido)-perileno, Indofast Brilliant Scarlet Toner, C.I. No. 71140; dicloro tioíndigo; Pyrazolone Red B Toner, C.I. No. 21120; ftalocianinas que comprenden ftalocianinas metálicas y no metálicas substituidas y no substituidas tales como ftalocianina de cobre, ftalocianina de magnesio, ftalocianina no metálica, ftalocianina policloro substituida, etc; Methyl Violet, una laca de ácido fosfotungstomolibdico de un colorante Triphenylmethane, C.I. 42535; laca Indofast Violet, dicloro-9,18-soviolantrona, C.I. No. 60010; 3,3'-metoxi-4,4'-difenil-bis(1"-azo-2"-hidroxi-3"-naftanilida Diane Blue, C.I. No. 21180; 4,10-dibromo-6,12-antantrona Indanthrene Brilliant Orange R.K., C.I. No. 59300; 1,2,5,6-di(C,C'-difenil)-tiazol

10 antraquinona Algol Yellow G.C., C.I. 67300; Flavanthrone; Indofast Orange Toner, C.I. No. 71105; 1-ciano-2,3-ftaloil-7,8-benzopirrocolina y muchos otros tio indigos, arilidas acetoacéticas, antraquinonas, perinonas, perilenos, dioxazinas, quinacridonas, azos, diazos, toazinas, azinas y similares; compuestos inorgánicos tales como sulfuro cádmico, sulfoselenuro cádmico, óxido de cinc, sulfuro de cinc, selenio sulfúrico, sulfuro mercurico, óxido de plomo, sulfuro de plomo, dióxido de titanio seleniuro cádmico, trióxido indico y similares.

15 Además de los pigmentos mencionados, otros materiales orgánicos que pueden emplearse en las particulas comprenden polivinilcarbazol; 2,4-bis (4,4'-dietil-aminofenil)-1,3,4-oxidiazol; N-isopropilcarbozol; polivinilantraceno; trifenilpirrol; 4,5-difenilimidazolidinona; 4,5-difenilimidazolidinona; 4,5-difenilimidazolidinetiona; 4,5-bis-(4'-amino-fenil)-imidazolidinona; 1,2,5,6-tetraazaciclooctatetraeno-(2,4,6,8); 3,4-di-(4'metoxifenil)-7,8-difenil-1,2,5,6-tetraaza-ciclooctatetraeno-(2,4,6,8); 3,4-di(4'-fenoxi-fenil)-7,8-difenil-1,2,5,6-

20

25

30



5 tetraaza-ciclooctatetraeno-(2,4,6,8); 3,4,7,8-tetrametoxi-1,2,5,6-tetraaza-ciclooctatetraeno-(2,4,6,8); 2-mercapto-benzotiazol; 2-fenil-4-alfa-naftilideno-oxazolona; 2-fenil-4-difenilideno-oxazolona; 2-fenil-4-p-metoxibencilideno-oxazolona; 6-hidroxi-2-fenil(p-dimetil-amino fenil)-benzofurano; 6-hidroxi-2,3-di(p-metoxifenil)-benzofurano; 2,3,5,6-tetra-(p-metoxifenil)-furo-(3,2f)-benzofurano; 4-dimetil-amino-bencilideno-benzohidrácida; hidrácida de ácido 4-dimetil-amino-bencilideisonicotínico; furfuralideno-(2)-4'-dimetilamino-benzohidrácida; 5-bencilideno-amino-acenafteno-3-bencilideno-amino-carbazol;

10 (4-N,N-dimetilamino-bencilideno)-p,N,N-dimetilaminoanilina; (2-nitro-bencilideno)-p-bromo-anilina; N,N-dimetil-N'-(2-nitro-4-ciano-bencilideno)-p-fenileno-diamina; 2,4-difenil-quinazolina; 2-(4'-amino-fenil)-4-fenil-quinazolina; 2-fenil-4-(4'-di-metil-amino-fenil)-7-metoxi-quinazolina; 1,3-difenil-tetrahidro-imidazol; 1,3-di-(4'-clorofenil)-tetra-hidroimidazol; 1,3-di-(p-tolil)-2-[quinolil-(2'-)] -tetrahidroimidazol; 3-(4'-di-metilamino-fenil)-5-(4''-metoxi-fenil)-6-fenil-1,2-triazina; 3-piridil-(4')-5-(dimetilaminofenil)-6-fenil-1,2,4-triazina;

15 3-(4'-amino-fenil)-5,6-di-fenil-1,2,4-triazina; 2,5-bis [4'-aminofenil-(1')] -1,3,3-triazol; 2,5-bis [4'-(N-etil-N-acetil-amino)-fenil-(1')] -1,3,4-triazol; 1,5-difenil-3-metil-pirazolina; 1,3,4,5-tetrafenil-pirazolina ; 1-fenil-3-(p-metoxi estiril)-5-(p-metoxi-fenil)-pirazolina; 1-metil-2-(3',4'-dihidroxi-metileno-fenil)-bencimidazol; 2-(4'-dimetilamino fenil)-benzoxazol; 2-(4'-metoxifenil)-benzotiazol; 2,5-bis-[p-aminofenil-(1)] -1,3,4-oxidiazol; 4,5-difenil-imidazolona;

20 3-amino-carbazol; copolímeros y mezclas correspondientes.

Otros materiales comprenden complejos de traspaso de carga orgánicos en forma de donador-aceptor (ácido Lewis-base Lewis) compuestos de donadores tales como resinas de fenolaldehído, fenóxidos, epoxis, policarbonatos, uretanos, estireno o similares formando complejo con aceptores electrónicos tales como 2,4,7-trinitro-9-fluorenona;

30



5 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenona; ácido picrico; 1,3,5-trinitro benceno; cloranilo; 2,5-dicloro-benzoquinona; antraquinona-2-ácido carboxílico, bromal, 4-nitro-fenol; anhídrido maleico; haluros metálicos de los metales y metaloides de los grupos I-B y II-VIII de la tabla periódica que comprende por ejemplo cloruro de aluminio, cloruro de cinc, cloruro férrico, cloruro magnésico, yoduro cálcico, bromuro de estroncio, bromuro crómico, triyoduro arsénico, bromuro magnésico, cloruro estannoso, etc.; haluros de boro, tales como trifluoruros de boro; cetonas tales como benzofenona y anisil, ácidos minerales tales como ácido sulfúrico; ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido 10 acético y ácido maleico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido sulfónico, como 4-tolueno ácido sulfónico y mezclas correspondientes. Además de los complejos de traspaso de carga conviene hacer observar que muchos materiales adicionales de los expuestos pueden además 15 sensibilizarse mediante la técnica de complejo de traspaso de carga y que muchos de estos materiales pueden sensibilizarse al color para estrechar, ensanchar o elevar sus curvas de respuesta espectral.

20 Según se expone anteriormente, puede emplearse cualquier estructura de partícula apropiada. Las partículas características incluyen las compuestas de una forma sensibilizada del material fotosensible, soluciones sólidas o dispersiones del material fotosensible en una matriz por ejemplo de resinas termoplásticas o termoestables, copolímeros o pigmentos fotosensibles y monómeros orgánicos, multicapas o partículas en las cuales se incluye el material fotosensible en 25 una de las capas y donde otras capas proporcionan una ligera acción de filtrado en una capa exterior o un núcleo fusible o disolvente susceptible de reblandecimiento de resina o un núcleo de líquido tal como tinte u otro material para marcar o un núcleo de un material fotosensible revestido con una capa sobrepuesta de otro material fotosensible para conseguir una respuesta espectral ampliada. Otras estructu 30



5 ras fotosensibles comprenden soluciones, dispersiones o copolímeros de un material fotosensible en otro con o sin otros materiales fotosensiblemente inertes. Otras estructuras de partícula que pueden utilizarse pero que no son necesarias comprenden las descritas en la patente U.S.A. 2,940.847 a Kaprelian.

Los siguientes ejemplos ilustrativos de formas de realización preferidas se facilitan para una mayor comprensión y práctica del invento por parte de los expertos en la materia.

EJEMPLO I

10 Este ejemplo se lleva a cabo en un aparato del tipo general descrito en nuestra patente española No. 315.733 depositada el 23 de Julio de 1965, con la mezcla de formación de imagen extendida sobre un substrato de vidrio NESA a través del cual se efectúa la exposición. La superficie de vidrio NESA está conectada en serie con un conmutador, una fuente de energía, y el centro conductor de un rodillo que posee un revestimiento de electrodo de bloqueo a base de papel de barita sobre su superficie. El rodillo tiene aproximadamente 2 1/2" de diámetro y se mueve a través de la superficie de la placa a 1,45 centímetros por segundo aproximadamente. La placa empleada tiene alrededor de 3" cuadradas y es expuesta con una intensidad de luz de 1800 bujías-patrón. Se suspende 7% en peso de la partícula indicada en disolvente inodoro Sohio 3440 y la magnitud del potencial aplicado es de 2500 voltios. La exposición se realiza con una lámpara de 3200 K a través de un filtro de cuña de 0,30 de densidad neutral para medir la sensibilidad de la suspensión a la luz blanca.

15 20 25 La sensibilidad relativa para la suspensión puede derivarse del número de fases del filtro de cuña discernibles en las imágenes formadas a través de este filtro. La prueba se lleva a cabo con una materia de tono continuo.

30 Las partículas formadas secando por pulverización una



5 . solución de 20 gramos de resina fenólica Union Carbide CKM, 2 gramos de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, 3 gramos de benzantraceno, 7,12-diona y un gramo de tinte Floural 7GA en 180 gramos de acetona se suspenden en un disolvente inodoro Sohio 3440 y se constituyen en forma de imagen a tenor del procedimiento expuesto anteriormente. La sensibilidad es baja.

EJEMPLOS II - V

10 Se forman cuatro tipos diferentes de partículas según las siguientes composiciones. El ejemplo II contiene un gramo de resina epoxi "Araldita" a 0,25 gramos de 2,4,7-trinitro fluorenona y 0,02 gramos de tinte base Rhodamina B. El ejemplo III contiene partículas formadas por un gramo de resina fenólica CKM, 0,25 gramos de 2,4,7-trinitrofluorenona a 0,02 gramos de tinte base Rhodamina B. Las partículas del ejemplo IV consisten en un gramo de resina fenoxi
15 PKDA 8500 de Union Carbide a 0,25 gramos de 2,4,7-trinitro fluorenona y 0,02 gramos de tinte amarillo Martius. Las partículas del ejemplo V están formadas por un gramo de resina fenoxi PKDA 8500 de Union Carbide, 0,25 gramos de 2,4,7-trinitro fluorenona y 0,02 gramos de tinte base Rhodamine B. Todas las partículas se suspenden en disolvente inodoro Sohio y se constituyen en forma de imagen a tenor del procedimiento del ejemplo I, excepto que para los ejemplos IV y V se utilizan 8.000 bujías-patrón. Todos los ejemplos producen imágenes; sin embargo, las de los ejemplos II y III son marcadamente más sensibles que las de los ejemplos IV y V.

EJEMPLOS VI - XI

25 En estos ejemplos las partículas se constituyen en forma de imagen a tenor del procedimiento del ejemplo I utilizando el siguiente material para formarlas en cada uno de los ejemplos; en el ejemplo VI, las partículas se forman de ocho partes en peso de óxido de cinc a una parte en peso de resina de dimetilpolisiloxano. En el
30



ejemplo VII, se usan las partículas del ejemplo VI excepto que se sensibilizan con 0,03 partes en peso de tinte Rose Bengal. En el ejemplo VIII las partículas están formadas por ocho partes en peso de sulfuro cádmico disperso en una parte en peso de una resina epoxi hecha a base de condensar Bisphenol A con epiclorhidrina. En el ejemplo IX las partículas están formadas por seis partes en peso de la forma alfa cristalina de ftalocianina exenta de metal dispersa en una parte en peso de una resina fenólica epoxi. En el ejemplo X las partículas están formadas por seis partes de la ftalocianina del ejemplo IX dispersada por una parte en peso de polimetil-metacrilato. En el ejemplo XI las partículas están formadas por seis partes en peso de ftalocianina exenta de metal alfa en una parte en peso de un copolimero estireno-acrilonitrilo. Todas las partículas forman una imagen cuando se suspenden y se impresionan a tenor del procedimiento del ejemplo I; sin embargo, las partículas que contienen ftalocianina en los ejemplos IX-XI poseen la mayor sensibilidad seguidas por las partículas de sulfuro cádmico del ejemplo VIII, las partículas de óxido de cinc sensibilizadas al tinte del ejemplo VII y las partículas de óxido de cinc no sensibilizadas del ejemplo VI.

EJEMPLO XII

Partículas formadas cada una de ellas por un núcleo de 10% en peso de negro de carbón disperso en un copolimero 87/13 de cloruro de vinilo y acetato de vinilo son revestidas con una solución sólida de diez partes en peso de resina de fenolformaldehído no reactiva sin modificar y 4 partes en peso de 2,4,7-trinitro-9-fluoreno-na. Estas partículas, cuando se suspenden al 7% en peso en Sohio y se constituyen en forma de imagen a tenor del procedimiento del ejemplo I, forman una buena transparencia al blanco y negro en el vidrio NESA.

Se observará que pueden introducirse muchas variaciones



5

dentro de los límites del invento. Los sistemas de formación de imagen descritos en los ejemplos son monocromáticos, pero pueden también usarse sistemas policromáticos en forma análoga a la descrita en nuestra patente española No. 315.733 depositada en 23 de Julio de 1965. Asimismo, las partículas utilizadas en el presente invento pueden usarse mezcladas con las partículas de nuestra anterior solicitud.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1. Un método para formar fotoelectroforéticamente un diseño de imagen que comprende someter una capa de una suspensión a un campo eléctrico aplicado entre un par de electrodos, al menos uno de los cuales es un electrodo de bloqueo, estando formada dicha suspensión por una pluralidad de partículas fotosensibles finamente divididas en un líquido portador aislante, comprendiendo dichas partículas al menos dos componentes, siendo al menos uno de dichos electrodos transparente, y exponer simultáneamente dicha suspensión a una imagen a través de dicho electrodo transparente con una fuente de radiación electromagnética de activación con lo cual se forma una imagen particulada constituida por partículas migratorias en al menos uno de dichos electrodos.

2. Un método según la reivindicación 1, en el cual dichas partículas comprenden un material fotosensible disperso en una matriz de resina.

3. Un método según la reivindicación 1, en el cual dichas partículas comprenden un material fotosensible en solución sólida con una resina.

4. Un método según la reivindicación 1, en el cual dichas partículas comprenden un complejo de traspaso de carga fotosensible en forma de donador-aceptor.

5. Un método según la reivindicación 1, en el cual dichas partículas comprenden un material fotosensible esencialmente transparente desde un punto de vista óptico extendido sobre un material de núcleo intensamente coloreado.

6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende la utilización de un electrodo de bloqueo que posee una resistividad de al menos 10^7 ohm-cm.



7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA FORMAR FOTOELECTROFORETICAMENTE UN DISEÑO DE IMAGEN".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Diciembre, 1966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10