

388583



Int. Cl.²: G 03 G

No. 388.583

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

MEMORIA DESCRIPTIVA  
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: XEROX CORPORATION

Residencia: ROCHESTER, New York 14603, U.S.A.

Enunciado: UN METODO PARA LA FORMACION DE IMAGEN".

=====

MP/



COMPENDIO DE LA DESCRICION

Un miembro fotosensible que tiene por lo menos dos capas eléctricamente operativas. La primera capa comprende una capa fotoconductiva que es capaz de fotogenerar e inyectar lagunas fotoexcitadas en una  
5 capa activa contigua. La capa activa comprende un material orgánico transparente que es sustancialmente no absorbente en la región espectral del uso deseado, pero que es "activa" en el sentido de que permite la inyección de lagunas fotoexcitadas desde la capa fotoconductiva, y permite que estas lagunas sean transportadas a través de la capa activa. Se puede formar una imagen en esta estructura en el modo electrostatográfico convencional que por lo general incluye carga, exposición a la luz y revelación.  
10

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona en general con electrostatografía y más específicamente con un nuevo dispositivo fotosensible y un método para utilizarlo.  
15

En la técnica de la electrostatografía, se forma una imagen en una placa electrostatográfica, que contiene una capa aislante fotoconductiva, primeramente cargando electrostáticamente su superficie en una manera uniforme. Se expone entonces la placa a un diseño de radiación electromagnética activadora tal como luz, que disipa selectivamente la carga en las áreas iluminadas del aislador fotoconductivo, mientras queda una imagen electrostática latente en las áreas no iluminadas. Se puede revelar entonces esta imagen electrostática latente de modo de formar una  
20 imagen visible, depositando partículas marcadoras electroscópicas finalmente divididas sobre las superficie de la capa aislante fotoconductiva.  
25

Una capa fotoconductiva para el uso en electrostatografía puede ser una capa homogénea de un material simple tal como selenio vítreo, o puede ser una capa compuesta que contiene un fotoconductor y otro material. Uno de los tipos de capa fotoconductiva compuesta, que se utili-  
30



za en electrostatografía, está ilustrada en la patente norteamericana N° 3.121.006 concedida a Middleton y Reynolds en la cual se describe una cantidad de capas aglomerantes que comprenden partículas finamente divididas de un compuesto inorgánico fotoconductor que está dispersado en un aglomerante de resina orgánica eléctricamente aislante. En su forma comercial actual, la capa aglomerante contiene partículas de óxido de cinc uniformemente dispersadas en un aglomerante de resina y está aplicada como recubrimiento sobre un dorso de papel.

En los ejemplos particulares de sistemas aglomerantes que se describen en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, el aglomerante comprende un material que es incapaz de transportar, sobre cualquier distancia significativa, los portadores de carga inyectados que han sido generados por las partículas del fotoconductor. Como resultado, con los materiales particulares descritos en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, las partículas de fotoconductor deben encontrarse en contacto partícula con partícula sustancialmente continuo a través de toda la capa de modo de permitir la disipación de carga que se requiere para funcionamiento cíclico. Con la dispersión uniforme de partículas de fotoconductor que se describe en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, es por lo tanto necesaria en general una concentración en volumen relativamente elevada del fotoconductor, de hasta aproximadamente 50% o más en volumen, a fin de obtener suficiente contacto partícula con partícula en el fotoconductor para lograr una descarga rápida. Sin embargo, se ha comprobado que las cargas elevadas de fotoconductor en las capas aglomerantes del tipo de resina dan por resultado la destrucción de la continuidad física de la resina, reduciendo así significativamente las propiedades mecánicas de la capa aglomerante. Las capas con altas cargas de fotoconductor se caracterizan a menudo por constituir una capa aglomerante quebradiza que tiene poca o ninguna flexibilidad. Por otra parte, cuando se reduce la concen-



tración del fotoconductor apreciablemente por debajo de aproximadamen-  
te 50% en volumen, se reduce el regimen de descarga haciendo difícil e  
imposible la formación de imagen cíclica o repetida a alta velocidad.  
En la patente norteamericana N° 3.121.007 concedida a Middleton y otros,  
5 se describe otro tipo de fotoconductor que incluye una capa aglomeran-  
te fotoconducativa bifásica que comprende partículas aislantes fotocon-  
ductivas dispersadas en una matriz aislante fotoconducativa homogénea.  
El fotoconductor afecta la forma de un pigmento cristalino inorgánico  
fotoconducativo en partículas que se describe en términos amplios como  
10 estando presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 80% en peso.  
Se afirma que la fotodescarga es causada por la combinación de porta-  
dores de carga generados en el material de matriz aislante fotoconduc-  
tiva y portadores de carga inyectados desde el pigmento cristalino fo-  
toconducativo a la matriz aislante fotoconducativa.

15 En la patente norteamericana N° 3.037.861 concedida a Hoegl  
y otros se describe que el polivinilcarbazol manifiesta una cierta sen-  
sibilidad a los ultravioletas de onda larga y se sugiere que se puede  
extender su sensibilidad espectral hacia el espectro visible mediante  
la adición de sensibilizadores colorantes. En dicha patente norteamer-  
20 ricana de Hoegl y otros, se sugiere además que es posible utilizar tam-  
bién otros aditivos, tales como óxido de cinc o bióxido de titanio,  
juntamente con el polivinilcarbazol. En dicha patente norteamericana  
de Hoegl y otros, resulta evidente que el polivinilcarbazol está des-  
tinado al uso como fotoconductor, con o sin materiales aditivos que ex-  
25 tiendan su sensibilidad espectral.

Además de lo expuesto más arriba, se propuso ciertas estruc-  
turas en capas especializadas particularmente diseñadas para la for-  
mación de imagen reflex. Por ejemplo, en la patente norteamericana N°  
3.165.405 de Hoesterey se utiliza una estructura aglomerante de óxido  
30 de cinc en dos capas para la formación de imagen reflex. En dicha pa-



tente norteamericana de Hoesterey se utiliza dos capas fotoconductoras contiguas separadas que tienen diferentes sensibilidades espectrales para llevar a cabo una sucesión particular de formación de imagen reflex. El dispositivo Hoesterey utiliza las propiedades de capas fotoconductoras múltiples a fin de obtener las ventajas combinadas de la fotores-

5

puesta separada de las respectivas capas fotoconductoras. Al revisar las capas compuestas convencionales fotoconductoras mencionadas más arriba, se comprenderá que, por exposición a la luz, se produce fotoconductividad en la estructura en capas por transporte

10

de cargas a través del cuerpo de la capa fotoconductoras, como en el caso del selenio vítreo (y otras modificaciones en capas homogéneas). En los dispositivos que utilizan estructuras aglomerantes fotoconductoras, que incluyen resinas inactivas eléctricamente aislantes como las descritas en la patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, se

15

produce la conductividad o transporte de cargas mediante elevadas cargas del pigmento fotoconductor, permitiendo contacto partícula con partícula de las partículas fotoconductoras. En el caso de partículas fotoconductoras dispersadas en una matriz fotoconductoras, según se ilustra en la patente norteamericana N° 3.121.007 de Middleton y otros, la fo-

20

toconductividad se produce por generación de portadores de portadores de carga tanto en la matriz fotoconductoras como en las partículas de pigmento fotoconductor.

25

Aunque las patentes mencionadas más arriba se basan en distintos mecanismos de descarga a través de la capa fotoconductoras, adolecen en general de deficiencias comunes en el sentido de que la superficie fotoconductoras queda expuesta, durante el funcionamiento al ambiente circundante, y particularmente en el caso de electrostatografía ciclística, resulta susceptible a la abrasión, ataque químico, calor y exposiciones múltiples a la luz durante la ciclación. Estos efectos se caracterizan por un deterioro gradual de las características eléctrica de la

30



fotoconductiva que da por resultado la impresión de defectos superficiales y rayaduras, áreas localizadas de conductividad persistente que no alcanzan a retener una carga electrostática, y elevada descarga en la oscuridad.

5                    Además de los problemas mencionados más arriba, estas capas fotoconductoras requieren que el fotoconductor constituya ya sea el 100% de la capa, como en el caso de la capa de selenio vítreo, o que de preferencia contengan una elevada proporción de material fotoconductor en la configuración aglomerante. Los requisitos de una capa  
10                    fotoconductiva que contenga la totalidad o una proporción principal de un material fotoconductor restringe más todavía las características físicas de la placa, tambor o correa finales, en el sentido de que las características físicas, tales como flexibilidad y adhesión del fotoconductor a un sustrato de soporte, quedan principalmente determinadas por las propiedades físicas del fotoconductor y no por la resina  
15                    o material de matriz que está de preferencia presente en una cantidad pequeña.

                    Otra forma de capa fotosensible compuesta, que ha sido también considerada por la técnica anterior, incluye una capa de material  
20                    fotoconductor recubierta con una capa de material plástico relativamente gruesa y aplicada como recubrimiento sobre un sustrato de soporte.

                    En la patente norteamericana N° 3.041.166 concedida a Bardeen, se describe una configuración de esta clase en la cual un material plástico transparente está dispuesto encima de una capa de selenio vítreo  
25                    que está contenida sobre un sustrato de soporte. Se describe el material plástico como un material que tiene una larga extensión para portadores de cargas de la polaridad deseada. Durante el funcionamiento, se carga electrostáticamente con una determinada polaridad la superficie libre del material plástico transparente. Se expone entonces el dis-  
30



positivo a radiación activadora que genera un par laguna-electrón en la capa fotoconductiva. El electrón se mueve a través de la capa de material plástico y neutraliza una carga positiva en la superficie libre de la capa de material plástico, produciendo así una imagen electrostática. Sin embargo, Bardeen no describe ningún material plástico específico que actúe en esta manera, y limita sus ejemplos a estructuras que utilizan un material fotoconductor para la capa superior.

En la patente francesa N° 1.577.855 concedida a Herrick y otros, se describe un dispositivo fotosensible compuesto para aplicaciones especiales que es apto para exposición reflex mediante luz polarizada. Una de las formas de realización utiliza una capa de partículas fotoconductiva orgánicas dicrómicas dispuestas en manera orientada sobre un substrato de soporte y una capa de polivinilcarbazol formada sobre la capa orientada de material dicrómico. Cuando se las carga y expone a luz polarizada perpendicularmente con respecto a la orientación de la capa dicrómica, la capa dicrómica orientada y la capa de polivinilcarbazol resultan ambas substancialmente transparentes a la luz de exposición inicial. Cuando la luz polarizada incide sobre el fondo blanco del documento que se desea copiar, la luz se despolariza, es reflejada nuevamente a través del dispositivo y es absorbida por el material fotoconductor dicrómico. En otra forma de realización, el fotoconductor dicrómico está dispersado en una manera orientada a través de toda la capa de polivinilcarbazol.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, se puede ver con facilidad que existe necesidad de un fotoreceptor para aplicaciones generales que manifieste características aceptables de fotoconductividad y que además provea la capacidad de manifestar notable resistencia física y flexibilidad para su reutilización bajo condiciones cíclicas rápidas sin el progresivo deterioro de las propiedades electrostatográficas debido a desgaste, ataque químico y fatiga por la luz.



FINALIDADES DE LA INVENCIÓN

Por consiguiente, una de las finalidades de la presente invención es proveer un nuevo dispositivo fotosensible que es apto para la formación de imagen cíclica y que permite vencer las desventajas mencionadas más arriba.

5

Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo sistema formador de imagen.

Otra finalidad de la presente invención es proveer un miembro fotosensible que manifiesta una eficaz fotogeneración y transporte de lagunas.

10

Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo sistema fotosensible en capas.

Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo método para la formación de imagen en un dispositivo fotosensible en capas.

15

Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo dispositivo fotosensible que es capaz de manifestar notables propiedades mecánicas.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

20

Se logra estas y otras finalidades de acuerdo con la presente invención al proveer un miembro fotosensible que tiene por lo menos dos capas operativas. La primera capa comprende una capa de material fotoconductor no orientado que es capaz de fotogenerar e inyectar lagunas fotoexcitadas en un recubrimiento activo contiguo o adyacente. El material activo comprende un material polímero o no polímero orgánico transparente que es substancialmente no absorbente de la luz visible o radiación en la región del uso deseado, pero que es activo en el sentido de que permite la inyección de lagunas fotoexcitadas desde la capa fotoconductoriva y permite que estas lagunas sean transportadas a través de la capa activa para descargar selectivamente una car-

30



ga de superficie sobre la superficie libre de la capa activa.

Se comprenderá que la capa activa no actúa como fotoconduc-  
tor en la región de longitudes de onda del uso deseado. Según se mencio-  
nó más arriba, se fotogeneran pares laguna-electrón en la capa fotocon-  
ductiva, y las lagunas son inyectadas entonces en la capa activa y se  
5 produce transporte de lagunas a través de la capa activa.

Una aplicación típica de la presente invención incluye el uso  
de una configuración de celda en capas que, en una de las formas de rea-  
lización, consiste en substrato de soporte, tal como un conductor, que  
10 lleva sobre el mismo una capa fotoconductiva. Por ejemplo, la capa fo-  
toconductiva puede afectar la forma de una capa de selenio amorfo o vi-  
treo. Una capa polímera transparente, que permite la inyección y trans-  
porte de lagunas, está aplicada como recubrimiento sobre la capa foto-  
conductiva de selenio. El uso de la capa de polímero activo transparen-  
15 te permite aprovechar la disposición de una capa fotoconductiva adyacen-  
tamente a un substrato de soporte, y proteger la capa conductiva con una  
superficie superior que permite el transporte de lagunas fotoexcitadas  
desde el fotoconductor, y al mismo tiempo actúa de modo de proteger fí-  
sicamente la capa fotoconductiva con respecto a las condiciones ambien-  
20 tes. En esta estructura se puede formar una imagen en la manera elec-  
trostatográfica convencional, que por lo general incluye carga, exposi-  
ción con proyección óptica y revelación.

En general, las ventajas de la estructura y método mejorados  
para formación de imagen, resultarán evidentes al considerar la siguien-  
25 te descripción de la invención, que se dará con referencia a los dibu-  
jos que se acompaña.

BREVE DESCRICION DE LOS DIBUJOS

En dichos dibujos:

La figura 1 ilustra el trazado de la fotosensibilidad en fun-  
30 ción de la dependencia del campo para un material activo solamente, y



2A

juntamente con un fotoconductor;

La figura 2 es un trazado similar al de la figura 1 para un segundo material activo;

5

La figura 3 representa un trazado del espectro de absorción para polivinilcarbazol;

La figura 4 representa un trazado del espectro de absorción para pireno;

La figura 5 ilustra la respuesta espectral para res materiales fotoconductores;

10

La figura 6 representa un trazado del espectro de absorción para perileno;

La figura 7 es una ilustración esquemática de una de las formas de realización de un dispositivo de la presente invención;

15

La figura 8 ilustra una segunda forma de realización de un dispositivo de la presente invención;

La figura 9 ilustra una tercera forma de realización de un dispositivo de acuerdo con la presente invención;

La figura 10 ilustra una cuarta forma de realización de un dispositivo de acuerdo con la presente invención; y

20

La figura 11 ilustra las características de ciclación para diversas longitudes de onda de exposición, para un dispositivo de acuerdo con la presente invención.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LOS DIBUJOS

25

Tal como se define aquí, un fotoconductor es un material que es eléctricamente fotosensible a la luz en la región de longitudes de onda en la cual se le debe utilizar. Más específicamente es un material cuya conductividad eléctrica aumenta significativamente en respuesta a la absorción de radiación electromagnética en una región de longitudes de onda en la cual se le debe utilizar. Esta definición es necesaria teniendo en cuenta que se sabe o se espera que una vasta cantidad de com-

30



puestos orgánicos aromáticos son fotoconductivos cuando se los irra-  
dia con radiación ultravioleta, X gamma fuertemente absorbida. La fo-  
toconductividad es un fenómeno común en los materiales orgánicos. Prác-  
ticamente todos los compuestos orgánicos altamente conjugados manifies-  
tan un cierto grado de fotoconductividad bajo condiciones apropiadas.  
5 La mayoría de los materiales orgánicos tienen su principal respuesta  
de longitud de onda en el ultravioleta. Sin embargo, se ha encontra-  
do poca utilidad comercial para los materiales sensibles a los ultra-  
violeta, y su respuesta a longitudes cortas de onda no resulta parti-  
cularmente apropiada para el copiado de documentos o reproducción en  
10 colores. Teniendo en cuenta la prevalencia general de la fotoconducti-  
vidad en los compuestos orgánicos después de excitación con longitu-  
des cortas de onda, es por lo tanto necesaria que, bajo los términos  
"fotoconductor o "fotoconductivo", se interprete aquí solamente aque-  
15 llos materiales que son en efecto fotosensibles en la región de longi-  
tudes de onda en que se los debe utilizar. El material activo, al cual  
se hace también referencia como material de matriz activa cuando se le  
utiliza como matriz para una capa aglomerante, es un material sustan-  
cialmente no fotoconductivo que provee una eficacia de inyección de la-  
20 gunas fotoexcitadas desde la capa fotoconductiva de por lo menos apro-  
ximadamente 10% para campos de aproximadamente  $2 \times 10^5$  V/cm. Este ma-  
terial se caracteriza además por la capacidad de transportar el porta-  
dor sobre por lo menos  $10^{-3}$  cm con un campo de no más de aproxima-  
damente  $10^6$  V/cm. Además, el material activo sustancialmente transparen-  
25 te en la región de longitudes de onda en que se debe utilizar el dis-  
positivo.

El material de transporte activo que se utiliza juntamente  
con la capa fotoconductiva en la presente invención, es un material  
que es un aislador hasta el punto de que una carga electrostática, a-  
30 plicada a dicho material aglomerante activo, no es conducida en au-



sencia de iluminación con una rapidez suficiente para impedir la formación y retención de una imagen latente electrostática sobre el mismo. En general, esto significa que la resistividad específica del material de transporte activo deberá ser por lo menos aproximadamente  
5  $10^{10} \Omega/\text{cm}$ .

Según se habrá podido apreciar a través de la precedente descripción, la mayoría de los materiales que son útiles para capas activas de la presente invención son incidentalmente también fotoconductivos cuando es absorbida por los mismos una radiación de longitudes  
10 de onda apropiadas para excitación electrónica. Sin embargo, la fotorespuesta en la región de longitudes cortas de onda, que queda comprendida fuera de la región espectral en la cual se utilizará el fotoconductor, carece de importancia para el comportamiento del dispositivo. Se sabe que la radiación debe ser absorbida para excitar la respuesta  
15 fotoconductiva, y los criterios de transparencia mencionados más arriba, para los materiales activos, implica que estos materiales no contribuyen significativamente a la fotosensibilidad del fotoreceptor en la región de longitudes de onda de uso.

La razón del requisito de que los materiales activos deben  
20 ser transparentes, se basa en la comprobación de que, bajo todas las condiciones práctica, el rendimiento de la fotoinyección desde el fotoconductor hacia los materiales activos, para radiación visible absorbida por el fotoconductor, excede considerablemente la fotosensibilidad intrínseca del material activo en cualquier región de longitudes de  
25 onda, visible o no. Se ilustra esta situación mediante las figuras 1 y 2 que muestran una comparación del grado en que dependen del campo la sensibilidad de inyección del selenio fotoconductor en materiales activos típicos y la fotosensibilidad intrínseca de dos materiales activos, el polivinilcarbazol y el polivinilpireno, midiéndose en cada caso para longitudes de onda de alta respuesta. Se mide las curvas de las  
30



24 FEB 1954

5 figuras 1 y 2 correspondientes respectivamente al polivinilcarbazol y al polivinilpireno, con muestras de un espesor de 20 micrones contenidas sobre un substrato de aluminio y preparadas mediante el método del ejemplo 1. Las curvas de las estructuras en capas de los mismos mate-  
 10 riales, que tienen una capa de 0,4 micrón de selenio vitreo formada entre la capa de material activo y el substrato, son similares al caso de la estructura ilustrada en la figura 9 y se las obtiene mediante el método descrito en el ejemplo 3. Se determina los datos de las figuras 1 y 2 trazando la ganancia electrostatográfica inicial (G) en función del campo aplicado. Se calcula la ganancia electrostatográfica en base al régimen de descarga inicial:

$$G = \frac{(dV/dt)_{t=0}}{(eId/\epsilon)}$$

15 donde I es el flujo de fotones incidentes, d es el espesor de la capa,  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica, y e es la carga electrónica. Se observaría una ganancia electrostatográfica igual a la unidad en el caso que fuera excitado y se moviera a través de la capa un portador de carga por cada fotón incidente. De acuerdo con las figuras 1 y 2 resulta evidente que la fotoconductividad intrínseca de los materiales activos para su cresta de longitud de onda de absorción (excitación con ultravioletas) conduce a ganancias considerablemente menores que la estructura  
 20 bifásica que incorpora materiales fotoconductivos eficaces, según se ilustra mediante las estructuras en capas que emplean las capas delgadas de selenio con materiales activos apropiados, que pueden alcanzar  
 25 ganancias de aproximadamente 0,70 para un campo de aproximadamente  $10^6$  V/cm, utilizando una longitud de onda de excitación dentro del espectro visible de (4000 Å - 8000 Å). De acuerdo con las figuras 3 y 4 resulta también evidente que los materiales activos típicos mencionados  
 30 más arriba manifiestarán una descarga despreciable o ausente cuando se



24 FEB 1964

los expone a una longitud de onda de luz que es útil en electrostato-  
grafía, es decir  $4000 \text{ \AA} - 8000 \text{ \AA}$ . La evidente ventaja del comportamien-  
to que resulta del uso de los sistemas bifásicos puede apreciarse mejor  
si el material activo es sustancialmente transparente a la radiación  
5 en una región en la cual se debe utilizar el fotoconductor, puesto que  
cualquier absorción de radiación deseada, por parte del material acti-  
vo, impedirá que está radiación alcance la capa fotoconductiva donde se  
la utiliza en una manera considerablemente más eficaz. En consecuencia  
se comprenderá que resulta ventajoso utilizar materiales activos que  
10 son transparentes, en la longitud de onda para la cual el fotoconduc-  
tor tiene su principal respuesta, y más particularmente en la región  
de longitudes de onda en que se debe utilizar el fotoconductor. No se  
debe considerar que la presente invención restringe la elección de ma-  
teriales activos a los materiales que son transparentes en la región  
15 visible completa. Por ejemplo, cuando se los utiliza con un substrato  
transparente se puede llevar a cabo la exposición en configuración de  
imagen a través del substrato sin que la luz pase a través de la capa  
de material activo. En este caso es innecesario que el material activo  
sea no absorbente en la región de longitudes de onda de uso. Otras apli-  
20 caciones, para las cuales no se requiere transparencia completa para  
el material activo en la región visible, incluyen el registro selecti-  
vo de radiación de banda estrecha como la emitida por láser, reconoci-  
miento de diseños espectrales, y posible electrostatografía en colores  
funcional tal como duplicación de formas codificadas en colores.  
25

Las figuras 3, 4 y 6 representan el conocido rendimiento de  
absorción de los materiales activos polivinilcarbazol, pireno y perí-  
leno, respectivamente. La figura 5 representa los espectros de respues-  
ta electrostatográfica para tres combinaciones típicas de material de  
matriz fotoconductor-activo. La respuesta de selenio amorfo-PVK corres-  
ponde a una capa de 0,4 micrón de selenio amorfo contenida sobre una ca-  
30



pa de 20 micrones de PVK. La forma X de ftalocianina libre de metal y selenio trigonal están contenidos en un aglomerante polivinilcarbazol en una concentración de aproximadamente 30:1 (en volumen) para la ftalocianina y aproximadamente 100:1 (en volumen) para el selenio trigonal. Las configuraciones aglomerantes que contienen la forma X de ftalocianina libre de metal y selenio trigonal en PVK se describen en detalle en la solicitud de patente norteamericana copendiente titulada "Binder Imagig Member and Method" presentada concurrentemente con una solicitud de patente norteamericana con la cual corresponde la presente solicitud y a nombre de la misma solicitante que esta última. Ambas capas aglomerantes tienen un espesor de aproximadamente 20 micrones. Según se puede ver en las figuras 3, 4, 5 y 6 se puede deducir que ciertas combinaciones de materiales activos y diversos fotoconductores serán de uso particular para respuesta espectral selectiva.

Haciendo referencia a la figura 7, la referencia numérica 10 indica un miembro formador de imagen que afecta la forma en una placa que comprende un substrato de soporte 11 que lleva sobre el mismo una capa aglomerante 12, y una capa activa 15 dispuesta sobre la capa aglomerante 12. El substrato 11 está de preferencia constituido por cualquier material conductor apropiado. Los conductores típicos comprenden aluminio, acero, latón o similares. El substrato puede ser rígido o flexible y puede tener cualquier espesor conveniente. Los substratos típicos incluyen correas o manguitos flexibles, hojas, láminas, placas, cilindros y tambores. El substrato o soporte puede comprender también una estructura compuesta tal como un delgado recubrimiento conductor contenido sobre una base de papel; un material plástico recubierto con una delgada capa conductiva tal como aluminio o ioduro de cobre; o vidrio recubierto con un delgado recubrimiento conductor de cromo u óxido de estaño.

La capa aglomerante 12 contiene partículas fotoconductoras 13



24

dispersadas al azar sin orientación en un aglomerante 14. Las partículas fotoconductoras pueden consistir en cualquier fotoconductor inorgánico u orgánico apropiado, y mezclas de los mismos. Los materiales inorgánicos incluyen compuestos cristalinos inorgánicos y vidrios fotoconductoras inorgánicos. Compuestos cristalinos inorgánicos típicos incluyen sulfoseleniuro de cadmio, seleniuro de cadmio, sulfuro de cadmio y mezclas de los mismos. Los vidrios fotoconductoras inorgánicos típicos incluyen selenio amorfo, y capas de selenio tales como selenio-telurio y selenio-arsénico. Se puede utilizar también selenio en una forma cristalina que se conoce como selenio trigonal. Los materiales fotoconductoras orgánicos típicos incluyen pigmentos de ftalocianina tales como la forma X de ftalocianina libre de metal que se describe en la patente norteamericana N° 3.357.989 concedida a Byrne y otros, ftalocianinas de metal, tales como ftalocianina de cobre; quinacridonas obtenidas de DuPont bajo la denominación comercial Monastral Red, Monastral Violet y Monastral Red Y; 2,4-diamina-triazinas sustituidas descritas por Weinberger en la patente norteamericana N° 3.445.227; trifenodioxazina descritas por Weinberger en la patente norteamericana N° 3.442.781; quinonas aromáticas polinucleares obtenibles de Allied Chemical Corp. bajo la denominación comercial Indofast Double Scarlet, Indofast violet Lake B, Indofast Brilliant Scarlet e Indofast Orange. De ninguna manera debe considerarse la precedente lista en sentido limitativo, siendo simplemente ilustrativa de materiales apropiados. El tamaño de las partículas fotoconductoras no es particularmente crítico, pero se obtiene resultados particularmente satisfactorios con partículas comprendidas en una gama de tamaño de aproximadamente 0,01 a 1,0 micrón.

El material aglomerante 14 puede comprender cualquier resina eléctricamente aislante tal como las descritas en la ya mencionada patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, o cualquier ma-



5 terial activo apropiado que puede ser igual o diferente que el utilizado para la capa 15. Cuando se emplea una resina eléctricamente inactiva o aislante, es esencial que exista contacto partícula con partícula entre las partículas fotoconductoras. Esto requiere que el material fotoconductor esté presente en una cantidad de por lo menos aproximadamente 25% en volumen de la capa aglomerante, sin limitación de la cantidad máxima de fotoconductor en la capa aglomerante. Si la matriz o aglomerante comprende un material activo, el material fotoconductor necesita constituir solo aproximadamente 1% o menos en volumen de la  
10 capa aglomerante, sin limitación de la cantidad máxima de fotoconductor en la capa aglomerante. No es crítico el espesor de la capa fotoconductor. Se ha comprobado que son satisfactorios espesores de la capa de aproximadamente 0,05 a 20 micrones, y un espesor preferido es aproximadamente 0,2 a 5 micrones que proporciona buenos resultados.

15 La capa activa 15 puede comprender cualquier polímero o no polímero orgánico transparente apropiado capaz de proveer la inyección de lagunas fotoexcitadas desde la capa fotoconductor y permitir el transporte de estas lagunas a través de la capa orgánica para descargar selectivamente una carga superficial. Se ha comprobado que los  
20 polímeros que poseen esta característica contienen unidades repetitivas de un hidrocarburo aromático polinuclear que puede contener también etero átomos, como por ejemplo nitrógeno, oxígeno o azufre. Los polímeros típicos incluyen polivinilcarbazol (PVK), poli-1-vinilpireno (PVP), polimetilpireno, y amidas de ácido acrílico polímeros N-sustituidos de pireno. Materiales no polímeros típicos incluyen carbazol, N-etilcarbazol, N-fenilcarbazol, pireno, tetrafeno, 1-acetilpireno, 2,3-benzocriseno, 6,7-benzopireno, 1-bromopireno, 1-etilpireno, 1-metilpireno, perileno, 2-fenilindol, tetraceno, piceno, 1,3,6,8-tetrafenilpireno, criseno, fluoreno, fluorenona, fenantrona, trifenileno, 1,2,5,6-dibenzantraceno, 1,2,3,4-dibenzantraceno, 2,3-benzopireno, 2,3-benzocriseno,  
30



antraquino, dibenzotiofeno y naftaleno. Además de los precedentes, se puede utilizar también mezclas apropiadas de materiales polímeros y/o no polímeros activos.

5 Se comprenderá que se puede utilizar cualquier polímero (un polímero es una molécula grande que se forma por la repetición de pequeñas unidades químicas simples) cuya unidad repetitiva contiene el hidrocarburo aromático apropiado, por ejemplo carbazol, y que provee inyección y transporte de lagunas. No se debe considerar que la presente invención restringe el tipo de polímero que se puede utilizar  
10 como capa de transporte. Los poliésteres, polisiloxanos, poliamidas, poliuretanos y epóxidos como así también copolímeros en bloqueo al azar o de injerto (que contienen la unidad repetitiva aromática) son ejemplos de los diversos tipos de polímeros que se pueden emplear como material activo. Además, se puede utilizar también mezclas apropiadas  
15 de polímeros activos con polímeros inactivos o con materiales no polímeros.

La capa activa sirve no solo para transportar lagunas, sino que protege también la capa fotoconductiva contra el ataque abrasivo o químico, y por lo tanto prolonga la vida útil del miembro formador de imagen fotoreceptor.  
20

En general, el espesor de la capa activa deberá estar comprendida aproximadamente entre 5 y 100 micrones, aunque se puede emplear también espesores situados fuera de esta gama. La relación entre el espesor de la capa activa y la capa fotoconductiva deberá mantenerse aproximadamente entre 2:1 y 200:1.  
25

En otra forma de realización de la presente invención, se modifica la estructura de la figura 7 para asegurar que las partículas fotoconductoras afectan la forma de cadenas continuas a través de todo el espesor de la capa aglomerante 12. Se ilustra esta forma de realización en la figura 8, en que la estructura básica y materiales son  
30



los mismos que los de la figura 7, con la excepción de que las partículas fotoconductoras 13 afectan la forma de cadenas continuas.

5 La capa fotoconductoras puede consistir también por entero en un material fotoconductor no orientado sustancialmente homogéneo, tal como una capa de selenio amorfo, una aleación de selenio, o una capa fotoconductoras en polvo o concrecionada tal como sulfoseleniuro de cadmio o ftalocianina. Se ilustra esta modificación en la figura 9, en la cual un miembro fotosensible 30 comprende un substrato 11 que tiene una capa fotoconductoras homogénea 16, con una capa orgánica activa sobrea-  
10 cente 15.

Otra modificación de las configuraciones en capas descritas en las figuras 7, 8 y 9 incluye el uso de una capa de bloqueo 17 en la interfaz substrato-fotoconductor. Se ilustra esta configuración mediante el miembro fotosensible 40 en la figura 10, en que el substrato 11, y la capa fotoconductoras 16, están separados mediante una capa de bloqueo  
15 17. La capa de bloqueo actúa de modo de impedir la inyección de portadores de cargas desde el substrato hacia la capa fotoconductoras. Se puede utilizar cualquier material de bloqueo apropiado. Los materiales típicos incluyen nylon, epóxido y óxido de aluminio.

20 Según se mencionó más arriba, se emplea en una manera no orientada el material fotoconductor, ya sea que afecta la forma de un pigmento o de una capa homogénea. Como no orientada, debe entenderse aquí que el pigmento o capa fotoconductoras es isótropo con respecto a la radiación electromagnética excitadora, o sea que es igualmente sensible  
25 a cualquier polarización de la radiación excitadora.

En general, la estructura del dispositivo de la presente invención requiere que el fotoconductor y material orgánico activo sean seleccionados o adaptados de modo de hacer que la capa activa sea no absorbente de la luz en la región de longitudes de onda que se utiliza para generar portadores fotoexcitados en la capa fotoconductoras. Esta ga-  
30



ma preferida para utilidad electrostatográfica es aproximadamente 4000 a 8000 unidades Angstrom. Además, el fotoconductor deberá ser sensible a todas las longitudes de onda de 4000 a 8000 unidades Angstrom si se requiere respuesta pancromática. Todas las combinaciones de fotoconductor-material activo de la presente invención da por resultado la inyección y subsiguiente transporte de lagunas a través de la interfaz física entre el fotoconductor y el material activo.

Aunque el material activo puede comprender cualquier material polímero o no polímero apropiado que tenga las propiedades necesarias, se prefiere materiales polímeros en el sentido de que sus propiedades físicas, tales como flexibilidad, son en general superiores a las propiedades físicas de los materiales no polímeros.

Para demostrar una mejora que provee la presente invención con respecto a las capas aglomerantes particulares descritas en la ya mencionada patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, se lleva a cabo los siguientes ensayos. Se ensaya tres materiales aglomerantes de resina típicas, descritas en dicha patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, para determinar las características de esta resinas en comparación con los materiales activos de la presente invención. Las resinas incluyen poliestireno, metacrilato de poliisobutilo, y una resina de siliconas obtenible bajo la denominación comercial SR-82 de General Electric. Los resultados de estos ensayos demuestran que estos materiales aglomerantes de resina no pueden soportar ningún uso prácticamente útil de desplazamiento de cargas cuando se los utiliza con un fotoreceptor de selenio vítreo. Se ensaya las resinas de metacrilato de poliisobutilo y silicona en una configuración de placa en capas, formando primeramente una delgada capa de bloqueo de nylon de un espesor de aproximadamente 0,1 micron sobre 2 substratos de aluminio de 10,2 x 10,2 cm, a partir de una solución líquida y empleando técnicas de recubrimiento convencionales. Se forma entonces una capa de 1,0 mi-



24

crón, de cada resina respectivamente, sobre las capas de bloqueo de ambas placas. Se forma entonces una capa de 0,5 micrón de selenio vitreo sobre las capas de resina mediante evaporación bajo presión reducida. Se forma una tercera placa mediante el método descrito más arriba, utilizando poliestireno como capa de resina sin capa de bloqueo de nylon.

Se ensaya cada una de estas tres placas, cargándolas hasta un potencial conocido, iluminando la capa cargada, y midiendo el potencial residual. Si no hay desplazamiento de cargas a través de la capa de material plástico, se podrá calcular el potencial residual en base a las propiedades conocidas de la resina, el espesor de las capas, la constante y eléctrica de los materiales, y el potencial inicial. El potencial residual calculado deberá ser el mismo que el residual medido, dentro del error experimental, hasta que se alcanza el punto de ruptura eléctrica de la capa de material plástico. Si se supone que la distribución de campo inicial es capacitativa, el potencial residual  $V_{res}$  estará definido por la siguiente fórmula:

$$V_{res} = \frac{V_0}{1 + \frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}}$$

Si no son transportadas cargas a través de la capa de resina, el trazado de  $V_{res}$  experimental deberá ser proporcional a  $V_0$  (el potencial aplicado inicial) con una pendiente de

$$\frac{1}{1 + \frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}}$$

En la fórmula precedente, la constante dieléctrica de la resina es  $k_1$  y el espesor de la resina es  $d_1$ , la constante dieléctrica del selenio es  $k_2$  y el espesor del selenio es  $d_2$ . La tensión aplicada inicial es  $V_0$ .

Se lleva a cabo los experimentos utilizando una fuente de luz monocromática de 4000 Angstroms con una intensidad de  $2 \times 10^{12}$  fotones



/cm<sup>2</sup>/seg. Se carga cada placa hasta una serie de tensiones seleccionadas aproximadamente entre 0 y 100 V (aproximadamente 0 a 65 V/micrón.) El potencial residual no está limitado por el flujo de luz incidente, puesto que bajo todas las condiciones del experimento se emplea suficiente luz para generar una cantidad suficiente de portadores en el selenio de modo de reducir esencialmente a cero el campo a través de la capa de selenio. Se mantiene intencionalmente pequeños los espesores de las capas, a pesar de que las muestras delgadas presentan ciertos problemas de medición, para aproximarse a la situación verdadera en foto-receptores de estructura aglomerante, en que son determinantes las propiedades eléctricas de las películas delgadas de material plástico entre las partículas de pigmento. En la siguiente tabla I se indica los resultados de estos cálculos y experimentos.

TABLA I

Propiedades eléctrica de estructuras en capas

	k	d	pendiente experimental	pendiente calculada
Poliestireno	2,4	1,0	0,77 (±) 0,01	0,83
Metacrilato de poliisobutilo	2,7	1,0	0,79 (±) 0,02	0,83
Resina de silicona	2,8	1,0	0,70 (±) 0,02	0,81
Selenio	6	0,5		

Se calcula los valores para la pendiente experimental utilizando el método de Cuadradas Mínimas en base a los puntos de datos experimentales. El método de los cuadrados mínimos está plenamente descrito por J. Topping en la obra, Errors of Observation And Their Treatment publicado por, Reinhold Publishing Corp. de Nueva York, 1955. Los pequeños errores normales de las pendientes indican que los puntos de los datos no se apartan significativamente de la mejor línea recta. Se deberá considerar entonces la comparación entre la pendiente experimen-



5 tal y la pendiente calculada o teórica. Aunque las pendientes experi-  
mental y calculada no son exactamente las mismas, se comparan favora-  
blemente cuando se considera todos los errores. Aunque los errores a-  
leatorios de las mediciones son pequeños (es decir el error normal de  
la pendiente), pueden surgir considerables errores sistemáticos debi-  
do a la dificultad de realizar mediciones de espesor de las capas.

10 Por lo tanto, se puede sacar en conclusión de los datos ex-  
perimentales de la tabla I, que hay una cantidad despreciable de des-  
plazamiento de cargas a través de las tres capas de resina, aún cuan-  
do su espesor sea solamente 1 micrón, hasta campos de aproximadamente  
45 v/micrón. Para campos que exceden de aproximadamente 45 V/micrón,  
estas capas delgadas manifiestan rupturas bielétrica.

15 Este ensayo experimental no indica si esta falta de despla-  
zamiento de cargas deriva de una incapacidad de proveer inyección de  
lagunas desde el selenio vitreo o de una gama de transporte de lagu-  
nas muy pequeña. Cuando se considera todos los límites de error se pue-  
de afirmar con seguridad que estos materiales plásticos actúan como ais-  
ladores bajo las condiciones experimentales; es decir, o bien la carga  
no es inyectada desde el selenio al material plástico o, si fuera inyec-  
20 tada, no es transportada a través del material plástico para estos cam-  
pos.

25 Se lleva a cabo ensayos adicionales para demostrar las venta-  
jas de la presente invención con respecto a la técnica anterior que  
utiliza una combinación de por lo menos dos o más materiales fotosensi-  
bles, como en el caso de la patente norteamericana N° 3.121.007 de Mid-  
dletón y la patente norteamericana N° 3.037.061 de Hoegl y otros. Si  
durante el uso el material de matriz activa de la presente invención  
absorbe parte de la iluminación de exposición incidente, el fotorecep-  
tor se hace menos sensible, ya sea que se encuentra en forma de partí-  
30 culas en un aglomerante o bajo la forma de una capa fotoinyectora sepa-



rada. Además de una disminución de la sensibilidad de descarga, la utilización de la naturaleza fotoconduktiva del material de matriz activa conduce a serios problemas en uso continuado como por ejemplo en la ciclación en máquinas copadoras. Normalmente es deseable que un fotoreceptor tenga propiedades eléctricas estables o permanentes durante la ciclación, para permitir el diseño apropiado de otros componentes del sistema, como por ejemplo revelación, exposición y control de fondo. Si no se puede mantener substancialmente constantes estas condiciones, se hace difícil, por no decir imposible, diseñar una máquina copadora automática segura que no requiere constante servicio y ajustes. Se lleva a cabo el siguiente ensayo para demostrar lo crítico de las estructuras formadoras de imagen de la presente invención solamente dentro de longitudes de onda en las cuales son generados portadores de cargas por el fotoconductor, y para las cuales la matriz circundante o material activo es substancialmente transparente. Se produce una placa para fines de ensayo. La placa comprende un substrato conductivo de cuarzo recubierto con óxido de estaño. Se forma una capa de bloqueo de epóxido de 0,1 micrón sobre el óxido de estaño, seguida por una capa de 0,5 micrón de selenio amorfo que se forma por evaporación bajo presión reducida. Se forma entonces un recubrimiento de 10 micrones de PVK sobre la capa de selenio. Se lleva a cabo el siguiente ensayo para ilustrar el hecho de que el material de matriz activa deberá ser transparente a la radiación para alcanzar máximo rendimiento del dispositivo.

Se carga la placa con un potencial negativo de aproximadamente 200 V y se la ensaya a cuatro diferentes longitudes de onda por exposición a través de la superficie superior de la capa de PVK. Por iluminación a través de la parte superior, la placa manifiesta una curva característica de descarga eléctrica. La velocidad electrostatográfica de la placa puede compararse determinando graficamente la pendiente de la curva de descarga en el instante de la iluminación es decir  $(dV/dt)$  pa-



ra  $t = 0$ , normalizada para el espesor de la muestra y para el flujo incidente de  $1 \times 10^{10}$  fotones/cm<sup>2</sup>/seg. Se define este cálculo como la sensibilidad de descarga y se indica en la siguiente tabla II.

TABLA II

5 Dependencia del régimen de descarga con respecto a la absorción por PVK

Longitud de Onda	V <sup>o</sup> (Volts)	(dV/dt) <sub>t=0</sub> (volts/seg)
4000	205	157
3550	185	83
3340-3370	200	75
3150-3180	200	45
2720-2740	195	49

15 Según se puede ver de acuerdo con los datos de la tabla II, a 4000 Å donde el PVK es sustancialmente transparente a la iluminación de exposición, la sensibilidad de descarga  $[(dV/dt)_{t=0}]$  es relativamente elevada. Cuando se expone a longitudes de onda de 3550 Å o menos, se generan sin embargo algunos portadores de cargas en el PVK, y se reduce significativamente la sensibilidad.

20 Se lleva a cabo ensayos adicionales para demostrar lo crítico del uso repetitivo continuo o ciclación, y el requisito necesario de que el material de matriz activa sea transparente a la radiación de iluminación o exposición. Se recubre primeramente un sustrato de aluminio de 10,2 x 10,2 cm con una capa de epóxido de 0,2 micrón de modo de formar una capa de bloqueo, se forma entonces sobre la capa de bloqueo una capa de selenio vitreo de 0,5 micrón mediante deposición bajo presión reducida, y se recubre entonces la capa de selenio con una capa de PVK de 12 micrones. Se aplica entonces esta estructura de placa a un tambor de aluminio de un diámetro de 20,3 cm, se carga con un potencial negativo de 900 V, y se expone a la luz de modo de obtener 200V de poten-



5 cial de contraste. Se borra entonces la placa con un potencial negativo de 40 V o menos por exposición con una lámpara de cuarzo con iodo, y se carga nuevamente a un potencial negativo de 900V. Se repite entonces el ciclo a una velocidad periférica del tambor de aproximadamente 15,2 cm/seg. Para todos estos ensayos se ajusta el potencial inicial a 900V mediante el ajuste de la corriente de descarga corona al comienzo del ensayo. Se lleva a cabo los experimentos con exposición a 4000, 3450 y 2537 unidades Angstrom, respectivamente. En cada caso, se ajusta la intensidad al comienzo de modo de producir un potencial de contraste de 10 200 V. En la figura 11 se ilustra los resultados del ensayo.

Según se puede ver en la figura 11, a 4000 unidades Angstrom en que el PVK es transparente a la luz incidente y no se le utiliza como fotoconductor, la estructura resulta estable en sus características eléctricas durante más de 1000 ciclos. Sin embargo, para 3450 y 2537 unidades Angstrom, en que la luz incidente es fuertemente absorbida por la 15 capa de PVK, y se utiliza el PVK como fotoconductor, el potencial inicial disminuye por ciclación y, por extrapolación el fotoreceptor probablemente ni siquiera acepta carga a aproximadamente 10000 ciclos. Sobre la gama de estos experimentos, el potencial después de la exposición 20 disminuyen en proporción a la disminución del potencial inicial, dando por resultado un potencial de contraste constante. Aunque sería posible revelar una imagen de esta clase, el cambio de potencial con contraste constante conduciría a dificultades de revelación y de control del fondo, y no sería apropiado para ciclación automática en el modo electrostatográfico. 25

DESCRIPCION DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

Los siguientes ejemplos definen más específicamente la presente invención con respecto a un método para producir un miembro fotosensible que contiene una capa fotoconductiva contigua a la capa orgánica activa. Los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. 30



Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar diversas formas preferidas de realización de la presente invención.

EJEMPLO 1

5 En la siguiente manera se prepara una placa o estructura en capas, similar a la ilustrada en la figura 7, consiste en una capa de 22 micrones de polivinilcarbazol (PVK) (poli-N-vinilcarbazol de calidad Luvican M170 obtenible de BASF) aplicada encima de una capa aglomerante de 6 micrones que consiste en una dispersión 6/1 en peso (7,5/1 en volumen) de PVK/forma X de ftalocianina libre de metal depositada sobre  
10 un sustrato de aluminio de 0,127mm:

1) Se prepara una solución de existencia de polímero al 16,7% disolviendo la cantidad apropiada de PVK en una solución de 180 g de tolueno y 20 g de ciclohexanona.

15 2) Se mezcla 0,5 g de la forma X de ftalocianina libre de metal con 18 g de PVK y 5 ml de tolueno. Se mezcla estos ingredientes en un molino a bolas durante aproximadamente 15 min de modo de formar una suspensión uniforme bien dispersada.

20 3) Se aplica entonces como recubrimiento la dispersión sobre el sustrato de aluminio utilizando un Gardner Laboratory's Bird Applicator de modo de formar una capa de un espesor de 6 micrones después de secar a 110°C en un horno de aire durante 1 hr.

25 4) Se forma una capa de PVK de 22 micrones aplicando la solución de existencia de PVK a la capa aglomerante de ftalocianina utilizando el Bird Applicator. Finalmente se seca la configuración total con aire a 110°C durante 12 hr.

30 Se forma una imagen visible cargando uniformemente mediante efecto corona a la placa en la oscuridad hasta un campo negativo de aproximadamente 20 a 40 V/ $\mu$ , seguido por exposición de la placa así cargada, a un diseño de luz de una fuente de luz de tungsteno de modo de formar una imagen electrostática latente. Se filtra la fuente de luz de



tungsteno de modo de eliminar toda radiación por debajo de aproximadamente 4000 unidades Angstrom. Se revela la imagen latente sometiendo la placa a una cascada de partículas de matizador Xerox 914 de modo de formar una imagen de matizador a la cual se transfiere a una hoja de papel sobre la cual se fijan las partículas de matizador de modo de formar una copia permanente.

5

EJEMPLO 2

Se prepara una segunda placa mediante el método del ejemplo 1, con la excepción de que, en vez de usar ftalocianina, se emplea como fotoconductor Indofast Orange que es una quinona aromática polinuclear obtenible de Allied Chemical Corp., la capa fotoconductiva tiene un espesor de aproximadamente 2 micrones, y la capa superior de PVK tiene un espesor de aproximadamente 13 micrones. Se forma una imagen visible en la misma manera que en el precedente ejemplo 1.

10

15

EJEMPLO 3

Se prepara una tercera placa similar a la ilustrada en la figura 9, mediante el método del ejemplo 1, con la excepción de que se emplea selenio amorfo como fotoconductor. En este caso se aplica la capa de fotoconductor mediante técnicas convencionales de deposición bajo presión reducida como las descritas en las patentes norteamericanas N° 2.753.278 y 2.970.906 concedidas a Bixby. Se forma el selenio con un espesor de aproximadamente 0,5 micrón. Para impedir la cristalización del selenio, se seca la capa superior de PVK con aire a la temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hr, y después de este tiempo se la seca bajo presión reducida durante aproximadamente 12 hr a la temperatura ambiente, y durante otras 24 hr a 40°C. Esta placa es capaz de retener una carga electrostática en la oscuridad y es capaz de disipar la carga por exposición a radiación activadora.

20

25

EJEMPLO 4

Se prepara una cuarta placa mediante el método del ejemplo

30



3, con la excepción de que para la capa superior se utiliza poli-  
vinilpireno (PVP). En este ejemplo, se sintetiza el polímero de acuer-  
don con el método delineado para la polimerización catiónica de Soren-  
sen y Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", edición  
5 1968, pag. 267. Se disuelve 5 g de PVP en cloroformo de modo de produ-  
cir una solución al 10%. Se aplica entonces esta solución como recubri-  
miento sobre la capa de selenio de modo de formar una capa secada que  
tiene un espesor de aproximadamente 15 micrones. Se forma una imagen vi-  
sible sobre la placa utilizando el método del ejemplo 1.

10

EJEMPLO 5

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 4, con  
la excepción de que la capa activa consiste en una capa de un espesor  
de 10 micrones de un polímero de condensación de pireno-formaldehído.  
La preparación del polímero se realiza de acuerdo con la patente britá-  
nica N° 1.021.994. Disolviendo aproximadamente 5 g del polímero en 50  
15 g de cloroformo se prepara una solución de recubrimiento apropiada. Es-  
ta placa es capaz de retener una carga electrostática en la oscuridad  
y es capaz de disipar la carga por exposición a radiación de una longi-  
tud de onda centrada en aproximadamente 4500 unidades Angstrom.

20

EJEMPLO 6

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 5, con  
la excepción de que se utiliza una amida de ácido acrílico polímero-N-  
sustituido de pireno, cuyo sustituyente del nitrógeno es pireno. La sín-  
tesis de este polímero está delineada en la patente norteamericana  
25 3.307. 940. Esta placa es capaz de retener una carga electrostática y  
es capaz de disipar la carga por exposición a una radiación de una lon-  
gitud de onda centrada aproximadamente en 4500 unidades Angstrom.

25

EJEMPLO 7

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 3, con la  
30 excepción de que como material activo utiliza una capa de pireno poli-

30



5 cristalina evaporada de 50 micrones. Se dispone una placa de aluminio que contiene una capa evaporada de 0,5 micrón de selenio amorfo en una campana para presión reducida, a la cual se mantiene a una presión reducida de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr. con la capa de selenio dirigida  
10 hacia la fuente de pireno. Para impedir la cristalización del selenio durante la evaporación del pireno, se mantiene la temperatura de la placa de aluminio que contiene selenio por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$  mediante un bloque de enfriamiento con agua incorporado al sistema de presión reducida. Se evapora el pireno mediante calentamiento hasta aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente 1 hr, obteniéndose como resultado una hoja transparente uniforme de pireno que se forma sobre la capa de selenio. La placa es capaz de retener una carga electrostática en la oscuridad y disipar la carga por exposición a radiación de una longitud de onda centrada aproximadamente en 4500 unidades Angstrom.

15

EJEMPLO 8

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 7 con la excepción de que se sustituye el pireno por una hoja transparente de tetrafenoplicristalino de un espesor de 20 micrones. Esta placa es capaz de retener una carga electrostática en la oscuridad y es capaz de  
20 disipar la carga por exposición a radiación de una longitud de onda centrada aproximadamente en 4500 unidades Angstrom

EJEMPLO 9

Se produce una serie de 9 placas mediante el método del ejemplo 8, con la excepción de que se utiliza como capa activa los nueve compuestos aromáticos policíclicos siguientes, empleándose en cada caso  
25 una capa de selenio vítreo de 0,5 micrón como capa fotoconductoras:

30

- 1) 1-acetilpireno
- 2) 2,3-benzocriseno
- 3) 6,7-benzopireno
- 4) 1-bromopireno



- 5) Carbazol
- 6) 1-etilpireno
- 7) 1-metilpireno
- 8) perileno
- 9) 2-fenilindol

5

La capa superior de material activo tiene un espesor de aproximadamente 20 micrones. Se forma entonces una imagen en cada una de las placas mediante el método del ejemplo 1 de modo de formar una imagen visible. Se forma la imagen en la placa que tiene la capa de perileno, eliminando por filtración las radiaciones por debajo de aproximadamente 4500 unidades Angstrom. Se lleva a cabo la revelación de la imagen latente mediante revelación con cepillo magnético de acuerdo con lo descrito en la patente norteamericana N° 2.786.439 concedida a Young.

10

EJEMPLO 10

15

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 1, con la excepción de que se utiliza una capa de nylon de 0,5 micrón como capa de bloqueo. El nylon utilizado es obtenible de DuPont bajo la denominación comercial "Zytel". Se forma la capa de bloqueo por recubrimiento de la placa mediante inmersión en una solución de nylon disuelto en alcohol metílico.

20

EJEMPLO 11

Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 3, con la excepción de que se emplea una capa de epóxido de 0,5 micrón como capa de bloqueo. Se forma una lechada de recubrimiento mezclando 355 g de epóxido obtenible de Shell Oil bajo la denominación comercial Epon-1007, 200 de resina 5201 obtenible de Resyn Corp. y 44 g de Uformite F-240 obtenible de Rohms & Haas Co. Se diluye entonces esta mezcla en 403 g del solvente Ethyl Cellosolve, obtenible de Union Carbide, de modo de formar una lechada de recubrimiento. Se forma la capa de bloqueo mediante recubrimiento por inmersión de la placa en una lecha de epóxido de modo de

25

30



formar un espesor en estado seco de 0,5 micrón.

EJEMPLO 12

5 Se prepara una placa mediante el método del ejemplo 3, con la excepción de que entre la capa de selenio y el sustrato se forma una capa de bloqueo de nylon idéntica a la del ejemplo 10. Cada una de las placas formadas de acuerdo con los ejemplos 10 a 12 es capaz de aceptar y retener una carga de electrostática en la oscuridad y disipar la carga por exposición a radiación activadora.

EJEMPLO 13

10 En la siguiente manera se prepara una placa electrostatográfica. Se dispersa 1 parte de un pigmento de quinacridona (DuPont Monastrol Red B) en 1 parte de PVK (a partir de una solución de PVK al 17%) y 10 partes de tolueno. Se muele esta dispersión con munición de acero durante 1/2 hr sobre un sacudidor para pintura. Se aplica entonces como recubrimiento sobre un sustrato de aluminio una capa de esta dispersión de un espesor de 3 a 5 micrones. Utilizando el método del ejemplo 1 se forma entonces sobre la capa de pigmento una capa de PVK de un espesor de aproximadamente 50 micrones. Se ensaya eléctricamente la placa cargándola negativamente y descargándola con luz blanca. La placa manifiesta buena aceptación de cargas y fotodescarga. Se produce impresio-  
15 nes con esta placa, utilizando el método del ejemplo 1.  
20

25 Se produce 4 placas adicionales utilizando los métodos de los ejemplos 1 y 2. Estas placas manifiestan buena aceptación de cargas y fotorespuesta. Además, se utiliza cada placa para formar una imagen visible mediante el método descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que se emplea revelación con cepillo magnético en vez de revelación en cascada.

TABLA III



	<u>Material de capa superior activa</u>	<u>Espesor de la capa superior activa</u>	<u>Material de la capa de fotoconductor</u>	<u>Espesor de la capa de fotoconductor</u>	<u>Substrato</u>
	PVK	8 micrones	PVK-selenio triangular 96/1 en volumen	4 micrones	Aluminio
5	PVK	13 micrones	PVK-forma X de ftalocianina libre de metal 7,5/1 en volumen	3 micrones	capa de bloqueo de nylon de 1 micrón sobre aluminio
	PVP	20 micrones	selenio vitreo	0,5 micrones	Aluminio
10	PVP	12 micrones	selenio vitreo	0,5 micrones	capa de bloqueo de nylon de 0,2 micrón sobre aluminio

Se ensaya eléctricamente las placas de los ejemplos 1, 2, 4 y 7 para determinar la ganancia electrostatográfica (G) con una exposición de longitud de onda de alta respuesta. En la tabla IV se indican los datos eléctricos y la ganancia calculada para cada placa. Se carga electrostáticamente las placas de la tabla IV con un potencial negativo (un campo de  $50 \times 10^4$  V/cm representa una tensión de  $50 \times 10^4$  por cada centímetro de espesor de la capa) utilizando un dispositivo de carga corona. Se expone entonces cada muestra a luz monocromática de una longitud de onda próxima a la cresta de absorción para el fotoconductor que se utiliza. Se registra entonces las descargas resultantes (tensión en función del tiempo). De acuerdo con estos datos, se calcula entonces la ganancia electrostatográfica utilizando la fórmula indicada más arriba.

TABLA IV

<u>Placa del ejemplo</u>	<u>Longitud de onda de la exposición en unidades Angstrom</u>	<u>Flujo de fotones (fotones/cm/seg)</u>	<u>Gama de campo ensayada (V/cm <math>\times 10^4</math>)</u>	<u>Ganancia o rendimiento máximo (por tadores de cargas captados por cada fotón absorbido).</u>

388583



I	6200	$8,6 \times 10^{12}$	2 - 90	0,35
II	4540	$3,3 \times 10^{12}$	3 - 70	0,12
IV	4000	$2,0 \times 10^{12}$	0,4 - 55	0,53
VII	4000	$2,1 \times 10^{12}$	1 - 15	0,20

5

Aunque se ha mencionado componentes y proporciones específicas en la precedente descripción de las formas preferidas de realización de la presente invención, se puede utilizar también, con resultados similares, otros materiales y procedimientos apropiados como los enumerados más arriba, Además, se puede emplear otros materiales y modificaciones que permiten sinergizar, reforzar o modificar en otra manera el miembro fotosensible y el método de uso. Por ejemplo, cuando se emplea un sustrato transparente tal como un recubrimiento de material plástico con delgado recubrimiento conductivo de aluminio u óxido de estaño, se puede formar una imagen en la estructura mediante exposición a través del sustrato. Además, si así fuera conveniente, se puede utilizar también un sustrato eléctricamente aislante. En este caso, se puede aplicar carga al miembro formador de imagen mediante técnicas de doble carga corona que ya son conocidas y que han sido descritas en esta técnica. Otras modificaciones, que utilizan un sustrato aislante o no utilizan ningún sustrato, incluyen aplicar el miembro formador de imagen sobre un miembro de torso conductivo o platina y cargar la superficie mientras se encuentra en contacto con dicho miembro de dorso. Subsiguientemente a la formación de imagen, se puede desprender entonces el miembro formador de imagen con respecto al dorso conductivo.

10

15

20

Otras modificaciones y ramificaciones de la presente invención resultarán evidentes para los entendidos en esta materia después de haber leído la presente descripción. Se la debe considerar también comprendidas dentro del alcance de la invención.

25

En resumen la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

30

388583



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

1. Un método para la formación de imagen, que comprende: a) cargar electrostáticamente y negativamente de una manera uniforme la superficie libre de la capa activa de un miembro seguido por b) exponer dicha capa, así cargada, a una fuente de radiación activadora ante la cual la capa fotoconductiva es absorbente y ante la cual la capa activa es sustancialmente transparente y no absorbente, adoptando dicha exposición la forma de un diseño de luz y sombra ópticamente proyectado hacia dicha capa, de modo que las lagunas fotoexcitadas, generadas por dicha capa fotoconductiva son inyectadas en dicha capa activa y transportadas a través de la misma de modo de formar una imagen electrostática latente sobre la superficie libre de la capa activa.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se revela la imagen latente a fin de formar una imagen visible.

3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la radiación activadora se encuentra dentro del espectro visible.

4. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la fuente de radiación activadora se encuentra comprendida en la gama de aproximadamente 4000 a 8000 unidades Angstrom.

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención: UN METODO PARA LA FORMACION DE IMAGEN.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco hojas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

ME  
30

Madrid, 24 febrero de 1971

BERNARDO UMBETA  
P.D.

388583

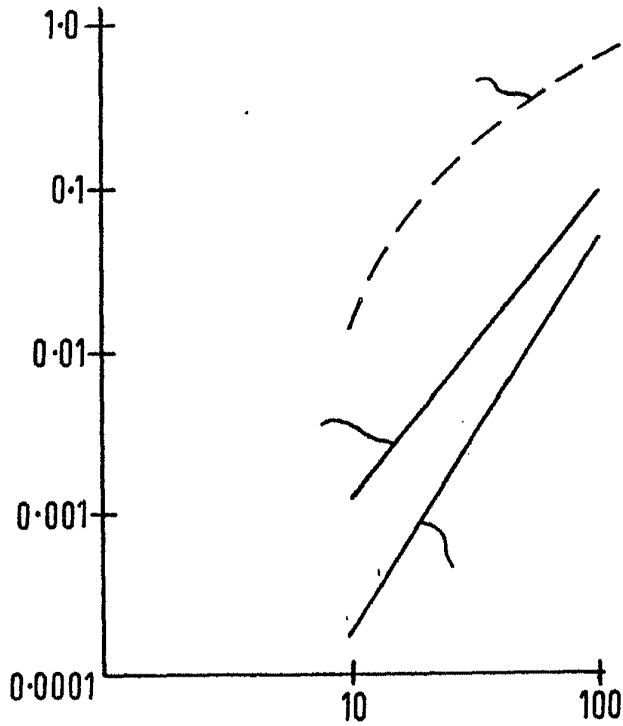


FIG.1

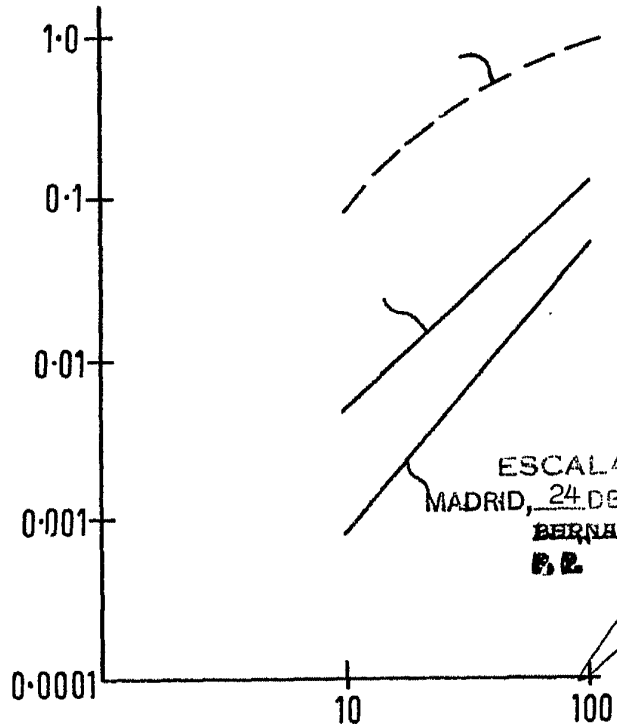


FIG.2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Febrero DE 1971  
BERNARDO UNGRÍA  
B.R.

388583



1971

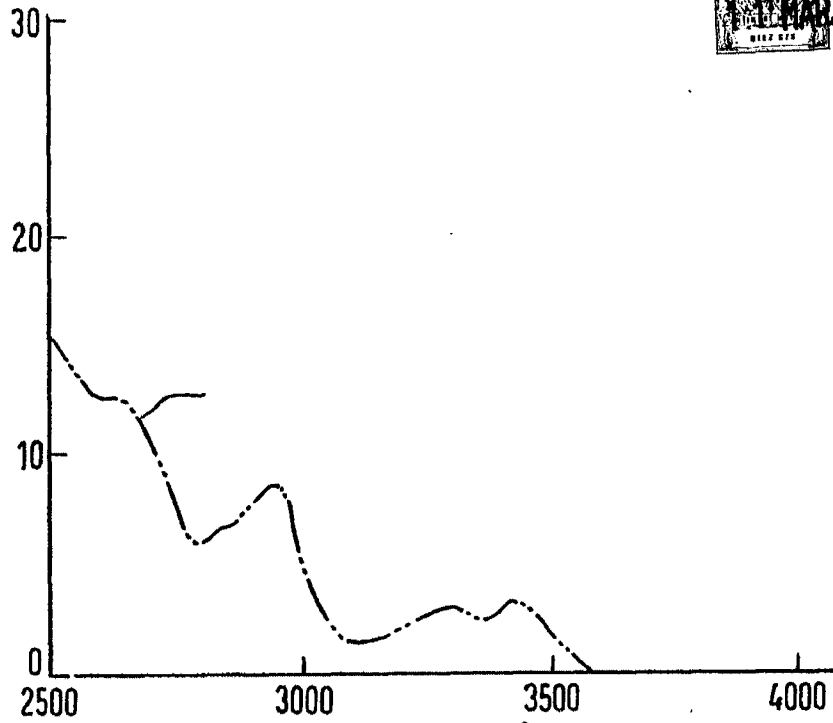


FIG. 3



FIG. 4

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Febrero DE 1971  
BERNARDO UNGRÍA  
P. R.

388583

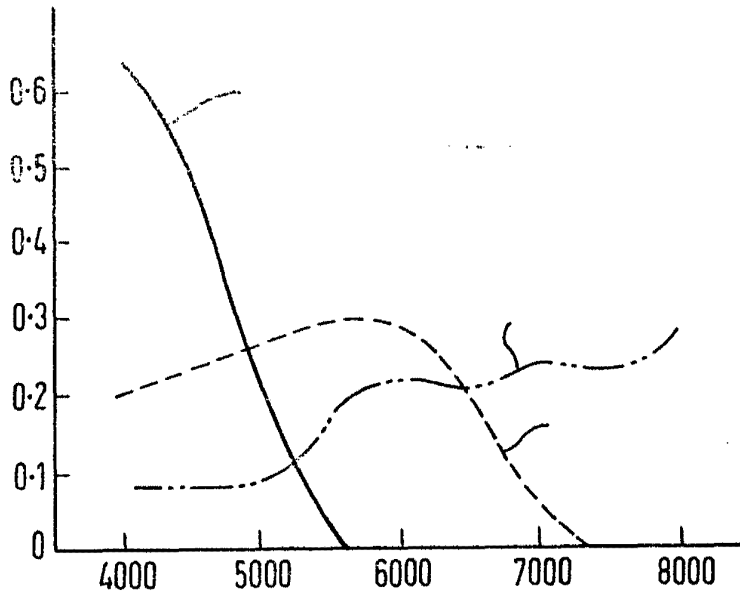


FIG. 5

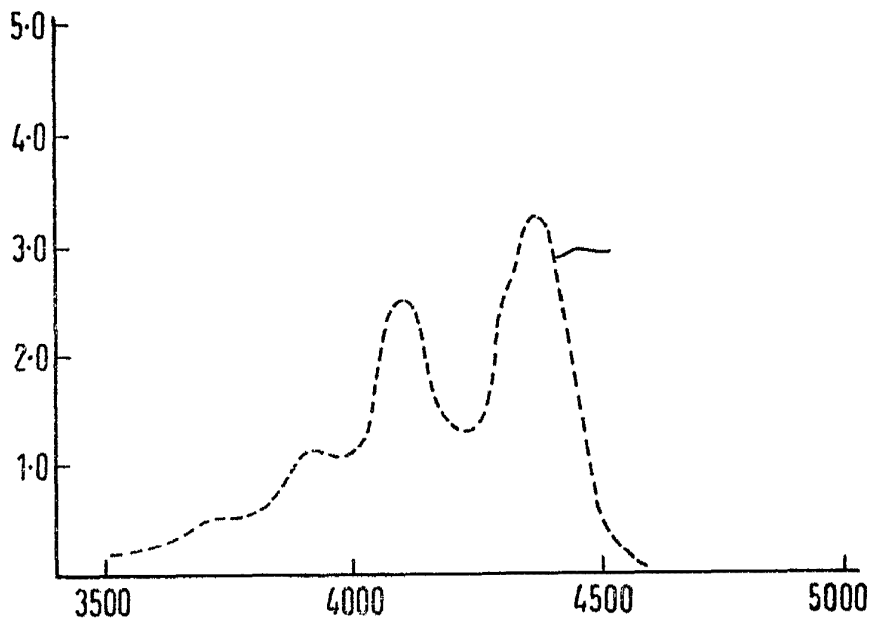


FIG. 6

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Febrero DE 1971  
BERNARDO UNGRÍA.  
P. P.

388583



FIG. 7

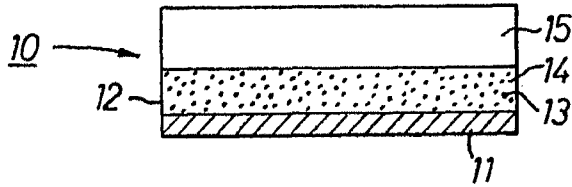


FIG. 8

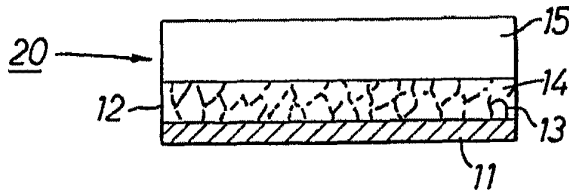


FIG. 9

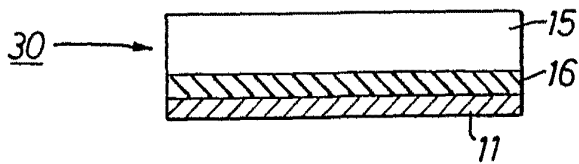
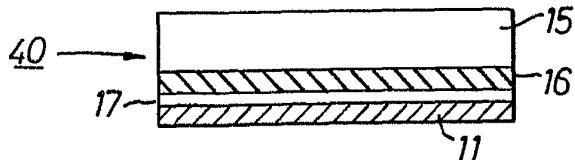


FIG. 10



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Febrero DE 1971  
BERNARDO UNGRÍA  
P. E.

388583



1971

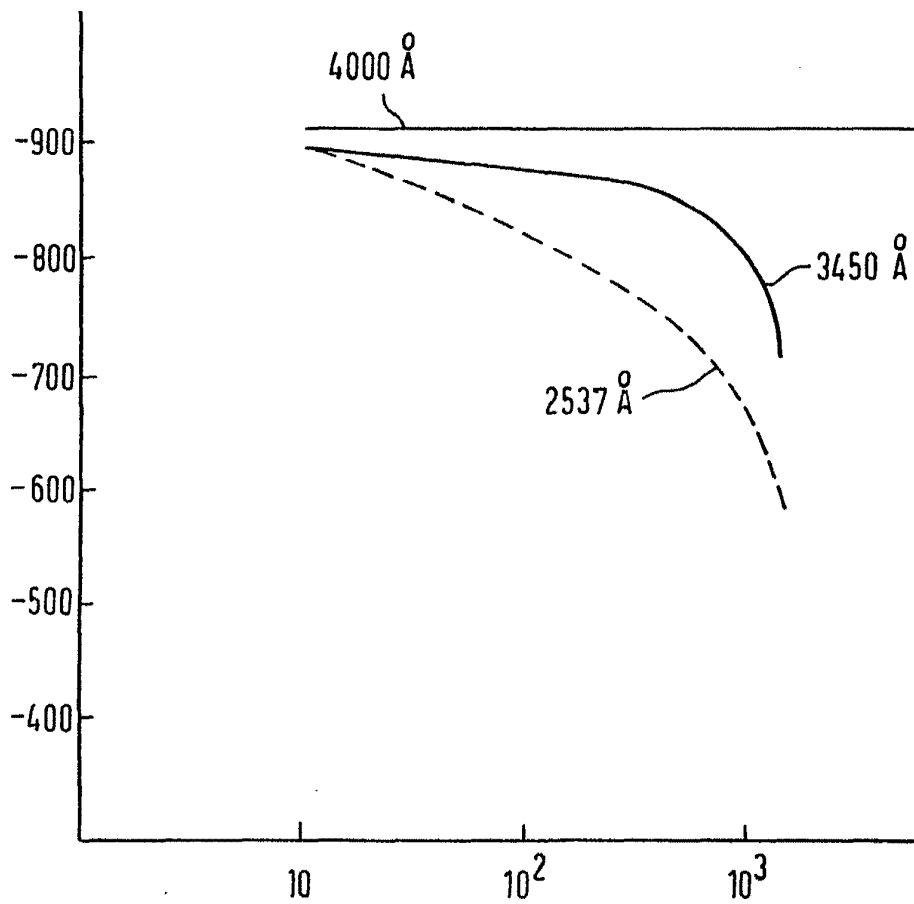


FIG. 11

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Febrero DE 1971  
BERNARDO UNGRÍA  
P. R.