



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.03.69 (P. 132347)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.73

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1977

MKP G03g 5/06

Int. Cl.² G03G 5/06

Twórca wynalazku: _____

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

**Płyta kserograficzna
oraz sposób wytwarzania płyty kserograficznej**

1

Przedmiotem wynalazku jest płyta kserograficzna i sposób wytwarzania płyty kserograficznej.

Znana jest płyta kserograficzna przedstawiona w opisach patentowych nr 2,663,636 i 2,970,906 Stanów Zjednoczonych Ameryki oraz w opisie patentowym RFN nr 872427, której warstwa fotoprzewodząca zawiera selen i spoiwo organiczne.

Sposób wytwarzania znanej płyty kserograficznej przedstawiono w opisie patentowym nr 2,739,079 Stanów Zjednoczonych Ameryki.

Selen spotyka się w trzech różnych postaciach strukturalnych, tj. bezpostaciowej lub szklistej, czerwonej krystalicznej również zwanej postacią jednoskośną, szarej krystalicznej lub metalicznej zwanej również heksagonalną. Czerwona krystaliczna jednoskośna postać składa się z łańcuchów pierścieniowych cząstek Se_8 , podczas gdy postać metaliczna heksagonalna składa się z długich równoległych łańcuchów atomów selenu. Podgrzanie selenu bezpostaciowego na przykład do 70°C , stopniowo zmienia budowę materiału w krystaliczny selen heksagonalny, dalsze podgrzewanie ustala tę postać selenu.

Selen w postaci krystalicznej jednoskośnej i selen bezpostaciowy znalazły zastosowanie w płytach kserograficznych wiązanych spoiwem organicznym, o czym podaje opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2,663,636, selen w postaci krystalicznej heksagonalnej uważano z powodu zbyt wysokiej prze-

2

wodności elektrycznej za nienadający się w normalnej kserografii.

W zasadzie elektryczna oporność właściwa mierzona w ciemności materiałów fotoprzewodzących izolacyjnych winna być przynajmniej około 10^{12} om-centymetrów, oporność właściwa mierzona w ciemności selenu heksagonalnego wynosi około 10^4 — 10^6 om-centymetrów. Niewielkie, przypadkowe zgrupowania selenu heksagonalnego znajdujące się w warstwie selenu bezpostaciowego są oceniane jako „bardzo kłopotliwe”. W literaturze bardzo często spotyka się twierdzenie, że w kserografii selenowej należy unikać selenu o postaci heksagonalnej. Selen winien być całkowicie pozbawiony zanieczyszczeń, które mogą spowodować zmianę postaci selenu na selen heksagonalny, w efekcie powodujący utratę własności istotnych w kserografii.

Jakkolwiek selen bezpostaciowy jest szeroko stosowany w fotoprzewodzących materiałach izolacyjnych w powszechnie stosowanych maszynach kserograficznych w wielokrotnym użyciu płyt kserograficznych, to niektóre własności selenu bezpostaciowego kierują uwagę specjalistów w kierunku poszukiwania innych lepszych materiałów. Dla przykładu selen bezpostaciowy jest czuły tylko na promieniowanie o długości fali krótszej około 5800 Ångström. Ponadto płyty kserograficzne wytwarzane z selenu bezpostaciowego są bardzo kosztowne, gdyż sam selen jest materiałem kosztownym,

ponadto nanoszonym na podłoże metodą próżniowego naparowywania, czemu musi towarzyszyć precyzyjne utrzymywanie temperatury oraz innych warunków wytwarzania. Również warstwy selenu bezpostaciowego są zaledwie metatrwale z powodu łatwego ich krystalizowania się w nieczynny selen heksagonalny już w temperaturach niewiele wyższych od temperatury pracy maszyn kserograficznych. Ponadto powierzchnia płyt z selenem bezpostaciowym jest stosunkowo miękka i łatwo ścieralna, co powoduje pogarszanie się powierzchni płyty i jakości obrazu.

Elektroizolacyjne płyty kserograficzne o organicznym spoiwie zawierające tlenek cynku i inne barwniki jakkolwiek są stosunkowo niedrogie, nadają się z zasady tylko do jednorazowego użytku oraz ich czułość na pasmo światła widzialnego jest dosyć ograniczona. Ponadto koniecznym jest stosowanie tak wysokiej zawartości procentowej pigmentu, celem uzyskania odpowiedniej czułości, że uzyskanie gładkiej powierzchni istotnej w otrzymaniu dobrego obrazu staje się wyjątkowo trudnym. Na przykład, w konwencjonalnej warstwie wiążącej tlenki cynku, tlenek cynku stanowi około połowy objętości warstwy, podczas gdy druga połowę stanowi elektroizolująca żywica. Ponadto wadą płyty typu spoiwo—tlenek cynku jest fakt, że mogą być one uczulone tylko przy pomocy ujemnego, a nie dodatniego ładunku. Własności te czynią tego rodzaju płyty niezbyt wygodnymi, bowiem ujemny ładunek rozładowując się wytwarza więcej ozonu niż dodatni, również utrudniona jest kontrola. Własności naładowywania warstw tlenku cynku ograniczają dalej ich zastosowanie.

Podobnie, warstwa organicznego spoiwa posiada wysoką proporcję pigmentu do spoiwa wynoszącą od 4:3 do 1:5 objętościowo, co odpowiada około od 4:1 do 3:5 wagowo.

Spośród dotychczas znanych materiałów fotoprzewodzących wiele z nich spełnia w kserografii stawiane przed nimi wymagania, jednak istnieje stała potrzeba opracowywania lepszych materiałów do wyrobu płyt kserograficznych. W szczególności byłoby bardzo korzystnym opracowanie płyty kserograficznej o organicznym spoiwie, która posiadałaby niską zawartość procentową pigmentu, płyta taka mogłaby być uczulana za pomocą ładunku elektrycznego, co pozwalałoby na jej wielokrotne stosowanie; płyta taka posiadałaby względnie szerokie pasmo czułości widmowej, była stosunkowo łatwa i niedroga w produkcji oraz posiadałaby inne godne uwagi własności fotoprzewodnictwa.

Celem wynalazku jest opracowanie płyty kserograficznej oraz sposobu jej wytwarzania, przy czym płyta taka posiadałaby stosunkowo małą zawartość procentową krystalicznego selenu w spoiwie elektroizolacyjnym, wysoką czułość świetlną, mogłaby być stosowana jako taśma stanowiąca zamkniętą pętlę oraz mogłaby być stosowana zarówno w obrazotwórczym układzie migracyjnym jak i w układzie deformacyjnym.

Według wynalazku cel ten osiągnięto przez to, że w płycie kserograficznej zastosowano cząsteczki czerwonej odmiany heksagonalnego selenu.

Cel wynalazku osiągnięto również w sposobie

wytwarzania płyty kserograficznej przez mielenie cząstek wybranych z grupy składników zawierających selen bezpostaciowy i czerwony selen heksagonalny oraz elektroizolującego spoiwa organicznego i lotnego rozpuszczalnika organicznego, otrzymuje się zawiesinę, zachowując proporcję wagową selenu do spoiwa w granicach 1:4 do 1:20, a mielenie prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 70°C, zmieloną zawiesinę osadza się na podłożu odparowując lotny rozpuszczalnik utrwalając mieszaninę w temperaturze nie wyższej od 150°C.

Stwierdzono, że zawiesina samoprzewodząca selenu heksagonalnego w izolacyjnym spoiwie nie tylko spełnia wymagania stawiane przez kserografię lecz jest również wysokiej klasy fotoprzewodnikiem. W omawianym wynalazku można stosować spoiwa izolujące w bardzo szerokim zakresie, dla przykładu, spoiwa od miękkich organicznych tworzyw termoplastycznych do twardych poprzecznie wiązanych emalii organicznych, w których zawartość procentowa heksagonalnego selenu jest stosunkowo mała, a za tym mechaniczne właściwości warstwy przewodzącej są ściśle uzależnione od własności spoiw.

W wyniku tego istnieje możliwość dobierania warstw fotoprzewodzących o odpowiednich własnościach mechanicznych w zależności od wymagań sytuacji. Warstwy fotoprzewodzące według wynalazku różnią się więc zasadniczo od dotychczas stosowanych spoiw, w których znajdująca się ilość nieorganicznych barwników jest tak duża, że ma zasadniczy wpływ na fizyczne własności gotowej warstwy płyty fotoprzewodzącej.

Stosując konwencjonalny, krystaliczny, szary, metaliczny, heksagonalny selen w spoiwie izolacyjnym, uzyskuje się dobry materiał fotoprzewodzący; jednak ustalono, że najlepszą postacią heksagonalnego selenu do wyrobu płyt kserograficznych jest heksagonalny selen o zabarwieniu czerwono-brązowym, który rozproszony w materiale spoiwa zgodnie z wynalazkiem, wyraźnie odróżnia się wyglądem i własnościami fotoprzewodnictwa od materiałów uzyskanych przy udziale szarego metalicznego selenu heksagonalnego.

Dla ustalenia dlaczego czerwony heksagonalny selen posiada tak duże własności fotoprzewodnictwa, próbkę poddano badaniu na mikroskopie elektronowym przy bezpośredniej transmisji elektronów.

Cząsteczki czerwonego selenu heksagonalnego pod 50 000-krotnym i 100 000-krotnym powiększeniem fotomikrografii posiadały kształt wydłużonych rurek lub zwiniętych płatków, których długość wynosi około 1,0—2,0 mikronów, zaś szerokość 0,05—0,1 mikrona. Kryształy te badane metodą dyfrakcji elektronowej wykazują d — odległości identyczne do kryształów szarego selenu heksagonalnego. Również przy pomocy elektronowej fotomikrografii przeprowadzono analizę rozłożenia heksagonalnego selenu w spoiwie organicznym okazało się, że w stwardniałej warstwie selen—spoiwo zarówno w przekroju równoległym jak i poprzecznym do powierzchni, pod powiększeniem 25 000 razy, czerwony barwnik heksagonalnego selenu

tworzy gęste zgrupowania w spoiwie, wielkość ich wynosi 1—2 mikronów. Niektóre ze zgrupowań zostały rozcięte podczas wykonywania przekroju przez warstwę; zgrupowania te wykazują minimalną penetrację spoiwa do wnętrza zgrupowania.

Przedmiot wynalazku bliżej objaśniony jest na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia płytę kserograficzną, w której zastosowano nowy fotoprzewodzący izolacyjny materiał, fig. 2A — wykres fotorozładowania płyty zawierającej w spoiwie czerwony heksagonalny pigment oraz taki sam wykres płyty pokrytej warstwą bezpostaciowego selenu o grubości 50 mikronów, fig. 2B — wykres charakterystyki rozładowania w ciemności i fotorozładowania w warunkach spoczynkowych i zmniejszeniowych, przy czym płyta jest naładowana dodatkowo, fig. 2C — wykres jak na fig. 2B z tym, że płyta naładowana jest ujemnie, fig. 3 — wykres porównujący względną czułość widmową płyty z czerwonym heksagonalnym selenem w spoiwie z płytą o bezpostaciowym selenie, fig. 4 — wykres krzywych fotorozładowania płyty z czerwonym heksagonalnym selenem w spoiwie, fig. 5 — wykres krzywej fotorozładowania płyty z szarym heksagonalnym selenem, fig. 6 — wykres porównujący krzywą fotorozładowania płyty z czerwonym heksagonalnym selenem z płytą z selenem jednoskośnym stosowanym dotychczas.

Fig. 1 przedstawia płytę kserograficzną, składającą się z warstwy fotoprzewodzącego izolatora 14 nałożoną na warstwę elektrycznego przewodnika 12. W tradycyjnej kserografii warstwa elektrycznego przewodnika 12 jest z zasady uziemiona podczas ładowania, celem ułatwienia odprowadzenia ładunku własnego warstwy 14.

Ładowanie płyty 10, odbywa się różnymi sposobami, na przykład, przez pocieranie warstwy 14 miękką szczotką lub futrem. Podczas ładowania zwykle nie występuje promieniowanie aktyczne, to jest promieniowanie, które powoduje, że fotoprzewodząca warstwa 14 staje się stosunkowo lepszym przewodnikiem elektrycznym pod działaniem promieniowania. Po ładowaniu, następną operacją w procesie konwencjonalnym jest naświetlenie płyty rysunkiem elektromagnetycznego promieniowania aktywnego, aż do rozładowania powierzchni naświetlonej na płycie 10 w stosunku do części nie naświetlonych, powodując tym samym powstanie utajonego obrazu elektrostatycznego na powierzchni warstwy 14.

Następnie obraz utajony zostaje wywołany przez zetknięcie obrazu utajonego z drobnoziarnistym materiałem wywołującym naładowanym elektrostatycznie przeciwnie niż naładowanie obrazu utajonego. Zetknięcie powierzchniami tego typu materiału z warstwą 14 powoduje otrzymanie rysunku odpowiadającego utajonemu obrazowi.

Warstwa 12 wykonana jest z materiału będącego przewodnikiem elektrycznym, najczęściej z metalu. Aluminium posiada szerokie zastosowanie w przygotowywaniu płyt kserograficznych jako element przewodzący elektryczność.

Innymi odpowiednimi materiałami do tego celu są stal, mosiądz, metalizowane lub pokryte tlen-

kiem cyny szkło lub plastyki, półprzewodnikowe plastyki i żywice, papier i inne materiały.

Oczywiście kształt płyty kserograficznej może być zmienny niezależnie od tego, czy płyta jest sztywna czy giętka (fig. 1). Płyta może posiadać kształt sztywnego lub giętkiego bębna czy też kształt giętkiej taśmy zamkniętej w pętli.

Omawiając dokładniej warstwę 14 i materiały użyte na tę warstwę stwierdzono, że heksagonalny selen rozproszony w izolującym organicznym spoiwie o jakimkolwiek stosunku wagowym selenu do żywicy, od około 1:4 do około 1:20, co odpowiada stosunkowi objętościowemu 1:15 do około 1:90, stanowi warstwę kserograficzną fotoprzewodzącą posiadającą równocześnie odpowiednią oporność, wysoką czułość fotograficzną oraz mechaniczną gładkość, twardość i stabilność. Optymalne wyniki uzyskuje się przy ciężarowym stosunku selen—spoiwo od około 1:5 do około 1:9. Należy zauważyć, że wyżej podany zakres składników leży poniżej stosowanego do wytwarzania znanych płyt z nieorganicznych fotoprzewodników i spoiw, które w zasadzie są całkowicie nieczułe, gdy stosunek wagowy barwnika do żywicy obniży się poniżej proporcji 2:1.

Zgodnie z wynalazkiem, koncentracja heksagonalnego selenu zwiększona dużo powyżej stosunku wagowego 1:5, powoduje nadmierną przewodność (na skutek własności półprzewodnikowych heksagonalnego selenu, a wstępnie przyjęty potencjał zmniejsza się w stopniu takim jak czułość fotograficzna. Jeśli koncentracja wagowa selenu zmniejszy się poniżej 1:20, czułość fotograficzna płyty zmniejsza się podczas gdy przyjmowany ładunek i potencjał szczątkowy (potencjał pozostający na płycie w przestrzeniach naświetlonych po naświetleniu obrazu) zwiększają się.

Możliwość stosowania niższych proporcji selenu do spoiwa organicznego jest korzystna ze względu na wysokie koszty składników nieorganicznych oraz lepszą jakość powłok uzyskiwanych przy dużej zawartości spoiwa. Zastosowaniu materiału będącego wynalazkiem sprzyja fakt, że mechaniczne i chemiczne własności fotoprzewodzących powłok określone są tylko doбором spoiwa, bowiem wpływ barwnika na własności fizyczne jest niewielki. Wobec tego można stosować żywice w zależności od ich zakresu mięknięcia, gładkości, twardości, ciągliwości, odporności na rozpuszczanie lub rozpuszczalności, odporności na wodę, mając pewność, że zawartość składników nieorganicznych nie spowoduje znacznych zmian wyżej wymienionych własności.

Żywice epoksydowe i fenolowe, mieszanek i kopolimery okazały się najodpowiedniejszymi organicznymi materiałami wiążącymi użytymi jako „nośnik” czerwonego heksagonalnego selenu dlatego, że spoiwa te mogą być dobrze zmielone z odpowiednimi rozpuszczalnikami i cząstkami bezpostaciowego selenu lub z czerwonym heksagonalnym selenem, które dobrze rozdrobnione dają się natryskiwać na podłoże wysuszone lub utwardzone w temperaturze na ogół nie wyższej niż 150°C, zapewniając, że czerwony heksagonalny selen nie przemieni się przez utwardzanie na mniej odpo-

wiednią szarą metaliczną postać heksagonalnego selenu. Dla tego typu materiałów spoiwa można z powodzeniem stosować alkaliczne, kwasowe lub inne utwardzacze ułatwiające twarzenie. Utwardzacze kwasowe, jak np. trófluorek boru, jednoetyloamina lub kwas fosforowy rozcieńczony rozpuszczalnikami organicznymi okazały się dobrymi utwardzaczami epoksy-fenolowymi, ponieważ kwas utwardzający płytę z zasady wywołuje wyższą czułość fotograficzną i niższy szczątkowy potencjał niż płyty utwardzane alkalicznie.

Odpowiednie, elektroizolujące materiały wiążące można stosować w połączeniu z heksagonalnym selenem celem wytworzenia fotorozprzewodzącej warstwy według omawianego wynalazku. Organiczne materiały wiążące muszą posiadać oporność co najmniej 10^{10} , a najlepiej powyżej 10^{12} om-cm w warunkach stosowania ich w kserografii. Typowymi izolacyjnymi materiałami wiążącymi są organiczne tworzywa termoplastyczne takie jak polichlorek winylu, polioctan winylu, polistyren, polimetakrylan, poliakrylany, kopolimery styrenowo-butadienowe, żywice uwodornione jak Staybelite Ester 10, żywice silikonowe, kauczuk chlorowany lub mieszaniny i kopolimery. Również żywice termoutwardzalne jak żywice epoksydowe włączając epoksydy chlorowcowane i żywice fenoksy, fonoplasty, kopolimery epoksydofenolowe, żywice alkidowe, kopolimery mocznikowo-formaldehidowe, kopolimery melaminowo-formaldehidowe i mieszaniny. Innymi typowymi żywicami są estrы epoksydowe, żywice winylowo-epoksydowe, epoksydy modyfikowane olejem talowym i mieszaniny. Ponadto poza wymienionymi powyżej materiałami wiążącymi mogą być używane inne naturalne lub syntetyczne izolujące materiały wiążące.

Selen heksagonalny można zmielić z rozpuszczonym lub stopionym spoiwem organicznym w takim urządzeniu jak młyn kulowy napełniony rozpuszczonym spoiwem organicznym. Metody te obejmują również energiczne wstrząsanie skrawków połączone z mieleniem, mielenie walcowe, mielenie piaskowe, wstrząsanie metodami ultradźwiękowymi, mieszanie z dużymi prędkościami oraz dowolne kombinacje tych metod.

Drobna zawieszina selenu-spoiwa-rozpuszczalnika (lub kąpiel selenu-spoiwa) może być nanoszona na podłoże przewodzące dowolną znaną metodą przez malowanie lub pokrywanie, włączając natryskiwanie, pokrywanie płynne, pokrywanie nożowe, pokrywanie elektryczne, nakładanie szyną Mayer'a, pokrywanie przez zanurzenie, nawalcowywanie itd. Natryskiwanie w polu elektrycznym pozwala na uzyskanie dobrego wykończenia zewnętrznego, zaś pokrywanie przez zanurzenie jest wygodnym laboratoryjnie. Zestawianie, suszenie i/lub utwardzanie płyt jest w zasadzie podobnym do metod zalecanych do wyrobu filmów poszczególnych spoiw używanych w innych zastosowaniach. Na przykład elementy epoksydowo-selenowo-heksagonalne mogą być utwardzane przez dodanie czynnika wiążącego i suszenie w piecu w podobny sposób jak wypalanie emalii z tych samych żywic zabarwionych podobnymi barwnikami.

Grubość warstwy spoiwo-heksagonalny selen

stosowany w kserografii waha się od 1 do 100 mikronów w zależności od potrzeb. Warstwy samonośne nie mogą być wytwarzane w grubościach mniejszych niż 10 mikronów, zaś najwygodniejsze do ręcznej obróbki i użycia są warstwy o grubości w zakresie 15 do 75 mikronów. Pokrycie, poza tym zajmuje około 5 do 30 mikronów, zaś 15 mikronów stanowi optymalną grubość środkowej warstwy.

Obróbka cieplna warstwy spoiwa zmienia jej prędkość fotorozładowania. Na przykład prędkość fotorozładowania czerwonego heksagonalnego selenu w spoiwie fenolowo-epoksydowym jest większa z przyłożonym ujemnym potencjałem jeśli pokrycie będzie suszone przez kilka godzin w 70°C . Jeśli pokrycie będzie utwardzane przez krótki okres czasu (do 40 minut) w temperaturze 150°C , prędkość fotorozładowania jest większa z przyłożonym potencjałem dodatnim niż ujemnym. Pokrycia, które trwały w temperaturze 150°C przez okres dłuższy niż 1 godzina, tracą dużo ze swej czułości zarówno na ładowanie dodatnie jak i ujemne.

W zasadzie pożądane jest jednolite rozproszenie selenu w elektroizolującym spoiwie stanowiącym elementy fotorozprzewodzące dla procesu kserograficznego, ostatnio stworzono system migracji obrazu, w którym element obrazotwórczy składa się z podłoża elektroprzewodzącego lub elektroizolującego z elektroizolującym zmiekczalnym (włączając rozpuszczalny) materiałem zawierającym fotorozprzewodzące cząstki albo rozproszone albo skoncentrowane na swobodnej powierzchni zmiekczałnej warstwy. Ustalono, że materiał fotorozprzewodzący według wynalazku spełnia lepiej swoją rolę niż system migracji obrazu. W zasadzie, grubość od około 0,5 do 16 mikronów okazała się korzystniejsza, zaś optimum jakości obrazu wypada przy grubości od 1 do 4 mikronów. W układzie, w którym fotorozprzewodzący barwnik jest skoncentrowany na swobodnej powierzchni zmiekczałnej warstwy, typowa grubość warstwy impregnującej barwnik jest poniżej 5 mikronów.

Nowy system migracji obrazu w zasadzie składa się z kombinowanego procesu, który obejmuje powstanie obrazu utajonego przy pomocy techniki elektrostatycznej i wywołania przez zmiekczenie zmiekczałnej warstwy z rozpuszczalnikiem płynnym lub parą, lub podgrzewaniem lub połączeniem powyższych celem uzyskania obrazu utajonego widzialnym.

Obraz utajony uzyskiwany jest najłatwiej przez jednolite ładowanie fotorozprzewodzących cząstek zawartych na zmiekczałnej stronie warstwy elementu, a następnie naświetlaniu naładowanego elementu promieniowaniem aktywnym.

W innych rozwiązaniach omawianego systemu obrazowego, w których fotorozprzewodzący materiał wynalazku pracuje dobrze, obraz uzyskiwany jest przez selektywne rozrywanie poszczególnych materiałów przylegających do siebie lub przez elektrostatyczną odkształcalność warstwy. Rozwiązania te różnią się od systemu opisanego powyżej tym, że zmiekczałna warstwa jest odkształcona w połączeniu z rozerwaniem poszczególnych materiałów.

Również warstwa fotoczuła może być odkształ-

cona lub zmatowiona przez położenie na niej obrazu ładunków drogą optyczną przez elektrody igłowe, działo elektronowe lub inną dogodną techniką i zmiękczenie warstwy.

Następujące przykłady przedstawiają omawiany wynalazek ilustrując różne wykonania nowej fotoprzewodzącej izolacyjnej warstwy. Części, procenty i stosunki podane w przykładach odnoszą się do wielkości ciężarowych, chyba że zaznaczono inaczej.

Temperatura barwy była mierzona miernikiem Model Nr 95 Micro-optical Pyrometer wykonywany przez The Pyrometer Instrument Co., Inc., natężenie oświetlenia było mierzone fotometrem Model nr 756 Weston — firmy Daystrom, Inc., zaś potencjały ładunku płyty są mierzone woltomierzem o pojedynczym sprzężeniu zwrotnym typu Monroe Electrostatic Voltmeter ze skalą świetlną.

Przykład I. Do szklanego naczynia wstrząsarki o pojemności około 120 cm³ zawierającego 70 części kulek stalowych o średnicy 3,1 mm włożono 0,5 części selenu bezpostaciowego o wysokiej czystości w granulach o średnicy 1,6—3,2 mm, 5,5 części epoksydowo-fenolowej żywicy organicznej będącej izolatorem elektrycznym jako kopolimer kompozycji spoiwa zawierającego 35,5 części zestalonej syntetycznej żywicy epoksydowej posiadającej nazwę handlową Epon 1007 z Shell Chemical Corp., około 20 części spieczonego polimeru fenolowego zawierającego około 75% części nielotnych znanego pod nazwą Methylonu, 4,5 części żywicy mocznikowo-formaldehidowej w rozpuszczalniku organicznym znanym pod nazwą Uformite zawierającej około 60% części nielotnych, około 30 części metylo-izobutyloketonu i około 10 części metylo-etylo-ketonu. Około 5 części eteru jednometylowego glikolu etylenowego znanego pod nazwą handlową Callosolve, dodano do naczynia aby ułatwić mielenie.

Materiały te zostały zmielone w ciągu około 5 godzin stosując wstrząsarkę do farb Red Devil „Quickie Mill” z Gardner laboratories.

Otrzymana zawieszina została naniesiona za pomocą szyny Mayer'a na elektroprowadzące podłoże aluminiowe o grubości 0,127 mm, a następnie pokrycie to wysuszono nadmuchiłem powietrza w temperaturze 60°C w ciągu 4 godzin. Szyna Mayer'a zawiera ściśle o średnicy 40 mm, na którym nawinięto ściśle drut o średnicy 0,916 mm. Zawieszina została nałożona przez umieszczenie pewnej jej ilości na podłożu aluminiowym i lekkie wyciągnięcie trzpienia ponad podłoże kontaktujące.

Wysuszone pokrycie zawierało około 1 części czerwonego heksagonalnego selenu w każdej z sześciu części organicznego spoiwa, pokrycie posiadało kolor czerwono-brązowy i selen był przypadkowo rozproszony w organicznym spoiwie elektroizolującym. Analiza promieniami X wykazała heksagonalny selen krystaliczny rozproszony w organicznym spoiwie.

Kontrolną płytę próbną, z bezpostaciowym selenem użytą w tym przykładzie można wykonać na urządzeniu typu E firmy Xerox Corp. używając Model D Processor posiadający około 50-mikronową warstwę bezpostaciowego selenu naparowaną

na aluminiowe podłoże grubości około 1,27 mm, co odpowiada fizycznymi kserograficznymi własnościami płytom z bezpostaciowym selenem o najwyższej jakości.

Dobry fotoprzewodzący izolacyjny materiał używany w kserografii winien być zdolny, w ciemności utrzymać na swej powierzchni warstwę ładunku równocześnie posiadając stosunkowo małe rozproszenie ładunku (rozpad w ciemności). Po naświetlaniu, naświetlone obszary fotoprzewodnika winny stać się elektroprowadzące w stopniu pozwalającym na stosunkowo gwałtowne rozproszenie znacznej ilości ładunku. Charakterystyki fotorozładowania płyt z czerwonym heksagonalnym selenem opracowanych w tym przykładzie przedstawiono na wykresie z fig. 2A jako krzywą 1 i dla porównania przedstawiono krzywą rozładowania dla płyty kontrolnej z selenem bezpostaciowym. Obie porównywane płyty zostały naładowane dodatnio przez urządzenie rozładowujące dostępne w handlu jako część Model D Processor Firmy Xerox Corp. Łatwo zauważyć, że płyta kontrolna przejęła początkowy potencjał niewiele ponad 800 V podczas gdy płyta z heksagonalnym selenem będąca wynalazkiem przyjęła potencjał niższy nie mniej do przyjęcia, około 600 V. Po naświetleniu lampą jodowo-kwarcową o temperaturze barwy około 2800°K przy poziomie natężenia światła około 6,1 cm-kandeli elektryczna przewodność płyty według wynalazku w obszarach naświetlonych wzrosła znacznie, co wskazuje spadek potencjału płyty przedstawiony pochyleniem pierwszej części krzywej 1. Łatwo zauważyć, że krzywą rozładowania płyty z heksagonalnym selenem będąca wynalazkiem jest bardziej korzystna w stosunku do krzywej kontrolnej płyty z selenem bezpostaciowym.

Materiały fotoprzewodzące wielokrotnego użycia winny posiadać nieznaczne zmęczenie świetlne (zwiększenie rozładowania w ciemności w następstwie naświetlania). Fig. 2B i 2C przedstawiają wykresy charakterystyk rozładowania w ciemności i fotorozładowania płyty będącej wynalazkiem, badanej w tym przykładzie w warunkach spoczynkowych i zmęczeniowych. Krzywe przedstawione na fig. 2B i 2C odpowiadają: krzywa 1 — rozładowaniu w ciemności płyty umieszczonej w ciemności na dwie godziny, krzywa 2 fotoindukcyjności płyty spoczynkowej, krzywa 3 — ciemne rozładowanie płyty zmęczonej, zmęczenie wytwarza się poprzez ładowanie — fotorozładowanie występujące w 6-ciokrotnej kolejności, 4 — krzywa fotorozładowania płyty zmęczonej. Dokładna korelacja krzywych 1 i 3 oraz 2 i 4 potwierdza znikome zmęczenie świetlne i potwierdza, że płyta według wynalazku jest płytą wielokrotnego użycia.

Z porównania odpowiednich krzywych na fig. 2B i 2C również wynika, że fotoprzewodzący materiał z czerwonym selenem heksagonalnym zgodnie z wynalazkiem jest materiałem dwubiegunowym. I rzeczywiście, można stwierdzić, że płyta nieco lepiej przyjmuje, w sensie przyjętego napięcia, ładunek ujemny, podczas gdy płyty o selenie bezpostaciowym jak powszechnie wiadomo lepiej przyjmują ładunek dodatni.

Ponadto czułość widmowa płyty z czerwonym heksagonalnym selenem w tym przykładzie wykazuje czułość w szerszym zakresie światła widzialnego niż krzywa czułości widmowej płyty kontrolnej. Stwierdzono również, że płyty kserograficzne z selenem bezpostaciowym, podobnie jak płyta kontrolna w tym przykładzie, posiadają szczyt reakcji fotoprzewodnictwa na światło w zakresie 4400 Å i następnie spada niemal do zera. Fig. 3 przedstawia wykresy zależności względnej czułości widmowej od długości fali napromieniowania. W zakresie widzialnym, to jest 4000 do 7000 Å , krzywa 1 przedstawia czułość widmową płyty według wynalazku, szczyt czułości przypada około 6300 Å , to jest w pobliżu środka zakresu widzialnego oraz wykazuje stopniowy spadek czułości w pasmie $5000\text{--}6000\text{ Å}$, podczas gdy krzywa 2 przedstawia czułość płyty kserograficznej pokrytej selenem bezpostaciowym.

Widmowa czułość względna jest mierzona w jednostkach Volty/sekundy, jest to prędkość rozładowania pierwszych 100 Voltów ładunku przy stałym doprowadzanym ładunku świetlnym równym około 5×10^{12} fotonów/ $\text{cm}^2 \times \text{sek}$.

Płyta według wynalazku ma dużą czułość na światło widzialne jak i na czerwone, dobre przyjmowanie ładunku, jest dwubiegunową, posiada wysoką fotoczułość kserograficzną i dobrą jakość druku. Czułość kserograficzna i jakość druku są na poziomie otrzymywanych przy pomocy płyt z selenem bezpostaciowym.

Przykład II. Proszek czerwonego selenu heksagonalnego został przygotowany przez wytrącenie selenu bezpostaciowego reakcją SO_2 z kwasem selenowym.

Selen świeżo przygotowany jest selenem bezpostaciowym lecz po przechowywaniu go przez okres około 6 miesięcy na powietrzu w temperaturze pokojowej następuje zamiana w selen o budowie czerwonego heksagonalnego selenu.

Do naczynia o pojemności około 120 cm^3 włożono następujące materiały: 1 część proszku czerwonego heksagonalnego selenu otrzymanego metodą podaną w niniejszym przykładzie, około 11,25 części żywicy epoksydowo-fenolowej będącej elektrycznie izolującym spoiwem, opisanej w przykładzie I i około 10 części metylo-etylo-ketonu. Powyższe materiały mielono przez około 1 godzinę w taki sam sposób, jaki opisano w przykładzie I, aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Zawiesina ta została następnie nałożona na aluminiowe podłoże metodą jaką opisano w przykładzie I, i wysuszona sprężonym powietrzem w temperaturze około 70°C w czasie około 16 godzin, aż do uzyskania warstwy czerwono-brązowego barwnika selenu heksagonalnego związanego spoiwem organicznym.

Tak przygotowana płyta została naładowana dodatnio, jak opisano w przykładzie I i naświetlona lampą kwarcowo-jodową z poziomem natężenia światła około 6,1 cm — kandel przy temperaturze barwy około 2800°K . Wykonano pomiary czasu i potencjału płyty w obszarach naświetlonych. Powtórzono ten sam proces ładując płytę.

Fig. 4 przedstawia uzyskane dane w postaci

krzywych fotorozładowania płyty według wynalazku naładowanej uprzednio dodatnio i ujemnie. Znow da się zauważyć, że płyta według wynalazku, przy innych własnościach jednakowych, przyjmuje nieco wyższy początkowy potencjał ujemny niż dodatni. Zarówno krzywa dodatniego jak i ujemnego naładowania wykazuje energiczne rozproszenie ładunku, pod działaniem światła, czyniąc ją przydatną w kserografii.

Płyta posiada takie same własności kserograficzne i drukarskie jak płyta z przykładu I.

Przykład III. Płytę złożoną ze spoiwa izolacyjnego i szarego metalicznego selenu heksagonalnego uzyskano poprzez mieszanie szarego barwnika heksagonalnego dostępnego pod oznaczeniem 1091-10 jako metalowy proszek selenowy produkcji z General Electric Co., i zmieszanego barwnika czerwonego heksagonalnego selenu; po zmieszaniu uzyskano mieszaninę opisaną w przykładzie II. Proporcje użytego barwnika, spoiwa i rozpuszczalnika były identyczne jak w procesach stosowanych do powlekania i suszenia. Płyta, została naładowana jak opisano w przykładzie II nie stwierdzając widocznych wyników przy naświetleniu światłem o natężeniu 6,1 cm-kandeli. Następnie naświetlono większym natężeniem światła około 9144 cm kandel i stwierdzono rozładowanie płyty podobnie jak przy stosunkowo niższych poziomach naświetlenia użytych do fotorozładowania bardziej czułej czerwonej heksagonalnej płyty selenowej. Krzywa 1 (fig. 5) odpowiada krzywej fotorozładowania szarej heksagonalnej płyty porównawczej tego przykładu, która wskazuje, że czerwony heksagonalny barwnik selenowy posiada przewagę z powodu niższej pozostałości ładunku w obszarach naświetlonych w porównaniu do płyt wytworzonych z udziałem szarego heksagonalnego barwnika selenowego.

Różnica w naładowaniu jest dostateczna do wywołania widzialnego obrazu kserograficznego przez usunięcie pozostałości szczątkowej ładunku za pomocą elektrody wywołującej w połączeniu z metodą wywoływania płynnymi wywoływaczami, szczególnie z metodą zanurzenia płyty, na której powierzchni znajduje się obraz ładunków w mieszaninie około 5 części sadzy o wielkości ziaren od 10 do 30 milimikronów i około 40 części Duraplex D-65a żywicy alkidowej wytwarzanej przez Rohm i Haas Company, zabarwionej około 60 częściami ksylenu i zmieszanej z 1000 częściami nafty, tworząc w ten sposób płyn wywołujący obraz.

Przykład IV. Płyta z czerwonego heksagonalnego selenu przygotowana jak podano w przykładzie II, została podgrzana do 270°C na przeciąg 2 minut, a następnie stopniowo ostudzona, aż do temperatury pokojowej, barwnik zawarty w swoim organicznym został przekształcony w szary metaliczny selen heksagonalny. Krzywą fotorozładowania dla tej płyty po naświetleniu światłem o natężeniu około 9144 cm-kandeli lampy kwarcowo-jodowej o temperaturze barwy około 2800°C , przedstawia krzywa 2 na fig. 5.

Przykład V. Postępowano identycznie jak w pierwszych trzech paragrafach przykładu I z wyjątkiem tego, że płytę po wysuszeniu sprężo-

nym powietrzem ogrzano do temperatury około 150°C w ciągu około 40 minut.

Prędkość fotorozładowania dla tak podgrzanej płyty jest większa przy zastosowaniu potencjałów dodatnich niż ujemnych jak wykazano w przykładzie I i II.

Przykład VI. Zawieszinę czerwonego heksagonalnego barwnika selenowego i spoiwa wytworzono przez zmielenie jednego grama 1,6-milimetrycznych granulek bezpostaciowego selenu o wysokiej czystości, około 6 gramów Piccotex 100 oraz 16 gramów metylo-etylo-ketonu. Składniki te zostały umieszczone wraz ze 100 gramami stalowych kulek o średnicy 3,175 mm w 120 cm³ naczyniu wstrząsarki i mielono w ciągu około 20 godzin. Zabieg mielenia w obecności roztworu rozpuszczalnika żywicy spowodował krystalizację selenu bezpostaciowego na czerwone kryształy heksagonalne. Zawieszina selen-spoivo żywiczne została nałożona na aluminiowe podłoże grubości około 0,12 mm przy pomocy trzpienia-druta nr 18, zaś pokrycie to wysuszono przy pomocy sprężonego powietrza w ciągu około jednej godziny w temperaturze 60°C. Suchy film posiadał grubość około 5 mikronów. Wielkość cząsteczek była od 0,5—0,8 mikrona.

Powłoka została naładowana dodatnio w ciemności przy pomocy potencjału około 6,5 kV, naświetlona przez rzutowanie na nią rysunku świetlnego (światła i cienie) źródła światła o włóknie wolframowym, wielkość naświetlenia w obszarach oświetlonych wynosiła około 152 cm-kandelo-sekund, a następnie płytę wywołano przez zanurzenie w kąpielii toluenowej. Obszary naświetlone, naświetlanej płyty zostały rozpuszczone odsłaniając bezpośredni pozytywny obraz oryginału na płycie. Czas wywoływania wynosił 3 do 5 sekund po czym płytę wyjęto z wywoływacza i wysuszono.

Przykład VII. Czerwony heksagonalny selen został przygotowany drogą zmielenia około 5 gramów granulek selenu bezpostaciowego o wielkości około 1,6 mm wraz z około 30 gramami żywicy Piccotex 100 rozpuszczonej w około 100 gramach metylo-etylo-ketonu. Składniki te włożono do stalowego naczynia o pojemności około 1 litra zawierającego około 600 gramów 3,2-milimetrycznych stalowych kulek, a następnie poddano procesowi mielenia w ciągu około 30 godzin.

Selen został przefiltrowany i wypłukany w metylo-etylo-ketonie celem usunięcia styrenowej żywicy kopolimerowej. Selen następnie wysuszono, posiadał on kolor czerwono-brązowy, zaś analiza promieniami X wykazała selen o budowie heksagonalnej. Wielkość cząsteczki około 1 mikrona. Około jednego grama selenu heksagonalnego zmieszano z około sześcioma gramami termoplastycznego częściowo utwardzonego estru kalafonii dostępnego pod nazwą Staybelite Ester 10 produkcji Hercules Powder Co., rozpuszczonego w około 15 gramach metylo-izobutylo-ketonu i zmielono w ciągu 1 godziny, aż do uzyskania równomiernej zawiesziny. Zawieszina ta została położona na aluminiowe podłoże grubości około 0,127 mm, używając trzpienia-druta nr 15 i susząc przy pomocy sprężonego powietrza w temperaturze 60°C. Wysuszona grubość filmu wynosi około 3 mikronów.

Powłoka została poddana procesom opisanym w przykładzie VI, celem uzyskania bezpośredniego pozytywnego obrazu.

Przykład VIII. Zawieszina żywicy i czerwonego barwnika selenu heksagonalnego została przygotowana jak opisano w przykładzie VI i położona na podłoże aluminiowe uzyskując warstwę suchego filmu około 7 mikronów.

Element został poddany następującemu procesowi celem uzyskania pozytywnego matowego obrazu. Powłoka została naładowana w ciemności do powierzchniowego potencjału dodatniego około 300 V, następnie naświetlona według wzoru (światłem i cieniem) światłem o natężeniu około 240 cm-kandeli-sekund i wywołana poprzez podgrzanie powierzchni do około 100°C. Obszary powłoki, które nie zostały naświetlone światłem zostały wywołane na matowo, bowiem spoiwo termoplastycznej żywicy posiada właśnie punkt mięknięcia w temperaturze około 100°C. Wywołany obraz na powłoce został utrwalony przez wyjęcie elementu ze źródła ciepła.

Przykład IX. Około jednej części czerwonego barwnika heksagonalnego selenu przygotowanego jak podano w przykładzie II, około 11,3 części epoksydowo-fenolowej żywicy opisanej w przykładzie I, zostało zmielone sposobem opisanym w przykładzie I, wraz z około 5 częściami metylo-etylo-ketonu i około 0,5 części 10% roztworu H₃PO₄ w alkoholu dwuacetonowym. Zawieszina została położona na aluminium przez trzpień-drutowy nr 40 i zestalona w temperaturze około 80°C i w czasie około 8 godzin, dając w efekcie dużo ściślejszą i odporniejszą na ścieranie warstwę fotoprzewodzącą niż warstwa uzyskana w przykładzie II. Warstwa tak uzyskana wykazuje własności kserograficzne i jakość drukarską porównywalną z własnościami warstwy uzyskanej w przykładzie II.

Przykład X. Płytę zawierającą warstwę związanego pigmentu jednoskośnego selenu wytwarza się przez mielenie w ciągu 8 godzin, około 10 części granulek selenu bezpostaciowego, około 3,8 części chlorku winylu — octan winylu i kopolimer dostępny pod nazwą Bakelite VYHH, wytwarzany przez Union Carbide Corp. i około 12 części 1:1 toluen-metylo-izobutylo-keton rozpuszczone w szklanym naczyniu o pojemności 120 cm³, w którym mieszaninę tę przykryto warstwą 3,175 milimetrycznych kulek stalowych.

Zawieszinę położono na 0,127 mm aluminiowe podłoże i wysuszono na powietrzu przez 24 godziny. Pokrycie jest warstwą o kolorze czerwonym o grubości około 10 mikronów. Barwnik w stosunku do spoiwa posiada budowę krystaliczną alfa-jednoskośnego selenu ustaloną przy pomocy analizy promieniami X.

Krzywa fotorozładowania tego pokrycia pokazana jest jako krzywa 2 na fig. 6.

Krzywa 1 na fig. 6 odpowiada fotorozładowaniu płyty kserograficznej o warstwie fotoprzewodzącego pokrycia, składającej się ze spoiwa wraz z barwnikiem czerwonego heksagonalnego selenu. Wynika z tego jasno, że pokrycie spoiwo czerwony heksagonalny selen będący wynalazkiem jest daleko bardziej czuły niż stosowane uprzednio płyty.

Jakkolwiek specyficzne składniki i proporcje zostały określone w powyższych opisach i rozwiązaniach fotoprzewodzącej warstwy izolacyjnej płyty według wynalazku, inne odpowiednie materiały wymienione w opisie mogą być stosowane z równym powodzeniem. Ponadto inne materiały mogą być dodawane do mieszaniny współdziałając, poprawiając lub w inny sposób zmieniając własności płyty. Na przykład czułość widmowa selenu może być zmieniona przez dodanie fotouczulających innych barwników. Roztwór barwnika można dodać do krystalicznego selenu pokrywając jego powierzchnię zanim nastąpi związanie ze spoiwem. Ponadto działanie na cząsteczki selenu barwnikiem można uzyskać przez dodawanie innych barwników do zawiesiny spoiwo-selen. W zasadzie innymi barwnikami nadającymi się do tych celów są powszechnie stosowane uczulacze fotograficzne; mechanizm uczulania barwnikami w kserografii jest taki sam jak uczulanie w fotografii. Przez stosowanie dodatkowych barwników pojedynczo lub w kombinacjach uzyskuje się dalszą możliwość zmiany własności kserograficznych płyty. Można stosować również donory i akceptory elektronów do spoiwa organicznego warstwy fotoprzewodzącej według wynalazku, zwykle w ilości około 5% wagowo, celem zwiększenia i polepszenia czułości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Płyta kserograficzna posiadająca warstwę zawierającą cząsteczki selenu w elektrolizującym spoiwie organicznym, **znamienna tym**, że jako selen zawiera cząsteczki czerwonej odmiany heksagonalnego selenu, rozproszone w elektrolizującym tworzywie organicznym.

2. Płyta według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosunek wagowy czerwonej odmiany heksagonalnego selenu do suchego spoiwa organicznego wynosi od 1:4 do 1:20.

3. Płyta według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosunek wagowy czerwonej odmiany heksagonalnego selenu do suchego spoiwa organicznego wynosi korzystnie od 1:5 do 1:9.

4. Płyta według zastrz. 1, **znamienna tym**, że cząsteczki czerwone z heksagonalnego selenu mają kształt rurek o długości 1—2 mikronów i średnicy 0,05 do 0,1 mikrona.

5. Płyta według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elektrolizujące spoiwo organiczne zawiera żywice, takie jak spolimeryzowane fenole i mieszaniny oraz kopolimery tych składników.

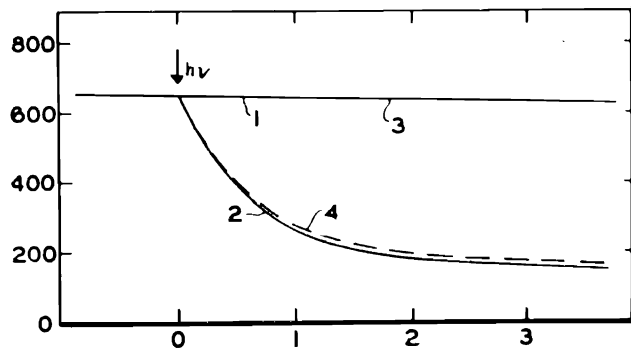
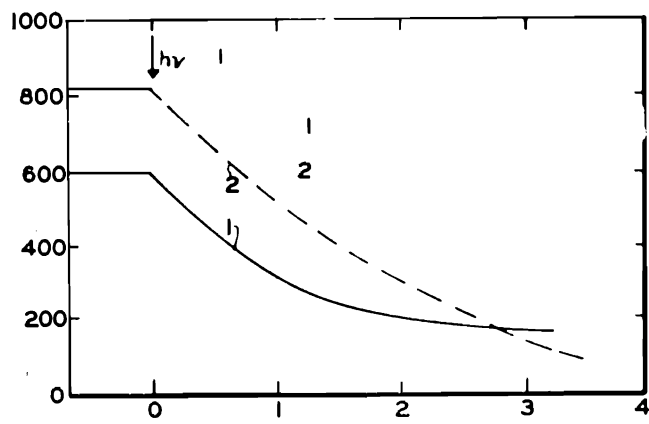
6. Płyta według zastrz. 1, w której cząsteczki czerwonej odmiany heksagonalnego selenu tworzą warstwę na powierzchni warstwy elektrycznie izolującego spoiwa organicznego, **znamienna tym**, że warstwa cząsteczek jest warstwą ciągłą o jednolitej grubości od 0,5 mikrona do 16 mikronów.

7. Sposób wytwarzania płyty kserograficznej drogą nakładania na podłoże mieszaniny czerwonej odmiany heksagonalnego selenu w elektrolizującym spoiwie organicznym i lotnym rozpuszczalniku a następnie odparowania lotnego rozpuszczalnika i otrzymania tym samym utwardzonej mieszaniny, **znamienny tym**, że mieszaninę wytwarza się w postaci fotoprzewodzącej zawiesiny poprzez mielenie w młynie kulowym cząstek czerwonego selenu heksagonalnego i jego mieszaniny z elektrolizującym spoiwem organicznym oraz organicznym lotnym rozpuszczalnikiem, przy czym utrzymuje się stosunek wagowy selenu do spoiwa w granicach 1:4 do 1:2, a mielenie prowadzi się w temperaturze poniżej 70°C, zmieloną zawiesinę zaś osadza się na podłożu, odparowując lotny rozpuszczalnik i utrwalając mieszaninę w temperaturze poniżej 150°C.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że cząsteczki czerwonej odmiany heksagonalnego selenu stosuje się w postaci rurek lub zwiniętych płatków o długości 1 do 2 mikronów i o średnicy 0,05 do 0,1 mikrona.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako elektrolizujące spoiwo organiczne stosuje się mieszaninę zawierającą żywice takie jak spolimeryzowane epoksydy, składniki fenolowe oraz ich mieszaniny i kopolimery.

10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że do fotoprzewodzącej zawiesiny wprowadza się kwasowy czynnik utwardzający jak trójfluorek baru, wodorocamin metylu, lub kwas fosforowy.



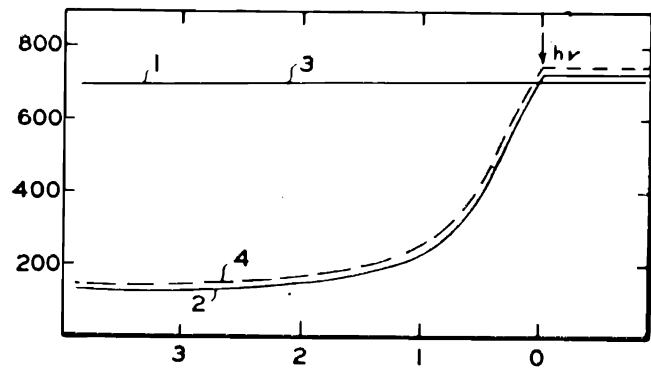


FIG. 2C

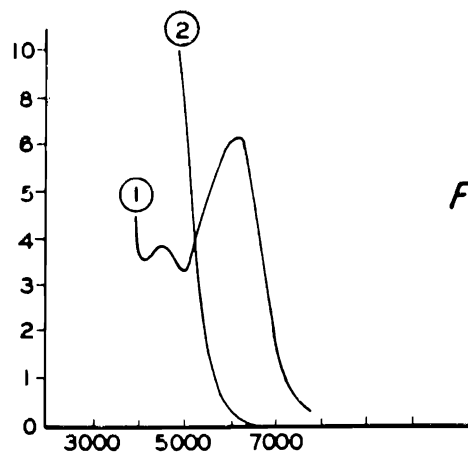


FIG. 3

