



- 7 ABR 1969

No. 349.965

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: XEROX CORPORATION.

Residencia: ROCHESTER, New York 14603, Estados Unidos.

Enunciado: "UN METODO DE REPRODUCCION ELECTROFOTICA DE IMAGENES".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No. 613.295 del 1 de febrero de 1.967.



Esta invención se refiere a nuevas composiciones y a su fabricación y empleo. Afecta particularmente a nuevos pigmentos especialmente útiles como pigmentos eléctricamente fotosensibles en sistemas de producción electroforética de imagen.

5 Muchos son los pigmentos, tanto orgánicos como inorgánicos, conocidos y utilizados en la industria anterior. Si bien los pigmentos conocidos son, en general, útiles, individualmente tales pigmentos presentan, por lo general diferentes características específicas indeseables. Los pigmentos inorgánicos, en su totalidad, 10 suelen presentar una alta resistencia a la luz, al agua, al alcohol, y a los aceites, pero presentan propiedades pobres de dispersión. Los pigmentos orgánicos, aun cuando, por lo general, son de un costo más elevado y de menor resistencia a las influencias degradantes, ofrecen generalmente características de dispersión y trabajo y ca- 15 lidades de color superiores a los pigmentos inorgánicos. Se conocen una gran cantidad de pigmentos orgánicos. Los siguientes pigmentos son ya típicos. Los pigmentos de antraceno son generalmente muy re- sistentes a la influencia de la luz, el calor, los ácidos y los ál- calis, pero tienden a la disolución en el alcohol y resultan caros. 20 Los colorantes de trifenilmetano tienen colores brillantes y limpios, pero son muy inestables. Suelen correrse en el agua y en el alcohol y ofrecen una escasa resistencia a los ácidos y a los álcalis. Los pigmentos de indantreno carecen de brillo y de resistencia tintorial, pero figuran entre los pigmentos conocidos más permanentes. Los 25 pigmentos de toluidina tienen una alta resistencia a la luz pero sólo una resistencia débil a los ácidos y álcalis. Estos pigmentos pueden correrse en el aceite. Los pigmentos de rodamina poseen colo- res brillantes y limpios pero, por lo general, una baja resistencia a las influencias degradantes.

30 Como resulta evidente por lo expuesto, la mayor parte de



los pigmentos tienen tanto características deseables como indeseables. Existe, pues, una continua necesidad de pigmentos mejorados, que ofrezcan una buena resistencia a la degradación, unas buenas características de dispersión, y colores brillantes y limpios.

5

Se ha desarrollado recientemente un sistema electroforético de reproducción de imágenes capaz de producir imágenes en color, que presenta una necesidad especialmente acusada de pigmentos que posean tanto colores limpios y puros, como fotosensibilidad eléctrica. Este procedimiento se ha descrito en detalle y se ha reivindicado en la patente francesa nº 1.450.843.

10

En tal sistema de reproducción de imágenes, se suspenden diversas partículas coloreadas absorbentes de luz en un vehículo líquido no conductor. Se sitúa la suspensión entre electrodos, se somete a una diferencia de potencial y se expone a una imagen. Al término de estas etapas, tiene lugar una emigración selectiva de partículas en configuración de imagen, estableciendo una imagen visible en uno o en ambos electrodos. Un componente esencial del sistema está constituido por las partículas suspendidas, que han de estar intensamente coloreadas y ser eléctricamente fotosensibles y que, al parecer, sufren un cambio neto en la polaridad de carga al ser expuestas a radiación electromagnética activadora, mediante acción recíproca con uno de los electrodos. Cuando se utilizan partículas de un solo color, se producirán imágenes de un solo color, al igual que en la fotografía ordinaria en blanco y negro. Pueden producirse imágenes en color cuando se utilicen mezclas de partículas de dos o más clases diferentemente coloreadas. Las partículas de cada color son sensibles solamente a la luz de una longitud de onda específica o de una onda específica enmarcada dentro de estrechos límites, lo que permite la sepa-

15

20

25

30



ración de colores.

Los pigmentos empleados en las partículas de reproducción de imágenes para este sistema han de poseer colores puros e intensos y ser altamente fotosensibles. Los pigmentos empleados en la industria anterior adolecen con frecuencia de falta de pureza y de brillo en el color, falta de un alto grado de fotosensibilidad y/o falta de la correlación, siempre preferida, entre la respuesta espectral máxima y la máxima fotosensibilidad necesaria para utilizar tal sistema.

Es, por consiguiente, un objeto de este invento el aportar pigmentos que venzan sensiblemente las indicadas deficiencias.

Otro objeto de esta invención es el de proporcionar procedimientos electroforéticos de reproducción de imágenes, que superen las indicadas deficiencias.

Otro objeto de esta invención es el de aportar nuevas composiciones pigmentadas de revestimiento y moldeo.

Otro objeto de este invento es el de aportar nuevos pigmentos, de resistencia superior a la degradación térmica y química.

Otro objeto más de esta invención es el de suministrar pigmentos poseedores de características de fotosensibilidad eléctrica superiores.

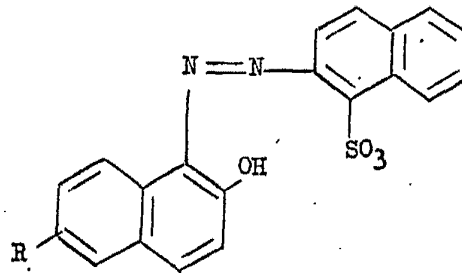
Otro objeto del invento es el de aportar una mezcla de partículas multicolores capaz de producir imágenes en color por electrofóresis, más perfectas.

Es otro objeto de esta invención el de aportar nuevos sistemas electroforéticos de reproducción policromática de imágenes.

30 ENE 1968

RESUMEN DE LA INVENCION

Los citados propósitos y otros se cumplen con arreglo a este invento, básicamente, mediante aportación de nuevas composiciones y nuevos procedimientos con utilización de tales composiciones, las cuales tienen la fórmula general



donde:

R pertenece al grupo consistente en radicales ciano y halógeno; y

Me es un metal divalente.

Las composiciones de dicha fórmula general pertenecen a la clase de las sales de metal pesado de 1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftoles 6-halo o 6-ciano sustituidas. Se producen éstas generalmente a partir de amino-compuestos por el procedimiento de diazotización y acoplamiento. Son pigmentos azo derivados de acopladores obtenidos por condensación de (6-halo o 6-ciano) 2-naftoles con 2-diazo-1-naftaleno-ácido sulfónico.

Las composiciones de la citada fórmula general tienen en general las características de un color magenta intenso y de una acusada insolubilidad en los disolventes orgánicos comunes. Estos pigmentos pueden dispersarse en los vehículos usuales de pintura y tinta, sin disolución excesiva. De los iones metálicos pesados, se prefieren el calcio, el estroncio, el bario y el manganeso, ya que dan la máxima combinación deseable de insolubilidad y de fotosensibilidad.



5 De entre las composiciones que se hallan dentro de las fórmulas generales relacionadas se prefiere la sal cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol) para ser utilizada en procedimientos electroforéticos de reproducción de imagen, por poseer un color magenta especialmente puro y ser extremadamente fotosensible. Como quiera que el matiz o tonalidad de las composiciones y su respuesta espectral y fotosensible varían ligeramente según los sustituyentes empleados, pueden obtenerse valores intermedios de estos variables mezclando varias de las composiciones diferentes.

10

Los siguientes ejemplos definirán mejor los métodos para llevar a efecto las composiciones de la presente invención. Las partes y porcentajes se entienden en peso, a menos que se indique otra cosa. Los ejemplos que siguen deben considerarse destinados a ilustrar varias formas de realización preferente de métodos para preparar los pigmentos de la presente invención.

15

EJEMPLO I

Se tomó 0,55 mol de 2-amino-1-naftaleno-ácido sulfónico (expendido por Distillation Products Industries, Inc,) y se disolvió en aproximadamente 1 litro de agua que contenía aproximadamente unos 27 gramos de carbonato sódico. Se vertió esta solución en aproximadamente 1 litro de ácido clorhídrico normal 4, con rápida agitación. Se enfrió la suspensión añadiendo unos 700 gramos de hielo triturado y se diazotizó mezclando lentamente con aproximadamente 35 gramos de nitrito sódico en forma de una solución al 30 % enfriada a aproximadamente 5°C. Se agitó la mezcla reaccional durante aproximadamente 1 hora. La suspensión de sal diazónica así obtenida se purificó por filtración. Se decantaron las impurezas solubles y el filtrado, consistente en sal diazónica relativamente pura se suspendió en aproximadamente 1 litro de agua.

20

25

30



5 Se preparó una segunda solución disolviendo aproximadamente 0,5 mol de 6-bromo-2-naftol en unos 500 mililitros de una solución al 8 por ciento de hidróxido sódico. Esta solución se disuelve con agua para constituir un volumen de unos 1500 mililitros.

10 Se hizo pasar, a continuación, lentamente, la solución de 6-bromo-2-naftol preparada a la suspensión de sal diazónica preparada asimismo, con fuerte agitación. Se mantuvo la temperatura en unos 20° C durante la mezcla de ambas soluciones. Se obtuvo un precipitado de color rojo vivo, que se recogió por filtración y se lavó con agua.

15 Se suspendió el precipitado en unos 100 mililitros de agua y se pasó la suspensión a un litro de una solución a aproximadamente el 6 por ciento de cloruro de calcio en agua. Se agitó vigorosamente la mezcla y se calentó a aproximadamente 95°C, en alrededor de 1 hora. Se filtró así un sólido de color magenta vivo, que se lavó perfectamente con agua para eliminar las impurezas iónicas. Este producto es una laça cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2-naftilazo)-2-naftol.

20 La sensibilidad de este pigmento para uso en la reproducción electroforética de imágenes puede mejorarse mediante ulterior purificación. Una purificación típica es la siguiente. Se hierve 1 parte del pigmento en unas 5 partes de piridina y se filtra. Se lava de nuevo el pigmento con piridina muy caliente y, a
25 continuación, se lava con metanol, hasta que los lavados no muestren traza de piridina. Se seca el pigmento a aproximadamente 80° C al vacío durante unas 12 horas.

EJEMPLO II

30 Se preparó una solución de sal diazónica como en el primer párrafo del Ejemplo I, anterior. Se preparó una segunda



solución disolviendo aproximadamente 0,5 mol de 6-ciano-2-naftol en aproximadamente 500 mililitros de una solución al 8 por ciento de hidróxido sódico. Se diluyó después esta solución en agua hasta obtenerse un volumen de unos 1500 mililitros.

5 La solución de 6-ciano-2-naftol se vertió entonces lentamente en la suspensión de sal diazónica, agitando vigorosamente. Se mantuvo la temperatura a aproximadamente 20°C durante la adición. Se obtuvo un precipitado color magenta que se recogió por filtración y se lavó con agua. El pigmento producido era una sal sódica de 6-ciano-1-(1'-sulfo-2-naftilazo)-2-naftol.

10 La sal sódica del pigmento así preparado se suspendió en unas 100 partes de agua y se vertió la suspensión en 1 litro de una solución al 6 por ciento de cloruro de bario en agua. Se removió vigorosamente la mezcla y se calentó a unos 15 100°C durante una hora. Se filtró un sólido de color magenta vivo, que se lavó perfectamente con agua para eliminar las impurezas iónicas. Este producto es la sal de bario de 6-ciano-1(1'-sulfo-2-naftilazo)-2-naftol.

20 Este pigmento puede purificarse después hirviendo aproximadamente 1 parte del pigmento en unas 4 partes de dimetilformamida y filtrando la mezcla. Se lava después nuevamente el pigmento con dimetil-formamida y a continuación con metanol, hasta que el líquido de lavado queda exento de dimetil-formamida. 25 Se seca después el pigmento a unos 70° C al vacío durante unas 12 horas.

30 Las composiciones de este invento son útiles como pigmentos para pinturas, barnices y otras composiciones coloreadas de revestimiento y moldeo. Para tales usos, el pigmento debe, por lo general, presentar la forma pulverulenta. Pueden reducirse



las partículas a fino polvo, por ejemplo dispersando el material en un hidrocarburo líquido y triturando por bolas durante unas 48 horas. Además de los usos específicos que quedan expuestos, se ha comprobado que las composiciones de este invento pueden dispersarse en otras resinas naturales y sintéticas, dando como resultado composiciones coloreadas adecuadas para procedimientos de revestimiento y moldeo. Puede emplearse cualquier resina-vehículo. Entre las resinas típicas se hallan las resinas bálsamo, las resinas fenólicas, las resinas fenólicas modificadas con colofonia y otras resinas en las que la colofonia constituye la parte mayor, las resinas de cumarona y las resinas de indeno y las sustancias que responden al término colectivo de "resinas de laca sintética", entre las que se encuentran sustancias naturales tratadas, tales como el éter de celulosa; polímeros tales como los cloruros de polivinilo, acetatos de polivinilo, acetales de polivinilo, éteres de polivinilo, ésteres poliacrílico y polimetacrílico, poliestireno e isobutileno; policondensados, por ejemplo los poliésteres tales como resinas de ftalato; alquilo-resinas, resinas de ácido maleico, resinas de fenol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, condensados de melamina-formaldehído, resinas de cetona, resinas de xileno-formaldehído, poliacetamas y poliamidas; resinas epoxi, poliaductos, tales como poliuretanos y cualesquiera mezclas apropiadas o sus copolímeros.

Las composiciones de esta invención son útiles además como pigmentos en los procesos de fabricación de papel, cuando se precisa un papel de color magenta vivo. Pueden también dispersarse los pigmentos objeto de la presente invención en materiales de formación de filamentos sintéticos, destinados a la producción de textiles sintéticos. Las características de fotosensibilidad eléctrica de estos compuestos, es decir, su capacidad de captar una



carga electrostática en la oscuridad y disiparla a la luz, los hace asimismo útiles en diversos procedimientos de reproducción electrofotográfica de imágenes.

BREVE DESCRIPCION DEL PLANO

5

Las composiciones de esta invención se han revelado especialmente útiles en los sistemas electroforéticos de reproducción de imagen, del género indicado más arriba. En la figura se ha representado esquemáticamente un sistema electroforético ejemplar de reproducción de imagen. Este sistema es apropiado tanto para la formación de imagen monocromática como policromática.

10

15

20

25

30

Con referencia a continuación a la figura, puede verse en ella un electrodo transparente designado en general con la referencia 1, que en este ejemplo, está constituido por una capa de vidrio ópticamente transparente 2 cubierta por una delgada capa ópticamente transparente 3 de óxido de estaño, que se expende en el comercio bajo el nombre de vidrio NESA. Nos referiremos en adelante a este electrodo como "electrodo de inyección". Cubriendo la superficie del electrodo de inyección 1 hay una delgada capa 4 de partículas fotosensibles finamente divididas, dispersadas en un líquido vehiculador aislante. El término "fotosensible", dentro de esta solicitud, se refiere a las propiedades de una partícula que, una vez atraída al electrodo de inyección, emigrará del mismo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, cuando se expone a una adecuada radiación electromagnética actínica. Para una explicación teórica detallada del mecanismo aparente de la invención, véase la ya citada Patente francesa nº 1.450.843, cuya invención se incorpora a la presente como referencia. La suspensión líquida 4 puede contener asimismo un sensibilizador y/o un aglutinante de las partículas



de pigmento, solubles al menos parcialmente en el líquido vehiculador, de suspensión. Contiguo a la suspensión líquida 4, hay un segundo electrodo 5, que llamaremos en adelante "electrodo bloque", que está conectado a un lado de la fuente de potencial 6.

5 El lado opuesto de la fuente de potencial 6 va conectado al electrodo de inyección 1, a través de un interruptor 7, de modo que cuando el interruptor 7 se cierra, se aplica un campo eléctrico a través de la suspensión líquida 4 entre los electrodos 1 y 5.

10 Se dispone un proyector de imagen constituido por una fuente luminosa 8, una transparencia 9 y una lente 10 para exponer la dispersión 4 a una imagen luminosa de la transparencia original 9 que se trata de reproducir. El electrodo 5 se constituye en forma de un rodillo provisto de un núcleo central conductor 11 conectado a la fuente de potencial 6. Se cubre el núcleo con una capa

15 de un material de electrodo bloque 12, que puede ser papel barita. Se expone la suspensión de pigmento a la imagen que se trata de reproducir, al tiempo que se aplica un potencial a través de los electrodos bloque y de inyección cerrando el interruptor 7. Se hace rodar el rodillo 5 por la superficie superior del electrodo

20 de inyección 1, con el interruptor 7 cerrado durante el período de exposición de imagen. Esta exposición a la luz hace que las partículas de pigmento expuestas originalmente, atraídas al electrodo 1, emigren a través del líquido y se adhieran a la superficie del electrodo bloque, dejando tras ellas una imagen particulada sobre la superficie del electrodo de inyección, que será un

25 duplicado de la transparencia original 9. Después de la exposición, se evapora el líquido vehiculador relativamente volátil, dejando tras él la imagen. Esta imagen particulada puede fijarse después en posición, por ejemplo colocando un laminado sobre su

30 superficie superior o mediante un material aglutinante disuelto



5 en el líquido vehiculador, que puede ser cera parafina u otro aglutinante idóneo, que surja de la solución al evaporarse el líquido vehiculador. El propio líquido vehiculador puede ser cera parafinada fundida u otro aglutinante adecuado. Por otra parte, la imagen en pigmento que queda sobre el electrodo de inyección puede transferirse a otra superficie y ser fijada sobre la misma.

10 Puede emplearse cualquier líquido aislante adecuado como vehiculador de las partículas de pigmento en el sistema. Son líquidos vehiculadores típicos el decano, el dodecano, el N-tetradecano, la parafina, la cera de abeja u otros materiales termoplásticos, el Sohio Odorless Solvent 3440 (disolvente inodoro Sohio 3440) (una fracción de queroseno que expende la Standard Oil Company of Ohio), un Isopar-G (un hidrocarburo alifático saturado, de cadena larga, que expende la Humble Oil Company of New Jersey). Se han obtenido imágenes de buena calidad con voltajes comprendidos entre aproximadamente 300 y 7.000 voltios en el aparato de la figura.

20 En un sistema monocromático, se dispersan partículas de un solo color en el líquido vehiculador y se exponen a una imagen en blanco y negro. El resultado es una imagen de un solo color, que corresponde a la de una fotografía normal en blanco y negro. En un sistema policromático, son seleccionadas las partículas de modo que los diferentes colores respondan a las distintas longitudes de onda del espectro visible, correspondiendo a sus principales bandas de absorción. Asimismo, quedarán seleccionados los pigmentos de modo que sus curvas de respuesta espectral no se sobrepongan de modo sensible, lo que permitirá la separación de colores y la formación de imágenes multicolores - por sustracción. En un sistema policromático típico, la dispersión de partículas debería incluir partículas coloreadas en azul oscuro,

25

30



sensibles principalmente a la luz roja, partículas color magenta
sensibles particularmente a la luz verde y partículas amarillas
sensibles principalmente a la luz azul. Cuando se mezclan en un
liquido vehiculador, estas partículas producen un liquido de
5 aspecto negro. Al hacer emigrar una o más de las partículas desde
el electrodo base 1 hacia un electrodo superior, dejan detrás
partículas que producen un color equivalente al color de la luz
incidente. Así, por ejemplo, la exposición a la luz roja hace
emigrar el pigmento de color azul oscuro, dejando tras sí los pig-
10 mentos magenta y amarillo que se combinan para producir el rojo
en la imagen final. De igual modo, se reproducen los colores azul
y verde por supresión del amarillo y del magenta, respectivamente.
Cuando incide una luz blanca sobre la mezcla, emigran todos los
pigmentos, dejando detrás el color blanco correspondiente al sus-
15 trato transparente. Cuando no existe exposición, quedan todos los
pigmentos, que se combinan para producir una imagen negra. Es ós-
ta una técnica ideal de producción de imágenes en color por sus-
tracción, debido al hecho de que no sólo cada una de las particu-
las está compuesta de un solo componente, sino que además realizan
20 la doble función de colorido de imagen final y de medio fotosen-
sible.

Se ha comprobado que los compuestos de la fórmula
general que hemos citado son sorprendentemente efectivos cuando
se utilizan ya sea en un sistema de reproducción de imagen elec-
25 troforético simple, o multicolor. Su buena respuesta espectral y
su elevada fotosensibilidad dan como resultado imágenes densas y
vivas. Como se ha revelado en la solicitud nº 473.607, depositada
el 21 de julio de 1965, se ha descubierto recientemente que son
muchos los azo-pigmentos que muestran fotosensibilidad eléctrica,
30 lo que les hace adecuados para su uso en sistemas de reproducción



electroforética de imágenes. Sin embargo, muchos de los azo-
pigmentos conocidos no resultan idóneos para la formación de
imagen policromática sustractiva, en que las partículas sean de
color magenta, amarillo o azul oscuro. Muchos de los llamados
5 pigmentos magenta son, de hecho, demasiado rojos para la formación
de imágenes por sustracción, de alta calidad. Los pigmentos de la
presente invención, en cambio, tienen el color magenta de la alta
pureza deseable además de una acusada sensibilidad. Pueden utili-
zarse cualesquiera partículas de pigmento fotosensibles coloreadas
10 que posean las deseadas respuestas espectrales, con los pigmentos
de esta invención para formar una mezcla de partículas en un lí-
quido vehiculador para la reproducción policromática de imágenes.
Se ha comprobado que de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 %
de pigmento en peso, en esta suspensión, producen buenos resul-
15 tados.

Todos los ejemplos siguientes se llevan a efecto en
un aparato del tipo general representado en la figura, revistiéndo-
se con mezcla 4 de reproducción de imagen un sustrato de vidrio
NESA a cuyo través se hace la exposición. La superficie de vidrio
20 NESA se conecta en serie con un interruptor, una fuente de poten-
cial, y el centro conductor de un rodillo provisto sobre su super-
ficie de un revestimiento de papel Barita. El rodillo tiene apro-
ximadamente dos pulgadas y media (63,50 mm) de diámetro y se mueve
a través de la superficie de la placa a razón de unos 5 centíme-
25 tros por segundo. La placa empleada es aproximadamente de cuatro
pulgadas en cuadro (10,16 cm) y se expone a una intensidad de luz
de aproximadamente 1160 bujías-pie (1 bujía-pie = 10,760 bujías-
metro) medida sobre la superficie de vidrio NESA no revestida.
A menos de que se indique otra cosa, se suspende aproximadamente
30 un 7 % en peso de los indicados pigmentos de cada ejemplo en



disolvente Sohio Odorless 3440 en una magnitud de potencial aplicado de aproximadamente 2.500 voltios. Todos los pigmentos que poseen una dimensión de partícula relativamente grande, tal como se reciben comercialmente o como se hacen, se muelen en un molino a bolas durante
5 unas 48 horas para reducir su tamaño, a fin de facilitar una dispersión más estable que mejora la resolución de las imágenes finales. En los Ejemplos III-X la exposición se hizo con una lámpara de 3200° K a través de un filtro de cuña ajustable, de densidad neutra, de 0,30, para medir la sensibilidad de las suspensiones a la luz blanca, y filtros Wratten 29, 61 y 47b fueron superpuestos individualmente a la
10 fuente luminosa, en pruebas separadas, para medir la sensibilidad de las suspensiones a la luz roja, verde y azul, respectivamente.

EJEMPLO III

Se suspendieron aproximadamente 7 partes de la sal cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol en unas 100 partes de
15 disolvente Sohio Odorless Solvent 3440. Se revistió con la mezcla el electrodo de inyección y se impuso un potencial negativo al electrodo bloque. Se expuso la placa a través de un filtro Wratten 29 y de un filtro de cuña graduable de densidad neutra, exponiéndose así la placa
20 a la luz roja. Los resultados aparecen en la Tabla I que damos más lejos.

EJEMPLO IV

Se repitió el experimento del Ejemplo III con otra suspensión de unas 7 partes de la sal cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol en unas 100 partes de Sohio Odorless Solvent 3440;
25 la única excepción fue que se utilizó un filtro Wratten 61 en lugar del filtro Wratten 29. Se expuso así la placa sólo a la luz verde. Como puede verse por la Tabla I, este pigmento es altamente sensible a la luz verde, como es lo preferido con un pigmento magenta.

30

EJEMPLO V



5

Se repitió el experimento del Ejemplo IV, con un filtro Wratten 47b en lugar del filtro Wratten 61, exponiéndose así la placa solamente a la luz azul. Como se ha indicado en la Tabla I, este pigmento tiene una sensibilidad a la luz azul baja, pero significativa.

EJEMPLO VI

10

Se repitió el experimento del Ejemplo V, sin filtro coloreado entre la fuente luminosa y la placa, exponiéndose así la placa a la luz blanca. Este pigmento mostró una sensibilidad muy alta a la luz blanca, según aparece en la Tabla I, lo que indica adecuación tanto para la reproducción de imágenes monocromáticas como policromáticas.

EJEMPLO VII

15

Se trató una muestra de la sal cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2-naftilazo)-2-naftol preparada según descrito en el Ejemplo I, manteniéndola en piridina a temperatura de reflujo, a aproximadamente 117° C durante unos 30 minutos. 7 partes aproximadamente del material tratado se suspendieron después en unas 100 partes de disolvente, Sodio Odorless Solvent 3440. Se revistió con la suspensión un electrodo de inyección NESA y se procedió a la producción de imagen según se ha descrito más arriba. Se colocaron un filtro Wratten 29 y un filtro de cuña graduable de densidad neutra, entre la fuente luminosa y la placa, para comprobar la sensibilidad de la suspensión a la luz roja. Como indica en la Tabla I, este pigmento no es sensible a la luz roja.

20

EJEMPLO VIII

25

Se repitió el experimento del Ejemplo VII, utilizando un filtro Wratten 61 en lugar del filtro Wratten 29, para exponer la placa sólo a la luz verde. Como puede verse en la Tabla I, este pigmento tratado es altamente sensible a la luz verde; de hecho, más sensible que el pigmento no tratado verificado en el Ejemplo IV.

30

EJEMPLO IX



Se repitió el experimento del Ejemplo VIII utilizando un filtro Wratten 47b en lugar del filtro Wratten 61 para exponer la placa sólo a la luz azul. Como se ve en la Tabla I, el pigmento es menos sensible a la luz azul que al verde.

5

EJEMPLO X

Se repitió el experimento del Ejemplo IX sin filtro coloreado entre la fuente luminosa y la placa, con lo que ésta quedó expuesta a la luz blanca. Como muestra la Tabla I el pigmento tratado presenta la más alta sensibilidad a la luz blanca.

10

15

20

25

30

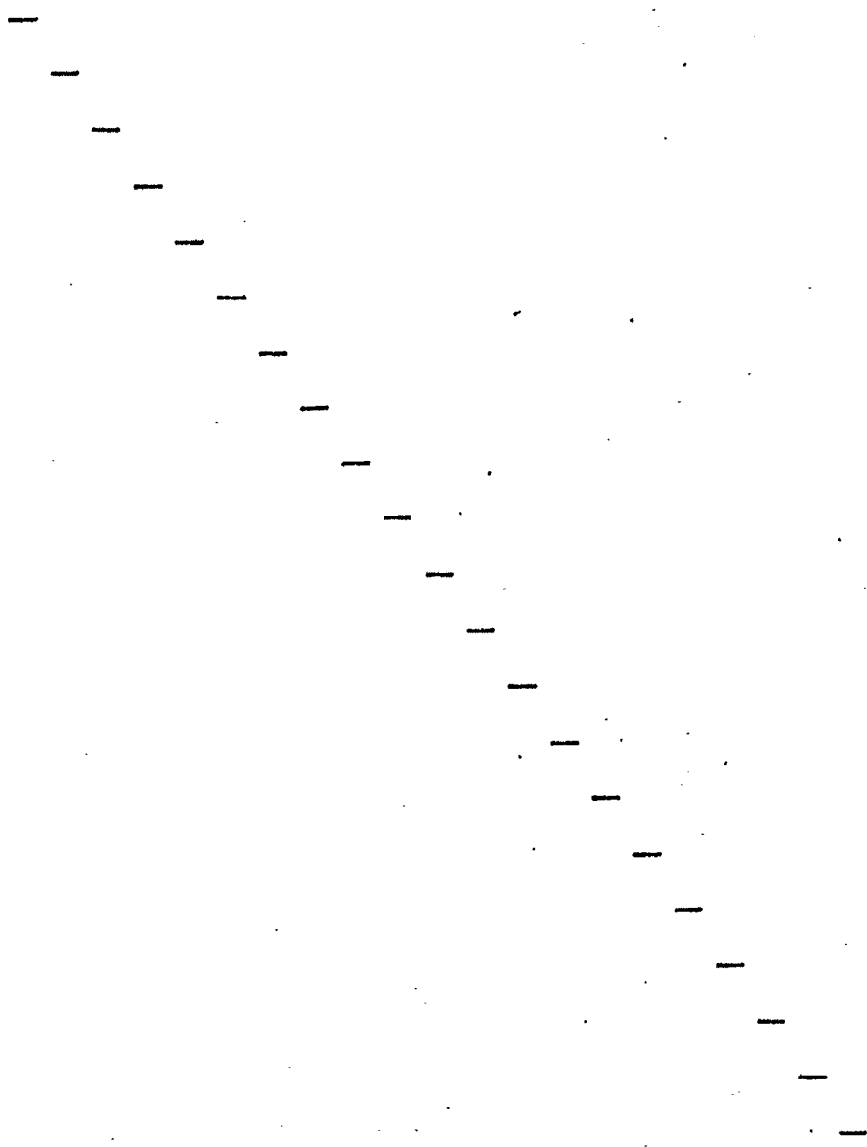


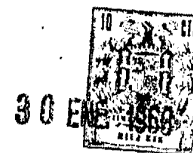


TABLA I

Ejemplo	Potencial	Filtro	Color	Velocidad				
	rodillo	Wratten	luz	f.o.	Gamma	D Max.	D Min.	
III	-3000	29	rojo	ninguna	2,5	1,6	0,35	
IV	-3000	61	verde	30	2,5	1,6	0,35	
V	-3000	47b	azul	120	2,5	1,6	0,35	
VI	-3000	ninguno	blanco	15	2,5	1,6	0,35	
VII	-3000	29	rojo	ninguna	3,0	1,5	0,1	
VIII	-3000	61	verde	15	3,0	1,5	0,1	
IX	-3000	47b	azul	60	3,0	1,5	0,1	
X	-3000	ninguno	blanco	8	3,0	1,5	0,1	

La sensibilidad electroforética de los diversos pigmentos a la luz roja, verde, azul y blanca se comprueba conforme a los métodos fotográficos ordinarios y se registran los resultados en la Tabla I, precedente. En esta Tabla, la primera columna indica el número del ejemplo de prueba. La segunda columna da un potencial eléctrico positivo o negativo aplicado al electrodo-rodillo en voltios. Los filtros Wratten utilizados en cada ejemplo, entre la fuente de luminosidad y la placa NESA se indican en la columna 3. La cuarta columna indica el color de la luz que se permite incida sobre la placa NESA. La quinta columna da la velocidad fotográfica de la mezcla fotosensible en bujías-pie (foot-candle). La velocidad fotográfica es el resultado de una curva de densidad óptica trazada contra el logaritmo de exposición en bujías-pie. Gamma, a que se refiere la columna seis, es un término fotográfico usual que concierne a la inclinación de la mencionada curva e indica la densidad de imagen. El máximo y el mínimo de densidad de reflexión producida se relacionan en las columnas siete y ocho, respectivamente.

En cada uno de los Ejemplos XI-XIII que siguen, se ha constituido una suspensión que comprende cantidades iguales de tres pigmentos



de diferente color, dispersando los pigmentos en forma finamente dividida, en Schio Odorless Solvent 3440, de modo que los pigmentos constituyan aproximadamente un 8 % en peso de la mezola. Esta mezola puede denominarse una "tri-mezola". Tales mezclas se prueban individualmente revistiendo con las mismas un vidrio NESAs y exponiéndolas tal como en el Ejemplo I, con la excepción de que se interpone una transparencia multicolor "Kodachrome" entre la fuente de luz y la placa, en lugar de la densidad neutra y los filtros Wratten. Así, se proyecta una imagen multicolor sobre la placa al tiempo que se mueve el rodillo a través de la superficie de la pieza de sustrato de vidrio revestida. Se emplea un electrodo bloque con papel Barita y se mantiene el rodillo a un potencial negativo de unos 2500 voltios con respecto al sustrato. Se hace pasar el rodillo sobre el sustrato seis veces, limpiándose cada vez que ha pasado. La aplicación de potencial y la exposición son, ambas, continuas durante todo el período de las seis pasadas del rodillo. Terminadas las seis pasadas, se evaluó la calidad de la imagen que quedaba en el sustrato en cuanto a densidad y separación de colores.

EJEMPLO XI

La tri-mezola o mezcla triple comprende partes iguales de un pigmento azul oscuro, Monolite Fast Blue GS, la forma alfa de ftalocianina exenta de metal, que expende la Arnold Hoffman Company; un pigmento amarillo, Algol Yellow GC, C.I. nº 67300, 1,2,5,6-di(C,C'-difenil)-tiazol-antraquinona, que expende General Dyestuffs; y un pigmento magenta, la sal cálcica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol, preparada según queda descrito. Se suspenden aproximadamente 8 partes de esta tri-mezola en unas 100 partes de Schio Odorless Solvent 3440 y se exponen a un original a todo color, según descrito más arriba. Sobre la superficie del electrodo de inyección se produce una imagen a todo color, de excelente calidad, concordante



con el original, con un excelente equilibrio cromático y una excelente densidad de color.

EJEMPLO XII

5 La tri-mezcla comprendía un pigmento azul oscuro, Cyan GTNF, la forma beta de la ftalocianina de cobre, C.I. nº 74160, que expende la Collway Color Company, un pigmento amarillo, N-2"-piridil-8,13-dioxodinafto-(1,2-2',3')-furan-6-carboxamida, preparado según descrito en la Patente francesa nº 1.463.288,

10 y un pigmento magenta, la sal de bario de 6-ciano-1 (1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol, preparada según descrito más arriba. Se dispersaron unas 8 partes de esta tri-mezcla en unas 100 partes de Isopar-G. Se expuso esta suspensión a un original en color natural según descrito más arriba. Sobre el electrodo de inyección se produjo una imagen a todo color, de buena calidad.

15 EJEMPLO XIII

La tri-mezcla comprendía un pigmento magenta, la sal de estroncio de 6-cloro-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol, preparada según se ha descrito anteriormente; un pigmento amarillo, 8,13-dioxo-20 di-nafto-(1,2-2',3')-furan-6-carbox-(3"-ciano-5"-metoxi) anilida, preparada según descrito en la Patente francesa nº 1.467.288,

y un pigmento azul oscuro, la forma x de la ftalocianina exenta de metal, preparada según descrito en la solicitud nº 25 505.723, depositada el 29 de octubre de 1965. Se formó una suspensión y se expuso a un original a todo color según se describe más arriba. Se produjo una imagen a todo color, de buena calidad, concordante con el original, sobre el electrodo de inyección.

30 Aun cuando se han descrito componentes y proporciones específicos en los ejemplos que anteceden, con respecto a métodos de preparación de los pigmentos de esta invención y a métodos de utilización de estos pigmentos en composiciones de revestimiento y moldeo



REIVINDICACIONES

5
10
1. Un método de reproducción electroforética de imágenes que comprende el someter una capa de una suspensión a un campo eléctrico aplicado, entre por lo menos un par de electrodos, uno de los cuales por lo menos es parcialmente transparente, y el someter dicha suspensión a una imagen a través de dicho electrodo transparente con radiación electromagnética activante, con lo que se forma una imagen constituida por partículas emigradas sobre uno por lo menos de dichos electrodos; comprendiendo dicha suspensión una pluralidad de partículas finamente divididas de por lo menos un color, y comprendiendo las partículas de un color una sal metálica de 6-ciano-ò - 6-halo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol.

15
2. El método según la reivindicación 1, en el que la sal metálica es una sal metálica de 6-bromo-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol.

3. El método según la reivindicación 1 en el que la sal metálica es una sal metálica de 6-ciano-1(1'-sulfo-2'-naftilazo)-2-naftol.

20
4. El método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, donde el metal es un metal divalente.

5. El método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, donde el metal es calcio, estroncio, bario o manganeso.

6. El método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, donde el metal es calcio.

25
7. El método según la reivindicación 1 en el que dicha sal metálica se obtiene mediante la reacción de un 6-halo o 6-ciano-2-naftol con 2-diazo-1-naftaleno-ácido sulfónico.

8. El método según la reivindicación 7 en el que se hace reaccionar 6-bromo-2-naftol con 2-diazo-1-naftaleno-ácido sulfónico.

30
9. El método según la reivindicación 7, en el que se hace



reaccionar 6-ciano-2-naftol con 2-diazo-1-naftaleno-ácido sulfónico.

10. El método según las reivindicaciones 7, 8 ó 9, en el que se lleva a efecto la reacción en presencia de iones de sodio para producir una sal sódica de un 6-ciano- ó 6-halo-1(1'-sulfo-2-naftilazo)-2-naftol.

11. El método según la reivindicación 10 en el que la sal sódica se pone en contacto con una solución de una sal soluble de un metal divalente para efectuar la sustitución del sodio por dicho metal divalente.

12. El método según la reivindicación 11 en el que dicho metal divalente es calcio, estroncio, bario o manganeso.

13. El método según la reivindicación 11 en el que dicho metal divalente es calcio.

14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que dicho pigmento fotosensible se trata con un disolvente orgánico antes de que se forme la indicada suspensión.

15. El método de la reivindicación 14 en el que dicho disolvente orgánico es piridina.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en el que uno de dichos electrodos es un electrodo bloque.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el que la citada suspensión comprende una pluralidad de partículas finamente divididas de por lo menos dos colores diferentes en un líquido vehiculador, comprendiendo las partículas de cada color un pigmento fotosensible, cuya principal banda de absorción de luz coincide sensiblemente con su banda principal de respuesta fotosensible; método en el cual se expone dicha suspensión a una imagen luminosa policromática a través de dicho electrodo parcialmente transparente y se forma una imagen de partículas policromáticas enigradas, sobre la superficie de por lo menos uno de dichos electrodos.



18. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE REPRODUCCION ELECTROFORETICA DE IMAGENES".

5 Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 30 de enero de 1968

BERNARDO UNGRIA
p.p.

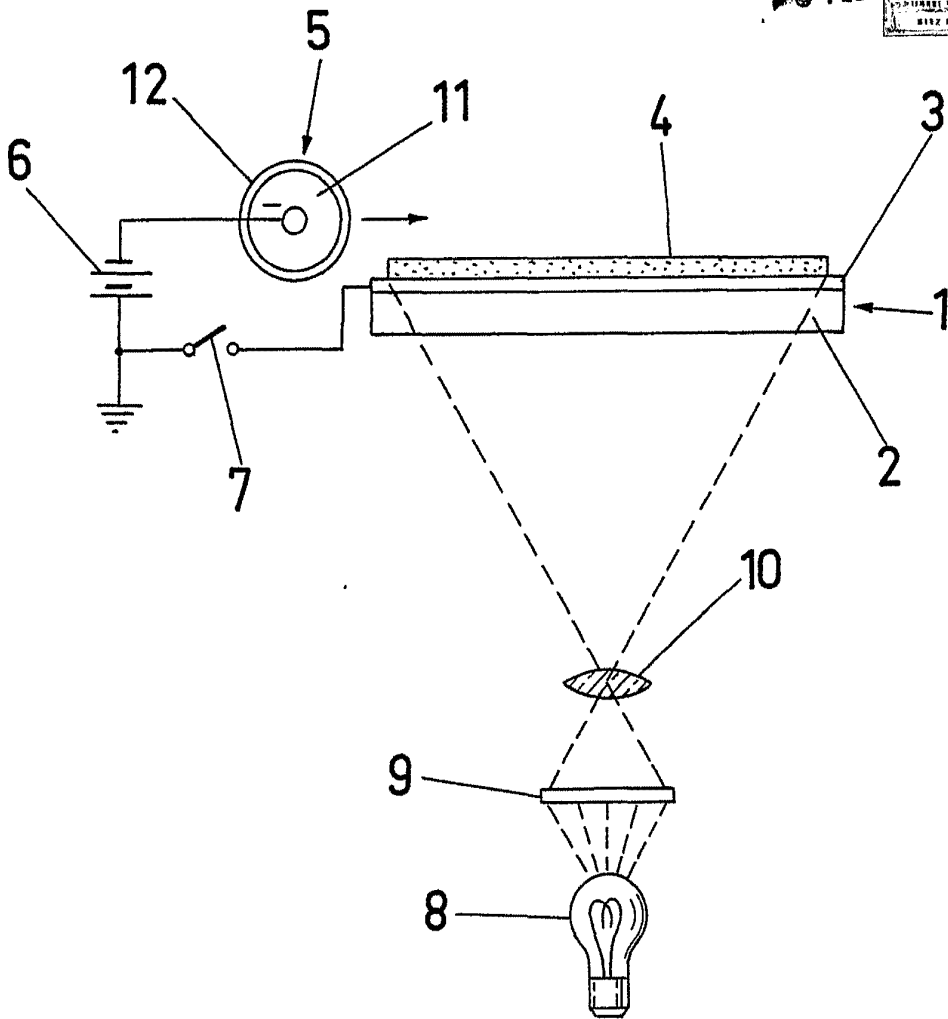
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 30 de enero de 1968

BERNARDO UNGRIA

P. P.