

443684

P.- 61.983

PMD 74-245 Spain
HK/MC
DISPERSION FOR
APPLYING PARTICLES"

ENCLOSURE G03G // G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO ELECTROFOTOGRAFICO"

La invención se refiere a una dispersión para proporcionar electrofotográficamente partículas sólidas sobre superficies, cuya dispersión contiene, además de las partículas sólidas, un agente de dispersión, no polar, un compuesto macromolecular no ionógeno que es soluble en el agente de dispersión, y una sustancia que controla la carga de las partículas sólidas.

Tales dispersiones son usadas como reveladores líquidos o viradores líquidos en métodos de reproducción electrofotográficos, en que tiene lugar una deposición selectiva de las partículas dispersas, sobre un substrato. Por ejemplo pueden proporcionarse sobre una hoja, tal como papel, imágenes o diseños visibles. El campo de aplicación más importante de tales dispersiones, es la reproducción electrofotográfica por medio de máquinas de multiplicación.

Es conocido, además, recubrir pantallas de imagen de tubos de imagen de televisión en color, con materiales luminiscentes, mediante un método electrofotográfico (Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.475.169). Para tal propósito el interior de la pantalla de imagen está provista de una capa conductora y sobre ella se aplica una capa orgánica fotoconductora. La capa fotoconductora se carga por medio de una descarga en corona, se descarga a través de un retículo o "mascará" según el diseño de un dibujo, y después se revela con una dispersión que contiene partículas sólidas de un material luminiscente. Para tal propósito, los materiales luminiscentes deben poseer carga eléctrica. Bajo la influencia de un

campo eléctrico, dicha carga produce un transporte hacia la pantalla. Según sea la polaridad de la carga en corona y la carga de los materiales luminiscentes, las partículas se depositan o bien en los lugares relativamente cargados o en los lugares sin carga. La capa conductora y la capa fotoconductora se separan, finalmente, por calentamiento, sinteri-
zándose conjunta y simultáneamente las capas luminiscentes.

Las publicaciones de las solicitudes de Patentes Alemanas 1.928.817 y 1.966.674 describen una dispersión del tipo mencionado en el preámbulo que puede ser usada con propósitos electrofotográficos generales, así como también para recubrir pantallas luminiscentes de tubos de imagen de televisión en color con materiales luminiscentes, cuyo agente de dispersión apolar, tiene una conductividad intrínseca inferior a $10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Como sustancias que controlan la carga de las partículas sólidas se mencionan en la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.114.773, entre otras, sales de cromo de ácidos 3,5-dialcoholisalicílico en los que el grupo alcoholilo puede contener hasta 18 átomos de carbono, y sales de cromo del ácido dialcoholil-g-resorcínico que poseen los mismos grupos alcoholilo. Para el mismo propósito sirven los "jabones" de cromo de linoleatos, naftenatos, resinatos, palmitatos, estearatos y semejantes, conforme a la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 1.930.783 y el cloruro de cromo estearilato ("Quilon S") según la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.417.019.

En la práctica, los sistemas viradores líquidos siempre están constituidos por un gran número de componentes. La publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.114.773 trata del problema de que los diversos constituyentes de un sistema de virador líquido se consume en diferentes grados. Cuando mayor es el número de componentes presente en el sistema, más difícil es el problema del agotamiento preferente y la renovación correspondiente. En la práctica no es sencillo reponer los diversos componentes en las diversas cantidades y a las velocidades diversas en que se consumen. Conforme a la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.114.773 una solución a este problema consiste en que la dispersión comprenda una sustancia anfipática definida con mayor detalle en dicha Solicitud de Patente y que comprende grupos solvatados y no solvatados en el sistema de disolventes.

Hay que advertir que las ales de cromo antes mencionadas, indicadas en la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.114.773 no están consideradas entre estas sustancias anfipáticas, sino entre las sustancias usadas convencionalmente para influir en la carga. Las sustancias anfipáticas según la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.114.773, son sistemas de contacto trifuncional, construidos de modo bastante complicado, cuya fabricación es por consiguiente compleja.

Es el objeto de la invención proporcionar una dispersión para aplicar partículas sólidas sobre superficies, me-

diante un método electrofotográfico, cuya dispersión tiene una composición que es tan sencilla como es posible.

Según la invención se consigue ésto con una dispersión del tipo mencionado en el preámbulo, que se caracteriza porque comprende, como única sustancia que controla la carga, una sal de aluminio (III) o una sal de cromo (III) de fórmula $Al(AN)_n(OH)_{3-n}$ ó $Cr(AN)_n(OH)_{3-n}$, donde $n = 1, 2$ ó 3 y, preferiblemente, $n = 1$ ó 2 , y AN es el resto ácido de un ácido antranílico, posiblemente sustituido en el núcleo bencénico, y el grupo amino del cual está acilado con un ácido graso que contiene de 6 a 20 átomos de carbono.

El establecimiento de una fórmula estructural exacta no puede considerarse que sea limitativo. Es sabido que compuestos tales y semejantes forman asociados con un número de monómeros diferente a los que, si se desea, puede añadirse agua también. Por tanto es muy posible que dichos compuestos se encuentren presentes en la dispersión en una forma que no corresponde exactamente a cualquiera de las dos fórmulas estequiométricas anteriormente indicadas. Dichas fórmulas solo deben ser consideradas como números aproximados de proporciones.

Como sustituyentes en el núcleo bencénico han de ser considerados los grupos : halógeno, arilo, alcoholo, aralcoholo, nitro, y además los grupos amino, o-alcoholo, o-arilo, o-aralcoholo, hidroxilo y/o éster.

Se obtienen resultados muy favorables cuando el grupo amino del ácido antranílico se acila con un grupo estearoilo. Asimismo pueden ser conseguidos resultados muy favorables con un grupo lauroilo como sustituyente. Hablando en términos generales, el sustituyente debe ser escogido de modo que las correspondientes sales de aluminio (III) o sales de cromo (III), sean solubles en medios no polares.

5

Las sales de aluminio (III) o las sales de cromo (III) se añaden preferiblemente a la dispersión de acuerdo con la invención, en cantidades de 10^{-3} a 10^{-1} g calculadas sobre 100 g de sólido.

10

Las sales de cromo (III) de ácidos aminobenzóico, posiblemente sustituidos en el núcleo por grupos alcoholilo de baja magnitud molecular, halógeno, nitro y/o hidroxilo, en particular el ácido antranílico cuyo grupo amino está acilado con un ácido graso que contiene de 13 a 19 átomos de carbono, son conocidas por sí mismas, según la publicación de la Solicitud de Patente Alemana 2.116.556, en la que se describe el uso de tales sales de cromo (III) para hacer antiestáticos hidrocarburos. Sin embargo, en los ejemplos de dicha Solicitud de Patente, se describen sólo el tris-estearoilantranilato de cromo y el tris-oleilantranilato de cromo.

15

20

Como ya se ha indicado en el prámbulo, la dispersión según la invención comprende compuestos macromoleculares no ionógenos. Dicha adición es necesaria, como regla,

25

para fijar las partículas depositadas. En casos excepcionales, por ejemplo cuando: (1) las partículas sólidas tienen ya una fuerza de cohesión más robusta sobre la base de su estructura química, o (2) cuando el fijado que sigue al revelado se lleva a cabo en una etapa separada, es posible omitir los compuestos macromoleculares no iónicos.

Con la elección adecuada de los compuestos macromoleculares no iónicos, por ejemplo, con respecto a la cantidad de sus grupos polares y no polares, puede influirse favorablemente sobre las propiedades eléctricas de la dispersión. Como compuestos macromoleculares no iónicos se usan, por ejemplo, ésteres de ácido polimetacrílico, ésteres de ácido poliacrílico, polialcoholestirenos, ésteres polivinilalcohólicos, así como copolímeros de metacrilatos con amidas y aminas cíclicas, respectivamente, con vinilpiridinas y estireno, así como también copolímeros de butadieno y estireno. En estos compuestos, el número de carbonos de los grupos alifáticos y la proporción entre los monómeros (con butadieno-estireno), respectivamente, deben ser escogidos y ajustados, respectivamente, con vistas a la solubilidad. Por ejemplo, son muy adecuados los polimetacrilatos cuyos componentes éster contienen entre 6 y 20 átomos de carbono. El peso molecular de estos compuestos puede estar comprendido entre 100.000 y 1.500.000. Además, son recomendados los copolímeros de vinilpiridinas con metacrilatos, cuyos componentes éster

5 contienen entre 6 y 20 átomos de carbono. Son usados en particular, ésteres lauril-estearílicos de ácido polimetacrílico, por ejemplo ésteres vendidos por la firma RÖhm G.m.b.H. como "Viscoplex SV 31", o copolímeros de 4-vinilpiridina con metacrilato de laurilo y estearilo.

Con los compuestos que forman iones, propuestos según la invención, pueden ser preparadas dispersiones sencillas de partículas, con lo que se obtiene una separación de partículas muy buena.

10 También pueden ser separadas con facilidad partículas mayores con esta sustancia que forma iones. Esto surge del hecho de que las sales de aluminio (III) o las sales de cromo (III) usadas conforme a la invención, proporcionan ya
15 solas una carga elevada de las partículas, mientras que otras adiciones habituales sólo alcanzan dicha carga elevada en combinación con ulteriores adiciones iónicas o polímeras.

La gran ventaja de la invención es que con dichos compuestos que forman iones pueden ser preparadas dispersiones, lo que hace posible de un modo sencillo la recirculación
20 de la dispersión usada. Para la recirculación, la dispersión puede ser dotada de la composición deseada de nuevo, mediante la adición de sólo tres sustancias, a saber, pigmento, compuesto que forma iones, y compuesto macromolecular.

Otra ventaja más es que se obtiene también una carga
25 eléctrica suficientemente elevada, con partículas relativa-

mente grandes, como se usan, por ejemplo, en la producción electroforética de la matriz negra en el tubo de imagen en color. Esto da lugar a un comportamiento electroforético de las suspensiones (véase ejemplo 2).

5

La invención se usa de un modo particularmente ventajoso, en combinación con materias colorante de fenazina y pigmentos que tienen un amplio espectro de tamaño de grano, por ejemplo Echtschwarz 303 T, un pigmento inorgánico negro a base de óxido de hierro, comercializado por Bayer A.G., y tipos de hollín de llama.

10

La invención será descrita ahora con mayor detalle con referencia a algunos ejemplos.

Ejemplo 1.

15

Los ácidos N-acilantranílicos usados fueron preparados haciendo reaccionar cantidades equimolares de ácido antranílico y cloruro de acilo en piridina. Después de un corto tratamiento térmico la mezcla de reacción se enfrió y se puso en agua helada. El precipitado resultante se recogió, se lavó con agua y se recristalizó en acetonitrilo.

20

Los N-acilantranilatos de cromo (III) fueron preparados en una solución metanólica de ácido N-acilantranílico y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en las proporciones deseadas, mientras se añadía CH_3ONa disuelto en metanol. El precipitado resultante

25

se separó del metanol por vertido, se lavó varias veces con metanol y se disolvió de nuevo en tolueno o cloroformo o tetrahidrofuranó. La solución se filtró y se evaporó hasta sequedad. La composición se fijó mediante la determinación

5

Para la preparación de las dispersiones es eficaz preparar soluciones de partida con una concentración dada. Como disolventes pueden ser usados, por ejemplo: tolueno, xileno, benceno, etanol, propanol, butanol, y otros alcoholes,

10

dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina, acetonitrilo, cloroformo y otros hidrocarburos halogenados. Los disolventes pueden contener también pequeñas cantidades de agua.

Las cantidades de los diversos componentes en las dispersiones líquidas pueden variar dentro de amplios límites. Por consiguiente, las cantidades citadas se proporcionan sólo a título de ejemplo y cualquier persona experta en la técnica puede determinar sencillamente las cantidades óptimas para una aplicación dada.

15

20

Ejemplo 2.

1 g de hollín Printex 30 (Degussa), 9 g de Helio-
eichtschwarz (negro de anilina (Bayer)), 2×10^{-4} g de Cr(AN-17)
(OH)₂(AN-17 = resto ácido del ácido N-estearoilantranílico),

25

10 g de Plexisol D 592 (poliacrilato de baja viscosidad que

5 tiene un peso molecular bajo, en bencina, de Röh m G.m.b.H.,
Darmstadt) y 40 g de Sangajol (petróleo de ensayo de la
Deutsche Shell Chemie), se muelen en un molino de bolas du-
rante 16 horas. El concentrado se diluye gota a gota a 1000
g con una mezcla de Sangajol y Shellsol T (hidrocarburos ali-
fáticos puros de la Deutsche Shell Chemie) en la proporción
de 1:3. La masa del concentrado que se diluye se dirige, en
si misma, a la concentración de pigmento deseada. Se obtie-
ne un revelador de hollín de humo cargado, estable, que fue
10 ensayado en una máquina copiadora profesional. La copia re-
sultante tenía un pequeño fondo. La fijación y el contraste
eran buenos.

Ejemplo 3.

15

1 g de Echtschwarz 303 T (Bayer), 2×10^{-4} g de
Cr(AN-17)(OH)₂ y 0,15 g de copolímero de 4-vinilpiridina-
-lauril-estearil metacrilato, se dispersan en 300 ml de Shell-
sol TD por medio de un tratamiento ultrasónico. Se obtiene
20 una deposición electroforética muy uniforme con estas disper-
siones, a pesar del gran tamaño de partícula. Este revelador
negro cargado y estable, puede ser usado, por ejemplo, para
fabricar matrices de TV.

25

Ejemplo 4.

Se acila 1 mol de nigrosina base TD (BASF) con 1 mol de cloruro de acrilóilo. Se muelen 6 g del producto de reacción en un molino de bolas durante 16 horas con $5 \cdot 10^{-3}$ g de $\text{Cr}(\text{AN-17})(\text{OH})_2$, 3g de sustancia auxiliar 5669 (solución de un polimetacrilato nitrogenado en aceite mineral, de Röhm G.m.b.H) y 30 g de Sangajol. Para la dilución y ensayo véase el Ejemplo 2.

Más adelante se proporcionan algunos ejemplos según la invención, para dispersiones fosforadas. Tales dispersiones son adecuadas para la fabricación de tubos de imagen en color, como se describe con mayor detalle en el preámbulo.

Ejemplo 5.

1,5 g de ZnCdS activado (una sustancia luminiscente verde), $2 \cdot 10^{-4}$ g de $\text{Cr}(\text{AN-17})_2\text{OH}(\text{AN-17}) =$ resto ácido del ácido N-estearoilantranílico), 0,075 g de copolímero de 4-vinilpiridina-lauril-estearilmetacrilato y 300 ml de Shellsol TD, se muelen en un molino de bolas durante 30 minutos. Se obtiene una deposición muy buena de material luminiscente.

Ejemplo 6.

Se dispersan por medio de un tratamiento ultrasónico de algunos minutos 1,5 g de ZnCdS activado (véase ejemplo 5), 0,075 g de copolímero (véase ejemplo 5), $2 \cdot 10^{-4}$ g de $\text{Cr}(\text{AN-11})_2\text{OH}$ (AN-11 = resto ácido del ácido N-lauroilantranílico), y 300 ml de Shellsol TD. Después del tratamiento ultrasónico pueden depositarse con estas dispersiones, electroforéticamente líneas de material luminiscente.

Ejemplo 7.

Se dispersan por medio de un tratamiento ultrasónico 1,5 g de ZnCdS activado (véase ejemplo 5), 0,075 g de copolímero (véase el ejemplo 5), $2 \cdot 10^{-4}$ de $\text{Al}(\text{AN-17})_3$ (AN-17: véase ejemplo 2) y 300 ml de Shellsol TD. Pueden depositarse electroforéticamente con estas suspensiones líneas de material luminiscente.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 21 de Diciembre de 1974, bajo el número P 24 60 763.4, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento electrofotográfico para aplicar partículas sólidas sobre un sustrato aislante que lleva una capa superior fotoconductor y debajo de ella una capa conductora, que comprende producir una carga eléctrica sobre la capa superior fotoconductor, exponer como imagen dicha capa superior, con lo cual se seca dicha carga de las partes expuestas, dando como resultado una imagen de carga latente que corresponde con la exposición, y revelar dicha imagen latente con una dispersión de partículas sólidas, que contiene además de dichas partículas sólidas un agente de dispersión no polar, un compuesto macromolecular no iónico que es soluble en el agente de dispersión, y en una sustancia que controla la carga de las partículas sólidas

das consistente en una sal de aluminio (III) o una sal de cromo (III) de fórmula $Al(AN)_n(OH)_{3-n}$ ó $Cr(AN)_n(OH)_{3-n}$, en donde $n = 1, 2$ ó 3 , y AN es el resto ácido de un ácido antranílico posiblemente sustituido en el núcleo ben

5 cénico, y el grupo amino del cual está acilado con un ácido graso que contiene de 6 a 20 átomos de carbono.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la fórmula $n = 1$ ó 2 .

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el ácido antranílico acilado está sustituido en el núcleo por grupos halógeno, arilo, alcoholo, aralcoholo, nitro, y además, por grupos amino, o-alcoholo, o-arilo, o-aralcoholo, hidroxilo y/o éster.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque el grupo amino del ácido antranílico posiblemente sustituido, está acilado con un grupo estearoilo.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª ó 4ª, caracterizado porque el grupo amino del ácido antranílico posiblemente sustituido, está acilado con un grupo lauroilo.

6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, 4ª ó 5ª, caracterizado porque el grupo amino del ácido antranílico posiblemente sustituido es-

tá acilado con un grupo oleilo.

5 7ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la dispersión contiene las sales de aluminio (III) o las sales de cromo (III) en cantidades de 10^{-3} a 10^{-1} g calculadas sobre 100 g de sólido.

10 8ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la dispersión contiene como compuesto macromolecular no iónico polimetacrilatos, cuyos componentes éster contienen entre 6 y 20 átomos de carbono.

15 9ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la dispersión contiene como compuesto no iónico, copolímeros de vinilpiridinas, cuyos componentes éster contienen entre 6 y 20 átomos de carbono..

20 10ª.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la dispersión contiene como partículas sólidas, sustancias luminescentes como las que se usan para la fabricación de tubos de imagen de televisión en color.

11ª.- Un procedimiento electrofotográfico.

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

25

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

Madrid, 12 FEB. 1976.

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

31-1-76
CMA/JAR.

- 17 -