



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196918
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 03 G 13/14

(22) Přihlášeno 29 12 77
(21) [PV 8998—77]

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 30 10 81

(75)

Autor vynálezu: NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc., CHUDÁČEK IVO DNDr. CSc., PRAHA,
KLEIN-SZYMANSKÁ BARBARA dr., VARŠAVA, SLAVÍNSKÁ DANKA prom. fyz.,
ŠORM MILOSLAV ing. CSc. a ULBERT KAREL RNDr. CSc., PRAHA

(54) Matrice pro přenosnou elektrofotografii

Vynález se týká několikavrstvového systému pro přenosovou elektrofotografii s velmi dobrými vlastnostmi pro přímé kopírování na normální papírový list.

Je všeobecně známa výroba a použití elektrostatických materiálů, například s použitím kyslíčnicku zinečnatého jako anorganického fotovodiče. Tyto materiály sestávají z dostatečně vodivé papírové podložky, na kterou je nanesena fotocitlivá vrstva. Takto upravený papír poskytuje elektrofotografický materiál, který po koronovém nabití, světelné expozici a vyvolání dává přímé kopie. Nevýhodou těchto materiálů pro přímé kopírování je vysoká cena hotových kopií, nižší kontrast, někdy i mírné zabarvení podkladu a především poměrně velká váha hotové kopie.

Některé tyto nevýhody odstraňuje nepřímý způsob, který využívá kovového selenu, zpravidla napařeného na vhodné vodivé podložce. Obraz vytvořený na povrchu selenové vrstvy se elektrostaticky přenesne na běžný papír. Výrazným nedostatkem tohoto způsobu je složitá a drahá příprava selenových desek. V poslední době se začínají používat také organické fotovodiče jako přímé náhrady selenu s cílem dosáhnout dostatečného počtu kopií na běžný papír při použití levnějších a méně náročných technologií přípravy tiskové matrice (masteru). I když se podařilo připravit vrstvy s citlivostí srovnatelnou s citlivostí selenových vrstev, ne-

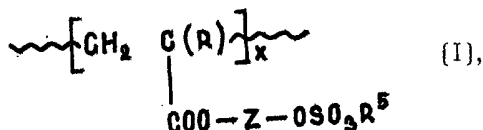
jsou výsledky v praxi optimální. Vrstvy připravené na bázi organických fotovodičů vykazují některé nedostatky, zvláště pak malou odolnost povrchu proti působení vývojek, které jsou připraveny na bázi organických rozpouštědel, malou odolnost povrchu proti mechanickému poškození a často i značně velký zbytkový potenciál po expozici.

Předmětem tohoto vynálezu je nový materiál pro přenosovou elektrofotografii, který odstraňuje zmíněné nedostatky organických fotocitlivých vrstev.

Předmětem vynálezu je matrice pro přenosovou elektrofotografii na bázi poly(N-vinylkarbazolu), opticky aktivovaného 2,4,7-trinitrofluorenem ve vzájemném poměru 1:1 až 10:1, sestávající ze soustavy vrstev na podkladovém materiálu tvořeném papírem nebo polyethylen-tereftalátovou nebo celuloidovou fólií tloušťky 70 až 160 μm , na kterou je nanesena první vodivá mezivrstva, vytvořená z kovového hliníku o síle 0,1 až 10 μm , druhá vodivá mezivrstva, vytvořená z organických polymerních polyelektrolytů, dále následuje vrstva fotoaktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu), nebo vodivá vrstva z organických polymerních polyelektrolytů anionického charakteru, vrstva aktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu), nebo vodivá

mezivrstva kovového hliníku, vrstva aktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu), vyznačená tím, že vodivá vrstva

z organických anionaktivních polyelektrolytů obsahuje alkalickou nebo amonnou sůl poly(ω -sulfoxyalkyl-akrylátu) nebo poly(ω -sulfoxyalkyl-methakrylátu) obecného vzorce



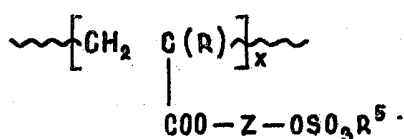
kde R představuje vodíkový atom nebo methylovou skupinu, Z představuje skupinu $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$, $-\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ nebo skupinu $-\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)-$, kde substituenty R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují vodíkový atom, nebo lineární či rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a R^5 představuje lithium, sodík, draslík nebo NH_4^+ , nebo kopolymer sloučeniny obecného vzorce (I) s kyselinou akrylovou nebo methakrylovou ve formě jejich lithných, sodných, draselných nebo amonných solí obsahujícího 50 až 99 mol % sloučeniny obecného vzorce (I), a že dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) je vytvořena z par N-vinylkarbazolu ve střídavém elektrickém výboji. Materiál sestává z několika vrstev (sendviče), jehož podkladovým materiálem je papírová, poly(ethylen-tereftalátová), celuloidová nebo jiná známá podložka o síle 70 až 160 μm , na níž je nanese na první vodivá mezivrstva kovového hliníku o tloušťce 0,1 až 20 μm , potom druhá vodivá mezivrstva, která sestává z polymerních anionických polyelektrolytů, o tloušťce 0,2 až 10 μm , která tvoří vlastní podklad pro fotovodivou vrstvu na bázi poly(N-vinylkarbazolu) a 2, 4, 7-trinitrofluorenonu ve vzájemném poměru 10:1 až 1:1, o tloušťce 2 až 40 μm , na kterou je nanese na ve vysokofrekvenčním výboji vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) tloušťky 0,5 až 5 μm , nebo ze sendviče, jehož podkladovým materiálem je papírová nebo jiná známá podložka o síle 70 až 160 μm , na níž je nanese na vodivá vrstva z polymerních anionických polyelektrolytů o tloušťce 0,2 až 10 μm , která tvoří podklad pro fotovodivou vrstvu na bázi poly(N-vinylkarbazolu) a 2, 4, 7-trinitrofluorenonu ve vzájemném poměru výše uvedeném, na kterou je nanese na ve vysokofrekvenčním výboji vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) tloušťky 0,5 až 5 μm nebo ze sendviče, jehož podkladovým materiálem je papírová, poly(ethylen-tereftalátová), celuloidová nebo jiná známá podložka tloušťky 70 až 160 μm , na níž

je nanese na vodivá mezivrstva kovového hliníku o tloušťce 0,1 až 10 μm , poté fotovodivá vrstva na bázi poly(N-vinylkarbazolu) a 2, 4, 7-trinitrofluorenonu a vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) tloušťky 0,5 až 5 μm .

Nanesení vrstvy zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) se provede v elektrickém výboji v parách monomeru N-vinylkarbazolu, který zpolymeruje na povrchu sedviče, který se nachází na jedné z elektrod vysokofrekvenční polymerizační aparatury. Reakce probíhá v mezielektrodoovém prostoru, který je zpočátku vyčerpán na tlak 1 m Pa a poté naplněn parami monomeru N-vinylkarbazolu, získanými zahřátím prášku monomeru na teplotu 320 až 350 K. Tlak par monomeru se udržuje v mezích 50 až 500 Pa změnou teploty sublimovaného monomeru dle žádané tloušťky nanášené vrstvy. Na elektrody je přiloženo střídavé napětí 700 až 1200 V o frekvenci 50 až 200 kHz. Tloušťka nanášené vrstvy závisí také na hustotě proudu, která se pohybuje v mezích 0,5 až 3 mA/cm² a délce trvání reakce. Takto vytvořená vrstva je homogenní, tvrdá, nerozpustná v organických rozpouštědlech a chemicky a mechanicky odolná. Její elektrická vodivost je řádu 10⁻¹⁸ ohm⁻¹cm⁻¹.

Molekulová hmotnost poly(N-vinylkarbazolu) pro přípravu fotovodivé vrstvy je 10⁴ až 10⁶; uvedený polymer je rozpustný v aromatických rozpouštědlech jako v benzenu, toluenu, xylenu a v chlorovaných uhlovodících. Optická aktivace poly(N-vinylkarbazolu) může být provedena celou řadou známých akceptorů, rozpuštěných například v benzenu, 1, 4-dioxanu, tetrahydrofuranu, s výhodou pak 2, 4, 7-trinitrofluorenonem. K aktivaci může být použito i směsí dalších akceptorů s 2, 4, 7-trinitrofluorenonem. Místo poly(N-vinylkarbazolu) je možné použít i jiných substituovaných derivátů poly(N-vinylkarbazolu).

Druhá vodivá mezivrstva sestává z polymerních sloučenin obecného vzorce



nebo jejich kopolymerů s α , β -nenasycenými karboxylovými kyselinami nebo jejich alkalickými, případně amonnými solemi, kde R představuje vodíkový atom nebo methylovou skupi-

nu, Z představuje skupinu $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ nebo skupinu $-\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)-$, kde substituenty R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují vodíkový atom nebo lineární či rozvětvenou alkylovou

skupinu, obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, R^5 představuje alkalický kov, lithium, sodík, draslík nebo amoniový ion. Mechanické vlastnosti těchto polymerů lze podle vynálezu upravovat přidáním nízkomolekulárních nebo vysokomolekulárních hydroxysloučenin. Vhodné jsou například glycerol, ethylenglykol, poly(vinylalkohol), škrob, deriváty aminů, s výhodou mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)amin, mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)amidy vyšších mastných kyselin a jejich směsí.

Homopolymery jsou bezbarvé látky s poměrně vysokou vodivostí, kterou si uchovávají i ve značně suchých podmínkách. Lze je připravit o molekulové hmotnosti od 10^4 do 10^6 , popřípadě i vyšší, v závislosti na množství a druhu použitého rozpouštědla, iniciátoru, polymerizační teploty a přenašečů molekulové hmotnosti. Kopolymerizaci alkalických solí ω -sulfoxyalkyl-methakrylátu nebo ω -sulfoxyalkyl-akrylátu je možné provést s kyselinou methakrylovou a akrylovou, nebo s jejich vzájemnými směsmi. Do formy úplné amonné nebo alkalické soli se kopolymer převede neutralizací volných karboxylových skupin pomocí ekvivalentního množství hydroxidu příslušného alkalického kovu nebo čpavku, nejlépe vnášením a rozmícháním kopolymeru do vhodného roztoku alkálie nebo čpavku. Kopolymerizací zmíněných monomerů s nenasyčenými karboxylovými kyselinami a převedením kyseliny na příslušnou amonnou nebo alkalickou sůl elektrická vodivost polymeru dále vzroste.

Polymery použité na přípravu mezivrstvy vytvářejí homogenní vrstvy. Pro vytvoření vrstvy se použije zředěných roztoků ve vodném rozpouštědle. Vesměs stačí voda jako rozpouštědlo, protože tyto polymery i kopolymery jsou ve vodě dobře rozpustné a výhody plynoucí z použití vody jsou zřejmé. Je možné ovšem použít i některých organických rozpouštědel, například dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu a jejich vodných směsí.

Uvedený sendvič je vhodný jako materiál pro matricovou (masterovou) elektrofotografii a může být využit ve vhodných tiskových zařízeních. Vyvolání latentního obrazu je možné provádět práškovou nebo kapalinovou vývojkou se specifickými vlastnostmi, bez zjevného porušení krycí dielektrické poly(N-vinylkarbazolové) vrstvy i při mnohonásobném používání. Přítomnost dielektrické vrstvy nepatrně zvyšuje zbytkový náboj po expozici. Tuto nevýhodu uvedeného systému lze však jednoduše odstranit zvýšením intenzity osvětlení. Uvedený efekt

částečně kompenzuje přítomnost druhé mezivrstvy z organických polyelektrolytů. Následující příklady slouží pro ilustraci vynálezu a neomezují šíři vynálezu.

Příklad 1

Poly(ethylen-tereftalátová) fólie tloušťky 100 μm se opatří vrstvou hliníku tloušťky 10 μm . Na hliníkovou vrstvu se nanese vodný roztok sodné soli ω -sulfoxyethyl-akrylátu o tloušťce 3 až 5 μm . Po uschnutí se na tuto vrstvu nanese roztok, který získáme smícháním benzenového roztoku poly(N-vinylkarbazolu) a benzenového roztoku 2, 4, 7-trinitrofluorenonu tak, aby hmotnostní poměr obou složek byl 2:1 v konečném roztoku. Tloušťka suchého nánosu této vrstvy se volí 10 μm . Po dokonalém vysušení se provede temperace po dobu dvou až čtyř hodin při teplotě 300 až 350 K. Takto připravený systém se vloží do vakuové aparatury, kde se provede potažení dielektrickou vrstvou poly(N-vinylkarbazolu) polymerací v elektrickém výboji po dobu 25 minut při proudové hustotě 1,6 mA/cm², a frekvenci 110 kHz. Takto připravená vrstva je 2,3 μm silná. Tímto je sendvič připraven k použití.

Příklad 2

Postup přípravy sendvičového materiálu je stejný jako v příkladě provedení 1, jen s tím rozdílem, že místo sodné soli 1-sulfoxyethyl-akrylátu se použije draselná sůl 3-sulfoxybutyl-methakrylátu.

Příklad 3

Na papírovou podložku tloušťky 100 μm se nanese vodný roztok kopolymeru sestávajícího z 90 mol % draselné soli 2-sulfoxyethyl-methakrylátu a 10 mol % methakrylátu draselného tak, aby váhové množství použitého polyelektrolytu se pohybovalo kolem 3 až 6 g/m². Další postup se provede podle příkladu provedení 1.

Příklad 4

Papírová podložka se opatří vrstvou hliníku tloušťky 10 μm . Na hliníkovou vrstvu se nanese následující roztok získaný smícháním 10 g 2, 4, 7-trinitrofluorenonu ve směsi 10 ml 1, 4-dioxanu a 50 ml tetrahydrofuranu. Tloušťka nánosu této vrstvy je 8 μm . Povrchová dielektrická vrstva se připraví podle postupu uvedeného v příkladě provedení 1.

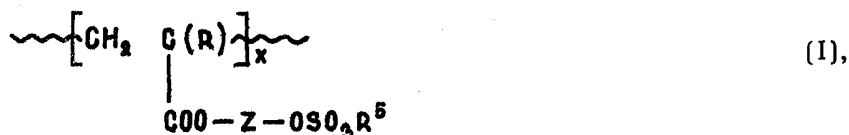
Předmět vynálezu

Matrice pro přenosovou elektrofotografii na bázi poly(N-vinylkarbazolu), opticky aktivovaného 2, 4, 7-trinitrofluorenonem ve vzájemném poměru 1:1 až 10:1, sestávající z řady vrstev na

podkladovém materiálu tvořeném papírem nebo fólií polyethylen-tereftalátovou nebo celuloidovou tloušťky 70 až 160 μm , na kterou je nanese na první vodivá mezivrstva vytvořená z kovo-

vého hliníku o síle 0,1 až 10 μm , druhá vodivá mezivrstva vytvořená z organických polymerních polyelektrolytů, dále následuje vrstva fotoaktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu), nebo vodivá vrstva z organických polymerních polyelektrolytů anionického charakteru, vrstva aktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická

vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) nebo vodivá mezivrstva kovového hliníku, vrstva aktivovaného organického polymerního fotovodiče a dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu), vyznačená tím, že vodivá vrstva z organických anionaktivních polyelektrolytů obsahuje alkalickou nebo amonnou sůl poly(ω -sulfoxyalkyl-akrylátu) nebo poly(ω -sulfoxyalkyl-methakrylátu) obecného vzorce



kde R představuje vodíkový atom nebo methylovou skupinu, Z představuje skupinu $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ $-\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ nebo skupinu $-\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)-$, kde substituenty R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují vodíkový atom, nebo lineární či rozvětvenou alkyllovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a R^5 představuje lithium, sodík, draslík nebo NH_4^+ , nebo kopolymer sloučeniny obecné-

ho vzorce (I) s kyselinou akrylovou nebo methakrylovou ve formě jejich lithných, sodných, draselných nebo amonných solí obsahujícího 50 až 99 mol % sloučeniny obecného vzorce (I), a že dielektrická vrstva zesíťovaného poly(N-vinylkarbazolu) je vytvořena z par N-vinylkarbazolu ve střídavém elektrickém výboji.

O P R A V A

**popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 196 918
(51) Int. Cl.³ — G 03 G 13/14**

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 196 918 má
být v záhlaví autor vynálezu:

Místo: ... CHUDÁČEK IVO DNDr. CSc., PRAHA, ...

Správně: ... CHUDÁČEK IVO RNDr. CSc., PRAHA, ...

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY