

364 174

44/GF CS-L/JAB

Memoria descriptiva

6 MAR 1969



para solicitar CERTIFICADO DE ADICION EN ESPAÑA por --- años

a nombre de KODAK, S. A.

entidad / de nacionalidad española

con domicilio en Irún, 15, Madrid

SECRETARIA TECNICA
COMISION I.P.C.
CLASE <u>G-03-</u>
CLASE <u>G</u>

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 346.025, solicitada el 13 de Octubre de 1967, por: Un método de hacer una capa fotoconductora".

(Clase Internacional G03c G03g)

18.2.69.



5 Se prepara elementos electrofotográficos de alta velocidad, formando una composición fotoconductiva que comprende un fotoconductor orgánico sensibilizado con una combinación heterogénea bifásica de un colorante sensibilizador y un polímero hidrófugo filmógeno, aplicando esta composición como recubrimiento sobre un soporte conductor, y recubriendo entonces esta composición con una solución de un colorante sensibilizador en un solvente hidrocarbonado halogenado volátil.

10 Esta solicitud es una adición a la patente N<sup>o</sup>. 346.025 que se basa en la solicitud de patente norteamericana N<sup>o</sup> de serie 708.805 presentada el 28 de Febrero de 1968.

15 La presente invención se relaciona con electrofotografía y con elementos y estructuras fotoconductivos que son útiles en electrofotografía. Además, la presente invención se relaciona con métodos para preparar elementos electrofotográficos.

20 Procedimientos y técnicas de formación de imagen electrofotográfica han sido extensamente descriptos tanto en la literatura de patentes como en literaturas de otra clase, por ejemplo las patentes norteamericanas N<sup>o</sup>. 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  
25 muchas otras. En general, estos procedimientos tienen en común las etapas del empleo de un elemento fotoconductivo normalmente aislante al cual se prepara para que responda a la exposición, en configuración de imagen, con radiación electromagnética mediante la formación de una imagen de carga electrostática latente. Se puede utilizar enton-

30  
18.2.69.



ces una variedad de operaciones subsiguientes, actualmente conocidas en esta materia, para producir un registro permanente de la imagen.

Una estructura o elemento aislante fotocon-  
5 ductivo particularmente útil en electrofotografía, utiliza una composición que contiene un material aislante fotoconductor dispersado en un material resinoso. En general se produce un elemento electrofotográfico unitario en un tipo de estructura de capas múltiples, aplicando como  
10 recubrimiento una capa de la composición fotoconductoriva sobre un soporte de película previamente recubierto con una capa de material conductor, o se puede aplicar directamente como recubrimiento la composición fotoconductoriva sobre un soporte conductor de metal u otro material conductor apropiado. Estas composiciones fotoconductorivas han  
15 demostrado mejor velocidad y/o respuesta espectral, como así también otras características electrofotográficas deseadas, cuando se incorpora uno o más materiales fotosensibilizadores o agregados a la composición fotoconductoriva. En las patentes norteamericanas Números 3.250.615,  
20 3.141.770 y 2.987.395, se describe agregados típicos de éste último tipo. En general, se incorpora agregados fotosensibilizadores a composiciones fotoconductorivas, para producir un cambio de la sensibilidad o de la velocidad  
25 de un sistema fotoconductor particular y/o en cambio de sus características de respuesta espectral. Estos agregados pueden aumentar la sensibilidad de un elemento a la radiación a una longitud particular de onda o a una gama amplia de longitudes de onda, cuando así fuera conveniente. No se alcanza a interpretar todavía por completo el

30  
18.2.69.



mecanismo de esta sensibilización. Sin embargo, el fenómeno es extremadamente útil. La importancia de estos efectos queda en evidencia por la intensa búsqueda corrientemente llevada a cabo por los investigadores en esta materia, para encontrar composiciones y compuestos que sean capaces de fotosensibilizar a las composiciones fotoconductoras en la manera descrita.

Por lo general, la conveniencia de un cambio de las propiedades electrofotográficas queda determinada por el uso final que se contempla para el elemento fotoconductor. Por ejemplo, en aplicaciones de copiado de documentos, la respuesta electrofotográfica espectral del fotoconductor deberá ser capaz de reproducir la amplia gama de colores que se encuentran normalmente en un uso de esta clase. Si la respuesta del fotoconductor es inferior a estos criterios de diseño, resulta altamente deseable que la respuesta espectral de la composición pueda ser alterada mediante la adición de agregados fotosensibilizadores a la composición. En una manera similar, diversas aplicaciones requieren específicamente otras características tales como la capacidad del elemento para aceptar un alto potencial superficial, y la exhibición de un reducido decremento de la carga eléctrica en la oscuridad. También es deseable que el elemento fotoconductor manifieste alta velocidad, según se mide en una curva de velocidad eléctrica o característica, un bajo potencial residual después de la exposición, y resistencia a la fatiga. La sensibilización de numerosas composiciones fotoconductoras mediante la adición de ciertos colorantes elegidos entre la gran cantidad de colorantes conocidos actualmen-



te, ha sido hasta ahora ampliamente utilizada para proveer la deseada adaptabilidad en el diseño de elementos fotoconductivos y en particular sistemas que contienen fotoconductores. Sin embargo, en la actualidad, no han sido dados a conocer en la técnica agregados fotosensibilizadores a composiciones o elementos fotoconductores, que sean capaces de producir una mejora significativa en sustancialmente todas las características deseables mencionadas más arriba. Los agregados colorantes convencionales a composiciones fotoconductoras han demostrado en general una capacidad solamente limitada para mejora global de la totalidad de las propiedades electrofotográficas que cooperan para producir un elemento o estructura electrofotográfico útil. En la técnica se sigue buscando mejoras de velocidad en escalones y punta, mejores características de reproducción de áreas sólidas, recuperación rápida y velocidad electrofotográfica útil, de carga electrostática ya sea positiva o negativa. Ha sido desarrollado por William A. Light un sistema fotoconductorivo "aglomerado" de alta velocidad que permite evitar muchos de los problemas de la técnica anterior. Esta composición aglomerada constituye el tema de la solicitud de patente norteamericana copendiente Nº de Serie 674.005 presentada el 9 de Octubre de 1967. Sin embargo, existe necesidad de elementos fotoconductivos de velocidades electrofotográficas aún mayores.

En consecuencia, una de las finalidades de la presente invención es proveer, en la materia de la electrofotografía, nuevos elementos fotoconductivos que tengan mejores velocidades electrofotográficas.

18.2.69.



Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo método para preparar elementos fotoconductivos de mayor velocidad.

5 Otra finalidad de la presente invención es proveer nuevos medios para aumentar las velocidades electrofotográficas de composiciones fotoconductoras aglomeradas.

10 Otra finalidad de la presente invención es proveer nuevos elementos fotoconductivos que tengan elevado rendimiento relativo cuando se los carga eléctricamente a un potencial negativo.

Estas y otras finalidades y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a través de la siguiente descripción de la misma.

15 Se ha comprobado que se puede lograr un considerable aumento de la velocidad electrofotográfica cuando se recubre en una cierta manera las composiciones fotoconductoras heterogéneas o aglomeradas de William A. Light. En particular se puede aumentar sustancialmente la velocidad electrofotográfica cuando se recubre dichas composiciones aglomeradas con uno o más recubrimientos de una solución de un colorante sensibilizador del tipo útil en la composición aglomerada.

20 Las composiciones fotoconductoras aglomeradas están en general compuestas por un fotoconductor sensibilizado con una composición sensibilizadora que comprende una combinación heterogénea bifásica de un colorante sensibilizador y un polímero hidrófugo filmógeno. Muchos colorantes y mezclas de colorantes, tales como colorantes pirilío, incluyendo sales de colorantes pirilío, selenapirilío y tiapirilío, son útiles en la formación de estas

25

30

18.2.69.



composiciones heterogéneas. Se forma estas composiciones heterogéneas, combinando el colorante sensibilizador con el polímero hidrófugo bajo condiciones que dan por resultado la formación de un estado bifásico separadamente identificable que tiene un máximo de absorción de radiación que está sustancialmente desplazado con respecto a la característica máxima de radiación del colorante simplemente disuelto en el polímero.

Se puede preparar en una variedad de maneras las composiciones fotoconductoras aglomeradas. A una solución que contiene los constituyentes de las composiciones fotoconductoras aglomeradas, se la puede aplicar como recubrimiento, bajo la forma de una capa y en una manera convencional, sobre un soporte apropiado y lograr la formación in situ en la capa, así formada, de la composición aglomerada de la presente invención. Una de las técnicas para convertir un recubrimiento homogéneo del colorante y polímero al sistema heterogéneo es mediante contacto prologando del recubrimiento con vapores de solventes que son capaces de ablandar la capa, haciéndose migrar al colorante y formar aglomerados en un sistema bifásico. Por lo general esta exposición a vapores es eficaz para permitir la formación de una cantidad sustancial de las composiciones heterogéneas, a partir del colorante y polímero, en aproximadamente 2 min. aproximadamente a 21,12C. En una manera similar, la inhibición de la eliminación del solvente, en una operación de recubrimiento que por lo demás es normal, de una solución de dope constituida por el colorante y el polímero, puede formar las composiciones heterogéneas. En una manera similar, la inmersión del re-

30  
18.2.69.



cubrimiento homogéneo en un solvente, o el recubrimiento a partir de una mezcla solvente original que contiene un solvente de alto punto de ebullición que persiste en el recubrimiento durante el secado, se encuentran entre otros métodos para formar las composiciones heterogéneas. Otro método útil para formar las composiciones fotoconductoras aglomeradas, es someter los constituyentes a una acción de corte vigorosa a alta velocidad, aplicar como recubrimiento la solución así sometida a corte, y secado.

5

10

Las composiciones, cuando se las forma in situ en una capa fotoconductoras, tienen un aspecto heterogéneo identificable cuando se las observa bajo una ampliación de 2500X aunque estas composiciones pueden parecer sustancialmente claras ópticamente a simple vista en ausencia de ampliación. Sin embargo, las composiciones aglomeradas pueden manifestar una heterogeneidad macroscópica. Típicamente, el aglomerado en la fase discontinua se encuentra predominantemente en la gama de tamaños de aproximadamente 0,1 a 25 micrones.

15

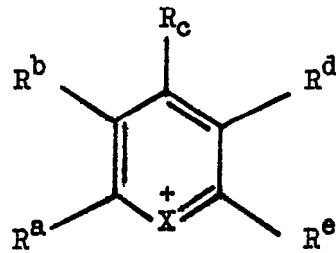
20

Se usa colorantes sensibilizadores y materiales polímeros hidrófugos en la formación de estas composiciones heterogéneas.

25

Típicamente, son útiles para formar estas composiciones los colorantes pirilio, incluyendo las sales de colorante pirilio, tiapirilio y selenapirilio. Estos colorantes incluyen aquellos que se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:

18.2.69.



Z<sup>-</sup>

5

10

15

20

25

30  
18.2.69.

donde R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> y R<sup>e</sup> pueden representar cada una un átomo de hidrógeno; un grupo alifático o aromático que tiene típicamente 1 a 15 átomos de carbono, tal como grupos alquilo, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, amilo, isoamilo, hexilo, octilo, nonilo, dodecilo, estirilo, metoxiestirilo, dietoxiestirilo, dimetilaminoestirilo, 1-butil-4-p-dimetilaminofenil-1,3-butadienilo, β-etil-4-dimetilaminoestirilo; grupos alcoxilo tales como metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, amiloxilo, hexoxilo, octoxilo, y similares; grupos arilo tales como fenilo, 4-difenilo, alquilfenilos tales como 4-etilfenilo, 4-propilfenilo, y similares, alcoxifenilos tales como 4-etoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-amiloxifenilo, 2-hexoxifenilo, 2-metoxifenilo, 3,4-dimetoxifenilo, y similares, β-hidroxi alcoxifenilos tales como 2-hidroxi etoxifenilo, 3-hidroxi etoxifenilo, y similares, 4-hidroxi fenilo, halofenilos tales como 2,4-diclorofenilo, 3,4-dibromofenilo, 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, y similares, azidofenilo, nitrofenilo, aminofenilos tales como 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 que incluye aniones tales como perclorato, fluoroborato, ioduro, cloruro, bromuro, sulfato, sulfonato, perio



dato, p-toluensulfonato, hexafluorofosfato, y similares. Además, el par  $R^a$  y  $R^b$ , como así también el par  $R^d$  y  $R^e$ , pueden ser conjuntamente los átomos necesarios para completar un anillo arilo fusionado al núcleo de pirilio.

5 Miembros típicos de estos colorantes pirilio están enumerados en la Tabla 1.

TABLA 1

<u>Compuesto</u> <u>Nº</u>	<u>Nombre del Compuesto</u>
10	1 perclorato de 4- $\sqrt{4}$ -bis-(2-cloretil)aminofenil $\sqrt{7}$ -2,6-difeniltiampirilio
	2 perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiampirilio
15	3 fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiampirilio
	4 perclorato de 4-(4-dimetilamino-2-metilfenil)-2,6-difenilpirilio
	5 perclorato de 4- $\sqrt{4}$ -bis(2-cloretil)aminofenil $\sqrt{7}$ -2-(4-metoxifenil)-6-feniltiampirilio
20	6 sulfato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiampirilio
	7 p-toluensulfonato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiampirilio
	8 p-toluensulfonato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difenilpirilio
25	9 perclorato de 2-(2,4-dimetoxifenil)-4-(4-dimetilaminofenil)-benzo(b)pirilio
	10 perclorato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-dimetilaminofenil)-tiampirilio
30	11 perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-me

18.2.69.



- toxifenil)-6-feniltiampirilio
- 12 perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-  
etoxifenil)-6-feniltiampirilio
- 13 perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-me  
5 toxifenil)-6-(4-metilfenil)pirilio
- 14 perclorato de 4-(4-difenilaminofenil)-2,6-di-  
feniltiampirilio
- 15 perclorato de 2,4,6-trifenilpirilio
- 16 perclorato de 4-(4-metoxifenil)-2,6-difenilpi-  
10 rilio
- 17 perclorato de 4-(2,4-diclorofenil)-2,6-dife-  
nilpirilio
- 18 perclorato de 4-(3,4-diclorofenil)-2,6-difenil  
pirilio
- 15 19 perclorato de 2,6-bis(4-metoxifenil)-4-fenilpi  
rilio
- 20 perclorato de 6-(4-metoxifenil)-2,4-difenilpi  
rilio
- 21 perclorato de 2-(3,4-diclorofenil)-4-(4-metoxi  
20 fenil)-6-fenilpirilio
- 22 perclorato de 4-(4-amiloxifenil)-2,6-bis(4-  
etilfenil)pirilio
- 23 perclorato de 4-(4-amiloxifenil)-2,6-bis(4-me  
toxifenil)pirilio
- 25 24 fluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio
- 25 perclorado de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-meto-  
xifenil)pirilio
- 26 fluoroborato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-me-  
toxifenil)pirilio
- 30 27 perclorato de 6-(3,4-dietoxiestiril)-2,4-dife-  
18.2.69.



- nilpirilio
- 28 fluoroborato de 6-(3,4-dietoxi- $\beta$ -amilestiril)-2,4-difenilpirilio
- 5 29 fluoroborato de 6-(4-dimetilamino- $\beta$ -etilestiril)-2,4-difenilpirilio
- 30 fluoroborato de 6-(1-n-amil-4-p-dimetilaminofenil-1,3-butadienil)-2,4-difenilpirilio
- 31 fluoroborato de 6-(4-dimetilaminoestiril)-2,4-difenilpirilio
- 10 32 fluoroborato de 6- $\sqrt{\alpha}$ -etil- $\beta, \beta$ -bis(dimetilaminofenil)vinileno-2,4-difenilpirilio
- 33 fluoroborato de 6-(1-butyl-4-p-dimetilaminofenil-1,3-butadienil)-2,4-difenilpirilio
- 15 34 perclorato de 6-(4-dimetilaminoestiril)-2,4-difenilpirilio
- 35 perclorato de 6- $\sqrt{\beta}$ - $\beta, \beta$ -bis(4-dimetilaminofenil)vinileno-2,4-difenilpirilio
- 36 perclorato de 2,6-bis(4-dimetilaminoestiril)-4-fenilpirilio
- 20 37 fluoroborato de 6-( $\beta$ -metil-4-dimetilaminoestiril)-2,4-difenilpirilio
- 38 fluoroborato de 6-(1-etil-4-p-dimetilaminofenil-1,3-butadienil)-2,4-difenilpirilio
- 25 39 fluoroborato de 6- $\sqrt{\beta}$ - $\beta, \beta$ -bis(4-dimetilaminofenil)vinileno-2,4-difenilpirilio
- 40 fluoroborato de 6-(1-metil-4-p-dimetilaminofenil-1,3-butadienil)-2,4-difenilpirilio
- 41 perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difenilpirilio
- 30 42 perclorato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-fenilpi-
- 18.2.69.



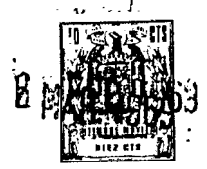
- 43 fluoroborato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-metoxi  
feniltiampirilio
- 5 44 perclorato de 2,4,6-trifeniltiampirilio
- 45 perclorato de 4-(4-metoxifenil)-2,6-difenil-  
tiampirilio
- 46 perclorato de 6-(4-metoxifenil)-2,4-difenil-  
tiampirilio
- 10 47 perclorato de 2,6-bis(4-metoxifenil)-4-fenil-  
tiampirilio
- 48 perclorato de 4-(2,4-diclorofenil)-2,6-difenil  
tiampirilio
- 49 perclorato de 2,4,6-tri(4-metoxifenil)tiampi  
rilio
- 15 50 perclorato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-feniltia-  
pirilio
- 51 perclorato de 4-(4-amiloxifenil)-2,6-bis(4-  
etilfenil)tiampirilio
- 20 52 perclorato de 6-(4-dimetilaminoestiril)-2,4-  
difeniltiampirilio
- 53 fluoroborato de 2,4,6-trifeniltiampirilio
- 54 sulfato de 2,4,6-trifeniltiampirilio
- 55 fluoroborato de 4-(4-metoxifenil)-2,6-difenil-  
tiampirilio
- 25 56 cloruro de 2,4,6-trifeniltiampirilio
- 57 fluoroborato de 2-(4-amiloxifenil)-4,6-difenil  
tiampirilio
- 58 perclorato de 4-(4-amiloxifenil)-2,6-bis(4-me-  
toxifenil)tiampirilio
- 30 59 perclorato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-meto-

18.2.69.



- xifenil)tiapirilio
- 60 cloruro de 4-anisil-2,6-bis(4-n-amiloxifenil) tiapirilio
- 5 61 perclorato de 2- $\beta$ , $\beta$ -bis(4-dimetilaminofenil) vinileno-4,6-difeniltiapirilio
- 62 perclorato de 6-( $\beta$ -etil-4-dimetilaminoestiril) -2,4-difeniltiapirilio
- 63 perclorato de 2-(3,4-dietoxiestiril)-4,6-difeniltiapirilio
- 10 64 perclorato de 2,4,6-trianisiltiapirilio
- 65 fluoroborato de 6-etil-2,4-difenilpirilio
- 66 cloruro de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-metoxifenil)tiapirilio
- 15 67 perclorato de 6- $\beta$ , $\beta$ -bis(4-dimetilaminofenil) vinileno-2,4-di(4-etilfenil)pirilio
- 68 perclorato de 2,6-bis(4-amiloxifenil)-4-(4-metoxifenil)tiapirilio
- 69 fluoroborato de 6-(3,4-dietoxi- $\beta$ -etilestiril) -2,4-difenilpirilio
- 20 70 fluoroborato de 6-(4-metoxi- $\beta$ -etilestiril)-2,4-difenilpirilio
- 71 perclorato de 2-(4-etilfenil)-4,6-difeniltiapirilio
- 25 72 perclorato de 2,6-difenil-4-(4-metoxifenil) tiapirilio
- 73 fluoroborato de 2,6-difenil-4-(4-metoxifenil) tiapirilio
- 74 perclorato de 2,6-bis(4-etilfenil)-4-(4-n-amiloxifenil)tiapirilio
- 30 75 perclorato de 2,6-bis(4-metoxifenil)-4-(4-n-

18.2.69.



- amiloxifenil)tiapirilio
- 5           76       fluoroborato de 2,4,6-tri(4-metoxifenil)tiapirilio
- 77       perclorato de 2,4-difenil-6-(3,4-dietoxiestiril)pirilio
- 78       perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-fenilbenzo(b)selenapirilio
- 79       perclorato de 2-(2,4-dimetoxifenil)-4-(4-dimetilaminofenil)-benzo(b)selenapirilio
- 10          80       perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difenilselenapirilio
- 81       perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-etoxifenil)-6-fenilselenapirilio
- 82       perclorato de 4- $\sqrt{4}$ -bis(2-cloretil)aminofenil-2,6-difenilselenapirilio
- 15          83       perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-bis(4-etilfenil)selenapirilio
- 84       perclorato de 4-(4-dimetilamino-2-metilfenil)-2,6-difenilselenapirilio
- 20          85       perclorato de 3-(4-dimetilaminofenil)nafto(2,1-b)selenapirilio
- 86       perclorato de 4-(4-dimetilaminoestiril)-2-(4-metoxifenil)benzo(b)selenapirilio
- 87       perclorato de 2,6-di(4-dietilaminofenil)-4-fenilselenapirilio
- 25          88       fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-etoxifenil)-6-feniltiapirilio
- 89       hexafluorofosfato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapirilio.

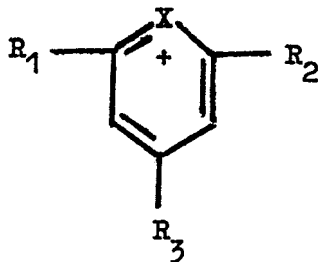
30  
18.2.69.

Colorantes particularmente útiles en la forma-



ción de los presentes aglomerados, son sales de colorantes pirilio que tienen la fórmula:

5



Z<sup>-</sup>

10 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser cada una radicales arilo, tales como fenilo y naftilo, incluyendo radicales arilo sustituido que tienen por lo menos un substituyente elegido entre radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y radicales alcoxilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono;

15 R<sub>3</sub> puede ser un radical arilamino o arilo sustituido con alquilamino de 1 a 6 átomos de carbono, incluyendo radicales alquilamino arilo halogenado de 1 a 6 átomos de carbono en la fracción molecular alquilo; y

X y Z son las mismas que las indicadas más arriba.

20

Aunque se prefiere los colorantes pirilio al preparar los presentes sistemas heterogéneos o aglomerados bifásicos, se puede utilizar también en el polímero hidrófugo de un sistema de esta clase otros colorantes sensibilizadores espectrales fotográficos que activan las áreas expuestas a la luz de composiciones fotográficas.

25

Polímeros hidrófugos apropiados para la formación de las composiciones fotoconductoras aglomeradas, incluyen polidiarilalcanos tales como policarbonatos y politiocarbonatos, éteres polivinílicos, poliésteres, poli- $\alpha$ -olefinas, resinas fenólicas, y similares. Materiales polí-

30  
18.2.69.



meros típicos de estas clases están indicados en la Tabla II.

TABLA 2

	<u>Número</u>	<u>Material Polímero Hidrófugo</u>
5	1	poliestireno
	2	poliviniltolueno
	3	polivinilanol
	4	policloreestireno
	5	poli $\alpha$ -metilestireno
10	6	poliacenaftaleno
	7	poli(éter vinil isobutílico)
	8	poli(cinamato de vinilo)
	9	poli(benzoato de vinilo)
	10	poli(naftoato de vinilo)
15	11	polivinil carbazol
	12	poli(carbonato de vinileno)
	13	polivinil piridina
	14	poli(vinil acetal)
	15	poli(vinil butiral)
20	16	poli(metacrilato de etilo)
	17	poli(metacrilato de butilo)
	18	poli(estireno-co-butadieno)
	19	poli(estireno-co-metacrilato de metilo)
	20	poli(estireno-co-acrilato de etilo)
25	21	poli(estireno-co-acrilonitrilo)
	22	poli(cloruro de vinilo-co-acetato de vinilo)
	23	poli(cloruro de vinilideno-co-acetato de vinilo)
30	24	poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-4,4'-isopropilidendiciclohexil carbonato)

18.2.69.



- 25 poli/4,4'-isopropilidenbis(2,6-dibromofenil)  
carbonato
- 26 poli/4,4'-isopropilidenbis(2,6-diclorofenil)  
carbonato
- 5 27 poli/4,4'-isopropilidenbis(2,6-dimetilfenil)  
carbonato
- 28 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-1,4-ciclohe-  
xil-dimetilcarbonato)
- 10 29 poli(4,4'-isopropilidendifenil tereftalato-co-  
-isofталato)poli-
- 30 (3,3'-etilendioxifenil tiocarbonato)
- 31 poli(4,4'-isopropilidendifenil carbonato-co-te  
reftalato)
- 32 poli(4,4'-isopropilidendifenil carbonato)
- 15 33 poli(4,4'-isopropilidendifenil tiocarbonato)
- 34 poli(2,2-butanobis-4-fenil carbonato)
- 35 poli(4,4'-isopropilidendifenil carbonato-bloque-  
-óxido de etileno)
- 20 36 poli(4,4'-isopropilidendifenil carbonato-bloque-  
-óxido de tetrametileno)
- 37 poli/4,4'-isopropilidenbis(2-metilfenil)carbo-  
nato
- 38 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-1,4-fenilen  
carbonato)
- 25 39 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-1,3-fenilen  
carbonato)
- 40 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-4,4'-difenil  
carbonato)
- 30 41 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-4,4'-oxidife  
nil carbonato)
- 18.2.69.

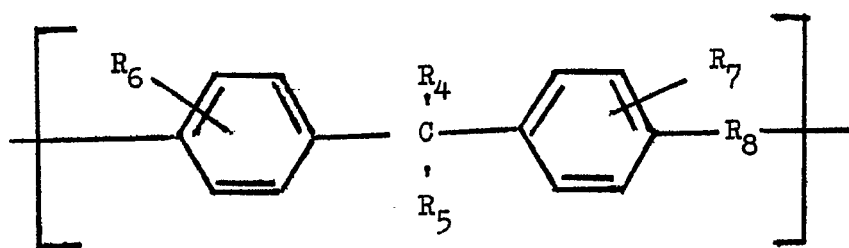


- 42 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-4,4'-carb-  
nildifenil carbonato)
- 43 poli(4,4'-isopropilidendifenil-co-4,4'-etilen-  
difenil carbonato)
- 5 44 poli[4,4'-metilen bis(2-metilfenil)carbonato]
- 45 poli[1,1-(p-bromofeniletano)bis(4-fenil)carbo-  
nato]
- 46 poli[4,4'-isopropilidendifenil-co-sulfonil bis  
(4-fenil) carbonato]
- 10 47 poli[1,1-ciclohexan bis(4-fenil)carbonato]
- 48 poli(4,4'-isopropilidendifenoxidimetilsilano)
- 49 poli[4,4'-isopropiliden bis(2-clorofenil)car-  
bonato]
- 50 poli[ $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-p-xililen bis(4-fe-  
nil)carbonato]
- 15 51 poli(hexafluoroisopropilidendi-4-fenil carbona-  
to)
- 52 poli(diclorotetrafluoroisopropilidendi-4-fenil  
carbonato)
- 20 53 poli(4,4'-isopropilidendifenil-4,4'-isopropi-  
lidendibenzoato)
- 54 poli(4,4'-isopropilidendibencil-4,4'-isopropi-  
lidendibenzoato)
- 55 poli(4,4'-isopropilidendi-1-naftil carbonato)
- 25 56 poli[4,4'-isopropiliden bis(fenoxi-4-fenil sul-  
fonato)]
- 57 resina de acetofenona-formaldehido
- 58 poli[4,4'-isopropiliden bis(fenoxietil)-co-te-  
reftalato de etileno]
- 30 59 resina de fenol-formaldehido
- 18.2.69.



- 60 polivinil acetofenona
- 61 polipropileno clorado
- 62 polietileno clorado
- 63 poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno)
- 5 64 poli(neopentil-2,6-naftalendicarboxilato)
- 65 poli(tereftalato de etileno-co-isoftalato)
- 66 poli(1,4-fenileno-co-1,3-fenilen succinato)
- 67 poli(4,4'-isopropilidendifenil fenilfosfonato)
- 68 poli(m-fenilcarboxilato)
- 10 69 poli(1,4-ciclohexanodimetil tereftalato-co-isof-  
talato)
- 70 poli(tetrametilen succinato)
- 71 poli(fenolftaleína carbonato)
- 72 poli(4-cloro-1,3-fenilen carbonato)
- 15 73 poli(2-metil-1,3-fenilen carbonato)
- 74 poli(1,1-bi-2-naftil tiocarbonato)
- 75 poli(difenilmetano bis-4-fenil carbonato)
- 76 poli[2,2-(3-metilbutano)bis-4-fenil carbonato]
- 77 poli[2,2-(3,3-dimetilbutano)bis-4-fenil carbonato]
- 20 78 poli{1,1-[1-(1-naftil)]bis-4-fenil carbonato}
- 79 poli[2,2-(4-metilpentano)bis-4-fenil carbonato]
- 80 poli[4,4'-(2-norbornilideno)difenil carbonato]
- 81 poli[4,4'-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-ilideno)  
difenil carbonato]
- 25

Entre los polímeros preferidos, utilizados para preparar las composiciones heterogéneas bifásicas, incluyendo copolímeros, están incluidos los polímeros lineales que tienen la siguiente unidad repetitiva:



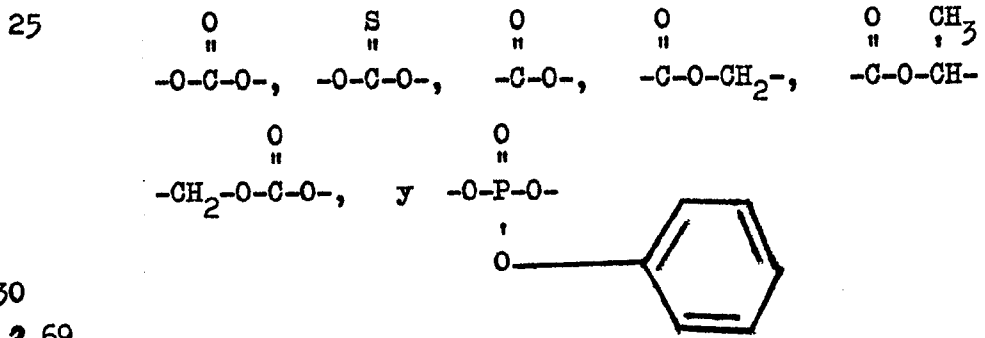
5 donde  $R_4$  y  $R_5$ , consideradas por separado, pueden ser cada una un átomo de hidrógeno, un radical alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares, incluyendo radicales alquilo sustituido tales como trifluorometilo, etc, y un radical arilo tal como fenilo y naftilo, incluyendo radicales arilo sustituido que

10 tienen substituyentes tales como halógeno, radicales alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, etc; y  $R_4$  y  $R_5$ , cuando se las considera conjuntamente, pueden representar los

15 átomos de carbono necesarios para formar un radical hidrocarburo cíclico que incluye cicloalcanos tales como ciclohexilo y policicloalcanos tales como norbornilo, mientras que la cantidad total de átomos de carbono en  $R_4$  y  $R_5$  es de hasta 19;

20  $R_6$  y  $R_7$  pueden ser cada una hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o un halógeno tal como cloro, bromo, iodo, etc; y

$R_8$  es un radical bivalente elegido entre los siguientes:

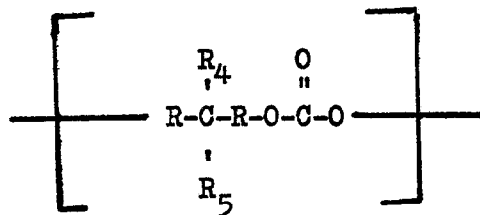


30  
18.2.69.



Entre los polímeros de diarilalcano particularmente útiles para formar las composiciones aglomeradas, se encuentran polímeros compuestos por la siguiente unidad repetitiva:

5



10

donde cada R es un radical fenileno que incluye radicales fenileno sustituidos con halógeno y radicales fenileno sustituidos con alquilo; y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están de acuerdo con lo descrito más arriba. Se describe estas composiciones por ejemplo en las patentes norteamericanas N<sup>o</sup>.

15

3.028.365 y 3.317.466.

20

Para poner en práctica la presente invención, son útiles preferiblemente los policarbonatos que contienen fracciones moleculares diarilalcano como los preparados con Bisfenol A y que incluyen productos polímeros de intercambio de éster entre difenilcarbonato y 2,2-bis-4-hidroxifenil propano. Se describe estas composiciones en las siguientes patentes norteamericanas: 2.999.750;

25

3.038.874; 3.038.879; 3.038.880; 3.106.544; 3.106.545; 3.106.546; y en la descripción de Patente Australiana publicada N<sup>o</sup>. 19575/56.

30  
18.2.69.

Los líquidos útiles para tratar recubrimientos para formar las composiciones heterogéneas, pueden incluir agua, una cantidad de solventes orgánicos tales como hidrocarburos como ser benceno y tolueno, cetonas tales como acetona y etil metil cetona, hidrocarburos halo-



genados tales como cloruro de metileno y cloruro de etileno, éteres tales como tetrahidrofurano, alcoholes alquílicos y arílicos tales como alcohol metílico, etílico y bencílico, como así también mezclas de estos solventes.

5                    En los elementos fotoconductivos aglomerados, preparados en la manera descripta más arriba, se puede emplear una amplia gama de fotoconductores. Se puede preparar estos elementos con un material fotoconductor orgánico, incluyendo organo-metálico, que tenga poca o sustancialmente ninguna persistencia de fotoconductividad. Com-  
10                    puestos organo-metálicos representativos son los derivados orgánicos de los metales de los Grupos IVa y Va tales como los que tienen por lo menos un grupo aminoarilo fijado al átomo de metal. Compuestos organo-metálicos que sirven de ejemplo son los derivados trifenil-p-dialquilamino  
15                    fenilo de silicio, germanio, estaño y plomo, y los derivados tri-p-dialquilaminofenilo de arsénico, antimonio, fósforo y bismuto.

                    Una clase especialmente útil de fotoconductores orgánicos se denomina aquí fotoconductores "de amina orgánica". Estos fotoconductores orgánicos tienen, como particularidad estructural en común, por lo menos un grupo amino. Los fotoconductores orgánicos útiles incluyen compuestos de arilamina tales como (1) diarilaminas tales  
20                    como difenilamina; dinaftilamina; N,N'-difenilbencidina; N-fenil-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; 2-carboxi-5-cloro-4'-metoxidifenilamina; p-anilino-fenol; N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, y similares, y (2) triarilaminas que incluyen (a) triati-  
25                    laminas no polímeras, tales como trifenilamina, N,N,N',N'-  
30                    18.2.69.



tetrafenil-m-fenilendiamina; acetiltrifenilamina; lauroil  
trifenilamina; hexiltrifenilamina; dodeciltrifenilamina;  
hexafenilpararosanilina; 4,4'-bis(difenilamino)bencilo;  
4,4'-bis(difenilamino)benzofenona y similares, y (b)tria-  
5 rilaminas polímeras tales como poli- $\left[ \text{N}, 4''\text{-(N}, \text{N}', \text{N}'\text{-trife-} \right.$   
nilbencidina) $\left. \right]$ ; poliadipiltrifenilamina; polisebaciltrife-  
nilamina; polidecametilentrifenilamina; poli-N-(4-vinilfe-  
nil)-difenilamina; poli-N-(vinilfenil)- $\alpha, \alpha'$ -dinaftilamina  
y similares.

10 Fotoconductores de amina orgánica apropiados  
pueden ser presentados por compuestos de poliarilalceno  
que tienen la fórmula:



donde cada una de D, E y G es un radical arilo, se elige  
J del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un ra-  
dical alquilo y un radical arilo; conteniendo por lo me-  
20 nos una de D, E y G un sustituyente amino, tal como las  
leuco bases de trifenilmetano substituído con amino des-  
criptas en la patente Francesa N<sup>o</sup> 1.383.461.

Compuestos fotoconductivos representativos  
que son útiles con cantidades sensibilizadoras de las com-  
25 posiciones heterogéneas mencionadas más arriba, incluyen  
los siguientes:

18.2.69.



TABLA 3

<u>Compuesto</u> <u>Nº</u>	<u>Nombre del Compuesto</u>
5	1 4',4"-bis(dietilamino)-2',2"-dimetiltrifenilmetano
	2 4',4"-diamino-4-dimetilamino-2',2",5',5"-tetrametiltrifenilmetano
	3 4',4"-bis(dietilamino)-2,6-dicloro-2',2"-dimetiltrifenilmetano
10	4 4',4"-bis(dietilamino)-2',2"-dimetildifenilnaftilmetano
	5 2',2"-dimetil-4,4',4"-tris(dimetilamino)trifenilmetano
15	6 4',4"-bis(dietilamino)-2-dimetilamino-2',2",5',5"-tetrametiltrifenilmetano
	7 4',4"-bis(dietilamino)-2-cloro-2',2"-dimetil-4-dimetilaminotrifetilmetano
	8 4',4"-bis(dietilamino)-4-dimetilamino-2,2',2"-trimetiltrifenilmetano
20	9 4',4"-bis(dimetilamino)-2-cloro-2',2"-dimetiltrifenilmetano
	10 4',4"-bis(dimetilamino)-2',2"-dimetil-4-metoxitrifetilmetano
25	11 4',4"-bis(benciletilamino)-2',2"-dimetiltrifenilmetano
	12 4',4"-bis(dietilamino)-2',2',5',5"-tetrametiltrifenilmetano
	13 4',4"-bis(dietilamino)-2',2"-dietoxitrifetilmetano

30  
18.2.69.

La siguiente Tabla 4 comprende una enumeración



parcial de patentes norteamericanas que describen una amplia variedad de compuestos y composiciones fotoconductoras orgánicas que también son útiles.

18.2.69.

18.2.69.

TABLA 4

Patente norteamericana  
Nº

Inventor

HoeGl y otros  
Sues y otros  
Schlesinger  
Bethé  
Klupfel y otros  
Neugebauer y otros  
Cassiers y otros  
Schlesinger  
Noe y otros  
Sues y otros  
Schlesinger  
Cassiers  
Schlesinger  
Schlesinger  
Cassiers  
Davis y otros  
Ghys  
Cassiers

3.037.861  
3.041.165  
3.066.023  
3.072.479  
3.047.095  
3.112.197  
3.133.022  
3.144.633  
3.122.435  
3.127.266  
3.130.046  
3.131.060  
3.139.338  
3.139.339  
3.140.946  
3.141.770  
3.148.982  
3.155.503

Patente norteamericana  
Nº

Inventor

Cassiers  
Tomanek  
Schlesinger  
Schlesinger  
Schlesinger  
HoeGl  
Stumpf  
Klupfel y otros  
Klupfel y otros  
Neugebauer  
Neugebauer  
Fox  
Schlesinger  
Sues y otros  
Sues y otros  
Fox  
Kosche  
Noe y otros

3.158.475  
3.161.505  
3.163.530  
3.163.531  
3.163.532  
3.169.060  
3.174.854  
3.180.729  
3.180.730  
3.189.447  
3.206.306  
3.240.597  
3.257.202  
3.257.203  
3.257.204  
3.265.496  
3.265.497  
3.274.000





De acuerdo con la presente invención se puede  
aumentar sustancialmente las velocidades electrofotográficas de estas composiciones fotoconductoras aglomeradas, recubriendo las composiciones con por lo menos un recubrimiento de una solución de un colorante sensibilizador del tipo descrito más arriba que se utiliza en la preparación de las composiciones aglomeradas. En el procedimiento de recubrimiento de la presente invención son útiles numerosos colorantes y mezclas de los mismos, tales como colorantes pirilio, incluyendo los colorantes pirilio tales como las sales de colorantes pirilio, selenapirilio y tiazopirilio, enumeradas más arriba. Aunque los colorantes útiles en la solución de recubrimiento incluyen cualquiera de los colorantes capaces de formar el denominado aglomerado con un polímero hidrófugo, el colorante que se usa en una aplicación de recubrimiento particular no necesita ser exactamente el mismo que el colorante en la capa de base aglomerada. Sin embargo, de preferencia el colorante utilizado en el recubrimiento es de estructura comparable a la del colorante de la capa fotoconductoras aglomerada.

Los solventes que son útiles para preparar las soluciones de recubrimiento de la presente invención pueden variar ampliamente entre los solventes polares de hidrocarburo de recubrimiento. Los solventes preferidos son solventes de recubrimiento de hidrocarburo halogenado. Naturalmente, el solvente debe ser de un tipo que disuelva al colorante elegido. Además, el solvente debe ser tal que resulte capaz de por lo menos causar el hinchamiento del componente polímero de la composición fotoconductoras aglomerada. El solvente debe ser volátil y tener de preferencia

30  
18.2.69.



5 rencia un punto de ebullición menor de 200°C. Los solven-  
tes particularmente útiles incluyen alcanos inferiores  
halogenados que tienen 1 a 3 átomos de carbono, tales co-  
mo diclorometano, dicloreto, dicloropropano, triclorome-  
tano, tricloreto, tribromometano, tricloromonofluorome-  
tano, triclorotrifluoreto, etc; compuestos de benceno  
halogenado tales como clorobenceno, bromobenceno, diclo-  
robenceno, etc; y similares.

10 La presente invención no se limita a una sola  
etapa de recubrimiento. En efecto, los elementos fotocon-  
ductivos aglomerados, recubiertos una cantidad de veces  
con las soluciones de colorante de la presente invención,  
muestran aumentos de la velocidad electrográfica con cada  
nuevo recubrimiento. Sin embargo, desde un punto de vis-  
15 ta práctico, una cantidad de capas mayor de aproximadamen-  
te 8 puede no justificarse por el aumento más lento de la  
velocidad eficaz que se puede atribuir a un recubrimiento  
adicional.

20 Se puede variar considerablemente la concen-  
tración del colorante en la solución de recubrimiento, es-  
tando limitada naturalmente por la solubilidad de un colo-  
rante particular en un solvente particular. Se prefiere  
las concentraciones más elevadas de colorante, puesto que  
las concentraciones bajas de colorante proporcionan aumen-  
25 tos de velocidad solamente pequeños. Además, la solución  
de colorante puede contener otros materiales para facili-  
tar el recubrimiento, tales como un material para aumen-  
tar la viscosidad de la solución. Los materiales políme-  
ros, tales como carbonatos de alta viscosidad preparados  
con Bisfenol A, son precisamente un ejemplo de materiales

30  
18.2.69.



que se pueden usar para aumentar la viscosidad de la solución. Cuando se aplica estas soluciones como recubrimiento, se comprueba que es posible variar el régimen de recubrimiento. Sin embargo, se evita típicamente regímenes de recubrimiento mayores de aproximadamente  $32 \text{ ml/m}^2$ , a fin de reducir al mínimo el veteado en el recubrimiento. Además, se observa que el régimen de recubrimiento es sustancialmente independiente de la concentración del colorante o de la viscosidad de la solución.

Se comprueba además que la concentración total de colorante en una composición aglomerada de la presente invención, aplicada como recubrimiento, no es la única razón de las mayores velocidades electrofotográficas. Una comparación típica de un elemento fotoconductor no recubierto común, que tiene un recubrimiento de composición fotoconductor aglomerada que contiene colorante en una concentración igual a la concentración total de colorante de una composición fotoconductor aglomerada recubierta de la presente invención, muestra que esta última es más rápida por un factor de 4 veces la velocidad de la primera. Esta comparación muestra claramente que los aumentos de velocidad, obtenidos de acuerdo con la presente invención, no dependen simplemente de la concentración del colorante sino que más bien los aumentos de velocidad son el resultado de la combinación cooperante de un recubrimiento de colorante sensibilizador sobre una composición fotoconductor aglomerada.

Los recubrimientos de colorante de la presente invención quedan empapados en la capa fotoconductor de tal manera que se produce poco o ningún cambio dimen-



5 sional del espesor de la capa después de aplicar el recubrimiento. Normalmente, las capas fotoconductoras de base, a las cuales se recubre de acuerdo con la presente invención, tienen espesores comprendidos en la gama de aproximadamente 5 a 15  $\mu$ .

10 Otra particularidad de la presente invención es el hecho de que el colorante de la solución de recubrimiento cambia sus características de absorción de radiación después de empapar a la capa fotoconducativa de base. El máximo de absorción de radiación del colorante o colorantes después del empapamiento de acuerdo con la presente invención, queda sustancialmente desplazado con respecto al máximo de absorción de radiación del colorante o colorantes cuando se encuentran simplemente en solución. Este desplazamiento del máximo de absorción, después del empapamiento, es por lo general de una magnitud de por lo menos aproximadamente 10  $m\mu$ .

15 En general, la presente invención se pone en práctica formando una capa de una composición fotoconducativa aglomerada sobre un soporte conductor y recubriendo entonces dicha capa fotoconducativa una o más veces con una solución que contiene un colorante sensibilizador del tipo mencionado más arriba. La solución de colorante empapa la capa fotoconducativa y se evapora el solvente. Se puede emplear entonces el elemento electrofotográfico resultante en cualquiera de los procedimientos electrofotográficos conocidos que requieren capas fotoconductoras.

20 Uno de estos procedimientos es el procedimiento xerográfico. En un procedimiento de este tipo, se mantiene un elemento electrofotográfico en la oscuridad y se  
30  
18.2.69.



2. MAR 1969

le aplica una carga electrostática disponiéndolo bajo una  
descarga corona. Esta carga uniforme queda retenida por  
la capa debido a la propiedad de la misma de aislación  
sustancial en la oscuridad, o sea la baja conductividad  
5 de la capa en la oscuridad. La carga electrostática forma-  
da sobre la superficie de la capa fotoconductiva es enton-  
ces selectivamente disipada de la superficie de la capa  
mediante exposición en configuración de imagen a la luz  
mediante una operación de exposición convencional como ser  
10 por ejemplo mediante una técnica de impresión por contac-  
to, o mediante proyección por lente de una imagen, y simi-  
lares, formando así una imagen electrostática latente so-  
bre la capa fotoconductiva. La exposición de la superfi-  
cie en esta manera forma un diseño de carga electrostáti-  
ca en virtud del hecho de que la energía de luz que incide  
15 sobre el fotoconductor hace que la carga electrostática,  
en las áreas sobre las cuales incide luz, es alejada de  
la superficie en proporción a la intensidad de la ilumina-  
ción en un área particular.

20 El diseño de carga producido por exposición,  
es revelado entonces o transferido a otra superficie y  
revelado sobre ella, es decir que se hace visible ya sea  
las áreas cargadas o bien las no cargadas, por tratamien-  
to con un medio que comprende partículas electrostática-  
25 mente sensibles que tienen densidad óptica. Las partícu-  
las reveladoras electrostáticamente sensibles pueden afec-  
tar la forma de un polvo, es decir un polvo para espolvo-  
reo, un pigmento en un portador resinoso, o sea un matiza-  
dor. Un método preferido para aplicar este matizador a una  
30 imagen electrostática latente para la revelación de área

30  
18.2.69.



sólida, consiste en el uso de un cepillo magnético. Se describe métodos para formar y usar un aplicador de matizador a cepillo magnético, en las siguientes patentes norteamericanas: 2.786.439; 2.786.440; 2.786.441; 2.811.465; 2.874.063; 2.984.163; 3.040.704; 3.117.884; y reconcedida 25.779. Se puede usar también la revelación líquida de la imagen electrostática latente. En la revelación con líquido, las partículas reveladoras son llevadas hacia la superficie portadora de imagen en un portador líquido eléctricamente aislante. Los métodos de revelación de este tipo son ampliamente conocidos y han sido descritos en la literatura de patentes, por ejemplo en la patente norteamericana Nº 2.907.674 y la patente australiana Nº 212.315. En los procedimientos de revelación en seco, el método más ampliamente utilizado para obtener un registro permanente se lleva a cabo seleccionando una partícula reveladora que tiene, como uno de sus componentes, una resina de bajo punto de fusión. El calentamiento de la imagen de polvo hace entonces que la resina se derrita o funda dentro o sobre el elemento. En consecuencia, el polvo se adhiere permanentemente a la superficie de la capa fotoconductiva. En otros casos, se puede llevar a cabo una transferencia de la imagen de carga electrostática, formada sobre la capa fotoconductiva, hacia un segundo soporte tal como papel que se convertirá entonces en la impresión final después de revelación y fusión. Las técnicas del tipo indicado son ya conocidas en esta materia y han sido descritas en una cantidad de patentes norteamericanas y extranjeras, tales como las patentes norteamericanas Nº. 2.297.691 y 2.551.582, y en "RCA Review" Vol. 15 (1954),

5  
10  
15  
20  
25  
30  
18.2.69.

págs. 469-484.



Se incluye los siguientes ejemplos para que se pueda comprender mejor la presente invención.

EJEMPLO 1

5 Se prepara una composición fotoconductiva aglomerada, de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente norteamericana N<sup>o</sup> 674.006 de E. P. GRAMZA presentada el 9 de Octubre de 1967, sometiendo a una vigorosa acción de corte a alta velocidad a una solución que  
10 tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 10% de una mezcla de aproximadamente 3% en peso de sal de colorante sensibilizador perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapirolilo, 39% de fotoconductor 4,4'-dietilamino-2,2'-dimetiltrifenilmetano, y 58% de una resina de  
15 policarbonato formada por la reacción entre fosgeno y un dihidroxidiarilalcano o por el intercambio de éster entre difenilcarbonato y 2,2-bis-4-hidroxifenil propano (resina de policarbonato "Lexan 105" de General Electric Company). Se aplica entonces esta composición en húmedo como recubrimiento sobre un soporte conductor que comprende una película de níquel evaporada bajo una pronunciada presión reducida, aplicada como recubrimiento sobre una base de película de poli(tereftalato de etileno) suplementada con un terpolímero de 2% en peso de ácido itacónico, 15% de  
20 acrilato de metilo y 83% de cloruro de vinilideno. Se deja secar el recubrimiento y cuando está seco, tiene un espesor de aproximadamente 10  $\mu$ . Se carga entonces electrostáticamente al elemento electrofotográfico resultante, bajo una fuente corona hasta que el potencial de superficie, según se mide mediante una sonda de electrómetro, alcanza  
25  
30  
18.2.69.

26 MAR 1969



aproximadamente 600 V. Se expone entonces el elemento, así cargado, a una fuente de luz de tungsteno de 3000  $\mu$ K a través de una escala de grises de densidades escalonadas. Todas las exposiciones tienen también lugar a través de un filtro de interferencia de paso de longitud corta de onda que tiene 30% de transmitancia a 600  $m\mu$ . La exposición causa reducción del potencial superficial del elemento bajo cada escalón de la escala de grises a partir de su potencial inicial  $V_0$  hasta un cierto potencial más bajo V cuyo valor exacto depende de la cantidad real de exposición en bujías-metro-segundo recibida por el área. Se trata entonces los resultados de estas mediciones sobre un gráfico de potencial de superficie V en función del logaritmo de la exposición para cada escalón. Se puede expresar entonces la velocidad positiva o negativa real de la composición fotoconductiva en función del recíproco de la exposición que se requiere para reducir el potencial superficial a cualquier valor fijo arbitrariamente seleccionado. Aquí, a menos que se indique lo contrario, la velocidad positiva o negativa real es la expresión numérica de  $10^4$  dividida por la exposición en bujías-metro-segundos que se requiere para reducir el potencial de superficie cargada de 600 V hasta un valor de 50 V. A las velocidades así determinadas se las denomina velocidades de punta positivas o negativas de 50 V. La velocidad del elemento no recubierto está registrada en la siguiente Tabla 5. Luego se recubre la composición fotoconductiva que se encuentra sobre el precedente elemento, desde una tolva de expulsión, con una solución al 0,45% de perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapirolilo en dicloro-

5  
10  
15  
20  
25  
30  
18.2.69.



metano. Se aplica la solución colorante a razón de 21,5 ml/m<sup>2</sup>/paso, lo cual equivale a 129 mg de colorante/m<sup>2</sup>/paso. Se mide entonces la velocidad de acuerdo con el procedimiento indicado más arriba. A continuación se recubre el elemento por segunda y por tercera vez midiendo las velocidades de cada capa de recubrimiento. En la siguiente Tabla se indica las velocidades.

TABLA 5

	Densidad Optica a 600 mμ	Velocidad -50 V (velocidad de punta)
Sin recubrimiento (testigo)	0,98	900
1 capa	1,55	1400
2 capas	2,07	1800
3 capas	2,68	2000

La precedente comparación muestra que se puede obtener aumentos de velocidad con cada nuevo recubrimiento. Se obtiene resultados similares usando 1,1,2-tricloretoano, mezclas de cloruro de metileno y tricloretoano, o usando bromoformo como solvente en el recubrimiento colorante. Además, se obtiene resultados similares cuando el colorante en la solución de recubrimiento no es el mismo que el colorante en la composición fotoconductiva aglomerada. Por ejemplo, cuando se usa fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapirolidino en solución para recubrir un elemento idéntico al descrito más arriba, se observa con cada recubrimiento aumentos similares de la velocidad. Se puede revelar los elementos electrofotográficos cargados y expuestos, descritos más arriba, para formar imágenes visibles con reveladores líquidos del tipo descrito en la patente norteamericana Nº 2.907.674.

30  
18.2.69.

## EJEMPLO 2



De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 se prepara un primer elemento electrofotográfico sin recubrimiento, agregándose solamente 10 partes de la composición fotoconductiva, sometida a acción de corte, a 90 partes de la composición no sometida a acción de corte, seguido por un breve período de acción de corte. Como en el Ejemplo 1 se aplica entonces como recubrimiento la composición resultante. A continuación se aplica como recubrimiento, sobre la capa fotoconductiva del elemento, una solución de 0,45% en peso de perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapiirilio en cloruro de metileno. Se aplica la solución como recubrimiento a razón de 21,5  $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{paso}$ . A la capa fotoconductiva se le aplica 3 de estos recubrimientos. Se mide la densidad óptica del elemento así recubierto. En la Tabla 6 se muestra el valor absoluto de la densidad óptica de la capa fotoconductiva recubierta. El valor absoluto es la densidad óptica del elemento completado menos el valor (0,5) del substrato recubierto con níquel. Se carga entonces el elemento completado y se le expone en la manera descrita en el Ejemplo 1. En la siguiente Tabla se indica la velocidad de punta negativa de 50 V. Se prepara a continuación un segundo elemento que tiene una concentración de colorante, según se mide mediante la densidad óptica de la capa fotoconductiva, que es similar a la del primer elemento descrito más arriba. La composición fotoconductiva para el segundo elemento contiene 55% en peso de una mezcla polímera de 50% en peso de la resina de policarbonato del Ejemplo 1 y 50% en peso de policarbonato de alta viscosidad que se pre

30  
18.2.69.



para con Bisfenol A y que tiene una viscosidad de 2,70 centipoises, 40% de fotoconductor 4,4'-dietilamino-2,2'-dimetiltrifenilmetano y 5% de sal de colorante sensibilizador perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difenil-  
 5 tiapirilio. Se somete entonces esta composición a una vigorosa acción de corte a alta velocidad y se usa entonces para preparar un elemento electrofotográfico aplicándola como recubrimiento sobre un soporte de acuerdo con lo des-  
 10 cripto en el Ejemplo 1. Se deja secar este segundo elemen-  
 to formando así una composición fotoconductiva aglomerada y se mide su densidad óptica y su velocidad de punta de 50 V como en el caso del primer elemento. En la siguiente Tabla 6 se indica los resultados de estas mediciones.

TABLA 6

	Densidad óptica absoluta a 600 $\mu$	Velocidad -50 V (velocidad de punta)
Segundo elemento - sin recubrimiento	1,43	450
Primer elemento - con recubrimiento	1,40	1800

Esta comparación muestra que el aumento de la velocidad electrofotográfica no es simplemente una función de la concentración del colorante, puesto que el segundo elemento tiene una concentración de colorante levemente mayor pero es 4 veces más lento que el primer elemento.

EJEMPLO 3

En la manera descripta en el Ejemplo 1 se prepara un elemento electrofotográfico no recubierto y se le usa como testigo. A continuación se prepara un segundo elemento similar al primero y se le recubre de acuerdo con

30  
18.2.69.



lo descrito en el Ejemplo 1 usando solamente el solvente del colorante, es decir cloruro de metileno, sin que esté presente el colorante. Finalmente, se prepara un tercer elemento electrofotográfico de acuerdo con lo descrito más arriba y se le aplica un recubrimiento con una solución de aproximadamente 0,4% en peso de perclorato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapiirilio en cloruro de metileno. Tanto al segundo como al primer elemento se los recubre a razón de 21,5 ml/m<sup>2</sup>. A continuación, se mide la velocidad eléctrica de la totalidad de los tres elementos electrofotográficos de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. En la siguiente Tabla 7 se indica las velocidades positiva y negativa.

TABLA 7

	<u>Velocidad Eléctrica</u>	
	<u>+ 50 de punta</u>	<u>-50 de punta</u>
Primer elemento (sin recubrimiento)	900	1000
Segundo elemento (recubrimiento de solvente)	630	900
Tercer elemento (recubrimiento de solvente más colorante)	1200	1800

Este ejemplo demuestra que el solvente del recubrimiento no contribuye de por sí al aumento de velocidad de una composición fotoconductiva plenamente aglomerada.

EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 1, usando bis(4-dietilamino)-1,1,1-trifeniletano en lugar del 4,4'-dietilamino-2,2'-dimetiltrifenilmetano como fotoconductor. Se mide la velocidad eléctrica del elemento electrofotográfico no re-

30  
18.2.69.



5 cubierto resultante y se le recubre entonces como en el  
Ejemplo 1 con dos recubrimientos de la solución colorante  
y se mide nuevamente su velocidad eléctrica. En la si-  
guiente Tabla 8 se indica las mediciones de densidad ópti-  
ca y de velocidad eléctrica.

TABLA 8

	Densidad Optica total a 600 m $\mu$	Velocidad de -50 V (velocidad de pun- ta)
10 Testigo (sin recubrimiento)	0,76	710
2 recubrimientos	1,79	1400

EJEMPLO 5

15 Se repite el Ejemplo 1 pero sin recubrir la  
composición fotoconductiva aglomerada con una capa supe-  
rior, de manera de producir un espesor de la capa de 12,5  
m $\mu$  en seco. Se mide entonces la densidad óptica total y  
la velocidad eléctrica del elemento electrofotográfico re-  
sultante. A continuación, al elemento se le aplica una ca-  
pa de colorante como en el Ejemplo 1 y se mide nuevamente  
20 su densidad y velocidad. Se aplica entonces al elemento dos  
capas más y se mide su densidad óptica y velocidad eléc-  
trica. En la siguiente Tabla 9 se indica los resultados  
de estas mediciones.

TABLA 9

	Densidad Optica total a 600 m $\mu$	Velocidad de -50 V (velocidad de pun- ta)
25 Testigo (sin recubrimiento)	1,25	1100
1 capa	2,00	1800
3 capas	2,95	2500

18.2.69.



EJEMPLO 6

En la manera descripta en el Ejemplo 1 se prepara y se mide un elemento electrofotográfico no recubierto. A continuación se da al elemento una capa superior de una solución al 1,25% de fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapiirililo en cloruro de metileno. Se aplica la solución colorante como recubrimiento a razón de 16,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. Después de dejar secar al recubrimiento, se mide la densidad óptica y la velocidad eléctrica del elemento. La tabla 10 muestra las mediciones de densidad y velocidad.

TABLA 10

	Densidad Optica total a 600 mμ	Velocidad -50 V velocidad de punta)
15 Testigo (sin recubrimiento)	0,96	1000
1 capa	1,76	1400

EJEMPLO 7

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 se prepara un elemento electrofotográfico no recubierto, usando fluoroborato de 4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapiirililo como colorante en la composición fotoconductiva aglomerada. Después del secado, se aplica a la capa fotoconductiva dos recubrimientos de la solución de recubrimiento colorante del Ejemplo 1. Después del secado final se carga el elemento de acuerdo con lo descripto más arriba y se le expone en configuración de imagen. Se revela entonces la imagen electrostática latente mediante revelación en cascada, de acuerdo con lo descripto en la patente norteamericana Nº 2.618.552, empleando una mezcla reve-

30  
18.2.69.



5 ladora que está compuesta por perlas de vidrio y un polvo matizador de poliestireno y negro de humo. Se deja caer en cascada esta mezcla a través de la superficie de la capa fotoconductiva y el polvo matizador electros-cópico se adhiere a las áreas cargadas de la imagen electros-tática latente. Se transfiere entonces la imagen revelada resultante a una hoja receptora y se funde por calenta-miento la imagen de polvo. Se obtiene como resultado una buena imagen.

10 Se ha descrito en detalle la presente inven-ción con particular referencia a ciertas formas preferi-das de llevarla a la práctica, aunque se comprenderá que se puede efectuar variantes y modificaciones dentro del principio y alcance de la invención según se ha descrito más arriba y según se define en las reivindicaciones que se acompaña.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 28 de Fe-brero de 1.968, bajo el número 708.805, se acoge a los be-20 neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-piedad Industrial.

REIVINDICACIONES

24 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solici-tud de Certificado de Adición en España, son los siguien-tes:

18.2.69.



1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 346.025, solicitada el 13 de Octubre de 1.967, por: "Un método de hacer una capa fotoconductora", en las que se incrementa la sensibilidad de dicha capa fotoconductora, que comprende un tinte y un material polímero, hidrófobo, en un estado heterogéneo de dos fases, y que tiene una longitud de onda de absorción máxima que es diferente de la del tinte y de la del material polímero en un estado homogéneo, caracterizadas porque una solución de un tinte es aplicada como recubrimiento sobre la capa fotoconductora, y secada.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, en el cual el tinte aplicado como recubrimiento sobre la capa fotoconductora es el mismo que el tinte de la capa.

3.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el tinte aplicado como recubrimiento sobre la capa fotoconductora es un tinte de pirilio tiapirilio o selenapirilio o sales de los mismos.

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el tinte es aplicado como recubrimiento a partir de un disolvente que comprende un alcano inferior halogenado, que tiene hasta 3 átomos de carbono, un benceno halogenado o un éter halogenado que tiene hasta 5 átomos de carbono juntos.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la solución del tinte aplicado como recubrimiento sobre la capa fotoconductora, incluye un polímero.

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el tinte es una sal de



4-(4-dimetilaminofenil)-2,6-difeniltiapirolidino.

7.- Mejoras según la reivindicación 6, en el cual la sal es el perclorato, fluoroborato o exafluorofosfato.

5 8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la capa fotoconductoras contiene un fotoconductor sensibilizado por el tinte y material polímero hidrófobo en un estado heterogéneo de dos fases.

10 9.- Mejoras según la reivindicación 8, en el cual el fotoconductor tiene la fórmula I de la memoria.

15 10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el recubrimiento seco sobre la capa fotoconductoras es depositado con una aplicación de la solución de tinte, y secado.

11.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el recubrimiento seco sobre la capa fotoconductoras es sucesivamente aplicado con la solución de tinte, y secado.

20 12.- Mejoras según la reivindicación 11, en el cual las operaciones de recubrir y secar son repetidas hasta ocho veces.

25 13.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la solución de tinte es aplicada a una velocidad de hasta 32 milímetros por metro cuadrado.

30 14.- Mejoras que comprenden materiales electrofotográficos que contienen capas fotoconductoras soportadas, siempre que sean preparados por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

30  
3.3.69.



15.- Mejoras que comprenden materiales electrofotográficos según la reivindicación 14, en los cuales el soporte es eléctricamente conductor o tiene una capa eléctricamente conductora contigua a la capa fotoconductora.

5

16.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 346.025, solicitada el 13 de Octubre de 1967, por: Un método de hacer una capa fotoconductora".

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

10

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 MAR. 1969

P. A.

G.D.S.  
28.2.69.