

Nº 388.591



1973

388591

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE B.03
SUBCLASE 6

Solicitante: XEROX CORPORATION

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

Enunciado: UN METODO PARA LA FORMACION DE IMAGEN

POOR
QUALITY



COMPENDIO DE LA DESCRICION

5 Una placa electrofotográfica que tiene un fotoreceptor que
comprende un pigmento fotoinyector elegido de la clase de los pigmen-
tos indigoides y un material de transporte activo que es sustancialmen-
te ptransparente en la región de longitudes de onda de uso electrosta-
tográfico y que es capaz de proveer inyección de portadores de cargas
desde el pigmento. Los pigmentos indigoides 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
10 materiales de transporte activo de lagunas y electrones. Se puede uti-
lizar el sistema de pigmentos fotoinyectores y materiales de transpor-
te activo en un fotoreceptor del tipo de aglomerante o en capas. Se pue-
de formar una imagen en la estructura en el modo electrostatográfico
convencional, que por lo general incluye carga, exposición a la luz y
15 revelación.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona en general con la elec-
trostatografía y más específicamente con un nuevo dispositivo fotosen-
sible y un método para su uso.

20 En la técnica de la electrostatografía, se forma una imagen
en una placa electrostatográfica que contiene una capa aislante foto-
conductiva, primeramente cargado electrostáticamente su superficie en
una manera uniforme. Se expone entonces la placa a un diseño de radia-
ción electromagnética activadora tal como luz, que disipa selectivamen-
te la carga en las áreas iluminadas del aislador fotoconductor, mientras
25 queda una imagen electrostática latente en las áreas no iluminadas. Se
puede revelar entonces esta imagen electrostática latente de modo de
formar una imagen visible, depositando partículas marcadoras electros-
cópicas finamente divididas sobre la superficie de la capa aislante fo-
30 toconductoriva.



toconduktiva.

Una capa fotoconduktiva para el uso en electrostatografía puede ser una capa homogénea de un solo material tal como selenio vi-
treo, o puede ser una capa ompuesta que contiene un fotoconductor y
5 otro material. Uno de los tipos de capa fotoconduktiva ompuesta que se utiliza en electrostatografía está ilustrado en la patente nortea-
mericana N° 3.121.006 concedida a Middleton y Reynolds que describe una cantidad de capas aglomerantes que comprenden partíoulas finamen-
te divididas de un ompuesto inorgánico fotoconduktivo dispersado en
10 un aglomerante de resina orgánica eléctricamente aislante. En su actual forma comercial, la capa aglomerante contiene partíoulas de óxido de zinc uniformemente dispersadas en un aglomerante de resina y aplicada como recubrimiento sobre un dorso de papel.

En los ejemplos particulares de sistemas aglomerantes descri-
15 tos 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 son ge-
nerados por las partíoulas del fotoconductor. Como resultado, con los materiales particulares descritos en la ya mencionada patente nortea-
20 mericana de Middleton y otros, las partíoulas del fotoconductor deben encontrarse en contacto partíoula con partíoula sustancialmente conti-
nua a través de toda la capa para permitir la disipación de carga que se necesita para funcionamiento cíclico. Con la dispersión uniforme de
partíoulas de fotoconductor que se describe en dicha patente nortea-
25 ricana de Middleton y otros, resulta por lo tanto en general necesaria una concentración relativamente alta en volúmen del fotoconductor, de hasta aproximadamente 50% o más en volúmen, para obtener suficiente con-
tacto partíoula con partíoula del fotoconductor para descarga rápida. Sin embargo, se ha comprobado que las elevadas cargas de fotoconductor
30 en las capas aglomerantes del tipo de resina dan por resultado la des-



5 trucción 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 la descarga haciendo difícil o imposible la formación de imagen cíclica o repetida a alta velocidad.

10 En la patente norteamericana N° 3.121.007 concedida a Middleton y otros, se describe otro tipo de fotoconductor que incluye una capa aglomerante fotoconduktiva bifásica que comprende partículas aislantes fotoconduktivas dispersadas en una matriz aislante fotoconduktiva homogénea. El fotoconductor afecta la forma de un pigmento cristalino o inorgánico fotoconduktivo en partículas que describen en términos amplios como estando presente en una cantidad de aproximadamente 15 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 fotoconduktiva y los portadores de carga inyectados desde el pigmento cristalino fotoconduktivo en la matriz aislante fotoconduktiva.

20 En la patente norteamericana N° 3.037.861 concedida a Hoegl y otros, se menciona que el polivinilcarbazol manifiesta una cierta sensibilidad a los ultravioletas de onda larga y sugiere que puede extender su sensibilidad espectral hasta el espectro visible mediante la adición de sensibilizador colorante. En dicha patente norteamericana 25 de Hoegl y otros, se sugiere además que es posible utilizar también otros aditivos, tales como óxido de zinc o bióxido de titanio, juntamente con el polivinilcarbazol. En dicha patente norteamericana de Hoegl y otros, resulta evidente que el polivinilcarbazol está destinado al uso como fotoconductor, con o sin materiales aditivos que extienden 30 sus sensibilidad espectral.



Además, se propuso ciertas estructuras en capas especializadas, particularmente diseñadas para formación de imagen reflex, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.165.405 concedida a Hoesterey, se utiliza una estructura aglomerante de óxido de zinc en dos
5 capas para la formación de imagen reflex. En dicha patente norteamericana de Hoesterey se utiliza 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 dicha patente norteamericana de Hoesterey se aprovecha
10 las propiedades de capa 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 comprenderá, que por exposición a la
15 luz, la fotoconductividad en la estructura en capas se produce por transporte de carga a través del cuerpo de la capa fotoconductora, 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 ais-
20 lantes como las descritas en la ya mencionada patente norteamericana N° 3.121.006 de Middleton y otros, se produce la conductividad o transporte de cargas mediante altas cargas del pigmento fotoconductor de modo de permitir contacto partícula con partícula de las partículas fotoconductoras. En el caso de las partículas fotoconductoras dis-
25 persadas en una matriz fotoconductora, 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 fotoconductora como en las partículas de pigmento fotoconductor.

30 Aunque las mencionadas patentes norteamericanas se basan en mecanismos distintos de descarga a través de toda la capa fotoconduc-



5 tiva, adolecen en general de deficiencias comunes en el sentido de que las superficie fotoconductiva, durante el funcionamiento, se encuentra expuesta al ambiente circundante, y particularmente el caso de electros-
tografía cíclica, resulta susceptible a abrasión, ataque químico, ca-
lor y exposiciones múltiples a la luz, durante la ciclación. Estos efec-
tos se caracterizan por un gradual deterioro de las características e-
léctricas de la capa fotoconductiva, lo cual da por resultado la impre-
sión de defectos de superficie y rayaduras, áreas localizadas de con-
ductividad persistente que no alcanzan a retener una carga electrostá-
tica, y elevada descarga en la oscuridad.

10 Además de los problemas mencionados más arriba, estas capas fotoconductivas requieren que el fotoconductor constituya ya sea el 100% de la capa, como en el caso de la capa de selenio vítreo, o bien que contengan de preferencia una elevada proporción de material foto-
15 conductor en la configuración aglomerante. Los requisitos de que una capa fotoconductiva contenga la totalidad o una proporción importante de un material fotoconductor, restringen más todavía las característi-
cas físicas de la placa, tambor o correa finales, en el sentido de que las características físicas, tales como flexibilidad y adhesión del fo-
20 toconductor a un sustrato de soporte, quedan principalmente determina-
das por las propiedades físicas del fotoconductor, y no por el material de resina o matriz que de preferencia está presente en una cantidad pe-
queña.

25 Otra forma de capa fotosensible compuesta, que ha sido también considerada por la técnica anterior, incluye una capa de material foto-
conductor que está cubierta con una capa de material plástico relati-
vamente gruesa y aplicada como recubrimiento sobre un sustrato de so-
porte.

30 En la patente norteamericana N° 3.041.166 concedida a Bardeen, se describe una configuración de esta clase en la cual un material plás-



5 tico transparente está dispuesto sobre una capa de selenio vítreo que
está contenida sobre un substrato de soporte. Se describe el material
plástico como un material que tiene una extensión considerable para por-
tadores de cargas de la polaridad deseadas. Durante el funcionamiento,
se carga electrostáticamente con una determinada polaridad la superfi-
cie libre del material plástico transparente. Se expone entonces el dis-
positivo a radiación activadora que genera un par laguna-electrón en la
capa fotoconductiva. El electrón se mueve a través de la capa de mate-
rial plástico y neutraliza una carga positiva sobre la superficie libre
10 de la capa de material plástico, produciendo así una imagen electros-
tática. Sin embargo, en dicha patente norteamericana de Bardsen no des-
cribe ningún material plástico específico que actúe en esta manera, y
limita sus ejemplos a estructuras que utilizan de un material fotocon-
ductor para la capa superior.

15 En la patente francesa N° 1.577.855 concedida a Herrick y
otros, se describe un dispositivo fotosensible compuesto, para aplica-
ciones especiales, que es apto para exposición reflex mediante luz pola-
rizada. Una de las formas de realización utiliza una capa de partículas
fotoconductoras orgánicas dicróicas que están dispuestas de manera orien-
20 tadas sobre un substrato de soporte y una capa de polivinilcarbazol for-
mada sobre la capa orientada de material dicróico. Cuando se las carga
y expone a luz polarizada particularmente con respecto a la orientación
de la capa dicróica, la capa dicróica orientada y la capa de polivinil-
cabazol resultan ambas substancialmente transparentes a la luz de expo-
25 sición 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 foto-
conductor dicróico. En otra forma de realización, el fotoconductor di-
cróico está dispersado en una manera orientada a través de toda la ca-
30 pa de polivinilcarbazol.



24 FEB 1971

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, se comprenderá fácilmente que existen 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 electrostatógráficas debido a desgaste, ataque químico, y fatiga por la luz.

FINALIDAD DE LA INVENCION

Una de las finalidades de la presente invención es proveer una nueva placa electrofotográfica que tiene un miembro fotoreceptor que contiene fotoconductores y que permite evitar las desventajas mencionadas más 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 activo ya sea de electrones o de lagunas.

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

RESUMEN DE LA INVENCION

Se logra esta 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 carga fotogeneradas, y un



pigmento fotoinyector que tiene alta eficacia de fotogeneración de portadores de cargas 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 son sustancialmente transparentes la mayoría de los materiales de transporte activo. Además, estos pigmentos fotoinyectores son capaces de inyectar ya sea electrones o lagunas fotoexcitados, en los materiales de transporte activo apropiado, con una 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 absorbente en la región particular de longitudes de onda de uso electrostográfico que coincida con la región en la cual el fotoconductor es fotosensible.

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, son fotogenerados pares laguna-electrón en el pigmento fotosensible, y los electrones son entonces inyectados a través de una barrera de campo modulada hacia 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 electrostatográfico o electrofotográfico, utilizando un pigmento fotoinyector elegido de la clase de pigmentos indigoides juntamente con materiales de transporte electrostáticamente activos del tipo de transporte ya sea de electrones o de lagunas.

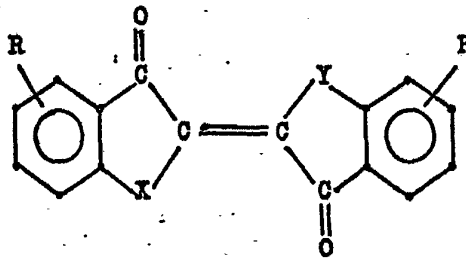
Se aplica el término indigoide a una serie de compuestos que tienen una estructura resultante de la oxidación de ácido indoxílico



o ácido ticindoxílico.

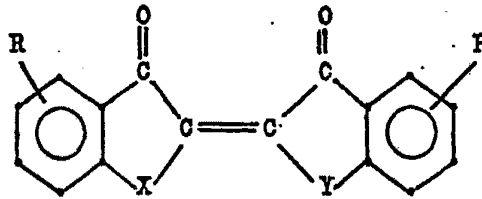
Se ha comprobado ahora que los indigoides, que son conocidos como pigmentos poseen características eficaces tanto de fotogeneración como de inyección con materiales de transporte activo. Se ha comprobado que los indigoides más útiles en sistemas de esta clase son los representados por las siguientes fórmulas estructurales:

10



Trans-Indigoides

15



Cis-Indigoides

20

La agrupación R puede ser cualquier sustituyente alquilo, arilo, amino, halógeno o hidrógeno; X e Y pueden ser NH, O, S, Se, ó Te, y pueden ser iguales o diferentes en la misma molécula.

25

Se puede sintetizar estos pigmentos indigoides apropiados para el uso en el procedimiento de la presente invención, mediante muchos métodos convencionales. Por ejemplo, los métodos descritos en Lubs, The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, p. 553-60, producen pigmentos útiles.

30

De las composiciones comprendidas dentro de la clase general de pigmentos indigoides, se prefiere los trans-indigoides que tienen grupos sustituyentes 4, 7 y 4', 7', y los trans-indigoides no sustit-



idos, y mezclas de los mismos, para el uso en un sistema de transporte activo debido a que se los sintetiza simple y económicamente, se encuentran en general comercialmente disponibles, son de color especialmente puro y son altamente fotosensibles. Entre ellos, los trans-indigoides no sustituidos, en los cuales X e Y son NH ó S han producido resultados óptimos. Se les ha denominado respectivamente trans-indigo y trans-tioindigo. Puesto que el matiz o tono de las composiciones, y sus respuestas espectrales y fotosensibles, varían levemente de acuerdo con el sustituyente utilizado, se puede obtener valores intermedios de estas variables mezclando varias de las diferentes composiciones. Cuando así sea conveniente se podrá utilizar cualquier otro pigmento indigoide, o mezclas de los mismos. Pigmentos indigoides típicos incluyen 2,3'-bisindolindigo, 3'-indol-2-tianafteindigo, 1'-acenaften-2-indolindigo, 1'-acenaften-2-tianafteindigo, y mezclas de los mismos. Para el uso en un fotoreceptor de transporte activo, el pigmento indigoide puede llevar agregadas otras composiciones para sensibilizar, reforzar, sinergizar o modificar en otra manera sus propiedades.

Se debe distinguir los pigmentos indigoides de la presente invención con respecto a otros materiales fotosensibles de la técnica anterior, en el sentido de que son eficaces en la fotogeneración e inyección, y tienen además excelente compatibilidad con la mayoría de los materiales de transporte activo de la laguna y electrones, de modo de permitir el uso de un campo aplicado relativamente débil en el correspondiente miembro fotoreceptor electrostatográfico para producir inyección y ganancia apropiadas. Los pigmentos indigoides de la presente invención tienen también fotosensibilidad y máxima fotorespuesta en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4800 a 6800 unidades Angstrom que es el área de uso electrostatográfico sobre la cual un material de transporte activo apropiado debe tener un



grado significativo de transparencia. En cambio muchos fotoconduc-
tores de la técnica anterior, aunque son fotosensibles en esta región
de longitudes de onda, no han demostrado ser suficientemente compati-
bles con materiales de transporte útiles electrónicamente activos y por
lo tanto resultan ineficaces con respecto a la inyección de carga fo-
togeneratedas en el material de transporte activo circundante o adyacen-
te. 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 los pigmentos fotoinyectores de
la presente invención con materiales de transporte en cantidades rela-
tivamente pequeñas, en un fotoreceptor electrostatográfico de estruc-
tura aglomerante o en capas.

Una aplicación típica de la presente invención consiste en
un sustrato de soporte tal como un conductor eléctrico que contiene
una capa fotoconductor recubierta con un material de transporte ac-
tivo por ejemplo, la capa fotoconductor puede comprender partículas
de 6,6'-dicloro-2,2'-bistiaftenindigo, obtenible bajo la denomina-
ción comercial Thiofast Red de Allied Chemical Co., cubierta con una
capa relativamente gruesa de un material aceptor de electrones tal co-
mo 2,4,7-trinitro-9-fluoronona (TNF), que es capaz de proveer inyec-
ción y transporte de electrones. La naturaleza distintiva del pigmen-
to, como así también compatibilidad con el material de transporte ac-
tivo, permite el uso de una capa relativamente delgada del pigmento
indigoide, sin ninguna pérdida de eficacia.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

Esta y otras finalidades de la presente invención, juntamen-
te con particularidades adicionales que contribuyen a la misma, re-
sultarán evidentes a través de la siguiente descripción de una cierta
forma de realización de la invención que se dará a conocer con referen-



cia al dibujo que se acompaña:

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

5 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 fotoconductivos de la presente invención.

10 DESCRIPCION DETALLADA DEL DIBUJO

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 sustrato o soporte mecánico. El sustrato puede comprender un metal que es latón, aluminio, oro, platino
15 acero o similares. Puede ser de cualquier espesor conveniente, puede ser rígido o flexible, puede afectar la forma de una hoja, lámina, cilindro o similar, y puede estar recubierta con una delgada capa de bloqueo. Puede comprender también otros materiales tales como papel, papel metalizado, hoja de material plástico recubiertas con un delgado
20 cubrimiento 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 tenga una superficie un poco conductiva, y que sea suficientemente fuerte para permitir una cierta magnitud de manipulación. Sin embargo, en
25 ciertos casos no es necesario que el soporte 11 sea conductivo incluso se le puede omitir por completo.

La referencia 12 indica una capa simple o unitaria fotoconductiva que incluye los pigmentos índigo y fotoinyectores de la presente invención. En particular, la capa simple comprende un pigmento
30 indigo elegido del grupo de trans-indigoides. Todos los pigmentos indi-



goides fotoinyectores mencionados más arriba tienen la propiedad de ser fotogeneradores e inyectores eficaces en materiales activos de transporte ya sea de lagunas o de electrones.

5 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 excesivo decremento en la oscuridad, mientras que los espesores inferiores a 0,05 micron resultan ineficaces para absorber la radiación incidente. Se prefiere una gama de aproximadamente 0,2 a 5 micrones, debido a que estos espesores aseguran máxima funcionalidad del fotoconductor con una cantidad mínima de dicha sustancia de pigmento y se evita los problemas mencionados más arriba con respecto a los espesores.

10 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 puede comprender pigmento fotoinyector dispersado en un material de matriz. El material de matriz puede ser cualquier sustancia orgánica apropiada que se utiliza para finalidades de esta clase, incluyendo materiales de matriz o aglomerantes inertes o uno de los materiales de transporte activo descritos en la solicitud de patente norteamericanas copendientes N° de serie , presentadas el . La concentración del material fotoconductor variará de acuerdo con el tipo de material aglomerante que se utiliza, y estará comprendida entre aproximadamente 5 y 99% en volúmen de la capa fotoconductiva total. Si se utiliza un material aglomerante electrónicamente inerte, en combinación con los pigmentos fotoinyectores, es necesaria una relación en volúmen



5 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 completamente fotoconductiva la capa 12. Son aplicables aquí las observaciones realizadas con respecto al espesor de la capa simple fotoconductiva de la figura 1; es decir, una gama de aproximadamente 0,05 a 20 micrones, prefiriéndose una gama de 0,12 a 5 micrones debido a las variaciones de concentración de pigmento en la capa aglomerante.

10 Debido a que los fotoreceptores de la presente invención eran 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 deben ser sustancialmente transparentes los materiales de transporte activo. Según se mencionó más arriba, los pigmentos indigoides fotoinyectores descrito en la presente invención tienen óptima respuesta en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4800 a 6800 unidades Angstrom, que es el área de uso electrostatógráfico del presente fotoreceptor de pigmento-transporte. En consecuencia, la exposición a una fuente de luz que tiene esta región de longitudes de onda de emisión, permite que el pigmento actúe con su máxima eficacia para absorber la totalidad de la radiación incidente y crear portadores de carga.

15 La referencia numérica 13 indica la capa de transporte activo dispuesta sobre la capa simple de pigmento fotoinyector 12. Según se hizo notar más arriba, el material de transporte activo puede ser ya sea de transporte de electrones o de lagunas, debido a la naturaleza distintiva y la eficacia de los pigmentos indigoides fotoinyectores de la presente invención. De acuerdo con lo mencionado más arriba, el material de transporte activo que se debe utilizar con los pigmentos indigoides de la presente invención deben ser sustancialmente transparentes en la región de longitudes de onda de fotorespuesta del pigmento, siendo esta región el área particular de uso electrostatógráfico

20

25

30

38859 124



co. Los pigmentos indigoides de la presente invención son fotosensibles en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4.800 a 6.800 unidades Angstroms. Los materiales de transporte activo descritos en las solicitudes de patente norteamericanas N° de series,

5 presentadas el , son particularmente útiles con pigmentos indigoides de la presente invención, Incluyen materiales de transporte tales como carbazol, N-etilcarbazol, N-isopropilcarbazol, N-fenilcarbazol, tetrafenilpireno, perileno, criseno, antraceno, tetrafeno, 2-fenil naftaleno, azapireno, fluoreno, fluorenona, 1-etilpireno, acetilpireno, 2,3-benzocriseno, 3,4-benzopireno, 1,4-bromopireno, fenilindol, 10 polivinilcarbazol, polivinilpireno, poliviniltetraceno, polivinilperileno y poliviniltetrafeno, Los materiales de transporte de electrones apropiados incluyen 2,4,7 - trinitro-9- fluorenona (TNF), 2,4,5,7-tetrinitrofluorenona, dinitroantraceno, dinitroacrideno, tetracianopireno, y 15 dinitroantraquinona.

Resultará evidente para los entendidos en esta materia que el uso de cualquier polímero que contenga el transporte apropiado de portadores de carga con fracción molecular aromática o heterocíclica, tal como carbazol, tetrafeno, pireno, 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, etc. 20 actuará como material de transporte activo. No se debe considerar que la presente invención restringe el tipo de polímero que se puede utilizar como material de transporte. Los poliésteres, polisiloxanos, poliamidas, poliuretanos y epóxidos, como así también los copolímeros en bloques, al azar o de injerto (que contiene la fracción molecular aromá 25 tiva) son ejemplos de los diversos tipos de polímeros que se pueden utilizar. Además, se puede emplear polímeros electrónicamente inactivos en los cuales la fracción molecular activa está dispersada a alta concentración.

El espesor de la capa de transporte activo no es crítico para 30 ra la función del miembro electrostatográfico. Sin embargo, el espesor

388591



de dicha capa de transporte activo quedará determinado por las necesidades prácticas, en lo que se refiere a las cantidades de carga electrostática que se necesita para inducir un campo aplicado que sea apropiado para producir inyección y transporte de electrones.

5 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. La relación entre el espesor de la capa de transporte activo y la capa fotoconductoras deberá mantenerse aproximadamente entre 2:1 y 200:1.

10 La transparencia substancial o significativa del material de transporte activo dentro del contexto de la presente invención, según ejemplo de la figura 1, significa que una cantidad suficiente de radiación, de una fuente, debe pasar a través de la capa de transporte activo 13 para que la capa fotoconductoras 12 deba actuar en su capacidad como fotogenerador e inyector de portadores de carga. 15 Más específicamente, está presente una transferencia significativa cuando una radiación comprendida en la región de longitudes de onda de aproximadamente 4.800 a 6.800 unidades Angstrom incide sobre la capa de pigmento de modo de causar la descarga de un fotoreceptor cargado de pigmento-transporte activo. 20

No se debe considerar que la presente invención restringe estrictamente la elección de materiales de transporte activo a los materiales que son transparentes en la región visible completa. Por ejemplo, cuando se utiliza la estructura en capas de la figura-1, con un sustrato transparente, se puede llevar a cabo la exposición en 25 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 30 las propiedades de inyección de los presentes fotoinyectores y queda

388591



5 incluida dentro del alcance de la presente invención. Otras aplicaciones en las cuales no se requiere transparencia completa para el material activo, incluye en el registro selectivo de radiación de banda estrecha como en la emitida por láser, reconocimiento de diseños espectrales, duplicación de formas codificada en colores, y posiblemente electrostatografía en colores.

10 Aunque la capa de transporte activo 13 de la figura 1 puede consistir exclusivamente en material de transportes de cargas para los fines de la presente invención la capa puede 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. En general debe haber una relación en volumen de por lo menos 15 25% de material de transporte activo con respecto al material aglomerante electrónicamente inerte para obtener el contacto o proximidad deseadas partícula con partícula. Materiales aglomerantes de resina típicos, para la puesta en práctica de la presente invención, son el 20 poliestireno; resinas de silicona tales como DC-801, DC-804, y DC-996, todas obtenibles de Dow Corning Corporation, Lexan que es 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 ácidos acrílico y α -acrílico que son ambos obtenibles de Rohm And Haas Company y Lucite 44, Lucite 45 25 y Lucite 46 que son metacrilatos de butilo polimerizados obtenibles de E.I. du Pont de Nemours & Company; goma clorada tal como Parlen obtenible de Hercules Powder Company; polímeros y copolímeros de vinilo tales como cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, etc. incluyendo 30 Vinylite VYHH y VMCH obtenibles de Bakelite Corporation, ésteres y éte

388591

24



res de celulosa tales como etil celulosa, nitrocelulosa, etc; resinas alquílicas tales como Glyptal 2469 producida por General Electric Company; etc. Además, se puede utilizar mezclas de las resinas entre sí y con plastificantes de modo de mejorar la adhesión, flexibilidad, bloqueo, etc. de los recubrimientos. Por ejemplo, se puede agragar Rezyl 869 (un alquido de aceite de linaza-glicerol obtenibles de American Cyanamid Company) a goma clorada para mejorar su adhesión, 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, fostafos, adipatos, etc. tales como fosfato de tricresilo, 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 fotoconductoras 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 de la capa aglomerante de modo de asegurar que el coeficiente de absorción de luz es suficiente para obtener una generación apreciable de portadores.

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

388591



El tamaño de las partículas fotosensibles no es particularmente crítico en la estructura aglomerante, aunque se obtiene resultados particularmente satisfactorios en una gama de tamaño de aproximadamente 0,01 a 1,0 micron.

5 Aunque la configuración en capas que se ilustra en la figura 1 difiere estructuralmente del fotoreceptor aglomerante de la figura 2, la relación funcional entre material fotosensible y 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, que se dió más arriba con relación a la naturaleza de los materiales y las interacciones mutuas, será aplicable aquí con la excepción de que, debido a la proximidad de las partículas fotosensibles con respecto a la superficie del fotoreceptor, 10 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. Por lo tanto, si se utiliza material de transporte de electrones como aglomerante, se carga de preferencia negativamente la placa mientras se prefiere carga positiva en el caso de un material 15 para transporte de lagunas. Además, es necesaria aquí la condición de sustancial transparencia del material de transporte activo para asegurar máxima funcionalidad de la estructura aglomerante. 20

Otra variante de la estructura de las figuras 1 y 2 consiste en el uso de una capa de bloqueo en la interfaz sustrato-fotoreceptor. Una capa de bloqueo de esta clase sirve primeramente para reducir 25 la pérdida de potencial en ausencia de radiación activadora, conociéndose esta pérdida en la técnica como "decremento en la oscuridad". Además, la capa de bloqueo facilita mantener un campo eléctrico a través del fotoreceptor después de la etapa de carga, se puede utilizar cualquier material de bloqueo apropiado en espesores de aproximadamen- 30



te 0,1 a 1 micrón. Los materiales típicos incluyen nylon, epóxido, óxi-
do de aluminio y resinas aislantes de diversos tipos e incluyendo po-
liestireno, polímeros y copolímeros de butadieno, polímeros acrílicos
y metacrílicos, resinas de vinilo, resinas de alquilo, y resina de ba-
se de celulosa.

5

La referencia numérica 13 en las figuras 1 y 2 indica el ma-
terial de transporte de cargas activo que actúa ya sea como capa supe-
rior o como aglomerante para el material de pigmento fotoinyector 12.
Según se mencionó más arriba, el material de transporte de carga es ca-
paz de proveer inyección de carga desde las partículas de pigmento o
capa, y transportar dichas cargas fotogeneradas bajo la influencia de
un campo aplicado. Para que actúen en la manera delineada más arriba,
el material de transporte activo deberá ser sustancialmente transpa-
rente o no absorbente para la región particular de longitudes de onda
de fotosensibilidad del pigmento. Con respecto a los pigmentos indi-
goides de la presente invención el material de transporte de cargas de-
berá sustancialmente no absorbente en la parte visible del espectro
electromagnético, que se extiende aproximadamente entre 4800 y 6800 u-
nidades Angstrom. debido a que los pigmentos fotoinyectores electrosta-
tográficamente útiles tienen máxima fotorespuesta a las longitudes de
onda en esta región.

10

15

20

El material de transporte activo que se utiliza juntamente
con los pigmentos fotoconductivos en la presente invención es un ma-
terial que es un aislador hasta el punto de que una carga electrostá-
tica aplicada al material de transporte de cargas no es conducida en
ausencia de iluminación con una rapidez que impida la formación y re-
tención de una imagen latente electrostática sobre el mismo. En gene-
ral, esto significa que la resistividad específica del material de
transporte activo deberá ser por lo menos 10^{10} Ω /cm, y de preferen-

25

30

388591



5 cia será superior en varios órdenes. Sin embargo para resultados óptimos se prefiere que la resistividad específica del material de matriz activo sea tal que la resistividad total del fotoreceptor, en ausencia de iluminación activadora o inyección de cargas desde los pigmentos fotoconductorivos, sea aproximadamente 10^{12} Ω /cm.

En resumen, resulta evidente que la porción fotoaislante de los miembros electrostáticos latentes de la presente invención representados en la figura 1 y 2, está dividida dos componentes funcionales:

10 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

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

20 Se ilustra esto más gráficamente mediante un mecanismo simplificado en la figura 3, en que 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 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 a través de la interfaz en la capa de transporte activo. 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

25

30

388591



24 FEB 1957

carga positiva previamente depositada mediante la carga del tipo corona. Puesto que solamente electrones fotogenerados pueden moverse en la capa de transporte activo aceptor de electrones aquí ilustrada, solo pueden resultar cambios grandes de potencial de superficie cuando el

5 campo eléctrico en la estructura en capas es tal que mueve los electrones fotogenerados desde la capa fotoconductor hacia la superficie cargada. En consecuencia, es necesario que, en una configuración en capas como la ilustrada en la figura 1, se cargue positivamente un fotoreceptor de material de transporte activo de electrones y se cargue negati-

10 vamente un fotoreceptor de material de transporte de lagunas. Según se hizo notar más arriba, lo contrario es aplicable cuando el sistema es una capa aglomerante como la ilustrada en la figura 2.

15 DESCRIPCION DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

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

EJEMPLO I

20 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 sustrato de aluminio recubierto con nylon de 0,2 u mientras se evapora sobre el mismo, bajo presión reducida, una capa de un espesor de 0,8 micrón de Thiofast Red (6,6'-dicloro-2,2'-bistianafteníndigo) producido por

25 Allied Chemical Company.

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

30 3) Se forma entonces una capa de PVK de 7 micrones aplicando

388591



la solución de existencia de PVK a la capa de pigmento Thiofast Red utilizando un Gardner Laboratories Bird Applicator. Finalmente se seca el fotoreceptor resultante con aire a 110°C durante 2 a 24 hrs.

EJEMPLO II

5 Mediante los métodos utilizados en el ejemplo I se produce un sustrato de aluminio en capas de pigmento adicional. Se evapora entonces bajo presión reducida una capa de 8 micrones del material de transporte de electrones 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF) sobre la capa de Thiofast Red.

10 Se ensaya eléctricamente mediante la siguiente técnica las dos placas hechas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. Se carga la muestra en capas de PVK mediante carga negativa del tipo corona hasta un potencial de aproximadamente 500 y mientras se carga la muestra de TNF mediante carga positiva de tipo corona hasta un potencial de aproximadamente 500
15 v. Se expone entonces cada una de las muestras a una luz de descarga monocromática que corresponde al área de longitudes de onda en que el Thiofast Red tiene su máxima fotorespuesta. Puesto que el Thiofast Red tiene máxima fotorespuesta, λ_{max} , en la región visible del espectro electromagnético de aproximadamente 4800 a 6800 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, que tiene su cresta de transmitancia en aproximadamente 5500 unidades Angstrom. Se realiza mediciones adicionales con otros filtros que tienen crestas de transmisión aproximadamente espaciadas uniformemente a
20 través de toda la región desde 4800 a 6800 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 espira del tipo c.c. que conecta a un electrómetro Keithley 610B para medir las tensiones en función del tiempo, dando por resultado el
25 trazado de la fotorespuesta en función del campo. De acuerdo con estos
30

388591



experimentos, se obtiene la ganancia máxima (G) el campo de umbral E_{t_0} , es decir el campo da lugar a la mínima descarga detectable. Además se puede calcular la ganancia (G) en base al régimen de descarga inicial.

5 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 electrostátográfica inicial (G) en función del campo aplicado. Se calcula la ganancia electrostátográfica en base al régimen de des-

10 carga inicial:

$$G = \frac{(dV/dT)_{t=0}}{(eI_0/\epsilon)}$$

15 donde I es el flujo de fotones incidentes, t es el espesor de la capa, ϵ es la permitividad eléctrica, y e es la carga electrónica. Se observaría una ganancia electrostátográfica igual a la unidad, en el caso de que se excitara y moviera a través de la capa un portador de carga por cada fotón incidente.

20 Según se puede ver de acuerdo con los resultados delineados en la Tabla I las dos placas manifiestan una buena ganancia máxima electrostátográfica que es mayor que el 10%. Además, ambas placas requieren campos de umbral relativamente bajos de aproximadamente 8V/ μ para la estructura en capas de PVK y 14 V/ μ para la estructura en capas de TNF, indicando ambas que los pigmentos fotoinyectores de la presente invención son capaces de actuar bajo las condiciones operativas de la mayoría de las máquinas electrostátográficas. Además, los elevados regímenes de descarga confirman lo que se mencionó más arriba con relación a las propiedades eficaces de inyección de cargas fotogeneradas de los pigmentos indigoides. La disipación de las superficies cargadas ilustra gráficamente la eficacia de la inyección de portadores de cargas en las

25

30 capas de transporte activo de cada placa.

388591

24 FEB 1951



TABLA I

	λ_{max}	G_{max}	E_t	$(dV/dT)_{T=0}$	
				Pos.	Neg.
Estructura Thiofasta Red PVK	556	0,12	8,0		521
Estructura Thiofast Red TNF	556	0,13	14	860	

5

10

Se ha descrito la presente invención con referencia a ciertas formas de realización que han presentado para ilustrar la invención. Sin embargo, se comprenderá 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 reivindicaciones que se acompaña.

15

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

20

25

30



1971

1 1. Un método para la formación de imagen, que comprende : a)
proveer una placa electr_ofotográfica que tiene un fotorreceptor
que comprende un material fotoconductor y un material de transporte
5 activo, siendo dicho material fotoconductor un pigmento fotoinyector
que se elige de la clase de los pigmentos indigoides, y siendo dicho
material de transporte activo un medio de transporte de carga que es
sustancialmente no absorbente en la región de longitud de ondas de
aproximadamente 4.800 a 6.800 unidades Angstrom, (b) cargar unifor-
10 memente dicha placa, y (c) exponer dicha placa a una fuente de radia-
ción comprendida en la región de longitudes de onda de aproximadamen-
te 4.800 a 6.800 unidades Angstrom, formándose así una imagen elec-
trostática sobre la superficie de dicha placa.

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

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en que el
sustrato es sustancialmente transparente y se lleva a cabo la expo-
sición a través de dicho sustrato.

20 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de
recaer la patente de invención que se solicita: UN METODO PARA LA
FORMACION DE IMAGEN.

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

Madrid, 24 de febrero de 1971

BERNARDO UNGRIA

P. P.

25

30

POOR
QUALITY

388591



1971

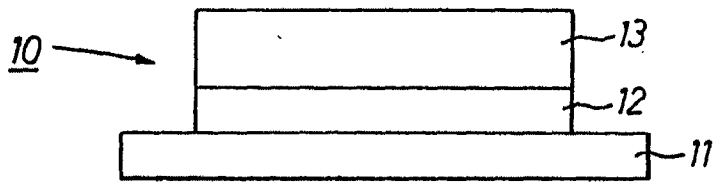


FIG. 1

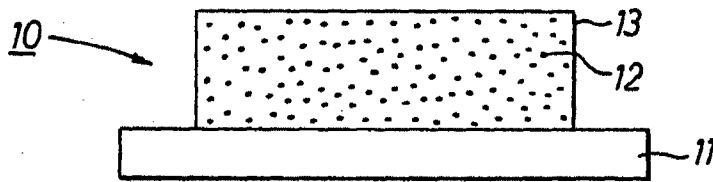


FIG. 2

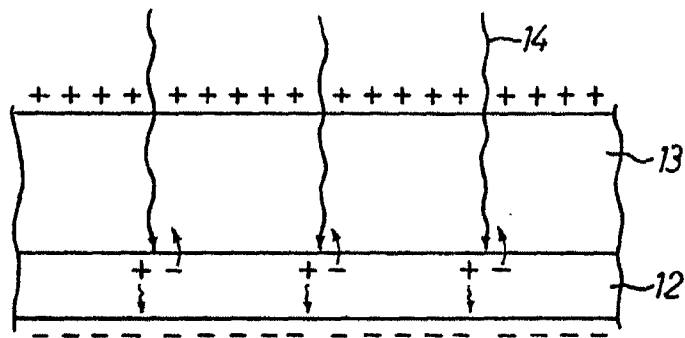


FIG. 3

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