



388588

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>G03</u>
SUBCLASE <u>G</u>

Nº 388.588

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



COMPENDIO DE LA DESCRICION

Una placa electrofotográfica que tiene un fotoreceptor que comprende un pigmento fotoinyector elegido de la clase de los pigmentos de quinona polinuclear y un material de transporte activo que es sustancialmente transparente en la región de longitudes de onda de uso electrostato-
5 tográfico y capaz de proveer inyección de portadores de carga desde el pigmento. Los pigmentos fotoinyectores, de quinona polinuclear, 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 mate-
10 riales de transporte activo de lagunas y electrones. Se puede utilizar el sistema de material de transporte activo y pigmento fotoinyector en un fotoreceptor aglomerante o del tipo en capas. Se puede formar imagen en la estructura en el modo electrostatográfico convencional que por lo general incluye carga, exposición a la luz, y revelación.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

15 La presente invención se relaciona en general con electrostato-
 grafia y más específicamente con un nuevo dispositivo fotosensible y método para usarlo.

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

 Una capa fotoconductiva para el uso en electrostato-
30 grafia puede ser una capa homogénea de un solo material tal como selenio vítreo, o pue-

388588



de ser una capa compuesta que contiene un fotoconductor y otro material. Uno de los tipos de capa fotoconductiva compuesta, que se utiliza en electrostografía, está descrito en la patente norteamericana N° 3.121.006 concedida a Middleton y Reynolds que 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 se la aplica como recubrimiento sobre un dorso de papel.

En los ejemplos particulares de sistemas aglomerantes que se describen en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, el aglomerante comprende un material que es incapaz de transportar sobre cualquier distancia significativa los portadores de carga inyectados que han sido generados por las partículas de fotoconductor. Como resultado, con los materiales particulares descritos en la patente norteamericana de Middleton y otros, las partículas del fotoconductor deben encontrarse en contacto sustancialmente continuo partícula con partícula a través de toda la capa para permitir la disipación de carga que se necesita para funcionamiento cíclico. Con la dispersión uniforme de partículas de fotoconductor que se describe en dicha patente norteamericana de Middleton y otros, es por lo tanto comúnmente necesaria una concentración en volumen relativamente alta de fotoconductor, de hasta aproximadamente 50% o más en volumen, para obtener suficiente contacto partícula con partícula del fotoconductor para una descarga rápida. Sin embargo, se ha comprobado que las elevadas cargas 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 como una capa aglomerante quebradiza que tiene poca o ninguna flexibi-



lidad. Por otra parte, cuando se reduce la concentración del fotoconductor apreciablemente por debajo de aproximadamente 50% en volúmen, se reduce la rapidez de la descarga lo cual hace 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 fotoconductivas 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 los portadores de carga inyectados desde el pigmento cristalino fotoconductor en la matriz aislante fotoconductiva.

10

15

20

25

En la patente norteamericana N° 3.037.861 concedida a Hoegl y otros, se describe 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 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 sensibilidad espectral.

30

Además, se propuso ciertas estructuras en capas especializadas, particularmente diseñadas para 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 formación de imagen reflex. En dicha patente norteamericana de Hoesterey se utiliza



5 dos capas fotoconductoras contiguas separadas que tienen diferentes sensibilidades espectrales para poner en práctica 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.

10 Al revisar las capas fotoconductoras compuestas citadas más arriba, puede observarse que, por exposición a la luz, la fotoconductividad en la estructura de capas se presenta por transporte de carga a través del cuerpo de la capa fotoconductoras, como en el caso del selenio vítreo (y otras modificaciones de capas homogéneas). En dispositivos que utilizan estructuras aglomerantes fotoconductoras, que incluyen resinas inactivas eléctricamente aislantes, como las descritas en la mencionada patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, la conductividad o transporte de carga tiene lugar por elevadas cargas de pigmento fotoconductoras, permitiendo el contacto partícula con partícula de las partículas fotoconductoras. En el caso de partículas fotoconductoras dispersadas en una matriz fotoconductoras, según se ilustra en la ya mencionada patente norteamericana N° 3.121.007 de Middleton y otros, la fotoconductividad se produce por generación de portadores de carga tanto en la matriz fotoconductoras como en las partículas de pigmento fotoconductoras.

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

20

25

30



y rayaduras, áreas localizadas de conductividad persistente que no alcanzan a retener una carga electrostática, y elevada descarga en la oscuridad.

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

Otra forma de capa fotosensible compuesta que se ha considerado también en la técnica anterior, incluye una capa de material fotoconductor que está cubierta por una capa de material plástico relativamente gruesa y aplicada como recubrimiento sobre un sustrato 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 está dispuesto encima de una capa de selenio vítreo que es llevado por un sustrato 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 con una polaridad determinada la superficie libre del material plástico transparente.
25 Se expone entonces el dispositivo a radiación activadora que genera un par laguna-electrón en la capa fotoconductor. El electrón se mueve a través de la capa de material plástico y neutraliza una carga positiva sobre la
30 superficie libre de la capa de material plástico, produciendo así una ima-



gen electrostática. Sin embargo, en dicha patente norteamericana de Bardeen no describen ningún material plástico específico que actúa en 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 Herriok y otros, se describe un dispositivo fotosensible compuesto, para finalidades especiales, que es apto para exposición reflex con luz polarizada. Una de las formas de realización emplea una capa de partículas fotoconductoras orgánicas dicrómicas que están 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 la carga y expone a luz polarizada perpendicularmente con respecto a la orientación de la capa dicrómica, tanto la capa dicrómica orientada como la capa de polivinil carbazol resultan ambas sustancialmente transparentes a la luz de exposición inicial. Cuando la luz polarizada incide sobre el fondo blanco del documento que se desea copiar, la luz se despolariza, es reflejada nuevamente a través del dispositivo y es absorbida por el material fotoconductor dicrómico. En otra forma de realización, el fotoconductor dicrómico está dispersado en manera orientada a través de toda la capa de polivinil carbazol.

10

15

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

25

FINALIDADES DE LA INVENCION

30 Una de las finalidades de la presente invención es proveer una nueva placa electrofotográfica que tiene un miembro fotoreceptor que contiene fotoconductores, que permite evitar las desventajas mencionadas más

388588



arriba.

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

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

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

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

RESUMEN DE LA INVENCION

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 alta eficacia de fotogeneración de portadores de carga y una eficaz capacidad de inyección de cargas en dicho material de transporte. Los pigmentos fotoinyectores de la presente invención tienen máxima fotorespuesta en la región de longitudes de onda en que la mayoría de los materiales de transporte activo son sustancialmente transparentes. Además, estos pigmentos fotoinyectores son capaces de inyectar ya sea electrones o bien lagunas fotoexcitados en los materiales de transporte activo 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 sustancialmente no ab-



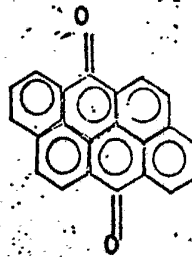
sorbente en la región particular de longitudes de onda de uso electrostatográfico que coincide con la región en la cual es fotosensible el fotoconductor.

5 Se comprenderá que el material de transporte activo no actúa como fotoconductor en la región de longitudes de onda de uso. Según se mencionó más arriba, los pares de laguna-electrón son fotogenerados 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 se produce el transporte de electrones a través de dicho material de transporte activo.

10 De acuerdo con la presente invención se ha comprobado que se puede preparar un miembro sensible electrostatográfico o electrofotográfico utilizando un pigmento fotoinyector elegido de la clase de pigmentos de quinona polinuclear juntamente con materiales de transporte electrostáticamente activos del tipo de transporte ya sea de electrones o de lagunas. La expresión quinona polinuclear es aplicable a una serie de compuestos que tienen una estructura que parece ser la condensación de un residuo de quinona con un residuo aromático.

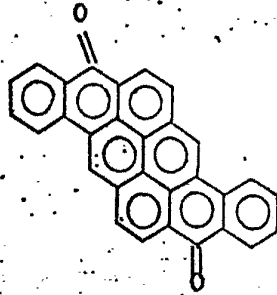
20 Se ha comprobado ahora que las quinonas polinucleares, que son bien conocidas como pigmentos, tienen eficaces características tanto de fotogeneración como de inyección con materiales de transporte activo. Se ha comprobado que las quinonas polinucleares más útiles en sistemas de esta clase son los derivados de antraquinona, las flavantronas, y las quinonas polinucleares que tienen más de tres anillos aromáticos condensados. Se prefiere estas clases de pigmentos de quinona polinuclear debido a su disponibilidad comercial y elevada fotosensibilidad. Entre estas clases de pigmentos de quinona polinuclear, los siguientes compuestos son producidos o resultados óptimos:

388588



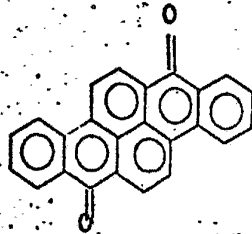
Antantrona

5



Pirantrona

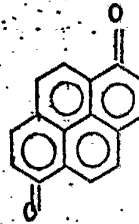
10



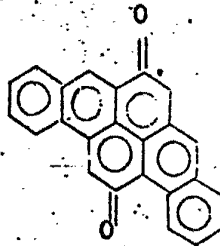
Dibenzpirenoquinonas

15

Pirenoquinona



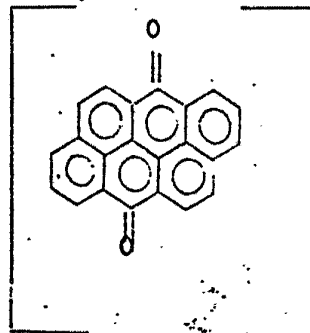
20



3,4,9,10-dibenzpirenoquinona

25

Antantrona
Bromada



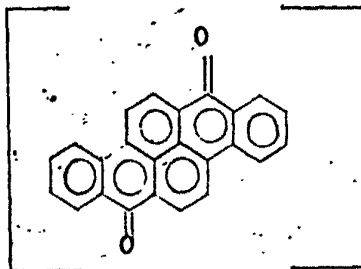
Br₂

30

POOR
QUALITY



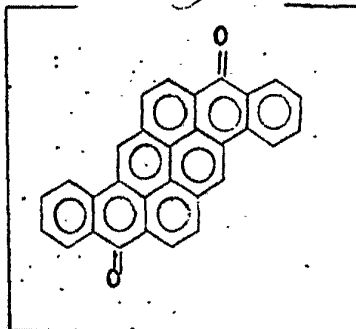
Br₂



Dibenzpirenoquinona
Bromada

5

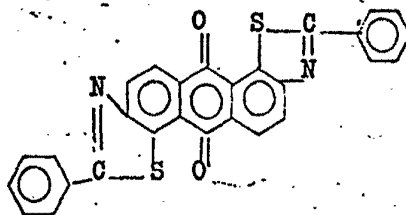
Pirantrona
Bromada



Br₂

10

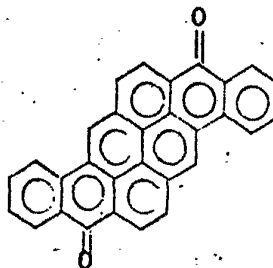
15



Antraquinona Tiazoles

20

25



Flavantrona

30



Aunque se prefiera las quinonas polinucleares mencionadas más arriba, se puede utilizar también cualquier otra quinona polinuclear, o mezclas de las mismas, cuando así sea conveniente. Las quinonas polinucleares típicas incluyen benzantrona acridenos; acridonas carbazoles, di-
5 naftaleilacridonas, y meclas de los mismos.

Se debe distinguir los pigmentos de quinona polinuclear de la presente invención con respecto a otros materiales fotosensibles de la técnica anterior, por el hecho de que son eficaces en la fotogeneración e inyección y, además, tienen excelente compatibilidad con la mayoría de los
10 materiales de transporte activo de lagunas y electrones, permitiendo así el uso de un campo aplicado relativamente débil en el correspondiente miembro fotoreceptor electrostatógráfico para producir inyección y ganancia apropiadas. Los pigmentos de quinona polinuclear de la presente invención tienen también óptima fotosensibilidad en la región de longitudes de onda
15 de aproximadamente 4000 a 6000 unidades Angstrom que es el área de uso electrostatógráfico sobre la cual un material de transporte activo apropiado debe tener un grado de transparencia. En cambio, muchos fotoconductores de la técnica anterior, aunque son fotosensibles en esta región de longitudes de onda, no han demostrado ser suficientemente compatibles con los
20 materiales de transporte electrónicamente activos útiles y por lo tanto son ineficaces con respecto a la inyección de cargas fotogeneradas en el material de transporte activo circundante o adyacente. En consecuencia, el uso de dichos materiales fotoconductivos en combinación con materiales de transporte activo requiere un campo aplicado, que no es práctico, superior a 5×10^5 V/cm. Debido a sus propiedades únicas, se puede utilizar
25 los pigmentos fotoinyectores de la presente invención con materiales de transporte en cantidades relativamente pequeñas en un fotoreceptor electrostatógráfico de estructura ya sea en capas o del tipo aglomerante.

Una aplicación típica de la presente invención consiste en un
30 substrato de soporte, tal como un conductor eléctrico, que contiene una



capa fotoconductor recubierta con un material de transporte activo. Por ejemplo, la capa fotoconductor puede comprender piantrona, una quinona polinuclear, recubierta con una capa relativamente gruesa de material aceptor de electrones tal como 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF), que es sustancialmente transparente en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4000 a 6000 unidades Angstrom y capas de proveer inyección y transporte de electrones. La naturaleza distintiva del pigmento, como así también su compatibilidad con el material de transporte activo, permite el uso de una capa relativamente delgada de la quinona polinuclear sin ninguna pérdida de eficacia.

DESCRIPCION DEL DIBUJO QUE SE ACOMPAÑA

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:

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

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

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS DIBUJOS

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 mecánico. 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 hoja, lámina, cilindro o similar, y puede es-



tar recubierto con una delgada capa de bloques. También 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 cubierto con una delgada capa de cromo u óxido de estaño.

5 Comúnmente se prefiere que el miembro de soporte sea un poco eléctricamente conductivo o tenga una superficie un poco conductiva, y que sea suficientemente fuerte para permitir una cierta magnitud de manipulación. Sin embargo, en ciertos casos el soporte 11 no necesita ser conductivo o incluso se le puede omitir por completo.

10 La referencia numérica 12 indica una capa fotoconductiva simple o unitaria que incluye los pigmentos de quinona polinuclear fotoinyectores de la presente invención. En particular, la capa simple comprende un pigmento de quinona polinuclear elegido del grupo de los derivados de antraquinona, flavantronas, y quinonas polinucleares que tienen más de tres
15 anillos aromáticos condensados. Las quinonas polinucleares fotoinyectoras del grupo mencionado más arriba tienen la propiedad de ser fotogeneradores e inyectores eficaces de portadores de carga en los materiales de transporte activo para transporte ya sea de lagunas o de electrones.

20 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 20micrones. Los espesores de aproximadamente 20 micrones tienden a producir una acumulación residual positiva indeseable en la capa de pigmento durante la ciclación, y un excesivo decremento en la oscuridad, mientras que los espesores por debajo de
25 0,05 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 de dicha sustancia de pigmento y evitan los problemas mencionados más
30 arriba con respecto a los espesores.



Aunque la referencia numérica 12 de la figura 1 indica una capa fotoconductiva simple de pigmento fotoinyector, se encuentra dentro del alcance de la presente invención el caso en que dicha capa comprende pigmento fotoinyector dispersado en un material de matriz. El material de matriz puede ser cualquier sustancia orgánica apropiada que se utiliza para estas finalidades, incluyendo materiales de matriz o aglomerantes inertes o uno de los materiales de transporte activo actualmente utilizados a los cuales se describe en las solicitudes de patentes norteamericanas copendientes N° de Serie presentadas el . La concentración del material fotoconductor variará con el tipo de material aglomerante que se utiliza y estará comprendida en la gama de aproximadamente 5 a 99% de la capa fotoconductiva total. Si se emplea un material aglomerante electrónicamente inerte, en combinación con los pigmentos fotoinyectores, será 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 así fotoconductiva a toda la capa 12. Las observaciones realizadas con respecto al espesor de la capa simple fotoconductiva de la figura 1 son también aplicables en este caso; 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 del pigmento en la capa aglomerante.

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, será la región particular de longitudes de onda para la cual debe ser sustancialmente transparente el material de transporte activo. Según se mencionó más arriba los pigmentos de quinona polinuclear fotoinyectores descritos en la presente invención tienen una óptima fotorespuesta en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4000 a 6000 unidades Angstrom, que es el área de uso electrostatográfico



del presente fotoreceptor de pigmento-transporte. En consecuencia, -- ex-
posición a una fuente de luz que tiene esta región de longitudes de onda
de emisión, permite que el pigmento actúe con máxima eficacia para absor-
ber toda la radiación incidente y crear portadores de carga.

5

La referencia numérica 13 indica la capa de transporte activo
situada sobre la capa simple de pigmento fotoinyector 12. Según se hizo
notar más arriba, el material de transporte activo puede ser de transpor-
te ya sea de electrones o de lagunas, debido a la distintiva naturaleza
y eficacia de las quinonas polinucleares fotoinyectoras de la presente
10 invención. Al mismo tiempo que los mencionado más arriba, el material de
transporte activo que se debe utilizar con los pigmentos de quinona poli-
nuclear de la presente invención, deben ser sustancialmente transparentes
en la región de longitudes de onda de fotorespuesta del pigmento, y esta
región es el área particular de uso electrostatográfico.

15

Los pigmentos de quinona polinuclear de la presente invención
son sotosensibles en la región de longitudes de onda de aproximadamente
4000 a 6000 Angstrom. Los materiales de transporte activo descritos en
las solicitudes de patentes norteamericanas copendientes N° de Serie

presentadas el

20

, son particularmente útiles con quinona nucleares de la presente in-
vención. Incluye materiales de transporte de lagunas tales como carbazol,
N-etilcarbazol, N-isopropilcarbazol, N-fenilcarbazol, tetrafenilpireno,
1-metilpireno, perileno, triseno, antraceno, tetrafeno, 2-fenilnaftaleno,
azapireno, fluoreno, fluorenona, 1-etilpireno, acetilpireno, 2,3-benzo-
25 criseno, 3,4-benzopireno, 1,4-bromopireno, fenilindol, polivinil carbazol,
polivinilpireno, poliviniltetraceno, polivinilperileno y poliviniltetra-
feno. Materiales de transporte de electrones apropiados incluyen 2,4,7-
trinitro-9-fluorenona (TNF), 2,4,5,7-tetranitrofluorenona, dinitroantra-
ceno, dinitroacrideno, tetracianopireno, y dinitroantraquinona.

30

Para los entendidos en esta materia resulta evidente que el uso



de cualquier polímero que contenga el transporte apropiado de portadores de carga, de fracción molecular aromática o heterocíclica apropiada, tal como carbazol, tetrafeno, pireno, 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, etc, actuará como material de transporte activo. No se debe considerar que la presente invención limita el tipo de polímero que se puede utilizar como material de transporte. Los poliésteres polisiloxanos, poliamidas, poliuretanos, y epóxidos como así también 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 emplear polímeros electrónicamente inactivos en los cuales la fracción molecular activa está dispersada en la alta concentración.

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

La transparencia sustancial o significativa del material del transporte activo dentro del contexto de la presente invención, según el ejemplo de la figura 1, significa que debe pasar una cantidad suficiente de radiación, desde una fuente, a través de la capa de transporte activo 13, para que la capa fotoconductor 12 pueda actuar en su capacidad como fotogenerador e inyector de portadores de carga. Más específicamente, está presente una transparencia significativa en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4000 a 6000 unidades Angstrom, para que incida suficiente radiación sobre la capa de pigmento de modo de causar la descar-



ga de un fotoreceptor cargado de pigmento-transporte activo.

5 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 la estructura en capas de la figura 1 se utiliza con un sustrato transparente, se podrá llevar a cabo la exposición en configuración de imagen a través del sustrato 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 las cuales no se requiere 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 de código de colores, y posiblemente electrostografía en colores.

10

15

Aunque la capa de transporte activo 13 de la figura 1 puede consistir exclusivamente en material de transporte de carga, la capa para finalidades de la presente invención, debe comprender también el material de transporte de carga 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 transporte eficaz de cargas desde los pigmentos fotoinyectores de la presente invención a través de la capa. Generalmente 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 de partícula con partícula. Materiales aglomerantes de resina típicos, para poner en práctica la presente invención, son poliestireno; resinas de silicona tales como DC-801, DC-804 y DC-996, todas producidas por Dow Corning Corporation, Lexan que es un policarbona-

20

25

30



to y SR-82 producido por General Electric Company; polímeros de éster acrílico y metacrílico tales como Acryloid A10 y Acryloid B72, que son derivados de éster polimerizados de ácidos acrílicos y α -acrílicos, ambos obtenibles de ROHM and Haas Company 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 etil celulosa, nitro celulosa, etc; resinas alquídicas tales como Glyptal 2469 obtenibles de General Electric Company; etc. Además, se puede utilizar mezclas de estas resinas entre sí o con plastificantes de modo de mejorar la adhesión, flexibilidad, bloques, etc, de los recubrimientos. Por ejemplo, se puede agregar Rezyl 869 (un alquido de aceite de linaza-glicerol obtenible de American Cyanamid Company) a goma clorada para mejorar su adhesión y flexibilidad. En una manera similar, se puede mezclar entre sí Vinyletes VYHH y VMCH (copolímeros de cloruro de polivinilo-acetato obtenibles de Bakelite Company). Los plastificantes incluyen ftalatos, fosfatos, adipatos, etc, tales como fosfato de trioctilo, ftalato de dioctilo, etc, según es sabido para los entendidos en la técnica de los materiales plásticos.

Otra forma de realización de la presente invención está ilustrada en la figura 2. En este caso, la capa fotoreceptora 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, para las partículas fotoconductoras, de aproximadamente 0,1% en volumen para asegurar que el coeficiente de absorción de luz será suficiente para ob-



tener una generación apreciable de portadores.

5 El espesor de la capa aglomerante no es particularmente crítico. Se ha comprobado que son satisfactorios espesores de capa de aproximadamente 2 a 100 micrones, obteniéndose resultados particularmente buenos con un espesor preferido de aproximadamente 5 a 50.

El tamaño de las partículas fotosensibles no es particularmente crítico en la estructura aglomerante, obteniéndose resultados particularmente satisfactorios en una gama de tamaños de aproximadamente 0,01 a 1,0 micrones.

10 Aunque la configuración en capas, ilustrada en la figura 1 difiere estructuralmente del fotoreceptor aglomerante de la figura 2, la relación funcional entre el material fotosensible y el material de transporte activo, es la misma en el sentido de que hay fotogeneración en las partículas fotosensibles y subsiguiente inyección en el material de transporte activo circundante. En consecuencia, cualquier descripción de la configuración en capas de la figura 1, dada más arriba, relacionada con la naturaleza de los materiales y las interacciones mutuas, será también aplicable aquí con la excepción de que, debido a la proximidad de las partículas fotosensibles con respecto a la superficie del fotoreceptor, se carga de preferencia la placa aglomerante con la misma polaridad que las cargas fotogeneradas que pueden ser transportadas por el material de transporte activo. En consecuencia, si se utiliza un material de transporte de electrones como aglomerante, se cargará de preferencia la placa negativamente mientras que se prefiere carga positiva en el caso de un material de transporte de lagunas. Además, en este caso es necesaria la condición de sustancial transparencia del material de transporte activo para asegurar máxima funcionalidad de la estructura aglomerante.

20 Otra variante de las estructuras de las figuras 1 y 2 consiste en el uso de una capa de bloques en la interfaz substrato-fotoreceptor. Esta capa de bloques sirve en primer término para reducir pérdida de po-

30



tencial en ausencia de radiación activadora, conociéndose esta pérdida en la técnica como "decremento 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 que tenga espesores de aproximadamente 0,1 a 1 micrón. Los materiales típicos incluyen nylon, epóxido, óxido de aluminio y resinas aislantes de diversos tipos que incluyen poliestireno, polímeros y copolímeros de butadieno, polímeros acrílicos y metacrílicos, resinas de vinilo, resinas de alquilo, y resina de base de celulosa.

5

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 carga desde las partículas de pigmento, o capa, y el transporte de dichas cargas fotogeneradas bajo influencia de un campo aplicado. Para que actúe en la manera delineada más arriba, el material de transporte activo debe ser substancialmente transparente, o no absorbente, para la región particular de longitudes de onda de la fotosensibilidad del pigmento, con respecto a las quinonas polinucleares de la presente invención, el material de transporte de carga deberá ser substancialmente no absorbente en la parte visible del espectro electromagnético que se extiende aproximadamente entre 4000 y 6000 unidades Angstrom, debido a que los pigmentos de quinona polinuclear electrostatográficamente útiles tienen máxima fotorespuesta a las longitudes de onda en esta región.

15

20

25

El material de transporte activo que se utiliza juntamente con los pigmentos fotoconductivos de la presente invención, es un material que es un aislador hasta el punto de que una carga electrostática, aplicada sobre el material de transporte de carga, no es conducida en ausencia de iluminación a un régimen capaz de impedir la formación y retención de una imagen latente electrostática sobre el mismo. En general, esto significa

30



que la resistividad específica del material de transporte activo debe ser por lo menos 10^{10} Ω /cm y de preferencia será más elevada en varios órdenes. 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 inyección de cargas desde los pigmentos fotoconductorivos, será aproximadamente 10^{12} Ω /cm.

En resumen, resulta evidente que la porción fotoaislante de los miembros electrostatográficos de la presente invención representados en las figuras 1 y 2, está dividida 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 sustancialmente transparente que permite la transmisión de radiación hacia el pigmento fotoinyector, acepta los portadores de cargas subsiguientemente fotogenerados desde el material fotosensible, y transporta activamente estos portadores de carga hacia una superficie o substrato opuestamente cargados para producir neutralización.

Se ilustra esto más gráficamente mediante un mecanismo simplificado en la figura 3 en que la estructura en capas de transporte de electrones ha sido positivamente cargada mediante carga del tipo corona. La radiación activadora, representada por las flechas 14, pasa entonces a través de la capa de transporte activo transparente e incide sobre la capa de pigmento 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 en la capa de transporte activo a través de la interfaz. El electrón fotogenerado es entonces transportado por la fuerza de atracción electrostática a través del sistema de transporte activo hacia la



superficie, donde neutraliza la carga positiva previamente depositada mediante la carga de tipo corona. Puesto que solamente se puede mover electrones fotogenerados en la capa de transporte activo de aceptor de electrones aquí ilustrada, se podrá lograr solamente 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 fotoconductorora hacia la superficie cargada. Por lo tanto es necesario que, en una configuración en capas como la ilustrada en la figura 1, un fotoreceptor de material de transporte de electrones sea cargado positivamente mientras que un fotoreceptor de material de transporte de lagunas deberá ser cargado negativamente. Según se hizo notar más arriba, lo contrario es aplicable cuando el sistema es una capa aglomerante de acuerdo con lo ilustrado en la figura 2.

DESCRIPCION DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

A fin de 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:

1) Se mantiene a la temperatura ambiente un substrato de aluminio recubierto con nylon mientras se evapora sobre el mismo, bajo presión reducida, una capa de dibenzoquinona de un espesor de 0,8 micrón.

2) Se prepara una solución de existencia de polímero al 17% disolviendo la cantidad apropiada de polivinil carbazol (poli-N-vinil carbazol (PVK) de calidad Luvican M170 obtenible de BASF Chemical Company) en una solución de 180 g de tolueno y 20 g de ciclohexanona.

3) Se forma entonces una capa de PVK de 7 micrones aplicando la solución de existencia a PVK a la capa de pigmento de dibenzopirenoquina utilizando un Gardner Laboratories Bird Applicator. Finalmente se seca el fotoreceptor resultante con aire a 110°C durante 2 a 24 hr.



EJEMPLO 2

Se produce una serie de 7 placas adicionales mediante el método del Ejemplo 1 utilizando los siguientes pigmentos fotoinyectores como capa fotoconductiva: (a) antrantrona, (b) pirantrona, (c) pirenoquinona, (d) 3,4,9,10-dibenzpirenoquinona, (e) antrona bromada, (f) dibenzpirenoquinona bromada, (g) pirantrona bromada, (h) flavantrona y (i) Algol Yellow, que es un antraquinona tiazol, producido por General Aniline and Film Company de Nueva York.

Se ensaya eléctricamente las placas producidas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 mediante la siguiente técnica. Se carga muestras mediante carga del tipo corona negativa hasta un potencial de aproximadamente 500 V. Se expone entonces las muestras 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 λ_{max} , en la región visible del espectro electromagnético desde aproximadamente 4000 hasta 6000 unidades Angstrom, se expone los fotoreceptores a una lámpara de tungsteno filtrada por un filtro de interferencia con una banda de 100 unidades Angstrom, teniendo su cresta de transmitancia en aproximadamente 4500 unidades Angstrom. Se realiza otras mediciones adicionales con otros filtros que tienen crestas de transmisión espaciadas uniformemente a través de la región completa de 4000 a 6000 unidades Angstrom. La tensión inicial y la descarga resultante, que se mide como $(dV/dT)_{T=0}$ en cada experimento de fotodescarga individual, son vigiladas mediante una sonda de forma de espira del tipo c.c. conectada a un electrómetro Keithley 610B para medir las tensiones en función del tiempo, dando por resultado el trazado de la fotorespuesta en función del campo. De acuerdo con estos experimentos, se obtiene la máxima ganancia (G) y el campo de umbral E_+ , o sea el campo que da lugar a la mínima descarga detectable. Además, de acuerdo con el régimen de descarga inicial, se puede calcular la ganancia (G).



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 de acuerdo con el régimen de descarga inicial:

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

10 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 si fuera excitado un portador de carga por cada fotón incidente y se moviera a través de la capa.

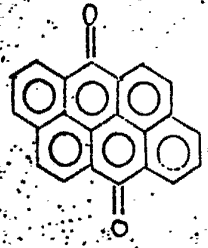
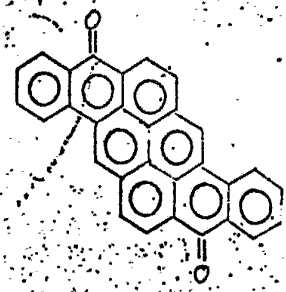
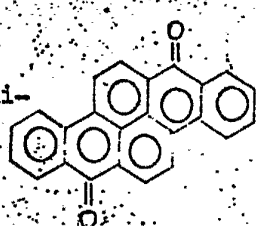
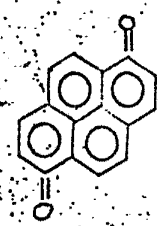
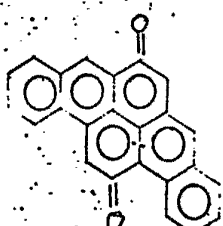
15 Según se puede ver de acuerdo con los resultados delineados en la Tabla I las placas significan buenas ganancias máximas electrostatográficas de hasta 70%. Además, todos los pigmentos requieren un campo de umbral relativamente bajo que llega a un valor tan reducido como $1 V/\mu$, que indica que los pigmentos fotoinyectores de la presente invención son
20 capaces de actuar bajo condiciones operativas correspondientes a la mayoría de las máquinas electrostatográficas. Además, los elevados regímenes de descarga confirman lo que se había mencionado más arriba, concerniente a las eficaces propiedades de inyección de cargas fotogeneradas que poseen los pigmentos de quinona polinuclear. La disipación de la superficie de PVK negativamente cargada, ilustra gráficamente la eficacia de
25 la inyección de lagunas en la capa activa.

TABLA I



λ_{max}	G_{max}	E_T (V/u)	$(\frac{dv}{dt})_{t=0}$ neg.
-----------------	-----------	----------------	---------------------------------

388588

5	Antantrona		395	0,37	2,5	1145
10	Pirantrona		454	0,25	1,7	3107
15	Dibenzpirencqui- nona		408	0,35	2,4	4390
20	Pirenoquinona		408	0,20	29,0	606
25	3,4,9,10-dibenzpire- noquinona		(0) 2 454	0,10	5,5	967
30						

POOR QUALITY



577

max

G max

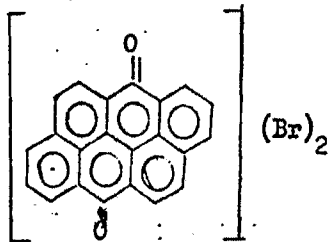
E
T
(V/u)

(dv/dt)
t=0
neg.

388588

Antantrona
Bromada

5



522

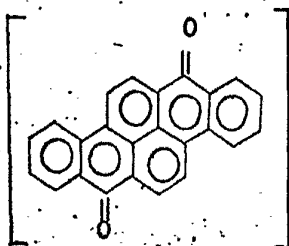
0,08

2,5

852

Dibenzpirenoquina
na bromada

10



408

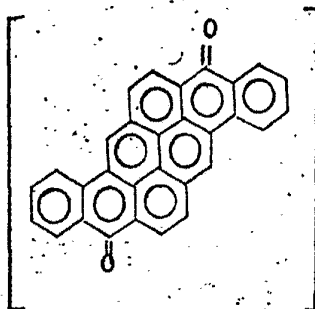
0,70

1,6

6340

15

Pirantrona
Bromada



454

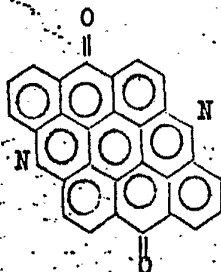
0,35

5,0

2507

20

Flavantrona



408

0,34

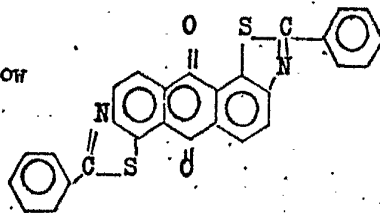
2,5

1500

25

Algol Yellow

30



400

0,10

1

1740



Según se mencionó más arriba, se puede utilizar los pigmentos fotoinyectores de la presente invención con material de transporte activo para el 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 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 electrones tienen propiedades electrostatográficas similares a las de los materiales de transporte de lagunas demostrados en la Tabla I; es decir, se dispone de ganancias electrostatográficas aceptables y campos de umbral relativamente bajos.

Se ha descrito la presente invención con referencia a ciertas formas específicas de realización que se han presentado para ilustrar la presente invención. Se comprenderá sin embargo que es posible introducir numerosas variantes en la presente invención y que se las debe considerar comprendidas dentro del principio y alcance de la invención según se define en las cláusulas que se acompañan.

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

REIVINDICACIONES

1.- Un método de formación de imagen que comprende: (a) proveer una placa electrofotográfica que tiene un fotoreceptor que comprende un material fotoconductor y un material de transporte activo, siendo dicho material fotoconductor un pigmento fotoinyector que se elige de la clase de pigmentos de quinona polinuclear, y siendo dicho material de transporte activo un medio de transporte de cargas que es sustancialmente transparente en la región de longitudes de onda de 4000 a 6000 unidades Angstrom, (b) cargar uniforme

388588 *2



mento dicha placa, y (c) exponer dicha placa a una fuente de radiación en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4000 a 6000 unidades Angstrom de modo de que se forma 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 de manera de hacerla visible.

10 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.

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 veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 24 de febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30



MAR. 1971

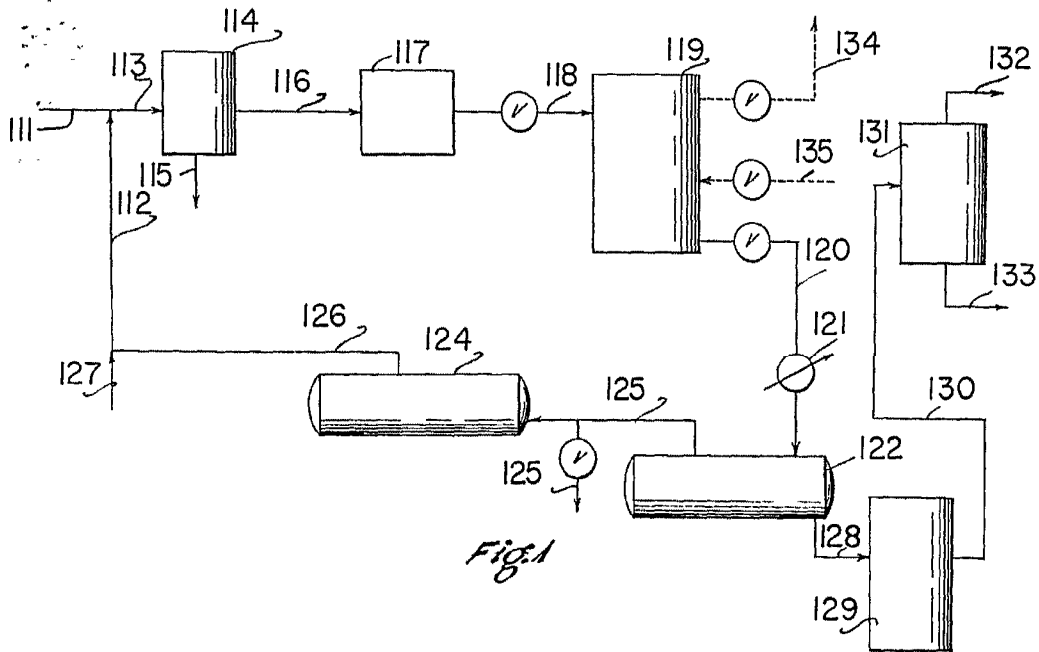


Fig. 1

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