

388585

22



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.:
CLASE _____
SUBCLASE _____

Nº 388,585

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. ² : G 03 P

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION.

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

ENUNCIADO: UN METODO DE FORMACION DE IMAGEN.

rub.



COMPENDIO DE LA DESCRIPCION

5 Una placa electrofotográfica que comprende dos capas adyacentes, una de las cuales es una capa fotoconductiva capaz de fotogenerar e inyectar electrones en la otra capa contigua que es un material electrónicamente activo capaz de proporcionar inyección y transporte de electrones. El material de transporte electrónicamente activo tiene la propiedad adicional de ser substancialmente transparente a la radiación en la región de longitud de onda particular de uso electroestatógráfico, haciéndolo así particularmente útil como capa superior protectora relativamente gruesa para la porción fotoconductiva de la placa. Se puede formar imagen en la estructura en el modo electroestatógráfico convencional que comúnmente incluye carga, exposición a luz y revelación.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCIÓN

15 La presente invención se relaciona en general con electroestatógrafía y más específicamente con un nuevo dispositivo fotosensible y método para su uso.

20 En la técnica de la electroestatógrafía, se forma una imagen en una placa electroestatógráfica que contiene una capa aislante fotoconductiva, cargando primeramente su superficie electroestáticamente 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 electroestática latente en las áreas no iluminadas. Se puede revelar entonces esta imagen electroestática latente de modo de formar una imagen visible, depositando partículas marcadoras electroscópicas finamente divididas sobre la superficie de la capa aislante fotoconductiva.

25 Una capa fotoconductiva para el uso en electroestatógrafía puede ser una capa homogénea de un solo material, tal como selenio vítreo, o puede ser una capa compuesta que contiene un fotoconductor y otro material. Se ilustra uno de los tipos de capa fotoconductiva compuesta, uti-

30



lizada en electroestografía, en la Patente Norteamericana N° 3.121.006
concedida a Middleton y Reynolds, que describe una cantidad de capas aglo-
merantes que comprenden partículas finamente divididas y un compuesto inor-
gánico fotoconductor que está dispersado en un aglomerante de resina or-
gánica eléctricamente aislante. En su forma comercial usual, la capa aglo-
merante contiene partículas de ácido de cinc uniformemente dispersadas
con un aglomerante de resina y está aplicada como recubrimiento sobre un
dorso de papel.

En los ejemplos particulares de sistemas aglomerantes descrip-
tos en dicha patente norteamericana de Middleton, y otros, el aglomeran-
te comprende un material que es incapaz de transportar portadores de car-
ga inyectados que son generados por las partículas del fotoconductor so-
bre cualquier distancia significativa. Como resultado, con los materiales
particulares descritos en dicha Patente Norteamericana de Middleton y
otros, las partículas de fotoconductor deben encontrarse en contacto sus-
tancialmente continuo partícula con partícula a través de toda la capa de
modo de permitir la disipación de carga necesaria para funcionamiento cí-
clico. Con la dispersión uniforme de partículas de fotoconductor que se
describe en la Patente Norteamericana de Middleton y otros, es por lo tan-
to necesaria por lo general una concentración relativamente de alto volú-
men de fotoconductor, hasta aproximadamente 50% o más en volumen, para ob-
tener un contacto partícula con partícula del fotoconductor que es sufi-
ciente para descarga rápida. Sin embargo, se ha comprobado que elevadas
cargas de fotoconductor en las capas aglomerantes del tipo de resina dan
por resultado la destrucción de la continuidad cíclica de la resina, re-
duciendo así significativamente las propiedades mecánicas de la capa aglo-
merante. Las capas con elevadas cargas de fotoconductor se caracterizan
a menudo por una capa aglomerante quebradiza que tiene poca o ninguna fle-
xibilidad. La otra parte, cuando se reduce la concentración de fotocon-
ductor apreciablemente por debajo de aproximadamente 50% en volumen, se



reduce el régimen de descarga haciendo difícil e imposible la formación de imagen cíclica o repetida a alta velocidad.

5 La patente norteamericana N° 3.121.007, concedida a Middleton y otros, describe otro tipo de fotoconductor que incluye una capa aglomerante fotoconductiva bifásica que comprende partículas aislantes fotocon-
10 ductivas dispersadas en una matriz aislante fotoconductiva homogénea. El fotoconductor afecta la forma de un pigmento cristalino inorgánico fotoconductor en partículas que se describe como estando presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 80% en peso. Se dice que la fotodescarga es
15 causada por la combinación de portadores de carga generados en el material de la matriz aislante fotoconductiva y los portadores de carga inyectados desde el pigmento cristalino fotoconductor hacia matriz aislante fotocon-
20 ductiva.

La patente norteamericana N° 3.037.861 concedida a Hoegl y otros describe que el polivinil carbazol manifiesta una cierta sensibilidad a
15 los ultravioletas de onda larga y sugiere que se puede extender su sensibilidad espectral hasta el espectro visible mediante la adición de sensibilizadores colorantes. Hoegl y otros sugieren además que se puede emplear también otros aditivos tales como óxido de cinc o bióxido de titanio jun-
20 tamente con el polivinil carbazol. En dicha patente norteamericana de Hoegl y otros, resulta evidente que el polivinil carbazol está destinado al uso como fotoconductor, con o sin materiales aditivos que extiendan su
25 sensibilidad espectral.

Además, se propuso ciertas estructuras de capas especializadas particularmente diseñadas para la formación de imagen reflex. Por ejemplo
25 en la patente norteamericana N° 3.165.405 concedida a Hoesterey se utiliza una estructura aglomerante de óxido de cinc en dos capas para la formación de imagen reflex. En dicha patente norteamericana de Hoesterey se utiliza dos capas fotoconductoras contiguas separadas que tienen diferen-
30 te sensibilidad espectral para llevar a cabo una sucesión particular de



formación de imagen reflex. El dispositivo de Hoesterey utiliza las propiedades de las capas fotoconductoras múltiples para obtener las ventajas combinadas de la fotorespuesta separada de las respectivas capas fotoconductoras.

5 Al revisar las capas fotoconductoras compuestas convencionales mencionadas más arriba, puede verse que por exposición a la luz la fotoconductoridad en la estructura de capas tiene lugar por transporte de carga a través del cuerpo de la capa fotoconductoras, como en el caso del selenio vítreo (y otras modificaciones en capas homogéneas). En dispositivos que utilizan estructuras aglomerantes fotoconductoras, que incluyen resinas eléctricamente aislantes como las descritas en la patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, se lleva a cabo la conductoridad o transporte de carga mediante elevadas cargas del pigmento fotoconductor, permitiendo el contacto partícula con partícula de las partículas fotoconductoras. En el caso de partículas fotoconductoras dispersadas en una matriz fotoconductoras, se las ilustra en la patente norteamericana N° 3.121.007 de Middleton y otros, la fotoconductoridad se produce por generación de portadores de carga tanto en la matriz fotoconductoras como en las partículas de pigmento fotoconductor.

10

15

20 Aunque en el caso de las patentes mencionadas más arriba los procesos se basan sobre distintos mecanismos de descarga a través de toda la capa fotoconductoras, generalmente adolecen de deficiencias comunes en el sentido de que durante el funcionamiento la superficie conductoras queda expuesta al ambiente circundante y, particularmente en el caso de electrostatografía cíclica, es susceptible a abrasión, ataque químico, calor y exposiciones múltiples a la luz durante la ciclación. Estos efectos se caracterizan por un deterioro gradual de las características eléctricas de la capa fotoconductoras que da por resultado la impresión de defectos superficiales y rayaduras, áreas localizadas de conductoridad persistente que no alcanzan a retener una carga electrostática y elevada descarga en

25

30

388585



la obscuridad.

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

Otra forma de capa fotosensible compuesta que ha sido también considerada en la técnica anterior, incluye una capa de material fotoconductor que está cubierta 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 que está contenida sobre un sustrato de soporte. Se describe el material plástico como un material que tiene una gama amplia para portadores de carga 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 dispositivo a radiación activadora que genera un par laguna-electron en la capa fotoconductor. El electrón se mueve a través de la capa de material plástico, y neutraliza una carga positiva sobre la superficie li-



bre de la capa de material plástico, creando así una imagen electrostática. Sin embargo, Bardeen no describe ningún material plástico específicamente que actúe de esta manera y limita sus ejemplos a estructuras que emplean un material fotoconductor para la capa superior.

5 En la Patente Francesa N° 1.577.855 concedida a Herrick y otros, se describe un dispositivo fotosensible compuesto para finalidades especiales que es apto para exposición reflex mediante luz polarizada. Una de las formas de realización que utiliza una capa de partículas fotoconductoras orgánicas dicrómicas dispuestas en una manera orientada

10 sobre un substrato de soporte y una capa de polivinil carbazol formada sobre la capa orientada del material dicrómico. Cuando se la carga y expone a luz polarizada perpendicularmente con respecto a la orientación de la capa dicrómica, la capa dicrómica orientada y la capa de polivinil carbazol resultan ambas sustancialmente transparentes a la luz de exposición inicial. Cuando la luz polarizada alcanza el fondo blanco

15 del documento que se está copiando 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 de manera orientada a través de la capa

20 de polivinil carbazol.

 Teniendo en cuenta el estado del arte, se puede ver fácilmente que existe necesidad de que el fotoreceptor para finalidades generales se manifieste con características aceptables de fotoconductividad y que provea además la capacidad de manifestar una notable resistencia física y flexibilidad para la neutralización bajo condiciones

25 cíclicas rápidas sin el deterioro progresivo de las propiedades electrostatográficas debido a desgaste, ataque químico, y fatiga por la luz.

Finalidades de la Invención

30 En consecuencia, una de las finalidades de la presente invención



es proveer una placa electrofotográfica apta para la formación cíclica de imagen, que está desprovista de las desventajas mencionadas más arriba.

5 Otra finalidad de la presente invención es proveer una placa electrofotográfica que tiene excelentes propiedades de resistencia a la abrasión.

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

10 Otra finalidad de la presente invención es proveer una placa electrofotográfica que tiene un material que manifiesta propiedades de fácil transporte de electrones.

Otra finalidad de la presente invención es proveer una capa aislante fotoconductiva para una placa electrofotográfica que al mismo tiempo es de producción relativamente fácil y es económica.

15

Resumen de la Invención

Se logra estas y otras finalidades, de acuerdo con la presente invención, al proveer una placa electrofotográfica que tiene una nueva estructura en dos capas que comprende (a) una capa fotoconductiva capaz de fotogenerar pares laguna-electrón e inyectar los electrones en la capa superior adyacente y (b) una capa adyacente de material de transporte electrónicamente activo que es substancialmente transparente y no absorbente en la región particular de longitud de onda de uso electrostático, comprendiendo dicha capa de transporte electrónicamente activa un material de transporte de electrones en una concentración suficiente para que sea capaz de aceptar y transportar electrones que han sido inyectados desde la capa fotoconductiva.

25

De acuerdo con lo definido aquí, un fotoconductor es un material que es eléctricamente fotosensible alla luz en la región de longitud de onda en que se le debe utilizar. Más específicamente, es un material cuya conductividad eléctrica aumenta significativamente en respuesta a

30



la absorción de reacción electromagnética en una region de longitud de
onda en que se le debe utilizar. Esta definición es necesaria por el
hecho de que se sabe o se espera que una enorme cantidad de compuestos
orgánicos aromáticos sean fotoconductivos cuando se los irradia con ra-
diación ultravioleta, rayos X o gamma fuertemente absorbida. La foto-
conductividad en los materiales orgánicos es un fenómeno común. Prácticamente todos los compuestos orgánicos altamente conjugados manifiestan un cierto grado de fotoconductividad bajo condiciones apropiadas. La mayoría de estos materiales orgánicos tienen su respuesta primaria de longitud de onda en el ultravioleta. Sin embargo, se ha encontrado poca utilidad comercial a los materiales sensibles a los ultravioletas, y su respuesta a las longitudes cortas de onda no es particularmente apropiada para el copiado de documentos o la reproducción en colores. Teniendo en cuenta que la fotoconductividad prevalece en general en compuestos orgánicos después de excitación con longitud de onda corta, resulta necesario, para la presente invención, se interpreta los términos "fotoconductor" y "fotoconductor" como incluyendo solamente aquellos materiales que son en efecto sustancialmente fotosensibles en la región de longitudes de onda en que se los debe utilizar.

De acuerdo con la presente invención, se ha comprobado que se puede preparar un miembro sensible electrostatográfico o electrofotográfico con materiales de transporte electrónicamente activos que comprenden aceptores de electrones aromáticos o heterocíclicos que facilitan el transporte de electrones fotogenerados desde una capa fotoconductiva bajo la influencia de un campo eléctrico. Se puede distinguir los materiales de transporte activo, a los cuales se denomina también materiales de matriz activa cuando se los utiliza como matrices para una capa aglomerante, según se describirá, con respecto a los aglomerantes de matriz de la técnica anterior descritos más arriba, en el senti-



do de que los presente materiales tienen las propiedades combinadas de ser substancialmente transparentes y por lo tanto no fotoconductivos y no absorbentes, en por lo menos una cierta porción significativa de una region particular de longitudes de onda de uso electrostátográfico, que
5 corresponde a una gama de fotosensibilidad del fotoconductor, y que son capaces de soportar la inyección y transporte de electrones que son fotogenerados en una capa adyacente de fotoconductor. Debido a su combinación única de transparencia substancial en una region de longitud de onda de particular uso electrostátográfico y capacidad de transporte de
10 electrones, se puede utilizar eficazmente los materiales de transporte activo de la presente invención como un recubrimiento superior eléctricamente aislante y relativamente grueso de una capa fotoconductiva y sin embargo actuar al mismo tiempo como una "ventanilla" y medios de transporte de carga para dicha capa fotoconductiva. Estas características
15 particulares de los materiales utilizados en la presente invención permite el uso de una cantidad relativamente pequeña de fotoconductor en la capa aislante fotoconductiva total.

Se comprenderá que la capa de transporte activo no actúa como fotoconductor en la region de longitudes de onda de uso. Según se mencionó más arriba, se fotogenera pares de laguna-electrón en la capa fotoconductiva y se inyecta entonces los electrones, a través de una barrera modulada por campo en la capa activa y se produce transporte de electrones a través de la capa activa.

Se observará además, que la mayoría de los materiales que son
25 útiles para capas de transporte activo de la presente invención, son también incidentalmente fotoconductivos cuando absorben radiación de longitudes de onda apropiadas para excitación electrónica. Sin embargo, la fotorespuesta en la región de longitudes cortas de onda, situada fuera de la región espectral para la cual se debe utilizar los presentes fotoconductores, carece de importancia para el comportamiento del
30



dispositivo. Es sabido que la radiación debe ser absorbida para excitar una respuesta fotoconductiva, y el criterio de transparencia, mencionado más arriba, para los materiales de transporte activo, implica que estos materiales no contribuyen significativamente a la fotores-

5 puesta del fotoreceptor en la región de longitudes de onda de uso.

Una aplicación típica de la presente invención incluye el uso de una celda compuesta o configuración en capas que, en una de las formas de realización, consiste en un substrato de soporte tal como un conductor, que lleva sobre el mismo aplicada como recubrimiento una capa foto-

10 conductiva. La capa fotoconductiva puede afectar la forma de una capa de selenio amorfo o vítreo. Una capa de material de transporte activo, que es substancialmente transparente en una porción significativa de la región particular de longitudes de onda en que el selenio es fotosensible, está aplicada como recubrimiento sobre la capa fotoconductiva de se-

15 lenio. El uso del material de transporte activo permite aprovechar la disposición de una capa fotoconductiva adyacente a un substrato de soporte y proteger dicha capa fotoconductiva con una capa superior protectora o "ventanilla" que permite el transporte de electrones fotoexcitantes desde la capa de selenio y que puede tener un espesor suficiente para proteger físicamente la capa fotoconductiva contra las condiciones

20 ambientes. En esta estructura se puede formar una imagen en la manera electrostatográfica convencional, que incluye carga, exposición y revelación.

El uso del concepto de transporte activo de la presente invención permite utilizar regiones particulares del espectro electromagnético para copiado electrostatográfico selectivo. Una aplicación típica es el uso de materiales electrónicamente activos en electrostatografía en colores para copiar colores particulares en sucesión y obtener así una impresión completa en colores.



Descripción de los dibujos que se acompañan

Otras finalidades de la presente invención, juntamente con particularidades adicionales que contribuyen a la misma, resultarán evidentes a través de la siguiente descripción de una cierta forma de realización de la invención, y se dará con referencia a los dibujos que se acompañan, en los cuales:

5

La figura 1 es un corte esquemático de una cierta forma de realización de un dispositivo electrostatográfico contemplado por la presente invención;

10

La figura 2 ilustra una segunda forma de realización de un dispositivo electrostatográfico de la presente invención;

La figura 3 ilustra una tercera forma de realización de un dispositivo electrostatográfico de la presente invención;

15

La figura 4 ilustra un mecanismo de descarga de la fotodescarga de la capa de material electrónicamente activo;

La figura 5 ilustra el mecanismo de descarga de un cierto sistema aglomerante de la técnica anterior; y

La figura 6 ilustra el mecanismo de descarga de otro sistema aglomerante de la técnica anterior.

20

Descripción detallada de los dibujos

La figura 1 ilustra una cierta forma de realización de una placa electrostatográfica mejorada 10 de acuerdo con la presente invención. La referencia numérica 11 indica un substrato o soporte mecánico. El substrato puede comprender un metal tal como latón, aluminio, oro, platino, acero o similar. Puede ser de cualquier espesor conveniente, puede ser rígido o flexible, en forma de una hoja, lámina, cilindro o lo similar y puede estar cubierto con una delgada capa de material plástico. También puede comprender otros materiales tales como papel metalizado, hojas de material plástico, cubiertas con un delgado recubrimiento de aluminio o ioduro de cobre, o vidrio recubierto con una delgada

30



capa de cromo o óxido de estaño. Comúnmente se refiere que el miembro de soporte sea un poco eléctricamente conductor o que tenga una superficie un poco conductiva y que sea suficientemente fuerte para permitir una cierta magnitud de manipulación. Sin embargo, en ciertos casos no es necesario que el soporte ll sea conductor; incluso se le puede permitir enteramente.

La referencia numérica 12 indica una monocapa fotoconductiva o capa unitaria, que comprende un material fotoconductor que es capaz de fotogenerar electrones e inyectarlos en el material de matriz activo sobre adyacente.

En general, cualquier material fotoconductor capaz de fotogenerar electrones servirá para el uso con los materiales de transporte de electrones de la presente invención. Fotoconductores cristalinos inorgánicos típicos incluyen sulfuro de cadmio, sulfoseleniuro de cadmio, seleniuro de cadmio, sulfuro de cinc, óxido de cinc, y mezclas de los mismos. Los vidrios fotoconductivos inorgánicos típicos incluyen selenio amorfo y aleaciones de selenio tales como selenio-telurio, y selenio-arsénico. Se puede utilizar también selenio en su forma cristalina hexagonal, comúnmente denominada selenio trigonal. Fotoconductores 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, y pigmentos de ftalocianina de metal tales como la ftalocianina de cobre. Otros son fotoconductores orgánicos típicos que incluyen pigmentos fotoinyectores tales como pigmentos de bencimidazol, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona, pigmentos indigoides y quinonas polinucleares, todos los cuales están descritos en las Solicitudes de Patentes copendientes hasta N°

todas presentadas el

• De ninguna manera debe considerarse la precedente lista de fotoconductores como limitando la presente invención, siendo simplemen-

388585

24



te ilustrativa de materiales que tienen propiedades particularmente eficaces de inyección de electrones.

5 La monocapa fotoconductiva 12 de la Figura 1 puede tener cualquier espesor apropiado que se utiliza para llevar a cabo su función en el miembro formador de imagen electrostatográfico. Espesores típicos para esta finalidad están comprendidos entre 0,02 y 20 micrones. Los espesores superiores a 25 micrones tienden a producir una acumulación residual positiva indeseable en la capa fotoconductiva durante la reciclación y un excesivo decremento en la oscuridad mientras que los 10 espesores inferiores a 0,02 micron se hacen ineficaces para absorber la radiación incidente. Se prefiere una gama de aproximadamente 0,2 a 5 micrones, debido a que estos espesores aseguran máxima funcionalidad del fotoconductor con una cantidad mínima de dicha sustancia fotoconductiva y evitar por completo los problemas mencionados más arriba con respecto al espesor. Según se hizo notar más arriba una de las ventajas principales de la presente invención es el uso de una cantidad mínima de fotoconductor en la capa aislante fotoconductiva. 15

20 La referencia numérica 13 indica la capa de material de transporte activo situada sobre la capa fotoconductiva 12. Según se menciona más arriba la capa de transporte activo comprende un material de transporte de electrones que al mismo tiempo es capaz de proporcionar inyección de electrones desde la capa fotoconductiva y el transporte de electrones foto generados bajo la influencia de un campo aplicado. Para actuar en la manera indicada más arriba, el material de transporte activo deberá ser sustancialmente transparente para la región particular de longitudes de onda que se utiliza para el copiado electrostatográfico. En particular, el material de transporte activo deberá ser sustancialmente absorbente en por lo menos una parte significativa de la parte del espectro electromagnético que está comprendida entre 25 aproximadamente 4.200 a 8.000 Angstroms, debido a aquella mayoría de 30



los fotoconductores electrostáticamente útiles tienen una fotorespuesta a longitudes de onda comprendidas en esta región.

Según se menciona más arriba, la capa de transporte activo 12 comprende materiales de electrones aromáticos o heterocíclicos que se ha comprobado que manifiestan propiedades de transporte de portadores 5 de carga negativa como así también las necesarias características de transparencia. Materiales aceptores de electrones típicos comprendidos dentro del alcance de la presente invención incluyen anhídrido ftálico, anhídrido beta-cloroftálico, bencilo, anhídrido melítico, S- 10 triciano benceno, cloruro de vitriolo, 2,4-dinitroclorobenceno 2,4-dinitrobromobenceno, 4-nitrobencenilo, 4,4 dinitrobicenilo, 2,4,6-trinitroanisol, triclorotrinitrobenceno, trinitro-O-tolueno, 4,6-dicloro-1,3-dinitrobenceno, 4,6-dibromo-1,3-dinitrobenceno, P-dinitrobenceno, cloranilo, bromanilo y mezclas de los mismos.

Aunque cualquiera y todos los aceptores de electrones aromáticos 15 o heterocíclicos que tengan las características necesarias de transparencia, se encuentran comprendidas dentro del alcance de la presente invención, se encuentran propiedades particularmente buenas de transporte de electrones en los compuestos aromáticos o heterocíclicos que 20 tienen más de un substituyente de los substituyentes substractores de electrones fuertes tales como las agrupaciones $-(\text{NO}_2)$, ión de sulfonato, $(-\text{SO}_3)$, carboxilo (COOH) y ciano (-CN). De esta clase de materiales la 2,4,7-trinitro-9-fluoronona (TNF) 2,4,5,7-tetranitrofluoronona, trinitroantraceno, dinitroacrideno, tetracianopireno y dinitroantzaquinona son ma- 25 teriales preferidos debido a su disponibilidad y sus superiores propiedades de transporte de electrones.

Será evidente para los entendidos en esta materia que el uso de cualquier polímero que contenga la fracción molecular aceptora de electrones aromática o heterocíclica apropiada actuará como material de trans- 30 porte activo. No se debe considerar que la presente invención restringe

388585



los tipos de polímeros que se pueden utilizar como material de transporte. Los poliésteres, polisiloxanos, poliamidas, poliuretanos, y epóxidos, como así también copolímeros en bloques, al azar o de injerto (que contiene la fracción molecular) son ejemplos de los diversos tipos de polímeros que se pueden utilizar. Además, se puede emplear polímeros electrónicamente inactivos., en los cuales la fracción molecular activa está dispersada a alta concentración.

La transparencia substancial o significativa del material de transporte activo, dentro del contexto de la presente invención, siendo ejemplo la figura 1, significa que una suficiente cantidad de radiación proveniente de una fuente, debe pasar a través de la capa de transporte activo 13 para que la capa fotoconductiva 12 pueda actuar en su capacidad de fotogenerador e inyector de electrones. Más específicamente, está presente una substancial transparencia en los materiales de transporte activo de la presente invención cuando el material de transporte activo es no fotoconductor y no absorbente en por lo menos una cierta porción significativa de la región de longitudes de onda de aproximadamente 4.200 a 8.000 unidades Angstrom. Esta propiedad de substancial transparencia permite que suficiente radiación activadora incida sobre la capa fotoconductora de manera de causar una descarga del fotoreceptor de transporte activo cargado de la presente invención.

No se debe considerar que la presente invención restringe estrictamente la elección de materiales de transporte activo a los que son transparentes en la región visible completa. Por ejemplo, cuando se los usa como un substrato transparente se puede llevar a cabo la exposición en configuración de imagen a través del substrato sin que pase luz a través de la capa de material de transporte activo. En este caso, no es necesario que el material activo sea no absorbente en la región de longitudes de onda de uso. Esta aplicación particular apro-



24 1971

vecha las propiedades de inyección y transporte de los presentes materia-
 les activos y queda comprendida dentro del alcance de la presente inven-
 ción. Otras aplicaciones en que no se requiere una transparencia completa
 para el material activo incluyen el registro selectivo de radiación de
 5 banda estrecha como la omitida de los láser, reconocimiento de diseño
 espectral, duplicación de forma de código de colores y posiblemente elec-
 trostatografía en colores.

Aunque la capa de material activo 13 de la figura 1 puede consistir
 exclusivamente en material de transporte de cargas, la capa para las fi-
 10 nalidades de la presente invención puede comprender también el material
 de transporte de cargas a una concentración suficiente en un material aglc-
 merante apropiado electrónicamente inerte para producir contacto partícula
 con partícula o para producir una suficiente proximidad de modo de permitir
 un transporte eficaz de cargas desde los pigmentos fotoinyectores de la
 15 presente invención a través de la capa. En general, debe haber una rela-
 ción en volumen de por lo menos 25% de material de transporte activo y ma-
 terial aglomerante electrónicamente inerte para obtener el deseado contac-
 to o proximidad partícula con partícula. Materiales típicos de aglomeran-
 tes de resina para la puesta en práctica de la presente invención son po-
 20 liestireno; resinas de silicona tales como DC-801, DC-804 y DC-996, to-
 das fabricadas por Dow Corning Corporation y Lexan, que es una resina de
 policarbonato, SR-82 producida por General Electric Company; polímeros de
 éster acrílico y metacrílico tales como Aeryloid A10 y Acryloid B72, de-
 rivados de éster polimerizados de ácido acrílico y α -acrílico, ambos ob-
 25 tenibles de Rohm and Haas Company, y Lucite 44, Lucite 45 y Lucite 46, que
 son metacrilatos de butilo polimerizados obtenibles de E. I. DuPont de
 Nemours & Company; goma clorada tal como Parlón obtenible de Hercules
 Powder Company; polímeros y copolímeros de vinilo tales como cloruro de
 polivinilo, acetato de polivinilo, etc. incluyendo Vinilite VYHH y VJCH,
 30 producidas por Bakelite Corporation; ésteres y éteres de celulosa tales



como etil celulosa, nitrocelulosa, etc; resinas alquídicas tales como Clyptal 2469, producida por General Electric Company; etc. Además, se puede utilizar una mezcla de estas resinas entre sí o con plastificantes de moda de mejorar la adhesión como flexibilidad, como bloqueo, etc., de los recubrimientos. Por ejemplo, se puede agregar Rezyl 869 (un alquido de aceite de linaza-glicerol, producido por American Cyanamid Company para mejorar su adhesión y flexibilidad. En una manera similar, se puede mezclar entre sí Vinylites VYHH y VJCH (copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo producidos por Bakelite Company. Los plastificantes incluyen ftalatos, fosfatos, adipatos, etc., tales como fosfatos de tricresilo, ftalato de dioctilo, etc., según es sabido por los entendidos en esta técnica.

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, aplicada sobre dicho material de transporte activo, no es conducida en ausencia 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 $10^{10} \Omega/\text{cm}$ y de preferencia será varios órdenes más elevada. Sin embargo, para resultados óptimos se prefiere que esta resistividad específica del material de transporte activo sea tal que la resistividad total de la capa aglomerante activa, en ausencia de iluminación activadora e inyección de carga desde una capa adyacente, será superior a $10^{12} \Omega/\text{cm}$.

Debido a que la capa superior actúa como capa de transporte activo, el espesor no es crítico para la función del miembro electrostatógráfico. Sin embargo, el espesor de dicha capa de transporte activo quedará determinado por necesidades prácticas en función de las cantidades de cargas electrostáticas que son necesarias para inducir un campo



aplicado que es capaz de efectuar la inyección y transporte de electro-
nes. Será apropiado un espesor de la capa de transporte activo de aproxi-
madamente 5 a 100 micrones, aunque se puede emplear espesores situados
fuera de esta gama. La relación entre los espesores de la capa de trans-
5 porte activo y de la capa fotoconductiva deberá mantenerse aproxima-
damente entre 2:1 y 200:1.

Otra modificación de la estructura de capas de la figura 1 está
ilustrada en la figura 2 en la cual se ilustra la capa fotoconductiva
como siendo una capa de material aglomerante que tiene partículas cris-
10 talinas de fotoconductor dispersadas en el mismo. El material aglomeran-
te puede ser cualquier sustancia orgánica apropiada que se utiliza para
estas finalidades, incluyendo materiales aglomerantes inertes o uno de
los materiales de matriz activa de la presente invención. La concentración
del material fotoconductor variará de acuerdo con el tipo de material aglo-
15 merante que se utiliza y estará comprendida aproximadamente entre 5 y 99%
en volumen de la capa fotoconductiva total. Si se emplea un material a-
glomerante electrónicamente inerte en combinación con el material foto-
conductor, una fracción en volumen de por lo menos 25% de fotoconductor
con respecto al material aglomerante electrónicamente inerte será nece-
20 saria para producir el contacto o proximidad partícula con partícula, de
modo de hacer completamente fotoconductiva la capa 12. Las observaciones
con respecto al espesor de la capa fotoconductiva de la figura 1 son
en general aplicables aquí; es decir, una gama de aproximadamente 0,05 a 20
micrones, prefiriéndose una gama de 0,3 a 5 micrones debido a los exce-
25 lentes resultados que se logran con esta gama de espesores. El tamaño
de las partículas fotoconductoras en la capa aglomerante no es particu-
larmente crítico, pero las partículas comprendidas en una gama de tama-
ños de aproximadamente 0,01 a 1,0 micrones proporciona resultados parti-
cularmente satisfactorios.

30 Otra variante de la configuración en capas que se describe en

388585



5 las figuras 1 y 2 consiste en el uso de una capa de bloqueo 14 en la interfaz-substrato-fotoconductor, estando ilustrada dicha capa en la figura 3. Esta capa de bloqueo facilita mantener un campo eléctrico a través de la capa orgánica activa de fotoconductor después de la etapa de carga. Se puede emplear cualquier material apropiado de bloqueo. Materiales típicos incluyen nylon, epoxido, óxido de aluminio y resinas aislantes de diversos tipos que incluyen poliestirenos, polímeros y copolímeros de butadieno, polímeros acrílicos y metacrílicos, resinas de vinilo, resinas de alquido, y resina a base de celulosa.

10 Se puede ver por lo tanto que la porción fotoaislante de los miembros electrostatográficos de la presente invención, representados en las figuras 1 a 3, está dividida en 2 capas funcionales:

15 1) Una capa fotoconduktiva que fotogenera lagunas y electrones por excitación por radiación e inyecta dichos electrones fotogenerados en el material de transporte electrónicamente activos sobreyacente; y

20 2) Un material de transporte activo sustancialmente transparente y sobreyacente que permite la transmisión de radiación hacia la capa fotoconduktiva, acepta los electrones subsiguientemente fotogenerados desde el material fotoconductor, y transporta activamente dicho electrón de conducción hacia su superficie positivamente cargada de modo de neutralizar dicha carga.

25 Se ilustra este en una manera más notable en la figura 4, en que el miembro electrostatográfico de la presente invención ha sido positivamente cargado mediante carga del tipo cerona. La luz 14 representada por las flechas pasa entonces a través de la capa de transporte activo transparente e incide sobre la capa fotoconduktiva de modo de producir un par laguna-electrón. El electrón y la laguna son entonces separados por la fuerza del campo aplicado y el electrón es inyectado a través de la interfaz en la capa de transporte activo donde es transportado por la fuerza de atracción electrostática a través del sistema

30

388585



de capa transparente activa hacia la superficie donde neutraliza la carga positiva previamente depositada mediante la carga de tipo corona.

Puesto que solamente pueden moverse electrones fotogenerados en la capa de material activo de transporte de electrones solamente se obtiene como resultado cambios grandes del potencial de superficie cuando el campo eléctrico en la capa es tal que mueve los electrones fotogenerados desde la capa fotoconductiva donde son generados a través de la capa de matriz activa y luego hacia la superficie cargada. Esto significa que para máxima utilidad, se debe cargar positivamente la capa de matriz activa.

5

10

Haciendo referencia ahora a la figura 5, se ilustra en ella una placa electrofotográfica de la técnica anterior en que el pigmento sensibilizado 12 ha sido dispersado en un material aglomerante fotoconductor 13 con la finalidad de aumentar la sensibilidad de dicho material fotoconductor. La luz 14 incide sobre el miembro electrofotográfico y

15

produce lagunas y electrones fotogenerados ya sea en el material aglomerante fotoconductor o en los materiales de pigmentos, de acuerdo con sobre cual de ellos incide la radiación. Puesto que la mayoría de los portadores son creados en o cerca de la superficie del miembro fotoaislante, el transporte de carga no presente un problema serio. Por consiguiente en el punto (A) la luz ha producido la fotogeneración de un electrón y una laguna en el fotoconductor, y en el punto (B) tiene lugar la fotogeneración en el pigmento. Según se puede ver de acuerdo con esta ilustración, para que el pigmento tenga su efecto de aumentar la sensibilidad del miembro electrofotográfico, en general debe estar presente en una concentración relativamente grande y encontrarse en la superficie del fotoreceptor o cerca de la misma. Se puede comparar esto con la figura 4 en que la fotogeneración tiene lugar exclusivamente en la capa fotoconductiva, siendo substancialmente transparente la capa de transporte activo para la radiación incidente y el material fotoconductor se encuentra bien protegido por dicha capa activa, siendo innecesario

20

25

30



rio que el fotoconductor se encuentre en la superficie del miembro fotoreceptor o cerca de la misma. Además, se puede ver en la figura 5 que, para que el pigmento actúe en el miembro, una cantidad significativa debe mantenerse cerca de la superficie o en la misma donde está expuesto a inevitable abrasión y exposición a la atmósfera.

La figura 6 ofrece, con mayor contraste, una ilustración de un fotoreceptor de la técnica anterior en que el pigmento 12 está dispersado en un material de resina inerte 13 en dos concentraciones diferentes A y B. Debido a que no hay fotogeneración en el aglomerante de resina, es por lo general necesario que el pigmento o colorante fotoconductor se encuentre en suficiente concentración o proximidad geométrica para proveer la inyección de carga a través del sistema aglomerante. En consecuencia, según se puede ver, en la sección (A) en la cual hay una considerable concentración de pigmento, la luz incidente 14 produce un par de laguna y electrón fotogenerado que son transportados entonces a través de los pigmentos hacia la superficie positivamente cargada, mientras que en la sección (B), en la cual la concentración de pigmento es insuficiente para producir la proximidad partícula con partícula, la luz incidente produce el par de electrón y laguna que permanecen atrapados debido a que el sistema aglomerante no puede transportar más cargas fotogeneradas, ya sea hacia otras partículas de pigmento o hacia la superficie cargada. Se debe comparar también esta figura con la figura 4, en la cual es innecesaria la proximidad o contacto partícula con partícula del fotoconductor en la estructura de matriz activa. Además, debido a que el contacto partícula con partícula es necesario en la estructura de aglomerante inerte de la figura 6, se presenta problemas de resolución debido a que la geometría de la partícula puede no corresponder con la dirección de incidencia de la luz, dando así por resultado una disipación irregular de la carga.

Cuando la configuración en dos capas de fotoconductor y material



de transporte activo tiene suficiente resistencia para formar un miembro autosoportante (denominado "películas") es posible eliminar el miembro de base o soporte físico, y utilizar en lugar del mismo, cualquiera de las disposiciones conocidas en la técnica, en lugar del plano de maza anteriormente suministrado por la capa de base. En efecto, un plano de maza provee una fuente de carga de imagen de ambas polaridades. La deposición sobre la estructura aislante en dos capas de la presente invención, de carga sensibilizadoras de la polaridad deseada, hace que las cargas del plano de maza de polaridad opuesta migren hacia la interfaz en la capa aislante fotoconductiva. Sin esto, la capacidad del miembro aislante sería por si misma tal que no aceptaría suficiente carga para sensibilizar la capa hasta un potencial electrostáticamente útil. Desde el campo electrostático entre las cargas depositadas sobre una de las caras del miembro electrostatógráfico de dos capas y las cargas inducidas (desde el plano de maza) sobre la otra cara, lo que somete a tensión el miembro electrostatógráfico de manera que cuando se excita un electrón (en la capa fotoconductiva) hacia la banda de conducción mediante un fotón, produciendo así un par laguna-electrón, las cargas migran bajo la influencia de este campo de modo de producir la imagen electrostática latente. Por lo tanto resulta evidente que si se omite el plano de maza físico, se podrá proveer un sustituto del mismo, depositando sobre caras opuestas de la película aislante electrostatógráfico de dos capas, simultáneamente cargas electrostáticas de polaridad opuesta. Por ejemplo, si se aplica cargas electrostáticas positivas a una de las caras de la película, e por ejemplo mediante cargas del tipo corona según se describe en la Patente Norteamericana N° 2.777.957 concedida a L.E. Walkup, la simultánea deposición de cargas negativas sobre la otra cara de la película, también por carga de tipo corona, producirá un plano de maza inducido, es decir, virtual, dentro del cuerpo de la película, justamente como si las cargas de polari-



dad opuesta hubieran sido suministradas a la interfaz por inducción desde un plano de maza verdadero. Este plano de maza artificial permite la aceptación de una carga sensibilizadora utilizable y al mismo tiempo permite la migración de las cargas bajo el campo aplicado cuando se las expone a radiación activadora. Tal como se la utiliza más adelante en esta descripción y en las cláusulas, la expresión "base conductiva" incluye tanto una base física como una "base artificial" de acuerdo con lo aquí descrito.

La forma física de la placa de transporte activo electrostato-
gráfica puede afectar cualquier forma deseada por el formulador, por ejemplo una placa plana, esférica, cilíndrica, etc. La placa puede ser flexible o rígida, de acuerdo con lo conveniente.

Descripción de una forma preferida de realización:

A fin de que los entendidos en esta materia puedan comprender mejor la presente invención, se dará los siguientes ejemplos ilustrativos.

Ejemplo 1

Mediante la siguiente técnica se prepara una placa fotosensible con estructura en capas que es similar a la ilustrada en la Figura 1. Mediante inmersión se recubre un substrato de aluminio con una solución al 3% de nylon du Pont Zytel en alcohol desnaturalizado de modo de formar una capa de bloqueo de un espesor de 0,2 micron. Se seca entonces el substrato así recubierto durante aproximadamente 30 minutos. Se evapora entonces bajo presión reducida una capa de 1 micrón de selenio amorfo sobre la capa de bloqueo mediante técnicas convencionales bajo presión reducida, según se describe en las Patentes Norteamericanas N° 2.753.278 y 2.970.906 concedida a Bixby. Se enfría a 0°C el substrato recubierto con selenio y se evapora bajo presión reducida una capa de 10 micrones de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF) sobre la capa de selenio amorfo.



Se dispone entonces la placa así recubierta con TNF en una máquina Xerox Modelo D, en que se produce la copia de un original mediante carga corona positiva de la placa hasta un valor de 800 V, y exponiendo el original a una radiación en la región de longitudes de onda de 4.200 a 6.500 Unidades Angstrom, de modo que se forma una imagen sobre la placa. Se revela entonces la imagen y se la transfiere a papel, realizándose así una reproducción del original. La copia es de excelente calidad, siendo comparable a copias producidas sobre una placa electrofotográfica de selenio amorfo convencional. Además, se puede reciclar el fotoreceptor de transporte activo para copias múltiples y se limpia con facilidad su superficie orgánica.

Ejemplo 2

En una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se prepara una placa electrofotográfica de transporte activo TNF, con la excepción de que se aplica sobre la capa de bloqueo una capa de 2 micrones de la forma β de ftalocianina libre de metal, que es un pigmento fotoinyector orgánico, de modo de formar una capa fotoconductiva de 0,5 micrón mediante recubrimiento por inmersión de la capa de bloqueo de substrato en una solución del pigmento de ftalocianina, dioxano y diclorometano y permitiendo que el recubrimiento se seque durante varias horas. Después de secar, se evapora bajo presión reducida una capa de 20 micrones de dinitroacrideno en la misma manera que el Ejemplo 1, de modo de formar la capa superior de transporte activo.

Se dispone entonces la placa electrofotográfica resultante en una máquina copiadora electrostatográfica Modelo D en que se lleva a cabo una copia en la misma manera que en el Ejemplo 1 mediante carga corona positiva hasta 800 V y exponiendo en una región de longitudes de onda de 4,200 a 6.500 Unidades Angstrom. Las copias recicladas resultantes tienen una calidad de reproducción tan buena como las preparadas en el Ejemplo 1.

388585



Ejemplo 3

Se agita 10 g de Lexan, que es una resina de policarbonato, en una mezcla solvente de 40 g de dioxano y 40 g de diclorometano. A esta solución se agrega 10 g de 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF).

5 Se continúa la agitación hasta que la disolución es completa.

Se prepara una estructura en capas en la misma manera que en el Ejemplo 1 mediante el recubrimiento por inmersión de una disposición de capa de bloqueo-substrato en una composición de ftalocianina de cobre-solvente, de modo que se forma una capa de ftalocianina de 3 micrones. Se recubre entonces por inmersión la placa de ftalocianina en capas en la solución de Lexan-TNF, de modo de formar una capa de 10 micrones de la composición resina-TNF. Durante un período de 24 hrs se seca la estructura en capas resultantes.

15 Se dispone entonces la estructura en capas de resina-TNF en una máquina Xerox Modelo D en que se realiza una copia en la misma manera que la placa del Ejemplo 1. La calidad de reproducción es equivalente a la de los Ejemplos 1 y 2, lo cual indica que los portadores de carga son transportados a través de la capa de resina-TNF. Por consiguiente, no se perjudica las características de transporte de electrones al aplicar suficientes cantidades de TNF, o cualquier otro material de transporte de electrones, en un aglomerante electrónicamente inerte.

20 Se ha descrito la presente invención con referencia a ciertas formas específicas de realización que han sido presentadas para ilustrar la invención. Sin embargo, se comprenderá que es posible introducir numerosas variantes de la invención, y que se considera que estas variantes están comprendidas dentro del alcance y principios de la invención, según se define en las cláusulas que se acompañan.

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

30



REIVINDICACIONES

5
10
15
20
25
30

1. Un método de formación de imagen que comprende: a) proveer una placa electrostatógráfrica que tiene un substrato soporte, una capa fotoconduactiva aplicada sobre dicho substrato y una capa de transporte electrónicamente activa dispuesta encima de dicha capa fotoconduactiva comprendiendo dicha capa fotoconduactiva un fotoconductor que tiene la capacidad de fotogenerar electrones e inyectarlos en la capa de transporte activo adyacente, y comprendiendo dicha capa de transporte activo un material aceptor de electrones que es transparente en una región de longitudes de onda de aproximadamente 4.200 a 8.000 unidades Angstrom y es capaz de soportar inyección y transferencia de electrones; b) cargar uniformemente dicha placa; y c) exponer dicha placa a una fuente de radiación en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4.200 a 8.000 Angstrom, de modo que se forma una imagen electrostática latente sobre la superficie de dicha placa.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además revelar dicha imagen latente de modo de hacerla visible.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en que el substrato es sustancialmente transparente, y se lleva a cabo la exposición a través de dicho substrato.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE FORMACION DE IMAGEN.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 24 de febrero de 1.971

BERNARDO UNGRIA

P.P.

388585



FIG. 1

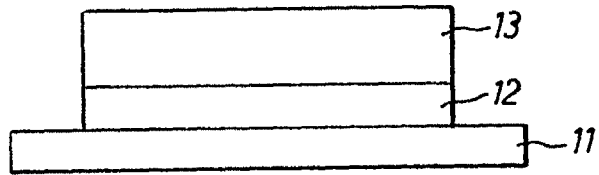


FIG. 2

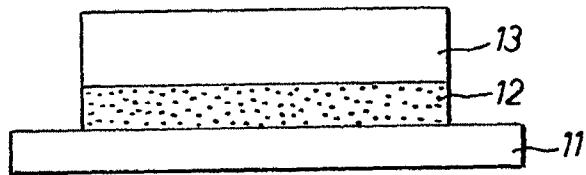
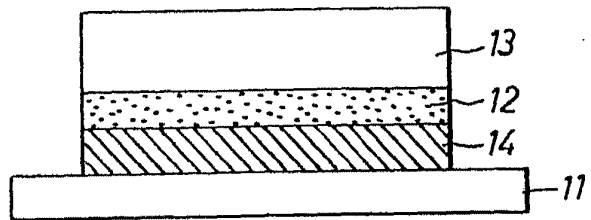


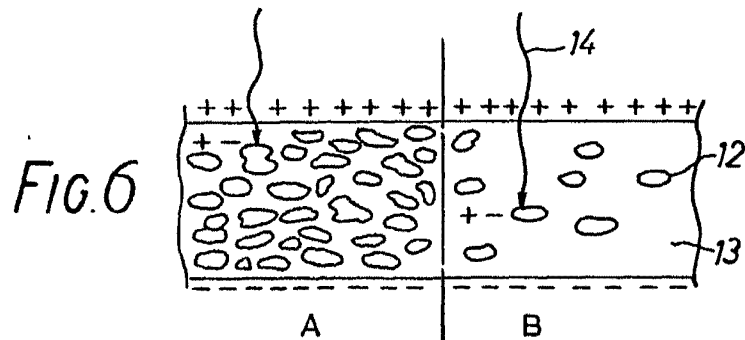
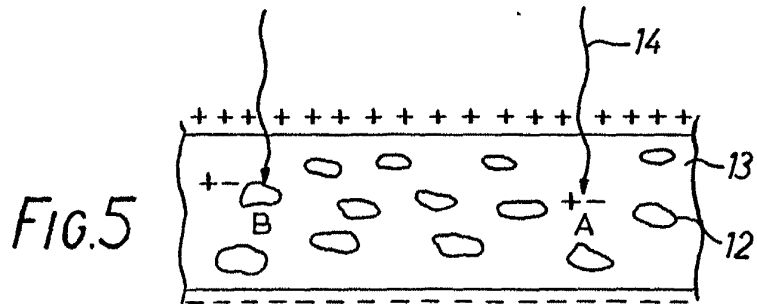
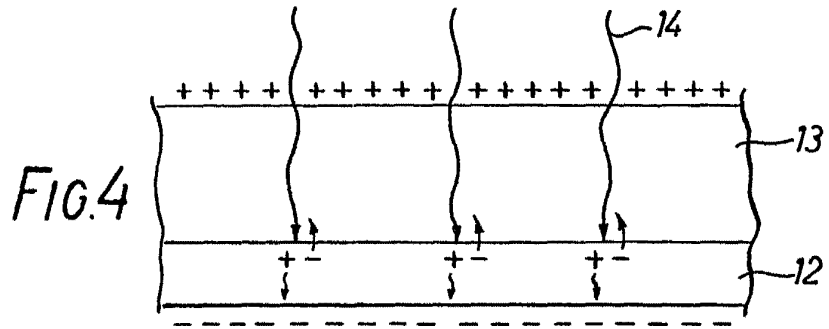
FIG. 3



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

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Bernardo Ungría". The signature is stylized and written over the printed name.

388585



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

