



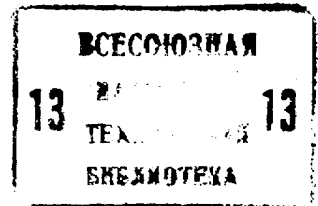
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1378794** **A3**

(51) 4 G 03 G 5/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2517594/28-12
 - (22) 22.08.77
 - (31) 716403; 793819
 - (32) 23.08.76; 04.05.77
 - (33) US
 - (46) 29.02.88. Бюл. № 8
 - (71) Ксерокс Корпорейшн (US)
 - (72) Милан Столка (US), Дамодар М.Пэй (IN) и Джон Ф.Янус (US)
 - (53) 772.93 (088.8)
 - (56) Патент США № 3265496, кл.96-1, 1966.
- (54) ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ
- (57) Изобретение относится к ксерографии и позволяет улучшить качество элемента за счет предотвращения накопления остаточного потенциала. На алюминиевую подложку наносят фотопро-

водниковый слой, в качестве которого используют аморфный или тригональный селен или сплав селена с мышьяком и йодом. Данный слой обладает свойствами фотогенерирования и инъекции дырок. Затем на данный слой наносят слой переноса зарядов, который выполнен из электрически неактивной смолы, взятой в количестве 25-75 мас.%, на основе поликарбоната и диамина фенолового ряда общей формулы $N(C_6H_5)_x \cdot x(C_6H_4X)-C_6H_4-C_6H_4-N(C_6H_5)(C_6H_4X)$, где X - алкильный радикал с содержанием углеродных атомов от 1 до 4 или хлор. Поликарбонатную смолу используют с мол.мас.от 20000 до 120000, например типа поли-(4,4'-изопропилидендифениленкарбонат) с мол.мас. от 35000 до 40000 или от 40000 до 45000. 3 з.п. ф-лы.

(19) **SU** (11) **1378794** **A3**

Изобретение относится к электрофотографическим элементам для создания изображения и может быть использовано в ксерографии для получения видимых изображений

Целью изобретения является улучшение качества элемента за счет предотвращения накопления остаточного потенциала.

Пример 1. Приготовление N, N'-дифенил-N, N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина.

Для приготовления указанного соединения используют сосуд емкостью 5000 мл с круглым дном и тремя горловинами, снабженный механической мешалкой и помещенный в атмосферу аргона. В этот сосуд помещают 336 г (1 моль) N, N'-дифенилбензидина, 550 г (2,5 моль) м-йодотолуола, 550 г (2 моль) карбоната калия (безводного), 50 г катализатора медь-бронза и 1500 мл диметилсульфоксида (безводного). Гетерогенную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 6 дн. Темный шлам затем фильтруют, фильтрат четырежды экстрагируют водой, высушивают с сульфатом магния и фильтруют. Бензол удаляют под пониженным давлением. Черный продукт разделяют путем хроматографирования в колонне с использованием нейтральной окиси алюминия. Бесцветные кристаллы получают путем рекристаллизации продукта из n-октана. Т.пл. 167-169 °С, выход 369 г (65%).

Пример 2. Фоточувствительная слоистая структура содержит алюминиевую подложку, на которую нанесен слой аморфного селена толщиной 1 мкм и слой толщиной 22 мкм материала переноса зарядов, содержащего 25 мас.% N, N'-дифенил-N, N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина и 75 мас.% бис-фенол-А-поликарбоната, причем этот слой нанесен поверх слоя аморфного селена. Элемент изготовлен по следующей технологии.

Слой толщиной 1 мкм из стекловидного селена образован на алюминиевой подложке с использованием обычной технологии вакуумного осаждения.

Слой переноса зарядов приготовлен путем растворения в 135 г метиленхлорида 3,34 г N, N'-дифенил-N, N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина, приготовленного по примеру 1, и 10 г бисфенол-А-поликарбо-

ната. Полученную смесь наносят на слой из стекловидного селена с использованием устройства для нанесения пленки. Покрытие подвергают вакуумной сушке при 40 °С в течение 18 ч для образования сухого слоя толщиной 22 мкм, который служит слоем переноса зарядов.

Элемент нагревают до 125 °С в течение 16 ч, что достаточно для преобразования стекловидного селена в тригональный кристаллический селен.

Пластину испытывают электрически путем приложения отрицательного заряда к пластине до достижения величины поля 60 В/мкм и ее разряжают с использованием длины волны светового излучения 4200 Å и интенсивности

2×10^{12} фотонов/см². с. Пластина проявляет удовлетворительное разряжение и пригодна для использования для образования видимых изображений.

Пример 3. Фоточувствительная слоистая структура, подобная полученной по примеру 1, содержащая алюминиевую подложку, на которую нанесен слой тригонального селена толщиной 1 мкм и слой переноса зарядов толщиной 22 мкм, содержащий 50 мас.% N, N'-дифенил-N, N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина и 50 мас.% бисфенол-А-поликарбоната, который нанесен на слой тригонального селена. Элемент изготавливают с использованием следующей технологии.

Слой аморфного селена толщиной 1 мкм вакуумно испаряется на алюминиевую подложку (0,0762 мм) с использованием обычной технологии вакуумного осаждения. До испарения аморфного селена на подложку на ней образуют путем нанесения покрытия погружением барьерный слой эпоксидной фенольной смолы толщиной 0,5 мкм. Вакуумное осаждение осуществляют при вакууме 10^{-6} Торр при температуре подложки 50 °С. Слой толщиной 22 мкм из материала для переноса зарядов, содержащий 50 мас.% N, N'-дифенил-N, N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина и 50 мас.% поли(4,4'-изопропилидендифениленкарбоната) с мол. массой 40000, наносят на слой аморфного селена.

Слой переноса зарядов изготавливают путем растворения в 135 г метиленхлорида 10 г N, N'-дифенил-N, N'-

бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина и 10 г поли(4,4'-изопропилидендифениленкарбоната) с мол. массой около 40000. Смесь наносят на слой аморфного селена с использованием устройства для нанесения пленок. Покрытие затем высушивают при 40°C в течение 18 ч для образования сухого слоя толщиной 22 мкм из материала для переноса зарядов. Слой аморфного селена затем преобразуется в кристаллическую тригональную форму путем нагревания всего устройства до 125°C и поддержания этой температуры в течение около 16 ч. По истечении 16 ч устройство охлаждают до комнатной температуры. Пластины испытывают электрически с использованием отрицательного заряда до величины поля 60 В/мкм и разрядки при длине волны света 4200 Å и интенсивности 2×10^{42} фотонов/см²·с. Пластина разряжается удовлетворительно и может быть использована для получения видимых изображений высокого качества.

Пример 4. Фоточувствительная слоистая структура содержит алюминиевую подложку, на которую нанесен слой толщиной 0,2 мкм из аморфного селена, и мышьяка, содержащего также галоген, и слой толщиной 30 мкм из материала для переноса зарядов, содержащего 25 мас.% N,N'-дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина и 75 мас.% бисфенол-А-поликарбоната, который нанесен на слой из аморфного селена мышьяка и галогена. Элемент изготавливается следующим образом.

Смесь, содержащую около 35,5 мас.% мышьяка и 64,5 мас.% селена и около 850 ч на млн йода, герметизируют в ампуле и проводят реакцию при температуре около 525°C в течение 3 ч во вращающейся печи. Смесь затем охлаждают до комнатной температуры, вынимают из ампулы и размещают в кварцевом тигле в стеклянном колпаке при ~70°C. Стеклянный колпак затем вакуумируют до давления около 5×10^{-5} Торр, и кварцевый тигель нагревают до ~380°C, чтобы испарить смесь на алюминиевую пластину. Тигель выдерживают при температуре испарения приблизительно в течение 30 мин. В конце этого времени тигель охлаждают и полученную пластину удаляют из колпака.

Слой переноса заряда изготавливают путем растворения в 135 г хлорметилена 3,34 г N,N'-дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина, приготовленного по примеру 1, и 10 г бисфенол-А-поликарбоната. Слой вышеуказанной смеси образуется на слое стекловидный селен-мышьяк-йод. Покрытие затем высушивают в вакууме при 80°C в течение 18 ч, чтобы образовать слой материала для переноса зарядов толщиной 30 мкм.

Пластины испытывают электрически с использованием отрицательного заряда до величины 60 В/мкм и разрядки ее с использованием длины волны света 4200 Å при интенсивности 2×10^{42} фотонов/см²·с. Пластина удовлетворительно разряжается и может быть использована для образования видимых изображений.

Пример 5. Приготовление N,N'-дифенил-N,N'-бис(4-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина.

В колбу емкостью 500 мл с тремя горлышками и круглым дном, снабженную магнитной мешалкой и продуваемую аргонном, помещают 20 г р,р'-диодобифенила (0,05 моль), 18,3 г р-толилфениламина (0,1 моль), 20,7 г карбоната калия (ангидридного) (0,15 моль) 3,0 г порошковой меди и 50 мл сульфолана (тетрагидротиофен-1,1-диоксида). Смесь нагревают до 220-225°C в течение 24 ч, дают остыть примерно до 150°C и добавляют 300 мл деионизированной воды. Гетерогенную смесь нагревают с обратным холодильником при интенсивном перемешивании. В колбе образуется светло-коричневый маслянистый осадок. Воду декантируют. Затем добавляют 300 мл воды и водный слой снова декантируют. Добавляют 300 мл метанола и смесь нагревают с обратным холодильником для растворения неотреагировавших исходных материалов. Твердую фазу отфильтровывают, смешивают с 300 мл n-октана и нагревают с обратным холодильником до 125°C. Раствор дважды отфильтровывают через 100 г нейтрального глинозема для получения вначале бледно-желтого, а затем бесцветного фильтра и дают остыть. Получают бесцветные кристаллы требуемого соединения с т.пл. 163-164°C.

Пример 6. N,N' -Дифенил- N,N' -бис(2-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин.

В трехгорлую колбу вместимостью 250 мл с круглым дном, имеющую механическую мешалку, термометр с регулятором температуры и источник аргона, помещают 8,4 г N,N' -дифенил-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина (0,025 моль), 16,3 г 2-йодотолуола (0,075 моль), 7,5 г медной бронзы и 24 мл смеси C_{13} - C_{15} -алифатических углеводородов. Содержимое колбы нагревают до 190 °С с помешиванием в течение 18 ч. При помощи водяного аспиратора путем вакуумной дистилляции удаляют избыток 2-йодотолуола. Продукт изолируют добавлением 200 мл n -октана и горячим фильтрованием для удаления неорганической твердой фазы. Затем производят колонную хроматографию темно-оранжевого фильтрата при помощи нейтрального глинозема с циклогексанбензолом в отношении 3:2 в качестве растворителя для элюирования. Полученное масло было рекристаллизовано из n -октана с получением бесцветных кристаллов требуемого соединения с т.пл. 148-150 °С.

Пример 7. N,N' -Дифенил- N,N' -бис(3-хлорофенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин.

В трехгорлую колбу емкостью 150 мл с круглым дном, имеющую механическую мешалку, термометр с регулятором температуры и источник газообразного аргона, помещают 3,4 г N,N' -дифенил-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина (0,01 моль), 5,6 г карбоната калия (0,04 моль), 9,6 г 3-хлорйодобензола (0,04 моль) и 0,5 г порошкообразной меди. Содержимое колбы нагревают с перемешиванием в течение 24 ч. При помощи водяного аспиратора вакуумной дистилляцией удаляют избыток 3-хлорйодобензола. Продукт изолируют добавлением 200 мл n -октана и фильтрованием неорганической фазы. Производят колонную хроматографию темно-оранжевого фильтрата при помощи нейтрального глинозема с циклогексаном и бензолом в качестве растворителя для элюирования (в отношении 3:2). Полученное масло рекристаллизируют из n -октана с получением бесцветных кристаллов требуемого продукта с т.пл. 130-132 °С.

Пример 8. N,N' -дифенил- N,N' -бис(4-хлорофенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл с круглым дном, имеющую механическую мешалку, термометр с регулятором температуры и источник неокисляющегося газа, помещают 3,4 г N,N' -дифенил-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина (0,01 моль) и 0,5 г меди. Содержимое колбы нагревают с перемешиванием в течение 24 ч. При помощи водяного аспиратора удаляют избыток 4-хлорйодобензола вакуумной дистилляцией. Продукт изолируют добавлением 200 мл n -октана и горячим фильтрованием для удаления неорганической твердой фазы. Производят колонную хроматографию темно-оранжевого фильтрата при помощи нейтрального глинозема с циклогексаном и бензолом в качестве растворителя для элюирования (в соотношении 3:2). Полученное масло рекристаллизируют из n -октана с получением бесцветных кристаллов требуемого продукта, имеющего т.пл. 147-149 °С.

Пример 9. Готовят четыре электрофотографических элемента с использованием в слое переноса зарядов соединений, приготовленных по примерам 5 - 8. Готовят четыре раствора, каждый из которых содержит 1 г поликарбоната, растворенного в 13,5 г метилхлорида. В каждом растворе растворен 1 г соединений, приготовленных в примерах 5-8. с получением 50%-ного (по массе) раствора твердой фазы соединения в поликарбонате после удаления метилхлорида.

На четырех алюминиевых квадратных подложках со стороны квадрата 50,8 мм испаряют слой аморфного селена толщиной 0,5 мкм. Поликарбонатные растворы соединения из примеров 5-8 осаждают поверх селена и высушивают под вакуумом при 40 °С в течение 24 ч с получением слоя толщиной 25 мкм.

Электрические испытания пластин, проведенные аналогично примерам 2-4 показали, что перенос зарядов в этих структурах сравним с фоточувствительными структурами из примеров 3-4. При этом каждая пластина дает отличные ксерографические копии.

Пример 10. Приготовление известных фоторецепторных устройств.

Готовят две отдельные комбинации соединения N,N,N',N' -тетрафенил-

[1,1'-бифенил]-4,4'-диамина с раствором поликарбоната в метиленхлориде. Первая комбинация дает 15%-ный (по массе) раствор этого соединения в поликарбонате после удаления метиленхлорида, т.е. 0,177 г соединения в 1,0 г поликарбоната. Это максимальное количество, которое может быть растворено в поликарбонате.

Вторая комбинация дает дисперсию или неполный раствор 20%-ного (по массе) соединения в том же поликарбонате после удаления метиленхлорида, т.е. 0,25 г соединения в 1,0 г поликарбоната. Слои переноса дают многочисленные белые области размером более 1 мкм, которые указывают на то, что известное соединение кристаллизовалось из матрицы.

С использованием 15- и 20%-ного (по массе) соединения получены два элемента, как в примере 9.

Элемент, содержащий 15 мас.% известного соединения, заряжают отрицательно примерно до 1700 В. Его скорость разряда в темноте составляет примерно 125 В за 1,5 с. Заряженный элемент освещают вспышкой активирующего излучения в течение примерно 2 мкс при помощи источников света с длиной волны 4330 Å и энергией 15 эрг/см².

Элемент разряжается со следующей скоростью: после 0,25 с - примерно до 900 В, после 0,50 с - примерно до 600 В, после 0,75 с - примерно до 500 В, после 1,00 с - примерно до 400 В, после 1,25 с - примерно до 360 В, после 1,50 с - примерно до 290 В, после 1,75 с - примерно до 280 В, после 2,00 с - примерно до 260 В, после 4 с разряжался примерно до 160 В.

Характер этого элемента исключает его использование в реальном высокоскоростном циклическом ксерографическом устройстве.

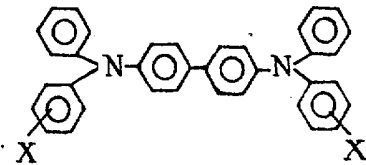
Элемент, содержащий 20 мас.% известного соединения, отрицательно заряжают примерно до -1425 В. Скорость разряда в темноте составляет примерно 150 В за время 1,0 с. Заряженный элемент освещают вспышкой активирующего излучения от источников с длиной волны 4300 Å и энергией 15 эрг/см² в течение примерно 2 мкс. Элемент разряжается со следующей скоростью: после 0,25 с - при-

мерно до 270 В, после 0,50 с - примерно до 196 В, после 0,75 с - примерно до 180 В, после 1,00 с - примерно до 150 В, после 1,25 с - примерно до 140 В, после 1,50 с - примерно до 130 В, после 1,75 с - примерно до 120 В, после 2,00 с - примерно до 120 В, после 4,00 с - примерно до 100 В.

Данный элемент также неприемлем для использования его в реальном высокоскоростном циклическом ксерографическом устройстве. Гетерогенный характер слоя переноса дает низкое качество ксерографического отпечатка вследствие поверхностных дефектов и дефектов внутри материала, существенно ухудшающих прозрачность, дающих чрезмерное рассеивание падающего света, снижающих механическую прочность, уменьшающих разрешающую способность и дающих много дефектов печати.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Электрофотографический элемент для получения изображения, состоящий из электропроводной подложки и нанесенных на нее последовательно фотопроводникового слоя, обладающего свойствами фотогенерирования и инжекции дырок, и прилегающего к нему слоя переноса зарядов, содержащий электрически неактивную органическую смолу на основе поликарбоната и диспергированный в ней диамин фенилового ряда, отличающийся тем, что, с целью улучшения качества элемента за счет предотвращения накопления остаточного потенциала, он в качестве диамина фенилового ряда содержит соединение формулы



где X - C₁ - C₄-алкил или хлор, взятое в количестве 25-75 мас.%.
50

2. Элемент по п.1, отличающийся тем, что фотопроводниковый слой выполнен из аморфного или тригонального селена или из сплава селена с мышьяком и йодом.

3. Элемент по пп.1 и 2, отличающийся тем, что слой переноса зарядов содержит электрически неактивную органическую смолу на основе поликарбоната с мол.м. 20000 - 120000.

4. Элемент по п.3, отличающийся тем, что в качестве поликарбонатной смолы слой переноса заряда содержит поли(4,4'-изопропилидендифениленкарбонат с мол.м. 35000 - 40000 или 40000-45000.

Приоритет по признакам:

23.08.76 (п.1,2,3) - использование диамина фенолового ряда, где

5 X - C₁-C₄-алкил или хлор, взятого в количестве 25-75 мас.%, выполнение фотопроводникового слоя из аморфного или тригонального селена; или из сплава селена с мышьяком и йодом, выполнение слоя переноса зарядов из электрически неактивной смолы на основе поликарбоната с мол.м. 20000-120000.

04.05.77 (п.4) - использование в качестве поликарбонатной смолы в слое переноса заряда поли(4,4'-изопропилидендифениленкарбоната) с мол.м. от 35000 до 40000 или от 40000 до 45000.

Составитель В.Шиманская

Редактор И.Рыбченко Техред Л.Сердюкова

Корректор Н.Король

Заказ 3114

Тираж 442

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4