



Patent dodatkowy
do patentu _____

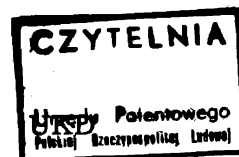
Zgłoszono: 12. V. 1964 (P 104 562)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. X. 1967

MKP G 03 c

1/72



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Wacław Szymanowski, dr Tomasz
Prot, mgr Antoni Degórski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska Katedra Fizyki Ogólnej
„A”, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania i uczulania warstw światłoczułych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania i uczulania warstw światłoczułych do celów elektrofotografii, elektroradiografii, elektrodefektoskopii i innych, przez zastosowanie substancji dających układy koordynacyjne typu „charge transfer”.

Wśród najnowszych sposobów odtwarzania i powielania obrazów coraz większe zastosowanie zyskuje sobie ostatnio metoda elektrofotograficzna. Jest ona znacznie prostsza w stosowaniu od tradycyjnych metod fotograficznych, gdyż nie wymaga skomplikowanego procesu obróbki materiałów światłoczułych.

Polega ona na tym, że na przewodzące, najczęściej metalowe podłoże naniesiona jest światłoczuła warstwa półprzewodząca, będąca w ciemnościach dość dobrym izolatorem. Na tak spreparowaną płytę wprowadza się ładunki elektryczne, które w określonych warunkach mogą się utrzymywać przez dłuższy czas. Po oświetleniu warstwy staje się ona przewodząca i wtedy ładunki na powierzchni są komensowane przez ładunki przeciwnego znaku, które mogą przepłynąć z podłoża na powierzchnię, lub są generowane w samej warstwie.

Projekcja odpowiedniego obrazu na taką płytę powoduje zanik ładunku na warstwie tylko w miejscach oświetlonych. W ten sposób powstaje utajony obraz elektrograficzny. Wywołanie obrazu uzyskuje się przez posypanie płyty specjalnym

2

proszkiem o odpowiednim ładunku (o przeciwnym znaku niż ładunek na płycie), co powoduje przyleganie proszku w miejscach naładowanych. Tak otrzymany obraz może być utrwalony na płycie lub przeniesiony elektrostatycznie na inne podłoże, najczęściej papier, przez umieszczenie w polu elektrostatycznym.

Istnieje wiele metod otrzymywania odpowiednich warstw światłoczułych, do najbardziej znanych należy naparowywanie warstwy bezpostaciowego selenu albo nanoszenie warstwy będącej zawiesiną tlenku cynku w odpowiednim ośrodku. Można także stosować szereg substancji organicznych wykazujących własności światłoczułe jak antracen, antrachinon oraz bardziej skomplikowane jak 2,5 — dwu- (p-aminofenylo)-1,3,5-oksazole, które mogą być zawieszane w ośrodkach wiążących, dając warstwy elektrograficzne.

Warstwy te mogą mieć czułość zwiększoną przez dodatek sensybilizatorów do substancji fotoprzewodzącej w ilości 1—3%. Najczęściej stosowane sensybilizatory to barwniki trójarylometanowe jak na przykład zieleń brylantowa, błękit Wiktorii B, fiolet metylowy, fiolet krystaliczny i inne; barwniki ksantenowe jak na przykład rodamina B, 6G i G extra, eozyna A i S, erytrozyna, floxyna, róż bengalski, fluoresceina oraz barwniki tiazynowe, chinolnowe, chinonowe i cyjaninowe.

Znane są również sposoby wytwarzania warstw światłoczułych do celów elektrografii, polegające

na stosowaniu związków wielkocząsteczkowych jak na przykład produktów polimeryzacji N-winylokarbazolu lub produktów polikondensacji węglowodorów wielopierścieniowych (na przykład polskie opisy patentowe nr 44371 i 47658).

Warstwy takie mają tę wyższość nad innymi, że stanowią produkty jednorodne mają lepszą zdolność rozdzielczą od zawieszin fotoprzewodników nieorganicznych lub organicznych zaś nakładanie ich prostymi metodami lakierniczymi pozwala na uzyskanie idealnie gładkich warstw o dowolnej grubości.

Ich podstawową wadą jest stosunkowo niezbyt wysoka czułość, która nie może być zwiększona wielokrotnie przez użycie znanych sensybilizatorów. Cytowane poprzednio barwniki poprawiają czułość tych warstw stosunkowo nieznacznie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania i uczulenia warstw światłoczułych zawierających związki o charakterze donorowym przez łączenie ich ze związkami o charakterze akceptorowym. Sposób ten pozwala na otrzymywanie nowych lub zwiększanie czułości znanych warstw zawierających węglowodory o skondensowanych pierścieniach i wielopierścieniowe związki heterocykliczne w formie związanej w związkach wielkocząsteczkowych lub zawieszanych w żywicach sztucznych lub naturalnych. Sposób otrzymywania i uczulania warstw elektrograficznych zawierających związki wielopierścieniowe o charakterze donorów polega na wprowadzeniu do nich substancji o charakterze akceptorów tworzących razem specjalne układy wiązań koordynacyjnych typu „charge transfer”, posiadających znacznie wyższą czułość od związków wyjściowych.

W układach tych donorami mogą być aromatyczne węglowodory o skondensowanych pierścieniach jak naftalen, antracen, fenantren, naftalen, 1,2-benzantracen, chryzen, piren, perylen, inden, fluoren, acenaften, cholantren i ich pochodne: pierścieniowe układy heterocykliczne złożone z dwóch lub większej liczby pierścieni jak chinolina, antranil, benzoksazol, naftyrydyna, akrydyna, fenotiazyna, dwubenzotiofen, dwubenzofuran i ich pochodne zawierające grupy aminowe.

Donory mogą występować jako związki o pojedynczych cząsteczkach lub jako związki wielkocząsteczkowe otrzymywane na drodze polikondensacji lub polimeryzacji.

Jako akceptory stosuje się w sposobie według wynalazku pierwiastki z grupy chlorowców i związki aromatyczne, zawierające symetrycznie rozmieszczone atomy tlenu i chlorowców lub grupy nitrowe oraz cyjanowe. Najczęściej stosowanymi akceptorami są brom, jod, chloranil, bromanil, jodanil, czterocyjanoetylen, czteronitrometan, 1,3,5-trójnitrobenzen, 2,4,6-trójnitrofenol (kwas pikrynowy), 2,4,6-trójnitrotoluen, czterocyjanochinodwumetan, 2,3,5,6-czterocyjanobenzen.

Stosunek molarny donora do akceptora może być regulowany w szerokich granicach, najczęściej pomiędzy 1:100 a 100:1, najkorzystniejszy stosunek molowy jest zwykle zawarty w granicach 2:1 a 1:2, co jest zależne od własności fotoprzewodzących samego akceptora.

Wprowadzenie obu składników do warstwy światłoczułej, tak aby mogły utworzyć związek kompleksowy, można przeprowadzić rozmaitymi metodami.

5 Należy do nich:

— zmieszanie roztworu zawierającego znaną ilość akceptora z roztworem zawierającym znaną ilość donora i pokrycie tym roztworem płyty, jedną z znanych metod lakierniczych,

10 — rozpuszczanie donora i akceptora wspólnie w jednym rozpuszczalniku i pokrycie tym roztworem odtłuszczonej płyty z materiału przewodzącego,

— zanurzenie płyty pokrytej warstwą donora (lub akceptora) do roztworu zawierającego rozpuszczony akceptor lub donor, który jednocześnie nie jest rozpuszczalnikiem dla nałożonej warstwy. Związki o zwiększonej czułości tworzą się w tym wypadku na powierzchni zetknięcia się warstwy donora z roztworem akceptora.

Uczulenie warstwy uzyskane sposobem według wynalazku powinno zawierać się w granicach od 10-cio krotnego do 100-krotnego, przy przyjęciu za jednostkę czułość warstwy elektrograficznej nie uczulonej, przy czym czułość jest zdefiniowana jako odwrotność iloczynu oświetlenia i czasu połowicznego zaniku ładunku.

Warstwa otrzymana sposobem według wynalazku posiada doskonale gładką powierzchnię i dobre własności mechaniczne oraz przyczepność do podłoża. Z reguły może być łatwo zmyta z płyty takimi rozpuszczalnikami jak węglowodory aromatyczne, chlorowco-pochodne alifatyczne, dioksan i tym podobne, po czym płyta może być ponownie użyta.

Przykład I. 17,6 g żywicy otrzymanej przez kondensację antracenu w obecności chlorku glinu (polski opis patentowy Nr 44371) rozpuszcza się w 500 ml benzenu, roztwór sący się na zimno. 40 W innym naczyniu rozpuszcza się 23,0 g kwasu pikrynowego w 500 ml benzenu. Obydwa roztwory zlewa się podczas energicznego mieszania, przy czym tworzy się związek koordynacyjny, zaś całość roztworu ciemnieje. Otrzymanym lakierem 45 oblewa się odtłuszczone płytą metalową. Oblewu dokonuje się na wirówce stosując około 40 obr/min i około 12 ml roztworu na 1 dcm² płyty. Płytę po 10 min zdejmuje się z wirówki i suszy w temperaturze 25–40°C, otrzymując po 6 godz. warstwę elektrograficzną.

Przykład II. 19,0 g żywicy otrzymanej przez kondensację antracenu z formaldehydem w obecności kwasu siarkowego (polski opis patentowy Nr 47658) rozpuszcza się w 150 ml mieszaniny 55 rozpuszczalników o składzie 50% objętościowych cykloheksanonu, 25% objętościowych ksylenu i 25% objętościowych toluenu. Roztwór sący się na zimno. W innym naczyniu rozpuszcza się 22,7 g 2,4,6-trójnitrotoluenu w 150 ml cykloheksanonu. 60 Obydwa roztwory zlewa się podczas energicznego mieszania i tak otrzymanym lakierem pokrywa się przez natrysk przy użyciu pistoletu lakierniczego odtłuszczone płytą metalową. Płytę osuszoną w temperaturze 30–50°C można stosować do 65 wykonywania odbitek kserograficznych.

Przykład III. Żywicę otrzymaną przez kondensację formaldehydu z węglowodorami aromatycznymi o skondensowanych pierścieniach (wg metody podanej przez R. Węglera w Angew. Chem. A/60. Nr 4 str. 88 (1948), lub przez Huang i współpracowników podanej w Kogyo Kagaku 65, str. 622 (1962) rozpuszcza się w cykloheksanonie w stosunku 27,5 g żywicy w 100 ml rozpuszczalnika. Roztwór sączy się na zimno (I). Następnie rozpuszcza się 21,3 g sym. trójnitrobenzenu w 100 ml cykloheksanonu. Roztwór sączy się na zimno (II). Roztwór I miesza się z roztworem II w stosunku 50 ml I : 75 ml II. Tak otrzymany lakier nanosi się na płytę metalową, otrzymując po wysuszeniu czułą warstwę elektrofotograficzną.

Przykład IV. 275 g żywicy otrzymanej przez kondensację antracenu i ksylenu z formaldehydem w środowisku kwasu octowego w obecności kwasu siarkowego, nadchlorowego lub p-toluenosulfonowego rozpuszcza się w 1 l cykloheksanonu na gorąco, roztwór (I) sączy się na zimno. Z kolei rozpuszcza się 246 g chloranilu w 1 l chlorobenzenu, roztwór (II) sączy się na zimno. Roztwór I miesza się z roztworem II w stosunkach granicznych 1 ml I : 100 ml II; 100 ml I : 1 ml, najlepiej w stosunku 2 : 3. Tak otrzymany lakier naniesiony na papier lub podłoże metalowe, ewentualnie płytę offsetową stanowi doskonałą warstwę elektrofotograficzną.

Przykład V. 275 g żywicy otrzymanej według przykładu 3 rozpuszcza się na gorąco w 725 ml cykloheksanonu i następnie sączy się na zimno. Otrzymanym roztworem polewa się płytę metalową metodą podaną w przykładzie II. Tak otrzymaną płytę zanurza się do roztworu zawierającego 253 g jodu w 1250 ml bezwodnego alkoholu etylowego na okres 24 godzin. Następnie płytę suszy się w temperaturze pokojowej otrzymując warstwę elektrofotograficzną.

Przykład VI. 8,3 g polistyrenu rozpuszcza się w 100 ml benzenu otrzymując bezbarwny roztwór (I), z kolei rozpuszcza się 89 mg antracenu w 10 ml benzenu (II), oraz 123 mg chloranilu w 10 ml benzenu (III). Otrzymane roztwory mie-

sza się w stosunku objętościowym 2 : 1 : 1 i produktem pokrywa się płytę przewodzącą otrzymując warstwę światłoczułą.

Przykład VII. 1,67 g karbazolu i 5 g żywicy otrzymanej przez kondensację cykloheksanonu z formaldehydem w obecności ługu sodowego rozpuszcza się w 10,0 ml rektyfikowanego alkoholu etylowego. W drugim naczyniu sporządza się roztwór 2 g czterocyjanochinodwumetanu w 30 ml dioksanu. Oba roztwory zlewa się na gorąco i ogrzewa razem w temperaturze 50°C przez 30 min. Otrzymanym lakierem pokrywa się jednostronnie odtłuszczoną płytę metalową otrzymując warstwę elektrofotograficzną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania i uczulania warstw światłoczułych zawierających działające jako donory związane lub zawieszone aromatyczne węglowodory o skondensowanych pierścieniach i ich pochodne, pierścieniowe układy heterocykliczne złożone z dwóch lub większej liczby pierścieni i ich pochodne zawierające grupy aminowe, **znamienny tym**, że do warstwy światłoczułej wprowadza się jako akceptory pierwiastki z grupy chlorowców lub związki aromatyczne zawierające symetrycznie rozłożone grupy nitrowe, cyjanowe lub atomy tlenu i chlorowców przez co powstaje układ koordynacyjny typu „charge transfer” posiadający lub poprawiający własności światłoczułe.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że donor lub akceptor lub obydwie związki wprowadza się do warstwy światłoczułej w postaci związanej w związku wielkocząsteczkowym otrzymanym uprzednio.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że otrzymywanie warstwy lub jej uczulenie prowadzi się przez zmieszanie roztworów donora i akceptora lub przez wspólne rozpuszczenie obu składników i nałożenie ich na płytę jako warstwę światłoczułą lub przez zanurzenie gotowej warstwy zawierającej jeden ze składników do roztworu zawierającego drugi składnik.