

341668



**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Armonk, Nueva York, Estados Unidos de  
.. América

por: " UN PROCEDIMIENTO ELECTROFOTOGRAFICO (Clase Interna-  
cional G03c)



La presente invención se refiere a fotoconductores y más especialmente, a composiciones orgánicas fotocun- ductivas y a su empleo en procedimientos electrofotográ- ficos.

5           En el método xerográfico de la electrofotografía, se aplica una carga electrostática uniforme a una super- ficie fotoconductiva, y la superficie se expone a conti- nuación a un diseño de distribución de luz, para impre- sionarla. Las áreas expuestas o impresionadas se hacen  
10           entonces conductivas, y proporcionan un camino conducti- vo de descarga para la carga electrostática, con lo cual dejan un diseño de distribución de cargas electrostáticas en la superficie fotoconductiva. Este diseño de distribu- ción de cargas, a continuación se revela o hace visible  
15           por medio de uno de los métodos usuales, tales como el de pasar en cascada partículas electroscópicas de un virador por la superficie fotoconductiva.

          En años recientes ha habido un interés creciente en el empleo de fotoconductores orgánicos con fines elec- trofotográficos. Esto es porque los fotoconductores or- gánicos son fáciles de preparar en formas de placas foto- conductivas a bajo coste, y tienen la ventaja de su fle- xibilidad mecánica, de modo que pueden usarse en la con- figuración de bandas sin fin. Ahora bien, aunque los fo- toconductores orgánicos tienen estas características deseables, también tienen características inconvenientes o no deseables. Por ejemplo, esencialmente la totalidad  
25           de los fotoconductores orgánicos absorben luz, principal- mente en la región ultravioleta del espectro. A causa de  
30           esto, los fotoconductores no son sensibles a los colores

341668



de las longitudes de onda más largas, no siendo posible em-  
plear manantiales de luz visible de tipo económico. Para  
superar estas desventajas, se añaden a los fotoconductor-  
res orgánicos unos sensibilizadores para con los tintes,  
5 que desplacen su absorción a la región visible del espec-  
tro. Ahora bien, la adición de estos sensibilizadores  
de tinte tiene además la desventaja de que los sensibiliza-  
dores no son estables, y palidecen o se descoloran con  
relativa rapidez al usarlos, de modo que los fotoconductor-  
10 res pierden su sensibilidad en la región visible.

Otra característica indeseable reside en la poca sen-  
sibilidad o velocidad de exposición de los fotoconductores  
orgánicos. Se han efectuado intentos para aumentar la sen-  
sibilidad de los fotoconductores orgánicos tales como el  
15 polivinilcarbazol, mediante la incorporación de activado-  
res o aceptores de electrones, tal como se revela en la  
patente de EE.UU. N<sup>o</sup>. 3.037.861, que da como preferible  
la proporción de 1% a 2% en peso de activador respecto al  
polivinilcarbazol. Ahora, bien aun con la adición de un  
20 activador, "la sensibilidad o velocidad de exposición de  
la composición fotoconductiva de polivinilcarbazol sigue  
siendo por lo menos 14 veces más lenta, según el activador  
particular seleccionado, que la velocidad de exposición del  
selenio en el modo o método xerográfico. Es más, una paten-  
25 te británica sucesiva N<sup>o</sup>. 990.368, declara que la propor-  
ción del activador debe limitarse a menos de 100 moles de  
activador por cada 1000 moles del fotoconductor (16,3%  
en peso), porque, según dice, una mayor cantidad de activa-  
dor da lugar a que la conductividad de oscuro resulte dema-  
30 siado alta, y la composición fotocnuctiva, deje de aceptar

21-8-67-

341668



una carga electrostática suficiente para resultar útil en electrofotografía.

5 A causa de la combinación de falta de estabilidad y poca sensibilidad, las composiciones orgánicas fotocon-  
ductivas vienen siendo competitivamente inadecuadas para  
su uso en una copiadora xerográfica óptica de gran velo-  
10 cidad, en la que el fotoconductor se vuelve a usar miles de veces. Es decir, las composiciones orgánicas fotocon-  
ductivas ya conocidas no resisten favorablemente la compa-  
ración en cuanto a sensibilidad o la velocidad de exposi-  
ción y la estabilidad, con el selenio comercial que en la  
actualidad se está utilizando en las copadoras xerográ-  
15 ficas. Para poder competir con el selenio, una composición orgánica fotocon-  
ductiva ha de tener una sensibilidad o  
velocidad de exposición no menor que la mitad el doble  
de lenta de la velocidad de exposición del selenio.

Se ha descubierto ahora que las composiciones orgá-  
nicas fotoconductoras que comprenden aproximadamente de  
20 0,49 a 1,23 moles de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona por mole  
de unidad monomérica de un compuesto de vinilcarbazol po-  
limerizado, no sólo tiene una conductividad de oscuro lo  
bastante baja para resultar más que adecuada para la  
electrofotografía, sino que poseen una sensibilidad apre-  
25 ciablemente reforzada, absorben la luz en la región visi-  
ble del espectro de tal modo que no es necesaria la adi-  
ción de sensibilizadores de tinte, y tienen buena estabi-  
lidad química. Concretamente, estas composiciones son por  
lo menos 14 veces más rápidas que las de polivinilcarba-  
zol que contienen de 1% a 2% de un activador, y son igua-  
30 les o mejores que el selenio en cuanto a sensibilidad o ve-

341668



locidad de exposición según la fuente luminosa empleada para la exposición.

5 El resumen de la invención que antecede así como las otras características y ventajas de la misma, se irán desprendiendo de la siguiente descripción pormenorizada de las formas preferidas de ejecución de la misma, tomadas en relación con los dibujos adjuntos en los cuales:

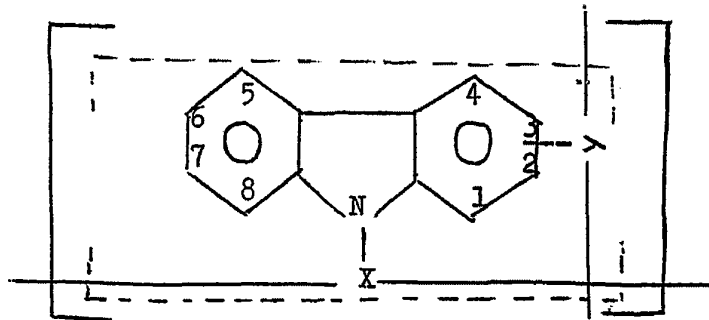
10 - la figura 1 es una gráfica que muestra el espectro de absorción del poli-N-vinilcarbazol, el espectro de absorción de la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, y el espectro de absorción de una composición fotoconduktiva de poli-N-vinilcarbazol y 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, en la relación de un mol de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona por cada mol de unidad monomérica de N-vinilcarbazol;

15 - la figura 2 es una gráfica semilogarítmica en la que se representa la sensibilidad en función de la concentración e, gramos de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona por cada 100 gramos de poli-N-vinilcarbazol; y

20 - la figura 3 es una gráfica semilogarítmica que representa la aceptación de carga en función de la concentración e, gramos de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona por cada 100 gramos de poli-N-vinilcarbazol.

25 Los compuestos polimerizados de vinilcarbazol adecuados para uso de la presente invención son el poli-N-vinilcarbazol y los polivinil-N-alcoholcarbazoles inferiores. Tales compuestos tienen la fórmula estructural siguiente:

341668



en la que X se selecciona de entre el grupo que consta de vinilo y alcoholo inferior; y en la que Y es vinilo solamente, cuando X es alcoholo inferior. (La numeración indicada más arriba está basada en las reglas definitivas para la nomenclatura de los compuestos JACS 82 orgánicos 5545-5574, 5568 (1960) de la Union Internacional de Química pura y aplicada). Son ejemplos de polivinil-N-alcoholcarbazoles interiores los siguientes: poli-2-vinil-N-metil-carbazol, poli-3-vinil-N-etilcarbazol, poli-2-vinil-N-etilcarbazol, poli-3-vinil-N-metilcarbazol, poli-3-vinil-N-isorpropilcarbazol, poli-2-vinil-N-butilcarbazol, poli-3-vinil-N-butilcarbazol, poli-2-vinil-N-pentilcarbazol, poli-3-vinil-N-pentilcarbazol, poli-2-vinil-N-hexilcarbazol, poli-3-vinil-N-hexilcarbazol, poli-2-vinil-N-heptilcarbazol y poli-3-vinil-N-heptilcarbazol. También pueden usarse mezclas y copolimeros de los compuestos de vinilcarbazol polimerizados.

341668



El poli-N-vinilcarbazol, que es el polímero preferido, es un producto de polimerización de adición de N-vinilcarbazol, y puede obtenerse comercialmente de la Badische Anilin-und Sodafabrik A.G. de Ludwigshafen/Rhein bajo la denominación registrada de "Luvican". Un método de producir poli-N-vinilcarbazol es el descrito en la patente de EE.UU. N<sup>o</sup>.2.072.465. Este polímero es una sustancia incolora y un revestimiento de 6 micras del mismo tiene un espectro de absorción según la línea 1, fig. 1. Su uso como fotoconductor se describe en la patente de EE.UU. N<sup>o</sup>.3.037,861, que dice que cuando se expone a la luz ultravioleta una capa de poli-N-vinilcarbazol electrostáticamente cargada, se hace conductiva disipándose la carga que haya en el área de incidencia de la luz.

La preparación, y uso como fotoconductores en electrofotografía, de la mayoría de los polímeros de vinil-N-alcoholcarbazol inferior se describe en la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 3.232.755. Como allí se describe, el poli-2-vinil-N-metilcarbazol se prepara calentando juntas 5 partes en peso de N-metilcarbazolil-(2)-metilcarbinol y 0,3 parte en peso de bisulfato de potasio durante 2 horas a 170°C y bajo una presión reducida de 10\_2 torr. El compuesto de polivinilo así obtenido se disuelve en cloruro de metileno y se vuelve a precipitar mediante la adición de éter de petróleo a la solución. Se obtiene así un producto puro incoloro. El N-metilcarbazolil-(2)-metilcarbinol de 78°C de punto de fusión) se obtiene reduciendo catalíticamente el 2-acetil-N-metilcarbazol bajo una presión de exceso de hidrógeno de 100 atmósferas efectivas o menométricas, utilizando níquel de Raney como catalizador. Análogamente

341668



28 M

al compuesto metílico recién descrito se prepara el poli-  
2-vinil-N-etilcarbazol. El compuesto polimérico se puri-  
fica disolviéndose en benceno y pasando la solución gota  
a gota a metanol. Este producto de polimerización es tam-  
5 bién incoloro. El poli-3-vinil-N-metilcarbazol y el poli-  
3-vinil-N-etilcarbazol se preparan análogamente. El N-  
etilcarbazolil-(3)-metil-carbinol (de 75°C de punto de  
fusión) necesario para la preparación del poli-3-vinil-  
N-etilcarbazol se prepara de manera sencilla, reduciendo  
10 3-acetil-N-etilcarbazol (de 114-115°C de punto de fusión;  
por medio de borohidruro de sodio. El 3-acetil-N-etilcar-  
bazol se prepara, de manera ya conocida, por etilación  
es de 3-acetilcarbazol con sulfato de dietilo. Como alter-  
nativa, el N-etilcarbazolil-(3)-metil-carbinol puede pre-  
15 pararse por medio de una reacción de Grignard. A este fin,  
se pone en reacción el N-etilcarbazol-3-aldehído, de mane-  
ra ya conocida, con yoduro de metilo-magnesio. El poli-  
3-vinil-N-isopropilcarbazol se prepara poniendo en rea-  
cción. 23,7 partes en peso de N-isopropilcarbazol-3-alde-  
20 hído con el compuesto de Grignard obtenido a base de 2,7  
partes en peso de magnesio y 17,1 partes en peso de yoduro  
de metilo, disueltas en la mezcla de éter y benceno. El  
carbinol intermedio que se forma suelta agua durante  
esta reacción y se polimeriza. El producto crudo se di-  
25 suelve en benceno y se vuelve a precipitar, en forma de  
producto incoloro, mediante adición de metanol a la solu-  
ción en benceno. El N-isopropilcarbazol-3-aldehído (de  
114°C) de punto de fusión usado como material de partida  
se obtiene por formilación de N-isopropilcarbazol por me-  
30 dio de N-metilformanilida y oxiclururo fosforoso. El N-  
isopropilcarbazol (de 122°C) de punto de fusión) se obtiene

21-8-67

341668



28

poniendo en reacción carbazol-potasio con bromuro de isopropilo. (Se cree más adecuado denominar 3-vinilo a los compuestos de 2-vinilo arriba indicados, así como denominar 2-vinilo a los compuestos de 3-vinilo arriba indicados). Los polímeros de N-butilo, N-pentilo, N-hexilo, y N-heptilo 2-vinilo y 3-vinilcarbazol se preparan por métodos análogos a los indicados en lo que antecede.

Como sustancia activadora aceptadora de electrones para los compuestos de vinilcarbazol polimerizados sirve la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, que es un compuesto cristalino amarillo obtenible comercialmente bajo distintas denominaciones de un número de empresas químicas (por ejemplo, la Eastman Kodak), y puede prepararse por el método descrito en Organic Synthesis, Coll. Vol. III, pág. 837. Una solución de este compuesto, comparable en concentración a una capa de revestimiento de 6 micras, tiene un espectro de absorción según la línea 2 (fig. 1). El uso de la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona como activadora o aceptadora de electrones con el poli-N-vinilcarbazol se expone en la patente de EE.UU. N.º. 3.159.483, y con los poli-N-alcoholcarbazoles inferiores se indica en la patente de EE.UU. número 3.232.755. En estas dos patentes, la proporción límite superior del activador queda restringida a 100 moles por cada 1000 moles de fotoconductor.

A los fines de ilustrar el presente invento, la descripción sigue con referencia a las Figs. 1 a 3 se basa en composiciones del presente invento en las cuales el poli-N-vinilcarbazol preferido es el compuesto de vinilcarbazol polimerizado. Como se comprenderá, los resultados obtenidos basándose en estas composiciones que contienen poli-N-vinil-

21-8-67

341668



carbazol serán esencialmente iguales a los obtenidos basándose en composiciones que contengan los polímeros de vinil-N-alcoholcarbazoles inferiores.

5 Como se indica en la fig. 1, la línea 3 de espectro de absorción es de un revestimiento de 6 micras de una composición 1:1 molar (163% en peso) de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona y unidades monoméricas de N-vinilcarbazol de poli-N-vinilcarbazol. Como se observará, las rayas de absorción 1 y 2, de la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona sola y del  
10 N-vinilcarbazol solo, respectivamente, están principalmente en la región ultravioleta, en tanto que el espectro de absorción de una razón o relación 1:1 molar de estos compuestos como se indica por medio de la línea 3, se ha desplazado a la parte visible del espectro electromagnético. Es más, una vez que la razón molar de tal composición  
15 ha alcanzado el valor 0,49:1 (80% en peso), los dos compuestos esencialmente incoloros forman ahora una composición de color pardo oscuro. Así, las composiciones fotoconductoras de la presente invención son muy sensibles  
20 a los colores, lo que permite utilizarlas con fuentes de luz incandescente relativamente económicas, sin necesidad de incorporar tintes a la composición.

Volviendo a la fig. 2, se ilustra en ella una representación semilogarítmica, en términos relativos, del valor  
25 recíproco del tiempo de exposición necesario, con una fuente de luz incandescente, para que la carga negativa del fotoconductor decaiga a la mitad de su carga original, y ello en función de la concentración de revestimientos de 14 micras de espesor de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona en poli-N-vinilcarbazol. Como puede verse, un 1% en peso de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona respecto a la composición de poli-  
30



28

5 N-vinil-carbazol tiene una sensibilidad relativa de 0,8,  
y esta sensibilidad permanece sensiblemente constante has-  
ta llegar a la adición de 5 gramos, o 5% en peso, de 2,4,  
7-trinitro-9-fluorenona. Del 5% al 20% hay un aumento gra-  
dual en la sensibilidad según se va añadiendo la 2,4,7  
-trinitro-9-fluorenona; y a una concentración de 20% en  
10 peso, na sensibilidad relativa es de 4,2. Las sucesivas  
adiciones de este activador hasta un 40% en peso no tienen  
sino un ligero efecto sobre la sensibilidad de la compo-  
sición fotocnductiva, esto es, un aumento de sensibilidad  
relativa de solo 0,4 unidades, hasta llegar a 4,6,.

15 Conforme al presente invento, si la concentración  
de la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona es mayor del 20% en  
peso del compuesto de vinilcarbazon polimerizado, y espe-  
cialmente si tiene una relación molar aproximadamente com-  
prendida entre 0,49 y 1,23 del primer compuesto respecto  
a las unidades monoméricas de este último compuesto, la  
sensibilidad aumenta apreciablemente, de modo que estas  
composiciones son susceptibles de uso en una copiadora  
20 óptica xerográfica de gran velocidad. Por ejemplo, como  
se ilustra en la fig. 2, con una relación de 1:1 molar  
(163% en peso) de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona y unidades  
monoméricas (N-vinilcarbazol) del poli-N-vinilcarbazol  
composición preferida, se ha llegado a 13,5 casi 14, veces  
25 más de sensibilidad que con una composición de un conteni-  
do de 1% a 5% de 2.4.7-trinitro-9-fluorenona. Es más, la  
sensibilidad de la composición de relación 0,49:1 molar  
(80% en peso) es sólo la mitad de la que tiene el selenio,  
y la relación 1:1 molar 163% en peso) es en esencia igual  
30 al selenio en sensibilidad, de modo que resulta competitiva  
con éste. Por encima de una concentración de 200% en peso

**341668**



de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona respecto a la unidad monomérica del compuesto de vinilcarbazol polimerizado, algunas de las composiciones empiezan a hacerse cristalinas.

Además de la mayor sensibilidad lograda mediante la adición de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, a la adaptación de carga cambia también radicalmente al aumentar la concentración. Por ejemplo, la fig. 3 muestra, en representación semilogarítmica, la aceptación de cargas tanto positivas como negativas en función de la concentración de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona en poli-N-vinilcarbazol. Merced a esta representación gráfica se ve que el 1% en peso de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona respecto al poli-N-vinilcarbazol acepta fácilmente las cargas positivas pero solo acepta las negativas en un grado secundario. Es decir, con una capa de composición de 1% de 14 micras de espesor, y utilizando un dispositivo de efecto corona de 7000 voltios, la aceptación de cargas con efecto corona de polaridad positiva es de 750 voltios y sólo de 225 voltios con efecto corona de polaridad negativa. Ahora bien, el aumentar la concentración de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, la aceptación de cargas con efecto de corona positivo decae bruscamente y la aceptación de cargas de efecto corona negativo empieza a aumentar gradualmente, con un punto de cruce alrededor de 10% en peso. Con la concentración de 40% en peso de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, la aceptación de carga de efecto corona positivo ha bajado a 165 voltios, en tanto que la aceptación de cargas de efecto corona negativo ha subido a 495 voltios. El sucesivo aumento, a 80% en peso de la concentración de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona produce un ligero descenso en la aceptación de cargas de efecto corona negativo, y una mayor disminución en la del efecto



corona positivo. Ahora bien a partir de este punto, la  
aceptación de cargas de efecto corona negativo aumenta brus-  
camente hasta un máximo de 765 voltios, al 163% en peso de  
concentración, en tanto que la de efecto corona positivo  
cae ligeramente hasta bajar a 75 voltios. Los revestimien-  
tos de las composiciones fotoconductoras de la presente  
invención se preparan mediante disolución del compuesto  
de vinilcarbazol polimerizado en un disolvente, seguida de  
la adición de 2.4.7-trinitro-9-fluorenona a la solución  
polimérica, y de mezcla de la solución durante unos 30  
minutos. A título de ejemplo, sea da la siguiente formula-  
ción concreta de la composición preferida: 100 gramos de  
solución de polivinilcarbazol al 10% (peso/peso) en tetra-  
hidrofurano; y 16,3 gramos de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona  
añadidos a la solución polimérica. La solución se aplica  
luego como revestimiento sobre un substrato, de preferen-  
cia una placa de aluminio con acabado mate (al chorro de  
arena), utilizando para ello sea un sistema de hoja igua-  
ladora o distribuidora ajustado, por ejemplo a 0,18 mm de  
hueco, sea un método de recubrimiento por contacto o "beso"  
que puede utilizarse con ventaja cuando se deseen recubri-  
mientos amplios. Este último método de recubrir se ejecuta  
con una banda sin fin continua que entra en la solución  
de recubrir de tal modo que se forma un menisco entre la  
superficie de la banda sin fin y la superficie de la solu-  
ción de recubrimiento. El espesor de revestimiento así  
obtenido viene determinado por la concentración de la so-  
lución de recubrir, la velocidad a que se mueve la banda  
sin fin y el número de pasadas por la solución. De prefe-  
rencia, la velocidad de recubrimiento es de aproximada-

341608



mente 61 cm/min. y basta con dos pasadas para dar el espesor de revestimiento preferido, de unas 18 micras.

Si bien el disolvente preferido es el tetrahidrofurano, pueden utilizarse otros disolventes tales como el  
5 1,2-dicloroetano y el clorobenceno; Asimismo, se ha citado el aluminio como substrato preferido a recubrir, pero puede usarse cualquier otro material que satisfaga las necesidades de la electrofotografía: por ejemplo, metal, vidrio,  
10 papel o delgadas láminas de plásticos o resinas electrodinámicas. Son ejemplos de otros substratos utilizables, el cromo, el acero inoxidable, el latón, el cobre, el cuproberilio, el poli(tereftalato de etileno) revestido de una delgada capa de aluminio o de cobre, y el vidrio NESA.

Las composiciones fotoconductoras de la presente invención son útiles en los procedimientos xerográficos usuales, en los que se forma una imagen electrostática sobre un elemento fotoconductor, y se revela luego la imagen electrostática. Es decir, el elemento fotoconductor es electrostáticamente cargado, y expuesto a un diseño de distribución de luz y de oscuro hasta formar una imagen electrostática. A continuación, la imagen electrostática puede ser revelada con un revelador electroscópico usual sobre el elemento fotoconductor, y la imagen revelada transferida luego a papel corriente; o bien, recíprocamente puede transferirse la imagen electrostática a un papel dieléctrico, para luego revelarla con el revelador electroscópico en polvo o líquido. Si así conviene, puede emplearse calor para revelar la imagen electrostática, de modo que se forma una imagen termoplástica. Además, la capa fotoconductoras que  
20 contiene la composición del presente invento puede recubrirse encima con una capa de dieléctrico, para formar el ele-

341668



5           mento fotoconductorivo . Asimismo, las etapas de carga electrostática y exposición pueden llevarse a cabo simultaneamente como se hace en el procedimiento descrito en la patente de E.E.UU. Nº 3.124.456. Es más, si bien, la composición fotoconductoriva de la presente invención es altamente útil con exposición óptica, estas composiciones pueden exponerse también mediante el procedimiento usual de copia por contacto.

10           La invención se seguirá ilustrando con referencia a los ejemplos específicos que se dan a continuación, en los que la sensibilidad o velocidad de exposición de una composición de 163% en peso de 2-4,7,-trinitro-9-fluorenona respecto al poli-N-vinilcarbazol, de la presente invención, se compara con la sensibilidad o velocidad de exposición del selenio comercial, y de una composición de poli-N-vinilcarbazol que contiene 20% en peso de 2,4,7-trinitro 9-fluorenona. Además, se hace una comparación entre la sensibilidad al color de una composición de 163% de la presente invención, y el selenio comercial. También se da un ensayo de estabilidad de la composición de 163%. Estos ejemplos no se dan con la intención de limitar en modo alguno el presente invento.

Ejemplo I

25           Con fines de comparación, se prepararon por separado dos placas fotoconductorivas, recubriendo dos substratos separados de aluminio de 0,15 mm de espesor con dos revestimientos de composición fotoconductoriva independientes, uno que contenía 20% y el otro 163% de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, en peso, de poli-N-vinilcarbazol. Ambos revestimientos tenían aproximadamente 25 micras de espesor.

30           Con las dos placas preparadas, se utilizó para la

341668



28

exposición una cámara fotográfica Xerox nº. 4, con objetivo Wallensak de 26 cm, f/10, Raptar apocromático, con cuatro lámparas de tungsteno EBR de 375 vatios. El regulador de tiempos de la cámara se ajustó de manera que la  
5 exposición de ambas placas se hiciera durante diez segundos. Las dos placas fueron tratadas en un aparato Xerox modelo D, en el que se cargaron, a un potencial de superficie de -600 voltios, y luego fueron viradas en cascada, con un virador y revelador positivo obtenible comercialmente (de sentido negativo), y las imágenes reveladas fueron transferidas a papel. Para unir por fusión el vibrador al papel, se utilizó un fundidor térmico Xerox, en el cual se calentó cada papel de copia durante unos 20 segundos.

Primero, placa que contenía 163% fue cargada por el  
15 aparato de tratamiento y expuesta durante diez segundos con ajuste de f/32 en la cámara. La imagen electrostática fue revelada en dicho aparato, y la imagen así revelada fue transferida a una hoja de papel de copia, y fundida en el aparato fundidor. La placa se limpió luego con una muñequilla de algodón. Repitiendo este procedimiento, salvo en  
20 el ajuste de  $f$  o de diafragma, se impresionó la placa otras tres veces. Los ajustes de  $f$  o de diafragma para estas tres exposiciones fueron: f/22, f/16 y f/10. Cada paso de descenso de  $f$  aumenta la cantidad de luz aproximadamente en un factor de 2.

Utilizando el mismo procedimiento y equipo, se empleó la placa fotoconductiva que contenía 20% en peso de 2,4,7-trinitro-9-fluorencina, para preparar cuatro copias para la comparación. En cada vez, esta placa fue cargada,  
30 expuesta o impresionada, revelada, pasada la imagen virada



a copia, y limpiada la placa de nuevo, de igual manera que se hizo con la placa de 163%. Las exposiciones, en la preparación de estas cuatro copias, se hicieron con ajustes de  $f$  o de diafragma de  $f/32$ ,  $f/22$ ,  $f/16$  y  $f/10$ .

5

La siguiente tabla describe la calidad de copia obtenida de estas dos placas fotoconductoras:

10

C a l i d a d   d e   c o p i a

Abertura $f$	<u>Placa de 163%</u>		<u>Placa de 20%</u>	
	<u>Imagen</u>	<u>Fondo</u>	<u>Imagen</u>	<u>Fondo</u>
$f/32$	oscura	claro	oscura	denso
$f/22$	oscura	esencial-oscuro mente nin- guno	oscura	mediano
$f/16$	oscura	ninguno	oscura	claro
$f/10$	oscura	ninguno	oscura	ninguno

15

20

La tabla que antecede pone de manifiesto, por comparación la calidad de las copias, que la placa fotoconductoras que contiene 20% de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona necesita una exposición de diez segundos con abertura de  $f/10$ , en tanto que la placa fotoconductoras que contiene 163% de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona necesita con la exposición de diez segundos sólo una abertura de aproximadamente  $f/22$ . Como la cantidad de luz aumenta en un factor de 2, esto demuestra que la placa de 163% es aproximadamente cuatro veces más sensible que la placa de 20%, lo que está de acuerdo con la curva sensitométrica de la fig. 2.

25

30

341668



## Ejemplo II

Para comparar las propiedades sensitométricas de una placa fotoconductiva que contenía 163% de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona en peso de poli-N-vinilcarbazol con las del selenio comercialmente obtenible, en las condiciones de trabajo con máquina, se utilizó un "robot" o dispositivo que comprendía: un puesto de carga con un dispositivo de efecto corona, variable y controlado; un puesto de exposición con una fuente de luz capaz de aceptar tanto un foco de 60 vatios de luz verde de fotocopia, del tipo de abertura como una lámpara fría blanca de 15 vatios, y un objetivo lente Ilex de 15 mm. tipo Ascilloparagón de 7,62 mm. de foco y  $f/1,9$ ; un puesto de fevelado, para virar en cascada; un puesto de transferencia de virador con dispositivo de efecto corona; y un puesto de limpiar que comprendía una broncha de pelo muy fino (piel) girando a 1000 rpm. Excepto en la de fundir o pasar el virador al papel mediante el uso de un aparato fundidor térmico Xerox, todas las etapas del procedimiento xerográfico se realizaron automáticamente en el "robot". Primero se montó un tambor de selenio comercialmente obtenible, en un árbol giratorio del "robot" colocado de modo que todos los puestos estaban dispuestos en sucesión en torno a la periferia del tambor. El tambor se hizo girar hasta ponerlo en la posición de carga, y fué cargado electrostáticamente haciendose variar el potencial en el dispositivo de efecto corona de tal modo que el potencial de la superficie del tambor de selenio fuera de 800 voltios. Usando la lámpara verde de fotocopia arriba citada, el tambor de selenio cargado fue expuesto, con el objetivo ajustado a  $f/2,8$  mientras pasaba por el



5 puesto de exposición a la velocidad de 6,1 metros lineales por minuto. En el puesto de revelar, se pasó en cascada, por la imagen electrostática un revelador y virador negativo (de sentido positivo) comercialmente obtenible, para  
10 revelar la imagen. Tras de transferirse a papel la imagen virada en el puesto de transferencia utilizando el dispositivo de efecto corona por el dorso del papel a un potencial de alrededor de 7000 voltios, el tambor 1 fue limpiado por la brocha de pelo en el puesto de limpieza, quedando  
15 dispuesto para la operación de copia siguiente. Se hicieron cinco copias más, con el objetivo ajustado a  $f/4$ ,  $f/5,6$ ,  $f/8$ ,  $f/11$  y  $f/16$ , siendo las mismas las demás condiciones.

15 A continuación se quitó la lámpara verde de fotocopia y se sustituyó por la blanca fría arriba citada. Se prepararon seis copias sobre el tambor de selenio, utilizando el mismo procedimiento arriba descrito, salvo en 1 que los ajustes de objetivo empezaron con  $f/1,9$  y terminaron con  $f/11$ . Es decir, se utilizaron los ajustes de objetivo  
20 de  $f/1,9$ ,  $f/2,8$ ,  $f/4$ ,  $f/5,6$ ,  $f/8$  y  $f/11$ .

25 Entonces a los fines de la composición, se sacó del "robot" el tambor de selenio comercialmente obtenible, que fué sustituido por un tambor portador de un revestimiento de 17 micras de una composición fotoconductiva de 163%, en peso, de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona respecto al poli-N-vinicarbazol sobre una placa de aluminio de 0,15 mm. de acabado mate (al chorro de arena). El revelador y virador se cambió al tipo positivo (de sentido negativo) comercialmente obtenible del ejemplo I, cambiándose también a la  
30 polaridad opuesta la de los dispositivos de efectos corona



del puesto de carga y del puesto de transferencia de  
revelador. Es decir, el dispositivo de efecto corona del  
puesto de carga se ajustó para aplicar en el revestimien-  
to fotoconductor un potencial de superficie de -800 vol-  
5 tios, y el dispositivo de corona del puesto de transferen-  
cia se puso a un potencial aproximadamente de -7000 voltios.  
Por lo demás, el "robot" se hizo funcionar de la misma ma-  
nera que con el tambor de selenio de tipo comercial. Emplean-  
do la lámpara verde de fotocopia arriba citada, se prepa-  
10 raron en el "robot" seis copias mediante exposición a  
6,1 metros lineales por minuto, con el objetivo ajustado  
a las mismas aberturas de diafragma utilizadas para prepa-  
rar las seis copias con el tambor de selenio. Es decir,  
el objetivo fue ajustado a  $f/2,8$ ,  $f/4$ ,  $f/5,6$ ,  $f/8$ ,  $f/11$   
15 y  $f/16$ .

Como comparación final, se quitó la lámpara verde  
de fotocopia y se introdujo en su lugar la lámpara blanca  
fría arriba citada. Asimismo, se hizo negativa y no posi-  
tiva la polaridad de los dispositivos de efecto corona  
20 en los puestos de carga y de transferencia de revelador,  
lo mismo que cuando se empleó el tambor de selenio de  
tipo comercial y se usaron el revelador y el virador po-  
sitivos (de sentido negativo) comercialmente obtenibles.  
Por lo demás, las condiciones eran exactamente las mismas;  
25 por ejemplo, la exposición se hizo a 6,1 metros lineales  
por minuto. Se prepararon seis copias, con el objetivo  
ajustado a  $f/2,8$ ,  $f/4$ ,  $f/5,6$ ,  $f/8$ ,  $f/11$  y  $f/16$ .

341668



Todas las 24 copias arriba citadas se fundieron individualmente en el fundidor Xerox, en el que cada copia fue calentada durante alrededor de 20 segundos.

5 En la siguiente tabla se describe la calidad de copia obtenida en la indicada comparación de un tambor de selenio de tipo comercial y la composición fotocondu- tiva del presente invento:

<u>C a l i d a d      d e      c o p i a</u>				
Abertura	1:1	molar	Selenio	
<u>f</u>	<u>Imagen</u>	<u>Fondo</u>	<u>Imagen</u>	<u>Fondo</u>
<u>Con luz blanca:</u>				
f/1,9	Intermedia	ninguno	débil	ninguno
f/2,8	oscura	ninguno	intermedia	ninguno
f/4	oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/5,6	oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/8	intermedia a oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/11	clara a intermedia	ninguno	clara a intermedia	claro
 <u>Con luz verde:</u>				
f/2,8	intermedia	ninguno	débil	ninguno
f/4	oscura	ninguno	intermedia a oscura	ninguno
f/5,6	oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/8	oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/11	oscura	ninguno	oscura	ninguno
f/16	clara a intermedia	claro	clara	claro

341668



Definiendo la sensibilidad como la mínima cantidad de exposición necesaria para lograr una copia aceptable (número de f más alto), la tabla anterior demuestra por comparación de la calidad de copias, que la composición de 163% en peso (1:1 molar) es más rápida que el selenio, o impresionada por medio de una lámpara verde de fotocopia, porque para el selenio se necesitó una abertura de f/11, en tanto que la de f/16 casi resultó suficiente para la composición de 163%. Además, la composición de 163% (1:1 molar) tiene de 1 a 2 puntos más de latitud que el selenio, y mayor densidad de imagen para el número f más alto (f/16). Usando la lámpara fluorescente blanca, la composición de 163% (1:1 molar) es aproximadamente igual al selenio, en sensibilidad, ya que se necesitó un f/8 para el selenio, en tanto que la abertura de f/8 no era del todo suficiente para la composición de 163%.

### EJEMPLO III

Utilizando el mismo "robot" descrito en el ejemplo II se compararon en cuanto a sensibilidad al color la composición de 163% (1:1 molar), y el selenio. Es decir, se prepararon copias, utilizando tanto la lámpara verde de fotocopia como la fluorescente blanca, a partir de los siguientes originales, en todas las combinaciones de los colores de copia que se indican: (negro, helio (púrpura), azul, verde, pardo, naranja y amarillo) sobre los siguientes colores de fondo: (azul, amarillo, verde, pardo, naranja, y rojo). Según esta comparación, la sensibilidad al color de la composición de 163% (1:1: molar) era superior a la del selenio, utilizando tanto la lámpara verde como la blanca. Asimismo, se vió que el selenio tiene mejor sen-

341668



sibilidad al color con iluminación verde que con la blanca, en tanto que para la composición de 163% (1:1 molar) sucede lo contrario.

EJEMPLO IV

5

Usando el mismo "robot" descrito más arriba en el ejemplo II y la misma composición fotoconductiva de 163% en peso de 2,4,7-trinitro-9-gluorenona respecto al poli-N-vinilcarbazol, se prepararon 5000 copias para ensayar la estabilidad de la composición fotoconductiva. Todas las copias dieron imágenes oscuras excelentes y, debido a una ligera formación de película en el fotoconductor empezó a hacerse visible un fondo débil a partir de la 4000ª copia. Así, pues, este extenso ensayo cíclico pone de manifiesto la buena estabilidad química de la composición fotoconductiva del presente invento.

10

15

20

Si bien la presente invención se ha ilustrado y descrito en particular con referencia a unas formas preferidas de realización de la misma, se sobrentiende para las personas versadas en la materia que pueden hacerse en éstas diversos cambios y variaciones de forma sin salirse por ello del ámbito ni apartarse del espíritu de la invención.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 13 de Junio de 1966 bajo el núm. 556.982 , se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

23-8-67



N O T A

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 siguientes:

5

1.-Un procedimiento electrofotográfico, que comprende las operaciones de: formar una imagen electrostática sobre un elemento fotoconductor que comprende aproximadamente desde 0,49 a 1,23 moles de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona por unidad monómera de un compuesto polimerizado de vinilcarbazol, y revelar la imagen electrostática.

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el compuesto de vinilcarbazol polimerizado se elige del grupo que consiste en poli-N-vinilcarbazol y polivinil-N-alcoholo inferior-carbazol.

15

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el compuesto de vinilcarbazol polimerizado es poli-N-vinilcarbazol.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3 en el cual la relación molar es de 1:1.

20

5.- Un procedimiento electrofotográfico .

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

341668

20



Esta Memoria, consta de veinticinco hojas es-  
critas a máquina por una sola cara,

Madrid,

P.A.

341668

341068

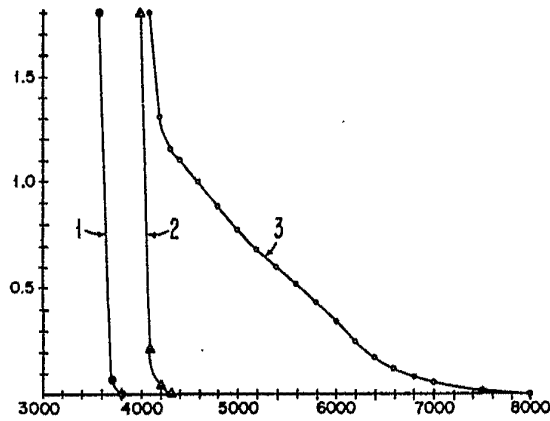


FIG. 1

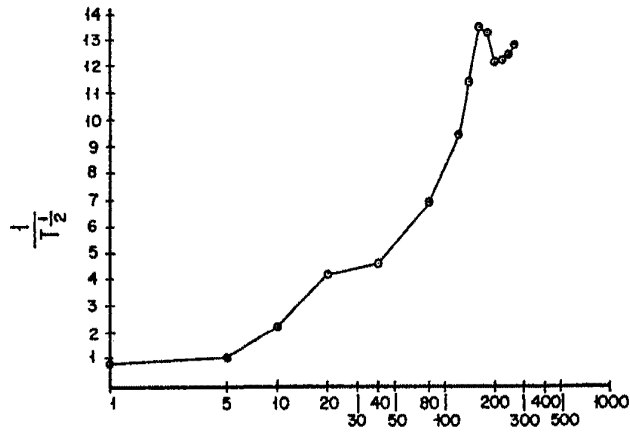


FIG. 2

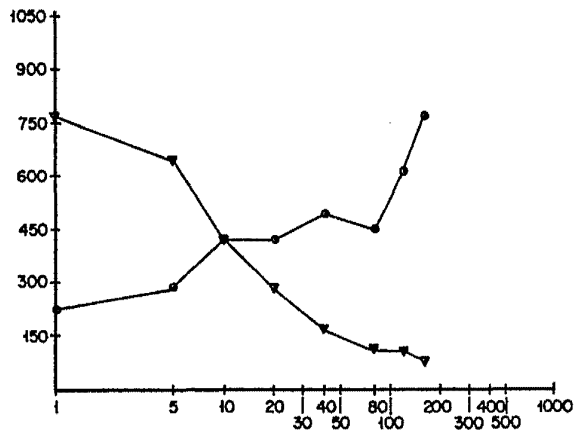


FIG. 3

*Handwritten signature or initials.*