

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 119827

Int. Cl. G 03 g 5/06 Kl. 57e-5/06

Patentsøknad nr. 170.087 Inngitt 11.X 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.VII 1970

Prioritet begjært fra: 14.X-66 USA,
nr. 586.820

Eastman Kodak Company,
343 State Street, Rochester, N.Y. 14650, USA.

Oppfinner: William Andrew Light, 224 Selye Terrace,
Rochester, N.Y., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til fremstilling av fotoledende lag.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av fotoledende lag som kan anvendes i elektrofotografi.

Elektrofotografisk teknikk og billedprosesser er meget detaljert beskrevet både i patenter og litteraturen ellers, se f.eks. U.S. patent nr. 2.221.776, 2.277.013, 2.297.691, 2.357.809, 2.551.582, 2.825.814, 2.833.648, 3.220.324, 3.220.831, 3.220.833 samt mange andre. Disse fremgangsmåter har det til felles at de anvender et normalt isolerende fotoledende lag som reagerer overfor billedeksponering med elektromagnetisk stråling ved å danne et latent, elektrostatisk ladningsbilde. Man kan videre anvende en rekke forskjellige fremgangsmåter for å frembringe et permanent bilde av det elektromagnetiske strålingsbilde.

En type fotoledende isolerende materiale, som er spesielt anvendbart i elektrofotografi, anvender en sammensetning som inneholder et foto-

ledende isolerende materiale dispersert i et karpiksaktig materiale. Et enhetlig elektrofotografisk materiale fremstilles vanligvis ved at et lag av fotoledende sammensetning pålegges et filmunderlag som på forhånd er belagt med et lag av et ledende materiale, eller den fotoledende sammensetning kan direkte pålegges et ledende underlag av metall eller et annet egnet ledende materiale. Slike fotoledende sammensetninger har vist seg å ha forbedret hastighet og/eller spektral følsomhet, foruten andre forønskede elektrofotografiske karakteristika, når ett eller flere fotosensibiliserende materialer eller tilsetningsstoffer inkorporeres i de fotoledende sammensetninger. Typiske tilsetningsstoffer av den sistnevnte type er beskrevet i U.S. patent nr. 3.250.615, 3.141.770 og 2.987.395. Fotoledende sammensetninger tilsettes vanligvis fotosensibiliserende forbindelser for å frembringe en forandring av følsomheten eller hastigheten av et spesielt fotoledersystem og /eller en forandring av dets spektrale følsomhetskarakteristika. Slike tilsetninger kan bedre materialets følsomhet overfor stråling av en spesiell bølgelengde eller et bredere område av bølgelengder når dette er ønskelig. Man kjenner ikke fullt ut mekanismen ved en slik sensibilisering, men fenomenet er imidlertid meget anvendbart.

Vanligvis vil ønskbarheten av en forandring av de elektrofotografiske egenskaper være diktet av det fotoledende materialets bruksområde. Ved dokumentkopiering bør f.eks. fotolederens spektrale elektrofotografiske følsomhet være av en slik type at den er i stand til å reprodusere de mange forskjellige farger som normalt vil opptre i denne forbindelse. Hvis fotolederens følsomhet i så henseende er for dårlig, er det meget ønskelig hvis den fotoledende sammensetnings følsomhet kan forandres ved tilsetning av fotosensibiliserende forbindelser. På lignende måte vil forskjellige andre anvendelser kreve andre karakteristika, som f.eks. at materialet skal være i stand til å motta et høyt overflatepotensial, foruten å oppvise en lav mørkeoppløsning av elektrisk ladning, hvis man anvender et elektrostatisk elektrofotografisk system. Det er også ønskelig at det fotoledende element skal ha høy topp- og bunn-hastighet, slik dette kan måles på en elektrisk H og D eller karakteristikk-kurve, et lavt restpotensial etter eksponering, samt resistens overfor utmattning. For å frembringe den ønskede fleksibilitet i utformningen av de fotoledende materialer, og da spesielt fotolederholdige systemer, har man hittil i meget høy grad benyttet seg av det faktum at mange fotoledende sammensetninger lar seg sensibilisere ved en tilsetning av forskjellige typer fargestoffer. Hittil har man imidlertid ikke funnet noen fotosensibiliserende forbindelser for fotoledersammensetninger som har vært i stand til

å frembringe en betydelig forbedring av alle de forannevnte forønskede karakteristika. Vanlige fargestofftilsetninger til fotoledersammensetninger har vanligvis bare hatt begrenset evne til generell forbedring av de totale elektrofotografiske egenskaper, samtidig som man skal være i stand til å produsere et brukbart elektrofotografisk materiale eller sammensetning. Det er i gang en kontinuerlig forskning for å forbedre bunn- og topp-hastighetene, de generelle karakteristika vedrørende reproduisering av faste områder, rask gjenvinning, foruten brukbare elektrofotografiske hastigheter, enten fra positiv eller negativ elektrostatisk utladning. Fargestoff-sensibilisering har hittil ikke alene maktet å frembringe den kvalitetsforbedring av fotoleder-holdige systemer som kunne være ønskelig sett på bakgrunn av den stadig økende anvendelse av elektrofotografi.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av fotoledende lag med økt lysfølsomhet, ved å løse et fotoledende pyrylium-fargestoff, en hydrofob polymer, og eventuelt en arylamin-fotoleder i et løsningsmiddel eller i en løsningsmiddelblanding og belegge et underlag med et lag av denne løsning, kjennetegnet ved at man deretter ved løsningsmiddelpåvirkning fremstiller et lag som etter tørking har en to-faset heterogen sammensetning.

Man har oppdaget at mange fargestoffer og blandinger av fargestoffer, som f.eks. pyrylium-fargestoffer, heri innbefattet pyrylium, selenapyrylium og thiapyrylium-fargestoff-salter, kan forenes med hydrofobe polymere i løsning, hvorved det dannes en separat identifiserbar tofaset heterogen sammensetning. Den to-fasede, heterogene sammensetning kan fremstilles slik det beskrives her. De således fremstilte sammensetninger har vist seg å være brukbare enten som en fotoleder eller som et sensibiliseringsmiddel for fotoleder-holdige materialer.

En løsning som inneholder disse bestanddeler, kan pålegges i form av et lag på vanlig måte på et egnet underlag, og dannelsen av den to-fasete sammensetning, oppnås in situ i det dannede lag. En teknikk for å omdanne et homogent belegg av fargestoff og polymer til det heterogene system, er ved forlenget kontakt med damper av et løsningsmiddel som er i stand til å mykne laget, hvorved fargestoffet vandrer og danner aggregater i et to-fase-system. Vanligvis vil en dampeksposering i ca. 2 minutter ved ca. 21°C være tilfredsstillende for å frembringe dannelsen av det forønskede heterogene to-fase-system av fargestoffet og polymeren. Likeledes kan man ved å hindre at løsningsmidlet fjernes i en ellers normal pålegningsoperasjon av en løsning av fargestoffet og polymeren, frembringe dannelsen av nevnte

sammensetninger. Blant andre fremgangsmåter for å fremstille nevnte sammensetninger, kan nevnes en nedsenkning av et homogent belegg i et løsningsmiddel, eller ved å anvende en løsningsblanding som inneholder et høytkokende løsningsmiddel, som forblir i belegget under tørkingen.

En frembringelse av observerbare heterogene strukturer i det fotoledende lag, er karakteristisk for fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Nærværet av slike heterogene sammensetninger i laget gjør at dette får en rekke forbedrede egenskaper som vil bli angitt i det etterfølgende, når det enten brukes direkte som en fotoleder eller når det brukes som et fotosensibiliserende middel for andre fotoledere. Når sammensetninger i lag fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse dannes in situ i laget, kan de identifiseres ved sitt granulære utseende med en forstørrelse på ca. 2500X, skjønt slike sammensetninger kan synes å være optisk klare for det blotte øye. I andre sammensetninger oppnådd ved foreliggende fremgangsmåte er det en makroskopisk heterogenitet. Vanligvis ligger aggregatene i den diskontinuerlige fase i størrelsesområdet fra 0,1 til 25 mikron.

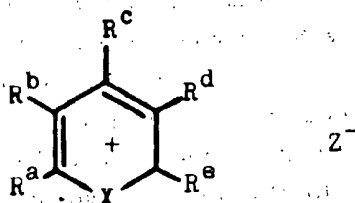
Sammensetningene i de ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilte lag, har vist seg å ha en rekke brukbare egenskaper i den elektrofotografiske teknikk. Elektrofotografiske materialer som fremstilles med lag som inneholder disse nye sammensetninger alene eller sammen med andre fotoledende forbindelser og sammensetninger, forbedres i betydelig grad. Sammensetninger oppnådd ved fremgangsmåten kan spesielt identifiseres ved sin effekt som et fotoledende materiale, eller ved sin effekt overfor andre fotoledende materialer. En spesiell egenskap ved materialer som inneholder noen av de nevnte sammensetninger, er en forøket fotofølsomhet uten hensyn til polariteten på overflateladningen over det fotoledende lag. Fotoledende materiale som inneholder noe av sammensetningene, kan således enten lades positive eller negative. Slike fotoledende materialer har høy fotofølsomhet og høy fotoledningsevne, såvel som god regenerasjonsevne, og materialer som inneholder det fremstilte lag, har den siste evne i meget høy grad, ved at de raskt regenereres etter ladning og eksponering, noe som følgelig er meget viktig i kontinuerlige eller sykliske elektrofotografiske anvendelser. Når et lag fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er tilstede i et elektrofotografisk materiale, får materialet en forbedret evne til gjentatte ganger å motta et høyt overflatepotensial etter en fullstendig syklus bestående av ladning, eksponering og fremkalling. Materialer inneholdende det fremstilte lag kan følgelig ytterligere

karakteriseres ved sin resistens overfor den type elektrisk utmattning som normalt karakteriserer dispergerte fotoledermaterialer, og som normalt hindrer at slike materialer raskt kan brukes om igjen.

Foreliggende fremgangsmåte kan anvendes på tidligere kjente fotoledende lag. En løsning bestående av en organisk fotoleder, et hydrofobt polykarbonat-bindemiddel og et pyrylium-sensibiliserende fargestoff, kan for eksempel fremstilles slik det er vist i U.S. patent nr. 3.141.770, og kan støpes eller belegges slik det er vist der, i form av et lag på et egnet fremstilt ledende underlag. Et lag fremstilt på denne måte, absorberer stråling i et spesielt bølgelengde-område, som er karakteristisk for det fargestoff man har anvendt, og synes i alt vesentlig homogent ved en forstørrelse på ca. 2500X. De elektrofotografiske egenskaper ved disse tidligere kjente fotoledende lag er tilfredsstillende for en fremstilling av et brukbart bilde når de lades, eksponeres og fremkalles på vanlig måte. Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse, kan man imidlertid frembringe en betydelig forbedring av en rekke elektrofotografiske egenskaper i disse typer materialer, og da spesielt en hastighetsforbedring, ved at man frembringer en dannelselse av de ikke-homogene, to-fase-sammensetninger ifølge foreliggende oppfinnelse. Strålingsabsorpsjonsmaksimumet for de heterogene sammensetninger er vanligvis forskjellig fra det tilsvarende absorpsjonsmaksimum i den i alt vesentlig homogene, ubehandlede fargestoff-polymer-oppløsning. En slik forskyvning av absorpsjonsmaksimumet ved dannelsen av de foreliggende heterogene to-fase-systemer, er vanligvis av en størrelsesorden på minst 10 μ . Hvis man anvender blandinger av fargestoffer, kan ett fargestoff forårsake at absorpsjonsmaksimumet forskyves til lengre bølgelengder, mens et annet fargestoff forårsaker en forskyvning mot kortere bølgelengder. I slike tilfeller vil dannelsen av de frembragte heterogene sammensetninger lettere kunne identifiseres ved undersøkelse i mikroskop. For å fremstille et slikt forbedret materiale, kan et fotoledende lag fremstilt slik det er beskrevet ovenfor og i Eksempel 1, eksponeres overfor damp av et organisk løsningsmiddel. Etter ca. 2 minutter ved romtemperatur eller ca. 21°C, vil denne behandling frembringe forandringer i laget. Lagets farge vil forandres under behandlingen, f.eks. fra dyp blå til en rød tone, og man vil få absorpsjon i et annet bølgelengde-område enn i det opprinnelige materiale. Når det fotoledende lag fjernes fra løsningsdampen og betraktes under forstørrelse, vil laget som inneholder foreliggende sammensetning, ha et to-faset, granulært utseende.

Et fotoledende lag fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse, som er omformet slik det er beskrevet ovenfor, har i tillegg til den beskrevne forandring med hensyn til fysisk utseende, også undergått en omdannelse som gjør at laget får nye egenskaper som f.eks. forbedret elektrofotografisk hastighet, noen ganger uten hensyn til polariteten på den opprinnelige elektrostatiske ladning. Noen ganger vil også mørkeledningsevnen for slike omdannede materialer bli senket, og laget kan gjentatte ganger lades og eksponeres, uten at man kan påvise elektrisk utmattning. Slike fotoledende lag har heller ingen "hukommelse", en egenskap som ellers ville gi falske bilder ved den etterfølgende ladning og eksponering. Det fotoledende materiale kan raskt lades, og dets fotostabilitet er høy, selv når det underkastes høy fuktighet eller gjentatte eksponeringer og fremkallinger.

Typiske pyrylium-fargestoffer, heri innbefattet pyrylium, thiapyrylium og selenapyrylium-fargestoff-salter, som er i stand til å danne sensibiliserende og fotoledende sammensetninger som angitt i foreliggende oppfinnelse, kan beskrives ved følgende generelle formel:



hvor R^a , R^b , R^c , R^d og R^e hver kan representere et hydrogenatom, en alifatisk, substituerte alifatiske, aromatiske eller substituerte aromatiske grupper. Vanligvis vil gruppene ha opptil 15 karbonatomer, som f.eks. alkylgruppene, metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, tertiært butyl, amyl, isoamyl, heksyl, oktyl, nonyl, dodecyl, styryl, metoksytyryl, dietoksytyryl, dimetylaminostyryl, 1-butyl-4-p-dimetylaminofenyl-1,3-butadienyl, β -etyl-4-dimetylaminostyryl, alkoksygrupper som metoksy, etoksy, propoksy, butoksy, amyloksy, heksoksy og oktoksy-grupper, aryl-grupper som fenyl, 4-difenyl, alkylfenyl-grupper som 4-etylfenyl og 4-propylfenyl, alkoksyfenyl-grupper som 4-etoksyfenyl, 4-metoksyfenyl, 4-amyloksyfenyl, 2-heksoksyfenyl, 2-metoksyfenyl og 3,4-dimetoksyfenyl, β -hydroksyalkoksyfenyler som 2-hydroksyetoksyfenyl, 3-hydroksyetoksyfenyl, 4-hydroksyfenyl, halofenyl-grupper som 2,4-diklorfenyl, 3,4-dibromfenyl, 4-klorfenyl og 2,4-di-klorfenyl, azidofenyl, nitrofenyl, aminofenyler som som 4-dietylaminofenyl og 4-dimetylaminofenyl, naftyl og vinyl, og hvor X er et svovel-, oxygen- eller selen-atom og Z er en anionisk funksjon, heri

innbefattet anioner som perklorat, fluorborat, iodid, klorid, bromid, sulfat, sulfonat, periodat og p-toluensulfonat. I tillegg til dette kan paret R^a og R^b , såvel som paret R^d og R^e tilsammen danne en fullstendig aryl-ring som er festet til pyrylium-kjernen. Typiske eksempler på slike pyrylium-fargestoffer er angitt i Tabell 1.

Tabell 1.

<u>Forbind- else nr.</u>	<u>Forbindelsesnavn</u>
1	4-(4-bis-(2-kloretyl)aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat
2	4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat
3	4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat
4	4-(4-dimetylamino-2-metylfenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat
5	4-(4-bis(2-kloretyl)aminofenyl)-2-(4-metoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-perklorat
6	4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-sulfat
7	4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-p-toluensulfonat
8	4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylpyrylium-p-toluensulfonat
9	2-(2,4-dimetoksyfenyl)-4-(4-dimetylaminofenyl)-benzo(b)pyrylium-perklorat
10	2,6-bis(4-etylfenyl)-4-(4-dimetylaminofenyl)-thiapyrylium-perklorat
11	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-(4-metoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-perklorat
12	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-(4-etoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-perklorat
13	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-(4-metoksyfenyl)-6-(4-metylfenyl)pyrylium-perklorat
14	4-(4-difenylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat
15	2,4,6-trifenylpyrylium-perklorat
16	4-(4-metoksyfenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat
17	4-(2,4-diklorfenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat
18	4-(3,4-diklorfenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat
19	2,6-bis(4-metoksyfenyl)-4-fenylpyrylium-perklorat

Tabell 1 (forts.)

Forbind- else nr.	Forbindelsesnavn
20	6-(4-metoksyfenyl)-2,4-difenylpyrylium-perklorat
21	2-(3,4-diklorfenyl)-4-(4-metoksyfenyl)-6-fenylpyrylium-perklorat
22	4-(4-amyloksyfenyl)-2,6-bis(4-etylfenyl)pyrylium-perklorat
23	4-(4-amyloksyfenyl)-2,6-bis(4-metoksyfenyl)pyrylium-perklorat
24	2,4,6-trifenylpyrylium-fluorborat
25	2,6-bis(4-etylfenyl)-4-(4-metoksyfenyl)pyrylium-perklorat
26	2,6-bis(4-etylfenyl)-4-(4-metoksyfenyl)pyrylium-fluorborat
27	6-(3,4-dietoksystyryl)-2,4-difenylpyrylium-perklorat
28	6-(3,4-dietoksy- β -amylstyryl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
29	6-(4-dimetylamino- β -etylstyryl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
30	6-(1-n-amil-4-p-dimetylamino-fenyl-1,3-butadienyl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
31	6-(4-dimetylamino-styryl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
32	6-(α -etyl- β , β -dimetylamino-fenyl-vinylen)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
33	6-(1-butyl-4-p-dimetylamino-fenyl-1,3-butadienyl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
34	6-(4-dimetylamino-styryl)-2,4-difenylpyrylium-perklorat
35	6-[β , β -bis(4-dimetylamino-fenyl)vinylen]-2,4-di-fenylpyrylium-perklorat
36	2,6-bis(4-dimetylamino-styryl)-4-fenylpyrylium-perklorat
37	6-(β -metyl-4-dimetylamino-styryl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
38	6-(1-etyl-4-p-dimetylamino-fenyl-1,3-butadienyl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
39	6-[β , β -bis(4-dimetylamino-fenyl)vinylen]-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
40	6-(1-metyl-4-p-dimetylamino-fenyl-1,3-butadienyl)-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
41	4-(4-dimetylamino-fenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat

Tabell 1 (forts.)

Forbind-
else nr.

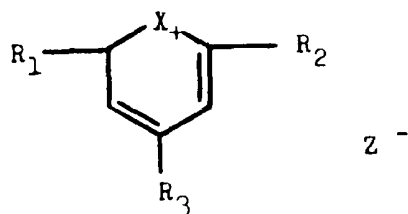
Forbindelsesnavn

42	2,6-bis(4-etylphenyl)-4-fenylpyrylium-perklorat
43	2,6-bis(4-etylphenyl)-4-metoksyfenylthiapyrylium-fluorborat
44	2,4,6-trifenylthiapyrylium-perklorat
45	4-(4-metoksyfenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat
46	6-(4-metoksyfenyl)-2,4-difenylthiapyrylium-perklorat
47	2,6-bis(4-metoksyfenyl)-4-fenylthiapyrylium-perklorat
48	4-(2,4-diklorfenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat
49	2,4,6-tri(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
50	2,6-bis(4-etylphenyl)-4-fenylthiapyrylium-perklorat
51	4-(4-amyloksyfenyl)-2,6-bis(4-etylphenyl)thiapyrylium-perklorat
52	6-(4-dimetylaminostyryl)-2,4-difenylthiapyrylium-perklorat
53	2,4,6-trifenylthiapyrylium-fluorborat
54	2,4,6-trifenylthiapyrylium-sulfat
55	4-(4-metoksyfenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat
56	2,4,6-trifenylthiapyrylium-klorid
57	2-(4-amyloksyfenyl)-4,6-difenylthiapyrylium-fluorborat
58	4-(4-amyloksyfenyl)-2,6-bis(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
59	2,6-bis(4-etylphenyl)-4-(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
60	4-anisyl-2,6-bis(4-n-amyloksyfenyl)thiapyrylium-klorid
61	2-[β,β -bis(4-dimetylaminofenyl)vinyl]-4,6-difenylthiapyrylium-perklorat
62	6-(β -etyl-4-dimetylaminostyryl)-2,4-difenylthiapyrylium-perklorat
63	2-(3,4-dietoksytyryl)-4,6-difenylthiapyrylium-perklorat
64	2,4,6-trianisylthiapyrylium-perklorat
65	6-etyl-2,4-difenylpyrylium-fluorborat
66	2,6-bis(4-etylphenyl)-4-(metoksyfenyl)thiapyrylium-klorid

Tabell 1 (forts.)

Forbind- else nr.	Forbindelsesnavn
67	6[β , β -bis(4-dimetylaminofenyl)vinylen]-2, 4-di-(4-etylfenyl)pyrylium-perklorat
68	2, 6-bis(4-amyloksyfenyl)-4-(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
69	6-(3, 4-dietoksy- β -etylstyryl)-2, 4-difenylpyrylium-fluorborat
70	6-(4-metoksy- β -etylstyryl)-2, 4-difenylpyrylium-fluorborat
71	2-(4-etylfenyl)-4, 6-difenylthiapyrylium-perklorat
72	2, 6-difenyl-4-(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
73	2, 6-difenyl-4-(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-fluorborat
74	2, 6-bis(4-etylfenyl)-4-(4-n-amyloksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
75	2, 6-bis(4-metoksyfenyl)-4-(4-n-amyloksyfenyl)thiapyrylium-perklorat
76	2, 4, 6-tri(4-metoksyfenyl)thiapyrylium-fluorborat
77	2, 4-difenyl-6-(3, 4-dietoksytyryl)pyrylium-perklorat
78	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-fenylbenzo(b)selenapyrylium-perklorat
79	2-(2, 4-dietoksyfenyl)-4-(4-dimetylaminofenyl)-benzo(b)selenapyrylium-perklorat
80	4-(4-dimetylaminofenyl)-2, 6-difenylselenapyrylium-perklorat
81	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-(4-etoksyfenyl)-6-fenylselenapyrylium-perklorat
82	4-(4-bis(2-kloretyl)aminofenyl)-2, 6-difenylselenapyrylium-perklorat
83	4-(4-dimetylaminofenyl)-2, 6-bis(4-etylfenyl)selenapyrylium-perklorat
84	4-(4-dimetylamino-2-metylfenyl)-2, 6-difenylselenapyrylium-perklorat
85	3-(4-dimetylaminofenyl)nafto(2, 1-b)selenapyrylium-perklorat
86	4-(4-dimetylaminostyryl)-2-(4-metoksyfenyl)benzo(b)selenapyrylium-perklorat
87	2, 6-di(4-dietylaminofenyl)-4-fenylselenapyrylium-perklorat
88	4-(4-dimetylaminofenyl)-2-(4-etoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-fluorborat

Spesielt brukbare fargestoffer for bruk i foreliggende fremgangsmåte, er pyrylium-fargestoff-salter med formelen:



hvor R_1 og R_2 hver kan være aryl-radikaler, som fenyl og naftyl, heri innbefattet substituerte aryl-radikaler med minst én substituent valgt fra gruppen bestående av alkyl-radikaler med fra 1 til 6 karbonatomer og alkoksy-radikaler med fra 1 til 6 karbonatomer,

R_3 kan være et arylamino- eller alkylamino-substituert aryl-radikal med fra 1 til 6 karbonatomer i alkyl delen, heri innbefattet halogenerte alkyl-amino-aryl-radikaler med fra 1 til 6 karbonatomer, i alkyl delen, og

X og Z har samme betydning som ovenfor.

Mens man foretrekker å anvende pyrylium-fargestoffer ved fremstillingen av det heterogene to-fase-system, kan man også i den hydrofobe polymer bruke andre fotografiske sensibiliserende fargestoffer som aktiverer lyseksponerte områder i fotografiske sammensetninger.

Hydrofobe polymere som egner seg for bruk i foreliggende fremgangsmåte, innbefatter polydiarylalkaner som polykarbonater og polythio-karbonater, polyvinyl-eter, polyestere, poly- α -olefiner, fenoliske harpikser og lignende. Typiske polymere forbindelser av disse typer er angitt i tabell 2.

Tabell 2

<u>Nummer</u>	<u>Hydrofobt polymerisk materiale</u>
1	polystyren
2	polyvinyltoluen
3	polyvinylanisol
4	polyklorstyren
5	poly- α -metylstyren
6	polyacenaftalen
7	poly(vinyl-isobutyl-eter)
8	poly(vinyl-cinnamat)
9	poly(vinyl-benzoat)
10	poly(vinyl-naftoat)

Tabell 2 (forts.)

Nummer

Hydrofobt polymert materiale

11	polyvinyl-karbazol
12	poly(vinilen-karbonat)
13	polyvinyl-pyridin
14	poly(vinyl-acetal)
15	poly(vinyl-butyral)
16	poly(etyl-metakrylat)
17	poly(butyl-metakrylat)
18	poly(styren- <u>co</u> -butadien)
19	poly(styren- <u>co</u> -metyl-metakrylat)
20	poly(styren- <u>co</u> -etyl-akrylat)
21	poly(styren- <u>co</u> -akrylonitril)
22	poly(vinyl-klorid- <u>co</u> -vinyl-acetat)
23	poly(vinyliden-klorid- <u>co</u> -vinyl-acetat)
24	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -4,4'-isopropylidenedicykloheksyl)karbonat
25	poly[4,4'-isopropylidenbis(2,6-dibromfenyl)karbonat]
26	poly[4,4'-isopropylidenbis(2,6-diklorfenyl)karbonat]
27	poly[4,4'-isopropylidenbis(2,6-dimetylfenyl)karbonat]
28	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -1,4-cykloheksyldimetyl-karbonat)
29	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-tereftalat- <u>co</u> -isoftalat)
30	poly(3,3'-etylendioksyfenyl-thiokarbonat)
31	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-karbonat- <u>co</u> -tereftalat)
32	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-karbonat)
33	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-thiokarbonat)
34	poly(2,2-butanbis-4-fenyl-karbonat)
35	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-karbonat- <u>block</u> -etylenoksyd)
36	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-karbonat- <u>block</u> -tetrametylenoksyd)
37	poly[4,4'-isopropylidenbis(2-metylfenyl)karbonat]
38	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -1,4-fenylen-karbonat)
39	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -1,3-fenylen-karbonat)
40	poly(4,4'-isopropyliden difenyl- <u>co</u> -4,4'-difenyl-karbonat)

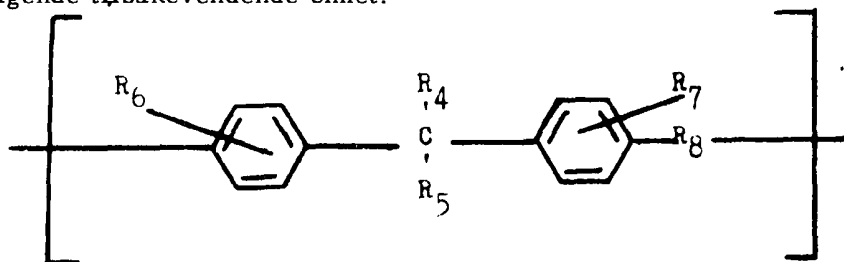
Tabell 2 (forts.)

Nummer	Hydrofobt polymert materiale
41	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -4,4'-oksydifenyl-karbonat)
42	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -4,4'-karbonyl-difenyl-karbonat)
43	poly(4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -4,4'-etylen-difenyl-karbonat)
44	poly[4,4'-metylen-bis-(2-metylfenyl)karbonat]
45	poly[1,1-(p-bromfenyletan)bis(4-fenyl)karbonat]
46	poly[4,4'-isopropylidendifenyl- <u>co</u> -sulfonyl-bis(4-fenyl)karbonat]
47	poly[1,1-cykloheksan-bis(4-fenyl)karbonat]
48	poly(4,4'-isopropylidendifenoksydimetylsilan)
49	poly[4,4'-isopropyliden-bis(2-klorfenyl)karbonat]
50	poly[$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -tetrametyl-p-xylylen-bis(4-fenyl-karbonat)]
51	poly(heksafluorisopropylidendi-4-fenyl-karbonat)
52	poly(diklortetrafluorisopropylidendi-4-fenyl-karbonat)
53	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-4,4'-isopropyliden-dibenzoat)
54	poly(4,4'-isopropylidendibenzyl-4,4'-isopropyliden-dibenzoat)
55	poly(4,4'-isopropylidendi-1-naftyl-karbonat)
56	poly[4,4'-isopropyliden-bis(fenoksy-4-fenyl-sulfonat)]
57	acetofenon-formaldehyd-harpiks
58	poly[4,4'-isopropyliden-bis(fenoksyetyl)- <u>co</u> -etylen-tereftalat]
59	fenol-formaldehyd-harpiks
60	polyvinyl-acetofenon
61	klorert polypropylen
62	klorert polyetylen
63	poly(2,6-dimetylfenylene-oksyd)
64	poly(neopentyl-2,6-naftalendikarboksylat)
65	poly(etylen-tereftalat- <u>co</u> -isofталat)
66	poly(1,4-fenylene- <u>co</u> -1,3-fenylene-succinat)
67	poly(4,4'-isopropylidendifenyl-fenylfosfonat)
68	poly(m-fenylkarboksylat)

Tabell 2 (forts.)

Nummer	Hydrofobt polymert materiale
69	poly(1,4-cykloheksandimetyl)-tereftalat-co-isoftalat
70	poly(tetrametylen-succinat)
71	poly(fenolftalein-karbonat)
72	poly(4-klor-1,3-fenylen-karbonat)
73	poly(2-metyl-1,3-fenylen-karbonat)
74	poly(1,1-bi-2-naftyl-thiokarbonat)
75	poly(difenylmetan-bis-4-fenyl-karbonat)
76	poly[2,2-(3-metylbutan)bis-4-fenyl-karbonat]
77	poly[2,2(3,3-dimetylbutan)bis-4-fenyl-karbonat]
78	poly[1,1-[1-(1-naftyl)]bis-4-fenyl-karbonat]
79	poly[2,2-(4-metylpentan)bis-4-fenyl-karbonat]
80	poly[4,4'-(2-norbornyliden)difenyl-karbonat]
81	poly[4,4'-(heksahydro-4,7-metanoindan-5-yliden)-difenyl-karbonat]

Blant de foretrukne polymere som kan anvendes for fremstilling av heterogene to-fase-sammensetninger, er de lineære polymere med følgende tilbakevendende enhet:

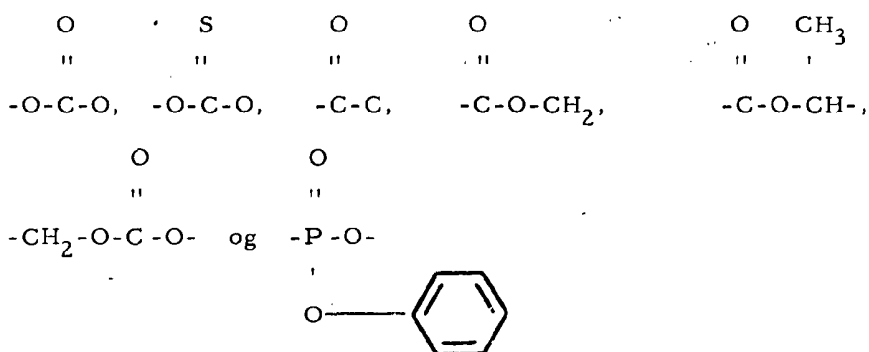


hvor:

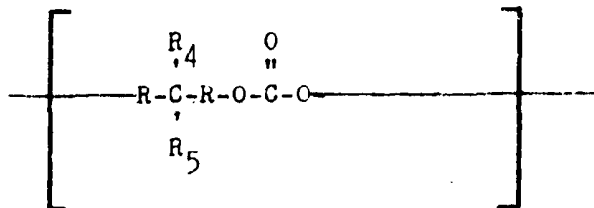
R_4 og R_5 , når de blir betraktet separat, hver kan representere et hydrogenatom, et alkyl-radikal som f. eks. metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, tertiært butyl, pentyl, heksyl, heptyl, oktyl, nonyl, dekyl og lignende, heri innbefattet substituerte alkylradikaler som trifluormetyl etc., samt et aryl-radikal som fenyl og naftyl, heri innbefattet substituerte arylradikaler med substituenten som et halogenatom, alkyl-radikaler med fra 1 til 5 karbonatomer, etc., og hvor R_4 og R_5 , når de betraktes sammen, kan representere de karbonatomer som er nødvendig for å danne et cyklisk hydrokarbon-radikal, heri innbefattet cykloalkalaner som heksyl og polycykloalkalaner som norbornyl, og hvor det totale antall av karbonatomer i R_4 og R_5 kan være opp til 19,

R_6 og R_7 kan hver være et hydrogen-atom, et alkyl-radikal med fra 1 til 5 karbonatomer eller et halogenatom som klr, brom, iod, etc., og

R_8 er et divalent radikal valgt fra følgende gruppe:



Blant de diarylalkan-polymere som er spesielt anvendbare i foreliggende oppfinnelse, er polymere bestående av følgende gjentatte enhet:



hvor:

hver R er et fenylen-radikal, og heri innbefattet halogen-substituerte fenylen-radikaler og alkyl-substituerte fenylen-radikaler, og R_4 og R_5 er som beskrevet ovenfor. Slike forbindelser er f. eks. beskrevet i U.S. patentene nr. 3.028.365 og 3.317.466.

Videre kan man i foreliggende oppfinnelse bruke polykarbonater som inneholder diarylalkan-radikaler, f. eks. de som er fremstilt med bisfenol A og heri innbefattet polymeriske produkter av et ester-utbytte mellom difenylkarbonat og 2,2-bis-4-hydroksyfenyl-propan. Slike forbindelser er beskrevet i de følgende U.S. patenter: 2.999.750, 3.038.874, 3.038.879, 3.038.880, 3.106.544, 3.106.544, 3.106.545, 3.106.546 og i australsk patentbeskrivelse nr. 19.575/56

Væsker som kan brukes for behandling av belegg for fremstilling av sammensetninger ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, innbefatter vann og en rekke organiske løsningsmidler, som f. eks. aromatiske hydrokarboner, som benzen og toluen, ketoner som aceton og etylmetyl-keton, halogenerte hydrokarboner som metylen-klorid og etylenklorid, furaner som tetrahydrofuran, alkyl og aryl-alkoholer som metyl

og etyl, og benzyl-alkohol, såvel som blandinger av slike løsningsmidler.

De heterogene sammensetninger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse blir vanligvis belagt som en fotoleder eller som et sensibiliseringsmiddel på et vanlig ledende underlag som et ledende metallfolie, et lag inneholdende en halvleder dispergert i en harpiks, et ledende lag inneholdende natriumsaltet av et karboksyester-lakton av maleinsyre-anhydrid og et vinyl-acetat-polymer, slik det er beskrevet i U.S. patentene 3.007.901 og 3.262.806, en tynn film av vakuum-avsatt nikkel, aluminium, sølv etc., et ledende lag av den type som er beskrevet i U.S. patent nr. 3.245.833, som f. eks. to-verdig kopper-iodid eller sølv-iodid, og lignende typer av ledende materialer. Slike materialer kan belegges på enhver kjent måte, som f. eks. ved strykbelegning, sentrifugering, dypp-belegning, sprøyting og lignende. Det ledende lag blir fortrinnsvis belagt med et tynt lag av et isolerende materiale med visse elektriske egenskaper, foruten at det er klebende, før man pålegger det fotoledende lag. Når det er ønskelig, kan imidlertid det fotoledende lag direkte pålegges det ledende lag, hvis dette er fordelaktig.

Når de fremstilte to-fase-sammensetninger brukes som fotoleder-sammensetninger, får man gode resultater ved å bruke de ovennevnte fargestoffer i mengder varierende fra ca. 1 til ca. 50 vekt-% av beleggsammensetningen. Når de fremstilte to-fase-sammensetninger brukes som sensibiliseringsmidler for fotoledende belegg, oppnår man gode resultater ved å bruke de ovennevnte fargestoffer i mengder varierende fra ca. 0,01 til ca. 15 vekt-% av den fotoledende beleggsammensetning, skjønt de anvendte mengder kan varieres meget sterkt. Den øvre grense for mengden av fotoledende sammensetning i et sensibilisert lag, bestemmes av individuelle lag og av den totale mengde av den anvendte fotoleder, og der vil følgelig variere meget sterkt, avhengig av det anvendte materiale, den forønskede elektrofotografiske følsomhet, det fotoledende elements struktur og dennes mekaniske egenskaper. Hvis de fremstilte sammensetninger anvendes for å øke hastighetsfølsomheten i andre fotoledere, vil man normalt anvende mindre mengder enn det som ville vært brukt, hvis foreliggende materiale var den eneste fotoleder.

Tykkelsen på de belegg av fotoledende materiale som inneholder de fremstilte sammensetninger, kan variere meget sterkt. Generelt kan man si at et vått belegg vil variere fra ca. 0,025 cm til ca. 0,05 cm i tykkelse på et egnet underlag. Det foretrukne område for tykkelser for våte belegg er i området fra ca. 0,005 cm til ca. 0,037 cm. Det

fotoledende lag blir fortrinnsvis belagt på et isolerende lag som står i berøring med et elektrisk ledende lag i det elektrofotografiske element. Det ledende lag blir fortrinnsvis fremstilt ved å belegge en løsning av et ledende materiale som f.eks. 2-verdig kopper-iodid på et egnet underlagsmateriale. Dette ledende lag kan så igjen belegges med et isolerende lag av et materiale som f.eks. cellulose-nitrat, før man pålegger det fotoledende lag. Et fotoledende element fremstilt på denne måte, har en betydelig forbedret evne til å motta en overflateladning, enten denne er positiv eller negativ. I forbindelse med de fremstilte sammensetninger foretrekker man følgelig å anvende elementer med en slik sammensetning, fordi dette tillater en effektiv utnyttelse av de høye hastigheter som er mulig med de nye fremstilte sammensetninger, enten man anvender positiv eller negativ elektrostatisk ladning. Fremgangsmåter for fremstilling av det ledende og isolerende lag er beskrevet i U.S. patent nr. 3.245.833.

Et hvert av de vanlige underlagsmaterialer kan anvendes for fremstilling av de fotoledende elementer som dannes ifølge foreliggende oppfinnelse.

Både uorganiske og organiske fotoledende sammensetninger kan fordelaktig sensibiliseres ved hjelp av de fremstilte sammensetninger. De fotoledende forbindelser som foretrekkes for anvendelse i fotoledende elementer, fremstilt slik det er beskrevet her, innbefatter arylaminforbindelser som (1) diarylaminer som difenylaminer, dinaftylamin, N,N'-difenylbenzidin, N-fenyl-1-naftylamin, N-fenyl-2-naftylamin, N,N'-difenyl-p-fenylene-diamin, 2-karboksy-5-klor-4'-metoksy-difenylamin, p-anilin-fenol, N,N'-di-2-naftyl-p-fenylene-diamin, 4,4'-benzyliden-bis(N,N-dietyl-m-toluidin) og lignende, samt (2) triarylaminer og heri innbefattet (a) ikke-polymeriske triarylaminer, som trifenyl-amin, N,N,N',N'-tetrafenyl-m-fenylendiamin, acetyltrifenylamin, lauroyltrifenylamin, heksyltrifenylamin, dodekyltrifenylamin, heksafenylpararosanilin, 4,4'-bis-(difenyldiamino)benzil, 4,4'-bis(difenyldiamino)-benzofenon og lignende, og (b) polymeriske triarylaminer som poly $\left[N, 4''-(N, N', N'-trifenylbenzidin) \right]$, polyadipyltrifenylamin, polysebacyltrifenylamin, polydekametyltrifenylamin, poly-N-(4-vinylfenyl)difenylamin, poly-N-(vinylfenyl- α, α' -dinaftylamin og lignende.

Fotoledende forbindelser som er spesielt godt egnet for bruk ved foreliggende fremgangsmåte innbefatter polyarylkalkaner, som de aminosubstituerte trifenyl-metan-leuco-baser som er beskrevet i fransk patent

nr. 1.383.461.

Representative fotoledende forbindelser som kan sensibiliseres med mindre mengder av de nevnte sammensetninger, innbefatter følgende forbindelser:

Tabell 3

<u>Forbind- else nr.</u>	<u>Forbindelsens navn</u>
1	4', 4''-bis(dietylamino)-2', 2''-dimetyltrifenylmetan
2	4', 4''-diamino-4-dimetylamino-2', 2'', 5', 5''-tetrametyltrifenylmetan
3	4', 4''-bis(dietylamino)-2, 6-diklor-2'2''-dimetyltrifenylmetan
4	4', 4''-bis(dietylamino)-2', 2''-dimetyldifenyl-naftylmetan
5	2', 2''-dimetyl-4, 4', 4''-tris(dimetylamino)trifenylmetan
6	4', 4''-bis(dietylamino)-2-dimetylamino-2', 2'', 5', 5''-tetrametyltrifenylmetan
7	4', 4''-bis(dietylamino)-2-klor-2', 2''-dimetyl-4-dimetylaminotrifenylnmetan
8	4', 4''-bis(dietylamino)-4-dimetylamino-2, 2', 2''-trimetyltrifenylmetan
9	4', 4''-bis(dimetylamino)-2-klor-2', 2''-dimetyltrifenylmetan
10	4', 4''-bis(dimetylamino)-2', 2''-dimetyl-4-metoksytrifenylmetan
11	4', 4''-bis(benzyletylamino)-2', 2''-dimetyltrifenylmetan
12	4', 4''-bis(dietylamino)-2', 2'', 5', 5''-tetrametyltrifenylmetan
13	4', 4''-bis(dietylamino)-2', 2''-dietoksytrifenylmetan

Den følgende Tabell 4 innbefatter en liste av de U.S. patenter hvor det beskrives en rekke organiske fotoledende sammensetninger og forbindelser som kan bedres med hensyn til hastighetsfølsomhet og regenerering, når de inkorporeres i elementer og sammensetninger oppnådd ifølge foreliggende oppfinnelse.

Tabell 4

<u>U. S. pat. nr.</u>	<u>U. S. pat. nr.</u>	<u>U. S. pat. nr.</u>
3. 037. 861	3. 139. 338	3. 189. 447
3. 041. 165	3. 139. 339	3. 206. 306
3. 066. 023	3. 140. 946	3. 240. 597
3. 072. 479	3. 158. 475	3. 257. 202
3. 074. 095	3. 161. 505	3. 357. 203
3. 112. 197	3. 163. 530	3. 257. 204
3. 133. 022	3. 163. 531	3. 141. 770
3. 144. 633	3. 163. 532	3. 148. 982
3. 122. 435	3. 169. 060	3. 155. 503
3. 127. 266	3. 174. 854	3. 265. 496
3. 130. 046	3. 180. 729	3. 265. 497
3. 131. 060	3. 180. 730	3. 274. 000

Det bindemiddel eller det bæremateriale som kan brukes sammen med ovennevnte fotoledere, kan være ethvert av den vanlige type som anvendes i industrien, heri innbefattet de hydrofobe polymere, som er beskrevet her med henvisning til fremstillingen av de oppnådde to-fase-sammensetninger.

Sammensetninger i lag oppnådd ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes i fotoledende elementer, som igjen kan brukes i alle kjente elektrofotografiske prosesser som krever fotoledende lag. En slik prosess er xerox-prosessen. I en prosess eller fremgangsmåte av denne type, blir et elektrofotografisk element i mørke gitt en dekkende elektrostatisk ladning ved at det plasseres under et bevegelig utladningsrør, hvorved det fotoledende lag får en ensartet ladning på overflaten. Laget holder på denne ladning, noe som skyldes dets mørke-isolerende egenskap, dvs. at laget har lav ledningsevne i mørke. Den elektrostatiske ladning på overflaten av det fotoledende lag blir så selektivt frigjort fra dette ved en billedeksponering ved hjelp av en vanlig eksponeringsoperasjon, f. eks. ved hjelp av en kontakt-trykke-teknikk, eller ved en linse-projeksjon av et bilde eller lignende, hvorved det dannes et latent elektrostatisk bilde i det fotoledende lag. En eksponering av overflaten på denne måte danner et mønster av elektrostatisk ladning, på grunn av det faktum at den elektrostatiske ladning i de områder som belyses, vil bli ledet vekk fra overflaten i forhold til intensiteten på bestrålingen.

Det frembragte ladningsmønster kan så fremkalles eller overføres til en annen overflate og fremkalles der, dvs. enten kan de ladede eller u-ladede områder gjøres synlige, f. eks. ved hjelp av en behandling med et medium som innbefatter elektrostatisk følsomme partikler med optisk tetthet. Disse fremkallende elektrostatiske følsomme partikler kan være i form av et støv, dvs. et pulver, et pigment i et harpiksaktig lag, dvs. en toner. En foretrukket fremgangsmåte for å påstryke en slik toner på et latent elektrostatisk bilde for fremkalling av faste områder, er ved hjelp av en magnetisk børste. Fremgangsmåter for fremstilling og anvendelse av en magnetisk børste for påstrykning av toner, er beskrevet i de følgende U.S. patenter: 2.786.439, 2.786.440, 2.786.441, 2.811.465, 2.874.063, 2.984.163, 3.040.704, 3.117.884 og Reissue 25.779. Flytende fremkalling av det latente elektrostatiske bilde kan også anvendes. I en flytende fremkalling vil de fremkalte partikler bli ført til en billedbærende overflate i et elektrisk isolerende flytende materiale. Slike fremkallingsmetoder er velkjente i industrien, og de er f. eks. beskrevet i patenter som U.S. patent 2.296.691 og i australsk patent nr. 212.315. Den mest brukte fremgangsmåte i tørr-fremkallingsprosesser for fremstilling av et permanent bilde, er at man anvender en fremkallende partikkel som inneholder som en komponent, en lavt-smeltende harpiks. En oppvarming av pulver-bildet vil følgelig få harpiksen til å smelte inn i eller på elementet. Pulveret vil følgelig bli permanent tilklebet overflaten av det fotoledende lag. I andre tilfeller kan man frembringe en overføring av det elektrostatiske bilde til et annet underlag, som f. eks. papir, som i dette tilfelle ville bli den endelige kopi etter fremkalling og smelting. Teknikk av denne type er velkjent i industrien og er beskrevet i en rekke amerikanske og fremmede patenter som f. eks. U.S. patent 2.297.691 og 2.551.582 og i "RCA Review" Vol. 15 (1954) sidene 469-484.

Fremgangsmåter av den ovennevnte type har funnet anvendelse hvor det fotoledende lag enten er billig, som f. eks. i de forskjellige fremgangsmåter hvor man anvender fotoledende sinkoksyd, eller i de tilfeller hvor det fotoledende medium raskt kan brukes om igjen, noe som f. eks. er tilfelle med glassaktig selen. Sammensetningene ifølge foreliggende oppfinnelse gjør det nå mulig å anvende en rekke kjente organiske fotoledende forbindelser og sammensetninger i xerografiske prosesser hvor det er ønskelig med en rask og gjentatt ladning og eksponering. Ved hjelp av oppfinnelsens sammensetninger, er det nå f. eks. mulig å anvende et lukket kretsløp av en organisk fotoledende film, som kan brukes om

igjen, i en xerografisk fremgangsmåte, hvorved man kan få en usedvanlig rask reproduksjon av bildet. I tillegg til dette, kan fotoledende sammensetninger ifølge foreliggende oppfinnelse, naturligvis være i form av plater eller tromler. Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse, er det nå mulig å reprodusere kopi fra en mikrofilm eller et annet originalt materiale, like så raskt som den anvendte mekaniske apparatur vil tillate.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen:

Eksempel 1

Belegg ifølge foreliggende oppfinnelse ble fremstilt ved å oppløse 6 g av en polykarbonat-harpiks, en forbindelse fremstilt ved en reaksjon mellom fosgen og et dihydroksydiarylalkan ("Lexan 105", polykarbonat-harpiks), 4 g 4,4'-benzylidin-bis(N,N-dietyl-m-toluidin) en organisk fotoleder, samt 0,2 g 4-(4-bis(2-kloretyl)amino-fenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat i en løsningsblanding bestående av 85 g diklor-metan og 5 g metanol ved å røre de faste stoffer i løsningsmidlet i 2 timer ved 21°C. Den resulterende løsning ble håndbelagt med en tykkelse på 0,01 cm (våt tykkelse) på to separate striper av polyetylentereftalat-film belagt med et ledende lag bestående av natrium-saltet av en karboksyester-lakton av maleinsyre-anhydrid og vinyl-acetat-polymer, beskrevet i U.S. patent nr. 3.007.901. Påstrykningsblokken ble holdt på 21°C under pålegningen. Begge striper ble tørket, hvorefter den ene ble klistret til en glassplate. Denne platen ble så plasert over et bad av diklor-metan og holdt der i lyset ved 21°C i to minutter. Under denne dampbehandling skjedde det en forandring med hensyn til beleggets farge og generelle fysiske utseende. Det dampbehandlede belegg og det belegg som ikke var dampbehandlet, ble mikroskopisk undersøkt ved en forstørrelse på 500X. Det dampbehandlede belegg hadde fått et granulært utseende som man ikke kunne finne i det ubehandlede belegg. En spektrofotometisk transmisjonskurve for det dampbehandlede belegg anga at belegget absorberte 75% av den innfallende stråling med en maksimal absorpsjonstopp ved 515 mμ. Det belegg som ikke var dampbehandlet, absorberte 89% ved en absorpsjonstopp ved 555 mμ. Det bemerkes i denne forbindelse at absorpsjonsmaksimumet for det damp-behandlede belegg hadde forflyttet seg mot kortere bølgelengde med ca. 40 mμ fra et maksimum på 555 mμ, som er karakteristisk for belegget som ikke var dampbehandlet. De virkelige positive elektriske hastigheter for det omdannede (damp-behandlede) og det uomdannede (ubehandlede) belegg, ble bestemt på følgende måte. Lagene ble elektrostatisk ladet under et bevegelig utladningsrør inntil over-

flatepotensialet nådde 600 volt. Hvert ladet lag ble deretter eksponert overfor en wolfram-lyskilde med en fargetemperatur på 3000°K gjennom et transparent, nøytralt og kontinuerlig optisk tettere medium. Eksponeringen forårsaket en reduksjon av lagets overflatepotensial fra dets opprinnelige potensial, V_0 , til et noe lavere potensial, V , hvis eksakte verdi var avhengig av den virkelige eksponeringsmengde i meter-candle-sekunder som ble mottatt av området, dvs. dets stilling under nevnte medium. Ladningen V ble målt ved en rekke punkter under det kontinuerlige optisk tettere medium. Resultatene av disse målinger ble så satt inn i et diagram hvor overflate-potensialet V ble plottet mot log eksponering for hvert punkt. Den aktuelle positive hastighet for materialet ble så uttrykt i form av den resiproke verdi av den eksponering som er nødvendig for å redusere overflatepotensialet til en vilkårlig valgt verdi. Hvis intet annet er angitt, er den virkelige positive hastighet beregnet ved at 10^4 er dividert med den eksponering i meter-candle-sekunder som er nødvendig for å redusere et ladet overflate-potensial på 600 volt til 100 volt. Ved å måle slik det er beskrevet her, fant man at belegget som var damp-behandlet, hadde en hastighet på 240, når det opprinnelig var ladet positivt. Belegget som ikke var damp-behandlet, hadde en hastighet på 63 når det opprinnelig var ladet positivt, og en hastighet på 35 når det opprinnelig var ladet negativt. Hastighetene samt spektrale karakteristika for belegg beskrevet her, og for lignende belegg inneholdende fargestoffer fra 4-(4-bis-(2-kloretyl)aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat er angitt i Tabell 5. Alle de omdannede eller heterogene belegg kan tones for fremstilling av synlige bilder etter ladning og billed-eksponering, og egnede tonere er beskrevet i U.S. Reissue patent 25.779.

Tabell 5

Fargestoff	Uomdannet belegg			Omdannet heterogent belegg		
	λ max (m μ .)	%absorp- sjon	Hast- ighet	λ max (m μ .)	%absorp- sjon	Hast- ighet
4-(4-bis(2-kloretyl)-aminofenyl)-2,6-difenyl)-thiapyrylium-perklorat (Forbindelse nr. 1, Tabell 1)	555	89	+63 -35	515	75	+240 -160

Tabell 5 (forts.)

Fargestoff	Uomdannet belegg			Omdannet heterogent belegg		
	λ max (m μ .)	%absorp- sjon	Hast- ighet	λ max (m μ .)	%absorp- sjon	Hast- ighet
4-(4-dimetyl-aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat (Forbindelse nr. 3, Tab. 1)	585	85	+25 -25	690	86	+1800 -715
4-(4-dimetyl-amino-2-metyl-fenyl)-2,6-difenylpyrylium-perklorat (Forbindelse nr. 4, Tab. 1)	538	50	+40 -for langsom til måling	452	42	+13 -65
4-(4-dimetyl-aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium p-toluensulfonat (Forbindelse 7, Tabell 1)	570	71	+18 -13	680	82	+450 -1700
4-(4-dimetyl-aminofenyl)-2-(4-metoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-perklorat (Forbindelse 11, Tabell 1)	565	67	+35 -32	675	65	+800 -800
4-(4-dimetyl-aminofenyl)-2-(4-etoksyfenyl)-6-fenylthiapyrylium-perklorat (Forb. 12, Tabell 1)	570	71	+63 -63	660	63	+200 -320
4-(4-dimetyl-aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat (Forb. 2, Tabell 1)	580	75	+40 -30	685	75	+1800 -2500

Eksempel 2

Man anvendte samme fremgangsmåte som i Eksempel 1 for fremstilling av de fotoledende lag, dog med følgende forandringer: Sensibiliseringsmidlet, 4-(4-bis(2-kloretyl)aminofenyl)-2,6-difenylthiapyryliumperklorat, ble erstattet med samme mengde av 4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyryliumperklorat (Forbindelse nr. 2, tabell 1). Det ble fremstilt to løsninger, en i 90 g diklormetan og en annen i en løsningsblanding bestående av 85 g diklormetan og 5 g metanol. Begge løsninger ble utrørt og belagt som beskrevet i Eksempel 1. Etter tørking ble det belegg som var fremstilt med diklormetan som eneste løsningsmiddel, omdannet til et to-faset heterogent materiale ved at det ble eksponert overfor damp av diklormetan, slik det er beskrevet i Eksempel 1. Belegget fra løsningen av 85 g diklormetan og 5 g metanol ble ikke behandlet på denne måten. I tillegg til de forannevnte forandringer med hensyn til hastighet og spektral følsomhet, ble det første omdannede belegg gjentatte ganger ladet med et 600 volt potensial og deretter fotoutladet, for å bestemme beleggets resistens overfor elektrisk utmattning. Etter 1000 slike omganger med et tidsintervall på 3 sekunder mellom fotoutladning og ny ladning, var belegget i stand til å motta et 550 volt potensial ved de samme ladningsbetingelser. Det uomdannede belegg var i samme system bare i stand til å motta et potensial varierende fra 400 til 450 volt. Videre behandling frembragte liten forandring i det omdannede beleggs evne til å motta et høyt overflatepotensial, mens det uomdannede belegg stadig ble dårligere. Karakteristika med hensyn til hastigheter og spektral følsomhet for sammensetninger fremstilt slik det er beskrevet ovenfor, er vist i Tabell 6.

Tabell 6

<u>Fargestoff</u>	<u>Uomodannet belegg</u>		<u>Omdannet heterogent belegg</u>			
	<u>$\lambda_{\max}$ (mμ.)</u>	<u>%absorp- sjon</u>	<u>Hast- ighet</u>	<u>$\lambda_{\max}$ (mμ.)</u>	<u>%absorp- sjon</u>	<u>Hast- ighet</u>
4,4'-benzyliden-bis-(N,N-dietyl-m-toluiden)	580	75	+40 -30	685	75	+1800 -2500
1,3,5-trifenyl-2-pyrazolin	595	93	+13 -11	680	81	+630 -400
trifenylamin	570	86	+3 -3	685	79	+360 -250

Eksempel 3

Fotoledende sammensetninger og materialer ble fremstilt slik det er beskrevet i Eksempel 1, dog med følgende forandringer: Sensibiliseringsmidlet, 4-(4-bis(2-kloretyl)aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-pærklorat, ble i hvert tilfelle erstattet med samme mengde av en blanding av et egnet sensibiliserende fargestoff. Karakteristika med hensyn til hastigheter og spektral følsomhet for disse sammensetninger er angitt i Tabell 7.

Tabell 7

<u>Fargestoff- blanding</u>	<u>Uomdannet belegg</u>		<u>Hast- ighet</u>	<u>Omdannet heterogent belegg</u>		<u>Hast- ighet</u>
	<u>λ max (mμ.)</u>	<u>%absorp- sjon</u>		<u>λ max (mμ.)</u>	<u>%absorp- sjon</u>	
87,5 vekt-% av Forbind- else 1, Tabell 1	565	88	+35 -20	565	81	+1600 -1600
12,5 vekt-% av Forbind- else 2, Tabell 1						
85 vekt-% av Forbind- else 1, Tabell 1	560	82	+32 -20	510	65	+1400 -1600
15 vekt-% av Forbind- else 12, Tabell 1						
90 vekt-% av Forbind- else 1, Tabell 1	560	85	+45 -28	560	61	+285 -250
10 vekt-% av Forbind- else 7, Tabell 1						

Eksempel 4

Fremgangsmåten i dette Eksempel er den samme som i Eksempel 1, dog med følgende forandringer: Sensibiliseringsmidlet, 4-(4-bis(2-klor-etyl)aminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat ble erstattet med 4-(4-di-metylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat i hvert tilfelle. Karakteristika med hensyn til hastighet og spektral følsomhet for disse sammensetninger i forskjellige polymere er angitt i Tabell 8.

Tabell 8

Fargestoff	Uomdannet belegg			Omdannet heterogent belegg		
	λ max (m μ .)	%absorpsjon	Hastighet	λ max (m μ .)	%absorpsjon	Hastighet
poly[4,4'-isopropyliden-bis-(benzylalkohol)-4,4'-isopropyliden-dibenzoat]	585	89	+20 -16	680	85	+1000 -1200
(heterogent belegg fremstilt ved dampbehandling over tetrahydrofuran)						
poly(4,4'-isopropylidendifenyl-4,4'-isopropyliden-dibenzoat)	580	87	+50 -32	675	89	+900 -500

Eksempel 5

Et elektrofotografisk materiale ble fremstilt ved å løse 9,5 g av det arylalkan-polykarbonat som er beskrevet i Eksempel 1, og 0,5 g 4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat i 70 g diklormetan ved å røre de faste stoffer i løsningsmidlet i 2 timer ved ca. 21°C. En annen løsning ble fremstilt ved å løse 9,5 g av polykarbonatet og 0,5 g 4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat i en løsningsblanding bestående av 66,5 g diklormetan og 3,5 g metanol, også dette ble utført ved å røre de faste stoffer i løsningsmidlet i 2 timer ved ca. 21°C. Begge løsninger ble så separat håndbelagt med en våttykkelse på 0,012 cm på et barriere-lag eller et isolerende lag som var pålagt et ledende lag av

to-verdig kopper-iodid som igjen var pålagt et underlag av polyetylenter-eftalat-film. (Ledende lag uten eller med isolerende barriere-lag av denne type er beskrevet i U.S. patent 3.245.833). Påstrykningsblokken ble holdt på 33°C under beleggingen. Etter tørking ble det første belegg behandlet med løsningsdamp, slik det er beskrevet i Eksempel 1, og begge beleggene ble deretter undersøkt i mikroskop ved en forstørrelse på 500X.

Man kunne observere at belegget fra førstnevnte løsning hadde fått et granulært utseende, noe man ikke kunne finne i det annet belegg. Den spektrofotometriske transmisjonskurve for det første belegg anga at belegget absorberte 93% av den innfalle stråling med en absorpsjonstopp ved 640 mμ. Det annet belegg absorberte 94% ved et topp på 580 mμ. Det fremgår fra dette at det første beleggs absorpsjonstopp har skiftet til en kortere bølgelengde med ca. 60 mμ fra 580 mμ, som var karakteristisk for det annet belegg. Hastighetene for disse belegg ble målt ved å bruke den fremgangsmåte som er beskrevet i Eksempel 1. I dette tilfelle ble imidlertid beleggets hastighet bestemt på basis av den resiproke verdi for den eksponering som var nødvendig for å redusere overflateladningens potensial med 100 volt, slik dette kunne måles med en elektrometersonde. Man fant at det første belegg hadde en hastighet på 630 når det opprinnelig ble ladet positivt, og 1200 når det opprinnelig ble ladet negativt. Det annet belegg hadde lav hastighet både når det ble ladet positivt og negativt. Karakteristika med hensyn til hastighet og spektral følsomhet for belegg på denne måte, og som inneholdt andre fargestoffer enn 4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-fluorborat, er angitt i Tabell 9.

Tabell 9

Omdannet heterogent belegg

<u>Fargestoff</u>	<u>$\lambda_{\text{max.}}$ (mμ)</u>	<u>% Absorpsjon</u>	<u>Hastighet</u>
Forbindelse 2, Tabell 1	685	82	+1100 og -1100
Forbindelse 1, Tab. 1	520	88	+ 285 og - 715
Forbindelse 12, Tab. 1	640	92	+ 565 og - 400

Eksempel 6

Man anvendte samme fremgangsmåte som i Eksempel 1, bortsett fra at man som sensibiliseringsmiddel anvendte 0,4 g av 4-(4-dimetylaminofenyl)-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat i stedet for 4-[4-bis(2-kloretyl)-aminofenyl]-2,6-difenylthiapyrylium-perklorat. Polykarbonat-

harpiksen, fotolederen og sensibiliseringsmidlet ble oppløst i en løsnings- i blanding av 52,5 g diklormetan og 52,5 g 1,2-di-kloretan ved å røre de faste stoffer i løsningsmiddelblanding i to timer ved ca. 21°C. Den resulterende løsning ble deretter belagt på et ledende substrat og omdannet til en to-fase-sammensetning, slik det er beskrevet i Eksempel 1. Substratet besto av en fordampet nikkel-film pålagt en polyetylen-tereftalatfilm som var forsterket med en terpolymer bestående av 2 vekt-% itakonsyre, 13 vekt-% metyl-akrylat og 85 vekt-% vinylidenklorid. Tettheten for den fordampede nikkel-film var ca. 0,10, og substratets motstand var ca. 103 ohm/sq. Dette fotoledende belegg hadde en absorpsjonstopp ved 675 mμ, og absorberte 94% av den innfalle stråling. Beleggets regenerering etter 1000 positive og negative utladninger med 3 sekunders intervaller, var utmerket, og den positive og negative hastighet målt som beskrevet i Eksempel 1, var henholdsvis 3200 og 3500. Tettheter og motstander for andre ledende metallsubstrater, såvel som hastigheter og absorpsjonskarakteristika for andre organiske fotoledende belegg som var direkte belagt på disse metallsubstrater, er angitt i Tabell 10. De fotoledende lag viste utmerket regenereringsegenskaper, og de kunne gjentatte ganger lades, eksponeres og tones.

Tabell 10

Ledende substrat			Organisk fotoledende lag			
Metall	Tett- het	Mot- stand ohm/sq	Sammen- setning	λ max. (m μ)	% ab- sorp- sjon	Hastighet (100V Toe)
Nikkel	0,10	10 ³	"Lexan-105"/ 4,4'-benzyl- idin-bis(N,N- dietyl-m- toluiden) (60/40) + 4% 4(4-dimetyl- aminofenyl)- 2,6-difenyl- thiapyrylium- fluorborat	620	95	+4000 -4000
Nikrom	0,05	10 ⁶	"Lexan-105"/ 4,4'-benzyl- iden-bis(N,N- dietyl-m-tolu- idin)-(60/40) + 2% 4(4- dimetylamino- fenyl)-2,6-di- fenylythiapyry- lium-perklorat	685	90	+2500 -2500
Titan	0,05	10 ⁶	"Lexan-105"/ 4,4'-benzyl- iden-bis(N,N- dietyl-m-tolui- din)(60/40) + 2% 4(4-di- metylamino- fenyl-2,6-di- fenylythiapyry- lium-perklorat	685	90	+2500 -2000
Type 316 rust- fritt stål	0,05	10 ⁵	"Lexan-105"/ 4,4'-benzyl- iden-bis(N,N- dietyl-m-tolu- idin) (60/40) + 2% 4(4-dimetyl- aminofenyl)-2,6- difenylythiapyrylium- perklorat	685	90	+2500 -1900

Eksempel 7

Man anvendte samme fremgangsmåte som i Eksempel 1, men brukte som fargestoff 2,6-bis-(4-etylfenyl)-4-(4-dimetylamino-fenyl)thiapyrylium-perklorat (Forbindelse 10, Tabell 1). Etter at den resulterende løsning var håndbelagt, ble den påstrøket et lag av toluen i stedet for at den ble dampbehandlet. Etter tørking fikk man ifølge oppfinnelsen fremstilt en sammensetning som beskrevet. Absorpsjonsmaksimum var 570 m μ med 87 % absorpsjon for det uomdannede belegg og 635 m μ og 93 %, henholdsvis, for det omdannede belegg. Hastigheter for disse belegg ble bestemt for både positiv og negativ ladning. Hastighetene for det uomdannede belegg var +100 og -56, mens det omdannede belegg hadde hastigheter på +450 og -500.

Eksempel 8

Man anvendte samme fremgangsmåte som i Eksempel 1, men anvendte 4-(4-dimetylamino-fenyl)-2,6-di-fenylthiapyrylium-perklorat som fargestoff og 90 g diklor-etan som løsningsmiddel. Man fremstilte to belegg slik det er beskrevet i Eksempel 1, dog uten etterfølgende dampbehandling. Det første belegg ble dekket, slik at man nedsatte fordampningen av løsningsmidlet. Det annet belegg ble raskt nedsenket i et bad med benzen. Etter tørking gjorde man sammenligninger mellom det omdannede og uomdannede belegg. Det uomdannede belegg hadde hastigheter på +40 og -30, mens det første omdannede belegg hadde en hastighet på +2000 og -2000, mens det annet omdannede belegg hadde hastigheter på +1600 og -1800.

Eksempel 9

Man anvendte samme fremgangsmåte som i Eksempel 1, ved å bruke en løsningsmiddelblanding inneholdende et høytkokende løsningsmiddel. Denne blanding besto av 81 g diklormetan og 9 g toluen. Den resulterende blanding ble belagt, slik det er beskrevet i Eksempel 1, og deretter tørket. Det endelige omdannede belegg hadde positiv og negativ hastighet på 1800 og 2100 henholdsvis.

Det fremgår fra de forannevnte eksempler og beskrivelse at sammensetninger ifølge foreliggende oppfinnelse kan brukes for fremstilling av elektrofotografisk materiale med forskjellig struktur. Den fotoledende sammensetning kan f. eks. belegges i form av et enkelt lag eller i form av flere lag på et egnet ugjennomsiktig eller transparent ledende underlag.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte til fremstilling av fotoledende lag med økt lysfølsomhet, ved å løse et fotoledende pyrylium-fargestoff, en hydrofob polymer, og eventuelt en arylamin-fotoleder i et løsningsmiddel eller i en løsningsmiddelblanding og belegge et underlag med et lag av denne løsning, karakterisert ved at man deretter ved løsningsmiddel-påvirkning fremstiller et lag som etter tørking har en to-faset heterogen sammensetning.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at laget tørkes og deretter eksponeres for løsningsmiddeldamp.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at laget tørkes og deretter raskt dyppes i et løsningsmiddel.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at laget tørkes under betingelser som sinker fordampning av løsningsmiddel fra laget.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3.141.770, 3.250.615