



1 JUN

Nº 370.719

370719

SELECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>C09</u> <u>G03</u>
SUBCLASE	<u>B</u> <u>G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION

RESIDENCIA: Rochester, New York 14603, USA.

ENUNCIADO: UN METODO PARA PREPARAR PIGMENTOS

DE QUINACRIDONA

Prioridad: Patente estadounidense n.º 754.634 del 22.8.68

MGS.-

- 2 -
370719



FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

1
5
5 La presente invención se relaciona en general con nuevos pigmentos de quinacridona y con métodos para prepararlos, como así también con el uso de dichos pigmentos en sistemas formadores de imagen fotoelectroforética.

10
15
20
25
30 Recientemente se ha desarrollado un sistema formador de imagen electroforética capaz de producir imágenes en colores, que utiliza partículas fotoconductoras de un solo componente. Se describe y reivindica en detalle este procedimiento en las patentes norteamericanas núms. 3.384.565, 3.384.566 y 3.385.488. En un sistema formador de imagen de esta clase, partículas absorbentes de la luz diversamente coloreadas están suspendidas en un portador líquido no conductor. Se dispone la suspensión entre electrodos, se la somete a una diferencia de potencial y se la expone a una imagen. Al completarse estas etapas, tiene lugar una migración selectiva de partículas en configuración de imagen, proveyendo una imagen visible en uno o ambos de los electrodos. Un componente esencial del sistema está representado por las partículas suspendidas que deben ser eléctricamente fotosensibles y que sufren aparentemente un cambio neto de polaridad de carga por exposición a radiación electromagnética activadora, por interacción con uno de los electrodos. En un sistema monocromático se usa partículas de un solo color, produciendo una imagen de un solo color equivalente a la fotografía convencional en blanco y negro. En un sistema policromático, se produce las imágenes en colores naturales debido a que se usa mezclas de partí-

- 3 -
370719 2



1 culas de dos o más diferentes colores que son cada una
sensibles a luz de una longitud específica de onda o gama es
trecha de longitudes de onda. Las partículas utilizadas en
este sistema deben tener al mismo tiempo colores puros in-
5 tensos y ser altamente fotosensibles. Los pigmentos de la
técnica anterior carecen a menudo de la pureza y brillo de
color, alto grado de fotosensibilidad y/o correlación pre-
ferida entre la respuesta espectral máxima y la fotosensibi-
lidad máxima que se necesita para el uso en sistemas de
10 esta clase.

En consecuencia, una de las finalidades de la
presente invención es proveer procedimientos para la for-
mación de imagen fotoelectroforética que utilizan partí-
culas de pigmento fotosensibles que permiten evitar los
15 inconvenientes mencionados más arriba.

Otra finalidad de la presente invención es
proveer partículas altamente fotosensibles para el uso
en sistemas formadores de imagen electroforética.

Otra finalidad de la presente invención es
20 proveer procedimientos formadores de imagen fotoelectro-
forética capaces de producir imágenes en colores.

Otra finalidad de la presente invención es
proveer procedimientos formadores de imagen fotoelectrofo-
rética que utilizan partículas que tienen una velocidad
25 fotográfica y cualidades de color que son superiores al
caso de los pigmentos conocidos.

Otra finalidad de la presente invención es
proveer nuevas composiciones para el uso en el comercio de
los pigmentos, como así también en diversos procedimien-
30 tos para formación de imagen.



370719

1

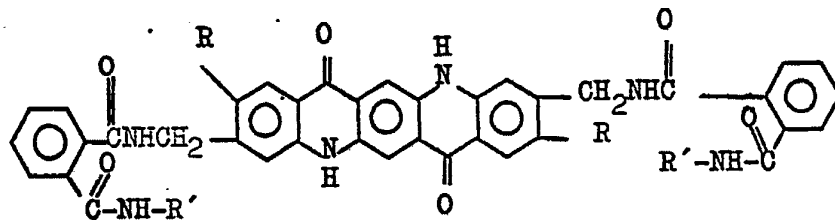
Otra finalidad de la presente invención es proveer métodos para la preparación de nuevas composiciones de pigmentos.

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se logra estas y otras finalidades, de acuerdo con la presente invención y en términos generales, al proveer una nueva clase de pigmentos de quinacridona que tienen la fórmula general:

10



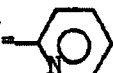
15

donde R es CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅ o un halógeno y R' es un grupo aromático, heterocíclico, alicíclico o alifático y, además al proveer un método para la preparación de dicha clase de pigmentos como así también al proveer procedimientos formadores de imagen fotoelectroforética que utilizan esta nueva clase de pigmentos. Se ha comprobado que esta nueva clase de pigmentos tienen características eléctricamente fotosensibles o fotomigratorias tales como para hacerlos especialmente útiles en sistemas formadores de imagen fotoelectroforética.

20

25

307

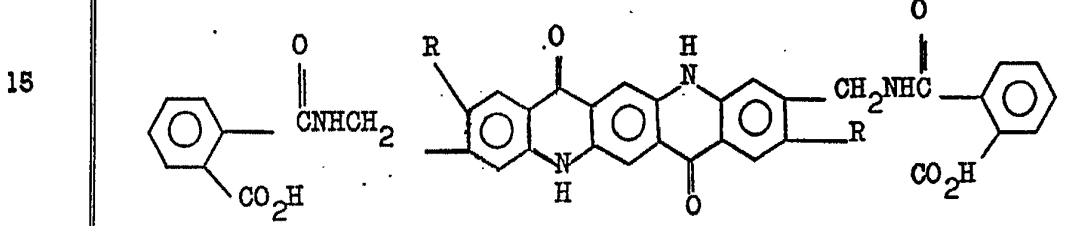
Aunque se puede usar cualquiera de la nueva clase de quinacridonas que tenga la fórmula general descrita más arriba, en sistemas formadores de imagen fotoelectroforética, se prefiere utilizar las quinacridonas en las cuales se elige R del grupo que consiste en CH₃, C₂H₅, y mezclas de los mismos, y en que R' = , puesto que estos

370719



1 materiales tienen un color especialmente puro y son alta-
mente fotosensibles para el uso en procedimientos de for-
mación de imagen electroforética. A los pigmentos de qui-
nacridona de la presente invención se puede agregar otras
5 composiciones para sensibilizar, reforzar, sinergizar o mo-
dificar en otra manera sus propiedades.

Mediante cualquier método apropiado se puede
preparar la nueva clase de pigmentos de quinacridona de la
presente invención. Un método preferido para preparar di-
chos pigmentos de quinacridona, en que se obtiene consi-
derables rendimientos de un producto final sustancial-
mente puro, comprende mezclar primeramente un compuesto
10 que tiene la fórmula general:



20 donde R es CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, o un halógeno, en
SOCl₂ y dimetilformamida; mezclar luego el compuesto re-
sultante con 2R'NH₂ donde R' es un grupo aromático, hete-
rocíclico, alicíclico o alifático; calentar la mezcla
hasta reflujo; y verter la mezcla sobre hielo.

25 Se podrá comprender mejor el uso de pigmentos,
que incluyen la nueva clase de quinacridonas de la pre-
sente invención en procedimientos formadores imagen elec-
troforética, con referencia al dibujo que se acompaña cuya
única figura muestra un sistema formador de imagen electro-
forética a título de ejemplo.

30 Haciendo referencia ahora a dicha figura,

370719

21



1 se puede ver en ella un electrodo transparente indicado
en general en 1 que, en este caso que sirve de ejemplo,
está constituido por una capa de vidrio ópticamente trans-
5 parente 2 que está recubierto con una delgada capa óptica-
mente transparente 3 de óxido de estaño, comercialmente
obtenible bajo la denominación de vidrio NESAS. A conti-
nuación a este electrodo se le denominará "electrodo inyec-
tor". Sobre la superficie del electrodo inyector 1 está
10 aplicada una delgada capa 4 de partículas fotosensibles
finamente divididas que están dispersadas en un portador
líquido aislante. El término "fotosensible", para las
finalidades de la presente descripción, se refiere a las
propiedades de una partícula que, una vez atraída hacia
15 el electrodo inyector, migrará alejándose del mismo bajo
la influencia de un campo eléctrico aplicado cuando se la
expone a radiación electromagnética actínica. Para una ex-
plicación teórica detallada del mecanismo aparente de ope-
ración de la presente invención, se puede consultar las
20 patentes norteamericanas núms 3.384.565, 3.384.566 y
3.385.488 mencionadas más arriba, cuyas descripciones
se incorporan aquí a título de referencia. La suspensión
líquida 4 puede contener también un sensibilizador y/o
aglomerante para las partículas de pigmento, que es por
lo menos parcialmente soluble en el líquido portador o
25 de suspensión, según se explicará en detalles más adelante.
Adyacentemente a la suspensión líquida 4 se encuentra un se-
gundo electrodo 5, al cual en lo que sigue se le denomina-
rá "electrodo de bloqueo", que está conectado a uno de los
extremos de la fuente de potencial 6 a través de una lla-
30 ve 7.



1
5
10
15
20
25
30

El extremo opuesto de la fuente de potencial 6 está conectado al electrodo inyector 1 de manera que, cuando se cierra la llave 7, se aplica un campo eléctrico a través de la suspensión líquida 4 entre los electrodos 1 y 5. Se provee un proyector de imagen, constituido por una fuente de luz 8, una transparencia 9 y un lente 10, para exponer la dispersión 4 a una imagen de luz de la transparencia original 9 a la cual se desea reproducir. El electrodo 5 tiene la forma de un rodillo provisto de un núcleo central conductor 11 que está conectado a la fuente de potencial 6. El núcleo está cubierto con una capa de un material de electrodo de bloqueo 12, que puede ser papel Baryta. Se expone la suspensión de pigmento a la imagen que se desea reproducir, mientras se aplica un potencial entre los electrodos de bloqueo o inyector cerrando la llave 7. Se hace rodar al rodillo 5 a través de la superficie superior del electrodo inyector 1 con la llave 7 cerrada, durante el período de exposición a la imagen. Esta exposición a la luz hace que las partículas de pigmento expuestas, originalmente atraídas hacia el electrodo 1, migren a través del líquido y se adhieran a la superficie del electrodo de bloqueo, dejando detrás una imagen de pigmento, sobre la superficie del electrodo inyector, que es un duplicado de la transparencia original 9. Después de la exposición, el líquido portador relativamente volátil se evapora, quedando detrás la imagen de pigmento. Se puede fijar entonces en posición esta imagen de pigmento, por ejemplo disponiendo una laminación sobre su superficie superior o en virtud de un material aglomerante disuelto en el líquido portador, tal como cera de parafina u otro aglomerante

370719

21



1 apropiado que sale de solución al evaporarse el líquido
portador. se ha comprobado que se obtiene buenos resultados
con aproximadamente 3 a 6% en peso de aglomerante parafina
en el portador. El líquido portador mismo puede ser cera
5 de parafina licuada u otro aglomerante apropiado. Como al-
ternativa, se puede transferir la imagen de pigmento, que
permanece sobre el electrodo inyector, hacia otra superfi-
cie y filarla sobre esta última. Según se explica en deta-
lle más adelante, este sistema puede producir imágenes ya
10 sea monocromáticas o policromáticas de acuerdo con el tipo
y la cantidad de pigmentos suspendidos en el líquido por-
tador y el color de la luz a la cual se expone la suspen-
sión durante el proceso.

15 Como portador para las partículas de pigmen-
to en el sistema se puede emplear cualquier líquido ais-
lante apropiado. Líquidos portadores típicos son decano,
dodecano, N-tetradecano, parafina, cera de abejas u otros
materiales termoplásticos, Sohio Odorless Solvent 3440
(una fracción de queroseno obtenible de Standard Oil
20 Company Ohio), e Isopar-G, (un hidrocarburo alifático sa-
turado de cadena larga obtenible de Humble Oil Company de
Nueva Jersey). Se produce imágenes de buena calidad con
tensiones comprendidas entre 300 y 5000 V con el aparato
ilustrado en el dibujo que se acompaña.

25 En un sistema monocromático, se dispersa par-
tículas de una sola composición en el líquido portador y
se las expone a una imagen en blanco y negro. Se obtiene
como resultado un solo color, correspondiente a la foto-
grafía convencional en blanco y negro. En un sistema po-
30 licromático, se elige las partículas de tal manera que las

21 AGO



370719

1 de diferentes colores responden a diferentes longitudes
de onda en el espectro visible, correspondiendo a sus ban
das principales de absorción. Además, se deberá elegir los
pigmentos de modo que sus curvas de respuesta espectral no
5 tengan un traslapamiento sustancial, permitiendo así la
separación de colores y la formación de imagenes multicolor
res substractivas. En un sistema multicolor típico, la
dispersión de partículas deberá incluir partículas de color
ciano que son sensibles principalmente a la luz roja,
10 partículas de color magenta que son sensibles principal-
mente a la luz verde, y partículas de color amarillo que
son sensibles principalmente a la luz azul. Cuando se las
mezcla conjuntamente en un líquido portador, estas partí-
culas producen un líquido de aspecto negro. Cuando se ha-
ce migrar una o más de las partículas desde el electrodo
15 de base l hacia un electrodo superior, dejan detrás las
partículas que producen un color equivalente al color de
la luz incidente. Por ejemplo, la exposición a luz roja
hace que migre el pigmento de color ciano, dejando detrás
20 los pigmentos de color magenta y de color amarillo que se
combinan de manera que produzcan rojo en la imagen final.
En la misma manera, se reproduce los colores azul y verde
por separación del amarillo y del magenta, respectivamen-
te. Cuando incide luz blanca sobre la mezcla, migran todos
25 los pigmentos de manera que dejan atrás el color del subs-
trato blanco o transparente. La ausencia de exposición de-
ja todo los pigmentos que se combinan de modo que produz-
can una imagen negra. Esta es una técnica ideal de forma-
ción de imagen por colores substractivos en el sentido de
30 que las partículas no solo están compuestas cada una por

370719

21 A



1 un solo componente, sino que además cumplen las funciones
duales de colorante de la imagen final y de medio fotosen-
sible.

5 Se ha comprobado que las quinacridonas de la
nueva clase, de acuerdo con lo descrito más arriba, son
sorprendentemente eficaces cuando se las usa en un sistema
de imagen electroforética ya sea de un solo color o multi-
color. Su buena respuesta espectral y alta fotosensibilidad
dan por resultado imágenes densas brillantes.

10 Con los nuevos pigmentos de quinacridona de
color magenta de la presente invención se puede usar cua-
lesquiera partículas de pigmento fotosensibles apropiadas
diferentemente coloreadas que tienen las respuestas espectra
les deseadas, para formar una suspensión parcial en un li-
quido portador para formación de imagen en colores. Se ha
15 comprobado que aproximadamente 2 a 10% en peso del pigmen-
to produce buenos resultados. La adición de pequeñas canti-
dades (por lo general comprendidas entre 0,5 y 5 moles%)
de dadores o aceptores de electrones a las suspensiones,
20 puede comunicar un significativo aumento de la fotosensi-
bilidad del sistema.

25 Los siguientes ejemplos permiten definir más
específicamente la presente invención con respecto al uso
de las composiciones de la fórmula general indicada más
arriba, en procedimientos de formación de imagen electro-
forética. Las partes y porcentajes son en peso a menos que
se indique lo contrario. Los siguientes ejemplos están
destinados a ilustrar diversas formas preferidas de rea-
lización del procedimiento de formación de imagen elec-
30 troforética de la presente invención.



370719

1

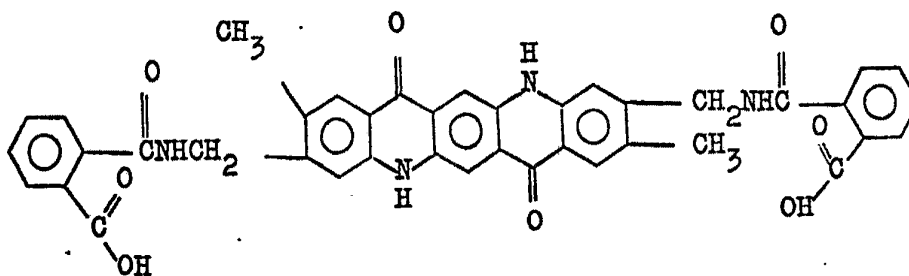
respectivamente.

EJEMPLO 1


5

Se dispone aproximadamente 100 ml de dimetilformamida en un vaso de vidrio de 500 ml. Se suspende entonces en la dimetilformamida aproximadamente 14,0 g de un compuesto que tiene la fórmula:

10

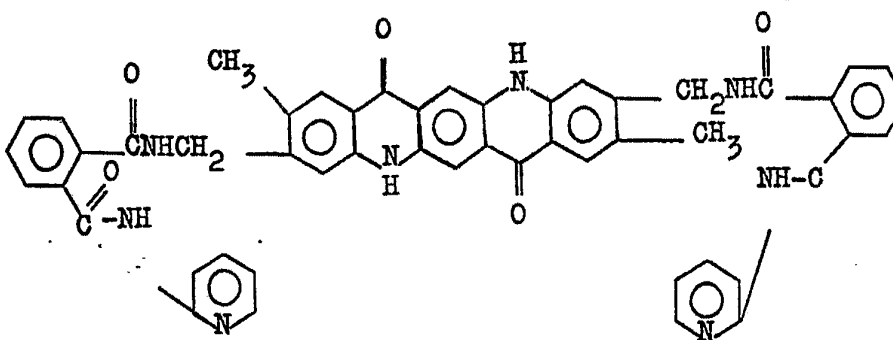


15

Se agrega entonces a la suspensión aproximadamente 3,2 ml de SOCl₂. En este punto se produce un desprendimiento de calor. Se agrega entonces a la solución aproximadamente 4,2 g de  NH₂ en aproximadamente 20 ml de dimetilformamida y se somete la mezcla a reflujo durante aproximadamente 1 hr. Después del reflujo se vierte la solución sobre hielo y se la filtra. El material resultante tiene un aspecto de color magenta y posee la fórmula:

20

25



30

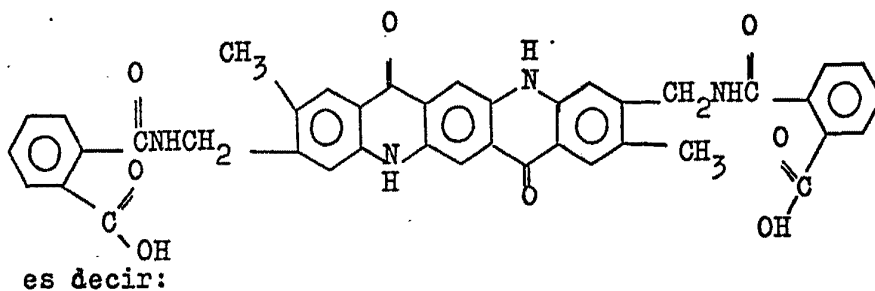


1

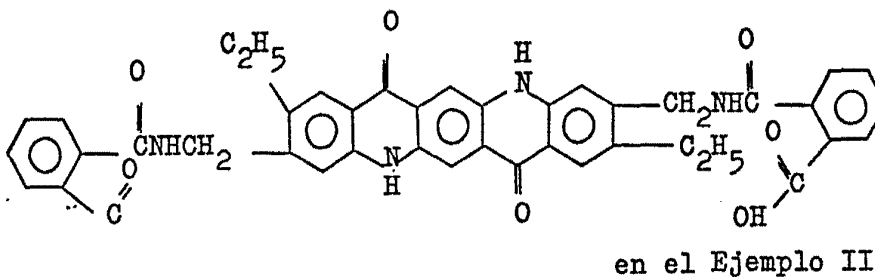
EJEMPLOS 2 a 6

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1
utilizando aproximadamente 0,02 moles de los siguientes
materiales de partida en lugar de:

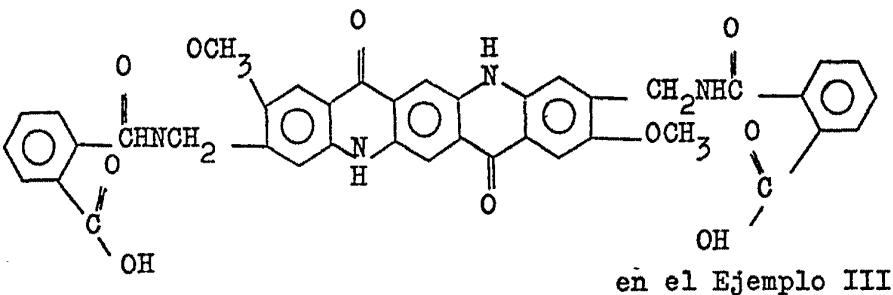
5



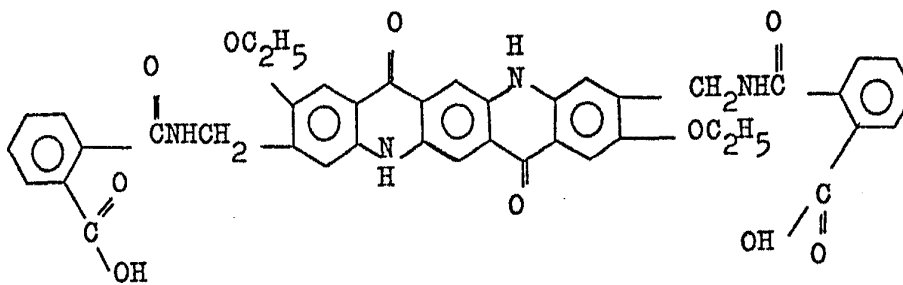
15



20



25



30

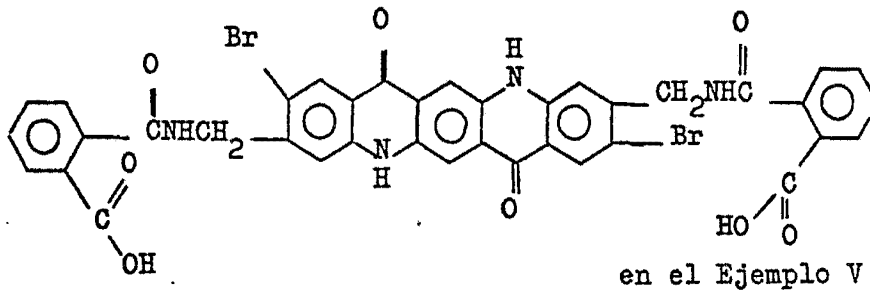
370719

21 AGO 1960

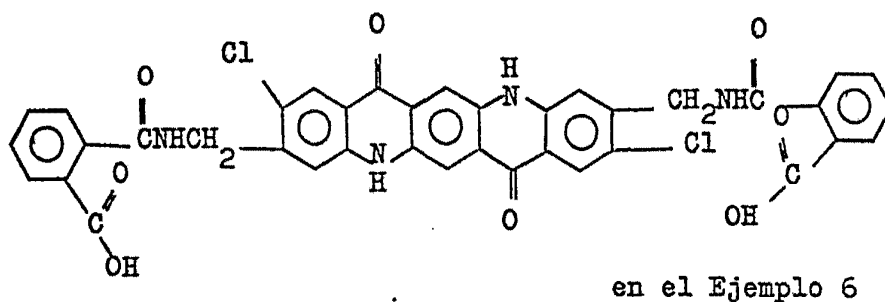


1

5



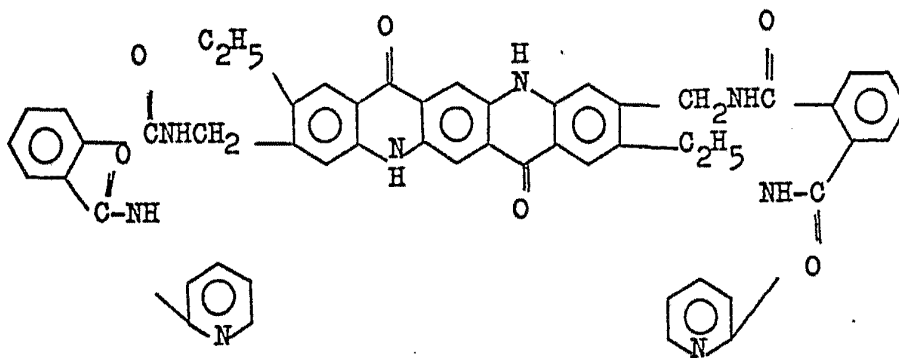
10



15

En cada caso (Ejemplos 2 a 6) se obtiene como resultado pigmentos de color magenta. Por análisis químico, se comprueba que los pigmentos resultantes tienen las siguientes fórmulas:

20

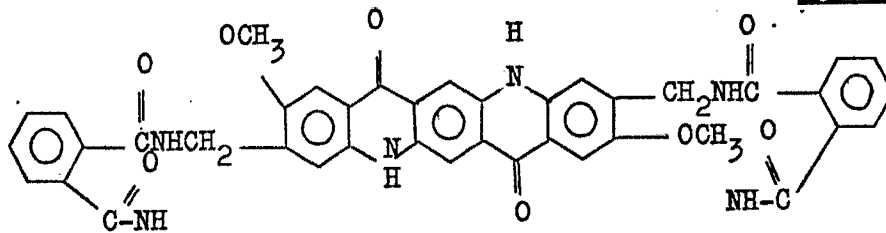


25

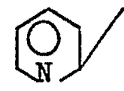
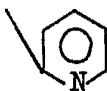
30



1

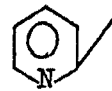
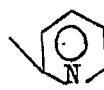
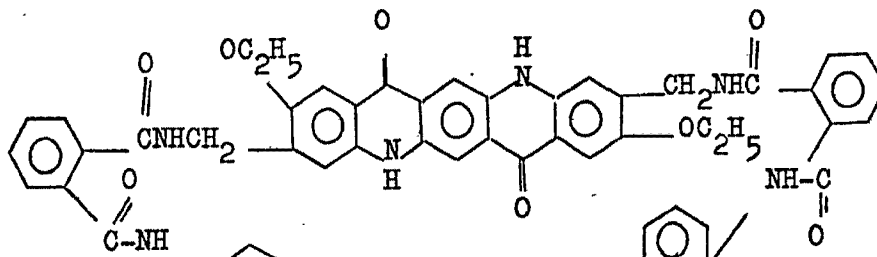


5



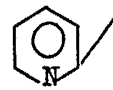
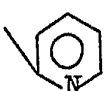
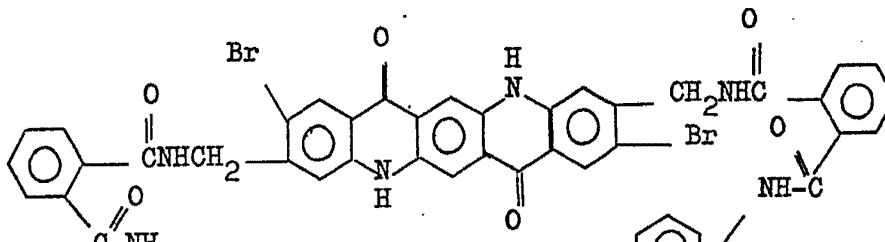
en el Ejemplo 3

10



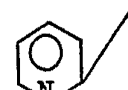
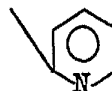
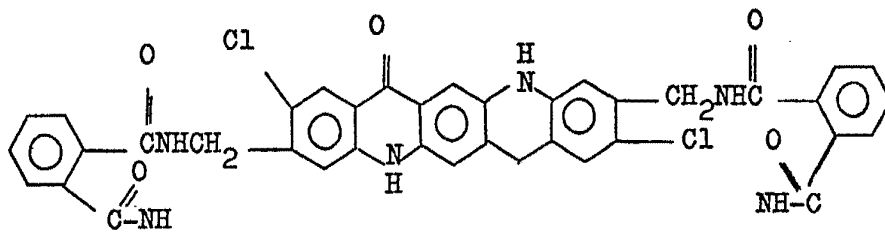
en el Ejemplo 4

15



en el Ejemplo 5

20



en el Ejemplo 6

30



EJEMPLOS 7 y 8

1
5
10
15
20

Se suspende aproximadamente 4 partes del nuevo pigmento de quinacridona de color magenta del Ejemplo 1 en aproximadamente 100 partes de Sohio Odorless Solvent 3440, que es una fracción de queroseno obtenible de Standard Oil de Ohio. En el Ejemplo 7 se aplica la mezcla como recubrimiento sobre el substrato de vidrio NESA y se aplica un potencial negativo al electrodo de rodillo. Se lleva a cabo cuatro ensayos de exposición a través de filtros de cuña en escalón de densidad neutra y filtro de color de acuerdo con lo indicado más arriba, para ensayar la suspensión con respecto a la sensibilidad a la luz roja, verde, azul y blanca. En el Ejemplo 8 se repite las etapas con el electrodo inferior a un potencial positivo. Se comprueba que estos nuevos pigmentos de color magenta son primariamente sensibles a la luz verde, mientras que la sensibilidad a la luz blanca es sustancialmente la misma que la sensibilidad a la luz verde.

EJEMPLOS 9 y 10

25

Al pigmento preparado en el Ejemplo 2 se le suspende y ensaya de acuerdo con los precedentes Ejemplos 7 y 8. Los resultados indican que este nuevo pigmento de quinacridona de color magenta tiene excelente velocidad fotográfica y excelentes características de densidad.

EJEMPLOS 11 y 12

30

Al pigmento del Ejemplo 3 se le suspende y ensaya como en los Ejemplos 7 y 8. Este pigmento demuestra buena velocidad fotográfica y produce una imagen de

370719²¹ AG



1 buena densidad.

EJEMPLOS 13 y 14

5 Al pigmento del Ejemplo 5 se le suspende y se le trata como en los Ejemplos 7 y 8. Se comprueba que este nuevo pigmento tiene buena velocidad fotográfica para producir buenas imágenes con potencial ya sea negativo o positivo sobre el electrodo de rodillo.

10 Según queda demostrado mediante los precedentes Ejemplos, las quinacridonas de la nueva clase, de la presente invención, son en general apropiadas para el uso en procedimientos de formación de imagen electroforética. Puesto que varían su velocidad fotográfica, características de densidad y características de color, puede resultar preferible una mezcla de los pigmentos particulares para usos específicos. Se puede mejorar algunas características de los pigmentos mediante procedimientos particulares de purificación, procedimientos de recristalización y sensibilización mediante colorantes. Aunque en los precedentes Ejemplos se ha descrito componentes y proporciones específicos, se puede usar con resultados similares otros materiales apropiados como los enumerados más arriba. Además, se puede agregar otros materiales a las composiciones de pigmento para sinergizar, reforzar o modificar en otra manera sus propiedades. Si así fuera conveniente, se puede sensibilizar mediante colorantes las nuevas composiciones de pigmento de la presente invención, o se las puede mezclar con otros materiales fotosensibles, tanto orgánicos como inorgánicos. Los entendidos en esta materia podrán imaginar otras modificaciones y ramificaciones de la presente invención después de la lectura de la presente descripción.

15

20

25

30



1 Se las debe considerar como incluidas dentro del alcance de la invención.

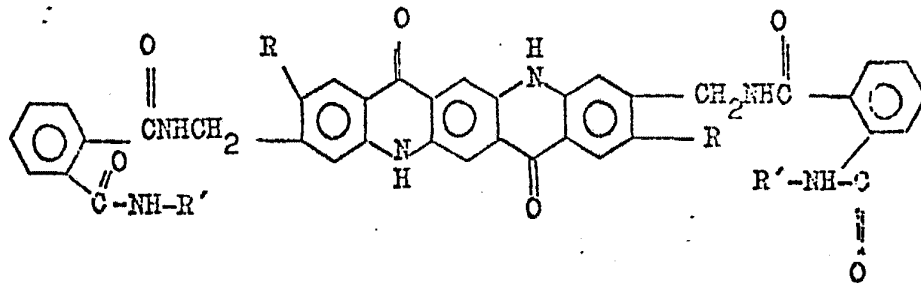
En resumen, la patente de invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar pigmentos de quinacridona que tienen la fórmula:

10

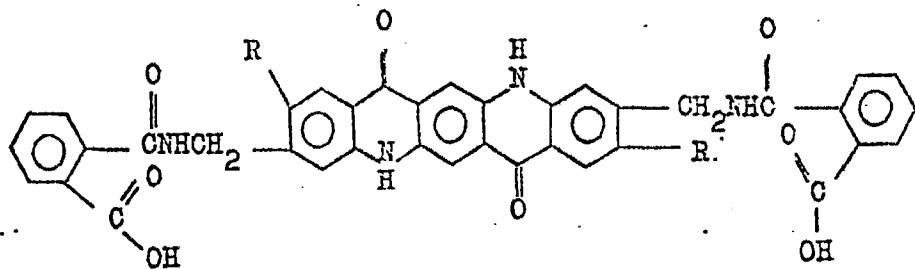


15

donde se elige R del grupo que consiste en CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, un halógeno, y mezclas de los mismos, y en que se elige R' del grupo que consiste en un grupo aromático, un grupo heterocíclico, uno alicíclico, un grupo alifático, y mezclas de los mismos, caracterizado porque comprende

a) poner en suspensión un compuesto de fórmula

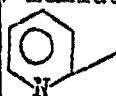
20



25

donde se elige R del grupo que consiste en CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, un halógeno, y mezclas de los mismos en dimetilformamida (b) agregar SOCl₂ a la suspensión; (c) agregar

30

 NH₂ en dimetil formamida a la mezcla precedente; (d) someter a reflujo durante aproximadamente 1 hora (e) verter

370719




1

la mezcla sobre hielo y separar por filtración el producto final.

5

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que se elige R del grupo que consiste en CH_3 , C_2H_5 , y mezclas de los mismos.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que R' es .

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

10

UN METODO PARA PREPARAR PIGMENTOS DE QUINACRIDONA.

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

15

Madrid, 21 de agosto 1.969

BERNARDO UNGRIA

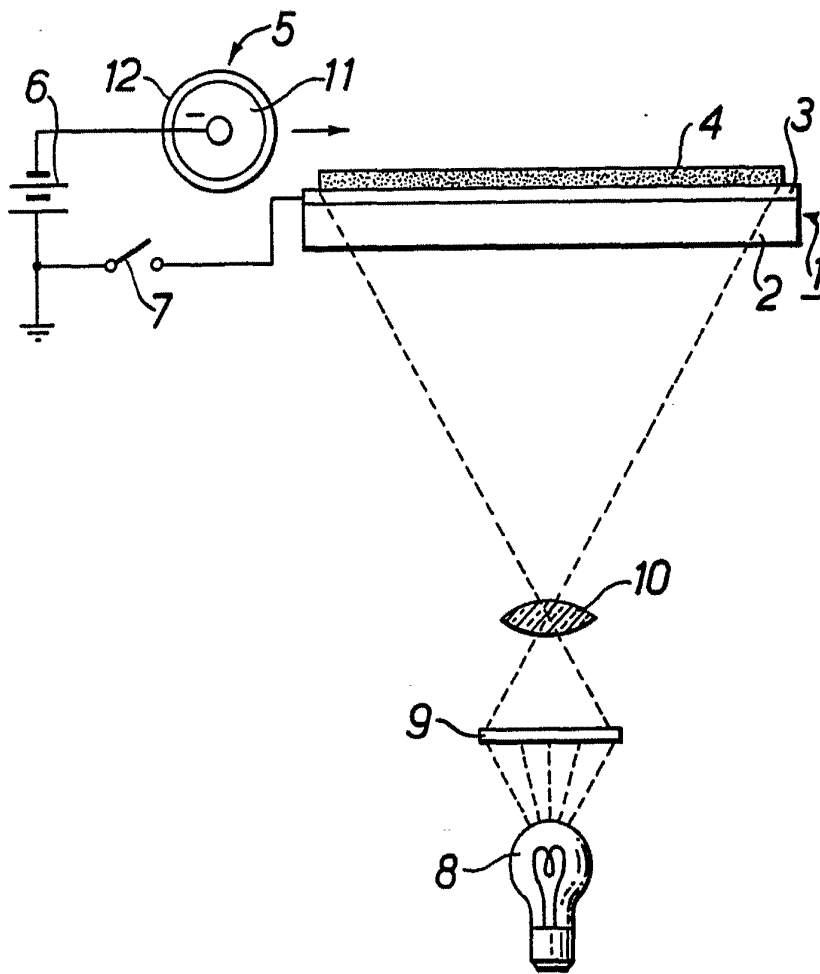
P. P.

20

25

30

370719



ESCALA VARIABLE
MADRID, 21 DE Agosto DE 1969
BERNARDO UNGRÍA
P. P.