

(19)



(10)

LT 4555 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS(11) Patento numeris: **4555**(51) Int. Cl.⁶: **G03G 5/05**(21) Paraiškos numeris: **97-159**(22) Paraiškos padavimo data: **1997 10 06**(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 04 26**(45) Patento paskelbimo data: **1999 10 25**

(72) Išradėjas:

Albina Stanišauskaitė, LT**Vytautas Getautis, LT****Vladimir Uss, LT****Svetlana Uss, LT**

(73) Patento savininkas:

UAB "CIKLONAS", J. Jasinskio g. 15, 2600 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Nijolė Aliukaitė, 16, Patentinių paslaugų centras, UAB**J. Basanavičiaus g. 11/1, 2600 Vilnius, LT**

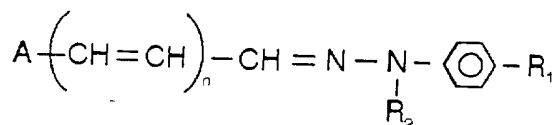
(54) Pavadinimas:

Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškais ir jo gamybos būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas organiniams elektrofotografiniams fotoreceptoriams, kurie naudojami elektrofotografiniuose aparatuose.

Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškais, susideda iš elektrai laidaus kieto arba lankstaus pagrindo, barjerinio sluoksnio bei fotojautrios monosluoksnės arba daugiasluoksnės dangos, kurioje krūvininkus transportuojanti medžiaga imama iš perkristalintų iš tolueno hidrazonų, kurių bendra formulė



kur A - substitutuota arilo grupė, 9-alkilkarbazol-3-ilo radikalas;

R₁ - vandenilio atomas, halogenas, alkilo grupė;

R₂ - alkilo, arilo, alkilarilo grupės;

n = 0 arba 1.

Išradimas priskiriamas organiniams elektrofotografiniams fotoreceptoriams, kurie naudojami elektrofotografiniuose aparatuose (kopijavimo aparatuose, lazeriniuose spausdintuvuose ir kt.), dirbančiuose su skystais ryškiais.

Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškiais, turintis fotojautrią dangą, gali būti taikomas darbui su monosluoksne arba daugiasluoksne fotojautria danga, kuri gali turėti tiek neigiamai, tiek teigiamai įelektrintą paviršių.

Šiuo metu technikoje naudojami organiniai elektrofotografiniai fotoreceptoriai, sudaryti iš kelių sluoksnių, užneštų ant elektra laidaus pagrindo.

Svarbi organinių elektrofotografinių fotoreceptorių dalis - fotojautri danga. Danga gali būti monosluoksnė, kur vyksta krūvininkų nešėjų generacija ir jų transportas, arba kelių sluoksnių danga, turinti atskiras funkcijas atliekančius generacinį ir transportinį sluoksnius. Fotojautrūs pigmentai, pvz.: azopigmentai, ftalocianino pigmentai, jų mišiniai, naudojami kaip generacinės medžiagos. Krūvininkus transportuojančios medžiagos dažniausiai yra mažos molekulinės masės, pvz.: pirazolino (JP - B N.4188/1977), hidrazono (JP - B N.42380/1980, JP - A N.52063/1980), trifenilamino (JP - A N.114058/1991, JP - A N.53349/1993), stilbeno (JP - A N.151955/1979, JP - A N.198043/1983) ir kiti junginiai. Rišamųjų medžiagų funkcijas atlieka įvairūs polimerai, pvz.: polikarbonatai, polieterinės dervos, poliarilatai ir kt. Fotojautri danga turi ir kitus priedus: stabilizatorius, dispergatorius, antioksidatorius ir kt.

Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius gaminamas įvairiais būdais (purškimu, liejimu su filjere, panardinimu ir kt.), užnešant ant elektra laidaus pagrindo reikiamų medžiagų tirpalus arba dispersijas.

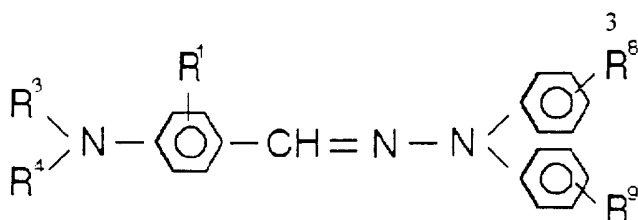
Elektra laidus pagrindas daromas iš aliuminio, jo lydinių ar kitų metalų (vario,

nikelio ar kt.) arba iš izoliatoriaus (polieterinė plevelė, popierius ar kt.), kuris yra padengtas laidžiu sluoksniu iš aliuminio, vario, paladžio, titano oksido, indžio oksido ar kt. Ant elektrai laidaus pagrindo užnešamas barjerinis sluoksnis, kuris gali būti sudarytas iš kazeino, želatinos, poliamido, poli(vinilo alkoholio) ar kitos tam tikslui tinkamos medžiagos.

Priklausomai nuo kopijavimo aparato, vaizdui gauti naudojami arba skysti arba miltelių pavidalo ryškalai. Paskutiniu metu plačiai pradėti naudoti skysti ryškalai, leidžiantys gauti vaizdą su labai aukšta skiriamąja galia. Nežiūrint į esamą didelę skystų ryškalų, naudojamų elektrofotografijoje įvairovę, visi jie turi vieną bendrą ingredientą, būtent, nepolinį skystį su tam tikromis savybėmis: žemu elektros laidumu, mažu toksiškumu, mažu tirpumu, neturiniu kvapo ir kt. Tai gali būti šakoti alifatiniai angliavandeniliai, būtent, Izopar-G, Izopar-H, Izopar-K, Izopar-L, Izopar-M, Izopar-V arba normalūs parafininiai skysčiai: Norpar 12, Norpar 13, Norpar 15 (Exxon Corporation). Visi šie angliavandeniliai yra švarūs ir turi tam tikrą virimo temperatūrą T_{vir} , pvz.: Izopar-G $T_{vir}=157^{\circ}-176^{\circ}$ C; Izopar-K $T_{vir}=177^{\circ}-197^{\circ}$ C; Izopar-L $T_{vir}=188^{\circ}-206^{\circ}$ ir t.t. (USPat 5492788).

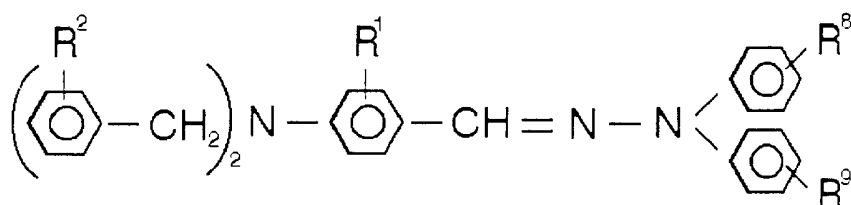
Organinį elektrofotografinį fotoreceptorių veikiant parafininiais angliavandeniliais, gali atsirasti neigiami reiškiniai, pvz., krūvininkus transportuojančios medžiagos ekstrakcija iš sluoksnio, tirpimas, sluoksnio susiskaidymas ir kt. Dėl to krūvininkus transportuojančios medžiagos duomenys blogėja.

Europos patente EP 0767411 A1 (G03G5/05) siūlomas fotoreceptorius, stabiliai dirbantis su skystu ryškalu bei turintis specialų polikarbonato polimerą, ir aukštą stiklėjimo temperatūrą. Kaip krūvininkus transportuojančios medžiagos siūlomi hidrazonai, kurių bendra formulė:



kur R^1 , R^8 , R^9 - vandenilis arba alkilas; R^3 , R^4 - alkilas arba arilas.

Europos patente EP 0754977 A1 (G03G5/06, G03G5/05) siūlomas fotoreceptorius, stabiliai dirbantis su skystuoju ryškalu, turintis krūvininkus transportuojančią medžiagą - hidrazoną, kurio bendra formulė:

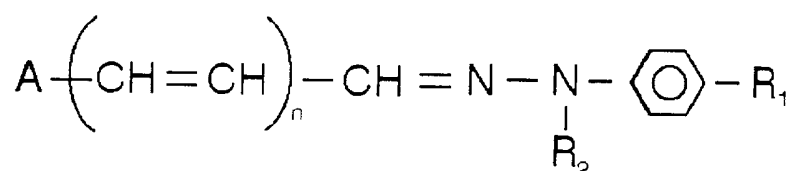


kur R^1, R^2, R^8, R^9 - vandenilis arba arilas.

Europos patente EP 0618507 A1 (G03G5/06, G03G5/05) siūlomas fotoreceptorius, stabiliai dirbantis su skystuoju ryškalu (Izoparo -L pagrindu, Esso Sekiju K.K. gamyba), kurio krūvininkus transportuojančios medžiagos stiklėjimo temperatūra ne mažesnė kaip 50°C ir silpnai tirpsta toluene (mažiau nei 13 %, esant 25°C temperatūrai). Tarp krūvininkus transportuojančių medžiagų siūlomi: hidrazonas, aromatiniai aminai, stilbeno junginiai ir kt.

Norint gauti stabiliai dirbantį su skystaisiais ryškalais organinį elektrofotografinį, su fotojautria danga, fotoreceptorį, siūloma krūvininkus transportuojančią medžiagą fotojautrioje dangoje naudoti hidrazono junginius, papildomai perkristalintus iš tolueno. Papildomas medžiagos apdorojimas leidžia suvienodinti krūvininkus transportuojančių medžiagų savybes, skirtas kontaktiniam darbui su skystuoju ryškalu, nežiūrint į jų struktūrinę formulę.

Šio išradimo tikslas - organinio elektrofotografinio fotoreceptoriaus, pasižyminčio geromis elektrofotografinėmis savybėmis bei stabiliai, be parametrų nukrypimų, dirbančio su skystuoju ryškalu, gavimas. Tam tikslui siūloma organinio elektrofotografinio fotoreceptoriaus, susidedančio iš elektrai laidaus pagrindo, barjerinio sluoksnio ir fotojautrios dangos, fotojautrioje dangoje krūvininkus transportuojančią medžiagą imti iš perkristalintų iš tolueno hidrazonų, kurių bendra formulė:



kur A - substitutuota arilo grupė; 9-alkilkarbazol-3-ilo radikalas.

R₁ - vandenilio atomas, halogenas, alkilo grupė.

R₂ - alkilo, arilo, alkilarilo grupė.

n=0 arba 1.

Siūlomas organinis elektrofotografinis fotoreceptorius gaminamas taip: ant elektrai laidaus pagrindo užnešamas barjerinis sluoksnis, o prieš padengiant fotojautrią dangą, krūvininkus transportuojanti medžiaga papildomai perkristalinama iš tolueno.

1 pavyzdys

Ant 30 mm skersmens ir 254 mm ilgio aliumininių cilindrų su barjeriniu 0,5 μm storio poliamido 6/66/ 610 sluoksniu, užnešama fotojautri danga iš generacinio titanilo ftalocianino sluoksnio, kurio storis 0.1 μm, bei transportinio sluoksnio, gauto panardinant cilindrą į tirpalą, kurį sudaro 50 svorio dalių polikarbonato (APEC 9202), 50 svorio dalių 4-

feniletilaminobenzaldehido 1-benzil-1-fenilhidrazono ir 200 svorio dalių dichlormetano.

Išdžiovinus, gautas 25 μm storio transportinis sluoksnis.

4-Feniletilaminobenzaldehido 1-benzil-1-fenilhidrazonas gaunamas:

100 g 4-feniletilaminobenzaldehido 1-benzil-1-fenilhidrazono (lydymosi temperatūra - $120,5^{\circ}$ - 122° C), gauto alkilarilinant 4-feniletilaminobenzaldehido ir fenilhidrazino kondensacijos produktą benzilchloridu, ištirpinama 250 ml tolueno. Tirpalas, pridėjus 3 g aktyvintos anglies, intensyviai maišant pavirinamas ir nufiltruojamas. Filtratas paliekamas stovėti kambario temperatūroje (25° C). Po 6 h iškritę 4-feniletilaminobenzaldehido 1-benzil-1-fenilhidrazono kristalai nufiltruojami, perplaunami atšaldytu toluenu (5° C), etanoliu ir džiovinami - 50° - 60° C temperatūroje. Gaunama 87 g paruošto krūvininkus transportuojančio junginio.

Gautas organinis elektrofotografinis fotoreceptorius buvo išbandytas matavimo stende, kur nustatyta: pradinis potencialas U_0 , potencialo pusiau kritimo laikas tamsoje $t_{1/2}$, fotojautris S, liekamasis potencialas $U_{\text{liek.}}$.

Po to organinis elektrofotografinis fotoreceptorius savaitę 25° C temperatūroje išlaikomas indelyje su Izoparu-L. Ištraukus iš Izoparo-L, organinis elektrofotografinis fotoreceptorius 1 h laikomas tamsoje, o po to pakartojami matavimai. Gauti elektrofotografiniai duomenys pateikti lentelėje.

2 pavyzdys

Ant polietilentereftalatinės plėvelės su 90 μm storio elektrai laidžiu sluoksniu iš titano oksido ir barjerinio 0,5 μm kazeino sluoksnio, užnešama fotojautri danga, susidedanti iš 0,2 μm storio fluorenono eilės bisazopigmento generacinio sluoksnio bei transportinio sluoksnio, kurį sudaro 55 svorio dalys polikarbonato (APEC 9202), 45 svorio dalys 4-dietilaminobenzaldehido 1,1-difenilhidrazono ir 200 svorio dalių dichlormetano.

Išdžiovinus, gautas 28 μm storio transportinis sluoksnis.

4-Dietilaminobenzaldehido 1,1-difenilhidrazonas gaunamas:

100 g 4-dietilaminobenzaldehido 1,1-difenilhidrazono (lydymosi temperatūra- 93⁰-94,5⁰ C), gauto kondensuojant 4-dietilaminobenzaldehidą ir N,N-difenilhidraziną, ištirpinama 175 ml, pridedama 3 g aktyvintos anglies, intensyviai maišant pavirinama ir nufiltruojama. Tirpalas paliekamas stovėti 10⁰-15⁰ C temperatūroje. Po paros iškritę 4-dietilaminobenzaldehido 1,1-difenilhidrazono kristalai nufiltruojami, perplaunami atšaldytu etanoliu (5⁰ C) ir išdžiovinami 40⁰-45⁰ C temperatūroje. Gaunama 81 g paruošto krūvininkus transportuojančio junginio.

Bandymai ir matavimai buvo atliekami kaip nurodyta 1 pavyzdyje.

3 pavyzdys

Ant 40 mm skersmens ir 250 mm ilgio aliumininių cilindų su barjeriniu 0,8 μm storio poliamido 6/66/610 sluoksniu užnešama fotojautri danga iš monosluoksnio, gauto, panardinant cilindą į dispersiją, gautą vibrodispergatoriuje 6 h 50⁰ C temperatūroje disperguojant 47,9 svorio dalis polikarbonato (APEC 9202), 47,6 svorio dalis 4-dipropilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-bromfenil) hidrazono, 4,3 svorio dalis fluorenono eilės bisazopigmento, 0,2 svorio dalis stabilizatorių ir 700 svorio dalių tetrahidrofurano.

Išdžiovinus, gautas 15 μm storio monosluoksnis.

4-Dipropilaminobenzaldehido 1 benzil-1-(4-bromfenil)hidrazonas gaunamas:

100 g 4-dipropilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-bromfenil)hidrazono (lydymosi temperatūra - 138⁰-139,5⁰C), gauto alkilarilinant 4-dipropilaminobenzaldehido ir 4-bromfenilhidrazino kondensacijos produktą benzilchloridu, ištirpinama. Tirpalas, pridėjus 3 g aktyvintos anglies, 5 min.

intensyviai maišant pavirinamas ir nufiltruojamas. Filtratas paliekamas kambario temperatūroje. Po 5 h iškritę 4-dipropilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-bromfenil)hidrazono kristalai nufiltruojami, perplaunami atšaldytu (5°C temperatūros) toluenu, po to etanoliu ir išdžiovinami 50°C - 60°C temperatūroje. Gaunama 88 g paruošto krūvininkus transportuojančio junginio. Bandymai ir matavimai buvo atliekami kaip nurodyta 1 pavyzdyje.

4 pavyzdys

Viskas buvo daroma kaip nurodyta 1 pavyzdyje, tiksliai vietoje 4-benzilmetilaminobenzaldehido 1-benzil-1-fenilhidrazono buvo paimtas 4-benzilmetilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-metilfenil)hidrazonas.

4-Benzilmetilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-metilfenil)hidrazonas gaunamas:

100 g 4-benzilmetilamino benzaldehido 1-benzil-1-(4-metilfenil)hidrazonas (lydymosi temperatūra $145,5^{\circ}\text{C}$ - 149°C), gautas alkilarilinant 4-benzilmetilaminobenzaldehido ir 4-metilfenilhidrazino reakcijos produktą benzilchloridu, ruošiamas kaip dipropilaminobenzaldehido 1-benzil-1-(4-bromfenil) hidrazonas.

Gaunama 90,5 g paruošto krūvininkus transportuojančio junginio.

Kartu su organinių elektrofotografinių fotoreceptorių gavimo pavyzdžiais buvo ruošiami ir palyginimo pavyzdžiai. Palyginimo pavyzdžiuose krūvininkus transportuojančios iš hidrazonų grupės medžiagos nebuvo perkristalinamos iš tolueno.

Gautų organinių elektrofotografinių fotoreceptorių bandymų rezultatai pateikti lentelėje.

Organinių elektrofotogra- finių fotoreceptorių pavyzdžiai	Pradinis potencialas, U_0 , V	Potencialo pusiau kritimo laikas tamsoje, $t_{1/2}$, s	Fotojautris S , m^2/J	Liekamasis potencia- las, U_{liek} , %
1	-1281 (-1290)	84 (90)	397 (390)	0,8 (0,9)
2	-940 (-974)	60 (68)	124 (126)	2,2 (2,6)
3	+660 (+680)	30 (42)	317,9 (320,1)	8,1 (10,1)
4	-1120 (-1138)	72 (86)	401 (412)	0,6 (0,7)
1 (palyginimo)	-1140 (-1290)	81 (220)	392 (54)	0,8 (15)
2 (palyginimo)	-960 (-1070)	63 (194)	128 (34)	2,3 (17,2)
3 (palyginimo)	+675 (+880)	32 (82)	320 (121)	8,1 (21,2)
4 (palyginimo)	-1010 (-1208)	68 (130)	390 (185)	0,7 (6,8)

Pastaba:

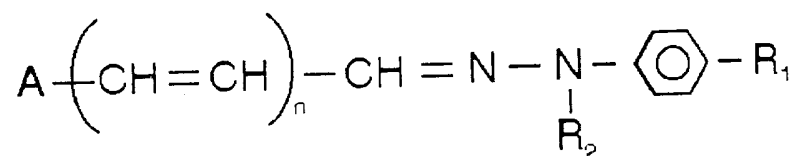
1. Rezultatai nurodyti skliausteliuose priklauso pavyzdžiams, kurie 1 savaitę buvo laikomi Izopare-L.

2. Fotojautris S nustatytas bangų ilgiui, kuris atitinka maksimalią fotoreceptoriaus šviesos absorbciją.

Lentelėje pateikti pavyzdžiai, kuriuose krūvininkus transportuojančios medžiagos buvo paimtos iš hidrazonų grupės ir preliminariai apdorotos toluene, parodė elektrofotografinių charakteristikų stabilumą. Tuo pačiu metu pavyzdžiai, kuriuose krūvininkus transportuojančios medžiagos nebuvo preliminariai apdorotos toluene, po išlaikymo Izopare-L, parodė neigiamus pokyčius savo charakteristikose.

Išradimo apibrėžtis

1. Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškalais, susidedantis iš elektrai laidaus pagrindo, barjerinio sluoksnio bei fotojautrios dangos, turinčios mažos molekulinės masės krūvininkus transportuojančią medžiagą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad krūvininkus transportuojanti medžiaga fotojautrioje dangoje imama iš perkristalintų iš tolueno hidrazonų, kurių bendra formulė:



kur A - substitutuota arilo grupė, n - alkilkarbazol-3-ilo radikalas;

R₁ - vandenilio atomas, halogenas, alkilo grupė;

R₂ - alkilo, arilo, alkilarilo grupė;

n=0 arba 1.

2. Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškalais, pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrai laidus pagrindas kietas.

3. Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškalais, pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrai laidus pagrindas lankstus.

4. Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškalais, pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad fotojautri danga monosluoksni.

5. Organinis elektrofotografinis fotoreceptorius, skirtas darbui su skystais ryškiais, pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad fotojautri dangą daugiasluoksnė.

6. Organinio elektrofotografinio fotoreceptoriaus, skirto darbui su skystais ryškiais, gamybos būdas, kuriuo eilės tvarka padengiama ant elektrai laidaus pagrindo barjerinis sluoksnis, fotojautri dangą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prieš padengiant fotojautrią dangą, krūvininkus transportuojanti medžiaga, papildomai perkristalinama iš tolueno.