



2

388587

Nº 388.587

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 DE FORMACION DE IMAGEN

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. F. C.
CLASE <u>G.03</u>
SUBCLASE <u>G</u>

388587



COMPENDIO DE LA DESCRIPCION

Una placa electrofotográfica que tiene un fotoreceptor que comprende un pigmento fotoinyector elegido de la clase de pigmentos de perileno y un material de transporte activo que substancialmente es transparente en la región de longitudes de onda de uso electroestatógrá-  
5 fico y capaz de proveer inyección de portadores de carga desde el pigmento. Los pigmentos de perileno fotoinyectores tienen la propiedad de ser eficaces tanto en la fotogeneración de portadores de carga como en la subsiguiente inyección de los portadores de carga en materiales de  
10 transporte activo de lagunas y electrones. Se puede usar el sistema de pigmento fotoinyector y material de transporte activo en un fotoreceptor aglomerante del tipo de capa. Se puede formar una 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 un método para su uso.

En la técnica de la electroestatógrafía, se forma una imagen  
20 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.  
25 Se puede revelar entonces esta imagen electroestática latente para formar una imagen visible, depositando partículas marcadoras electroscópicas firmemente divididas sobre la superficie de la capa aislante fotoconductiva.

Una capa fotoconductiva para el uso en electroestatógrafía puede ser una capa homogénea de un solo material tal como selenio vítreo o  
30

388587



puede ser una capa compuesta que contiene un fotoconductor y otro material. En la patente norteamericana N° 3.121.006 concedida a Middleton y Reynold se ilustra uno de los tipos de capa fotoconductiva compuesta que se utiliza en electroestatógrafa y se describe una cantidad de capas aglomerantes que comprenden partículas finamente divididas de un compuesto inorgánico fotoconductor 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 descritos 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 de fotoconductor. Como resultado, con los materiales particulares descritos en la patente norteamericana mencionada de Middleton y otros, las partículas de fotoconductor deben encontrarse en contacto partícula con partícula substancialmente continuo a través de toda la capa para permitir la disipación de carga que se necesita para funcionamiento cíclico. Con la dispersión uniforme de las partículas de fotoconductor que se describe en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, es por lo tanto generalmente necesaria una concentración relativamente elevada en volumen del fotoconductor, de hasta aproximadamente 50% o más en volumen, para poder obtener suficiente contacto partícula con partícula en el fotoconductor para 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 elevadas 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 concentración de fotoconductor apreciablemente por debajo de aproximadamente 50% en volumen, se reduce la rapidez de descarga, haciendo difícil o imposible la formación de imagen cíclica o repetida a alta velocidad.

5

En la patente norteamericana N° 3.121.007 concedida a Middleton y otros, se describe otro tipo de fotoconductor que incluye una capa aglomerante fotoconductiva bifásica que comprende partículas aislantes fotoconductoras dispersadas en una matriz aislante fotoconductiva homogénea. El fotoconductor afecta la forma de un pigmento cristalino inorgánico fotoconductor en partículas que se describe en términos amplios como estando presente en una cantidad de aproximadamente 5 a 80% en peso. Se afirma que la fotodescarga es causada por la combinación de portadores de carga generados en el material de matriz aislante fotoconductiva y portadores de carga inyectados desde el pigmento cristalino fotoconductor en la matriz aislante fotoconductiva.

10

15

En la patente norteamericana 3.037.861, concedida a Hoegl se menciona que el polivinil carbazol manifiesta una cierta sensibilidad a 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 utilizar también otros aditivos tales como óxido de cinc o bióxido de titanio juntamente con el polivinilo carbazol. En dicha patente norteamericana de Hoegl y otros, resulta evidente que el polivinilo carbazol está destinado al uso como fotoconductor, con o sin materiales aditivos que extiendan su sensibilidad espectral.

20

25

Además, se propuso ciertas estructuras en capas especializadas, particularmente destinadas a la formación de imagen reflex. Por ejemplo, en la patente norteamericana N° 3.165.405 concedida a Hoesterey se utiliza una estructura aglomerante de óxido de cinc en dos capas para forma-

30



ción de imagen reflex. En dicha patente norteamericana de Hoesterey se utiliza dos capas fotoconductoras contiguas separadas que tienen diferente sensibilidades espectrales, a fin de poner en práctica una sucesión de formación de imagen reflex particular. El dispositivo Hoesterey utiliza las propiedades de capas fotoconductoras múltiples para obtener las ventajas combinadas de la fotorespuesta separada de las respectivas capas fotoconductoras.

Al revisar las capas fotoconductoras compuestas convencionales mencionadas más arriba, se puede observar que por exposición a la luz se produce la fotoconductividad en la estructura de capas por transporte de carga a través del cuerpo de la capa fotoconductiva, como en el caso del selenio vítreo, (y otras modificaciones de 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 concedida a Middleton y otros, la conductividad o transporte de carga tiene lugar mediante elevadas cargas del pigmento fotoconductor que permiten contacto particular con partícula de las partículas fotoconductoras. En el caso de partículas fotoconductoras dispersadas en una matriz fotoconductiva, según se ilustra en la patente norteamericana N° 3.121.007 concedida a Middleton y otros, la fotoconductividad se produce por generación de portadores de carga tanto en la matriz fotoconductiva como en las partículas de pigmento fotoconductor.

Aunque las patentes mencionadas más arriba se basan sobre mecanismos distintos de descarga a través de toda la capa fotoconductiva, adolecen en general de deficiencias comunes en el sentido de que la superficie fotoconductiva, durante el funcionamiento, está expuesta al ambiente circundante y, particularmente en el caso de electroestatuografía, 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 eléctricas de la capa fotoconductiva que dan por resultado la impresión de defectos superficiales y rayaduras, áreas localizadas de conductividad persistente que no alcanzan a retener una carga electroestática, y elevada descarga en la oscuridad.

5

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, o que de preferencia contenga una elevada proporción de material fotoconductor en la configuración aglomerante. Los requisitos de una capa fotoconductiva que contiene la totalidad o una proporción importante de material fotoconductor, restringe más todavía las características cíclicas de la placa, tambor o correa finales, con el sentido de que las características cíclicas, tales como flexibilidad y adhesión del fotoconductor a un substrato de soporte, quedan principalmente determinadas por las propiedades físicas del fotoconductor, y no por el material de resina o matriz que está de preferencia presente en una cantidad pequeña.

10

15

Otra forma de capa fotosensible compuesta, que ha sido considerada también por 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 substrato de soporte.

20

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 se encuentra sobre una capa de selenio vítreo que está contenida sobre un substrato de soporte. Se describe el material plástico como un material que tiene un alcance extenso 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

25

30



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 sobre la superficie libre de la capa de material plástico y neutraliza una carga positiva sobre la superficie libre de la capa de material plástico de modo de crear una imagen electroestática.

Sin embargo, en la patente norteamericana ya mencionada de Bardeen no se menciona ningún material plástico específico que actúe de esta manera, y se limita los ejemplos a estructuras que emplean un material fotoconductor para la capa superior.

En la patenté 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 utiliza una capa de partículas fotoconductoras orgánicas dicrómicas dispuestas en manera orientada sobre un substrato de soporte y una capa de polivinil carbazol formada sobre la capa orientada de material dicrómico. Cuando se las carga y expone a luz polarizada particularmente con respecto a la orientación de la capa dicrómica, la capa dicrómica orientada y la capa de polivinil carbazol 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, se refleja 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 polivinil carbazol.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, se puede ver fácilmente que existe necesidad de un fotoreceptor para aplicaciones generales que manifieste características fotoconductoras aceptables y que además provea la capacidad de exhibir notable resistencia física y flexibilidad para la reutilización bajo condiciones cíclicas rápidas sin dete-



riero progresivo de las propiedades electroestatógráficas a causa de desgaste, ataque químico y fatiga por la luz.

FINALIDADES DE LA INVENCION

5 Una de las finalidades de la presente invención es proveer una nueva placa electrofotográfica que tiene un miembro fotoreceptor que contiene fotoconductores y que evita las desventajas mencionadas más arriba.

10 Otra finalidad de la presente invención es proveer un nuevo dispositivo formador de imagen electrofotográfica que tiene pigmentos fotosensibles que son capaces de generación e inyección de cargas altamente eficaces.

Otra finalidad de la presente invención es proveer pigmentos fotoinyectores que son útiles con materiales de transporte activo ya sea de electrones o de lagunas.

15 Otra finalidad de la presente invención es proveer una porción fotoreceptora operablemente eficaz de un miembro electrofotográfico que tiene cantidades relativamente pequeñas de material fotosensible.

Otra finalidad es proveer un nuevo sistema formador de imagen,

RESUMEN DE LA INVENCION

20 Se logra estas y otras finalidades de acuerdo con la presente invención, al proveer una placa electrofotográfica que tiene un miembro fotoreceptor, que comprende un material de transporte activo que es capaz de proveer inyección y transporte de cargas fotogeneradas, y un pigmento fotoinyector que tiene una elevada eficacia de fotogeneración de portadores de carga y capacidad de inyección de carga eficaz en dicho ma-  
25 terial de transporte. Los pigmentos fotoinyectores de la presente invención tienen máxima fotorespuesta en la región de longitudes de onda en que son substancialmente transparentes los materiales de transporte más activos. Además, estos pigmentos fotoinyectores son capaces de inyectar  
30 ya sea electrones o lagunas fotoexcitados en materiales de transporte ac-

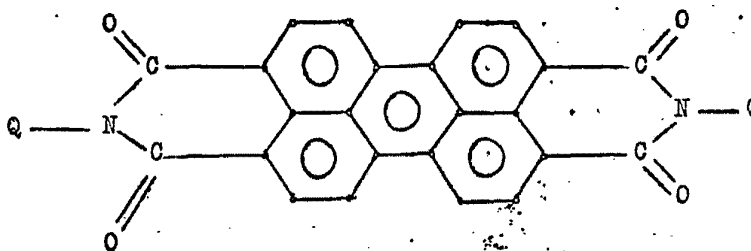


tivo apropiados, con eficacia extraordinariamente elevada bajo condiciones de un campo aplicado práctico. El material de transporte activo que se debe utilizar juntamente con los pigmentos fotoinyectores de la presente invención puede ser cualquier material capaz de proveer inyección ya sea de lagunas o de electrones, siempre que sea substancialmente no absorbente en la región particular de longitudes de onda de uso electroestatógráfico que coincida con la región en la cual es fotosensible el fotoconductor.

Se comprenderá que el material de transporte activo no actúa en la región de longitudes de onda de uso como fotoconductor. Según se mencionó más arriba, se fotogeneran pares de laguna-electrón en el pigmento fotosensible y los electrones son entonces inyectados a través de una barrera de campo modulada, en el material de transporte activo, y el transporte de electrones se produce a través de dicho material de transporte activo.

De acuerdo con la presente invención, se ha comprobado que se puede preparar un miembro sensible electroestatógráfico o electrofotográfico, utilizando un pigmento fotoinyector elegido de la clase de pigmentos de perileno juntamente con materiales de transporte electrónicamente activos del tipo de transporte ya sea de electrones o de lagunas.

La expresión pigmentos de perileno, que se utiliza en el presente contexto se aplica a una serie de compuestos que tienen una estructura que se prepara haciendo reaccionar ácido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico con aminas, amidas y compuestos de hidrazina, y representados con las siguientes estructuras:

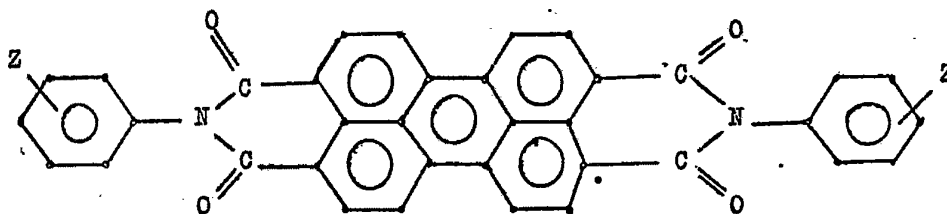




en que Q es cualquier alquilo, arilo, alquilarilo, alcoxilo o halógeno, o sustituyente heterocíclico.

Se puede sintetizar los pigmentos de perileno apropiados para el uso en la presente invención mediante numerosas técnicas convencionales. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar ácido 3,4,9,10-perilente-  
5 tricarboxílico con aminas de la fórmula R-NH<sub>2</sub>, en una relación molar de aproximadamente 1:2, a temperaturas elevadas en presencia de agentes de condensación de ácido.

De las composiciones comprendidas dentro de la clase general de pigmentos de perileno de la estructura mencionada más arriba se pre-  
10 fiere aquellos en los cuales el sustituyente Q es un grupo arilo, y mezclas de los mismos, para el uso en el fotoreceptor de transporte activo electrofotográfico de la presente invención, puesto que son altamente fotosensibles y en general se encuentran comercialmente disponibles. De  
15 este grupo, los siguientes pigmentos han producido resultados óptimos:



20 donde Z es un grupo cloro o metoxilo. Se prepara estos compuestos particulares haciendo reaccionar ácido 3,4,9,10-perilente-tetracarboxílico con p-, m-, o o-clorsnilina y p-, m-, ó o-metoxianilina. Se puede utilizar cualquier otro pigmento de perileno cuando así resulte conveniente. Los pigmentos de perileno típicos incluyen los preparados por reacción de á-  
25 cido 3,4,9,10-perilente-tetracarboxílico con alquilaminas, arilaminas y alquilaril aminas; alquilamidas, arilamidas alquilarilamidas; y compuestos de alquilhidrazina, arilhidrazina y alquilarilhidrazina.

Se debe distinguir los pigmentos de perileno de la presente in-  
vención con respecto a otros materiales fotosensibles de la técnica ante-  
30 rior, en el sentido de que son eficaces en la fotogeneración de inyección



5 y además tienen excelente compatibilidad con la mayoría de los mate-  
riales de transporte activo de lagunas y electrones, permitiendo así  
el uso de un campo aplicado relativamente débil en el correspondiente  
miembro fotoreceptor electrostatográfico de modo de producir inyec-  
ción y ganancia apropiados. Los pigmentos de perileno de la presente  
10 invención tienen también óptima fotosensibilidad y máxima fotorespues-  
ta en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4200 a 6500  
Angstrom en el área de uso electrostatográfico sobre la cual un mate-  
rial de transporte activo apropiado debe tener un grado significativo  
de transparencia. En cambio, muchos fotoconductores de la técnica an-  
terior, aunque son fotosensibles en esta región de longitudes de onda,  
no han demostrado ser suficientemente compatibles con materiales de  
transporte electrónicamente activos útiles y por lo tanto son inefica-  
ces con respecto a la inyección de cargas fotogeneradas en el material  
15 de transporte activo circundante o adyacente. Por consiguiente, el uso  
de dichos materiales fotoconductivos, en combinación con materiales de  
transporte activos, requiere un campo aplicado, que no es práctico, su-  
perior a  $5 \times 10^5$  V/cm. Debido a sus propiedades únicas, los pigmentos  
fotoinyectores de la presente invención pueden ser utilizados con ma-  
20 teriales de transporte en cantidades relativamente pequeñas en un foto-  
receptor electrostatográfico de estructura ya sea en capas o aglomeran-  
tes.

Una aplicación típica de la presente invención consiste en  
un substrato de soporte tal como un conducto eléctrico que contiene  
25 una capa fotoconductor cubierta con un material de transporte activo.  
Por ejemplo, la capa fotoconductor puede comprender Indefast Brilliant Sea-  
let, que es la forma cloro-sustituida P de estructura II, indicada más  
arriba, recubierta con una capa relativamente delgada de un material acep-  
tor de electrones tal como 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF), que es ca-  
30 paz de proveer inyección y transporte de electrones. La naturaleza dis-



tintiva del pigmento, como así también su compatibilidad con el material de transporte activo, permite el uso de una capa relativamente delgada del pigmento de perileno sin ninguna pérdida de eficacia.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

5                   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 presente invención que se dará con referencia al dibujo que se acompaña, en el cual:

10 -                La figura 1 es un corte esquemático de otra forma de realización de otro miembro electrostatográfico contemplado por la presente invención;

                  La figura 2 es un corte esquemático de otra forma de realización de otro miembro electrostatográfico contemplado por la presente invención; y

15                   La figura 3 ilustra un mecanismo de descarga de inyección mediante los pigmentos fotoconductivos de la presente invención.

DESCRIPCION DETALLADA DEL DIBUJO

20                   La figura 1 ilustra una cierta forma de realización de la placa electrostatográfica mejorada 10 de acuerdo con la presente invención. La referencia numérica 11 indica un substrato o soporte metálico. El substrato puede comprender un metal que es latón, aluminio, oro, platino, acero o similar. Puede tener cualquier espesor conveniente, ser rígido o flexible, afectar la forma de una lámina, hoja, cilindro o similar, y puede estar recubierto con una delgada capa de bloqueo. También

25                   puede comprender otros materiales tales como papel, papel metalizado, hojas de material plástico cubiertas con un delgado recubrimiento de aluminio u óxido de cobre, o vidrio recubierto con una delgada capa de cromo u óxido de estaño. Por lo general se prefiere que el miembro de soporte sea un poco eléctricamente conductivo o que tenga una superficie

30



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 conductivo e incluso se le puede omitir por completo.

5                    La referencia numérica 12 indica una capa fotoconductiva simple o unitaria que incluye los pigmentos de perileno fotoinyectores de la presente invención. En particular, la capa simple comprende un pigmento de perileno elegido del grupo que se prepara haciendo reaccionar  
10                    ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico con cloro o metoxi-anilina O, M y P substituídos. Todos los pigmentos de perileno fotoinyectores mencionados más arriba tienen la propiedad de ser eficaces fotogeneradores inyectores en materiales de transporte activo para el transporte ya sea de lagunas o de electrones.

15                    La capa simple fotoconductiva 12 de la figura 1 puede tener cualquier espesor apropiado que se utiliza para poner en práctica su función en el miembro aislante electrostatográfico. Los espesores para esta finalidad están comprendidos entre 0,05 y 20 micrones. Los espesores de aproximadamente 20 micrones tienden a producir una acumulación residual positiva indeseable en la capa de pigmento durante la ciclación y  
20                    un excesivo decremento en la obscuridad, mientras que los espesores inferiores a 0,05 micrones 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 substancia de pigmento y evitan los  
25                    problemas mencionados más arriba con respecto a los espesores.

                    Aunque la referencia numérica 12 de la figura 1 indica una capa simple fotoconductiva de pigmento fotoinyector, se encuentra dentro del alcance de la presente invención que dicha capa comprenda pigmento fotoinyector dispersado en un material de matriz. El material de matriz  
30                    puede ser cualquier substancia orgánica apropiada que se utiliza para es-



tas finalidades, incluyendo materiales aglomerantes o de matriz inertes o uno de los materiales de transporte activo actualmente utilizados según se describe en las solicitudes de patentes norteamericanas copendientes número de serie \_\_\_\_\_, presentadas el

5

La concentración del material fotoconductor varía de acuerdo con el tipo de material aglomerante que se utiliza y estará comprendida aproximadamente entre 5 y 99% en volumen de la capa fotoconductiva total. Si se utiliza un material aglomerante electrónicamente inerte en combinación con los pigmentos fotoinyectores, es necesaria una relación en volumen de por lo menos 25% de fotoconductor con respecto al material aglomerante electrónicamente inerte, para producir contacto o proximidad partícula con partícula de modo de hacer fotoconductiva toda la capa 12. Las observaciones con respecto al espesor de la capa simple fotoconductiva de la figura 1 son también aplicables aquí; es decir, una gama de aproximadamente 0,05 a 20 micrones, prefiriéndose una gama de 0,2 a 5 micrones debido a las variaciones de concentración de pigmento en la capa aglomerante.

10

15

20

25

30

Debido a que los fotoreceptores de la presente invención serán expuestos a una región de longitudes de onda que corresponde a la gama de fotorespuesta del pigmento, ésta será la región particular de longitudes de onda a la cual el material de transporte activo debe ser substancialmente transparente. Según se mencionó más arriba, los pigmentos de perileno fotoinyectores descritos en la presente invención tienen óptima fotorespuesta en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4200 a 6500 unidades Angstrom que es el área de uso electroestatógráfico del presente fotoreceptor de pigmento-transporte. En consecuencia, la exposición a una fuente de luz que tenga esta región de longitudes de onda de emisión, permite que el pigmento actúe con su máxima eficacia para absorber toda la radiación incidente y crear portadores de carga.



La referencia numérica 13 indica la capa de transporte activo que está dispuesta sobre la capa simple de pigmento fotoinyector 12. Según se hizo notar más arriba, el material de transporte activo puede ser de transporte de ya sea electrones o lagunas, debido a la naturaleza dis-

5 tintiva y la eficacia de los pigmentos de perileno fotoinyectores de la presente invención. Además de lo mencionado más arriba, el material de transporte activo que debe ser utilizado con los pigmentos de perileno de la presente invención debe ser substancialmente transparente en la región de longitudes de onda de fotorepuesta del pigmento, y esta re-

10 gión es el área particular de uso electrostatográfico. Los pigmentos de perileno de la presente invención son fotosensibles en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4200 a 6500 Angstrom. Los mate-

riales de transporte activo descritos en las solicitudes de patente norteamericanas copendientes N° de serie

15 , presentados el

son particularmente útiles con pigmentos de perileno de la presente invención. Incluyen materiales de transporte de lagunas tales como carbazol, N-metilcarbazol, N-isopropilcarbazol, N-fenil-carbazol, tetrafenilpireno, 1-metilpireno, perileno, criseno, antraceno, tetrafeno, 2-fenilnaf-

20 taleno, azapireno, fluoreno, fluorenona, 1-etilpireno, acetilpireno, 2,3-benzocriseno, 3,4-benzopireno, 1,4-bromopireno, fenilindol, polivinilcarbazol, polivinilpireno, polivinil tetraceno, polivinil perileno y polivinil tetrafeno. Materiales de transporte de electrones apropiados incluyen 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF), 2,4,5,7-tetranitrofluorena, dinitroantraceno, dinitroacrideno, tetracianopireno, y dinitroantraquinona.

25

Resultará evidente para los entendidos en esta materia que el uso de cualquier polímero que contenga el transporte apropiado de portadores de carga de fracción molecular aromática o heterocíclica, tales como carbazol, tetrafeno, pireno, 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, etc., actuará como material de transporte activo. No se debe considerar que la presente

30



invención restrinja el tipo de polímero que se puede utilizar como material de transporte. Los poliésteres, polisiloxanos, poliuretanos, y óxidos, como así también los copolímeros en bloques, al azar o de injerto (que contienen la fracción molecular aromática) son ejemplos de los diversos tipos de polímeros que se pueden utilizar. Además, se puede utilizar polímeros electrónicamente inactivos en los cuales la fracción molecular activa está dispersada a alta concentración.

El espesor de la capa de transporte activo no es crítico para la función del miembro electrostatográfico. Sin embargo, el espesor de dicha capa de transporte activo estará determinado por necesidades prácticas en lo que se refiere a las cantidades de carga electrostática que son necesarias para inducir un campo aplicado que es apropiado para producir la inyección y transporte de electrones. Serán apropiados los espesores de capa de transporte activo de aproximadamente 5 a 100 micrones, aunque se puede utilizar espesores fuera de esta gama. La relación entre el espesor de la capa de transporte activo y la capa fotoconductoras deberá mantenerse aproximadamente entre 2:1 y 200:1.

La transparencia substancial o significativa del material de transporte activo, dentro del contexto de la presente invención de la cual ilustra un ejemplo la figura 1, significa que una cantidad suficiente de radiación de una fuente debe pasar a través de la capa de transporte activo 13 a fin de que la capa fotoconductoras 12 pueda actuar en su capacidad de fotogenerador e inyector de portadores de carga. Más específicamente, estará presente una transparencia significativa cuando una radiación, comprendida en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4500 a 6500 unidades Angstrom, incida sobre la capa de pigmento de manera de causar una descarga de un fotoreceptor cargado de pigmento-transporte activo.

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 utiliza



la estructura en capas de la figura 1 con un substrato transparente, se puede llevar a cabo exposición en configuración de imagen a través del substrato sin que la luz pase 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 aprovecha las propiedades de inyección de los presentes pigmentos fotoinyectores y queda comprendida dentro del alcance de la presente invención. Otras aplicaciones en que no se requiere una transparencia completa del material activo incluyen el registro selectivo de radiación de banda estrecha como la emitida por láser, reconocimiento de diseños espectrales, duplicación de forma codificada de colores, y posiblemente electrostatografía en colores.

Aunque la capa de transporte activo 13 de la figura 1 puede consistir exclusivamente en material de transporte de cargas, la capa, para las finalidades de la presente invención, debe comprender también el material de transporte de cargas dispersado con una concentración suficiente en un material aglomerante inerte apropiado para producir contacto partícula con partícula o para producir suficiente proximidad de modo de permitir un eficaz transporte de cargas desde los pigmentos fotoinyectores de la presente invención a través de la capa. En general, debe haber una relación en volumen de por lo menos 25% de material de transporte activo con respecto al material aglomerante electrónicamente inerte para obtener el contacto o proximidad deseados partícula con partícula. Materiales aglomerantes de resina típicos, para la puesta en práctica de la presente invención, son poliestireno; resinas de silicóna tales como DC-801, DC-804 y DC-996, todas obtenibles de Dow Corning Corporation Lexan, que es un policarbonato, y SR-82 obtenible de General Electric Company; polímeros de éster acrílico y metacrílico tales como Acryloid A10 y Acryloid B72, que son derivados de éster polimerizados de ácido acrílico y  $\alpha$ -acrílico, ambas obtenibles de Rohm y Haas Com-



pany, y Lucite 44, Lucite 45 y Lucite 46, que son metacrilatos de butilo polimerizados obtenibles de E.I. du Pont de Nemours & Company; goma clorada tal como Parlon obtenible de Hercules Powder Company; polímeros y copolímeros de vinilo tales como cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, etc., incluyendo Vinylite VYHH y VMCH obtenibles de Bakelite Corporation; ésteres y éteres de celulosa tales como étil celulosa, nitrocelulosa, etc.; resinas alquídicas tales como Glyptal 2469 obtenible de General Electric Company, etc. Además, se puede emplear mezclas de estas resinas entre sí o con plastificantes de modo de mejorar la adhesión, flexibilidad, bloqueo, etc, de los recubrimientos. Por ejemplo, se puede agregar Rszyl 869 (un alquido de aceite de linaza-glicerol producido por American Cyanamid Company) a goma clorada para mejorar su adhesión y flexibilidad. En una manera similar, se puede mezclar entre sí Vinylites VYHH y VMCH (copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo obtenibles de Bakelite Company). Los plastificantes incluyen ftalatos, fosfatos, adipatos, etc., tales como fosfato de triclosilo, ftalato de dioctilo, etc., según es sabido para los entendidos en la técnica de los materiales plásticos.

En la figura 2 se ilustra otra forma de realización de la presente invención. En este caso, la capa de fotoreceptor 10 consiste en partículas de pigmento fotoinyector 12 contenidas en un aglomerante de matriz de transporte activo 13. En general, para lograr la mejor combinación de propiedades físicas y eléctricas, el límite superior para el pigmento fotoconductor o partículas debe ser aproximadamente 5% en volumen de la capa aglomerante de transporte activo. Se requiere un límite inferior de las partículas fotoconductoras de aproximadamente 0,1% en volumen de la capa aglomerante para asegurar que el coeficiente de absorción de luz sea suficiente para lograr una generación apreciable de portadores.

El espesor de la capa aglomerante no es particularmente crí-

388587



5 tico. Se ha comprobado que son satisfactorios los espesores de capa de  
aproximadamente 2 a 100 micrones, obteniéndose resultados particularmen-  
te buenos con un espesor preferido de aproximadamente 5 a 50. No es par-  
ticularmente crítico el tamaño de las partículas fotosensibles en la es-  
tuctura aglomerante, aunque se logra resultados particularmente satis-  
factorios con partículas comprendidas en una gama de tamaño de aproxi-  
madamente 0,01 a 1,0 micrón.

10 Aunque la configuración en capas descrita en la figura 1 difiere  
estructuradamente del fotoreceptor aglomerante de la figura 2, la rela-  
ción funcional entre el material fotosensible y el material de transpor-  
te activo es la misma en el sentido de que hay fotogeneración en las par-  
tículas fotosensibles y subsiguiente inyección en el material de trans-  
porte activo circundante. Por consiguiente, cualquier descripción de la  
configuración en capas de la figura 1, indicada más arriba, relacionada  
15 con la naturaleza de los materiales y las interacciones mutuas, será apli-  
cable aquí con la excepción de que, debido a la proximidad de las partícu-  
las fotosensibles con respecto a la superficie del fotoreceptor, la placa  
aglomerante se carga de preferencia con la misma polaridad que las cargas  
fotogeneradas que pueden ser transportadas por el material de transporte  
20 activo. En consecuencia, si se utiliza material de transporte de electro-  
nes como aglomerante, se carga de preferencia la placa negativamente mien-  
tras que se prefiere carga positiva en el caso de un material de transpor-  
te de lagunas. Además, es necesaria en este caso la condición de substan-  
cial transparencia del material de transporte activo para asegurar máxi-  
25 ma funcionalidad de la estructura aglomerante. Otra variante de las es-  
tucturas de las figuras 1 y 2 consiste en el uso de una capa de bloqueo  
en la interfaz substrato-receptor. Una capa de bloqueo de esta clase sir-  
ve en primer lugar para reducir la pérdida de potencial en ausencia de ra-  
diación activadora, conociéndose esta pérdida en la técnica como "decre-  
30 mento" en la oscuridad. Además, la capa de bloqueo facilita proveer un



campo eléctrico a través del fotoreceptor después de la etapa de carga. Se puede utilizar cualquier material de bloqueo apropiado en espesores de aproximadamente 0,1 a 1 micrón. Los materiales típicos incluyen nylon, epóxido, epóxido de aluminio y resinas aislantes de diversos tipos, incluyendo poliestireno, polímeros y copolímeros de butadieno, polímeros acrílicos y metacrílicos, resinas de vinilo, resinas de alquido y resina de base de celulosa.

La referencia numérica 13 en las figuras 1 y 2 indica el material de transporte de carga activo que actúa ya sea como capa superior o como aglomerante para el material de pigmento fotoinyector 12. Según se mencionó más arriba, el material de transporte de carga es capaz de proveer inyección de cargas desde las partículas de pigmento o la capa y transportar dichas cargas fotogeneradas bajo la influencia de un campo aplicado. Para que actúe en la manera delineada más arriba, el material de transporte activo deberá ser substancialmente transparente o no absorbente para la región particular de longitudes de onda de fotosensibilidad del pigmento. Con respecto a los pigmentos de perileno de la presente invención, el material de transporte de cargas deberá ser substancialmente no absorbente en la parte visible del espectro electromagnético que se extiende desde aproximadamente 4200 a 6500 unidades Angstrom debido a que los pigmentos fotoinyectores electroestatógraficamente útiles tienen máxima fotorespuesta a longitudes de onda en esta región.

El material de transporte activo que se utiliza juntamente con los pigmentos fotoconductivos en la presente invención, es un material que es un aislador a tal punto de que una carga electrostática, aplicada al material de transporte de cargas, no es conducida en ausencia de iluminación con una rapidez que impide 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 la resistividad específica del material de matriz activa sea tal que la resistividad total del fotoreceptor, en ausencia de iluminación activadora o de inyección de cargas desde los pigmentos fotoconductivos, sea aproximadamente  $10^{12} \Omega/\text{cm}$ .

En resumen resulta evidente que la porción fotoaislante de los miembros electroestatógráficos de la presente invención ilustrados en las figuras 1 y 2 se divide en dos componentes funcionales:

1) Un pigmento fotoinyector que fotogenera portadores de carga por excitación mediante radiación dentro de una región particular de longitudes de onda e inyecta dichos portadores de carga fotogenerados en el material de transporte activo adyacente; y

2) Un material de transporte activo substancialmente transparente, que permite la transmisión de radiación hacia el pigmento fotoinyector, acepta los portadores de carga subsiguientemente fotogenerados desde el material fotosensible, y transporta activamente estos portadores de carga hacia una superficie o substrato opuestamente cargado para producir neutralización.

Se ilustra esto más gráficamente mediante un mecanismo simplificado en la figura 3, en la cual una estructura en capas de transporte de electrones ha sido positivamente cargada mediante carga del tipo corona. La radiación activadora representada por las flechas 14 pasan entonces a través de la capa de transporte activo transparente e incide sobre la capa de pigmento de modo de crear un par laguna-electrón. El electrón y la laguna son entonces separados por la fuerza del campo aplicado y el electrón es inyectado en la capa de transporte activo a través de la interfaz. El electrón fotogenerado es transportado entonces por la fuerza de atracción electrostática a través del sistema de transporte activo hacia la superficie donde neutraliza la carga positiva previamente aplicada me-



5           diante carga del tipo corona. Puesto que solamente los electrones fotogenerados pueden moverse en la capa de transporte activo inyectora de electrones aquí ilustrada, solamente pueden obtenerse cambios grandes de potencial de superficie cuando el campo eléctrico en la estructura en capas es de tal naturaleza que mueve a los electrones fotogenerados desde la capa fotoconductoras hacia la superficie cargada. Por lo tanto es necesario que, en una configuración en capas ilustrada en la figura 1, un fotoreceptor de material de transporte de electrones sea cargado positivamente mientras se carga negativamente un fotoreceptor de material de transporte de lagunas. Según se hizo notar más arriba, lo contrario es aplicarle cuando el sistema es una capa aglomerante de acuerdo con lo ilustrado en la figura 2.

DESCRIPCION DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

15           Para que los entendidos en esta materia puedan comprender mejor la presente invención, se dará los siguientes ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 1

          En la siguiente manera se prepara una placa o estructura en capas que es similar a la ilustrada en la figura 1;

20           1) Se mantiene a la temperatura ambiente un substrato de aluminio recubierto con nylon de 0,2 micrón mientras se evapora sobre el mismo, bajo presión reducida, una capa de un espesor de 0,8 micrón de Indefast Brilliant Scarlet a que se hizo referencia más arriba como la estructura para-cloroanilina-perileno, producida por Allied Chemical Corporation.

25           2) Se prepara una solución de existencia de polímero al 20% disolviendo la cantidad apropiada de polivinil carbazol (poli-N-vinil carbazol (PVK) de BASF Chemical Corp.) en una solución de 200 g de tolueno y 20 g de ciclohexano.

30           3) Se forma entonces una capa de PVK de 10 micrones aplicando la solución de existencia de PVK a la capa de pigmentos Indefast Brilliant



Scarlet utilizando un Gardner Laboratories Bird Applicator. Finalmente se seca el fotoreceptor resultante con aire a 110° C durante 2 a 24 horas.

EJEMPLO 2

5 Se produce una placa adicional mediante el método del ejemplo 1 utilizando Indefast Brilliant Scarlet R6500 (Allied Chemical Corp.), que es la estructura para-metoxianilina-perileno mencionada más arriba, como capa de pigmento.

10 Se ensaya eléctricamente todas las placas, producidas en los ejemplos 1 y 2, mediante la siguiente técnica. Se carga muestras, mediante carga del tipo corona negativa hasta un potencial de aproximadamente 600 v. Se expone entonces la muestra a una luz de descarga monocromática que corresponde a un área de longitudes de onda en que cada pigmento tiene fotorespuesta. Puesto que los pigmentos fotoinyectores de la presente invención tienen máxima fotorespuesta, max. en la región visible del espectro electromagnético de aproximadamente 4200 a 6500 unidades Angstrom, se expone los fotoreceptores a una lámpara de tungsteno filtrada por un filtro de interferencia con una anchura de banda de 100 unidades Angstrom, teniendo su cresta de transmitancia en aproximadamente 4500 unidades Angstrom. Se realizan mediciones adicionales con otros filtros que tienen crestas de transmisión aproximadamente espaciadas uniformemente a través de toda la región de 4200 a 6500 unidades Angstrom. Se vigila la tensión inicial y la descarga resultante, que se mide como  $(dV/dT)_{t=0}$  en cada experimento de fotodescarga individual, mediante una sonda de es-  
15  
20  
25  
30  
pira del tipo c.c. que se conecta a un electrómetro Keithley 610B para medir las tensiones en función del tiempo dando por resultado un trazado de la fotorespuesta en función del campo. De estos experimentos se obtiene la ganancia máxima (G) y el campo de umbral  $E_t$ , es decir el campo que da lugar a la mínima descarga detectable. Además, se puede calcular la ganancia (G) en base al régimen de descarga inicial.



La metodología experimental y los medios de cálculo están delineados por P. Regensburger en "Optical Sensitization of Charge Carrier Transport in PVK", Photochemistry and Photobiology, 8, p.429-40 (noviembre, 1968). En breves términos se determina la ganancia trazando la ganancia electrostatográfica inicial (G) en función del campo aplicado. Se calcula la ganancia electrostatográfica en base al régimen de descarga inicial:

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

donde I es el flujo de fotones incidentes, d es el espesor de la capa, ε 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 un portador de carga por cada fotón incidente y se moviera a través de la capa.

Según se puede ver de acuerdo con los resultados delineados en la tabla I las dos placas manifiestan una buena ganancia máxima electrostatográfica mayor del 25%. También ambos pigmentos requieren un campo de umbral relativamente bajo que es menor de 10V/u que indica que los pigmentos fotoinyectores de la presente invención son capaces de actuar bajo las condiciones operativas de la mayoría de las máquinas electrostatográficas. Además, los elevados regímenes de descarga confirman lo que se mencionó más arriba con respecto a las eficaces propiedades de inyección de cargas fotogeneradas, de los pigmentos de perileno. La disposición de la superficie de PVK negativamente cargada ilustra gráficamente la eficacia de la inyección de lagunas en la capa activa.

TABLA I

(mm)	G <sub>max</sub>	E <sub>t</sub> (V/u)	(DV/dt) <sub>t=0</sub> neg.
------	------------------	-------------------------	--------------------------------

Indefast Brilliant

Scarlet R-6300	454	0,28	5,8	1997
----------------	-----	------	-----	------

388587 22



Indefast Brilliant

Scarlet R-6500

454

0,10

8,0

887

5 Según se mencionó más arriba, se puede utilizar los pigmentos fotoinyectores de la presente invención con materiales de transporte activo para transporte de electrones. Al llevar a cabo experimentos con un fotoreceptor de transporte de electrones que tiene los pigmentos fotoinyectores instantáneos, se carga positivamente la superficie y se lleva a cabo mediciones en la misma manera que la delineada en los ejemplos 1 y 2. Se ha comprobado que los fotoreceptores de transporte de electro-  
10 nes tienen propiedades electrostatógráficas similares a los materiales de transporte de lagunas indicados en la tabla I; es decir se obtienen ganancias electrostatógráficas aceptables y campos de umbral relativamente bajos.

15 Se ha descrito en la presente invención con referencia a ciertas formas específicas de realización que han sido presentadas a título ilustrativo. Sin embargo se comprenderá que es posible introducir numerosas variantes en la presente invención y que las mismas están comprendidas dentro del alcance y principio de la invención de acuerdo con lo que se define en las cláusulas que se acompañan.

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

REIVINDICACIONES

1. Un método para la formación de imagen que comprende:

25 a) proveer una placa electrofotográfica que tiene un fotorreceptor que comprende un material fotoconductor y un material de matriz aditiva, siendo dicho material fotoconductor, un pigmento fotoinyector elegido de la clase de pigmentos de perileno, y siendo dicho material de matriz activa un medio de transporte de cargas que es substancialmente no absorbente en la región de longitudes de onda de aproxima-  
30 damente 4200 a 6500 unidades Angstrom, b) cargar uniformemente dicha



388587

placa y c) exponer dicha placa a una fuente de radiación en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4200 a 6500 unidades Angstrom, formándose así una imagen electrostática sobre la superficie de dicha placa.

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

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

10                   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.

15                   Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 24 de febrero 1.971

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30

388587



11 MAR 1971

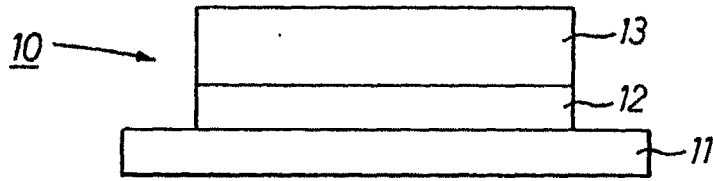


FIG. 1

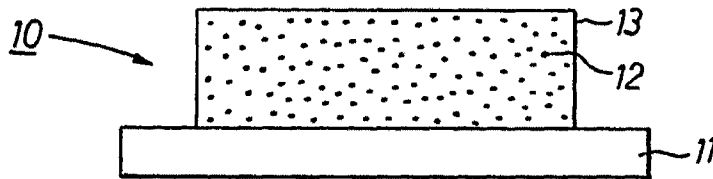


FIG. 2

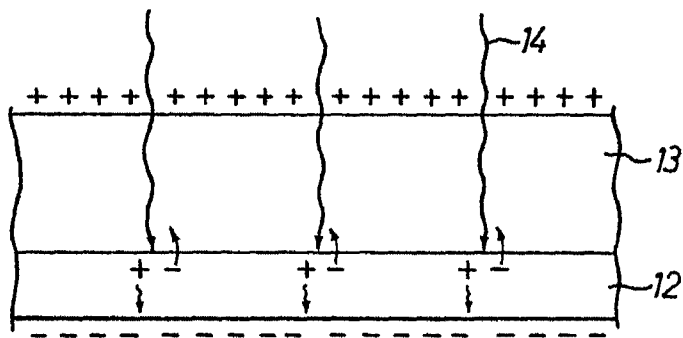


FIG. 3

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