

346025

P.-36.553

U.S. Serial No. 586.820
Docket 27469

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KODAK, S.A.

entidad / ~~asociación~~ española

con domicilio en Irún, 15, Madrid

por: "UN METODO DE HACER UNA CAPA FOTOCONDUCTORA"

(Clase Internacional G03c)



Esta invención se relaciona con la electrofotografía y con composiciones, elementos y estructuras fotocunductivas útiles en la electrofotografía. Además, esta invención se relaciona con el modo de proveer nuevas composiciones electrofotográficas con métodos para su preparación y uso.

Los procedimientos y técnicas electrofotográficas se han descrito extensamente en patentes y en otros escritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 2.221.776; 2.277.013; 2.297.691; 2.357.809; 2.551.582; 2.825.814; 2.833.648; 3.220.324; 3.220.831; 3.220.833 y muchas otras. Generalmente, estos procedimientos tienen en común los pasos de emplear un elemento fotoconductor normalmente aislador que es preparado para responder a la exposición, como de una imagen, con irradiación electromagnética formando una imagen latente de carga electrostática. Después, es posible emplear una variedad de operaciones, ahora bien conocidas, para producir un registro permanente de la imagen.

Un tipo de estructura o elemento aislador fotoconductor que se presta especialmente en la electrofotografía, utiliza una composición conteniendo un material fotoconductor aislador dispersado en un material resinoso. Generalmente, se puede producir un elemento unitario electrofotográfico en una estructura de tipo multicapa, revistiendo una capa de la composición fotoconductor sobre un soporte pelicular previamente sobrerrevestido con una capa de material conductor a la composición fotoconductor se puede revestir directamente sobre un soporte conductor de metal u otro material conductor con-

346025



veniente. Estas composiciones fotoconductoras han mos-
trado mejor rapidez y/o sensibilidad espectral, así co-
mo otras características electrofotográficas convenien-
tes cuando uno o más materiales fotosensibilizadores o
5 aditivos son añadidos a la composición fotoconductoras.
Los aditivos típicos de esta última clase se divulgaron
en las patentes norteamericanas 3.250.615, 3.141.770 y
2.987.395. Generalmente, los aditivos fotosensibles en
las composiciones fotoconductoras son usados para efec-
10 tuar un cambio de sensibilidad o rapidez de un sistema
particular fotoconductor y/o un cambio en las caracte-
rísticas de su sensibilidad espectral. Estos aditivos
pueden realzar la sensibilidad de un elemento a la irra-
diación de una longitud de onda particular o de una es-
15 cala amplia de longitudes de onda, si se desea. El me-
canismo de tal sensibilización ahora no se comprende
completamente. Sin embargo, el fenómeno es sumamente
útil. La importancia de estos efectos es evidente en
vista de las extensas investigaciones que se están ha-
20 ciendo actualmente para encontrar composiciones y com-
puestos que sean capaces de fotosensibilizar composicio-
nes fotoconductoras del modo descrito.

Generalmente, la conveniencia de un cambio en
las propiedades electrofotográficas depende del uso
25 final a que se destina el elemento fotoconductor. Por
ejemplo, en las aplicaciones de copiar documentos, la
sensibilidad espectral electrofotográfica del fotocon-
ductor debe ser capaz de reproducir la gran escala de
colores que normalmente se encuentra en ese uso. Si la
30 reacción del fotoconductor no llega a esta norma de diseño,



es muy conveniente que la reacción espectral de la composición se pueda alterar mediante la adición de aditivos a la composición. Asimismo, hay varias aplicaciones que requieren específicamente otras características, como la habilidad del elemento de aceptar un potencial alto en la superficie, y mostrar una desintegración baja en la oscuridad de la carga eléctrica. También es conveniente que el elemento fotoconductor presente gran rapidez en el hombro y pie de la curva característica; un residuo bajo de potencial después de la exposición; y resistencia a la fatiga. La sensibilización de muchas composiciones fotoconductoras mediante la adición de ciertos colorantes escogidos de un gran número de colorantes conocidos actualmente, se ha usado hasta ahora generalmente para proveer una flexibilidad conveniente en el diseño de elementos fotoconductores, especialmente en sistemas conteniendo fotoconductores. Sin embargo, hoy día no se ha demostrado ningún aditivo fotosensibilizador para las composiciones o elementos fotoconductores que sea capaz de producir una mejoría significativa en casi todas las características convenientes mencionadas anteriormente. Los colorantes aditivos comunes y corrientes para composiciones fotoconductoras, por lo general sólo han demostrado una capacidad limitada para mejorar todas las propiedades electrofotográficas que cooperan para producir un elemento o estructura electrofotográfica útil. Los técnicos en la materia todavía buscan el modo de mejorar la rapidez del hombro y pie de la curva característica, mejores características de reproducción de áreas sólidas, rápida recuperación y rapidez útil

346025



electrofotográfica partiendo de cargas electrostáticas
positivas o negativas. Hasta ahora, la sensibilización
a colorante solamente no ha producido una mejoría en la
calidad de los sistemas conteniendo fotoconductores que
5 podría considerarse satisfactoria para la gran variedad
de aplicaciones electrofotográficas actualmente contem-
pladas por los técnicos en la materia.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es
proveer el arte de la electrofotografía nuevas composi-
10 ciones de materia, métodos para su preparación y elemen-
tos para su empleo óptimo.

Otro objeto de esta invención es remover subs-
tancialmente mediante nuevos medios las limitaciones has-
ta ahora encontradas con los aditivos fotosensibiliza-
15 dores para materiales orgánicos fotoconductivos en el
campo de la electrofotografía. Por ejemplo, un objeto de
esta invención es proveer composiciones y elementos fo-
toconductivos que tengan mayor rapidez que la que se ha
obtenido anteriormente con los compuestos o composicio-
20 nes orgánicos fotoconductivos comunes y corrientes.

También, un objeto de esta invención es proveer
nuevas composiciones y elementos fotoconductivos que no
se fatiguen y que demuestren recuperación prácticamente
instantánea entre los ciclos de cargar y exponer.

Asímismo, un objeto de esta invención es pro-
veer nuevos elementos fotoconductivos que posean las ca-
racterísticas antes mencionadas que se prestan para usar-
se con potenciales de cargas iniciales positivas o nega-
25 tivas, permitiendo de ese modo una gran latitud en la
selección y uso de medios para dar tono a la imagen y
30

346025



composiciones, así como proveer un mayor grado de facilidad en la selección del tipo de imagen que se va a reproducir, de lo que ha sido posible anteriormente.

5 Los objetos arriba mencionados y otros objetos y ventajas de esta invención serán evidentes partiendo de la siguiente descripción de la invención y de las reivindicaciones acompañantes.

10 Se ha descubierto que muchos colorantes y mezclas de colorantes, como los colorantes de pirilio, incluyendo tales colorantes de pirilio como las sales de colorantes de pirilio, selenopirilio y tiapirilio, se pueden combinar con polímeros hidrófobos en solución para formar una composición heterogénea de dos fases identificable sepradamente. La composición heterogénea de dos 15 fases se puede formar como aquí se describe. La composición principal así formada se ha encontrado que se presta como un fotoconductor o como un sensibilizador para elementos conteniendo fotoconductor.

20 Es posible revestir una solución conteniendo los componentes de las composiciones principales, en la forma de una capa de un modo común y corriente, sobre un soporte apropiado y la formación de la composición de la invención se puede llevar a cabo in situ en la capa así formada. Una técnica para convertir un revestimiento 25 homogéneo de colorante y polímero al presente sistema heterogéneo es mediante el contacto prolongado del revestimiento con vapores de disolvente que es capaz de ablandar la capa, causando que el colorante emigre y forme conjuntos en un sistema de dos fases. Generalmente, la exposición a este vapor es efectiva para permitir 30

346025



5 la. formación de una cantidad substancial de las composiciones principales partiendo del colorante y polímero, en unos dos minutos a 21°C. Asimismo, la inhibición de la remoción del disolvente en una operación de revestimiento de otro modo normal de una solución hecha del colorante y el polímero, puede formar las composiciones principales. Similarmente, meter el revestimiento homogéneo en un disolvente, o revestir de una mezcla de disolvente original que contiene un disolvente de alta ebullición que persite en el revestimiento durante el secado, son otros modos de formar las composiciones principales.

10 La estructura heterogénea observable en las capas fotoconductoras es una indicación de la presencia de las composiciones principales. La presencia de tales composiciones en la capa permite a la capa producir las mejores propiedades enumeradas más adelante cuando se usa como fotoconductor o como aditamento fotosensibilizador para otros fotoconductores. Cuando las composiciones principales se forman in situ en la capa tienen una apariencia heterogenea identificable cuando se examinan bajo una amplificación de 2500X, aunque tales composiciones pueden aparecer prácticamente claras ópticamente a simple vista sin ser ampliadas. En otras composiciones de la invención hay una heterogeneidad macroscópica. Típicamente, el conjunto en la fase descontinua es predominantemente de un tamaño en la escala de poco más o menos 0,1 a 25 micrones.

25 Las composiciones principales de esta invención han demostrado muchas propiedades útiles en el arte de la electrofotografía. Los elementos electrofotográficos

346025



5 ficos hechos con capas conteniendo esta nueva substancia
sola o junta con otros compuestos y composiciones foto-
conductivos, mejoran generalmente. Las composiciones prin-
cipales de esta invención se pueden identificar especifi-
camente por su efecto como material fotoconductor o so-
bre otros materiales fotoconductivos. Una propiedad ca-
racterística especialmente distintiva de los elementos
que contienen algunas de las composiciones de la inven-
ción, es una fotosensibilidad más grande no importa la
10 polaridad de la carga superficial aplicada al elemento
fotoconductor. Los elementos fotoconductivos que con-
tienen algunas de las composiciones de esta invención
se pueden cargar positiva o negativamente. Estos elemen-
tos fotoconductivos presentan gran fotosensibilidad y fo-
toconductividad así como buena regeneración. La tendencia
15 observada de los elementos que contienen el material de
esta invención a recuperar muy rápidamente después de una
carga y exposición, es importante en las aplicaciones
electrofotográficas continuas o cíclicas. Cuando una com-
posición principal de la invención está presente en un
20 elemento electrofotográfico, el elemento posee una mejor
habilidad de aceptar repetidamente un potencial algo su-
perficialmente después de completar un ciclo de carga-
exposición-revelado. Por lo tanto, estos elementos se
25 distinguen, además, por su resistencia a la clase de fa-
tiga eléctrica que es normalmente característica de los
elementos conteniendo fotoconductor e impide volver a
usar rápidamente tales elementos.

30 Las capas fotoconductoras de la técnica anterior
se pueden preparar de numerosos modos. Típicamente, se

346025



25

puede preparar una solución comprendiendo un fotoconduc-
tor orgánico, un ligador de policarbonato hidrófobo y un
colorante sensibilizador de pirilio, como se muestra en
la patente norteamericana 3.141.770, vaciada o revestida
5 del modo descrito en ella; por ejemplo, en la forma de
una capa sobre un material de soporte conductor conve-
nientemente preparado. Preparada de este modo, la capa
absorbe irradiación de una región de longitud de onda par-
ticular, característica del colorante que se usa y apa-
10 rece prácticamente homogénea bajo una amplificación de
2500 veces. Las propiedades electrofotográficas de estas
capas fotoconductoras de la técnica anterior son adecua-
das para la preparación de una imagen útil cuando se car-
ga, expone como una imagen y se revela del modo común y
15 corriente. Sin embargo, de acuerdo con la invención, se
provee una mejora significativa en muchas de las propie-
dades electrofotográficas características de estos tipos
de materiales, especialmente se provee un aumento de sen-
sibilidad mediante la formación de las composiciones prin-
20 cipales no homogéneas de dos fases de esta invención. La
absorción de irradiación máxima para las composiciones
heterogéneas es desplazada substancialmente de la ab-
sorción máxima de irradiación de la solución sólida de
colorante-polímero no tratada prácticamente homogénea.
25 Este desplazamiento de la absorción máxima en la forma-
ción de los presentes sistemas heterogéneos de dos fases
es, por lo general, de una magnitud de por lo menos como
10 μ . Si se usan mezclas de colorantes, un colorante
puede causar un desplazamiento de absorción máxima a una
30 longitud de onda más larga y otro colorante puede causar



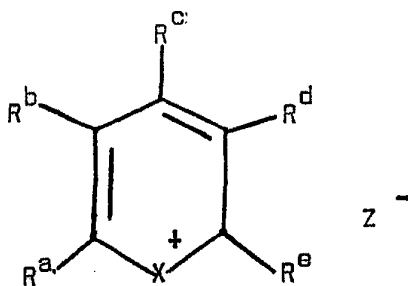
un desplazamiento de absorción máxima a una longitud de onda más corta. En estos casos, la formación de las presentes composiciones heterogéneas se puede identificar más fácilmente examinándola bajo amplificación. Para preparar este mejor elemento, una capa fotoconductiva preparada como se describió más arriba y en el Ejemplo 1, se puede exponer al vapor de un disolvente orgánico. Después de unos dos minutos a la temperatura del local, o como 2°C., este tratamiento produce cambios en la capa. El color de la capa durante el tratamiento cambia, v.g., de un azul oscuro a un tono de rojo, y absorbe irradiación en una región de onda larga diferente de la del material original. Cuando la capa fotoconductiva se saca del vapor del disolvente y se examina bajo amplificación, la capa que contiene la composición principal tiene una apariencia heterogénea de dos fases.

Una capa fotoconductiva de la invención transformada como se describe más arriba, además de sufrir cambios en la apariencia física, también ha sufrido una conversión que imparte a la capa las propiedades nuevas descritas aquí, como una mayor sensibilidad electrofotográfica, a veces prescindiendo de la polaridad de la carga electrostática original. A veces la conductividad en la oscuridad de este material transformado también es reducida, y la capa se puede cargar y exponer repetidas veces sin causar ninguna fatiga eléctrica aparente. Asimismo, estas capas fotoconductivas principales carecen de memoria o retienen imágenes falsas cuando se cargan y exponen después. El material fotoconductivo presente se puede cargar rápidamente y la estabilidad de su carga es



alta cuando se somete a una humedad alta o a operaciones repetidas de exposición y revelado.

5 Los colorantes de pirilio típicos, incluyendo las sales de colorante pirilio, tiapirilio y selenopirilio, que son capaces de formar y sensibilizar las composiciones fotoconductoras de esta invención, se pueden representar con la siguiente fórmula general:



10 donde R^a, R^b, R^c, R^d y R^e pueden representar cada uno un átomo de hidrógeno; un grupo alifático o aromático que tiene típicamente de 1 a 15 átomos de carbono, como grupos alquilos, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo terciario, amilo, isoamilo, hexilo, octilo, nonilo, dodecilo, estirilo, metoxiestirilo, dietoxiestirilo, dimetilaminoestirilo, 1-butilo-4-p-dimetilaminofenilo-1,3-butadienilo, β-etilo-4-dimetilaminoestirilo; grupos de alcoxí como el metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, amiloxi, hexoxi, octoxi y similares; grupos de arilo como el fenilo, 4-difenilo, alquilfenilos como 4-etilfenilo, 4-propilfenilo, y similares, alcoxifenilos como 4-etoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-amiloxifenilo, 2-hexoxifenilo, 2-meto-

15

20



xifenilo, 3,4-dimetoxifenilo, y similares, β -hidroxi alcoxifenilos como el 2-hidroxietoxifenilo, 3-hidroxietoxifenilo y similares, 4-hidroxifenilo, halogenilos como el 2,4-diclorofenilo, 3,4-dibromofenilo, 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo y similares, azidofenilo, nitrofenilo, aminofenilos como el 4-dietilaminofenilo, 4-dimetilaminofenilo y similares, y naftilo; vinilo y similares; y donde X es un átomo de azufre, oxígeno o selenio, y Z es una función aniónica, incluyendo tales aniones como el perclorato, fluoroborato, yoduro, cloruro, bromuro, sulfato, sulfonato, periodato, p-toluensulfonato, y similares. Además, el par R^a y R^b así como el par R^d y R^e juntos pueden ser los átomos necesarios para completar un anillo arilo fundido al núcleo de pirilio. Los miembros típicos de estos colorantes de pirilio se han anotado en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
20	1 perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-2,6-difeniltiampirilio
	2 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiampirilio
25	3 fluoroborato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiampirilio
	4 perclorato 4-(4-dimetilamino-2-metilfenilo)-2,6-difenilpirilio
	5 perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-2-(4-metoxifenilo)-6-feniltiampirilio

346025



Tabla 1 (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5	6 sulfato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difenil- tiapirilio
	7 p-toluensulfonato 4(4-dimetilaminofenilo)-2,6- difeniltiapirilio
	8 p-toluensulfonato 4-(4-dimetilaminofenilo)- 2,6-difenilpirilio
10	9 perclorato 2-(2,4-dimetoxifenilo)-4-(4-dime- tilaminofenilo)-benzo(b)pirilio
	10 perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-dimetila- minofenilo)tiapirilio
15	11 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-(4-me- toxifenilo)-6-feniltiapirilio
	12 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-(4-eto- xifenilo)-6-feniltiapirilio
	13 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-(4-me- toxifenilo)-6-(4-metilfenilo)pirilio
20	14 perclorato 4-(4-difenilaminofenilo)-2,6-dife- niltiapirilio
	15 perclorato 2,4,6-trifenilpirilio
	16 perclorato 4-(4-metoxifenilo)-2,6-difenil- pirilio
25	17 perclorato 4-(2,4-diclorfenilo)-2,6-difenil- pirilio
	18 perclorato 4-(3,4-diclorofenilo)-2,6-difenil- pirilio
30	19 perclorato 2,6-bis(4-metoxifenilo)-4-fenil- pirilio



Tabla 1 (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5	20 perclorato 6-(4-metoxifenilo)-2,4-difenilpirililio
	21 perclorato 2-(3,4-diclorofenilo)-4-(4-metoxifenilo)-6-fenilpirililio
	22 perclorato 4-(4-amiloxifenilo)-2,6-bis(4-etilfenilo) pirililio
10	23 perclorato 4-(4-amiloxifenilo)2,6-bis(4-metoxifenilo)pirililio
	24 fluoroborato 2,4,6-trifenilpirililio
	25 perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-metoxifenilo)pirililio
15	26 fluoroborato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-metoxifenilo)pirililio
	27 perclorato 6-(3,4-dietoxiestirilo)2,4-difenilpirililio
	28 fluoroborato 6-(3,4-dietoxi-β-amillestirilo)-2,4-difenilpirililio
20	29 fluoroborato 6-(4-dimetilamino-β-etilestirilo)-2,4-difenilpirililio
	30 fluoroborato 6-(1-n-amilo-4-p-dimetilamino-fenilo-1,3-butadienilo)-2,4-difenilpirililio
25	31 fluoroborato 6-(4-dimetilaminoestirilo)-2,4-difenilpirililio
	32 fluoroborato 6-(α-etilo-β,β-dimetilaminofenilo:vinileno)-2,4-difenilpirililio
30	33 fluoroborato 6-(1-butilo-4-p-dimetilamino-fenilo-1,3-butadienilo)-2,4-difenilpirililio

346025



25

Tabla 1 (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5 34	perclorato 6-(4dimetilaminoestirilo)-2,4-difenilpirilio
35	perclorato 6- β , β -bis(4-dimetilaminofenilo)vinileno-2,4-difenilpirilio
36	perclorato 2,6-bis(4-dimetilaminoestirilo)-4-fenilpirilio
10 37	fluoroborato 6-(β -metilo-4-dimetilaminoestirilo)-2,4-difenilpirilio
38	fluoroborato 6-(1-etilo-4-p-dimetilaminofenilo-1,3-butadienilo)-2,4-difenilpirilio
15 39	6- β , β -bis(4-dimetilaminofenilo)vinileno-2,4-difenilpirilio
40	fluoroborato 6-(1-metilo-4-p-dimetilaminofenilo-1,3-butadienilo)-2,4-difenilpirilio
41	perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difenilpirilio
20 42	perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-fenilpirilio
43	fluoroborato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-metoxifeniltiapiirilio
44	perclorato 2,4,6-trifeniltiapiirilio
25 45	perclorato 4-(4-metoxifenilo)-2,6-difeniltiapiirilio
46	perclorato 6-(4-metoxifenilo)-2,4-difeniltiapiirilio
30 47	perclorato 2,6-bis(4-metoxifenilo)-4-feniltiapiirilio



25
Tabla 1 (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5	48 perclorato 4-(2,4-diclorofenilo)-2,6-difenil- tiapirilio
	49 perclorato 2,4,6-tri(4-metoxifenilo)tiapi- rilio
	50 perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-feniltia- pirilio
10	51 perclorato 4-(4-amiloxifenilo)-2,6-bis(4-etil- fenilo)tiapirilio
	52 perclorato 6-(4-dimetilaminoestirilo)-2,4- difeniltiapirilio
	53 fluoroborato 2,4,6-trifeniltiapirilio
15	54 sulfato 2,4,6-trifeniltiapirilio
	55 fluoroborato 4-(metoxifenilo)2,6-difenil- tiapirilio
	56 cloruro 2,4,6-trifeniltiapirilio
	57 fluoroborato 2-(4-amiloxifenilo)-4,6-dife- niltiapirilio
20	58 percloruro 4-(4-amiloxifenilo)-2,6-bis(4- metoxifenilo)tiapirilio
	59 perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-meto- xifenilo)tiapirilio
25	60 cloruro 4-anisilo-2,6-bis(4-n-amiloxifenilo) tiapirilio
	61 perclorato 2- β , β -bis(4-dimetilaminofenilo) vinileno-4,6-difeniltiapirilio
30	62 perclorato 6-(β -etilo-4-dimetilaminoestirilo)- 2,4-difeniltiapirilio

346025



Tabla I (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5	63 perclorato 2-(3,4-dietoxiestirilo)-4,6-difenil- tiapirilio
	64 perclorato 2,4,6-trianisiltiapirilio
	65 fluoroborato 6-etilo-2,4-difenilpirilio
	66 cloruro 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-metoxi- fenilo)-tiapirilio
10	67 perclorato 6[β,β-bis(4-dimetilaminofenilo)- vinileno]-2,4-di-(4-etilfenilo)pirilio
	68 perclorato 2,6-bis(4-amiloxifenilo)-4-(4-me- toxifenilo)tiapirilio
15	69 fluoroborato 6-(3,4-dietoxi-β-etilestirilo)- 2,4-difenilpirilio
	70 fluoroborato 6-(4-metoxi-β-etilestirilo)-2,4- difenilpirilio
	71 perclorato 2-(4-etilfenilo)-4,6-difeniltiapi- rilio
20	72 perclorato 2,6-difenil-4-(4-metoxifenilo)tia- pirilio
	73 fluoroborato 2,6-difenil-4-(4-metoxifenilo) tiapirilio
25	74 perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-n-ami- loxifenilo)tiapirilio
	75 perclorato 2,6-bis(4-metoxifenilo)-4-(4-n-ami- loxifenilo)tiapirilio
	76 fluoroborato 2,4,6-tri(4-metoxifenilo)tiapi- rilio
30	77 perclorato 2,4-difenilo-6-(3,4-dietoxiestirilo) pirilio

346025

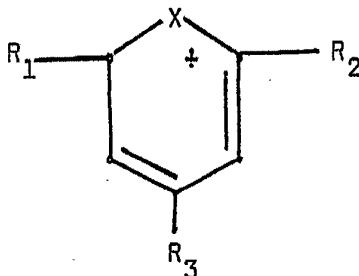


Tabla 1 (continua)

<u>Número del compuesto</u>	<u>Nombre del compuesto</u>
5	78 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-fenilbenzo(b)-selenopirilio
	79 perclorato 2-(2,4-dimetoxifenilo)-4-(4-dimetilaminofenilo)-benzo(b)selenopirilio
	80 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difenilselenopirilio
10	81 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-(4-etoxifenilo)-6-fenilselenopirilio
	82 perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-2,6-difenilselenopirilio
15	83 perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-bis(4-etilfenilo)selenopirilio
	84 perclorato 4-(4-dimetilamino-2-metilfenilo)-2,6-difenilselenopirilio
	85 perclorato 3-(4-dimetilaminofenilo)nafto(2,1-b)selenopirilio
20	86 perclorato 4-(4-dimetilaminoestirilo)-2-(4-metoxifenilo)benzo(b)selenopirilio
	87 perclorato 2,6-di(4-dietilaminofenilo)-4-fenilselenopirilio
25	88 fluoroborato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2-(4-etoxifenilo)-6-feniltiapiirilio

Los colorantes que se prestan especialmente para formar los conjuntos principales son las sales de colorante de pirilio que tienen la fórmula:

346025



donde:

R_1 y R_2 puede ser cada uno radicales arilos, como fenilo y naftilo, incluyendo radicales arilos sustituidos que tienen por lo menos un substituyente escogido de los radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y radicales alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

R_3 puede ser un radical arilamino o aril sustituido con alquilamino de 1 a 6 átomos de carbono, incluyendo radicales arilos alquilamino halogenado de 1 a 6 átomos de carbono, en la mitad de alquilo; y X y Z son iguales a los de arriba.

Si bien los colorantes de pirilio son preferidos para preparar los sistemas heterogéneos de dos fases presentes, es posible utilizar otros colorantes sensibilizadores fotográficos espectrales que activan las áreas expuestas a la luz de composiciones fotográficas, en el polímero hidrófobo del presente sistema.

Los polímeros hidrófobos que se prestan para la formación del material principal de esta invención incluyen los polidiarilalcanos como los policarbonatos y politiocarbonatos, éteres de polivinilo, poliésteres, poli- α -olefinas, resinas fenólicas, y similares. Los ma-

346025



teriales poliméricos típicos de estas clases se dan en la Tabla 2 de más abajo.

Tabla 2

	<u>Número</u>	<u>Material Polimérico Hidrófobo</u>
5	1	poliestireno
	2	poliviniltolueno
	3	polivinilanol
	4	policloroestireno
	5	poli- <u>o</u> -metilestireno
10	6	poliacenaftaleno
	7	éter de polivinilo isobutilo
	8	cinamato de polivinilo
	9	benzoato de polivinilo
	10	naftoato de polivinilo
15	11	carbazol de polivinilo
	12	carbonato de polivinileno
	13	piridina de polivinilo
	14	acetal de polivinilo
	15	butiral de polivinilo
20	16	metacrilato de polietilo
	17	metacrilato de polibutilo
	18	poli(estireno- <u>co</u> -butadieno)
	19	poli(estireno- <u>co</u> -metilmetacrilato)
	20	poli(estireno- <u>co</u> -etilacrilato)
25	21	poli(estireno- <u>co</u> -acrilonitrilo)
	22	acetato de cloruro- <u>co</u> -vinilo de polivinilo
	23	acetato de cloruro- <u>co</u> -vinilo de polivinilideno
	24	policarbonato(4,4'-isopropilidenadifenilo- <u>co</u> -4,4'-isopropilideno-diciclohexilo)

346025



25
Tabla 2 (continua)

<u>Número</u>	<u>Material Polimérico Hidrófobo</u>
25	policarbonato[4,4'-isopropilidenobis(2,5-dibromofenilo)] ₇
5 26	policarbonato[4,4'-isopropilidenobis(2,6-diclorofenilo)] ₇
27	policarbonato[4,4'-isopropilidenobis(2,6-dimetilfenilo)] ₇
10 28	policarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo-co-1,4-ciclohexilodimetilo)
29	poli(4,4'-isopropilidenodifenilo terftalato-co-isoftalato)
30	politiocarbonato(3,3'-etilenodioxifenilo)
15 31	policarbonato-co-terftalato(4,4'-isopropilidenodifenilo)
32	policarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo)
33	politiocarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo)
34	policarbonato(2,2-butanobis-4-fenilo)
35	policarbonato-bloque-óxido de etileno(4,4'-isopropilidenodifenilo)
20 36	policarbonato-bloque-tetrametilenóxido(4,4'-isopropilidenodifenilo)
37	policarbonato[4,4'-isopropilidenobis(2-metilfenilo)] ₇
25 38	policarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo-co-1,4-fenileno)
39	policarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo-co-1,3-fenilo)
40	policarbonato(4,4'-isopropilidenodifenilo-co-4,4'-difenilo)
30	



Tabla 2 (continua)

<u>Número</u>	<u>Material Polimérico Hidrófobo</u>
	41 policarbonato (4,4'-isopropilidenodifenilo-co-4,4'-oxidifenilo)
5	42 policarbonato (4,4'-isopropilidenodifenilo-co-4,4'-carbonildifenilo)
	43 policarbonato (4,4'-isopropilidenodifenilo-co-4,4'-etilendifenilo)
	44 policarbonato [4,4'-metileno bis(2-metilfenilo)]
10	45 policarbonato [1,1-(p-bromofeniletano)bis(4-fenilo)]
	46 policarbonato [4,4'-isopropilidenodifenil-co-sulfonilo bis(4-fenilo)]
	47 policarbonato [1,1-ciclohexano bis(4-fenilo)]
15	48 poli(4,4'-isopropilidenodifenoxidimetilsilano)
	49 policarbonato [4,4'-isopropilideno bis(2-clorofenilo)]
	50 policarbonato [α , α , α' , α' -tetrametilop-xilileno bis(4-fenilo)]
20	51 policarbonato (hexafluoroisopropilidenodi-4-fenilo)
	52 policarbonato (diclorotetrafluoroisopropilidenodi-4-fenilo)
25	53 poli(4,4'-isopropilidenodifenilo-4,4'-isopropilidenodibenzoato)
	54 poli(4,4'-isopropilidenodibenzilo-4,4'-isopropilidenodibenzoato)
30	55 policarbonato (4,4'-isopropilidenodi-1-naftilo)

346025



Tabla 2 (continua)

<u>Número</u>	<u>Material Polimérico Hidrófobo</u>
	56 polisulfonato/4,4'-isopropilideno bis(fenoxi-4-fenilo)7
5	57 resina de acetofenona-formaldehido
	58 politerftalato/4,4'-isopropilideno bis(fenoxietilo)-co-etileno7
	59 resina de fenol-formaldehido
	60 acetofenona de polivinilo
10	61 polipropileno clorado
	62 polietileno clorado
	63 óxido de poli(2,6-dimetilfenileno)
	64 poli(neopentilo-2,6-naftalenodicarboxilato
	65 politerftalato(etileno-co-isoftalato)
15	66 polisuccinato(1,4'-fenileno-co-1,3-fenileno)
	67 polifenilfosfonato(4,4'-isopropilidenodifenilo)
	68 poli(m-fenilcarboxilato)
	69 politerftalato-co-isoftalato(1,4-ciclohexano-dimetilo)
20	70 polisuccinato(tetrametileno)
	71 policarbonato(fenolftaleína)
	72 policarbonato(4-cloro-1,2-fenileno)
	73 policarbonato(2-metilo-1,3-fenileno)
25	74 politiocarbonato(1,1-bis-2-naftilo)
	75 policarbonato(difenilmetano bis-4-fenilo)
	76 policarbonato/2,2-(3-metilbutano)bis-4-fenilo7
30	77 policarbonato/2,2-(3,3-dimetilbutano)bis-4-fenilo7

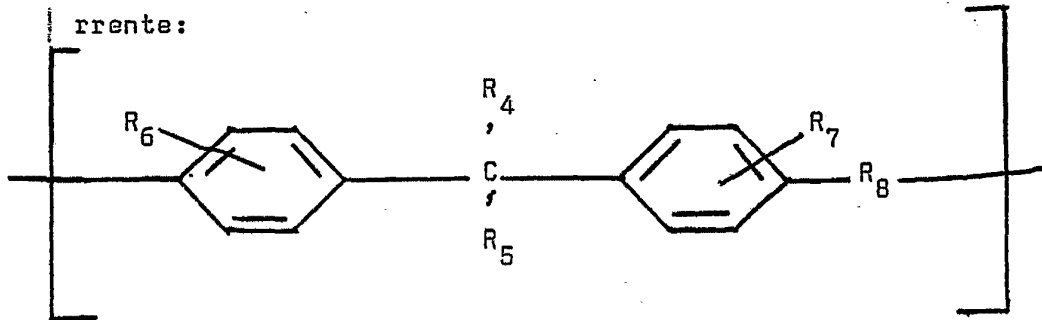
346025



Tabla 2 (continua)

<u>Número</u>	<u>Material Polimérico Hidrófobo</u>
78	policarbonato {1,1-[1-(1-naftilo)]bis-4-fenilo}
5 79	policarbonato [2,2-(4-metilpentano)bis-4-fenilo]
80	policarbonato [4,4'-(norbornilideno)difenilo]
81	policarbonato [4,4'-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-ilideno)difenilo]

10 Incluso en los polímeros preferidos usados para preparar las composiciones heterogéneas de dos fases de la invención, incluyendo copolímeros, se encuentran los polímeros lineales que tienen la siguiente unidad recurrente:



15 donde:

20 R_4 y R_5 , cuando se toman separadamente, puede ser cada uno un átomo de hidrógeno, un radical alquilo como el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares, incluyendo radicales alquilos sustituidos como el trifluorometilo, etc., y un radical arilo como el fenilo y naftilo incluyendo radicales arilos sustituidos que tienen sustituyentes como un halógeno, radicales alquilos de 1 a 5 átomos de carbono, etc.;

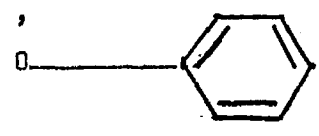
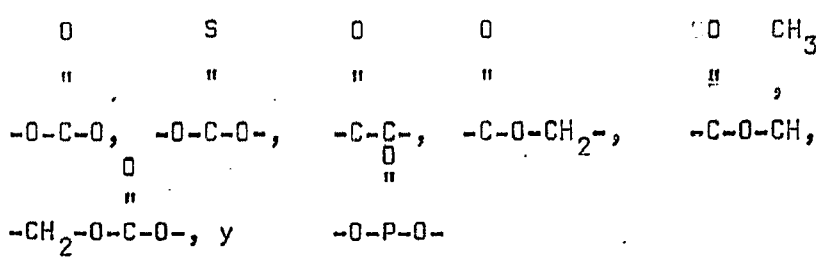
346025



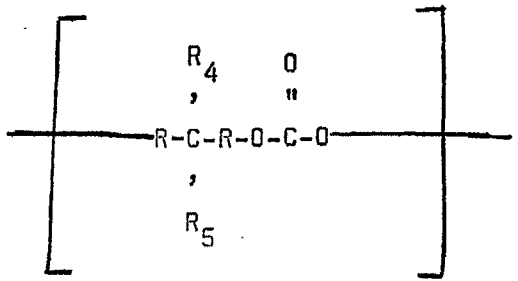
5 R_4 y R_5 , cuando se toman juntos, pueden representar los átomos de carbono necesarios para formar un radical cíclico de hidrocarburo incluyendo cicloalcanos como el hexilo y policicloalcanos como el norbornilo, y el número total de átomos de carbono en R_4 y R_5 llega a 19;

R_6 y R_7 cada uno puede ser hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un halógeno como el cloro, bromo, yodo, etc.; y

10 R_8 es un radical divalente escogido de los siguientes:



Entre los polímeros diarilalcanos que se presentan especialmente de acuerdo con esta invención están los polímeros que tienen la siguiente unidad recurrente:



donde:



5 cada R es un radical fenileno incluyendo radicales fenilenos substituídos con halógeno y radicales fenilenos substituídos con alquilo; y R_4 y R_5 son como se describen, más arriba. Estas composiciones se han divulgado, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 3.028.365 y 3.317.466.

10 En la práctica de esta invención se prestan preferiblemente los policarbonatos conteniendo mitades de diarilalcano como los preparados con Bisfenol A e incluyendo productos poliméricos de cambio de éster entre el difenilcarbonato y el propano de 2,2-bis-4-hidroxifenilo. Estas composiciones se han divulgado en las siguientes patentes norteamericanas: 2.999.750; 3.038.874; 3.038.879; 3.038.880; 3.106.544; 3.106.545; 3.106.546; y Especificación de la Patente Australiana No. 19575/56.

15 Los líquidos que se prestan para tratar los revestimientos para formar las composiciones de la presente invención pueden incluir el agua, y un número de disolventes orgánicos como hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, cetonas como la acetona y cetona etilmétilica, hidrocarburos, halogenados, como el cloruro de metileno y cloruro de etileno, furanos como el tetrahidrofurano, alcoholes alquílicos y arílicos como el metilo y etilo, y alcohol bencílico, así como mezclas de estos disolventes.

20 Las composiciones heterogéneas de esta invención son revestidas típicamente como un fotoconductor o como un sensibilizador sobre un soporte conductor común y corriente, como una lámina de metal conductora, una capa conteniendo un semiconductor dispersado en una resina,

30

346025



una capa conductora conteniendo la sal de sodio de una lactona de carboxiéster de anhídrido maleico y un polímero de acetato de vinilo como se divulgó en las patentes norteamericanas 3.007.901 y 3.262.806, una película delgada de níquel, aluminio, plata, etc. depositada al vacío, una capa conductora como se describió en la patente norteamericana 3.245.833, como el yoduro cuproso o yoduro de plata, y materiales conductores similares. Estos materiales se pueden revestir de cualquier modo bien conocido como usando una espátula, un torniquete, sumergiendo, roceando y etc. La capa conductora es revestida preferiblemente con una capa delgada de material aislador escogido por sus propiedades adhesivas y eléctricas, antes de la aplicación de una capa fotoconductora. Sin embargo, si es conveniente la capa fotoconductora se puede revestir directamente sobre la capa conductora si las condiciones lo permiten para producir el beneficio extraordinario aquí descrito.

Cuando las composiciones de dos fases presentes se usan como una composición fotoconductora, se obtienen resultados provechosos usando los colorantes descritos en cantidades de poco más o menos uno a cerca de 50 por ciento por peso de la composición revestidora. Cuando las composiciones de dos fases presentes se usan como sensibilizadores para revestimientos fotoconductivos, se obtienen resultados provechosos usando los colorantes descritos en cantidades de poco más o menos 0,01 a cerca de 15 por ciento por peso de la composición revestidora fotoconductiva, aunque la cantidad que se use se puede variar ampliamente. El límite superior de la cantidad de la

346025



composición fotoconductiva presente en una capa sensibilizada puede ser determinada a base de preferencia personal y la cantidad total de cualquier fotoconductor usado puede variar ampliamente dependiendo del material escogido, la sensibilidad electrofotográfica deseada, la estructura propuesta del elemento fotoconductor y de las propiedades mecánicas deseadas en el elemento. Es posible utilizar cantidades menores de las composiciones principales presentes como cantidades sensibilizadoras para aumentar la rapidez de la sensibilidad de otros fotoconductores, que las cantidades que se usarían si el material principal fuera el único fotoconductor presente.

Los espesores del revestimiento de una composición fotoconductiva conteniendo el material principal de la invención se pueden variar considerablemente. Generalmente, en la práctica de la invención se puede usar un revestimiento húmedo en la escala de poco más o menos 0,025 a cerca de 0,51 mm sobre un material soporte apropiado. La escala preferida del espesor del revestimiento húmedo es de poco más o menos 0,051 mm a cerca de 0,381 mm. La capa fotoconductiva es revestida preferiblemente sobre una capa de aislación que está contigua a una capa conductora eléctricamente en el elemento electrofotográfico. La capa conductora se prepara preferiblemente revistiendo una solución de un material conductor, como yoduro cuproso, sobre un material soporte apropiado. Entonces, esta capa conductora se puede sobrerrevestir con una capa aisladora de un material como el nitrato de celulosa antes de la aplicación de un revestimiento o capa fotoconductiva. Un elemento fotoconductor de la invención



preparado de este modo muestra gran capacidad para aceptar una carga en la superficie de un potencial positivo o negativo. Por lo tanto, la configuración de este elemento es preferida para usarse con elementos que contienen las composiciones principales de esta invención. Esta configuración permite aprovechar efectivamente las grandes velocidades posibles con las composiciones de dos fases de la invención, a menudo con cargas electrostáticas positivas o negativas. Los métodos para preparar las capas conductoras y de barrera se muestran en la patente norteamericana No. 3.245.833.

Es posible emplear cualquiera de los soportes clásicos para los elementos fotoconductorivos de esta invención.

Ambas composiciones fotoconductorivas inorgánicas y orgánicas se pueden sensibilizar provechosamente con los materiales principales de esta invención. Los compuestos fotoconductorivos preferidos para usarse en los elementos fotoconductorivos preparados como aquí se ha descrito incluyen los compuestos de arilamina como (1) las diarilaminas como la difenilamina; dinaftilamina; N,N'-difenilbencidina; N-fenilo-1-naftilamina; N-fenilo-2-naftilamina; N,N"-difenilo-p-fenilendiamina; 2-carboxi-2-cloro-4'-metoxi-difenilamina; p-anilino-fenol; N,N'-di-2-naftilo-p-fenilendiamina; 4,4'-bencilideno-bis(N,N-dietilom-toluidina) y similares, y (2) triarilaminas incluyendo (a) triarilaminas no poliméricas, como la trifenilamina, N,N,N',N'-tetrafenil-m-fenilendiamina; acetiltrifenilamina; lauroiltrifenilamina; hexiltrifenilamina; dodeciltrifenilamina; hexafenilpararosanilina; 4,4'-bis(difenilamina)ben-

346025

25 00



5 cilo; 4,4'-bis(difenilamino)-benzofenona y similares, y
 (b) triarilaminas poliméricas como poli[$\bar{N},N''-(N,N',N''$ -
 trifenilbencidina)]; poliadipiltrifenilamina; poliseba-
 ciltrifenilamina; polidecametilentrifenilamina; poli-N-
 (4-vinilfenilo)difenilamina; poli-N-(vinilfenilo)- α,α' -
 dinaftilamina y similares.

10 Los compuestos fotoconductivos que se prestan
 especialmente para usarse con el material principal de
 esta invención, incluyen los poliarilalcanos, como las
 bases leuco metano trifenilo substituído con amino di-
 vulgadas en la patente francesa No. 1.383.461.

Los compuestos fotoconductivos representativos
 útiles con las cantidades sensibilizadoras del material
 principal de esta invención, incluyen los siguientes:

15

Tabla 3

<u>Compuesto</u> <u>número</u>	<u>Nombre del Compuesto</u>
1	4',4''-bis(dietilamino)-2',2''-dimetiltrifenil- metano
20	2 4',4''-diamino-4-dimetilamino-2',2'',5',5''- tetrametiltrifenilmetano
3	4',4'' -bis-(dietilamino)-2,6-dicloro-2',2''- dimetiltrifenilmetano
4	4',4''-bis(dietilamino)-2',2''-dimetildifenil- naftilmetano
25	5 2',2'' -dimetilo-4,4',4'' -tris(dimetilamino)- trifenilmetano
6	4',4'' -bis(dietilamino)-2-dimetilamino-2', 2'',5',5''-tetrametiltrifenilmetano

19.10.67

346025



Tabla 3 (continua)

<u>Compuesto</u>	<u>número</u>	<u>Nombre del Compuesto</u>
5	7	4',4"-bis(dietilamino)-2-cloro-2',2"-dimetilo-4-dimetilaminotrifenilmetano
	8	4',4"-bis(dietilamino)-4-dimetilamino-2,2',2"-trimetiltrifenilmetano
	9	4',4"-bis(dimetilamino)-2-cloro-2',2"-dimetiltrifenilmetano
10	10	4',4"-bis(dimetilamino)-2',2"-dimetilo-4-metoxitrifenilmetano
	11	4',4"-bis(benciletilamino)-2',2"-dimetiltrifenilmetano
15	12	4',4"-bis(dietilamino)-2',2",5',5"-tetrametiltrifenilmetano
	13	4',4"-bis(dietilamino)-2',2"-dietoxitrifenilmetano

La siguiente Tabla 4 comprende una lista parcial de patentes norteamericanas que divulgan una gran variedad de compuestos y composiciones orgánicos fotoconductivos cuyas rapidez, sensibilidad y regeneración se pueden mejorar cuando se incorporan en las composiciones y elementos principales de esta invención.

Tabla 4

<u>Inventor</u>	<u>Patente E.U.A.</u>	<u>Inventor</u>	<u>Patente E.U.A.</u>
Hoegl et al	3.037.861	Cassiers	3.158.475
Seus et al	3.041.165	Tomanek	3.161.505
Schlesinger	3.066.023	Schlesinger	3.163.530

346025

25



Tabla 4 (continua)

	<u>Inventor</u>	<u>Patente E.U.A.</u>	<u>Inventor</u>	<u>Patente E.U.A.</u>
	Bethe	3.072.479	Schlesinger	3.163.531
	Klupfel et at	3.047.095	Schlesinger	3.163.532
	Neugebauer et at	3.112.197	Hoegl	3.169.060
5	Cassiers et al	3.133.022	Stumpf	3.174.854
	Schlesinger	3.144.633	Klupfel et al	3.180.729
	Noe et al	3.122.435	Klupfel et al	3.180.730
	Seus et al	3.127.266	Neugebauer	3.189.447
	Schlesinger	3.130.046	Neugebauer	3.206.306
10	Cassiers	3.131.060	Fox	3.240.597
	Schlesinger	3.139.338	Schlesinger	3.257.202
	Schlesinger	3.139.339	Seus et al	3.357.203
	Cassiers	3.140.946	Seus et al	3.257.204
	Davis et al	3.141.770	Fox	3.265.496
15	Ghys	3.148.982	Kosche	3.265.497
	Cassiers	3.155.503	Noe et al	3.274.000

El material ligador o portador usado con los fotoconductores arriba descritos puede ser cualquiera de los vehículos que se usan comúnmente en la técnica, incluyendo los polímeros hidrófobos aquí descritos con referencia a la preparación de las composiciones principales de dos fases.

Las composiciones de la presente invención se pueden emplear en elementos fotoconductivos que se prestan para cualquiera de los bien conocidos procedimientos electrofotográficos que requieren capas fotoconductoras. Uno de estos procedimientos es el xerográfico. En un procedimiento de esta clase, un elemento electrofotográfico mantenido en la oscuridad recibe una carga elec-

346025



25

5 trostática colocándolo bajo una descarga de corona para dar una carga uniforme a la superficie de la capa fotocon-
ductiva. Esta carga es retenida por la capa debido a la propiedad aisladora substancial de la capa, en la obs-
curidad, es decir, la conductividad baja de la capa en la oscuridad. La carga electrostática formada en la su-
perficie de la capa fotoconductiva entonces es disipada selectivamente de la superficie de la capa mediante una
10 exposición a la luz de una imagen por medio de una operación de exposición común y corriente, como, por ejemplo, mediante una técnica de copiar por contacto, o mediante la proyección de una imagen por el lente, y similares, para así formar una imagen electrostática latente en la capa fotoconductiva. La exposición de la superfi-
15 cie hecha de este modo forma un ejemplar de una carga electrostática en vista del hecho de que la energía de la luz que choca con el fotoconductor causa que la carga electrostática en las áreas que recibieron la luz sea conducida fuera de la superficie en proporción a la in-
20 tensidad de la iluminación en un área particular.

Este diseño de la carga producido por la exposición entonces es revelado o transportado a otra superficie y revelado en ella, es decir, las áreas cargadas o no cargadas se hacen visibles mediante el tratamiento con
25 un medio comprendiendo partículas electrostáticamente responsivas que tienen densidad óptica. Las partículas reveladoras electrostáticamente responsivas pueden estar en la forma de un polvo, es decir, polvo, un pigmento en una portadora resinosa, es decir, un virador. Un modo preferido de aplicar este virador a una imagen latente elec-
30

346025



25

trostática para el revelado de áreas sólidas, es usar una escobilla magnética. Los métodos para formar y usar un aplicador de virador a escobilla magnética se han descrito en las siguientes patentes norteamericanas: 2.786.439; 5 2.786.440; 2.786.441; 2.811.465; 2.874.063; 2.984.163; 3.040.704; 3.117.884; y re-expedida 25.779. También se puede emplear el revelado líquido de la imagen electrostática. En el revelado líquido, las partículas reveladoras 10 llegan a la superficie que lleva la imagen, en un portador líquido electricamente aislador. Los métodos de revelado de esta clase son conocidos generalmente y se han descrito en las memorias de patentes, como por ejemplo, la patente norteamericana 2.296.691 y la patente australiana 212.315. En los procedimientos de revelado en seco, el 15 método más generalmente usado para obtener un registro permanente se logra escogiendo una partícula reveladora que tiene como una de sus componentes, una resina de bajo punto de fusión. Calentando la imagen de polvo entonces causa que la resina se derrita o se funda con o sobre el elemento. Por lo tanto, el polvo se adhiere permanentemente a la superficie de la capa fotoconductiva. En otros 20 casos, se puede hacer el transporte de la imagen de la carga electrostática formada en la capa fotoconductiva a un segundo soporte como papel que entonces sería la copia final después del revelado y fusión. Las técnicas de 25 la clase indicada son bien conocidas y se han descrito en un número de patentes norteamericanas y extranjeras, como las patentes norteamericanas 2.297.691 y 2.551.582 y en la revista "RCA Review", volumen 15 (1954) páginas 30 469-484 (en inglés).

346025



Los procedimientos como los que se han descrito más arriba, han resultado útiles donde la capa fotoconductiva cuesta muy poco y es desechable como en los varios procedimientos que usan óxido de cinc fotoconduc-
5 vo, o donde el medio fotoconductor es reusable rápidamente, como el selenio vítreo. Las composiciones principales de esta invención ahora permiten emplear un gran número de compuestos y composiciones orgánicos fotocon-
10 ductivos conocidos en los procedimientos xerográficos en los cuales se desea cargar y exponer rápida y repetidamente. Por ejemplo, ahora es posible, con el adelanto que provee el descubrimiento de las composiciones de esta invención, emplear un lazo o banda cerrada de película fotoconduc-
15 tiva orgánica reusable en un procedimiento xerográfico permitiendo de ese modo una reproducción sumamente rápida de las imágenes originales. Además, las composiciones fotoconductoras que contienen el material principal pueden estar, desde luego, en la forma de plancha o tambor, incluyendo planchas o tambores revestidos. Con el descubri-
20 miento aquí divulgado, ahora es posible reproducir material de micropelícula u otro original tan rápidamente como lo permitan las condiciones del manejo mecánico relacionado.

25 La invención ahora se describirá aún más refiriéndose a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se prepararon revestimientos de la invención disolviendo 6 gr. de resina de policarbonato, una composición formada de la reacción entre fosgeno y un dihidroxi-

346025



diarilalcano o del cambio de éster entre el difenilcarbonato y 2,2-bis-4-hidroxifenilpropano ("Lexan 105", resina de policarbonato, General Electric Company); 4 gr. de fotoconductor de 4,4'-bencilidina-bis(N,N-dietilomtoluidina); y 0,2 gr. de sensibilizador de perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)-aminofenilo)-2,6-difeniltiapirolidilo, en una mezcla de disolvente compuesta de 85 gr. de diclorometano y 5 gr. de metanol agitando los sólidos en el disolvente por dos horas a unos 21°C para formar una solución. La solución resultante es revestida a mano, con un espesor del revestimiento húmedo de 0,102 mm, sobre dos cintas separadas de soporte pelicular de poli(etilenterftalato) sobrerrevestidas con una capa conductora conteniendo la sal de sodio de una lactona carboxiéster de anhídrido maleico y polímero de acetato de vinilo, como se divulgó en la patente norteamericana 3.007.901. El bloque de revestir es mantenido en 21°C. durante el revestimiento. Ambos revestimientos se dejaron secar y sólo uno de los revestimientos se pegó a una placa de vidrio. Después, esta placa es invertida inmediatamente en un baño de diclorometano con el revestimiento en los vapores de aquél y mantenida ahí en la luz a 21°C. durante uno dos minutos. Durante este tratamiento a vapor, ocurre un cambio que se puede observar en el color y apariencia física general del revestimiento. El revestimiento tratado a vapor y el revestimiento que no fué tratado a vapor se examinaron microscópicamente bajo ampli-ficación de 500 veces. El revestimiento tratado a vapor adquirió una apariencia granular que no tiene el revestimiento no tratado a vapor. Una curva espectrofotométrica

346025

25



de transmisión sacada del revestimiento tratado a vapor indicó que el revestimiento absorbió 75 por ciento de la irradiación incidente a un pico o máximo de absorción principal de 515 $m\mu$. El revestimiento que no se trató a vapor absorbió 89 por ciento a un máximo de absorción de 555 $m\mu$. Se nota que la absorción máxima del revestimiento tratado a calor ha cambiado a una longitud de onda más corta, por 40 $m\mu$, del máximo de 555 $m\mu$ característico del revestimiento que no se ha tratado a vapor. Las sensibilidades eléctricas positivas efectivas del revestimiento convertido (tratado a vapor) y del no convertido (no tratado a vapor) se determinaron del siguiente modo. El elemento es cargado electrostáticamente bajo una fuente de corona hasta que el potencial en la superficie, medido con un electrómetro, llega a 600 voltios. El elemento cargado entonces se expone a una fuente de luz de tungsteno de 3000°K. a través de una escala de grises transparentes de densidades neutras continuas. La exposición causa la reducción del potencial en la superficie del elemento bajo la escala de densidades neutras partiendo de su potencial inicial, V_0 , a algún potencial más bajo, V , cuyo valor exacto depende de la exposición efectiva por metro-bujía-segundos recibida por el área. Los resultados de estas medidas entonces se trazan sobre una gráfica de potencial de la superficie V vs el logaritmo de la exposición para cada grado de la escala de grises. La sensibilidad positiva verdadera del elemento entonces se puede expresar en relación inversa a la exposición necesaria para reducir el potencial en la superficie a cualquier valor escogido arbitrariamente. Aquí, a menos que se especifique

346025



de otro modo, la verdadera sensibilidad positiva es la expresión numérica 10^4 dividida por la exposición en metros-bujías-segundos necesaria para reducir los 600 voltios de potencial en la superficie a un valor menos 100 voltios. Medido como aquí se ha descrito, se encontró que el revestimiento que es tratado a vapor tiene una sensibilidad de 240 inicialmente al ser cargado positivamente. El revestimiento que no se ha tratado a vapor tiene una sensibilidad de 63 inicialmente al ser cargado positivamente y una sensibilidad de 35 inicialmente al ser cargado los revestimientos descritos más arriba, y de los revestimientos similares conteniendo otros colorantes que el mencionado de perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-2,6-difeniltiapirolilo, se dan en la Tabla 5 de más abajo. Todos los revestimientos convertidos o heterogéneos se pueden virar para producir imágenes visibles después de haber sido cargados y expuestos a alguna imagen, y los viradores típicos apropiados se divulgaron en la patente norteamericana re-expedida No. 25.779.

Tabla 5

Colorante	Revestimiento no convertido		Revestimiento heterogéneo convertido		
	$\lambda_{\text{máx.}}$ m μ	% absorción	$\lambda_{\text{máx.}}$ m μ	% absorción	Sensib.
perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-2,6-difeniltiapirolilo (comp. No. 1, Tabla 1)	555	89	63;	25	240;
					160

346025



Tabla 5(continua)

	Revestimiento no convertido			Revestimiento heterogé- neo convertido		
	máx. µ	% absorción	Sensib.	máx. µ	% absorción	Sensib.
5						
	<u>Colorante</u>					
	fluoroborato 4-					
	(4-dimetilamino-					
	fenilo)-2,6-dife					
	nilo tiapirilio					
10	(Comp. No. 3,		+25;	690	86	+1800;
	Tabla 1)	585	85	-25		-715
	perclorato 4-(4-					
	dimetilamino-2-					
	metilfenilo)-2,6-					
	difenilpirilio					
15	(Comp. 4,Tabla 1)	538	50	+40	452	42
				-muy		-65
				bajo para		
				medir		
	p-toluenosulfo-					
20	nato 4-(4-dime-					
	tilaminofenilo)					
	2,6-difeniltia-					
	pirilio (Comp. 7,					
	Tabla 1)	570	71	+18;	680	82
25				-13		+450;
						-1700
	perclorato 4-(4-					
	dimetilaminofenilo)					
	-2-(4-metoxifenilo)					
	-6-feniltiapirilio					
	(Comp.11,Tabla 1)	565	67	+35;	675	65
						+800;
						-800

346025



Tabla 5 (Continua)

	<u>Revestimiento no convertido</u>			<u>Revestimiento heterogé- neo convertido</u>		
	máx.	μ	Sensib.	máx.	μ	Sensib.
5	<u>Colorante</u>					
	<u>mμ</u>	<u>absorción</u>	<u>Sensib.</u>	<u>mμ</u>	<u>absorción</u>	<u>Sensib.</u>
	perclorato 4-					
	(4-dimetilami-					
	nofenilo)-2-(4-					
	etoxifenilo)-6-					
10	feniltiapiirilio					
	(Comp. 12,					
	Tabla 1)					
	570	71	+63; 660	63	+200;	
			-63		-320	
	perclorato 4-					
15	(4-dimetilami-					
	nofenilo)-2,6-					
	difeniltiapiiri-					
	lio (Comp. 2,					
	Tabla 1)					
	580	75	+40 685	75	+1800;	
20			-30		-2500	

Ejemplo 2

El procedimiento para este ejemplo para preparar los revestimientos fotoconductivos es generalmente el mismo que se ha descrito para el Ejemplo 1 con los siguientes cambios: El sensibilizador, perclorato 4-(4-bis (2-clorostilo)aminofenilo)-2,6-difeniltiapiirilio, es reemplazado con la misma cantidad de perclorato 4-(4-dimetilamino-fenilo)-2,6-difeniltiapiirilio (Compuesto No. 2, Tabla 1). Se prepararon dos soluciones, una en 90 gr. de disolvente



diclorometano, la otra en una mezcla de disolventes que consistió en 85 gr. de diclorometano y 5 gr. de metanol. Ambas soluciones se agitaron y revistieron como en el Ejemplo 1. Al secarse, el revestimiento preparado con diclorometano como único disolvente, es convertido a material heterogéneo de dos fases mediante la exposición a los vapores del disolvente diclorometano, como en Ejemplo 1. El revestimiento de la solución de 85 gr. diclorometano, 5 gr. metanol no fué tratado de ese modo. Además de los cambios anteriores de velocidad y sensibilidad espectral se deposita otra muestra del primer revestimiento convertido mostrado más abajo sobre un elemento que tiene una capa de níquel conductora y se carga repetidamente a un potencial de 600 v. y fotodescargado repetidamente para determinar la resistencia del revestimiento a la fatiga eléctrica. Después de 1000 ciclos a un intervalo de tiempo de 3 segundos entre la fotodescarga y la recarga, el revestimiento aceptó un potencial de 550 v. bajo las mismas condiciones de carga. El revestimiento no convertido en el mismo sistema aceptó solamente un potencial de 400 a 450 voltios. Ciclos adicionales produjeron poco cambio en la habilidad del revestimiento convertido para aceptar un potencial alto en la superficie mientras que el revestimiento no convertido continúa deteriorándose. Las sensibilidades y características espectrales para las composiciones preparadas como se describió más arriba conteniendo la misma combinación de ligador y sensibilizador con variaciones en el fotoconductor orgánico usado, se anotan en la Tabla 6.



Tabla 6

		Revestimiento heterogé-					
		Revestimiento no convertido			neo convertido		
		$\lambda_{\text{máx.}}$	%	Sensib.	$\lambda_{\text{máx.}}$	%	Sensib.
5	Colorante	(μ)	absorción		(μ)	absorción	Sensib.
	4,4'-bencili-						
	denobis(N,N-						
	diatil-m-tolui-						
	deno)	580	75	+40;	685	75	+1800;
10				-30			-2500
	1,3,5-trifenil-						
	2-pirazolina	595	93	+13	680	81	+630;
				-11			-400
	trifenilamina	570	86	+3;			
15				-5	685	79	+360
							-250

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones y elementos fotocon-

ductivos mediante los procedimientos del Ejemplo 1, con los

siguientes cambios: El sensibilizador, perclorato 4-(4-bis

(2-cloroetilo)aminofenilo)-2,6-difeniltiaprillio es reem-

plazado con la misma cantidad de una mezcla de colorantes

sensibilizadores en cada caso. Las sensibilidades y carac-

terísticas espectrales para las composiciones conteniendo

las mezclas de sensibilizadores se dan en la Tabla 7.



Tabla 7

	Revestimiento no convertido			Revestimiento heterogé- neo convertido		
	Mezcla de Colorante	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m μ)	% absorción Sensib.	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m μ)	% absorción Sensib.	
5	87,5% por peso Comp.1, Tabla 1	565	88	435; -20	565	81 +1600; -1600
10	12.5% por peso Comp. 2, Tabla 1					
	85% por peso Comp.1, Tabla 1	560	82	432; -20	510	65 +1400; -1600
15	15% por peso Comp. 12, Tabla 1					
	90% por peso Comp.1, Tabla 1	560	85	445; -28	560	61 +285 -250
20	10% Comp. 7, Tabla 1					

Ejemplo 4

El procedimiento de este Ejemplo es generalmente el mismo de la preparación de composiciones y elementos fotoconductorivos preparados como en el Ejemplo 1, con los siguientes cambios anotados más adelante y en la Tabla 8: El sensibilizador perclorato 4-(4-bis(2-cloroetilo)aminofenilo)-



2,6-difeniltiapiirilio es reemplazado por perclorato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiapiirilio en cada caso.

Las sensibilidades y características espectrales para las composiciones en polímeros diferentes se anotan en la

5 Tabla 8.

Tabla 8

	Revestimiento no convertido			Revestimiento heterogéneo convertido			
	$\lambda_{\text{máx.}}$ (μ)	% absorción	Sensib.	$\lambda_{\text{máx.}}$ (μ)	% absorción	Sensib.	
10	Colorante poli(4,4'-isopropilideno bis (alcohol bencilo) -4,4'-isopropilideno dibenzoato)	585	89	+20; -16	680	85	+1000 -1200
15	(revestimiento heterogéneo formado por tratamiento a vapor de tetrahydrofurano)						
20	poli(4,4'-isopropilidenodifenilo-4,4'-isopropilideno dibenzoato)	580	87	+50; -32	675	89	+900 -500
25							

21.10.67

346025



250

Ejemplo 5

Se preparó un elemento electrofotográfico disol-
viendo 9,5 gr. del policarbonato de arilalcano descrito en
el Ejemplo 1 y 0,5 gr. de colorante sensibilizador fluoro-
5 borato de 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiapirolo en 70
gr. de disolvente clorometano, agitando los sólidos en el
disolvente por dos horas a 21°C. Se preparó una segunda
solución disolviendo 9,5 gr. del policarbonato y 0,5 gr.
de fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difenil-
10 tiapirolo en una mezcla de disolventes que consistía en
66,5 gr. de diclorometano y 3,5 gr. de metanol agitando
los sólidos en el disolvente por dos horas a unos 21°C.
Después, la primera y segunda solución se revistieron a
15 mano separadamente a un espesor de 0,127 mm del reves-
timiento húmedo sobre una capa barrera o capa conductora
aisladora sobrerrevestida de yoduro cuproso en una base
pelicular de terftalato de polietileno. (Las capas con-
ductoras con o sin capas barreras aisladoras sobrerreves-
20 tidas de la clase aquí usada se describen en la patente
norteamericana 3.245.833.) El bloque de revestir se man-
tiene a 32°C cuando las soluciones 1 y 2 son revestidas.
Después de secos, el primer revestimiento es tratado con
vapor de disolvente como en el Ejemplo 1 y cada revesti-
25 miento es examinado microscópicamente a una amplificación
de 500 veces. Se notó que el revestimiento de la primera
solución tiene una apariencia granular que no la tiene el
segundo revestimiento. La curva espectrofotométrica de
transmisión del primer revestimiento indica que el re-
vestimiento absorbe 93 por ciento de la irradiación in-
30 cidente a un máximo de absorción de 640 mμ. El segundo



revestimiento absorbe 94 por ciento a un máximo de 580 m μ . Se notó que el máximo de absorción del primer revestimiento cambió a una longitud de onda más larga, por 60 m μ de los 580 m μ que es característica del segundo revestimiento. Las sensibilidades de estos revestimientos se midieron usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Sin embargo, en este caso, la sensibilidad del revestimiento es determinada sobre la base de la relación inversa de la exposición necesaria para reducir el potencial de la carga en la superficie por 100 voltios, como se midió con un electrómetro. Se encontró que el primer revestimiento tiene una sensibilidad de 630 cuando inicialmente se cargó positivamente, y 1200 cuando inicialmente se cargó negativamente. El segundo revestimiento tiene una sensibilidad baja cuando inicialmente se cargó positiva o negativamente. Las sensibilidades y características espectrales de los revestimientos hechos de este mismo modo, y que contienen otros colorantes que el mencionado fluoroborato 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiapirolilo, se dan en la Tabla 9.

Tabla 9

Revestimiento heterogéneo Convertido

<u>Colorante</u>	<u>$\lambda_{m\acute{a}x.}$</u> <u>(mμ)</u>	<u>%</u> <u>absorción</u>	<u>Sensib.</u>
Compuesto 2, Tabla 1	685	82	+1100 y -1100
Compuesto 1, Tabla 1	520	88	+285 y -715
Compuesto 12, Tabla 1	640	92	+565 y -400

Ejemplo 6

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite con

346025



ralmente usando como sensibilizador 0,4 gr. de perclorato
4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiaprilio en vez del
perclorato 4- $\overline{4}$ -bis(2-cloroetilo)-aminofenilo $\overline{7}$ -2,6-dife-
niltiampirilio. La resina de policarbonato, el fotoconduc-
5 tor y el sensibilizador son disueltos en una mezcla de di-
solventes de 52,5 gr. de diclorometano y 52,5 gr. de 1,2-
dicloroetano agitando los sólidos en el disolvente por dos
horas a unos 21°C. La emulsión resultante entonces es re-
vestida sobre un substrato conductor y convertida a una
10 composición de dos fases del mismo modo mostrado en el
Ejemplo 1. El substrato consiste en una película de ní-
quel evaporado revestida sobre base pelicular Estar que
lleva una subcapa de un terpolímero de 2 por ciento por
peso de ácido itacónico, 13 por ciento por peso de acrilato
15 de metilo y 85 por ciento por peso de cloruro de vini-
lideno. La densidad neta de la película de níquel evapora-
do es como 0,10 y la resistencia del substrato es como
103 ohmios/cuadrados. Este revestimiento fotoconductor
tiene un máximo de absorción a 675 m μ y absorbe 94 por
20 ciento de la irradiación incidente. La regeneración del
revestimiento durante 1000 ciclos positivo-negativos de
tres segundos es excelente y las sensibilidades positiva
y negativa medidas como en el Ejemplo 1 son 3200 y 3500
respectivamente. Las densidades y resistencias de otros
25 substratos de metal conductor así como las sensibilidades
y absorción de otros revestimientos orgánicos fotoconduc-
tivos que son revestidos directamente en estos substratos
de metal, se dan en la Tabla 10. Las capas fotoconductoras
muestran propiedades excelentes de regeneración y se pue-
30 den cargar, exponer y virar repetidas veces.



Tabla 10

Substrato Conductor		Capa fotoconductor orgánica					
Metal	Den- sidad (neta)	Resis- tencia ~ /cuad.	Composición	$\lambda_{\text{máx.}}$ (m μ)	absor- ción %	Sensib. (100 V. pie))*
Níquel	0,10	10 ³	"Lexan-105"/4, 4'-bencilidina Bis(N,N-dietil- m-toluidina (60/40 + 4% fluoroborato 4(4-dimetilamino fenilo)-2,6-di- fenilo tiapirilio	620	95	+4000;	-4000
Nicromo	0,05	10 ⁶	"Lexan-105"/4,4- bencilidina Bis (N,N-dietil-m- toluidina)-(60/ 40)+2% perclorato 4(4-dimetilamino- fenilo)2,6-dife- niltiapirilio	685	90	+2500;	-2500
Titanio	0,05	10 ⁶	"Lexan-105"/ 4,4'-benilidina Bis(N,N-dietil- m-5oluidina) (60/ 40)+2% perclorato 4(4-dimetilamino- fenilo)2,6-difenil- tiapirilio	685	90	+2500;	-2000
Acero inmancha- ble tipo 316	0,05	10 ⁵	"Lexan-105"/ 4,4'-bencilidina Bis(N,N-dietil- m-toluidina) (60/ 40)+2% perclorato 4(4-dimetilamino- fenilo)-2,6-dife- niltiapirilio	685	90	+2500;	-1900

* De la curva característica.

21.10.67

- 48 -

346025



Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando el colorante de perclorato 2,6-bis(4-etilfenilo)-4-(4-dimetilaminofenilo)tiapirilio (compuesto No. 10, Tabla 1). Después de revestir manualmente la solución resultante, se aplicó una sobrecapa de tolueno en vez del tratamiento a vapor de disolvente. Después de secar se formó la composición principal. El máximo de absorción es 570 m μ . con 87 por ciento de absorción para el revestimiento no convertido y 635 m μ y 93 por ciento, respectivamente, para el revestimiento convertido. Las sensibilidades de los revestimientos se determinaron para ambas cargas positiva y negativa. Las sensibilidades del revestimiento no convertido son +100 y -56 mientras que el revestimiento convertido tiene sensibilidades de +450 y -500.

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando perclorato de 4-(4-dimetilaminofenilo)-2,6-difeniltiapirilio como colorante y 90 gr. de diclorometano como disolvente. Entonces se formaron dos revestimientos como en el Ejemplo 1 sin el tratamiento a vapor posteriormente. El primer revestimiento se convirtió por recubrimiento inmediato después del revestimiento para restringir así la evaporación del disolvente. El segundo revestimiento se convirtió sumergiendolo en un baño de benceno por un tiempo corto. Después de secar, se compararon los revestimientos convertidos y no convertidos. El revestimiento no convertido tienen sensibilidades de +40 y -30, mientras que el primer revestimiento convertido tienen una sensibili-

346025



dad de +2000 y -2000, mientras que el segundo revestimiento convertido tiene sensibilidades de +1600 y -1800.

Ejemplo 9

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando una mezcla de disolventes conteniendo un disolvente de alta ebullición. La mezcla de disolventes consiste en 81 gr. de diclorometano y 9 gr. de tolueno. La mezcla resultante se revistió como en el Ejemplo 1 y se dejó secar. El revestimiento convertido final tiene sensibilidades positiva y negativa de 1800 y 2100 respectivamente.

10 De los ejemplos y descripción anteriores es evidente que las composiciones de la presente invención se pueden emplear en elementos electrofotográficos que tienen muchas variaciones estructurales. Por ejemplo, la composición fotoconductiva puede ser revestida como una capa sencilla o como capas múltiples sobre un soporte conductor transparente u opaco conveniente.

15 La invención se ha descrito en detalle con referencia especialmente a formas preferidas de ella, pero se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y como se define en las reivindicaciones acompañantes.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14 de Octubre de 1966, bajo el número 586.820, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

346025



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:

1.- Un método de hacer una capa fotoconductora que contiene un colorante fotoconductor y un polímero hidrófobo, caracterizado porque se disuelven el colorante y el polímero en un disolvente o una mezcla de disolventes, se deposita una capa de la disolución sobre un soporte y se forma una capa seca que tiene un estado heterogéneo de dos fases.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la disolución se deposita sobre el soporte, se seca y se expone a continuación al vapor de disolvente.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la disolución se deposita sobre el soporte, se seca y se sumerge a continuación brevemente en el disolvente.

4.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la disolución se deposita sobre el soporte, y se seca bajo condiciones que inhiben la pérdida de disolvente de la capa.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el cual la disolución contiene una mezcla de disolventes, teniendo uno de ellos un punto de ebullición más alto que el otro, y se deposita sobre un soporte y se seca.

6.- Un método de hacer una capa fotoconductora.

20



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

Esta Memoria consta de cincuenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 NOV. 1958

P. A.

Alberto de Elcano
Alberto de Elcano
Por Poderes

BPD/.

23.10.68

346025