

286492

- 1 -



286492

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE
PRODUCCION DE UN ESPECTRO DE CARGAS ELECTROSTATICAS"

a favor de

Rank Xerox Limited

domiciliado en 37/41, Mortimer Street, London, W.1

Inglaterra

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense
No. 184.594 del 2 abril 1.962.

INVENTOR: Lester Corrsin, de nacionalidad estadouni
dense.

286492

27 MAR



Esta invención se relaciona con medios registradores sensibles a la radiación xerográfica, su empleo y fabricación.

En el arte de la xerografía es conocido el uso de un medio registrador sensible a las radiaciones, que comprende un revestimiento aislante fotoconductor dispuesto sobre un soporte relativamente conductor. En el uso de tal medio en un proceso registrador, se sensibiliza el revestimiento aislante produciendo sobre él una carga electrostática uniforme con ausencia de radiación y se expone luego a un espectro de radiación activadora para formar sobre la superficie de dicho revestimiento una imagen electrostática latente mediante disipación selectiva de dicha carga en el soporte. Se hace visible la imagen latente espolvoreándola con polvos electroscópicos finamente divididos, que pueden fijarse al medio o transferirse a una superficie receptora de impresiones y fijarse sobre ella.

Los revestimientos fotoconductores hasta ahora conocidos son relativamente blandos, lo que significa que la duración de los medios registradores reutilizables está en su mayor parte determinada por fallo mecánico del revestimiento.

El objeto de la presente invención es el de proporcionar un perfeccionado medio registrador, al que simplificativamente se hace referencia por placa, que permita un proceso xerográfico de perfeccionado resultado.

Hemos descubierto que pueden prepararse placas xerográficas con los materiales fotoconductores conocidos de los expertos en el arte, mezclando tales materiales aislantes fotoconductores finamente divididos con un esmalte vítreo y fundiendo el esmalte en forma de soporte conductor para constituir una capa uniforme de las partículas fotoconductoras empotradas en el aglutinante vítreo, siempre que se observen ciertas restricciones que más adelante se describen.

La base o material soporte usado en la preparación de placas



286492

- aglutinantes xerográficas de acuerdo con la invención proporciona un soporte físico a una capa aislante fotoconductor y actúa también como masa eléctrica, permitiendo así que la capa fotoconductor reciba una carga electrostática en la oscuridad y que las cargas emigren al exponerse a la luz. Es evidente que puede emplearse una amplia variedad de materiales, por ejemplo superficies metálicas tales como de aluminio, latón, acero inoxidable, cobre, níquel, zinc, etc.; vidrio conductivamente revestido, tal como de óxido de indio o estaño, de aluminio, etc.; bajo ciertas condiciones, como a superiores temperaturas, el vidrio de luna común tiene una resistividad suficientemente baja para actuar como plano de masa. En general, para actuar como plano de masa tal como aquí se describe, un material soporte puede tener una resistividad sorprendentemente elevada, tal como de 10^6 ó 10^8 ohmios-cm. Sin embargo, el material ha de ser capaz de resistir las temperaturas requeridas para fundir el esmalte vítreo.

Los materiales fotoconductores útiles en la presente invención son cualesquiera de los materiales expuestos en el arte anterior como útiles para las placas aglutinantes xerográficas. En S.N. 668.165 se ofrece una detallada explicación de estos materiales, que se incluye aquí. En general, como se afirma en dicha referencia, se considera adecuado para su empleo en una placa aglutinante como fotoconductor a un material que muestre una resistividad en la oscuridad superior a 10^9 ohmios-cm aproximadamente, y una resistividad inferior al exponerse a la luz. Generalmente, se describen los materiales fotoconductores como caracterizados por tener electrones en el nivel de energía no conductor (banda de valencia) activables por iluminación a un diferente nivel de energía (banda de conducción), en virtud de lo cual una carga eléctrica puede emigrar libremente bajo un campo eléctrico aplicado del orden de 10^3 voltios por cm, por lo menos. En general, la resistividad compuesta del material fotoconductor del aglutinante,

286492



5 en el caso de la presente invención, debe ser por lo menos de 10^{12} ohmios-cm aproximadamente, con ausencia de iluminación. Los materiales que han resultado ser útiles en las placas aglutinantes xerográficas incluyen sin limitación al sulfuro de calcio-estroncio, sulfuro de zinc, óxido de zinc, selenuro de zinc, sulfuro de cadmio, selenuro de cadmio, sulfuro mercuríco, sulfuro de antimonio, sulfuro de arsénico, monóxido de plomo, selenuro de galio, sulfuro de indio, selenuro de arsénico, óxido mercuríco, dióxido de titanio, titanato de zinc, óxido de zinc-magnesio, silicato de zinc, plomo rojo, etc.

10 Una clase particularmente preferida de compuestos fotoconductores son los compuestos inorgánicos que contienen iones metálicos, denominados fósforos. Por el término "fósforos", tal como aquí se emplea, se entienden no sólo los compuestos inorgánicos que contienen iones metálicos, que inherentemente o en virtud de particulares métodos de
15 preparación, endopado, etc., muestran fotoluminiscencia al exponerse a fotones de baja energía, es decir luz visible o luz ultravioleta, sino además cualquier sustancia capaz de luminiscencia. La luminiscencia no es, por sí misma, deseable en esta invención, pero va frecuentemente asociada a la fotoconductividad. Materiales particularmente
20 preferidos son los calcogenuros de zinc y cadmio adecuadamente endopados, y más particularmente aún los sulfuros y selenuros de esos metales, ya sea como sulfuros y selenuros mezclados de zinc y/o cadmio o bien como un sulfuro o selenuro de zinc y cadmio mezclados o también como compuestos simples.

25 Los materiales fotoconductores adecuados pueden obtenerse de varios orígenes. Con frecuencia se venden específicamente como pigmentos, fotoconductores o fósforos. Puede obtenerse por ejemplo un adecuado material de óxido de zinc de la New Jersey Zinc Company como "Florence Green Seal No. 8". Se pueden obtener adecuados materiales
30 fotoconductores de sulfuro de cadmio activado de la Radio Corporation



of America como "F-2103" y "F-2111". También es obtenible un sulfuro de cadmio de adecuado grado "luminiscente" de la General Electric Company como tipo 118-8-2 y de la Sylvania Electric Products. Estos materiales son generalmente endopados con un activador tal como el cobre o plata y un coactivador tal como el cloro, a fin de conseguir una máxima fotosensibilidad. Si no puede disponerse de materiales adecuadamente endopados, pueden prepararse difundiendo los activadores en los materiales básicos bajo condiciones de vacío a elevada temperatura o en un proceso hidrotérmico a temperatura y presión elevadas. Puede hallarse adicional información sobre los procedimientos de endopado en la patente estadounidense No. 2.876.202 y en la "RCA Review" de marzo de 1959.

Los sulfoselenuros de cadmio son materiales útiles en la presente invención y pueden adquirirse o prepararse. Un pigmento rojo naranja brillante F-14854 y un pigmento castaño F-14857 de la Ferro Corporation son muy adecuados. Se conocen por colores de óxido de cadmio en el comercio de esmaltes, pero de hecho son sulfoselenuros de cadmio. Incluyen también cantidades sustanciales de una fase vítrea que incluye Al_2O_3 y S_2O_2 . Estos constitutivos adicionales parecen ser beneficiosos más bien que perjudiciales, puesto que incrementan la compatibilidad del pigmento con materiales aglutinantes vítreos. Los sulfoselenuros de cadmio pueden prepararse también reaccionando selenio elemental con sulfuro de cadmio o reaccionando azufre y selenio con CO_3Cd . En un método preferido, se encierra herméticamente una mezcla de unas 4 partes de sulfuro de cadmio por 1 parte de selenio en un recipiente de vidrio provisto de una pequeña abertura de ventilación y se calienta a $480^\circ C$ aproximadamente. Otro método preferido consiste en sintetizar una mezcla de SCd y $SeCd$ finamente divididos en presencia de un pequeño porcentaje de cloruro de cadmio como flux o fundente.

En general, puede usarse cualquier mezcla formadora de vidrio -

286492



que tenga un punto de fusión adecuadamente bajo, de manera que no reaccione perjudicialmente o disuelva al fotoconductor con excesiva rapidez ni reaccione adversamente con la placa soporte y que no contenga iones metálicos templadores. La propia mezcla formadora de vidrio ha de adaptarse para formar una capa lustrosa capaz de recibir y retener una carga superficial electrostática. Estos aglutinantes vítreos deben hallarse preferiblemente libres de iones metálicos pesados que reaccionen con el fotoconductor e introduzcan impurezas indeseadas o centros de impureza que tengan un intervalo de banda demasiado pequeño. Además, deben fundir a una temperatura tan baja como sea posible, que resulte compatible con unas buenas propiedades aislantes y de resistencia a la humedad.

En general hay tres tipos de óxidos empleados en la producción de fritas: ácidos, básicos y neutros o anfóteros. Los óxidos ácidos, principalmente el SiO_2 y el P_2O_5 , son formadores de redes y elevan la viscosidad y el punto de fusión cuando se encuentran presentes en exceso. Los óxidos menos ácidos o neutros, tales como el B_2O_3 , Sb_2O_3 y As_2O_3 , no elevan la viscosidad y el punto de fusión; de hecho, el B_2O_3 disminuye la viscosidad. Los óxidos básicos tales como el Na_2O , CaO , K_2O , MgO , BaO , PbO , ZnO y CdO , son interruptores de redes y disminuyen la viscosidad y el punto de fusión al disminuir la extensión de la red vítrea de los puentes de oxígeno. El ZnO parece hacer también compatibles a las fritas con los pigmentos de sulfoselenuro de cadmio. El fluoruro representa un constitutivo ácido único con su propiedad de descenso de la viscosidad. La sílice, el vidrio menos soluble, tiene también la más elevada viscosidad o punto de reblandecimiento. Al añadirsele óxidos básicos, se disminuye la viscosidad de la masa fundida, pero al mismo tiempo se produce una inercia química.

Los principales criterios de una frita deseable para empotrar -



fotoconductores a fin de formar una placa xerográfica, son una baja temperatura de fusión necesaria para producir ésta, y una inercia en cuanto a formación de subproductos contaminadores por reacción con el fotoconductor. Los óxidos que más contribuyen a descender la temperatura de fusión son el B_2O_3 y el PbO ; el óxido sódico y el potásico realizan esto también, pero han de mantenerse en bajas proporciones para evitar la solubilidad en el agua. Los fluoruros disminuyen también la temperatura de fusión, pero al mismo tiempo causan la volatilidad de la sílice y el óxido bórico. El óxido cálcico, y especialmente el óxido de zinc y el óxido de cadmio, disminuyen el punto de fusión en cierto grado. Los óxidos de antimonio y arsénico disminuyen también el punto de fusión. Una frita típica consta del 50 al 75% molar aproximadamente de B_2O_3 y SiO_2 , estando formado el resto por óxidos básicos. En general, los metales que forman sulfuros negros tienden a contaminar el fotoconductor. Sin embargo, en el caso del óxido de plomo y también hierro, níquel y otros iones similares, este efecto contaminador puede vencerse para un fotoconductor sulfuro mediante la adición de óxido de zinc o mejor aún óxido de cadmio, que impiden la formación masiva de sulfuro de plomo a partir de sulfuro de cadmio y óxido de plomo o borato de plomo invirtiendo el equilibrio.

Otros óxidos metálicos convencionalmente usados en formulaciones de vidrios y en particular los conocidos como útiles en formulaciones de vidrios matrices, tales como el óxido de litio, el óxido de aluminio, el dióxido de titanio, etc., pueden hallarse presentes, por lo menos en pequeñas cantidades. Aunque los vidrios se consideran generalmente en términos de óxidos, se entiende que pueden usarse también sulfuros formadores de vidrios de bajo punto de fusión, tales como el sulfuro de arsénico, sulfuro de antimonio, etc.

Las composiciones típicas de fritas útiles como aglutinante en



la preparación de las placas aglutinantes vítreas de la presente invención, tienen los siguientes niveles de composición (todas las cifras son porcentajes molares):

Tabla I

5	B_2O_3	0 - 50)	40 - 75 combinados
	SiO_2	0 - 50)	
	CaO	}	
	ZnO		
	CaO		10 - 35 combinados
10	PbO		
	Na_2O	}	
	K_2O		0 - 20 combinados
	Li_2O		
15	Al_2O_3	0 - 5	
	NaF	0 - 10	
	Sb_2O_3	0 - 10	
	As_2O_3	0 - 3	

20 Estos niveles de composición no son rígidamente inmutables, como es evidente para los expertos en la materia. Así, Schonebarger, - anteriormente citado, describe un aglutinante vítreo que puede trabajarse para producir placas xerográficas, pero queda fuera de los niveles de composición antes expuestos. Sin embargo, tales niveles constituyen una guía precisa en la formulación de aglutinantes vítreos trabajables.

25 Por ejemplo, una composición típica situada dentro de los citados niveles y útil en la presente invención, tiene la siguiente composición:



Tabla II

% en peso

286492

Acido bórico	20
CaO	13
ZnO	21
Bórax deshidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$)	28
Ortosilicato sódico (Na_2SiO_3)	18

Una propiedad desusada que se observa en la presente invención es la de que vidrios de soldar, que constan casi por entero de borato de plomo, son útiles en la formulación de placas aglutinantes xerográficas trabajables. A pesar el conocido efecto perjudicial del plomo, tales vidrios de soldar pueden usarse cuando se calientan suficientemente para aglutinar el pigmento fotoconductor, pero insuficientemente para desvitrificar el borato de plomo en una cerámica.

Las fritas comercialmente obtenibles y útiles en la preparación de placas aglutinantes xerográficas incluyen la "Corning No. 110-2", un vidrio de soldar de fraguado térmico; la Corning 1970 y 1971 E.L., siendo estas dos últimas vidrios en los que se empotran fósforos electroluminiscentes, todas ellas obtenibles en la Corning Glass Co.; la Dupont J-232 y N-845, cuyos dos materiales son fritas de esmalte de porcelana para uso sobre aluminio; los fundentes Harshaw AG 850, 862 y 881, todos ellos vidrios esmaltadores para uso en sustratos vítreos y obtenibles en la Harshaw Chemical Company; y el Al-8, un esmalte vítreo destinado a su empleo sobre una base de aluminio y obtenible de la Ferro Corporation. Este material es suministrado en forma pigmentada de rojo y es obtenible también en forma clara sin pigmentar. Este material es producto de patente, pero fue analizado espectroscópica y químicamente, como se muestra en la siguiente Tabla III. El análisis espectrográfico fue hecho sin la ayuda de patrones, de manera

286492



que debe inspirar mucha más confianza el análisis químico. Debe cuidarse de no sobrecocer el material J-232, pues se tornaría menos resistente e incapaz de retener una carga de corona. Si el vidrio no retiene una carga, no es trabajable para hacer una placa xerográfica.

Tabla III

Oxido	Análisis espectroscópico	Análisis químico
SiO	Mayor	28,60
Al ₂ O ₃	0,10	-
PbO	5,0	3,12
ZnO	2,5	0,56
CdO	0,50	7,05
TeO ₂	0,01	
P ₂ O ₅	1,0	3,28
Fe ₂ O ₃	0,04	
TiO ₂	10,0	1,55
Sb ₂ O ₃	0,5	
Cr ₂ O ₃	0,001	
B ₂ O ₃	2,0	6,32
Na ₂ O	15,0	21,85
K ₂ O	2,0	19,90
Li ₂ O	5,0	5,40
MgO	0,001	
MnO	0,001	
SnO ₂	0,5	
Bi ₂ O ₃	0,003	
MoO	0,002	
V ₂ O ₅	0,001	
CmO	0,001	
ZnO ₂	0,01	
SrO	0,2	



CaO	0,1
CO ₃	2,8

286492

Particularmente, cuando la capa aislante fotoconductora es más bien gruesa, es conveniente que los coeficientes de dilatación térmica del soporte y la capa sean aproximadamente comparables. Esta condición se satisface ordinariamente usando fritas comerciales sobre el tipo de material básico al que se destinan. Se entiende que las fritas comerciales para uso con aluminio tienen sus coeficientes de dilatación muy próximamente emparejados con las series 6000 de aleaciones de aluminio, particularmente la 6061-S.

El aglutinante vítreo debe elegirse de manera tal respecto al fotoconductor usado que el punto de fusión del aglutinante sea inferior al del fotoconductor y también del material básico. Así, la máxima temperatura de fusión permisible en el aglutinante variará entre los distintos fotoconductores. En el caso de los sulfuros y/o selenuros de zinc y/o cadmio, el aglutinante de vidrio ha de tener un punto de fusión no superior a 1300°F aproximadamente, y preferiblemente no superior a 1200°F aproximadamente. Las fritas para uso sobre aluminio o vidrio tienen generalmente puntos de fusión inferiores a los de las destinadas para su empleo sobre otros metales.

Las proporciones relativas entre aglutinante y fotoconductor son críticamente importantes en la determinación de la practicabilidad de la estructura en el proceso xerográfico. En general, el fotoconductor debe comprender no más del 60% aproximadamente en peso de la composición total y preferiblemente del 10 al 45% aproximadamente. Esto ofrece un marcado contraste con las células y fotocélulas electroluminiscentes del arte anterior, que son virtualmente inoperantes a estas elevadas relaciones entre aglutinante y pigmento. Se supone que el superior nivel de relación entre aglutinante y pigmento es el factor crítico en el establecimiento de un contacto blo-



queador entre las partículas fotoconductoras y la placa soporte eléctricamente conductora, que se supone esencial para el funcionamiento de una placa xerográfica de este tipo, mientras que una baja relación entre aglutinante y fotoconductor favorece evidentemente un contacto demasiado estrecho entre las partículas y entre éstas y el soporte y establece un contacto óhmico o inyector. Independientemente de la teoría, se ha observado que las anteriores proporciones han de seguirse a fin de producir una placa xerográfica que funcione y sea capaz de retener o disipar relativamente una carga superficial.

El espesor de las capas aislantes fotoconductoras de la presente invención no es crítico y puede variar entre 10 y 200 micras - aproximadamente. Es preferible que las capas tengan un espesor comprendido entre 20 y 150 micras aproximadamente. Estas capas aislantes fotoconductoras de la invención se caracterizan por unas notables propiedades de resistencia al desgaste.

A las inferiores relaciones entre aglutinante y pigmento practicables para las placas xerográficas, la superficie de la placa puede tener un aspecto mate. En consecuencia, puede ser deseable para conseguir una superficie lustrosa, revestir la superficie de la placa con una capa de aglutinante vítreo claro o con una capa de aglutinante vítreo que tenga una pequeña cantidad de partículas fotoconductoras, es decir una cantidad sustancialmente menor del fotoconductor que en la capa aislante fotoconductora principal, para conseguir así una superficie lustrosa. Como variante, puede conseguirse una superficie lustrosa poniendo en contacto la superficie libre de la capa fotoconductora con una superficie muy lisa mientras la capa aislante fotoconductora está todavía en condición plástica o incluso fundida. En este caso es importante elegir una superficie lisa que no sea adhesiva respecto a la capa aislante fotoconductora, de manera que no pueda producirse ninguna adherencia adversa entre ellas, que podría

286432



-complicar la separación de las superficies después de que la capa -
aislante fotoconductora ha sido adecuadamente alisada.

Los medios de aplicación de las combinaciones de fotoconductor
y aglutinante de la invención son bien conocidos y no son críticos en
la presente invención. El aglutinante vítreo puede usarse tal como se
recibe, o someterse a ulterior tratamiento si no está molido con sufi-
ciente finura, por ejemplo mediante un molino de bolas, para producir
un tamaño de partícula más fino. En general, las partículas de vidrio
o frita no deben tener más de unas 4 micras de diámetro. Sin embargo,
el tamaño de las partículas puede variar, dependiendo de la viscosidad
de la resultante masa fundida de vidrio; cuanto menor sea la viscosidad,
mayor será el tamaño de partícula que puede tolerarse al tiempo que se
consigue todavía una capa uniforme. Análogamente, los propios aislantes
fotoconductores deben hallarse en un adecuado estado finamente dividi-
do, Aunque pueden usarse tamaños de partícula fotoconductora tan -
grandes como de 50 micras, es preferible que el tamaño de las particu-
las sea tan pequeño como resulte posible; en general, se usan tamaños
no superiores a 20 micras aproximadamente, y preferiblemente el tamaño
medio no será superior a 1 micra.

Las partículas de aglutinante vítreo y las partículas foto-
conductoras finamente divididas se dispersan deseablemente en un lí-
quido, como agua destilada, o un líquido orgánico, como alcohol, ace-
tato etílico, glicol etilénico, etc., y se obtiene una dispersión uni-
forme mezclando el líquido. De acuerdo con la práctica de esmaltado
convencional, las partículas fotoconductoras y de vidrio pueden moler-
se conjuntamente en agua usando pequeñas cantidades de silicato sódico,
hidróxido sódico y ácido bórico como agentes dispersantes. La -
resultante mezcla puede aplicarse luego a la superficie deseada por
pulverización con aire, inmersión, pintado u otra operación de re-
vestimiento, como es habitual en el arte. Ha de cuidarse la elimina-

286492

- 14 -



ción de burbujas de aire u otras discontinuidades de la mezcla antes de revestir. El revestimiento es secado para eliminar la mayor parte del líquido. Luego, antes de que se produzca un agrietamiento, se cuece la placa a la temperatura necesaria para fundir el aglutinante vítreo y producir una capa homogénea y uniforme de pigmento fotoconductor disperso en un aglutinante vítreo. La capa de soporte debe estar limpia antes de que se le aplique el material de revestimiento. Bastará cualquier técnica convencional de limpiado. Pueden calentarse simplemente capas de aluminio a la temperatura de coacción y enfriarse antes de que se aplique el material de revestimiento. Sin embargo, pueden usarse si se desea los diversos tratamientos químicos conocidos en el arte del esmaltado, como asimismo el tratamiento oxidante controlado que se da a las placas xerográficas con base de aluminio convencionales, antes de que se les aplique el selenio.

Habiendo descrito ya la invención, se ofrecen los siguientes ejemplos para ilustrar más detalladamente versiones específicas de la misma. Los ejemplos se dan con fines ilustrativos sólo, no pretendiéndose limitar con ellos el ámbito de la invención. En ellos, todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo I

Usando agua destilada, se preparó una mezcla acuosa conteniendo un 25% de pigmento de óxido de zinc sustancialmente no luminiscente (obtenido de la New Jersey Zinc Company bajo la designación de "Florence Green Seal No. 8") y un 75% de una frita de óxidos mezclados Dupont, designada por J-232. Se pulverizó la mezcla sobre una superficie de aluminio con una brocha de aire, usando CO₂ como impulsor. Tan pronto como se secó el agua, pero antes de que empezase el agrietamiento, se coció la placa a 1000°F aproximadamente durante unos 5 minutos. La placa fue lentamente enfriada a la temperatura ambiente y se probó luego en el proceso xerográfico. Se observó que la -

280492



placa aceptaba una carga electrostática en la oscuridad y descargaba la carga electrostática al exponerse a la luz, demostrándose así que era utilizable en xerografía.

Ejemplos II - III

En estos ejemplos, se mezcló un sulfuro de cadmio RCA F-2103 con vidrio de soldar Corning 110-2 y agua para formar una mezcla, que se esparció con una espátula sobre vidrio blando revestido de óxido de estaño para dar un espesor de película de 5 milésimas de pulgada. Luego se cocieron las películas durante unos 2 minutos a 450°C. El Ejemplo II contenía un 20% de CdS en peso y el Ejemplo III contenía un 40%. El Ejemplo II era de una firmeza casi doble a la de una placa de selenio vítreo comparativa, y el Ejemplo III tenía una firmeza aproximadamente quintuple. Se realizaron impresiones xerográficas con cada uno de estos ejemplos.

Ejemplo IV - XIV

En estos ejemplos se prepararon las placas formando primeramente una mezcla de esmalte y pigmento fotoconductor designados en agua destilada y se pulverizó luego la mezcla sobre el material soporte - designado con una brocha de aire, usando CO₂ como impulsor. Después de pulverizar sobre el esmalte y secar, pero antes de que empezase el agrietamiento, se desplazaron lentamente las placas al horno de cocción y se mantuvieron a la temperatura correcta, en este caso 1000°F a - excepción del aglutinante AG_881, que se cuece a 1200°F. Se mantuvieron las placas a esta temperatura durante seis minutos y luego se enfriaron lentamente a la temperatura ambiente, probándose como se muestra en la Tabla IV.

286492



Tabla IV

Ejemplo No.	Sustrato	Tipo foto-conductor	% foto-conductor	Agluti tin.	Espesor (micras)	V (vólt.)	% sensibilidad
IV	Vidrio-SnO	F-14854	30	AG-881	80	-590	50
V	Aluminio-3003-S	"	5	Al-8	110	+ 220	4
VI	"	"	10	"	70	+ 670 - 670	3,4 8
VII	"	"	15	"	100	+ 620 -1020	18 21
VIII	"	"	32	"	90	+ 490 - 490	12 42
IX	"	F-14857	5	"	90	+ 550 - 570	3 0,6
X	"	"	10	"	100	+ 950 - 970	7 13
XI	"	"	15	"	90	+ 490 - 190	25 72
XII	"	"	30	"	90	+ 10 - 15	- -
XIII	"	F-2111	20	"	110	+ 390 - 330	1,3 3
XIV	"	"	30	"	110	+ 170 - 260	3 4

A efectos de comparación, una placa de selenio probada bajo condiciones similares tiene una sensibilidad comprendida entre el 20 y el 30%. La sensibilidad se mide como el porcentaje de carga perdido después de una exposición de 1/10 de segundo a una cantidad especificada de iluminación. V_0 es el potencial inicial aceptado de un dispositivo de carga de corona. La corriente de carga de corona fue algo menor para los Ejemplos VII - XII que para otros ejemplos. Unas concentraciones de pigmento superiores al 15% dieron una superficie bastante, deficientemente adecuada para xerografía, con pobre adherencia. El pigmento de sulfuro de cadmio mostró una pobre adherencia con el aglutinante Al-8. Se obtuvieron mejores resultados de este pigmento con el aglutinante AG-881, como se muestra en un ejemplo siguiente.



286492

Tabla V

Ejemplo No.	Tipo fotoconductor	% fotoconductor	Aglutinante	Espesor (micras)	V _o (voltios)	% sensibilidad
XV	F-14854	15	Al-8	120	+ 300 - 965	29 48
XVI	"	25	"	110	+ 620 - 730	14 68
XVII	"	15	AG-881	40	+ 830 -1180	6 25

Ejemplos XVIII- XXI

Estas placas fueron preparadas como en los Ejemplos II - IX. En cada caso se usó vidrio revestido de óxido de estaño para el sustrato y el Harshaw AG-881 para el aglutinante vítreo. El pigmento de cada una de estas placas era un fotoconductor comercial de sulfuro de cadmio obtenido de la RCA y designado por F-2111. Las capas fotoconductoras de estas placas tenían un espesor de 4 milésimas de pulgada aproximadamente (100 micras) cada una. Placas así preparadas fueron probadas como se describe en los Ejemplos II - IX. Fueron cocidas a 1200°F. Se usó como control una placa comercial de selenio.

Tabla VI

Ejemplo No.	% fotoconductor	V _o (voltios)	% D ₃₀	% sensibilidad	Residuales (voltios)
XVIII	40	+250 -490	60 19	4 72	3 10
XIX	50	+165 - 50	66 50	54 90	0 0
XX	60	-180	10	70	0
XXI	20	-1075	3	20	510
Control (Se)		+405	2,5	23	0

Todas las partículas de estos ejemplos eran completamente uniformes en su aspecto. Las placas de los Ejemplos XIII - XV tenían una superficie mate, haciéndolas menos satisfactorias para xerografía, mientras que la placa del Ejemplo XVI tenía una superficie lisa y lustrosa.



y quizás por esa razón un residual relativamente elevado. D_{30} es el porcentaje de carga perdido después de 30 segundos en la oscuridad.

Ejemplos XXII - XXIII

En estos ejemplos se duplicó el Ejemplo XX, con la excepción de que en el Ejemplo XXII la mitad de la superficie de la placa fue abundantemente revestida mediante aplicación de una mezcla del esmalte AG-881 puro a la placa y cociéndola para producir una capa de 1 micra, mientras que en el Ejemplo XXIII la sobrecapa de la mitad de la placa constaba de un 20% del F-2111 en AG-881, cocida para formar un sobre-revestimiento de 1 micra. Luego se probaron las placas como en los anteriores ejemplos, efectuándose las mediciones en las porciones sobre-revestida y no sobre-revestida de las placas. Los resultados se indican en la Tabla VII.

Tabla VII

<u>Ejemplo No.</u>	<u>V_o (voltios)</u>	<u>% D_{30}</u>	<u>% sensibilidad</u>	<u>Residuales (volt.)</u>
XXII (No sobre-revestido)	-180	10	70	0
XXII (Sobre-revestido)	-850	10	71	-470
XXIII (No sobre-revestido)	-155	80	94	0
XXIII (Sobre-revestido)	-680	15	35	-225

Como ya se ha indicado, el esmalte aluminico Al-8 de la Ferro Corporation es obtenible también en forma roja. El análisis por difracción de rayos X de este material mostró que contiene del 4 al 6% aproximadamente de sulfoselenuro de cadmio. En consecuencia, se realizaron placas con este material de acuerdo con el procedimiento de producción de placas ya descrito, con la excepción de que no se agregó ningún pigmento adicional al material aglutinante rojo. Estas placas demostraron ser fotoconductoras y exhibieron propiedades eléctricas compara-

27 MAR



bles a las de aquéllas en que se añadió separadamente un pigmento fotoconductor a una frita fotoconductor. Con estas placas se realizaron también impresiones xerográficas de calidad desusadamente elevada.

Al probar una placa con aglutinante de esmalte vítreo en el proceso xerográfico bajo repetidas condiciones cíclicas en las que la placa es sucesivamente cargada y luego iluminada con una lámpara fluorescente azul de 4 watios, no se observó ningún incremento apreciable de voltaje residual o de grado de descomposición en la oscuridad. Después de más de 700 ciclos, el valor de descomposición en la oscuridad aumentó sólo entre un 15 y un 20% aproximadamente y después de casi 1400 ciclos, no se observó ningún otro incremento.

Las placas xerográficas producidas de acuerdo con la presente invención exhiben con frecuencia unas deficientes propiedades eléctricas cuando están recién terminadas, pero las características de sensibilidad a la luz y de descomposición en la oscuridad mejoran generalmente de modo notable durante las primeras 24 horas después de su fabricación. Se ha observado también a veces que placas que muestran buenas propiedades eléctricas, producen no obstante imágenes xerográficas de pobre calidad con baja resolución e incluso sin ninguna imagen en absoluto. Las cualidades formadoras de imágenes de estas placas pueden mejorarse grandemente con frecuencia pulimentando sus superficies, como por ejemplo con rojo de pulir. Un tratamiento más sencillo y generalmente más eficaz comprende la aplicación de agua a la superficie de la placa. Esto puede hacerse sumergiendo la placa en agua del grifo ordinaria durante unos 15 minutos y secando luego minuciosamente bajo una lámpara infrarroja. Esto produce generalmente una marcada mejora en la capacidad de la placa para producir una impresión xerográfica. El agua destilada, así como otros materiales determinados, clasificados como bases Lewis, ejercen también un efecto beneficioso, pero no parecen ser más eficaces que el agua ordinaria

286492



del grifo. Por otra parte, han de evitarse los ácidos porque no sólo perjudican la capacidad de la placa para formar una imagen xerográfica, sino que además pueden dañar incluso a la placa en grado tal que no acepte una carga eléctrica o retenga sólo una carga insignificante.

5 Se comparó también una placa de esmalte vítreo con una placa -
comercial de selenio en un probador de abrasión. Se colocaron en esta
unidad una placa de esmalte vítreo y una placa de selenio dentro de un
tambor giratorio cargado con arena de sílice. Después de más de un
cuarto de millón de ciclos en el tambor, se retiraron las placas y se
10 examinaron. De la placa de selenio habían sido separadas por abrasión
unas 7 miras de selenio, al tiempo que no pudo observarse ninguna pér-
dida detectable de espesor en la placa de esmalte, consistiendo el úni
co cambio evidente en una ligera reducción del brillo. Así, las pla-
cas xerográficas de esmalte vítreo poseen una duración eficiente de
15 25 a 250 veces mayor que las placas de selenio. Además, al usar una
placa con aglutinante de esmalte vítreo a una temperatura de 50°C, no
se observa en el proceso xerográfico ningún efecto nocivo. Cuando se
somete la superficie de una placa de esmalte vítreo a abrasión hasta
20 el punto en que se torna mate, resultan perjudicadas las propiedades
xerográficas de la placa. Estas propiedades pueden restablecerse casi
al nivel de las de una placa nueva mediante recocción de la placa bajo
condiciones sustancialmente iguales a las empleadas al producirse por
primera vez la placa. Esto restablece en gran medida las pérdidas su-
fridas en la placa, como asimismo sus propiedades xerográficas.

25 Las placas según la presente invención son muy duraderas y pre-
sentan otras propiedades ventajosas, basadas en las superiores propie-
dades físicas de las mismas. También pueden presentar superiores pro-
piedades eléctricas. En particular, las técnicas de la presente inven-
ción permiten una producción económica de placas xerográficas que -
30 incorporen ciertos calcogenuros de cadmio. Estos fotoconductores pue-



286492

den usarse en otras estructuras y en la presente invención pueden utilizarse otros fotoconductores, pero estos fotoconductores parecen ser desusadamente compatibles con estructuras de placas de aglutinante vítreo. Cuando se usan tales estructuras, tienen por resultados una placa de una espectrosensibilidad desusada que se extiende a la región roja del espectro, en tanto que la mayoría de las placas xerográficas prácticas, tanto del tipo vítreo como aglutinante, han mostrado sensibilidad principalmente en las regiones ultravioleta y azul o azul-verde del espectro. Esta ampliada reacción espectral es particularmente característica de las placas que incorporan sulfoselenuros de cadmio, cuyas placas son sustancialmente fotoconductores hasta mil angstroms aproximadamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un espectro de cargas electrostáticas, que comprende la aplicación por corona en ausencia de luz de una carga electrostática a una capa de partículas fotoconductoras finamente divididas en un aglutinante vítreo muy aislante, constituyendo las partículas fotoconductoras menos del 60% en peso aproximadamente de la capa, y la exposición de dicha capa a radiación para hacer que un flujo de cargas eléctricas a través de dicha capa forme una imagen electrostática en una superficie de tal capa.

2. Procedimiento de producción de un espectro de cargas electrostáticas y de conversión a un estado visible de tal espectro, que comprende la aplicación por corona de una carga electrostática a una capa de partículas fotoconductoras finamente divididas, dispersas en un aglutinante vítreo fundido capaz por sí mismo de retener una carga electrostática, cuyas partículas fotoconductoras constituyen del 5 al 60% aproximadamente en peso de la capa, la exposición de dicha capa a radiación para hacer que un flujo de cargas eléctricas a través de la misma forme una imagen electrostática en la superficie de tal



286492

capa, y el revelado de dicha imagen electrostática mediante material revelador atraído a aquélla por la citada imagen electrostática.

3. Procedimiento de producción de un espectro de cargas electrostáticas correspondiente a un espectro de luz y sombra, que comprende, en ausencia de radiación activadora, la aplicación de cargas electrostáticas sensibilizadoras de una polaridad sobre la superficie aislante fotoconductora de un miembro xerográfico que incluye un soporte conductor y, aplicada como revestimiento sobre él, una delgada capa aislante fotoconductora que comprende un aglutinante vítreo aislante y fundido, capaz por sí mismo de retener una carga superficial electrostática y provisto de partículas fotoconductoras finamente divididas y dispersas en él, cuyas partículas fotoconductoras constituyen menos del 60% aproximadamente en peso de la capa, y la exposición de la superficie eléctricamente cargada a un espectro de luz y sombra a registrar, en virtud de lo cual las cargas electrostáticas emigran a través de dicha capa en las zonas irradiadas por la luz, de manera que se forma una imagen electrostática correspondiente a dicho espectro.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dichas partículas fotoconductoras están constituidas por un calcogenuro de zinc.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dichas partículas fotoconductoras están constituidas por un calcogenuro de cadmio.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras son seleccionadas del grupo consistente en un calcogenuro por lo menos de un material por lo menos seleccionado del grupo consistente en zinc y cadmio.

7. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por sulfuro de cadmio.

8. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por sulfoselenuros de cadmio.

286492



9. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por salenuro de cadmio.

10. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por sulfuro de zinc.

11. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por sulfoselenuros de zinc.

12. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por salenuro de zinc.

13. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por sulfuro de zinc-cadmio.

14. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por salenuro de zinc-cadmio.

15. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas fotoconductoras están constituidas por óxido de zinc.

16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN ESPECTRO DE CARGAS ELECTROSTATICAS"

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitrés páginas escritas a máquina.

Madrid, 27 de Marzo de 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.P.