



417020

F.C.-26-M-75

Int. Cl. G03G
---------------

417.020

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: XEROX CORPORATION

Residencia: XEROX SQUARE.- ROCHESTER.-N.Y.

14644 ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: " UN METODO DE FORMACION DE IMAGEN "

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense  
nº 274.141 del 24-7-72

417020

- 2 -

170



#### EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Se describe una placa electrofotográfica ambipolar de características cíclicas y de descarga mejoradas, provista de una capa de aglutinante fotosensible que comprende partículas de sulfoselenuro de cadmio,  $(Cd S_x Se_y)$  dispersadas en un material aglutinante de matriz, activo, ambipolar, en una cantidad de entre 5 aproximadamente 10 y 15 % en peso de dicho aglutinante. El sulfoselenuro de cadmio tiene una relación estequiométrica de azufre respecto a selenio en la que  $x$  está entre aproximadamente 0,1 y 0,6 10 y  $y$  se halla aproximadamente entre 0,9 y 0,4, para proporcionar un pigmento de respuesta pancromática, y el material aglomerante matriz activo y ambipolar comprende una mezcla de entre aproximadamente 6 y 14 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinil- 15 carbazol, para soportar la inyección y el transporte de huecos o lagunas y electrones de las partículas fotosensibles dispersadas a través del aglutinante de matriz activo, al producirse la exposición en forma de imagen a una radiación, sin sustancial generación de portadores de carga.

#### ANTECEDENTES Y PLAN GENERAL DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a un material aislante fotoconductor y ambipolar mejorado que, cuando se emplea como capa fotoconductora para una placa xerográfica impresionada, muestra características xerográficas superiores.

En el procedimiento de la xerografía, por ejemplo, según 25 descrito en la Patente Carlson 2.297.691, se da a una placa xerográfica que comprende una capa de material aislante fotoconductor sobre una base conductora, una carga eléctrica uniforme sobre su superficie y se expone a continuación a un grafismo o diseño de imagen de luces y sombras, del objeto correspondiente, el original que se trata de 30 reproducir, de ordinario mediante técnicas de proyección usuales.

1417020

179



5 Esta exposición descarga las zonas de la placa de acuerdo con la intensidad de la radiación que las alcanza y, por consiguiente, crea una imagen latente electrostática sobre o dentro de la capa fotoconductoras correspondiente al grafismo de luz y sombra de la imagen. El revelado de la imagen latente se efectúa por medio de un material finamente dividido, cargado electrostáticamente, tal como un polvo electrosκόpico, denominado "toner" o polvo impresor, que se pone en contacto superficial con la capa fotoconductoras y se mantiene allí electrostáticamente formando un grafismo correspondiente a la imagen electrostática latente. La imagen revelada en polvo impresor puede fijarse o hacerse permanente sobre la propia placa xerográfica. Asimismo, si se desea aplicar la imagen xerográfica revelada a papel, metal, chapa, película de plástico u otro material de transferencia, podrá transferirse la imagen revelada de la placa xerográfica a tal superficie de soporte, a la que podrá fijarse por cualquier medio conveniente.

10 Aun cuando se han indicado muchos materiales fotoconductores aislantes como útiles en el proceso de la xerografía, el selenio en su modalidad amorfa se ha mostrado hasta ahora como el material preferido para ser utilizado en un equipo xerográfico comercial debido a su capacidad de impresión de imagen de calidad extremadamente alta, respuesta a la luz relativamente elevada, capacidad para recibir y retener superficies de carga a potenciales diferentes, y por su capacidad para ser empleado a altas velocidades de ciclo para la reproducción de las imágenes.

25 Si bien el selenio amorfo es con mucho el material aislante fotoconductor más extensamente utilizado en máquinas xerográficas usadas comercialmente que emplean placas xerográficas reutilizables, tiene el selenio amorfo ciertas características que han impulsado a los técnicos del ramo a buscar otros materiales

417020

- 4 -



NOV. 1970

que lo sustituyan. Por ejemplo, el selenio amorfo sólo es sensible a la radiación de longitudes de onda menores de unos 580 nanómetros. Además, las placas xerográficas hechas en selenio amorfo son caras de fabricar, ya que el propio selenio resulta caro y ha de aplicarse a un substrato de soporte mediante evaporación al vacío bajo condiciones de temperatura y otras muy reguladas, por ejemplo según se indica en la Patente Keck nº 2.739.079. Además, las capas de selenio amorfo son sólo metaestables por recristalizar en formas cristalizadas inoperantes, a temperaturas sólo ligeramente superiores a las que reinan en las máquinas de copia xerográfica. Por otra parte, la superficie de una capa fotoconductor de selenio amorfo es relativamente blanda y fácilmente sujeta a abrasión, lo que da como resultado el deterioro de la superficie de la placa, y, por consiguiente, de la calidad de la imagen.

Además de todo ello, los fotoconductores de selenio amorfo, si bien producen copia lineal y otros originales de contraste en una forma excelente, presentan un margen dinámico relativamente corto de aproximadamente 0,6 unidades de densidad cuando se usan en combinación con procedimientos de revelado xerográfico ordinarios. por ejemplo revelado en cascada. La amplitud dinámica de una placa xerográfica particular y de un sistema de revelado según es aquí utilizada, significa aquella amplitud o margen de las densidades de la imagen original que producirá un cambio visible en la densidad de la reproducción producida por la placa, siendo densidad =  $D = \log 1/R$ , donde R es igual a la razón de la luz reflejada respecto a la luz incidente. Por ejemplo, en una superficie muy densa de un original o reproducción donde sólo es reflejado al ojo del observador una décima parte de la luz incidente, R es igual a 1/10 y el log de 1/R, es decir, la densidad, naturalmente, será de 1. Una densidad de 1,3 tiene lugar cuando aproxima-



417020

5 damente se refleja hacia el observador  $1/20$  de la luz incidente. Prácticamente, las densidades de reflexión entre aproximadamente 1,2 y 1,5 o superiores aparecen al ojo humano como un negro muy denso. Así, puesto que generalmente se piensa que un sistema de impresión de imagen dado ha de poseer una amplitud dinámica de aproximadamente 1,2 o 1,5 o más para producir una reproducción tónica de calidad, con una latitud total de contraste razonable, puede verse que la xerografía con placa de selenio amorfo tiene serias limitaciones a este respecto.

10 Se ha comprobado asimismo que los fotoconductores de selenio amorfo se impresionan de preferencia con carga positiva, debido a que tales fotoconductores tienen una amplitud mayor de transporte de carga para los huecos y una amplitud de transporte de carga menor para los electrones. En consecuencia, según se ha  
15 indicado, los fotoconductores de la presente invención pueden cargarse a cualquier polaridad, positiva o negativa, y seguir siendo útiles en xerografía. Esta característica deseable se denomina ambipolaridad.

20 Las placas xerográficas de aglutinante orgánico eléctricamente aislantes, que contienen óxido de zinc y otros pigmentos, aunque relativamente económicas, no se consideran por lo general como prácticamente reutilizables. Además, es necesario utilizar tan alto porcentaje de pigmento para lograr una sensibilidad adecuada que es difícil en las placas de óxido de zinc conseguir superficies lisas que permitan una eficaz transferencia de  
25 polvo impresor y una eficaz limpieza antes de un nuevo empleo, como se requiere en la xerografía reutilizable. Por ejemplo, en una capa ordinaria de aglutinante de óxido de zinc, el pigmento de óxido de zinc puede comprender aproximadamente la mitad (aproximadamente  
30 un 50 %) de la capa en volumen, consistiendo la otra mitad en una



1417020

resina eléctricamente aislante. Este volumen relativamente alto de pigmento es necesario para asegurar que se forman una serie de cadenas ininterrumpidas de partículas de pigmento en todo el grueso de la capa aglutinante para transportar los portadores de carga.

5 Es también igualmente importante, por lo menos, que las características de descarga fotoconductoras cambien con el ciclo, y que las placas muestren grafismos de conductividad residuales de anteriores imágenes, así como niveles de aceptación de carga reducidos. Otro inconveniente en la utilización de las placas del tipo

10 óxido de zinc reside en el hecho de que generalmente pueden ser sensibilizadas sólo por corona negativa y no por corona positiva, debido a que con este tipo de placa, la conductibilidad en sombra de las cargas positivas es inaceptable.

Así, aunque algunos aislantes fotoconductores actúan bien en xerografía, existe la continua necesidad de mejores materiales aislantes fotoconductores para su uso en la fabricación de placas xerográficas utilizables en xerografía. En particular, sería sumamente deseable el aportar una placa xerográfica de tipo aglutinante orgánico, que pueda sensibilizarse con cualquier polaridad

15 de carga, que sea reutilizable, que tenga una respuesta espectral relativamente amplia, con una mayor amplitud dinámica y que sea relativamente fácil y barata de fabricar.

En la solicitud de patente de EE.UU. nº 94.072, depositada el 1º de diciembre de 1970, se ha descrito un elemento fotoconductor para aplicaciones xerográficas, que comprende una mezcla de por lo menos dos pigmentos fotoconductores capaz de generar e

20 inyectar huecos o lagunas y electrones dispersados en una matriz activa, un material aglutinante de transporte de carga, capaz de transportar huecos o electrones en respuesta a la radiación en forma

30 de imagen. El material aglutinante de matriz activa allí descrito



417020

comprende en líneas muy generales una mezcla de aproximadamente 5 a 15 %, de preferencia aproximadamente un 10 %, en peso, de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinil carbazol; también en líneas muy generales, diremos que la proporción de adición de la mezcla de pigmento o contenido total de pigmento es de entre aproximadamente 2 y 10 partes de pigmento por 100 partes de aglutinante, en volumen. En una forma de ejecución preferida, uno de los pigmentos utilizados en la capa de aglutinante, además del selenio y de la ftalocianina es sulfoselenuro de cadmio (Cd-S-Se) en una proporción de peso de 1/2 a 5 partes por 100 partes de material aglutinante. Las placas producidas con los materiales fotoconductores únicos que quedan descritos tienen superiores características eléctricas y de impresión de imagen, son operativamente capaces de ser manipulados con carga positiva o negativa y ello al tiempo que muestran propiedades superiores de reciclado y otros aspectos funcionales de la xerografía.

La presente invención es una mejora sobre el material fotoconductor único arriba descrito y presenta características xerográficas mejores, incluyendo alta velocidad, alta reciclabilidad y alta respuesta pancromática. La presente invención comprende un material fotoconductor que utiliza estos componentes dentro de bien definidos límites críticos para dar las características funcionales mejoradas arriba indicadas.

Es, por consiguiente, objeto de esta invención el aportar un nuevo material fotoconductor aislante y procedimientos para hacerlo y utilizarlo.

Otro objeto de esta invención es el de aportar una placa xerográfica en la que el fotoconductor emplea un porcentaje pequeño pero óptimo de un material de pigmento en un aglutinante eléctricamente aislante.

Otro objeto más de esta invención es el de aportar una

1417020



placa xerográfica que puede formularse a partir de sistemas de aglutinante flexible, adecuada, por ejemplo, para ser utilizada en configuraciones de placa xerográfica del tipo banda sin fin.

5 Otro objeto más de esta invención es el de aportar un fotoconductor aglutinante aislante con pigmento que es ambipolar y que puede utilizarse para reproducir imágenes positivas a partir de originales positivos o negativos sin cambiar el revelador, la magnitud del voltaje del corotróon, ni la exposición.

10 Otro objeto más de esta invención es el de aportar un fotoconductor aglutinante aislante con pigmento que es reciclable, tiene superior velocidad y muestra una respuesta pancromática en el proceso de la xerografía.

15 Es también un objeto de esta invención el aportar un fotoconductor aglutinante y aislante, con pigmento, que posea una gran amplitud dinámica que permite su uso en la producción de imagen de tonalidad continua.

20 Otro objeto más de esta invención es el de aportar un fotoconductor aglutinante y aislante, con pigmento, que es relativamente fácil y económico de hacer, que no muestra coerciones geométricas en su fabricación y que tiene propiedades mecánicas superiores.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

25 De acuerdo con el presente invento, se aporta un nuevo material fotoconductor que comprende amplitudes críticamente definidas de componentes para brindar características funcionales mejores para la xerografía. Los componentes del nuevo material fotoconductor comprenden un material aglutinante de matriz activa, ambipolar, capaz de soportar la inyección de lagunas o electrones y de transportar los mismos bajo una amplia gama de condiciones  
30 operativas, consistente en una mezcla de entre aproximadamente 6 a

417020



14 % en peso, de preferencia 8 a 12 % en peso, de 2,4,7 trinitro-  
9-fluorenona en polivinilcarbazol, y sulfoselenuro de cadmio (Cd  
S<sub>x</sub> Se<sub>y</sub>) dispersado uniformemente en una cantidad de entre aproximada-  
mente 10 a 15 % en peso de dicho aglutinante, poseyendo el sulfo-  
5 selenuro de cadmio una relación estequiométrica de azufre a selenio  
en la que x está entre aproximadamente 0,1 a 0,6 y y está entre 0,9  
y 0,4.

Las citadas amplitudes o márgenes críticos arriba de-  
finidos de componentes cooperan para producir un material fotocon-  
ductor ambipolar y una placa de tales características, de respuesta  
10 pancromática más rápida, y que es reciclable sin un diseño de ima-  
gen residual o fatiga a la sensibilidad importante. El anterior  
efecto puede también caracterizar una imagen falsa o secundaria,  
o retención de una imagen latente residual o imagen falsa, que co-  
15 rresponda a las anteriores exposiciones de la placa y es un proble-  
ma particular con extenso reciclado de un material fotoconductor.  
La presente invención está libre de imágenes falsas o secundarias  
con cualquier polaridad de carga y muestra una amplitud grande de  
operación, para formación de imágenes lineares o de tonalidad con-  
20 tinua.

Las placas xerográficas hechas con el material foto-  
conductor perfeccionado que aquí se explica se fabrican con facili-  
dad debido a su número mínimo de componentes, la necesidad de una  
sola capa de material fotoconductor sin capacidad de evaporación al  
25 vacío, y también porque la capa fotoconductor sólo requiere un  
porcentaje relativamente bajo de carga de pigmento con distribución  
desordenada, en lugar de regulaciones geométricas precisas o es-  
trictas de la carga de partículas de pigmentación. La eficacia de  
la placa fotoconductor que permite una carga más baja de pigmento  
30 fotoconductor está, naturalmente, relacionada con la capacidad del



417020

5 material aglutinante para transportar de un modo eficaz y efectivo ya sean las lagunas o huecos electrónicos, ya los electrones, sin pérdida de fluidez, durante la exposición a la imagen, y sin una funcionalidad importante como material fotoconductor intrínseco, debido a una absorción relativamente pequeña de luz visible, lo que contribuye poco a la fotogeneración de portadores.

BREVE DESCRIPCION DE LOS PLANOS

La figura 1 representa el nuevo elemento fotosensible de la presente invención y su estructura.

10 La figura 2 representa las características de descarga fotoinducida o velocidad del elemento fotosensible de la presente invención como función del porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en el aglutinante de matriz activa.

15 La figura 3 representa la aceptación de carga inicial del elemento fotosensible de la presente invención como función del porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en el material aglutinante de matriz activa.

20 Las figuras 4(a) (b) y 6(a) (b) representan las propiedades de ciclado del elemento fotosensible de la presente invención en función del porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en el material aglutinante.

25 La figura 7 representa las propiedades de aceptación de carga del elemento fotosensible de la presente invención en función del porcentaje de sulfoselenuro de cadmio en el material aglutinante y en comparación con elementos fotosensibles similares de la industria anterior.

30 La figura 8 representa la velocidad o características de descarga del elemento fotosensible del presente invento en función del sulfoselenuro de cadmio en el material aglutinante, y en comparación con elementos fotosensibles similares de la industria an-

417020

- 11 -



terior.

5 Las figuras 9(a) (b), 10(a) (b) y 11(a) (b) muestran las propiedades de ciclado del elemento fotosensible de la presente invención en función del sulfoselenuro de cadmio en el material aglutinante y en comparación con elementos fotosensibles similares de la industria anterior.

La figura 12 ilustra gráficamente la amplitud dinámica del elemento fotosensible del presente invento, en comparación con el selenio.

10 DESCRIPCION DE LAS FORMAS DE EJECUCION PREFERIDAS

15 Con referencia a continuación a la figura 1, diremos que se ha representado en ella una placa xerográfica 5 que comprende una capa del nuevo material fotoconductor de la presente invención 6 sobrepuesta a la capa conductora de la electricidad 7. En la práctica corriente de la xerografía, la capa eléctricamente  
20 conductora 7 es puesta a tierra durante una fase de carga, para facilitar la aplicación de una capa sensiblemente uniforme de carga sobre la capa de material 6. Puede realizarse la carga de la placa 5 de diversas maneras, por ejemplo frotando la capa 6 con una es-  
25 cobilla o cepillo blando o una piel de pelo, o, de preferencia, mediante técnica de carga en corona, según descrito en las patentes de EE.UU. 2.836.725 y 2.777.957. Tras cargar mediante una técnica de carga en corona o por el método que se elija, se expone la placa a un grafismo de radiación activadora en configuración de imagen para descargar selectivamente la carga aplicada de las zonas de la  
30 placa incidida por la radiación activadora, en relación con las zonas no incididas por la radiación activadora, y se forma por ende una imagen electrostática latente sobre la capa 6.

A continuación, se hace visible la imagen latente, es decir, se revela, mediante contacto de la imagen latente con el

417020



polvo impresor, generalmente cargado electrostáticamente con una polaridad opuesta a la polaridad de la imagen electrostática latente, haciendo que el material se sostenga encima, siguiendo el diseño o grafismo correspondiente a la imagen latente.

5                   Puede utilizarse cualquier sistema apropiado de revelado para revelar imágenes latentes sobre las placas de esta invención y existen muchos sistemas de esta clase en la industria. Por ejemplo, el sistema de revelado en cascada ha sido objeto de una extensa aceptación comercial y generalmente consiste en hacer  
10                   fluir gravitacionalmente material revelador consistente en dos materiales componentes del tipo indicado en Walkup et al, patente 2.638.416, sobre la placa xerográfica que lleva la imagen latente. Los dos componentes consisten en un polvo impresor y en un material granular denominado "portador" o "vehículo" y que al mezclarse adquie  
15                   ren cargas triboeléctricas de polaridades opuestas. En el revelado, el componente polvo impresor, usualmente cargado con polaridad opuesta a la de la imagen latente, es depositado sobre la imagen electrostática latente, para hacer esta imagen visible.

                  Entre los sistemas típicos de revelado tenemos, por  
20                   ejemplo, los procedimientos expuestos en las patentes Carlson 2.221.776, 2.551.582, 2.690.394, 2.761.416, 2.928.575; patentes Gundlach 3.068.115 y 3.084.043, patente Mayo 2.895.847, y otras.

                  La imagen en polvo puede transferirse a continuación a  
25                   otra superficie de soporte a la que se puede fijar por medio de vapores disolventes, calor u otro procedimiento adecuado que haga a la imagen permanente, o puede fijarse la imagen en polvo directamente a la placa xerográfica ya sea como resultado del revelado, ya en fase separada, a continuación.

                  La capa 7 puede ser cualquier material adecuado conductor de la electricidad, por ejemplo la mayor parte de los metales, y  
30

1417020

- 13 -



5 la presente invención no está limitada a este respecto. El aluminio se ha empleado comercialmente de modo extenso en un elemento de soporte eléctricamente conductor, para la preparación de placas xerográficas. No obstante, otros materiales apropiados a tal fin son el níquel, el acero, el latón, el vidrio revestido de óxido de estaño metalizado, los plásticos, las resinas plásticas semicon-

10 La configuración rígida o flexible de la placa tal como aparece en la figura 1 es sólo para fines ilustrativos, y puede variar extensamente la configuración de la placa, que podrá presentar, por ejemplo, la forma de un tambor rígido o flexible o la forma de una banda flexible sin fin, en curva de tipo tira "moebius" o cualquier otra forma conveniente.

15 Con particular referencia a la capa 6 y específicamente a los materiales que comprenden esta capa, diremos que el presente invento comprende una combinación mejorada de los componentes indicados dentro de márgenes críticamente definidos para producir propiedades inesperadas y sorprendentes. Los componentes incluyen un material aglutinante de matriz activa capaz de transportar tanto portadores de carga positiva como de carga negativa en respuesta a a la radiación actínica en configuración de imagen, consistente en una mezcla de entre aproximadamente 6 y 14 % en peso, preferentemente de 8 a 12 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinilcarbazol y un pigmento fotoconductor de sulfoselenuro de cadmio  
20  
25  $(Cd S_x Se_y)$  finamente dividido, uniformemente dispersado en dicha matriz activa en una cantidad de entre aproximadamente 10 y 15 % en peso, siendo capaz el material fotoconductor de generar e inyectar lagunas y electrones en la citada matriz activa constitutiva del aglutinante, y que posee una relación estequiométrica de azufre/selenio en la que  $x$  se halla entre aproximadamente 0,1 y 0,6 y  $y$  se  
30

417020



halla entre aproximadamente 0,9 y 0,4.

5 El uso de un aglutinante que es capaz de transportar  
ambos tipos de portadores de carga da como resultado una placa  
altamente reciclable, a cualquier polaridad, produciéndose así  
una placa de una gran amplitud operativa. Entre los componentes  
que comprenden el aglutinante de matriz activa ambipolar del presente  
invento, se encuentra una mezcla críticamente definida de entre  
aproximadamente 6 a 14 %, de preferencia 8 a 12 % en peso de  
10 2,4,7 trinitro-9-fluorenona que proporciona el transporte de elec-  
trones, en polivinilcarbazol que, por su parte, transporta las la-  
gunas. Es este porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona (TNF) el  
que produce una matriz activa de óptima ambipolaridad sin que ello  
afecte a la velocidad ni a la reciclabilidad. Dentro de esta ampli-  
tud inicialmente definida de TNF, la matriz opera en el sentido de  
15 transportar con la máxima eficacia cualquier polaridad de carga,  
y sin que haya una generación de carga importante cuando se expone  
a una gran amplitud de radiación actínica. Además, dentro de estos  
límites de concentración de TNF, la matriz ambipolar coopera con  
la citada amplitud de sulfoselenuro de cadmio ( $Cd S_x Se_y$ ) poseyendo  
20 la relación estequiométrica prescrita de azufre a selenio, con lo  
que el fotoconductor compuesto tiene una buena reciclabilidad, con  
una mejor aceptación de carga, y una mayor velocidad para cual-  
quier polaridad de carga.

25 El pigmento fotosensible que se dispersa en el material  
de matriz activa ambipolar de polivinilcarbazol y 2,4,7 trinitro-  
9-fluorenona es un pigmento de sulfoselenuro de cadmio ( $Cd S_x Se_y$ )  
que tiene una relación estequiométrica particular de azufre/selenio  
generalmente preparada según descrito en la Patente de Estados Unidos  
3.151.982. Según va implícito en la fórmula empírica,  $Cd S_x Se_y$ , la  
30 relación estequiométrica de azufre/selenio que se desea en la presen-



417020

te invención es aquella en la que  $x$  esté entre aproximadamente 0,1 y 0,6, y  $y$  quede entre aproximadamente 0,9 a 0,4 y preferiblemente, aquella en la que  $x$  esté aproximadamente en un valor de 0,2 y  $y$  aproximadamente en un valor de 0,8. Esta relación estequiométrica de azufre a selenio proporciona un pigmento fotosensible simple, que tiene una respuesta pancromática. Así, cuando se emplea en un material aglutinante de matriz activa, el resultado es un material fotoconductor de una mayor amplitud espectral operativa. Además, esta relación estequiométrica particular de azufre/selenio contribuye asimismo a la velocidad del material fotoconductor cuando se utiliza en el material aglutinante de matriz activa ambipolar descrito, ya que el pigmento descrito, debido a su respuesta pancromática, utiliza la luz blanca procedente de una fuente luminosa constante mucho más efectivamente que un pigmento o una mezcla de pigmentos que posean una estrecha amplitud espectral.

El tamaño de partícula del pigmento  $Cd S_x S_o_y$  que se emplea en la presente invención no es crítico en la práctica, si bien debe ser menor que el grueso total de la capa de aglutinante fotoconductor. En general, sin embargo, la dimensión preferida de partícula de pigmento será de aproximadamente 2 micras o menos.

El pigmento de sulfoselenuro de cadmio ( $Cd S_x S_o_y$ ) es añadido a la citada mezcla ambipolar de polivinilcarbazol y 6 a 14 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona, en una cantidad de entre aproximadamente 10 y 15 % en peso de dicha mezcla y se dispersa allí uniformemente. La mezcla descrita de polivinilcarbazol y 2,4,7 trinitro-9-fluorenona es capaz de soportar eficazmente la inyección y transporte de cargas de cualquier polaridad del pigmento fotoconductor descrito a través de la mezcla, sin que haya una generación importante de portadores de carga.

Los porcentajes descritos de sulfoselenuro de cadmio,

417020



(Cd S<sub>x</sub> Se<sub>y</sub>) que poseen la citada relación de estequiometría azufre/selenio son críticos en la práctica de este invento ya que los límites de porcentaje descritos de un pigmento simple en un material aglutinante de matriz activa se han revelado como  
5 productores de un material aglutinante fotoconductor mejorado de propiedades superiores, con inclusión de la aceptación de carga, velocidad y ciclado para cualquier polaridad de carga. Además, estos límites de porcentaje de este pigmento particular en el material aglutinante descrito proporciona un material fotoconductor  
10 de propiedades de velocidad y ciclado mejoradas, frente a un elemento fotoconductor tal como el de la solicitud de patente de EE.UU. nº 94.072 que emplea un tipo similar de material de matriz activa, pero con una mezcla de pigmentos, para lograr una respuesta pancromática o con un tipo de pigmento de sulfoselenuro de cadmio presente en una cantidad de menos de un 10 % en peso de dicho aglutinante.  
15

Estos porcentajes indicados de un solo pigmento dan además como resultado un material fotoconductor de buenas propiedades mecánicas y de superficie, proporcionando así una superficie fotoconductor lisa y altamente funcional para la formación y revelado de la imagen latente, con fácil y eficaz eliminación del material de revelado. Si el porcentaje del pigmento fotoconductor  
20 descrito es superior a los límites expuestos, no sólo se reducen las características funcionales tales como la velocidad, y las propiedades cíclicas, debido a un uso ineficaz del material aglutinante de matriz activa como medio de transporte de carga, sino que también disminuyen las propiedades mecánicas deseables tales como la estabilidad y la adherencia al sustrato. Por otra parte, si el porcentaje es inferior a los límites indicados, resultará un material aglutinante fotoconductor de propiedades de velocidad y cíclica  
25 menores que un material aglutinante que posea el porcen-  
30

417020



taje de pigmento indicado.

El material aglutinante fotoconductor de la presente invención produce además un elemento fotosensible, con una mayor amplitud dinámica, en especial si se compara con el selenio amorfo.

5 La mayor amplitud dinámica del elemento fotosensible del presente invento proporciona una reproducción de tono de calidad, con una total latitud de contraste, lo que hace que el elemento sea eminentemente apropiado para una formación de imagen de tono continuo.

Con referencia específicamente a la figura 12, diremos que se ha comparado en ella gráficamente la amplitud dinámica con la del selenio amorfo. La amplitud dinámica se ha trazado en la representación gráfica mediante la designación de los puntos de inflexión crítica de las curvas ( $E_1$  y  $E_2$ ) algunas veces denominados "cabeza" ( $E_1$ ) y "pie" ( $E_2$ ), y tomando después el log. de esta diferencia como representación de la amplitud dinámica. De esta manera,

10 si se examina la curva A correspondiente al selenio amorfo, podrá verse que la amplitud dinámica es de aproximadamente entre 0,6 y 0,7 unidades, mientras que si se examina la curva B del elemento fotosensible de la presente invención, podrá verse que la amplitud

15 dinámica de este elemento es de aproximadamente 1,5 unidades. Es evidente, pues, por esta comparación, que el elemento de la presente invención tiene una mayor amplitud dinámica de operación que el selenio amorfo y que será eminentemente adecuado para la formación de imágenes de tono continuo.

Puede verse, por consiguiente, que el material aglutinante fotoconductor de esta invención incluye una combinación de materiales específicos apuntados, dentro de un campo críticamente definido para proporcionar propiedades inesperadas y sorprendentes, con inclusión de una fácil formulación en la fabricación, una concentración de pigmento relativamente baja, con distribución sólo ca-

20

25

30

417020

So No



sual, sin que hayan de imponerse controles de geometría rigurosos, respuesta pancromática mediante variaciones en la estequiometría del pigmento, buena velocidad, aceptables características de descarga, con cualquier polaridad de carga, y mejores propiedades de ciclado.

5

Para una mejor comprensión de esta invención, damos los siguientes ejemplos que describen diversos materiales fotoconductores objeto de la presente invención, sus propiedades y pruebas correspondientes.

10

Los elementos fotoconductores de los siguientes Ejemplos 1 a 6 que fueron sometidos a las pruebas descritas, se prepararon en cada caso como sigue:

15

Se preparó una solución al 12 % en peso de polivinilcarbazol en una solución disolvente que comprendía, en peso, un 90 % de tolueno y un 10 % de ciclohexanona destilada. Se agitó esta solución por un período de unas 6 horas, presentando así una viscosidad de unos 750 centipoise. En este punto, se añadió el porcentaje en peso deseado de 2,4,7 trinitro-fluorenona basado en peso de PVK, a la mezcla, y se agitó durante otro período de 1/2 hora.

20

Tras la disolución de la 2,4,7 trinitro-9-fluorenona, se añadió a la mezcla el pigmento de sulfoselenuro de cadmio ( $Cd S_x Se_y$ ) y se agitó durante otro período de unas 2 horas. Completada la agitación, se removió la dispersión resultante para eliminar toda burbuja de aire producida, en cuyo momento la solución quedó lista para revestir con ella un sustrato debidamente preparado.

25

30

En los presentes ejemplos, se empleó un sustrato flexible, tal como una placa de aluminio con gránulos de 6 milésimas de pulgada o una placa litográfica maestra de granulado similar. En cada caso, se lavó primeramente el sustrato con acetona, se secó

417020



con papel exento de pelusilla y se calentó a una temperatura ligeramente superior a la ambiental para eliminar el disolvente residual.

5 A continuación de la preparación del substrato se utilizó un aparato extensor Gardner para aplicar un revestimiento del material fotoconductor sobre el substrato que se comprobó variaba entre 20 y 25 micras de grueso.

10 Tras el revestimiento, se calentaron las películas a aproximadamente 100°C durante toda la noche para eliminar trazas residuales de disolventes.

EJEMPLO I

15 Se preparó una serie de siete placas según queda descrito, pero variando el porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona sobre base de peso del polivinilcarbazol en unos límites de 2 a 20 %, en 2, 5, 8, 10, 12, 15 y 20 %. El porcentaje de pigmento de sulfoselenuro de cadmio  $Cd S_{0,2} Se_{0,8}$  se mantuvo constante al 12 % en peso del material aglutinante preparado, siendo el grueso de la capa fotoconductor generalmente de dimensiones situadas entre las arriba indicadas.

20 Para evaluar el efecto de la variación de la concentración de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona sobre la funcionalidad xerográfica de los foto-receptores preparados, se observó la curva de descarga foto-inducida de estas placas, generalmente, y se analizó según se describe más abajo cuando se cargaron las placas descritas ya fuera en polaridad positiva o en polaridad negativa.

25 Se empleó un aparato de carga por corotrón con protección a tierra, de un solo conductor, con un suministro de energía de alto voltaje, generador de emisión corona del conductor del corotrón, y se cargaron las siete placas a un potencial de superficie aproximadamente uniforme ( $V_p$ ), tanto en polaridad positiva

30

417020



como negativa.

5 Tras de la carga, se expuso cada placa a una lámpara de arco Xenon de 100 vatios, a través de la ranura de admisión de un monocromador adecuado provisto de una lente de cuarzo condensadora, siendo la intensidad luminosa del sistema del orden de  $2 \times 10^{14}$  fotones/cm<sup>2</sup> por seg. a 5400 Å. Se dispuso después de un obturador electrónico para proporcionar una forma de operar con exposición cronizada, y se iluminó cada placa durante periodos de tiempo iguales.

10 Las comprobaciones eléctricas del cambio en el potencial en las placas se realizó mediante el uso de un comprobador de circuito blindado y un electrómetro, referenciándose el comprobador blindado con la puesta a tierra del sistema y controlando el circuito del comprobador la carga del potencial según se movía la placa cargada bajo el comprobador, lo que permitía observar simultáneamente con iluminación el perfil de descarga de cada placa.

15 El cambio inicial en la tensión con respecto al tiempo  $(v) \circ \left(\frac{dv}{dt}\right)$  se midió para cada placa mediante exposición a la luz y se dividió por el grueso de la capa fotoconductor (d); normalizándose los cambios medidos al hacer proporcionales las características de descarga respecto a la eficacia de quantum del material. A continuación se relaciona un promedio de lectura de estos cambios normalizados en voltaje o  $\frac{\dot{v}}{d}$  para cada polaridad de carga, para los diversos porcentajes de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona.

25

<u>% TTF</u>	<u><math>\frac{\dot{v}}{d}</math> (voltios/seg./micra)</u>	
	<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>
2	900	660
5	790	635
30	680	610





417020

metro.

5 Con referencia ahora a la figura 3, diremos que la  
aceptación de carga de las placas contentivas de los variados  
porcentajes de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona se ha señalado grá-  
ficamente para cada polaridad de carga, con la intención de deter-  
minar la cantidad óptima de aceptación de carga equivalente para  
ambas cargas, positiva y negativa. Puede también verse en el  
gráfico que la óptima aceptación de carga y la equivalencia entre  
carga positiva y negativa tiene lugar cuando el % de TNF está apro-  
ximadamente entre 6 y 14 %, aunque se dan resultados superiores  
cuando el porcentaje de TNF es de entre aproximadamente 8 y 12 %  
en peso, lo cual demuestra además las características ambipolares  
del aglutinante de matriz activa de la presente invención, que se  
mantienen junto a las superiores características funcionales xero-  
gráficas, tales como la aceptación de carga.

EJEMPLO 3

Para ilustrar el porcentaje óptimo de 2,4,7 trini-  
tro-9-fluorenona que se precisa en el aglutinante de matriz activa  
de la presente invención para aportar la ambipolaridad así como  
las deseables y mejoradas propiedades cíclicas, se sometieron las  
siete placas descritas en el Ejemplo 1 a una evaluación de ciclo  
tanto para carga positiva como negativa.

Para determinar el ciclado, se expuso cada placa a la  
fuente de iluminación según descrito en el Ejemplo 1, y se situó  
sobre una placa móvil que tenía una velocidad de aproximadamente  
3,5 cm/seg. Se empleó un tiempo de unos 18 segundos; en otras pala-  
bras, desde la primera exposición a la luz hasta la segunda, trans-  
currió un período de unos 18 segundos.

Cada placa fue ciclada 50 veces para cada polaridad de  
carga y se observaron los cambios específicos tales como la acepta-

1417020



5 ción de carga y la descarga fotoinducida. Con referencia ahora  
específicamente a las figuras 4(a) (b), 5(a) (b) y 6(a) (b), diremos  
que se han expuesto gráficamente las medidas descritas, para cada  
porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona y para cada polaridad de  
10 carga. El eje y del gráfico representa la tensión eléctrica de  
superficie o potencial de la placa y el eje x representa el tiempo.  
El primero, el décimo y el quincuagésimo ciclos se han representado  
gráficamente. En aquellos casos en que no haya habido cambio en el  
voltaje durante el período medido de tiempo en hasta 50 ciclos, se  
han superpuesto como una sola curva el primero, el décimo y el quin-  
cuagésimo ciclos.

Puede verse por las pruebas de ciclo expuestas, que  
también se dan la estabilidad y sensibilidad óptimas en el ciclado  
para cualquier polaridad de carga cuando el porcentaje de 2,4,7  
15 trinitro-9-fluorenona es en general de entre 8 y 12 % en peso del  
aglutinante de matriz activa, y que se dan una estabilidad y sensi-  
bilidad excepcionales en ambas polaridades de carga cuando el por-  
centaje de TNF es de aproximadamente 10 %.

#### EJEMPLO 4

20 Se preparó después una serie de seis placas conforme al  
procedimiento señalado, según el Ejemplo 1, pero manteniéndose cons-  
tante el porcentaje de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en un 10 % en  
peso del polivinilcarbazol para dar un material de matriz activa am-  
bipolar. Se varió, no obstante, el porcentaje de sulfoselenuro de  
25 cadmio ( $Cd_{0,2}Se_{0,8}$ ) a concentraciones de 2, 5, 8, 12, 15 y 20 %  
en peso del material aglutinante, siendo el grueso de la capa foto-  
conductora de cada placa de dimensiones situadas entre las arriba  
indicadas y poseyendo las densidades ópticas respectivas relacionadas  
más abajo en los datos de las pruebas.

30 Se preparó una placa adicional, asimismo, representativa

417020



del elemento fotoconductor descrito en la solicitud de patente de EE.UU. nº 94.072, por Bean and Gundlach, para efectuar una prueba comparativa contra las referidas placas, a fin de ilustrar las características xerográficas perfeccionadas de las placas electrofotográficas de este invento. La placa descrita, de la industria anterior comprende una mezcla de aproximadamente un 10 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinilcarbazol como material aglutinante, llevando dispersada en su seno como pigmentos fotoconductores aproximadamente 1% en peso de ftalocianina no metálica, que se prepara según Patente de EE.UU. nº 3.357.989, de Byrne et al., 3 % en peso de selenio amorfo, y 5 % en peso de sulfoselenuro de cadmio. La capa de aglutinante fotoconductor se prepara en forma similar a la descrita en el procedimiento del Ejemplo 1 y según se describe en la solicitud de patente de EE.UU. nº 94.072 de Bean and Gundlach y se reviste con ella un substrato de aluminio.

La citada placa y las seis placas precedentes se evaluaron después en cuanto a su aceptación de carga, de modo idéntico al indicado en el Ejemplo 2, tanto por lo que se refería a polaridad de carga positiva como negativa.

Los resultados de esta prueba se han ilustrado gráficamente en la figura 7, en la que puede verse que la aceptación de carga óptima tiene lugar cuando el porcentaje de sulfoselenuro de cadmio está entre aproximadamente 10 y 15 % en peso de dicho aglutinante y específicamente en 12 % en peso. Asimismo, con referencia a la placa de la industria anterior más arriba descrita, diremos que la aceptación de carga es mucho menor con el mismo porcentaje de sulfoselenuro de cadmio y acusadamente menor dentro de los límites expuestos de sulfoselenuro de cadmio de la presente invención. Las propiedades mejoradas de aceptación de carga de las placas de este invento sobre los materiales de la industria anterior se han



417020

ilustrado, pues, apropiadamente en la figura 7.

EJEMPLO 5

5 Las seis placas a que nos referimos en el Ejemplo 4, con un porcentaje variado de sulfoselenuro de cadmio, además de la placa de la industria precedente descrita en el Ejemplo 4, fueron evaluadas a continuación en cuanto a características de fotodes-  
 10 carga o velocidad según señalado en el Ejemplo 1, para ambas polaridades de carga. El  $\frac{dv}{dt}$  o  $\dot{v}$  medido, normalizado, para el grueso de capa, se expresará más abajo para cada placa, junto con su absorción óptica apropiada.

	$\frac{\% \text{ Cd S Se}}{x \quad y}$	Positivo	Negativo	$\frac{\dot{v}}{d}$ (voltios seg.micra) Absorción óptica $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	2	300	245	$5,5 \times 10^2$
15	5	440	385	$1,07 \times 10^3$
	8	540	495	$1,55 \times 10^3$
	12	610	595	$2,55 \times 10^3$
	15	595	560	$2,59 \times 10^3$
	20	495	425	$3,98 \times 10^3$
20	Industria anterior	109	61	---

25 Con referencia ahora a la figura 8, en la que se han expresado las citadas lecturas medias gráficamente, diremos que puede verse que los resultados óptimos de velocidad o descarga se dan cuando el porcentaje de sulfoselenuro de cadmio está entre 10 y 15%  
 30 en peso del material aglutinante de matriz activa para ambas polaridades de carga. Además, por lo que se refiere a la placa de la industria anterior, puede verse que se produce una clara mejora en la velocidad incluso con el mismo porcentaje de sulfoselenuro de cadmio que con dicha placa de la industria anterior, y que incluso se logra



417020

un resultado más importante cuando el sulfoselenuro de cadmio está presente en una cantidad de entre aproximadamente 10 a 15 % en peso de dicho aglutinante.

EJEMPLO 6

5 Las seis placas a que se alude en el Ejemplo 4, con los variados porcentajes de sulfoselenuro de cadmio, así como la placa de la industria anterior también descrita en el Ejemplo 4 fueron después evaluadas en cuanto a sus propiedades cíclicas, en ambas polaridades de carga, de modo similar al descrito en el  
10 Ejemplo 3.

Con referencia ahora específicamente a las figuras 9(a) (b), 10(a) (b) y 11(a) (b), diremos que los resultados de las pruebas de ciclado se han expuesto gráficamente de manera similar a la anteriormente descrita con respecto al Ejemplo 3. Es evidente  
15 por los datos expuestos que la estabilidad y sensibilidad óptimas cuando las placas descritas se emplean de modo cíclico, tienen lugar cuando el porcentaje de sulfoselenuro de cadmio está entre aproximadamente 10 y 15 %, y particularmente en 12 %. Asimismo, con referencia a la placa antigua, diremos que puede verse que, aunque el  
20 primer ciclo muestra buena sensibilidad, según aumenta el número de ciclos, el efecto de este uso repetido sobre la sensibilidad se refleja en una reducción de la estabilidad de la placa cuando se recicla. Es así evidente por el mencionado test comparativo que incluso con un mismo porcentaje de sulfoselenuro de cadmio, es decir,  
25 5 %, se experimenta una mejora en las propiedades de reciclado, lográndose una mejora óptima cuando el porcentaje de sulfoselenuro de cadmio es de aproximadamente 10 % o más.

La acusada mejora en velocidad y propiedades cíclicas del elemento fotosensible de la presente invención sobre la industria anterior queda así ilustrada con los citados Ejemplos, así como  
30

417020



la criticalidad de los indicados parámetros operativos del nuevo elemento fotoconductor de la presente invención.

Estos Ejemplos son meramente ilustrativos de esta invención y debe quedar bien entendido que pueden hacerse diversos otros cambios en cuanto a detalles, materiales o fases que se han descrito, sin por ello apartarse del espíritu de esta invención, y que se pretende que tales cambios y modificaciones queden incluidos en el campo abarcado por la presente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de imagen que comprende:

(a) la aportación de una placa xerográfica que posee

una capa de aglutinante fotosensible comprensiva de partículas fotosensibles dispersadas en un aglutinante de matriz orgánica electrónicamente activa, en una cantidad de aproximadamente 10 a 15% en peso de dicho aglutinante, consistiendo esencialmente dichas partículas fotosensibles en  $Cd S_x Se_y$ , donde  $x$  está entre aproximadamente 0,1 y 0,6 y  $y$  está aproximadamente entre 0,9 y 0,4, consistiendo esencialmente dicho aglutinante de matriz activa en aproximadamente de 6 a 14 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinilcarbazol, siendo capaz el citado aglutinante activo de soportar la inyección de lagunas o huecos electrónicos y electrones, fotoexcitados, procedentes de dichas partículas fotosensibles, y de transportarlos a través de dicho material de matriz activa;

(b) cargar uniformemente dicha placa, y

(c) exponer dicha placa a una fuente de radiación a

la que el material aglutinante activo es sustancialmente transpa-



417020



rente, con lo que se produce la inyección y el transporte de las cargas fotogeneradas procedentes de dicho material fotosensible a través de dicho material aglutinante de matriz activa, para formar una imagen electrostática sobre dicha placa.

5                    2. El método de la reivindicación 1, que incluye además el revelado de la mencionada imagen latente para hacerla visible.

3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha fase de carga se lleva a efecto a una polaridad negativa.

10                   4. El método de la reivindicación 1 en el que dicha fase de carga se lleva a efecto a una polaridad positiva.

15                   5. El método de la reivindicación 1 en el que dicho aglutinante de matriz activa consiste esencialmente en una mezcla de entre aproximadamente 8 y 12 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinilcarbazol.

6. El método de la reivindicación 5, en el que dicho aglutinante de matriz activa consiste esencialmente en una mezcla de aproximadamente 10 % en peso de 2,4,7 trinitro-9-fluorenona en polivinilcarbazol.

20                   7. El método de la reivindicación 1 en el que dichas partículas fotosensibles están presentes en una cantidad de aproximadamente 12 % en peso del citado material aglutinante de matriz activa.

25                   8. El método de la reivindicación 1 en el que dichas partículas fotosensibles consisten esencialmente en  $Cd S_x Se_y$ , donde  $x$  es 0,2 y  $y$  es 0,8

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 "

30





417020

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 19 de Julio 1973

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

5

10

417020

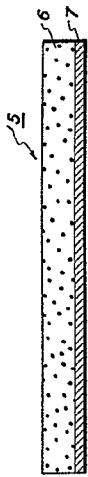


FIG. 1

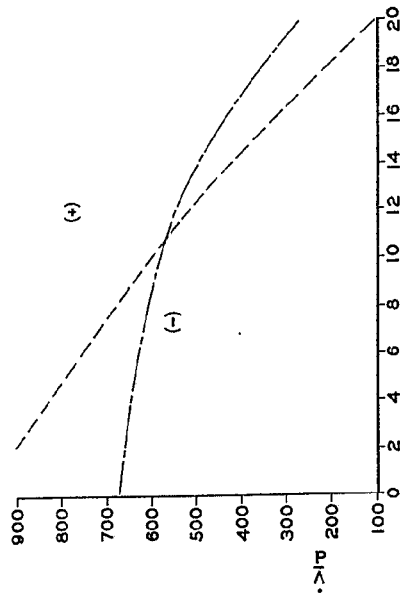


FIG. 2

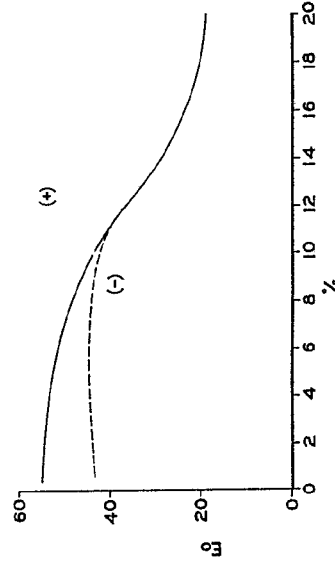


FIG. 3

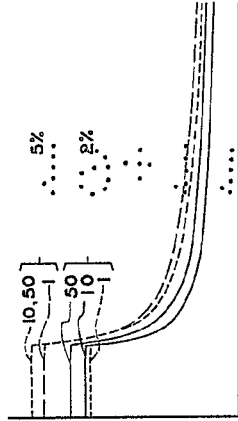


FIG. 4a

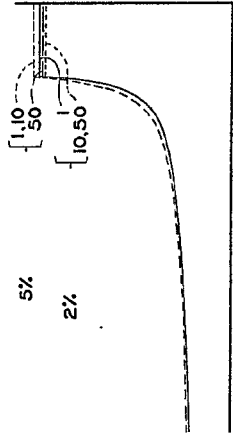


FIG. 4b

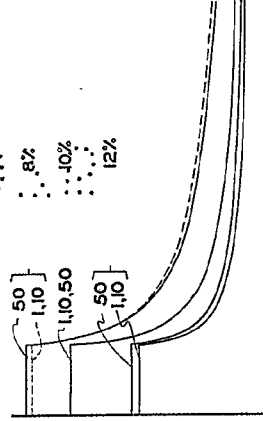


FIG. 5a

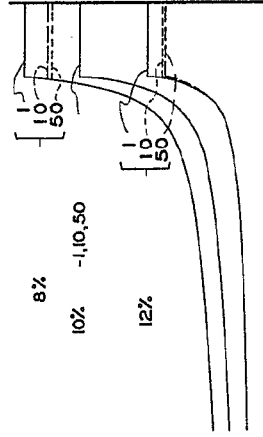


FIG. 5b

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 19... C.E. Julio... DE 1973  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

417020

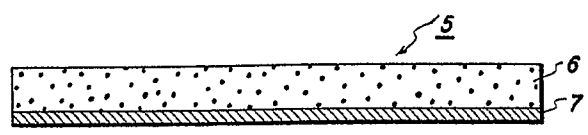


FIG. 1

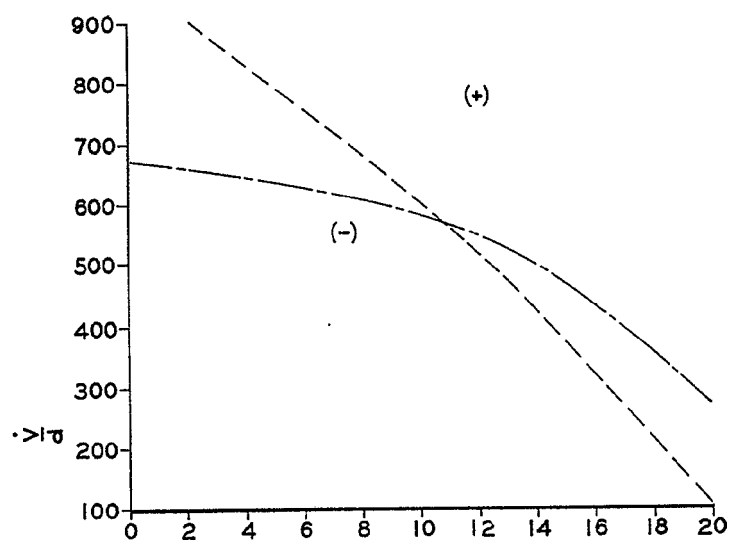


FIG. 2

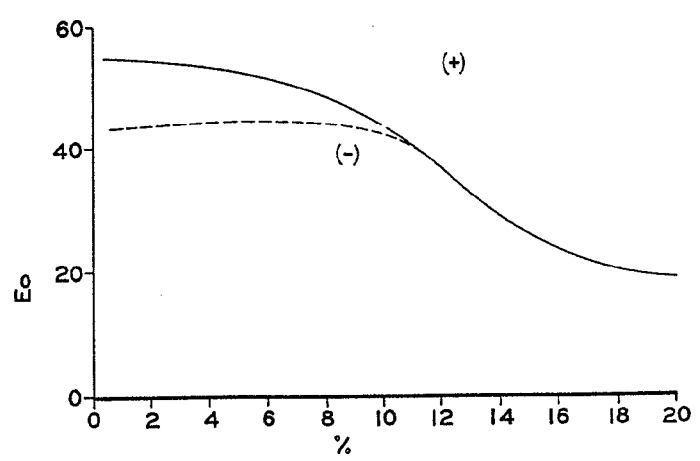


FIG. 3

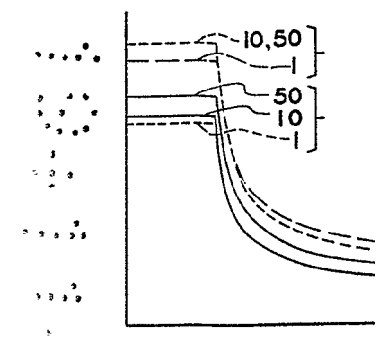


FIG.

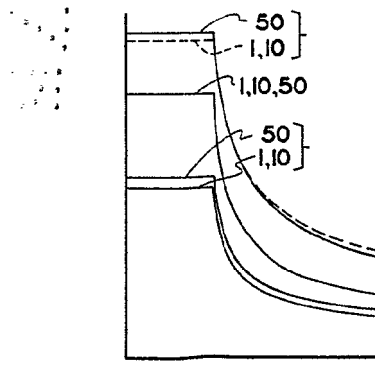


FIG.

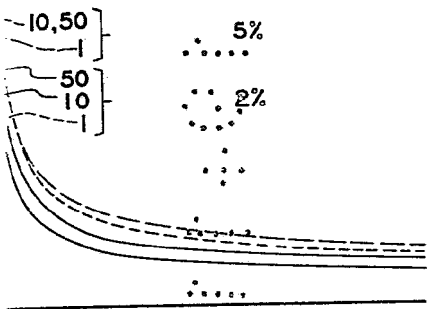


FIG. 4a

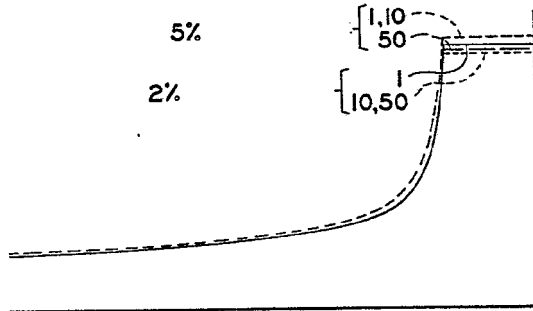


FIG. 4b

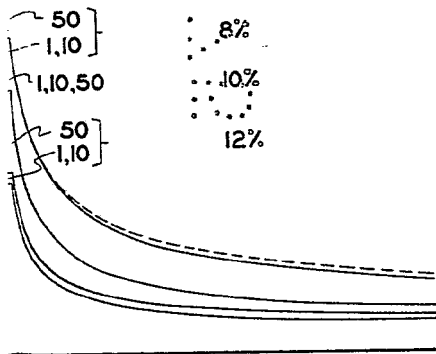


FIG. 5a

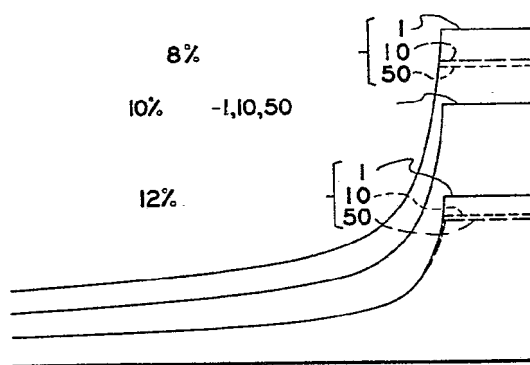


FIG. 5b

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 19 DE Julio DE 1973  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bernardo Ungría', is written over the typed name.

44 020



FIG. 6a

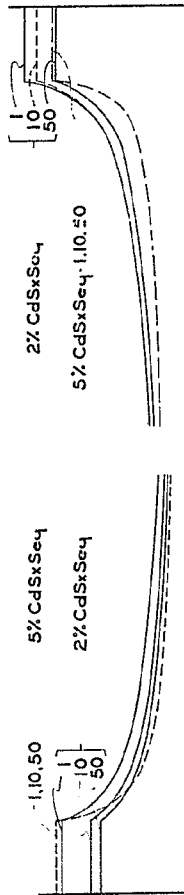


FIG. 9a

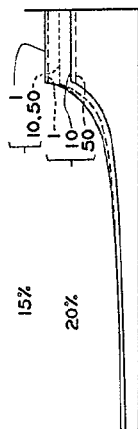


FIG. 6b

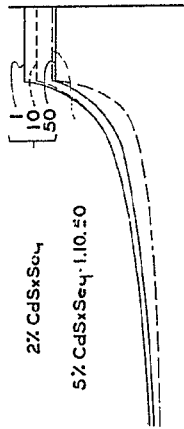


FIG. 9b

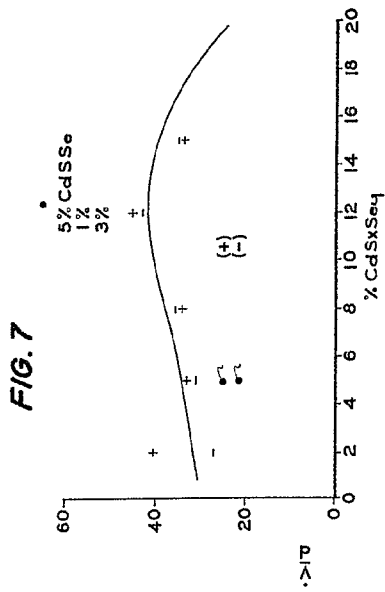


FIG. 7

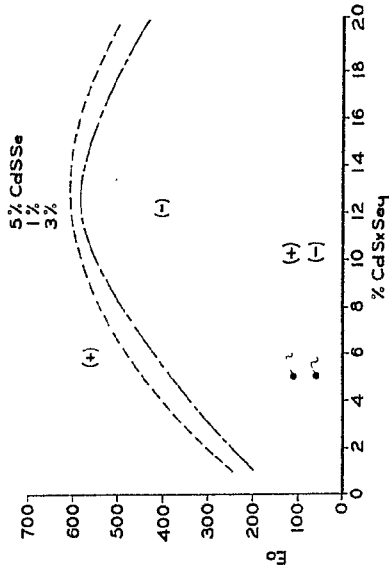


FIG. 8

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 19 DE Julio DE 1972  
 BERNARDO UNGRIA  
 P. B.

41/020

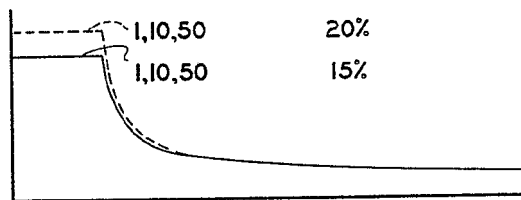


FIG. 6a

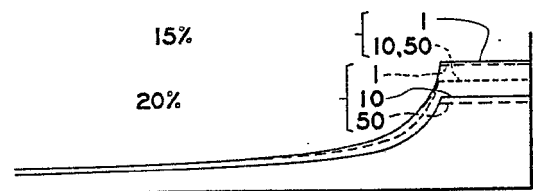


FIG. 6b

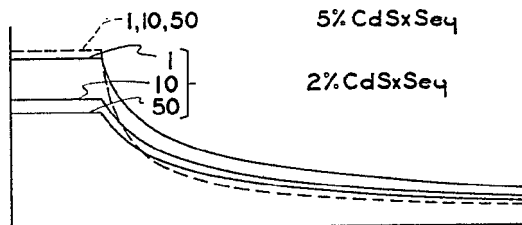


FIG. 9a

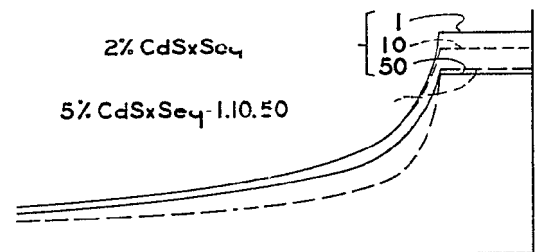


FIG. 9b

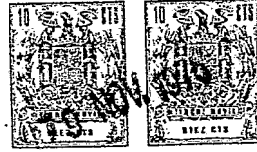


FIG. 7

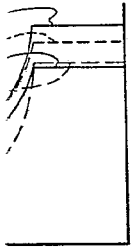
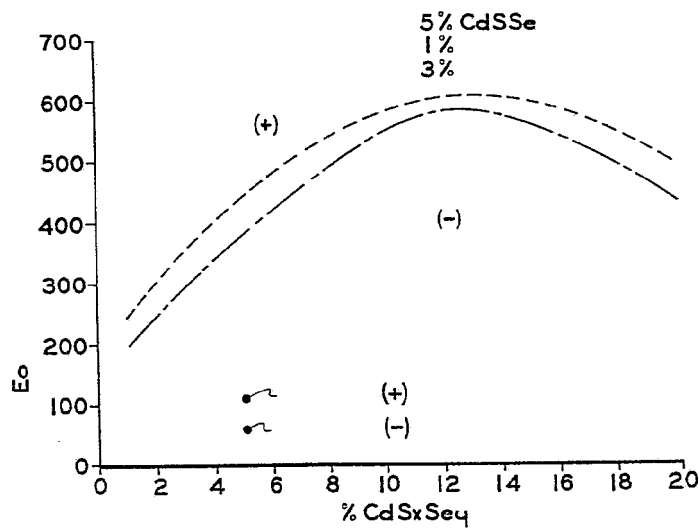
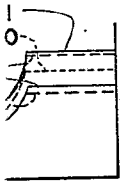
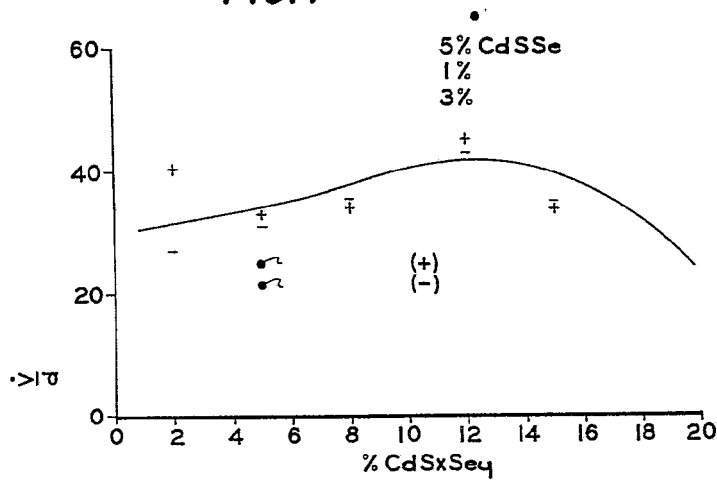


FIG. 8

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 19 DE Julio DE 1973  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

417020

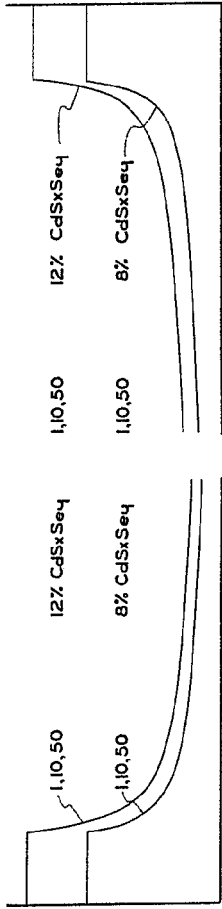


FIG. 10a

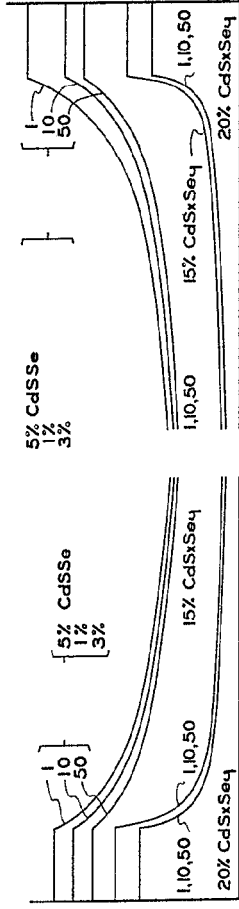


FIG. 10b

FIG. 11a

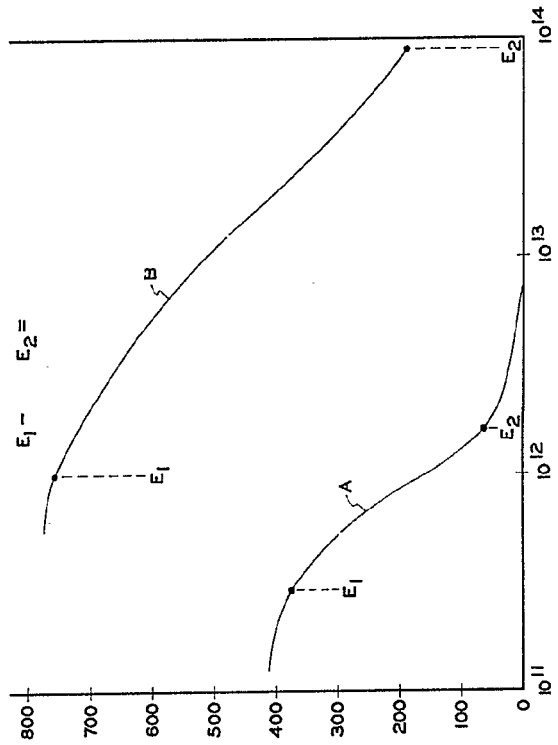
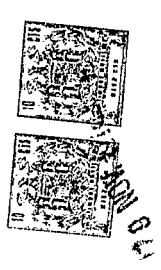


FIG. 11b

FIG. 12

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 19 DE Julio DE 1973  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.



417020

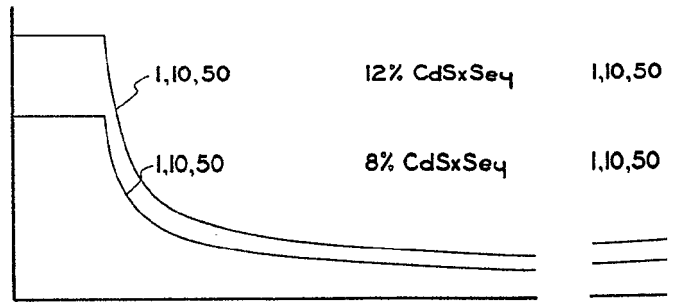


FIG. 10a

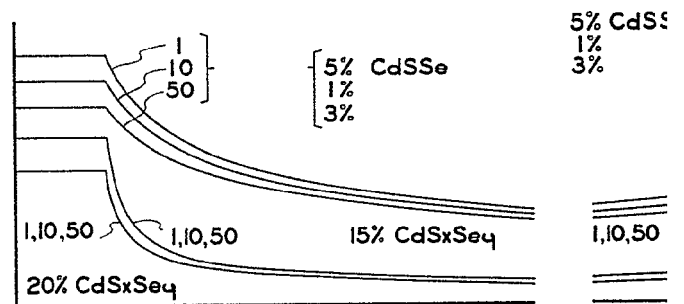
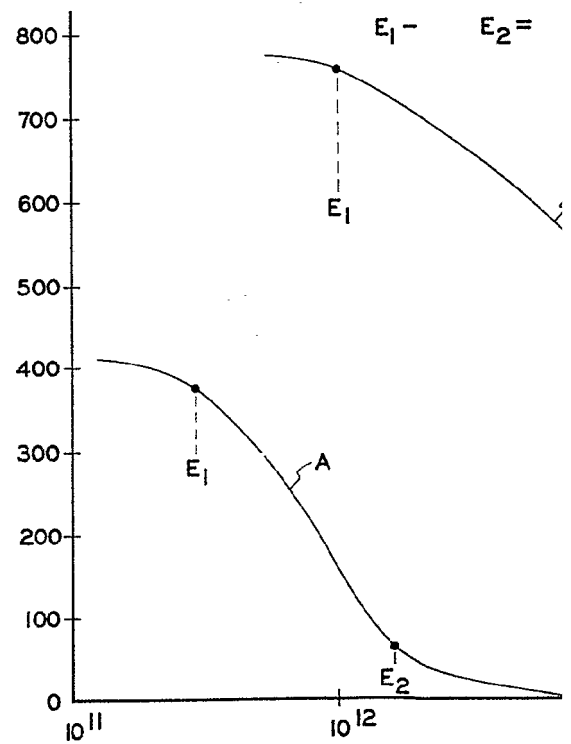


FIG. 11a



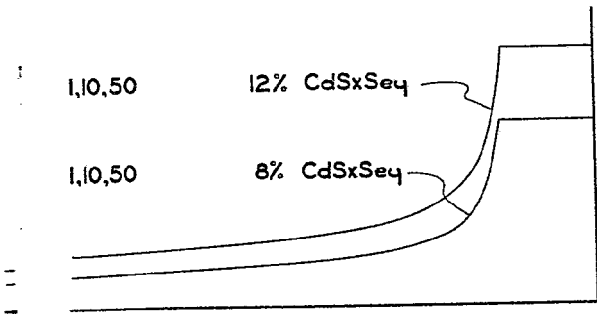


FIG. 10b

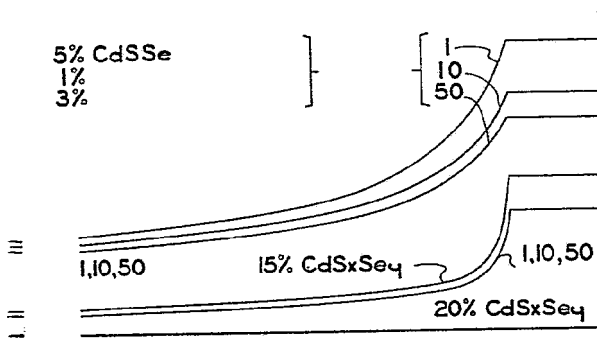


FIG. 11b

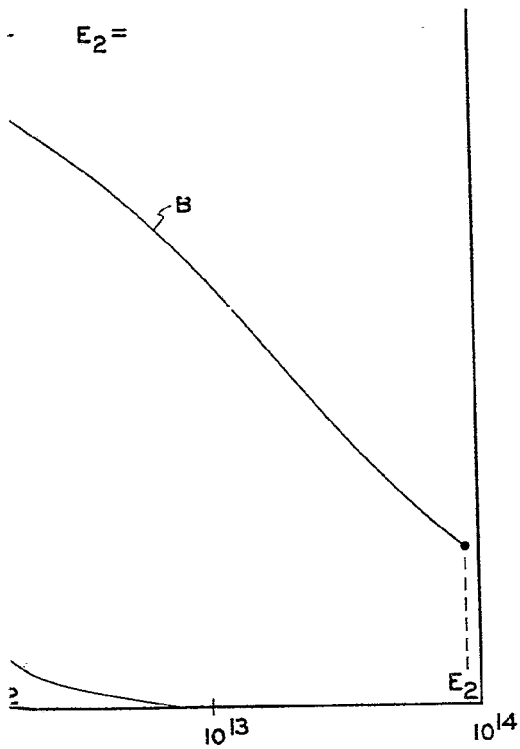


FIG. 12



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 19 DE Julio DE 1973  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.