



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.02.1970 (P. 138997)

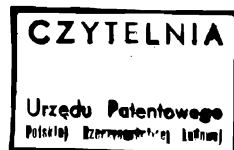
Pierwszeństwo 01.03.1969 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1976

MKP G03g 5/06

Int. Cl.² G03G 5/06



Twórcy wynalazku: Hisatake Ono, Chiaki Osada, Satoru Honjo, Masuaki Takimoto

Uprawniony z patentu: Rank Xerox Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Materiał fotoprzewodzący zwłaszcza do płyt elektrofotograficznych

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest materiał fotoprzewodzący zwłaszcza do płyt elektrofotograficznych.

Znane są liczne substancje barwiące, nadające się do widmowego uczulenia tlenku cynku w postaci zawiesiny w żywicy. Z pośród licznych wymagań w stosunku do takich substancji barwiących, szczególnie ważnym jest to, aby były one dobrze adsorbowane przez tlenek cynku, aby wykazywały dużą skuteczność i sprawność uczulania i aby nie zmniejszały nadmiernie oporności elektrycznej zawierających je warstw fotoprzewodzących. Wiele z pośród znanych substancji uczulających posiada takie właściwości, lecz bardzo trudnym okazało się znalezienie substancji uczulających odpowiadających powyższym wymaganiom, a przy tym nadających się do uczulania tlenku cynku w zakresach długości fal przydatnych do kopiowania elektrofotograficznego. Substancje barwiące stosowane do uczulania halogenków srebra nie nadają się do uczulania tlenku cynku, ponieważ tlenek cynku wymaga uczulającej substancji barwiącej skutecznej w zakresie barwy niebieskiej widma, podczas gdy halogenki srebra posiadają w tym zakresie własną czułość.

Celem wynalazku jest wytworzenie fotoprzewodzącego materiału zawierającego uczulony tlenek cynku przeznaczonego zwłaszcza do płyt elektrofotograficznych. Cel ten osiągnięto według wynalazku w ten sposób, że fotoprzewodzący materiał zawiera tlenek cynku w zawieszynie w żywicy two-

2

rzącej cienką warstwę, przy czym tlenek cynku jest uczulony substancją będącą związkiem chemicznym o wzorze 1, gdzie X oznacza —O— lub —S—, R₁ oznacza niższy rodnik alkilowy lub alkoholowy, zawierający włącznie od 1 do 4 atomów węgla, R₂ oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający włącznie od 1 do 4 atomów węgla, a n jest liczbą całkowitą o wartości od 1 do 4 włącznie.

Płyta elektrofotograficzna według wynalazku zawiera warstwę materiału fotoprzewodzącego według wynalazku, osadzonego na podłożu.

Szczególnie istotne w zastosowanym nowym związku chemicznym są rodniki połączone z trzecim atomem węgla rodnika alkilowego połączonego z układem pierścieniowym, gdyż długości fal przy których w tym związku występuje absorpcja są przesunięte w kierunku dłuższym fal w porównaniu ze związkami posiadającymi przynajmniej jeden rodnik —CN na końcu układu sprzężonego, wymienionymi w amerykańskim opisie patentowym Nr 3.110.591. Dzięki tej właściwości, gdy związek ten jest rozpuszczony w metanolu, a atom X jest atomem tlenu można uzyskać związki, dla których fala ulegająca maksymalnej absorpcji jest falą długą, czyli dłuższą niż 420 nm. Można stosować różne kombinacje, co pozwala dobrać zakres czułości widmowej.

Tabela 1 zawiera związki posiadające przynajmniej jeden rodnik —CN, opisane w amerykańskim opisie patentowym Nr 3.110.591 oraz związki według wzoru 1, λ oznacza długość fali ulegającej

maksymalnej absorpcji przez dany związek, np. oznacza temperaturę topnienia tego związku. W tablicy 1 w kolumnach I i Q podano rodniki związku według uproszczonego wzoru 2.

Tabela 1

Lp.	X	I	Q	max n.m.	n.p. °C
1	O	CN	CN	414	221—223
2	O	CN	CONA— 	425	223—225
3	O	COCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	430	201—203
4	O	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	488	190—192
5	S	CN	CN	450	222—224
6	S	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	453	—
7	S	COCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	469	203—204

Pozycje 3, 4 i 7 w tabeli 1 są związkami stosowanymi w materiale według wynalazku.

Materiały fotoprzewodzące według wynalazku można wytwarzać w dogodny sposób przez dodanie roztworu opisanego związku do tlenku cynku po jego dyspersji w żywicy błonotwórczej lub przez dyspersję tlenku cynku w żywicy błonotwórczej po dodaniu tlenku cynku do roztworu tego związku i absorpcji związku przez tlenek cynku. Ilość dodawanego związku uczulającego można zmieniać w szerokim zakresie, zależnie od wymaganej czułości. Na przykład można użyć 0,0005—2,0, korzystnie 0,001—1,0 części wagowych związku uczulającego na 100 części wagowych tlenku cynku.

Długość fali ulegającej największemu pochłanianiu przez stosowany związek uczulający przesuwają się nieco w kierunku dłuższych fal przy adsorpcji na powierzchni ZnO w porównaniu do wartości dla roztworu w metanolu. W przypadku związków przedstawionych w tabeli 1 przesunięcie to wynosi około 10 nm, ogólnie nie przekracza 20 nm. Związki te mogą zatem zwiększać czułość widmową, zwłaszcza dla światła niebieskiego. Warstwą elektrofotograficzną, uczuloną widmowo tylko w niebieskiej części widma za pomocą jednego lub więcej uczulaczy, można zastosować do zapisu składnika żółtego w odbicie wielobarwnej, w połączeniu z filtrem niebieskim lub bez filtra. Można również użyć takiej warstwy do zapisu obrazu występującego na ekranie specjalnej lampy oscyloskopowej o niebieskiej lub niebiesko-zielonej poświacie. Innym ważnym zastosowaniem substancji barwiącej według wynalazku jest kompozycja warstwy czulej o uniwersalnej czułości przez połączenie z innymi substancjami barwiącymi, uczulającymi inne obszary widma. W tym przypadku substancja ta nie może oczywiście reagować chemicznie z innymi substancjami barwiącymi lub z innymi składnikami, a czułość widmowa substancji barwiących jest istotna. Jest więc rzeczą korzystną móc przesunąć i zmieniać czułość widmową w stosunku do dowolnego obiektu dzięki kombinacji podstawionych rodników. Związki uczulające mogą być adsorbowane na tle cynku przed lub po zagniataniu tlenku z żywicy błonotwórczą, można też spowodować wnika-

nie roztworu takiego związku do wytworzonej już warstwy tlenku cynku w postaci zawiesiny w żywicy błonotwórczej.

Można tu zastosować każdą znaną żywicę błonotwórczą. Typowymi substancjami są kopolimer chlorku winylu i octanu winylu, kopolimer styrenu i butadienu, kopolimer styrenu i metakrylanu butylu, polimetakrylany, poliakrylany, polioctan winylu, poliwinylbutyral, żywice alkidowe, żywice silikonowe i żywice epoksydowe.

Ponieważ opisane związki uczulające łatwo się utleniają, nie powinny one w ogóle stykać się z katalizatorami przyspieszającymi utlenianie.

Na przykład polimeryzację winylu inicjuje się często za pomocą nadtlenu, takich jak nadtlenek benzoilu, a estrów metali ciężkich używa się często do przyspieszania utwardzania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Należy raczej unikać takich żywic błonotwórczych, w których mogą występować takie inicjatory lub przyspieszacze.

Przedmiot wynalazku jest wyjaśniony w następujących przykładach.

Przykład I. 50 mg związku uczulającego według wzoru 3 rozpuszczono w 10 ml eteru jednometylowego etylenu. Roztwór ten wykazywał najsilniejsze pochłanianie przy długości fal światła 430 nm. Następnie dokładnie zagnieciono w porcelanowym młynie kulowym 100 g tlenku cynku, 20 g kopolimeru chlorku winylu i octanu winylu (85 : 15), i 90 g octanu n-butyłu jako rozpuszczalnika, uzyskując białą zawiesinę. Do tej zawiesiny dodano 10 ml otrzymanego poprzednio roztworu substancji uczulającej, po czym dokładnie mieszało. Otrzymaną mieszaninę pokryto folią aluminiową i wysuszone, tak że powstała warstwa o rzeczywistej grubości 10 μ m.

Dla porównania wytworzono warstwę światłoczułą „białą” przez pokrycie folii białą zawiesiną otrzymaną przez zagniatanie jak wyżej, lecz bez dodawania roztworu substancji uczulającej. Warstwę tę wysuszone w ciemności, a następnie przechowywano przez 16 godzin w termostacie w temperaturze 50°C. Następnie zdjęto charakterystykę fotoprzewodnictwa.

Warstwa zawierająca substancję uczulającą miała barwę żółtą i odznaczała się maksimum pochłaniania, które było przesunięte do 440 nm.

Charakterystyki fotoprzewodnictwa obu warstw przedstawiono w tabeli 2. Płytki naładowano za pomocą wyładowania ulotowego o napięciu 6 kV. Wyładowanie ciemne jest to stosunek potencjału zachowanego po upływie jednej minuty do potencjału początkowego. Czułość na światło białe jest to naświetlenie względne, przy którym potencjał na powierzchni spada do 35% potencjału początkowego, przy czym oświetlenie powierzchni warstwy czulej było regulowane za pomocą lampy wolframowej o temperaturze około 3000°K i filtru obojętnego.

Czułość na światło niebieskie jest to naświetlenie względne mierzone w ten sam sposób, lecz przepuszczając światło przez filtr niebieski zastosowano przy tym filtr żelatynowy o wierzchołku 50% przepuszczania przy 450 nm.

Z tabeli 2 wynika, że czułość na światło niebieskie warstwy uczulonej jest 120 razy większa niż warstwy nieuczulonej.

Przykład II. 50 mg substancji uczulającej, według wzoru 3, rozpuszczono w 400 ml metanolu. Następnie dodano do tego roztworu 100 g tlenku cynku i dokładnie zdyspergowano w roztworze za pomocą fal ultradźwiękowych w ciągu jednej godziny. Przy odwirowaniu uzyskanej zawiesiny, w sklarowanej cieczy znajdowało się mało substancji uczulającej, a praktycznie 100% substancji zostało zaadsorbowane na powierzchni tlenku cynku.

Uczulony tlenek cynku wysuszono w ciemności i umieszczono w porcelanowym naczyniu wraz z 24 g żywicy alkidowej modyfikowanej styrenem (styresol nr 4400 firmy NIPPON REICH COMPANY) rozpuszczonej w 50 g octanu n-butyli i 10 g ksylenu, a następnie zagniatano mieszaninę przez 16 godzin. Do otrzymanej w ten sposób żółtej zawiesiny dodano 20 g 40% wagowo roztworu związku poliizocyjanianu (Desnrodul L BAYER'a), w celu usieciowania i utwardzenia żywicy alkidowej modyfikowanej styrenem. Po dokładnym wymieszaniu tej mieszaniny, pomalowano nią folię aluminiową, tak że powstała sucha warstewka o grubości 10 μm . Po wysuszeniu w ciemności, folię umieszczono w termostacie w temperaturze 50°C na 20 godzin w celu utwardzenia żywicy. Charakterystykę fotoprzewodnictwa tej płytki zmierzono tak jak w przykładzie I. Potencjał początkowy był zadawalający (-280 V) i wyładowanie w ciemności było również zadawalające (96%). Czułość na światło białe i niebieskie była prawie taka sama jak warstwy uczulonej według przykładu I. Stopień deflegmacji widmowej warstwy uczulonej był także ten sam, a maksimum pochłaniania przypadało na 440 nm. Charakterystykę widmową warstwy zdjęto za pomocą wywoływacza płynnego zawierającego sadzę. Wyniki przedstawione są na fig. 1.

Przykład III. 100 g ZnO, 17 g 50% roztworu żywicy alkidowej modyfikowanej styrenem, 40 g octanu n-butyli i 20 g ksylenu jako rozcieńczalnika zmieszano z roztworem zawierającym 40 g substancji uczulającej zastosowanej w przykładzie I, 30 mg erytrozyny i 30 g błyszcząco — niebieskiego FCF rozpuszczonego w 15 cm³ metanolu.

Całość powyższej mieszaniny została umieszczona w porcelanowym młynie kulowym i była zagniatana w ciągu 12 godzin, w wyniku czego otrzymano blado-brązową zawiesinę. Następnie dodano 13 g 75% roztworu związku poliizocyjanianu, wymieszano dokładnie otrzymaną mieszaninę i pokryto nią folię aluminiową, tak aby uzyskana warstewka

miała po wysuszeniu grubość 10 μm . Po wysuszeniu w ciemności i przechowaniu w ciągu 12 godzin w termostacie przy 50°C, zdjęto charakterystyki fotoprzewodnictwa p.ytki. Zgodnie z oznaczeniami przyjętymi w przykładzie I, potencjał początkowy wynosił -350 V, wyładowanie ciemne 92%, a czułość dla światła białego 1,6. Wierzchołki krzywej czułości widmowej występowały przy 380 nm, 445 nm, 550 nm i 640 nm. Otrzymaną charakterystykę widmową przedstawia fig. 2.

Przykład IV. 120 mg substancji barwiącej będącej związkiem według wzoru 4 rozpuszczono w 400 ml metanolu, a następnie dodano 100 g tlenku cynku, 90% substancji uczulającej uległo adsorpcji na powierzchni tlenku cynku. W sposób według przykładu I wytworzono i wysuszono powłokę fotoprzewodzącą a następnie zdjęto jej charakterystykę fotoprzewodnictwa.

Potencjał początkowy wynosił -400 V, wyładowanie ciemne 80% czułość na światło białe 5,3 a czułość na światło niebieskie 0,4. Wierzchołek krzywej czułości widmowej stwierdzono około 500 nm, niezależnie od wierzchołka przy 380 nm wywołanego przez tlenek cynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał fotoprzewodzący zwłaszcza do elektrofotograficznych członów obrazowych, **znamienny tym**, że zawiera w żywicy błonotwórczej tlenek cynku uczulony za pomocą związku o strukturalnym wzorze 1 gdzie X oznacza —O— lub —S—, R₁ oznacza niższy rodnik alkilowy lub alkoholowy zawierający włącznie od 1 do 4 atomów węgla, R₂ oznacza niższy rodnik alkilowy zawierający włącznie od 1 do 4 atomów węgla, a n jest liczbą całkowitą o wartości od 1 do 4 włącznie.

2. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że X oznacza —O—, R₁ oznacza —CH₃, R₂ oznacza —C₂H₅, a n równa się 2.

3. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że X oznacza —O—, R₁ oznacza —OC₂H₅, R₂ oznacza —C₂H₅, a n równa się 2.

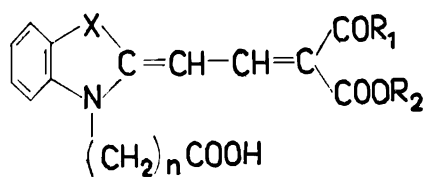
4. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że X oznacza —S—, R₁ oznacza —CH₃, R₂ oznacza —C₂H₅, a n równa się 2.

5. Materiał według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że zawiera 0,0005 do 2,0 części wagowych wymienionego związku uczulającego na 100 części wagowych tlenku cynku.

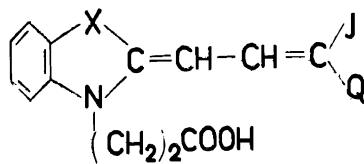
6. Materiał według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że zawiera 0,001 do 1,0 części wagowych związku uczulającego na 100 części wagowych tlenku cynku.

Tabela 2

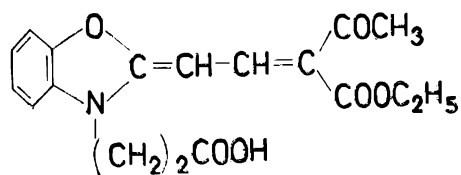
	Potencjał początkowy	Wyładowanie ciemne	Czułość na światło białe	Czułość na światło niebieskie
Warstwa nieuczulona	-480 V	94%	100	100
Warstwa uczulona	-440 V	94%	9	0,8



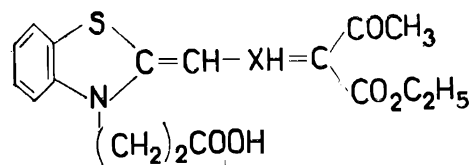
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

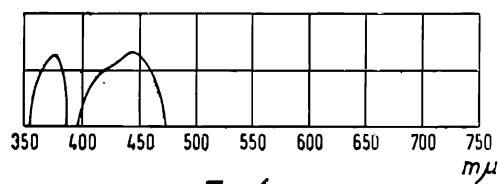


Fig. 1

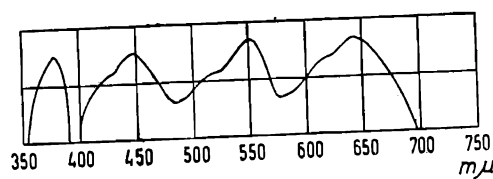


Fig. 2