



MD 3690 G2 2008.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3690** <sup>(13)</sup> **G2**

(51) Int. Cl.: *G03G 5/06* (2006.01)  
*C08F 226/12* (2006.01)  
*C07C 11/02* (2006.01)  
*C07C 35/38* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0313 (22) Data depozit: 2007.11.07</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.08.31, BOPI nr. 8/2008</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: ROBU Ștefan, MD; MITCOV Dmitri, MD; DRAGALINA Galina, MD; BARBĂ Nicanor, MD; ANDRIEȘ Ion, MD; DEMENTIEV Igor, MD; CHIRIȚA Arcadi, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Purtător de informație electrofotografic**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la un purtător de informație electrofotografic și poate fi utilizată în optoelectronică și fonică pentru înregistrarea imaginilor fotografice și holografice.

Purtătorul de informație electrofotografic include un suport, un strat de vizualizare din polimer termoplastic și un strat electrofotosensibil pe bază de copolimer al N-vinilcarbazolului sensibilizat cu 2,4,7-trinitrofluorenonă. În calitate de copolimer se utilizează un copolimer obținut din N-vinilcarbazol

2  
5 și o alchenă superioară 1-octenă sau 1-hexadecenă în prezența unui inițiator, luate în următorul raport al componentelor, % mol:

N-vinilcarbazol	40...60
alchenă superioară	40...58
inițiator	1...2

10 Revendicări: 2  
Figuri: 2

15

MD 3690 G2 2008.08.31

## MD 3690 G2 2008.08.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la domeniul semiconducătorilor organici, în special la purtători de informație din N-vinilcarbazol cu alchene superioare, și poate fi utilizată în procesele de înregistrare a informației optice, precum și în alte domenii ale optoelectronicii.

5 Sunt cunoscuți purtători de informație cu strat electrofotosensibil din semiconducători calcogenici vitrificați, astfel ca  $As_2Se_3$  sau amestecul de  $As_2Se_3 \cdot As_2S_3$  (1:1) și cu un strat subțire ( $d \sim 0,7 \dots 2,0 \mu m$ ) de vizualizare a imaginilor din polimeri termoplastici, din copolimeri stiren:butilmetacrilat (1:1) etc. [1]. Dezavantajele purtătorilor cu strat anorganic sunt:

10 • Utilizarea tehnicii de vid pentru depunerea stratului electrofotosensibil din semiconducători anorganici;

• Transparența redusă a stratului electrofotosensibil ( $>90\%$ ) în lumina integrală a spectrului;

• Toxicitatea materialelor de semiconducători calcogenici utilizați.

15 Cel mai apropiat de purtătorul propus în invenția dată este purtătorul de informație electrofotografic din copolimeri de N-vinilcarbazol cu alchil(octil-, dodecil-) metacriilați în calitate de plastifianți sensibilizați cu 2,4,7-trinitrofluorenonă sau alți compuși electronoacceptori [2].

Dezavantajele acestui purtător fototermoplastic sunt:

20 • Transparența optică redusă a stratului fototermoplastic din cauza incompatibilității monomerilor de N-vinilcarbazol cu alchilmetacriilați;

• Sensibilitate fotografică S redusă ( $S < 10^{-4} J/cm^2$ ) la temperaturi înalte;

25 • Proprietăți fizico-mecanice insuficiente ce nu permit înregistrarea imaginilor cu parametri fotografici înalți.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui purtător de informație electrofotografic care ar asigura transparența optică maximală și sensibilitate fotografică mai înaltă comparativ cu cea mai apropiată soluție.

25 Esența invenției constă în aceea că purtătorul de informație electrofotografic include un suport, un strat de vizualizare din polimer termoplastic și un strat electrofotosensibil pe bază de copolimer al N-vinilcarbazolului sensibilizat cu 2,4,7-trinitrofluorenonă. În calitate de copolimer se utilizează un copolimer obținut din N-vinilcarbazol și o alchenă superioară 1-octenă sau 1-hexadecenă în prezența unui inițiator, luate în următorul raport al componentelor, % mol:

30 N-vinilcarbazol	40...60
alchenă superioară	40...58
inițiator	1...2

În calitate de alchenă superioară se utilizează 1-octenă sau 1-hexadecenă.

35 Purtătorul de informație elaborat poate fi utilizat pentru înregistrarea imaginilor foto- și holografice prin metoda electrofotografică și posedă sensibilitate fotografică  $S \geq 10^{-5} J/cm^2$ . Totodată, purtătorul poate fi utilizat la înregistrarea imaginilor holografice cu eficiență de difracție  $\eta \sim 5 \dots 10\%$  și rezoluție fotografică până la  $1000 mm^{-1}$ .

40 Rezultatul invenției constă în faptul că purtătorul de informație electrofotografic elaborat din copolimeri de N-vinilcarbazol cu alchene superioare și strat de vizualizare termoplastic din copolimeri stiren:butilmetacrilat (1:1) asigură următoarele caracteristici electrofotografice:

• Sensibilitate fotografică de origine  $10^{-5} \dots 10^{-6} J/cm^2$ ;

• Transparență optică  $\sim 90\%$ ;

• Eficiență de difracție  $5 \dots 10\%$ ;

• Rezoluție fotografică  $\sim 1000 mm^{-1}$ .

45 Rezultatul se datorează faptului că copolimerii de N-vinilcarbazol și alchene superioare posedă temperatură de vitrifiere mai înaltă decât cei cunoscuți în literatură ( $T_v > 85^\circ C$ ), ce asigură proprietăți fotoelectrice maxime în intervalul de temperatură  $70 \dots 90^\circ C$ .

Invenția se explică prin desenele din fig. 1 și 2 care reprezintă respectiv:

50 - fig. 1, schema în secțiune a purtătorului de informație electrofotografic;

- fig. 2, dependența electrofotosensibilității straturilor electrofotosensibile de temperatură.

*Exemplul 1.* Confectionarea stratului electrofotosensibil și a purtătorului fototermoplastic pe baza lui:

55 a) *Strat electrofotosensibil.* 0,5 g de copolimer N-vinilcarbazol cu 1-octenă (numărul 1 din tabel) și 0,075 g de sensibilizator de 2,4,7-trinitrofluorenonă se dizolvă în 6,5 ml de clorobenzen (concentrația  $c \sim 9,0\%$ ). După filtrare stratul electrofotosensibil se depune pe film metalizat cu Cr sau  $SnO_2$  cu ajutorul unui dispozitiv cunoscut folosind metoda „menisc” [1]. Stratul electrofotosensibil se usucă la aer 5...10 min, iar apoi în etuva cu vid la  $30^\circ C$  pentru a înlătura urmele de solvent. Grosimea stratului electrofotosensibil constituie  $1,5 \dots 1,6 \mu m$ . Electrofotosensibilitatea se determină prin metoda căderii potențialului [1] după formula:  $S = 1/(E \cdot \tau_{1/2})$ , unde  $E$  – luminozitatea ( $\sim 100 lx$ ),  $\tau_{1/2}$  – timpul de înjumătățire a potențialului.

## MD 3690 G2 2008.08.31

4

Electrofotosensibilitatea stratului EFS-1 obținut constituie  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  la  $T \sim 18^\circ\text{C}$  și  $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  la  $T \sim 80^\circ\text{C}$  (vezi tabelul).

b) *Strat termoplastic*. Pentru stratul de vizualizare al purtătorului fototermoplastic se folosesc soluții de polimer termoplastic din copolimer stiren: butilmetacrilat (1:1) de la 4,0 până la 10,0% în funcție de grosimea stratului termoplastic solicitat. Grosimea stratului de vizualizare variază de la 0,8 până la 2,0  $\mu\text{m}$ .

Purtătorii de informație elaborați se testează prin înregistrarea rețelelor de difracție în lumină roșie  $\lambda = 0,63 \text{ nm}$ . Purtătorul de informație elaborat posedă sensibilitate fotografică  $S = 7 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ . S-au înregistrat imagini holografice cu eficiență de difracție 5...6% și rezoluție de până la  $1000 \text{ mm}^{-1}$ .

Proprietățile fizico-mecanice și electrofotografice ale copolimerilor din exemplele 1, precum și din alte exemple sunt prezentate în tabel.

Schema în secțiune a purtătorului de informație cu strat electrofotosensibil este prezentată în fig. 1. Pe un suport transparent din polietilentereftalat sau sticlă (stratul 1) cu grosimea  $\sim 100 \mu\text{m}$ , acoperit în prealabil cu un strat transparent conductibil (2) din Cr, sau  $\text{SnO}_2$ , se depune din soluție un strat electrofotosensibil (3) cu grosimea care poate varia în limitele 1,0...3,0  $\mu\text{m}$ . Grosimea stratului electrofotosensibil depinde de concentrația soluțiilor, aceasta fiind cuprinsă în diapazonul 5...15%. Datorită interacțiunii nucleelor carbazolice (electronodonori) cu sensibilizatorul (electronoacceptor), stratul electrofotosensibil este parțial colorat și posedă transparență mai mare de 90%.

Proprietățile fizico-mecanice și electrofotografice ale copolimerilor ce conțin N-vinilcarbazol

Nr. d/o	Compoziția copolimerilor (% mol)				Viscozitatea caracteristică $[\eta]$	Temperatura de vitrifiere $T_v$ ( $^\circ\text{C}$ )	Electrofotosensibilitate $S$ ( $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	N-Vc	OC-1	HD-1	AIBN			$20^\circ\text{C}$	$80^\circ\text{C}$
1	50	48		2,0	0,10	87...89	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$
2	50	49	-	1,0	0,20	102...103	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
3	60	38	-	2,0	0,15	96...98	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
4	60	39	-	1,0	0,22	102...104	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
5	50	-	48	2,0	0,14	85...86	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
6	60	-	38	2,0	0,14	92...94	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
7	60	-	39	1,0	0,18	98...99	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
8	70	-	29	1,0	0,15	112...114	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
9	60	40	-		0,14	82...84	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$>> 10^{-4}$

unde: N-Vc – N-vinilcarbazol; OC-1 – 1 – octenă; HD-1 – 1-hexadecenă; AIBN – inițiator: azo-bis-izobutironitril

Stratul termoplastic (4) se depune la fel prin metoda umezirii din anumiți solvenți care să nu dizolve stratul electrofotosensibil. Grosimea stratului termoplastic de vizualizare variază în limitele 0,8...1,5  $\mu\text{m}$ .

După uscare în etuvă la temperatura de 30...40 $^\circ\text{C}$ , purtătorul de informație elaborat este utilizat la înregistrarea imaginilor foto- și holografice.

Pentru caracterizarea stratului electrofotosensibil în prealabil se cercetează electrofotosensibilitatea lui în funcție de temperatură (figura 2), precum și sensibilitatea spectrală în diapazonul vizibil al spectrului  $\lambda \sim 400...800 \text{ nm}$ .

Din dependența electrofotosensibilității de temperatură (figura 2) se observă că stratul electrofotosensibil din copolimeri de N-vinilcarbazol cu 1-octenă sau 1-hexadecenă posedă sensibilitate fotografică înaltă ( $> 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pe întregul diapazon de temperatură  $T \sim 20...90^\circ\text{C}$ , ceea ce depășește de 8...10 ori analogii cunoscuți în literatură. Stratul de semiconductor organic solicitat pentru brevetare posedă sensibilitate fotografică maximală în diapazonul verde-albastru ( $\lambda \sim 480...540 \text{ nm}$ ).

## MD 3690 G2 2008.08.31

5

### (57) Revendicări:

- 5 1. Purtător de informație electrofotografică, ce include un suport, un strat electrofotosensibil pe bază de copolimer al N-vinilcarbazolului sensibilizat cu 2,4,7-trinitrofluorenonă, **caracterizat prin aceea că** suplimentar conține un strat de vizualizare din polimer termoplastic, iar în calitate de copolimer se utilizează un copolimer obținut din N-vinilcarbazol și o alchenă superioară în prezența unui inițiator, luate în următorul raport al componentelor, % mol:

10	N-vinilcarbazol	40...60
	alchenă superioară	40...58
	inițiator	1...2.

- 15 2. Purtător de informație electrofotografică, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de alchenă superioară se utilizează 1-octenă sau 1-hexadecenă.

### (56) Referințe bibliografice:

1. Панасюк Л.М. Фототермопластическая запись на системах полупроводник – термопластик. II. Кинетика образования и стирания видимого изображения. Фундаментальные основы оптической памяти и среды, вып. 9, Киев, Вища школа, 1978, с. 109-118
2. Короткая Е.Д., Федорова Л.Н., Починков В.Я., Сыромятников В.Г., Кузьмин Р.Н., Айзенберг Б.Д. Химическая пластификация поливинилкарбазола. II. Сополимеризация 9-винилкарбазола с октиловым эфиром метакриловой кислоты. Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 7, Киев, Вища школа, 1976, с. 74-82

Șef Secție: COLESNIC Inesa

Examinator: BANTAȘ Valentina

Redactor: CANȚER Svetlana

# MD 3690 G2 2008.08.31

6

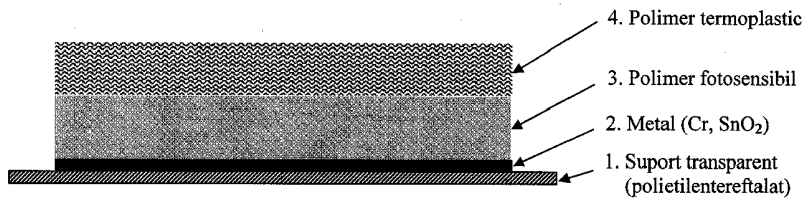


Fig. 1

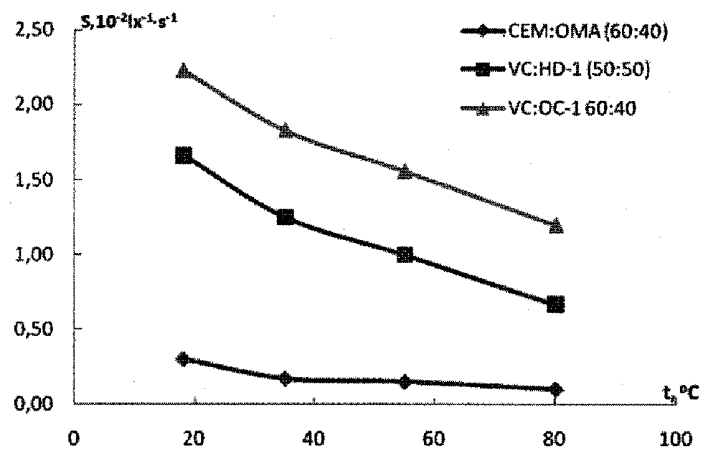


Fig. 2

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0313		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2007.11.07		(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.:        32) data :        33) țara : (51) : <b>Int.Cl: G03G 5/06</b> (2006.01) <b>C08F 226/12</b> (2006.01) <b>C07C 11/02</b> (2006.01) <b>C07C 35/38</b> (2006.01) Alți indici de clasificare: <b>Titlul</b> : Purtător de informație electrofotografic (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici: purtător de informație electrofotografic, sensibilizator, plastificant, alchene, inițiator		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nerepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	Панасюк Л.М. Фототермопластическая запись на системах полупроводник – термопластик. II. Кинетика образования и стирания видимого изображения. Фундаментальные основы оптической памяти и среды, вып. 9, Киев, Вища школа, 1978, с.109-118	1
A	Короткая Е.Д., Федорова Л.Н., Починок В.Я., Сыромятников В.Г., Кузьмин Р.Н., Айзенберг Б.Д. Химическая пластификация поливинилкарбазола. II. Соплимеризация 9-винилкарбазола с октиловым эфиром метакриловой кислоты. Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 7, Киев, Вища школа, 1976, с. 74-82	1
A	SU 1729227 1995.05.20	1
A	SU 1354979 A1 1988.10.27	1
A	SU 1410693 1999.01.20	1
A	SU 1205120 1986.01.15	1
A	SU 1083153 A 1984.03.30	1
A	SU 559665 1977.05.25	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă

determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)	cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă	<b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2008.06.13
Examinatorul	Bantaș Valentina