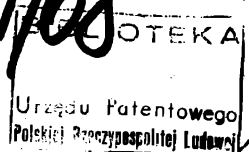


Opis wydano drukiem dnia 12 marca 1964 r.

G030 1/68



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47832

576, 1/68

576, 1/22

Kl. 57 b, 10

Kl. internat. G 03 c

Gevaert Photo — Producten N. V.*)

Mortsel, Belgia

Sposób wytwarzania materiału elektrofotograficznego

Patent trwa od dnia 24 lutego 1960 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1959 r. dla zastrz. 1 i 2;

22 kwietnia 1959 r. dla zastrz. 5;

29 stycznia 1960 r. dla zastrz. 3 i 4 (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania materiału elektrofotograficznego, składającego się z podkładu i warstwy fotoprzewodzącej, zawierającej organiczną substancję polimeryczną fotoprzewodzącą względnie składającej się z tej substancji.

Znane są materiały elektrofotograficzne, składające się z podkładu i warstwy fotoprzewodzącej, zawierającej jako fotopółprzewodnik substancję nieorganiczną jak selen lub tlenek cynku lub substancję organiczną jak antracen, benzydyna lub heterocykliczny związek określonego typu.

Stwierdzono, że można otrzymać materiał

elektrofotograficzny o szczególnie korzystnych właściwościach, który można stosować w najbardziej różnorodnych metodach reprodukcji elektrofotograficznej, jeśli do wytwarzania warstwy fotoprzewodzącej użyje się związków polimerycznych zawierających względnie składających się z powtarzających się w związkach polimerycznych grup, dzięki którym polimer mógł powstać, a odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, w którym A oznacza pojedyncze wiązanie lub dwuwartościowy rodnik organiczny, jak np. $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$; R i R' = każde, atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy, np. rodnik metylowy; Z — atom siarki lub pojedyncze wiązanie; Z' — grupę metynową lub atom azotu; Q₁ i Q₂ — łącznie, atomy niezbędne do zamknięcia pierścienia aromatycznego; Q₃ i Q₄

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Paul Maria Cassiers, Rene Maurice Hart, Jean Marie Nys i Józef Frans Willems.

— łącznie, atomy niezbędne do zamknięcia pierścienia aromatycznego.

Typowy, jakkolwiek nie wyczerpujący wykaz polimerów winylowych względnie kopolimerów, zawierających względnie składających się z grup, odpowiadających wyżej podanemu wzorowi ogólnemu 1 nadających się do wytwarzania materiału elektrograficznego według niniejszego wynalazku, wyszczególniono poniżej:

A. Polimery winylowe:

- poli (9-metakryloyloksyfluorenu)
- poli (N-akryloylofenotiazyna)
- poli [N-(beta-akryloyloksyetylo)-fenotiazyna]
- poli [N-2-akryloyloksypropylo]-fenotiazyna]
- poli (N-akryloylokarbazolu)
- poli (N-2-metakryloyloksypropylokarbazolu)
- poli [N-(2-p-winylobenzoyloetylo)-karbazolu]
- poli (N-2-akryloyloksy-2-metylo-N-etylokarbazolu)
- poli (N-propenylokarbazolu)
- poli (N-winylokarbazolu)
- poli [N-(akryloylo)-karbazolu]
- poli [4-winylo-(N-karbazyl)-toluenu]

B. Kopolimery winylowe, zwłaszcza kopolimery zawierające winylokarbazol:

	% molarowy N-winylo- karbazolu
kopolimer N-winylokarbazolu i chlorku winylidenu	85,4
kopolimer N-winylokarbazolu i eteru 3,3,5-trójmetyloizobutyloowego	93
kopolimer N-winylokarbazolu i octanu winylu	88,6
kopolimer N-winylokarbazolu i octanu propenyloвого	94,5
kopolimer N-winylokarbazolu i stearynianu winylowego	37,5
kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu metylu	67,6
kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu etylu	41
inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu etylu	90,3
polimer emulsyjny N-winylokarbazolu i akrylanu etylu	94,5
kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu n-butylu	58,3
kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu 2-etyloheksylu	51,6
kopolimer N-winylokarbazolu i akryloyloksyetylo-2-etyloaminy	76,6

kopolimer N-winylokarbazolu i winylocynamonianu	92,5
kopolimer N-winylokarbazolu i meta-krylanu metylu	62,7
kopolimer N-winylokarbazolu i meta-krylanu izobutylu	51,8
kopolimer N-winylokarbazolu i meta-krylanu laurylu	77,4
kopolimer N-winylokarbazolu i meta-kryloyloksyetylodwuetiloaminy	9,7
kopolimer N-winylokarbazolu i akrylonitrylu	88
kopolimer N-winylokarbazolu i dwu-(2-chloroetylo)-winylofosfonianu	82,4
kopolimer N-winylokarbazolu i styrenu	49
inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i polistyrenu	27,3
kopolimer N-winylokarbazolu i winylo-naftalenu	47,1
kopolimer N-winylokarbazolu i antracenu (9, 10)	91,5
kopolimer N-winylokarbazolu i 2-winylopirydyny	31,8
kopolimer N-winylokarbazolu i 4-winylopirydyny	32,4
kopolimer N-winylokarbazolu i N-winylopirolidonu	69,1
trójkopolimer N-winylokarbazolu, akrylonitrylu i styrenu	20
inicjowany kopolimer trójkopolimeru chlorku winylu, octanu winylu i alkoholu winylowego z N-winylokarbazolem	29,4
inicjowany kopolimer trójkopolimeru chlorku winylu, octanu winylu i bezwodnika kwasu maleinowego z N-winylokarbazolem	55,1

Wymienione wyżej polimery winylowe i kopolimery mogą być wytwarzane za pomocą jednego ze znanych sposobów polimeryzacji, np. przez polimeryzację peroksydową względnie emulsyjną lub przez polimeryzację w roztworze, przy czym inicjowanie polimeryzacji może się odbywać za pomocą wolnych rodników wskutek powstawania ich jonów lub przez promieniowanie np. światłem aktywnym. Stopień polimeryzacji nie jest tu decydujący i może się wahać w szerokich granicach. W odniesieniu do kopolimerów skład grup, odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, nie jest decydujący i, jak to wykazano w powyższym wykazie, ilość N-winylokarbazolu, zawartego w ko-

polimerach, może się wahać pomiędzy 10—95%, w zależności od właściwości związków użytych do wytwarzania kopolimerów oraz połączonych właściwości elektrofotograficznych i (lub) mechanicznych wytwarzanego materiału. Najlepsze wyniki uzyskuje się przy zawartości winylokarbazolu pomiędzy 40—90%.

Otrzymywanie niektórych polimerów i kopolimerów, wyszczególnionych w powyższym wykazie, opisano przykładowo poniżej; kopolimery i polimery otrzymuje się metodą podobną do ogólnie znanych metod polimeryzacji.

1. Otrzymywanie poli (N-alkilokarbazolu) przez polimeryzację w roztworze, przy inicjowaniu za pomocą wolnych rodników:

N-alkilokarbazol, otrzymany według Lav'y'ego, Monatsh. Chemie 33 (1911) 182, posiadający punkt topnienia 57—58° C, polimeryzuje się przez 30-godzinne ogrzewanie w temperaturze 140°C, w obecności 4% nadtlenu trzeciorzęd butylu. Otrzymany polimer wytrąca się w heksanie i oczyszcza przez rozpuszczenie w chlorku metylenu i wytrącenie w heksanie.

2. Otrzymywanie poli (N-propenylokarbazolu) przez polimeryzację w roztworze inicjowaną jonami:

Najpierw przygotowuje się amidek sodowy przez zmieszanie w 10-litrowej kolbie 5 l bezwodnego ciekłego amoniaku z 115 g rozdrobnionego sodu metalicznego przy użyciu jako katalizatora 1 g sproszkowanego $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ według A.I. Vogel: „Practical Organic Synthesis”, 1956 str. 197. Następnie dodaje się 855 g karbazolu i odparowuje amoniak wkraplając 3750 cm³ bezwodnego toluenu. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny, studzi do temperatury pokojowej i wkrapla 675 cm³ roztworu tlenku propylenu w 1250 cm³ toluenu. Mieszaninę tę ogrzewa się przez dalsze 2 godziny pod chłodnicą zwrotną, studzi i wlewa do około 5 l wody o temperaturze 0°C. Mieszanina reakcyjna rozdziela się na dwie warstwy, z których dolna zawiera krystaliczny betaoksypropylokarbazol. Po 12 godzinnym odstaniu temperatura topnienia oddzielonego beta-oksypropylokarbazolu wynosi 120—121°C. Produkt ten ponownie przemywa się wodą aż do reakcji obojętnej, przekrystalizowuje z mieszaniny składającej się z 2500 cm³ etanolu oraz 600 cm³ wody, a w końcu su-

szy w ciągu 12 godzin w suszarce owiewowej w temperaturze 110°C.

W naczyniu reakcyjnym o pojemności 5 l ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną mieszaninę składającą się z 1 350 g pięciotlenku fosforu i 1 350 g bezwodnego benzenu i dodaje się do niej przez 1/4 godziny ciepły roztwór 270 g beta-oksypropylokarbazolu, w 1 350 cm³ bezwodnego benzenu. Otrzymaną w ten sposób niebiesko-zielonkawą pastę ogrzewa się w ciągu półtorej godziny pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną studzi się następnie do temperatury pokojowej i wprowadza do nadmiaru heksanu. Utworzony osad odsąca się i suszy. Suchy proszek wsypuje się, mieszając, do wody, a otrzymaną zawiesinę alkalizuje powoli za pomocą wodorotlenku sodu. Po 1 godzinie mieszania utworzony osad odsąca się i przepłukuje wodą i etanolem. Osad ten, składający się przede wszystkim z poli (N-propenylokarbazolu), oczyszcza się przez rozpuszczenie w benzenie, przesączenie i wytrącenie w metanolu.

3. Otrzymywanie poli (N-winylokarbazolu)

a) przez polimeryzację emulsyjną za pomocą inicjowania wolnymi rodnikami:

Do 100 cm³ wody dodaje się przy temperaturze 90°C 30 g N-winylokarbazolu, przepuszczając jednocześnie azot i mieszając. Następnie dodaje się kolejno 2,5 g Adjuponu (związku o wzorze 2-siarczanu laurylosodowego — produkowanego przez firmę Adjubel N.V.) oraz 0,15 g nadsiarczanu potasu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta gwałtownie. Po zakończeniu reakcji egzotermicznej utrzymuje się mieszaninę w ciągu 3 godzin w temperaturze 97°C, po czym studzi się ją i odsąca gotowy produkt:

b) przez polimeryzację w roztworze, inicjowaną przez tworzące się jony:

1) przy użyciu jako katalizatora pięciotlenku fosforu:

Do roztworu 30 g N-winylokarbazolu w 75 cm³ benzenu dodaje się stopniowo, mieszając 45 g pięciotlenku fosforu. Reagującą mieszaninę należy mieszać przez 4 godziny w temperaturze 70°C, po czym należy przełać do heksanu. Po odsączeniu utworzonego osadu suszy się go i stopniowo wsypuje do wody. Mieszaninę zlekka alkalizuje się wodorotlenkiem sodu. Otrzymany w ten sposób poli (N-winylokarbazol), po odsączeniu, przemyciu wodą, wysuszeniu, oczyszcza się przez rozpuszczenie w chlor-

ku metylenu, odsączenie i strącenie w acetonie.

2) przy użyciu jako katalizatora kwasu siarkowego:

Do roztworu 20 g N-winylokarbazolu zawieszonego w 100 cm³ toluenu, oziębionego do -5°C, dodaje się, dokładnie mieszając, kroplami roztwór składający się 5 cm³ kwasu siarkowego zawieszonego w 20 cm³ toluenu. Temperatura wzrasta wówczas raptownie do 35°C. Po oziębieniu do -5°C i mieszaniu aż do osiągnięcia tej temperatury przez 1 godzinę mieszaninę reakcyjną zadaje się 50 cm³ toluenu i miesza ponownie przez dalsze 2 godziny. Otrzymany niebieski lepki roztwór przelewa się do heksanu, a utworzony osad suszy, przemywa wodą i następnie suszy pod próżnią. Polimer oczyszcza się przez rozpuszczenie w benzenie, odfiltrowanie i strącenie metanolem.

4. Otrzymywanie kopolimeru akrylanu etylu i N-winylokarbazolu:

a) przez polimeryzację emulsyjną, przy użyciu wolnych rodników jako inicjatora:

Roztwór 2 g Adjuponu i 100 cm³ wody ogrzewa się do temperatury 70°C mieszając równocześnie i doprowadzając azot. Otrzymany roztwór zadaje się 35,7 g winylokarbazolu i 4,6 g akrylanu etylu i 400 mg nadszarczanu potasu. Temperatura roztworu wzrasta wówczas do 80°C, po czym należy ją obniżyć do 70°C. Po reakcji egzotermicznej ogrzewa się roztwór ponownie do 75°C przez okres 2 1/2 godziny. Otrzymaną emulsję zadaje się 130 cm³ acetonu, a utworzony osad przemywa wodą i metanolem oraz suszy.

b) przez polimeryzację roztworu przy użyciu wolnych rodników jako inicjatora:

Roztwór składający się z 29,74 g N-winylokarbazolu, 6,26 g akrylanu etylu, 200 mg azo-dwu-izobutyronitrylu i 160 cm³ benzenu wolnego od tiofenu, ogrzewa się przez 8 godzin w atmosferze azotu przy temperaturze 80°C. Po rozcieńczeniu chlorkiem metylenu i wytrąceniu w metanolu, uzyskuje się 34,3 g polimeru. Oznaczona w benzenie o temperaturze 25°C lepkość wynosi 0,38 d 1/g.

5. Otrzymywanie kopolimeru metakrylanu metylu i N-winylokarbazolu przez polimeryzację w roztworze z zastosowaniem wolnych rodników jako inicjatora:

W 250 cm³ kolbie z trzema szyjkami i chłodnicą zwrotną ogrzewa się roztwór, składający się z 12,5 g N-winylokarbazolu, 7,5 g meta-

krylanu metylu, 100 cm³ benzenu i 120 mg azo-dwu-izobutyronitrylu, w ciągu 20 godzin w temperaturze 75°C i równocześnie doprowadzając azot. Ostudzoną masę rozcieńcza się chlorkiem metylenu i przelewa do metanolu. Otrzymany osad przemywa się metanolem, odsącza i suszy.

6. Otrzymywanie kopolimeru metakrylanu izobutyłu i N-winylokarbazolu przez polimeryzację w roztworze:

Roztwór składający się z 12,7 g metakrylanu izobutyłu, 17,3 g N-winylokarbazolu, 150 mg azo-dwu-izobutyronitrylu i 75 cm³ benzenu wolnego od tiofenu, ogrzewa się w atmosferze azotu przez 6 godzin w temperaturze 75°C. Następnie rozcieńcza się roztwór 60 cm³ chlorku metylenu i przelewa do nadmiaru metanolu. Otrzymany osad odsącza się, przemywa metanolem i suszy. Uzyskano N% : 3,76, to znaczy 51,8 mol % N-winylokarbazolu.

7. Otrzymywanie inicjowanego kopolimeru winylokarbazolu i acetalu aldehydu butylowego z alkoholem poliwinylowym przez polimeryzację roztworu przy zastosowaniu wolnych rodników jako inicjatora:

Roztwór składający się z 10 g Pioloformu (znak towarowy dla acetalu aldehydu butylowego z alkoholem poliwinylowym firmy Wacker-Chemie GmbH), 20 g N-winylokarbazolu i 0,2 g azo-dwu-izobutyronitrylu w 11 g cykloheksanonu ogrzewa się w ciągu 24 godzin w atmosferze azotu w temperaturze 75°C. Masę reakcyjną rozpuszczoną w 150 cm³ chlorku metylenu strąca się metanolem. Otrzymany osad przemywa się metanolem i suszy.

Materiał elektrofotograficzny wytwarza się za pomocą rozmaitych sposobów powlekania podkładu warstwą fotoprzewodzącą.

W praktyce wskazane jest, aby substancje polimeryczne każdą z osobna, bądź łącznie z innymi dodatkami, jak opisano dalej, najpierw rozpuszczać względnie dyspergować w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym np. w benzenie, acetonie, chlorku metylenu, dioksanie, dwumetyloformamidzie lub eterze monometylowym glikolu względnie w mieszaninie dwóch lub więcej takich rozpuszczalników. Otrzymany w ten sposób roztwór względnie dyspersję rozprowadza się jednolicie na powierzchni odpowiedniego nośnika, np. za pomocą wirowania, rozpylania, smarowania względnie nawarstwiania, utworzoną warstwę suszy się w taki sposób, aby na powierzchni

nośnika utworzyła się jednolita warstwa foto-przewodząca. Należy podkreślić, że wynalazek nie ogranicza się do stosowania substancji polimerycznych w postaci prepolimerów; można np. monomery lub mieszaniny monomerów z polimerami nanosić na przeznaczoną do pokrycia powierzchnię i polimeryzować, kondensować lub łączyć przez wytworzenie mostków in situ za pomocą jakiegokolwiek ze znanych w chemii polimerów metody.

Grubość warstw fotoprzewodzących nie jest rozstrzygająca i może się wahać w szerokich granicach w zależności od wyboru i wymogów każdego pojedynczego przypadku. Dobre wyniki uzyskano z warstwami fotoprzewodzącymi o grubości 1—20 mikronów, a zwłaszcza 3—10 mikronów. Warstwy zbyt cienkie nie posiadają wystarczającej zdolności izolacyjnej, podczas gdy warstwy zbyt grube wymagają dłuższego czasu naświetlania.

Okazało się, że warstwy fotoprzewodzące składające się przede wszystkim z substancji polimerycznych, które zawierają względnie składają się z powtarzających się grup w opisanym wyżej wzorze ogólnym 1 ściśle przylegają do podkładów, na które zostały naniesione.

W skład warstwy fotoprzewodzącej mogą być wprowadzone również związki, które podwyższają wzrost czułości ogólnej (i lub) czułości na elektromagnetyczne promienie z określonej części widma.

Odpowiednimi związkami, podwyższającymi czułość są np. barwniki arylometanowe jak np.: Violet Fuchsine (C.I. 42 510), Bleu Verdatre (C.I. 689), Vert Solide Nouveau 3 B (C.I. 42 025), Erythrosine 2 Na (C.I. 773), Rhodamine B 500 (C. I. 45 170), Fanal Pink B (C.I. 451 60), Rhodamine 6 GDN (C.I. 45 160), Auramin (C.I. 41 000), Pyronin G (C.I. 45 005); barwniki polimetynowe jak np. związek o wzorze 3, barwniki azowe jak np. Eriochrome Blue Black R (związek o wzorze 4), barwniki azometynowe jak np.: bis (p-dwumetyloamino-benzalazyna, barwniki karbonylowe jak: Chloranil, Solvay Ultra Blue B, zieleń cyjaninoalizarynowa GWA (C.I. 61.590), związki policykliczne jak: nitropirol, N, N'-dwu-(beta-naftylo)-p-fenyldwuamina, fenantren, antracen, acenaftol, barwniki flatocyjaninowe jak: Segnale high Turquoise NB, (C.I. 74 160), związki heterocykliczne jak: N, N'-nadchloran pentametyleno-bis (benzotiazolu), substancje nieorganiczne jak: nad-

siarczan amonu, bromian potasowy i cynian kobaltu ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$).

Związki te stosuje się w ilości 0,1—5% w stosunku do ciężaru polimerycznych substancji fotoprzewodzących.

W warstwie fotoprzewodzącej mogą znajdować się również i inne związki polimeryczne jak w przykładach II i IV, które nadają warstwie fotoprzewodzącej wymagane właściwości. Do polimerów stosowanych do wytwarzania warstwy fotoprzewodzącej można dodawać plastyfikatory, jak ftalan dwubutyli, ftalan dwumetyli, ftalan dwumetyloglikolu, fosforan trójkrezylu, fosforan trójfenyli, monokrezylodwufenylofosforan, w ilości 10—30% polimeru. Można stosować i inne dobrze znane w technice powlekania domieszki, jak również pigmenty i czynniki, które wpływają na lepkość, starzenie, stałość cieplną, utlenianie i (lub) połysk. Przy wyborze tych domieszek pierwszeństwo należy dać tym substancjom, które zbytnio nie zmniejszają oporności warstwy fotoprzewodzącej w ciemności.

Do produkcji materiału elektrofotograficznego według wynalazku stosuje się jako nośnik dla warstwy fotoprzewodzącej, przewodzącą elektryczność płytę, względnie folię albo płytę lub folię izolacyjną powleconą warstwą przewodzącą elektryczność. Jako płytę, folię lub warstwę przewodzącą elektryczność należy rozumieć taką płytę, folię lub warstwę, której oporność właściwa jest mniejsza niż oporność warstwy fotoprzewodzącej i wynosi na ogół mniej niż 10^9 Ohm/cm.

Najlepiej do tego celu nadają się podłoża o oporności mniejszej niż 10^8 Ohm/cm. Najlepiej nadającymi się do tego celu płytami izolacyjnymi są płyty szklane, które powlega się warstwą przewodzącą np. przezroczystą warstwą tlenku srebra, złota lub cyny przez odparowanie pod próżnią.

Najlepiej nadającymi się do tego celu foliami izolacyjnymi są filmy z wielkocząsteczkowych syntetycznych substancji o wysokiej oporności właściwej, jak poliester, polistyren, polietylen, ester celulozy lub folie papierowe o wysokiej oporności właściwej. Folie izolacyjne należy pokrywać warstwą przewodzącą jak folią metalu, warstwą ze sproszkowanego metalu z możliwie najmniejszą ilością zdyspergowanego środka wiążącego lub cienką warstwą hydrofilową, zawierającą hygroskopijny i (lub) związek antystatyczny i hydrofilowe spoiwo.

Jako hygroskopijne i(lub) antystatyczne związki nadają się np. gliceryna, glikol, glikole polietylenowe, chlorek wapnia, octan sodu, produkty kondensacji kwasu maleinowego i glikoli polietylenowych, amidy kwasu cytrynowego, oksypropylomonolaurynian sacharozy, czwartorzędowe związki amoniowe, jak Antistatin LF, który jest mieszaniną składającą się z 36,5% siarczanu 1-winylo-3-metyloimidazolowego, 11% siarczanu poli(1-winylo-3-metyloimidazolowego) i 52,5% wody, Arquad 16, który jest mieszaniną składającą się z 90% chlorku heksadecylotrójmetyloamoniowego, z 6% chlorku amoniowego oktaedecylotrójmetyloamoniowego i z 4% chlorku oktaedecynylotrójmetyloamoniowego, Ethoquad 18/25, który jest związkiem według wzoru 5, w którym $x + y = 15$, Zelec NK, który jest solą aminową liofilowego fosforanu alkilowego według wzoru 6, w którym X oznacza atom wodoru albo grupę etoksyłową, $y = 3 - x$, $x = 1$ albo 2, $a = 1$, 2 albo 3, $b = 3 - a$, Victavet 12, będący związkiem według wzoru 8, w którym R oznacza resztę kwasów tłuszczowych otrzymywanych przez uwodornienie łożu, a $x + y = 50$.

Jako środków hydrofilowych wiążących używa się żelatyny, kleju, alkoholu poliwinylowego, metylcelulozy, karboksymetylocelulozy, siarczanu celulozy, wodoroftalanu celulozy, octanosiarczanu celulozy, oksyetylocelulozy, kwasu poliakrylowego lub koloidalnego dwutlenku krzemu. W celu uzyskania doskonałej przyczepności pomiędzy warstwą hydrofilową a hydrofobową folią polimeryczną można pokryć folię polimeryczną jak to opisano w niemieckim opisie patentowym nr 975 629 — filmy poliestrowe — odpowiednią warstwą.

Odpowiednimi płytami przewodzącymi są płyty z aluminium, cynku, miedzi, cyny, żelaza i ołowiu.

Jako folie przewodzące można stosować filmy z substancji polimerycznych o niskiej oporności właściwej jak np. filmy poliamidowe lub folie papierowe o niskiej oporności właściwej. Dobre wyniki uzyskuje się stosując folie papierowe zawierające hygroskopijne i (lub) antystatyczne substancje. Wskazane jest, aby te hygroskopijne i(lub) antystatyczne substancje włączane były do folii papierowych w czasie produkcji samego papieru, bądź przez bezpośrednie dodanie ich do masy papierowej, bądź przez jej następne potraktowanie przed lub po kalandrowaniu folii papierowych. Sub-

stancje te można również włączać do folii papierowych pokrywając surowy papier kompozycją zawierającą substancje hygroskopijne i(lub) antystatyczne wraz z wyżej opisanym hydrofilowym środkiem wiążącym.

Stwierdzono również, że szczególnie dobre wyniki daje stosowanie folii papierowych o niskiej oporności właściwej, pokrytych warstwą substancji polimerycznej aby uzyskać gładką powierzchnię i zapobiec wsiąkaniu rozpuszczalnika w którym jest rozpuszczona substancja fotoprzewodząca. Warstwa ta nie powinna jednakże zapobiegać przenikaniu elektronów z naświetlonych części obrazu podczas promieniowania. Odpowiednimi warstwami są np. warstwy o grubości 2—10 mikronów i składające się z jednego lub więcej związków wielkocząsteczkowych jak np. żywice naturalne jak damara, żywica elemi, guma arabska, guma manilska i sandaraka; woski mikrokryształiczne; modyfikowane substancje naturalne jak dwuocetancelulozy i trójocetancelulozy, aceto-maślan celulozy, etylceluloza, stearynian etylcelulozy lub inne pochodne celulozy, poliestry pentaerytrytu lub inne modyfikowane żywice kalafoniowe, żywice poliestrowe, polimery jak polietylen, polistyren i kopolimery styrenu, octanu poliwinylu i kopolimery octanu winylowego, poliwinylacetale formaldehydu, acetaldehydu, aldehydu masłowego, estry kwasu poliakrylowego i estry kwasu polimetakrylowego oraz żywice kumaronowo-indenowe; polikondensaty jak gliptale i inne poliestry gliceryny, żywice alkidowe, estry glikolu polietylenowego, poliestry glikolu dwuetylenowego, żywice formaldehydowe i żywice silikonowe. W razie potrzeby można jeszcze dodawać plastyfikatory jak np. ftalan dwubutyłu, ftalan dwumetylu, ftalan dwumetyloglikolu, fosforan trójkrezyłu, fosforan trójfenyłu i fosforan dwufenylokrezyłu itd. Oprócz zwykłych gatunków papieru można nadto stosować syntetyczne gatunki papieru takie jak to np. wytwarza się z włókien poliestrowych, z włókien poliamidowych, lub włókien nylonowych względnie włókien poliakrylonitrylowych. Przed pokryciem takiej folii papieru warstwą fotoprzewodzącą wskazane jest, aby folia była impregnowana substancjami zwiększającymi jej przewodność, jak np. polikaprolaktam, poliestry 2, 5-dwu(p-oksyfenylo)-1, 3, 4-oksadiazolu i 1-chloro-3-aminobenzeno-4, 6-dwusulfochlorku, mieszany poliamid otrzymany z sześciometylenodwuaminy kaprolaktamu,

kwasu adypinowego i kwasu sebacynowego, amid kwasu N-metylenopoliheksametylenoadypinowego lub ultramid 1 C.

Materiał elektrofotograficzny otrzymany sposobem według wynalazku można stosować w najrozmaitszych technikach, opartych na naświetlaniu i naładowaniu ładunkiem elektrostatycznym w warstwie lub na warstwie foto-przewodzącej.

Elektrostatyczne naładowanie warstwy foto-przewodzącej można przeprowadzić znanymi w elektrografii metodami na przykład przez potarcie gładkim materiałem przez potarcie materiałem o wysokiej oporności elektrycznej jak np. walcem pokrytym polistyrenem, przez wyładowanie znane jako zjawisko korony, przez kontakt lub wyładowanie kondensatora. Ładunek dodatni, skierowany na stronę odwrotną materiału fotograficznego, daje mniej więcej ten sam wynik co ładunek ujemny od strony przedniej.

Materiał elektrofotograficzny wystawiony jest następnie obrazkowo na odpowiednie promieniowanie elektromagnetyczne, przy czym napromieniowane części warstwy ulegają obrazkowo wyładowaniu, tworząc utajony obraz elektrofotograficzny. Ten utajony obraz elektrofotograficzny przeobraża się następnie w obraz widzialny bądź na tym samym materiale elektrofotograficznym, na którym powstał względnie na materiale, na który utajony obraz elektrofotograficzny został przekazany na przykład drogą zastosowania metody opisanej w belgijskim opisie patentowym nr 529 234. Ta metoda polega na przekazaniu utajonego obrazu elektrofotograficznego z jednego materiału elektrofotograficznego na inny z jedną przynajmniej powierzchnią izolującą. Ten drugi materiał przybliża się bezpośrednio do materiału elektrofotograficznego, włącza pole elektryczne między oba materiały w ten sposób, że obraz elektrostyczny przenosi się na drugi materiał; materiały te rozdziela się następnie, a przeniesiony utajony obraz wywołuje za pomocą wywoływacza.

Przetworzenie pierwotnego względnie przekazanego obrazu utajonego w obraz widzialny może się dokonywać według jednej ze znanych w elektrofotografii metod, przy czym znajdują zastosowanie elektrostatyczne przyciąganie względnie odpychanie bardzo drobnych cząstek kolorowych substancji znajdujących się w proszku lub w sproszkowanej mieszaninie, w elektrolitycznie izolującym płynie (np. w pos-

taci zawiesiny) lub w gazie (np. w postaci de-rosolu) względnie drobnych bardzo kropli płynu kolorowego, które znajdują się na przykład w elektrycznie izolującym płynie (np. w formie dyspersji) lub w gazie (np. w postaci aerosolu).

Przy odpowiednim wyborze znaków ładunku, wywoływacza w proszku względnie w płynie, uzyskać można w dowolny sposób negatywową lub pozytywową kopię z każdego oryginału. O ile materiał do kopiowania oraz wywoływacz sproszkowany względnie w płynie będą nosiły te same znaki ładunku, proszek przylgnie tylko do rozładowanych pól i otrzyma się kopię, której wartość obrazkowa zgodna będzie z oryginałem (pozytyw/pozytyw). Gdy ładunek materiału będzie się różnić od ładunku proszku względnie płynu wywoływacza, odnośne wartości obrazkowe będą odwrócone (negatyw/pozytyw).

Obok wywoływania według ogólnie znanych w elektrofotografii metod można z powodzeniem stosować inne jeszcze sposoby. Jednym z nich to uwidacznianie utajonego obrazu elektrostatycznego przez wywoływanie za pomocą proszku przyciąganego elektrostatycznie, a który polega na tym, że w niepokrytych miejscach na powierzchni nośnika, na którym ten chwilowy obraz powstał lub na który został przeniesiony, następują zmiany tego rodzaju, że po usunięciu proszku powstaje widoczny obraz. (Wyłożone niemieckie zgłoszenie patentowe nr 1 114 832).

W przypadku użycia proszku kolorowego dla uwidocznienia utajonego obrazu, otrzymany obraz widzialny może być, jeśli tego zachodzi potrzeba, utrwalony według jednej ze znanych w elektrofotografii metod, np. przez ogrzewanie, lub przekazany na inny nośnik, np. według metody opisanej w belgijskim opisie patentowym nr 488.552 i na nim utrwalony. Ten opis patentowy podaje sposób przenoszenia obrazu, wytworzonego za pomocą proszku na nośnik. Przy tym sposobie nośnik kontaktuje się z obrazem i załącza między nie pole elektryczne. W ten sposób obraz zostaje przeniesiony na nośnik, po czym rozdziela się nośnik od płyty z obrazem, a obraz utrwała przez ogrzewanie.

Wynalazek niniejszy nie jest w żadnym razie ograniczony do jakiegokolwiek szczególnego sposobu postępowania pod względem zastosowania nowych materiałów elektrofotograficznych, a sposoby naświetlania, metoda ładowania, przekazywanie (o ile takie zachodzi), me-

toda wywoływania i metoda utrwalania, jak również użyte do tych sposobów materiały mogą być dostosowane w zależności od potrzeby.

Materiały elektrofotograficzne otrzymane sposobem według wynalazku mogą być stosowane w sposobach reprodukcji, w których znajdują zastosowanie różne rodzaje promieniowania, zarówno elektromagnetyczne jak i jądrowe. Z tego powodu należy podkreślić, że mimo, iż wynalazek odnosi się do sposobów obejmujących naświetlanie, określenie „elektrofotografia”, występujące w opisie i w zastrzeżeniach patentowych należy rozumieć szeroko, obejmuje ono bowiem zarówno kserografię jak i kseroradiografię.

Następujące przykłady wyjaśniają niniejszy wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Podkład z papieru aluminiowego o gramaturze 60 g/m², pokryty folią aluminiową, posiadającą grubość 30 mikronów pokrywa się warstwą o następującym składzie:

poli (N-propenylokarbazol), sporządzony jak wyżej opisano	10 g
Bleu Zapon Solide 3 G — barwnik oksazynowy według wzoru 9	12 mg
chlorek metylenu	80 cm ³
tetrahydrofuran	20 cm ³

Wysuszona warstwa posiada grubość 5 mikronów i przylega bardzo dobrze do podkładu. Otrzymany w ten sposób materiał otrzymuje ładunek ujemny według zjawiska korony o napięciu 7500 Volt i poddany jest naświetleniu przez negatywowy mikrofilm. Liniowe 4-krotne powiększenie wymaga 2,5 sek. czasu naświetlenia. Utajony obraz staje się widzialny przez rozpylenie sproszkowanego wywoływacza, składającego się z 100 części perełek szklanych i 5 części proszku barwiącego, spreparowanego przez mielenie w młynie kulowym, w ciągu 4-ch godzin, 2 g smoły, 5 g kałafonii i 1,5 g sadzy, oraz ogrzaniu, przy jednoczesnym mieszaniu, w naczyniu ze stali nierdzewnej, dopóki masa nie będzie jednorodnie stopiona. Po wystudzeniu poddaje się skrzepłą masę ponownemu zmieleniu w młynie kulowym dopóty, dopóki co najmniej 80% ziarn nie przejdzie przez sito o oczkach 50 mikronów. Ten drobny proszek barwiący miesza się następnie z perełkami szklanymi w stosunku 5 : 100. Otrzymany obraz jest trwały, ostry i wyraźny.

Przykład II. Podkład papieru o gramaturze 70 g/m² pokrywa się warstwą barytu, zawierającą na 10 części siarczanu baru 1 część

żelatyny i 1 część gliceryny. Po kalandrowaniu warstwa barytowa posiada grubość 10 mikronów. Materiał ten pokrywa się następnie przez zanurzenie w roztworze:

poli (N-propenylokarbazol) (sporządzony jak wyżej opisano)	6 g
„VINYLITE” (znak towarowy trójpolimeru chlorku winylu, octanu winylu i alkoholu winylowego firmy Union Carbide and Carbon, New York)	4 g
chlorek metylenu	100 cm ³
roztwór Rhodamine B 500 C. J. 45170 (1%-owy) w dwumetyloformamidzie	10 cm ³

Po wysuszeniu warstwa posiada grubość 9 mikronów. Po naładowaniu ujemnym za pomocą zjawiska korony, warstwa elektrofotograficzna naświetlana jest reflektograficznie przy użyciu dwustronnie drukowanego oryginału. Do tego celu niezbędny jest czas naświetlania 3 sekund przy użyciu źródła światła o mocy 100 Watt i przy odległości 10 cm. Otrzymany obraz utajony wywołuje się za pomocą proszku opisanego w przykładzie I. Otrzymany odwrócony obraz przenosi się w znany sposób elektrostatycznie na folię papieru piśmiennego i utrwała przez wystawienie tegoż papieru na 10 sekund na pary trójchloroetyleny. Otrzymuje się mocny i czytelny obraz pozytywu.

Przykład III. Podkład papierowy o gramaturze 90 g/m², pokryty warstwą octanu poliwinylowego grubości 4 mikronów, pokrywa się przez zanurzenie w roztworze o następującym składzie:

poli (N-propenylokarbazol), sporządzony jak wyżej opisano	150 g
chloroform	1 l
roztwór Induline Scarlet C.J. 50080 (1%-owy) w dwumetyloformamidzie	22 cm ³

Po szybkim wysuszeniu ogrzanym powietrzem grubość warstwy wynosi 7 mikronów. Po naładowaniu ujemnym za pomocą zjawiska korony o wysokim napięciu, naświetla się otrzymany materiał przy użyciu dwustronnie drukowanego papieru przez 4 sekundy 100 Wattową żarówką z odległości 10 cm. Wywoływanie otrzymanego obrazu utajonego przeprowadza się przez powierzchniowe zwilżenie naświetlonej warstwy elektrofotograficznej dyspersją 1 g BELLACOLOUR BLUE (znak towarowy dla niebieskiego atramentu drukarskiego, pro-

dukowanego przez firmę Jänecke und Schneemann K. G. Druckfarbenfabrik, Hannover) w nafcie. Otrzymany obraz jest bardzo ostry i mocny.

Przykład IV. Folię aluminiową pokrywa się warstwą o następującym składzie:

poli (N-propenylokarbazol) sporządzony jak wyżej opisano	5 g
HOSTALIT CAM (znak towarowy dla trójpłimeru chlorku winylu, octanu winylu i bezwodnika kwasu maleinowego firmy Farbwerke Hoechst A. G. Frankfurt	5 g
RHODAMINE B	10 mg
chlorek metylenu	100 cm ³

Po wysuszeniu warstwa posiada grubość 5 mikronów i przylega również bardzo ściśle do podkładu gdy materiał jest poddawany mocnemu zginaniu. Materiał ten ładuje się ujemnie za pomocą zjawiska korony i naświetla przez 1 sekundę przez diapozytyw 100 Wattową żarówką z odległości 10 cm. Elektrostatyczny utajony obraz wywołuje się przez posypanie sproszkowaną mieszaniną o składzie następującym: 100 części pyłu żelaznego i 6 części barwnika TONER P 648 opisanego na stronie 11 belgijskiego opisu patentowego nr 535 951. Otrzymuje się mocny pozytywowo obraz oryginału. Po utrwaleniu tegoż obrazu pod wpływem ciepła, usuwa się naświetlone części obrazu za pomocą mieszaniny złożonej z 6 części octanu etylu i 4 części acetonu. Po nawilżeniu powierzchni aluminium roztworem 1 g wodorotlenku sodu i 1 g soli sodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocowego w 100 cm³ wody, otrzymuje się płytę offsetową gotową do zamocowania w maszynie offsetowej.

Przykład V. Folię z MYLAR'u (znak towarowy dla poliestrowego filmu z tereftalanu polietylenowego firmy E. I. du Pont de Nemours) o grubości 20 mikronów i pokrytą, przez odprowadzenie pod próżnią, filmem aluminiowym o grubości 2 mikronów powleczone przez nawalcowanie roztworu o następującym składzie:

poli (N-propenylokarbazol) sporządzony jak wyżej opisano	12 g
chlorek metylenu	100 cm ³
jodku 1-etylo-4-(beta)-3 N-etylokarba-zylo(-winylo)-chinoliny	20 mg

Pokrywanie odbywa się z szybkością 8 m/min. Dzięki intensywnemu suszeniu strumieniem ogrzanego powietrza unika się zbyt

gwałtownej korozji filmu Mylar przez rozpuszczalnik warstwy nanoszonej. Warstwa wysuszona posiada grubość 7 mikronów. Po naładowaniu ujemnym czas naświetlania wynosi 1,2 sekund przy użyciu lampy 100 Watt z odległości 10 cm. Przez wywołanie za pomocą proszku, opisanego w przykładzie IV, otrzymuje się mocną reprodukcję oryginału.

Przykład VI. Folię aluminiową, naniesioną na podkład papierowy, nawarstwia się przez zanurzenie w roztworze o następującym składzie:

poli (N-alilokarbazol), sporządzony jak wyżej opisano	5 g
HOSTALIT CAM według składu podanego w przykładzie IV	5 g
chlorek metylenu	100 cm ³
roztwór 1%-owy Rhodamin C. J. 45 170 w dwumetyloformamidzie	1 cm ³

Warstwa wysuszona posiada grubość 8 mikronów. Po naładowaniu ujemnym za pomocą zjawiska korony, poddaje się materiał naświetleniu w ciągu 2,5 sekundy przez przezroczysty oryginał przy użyciu lampy 100 Watt z odległości 10 cm. Po naproszkowaniu proszkiem barwiącym w znany sposób otrzymuje się wyraźną reprodukcję.

Przykład VII. Powierzchnię pustego wewnątrz walca aluminiowego piaskuje się zlekką piaskownicą, dokładnie odtłuszcza i pokrywa warstwą o następującym składzie:

monomer N-winylokarbazolu	200 g
chlorek metylenu	1000 cm ³
azo-bis-izobutyronitryl	2 g

Po wysuszeniu walca wstawia się go do pieca w atmosferze azotu. Temperaturę wzrastającą w ciągu dwóch godzin do 120—130°C należy utrzymać przez 15 godzin. Warstwa otrzymanego polimeru posiada grubość 5 mikronów. Po ostudzeniu walec nadaje się znakomicie jako nośnik obrazu w elektrofotograficznych aparatach do kopiowania, po czym obraz może być, po naładowaniu, projektowany, wywołany i przeniesiony na odpowiedni materiał odbiorczy.

Przykład VIII. Postępuje się w taki sam sposób jak w przykładzie VII, z tą jednak różnicą, że zamiast pustego wewnątrz walca aluminiowego, stosuje się gładką folię aluminiową. Należy podkreślić, że otrzymana w ten sposób in situ przez polimeryzację warstwa poli (N-winylokarbazolu) na folii aluminiowej

przylega do tej ostatniej tak ściśle, że folię tę można ostro zginać bez szkody dla fotoprzewodzącej warstwy, podczas, gdy, w podobnych okolicznościach następuje jej uszkodzenie, gdy gotowy polimer nanosi się na folię aluminiową.

Przykład IX. Podkład papierowy o gramaturze 90 g/m² pokrywa się warstwą barytu, zawierającą 10 g siarczanu baru na m². Następnie pokrywa się cztery paski (A, B, C i D) tegoż papieru roztworem 10 g poli (N-winylokarbazolu) w 100 cm³ chlorku metylenu, przy czym dla każdego paska stosuje się poli (N-winylokarbazol) innego pochodzenia.

Pasek A:

LUVICAN M 170 (znak towarowy dla poli (N-winylokarbazolu), firmy Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A. G.

Pasek B:

Poli (N-winylokarbazol), wytworzony drogą wyżej opisaną polimeryzacji emulsyjnej.

Pasek C:

Poli (N-winylokarbazol), wytworzony drogą wyżej opisaną polimeryzacji w roztworze przy użyciu jako katalizatora pięciotlenku fosforu.

Pasek D:

Poli (N-winylokarbazol), wytworzony drogą wyżej opisaną polimeryzacji w roztworze przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora.

Każdy z tych pasków otrzymuje następnie naładowanie ujemne za pomocą zjawiska korony o wysokim napięciu, po czym jest naświetlony przez diapozytyw przy normach czasowych, wahających się pomiędzy 1 sekundą a 5 sekundami, przy użyciu lampy 100 Wattowej z odległości 10 cm.

Obrazy utajone stają się widzialne po zastosowaniu wywoływacza sproszkowanego, opisanego w przykładzie IV, a utrwała się je przy pomocy ciepła.

Dla pasków C i D minimalny czas naświetlania wynosił tylko 1,5 sek. podczas gdy paski A i B naświetlać trzeba było przez minimum 5 minut.

Przykład X. Podkład papierowy o gramaturze 90 g/m² pokrywa się warstwą barytu, zawierającą 10 części siarczanu baru, 1 część żelatyny i 1 część gliceryny. Po wysuszeniu pokrywa się materiał przez zanurzenie w roztworze o następującym składzie:

kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu etylowego, otrzymanego przez

wyżej opisaną polimeryzację w roztworze 10 g	
RHODAMINE B	10 mg
chlorek metylenu	70 cm ³
toluen	30 cm ³

Warstwa posiada, po wysuszeniu, grubość 8 mikronów. Otrzymany materiał naładowuje się ujemnie stosując zjawisko korony o wysokim napięciu, po czym przeprowadza się projekcję obrazu przez mikrofilm na warstwę elektrofotograficzną. Do 4-krotnego powiększenia liniowego wymagany czas naświetlania wynosi 1 minutę i 75 Wattowej lampy. Utajony obraz staje się widzialny przez zastosowanie mieszaniny sproszkowanej, składającej się z 100 części pyłu żelaza i 5 części następującego proszku barwiącego: 5 części kalafonii, 2 części smoły i 2 części sadzy homogenizuje się przez dwie godziny w młynie kulowym, ogrzewa, mieszając, aż utworzy się jednolita masa, po czym studzi się i miele dopóty, dopóki co najmniej 80% drobno zmieszanych cząstek nie będzie posiadało wymiarów mniejszych niż 150 mikronów. Otrzymany obraz jest bardzo mocny i wyraźny.

Przykład XI. Podkład papierowy o gramaturze 90 g/m² pokrywa się warstwą roztworu o następującym składzie:

kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu metylu	90 g
chloroform	1000 cm ³
Brilliant Glacier Blue (C. J. 42140)	0,35 g

po czym suszy się go raptownie. Warstwa posiada, po wysuszeniu grubość 8 mikronów. Otrzymany materiał naładowuje się ujemnie przy zastosowaniu zjawiska korony o napięciu 400 V i naświetla przez 2 sekundy lampą 100 W z odległości 10 cm przez diapozytyw. Uzyskany obraz utajony wywołuje się następnie drogą zanurzenia materiału przez 2 sekundy w dyspersji 1 g Bellacolor Blue (niebieskiego atramentu podanego w przykładzie III), w 1 l heksanu, przy czym otrzymuje się mocną kopię oryginału.

Przykład XII. Podkład papierowy o gramaturze 90 g/m² z warstwą barytu 10 g/m² pokrywa się jeszcze warstwą roztworu o następującym składzie:

kopolimer N-winylokarbazol	
i n-akrylan butylu	12 g
chlorek metylenu	100 cm ³
Bleu basique pour Cuir N 2 B według wzoru 10 (barwnik oksazynowy)	50 mg

Po szybkim wysuszeniu lampami podczerwonymi, warstwa posiada grubość 7 mikronów. Z tym materiałem nawarstwionym postępuje się w ten sam sposób, jak w przykładzie I, przy czym czas naświetlania 2,5 sek. pozwala uzyskiwać zadawalającą kopię oryginału.

Te same wyniki jak w przykładzie XII osiąga się, jeśli stosuje się następujące kombinacje kopolimerów i barwników uczulających:

Przykład XIII. Kopolimer N-winylokarbazolu i akrylonitrolu; Rhodamine G.

Przykład XIV. Kopolimer N-winylokarbazolu i octanu izopropenylowego Bleu Basique pour Cuir N 2 B jak w przykładzie XII.

Przykład XV. Inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i trójpolicimeru chlorku winylu, octanu winylowego i bezwodnika kwasu maleinowego; Brilliant Glacier Blue.

Przykład XVI. Inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i poliakrylanu etylu 1-aminoantrachinon.

Przykład XVII. Inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i trójpolicimeru chlorku winylu, octanu winylowego i winyloalkoholu czterocyanoetylen.

Przykład XVIII. Kopolimer N-winylokarbazolu i eteru 3, 3', 5-trójmetyloizononylowego, Monastral Fast Green GS powder, według wzoru 11.

Przykład XIX. Kopolimer N-winylokarbazolu i cynamonianu winylu, Rhodamine 6 GH extra.

Przykład XX. Kopolimer N-winylokarbazolu i metakrylanu laurylu, Rhodamine B.

Przykład XXI. Inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i polistyrenu, Victoria Blue.

Przykład XXII. Kopolimer N-winylokarbazolu i stearynianu winylu, Monastral Fast Blue BVS Paste.

Przykład XXIII. Kopolimer N-winylokarbazolu i N-winylopirolidonu, Rhodamine B.

Przykład XXIV. Podkład papierowy fotograficzny z warstwą barytu pokrywa się warstwą roztworu o następującym składzie:

kopolimer N-winylokarbazolu i akrylanu etylowego, otrzymanego przez wyżej opisaną polimeryzację emulsyjną 10 g
chlorek metylenu 100 cm³

Warstwa posiada po wysuszeniu 8 mikronów grubości i ma wygląd matowy, co predestynuje

ten materiał elektrofotograficzny do stosowania w zakresie reprodukcji dokumentów. Po naładowaniu ujemnym za pomocą zjawiska korony naświetla się otrzymany materiał reflektograficznie. Używa się do tego celu 100 W lampy z odległości 10 cm; naświetla się w czasie 4 sekund. Uzyskany obraz utajony staje się widzialny po naniesieniu proszku składającego się z 100 części sproszkowanego żelaza i 5 części barwnika Toner 648, który podano w przykładzie IV. Otrzymany obraz proszkowy przenosi się następnie w znany sposób elektrostatycznie na papier piśmienny i utrwała go na nim działając strumieniem ogrzanego powietrza. Otrzymana kopia jest wyraźna i czytelna. Przez dodanie do powyższego roztworu 15 mg Bleu Zapon Solide 3 G barwnika według wzoru 9 można skrócić o połowę czas naświetlania.

Przykład XXV. Podkład papierowy z warstwą barytu pokrywa się warstwą roztworu o następującym składzie:

inicjowany kopolimer N-winylokarbazolu i acetalu aldehydu masłowego z alkoholem poliwinylowym 10 g
1-chloroantrachinon 0,1 g
chlorek metylenu 100 cm³

Warstwa wysuszona posiada grubość 7 mikronów. Postępując podobnie jak w przykładzie XXIV materiał ten daje bardzo wyraźną kopię po naświetleniu go w ciągu 3 sekund.

Przykład XXVI. Podkład papierowy fotograficzny o gramaturze 120 g/m² z warstwą barytu pokrywa się jeszcze warstwą roztworu o następującym składzie:

kopolimer metakrylanu i izobutyłu sporządzonego jak wyżej opisano 10 g
chlorek metylenu 100 cm³
Nile Blue BB barwnika oksazynowego według wzoru 13 10 mg

Wysuszona warstwa posiada grubość 8 mikronów. Po naładowaniu przy użyciu 100 W-owej lampy z odległości 10 cm czas naświetlania dla otrzymania kopii przezroczystego oryginału wynosi 3 sekundy. Wywoływanie naświetlonego materiału odbywa się jak w przykładzie X.

Przykład XXVII. Podkład papierowy z warstwą barytową pokrywa się warstwą roztworu o następującym składzie:

kopolimer metylometakrylanu i N-winylokarbazolu sporządzono jak wy-

żej opisano	90 g
chlorek metylenu	900 cm ³
dioksan	100 cm ³
roztwór 1%-wy Rhodamine B w glikolu metylowym	20 cm ³

Po wysuszeniu otrzymuje się gładką warstwę o grubości 7 mikronów. Po naładowaniu naświetla się tę warstwę przez 5 sekund lampą wolframową 100 Wattową z odległości 30 cm przez negatyw. Po wywołaniu przez naproszkowanie uzyskuje się wyraźną kopię.

Przykład XXVIII. Podkład papierowy z warstwą barytową pokrywa się warstwą roztworu o następującym składzie:

polistyren EH (znak towarowy kopolimeru styrenu, akrylonitrylu i N-winylokarbazolu stosunek 50 : 30 : 20 w %/o molowych)	10 g
chlorek metylenu	100 cm ³

Po wysuszeniu otrzymuje się warstwę o szczególnie dobrych właściwościach mechanicznych i elektrofotograficznych (np. wytrzymałość na rozciąganie oraz czułość), które znacznie przewyższają właściwości warstw otrzymanych przy zastosowaniu mieszaniny, składającej się z 40% polistyrenu, 30% poliakrylonitrylu i 20% poli (N-winylokarbazolu).

Zastrzeżenia patentowe

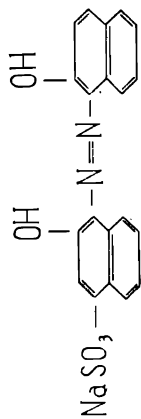
1. Sposób wytwarzania materiału elektrofotograficznego, składającego się z warstwy fotoprzewodzącej i stykającej się ściśle z jej powierzchnią warstwy podkładowej, znamienny tym, że jako warstwę fotoprzewodzącą stosuje się substancję polimerycz-

ną, która składa się lub zawiera powtarzające się grupy odpowiadające wzorowi 1, w którym A oznacza pojedyncze wiązanie lub dwuwartościowy rodnik organiczny, jak np $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$; R i R' atom wodoru lub niższy rodnik alkilowy; Z atom siarki lub pojedyncze wiązanie; Z' grupę metynową lub atom azotu; Q₁ i Q₂ łącznie, atomy niezbędne do zamknięcia pierścienia aromatycznego; Q₃ i Q₄ łącznie, atomy niezbędne do zamknięcia pierścienia aromatycznego.

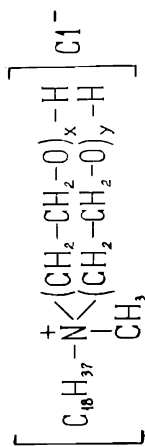
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako organiczną substancję polimeryczną stosuje się kopolimer winylowy zawierający N-winylokarbazol.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję polimeryczną stosuje się poli (N-winylokarbazol), który wytwarza się drogą polimeryzacji winylokarbazolu in situ na warstwie podkładowej.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że poli (N-winylokarbazol) otrzymuje się drogą polimeryzacji N-winylokarbazolu z zastosowaniem kwasu siarkowego lub pięciotlenku fosforu jako katalizatora.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się związki, które podwyższają czułość warstwy fotoprzewodzącej.

Gevaert Photo - Producten N. V.

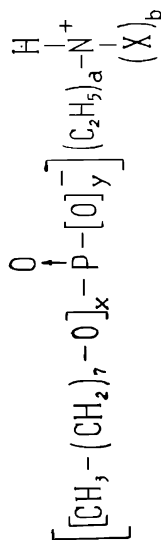
Zastępca: mgr Bolesław Kuźnicki
rzecznik patentowy



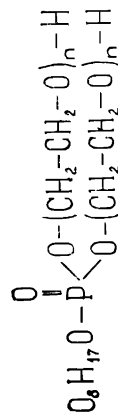
Wzór 4



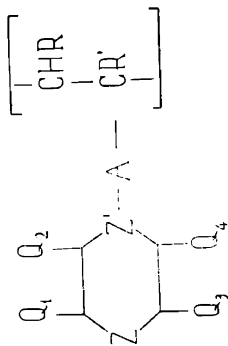
Wzór 5



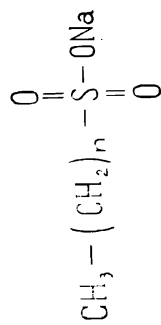
Wzór 6



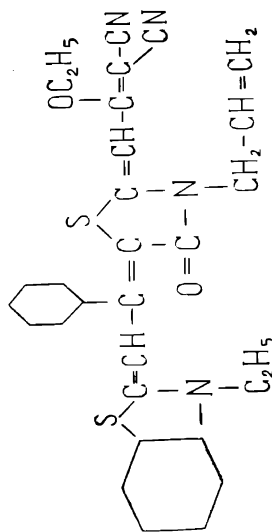
Wzór 7



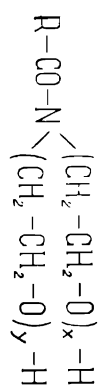
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 8

